

## 15. Photochemische Reaktionen

106. Mitteilung [1]

### Zur Photochemie tetraalkylsubstituierter $\gamma$ -Keto-olefine

von Jacob Berger, Michikazu Yoshioka<sup>1)</sup>, Markus P. Zink, Hans R. Wolf und Oskar Jeger

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

In memoriam Robert B. Woodward

(5.XI.79)

---

#### The Photochemistry of Tetraalkyl Substituted $\gamma$ -Keto-olefines

##### Summary

The photochemistry of 7,8-dihydro- $\beta$ -ionone (**1**) in solution is shown to depend on temperature, polarity and viscosity of the solvent. UV. irradiation ( $\lambda \geq 245$  nm) in pentane at  $+25^\circ$  converts **1** to the isomeric ethers **3** (16%), **5A** (48%) and **5B** (22%), whereas at  $-65^\circ$  7,8-dihydro- $\gamma$ -ionone (**26**) is obtained in 12% yield together with 13% of **3**, 12% of **5A** and 9% of **5B**. The  $^1n, \pi^*$ -excitation of **1** in acetonitrile gives similar results. In the more viscous 1,2,3-triacetoxypropane the photoisomerization **1**  $\rightarrow$  **26** takes place even at  $+60^\circ$  (10% yield, cf. 40% at  $-15^\circ$ ). In alcoholic solvents, however, no formation of **26** is detected, but the hitherto unknown [2+2]-photocycloaddition **1**  $\rightarrow$  **11** can be observed (4% at  $-7^\circ$ , 15% at  $-65^\circ$  in 2-propanol). An intermediate **e** may be involved (*Scheme 14*). In addition to the photoreactions **1**  $\rightarrow$  **3**, **5A**, **5B** and **11** the isomerization of **1** to the novel spirocyclic ketone **28** takes place in alcoholic solvents only.

Photoisomerization **1**  $\rightarrow$  **3** is presumably a photo-ene process involving a stereo-selective intramolecular H-transfer. This type of photoisomerization is restricted to cyclic  $\gamma$ -keto-olefines. The tetraalkylated acyclic  $\gamma$ -keto-olefines **14** and **15** photoisomerize exclusively by [2+2]-cycloaddition, independent of the solvent.

On  $^1n, \pi^*$ -excitation the  $\delta, \epsilon$ -unsaturated bicyclic ketone **44** undergoes *Norrish*-Type-II photofragmentation to the diene **45** or isomerizes to the  $\gamma, \delta$ -unsaturated ketone **17**. Competition between these two reactions is strongly temperature dependent: photolysis in pentane at  $-72^\circ$  yields quantitatively **45**, whereas at  $+35^\circ$  only 30% of **45** and 68% of **17** are obtained.

UV. irradiation of the novel spirocyclic ketone **28** gives as primary photo-product the isomeric aldehyde **29**, and in a secondary photoreaction the isomeric oxetanes **30A** and **30B**. Experiments with deuteriated substrates show that the isomerization of type **28**  $\rightarrow$  **29** is stereocontrolled.

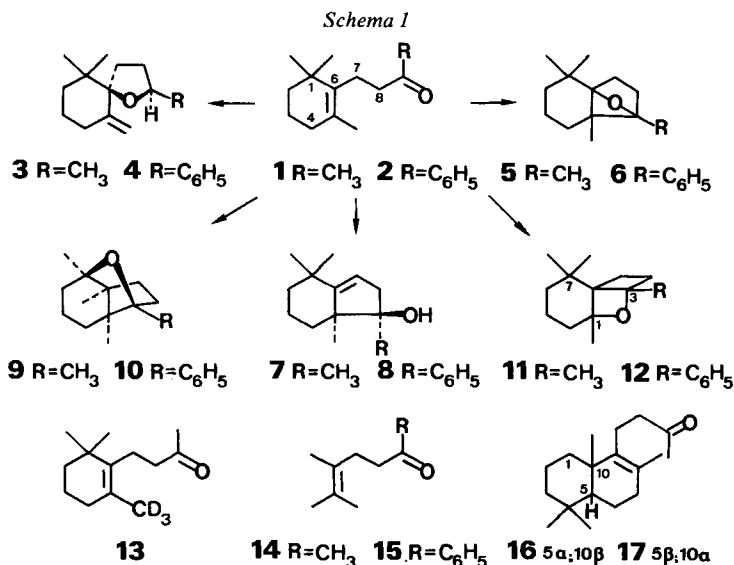
---

<sup>1)</sup> Gegenwärtige Adresse: Department of Chemistry, Saitama University, Saitama, Japan.

**1. Einleitung.** - In einer früheren Untersuchung zur Photochemie  $\gamma, \delta$ - bzw.  $\delta, \varepsilon$ -ungesättigter Ketone und Aldehyde der 7,8-Dihydrojonon-Reihe<sup>2)</sup> wurde u. a. gefunden [2], dass die tetraalkylsubstituierten  $\gamma$ -Keto-olefine **1** und **2** (s. *Schema 1*) bei der UV.-Anregung Isomerisierung zu jeweils drei Ätherverbindungen (**1**  $\rightarrow$  **3, 5, 9** bzw. **2**  $\rightarrow$  **4, 6, 10**) und zu einem Alkohol (**1**  $\rightarrow$  **7** bzw. **2**  $\rightarrow$  **8**) erfahren. Bei der Diskussion der Resultate wurde gezeigt [2], dass die Umwandlungen vom Typus **1**  $\rightarrow$  **5** und **2**  $\rightarrow$  **6** dem Modus einer *Paterno-Büchi*-Photocycloaddition entsprechen, die übrigen Isomerisierungen von **1** und **2** aber neuartige Reaktionen darstellen, die zur Abklärung ihres Mechanismus Anlass zu weiteren Versuchen gaben. Es drängte sich schliesslich auch die Frage auf, ob und unter welchen Bedingungen sich die Ketone **1** und **2** nicht doch in einer zu **1**  $\rightarrow$  **5** bzw. **2**  $\rightarrow$  **6** alternativen Photocycloaddition zu den Oxetanen **11** bzw. **12** isomerisieren können.

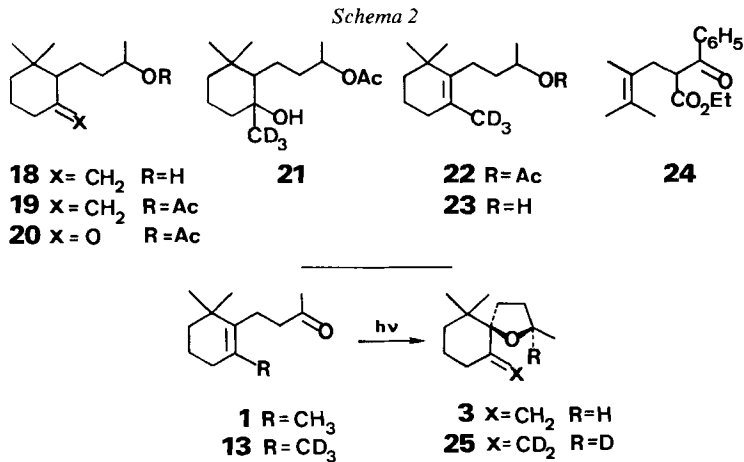
In der vorliegenden Arbeit wird nun anhand der Ergebnisse der Photolysen des trideutierten Ketons **13** der Verlauf der Umwandlung **1**  $\rightarrow$  **3** abschliessend diskutiert. Weiterhin werden Mechanismen für die Umwandlung **1**  $\rightarrow$  **7** bzw. **2**  $\rightarrow$  **8** sowie von **1**  $\rightarrow$  **9** bzw. **2**  $\rightarrow$  **10** aufgezeigt und auf die Lösungsmittel- und Temperaturabhängigkeit der Photochemie des 7,8-Dihydro- $\beta$ -jonons (**1**) verwiesen. Schliesslich wird die Frage der Substratspezifität der bei **1** und **2** aufgefundenen Photochemie anhand der Ergebnisse der offenkettigen tetraalkylsubstituierten  $\gamma$ -Keto-olefine **14**<sup>3)</sup> und **15** sowie der bicyclischen Modellverbindungen **16** [5] und **17** (s. *Schema 1*) überprüft.

Im Unterschied zu den Ketonen **1** [2], **2** [2], **14** [4]<sup>3)</sup>, **16** [5] und **17** [5] [6] musste für **13** und **15** die Herstellung noch erarbeitet werden.



2) Wird eine Substanz als Jonon-Derivat bezeichnet, so ist als Gerüstnummerierung diejenige der Carotinoid-Nomenklatur [3] angegeben.

3) Herrn Dr. P. Schudel, Givaudan Forschungsgesellschaft AG, Dübendorf, danken wir bestens für die Überlassung grösserer Mengen an **14** [4].



Durch Acetylierung von 7,8-Dihydro- $\gamma$ -jonol (**18**) [7] und nachfolgende Ozonolyse (**18**  $\rightarrow$  **19**  $\rightarrow$  **20**) wurde in 89proz. Ausbeute das Sechsringketon **20** erhalten, das mit Methylmagnesiumjodid-d<sub>3</sub> die diastereomeren Alkohole **21** (70%) lieferte; durch Dehydratisierung (POCl<sub>3</sub>/Pyridin) von **21** fiel in 95proz. Ausbeute das 7,8-Dihydro- $\beta$ -jonol-d<sub>3</sub>-Derivat **22** an, aus dem mittels LiAlH<sub>4</sub>-Reduktion (**22**  $\rightarrow$  **23**) und nachfolgender CrO<sub>3</sub>-Oxydation 7,8-Dihydro- $\beta$ -jonon-d<sub>3</sub> (**13**) in 82proz. Ausbeute erhalten wurde (s. *Schema 2*).

