

173. Photochemische Reaktionen

104. Mitteilung [1]

Zur Photospaltung der C, C-Oxiranbindung konjugierter γ, δ -Epoxy-enone: Photolyse von 4-Methyliden-5,6-epoxy-5,6-dihydro- β -jonon

von Bruno Frei, Hans Richard Wolf und Oskar Jeger

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule, CH-8092 Zürich

Herrn Prof. *Edgardo Giovannini* zum 70. Geburtstag gewidmet

(27. IV. 79)

The photoinduced cleavage of the C,C-oxirane bond of γ, δ -epoxy-enones:
UV-irradiation of 4-methylidene-5,6-epoxy-5,6-dihydro- β -ionone

Summary

On $^1n, \pi^*$ -excitation ($\lambda \geq 347$ nm, pentane) **5** gives the isomeric bicyclic ether **10** in 75% yield (s. *Scheme 2*). In methanol the photoconversion of **5** to **10** is strongly reduced (12%) in favour of the formation of the methanol adduct **11** (43%). On photolysis in aqueous acetonitrile **5** is converted to the bicyclic ether **10** (9%), the dihydrofuran **12** (18%) as well as to the triketones **13A** and **13B** (7%), and **14** (23%).

On $^1\pi, \pi^*$ -excitation ($\lambda = 254$ nm) in pentane no **10** is formed, but **5** isomerizes to the tricyclic cyclopropyl compound **16** (59%), the allenic product **17** (10%), and the cyclopropene compound **18** (12%; s. *Scheme 3*). Photolysis in methanol furnishes **11** (63%), and **18** (4%), but no tricyclic cyclopropyl compound **16**. In a secondary photoreaction ($\lambda = 254$ nm) the dihydrofuran **12** is isomerized to the bicyclic cyclopropyl compound **20**.

Evidence is given that the products **11** and **13** are formed by solvent addition to an intermediate ketonium ylide **b** (s. *Scheme 12*). The presence of **b** is further proven by the formation of **12**, a product of an electrocyclization of **b**. On photofragmentation of **b** carbenoids **d** and **e** are presumably formed (s. *Scheme 14*). 1,2-Hydrogen shift in **d** yields the allene derivative **17**, and cyclization of **d** gives the cyclopropene compound **18**. On the other hand, **e** cyclizes to the non isolated cyclopropene compound **69** which is transformed to **16** by an intramolecular [4+2]-cycloaddition.

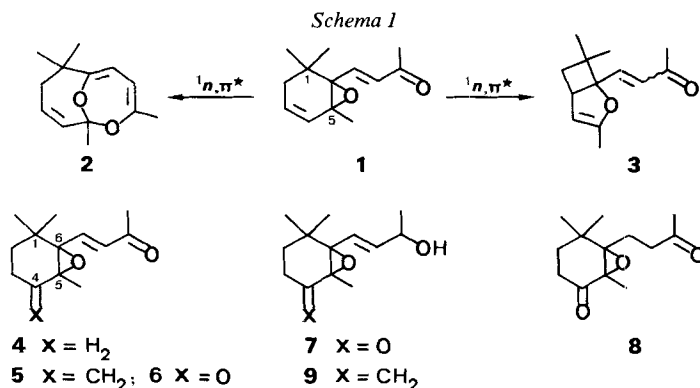
The present investigation shows that the photochemistry of **5** is determined by photoinduced C,C-bond cleavage of the oxirane ring. This is in sharp contrast to the photochemistry of conjugated γ, δ -epoxy-enones without the additional double bond in ϵ, ζ -position, where selective photocleavage of the C(γ), O-bond is observed.

1. Einleitung. - Im Zusammenhang mit der Abklärung der Parameter, die die Photochemie konjugierter γ, δ -Epoxy-enone bestimmen, wurde in einer vorläufig-

gen Mitteilung unseres Laboratoriums gezeigt, dass das in 3,4-Stellung ungesättigte 5,6-Epoxy-jonon **1**¹⁾ (s. *Schema 1*) unter Bedingungen der $^1n, \pi^*$ -Anregung Photospaltung der C,C-Oxiranbindung erfährt und sich zu den Isomeren **2** und **3** cyclisiert [3]. Eine vergleichbare Aussage zur Produktenbildung der $^1\pi, \pi^*$ -Anregung von **1** konnte in dieser Arbeit noch nicht getroffen werden. Bei den Vorversuchen zur $^1\pi, \pi^*$ -Bestrahlung erschwerte das Auftreten von Polymeren die Produktenanalyse. Die Bestrahlungsversuche von **1** waren parallel zu denjenigen des in 3,4-Stellung gesättigten 5,6-Epoxy-jonons **4** konzipiert und sollten den Einfluss einer ϵ, ζ -ständigen C,C-Doppelbindung auf das photochemische Verhalten konjugierter γ, δ -Epoxy-enone aufzeigen. Inzwischen ist die Photochemie des 5,6-Epoxy-jonons **4** eingehend untersucht worden. Es wurde gezeigt, dass **4** im Unterschied zum 3,4-ungesättigten Epoxy-jonon **1** bei der $^1n, \pi^*$ -Anregung nicht zu Produkten eines Bruches der C,C-Oxiranbindung reagiert, sondern sich unter selektiver Photospaltung der C(6),O-Bindung isomerisiert [4]. Dieser C,O-Spaltungsmodus tritt auch bei der $^1\pi, \pi^*$ -Anregung von **4** auf, wird nun aber, wenn auch in geringem Ausmasse, von der Photospaltung der C,C-Bindung des Oxiranrings konkurrenziert [4].

Diese Befunde weckten das Interesse an einer erweiterten Untersuchung der Photochemie ϵ, ζ -ungesättigter konjugierter γ, δ -Epoxy-enone. Als Modellverbindung wurde das 4-Methyliden-5,6-epoxy-5,6-dihydro- β -jonon (**5**) gewählt in der Annahme, dass in **5** bei der Photospaltung der C,C-Oxiranbindung die 4-Methylidengruppe aus sterischen Gründen nicht zur Bildung eines Produktes vom Typus **3** beitragen kann, wie dies bei der endocyclischen Doppelbindung von **1** der Fall ist; dort hatte sich das Photoprodukt **3** als photolabil erwiesen. Da mit einer Einschränkung der Bildung von Produkten des Typus **3** auch eine Herabsetzung der Polymerenbildung zu erwarten war, durfte im Falle des ϵ, ζ -ungesättigten konjugierten γ, δ -Epoxy-enons **5** angenommen werden, dass nun auch die Produktenverteilung der $^1\pi, \pi^*$ -Anregung bestimmt werden kann.

Zur Herstellung von **5** wurde zunächst 4-Oxo-5,6-epoxy-5,6-dihydro- β -jonon (**6**) [1] mit 1,3 Äquiv. 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (9-BBN) [5] umgesetzt, wobei die



¹⁾ Wird eine Substanz als Jonon-Derivat bezeichnet, so ist als Gerüstnummerierung diejenige der Carotinoid-Nomenklatur [2] angegeben.

Hydroxyverbindung **7** (52%) und das 4-Oxo-5,6-epoxy-5,6,7,8-tetrahydro- β -jonon (**8**; 7%) [1] anfielen (Umsetzung von **6**: 74%²⁾). Die Wittig-Olefinierung von **7** ergab die Methylenverbindung **9** (89%), die mittels MnO₂-Oxydation in **5** (93%) übergeführt wurde.

2. Bestrahlungsversuche. - Die Ergebnisse der Photolysen von **5** in zusatzfreien Lösungsmitteln sind in der *Tabelle* zusammengefasst und die Photoprodukte im *Schema 2* (¹n, π^* -Anregung; $\lambda \geq 347$ nm) bzw. *Schema 3* (¹ π , π^* -Anregung; $\lambda = 254$ nm) aufgeführt.

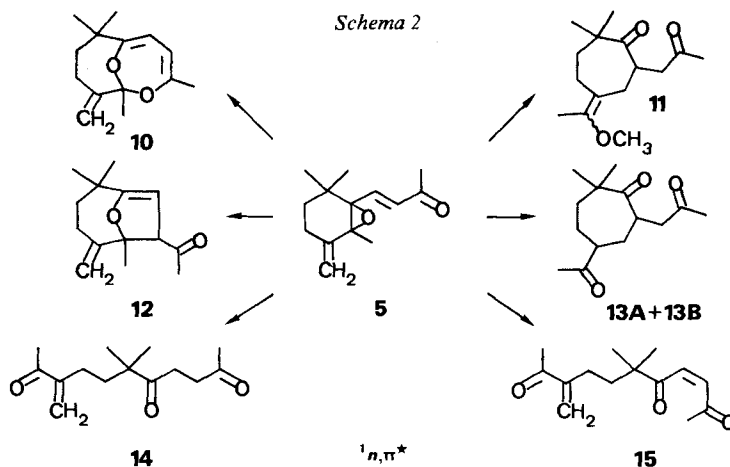


Tabelle. Bestrahlungsergebnisse von **5**

λ [nm]	Lösungsmittel	Produktenverteilung [%] ^{a)}										
		10	11	12	13^{b)}	14	15	16	17	18	19	20
> 347	Pentan ^{c)}	75	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
> 347	CH ₃ CN ^{c)} d)	61	-	-	-	-	3	-	-	-	-	-
> 347	CH ₃ CN/H ₂ O 5:6 ^{d)}	9	-	18	7	23	3	-	-	-	-	-
> 347	CH ₃ OH	12	43	-	-	-	-	-	-	-	-	-
254	Pentan ^{e)}	-	-	-	-	-	-	59	10	12	-	-
254	CH ₃ CN/H ₂ O 4:5	-	-	17	5	25	5	4	7	2	3	9
254	CH ₃ OH ^{f)}	-	63	-	-	-	-	-	-	4	-	-

^{a)} Die Konzentration der Reaktandlösungen betrug ca. 0,02 mol/l; die Produktenverteilung ist aus der ¹H-NMR.-Analyse und der Auswaage der Säulenchromatographiefraktionen der Photolyse-Rohprodukte abgeleitet, wobei die Ausbeuten jeweils auf die Menge an umgesetztem Reaktand (Umsetzung von **5**: jeweils 80-90%) bezogen sind.

^{b)} Summe der Isomeren **13A** und **13B** (s. exper. Teil).

^{c)} Die Produktenverteilung wurde durch die Bestrahlung von **5** in CD₃CN unter ¹H-NMR.-Kontrolle überprüft.

^{d)} Zu etwa 10% fiel ein Reaktand-Isomeres unbekannter Struktur an (s. exper. Teil).

^{e)} c von **5** ca. 0,04 mol/l.

^{f)} Unter Zusatz von Na₂CO₃.

²⁾ Bei Ansätzen mit mehr als 1,3 Äquiv. 9-BBN konnte zwar vollständige Umsetzung von **6** erreicht werden, doch trat einzig die vermehrte Bildung von **8** (bis zu 20%) auf.

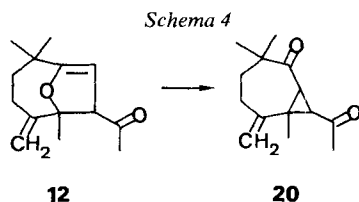
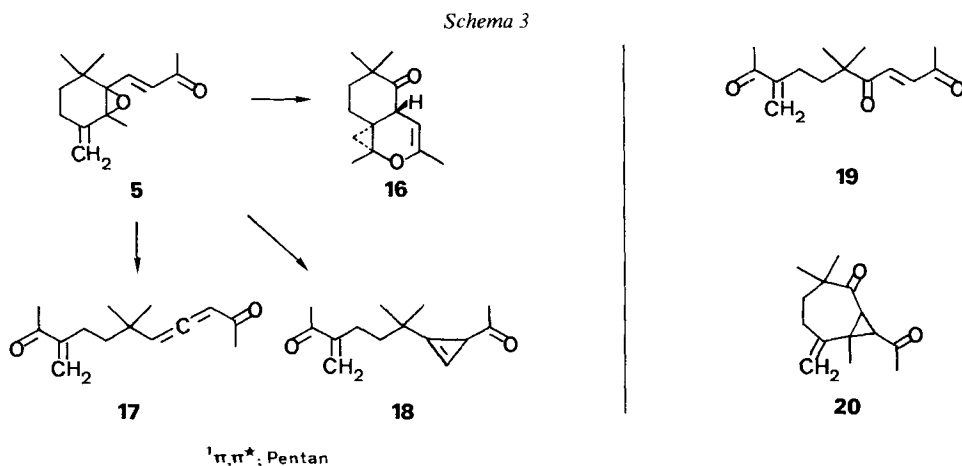
Zusätzlich zu den Versuchen der *Tabelle* wurde **5** unter den folgenden Bedingungen mit Licht von $\lambda \geq 347$ nm bestrahlt: a) in 2-Propanol, b) in Acrylonitril, c) in Acrylsäuremethylester, d) in Benzol unter Zusatz von Norbornen, e) in Benzol unter Zusatz von Maleinsäuredimethylester, f) in Pentan unter Zusatz von Tributylzinnhydrid, g) in Acetonitril unter Zusatz von 3,3,4,4-Tetramethyl-1,2-diazetin-dioxid und h) in Acetonitril unter Zusatz von *trans*-Piperylen. Bei den Photolysen a)–h) wurde stets in gleichem Ausmasse Isomerisierung von **5** zum bicyclischen Äther **10** beobachtet (s. exper. Teil).

2.1. *Nachbestrahlungsversuche.* Eine ca. 0,01 M-Lösung des bicyclischen Acetals **10** in Pentan wurde mit Licht von $\lambda = 254$ nm bis zu 90proz. Reaktandumsetzung bestrahlt. Das Produktengemisch enthielt keines der aus den Photolysen von **5** isolierten Photoprodukte³⁾.

Aus der Photolyse einer ca. 0,03 M-Lösung des Dihydrofurans **12** in Acetonitril mit Licht von $\lambda = 254$ nm (Reaktandumsetzung: 80%) wurde die Cyclopropanocycloheptanverbindung **20** (47%) erhalten (s. *Schema 4*).

3. **Struktur der Produkte.** - *Bicyclisches Acetal 10 und dessen Hydrolyseprodukt 14* (s. *Schema 2*). Die Struktur dieser Verbindungen wurde bereits früher belegt [1].

Triketone 15 und 19. Die Konstitution von **15** und **19** ergibt sich zweifelsfrei aus den spektroskopischen Daten dieser Verbindungen (s. exper. Teil) und aus der Überführung von **15** und **19** in ein gemeinsames Hydrierungsprodukt **21** (s. *Schema 5*), das auch bei der Hydrierung des Triketons **14** [1] erhalten wird.



³⁾ Die Photochemie von **10** und die des bicyclischen Acetals **2** (s. *Schema 1*) werden zur Zeit untersucht. Über die Bestrahlungsergebnisse soll später berichtet werden [6].

Das Dihydrofuran **12** erfährt bei der Photolyse mit Licht von $\lambda = 254$ nm Ringverengung zur Cyclopropanocycloheptanverbindung **20** (s. *Schema 4* und Kap. 2.1). Dieses Verhalten ist charakteristisch für Enoläther vom Typus **12** und wurde bei analogen Verbindungen wie z. B. dem Dihydrofuran **23** (s. *Schema 5*) beobachtet [7].

Die Konstitution der Cyclopropanocycloheptanverbindung **20** ergibt sich aus den Spektraldaten:

Die H-Atome des mit zwei Ketogruppen und einer Methylidengruppe in Konjugation stehenden Cyclopropanrings treten im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum als *AB*-System ($J = 8,5$ Hz) bei 2,80 ppm auf. Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum⁴⁾ zeigt für die tertiären C-Atome des Cyclopropanrings zwei *d* bei 40 und 45 ppm und für das quaternäre Cyclopropan-C-Atom ein *s* bei 35 ppm. Die Signale der Methyliden-H-Atome treten im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum als schmale *m* bei 4,36 und 4,82 ppm auf, wogegen das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum⁴⁾ für die Methylidengruppe ein *t* bei 110 ppm sowie für dessen Haftstelle ein *s* bei 145 ppm aufweist. Ferner werden im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein *s* bei 2,21 ppm für das Methylketon, $3s$ bei 1,02, 1,06 und 1,20 ppm für die Methylgruppen am Ringsystem und bei 2,40–2,62 ppm ein *t*-artiges *m* für die allylischen H-Atome beobachtet. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum⁴⁾ erscheinen $4qa$ bei 23, 24, 26 und 31 ppm für die vier Methylgruppen, ein *s* bei 48 ppm für das quaternäre C-Atom in α -Stellung zur Carbonylgruppe und $2s$ bei 201 und 205 ppm für die Carbonyl-C-Atome. Schliesslich zeigt das IR-Spektrum für die gesättigten Ketogruppen zwei Carbonylbanden bei 1722 und 1705 cm^{-1} .