Die Herstellung des offenkettigen Ketons **15** erfolgte in 72proz. Ausbeute durch baseninduzierte Spaltung des  $\beta$ -Ketoesters **24**, dem Kondensationsprodukt von 1-Bromo-2,3-dimethyl-2-buten und Benzoylessigsäure-äthylester.

**2. Bestrahlungsergebnisse**<sup>4)</sup>. - 2.1. *Photolysen zur Abklärung des Reaktionsverlaufes der Isomerisierung von Typus 1  $\rightarrow$  3*. Bei der Bestrahlung einer ca. 0,8proz. Lösung des trideuterierten Ketons **13** in 2-Propanol oder Pentan (Raumtemperatur; Reaktantumsatz ca. 100%) fiel der **3** entsprechende trideuterierte Äther **25** (d<sub>3</sub> = 97%, d<sub>2</sub> = 1%, d<sub>1</sub> = 2%) an (s. *Schema 2*). Die Bestrahlung eines (1:1)-Gemisches der Ketone **1** und **13** in Pentan (ca. 0,7proz. Lösung; Raumtemperatur) lieferte als Produkt vom Typus **3** lediglich ein Gemisch des nichtdeuterierten Äthers **3** und der trideuterierten Verbindung **25** (s. *exper. Teil*).

2.2. *Photolysen zur Abklärung der Temperatur- und Lösungsmittelabhängigkeit der Photochemie von 1*. Die Ergebnisse der Photolysen von **1** sind in der *Tabelle 1* zusammengefasst, und die Produkte **3**, **5**, **7**, **9**, **11** und **26-33** in den *Schemata 1* und *3* aufgeführt.

2.3. *Photolysen des pentadeuterierten Ketons 36* (s. *Schema 4*). Zur Herstellung von **37** und **38** wurde **36** [2] bei -65° in 2-Propanol in Gegenwart von festem Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bestrahlt. Aus dem Photolyserohprodukt wurde **37** (15%) mittels Säulenchromatographie und **38** gas-chromatographisch (s. *exper. Teil*) isoliert.

<sup>4)</sup> Es wurde durchwegs hinter Quarz mit Licht von  $\lambda \geq 245$  nm (Hg-Mitteldruckbrenner) bestrahlt, da sich in früheren Versuchen [2] Photolysen mit Pyrexglas-gemittelttem Licht ( $\lambda \geq 280$  nm) bei gleicher Produktenverteilung als weniger ergiebig erwiesen.

2.4. *Nachbestrahlung von 28 bzw. 38* (s. *Schemata 3 und 4*). Die Photolyse einer ca. 25proz. Lösung von **28** in 2-Propanol wurde in Gegenwart von festem Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bei -65° (Umsatz 23%) durchgeführt; Produktenverteilung<sup>5)</sup>: 40% **29**, 14% **30(A+B)**, 34% **31** und ca. 2% **34B**. In analoger Weise wurde eine ca. 14proz. Lösung von **38** in 2-Propanol bestrahlt (Umsatz 95%); Produktenverteilung<sup>5)</sup>: 12% **39** und 62% **40(A+B)**.

2.5. *Photolysen des Phenylketons 2*. Das Rohprodukt der Raumtemperatur-Photolyse einer ca. 0,7proz. Lösung von **2** [2] in Pentan (Umsatz 85%) zeigte die Produktenverteilung<sup>5)</sup> 10% **4**, 19% **6A** und 42% **6B**(s. *Schemata 1 und 3*). Wurde **2** in ca. 0,7proz. Lösung in Pentan bei -65° (Umsatz 92%) bestrahlt, so wurden 5% **4**, 40% **6A** und 29% **6B** erhalten<sup>5)</sup>. Bei der Bestrahlung einer ca. 0,5proz.

Tabelle 1. *Ergebnisse der Photolysen von 1*

Lsgm. <sup>a)</sup>	T [°C]	U <sup>b)</sup> [%]	Produktenverteilung <sup>c)</sup>														
			KW <sup>d)</sup>	3	5A	5B	7	9	11	26	27	28	29	30 (A+B)	31	32	33
A	+25	100	-	16	48	22	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A	-65	85	10	13	12	9	-	-	-	12	-	-	-	-	-	-	-
B	+60	92	47	1	27	1	5	6	-	10	-	-	-	-	-	-	-
B	-15	84	37	5	12	7	-	-	-	32	7	-	-	-	-	-	-
C	+20	90	-	14	59	21	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6
C	-65	86	30	17	10	15	1	-	-	1	4	-	-	-	-	-	15
D	-13	89	7	23	46	19	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
E	+25	95	11	2	46	-	25	4	-	-	-	-	-	12	-	-	-
E	-18	85	11	3	20	-	24	2	8	-	-	-	-	21	-	-	-
F	0	76	17	4	28	-	20	6	9	-	-	3	7	5	-	-	-
G	+30	96	-	9	72	19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
G	+15	100	-	14	56	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
G	-25	89	e)	14	41	17	-	-	-	14	11	-	-	-	-	-	-
H	+18	58	e)	17	46	-	15	3	4	-	-	9	2	-	-	-	1
H	-65	93	e)	4	3	-	10	3	5	-	-	19	9	5	-	4	-
I <sup>f)</sup>	+25	75	-	16	66	18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
I <sup>f)</sup>	-7	82	e)	16	43	18	1	-	4	-	-	3	3	12	-	-	-
I <sup>f)</sup>	-65	92	e)	7	7	8	9	-	15	-	-	18	21	6	2	-	-

<sup>a)</sup> A = Pentan; B = 1,2,3-Triacetoxipropan (Triacetin); C = Diäthyläther; D = Diäthylenglycol-dimethyläther (Diglyme); E = Äthylenglycol; F = Glycerin; G = Acetonitril; H = Äthanol; I = 2-Propanol.

<sup>b)</sup> U = Reaktantumsatz.

<sup>c)</sup> Die Produktenverteilung wurde aus den Daten der GC.-Analyse der Photolyse-Rohprodukte in Verbindung mit denjenigen der GC.-Analyse und der Auswaage der Säulenchromatographie-Fractionen der Rohprodukte abgeschätzt. Bei den Bestrahlungen in den Lösungsmitteln G-I wurde die Bildung leichtflüchtiger Kohlenwasserstoffe nicht erfasst (s. Fussnote e)), so dass die Produktenverteilung der Photolysen in A-F nicht mit derjenigen in G-I verglichen werden kann; die Ausbeuten sind jeweils auf die Menge an umgesetztem Reaktant bezogen.

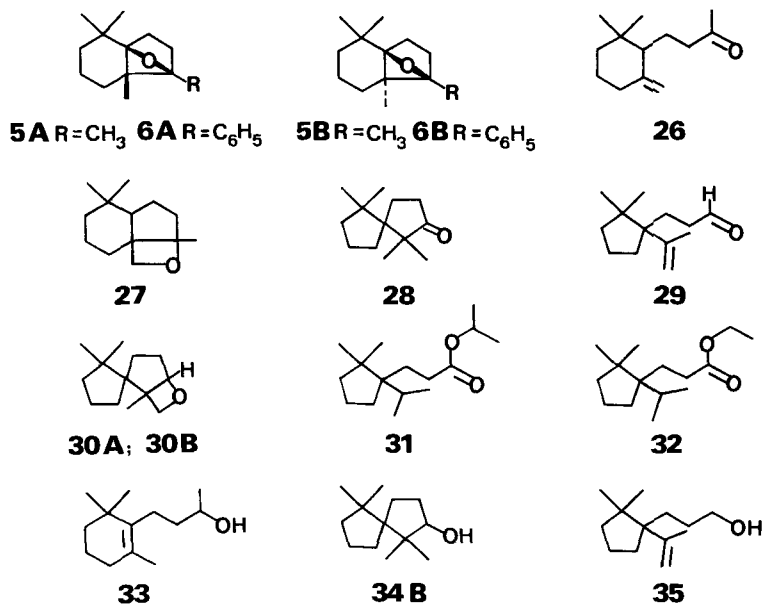
<sup>d)</sup> KW = Kohlenwasserstoffe unbestimmter Struktur.

<sup>e)</sup> Aufgrund der physikalischen und chemischen Eigenschaften des Lösungsmittels konnte die Bildung niedermolekularer Fragmentierungsprodukte nicht nachgewiesen werden.

<sup>f)</sup> Unter Zusatz von festem Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

<sup>5)</sup> Abzüglich nicht umgesetzter Ausgangsverbindung.

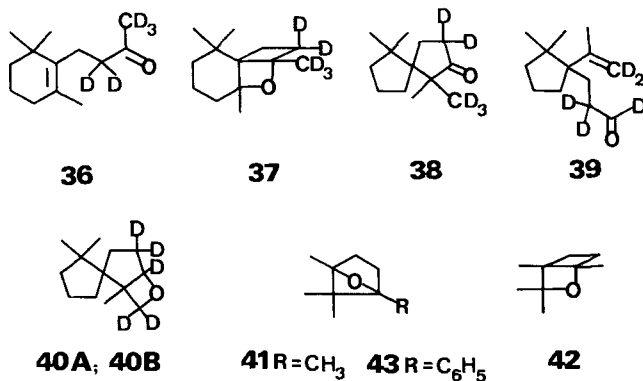
Schema 3



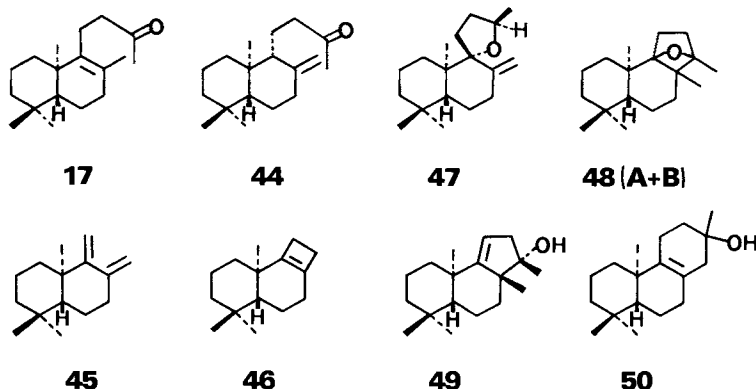
Lösung von **2** in 2-Propanol (Raumtemperatur; Zusatz von festem Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; Umsatz 94%) fielen ebenfalls die Äther **4** (13%), **6A** (13%) und **6B** (10%) an; die Photolyse von **2** in 2-Propanol bei -65° (Umsatz der ca. 0,4proz. Lösung: 85%) ergab **4** (9%), **6A** (28%) und **6B** (21%).