Tricyclische Cyclopropanocyclohexanodihydropyranverbindung 16 (s. *Schema 3*). Die IR- und NMR-Daten von **16** weisen auf das Vorliegen eines Enoläthers, eines Cyclopropanes wie auch eines gesättigten Ketons hin.

So tritt im IR-Spektrum eine Carbonylbande bei 1718 cm^{-1} und bei 1685 cm^{-1} die Bande eines Enoläthers auf. Diesen Strukturelementen entsprechend werden im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum⁴⁾ als Signale beobachtet: für das Carbonyl-C-Atom ein *s* bei 211 ppm, für das Enoläthersystem ein *s* bei 148 ppm und ein *d* bei 92 ppm. Für das Vorhandensein eines Cyclopropanrings sprechen der *A*-Teil eines *AB*-Systems ($J = 6$) bei $-0,03$ ppm im $^1\text{H-NMR}$ - sowie das *t* bei 15 ppm im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum.

Durch Reduktion mit LiAlH_4 wurde **16** in die diastereomeren Alkohole **25** und **26** übergeführt (s. *Schema 5*). Die Hydratisierung des Enoläthersystems von **16** ergab das Halbacetal **27**. Die ähnliche Lage der chemischen Verschiebung der $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale der Verbindungen **16** und **25–27** (s. *exper. Teil*) zeigen, dass bei den Umwandlungen keine Gerüstumlagerungen eingetreten sind. Die Konfiguration von **16** wurde aus dem Mechanismus der Umwandlung **5** \rightarrow **16** abgeleitet (s. *Diskussion*, Kap. 3).

Die Struktur der diastereomeren Alkohole **25** und **26** ergibt sich eindeutig aus den Spektraldaten.

So zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei beiden Verbindungen das zur OH-Gruppe geminale H-Atom Kopplung mit dem allylischen H-Atom an C(7), welches seinerseits mit dem Enoläther-H-Atom an C(6) koppelt (s. auch *exper. Teil*). Dieser Befund belegt eindeutig die Sequenz der Atome C(6) bis C(8). Für die H-Atome des Cyclopropanrings von **25** bzw. **26** erscheint bei 0,09 bzw. $-0,05$ ppm der *A*-Teil eines *AB*-Systems; im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum⁴⁾ tritt die Methylengruppe des Cyclopropanrings als *t* bei 17 bzw. 16 ppm auf. Schliesslich ist das *s* des quaternären C(9)-Atoms in **25** bzw. **26** gegenüber **16** erwartungsgemäss um *ca.* 10 ppm nach höherem Feld verschoben. Die Konstitution des Halbacetals **27** (s. *Schema 5*) wurde zunächst aus den Daten des 360-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums⁵⁾ abgeleitet, das für alle H-Atome getrennte Signale zeigt, deren Zuordnung eindeutig aus Entkopplungsexperimenten hervorgeht (s. *exper. Teil*). So bilden die H-Atome an C(6) und an C(7) ein *ABX*-System, wogegen diejenigen an C(10) und C(11) als *ABCD*-System erscheinen. Eines der H-Atome an C(11) zeigt zudem infolge weitreichender Kopplung mit einem der Cyclopropan-H-Atome eine Feinaufspaltung; die H-Atome am Cyclopropanring treten als *AB*-System bei 0,33 ppm auf (s. *exper. Teil*).

⁵⁾ Die Spektren wurden auf einem Bruker-HXS-(360 MHz)-Gerät aufgenommen; sie sind in der Dissertation von B. Frei, ETHZ Nr. 6328, Zürich 1979, abgebildet.

Das Halbacetal **27** wurde in das Furanderivat **28** (72%) (Reagens: *p*-Toluolsulfonsäure/CH₂Cl₂) übergeführt; als Zwischenstufen traten vermutlich zunächst ein Cyclopropanol⁶⁾ und dann das 1,4-Diketon **29** auf. Die Struktur von **28** lässt sich eindeutig aus den spektroskopischen Daten ableiten (s. exper. Teil). Besonders erwähnt sei hier nur, dass im IR.-Spektrum die für Furane charakteristische Bande bei 1575 cm⁻¹ auftritt und im MS. eine *McLafferty*-Fragmentierung aus dem Fragment $M^+ - 15$ zum Basispektr m/e 147 (Abspaltung der 2-Oxopropyl-Seitenkette) beobachtet wird. Schliesslich wurde aus der Reaktion von **27** mit CrO₃/H₂SO₄ der Alkohol **30** (s. *Schema 5* erhalten⁷⁾⁸⁾. Die Struktur von **30** geht zweifelsfrei aus den analytischen Daten (s. z. B. 360-MHz-¹H-NMR.-Daten im exper. Teil) hervor.

Allendiketon 17 (*Schema 3*). Die Struktur lässt sich aus den Spektraldaten ableiten und wird durch den Vergleich mit Daten analoger Verbindungen der Literatur [4] gestützt.

So weist **17** im IR.-Spektrum, nebst den Enonbanden bei 1685 und 1629 cm⁻¹, bei 1948 cm⁻¹ eine Allenschwingungsbande auf. Als weitere Belege für das Vorliegen eines Allensystems werden im ¹H-NMR.-Spektrum für die beiden Allen-H-Atome bei 5,64 ppm ein *AB*-System ($J = 6$ Hz) und im ¹³C-NMR.-Spektrum⁴⁾ für die Allen-C-Atome ein *s* bei 212 ppm sowie je ein *d* bei 99 und 105 ppm gefunden. Weiterhin zeigt **17** im ¹H-NMR.-Spektrum *2s* bei 5,75 und 5,95 ppm, die den beiden Methylen-H-Atomen zugeordnet werden können.

Cyclopropenverbindung 18 (s. *Schema 3*). Die Konstitution ergibt sich aus den spektroskopischen Daten und deren Vergleich mit denjenigen analoger bekannter Cyclopropenverbindungen [4] [10] [11].

Im IR.-Spektrum werden Cyclopropenbanden bei 3155 und 1790 cm⁻¹ sowie eine Carbonylschwingung bei 1685 cm⁻¹ gefunden. Das ¹H-NMR.-Spektrum zeigt für die Cyclopropen-H-Atome je ein *d* bei 2,33 und 6,36 ppm ($J = 1,5$ Hz); im ¹³C-NMR.-Spektrum⁴⁾ erscheint das quaternäre Cyclopropen-C-Atom als *s* bei 124 ppm und die tertiären Cyclopropen-C-Atome je als *d* bei 30 bzw. 95 ppm.

4. Diskussion. - Den bisherigen Untersuchungen α,β -ungesättigter γ,δ -Epoxy-carbonylverbindungen (s. *Schema 6*, **4** und **31-46**)⁹⁾ zufolge reagieren Verbindungen mit dem Epoxy-enonchromophor **A** ($R^5, R^6 = H$ bzw. $C(sp^3)$) bei der ¹ n, π^* -Anregung unter selektiver Photospaltung der C(γ), O-Oxiranbindung sowie, falls sterisch möglich, unter (*E/Z*)-Enon-Isomerisierung (z. B. **4** und **31-35**). Aufgrund der Ergebnisse der Photosensibilisierung des α,β -ungesättigten γ,δ -Epoxy-esters **35** [13] darf angenommen werden, dass bei den Epoxy-enonen **4** und **32-34**¹⁰⁾ der C(γ), O-

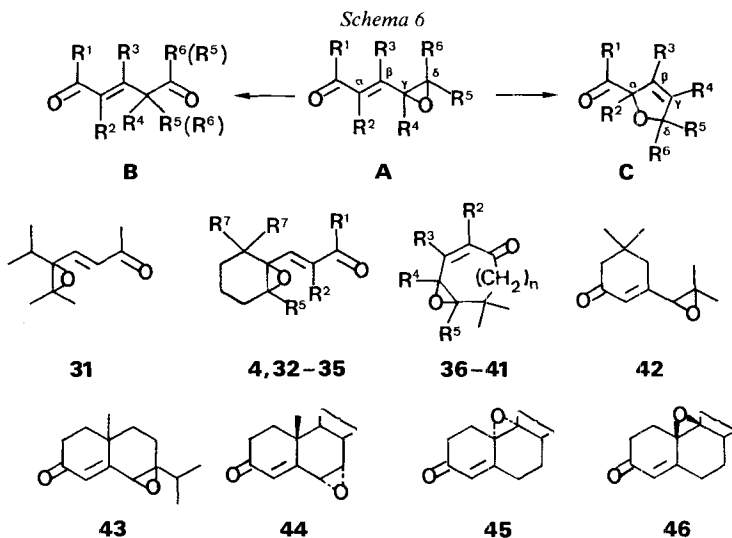
⁶⁾ Zur säurekatalysierten Spaltung von Cyclopropanolen s. auch [8].

⁷⁾ Es fiel ein Gemisch an, welches der ¹H-NMR.-Analyse zufolge aus zwei Diastereomeren bestand. Das Gemisch konnte säulenchromatographisch nicht ohne Zersetzung aufgetrennt werden; es gelang aber, die Komponente **30** durch Kristallisation abzutrennen.

⁸⁾ Dieser Befund steht im Einklang mit der Beobachtung von Rožek [9], dass Cyclopropanole mit Chromsäure unter Ringöffnung zum stabileren Carbokation oxidiert werden.

⁹⁾ **31** [12]; **4** ($R^1 = CH_3, R^2 = H, R^5 = R^7 = CH_3$), **32** ($R^1 = C_6H_5, R^2 = H, R^5 = R^7 = CH_3$), **33** ($R^1 = R^2 = R^5 = R^7 = CH_3$), **34** ($R^1 = CH_3, R^2 = R^5 = R^7 = H$) [4]; **35** ($R^1 = OCH_3, R^2 = H, R^5 = R^7 = CH_3$) [13]; **36** ($R^2 = CH_3, R^3 = R^4 = R^5 = H, n = 1$) [14]; **37** ($R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = H, n = 0$), **38** ($R^2 = R^3 = H, R^3 = R^4 = CH_3, n = 0$), **39** ($R^2 = R^3 = R^4 = CH_3, R^5 = H, n = 0$), **40** ($R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = CH_3, n = 0$), **41** ($R^2 = R^4 = R^5 = CH_3, R^3 = H, n = 0$) [15]; **42** [16]; **43** [17]; Steroidverbindungen **44** [18], **45** und **46** [19].

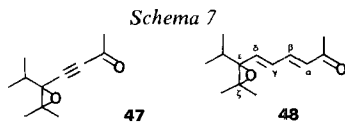
¹⁰⁾ Im Unterschied zu den konjugierten Epoxy-enonen (UV.-Absorption bis $\lambda = 400$ nm) weist die Esterverbindung **35** bei der Anregung ($\lambda \geq 280$ nm) des Carbonylsensibilisators keine Eigenabsorption auf.



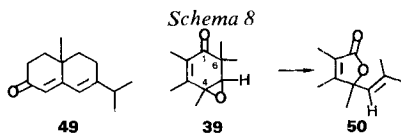
Bindungsbruch wie auch die (*E/Z*)-Enon-Isomerisierung aus einem Triplettzustand erfolgt. Aus der Photospaltung der C(γ),O-Bindung in **A** können zwei isomere Produktentypen erhalten werden: 1,5-Dicarbonylverbindungen vom Typus **B** (z.B. im Falle von **4**, **31**, **32**, **35**, **36**, **39**, **42** und **44-46**) und Dihydrofurane vom Typus **C** (z.B. im Falle von **4**, **31**, **32**, **34**, **35** und **40**)¹¹⁾. Bei der durch $^1\pi, \pi^*$ -Anregung induzierten Photospaltung konjugierter γ, δ -Epoxy-enone, die am C(δ) H-Atome oder sp^3 -Kohlenstoffsubstituenten aufweisen, wird nur in Einzelfällen ein Abweichen vom Reaktionsschema **A** \rightarrow **B** bzw. **A** \rightarrow **C** beobachtet¹²⁾.

Die bisher untersuchten γ, δ -Epoxy-enone **4**, **31-34** bzw. **36-46** zeigen bei der Photolyse mit Licht von $\lambda \geq 347$ nm ($^1n, \pi^*$ -Anregung) übereinstimmend keine

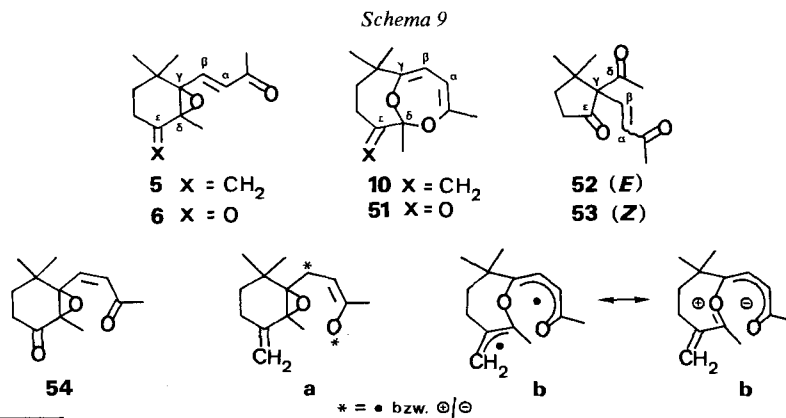
¹¹⁾ Wie Photolysen von **47** (s. Schema 7) zeigen, tritt die Isomerisierung **A** \rightarrow **B** auch bei konjugierten γ, δ -Epoxy-inonen auf [20]. Entsprechend dem Verhalten des Epoxy-enons **31** [12] wird ferner bei der Photolyse des konjugierten ϵ, ζ -Epoxydienons **48** unter Photospaltung der C(ϵ),O-Oxiranbindung in Analogie zu **A** \rightarrow **B** und **A** \rightarrow **C** die Bildung eines 1,7-Diketons und eines Dihydrofurans beobachtet [21].



¹²⁾ Dies war der Fall bei der bicyclischen Modellverbindung **43** (s. Schema 6), die unter Desoxygenierung zum Dienon **49** (s. Schema 8) reagierte [17]. Weiterhin trat beim 4,5-Epoxy-2-cyclohexenon **39** (s. Schema 8) neben der Photospaltung der C(4),O-Bindung als Konkurrenzprozess eine Sechsringspaltung vom *Norrish*-Typ I (Spaltung der C(1),C(6)-Bindung) auf, der die Spaltung der C(5),O-Oxiranbindung und schliesslich die Bildung des Lactons **50** folgte [15].

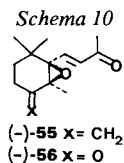


Umwandlung zu Produkten, deren Bildung unter Spaltung der C,C-Oxiranbindung erfolgt. Dieser Modus der photochemischen Oxiranspaltung tritt jedoch bei γ,δ -Epoxy-enonen auf, die am C(δ) einen sp^2 -Kohlenstoffsubstituenten tragen (z. B. C(δ)-C=CH₂ in **5**, C(δ)-C=O in **6**). So erfährt 4-Oxo-5,6-epoxy-5,6-dihydro- β -jonon (**6**) bei der ¹n, π^* -Anregung zu 36% Isomerisierung unter Spaltung der C(γ), C(δ)-Bindung (**6** → **51**; s. *Schema 9*), aber auch zu 27% Photoisomerisierung unter Bruch der C(γ), O-Bindung (**6** → **52**, **53**) und schliesslich zu 10% (*E/Z*)-Enon-Isomerisierung (**6** → **54**) [1]. Im Falle des 4-Methyliden-5,6-epoxy-5,6-dihydro- β -jonons (**5**) und des (3,4-ungesättigten) 5,6-Epoxy-jonons **1** (s. *Schema 1*) werden sogar nur Produkte der Photospaltung der C,C-Oxiranbindung erhalten (**5** → **10** (75%); **1** → **2** und **3**¹³) [3]. Von Interesse ist hierbei die Beobachtung, dass, im Unterschied zu den Photolysen von **6**, bei der Bestrahlung von **1** und **5** die Bildung von **54** entsprechenden (*Z*)-Isomeren dieser Epoxy-enone offenbar nicht auftrat. Formal stellen solche (*Z*)-Epoxy-enone geeignete Ausgangsverbindungen für eine Photocyclisierung zu Ätherverbindungen vom Typus **10** dar. Diese Möglichkeit wurde mit der Bestrahlung von **54** überprüft [1]. Jedoch reagierte dieses (*Z*)-Epoxy-enon gleichzeitig unter (*Z/E*)-Isomerisierung (**54** → **6**) und Cyclisierung (**54** → **51**), so dass die Frage offenblieb, ob die Bildung von **51** selektiv aus **6** oder aus **54** erfolgte. Für die Photoisomerisierung des (*E*)-4-Methyliden-5,6-epoxy-5,6-dihydro- β -jonons (**5**) zur bicyclischen Ätherverbindung **10** darf daher auch angenommen werden, dass sie unmittelbar der Epoxy-enon-Anregung im Sinne a → **10** folgt oder dass sie in zwei Reaktionsschritten, der Photospaltung der C,C-Oxiranbindung und der Cyclisierung des Ketonium-ylids **b** (s. *Schema 9*) auftritt¹⁴.



¹³) Die chemischen Ausbeuten von **2** und **3** sind bisher nur annähernd bekannt und sollen in einer späteren Untersuchung bestimmt werden.

¹⁴) Bzgl. einer weiteren Diskussion s. nachstehende Arbeit zur Photochemie der optisch aktiven Epoxy-enone (–)-**55** und (–)-**56** [22].



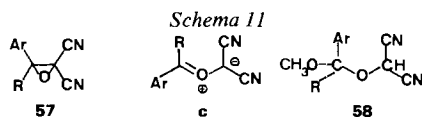
Mit dem Ziel, experimentelle Belege für die postulierte Ylid-Zwischenstufe zu erhalten, wurde **5** in Methanol wie auch in Acetonitril/Wasser bestrahlt (s. *Tab.*). Die hierbei gebildeten Verbindungen **11** bzw. **13A** und **13B** stellen Produkte eines Lösungsmiteleinbaus dar, jedoch konnten die Primärprodukte **59** und **60** (s. *Schema 12*) der Lösungsmitteladdition an **b** nicht isoliert werden¹⁵). Der Strukturvergleich des Enoläthers **11** und der Enolform **61** (s. *Schema 12*) von **13** mit **59** bzw. **60** legt die Annahme nahe, dass **11** und **13** Produkte einer *Claisen*-Umlagerung sind. Zur Überprüfung dieser Möglichkeit wurde **5** in Methanol- d_4 bei -60° unter $^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle bestrahlt.

Bei 70proz. Umsatz von **5** zeigte die Probe (Messtemp.: -60°) neben den Reaktand-Signalen ein *s* bei 1,53 ppm, br. *s* bei 1,08, 1,77, 1,80 und 1,82 ppm sowie *m* bei 4,92–5,06, 5,10–5,16 und 5,16–5,26 ppm. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur (5 Min.) verschwand das *s* bei 1,53 ppm, und die Intensität der *m* bei 4,92–5,06 und 5,16–5,26 ppm nahm stark ab. Stattdessen wurde das *s* bei 1,77 ppm verstärkt, und es erschien bei 0,98 ppm ein zusätzliches *s*. Nach dem Erhitzen der Probe auf 50° (1 Std.) überwogen im Spektrum die Signale von **5** und **11**, die im Verhältnis von ca. 1:2 vorlagen.

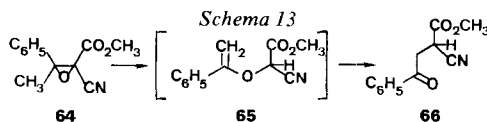
Dieses Experiment zeigt, dass bei der Bildung von **11** vermutlich zwei Zwischenprodukte auftreten. Auf die Bildung des primären Einbauproduktes **59** deuten die *m* im Bereich von 4,92–5,26 ppm sowie das Auftreten des *s* bei 1,77 bzw. 1,82 ppm, das dem Signal der Methylgruppe am C(δ) entsprechen dürfte¹⁶)¹⁷). Bei der Photolyse von **5** in Methanol- d_1 ist der Befund interessant, dass die Deuteriomethanol-Insertion offenbar unter Deuteriumeinbau in der Enon-Seitenkette erfolgt¹⁹).

Neben dem Lösungsmiteleinbau liefert die Bildung des Dihydrofurans **12** (s. *Schema 12*) bei der Photolyse von **5** in Wasser/Acetonitril einen weiteren Hinweis für das intermediäre Auftreten eines Ketonium-ylides **b**. Das Isomere **12** ist das thermische Produkt eines disrotatorischen Ringschlusses in **b** zwischen dem C(α)- und

- ¹⁵) Der Bildung von **59** und **60** entspricht der Befund von *Griffin* [23], dass arylsubstituierte Epoxide vom Typus **57** Photospaltung zu Ketonium-yliden erfahren und hierbei Methanol addieren können ($57 \rightarrow c \rightarrow 58$);

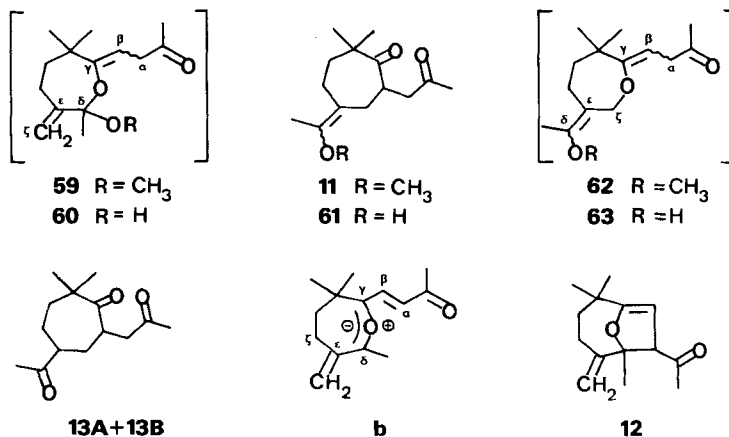


- ¹⁶) Es ist überraschend, dass keine zusätzlichen Methylketon-Signale auftraten; eine mögliche Erklärung gibt die Annahme, dass die Zwischenstufen unter den Versuchsbedingungen enolisiert waren.
- ¹⁷) Das Methanoladdukt **59** und das Wasseranlagerungsprodukt **60** könnten sich unter 1,3-sigmatropischer Wanderung des vormaligen Oxiran-O-Atoms vom C(δ)- an das C(ζ)-Atom zum Zwischenprodukt **62** bzw. **63** (s. *Schema 12*) isomerisieren. Tritt nun erneut eine 1,3-sigmatropische Umlagerung auf, so kann die Bildung von **11** und **61** aus **59** bzw. **60** mit der Verschiebung des C(ζ)-Atoms an das C(β)-Atom unter gleichzeitigem Bruch der C(ζ),O-Bindung erklärt werden¹⁸).
- ¹⁸) Eine hiermit vergleichbare Umlagerung postuliert *Griffin* für die photochemische Umwandlung des phenylsubstituierten Epoxids **64** zum Phenylketon **66** ($64 \rightarrow 65 \rightarrow 66$)²⁴).



- ¹⁹) Im MS. des Einbauproduktes **11-d₁** wird aus M^+ unter *McLafferty*-Umlagerung Abspaltung von Propanon- d_1 zum Fragment *m/e* 194 beobachtet.

Schema 12



dem C(δ)-Atom (s. *Schema 12*). Die Isomerisierung **5** \rightarrow **12** findet eine Parallele in der Umwandlung **1** \rightarrow **3**, bei der nach der Photospaltung der C,C-Oxiranbindung ein electrocyclischer Ringschluss zwischen C(γ) und C(ζ) auftritt (s. *Schema 1*).

Im Hinblick auf das Spaltprodukt **b** interessant sind Berechnungen von *Hayes & Siu* [25], denen zufolge für das Ketonium-ylid des Äthylenoxids zu 38% Diradikal-Charakter zu erwarten ist²⁰). Es scheint daher denkbar, dass das aus **5** gebildete Ketonium-ylid **b** im unpolaren Lösungsmittel Pentan mehr Diradikal-Charakter, in polaren Lösungsmitteln wie Acetonitril hingegen ausgeprägter Dipol-Eigenschaften aufweist. Bei der Zugabe von Wasser oder Methanol wird das Ketonium-ylid **b** abgefangen und die Cyclisierung **b** \rightarrow **10** zurückgedrängt.

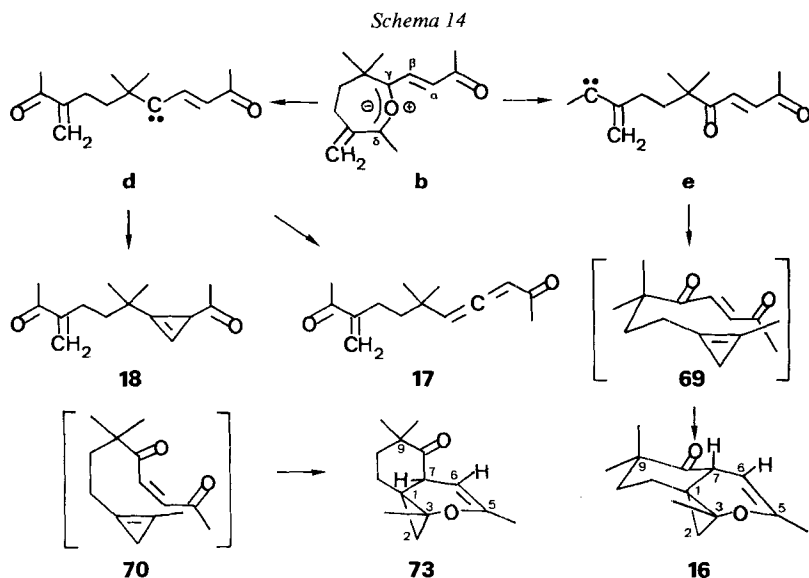
Neben der Lösungsmittelabhängigkeit zeigt die Photochemie von **5** eine eindruckliche Abhängigkeit vom Modus der Enon-Anregung. Wurde unter $^1n, \pi^*$ -Anregung in Pentan das Isomere **10** in einer Ausbeute von 75% erhalten, so konnte dessen Bildung bei der $^1\pi, \pi^*$ -Anregung nicht nachgewiesen werden. Stattdessen fielen nun die tricyclische Verbindung **16** zu ca. 60%, das Allenketon **17** zu 10% und die Cyclopropenverbindung **18** zu 12% an²¹) (s. *Schemata 3* und *14*). Das Auftreten von zu **17** und **18** analogen Photoprodukten wurde bereits früher bei der $^1\pi, \pi^*$ -Anregung der Epoxyjonone **4**, **32** und **35** und des Epoxy-enons **31** (s. *Schemata 6* und *9*) beobachtet, wogegen die Bildung von Verbindungen des Typus **16** in dieser Reihe bisher noch nicht nachgewiesen worden war.

Wie im *Schema 14* aufgezeigt, werden **16** bzw. **17** und **18** als Produkte einer Carben-Zwischenstufe **e** bzw. **d** aufgefasst²²). Neuesten theoretischen Untersuchun-

²⁰) Zu einem ähnlichen Schluss kommen *Houk & Griffin* in ihren theoretischen Untersuchungen zur Bildung, Geometrie und Stabilität von Ketonium-yliden sowie deren Fragmentierungs- und Cycloadditionsreaktionen. Für die Einsichtnahme des Publikationsentwurfes danken wir Prof. *K. N. Houk*, Louisiana State University, bestens.

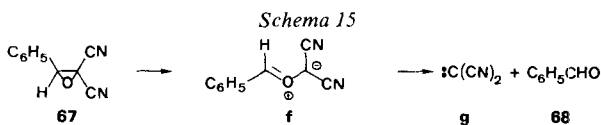
²¹) Die Verbindungen **16-18** stellen keine sekundären Photoprodukte von **10** dar; vgl. Kap.2.1.

²²) Nach dem von *Huisgen* [26] eingeführten Formalismus können die Carbene **d** und **e** als Produkte einer [3 \rightarrow 2 + 1]-Cycloelimimierung (s. auch Übersichtsreferat von *Griffin* [27]) aus dem Epoxy-enon **5** betrachtet werden.



gen von *Houk & Griffin*²⁰) zufolge darf angenommen werden, dass **d** und **e** Photoprodukte des Ketonium-ylids **b** sind²³). Die Wellenlängenabhängigkeit der Produktbildung aus **5** kann daher vermutlich darauf zurückgeführt werden, dass das Ylid **b** nur bei der Photolyse mit kurzwelligem Licht ($\lambda = 254 \text{ nm}$) Fragmentierung infolge Photospaltung der C(γ), O- bzw. der C(δ), O-Bindung erfährt. Analog zur Photolyse von **5** in Methanol mit Licht von $\lambda \geq 347 \text{ nm}$ ($^1n, \pi^*$ -Anregung) deutet auch bei der $^1\pi, \pi^*$ -Anregung in Methanol die Dominanz der Bildung des Einbauproduktes **11** (63%) auf das intermediäre Auftreten des Ketonium-ylids **b** hin (s. *Tab.*). Bei der Bestrahlung von **5** mit kurzwelligem Licht in wässrigem Acetonitril wurde **b** zu ca. 5% gequench ($5 \rightarrow b \rightarrow 13$), und es konnten die Photoprodukte **16–18** wie auch das Cyclisierungsprodukt **12** des Ylids **b** erhalten werden²⁴). Mit der Annahme, dass **5** bei der $^1\pi, \pi^*$ -Anregung zum Ylid **b** als Primärprodukt reagiert, wird die Möglichkeit ausgeschlossen, dass das Carben **d** das Fragmentierungsprodukt einer Zwischenstufe **h** ist (s. *Schema 17*, Photospaltung der C(γ), O-Oxiranbindung).

²³) Das Auftreten der photochemischen Reaktionssequenz Epoxid \rightarrow Ketonium-ylid \rightarrow Carben wurde erstmals von *Griffin* bei der Tieftemperaturphotolyse des β, β -Dicyanostyrols (**67**) beobachtet und experimentell belegt ($67 \rightarrow f \rightarrow g + 68$) [28].



²⁴) Die Zwischenstufen **d** und **e** hingegen konnten nicht mit Abfangreagenzien intermolekular zur Reaktion gebracht werden (s. *exper. Teil*). Bei den Photolysen in wässrigem Acetonitril (s. *Tab.*) fielen in geringer Ausbeute die (*E/Z*)-isomeren Triketone **15** und **19** (s. *Schemata 2* und *3*) an. Sie stellen formal Produkte einer Autooxydation von **d** und **e** dar, doch ist ihr Bildungsmechanismus zur Zeit noch nicht abgeklärt.

Es sei hier vermerkt, dass im Gegensatz zu **5** bei den Epoxy-enonen **4**, **31-33**, **36**, **42-46** (s. *Schema 6*)²⁵) unter $^1\pi, \pi^*$ -Anregung auch Photospaltung der C(γ), O-Oxiranbindung auftritt und Produkte einer Zwischenstufe vom Typus **h** erhalten werden.

Erstmals in dieser Versuchsreihe wurde mit dem Auftreten von **16** die Möglichkeit einer zu **b** \rightarrow **d** alternativen Eliminierung des Carbonylfragmentes im Sinne von **b** \rightarrow **e** belegt. Das nicht isolierte Cyclisierungsprodukt von **e**, die Cyclopropenverbindung **69** (s. *Schema 14*), reagiert unter intramolekularer [4+2]-Cycloaddition zur tricyclischen Verbindung **16**²⁶).