2.6. *Photolysen der offenkettigen Ketone 14 und 15.* Eine ca. 2proz. Lösung von **14**<sup>3</sup> in Pentan wurde bei Raumtemperatur (Umsatz: 98%) bestrahlt. Als Photoprodukte fielen (<sup>1</sup>H-NMR.-Analyse) die isomeren Äther **41** (30%) und **42** (20%) an (s. *Schemata 1* und *4*), welche sich säulenchromatographisch nicht trennen liessen; bei der Gas-Chromatographie isomerisierte sich **41** quantitativ zum Alkohol **60** (s. *Schema 8*), hingegen blieb **42** unverändert. Die Bestrahlung des Phenylketons

Schema 4



Schema 5



15 in Pentan erfolgte bei Raumtemperatur wie auch bei  $-65^\circ$  (Umsatz jeweils 100%) unter quantitativer Isomerisierung zum Äther 43 (s. Schema 4).

2.7. *Photolysen des  $\delta, \epsilon$ -ungesättigten Ketons 44* (s. Schema 5). Die Ergebnisse der Photolysen von ca. 0,1proz. Lösungen von 44 in Pentan bzw. in Octan bei verschiedenen Temperaturen sind in der Tabelle 2 zusammengefasst und die Produkte 17, 45, 47 und 48 im Schema 5 aufgeführt. In Ergänzung zu dieser Versuchsreihe wurden in einem präparativen Ansatz 450 ml einer ca. 0,8proz. Pentanlösung von 44 bei  $12^\circ$  bis zu völligem Umsatz bestrahlt. Produktverteilung<sup>5)</sup> (GC.-Analyse mit Heptadecan als internem Standard): 5% 17<sup>6)</sup>, 23% 46<sup>7)</sup>, 15% 47, 32% Äthergemisch 48 (A+B), 12% eines isomeren Äthers X unbekannter Struktur und 11% 49. Hingegen wurden bei der säulenchromatographischen Auftrennung des Reaktionsgutes 19% 46, 11% 47, 15% eines (2:1)-Gemisches ( $^1\text{H-NMR}$ -Analyse) von 48A und 48B, 7% 49 sowie 3% 50 erhalten<sup>5)</sup>.

Tabelle 2. Temperaturabhängigkeit der Photochemie von 44 in Pentan bzw. Octan

Lsgm. <sup>a)</sup>	T [ $^\circ\text{C}$ ]	Umsatz [%]	Produktverteilung <sup>b)</sup>				
			45	17	47	48(A+B)	X <sup>c)</sup>
A	-72	100	100	-	-	-	-
A	-35	95	88	6	5	-	-
B	-35	100	100	-	-	-	-
A	0	64	76	23	-	-	-
B	0	90	50	29	5	4	5
A	+35	81	31	31	5	17	11
B	+35	90	25	28	9	19	11
B	+60	93	16	17	6	32	19

a) A = Pentan; B = Octan.

b) GC.-Analyse unter Verwendung von Heptadecan als internem Standard.

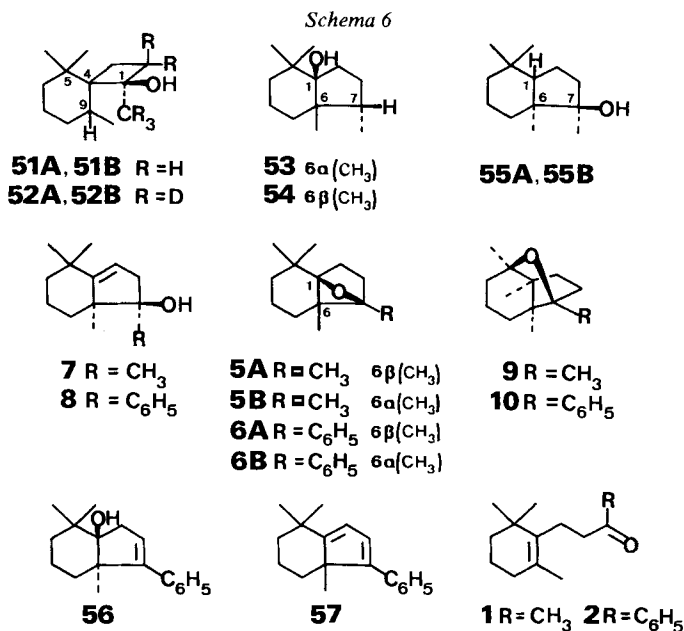
c) X = Photoisomer  $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}$  unbekannter Struktur.

6) Das Keton 17 ist hier ein Thermolyseprodukt des Äthers 48A; das Rohprodukt der Photolyse wies laut IR.-Analyse keine Carbonylverbindungen auf.

7) Bei der Gas-Chromatographie isomerisierte sich 46 quantitativ zum Dien 45.

**3. Struktur der Produkte.** - 3.1. *Tricyclische Äther 11 und 37* (s. *Schemata 1* und 4). Aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **11** und denjenigen des pentadeuterierten Analogons **37** folgt, dass zwei der vier Methylgruppen vicinal zu einer Ätherbrücke vorliegen. Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum<sup>8)</sup> erscheinen die quaternären C-Atome dieser Ätherbrücke als *s* bei 69 und 71 ppm. Weitere Strukturbelege erbrachte die reduktive Ätherspaltung von **11** bzw. **37** mit Lithium in Äthylendiamin, bei der die tertiären Alkohole **51A/51B** bzw. **52A/52B** anfielen (s. *Schema 6*). Diese Produkte zeigen in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ein *d* für die sekundäre Methylgruppe am C(9) und stellen bzgl. des C(9)-Zentrums Epimerenpaare dar (s. a.  $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungsexperimente im exper. Teil).

3.2. *Die tricyclischen Äther 5A/5B und 6A/6B* (s. *Schemata 1* und 3). Bei früheren Untersuchungen [2] wurde gefunden, dass sich die Ketone **1** und **2** in Pentanlösung bei Raumtemperatur u. a. zu einer Verbindung vom Typus **5/6** isomerisieren (**1** → **5** bzw. **2** → **6**). Bei der Nacharbeitung dieser Versuche gelang nun der Nachweis, dass bei dieser Umwandlung jeweils die Epimerenpaare **5A/5B** bzw. **6A/6B** anfallen, die sich in der Konfiguration des C(6)-Zentrums unterscheiden (s. *Schema 6*). Im Unterschied zu **5A/6A** sind **5B/6B** äusserst säurelabil<sup>9)</sup> und wandeln sich in Gegenwart von Säure spontan in die isomeren Alkohole **7** [8] bzw. **8** sowie in die isomeren tricyclischen Äther **9** bzw. **10** um, deren Struktur schon früher eindeutig festgelegt wurde [2]. Bei diesen Isomerisierungen nimmt das



<sup>8)</sup> Die Linienfrequenzen sind den  $^1\text{H}$ -Breitband-entkoppelten Spektren entnommen; die Multiplizität der Signale folgt aus den  $^1\text{H}$ -'off-resonance'-entkoppelten Spektren.

<sup>9)</sup> Der Nachweis und die Isolierung von **5B** und **6B** setzen voraus, dass das Glas der Reaktionsgefässe mit gesättigter wässriger Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung vorbehandelt (stehenlassen über Nacht) und dann bei Raumtemperatur getrocknet wurde. Diese Vorsichtsmaßnahme wurde zuvor [2] nicht beachtet.

C(6)-Atom nicht unmittelbar an der Reaktion teil, so dass dessen Konfiguration offensichtlich erhalten bleibt. Aus der bekannten Konfiguration der Produkte 7-10 [2] kann somit die im *Schema 6* für **5B/6B** angegebene Konfiguration abgeleitet werden<sup>10</sup>). Einen weiteren Hinweis ergibt das für die Epimeren **5A** und **5B** beobachtete unterschiedliche thermische Verhalten. Das Oxetan **5A** lagerte sich bei 190° (einstündiges Erhitzen im Pyrexrohr<sup>9</sup>)) quantitativ unter Ätherspaltung zum isomeren Keton **1** um, während das Epimer **5B** unter diesen Bedingungen stabil war. Im Unterschied zur Situation in **5B** sind bei **5A** die sterischen Voraussetzungen für den thermisch induzierten, electrocyclicen 4-Elektronenprozess der Oxetan-Umwandlung zum isomeren  $\gamma$ -Keto-olefin gegeben. Zur Diskussion der Konstitutionsbestimmung der Oxetane mit der Teilstruktur eines 6-Oxabicyclo[2.1.1]hexans sei schliesslich erwähnt, dass **6B** durch Behandlung mit einer konz. HCl-Lösung in CCl<sub>4</sub>, neben **8** (32%), **10** (8%) und **2** (4%), den Alkohol **56** (25%) und dessen Dehydratisierungsprodukt **57** (19%) lieferte. Wurde das säureempfindliche Oxetan **6B** eine Stunde auf 190° im Pyrexrohr<sup>9</sup>) erhitzt, so trat bei 50proz. Umsatz Umwandlung zu den Alkoholen **8** (50%) und **56** (26%)<sup>5</sup>) auf (s. *Schema 6*); bei 24stündigem Erhitzen (190°) konnte neben Harz nur das Dien **57** (45%) erhalten werden (Umsatz 100%).