Zur Überprüfung dieser Annahme wurde **5** bei -30° in Acetonitril- d_3 in einem NMR.-Messrohr (Quarz) bis zu 80proz. Umsatz bestrahlt ($\lambda=254$ nm); es wurde die folgende Produktenverteilung ermittelt ($^1\text{H-NMR}$ -Analyse bei -30°): 20% **5**, 10% **16**, 15% **17** und 15% **18**. Hierbei konnten erstmals Hinweise für das Auftreten des (*Z*)-Isomeren von **69**, der Endion-Verbindung **70** (s. *Schema 14*), erhalten werden²⁷)²⁸). Beim Erwärmen der Probe während 5 Min. auf Raumtemperatur veränderte sich das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur unwesentlich. Wurde jedoch 1 Std. auf 50° erhitzt, so verschwanden die Signale von **70**, statt ihrer traten neu Signale bei 0,33 (*A*-Teil eines *AB*-Systems, $J=6$ Hz), 3,44 (*d*; $J=5$ Hz) und 4,39 ppm (*d*; $J=5$ Hz) auf, die der zu **16** diastereomeren Verbindung **73** (s. *Schema 14*) zuzuordnen sind²⁹).

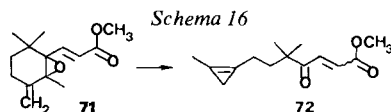
Diese Resultate zeigen, dass bereits bei -30° die thermische [4+2]-Cycloaddition **69** \rightarrow **16** den Prozess der photochemischen (*E/Z*)-Isomerisierung **69** \rightarrow **70** stark konkurrenziert. Bei 50° reagiert schliesslich das (*Z*)-Endion **70** unter intramolekularer [4+2]-Cycloaddition zur tricyclischen Verbindung **73**. Aus Modellbetrachtungen und der Berücksichtigung der Regel, dass *Diels-Alder*-Reaktionen im allgemeinen kinetisch kontrolliert unter *endo*-Addition ablaufen, wurde die Konfiguration von **16** und **73** abgeleitet und anhand der $^1\text{H-NMR}$ -Daten überprüft³⁰). Die Umwand-

²⁵) Die Chemie der $^1\pi, \pi^*$ -Anregung der 4,5-Epoxy-2-cyclohexenone **37-41** ist offenbar noch nicht bekannt (vgl. [15]); diejenige von **36** wird zur Zeit in unserem Laboratorium untersucht. Erste Ergebnisse zeigen, dass **36** unter $^1\pi, \pi^*$ -Anregung neben C(γ), O-Bindungsspaltung auch C(γ), C(δ)-Bindungsbruch erfährt [29].

²⁶) Bzgl. der Reaktionen von Cyclopropenen als Dienophile s. [30].

²⁷) **70** weist ein *AB*-System bei 6,54 ppm auf mit der für (*Z*)-Enone charakteristischen Kopplung von 12 Hz. Die Cyclopropen-Methylengruppe erscheint als *s* bei 0,67 ppm, die geminalen Methylgruppen als *s* bei 1,10 ppm und die Methylgruppe des Ketons als *s* bei 2,15 ppm; der Produktanteil von **70** betrug ca. 30%.

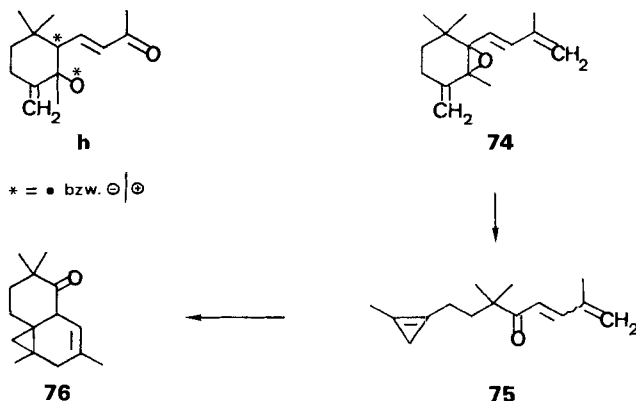
²⁸) Der Diskussion anzufügen ist der Befund, dass bei den Photolysen des **5** entsprechenden Esters **71** zu **70** analoge (*E/Z*)-isomere Cyclopropenverbindungen **72** isoliert werden konnten [10].



²⁹) Spuren des tricyclischen Ketons **73** konnten auch bei der Aufarbeitung der Rohprodukte von präparativ durchgeführten Photolysen von **5** $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch im Gemisch mit **16** nachgewiesen werden, doch gelang es nicht, **73** in reiner Form zu isolieren.

³⁰) In **73** bilden die vicinalen H-Atome an C(6) und C(7) (s. *Schema 14*) einen Diederwinkel von ca. 45° und erscheinen deshalb als *d* mit einer relativ grossen Kopplungskonstanten ($J=5$ Hz; *d* verbreitert durch allylische bzw. homoallylische Kopplung mit der Methylgruppe an C(5)). In **16** schliessen diese H-Atome einen Diederwinkel von ca. 100° ein und weisen daher eine kleine vicinale Kopplungskonstante auf. Bedingt durch die zusätzliche allylische bzw. homoallylische Kopplung werden bei **16** die Signale von H-C(6) und H-C(7) nicht aufgelöst und erscheinen als *m* mit $w_{1/2}=6$ bzw. 4 Hz (s. exper. Teil).

Schema 17



lung **5** → **16** bzw. **73** findet eine Parallele im Verhalten der zu **5** analogen Epoxytrien-Verbindung **74** (s. *Schema 17*). So wurde bei der Bestrahlung von **74** bei -30° die Bildung des Cyclopropenderivats **75** $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachgewiesen. Die Verbindung **75** wandelte sich thermisch bei Raumtemperatur in das Cyclisierungsprodukt **76** um [11] [13].

Im Hinblick auf die $^1\pi, \pi^*$ -induzierte Isomerisierung **5** → **69** ist von Interesse der Befund, dass die **5** entsprechende Esterverbindung **71** (s. *Schema 16*) die Isomerisierung zum Cyclopropen **72** nur bei direkter Lichtanregung ($\lambda = 254 \text{ nm}$) eingeht, dass aber bei der T-Sensibilisierung von **71** keine Spaltung der C, C-Bindung des Oxirans auftritt [10]. Diese Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass auch beim Epoxy-enon **5** die photochemische Carbenbildung aus einem angeregten Singulettzustand erfolgt.

Die in dieser Arbeit untersuchte Problematik nahm ihren Ausgang von vorläufigen Bestrahlungsergebnissen des 3,4-ungesättigten 5,6-Epoxy-jonons **1** (s. *Schema 1*) [3]. Mit der gegenüber **1** strukturell nur leicht abgewandelten Modellverbindung 4-Methylen-5,6-epoxy-5,6-dihydro- β -jonon (**5**) gelang erstmals die eingehende Untersuchung der Photochemie eines ϵ, ζ -ungesättigten konjugierten γ, δ -Epoxy-enons unter Bedingungen der $^1n, \pi^*$ - wie auch der $^1\pi, \pi^*$ -Anregung in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität. Die Resultate der Arbeit verweisen auf die Relevanz der Photochemie von **1** und legen deren erneute Überprüfung nahe.

Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung sowie der Ciba-Geigy AG, Basel, danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen, vgl. [1]. Ausserdem: in der *Anordnung III* wurde in Quarz- bzw. Pyrex-Reagensgläsern bestrahlt unter internem Rühren mittels eines Magnetkerns.

1. Herstellung von 5. - 1.1. *Reduktion von 6 mit 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan.* Zur Lösung von **5,0 g** (22,5 mmol) **6** [1] in 200 ml abs. THF wurde unter Argon bei 0° eine Lösung von 3,60 g (29,5 mmol) 9-BBN in 25 ml abs. THF getropft. Das Reaktionsgut wurde 20 Std. bei RT. gerührt, mit 2 ml Metha-

nol versetzt und eingedampft. Das Rohgemisch wurde in 100 ml Äther aufgenommen und mit 2 ml Aminoäthanol versetzt, wobei ein weisser Niederschlag ausfiel, der durch Filtration über SiO₂ abgetrennt wurde. Das Eluat wurde i.V. eingedampft und der Rückstand an SiO₂ in Äther/Hexan 2:1 chromatographiert. Als Fraktionen wurden 1,7 g eines (4:1)-Gemisches von **6** und **8** [1] (Ausbeute von **8**: 7%) sowie 2,6 g (52%) (E)-4-(2',2',6'-Trimethyl-5'-oxo-1',6'-epoxy-1'-cyclohexyl)-3-buten-2-ol (**7**; 1:1-Gemisch von Diastereomeren) mit Sdp. 160°/0,03 Torr erhalten²). - UV. (3,4 mg in 5 ml): 302 (72), 310 Sch. (69), 320 Sch. (49). - IR.: 3620m, 3500m br. 3030w S, 3010w S, 2965s, 2930s, 2900m, 2870m, 1705s, 1470m, 1447m, 1410m, 1390m S, 1380m, 1369m, 1348m, 1328m, 1290m, 1245m, 1210m, 1140m S, 1130m, 1090m, 1070m, 1030m, 998w, 971m, 940m, 918w, 888m. - ¹H-NMR.: 1,04 und 1,05 (3 H), 1,10 und 1,22 (4s, 2 H₃C-C(2')), H₃C-C(6')); 1,24 (d, J=9, 3 H-C(1)), 0,90-1,50 und 1,90-2,20 (2m, 2 H-C(3')); 1,72 (s, HO-C(2)); 2,20-2,44 (m, 2 H-C(4')); 4,16-4,46 (m, H-C(2)); 5,61-5,95 (m mit AB-Charakter, J=16, H-C(3), H-C(4)). - MS.: 224 (M⁺, C₁₃H₂₀O₃, <1), 209 (<1), 181 (10), 149 (10), 137 (12), 125 (23), 123 (24), 121 (15), 109 (10), 95 (21), 67 (10), 55 (14), 45 (10), 43 (100), 41 (21).

C₁₃H₂₀O₃ (224,29) Ber. C 69,61 H 8,99% Gef. C 69,51 H 9,06%

1.2. *Olefinierung von 7*. Zur eisgekühlten Lösung von 2,65 g (11,83 mmol) **7** in 200 ml abs. Äther wurden unter Argon 55 ml einer ca. 0,3M Lösung von Methylidientriphenylphosphoran in abs. Äther getropft. Es wurde 1 Std. bei 0° gerührt und dann aufgearbeitet. Die Chromatographie des Rohproduktes an SiO₂ («reinst», Merck) in Äther/Hexan 1:1 ergab 2,35 g (89%). (E)-4-(2',2',6'-Trimethyl-5'-methyliden-1',6'-epoxy-1'-cyclohexyl)-3-buten-2-ol (**9**, 1:1-Gemisch von Diastereomeren), Sdp. 150°/0,1 Torr. - UV. (0,103 mg in 5 ml): Endabsorption bis 245. - IR.: 3620m, 3450m br., 3095w, 3040w S, 3005m S, 2965s, 2930s, 2905s S, 2870s, 1635m, 1470m, 1460m S, 1450s, 1435m, 1382s S, 1378s, 1362s, 1335m S, 1295m, 1245m, 1180w, 1135m, 1120m, 1106m, 1070s, 1055m S, 1037m, 1027m, 1005m, 972s, 942m, 920m, 899s, 880m. - ¹H-NMR.: 0,92 und 0,94 (3 H); 1,06 und 1,27 (4s, 2 H₃C-C(2')), H₃C-C(6')); 1,25 (d, J=8, 3 H-C(1)); 0,80-1,82 (m, 2 H-C(3')), HO-C(2)); 2,08-2,40 (m, 2 H-C(4')); 4,18-4,44 (m, H-C(2)); 4,95-5,05 und 5,10-5,20 (2m, w_{1/2}=4, H₂C=C(5')); 5,55-5,92 (m, H-C(3), H-C(4)). - MS.: 222 (M⁺, C₁₄H₂₂O₂, <1), 207 (<1), 204 (<1), 154 (25), 121 (18), 107 (10), 105 (10), 95 (12), 93 (11), 79 (11), 69 (10), 55 (13), 45 (10), 43 (100), 41 (22).

C₁₄H₂₂O₂ (222,32) Ber. C 75,63 H 9,97% Gef. C 75,46 H 10,03%

1.3. *Oxydation von 9*. Eine Lösung von 2,35 g (10,59 mmol) **9** in Hexan wurde zusammen mit 15 g (172,5 mmol) MnO₂ 6 Std. gerührt und dann über Celite abfiltriert. Die KR.-Destillation des Rohproduktes (120°/0,1 Torr) ergab 2,16 g (93%). (E)-4-(2',2',6'-Trimethyl-5'-methyliden-1',6'-epoxy-1'-cyclohexyl)-3-buten-2-on (**5**), Sdp. 120°/0,04 Torr, Smp. 47-49° (aus der Schmelze). - UV. (0,1102 mg in 5 ml): 236 (11000). - UV. (3,0 mg in 5 ml): 330 (44). - IR.: 3100w, 3005m, 2967s, 2935s, 2875m, 1700s, 1682s, 1628s, 1465m S, 1450m, 1432m, 1425m S, 1390m, 1380s, 1365s, 1358s, 1297m, 1263s, 1249s, 1165m, 1145m S, 1120w S, 1107m, 1071m, 1028m, 1008w, 982s, 975w S, 930w S, 921m, 901s, 882m. - ¹H-NMR.: 0,94, 1,14 und 1,28 (3s, 2 H₃C-C(2')), H₃C-C(6')); 0,80-1,84 (m, 2 H-C(3')); 2,14-2,40 (m, 2 H-C(4')); 2,19 (s, 3 H-C(1)); 5,05-5,15 und 5,18-5,28 (2m, w_{1/2}=4, H₂C=C(5')); 6,60 (AB-System, J=16, δ_A=6,26, H-C(3), δ_B=6,94, H-C(4)). - ¹³C-NMR.: 16,26, 24,73, 26,35 und 27,92 (4qa, C(1), 2 H₃C-C(2')), H₃C-C(6)); 26,82 und 34,93 (2t, C(3'), C(4')); 114,74 (t, H₂C=C(5')); 132,73 und 141,31 (2d, C(3), C(4)); 33,92 (s, C(2')); 64,67 und 71,76 (2s, C(1'), C(6')); 144,23 (s, C(5')); 196,53 (s, C(2)). - MS.: 220 (M⁺, C₁₄H₂₀O₂, <1), 205 (3), 177 (3), 124 (11), 123 (100), 43 (41), 41 (8).

C₁₄H₂₀O₂ (220,30) Ber. C 76,32 H 9,15% Gef. C 76,03 H 9,22%

2. **Bestrahlungsversuche.** - 2.1. *Photolysen von 5 mit Licht von λ ≥ 347 nm*. 2.1.1. *In Pentan*. Eine Lösung von 600 mg (2,70 mmol) **5** in 110 ml Pentan wurde in der Anordnung I (Lampe B; Filter A) bestrahlt (Umsatz von **5**: 90%). Die Säulenchromatographie des Rohproduktes an SiO₂ («reinst», Merck) in Äther/Hexan 1:2 lieferte 425 mg (75%) **10** [1].

2.1.2. *In CH₃CN*. Eine Lösung von 1,1 g (5,0 mmol) **5** in 110 ml CH₃CN wurde wie unter 2.1.1 bestrahlt (Umsatz von **5**: 80%) und aufgearbeitet. Es wurden 490 mg (61%) **10** und 170 mg Mischfraktion erhalten, die gas-chromatographisch aufgetrennt wurde und die Verbindung **15** (3%) sowie ein Reaktand-Isomeres C₁₄H₂₀O₂ (12%) unbekannter Struktur enthielt. (Z)-6,6-Dimethyl-9-methyliden-3-undecen-2,5,10-trion (**15**) konnte nicht ohne Zersetzung destilliert werden. - UV. (0,0758 mg in 5 ml): 217 (12200). - UV. (1,9 mg in 2 ml): 306 (175). - IR.: 3100w, 2975m, 2935m, 2875m, 1708s, 1693s,

1682s, 1629m, 1610m, 1470m, 1450m, 1430m, 1390m, 1367m, 1355m S, 1326w, 1315w, 1256w, 1180m S, 1170m, 1115w, 1065m, 1038w, 975w, 938m. - $^1\text{H-NMR}$. (90 MHz): 1,18 (s, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$); 2,21 und 2,26 (2s, 3 $\text{H}-\text{C}(1)$, 3 $\text{H}-\text{C}(11)$); 0,80-2,30 (m, 2 $\text{H}-\text{C}(7)$, 2 $\text{H}-\text{C}(8)$); 5,75, 5,90 (2s, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(9)$); 6,37 (AB-System, $J=12$, $\delta_A=6,22$, $\delta_B=6,52$, $\text{H}-\text{C}(3)$, $\text{H}-\text{C}(4)$). - MS.: 193 ($M^+ - 43$, 3), 149 (17), 139 (26), 121 (27), 98 (43), 97 (14), 96 (11), 81 (13), 55 (14), 43 (100), 41 (14).