Zur weiteren Stützung der Struktur von **5B** wurde dasselbe einer reduktiven Ätherspaltung mit Li in Äthylendiamin unterworfen, wobei die tertiären Alkohole **53**, **55A** und **55B** [2] anfielen (s. *Schema 6*). Im Unterschied zu **55** weist **53** eine sekundäre Methylgruppe auf. Die in *Schema 6* für **53** angegebene Konfiguration wurde aus <sup>1</sup>H-NMR.-Verschiebungsexperimenten (s. exper. Teil) abgeleitet, deren Resultate auf eine *cis*-Anordnung von HO-C(1) und H-C(7) hindeuten<sup>11</sup>). Die Alkohole **55A** und **55B** [2] stellen Epimere bzgl. des C(1)-Zentrums dar. Die *cis*-Anordnung der Methylgruppen am C(6) und C(7) ergibt sich u. a. aus dem Befund, dass **55B** bei der Hydrierung des Alkohols **7** anfällt [2].

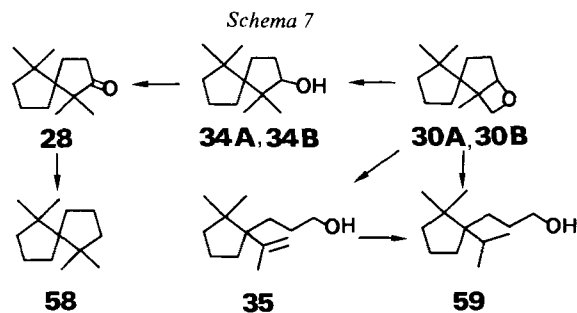
3.3. *Spiroketon 28* (s. *Schemata 3* und 7). Im IR.-Spektrum zeigt **28** bei 1738 cm<sup>-1</sup> eine für Fünfringketone typische Carbonyl-Schwingungsbande und, dem Strukturvorschlag **28** entsprechend, im <sup>13</sup>C-NMR.-Spektrum<sup>8</sup>) für die Methylgruppen vier *qa*, fünf *t* aliphatischer Methylengruppen, drei *s* aliphatischer quaternärer C-Atome sowie das *s* einer Ketogruppe. Einen zusätzlichen Strukturbeleg brachte die *Wolff-Kishner*-Reduktion von **28** zum Kohlenwasserstoff **58** (88%), der im <sup>1</sup>H-Breitband-entkoppelten <sup>13</sup>C-NMR.-Spektrum nur 7 Linien aufweist, denen zwei *qa* (4 CH<sub>3</sub>), drei *t* (6 aliphatische CH<sub>2</sub>) und zwei *s* (3 aliphatische quaternäre C-Atome) entsprechen<sup>8</sup>).

3.4. *Aldehyde 29 und 39 sowie tricyclische Äther 30A/30B und 40A/40B* (s. *Schemata 3, 4* und 7). Der Aldehyd **29**, dessen Struktur sich zwanglos aus den spektralanalytischen Daten (s. exper. Teil) ergibt, isomerisierte sich photochemisch unter

<sup>10</sup>) Bei den früheren Untersuchungen [2] wurde für Oxetane vom Typus **5** aus den <sup>1</sup>H-NMR.-Daten auf die für **5B** im *Schema 6* angegebene Konfiguration geschlossen, die aber chemisch nicht belegt werden konnte. Der nun zwischen **5A** und **5B** bzw. **6A** und **6B** mögliche Vergleich des chemischen Verhaltens sowie der spektralanalytischen Daten legt die im *Schema 6* angegebene Zuordnung und damit die bzgl. [2] vorgenommene Korrektur fest.

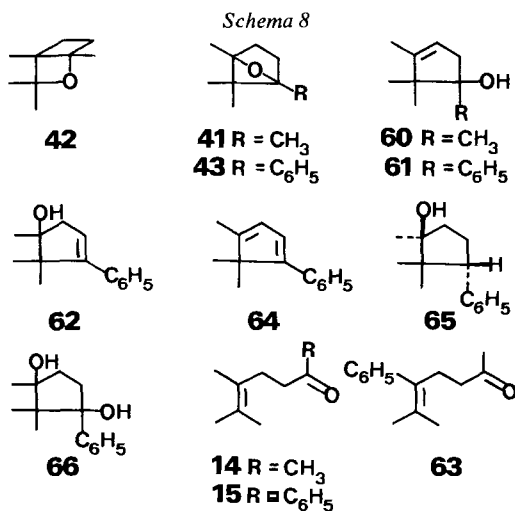
<sup>11</sup>) Unter den gleichen Reaktionsbedingungen ergab **5A** die Verbindung **54** und nicht den epimeren Alkohol **53**, wie früher angegeben [2].





intramolekularer [2+2]-Cycloaddition des Carbonylsystems an die Methylidengruppe zum Gemisch der stereoisomeren tricyclischen Äther **30A** und **30B**, deren Struktur wie folgt bestimmt wurde: das bei der Photolyse angefallene (1:1)-Gemisch **30A/30B** wurde mit Li in Äthylendiamin zu den C(2)-epimeren Spiroalkoholen **34A** (11%) und **34B**<sup>12)</sup> (11%) sowie den Alkoholen **35** (20%) und **59** (20%) umgesetzt. Mittels CrO<sub>3</sub>-Oxydation wurden **34A** und **34B** in das Fünfringketon **28** (69%) übergeführt. Unter den gleichen Bedingungen ergab der Alkohol **35** den Aldehyd **29** (20%). In Ergänzung hierzu wurden schliesslich die Alkohole **35** und **59** durch die Hydrierung von **35** verknüpft. Aus dem Vergleich der spektralanalytischen Daten von **29**, **30A** und **30B** mit denjenigen der pentadeuterierten Analoga **39**, **40A** und **40B** (s. Schema 4) ergaben sich, in Verbindung mit den zuvor erwähnten chemischen Reaktionen, in eindeutiger Weise die getroffenen Strukturzuordnungen.

3.5. Oxabicyclo[2.1.1]hexane **41–43** (Schema 8). Das 5-Oxabicyclo[2.1.1]hexan **41** fiel im (3:2)-Gemisch mit dem isomeren 2-Oxa-bicyclo[2.2.0]hexan **42** an.



<sup>12)</sup> **34B** wurde auch als Photoreduktionsprodukt bei der Bestrahlung des Spiroketons **28** in 2-Propanol erhalten (s. Kap. 2.4); des weiteren fiel **34B** bei der stereoselektiven NaBH<sub>4</sub>-Reduktion von **28** an (s. exper. Teil).

Beim Erhitzen des Gemisches auf 160° im zuvor mit wässriger Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung behandelten Pyrexrohr erfuhr **41** Ringöffnung und Umwandlung zum Alkohol **60**, wogegen **42** keine Reaktion einging. Eine weitere Differenzierung von **41** und **42** ist aus der Analyse der <sup>1</sup>H-NMR.-Daten des (3:2)-Gemisches möglich. Bei **41** erscheinen die Methylgruppensignale bei 0,68 und 1,14 ppm (1*s* und 3*s* überlagert), wogegen **42** für die Methylgruppen vier *s* bei relativ tiefem Feld (1,02, 1,19, 1,28 und 1,34 ppm) zeigt.

Des weiteren wurde das (3:2)-Gemisch **41/42** mit Säure (CF<sub>3</sub>COOH bzw. konz. HCl-Lösung) behandelt, wobei ein (3:2)-Gemisch von **60** und dem Keton **14** anfiel (bzgl. der Struktur von **60**, s. spektralanalytische Daten im exper. Teil). Im Vergleich zum Äther **41** zeigt das phenylsubstituierte Oxetan **43** unterschiedliches Reaktionsverhalten. Die Thermolyse von **43** bei 190° (Pyrexrohr; 30 Min.) ergab anstelle des **60** entsprechenden Alkohols **61** nahezu quantitativ den Alkohol **62**. Eine vollständige Umwandlung von **43** zu **62** wurde zudem im <sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum beobachtet, wenn der Lösung von **43** in CCl<sub>4</sub> CF<sub>3</sub>COOH zugefügt wurde. Bei Zusatz von konz. HCl-Lösung zur der CCl<sub>4</sub>-Lösung von **43** traten jedoch, neben dem Alkohol **62** (68%), in geringer Menge das Phenylketon **15** (2%), der **60** entsprechende Alkohol **61** (5%) und das Methylketon **63** (4%) auf. Die isomeren Alkohole **61** und **62** können in einfacher Weise anhand der <sup>1</sup>H-NMR.-Daten voneinander unterschieden werden. So zeigt z.B. **61** bei 1,68 ppm ein schmales *m*, das der olefinischen Methylgruppe entspricht. Beim Alkohol **62** hingegen erscheint die am stärksten entschirmte Methylgruppe, das Signal von H<sub>3</sub>C-C(1), als *s* bei 1,22 ppm (bzgl. der übrigen spektralanalytischen Daten s. exper. Teil).

Auch im Falle des zum bicyclischen Äther **43** isomeren Methylketons **63** ergibt sich die Strukturableitung zwingend aus den Daten der Spektralanalyse (s. exper. Teil). So tritt im <sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum, mit dem Strukturvorschlag **63** übereinstimmend, die zum Phenylsubstituenten *cis*-ständige Methylgruppe bei deutlich tieferem Feld auf (*s* bei 1,81 ppm) als der geminale, zum Phenylrest *trans*-ständige Methylsubstituent (*s* bei 1,51 ppm).