Reaktand-Struktur, $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2$ unbekannter Struktur, Sdp. $120^\circ/0,1$ Torr. - UV. (1,9 mg in 2 ml): Endabsorption bis 400 ($\epsilon(300)=97$, $\epsilon(350)=28$). - IR.: 3070w, 3000m S, 2960s, 2935s S, 2930s, 2885m, 1703s, 1650m, 1475m S, 1465m, 1449m, 1430m, 1420m S, 1390m, 1385s, 1367m, 1351m, 1320m, 1308m, 1281m, 1245m, 1227m, 1218m, 1199m, 1172s, 1120w, 1100w, 1073m, 1037m, 1019m, 993w, 945w, 907w, 888w. - $^1\text{H-NMR}$. (360 MHz, CDCl_3)⁵: 1,17 (s, 3 H); 1,37 (s, 3 H); 1,74 (s mit Feinaufspaltung, $J \approx 1$, 3 H); 1,98 (s, 3 H); 1,39 ($d \times d \times d$, $J_1=15$, $J_2=7$, $J_3=3,5$, A-Teil eines ABCD-Systems, 1 H); 2,05 ($d \times d \times d$, $J_1=J_2=15$, $J_3=4$, B-Teil des ABCD-Systems, 1 H); 2,44 (AB-Teil eines ABX-Systems, $J_{AB}=15$, $\delta_A=2,36$, $J_{AX}=10$, $\delta_B=2,52$, $J_{BX}=5$, 2 H, überlagert durch m); 2,37-2,56 (m, CD-Teil des ABCD-Systems, 2 H); 3,25 ($d \times d \times d$, $J_1=10$, $J_2=J_3=5$, X-Teil des ABX-Systems, 1 H); 4,54 (d mit Feinaufspaltung, $J_1=5$, $J_2 \approx 1$, 1 H). - $^{13}\text{C-NMR}$.: 18,44, 19,51, 28,88 und 29,95 (4qa, qa bei 28,88 überlagert durch d); 38,18, 40,04 und 54,73 (3t); 28,88 (d, überlagert durch qa); 100,47 (d); 116,09 (s); 145,57 und 148,26 (2s); 210,69 (s). - MS.: 220 (M^+ , $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2$, 33), 205 (60), 178 (24), 177 (42), 164 (27), 163 (100), 150 (24), 149 (40), 135 (30), 123 (19), 122 (63), 121 (21), 109 (28), 107 (20), 105 (16), 93 (15), 91 (19), 79 (15), 77 (15), 55 (14), 43 (75), 41 (20).

2.1.3. In CD_3CN . Eine Lösung von 52 mg (0,24 mmol) **5** in 0,5 ml CD_3CN wurde in der Anordnung IV (Lampe B; Filter A) bestrahlt (Umsatz von **5**: 90%). Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Photolyse-lösung zeigte das gleiche Produktbild wie das Rohprodukt in 2.1.2.

2.1.4. In CH_3OH . Eine Lösung von 506 mg (2,30 mmol) **5** in 110 ml CH_3OH wurde in der Anordnung I (Lampe B; Filter A) bis zu 90% Umsatz von **5** bestrahlt. Die Säulenchromatographie des Rohproduktes an SiO_2 («reinst», Merck) in Äther/Hexan 1:1 ergab 56 mg (12%) **10** und 226 mg (43%) 5-(1'-Methoxy-1'-äthyliden)-2,2-dimethyl-7-(2''-oxo-1''-propyl)-1-cycloheptanon (**11**), Sdp. $110^\circ/0,01$ Torr. - UV. (2,0 mg in 2 ml): 284 (55). - IR.: 2970s, 2940s, 2930s, 2900s S, 2865m, 2850m, 2830m, 1720s, 1700s, 1706s S, 1669m, 1469m, 1451m, 1435m, 1397m, 1382s, 1359s, 1335w, 1310w, 1287w, 1260m, 1230m, 1210s, 1195m S, 1160s, 1098m, 1072m, 1046s, 1023m, 1006m, 996w, 951w, 940w, 907w. - $^1\text{H-NMR}$.: 0,96 und 1,08 (2s, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$); 1,70 (s, 3 $\text{H}-\text{C}(2')$); 2,03 (s, 3 $\text{H}-\text{C}(3'')$); 1,30-2,70 und 2,78-3,50 (2m, 2 $\text{H}-\text{C}(3)$, 2 $\text{H}-\text{C}(4)$, 2 $\text{H}-\text{C}(6)$, 2 $\text{H}-\text{C}(1')$ und $\text{H}-\text{C}(7)$), überlagert durch 3,36 (s, $\text{H}_3\text{CO}-\text{C}(1')$). - $^{13}\text{C-NMR}$.: 12,98 (qa, C(2')); 23,23, 27,35 und 29,93 (3qa, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$, C(3'')); 56,01 (qa, $\text{H}_3\text{CO}-\text{C}(1')$); 23,94, 33,39, 38,16 und 46,16 (4t, C(3), C(4), C(6), C(1'')); 41,69 (d, C(7)); 47,41 (s, C(2)); 117,90 (s, C(5)); 146,55 (s, C(1')); 206,72 und 216,51 (2s, C(1), C(2'')). - MS.: 252 (M^+ , $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3$, 10), 220 (14), 209 (13), 195 (28), 194 (67), 179 (39), 177 (11), 166 (23), 164 (12), 163 (20), 162 (14), 153 (18), 151 (17), 149 (10), 147 (14), 139 (20), 138 (32), 137 (13), 135 (13), 125 (21), 123 (16), 121 (16), 111 (57), 109 (13), 107 (15), 99 (13), 95 (14), 93 (22), 91 (13), 85 (12), 84 (11), 81 (14), 79 (18), 77 (13), 69 (17), 67 (13), 59 (11), 55 (19), 43 (100), 41 (26).

2.1.5. In CH_3OD . Eine Lösung von 50 mg (0,23 mmol) **5** in 5 ml CH_3OD wurde in der Anordnung II (Lampe B; Filter A) bis zu ca. 80% Umsatz von **5** bestrahlt. Die Produktverteilung war gleich wie diejenige von 2.1.4. Aus der Säulenchromatographie des Rohproduktes an SiO_2 in Äther/Hexan 2:1 wurden 15 mg **11-d**₁ (d_1 -Gehalt ca. 90%) abgetrennt.

2.1.6. In $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$. Eine Lösung von 554 mg (2,52 mmol) **5** in 110 ml $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$ 6:5 wurde in der Anordnung I (Lampe B; Filter A) bestrahlt (Umsatz von **5**: 90%). Das Photolyse-Rohprodukt wurde mit 300 ml Äther verdünnt, aufgearbeitet und an SiO_2 («reinst», Merck) in Äther/Hexan 1:1 chromatographiert. Hierbei wurde aus der Auswaage und der $^1\text{H-NMR}$ -Analyse der Fraktionen als Produktverteilung erhalten: 9% **10** [1], 18% **12**, 10% Reaktand-Isomer $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2$ unbekannter Struktur, 5% **13A**, ca. 2% **13B**, 23% **14** [1] und 3% **15**. (1', 5', 5'-Trimethyl-2'-methyliden-9'-oxabicyclo[4.2.1]non-6'-en-8'-yl)-methylketon (**12**). Die instabile Verbindung **12** konnte nur in ca. 90proz. Reinheit isoliert werden, Sdp. $100^\circ/0,05$ Torr. - UV. (1,9 mg in 2 ml): Endabsorption bis 400. - IR.: 3090w, 2990m S, 2970m, 2945m, 2935m, 2880m, 2850w, 1712s, 1640m, 1632m S, 1470m, 1450m, 1433m, 1386m, 1376m, 1367m, 1353m, 1329w, 1317w, 1300w, 1249w, 1226m, 1212m, 1181m, 1160m, 1143w, 1119m, 1100m, 1086s, 1052w, 947m, 911m, 897m, 875w. - $^1\text{H-NMR}$.: 1,10 (s, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(5')$); 1,70 (s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1')$); 1,00-1,94 (m, 2 $\text{H}-\text{C}(4')$); 2,02 (s, $\text{H}_3\text{CCO}-\text{C}(8')$); 2,20-2,44 (t-artiges m, 2 $\text{H}-\text{C}(3')$); 3,90 (d, $J=2$, $\text{H}-\text{C}(8')$); 4,62 und 4,82 (s bzw. m mit $w_{1/2}=4$, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(2')$); 5,04 (d, $J=2$, $\text{H}-\text{C}(7')$). - $^{13}\text{C-NMR}$.: 23,53, 23,60, 24,10 und 30,37 (4qa, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1')$, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(5')$, $\text{H}_3\text{CCO}-\text{C}(8')$); 34,72 und 43,38 (2t, V(3'), C(4')):

114,35 (*t*, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(2'')$); 65,65 (*d*, $\text{C}(8')$); 104,38 (*d*, $\text{C}(7')$); 39,32 (*s*, $\text{C}(5')$); 96,87 (*s*, $\text{C}(1')$); 152,13 und 168,08 (2*s*, $\text{C}(2')$, $\text{C}(6')$); 206,15 (*s*, $\text{H}_3\text{CCO}-\text{C}(8')$). - MS.: 220 (M^+ , $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2$, 11), 205 (5), 177 (15), 135 (16), 123 (100), 107 (22), 93 (34), 91 (14), 43 (67), 41 (14).

5-Acetyl-2,2-dimethyl-7-(2'-oxo-1'-propyl)-1-cycloheptanon (Isomer 13A), Smp. 55° (aus Äther/Hexan). - UV. (2,3 mg in 2 ml): 286 (55). - IR.: 2985*m* S, 2970*s*, 2945*s*, 2933*s*, 2905*m* S, 2870*m*, 1720*s*, 1710*s*, 1470*m*, 1454*m*, 1446*m*, 1437*m*, 1423*m*, 1400*m*, 1383*m*, 1363*s*, 1356*s* S, 1319*w*, 1314*w* S, 1288*w*, 1270*w*, 1238*w*, 1219*w*, 1196*m*, 1173*m*, 1162*m*, 1150*m*, 1110*w*, 1097*m*, 1056*w*, 1027*m*, 1001*w*, 978*w*, 963*w*, 953*w*, 939*m*, 915*w*. - $^1\text{H-NMR}$.: 1,01, 1,12, (2*s*, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$); 0,90-2,30 (*m*, 2 $\text{H}-\text{C}(3)$, 2 $\text{H}-\text{C}(4)$, 2 $\text{H}-\text{C}(6)$); 2,03, 2,07 (2*s*, $\text{H}_3\text{CCO}-\text{C}(5)$, 3 $\text{H}-\text{C}(3')$); 2,48 (*qi*, $J=4,5$, $\text{H}-\text{C}(5)$); 2,61 (*AB*-Teil eines *ABX*-Systems, $J_{AB}=17$, $J_{AX}=3,5$, $J_{BX}=10$, $\delta_A=2,25$, $\delta_B=2,97$, 2 $\text{H}-\text{C}(1')$); 3,37 (*X*-Teil des *ABX*-Systems, $J_{AX}=3,5$, $J_{BX}=10$, aufgespalten zu $t \times t$ durch Kopplung mit 2 $\text{H}-\text{C}(6)$ und 2 $\text{H}-\text{C}(1)$), $J_1=10$, $J_2=3,5$, $\text{H}-\text{C}(7)$). - $^{13}\text{C-NMR}$.: 23,04, 27,82, 28,01 und 29,78 (4*qa*, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$, $\text{H}_3\text{CCO}-\text{C}(5)$, $\text{C}(3')$); 25,07, 31,64, 34,31 und 46,61 (4*t*, $\text{C}(3)$, $\text{C}(4)$, $\text{C}(6)$, $\text{C}(1')$); 39,33 und 48,83 (2*d*, $\text{C}(5)$, $\text{C}(7)$); 47,21 (*s*, $\text{C}(2)$); 206,52, 210,10 und 217,15 (3*s*, $\text{C}(1)$, $\text{H}_3\text{CCO}-\text{C}(5)$, $\text{C}(2')$). - MS.: 238 (M^+ , $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_3$, 4), 220 (5), 181 (29), 180 (13), 177 (10), 126 (10), 112 (10), 111 (32), 110 (14), 109 (10), 108 (10), 98 (18), 97 (10), 96 (11), 95 (13), 93 (12), 85 (31), 83 (12), 71 (42), 69 (22), 56 (11), 55 (16), 43 (100), 41 (25).

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (238,32) Ber. C 70,55 H 9,31% Gef. C 70,38 H 9,30%

5-Acetyl-2,2-dimethyl-7-(2'-oxo-1'-propyl)-1-cycloheptanon (Isomer 13B): Smp. 70° (aus Äther/Hexan). - UV. (1,9 mg in 2 ml): 286 (75). - IR.: 3000*w* S, 2995*m* S, 2970*m*, 2940*m* S, 2932*m*, 2900*m* S, 2865*m*, 1720*s* S, 1716*s*, 1705*s*, 1470*m*, 1453*m*, 1446*m* S, 1420*w*, 1400*w*, 1388*m*, 1370*m* S, 1365*m*, 1355*m*, 1270*w*, 1243*m*, 1225*m*, 1200*w*, 1183*m*, 1158*m*, 1117*m*, 1080*w*, 1025*m*, 1000*w*, 951*w*, 942*w*. - $^1\text{H-NMR}$.: 1,04 und 1,10 (2*s*, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$); 0,90-2,20 (*m*, 2 $\text{H}-\text{C}(3)$, 2 $\text{H}-\text{C}(4)$, 2 $\text{H}-\text{C}(6)$); 2,03 und 2,04 (2*s*, $\text{H}_3\text{CCO}-\text{C}(5)$, 3 $\text{H}-\text{C}(3')$); 2,16-2,74 (*m*, $\text{H}-\text{C}(5)$); 2,60 (*AB*-Teil eines *ABX*-Systems, $J_{AB}=17$, $J_{AX}=3$, $J_{BX}=9$, $\delta_A=2,18$, $\delta_B=3,04$, 2 $\text{H}-\text{C}(1')$); 3,10-3,44 (*m*, $\text{H}-\text{C}(7)$, *X*-Teil des *ABX*-Systems). - $^{13}\text{C-NMR}$.: 23,46, 28,11, 28,23 und 30,02 (4*qa*, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$, $\text{H}_3\text{CCO}-\text{C}(5)$, $\text{C}(3')$); 26,44, 34,08, 37,48 und 46,37 (4*t*, $\text{C}(3)$, $\text{C}(4)$, $\text{C}(6)$, $\text{C}(1')$); 41,18 und 54,73 (2*d*, $\text{C}(5)$, $\text{C}(7)$); 47,64 (*s*, $\text{C}(2)$); 206,64, 210,10 und 216,79 (3*s*, $\text{C}(1)$, $\text{H}_3\text{CCO}-\text{C}(5)$, $\text{C}(2')$). - MS.: 238 (M^+ , $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_3$, 5), 181 (28), 180 (12), 128 (13), 126 (11), 112 (14), 111 (32), 110 (19), 109 (10), 108 (12), 98 (15), 97 (10), 95 (13), 93 (11), 85 (27), 71 (31), 69 (21), 56 (11), 55 (15), 43 (100), 41 (23).

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (238,32) Ber. C 70,55 H 9,31% Gef. C 70,54 H 9,43%

2.1.7. In Pentan unter Zusatz von Tributylzinnhydrid. Eine Lösung von 25 mg (0,11 mmol) **5** in 5 ml Pentan wurde mit 350 mg (1,33 mmol) Tributylzinnhydrid versetzt und in der Anordnung II (Lampe B; Filter A) bestrahlt. Nach 5 Std. wurde das Gemisch eingedampft und der Rückstand an 5 g SiO_2 («reinst», Merck) mit Pentan und dann mit Äther eluiert. Das Rohprodukt zeigt der $^1\text{H-NMR}$ -Analyse zufolge das gleiche Produktenbild wie das Rohprodukt in 2.1.1 (Umsatz von **5**: ca. 90%).