Die Strukturbestimmung von **43** abschliessend wurde dasselbe durch LiAlH<sub>4</sub>-Reduktion in siedendem Benzol in die Alkohole **62** (23%)<sup>13</sup>, **65** (23%) und **66** (6%)<sup>13</sup> übergeführt. Die Konstitution von **65** und **66** ergibt sich wiederum eindeutig aus den spektralanalytischen Daten (s. exper. Teil). Die für **65** angegebene Konfiguration (s. *Schema 8*) wurde aus der Beobachtung abgeleitet, dass das zur Phenylgruppe geminale, im <sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum als *m* bei 3,22-3,50 ppm erscheinende H-Atom bei der Komplexierung der dazu offenbar *cis*-ständigen Hydroxylgruppe mit Eu(dpm)<sub>3</sub> stark entschirmt wird und die Form eines *d* × *d* bei 4,95 ppm annimmt. Es sei noch darauf hingewiesen, dass **65** als einziges Produkt bei der Hydrierung (10proz. Pd/C) von **62** anfällt.

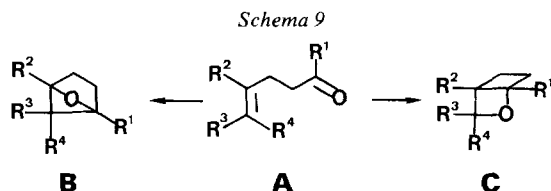
3.6. *Produkte 44-50* (s. *Schema 5*). Die Konstitution der Verbindungen **44-47**, **49** und **50** ergibt sich aus der Übereinstimmung der Spektraldaten mit denjenigen

<sup>13</sup>) Bei der Aufarbeitung wurde mit gesättigter wässriger NH<sub>4</sub>Cl-Lösung versetzt. Parallel zu diesem Versuch wurde gezeigt, dass **43** bei der Behandlung mit gesättigter wässriger NH<sub>4</sub>Cl-Lösung Isomerisierung zu **62** (32%) und Hydrolyse zu **66** (22%) erfährt.

der bekannten Enantiomeren [5]. Die Produkte **48A** und **48B** stellen Stereoisomere dar, die im MS. ein identisches Fragmentmuster aufweisen. Bei der Zugabe von Spuren  $\text{CF}_3\text{COOH}$  zur Lösung eines (3:2)-Gemisches der beiden, vermutlich epimeren Verbindungen in  $\text{CCl}_4$  wurde im NMR.-Spektrum Isomerisierung zum Keton **17** festgestellt. Im Unterschied zu **48B**, das sich gas-chromatographisch bei hoher Temperatur ( $220^\circ$ ) isolieren lässt, ist **48A** thermolabil und lagert sich zum isomeren Keton **17** um (z. B. beim Erwärmen im Pyrexrohr auf  $220^\circ$ ). Aufgrund dieses Befundes darf angenommen werden, dass die zwei Methylgruppen am Fünfring von **48A** *cis*-Konfiguration aufweisen (s. *Schema 5* und die Diskussion zur Struktur der zu **48A** analogen Verbindung **5A** im Kap. 3.2).

**4. Diskussion.** - Die Fragestellung und die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit ergab sich, wie schon in der Einleitung erwähnt, aus der Diskussion früherer Photolysenergebnisse des 7,8-Dihydro- $\beta$ -jonons (**1**) und des entsprechenden Phenylketons **2** [2]. So sollte neben der weiteren Abklärung des Verlaufes offenbar neuartiger Photoreaktionen vor allem die Substratspezifität dieser Prozesse überprüft werden.

Es ist aus der Literatur bekannt, dass sich offenkettige  $\gamma$ -Keto-olefine vom Typus **A** (s. *Schema 9*) unter intramolekularer *Paterno-Büchi*-Photocycloaddition zu 5-Oxabicyclo[2.1.1]hexanen vom Typus **B** und/oder zu 2-Oxabicyclo[2.2.0]hexanen vom Typus **C** isomerisieren können (vgl. **67-71**, **73-75**, **78**; *Schema 9*). Weiterhin ist beschrieben, dass Verbindungen vom Typus **A**, statt Oxetane auszubilden, nur (*E/Z*)-Isomerisierung erfahren können (vgl. **72**, **76-77**; *Schema 9*). Anhand der Photolyse der **1** und **2** entsprechenden offenkettigen Ketone **14** und



A	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	B	C	
<b>14</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	+	+	
<b>15</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	+	-	
<b>67</b>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	+	+	[9]
<b>68</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>2</sub> OH	-	+	[10]
<b>69</b>	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>2</sub> OH	-	+	[10]
<b>70</b>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>2</sub> OH	H	-	+	[10]
<b>71</b>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	+	+	[9]
<b>72</b>	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	-	-	[11]
<b>73</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	+	+	[9]
<b>74</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	+	-	[12]
<b>75</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	+	-	[12]
<b>76</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	-	-	[13]
<b>77</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-	-	[13]
<b>78</b>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	+	+	[9]

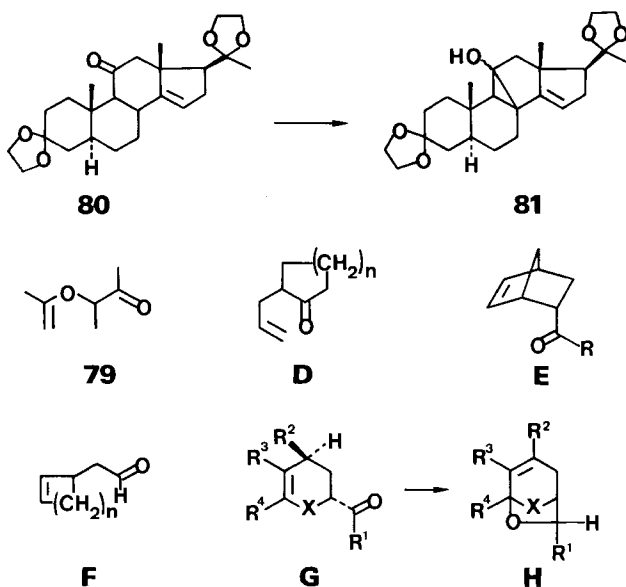
**15** haben wir nun gezeigt, dass sich tetraalkylsubstituierte  $\gamma$ -Keto-olefine vom Typus **A** bzgl. ihrer Photochemie in die Reihe der trialkylsubstituierten (**67**, **68**), dialkylsubstituierten (**69-75**) und monoalkylsubstituierten (**78**)  $\gamma$ -Keto-olefine einordnen und dass sie *im Unterschied zu 1 und 2 keine Photoisomerisierung zu Spiroverbindungen wie 3 und 4 eingehen*.

Bemerkenswert ist der Befund, dass das Methylketon **14** bei der Photolyse etwa zu gleichen Teilen cyclische Äther vom Typus **B** und **C** ergibt, während die Phenylverbindung **15** in nahezu quantitativer Ausbeute nur zu einem bicyclischen Äther vom Typus **B** reagiert. Dieser Unterschied in der Photochemie findet eine Parallele im Vergleich des photochemischen Verhaltens der Methylketone **67**, **73** und **78** zu demjenigen der Phenylketone **74** und **75** (s. *Schema 9*). Die Tatsache, dass die Phenylketone **15**, **74** und **75** bei der Photolyse ausschliesslich 5-Oxabicyclo[2.1.1]hexane ausbilden, gibt zur Annahme Anlass, dass bei diesen Verbindungen die Reaktivität der angeregten Carbonylgruppe derjenigen von Alkoxyradikalen entspricht. Bekanntlich reagieren Alkoxyradikale mit einer **15**, **74** und **75** analogen sterischen Anordnung der olefinischen Doppelbindung unter Bildung von Tetrahydrofuranen [14].

Die im *Schema 9* aufgeführte Versuchsreihe wurde vor kurzem durch die Photolyse des Vinyloxyketons **79** (s. *Schema 10*) ergänzt. Neben der Photoisomerisierung zu einem Oxetan vom Typus **C** lagerte sich **79** in einer substratspezifischen *Photo-Claisen-Reaktion* um [15].

Die Diskussion der Photochemie der offenkettigen  $\gamma$ -Keto-olefine abschliessend sei im Hinblick auf die Frage nach der Substratspezifität der Photochemie des 7,8-Dihydro- $\beta$ -jonons (**1**) die Tatsache hervorgehoben, dass die Methylketone **67-71**, **73**, **78** und **79** im Gegensatz zu **1** bei der Photolyse bei Raumtemperatur

Schema 10



durchwegs Isomerisierung zu Oxetanen vom Typus **C** erfahren. Die Relevanz dieses Befundes ergibt sich aus dem Vergleich der Photochemie von **1** wie auch derjenigen der Modellverbindungen **A** mit dem bekannten photochemischen Verhalten weiterer, strukturell verschiedener  $\gamma$ -Keto-olefine.

Die bisher untersuchten Modellverbindungen können in drei Klassen zusammengefasst werden (s. *Schema 10*): a) Verbindungen, deren Doppelbindung und Carbonylgruppe wie bei **80** jeweils in einem Carbocyclus fixiert sind, b) Substrate vom Typus **D**, deren Doppelbindung endständig in einer Propenylseitenkette eines Carbocyclus liegt, wobei die Carbonylgruppe im Cyclus selber vorliegt und c) Verbindungen vom Typus **E-G**, bei welchen die Doppelbindung in einem Carbocyclus liegt, die Carbonylgruppe dagegen in der Seitenkette.