2.1.8. In Benzol unter Zusatz von Norbornen bzw. von Maleinsäuredimethylester. Je 5 ml einer 0,045*M*-Lösung von **5** in Benzol wurden a) ohne Zusatz, b) unter Zugabe von 172 mg (1,19 mmol) Maleinsäuredimethylester und c) unter Zusatz von 213 mg (2,26 mmol) Norbornen in der Anordnung III (Lampe B; Filter A) bestrahlt. In der Probelösung wurde nur Isomerisierung **5** → **10** beobachtet (DC.-Analyse).

2.1.9. Bestrahlung von **5** in Acrylonitril. Eine Lösung von 118 mg (0,54 mmol) **5** in 5 ml frisch dest. Acrylonitril wurde mit der Lampe B (Filter A, Anordnung III) bestrahlt. Das beim Eindampfen der Photolyseerhaltene Rohprodukt stellte der $^1\text{H-NMR}$ -Analyse zufolge ein (4:1)-Gemisch von **5** und **10** dar.

2.1.10. Bestrahlung von **5** in Acrylsäuremethylester. Es wurde eine Lösung von 105 mg (0,48 mmol) **5** in 5 ml frisch dest. Acrylsäuremethylester bestrahlt (Lampe B, Filter A, Anordnung III). Das beim Eindampfen erhaltene Photolyse-Rohprodukt stellte der $^1\text{H-NMR}$ -Analyse zufolge ein (4:3)-Gemisch von **5** und **10** dar.

2.1.11. In CH_3CN unter Zusatz von 3,3,4,4-Tetramethyl-1,2-diazetin-dioxid bzw. von trans-Piperylen. Je 5 ml einer 0,045*M*-Lösung von **5** in CH_3CN wurden a) ohne Zusatz, b) unter Zugabe von 163 mg (1,13 mmol) 3,3,4,4-Tetramethyl-1,2-diazetin-dioxid und c) unter Zusatz von 156 mg (2,29 mmol) trans-Piperylen in der Versuchsanordnung III (Lampe B; Filter A) bestrahlt. Die drei Photolyseerhaltene Rohprodukte zeigten das gleiche Verhalten (DC.-Kontrolle), d. h. Isomerisierung **5** → **10**.

2.2. *Photolyse von 5 in CD₃OD bei -70° mit Licht von $\lambda \geq 280$ nm.* Eine Lösung von 15 mg (0,068 mmol) **5** in 0,5 ml CD₃OD wurde bei -70° in einem NMR.-Messrohr (Pyrex; Lampe B, Anordnung II) bestrahlt. Die Photolyse-Lösung zeigte nach 90 Min. im ¹H-NMR.-Spektrum bei -60° (ca. 70proz. Umsetzung von **5**) als charakteristische Produktsignale: 1,53 (s); 1,08, 1,77, 1,80 und 1,82 (4 br. s); 4,92-5,06 (m); 5,10-5,16 (m); 5,16-5,26 (m). Wurde die Probe 5 Min. auf RT. erwärmt und anschliessend wieder bei -60° ¹H-NMR.-spektroskopisch untersucht, so war das s bei 1,53 ppm verschwunden, und die Intensität der m bei 4,92-5,06 und 5,16-5,26 ppm hatte stark abgenommen. Statt dessen war das s bei 1,77 ppm verstärkt, und bei 0,98 ppm ein neues s erschienen. Nach dem Erwärmen der Probe auf 50° (5 Min.) zeigte das ¹H-NMR.-Spektrum (-60°) nahezu keine Veränderung. Wurde jedoch 1 Std. auf 50° erhitzt, so überwogen im Spektrum die intensiven Signale von **5** und **11-d₄**, die etwa im Verhältnis von 1:2 vorlagen.

2.3. *Photolysen von 5 mit Licht von $\lambda = 254$ nm.* 2.3.1. *In Pentan.* Eine Lösung von 505 mg (2,30 mmol) **5** in 90 ml Pentan wurde in der Anordnung I (Quarz; Lampe A; Umsatz von **5**: 95%) bestrahlt. Die Photolyse-Lösung wurde eingedampft, und das Rohprodukt an SiO₂ («reinst», Merck) in Äther/Hexan 1:1 chromatographiert. Dabei fielen 285 mg (59%) **16**, 50 mg (12%) **17** und 58 mg **18** (12%) an. **3, 5, 9, 9-Tetramethyl-4-oxatricyclo[5.4.0.0^{1,3}]undec-5-en-8-on (16)** erwies sich als äusserst O₂- und säureempfindlich und wurde nur in ca. 80proz. Reinheit erhalten, Sdp. 100°/0,04 Torr. - UV. (0,073 mg in 5 ml): 210. - IR.: 3080w, 2995s S, 2975s, 2940s S, 2930s, 2865m, 2855m, 1718s, 1685s, 1470m, 1453m, 1444m, 1394m, 1382s, 1368m, 1333m, 1312m, 1288m, 1230m, 1183s, 1127m, 1104m, 1095m, 1043m, 1022m, 998m, 971m, 877m, 832m. - ¹H-NMR.: -0,03 (A-Teil eines AB-Systems, J=6, H-C(2)); 1,02 und 1,20 (2s, 2 H₃C-C(9)); 1,44 (s, H₃C-C(3)); 1,64 (m mit d×d-Charakter, w_{1/2}=4, H₃C-C(5)); 0,90-2,10 (m, H-C(2), H-C(11), 2 H-C(10)); 2,10-2,50 (m, H-C(11)); 3,20-3,36 (s-artiges m, w_{1/2}=6, H-C(7)); 4,60-4,70 (m, w_{1/2}=4, H-C(6)). - ¹³C-NMR.: 18,40, 20,01 und 25,56 (4qa, 2qa bei 25,56, H₃C-C(3), H₃C-C(5), 2 H₃C-C(9)); 15,10 (t, C(2)); 26,93 und 38,68 (2t, C(10), C(11)); 41,66 (d, C(7)); 91,56 (d, C(6)); 31,40 (s, C(1)); 44,23 (s, C(9)); 61,18 (s, C(3)); 147,91 (s, C(5)); 210,99 (s, C(8)). - MS.: 220 (M⁺, C₁₄H₂₀O₂, 25), 205 (6), 202 (17), 182 (15), 187 (21), 177 (42), 163 (54), 137 (15), 136 (83), 135 (44), 122 (23), 121 (67), 96 (29), 95 (18), 93 (66), 91 (30), 77 (26), 43 (100), 41 (26).

6,6-Dimethyl-9-methylen-3,4-undecadien-2,10-dion (17): Reinheit ca. 90%, Sdp. 100°/0,04 Torr. - UV. (0,070 mg in 5 ml): 220 (15700). - UV. (4,7 mg in 5 ml): Endabsorption bis 390. - IR.: 3100w, 3005w, 2970s, 2935m, 2880m, 2860m S, 1948s, 1685s, 1629m, 1470m, 1460m, 1453m, 1430m, 1393m, 1366s, 1360s, 1325m, 1231s, 1175m S, 1163m, 1115m, 1020m, 995m, 970m, 937m, 885m. - ¹H-NMR.: 1,12 (s, 2 H₃C-C(6)); 0,98-1,58 (m, 2 H-C(7)); 2,14, 2,26 (2s, 3 H-C(1), 3 H-C(11)); 2,00-2,40 (m, 2 H-C(8)); 5,64 (AB-System, J=6, $\delta_A = 5,55$, $\delta_B = 5,73$, H-C(3), H-C(5)); 5,75 und 5,95 (2s, H₂C=C(9)). - ¹³C-NMR.: 25,79, 26,21, 26,31, 27,52 und 27,64 (5qa überlagert durch t bei 26,21, C(1), C(11), 2 H₃C-C(6), C(7)); 42,08 (t, C(8)); 124,99 (t, H₂C=C(9)); 99,44 und 105,11 (2d, C(3), C(5)); 35,99 (s, C(6)); 149,16 (s, C(9)); 198,23 und 199,00 (2s, C(2), C(10)); 211,66 (s, C(4)). - MS.: 220 (M⁺, C₁₄H₂₀O₂, 3), 219 (4), 205 (6), 177 (13), 123 (11), 121 (15), 43 (100).

C₁₄H₂₀O₂ (220,30) Ber. C 76,32 H 9,15% Gef. C 76,37 H 9,15%

6-(3'-Acetyl-1'-cyclopropen-1'-yl)-6-methyl-3-methylen-2-heptanon (18), Sdp. 120°/0,04 Torr. - UV. (0,0692 mg in 5 ml): 215 (13200). - UV. (5,3 mg in 5 ml): Endabsorption bis 400. - IR.: 3155w, 3100w, 3010w S, 2970s, 2940s, 2875m, 1790w, 1685s, 1628m, 1470m, 1451m, 1430m, 1387m, 1365s, 1355s, 1340m S, 1324m, 1242m, 1181s, 1155m, 1113m, 1087w, 1075w S, 1030m, 993w, 970m, 950m, 937m, 710m. - ¹H-NMR.: 1,15 und 1,18 (2s, H₃C-C(6), 3 H-C(7)); 1,24-1,66 (m, 2 H-C(5)); 1,92 (s, H₃CCO-C(3)); 2,04-2,38 (m, 2 H-C(4)), überlagert durch 2,24 (s, 3 H-C(1)) und 2,33 (d, J=1,5, H-C(3)); 5,78 und 5,94 (2s, H₂C=C(3)); 6,36 (d, J=1,5, H-C(2')). - ¹³C-NMR.: 25,67, 25,77, 25,97 und 26,28 (Signale überlagert, vermutlich 4qa und 1t, C(1), C(7), H₃C-C(6), H₃CCO-C(3), C(5)); 39,82 (t, C(4)); 125,17 (t, H₂C=C(3)); 30,14 (d, C(3)); 94,67 (d, C(2)); 34,86 (s, C(6)); 124,10 (s, C(1)); 149,04 (s, C(3)); 199,12 und 212,67 (2s, C(2) und H₃CCO-C(3)). - MS.: 220 (M⁺, C₁₄H₂₀O₂, <1), 205 (3), 177 (25), 123 (21), 91 (11), 79 (10), 43 (100), 41 (11).

C₁₄H₂₀O₂ (220,30) Ber. C 76,32 H 9,15% Gef. C 75,95 H 9,10%

2.3.2. *In CD₃CN bei RT.* Eine Lösung von 50 mg (0,22 mmol) **5** in 0,5 ml CD₃CN wurde in der Anordnung IV (Quarz; Lampe A) bis zu einem Umsatz von ca. 90% bestrahlt. Die ¹H-NMR.-Analyse des Gemisches ergab eine zum Versuch 2.3.1 analoge Produktenverteilung.

2.3.3. In CD_3CN bei -30° . Es wurde eine Lösung von 20 mg (0,09 mmol) **5** in 0,5 ml CD_3CN im NMR.-Messrohr (Quarz) in einer Photolyseapparatur mit zentralem Lampenschacht bestrahlt (Quarz; Lampe A). Das NMR.-Messrohr war in Pentan getaucht, Temp. -30° . Nach 35 Std. Bestrahlung wurde 1H -NMR.-spektroskopisch bei -30° folgende Zusammensetzung des Gemisches erhalten: 20% **5**, 10% **16**, 15% **17**, 15% **18** und 30% **70**. Die Photolyse wurde 5 Min. auf RT. erwärmt und anschliessend wieder bei -30° 1H -NMR.-spektroskopisch untersucht. Die Probe zeigt eine nahezu gleiche Produktenverteilung wie vor dem Erwärmen. Wurde jedoch 1 Std. auf 50° erhitzt, so wurden im 1H -NMR.-Spektrum die Signale von **70** gelöscht und durch diejenigen von **73** ersetzt. Die 1H -NMR.-Analyse ergab als Produktenverteilung 20% **5**, 10% **16**, 15% **17**, 15% **18** und 30% **73**. - 1H -NMR.-Signale, die im Spektrum des Rohproduktes (*Z*)-6,6-Dimethyl-8-(2'-methyl-1'-cyclopropen-1'-yl)-3-octen-2,5-dion (**70**) zugeordnet werden können (in CD_3CN): 0,67 (singulettartiges Signal, 2 H-C(3)); 1,10 (s, 2 H₃C-C(6)); 2,15 (s, 3 H-C(1)); 6,54 (AB-System, $J=12$, $\delta_A=6,42$, $\delta_B=6,66$, H-C(3), H-C(4)). - 1H -NMR.-Signale, die 3,5,9,9-Tetramethyl-4-oxatricyclo[5.4.0.0^{1,3}]undec-5-en-8-on (**73**) zugeordnet werden können (in CD_3CN): 0,33 (A-Teil eines AB-Systems, $J=6$, H-C(2)); 3,44 ($J=5$, H-C(7)); 4,39 (d, $J=5$, H-C(6)).

2.3.4. In CH_3OH . Eine Lösung von 603 mg (2,74 mmol) **5** in 110 ml CH_3OH (dest. über Komplexe III) wurde unter Zusatz von ca. 10 mg Na_2CO_3 in der Anordnung I (Quarz; Lampe A) bestrahlt (Umsatz von **5**: 95%). Die Lösung wurde abfiltriert und eingedampft. Bei der Säulenchromatographie des Rohproduktes an SiO_2 («reinst», Merck) in Äther/Hexan 1:1 wurden 430 mg (63%) **11** und 22 mg (4%) **18** erhalten.

2.3.5. In CH_3OD . Eine Lösung von 50 mg (0,225 mmol) **5** in 5 ml CH_3OD wurde in der Anordnung II (Quarz; Lampe A; Umsatz von **5** ca. 70%) bestrahlt. 1H -NMR.-spektroskopisch konnte nur die Bildung von **11-d**₁ beobachtet werden. Aus der Chromatographie des Rohproduktes wurden 10 mg **11-d**₁ erhalten. - MS.: 253 (M^+ , $C_{15}H_{23}DO_3$, 32, $d_1 > 95\%$), 238 (5), 235 (5), 222 (5), 221 (19), 220 (13), 210 (26), 196 (12), 195 (38), 194 (100); weiteres Abspaltungsmuster wie bei **11**.

2.3.6. In H_2O/CH_3CN . Eine Lösung von 600 mg (2,73 mmol) **5** in 90 ml H_2O/CH_3CN 5:4 wurde in der Anordnung I (Quarz; Lampe A) bestrahlt (Umsatz von **5**: 95%). Die Lösung wurde mit 300 ml Äther verdünnt, aufgearbeitet, und das Rohprodukt an SiO_2 («reinst», Merck) in Äther/Hexan 1:1 chromatographiert. Die Auswaage der Fraktionen ergab in Verbindung mit der 1H -NMR.-Analyse als Produktverteilung 17% **12**, 4% **13A**, ca. 1% **13B**, 25% **14** [1], 5% **15**, 4% **16**, 7% **17**, ca. 2% **18**, 3% **19** und 9% **20**. 8-Acetyl-3,3,7-trimethyl-6-methyliden-bicyclo[5.1.0]octan-2-on (**20**), Sdp. $120^\circ/0,05$ Torr. - UV. (1,4 mg in 2 ml): 285 (150). - IR.: 3080w, 3035w, 2970s, 2935s, 2870m, 1765w, 1722s, 1705s, 1672m, 1658m, 1470m, 1452m, 1430m, 1383m, 1369m, 1359s, 1335s, 1298m, 1275m, 1232m, 1217m, 1204m, 1180m, 1171m, 1158m, 1130m, 1081m, 1064m, 1040m, 1016m, 980m, 950w, 940m, 900s, 855w. - 1H -NMR.: 1,02, 1,06 und 1,20 (3s, 2 H₃C-C(3), H₃C-C(7)); 1,30-2,30 (m, 2 H-C(4)); 2,21 (s, H₃CCO-C(8)); 2,40-2,62 (t-artiges m, 2 H-C(5)); 2,80 (AB-System, $J=8,5$, $\delta_A=2,74$, $\delta_B=2,86$, H-C(1), H-C(8)); 4,36 und 4,82 (2m, $w_{1/2}=4$, H₂C=C(6)). - ^{13}C -NMR.: 22,71, 23,77, 26,53 und 31,30 (4qa, 2 H₃C-C(3), H₃C-C(7), H₃CCO-C(8)); 33,45 und 40,32 (2t, t bei 40,32 überlagert durch d, C(4), C(5)); 109,85 (t, H₂C=C(6)); 40,32 und 45,39 (2d, d bei 40,32 überlagert durch t, C(1), C(8)); 35,72 und 48,26 (2s, C(3), C(7)); 145,25 (s, C(6)); 200,72 und 204,88 (2s, C(2), H₃CCO-C(8)). - MS.: 220 (M^+ , $C_{14}H_{20}O_2$, 12), 177 (32), 149 (47), 136 (17), 135 (70), 123 (31), 122 (42), 121 (22), 119 (12), 107 (31), 105 (14), 96 (11), 95 (19), 94 (12), 93 (57), 91 (28), 81 (18), 79 (17), 77 (28), 69 (16), 53 (14), 43 (100), 41 (26).