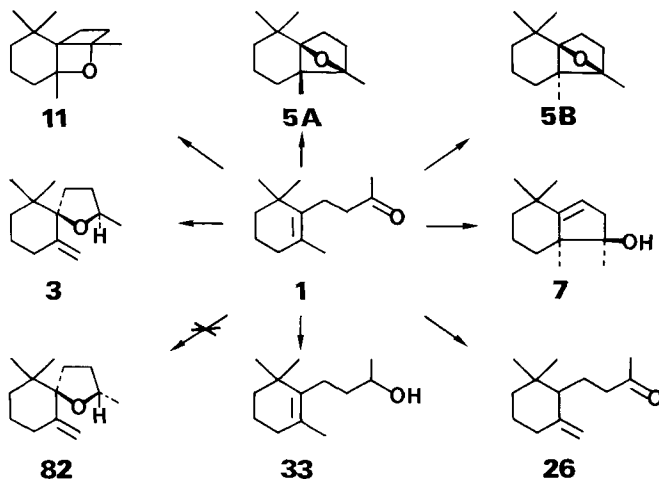
Die Verbindungen der Klasse a) unterscheiden sich von den übrigen dadurch, dass eine intramolekulare *Paterno-Büchi*-Photocycloaddition aus sterischen Gründen nicht möglich ist. Wie in unserem Laboratorium gefunden wurde [16], reagierte beim Steroidketon **80** der Carbonylchromophor unter Abstraktion des allylischen H-Atoms am C(8), Ringschluss zwischen C(8) und C(11) und Ausbildung des zu **80** isomeren Cyclopropylalkohols **81** (s. *Schema 10*). Erstaunlicherweise tritt dieser Typus der Photoisomerisierung bei den Verbindungen der Klasse b), den Ketonen **D** ( $n=1$  bzw. 2), offenbar nicht auf; hier wird als dominierender Prozess die intramolekulare [2+2]-Photocycloaddition zu Verbindungen vom Typus **B** und **C** beobachtet [17].

Am ausführlichsten untersucht ist die Photochemie der Verbindungsklasse c). So wurde gezeigt, dass Acyl- und Aroylbornene der Struktur **E** ( $R=H$ , Alkyl, Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl) lediglich zu 5-Oxabicyclo[2.1.1]hexanen (Formel **B**) reagieren [18-20]. Auch die Modellverbindungen **F** ( $n=1, 2, 3$ ) bilden bei der  $^1n, \pi^*$ -Carbonylanregung ausschliesslich Verbindungen vom Typus **B** [21] [22]. Dieser Befund ist bemerkenswert, da auch die mit **F** strukturverwandten, hier untersuchten Verbindungen **1** und **2** bei der [2+2]-Photocycloaddition bevorzugt zu Verbindungen vom Typus **B** reagieren. Im Unterschied zu den Aldehyden **F** tritt aber bei **1** und **2** parallel zur *Paterno-Büchi*-Photocycloaddition noch die Photoisomerisierung zu den spirocyclischen Äthern **3** bzw. **4** auf. Eine zur Umwandlung **1**  $\rightarrow$  **3** analoge Photoisomerisierung zeigt nur die Photochemie der Modellverbindungen **G** ( $R^1=R^3=R^4=CH_3$ ,  $R^2=H$ ,  $X=CH_2$  [23];  $R^1=C_2H_5$ ,  $R^2=R^3=H$ ,  $R^4=CH_3$ ,  $X=O$  [24] [25]), die statt zu cyclischen Äthern vom Typus **B** und **C** in einer Photo-En-Umlagerung zu Produkten der Struktur **H** reagieren (bzgl. des Verlaufes dieser Umwandlungen s. nachstehende Diskussion der Reaktion **1**  $\rightarrow$  **3**).

Im Vergleich zu den Literaturbeispielen und auch zu den offenkettigen Modellverbindungen **14** und **15** zeigt die Photochemie des 7,8-Dihydro- $\beta$ -jonons (**1**) das vielfältigste Reaktionsmuster (s. *Schema 11*). Abhängig von der Bestrahlungstemperatur und den Eigenschaften der verwendeten Lösungsmittel werden bei der  $^1n, \pi^*$ -Anregung von **1** als *Photoprodukte*<sup>14)</sup> neben dem isomeren spirocyclischen Äther **3** die mit **1** isomeren tricyclischen Äther **5A/5B**<sup>14)</sup> und **11**, der isomere

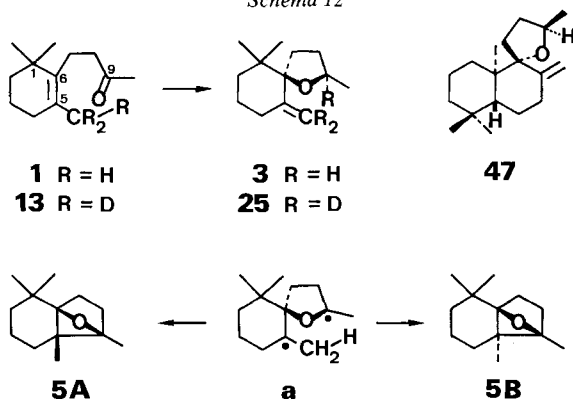
<sup>14)</sup> Wurde nicht unter *völligem* Ausschluss von Säure bestrahlt, so fielen der isomere Alkohol **7** sowie der isomere Äther **9** als Folgeprodukte einer Säurekatalyse an (s. Fussnote 9).

Schema 11



Alkohol 7<sup>15</sup>), 7,8-Dihydro- $\gamma$ -jonon (**26**) und das Photoreduktionsprodukt **33** erhalten. Im Hinblick auf die zuvor aufgezeigte Photochemie der  $\gamma$ -Keto-olefine ist der Reaktionsverlauf der Isomerisierung **1**  $\rightarrow$  **3** von vorrangigem Interesse. Zunächst wurde belegt, dass diese Reaktion *stereoselektiv* ist; sie führt zur Bildung des Äthers **3**, nicht aber zu derjenigen des Epimeren **82**<sup>16</sup>) (s. *Schema 11*). Es wird angenommen, dass bei der Umwandlung **1**  $\rightarrow$  **3** zunächst das elektrophile O-Atom der  $n, \pi^*$ -angeregten Carbonylgruppe mit dem olefinischen C(6)-Atom unter Fünfringschluss reagiert. Dabei wird vermutlich ein 1,4-Diradikal **a** ausgebildet, das unter intramolekularer Disproportionierung die einfach ungesättigte Ätherverbin-

Schema 12



<sup>15</sup>) Die Photoisomerisierung von **1**  $\rightarrow$  **7** erfolgt unter Ausschluss von Säure bei der Photolyse in 2-Propanol bei  $-65^\circ$  (s. nachfolgende Diskussion).

<sup>16</sup>) Der Äther **82** ist bekannt; er wurde zusammen mit **3** bei der Nacharbeitung der von uns früher untersuchten Blei(IV)acetat-Oxydation des 7,8-Dihydro- $\beta$ -jonols (**33**) [7] erhalten (s. exper. Teil).

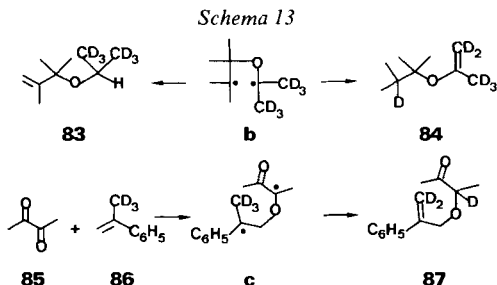
dung 3 ergibt<sup>17)</sup> (s. *Schema 12*). Wie der stereoselektive Verlauf der Isomerisierung  $1 \rightarrow 3$  zeigt, muss in **a** die bei der Disproportionierung auftretende H-Übertragung sterisch kontrolliert erfolgen. Dieser Prozess ist offenbar auf eine *streng intramolekulare* Übertragung eines H-Atoms der C(5)-Methylgruppe an das C(9)-Atom zurückzuführen. Bei der Photolyse von **1** in Gegenwart eines Überschusses von Tributylzinndeuterid wurde nämlich die H-Übertragung nicht durch einen intermolekularen Deuteriueinbau konkurrenziert [2]<sup>18)</sup>. Dieser Befund wird durch das Kreuzexperiment bestätigt, bei welchem sich aus dem Gemisch **1/13** ein Gemisch von **3** ( $d_0$ ) und **25** ( $d_3$ ) bildete (s. *Schema 12*). Demzufolge ist die intramolekulare Disproportionierung von **a** zu **3** ein rascher, intermolekular nicht beeinflussbarer Prozess. Die Isomerisierung  $1 \rightarrow 3$  könnte zwar, statt über ein 1,4-Diradikal, möglicherweise im Sinne einer Photo-En-Reaktion erfolgen. Allerdings muss hierbei berücksichtigt werden, dass das Auftreten einer Diradikal-Zwischenstufe **a** durch die Bildung der epimeren Verbindungen **5A** und **5B**, den Produkten einer *nicht konzertierten* intramolekularen [2+2]-Photocycloaddition, belegt wird<sup>19)</sup>.

Die Diskussion der Photoisomerisierung  $1 \rightarrow 3$  (bzw.  $2 \rightarrow 4$ ) abschliessend sei nochmals hervorgehoben, dass die offenkettigen Modellverbindungen **14** und **15** nach unseren Befunden diesen Modus der Photoisomerisierung nicht eingehen; er wurde sonst nur, dort aber als ausschliessliche Photoreaktion, bei den Modellverbindungen **G** (s. *Schema 10*) beobachtet [23–25].

Bei den Versuchen zur Reaktion  $1 \rightarrow 3$  wurde unser früherer Befund [2] bestätigt, dass das 7,8-Dihydro- $\beta$ -jonon (**1**) in *Pentan* wie auch in *2-Propanol* bei *Raumtemperatur keine* Photoisomerisierung zu **11**, einem 2-Oxabicyclo[2.2.0]hexan vom Typus **C**, erfährt (s. *Schemata 9* und *14*). Doch ergab hingegen die Photolyse von **1** in *2-Propanol* bei  $-65^\circ$  zu 15% den tricyclischen Äther **11**.

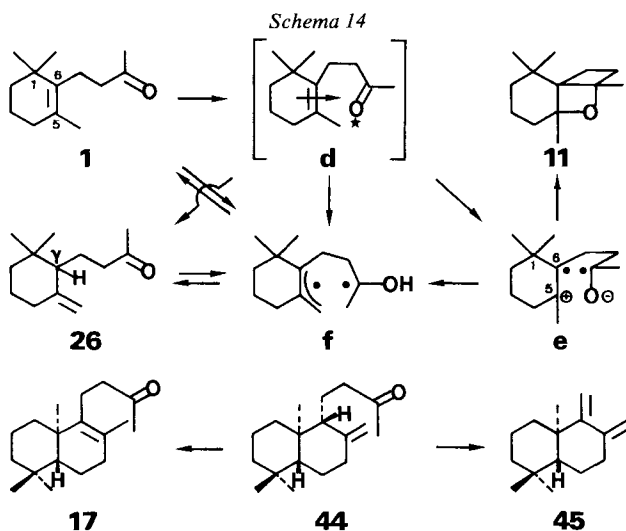
Wie die Versuchsergebnisse der *Tabelle 1* (s. S. 157) zeigen, tritt die Umwandlung  $1 \rightarrow 11$  offenbar nur in *Alkoholen* auf und ist bei erhöhter Viskosität des Lösungsmittels bevorzugt. Zur Deutung dieses Lösungsmittelleffektes kann der im

<sup>17)</sup> Eine analoge Disproportionierung wurde bei den *intermolekularen* [2+2]-Photocycloadditionen von Aceton- $d_6$  an 2,3-Dimethylbuten (**b**  $\rightarrow$  **83** + **84**) [26] bzw. von Diacetyl (**85**) an die Styrolverbindung **86** (**c**  $\rightarrow$  **87**) [27] beobachtet.



<sup>18)</sup> In Übereinstimmung hiermit ergab die Photolyse von 7,8-Dihydro- $\beta$ -jonon- $d_3$  (**13**) in *2-Propanol* nur den *trideuterierten* Äther **25** (s. *Schema 12*).

<sup>19)</sup> Die Isomerisierungen  $1 \rightarrow 3$  und  $1 \rightarrow 5A$  und **5B** finden eine Parallele in den Photoreaktionen  $17 \rightarrow 47$  und  $17 \rightarrow 48A$  und **48B** (s. *Schema 5*).



Schema 14 aufgeführte Reaktionsverlauf  $1 \rightarrow d \rightarrow e \rightarrow 11$  postuliert werden: zunächst bildet das Keton unter  $^1n, \pi^*$ -Anregung infolge einer intramolekularen Wechselwirkung zwischen dem elektrophilen O-Atom der angeregten Carbonylgruppe und dem  $\pi$ -System des tetraalkyl-substituierten Olefins<sup>20)</sup> eine Exciplex-Zwischenstufe **d**. Bei dieser Wechselwirkung wird ein Elektron aus dem  $\pi$ -System der elektronenreichen Olefin-Doppelbindung auf das  $n$ -Orbital des Carbonylsauerstoffatoms übertragen, unter Ausbildung einer Radikal-Ionen-Zwischenstufe **e**<sup>21)</sup>, die sich zum tricyclischen Äther **11** cyclisiert. Der für die Umwandlung  $1 \rightarrow 11$  beobachtete Lösungsmittelleffekt beruht vermutlich auf einer Ladungsstabilisierung von **e** durch die Alkoholmolekeln des Lösungsmittelkäfigs, wobei diese offensichtlich mit erhöhter Viskosität des Lösungsmittels zunimmt.

Wie die Ergebnisse der Tabelle 1 (s. S. 157) zudem zeigen, kann das Keton **1** unter  $^1n, \pi^*$ -Anregung in Kohlenwasserstoffen, Äthern, Acetaten und Nitrilen im Gegensatz zu Alkoholen bei tiefer Temperatur und/oder bei erhöhter Lösungsmittelviskosität in das isomere 7,8-Dihydro- $\gamma$ -jonon (**26**) übergeführt werden. So wird **26** in Pentan bei  $-65^\circ$  in ca. 10proz. Ausbeute, in Diäthyläther bei  $-65^\circ$  in ca. 5proz. Ausbeute<sup>22)</sup>, in 1,2,3-Triacetoxypropan (Triacetin) bei  $+60^\circ$  in 10proz. bzw. bei  $-15^\circ$  in ca. 32proz. Ausbeute sowie in Acetonitril bei  $-25^\circ$  in ca. 25proz. Ausbeute<sup>22)23)</sup> gebildet.

20) Über die Möglichkeit intramolekularer Exciplexbildung bei  $\gamma$ -Keto-olefinen berichtete erstmals Morrison im Zusammenhang mit der Photochemie der 5-Hepten-2-one **71** und **72** [11] (s. Schema 9); bzgl. der Diskussion der Desaktivierung angeregter  $^1n, \pi^*$ -Alkanone durch Exciplexbildung s.a. [28].

21) Zur Diskussion der Bildung von Radikal-Ionen bei der Reaktion elektronreicher Olefine mit angeregten Alkanonen s. [29] und die dort angegebene Lit.

22) Die Ausbeute bezieht sich auf den Primärprozess  $1 \rightarrow 26$ , d.h., in der Ausbeuteangabe ist die Produktausbeute der Folgereaktion  $26 \rightarrow 27$  mit einbezogen (s. Schema 3).

23) Bei  $+15^\circ$  tritt kein **26** auf. Wird die Photolyse unterhalb  $-25^\circ$  durchgeführt, so schränkt das Auftreten von Festkörpern und Filmbildung auf der Gefäßoberfläche den Umsatz ein.



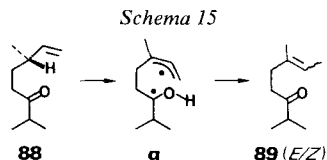
Die Photoisomerisierung **1** → **26** ist formal das Ergebnis einer 1,3-Verschiebung eines der H-Atome der C(5)-Methylgruppe an das C(6)-Atom. Es ist denkbar, dass dieser Prozess im Sinne einer 1,3-sigmatropen H-Wanderung bei der  $^1n, \pi^*$ -Anregung von **1** gemäss **1** → **d** → **26** (s. *Schema 14*) verläuft. Die ausgeprägte Abhängigkeit der Isomerisierung von der *Viskosität* wie z. T. auch offenbar von der *Polarität* des Lösungsmittels deutet darauf hin, dass wiederum eine Zwischenstufe **e** auftreten dürfte, der nun aber Hydroxylprotonen des Lösungsmittels zur stabilisierenden Wechselwirkung fehlen. Vermutlich wandelt sich **e** unter H-Übertragung zum Diradikal **f** um, das sich seinerseits unter Übertragung des Hydroxylwasserstoffatoms auf das allylische Radikalzentrum zu **26** bzw. **1** stabilisieren kann. Die Möglichkeit der Ausbildung von **f** wird durch die Beobachtung belegt, dass sich 7,8-Dihydro- $\gamma$ -jonon (**26**) unter  $^1n, \pi^*$ -Anregung in Pentan u. a. zu **1** isomerisiert [2]; hier ist **f** das Produkt einer  $\gamma$ -H-Abstraktion durch die angeregte Carbonylgruppe. Im Falle der Umwandlung **1** → **26** dagegen würde die Zwischenstufe **f** dem Produkt einer photochemischen  $\varepsilon$ -H-Abstraktion entsprechen, was nur unter der Ausbildung eines energetisch wenig bevorzugten achtgliedrigen Übergangszustandes im Photoprimärprozess möglich ist. In der dipolaren Zwischenstufe **e** aber scheint die zur Bildung von **f** notwendige geometrische Anordnung der C(5)-Methylgruppe und des C(9)-Sauerstoffatoms begünstigt, so dass unseres Erachtens einem Reaktionsweg **1** → **d** → **e** → **f** → **26** grössere Wahrscheinlichkeit zukommt. Wie bei der Photolyse des **26** entsprechenden Ketons **44** (s. *Schemata 5* und *14*) gezeigt wurde, unterliegt auch die Isomerisierung vom Typus **26** → **1**<sup>24)</sup> vermutlich einer ausgeprägten Temperaturabhängigkeit. So wird bei der  $^1n, \pi^*$ -Anregung von **44** in Pentan bei  $-72^\circ$  *ausschliesslich* Photofragmentierung vom *Norrish*-Typ-II zum Dien **45** beobachtet. Hingegen ergibt die Photolyse bei  $+35^\circ$  neben Dien **45** (31%) Isomerisierung zum **1** entsprechenden Keton **17** (64%<sup>25)</sup>, s. *Tab. 2*, S. 159). Wurde die Photolysetemperatur auf  $+60^\circ$  erhöht (Lösungsmittel: Octan), so stieg der Anteil der Photoisomerisierung auf *ca.* 74%<sup>25)</sup> (**44** → **45**: *ca.* 16%). Zur Zeit ist noch nicht geklärt, ob dieser ausgeprägte, für präparative Zwecke gezielt nutzbare Temperatureffekt auf eine Temperaturabhängigkeit der Photofragmentierung von **44** allein oder auf eine solche der Isomerisierung **44** → **17** bzw. der photochemischen Folgeprozesse von **17** zurückzuführen ist<sup>26)</sup>.