(E)-6,6-Dimethyl-9-methyliden-3-undecen-2,5,10-trion (**19**) zersetzt sich bei der Destillation i.V. - UV. (0,072 mg in 5 ml): 222 (21000). - UV. (2,2 mg in 2 ml): 340 (114), 350 Sch. (105). - IR.: 3100w, 3010w s, 2975m, 2940m, 2875w, 1685s, 1629w, 1619w, 1470m, 1425w, 1390m, 1363m, 1322m, 1296m s, 1288m, 1275m, 1247m, 1166m, 1112w, 1064m, 1037w, 1020w s, 1012w, 980m, 938m. - 1H -NMR.: 1,14 (s, 2 H₃C-C(6)); 1,50-1,74 (m, 2 H-C(7)); 1,90-2,40 (m, 2 H-C(8)), überlagert durch 2,23 und 2,32 (2s, 3 H-C(1), 3 H-C(11)); 5,70 und 5,88 (2s, H₂C=C(9)); 7,02 (AB-System, $J=16$, $\delta_A=6,82$, $\delta_B=7,22$, H-C(3), H-C(4)). - MS.: 193 (M^+ -43, 3), 140 (10), 139 (33), 125 (11), 121 (29), 98 (69), 97 (15), 96 (12), 81 (14), 55 (12), 43 (100), 41 (11).

2.3.7. In Äthylvinyläther. Eine Lösung von 55 mg (0,25 mmol) **5** in 5 ml Äthylvinyläther wurde in der Anordnung II bestrahlt. Bei einem ca. 90proz. Umsatz von **5** zeigte das Rohprodukt das gleiche Produktenbild wie das Rohprodukt in 2.3.1.

2.4. Photolyse von **12** mit Licht von $\lambda=254$ nm. Eine Lösung von 37 mg (0,168 mmol) **12** in 5 ml CH_3CN wurde in der Versuchsanordnung II (Quarz; Lampe A) bestrahlt (Umsatz von **12**: ca. 80%).

Die Säulenchromatographie des Rohproduktes an SiO₂ («reinst», Merck) in Äther/Hexan 1:1 ergab 14 mg (47%) **20**.

3. Versuche zum chemischen Strukturbeleg der Photoprodukte. - 3.1. Hydrierung von **14**, **15** und **19**.

a) Eine Lösung von 119 mg (0,50 mmol) **14** in 5 ml Äthanol wurde mit 50 mg 5proz. Pd/Al₂O₃ versetzt und 16 Std. bei RT. unter H₂-Atmosphäre gerührt. Es wurde über Celite abfiltriert und das Rohprodukt an SiO₂ («reinst») in Äther/Hexan 1:2 chromatographiert; dabei wurden 98 mg (82%) **21** erhalten. b) Wie unter a) wurden 6,5 mg (0,03 mmol) **19** zusammen mit 15 mg Katalysator in 2 ml Äthanol 4 Std. hydriert. Bei der Aufarbeitung wurden 6,0 mg (90%) **21** erhalten. c) Wie unter a) wurden 6,2 mg (0,03 mmol) **15** zusammen mit 20 mg Katalysator in 2 ml Äthanol 5 Std. hydriert. Bei der Aufarbeitung wurden 6,0 mg (95%) **21** isoliert. 6,6,9-Trimethyl-2,5,10-undecatrien (**21**), Sdp. 120°/0,07 Torr. - UV. (4,9 mg in 5 ml): 284 (95). - IR.: 2975m, 2940m, 2910m s, 2880m, 1720s s, 1710s, 1472m, 1461m, 1415m s, 1400m, 1390m, 1367m, 1356m, 1226m, 1192m, 1163m, 1110w, 1090w, 1080w s, 1062w, 1028w, 1017w, 997w, 953w. - ¹H-NMR.: 1,02 (d, J=7, H₃C-C(9)), überlagert durch s bei 1,07; 1,07 und 1,10 (2s, 2 H₃C-C(6)); 1,18-1,60 (m, 2 H-C(7), 2 H-C(8)); 2,03 und 2,11 (2s, 3 H-C(1), 3 H-C(11)); 2,16-2,70 (m, H-C(9)), überlagert durch 2,58 (singulettartiges Signal, 2 H-C(3), 2 H-C(4)). - MS.: 240 (M⁺, C₁₄H₂₄O₃, <1), 222 (1), 169 (3), 142 (20), 141 (19), 123 (43), 99 (100), 85 (10), 71 (10), 69 (53), 43 (56), 41 (16).

C₁₄H₂₄O₃ (240,33) Ber. C 69,96 H 10,07% Gef. C 69,90 H 10,06%

3.2. Hydrolyse von **11**. Ein Gemisch von 290 mg (1,32 mmol) **11**, 3 ml Dioxan, 2 ml H₂O und 57,5 mg (0,64 mmol) Oxalsäure wurde 2 Std. bei RT. gerührt. Es wurde in Äther aufgearbeitet und das Rohprodukt an SiO₂ («reinst», Merck) mit Äther/Hexan 2:1 chromatographiert. Dabei wurden 164 mg (60%) **13A** und 68 mg (25%) **13B** erhalten.

3.3. Cyclisierung von **13A** und **13B** zur Furanverbindung **22**. a) Eine Lösung von 84 mg (0,36 mmol) **13A** in 15 ml CH₂Cl₂ wurde zusammen mit 84 mg (0,49 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure 2 Std. bei RT. gerührt. Es wurde in Äther aufgearbeitet; die Chromatographie des Rohproduktes an SiO₂ («reinst», Merck) mit Äther/Hexan 1:1 lieferte 52 mg (66%) **22**. b) Wie unter a) wurden 13 mg (0,055 mmol) **13B** in 2 ml CH₂Cl₂ mit 13 mg (0,076 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure umgesetzt. Es wurden 5 mg (41%) 5-Acetyl-2,8,8-trimethyl-5,6,7,8-tetrahydro-4H-cycloheptano[b]furan (**22**) erhalten, Sdp. 90°/0,01 Torr. - UV. (0,157 mg in 5 ml): 224 (8300). - UV. (2,0 mg in 2 ml): 308 (80). - IR.: 3100w, 2965s, 2940s s, 2920s, 2910s s, 2890m s, 2860m, 1712s, 1627w, 1572m, 1472m, 1453s, 1438m, 1402w, 1361s, 1351s, 1311m, 1277m, 1253m s, 1244m, 1228w, 1201m, 1195m s, 1180m, 1164m, 1140m, 1119m, 1088w, 1054w, 1037w, 998w, 967w s, 957m. - ¹H-NMR.: 1,16 und 1,26 (2s, 2 H₃C-C(8)); 1,30-2,04 (m, 2 H-C(6), 2 H-C(7)); 2,06 (s, H₃CCO-C(5)); 2,15 (d, J=1, H₃C-C(2)); 2,34-2,58 (m, H-C(5), 2 H-C(4)); 5,55 (m, w_{1/2}=3, H-C(3)). - ¹³C-NMR.: 13,28 (qa, H₃C-C(2)); 26,65, 27,00, 27,60, 27,76 und 28,08 (3qa und 2t überlagert, 2 H₃C-C(8), H₃CCO-C(5), C(7), C(6)); 39,77 (t, C(4)); 52,67 (d, C(5)); 109,11 (d, C(3)); 36,02 (s, C(8)); 116,18 (s, C(3a)); 147,93 und 155,63 (2s, C(8a), C(2)); 211,13 (s, H₃CCO-C(5)). - MS.: 220 (M⁺, C₁₄H₂₀O₂, 30), 206 (20), 205 (100), 177 (48), 163 (32), 161 (19), 149 (21), 147 (11), 145 (19), 135 (13), 121 (22), 119 (10), 105 (11), 91 (18), 77 (10), 43 (79).

C₁₄H₂₀O₂ (220,30) Ber. C 76,32 H 9,15% Gef. C 76,21 H 9,19%

3.4. Überführung von **12** in **24**. Ein Gemisch von 43 mg (0,195 mmol) **12**, 2 ml Dioxan, 2 ml H₂O und 12 mg (0,133 mmol) Oxalsäure wurde 70 Min. bei RT. gerührt. Es wurde in Äther aufgearbeitet. Bei der Chromatographie an SiO₂ («reinst», Merck) mit Äther/Hexan 2:1 fielen 22 mg (47%) (*1'*-Hydroxy-2',2',6'-trimethyl-5'-methyliden-9'-oxabicyclo[4.2.1]non-7'-yl)-methylketon (**24**) an, Smp. 78° (Pentan). - UV. (2,0 mg in 2 ml CH₃CN): 282 (30). - IR.: 3620m, 3480w br., 3085w, 2995m s, 2980m, 2960m, 2938m, 2925m s, 2880m, 2860m, 1712s, 1700m s, 1640w, 1477m, 1462m, 1439m, 1402w, 1386m, 1372m, 1356m, 1308w, 1272m, 1241m, 1230m, 1199m, 1182m, 1165m, 1132s s, 1128s, 1082m, 1051m, 1034m, 993m, 978w, 951m, 940m, 927w, 917m, 905m. - ¹H-NMR.: 0,92 und 1,05 (2s, 2 H₃C-C(2')); 1,57 (s, H₃C-C(6')); 1,30-2,02 (m, 2 H-C(3')), überlagert durch A-Teil eines ABX-Systems (δ_A=1,77, J_{AB}=13,5, J_{AX}=8, H-C(8')); 2,12 (s, CH₃CO); 2,20-2,70 (m, 2 H-C(4')), überlagert durch B-Teil eines ABX-Systems (δ_B=2,44, J_{AB}=13,5, J_{BX}=12, H-C(8')) sowie durch s bei 2,35 (HO-C(1')); 3,11 (X-Teil eines ABX-Systems, J_{AX}=8, J_{BX}=12, H-C(7')); 4,24 und 4,80 (s bzw. d, J=2, H₂C=C(5')). - MS.: 238 (M⁺, C₁₄H₂₂O₃, 2), 220 (6), 195 (12), 142 (14), 140 (17), 139 (24), 123 (12), 121 (19), 107 (10), 99 (67), 95 (17), 43 (100), 41 (15).

C₁₄H₂₂O₃ (238,32) Ber. C 70,55 H 9,31% Gef. C 70,64 H 9,29%

3.5. *Hydrierung von 17*. Die Lösung von 148 mg (0,67 mmol) **17** in 5 ml Äthanol wurde mit 100 mg 5proz. Pd/C unter H₂-Atmosphäre 5 Std. bei RT. gerührt. Das Rohprodukt wurde an 20 g SiO₂ in Äther/Hexan 2:1 chromatographiert. Es fielen 102 mg (67%) 3,6,6-Trimethyl-2,10-undecadion an, Sdp. 120°/0,08 Torr. - UV. (4,7 mg in 5 ml): 285 (50). - IR.: 2960m, 2940m S, 2900m S, 2870m, 1715s, 1470m S, 1460m, 1410m, 1388m, 1360m, 1260w S, 1195m S, 1173m, 1157m, 1110w, 950w. - ¹H-NMR.: 0,82 (s, 2 H₃C-C(6)); 1,03 (d, J=7, H₃C-C(3)); 0,90-1,70 (m, 2 H-C(4), 2 H-C(5), 2 H-C(7), 2 H-C(8)); 2,01 (s, 3 H-C(1), 3 H-C(11)); 2,10-2,47 (m, H-C(3)), überlagert durch 2,28 (t, J=7, 2 H-C(9)). - ¹³C-NMR.: 16,30, 27,04, 27,99 und 29,78 (5qa, 2qa bei 27,04, H₃C-C(3), 2 H₃C-C(6), C(1), C(11)); 18,32, 27,27, 38,92, 41,07 und 44,23 (5t, C(4), C(5), C(7), C(8), C(9)); 47,57 (d, C(3)); 32,53 (s, C(6)); 208,49 und 212,25 (2s, C(2), C(10)). - MS.: 226 (M⁺, C₁₄H₂₆O₂, 6), 137 (12), 123 (26), 109 (30), 99 (15), 85 (16), 81 (12), 72 (72), 71 (17), 69 (52), 55 (16), 43 (100), 41 (28).

3.6. *Reduktion von 16*. Zu 154 mg (4,06 mmol) LiAlH₄ in 25 ml Äther wurde unter Eiskühlung die Lösung von 116 mg (0,53 mmol) **16** in 5 ml Äther getropft. Das Gemisch wurde über Nacht bei RT. gerührt. Es wurde ges. (NH₄)₂SO₄-Lösung zugegeben, über Celite filtriert und das Rohprodukt an SiO₂ («reinst», Merck) in Pentan-Dimethoxyäthan 25:1 chromatographiert: 51 mg (44%) **25** und 46 mg (39%) **26**. 3,5,9,9-Tetramethyl-4-oxatricyclo[5.4.0.0^{1,3}]undec-5-en-8-ol (**25**), Sdp. 90°/0,01 Torr. - UV. (0,1024 mg in 5 ml): 216 (4300). - IR.: 3612m, 3060w, 2990m S, 2975m S, 2960m, 2940m S, 2925s, 2865m, 1680m, 1470m, 1443m, 1390m S, 1382m, 1367m, 1339m, 1320m S, 1283w, 1234m, 1179s, 1140m, 1122m, 1101m, 1056m, 1022m, 1016m, 995w, 976m, 936w, 922w, 898w, 890w, 871m, 858m. - ¹H-NMR.: 0,09 (A-Teil eines AB-Systems, J=6, H-C(2)); 0,94 (s, 2 H₃C-C(9)); 1,37 (s, H₃C-C(3)); 1,62 (d×d, J₁=1, J₂=2, H₃C-C(5)); 0,76-2,10 (m, H-C(2), 2 H-C(10), 2 H-C(11), HO-C(8)); 2,58 (m, w_{1/2}=8, H-C(7)); 3,6 (br. d, J=4, H-C(8)); 4,20 (s-artiges m, w_{1/2}=4, H-C(6)); bei Zugabe von D₂O ändert sich das Signal bei 3,16 zu s mit w_{1/2}=4. - ¹³C-NMR.: 17,83, 20,07, 24,74 und 28,12 (4qa, H₃C-C(3), H₃C-C(5), 2 H₃C-C(9)); 16,56 (t, C(2)); 27,67 und 31,83 (2t, C(10), C(11)); 33,58 (d, C(7)); 78,64 (d, C(8)); 97,77 (d, C(6)); 26,03 und 35,17 (2s, C(1), C(9)); 59,67 (s, C(3)); 149,39 (s, C(5)). - MS.: 222 (M⁺, C₁₄H₂₂O₂, 20), 207 (5), 165 (11), 161 (14), 149 (16), 138 (23), 135 (20), 123 (12), 122 (12), 121 (20), 111 (14), 109 (23), 108 (17), 107 (18), 105 (17), 96 (60), 95 (24), 93 (17), 91 (20), 81 (13), 79 (14), 77 (15), 55 (11), 43 (100), 41 (22).

C₁₄H₂₂O₂ (222,32) Ber. C 75,63 H 9,97% Gef. C 75,52 H 9,93%

3,5,9,9-Tetramethyl-4-oxatricyclo[5.4.0.0^{1,3}]undec-5-en-8-ol (**26**; Diastereomeres von **25**), Sdp. 100°/0,01 Torr. - UV. (0,263 mg in 10 ml): 214 (3500). - IR.: 3645m, 3617m, 3510w br., 3072w, 2996m, 2970m, 2950m, 2927m, 2868m, 1680m, 1463m, 1454m, 1443m, 1392m S, 1381m, 1366m, 1336m, 1319m, 1280w, 1239w, 1184s, 1170m S, 1137m, 1095m, 1070m, 1019m, 1013m S, 999m, 992m, 965w, 941w, 922w, 909w, 889w, 875m, 840m. - ¹H-NMR.: -0,05 (A-Teil eines AB-Systems, J=6, Feinaufspaltung der Signale zu d, J=1, H-C(2)); 0,92 und 0,99 (2s, 2 H₃C-C(9)); 1,40 (s, H₃C-C(3)); 1,62 (d×d, J₁=1, J₂=2, H₃C-C(5)); 0,70-2,12 (m, H-C(2), 2 H-C(10), 2 H-C(11), HO-C(8)); 2,24 (br. d, J=11, w_{1/2}=7, H-C(7)); 3,00 (br. d, J=11, w_{1/2}=8, H-C(8)); 4,53 (s-artiges m, w_{1/2}=4, H-C(6)); bei Zugabe von D₂O ändert sich das Signal bei 3,00 zu d, J=11. - ¹³C-NMR.: 18,13, 18,23, 20,07 und 29,36 (4qa, H₃C-C(3), H₃C-C(5), 2 H₃C-C(9)); 15,60 (t, C(2)); 27,13 und 37,36 (2t, C(10), C(11)); 35,92 (d, C(7)); 78,50 (d, C(8)); 94,91 (d, C(6)); 29,61 und 35,92 (2s, C(1), C(9)); 62,35 (s, C(3)); 147,32 (s, C(5)). - MS.: 222 (M⁺, C₁₄H₂₂O₂, 25), 207 (6), 165 (10), 161 (14), 149 (16), 138 (29), 135 (18), 123 (23), 122 (14), 121 (18) 111 (14), 109 (31), 108 (18), 107 (18), 105 (13), 96 (55), 95 (23), 93 (15), 91 (19), 81 (14), 79 (15), 77 (16), 55 (11), 53 (10), 43 (100), 41 (20).

3.7. *Überführung von 16 in 27*. Ein Gemisch von 295 mg (1,34 mmol) **16** und 60 mg (0,66 mmol) Oxalsäure in 11 ml Dioxan/Wasser 6:5 wurde 7 Std. unter Argon bei RT. gerührt. Bei der Aufarbeitung in Äther und der Kristallisation des Rohproduktes aus Äther fielen 183 mg (58%) **27** an. Zudem wurden 23 mg (7%) **27** bei der Chromatographie der Mutterlauge an SiO₂ («reinst», Merck) in Äther/Hexan 2:1 und nachfolgender Kristallisation (Äther/Hexan) erhalten. 5-Hydroxy-3,5,9,9-tetramethyl-4-oxatricyclo[5.4.0.0^{1,3}]undecan-8-on (**27**), Smp. 131-132° (Äther/Hexan). - UV. (1,0 mg in 2 ml CH₃CN): 291 (60). - IR. (KBr): 3420s, 3000m, 2970s, 2958m, 2940m, 2924m, 2900m, 2864m, 2856m, 1708s, 1460m, 1444m, 1408m, 1390m, 1382m, 1367m, 1330w, 1293m, 1258m, 1241m, 1223m, 1203m, 1178s, 1151m, 1136s, 1120m, 1110m, 1095m, 1080m, 1076s, 1037m, 1027m, 1005m, 990m, 970m, 949m, 940m, 906m, 889m, 868s, 860m, 855m S, 806w, 794w, 735w, 718w. - ¹H-NMR. (360 MHz, CDCl₃)⁵: 0,33 (AB-System, J=5, δ_A=0,09, δ_B=0,57, 2 H-C(2)); 1,09, 1,26, 1,38 und 1,41 (4s, 2 H-C(9), H₃C-C(3), H₃C-C(5)); 1,15 (d×d×d, J₁=13, J₂=5, J₃=4) und 1,69 (d×d×d, J₁=J₂=13,

$J_3=5$) und 1,82 ($d \times d \times d$, $J_1=13$, $J_2=4$, $J_3=3,5$) und 2,34 ($d \times d \times d$, $J_1=J_2=13$, $J_3=3,5$) bilden ein $ABCD$ -System (2 H-C(10), 2 H-C(11)); 1,59 (AB -Teil eines ABX -Systems, $J_{AB}=13$, $\delta_A=1,45$, $J_{AX}=13$, $\delta_B=1,73$, $J_{BX}=5$, 2 H-C(6)); 2,01 (HO-C(5)); 3,40 (X -Teil des ABX -Systems, $J_{AX}=13$, $J_{BX}=5$, H-C(7)). - $^{13}\text{C-NMR.}$: 21,15, 25,43, 25,78 und 30,09 (4 qa , 2 $\text{H}_3\text{C-C}(9)$, $\text{H}_3\text{C-C}(3)$, $\text{H}_3\text{C-C}(5)$); 18,70 (t , C(2)); 28,83, 30,44 und 39,28 (3 t , C(6), C(10), C(11)); 39,28 (d , C(7)); 30,09 (s , C(1)); 45,00 (s , C(9)); 58,02 (s , C(3)); 94,55 (s , C(5)); 214,76 (s , C(8)). - MS.: 238 (M^+ , $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_3$, <1), 220 (6), 181 (41), 163 (19), 139 (15), 123 (13), 121 (19), 109 (14), 96 (16), 95 (25), 93 (16), 81 (11) 43 (100), 41 (17).

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (238,32) Ber. C 70,55 H 9,31% Gef. C 70,66 H 9,39%

3.8. *Behandlung von 27 mit p-Toluolsulfonsäure in CH_2Cl_2 .* Ein Gemisch von 125 mg (0,525 mmol) **27** in 5 ml CH_2Cl_2 (dest. über P_2O_5) und 10 mg (0,058 mmol) p -Toluolsulfonsäure wurde 15 Min. im Eisbad und 1 Std. bei RT. gerührt. Das Reaktionsgut wurde mit Äther verdünnt und aufgearbeitet. Die Chromatographie des Rohproduktes an SiO_2 («reinst», Merck) in Äther/Hexan 1:4 ergab 83 mg (72%) 2,7,7-Trimethyl-4-(2'-oxo-1'-propyl)-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[*b*]furan (**28**). Sdp. 90°/0,02 Torr. - UV. (0,108 mg in 5 ml): 219 (9880). - UV. (2,3 mg in 2 ml): 284 (55). - IR.: 3100 w , 2965 s , 2925 s , 2890 m , 2870 m , 1720 s , 1630 w , 1575 m , 1469 m , 1450 m , 1433 m , 1408 m , 1379 m , 1360 s , 1355 m S, 1330 w , 1290 w , 1270 w , 1252 m , 1232 w , 1198 w , 1157 s , 1119 w , 1084 w , 1046 w , 1017 w , 997 w , 960 m , 948 m , 935 w , 925 w . - $^1\text{H-NMR.}$: 1,18 (s , 2 $\text{H}_3\text{C-C}(7)$); 1,2-2,0 (m , 2 H-C(5), 2 H-C(6)); 2,05 (s , 3 H-C(3')); 2,19 (d , $J=1$, $\text{H}_3\text{C-C}(2)$); 2,45 (AB -Teil eines ABX -Systems, $J_{AB}=16$, $J_{AX}=8$, $J_{BX}=6$, $\delta_A=2,32$, $\delta_B=2,58$, 2 H-C(1')); 2,76-3,12 (m , qi -artig, X -Teil des ABX -Systems, H-C(4)); 5,58 (m , $w_{1/2}=3$, H-C(3)). - $^{13}\text{C-NMR.}$: 13,60 (qa , $\text{H}_3\text{C-C}(2)$); 27,76, 27,87 und 30,54 (3 qa , 2 $\text{H}_3\text{C-C}(7)$, C(3')); 26,90, 37,60 und 49,83 (3 t , C(6), C(5), C(1')); 29,41 (d , C(4)); 104,82 (d , C(3)); 31,88 (s , C(7)); 118,87 (s , C(3a)); 149,77 und 155,66 (2 s , C(7a), C(2)); 208,30 (s , C(2')). - MS.: 220 (M^+ , $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2$, 19), 205 (32), 163 (10), 148 (13), 147 (100), 119 (28), 43 (25).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (220,30) Ber. C 76,32 H 9,15% Gef. C 76,26 H 9,20%

3.9. *Oxydation von 27.* Eine Lösung von 75 mg (0,315 mmol) **27** in 10 ml Äther wurde unter Eiskühlung tropfenweise mit 1 ml $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung [31] versetzt. Das Reaktionsgut wurde 10 Min. gerührt, mit Äther verdünnt und aufgearbeitet. Bei der Kristallisation des Rohproduktes aus Äther wurden 25 mg (31%) 5-Hydroxy-2,2-dimethyl-5,6-bis(2-oxo-1-propyl)-1-cyclohexanon (**30**) erhalten, Smp. 91° (aus Äther/Hexan). - UV. (2,0 mg in 2 ml CH_3CN): 284 (85). - IR. (KBr): 3510 m , 3450 m S, 3400 s , 2990 m , 2980 m , 2965 m , 2950 m , 2935 m , 2920 m , 2905 m , 2885 m , 1705 s , 1690 s , 1475 m , 1466 m , 1455 m , 1430 m S, 1415 m , 1399 m , 1389 m , 1376 m , 1366 m , 1353 m , 1337 m , 1315 m , 1281 m , 1265 w , 1252 m , 1230 w , 1196 m , 1177 m , 1156 m , 1136 m , 1100 m , 1083 m , 1030 m , 1000 m , 978 m , 958 w , 922 w , 898 w , 868 w , 856 w , 815 w , 803 w . - $^1\text{H-NMR.}$ (360 MHz, CDCl_3)³¹): 1,02 und 1,28 (2 s , 2 $\text{H}_3\text{C-C}(2)$); 1,29 ($d \times d \times d$, $J_1=J_2=14$, $J_3=5,5$) und 1,72 ($d \times d \times d$, $J_1=14$, $J_2=7$, $J_3=3$) und 2,01 ($d \times d \times d$, $J_1=14$, $J_2=5,5$, $J_3=3$) und 2,09 ($d \times d \times d$, $J_1=J_2=14$, $J_3=7$) bilden ein $ABCD$ -System (2 H-C(3), 2 H-C(4)); 2,15 und 2,18 (2 s , 3 H-C(3')), 3 H-C(3')); 2,30 (AB -System, $J=18$, $\delta_A=2,27$, $\delta_B=2,33$, 2 H-C(1')); 2,69 (AB -Teil eines ABX -Systems, $J_{AB}=17$, $\delta_A=2,58$, $J_{AX}=4,5$, $\delta_B=2,80$, $J_{BX}=11$, 2 H-C(1'')); 3,47 (X -Teil des ABX -Systems, $J_{AX}=4,5$, $J_{BX}=11$, H-C(6)); 4,32 (s , HO-C(5)). - $^{13}\text{C-NMR.}$ ³¹): 24,95 und 25,13 (2 qa , C(3'), C(3'')); 30,23 und 32,16 (2 qa , 2 $\text{H}_3\text{C-C}(2)$); 34,15, 35,64, 36,65 und 44,40 (4 t , C(4), C(3), C(1'), C(1'')); 53,00 (d , C(6)); 44,05 (s , C(2)); 76,22 (s , C(5)); 206,94, 210,17 und 212,73 (3 s , C(1), C(2'), C(2'')). - MS.: 254 (M^+ , $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_4$, <1), 236 (3), 196 (28), 154 (25), 153 (26), 126 (11), 125 (29), 122 (12), 111 (15), 98 (50), 97 (13), 70 (12), 69 (10), 58 (19), 55 (38), 43 (100), 41 (17).

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (254,32) Ber. C 66,11 H 8,72% Gef. C 66,17 H 8,71%

Für Nachschubarbeiten danken wir Herrn K. Job. Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der ETHZ (Leitung: D. Manser) ausgeführt. Die Aufnahme der NMR.-Spektren verdanken wir Frl. B. Brandenberg und Herrn K. Hiltbrunner (Leitung des NMR.-Service: Prof. Dr. J.F.M. Oth); die 360-MHz- $^1\text{H-NMR.}$ -Spektren wurden von Herrn A. Eugster, Institut für Molekularbiologie und Biophysik der ETHZ aufgenommen. Die Massenspektren verdanken wir Frau L. Gologowski (Leitung des MS.-Service: Prof. Dr. J. Seibl).

³¹) Die C-Atome des Oxopropyl-Substituenten an C(5) sind mit 1',2' und 3' gekennzeichnet, diejenigen des Substituenten an C(6) mit 1'',2'' und 3''.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 103. Mitt.: *B. Frei, Guy de Weck, K. Müllen, H. R. Wolf & O. Jeger*, *Helv.* 62, 553 (1979).
- [2] IUPAC Commission on Nomenclature of Organic Chemistry and IUPAC-IUB Commission on Biochemical Nomenclature, *Pure appl. Chemistry* 41, 407 (1975).
- [3] *J. Ehrenfreund, Y. Gaoni & O. Jeger*, *Helv.* 57, 2704 (1974).
- [4] *B. Frei, H. Eichenberger, B. von Wartburg, H. R. Wolf & O. Jeger*, *Helv.* 60, 2968 (1977).
- [5] *S. Krishnamurthy & H. C. Brown*, *J. org. Chemistry* 40, 1864 (1975).
- [6] *K. Murato, H. R. Wolf & O. Jeger, Helv.*, in Vorbereitung.
- [7] *D. E. McGreer, M. G. Vinje & R. S. McDaniel*, *Canad. J. Chemistry* 43, 1417 (1965).
- [8] *C. H. de Puy*, *Accounts Chem. Res.* 1, 33 (1968).
- [9] *J. Roček, A. M. Martinez & G. E. Cushman*, *J. Amer. chem. Soc.* 95, 5425 (1973).
- [10] *B. Frei, H. R. Wolf & O. Jeger*, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, im Druck.
- [11] *A. P. Alder, H. R. Wolf & O. Jeger*, *Chimia* 32, 464 (1978).
- [12] *H. Eichenberger, H. R. Wolf & O. Jeger*, *Helv.* 59, 1253 (1976).
- [13] Dissertation *A. P. Alder*, ETHZ, in Vorbereitung, s.a. [4].
- [14] *A. P. Alder & H. R. Wolf*, *Helv.* 58, 1048 (1975).
- [15] *H. Hart, Cheng-tai Peng, Eng-mu Shih*, *J. org. Chemistry* 42, 3635 (1977).
- [16] *Guy de Weck, H. R. Wolf & O. Jeger, Helv.*, in Vorbereitung.
- [17] *A. K. Dey & H. R. Wolf*, *Helv.* 61, 626 (1978).
- [18] *J. A. Saboz, T. Iizuka, H. Wehrli, K. Schaffner & O. Jeger*, *Helv.* 51, 1362 (1968).
- [19] *D. Bauer, T. Iizuka, K. Schaffner & O. Jeger*, *Helv.* 55, 852 (1972).
- [20] *H. Eichenberger, H. R. Wolf & O. Jeger*, *Helv.* 60, 743 (1977).
- [21] *V. Scherrer, H. R. Wolf & O. Jeger*, *Heterocycles*, 11, 83 (1978).
- [22] *B. Frei, H. R. Wolf & O. Jeger*, *Helv.* 62, 1668 (1979).
- [23] *I. J. Lev, K. Ishikawa, N. S. Bhacca & G. W. Griffin*, *J. org. Chemistry* 41, 2654 (1976).
- [24] *K. Ishikawa, G. W. Griffin & I. J. Lev*, *J. org. Chemistry* 41, 3747 (1976).
- [25] *E. F. Hayes & A. K. Q. Siu*, *J. Amer. chem. Soc.* 93, 2090 (1971).
- [26] *R. Huisgen*, *Angew. Chemie* 80, 329 (1968).
- [27] *G. W. Griffin*, *Angew. Chemie* 83, 604 (1971).
- [28] *G. W. Griffin, K. Ishikawa & I. J. Lev*, *J. Amer. chem. Soc.* 98, 5697 (1976).
- [29] *K. Tsutsumi, H. R. Wolf & O. Jeger, Helv.*, in Vorbereitung.
- [30] *W. Caruthers*, in 'Some Modern Methods of Organic Synthesis', Cambridge University Press 1971, S. 120.
- [31] *H. C. Brown, C. P. Garg & K. T. Liu*, *J. org. Chemistry* 36, 387 (1971).