Bei der Photolyse bei  $-65^\circ$  in 2-Propanol (unter Zusatz von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) erfährt das 7,8-Dihydro- $\beta$ -jonon (**1**) als Hauptprozess Umwandlung zum isomeren

<sup>24)</sup> Die Kontrolle des Photolyseverlaufes wird bei **26** im Gegensatz zu **44** in Pentan bzw. Octan unterhalb von  $-15^\circ$  durch Filmbildung und das Auftreten von Festkörpern eingeschränkt, so dass als Modellverbindung das Keton **44** eingesetzt wurde.

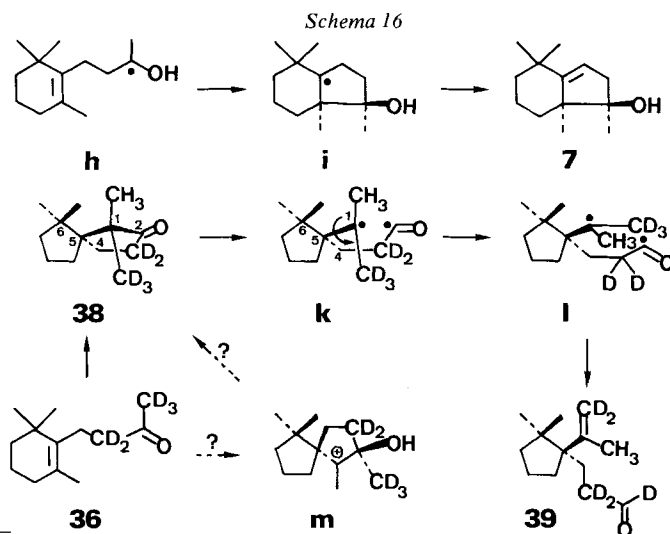
<sup>25)</sup> Der Produktanteil von **17** stellt hier die Summe der Anteile von **17** und dessen photochemischen Folgeprodukten **47**, **48** (**A + B**) und **X** (s. *Tab. 2*) dar.

<sup>26)</sup> Das Keton **17** konnte bisher nur in kleinen Mengen mittels GC. isoliert werden. Neben Versuchen zur Temperaturabhängigkeit der Photochemie von **17** sind solche mit der zu **17** analogen, offenkettigen Modellverbindung **88** von Interesse. Wie *Schulte-Elte & Ohloff* zeigten [30], reagiert dieses Keton u. a. in Analogie zur Reaktion **26** → **f** → **1** vermutlich über eine Zwischenstufe **g** zu den (*E/Z*)-isomeren Ketonen **89**.



Spiro[4.4]nonanon **28** (47%)<sup>27)</sup> und in Nebenreaktionen Isomerisierung zu den cyclischen Äthern **3** (7%), **5A** (7%), **5B** (8%) und **11** (15%) und dem Alkohol **7** (9%). Die Umwandlung **1** → **28** wurde nur bei Photolysen in Alkoholen beobachtet<sup>28)</sup> (s. *Tab. 1*, S. 157, und *Schema 3*). Zur Zeit ist der Mechanismus dieser neuartigen Isomerisierungsreaktion noch unbekannt. So ist vor allem nicht abgeklärt, ob diese Umwandlung eine Photoreaktion von **1** darstellt oder ob sie auf einer Dunkelreaktion eines nicht identifizierten labilen photochemischen Hauptproduktes beruht<sup>29)</sup>. Für die Isomerisierung **1** → **7** hingegen darf der im *Schema 16* postulierte Bildungsweg **h** → **i** → **7** angenommen werden<sup>30)</sup>. Zunächst wird davon ausgegangen, dass das Keton **1** bei der  $^1n, \pi^*$ -Anregung Reduktion durch das Lösungsmittel 2-Propanol erfährt, worauf sich das Primärprodukt **h** zur Radikalzwischenstufe **i** cyclisiert. Erfolgt nun in **i** in  $\alpha$ -Stellung zum Radikalzentrum durch ein Lösungsmittelradikal H-Abstraktion, so wird der ungesättigte Fünfringalkohol **7** erhalten.

Zum Abschluss der Diskussion sei noch auf Einzelheiten der Photochemie des Spiroketons **28** hingewiesen. Nachbestrahlungsversuchen zufolge isomerisiert sich



27) In der Prozentangabe sind die prozentualen Produktanteile von **29-31** miterfasst, da diese Verbindungen photochemische Folgeprodukte von **28** darstellen (s. *Schema 3*).

28) Unveröffentlichte Hinweise zur Lösungsmittelabhängigkeit der Photochemie von **1** fanden unabhängig von uns *Seebach & Oei* 1976 in Giessen bei Bestrahlungsversuchen bei  $-70^\circ$  im Lösungsmittelgemisch (+)-(*R,R*)-Weinsäure-diäthylester/2-Propanol 7:3. Ziel dieser Experimente war die Abklärung der Frage, ob bei den Photoumwandlungen von **1** in optisch aktiven Lösungsmitteln eine optische Induktion auftritt; über die Ergebnisse soll in einer gemeinsamen Abhandlung berichtet werden.

29) Die Bildung des Ketons **28** konnte weder bei der Thermolyse noch bei der Säurebehandlung der Photoprodukte **3**, **5A**, **5B**, **7**, **11** und **26** nachgewiesen werden.

30) Da die Photolyse unter Zusatz von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  durchgeführt wurde, ist das Auftreten einer säurekatalysierten Umwandlung **5B** → **7** hier wenig wahrscheinlich. Zudem wurde bei der Photolyse das säurelabile **5B** isoliert, im Gegensatz zu den Bestrahlungsversuchen, die ohne Zusatz von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  erfolgten (s. *Tab. 1*).

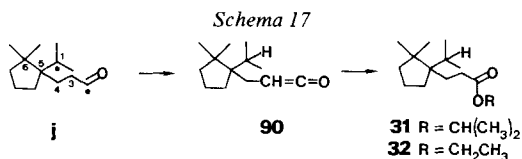
**28** bevorzugt zur Isopropylidenverbindung **29**<sup>31)</sup><sup>32)</sup> (s. *Schemā* 3). Anhand der Photolyse des zu **28** analogen pentadeuterierten Spiroketons **38** wurde gezeigt, dass diese Umwandlung *überraschenderweise* einen stereoselektiven Verlauf aufweist (s. *Schema* 16). Das dem Diradikal **j** (s. *Schema* 17) entsprechende Photoprimärprodukt **k** disproportioniert unter selektiver intramolekularer<sup>33)</sup> Übertragung eines Deuteriumatoms der Trideuteriomethylgruppe auf das Acylradikal unter Bildung des Aldehyds **39**. Vermutlich ist die Selektivität dieser Reaktion eine Folge der sterischen Repulsion der 1,3-diaxialen C(1)- und C(6)-Methylgruppen des Spiroketons. Modellbetrachtungen zufolge dürfte im photochemischen Spaltprodukt **k** diese sterische Wechselwirkung durch Rotation um die C(1),C(5)-Bindung herabgesetzt werden (s. *Schema* 16). Hierbei wird die Konformation **l** eingenommen, aus der die Deuteriumübertragung erfolgt. Aus dieser *indirekten* Ableitung der Konfiguration des Spiroketons **38** ergibt sich schliesslich ein interessanter Hinweis zum Mechanismus der Isomerisierung **36**→**38**. So wird ersichtlich, dass bei dieser Umwandlung die Trideuteriomethylgruppe in **36** unter noch unbekannter sterischer Kontrolle an das C(5)-Atom wandert. Unter Berücksichtigung der Spiro-Struktur von **38** ist anzunehmen, dass dieser Verschiebung eine Ringverengung, z. B. im Sinne von **36**→**m**, vorangehen könnte.

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. [31] [32]. Bei der *Säulenchromatographie* wurden, falls nicht anders vermerkt, als Laufmittel verwendet: Gemisch A=Hexan/Pentan/Äther 1:1:1, Gemisch B=Hexan/Pentan/Äther 2:1:1. Bei der *Gas-Chromatographie* (GC.) kamen ausser *Säule D* präparative Metallsäulen (10'×3,8") zum Einsatz mit folgenden Füllungen: *Säule A*=QF-1 [31], *Säule B*=Carbowax 20M, *Säule C*=SE-30 [31]. Bei der Verwendung der Säulen A-C wurden *Varian*-Geräte A90-P3 bzw. 90-P mit Wärmeleitfähigkeitsdetektoren (Filament-Strom 150 mA) benutzt. *Säule D*=20-m-Glaskapillarsäule (ø=0,33 cm), beschichtet mit *Ucon* HB 5100; es wurde ein *Fractovap*-Gerät der Firma *Carlo Erba*, Modell 61, verwendet (FID-Detektor; H<sub>2</sub>-Gasdruck: 1,35 atm). Bei den Photolyseprodukten aus **1** wurde als Temp.-Programm gewählt: 3 Min. 60°, 2 Min. 80°, 3 Min. 100° und 2 Min. 120°; im Falle der Photolyseprodukte aus **17**: 3 Min. 90°, 2 Min. 120° und 8 Min. 140°. Bei den *Bestrahlungen* wurde als Lichtquelle ein 125-W-Hg-Mitteldruckbrenner von *Philips* eingesetzt. In der *Anordnung A* war die Lampe zentral in einem Quarzschacht einer Zwangsumlauf-

- 31) Unter photochemischer  $\alpha$ -Spaltung reagiert **28** zum Diradikal **j** (s. *Schema* 17), das unter intramolekularer Disproportionierung bevorzugt **29** (H-Übertragung an C(2)) und in geringem Masse das Keten **90** (H-Übertragung an C(1)) ergibt, das in Form der Ester **31** und **32** nachgewiesen wurde.



- 32) Bei fortgesetzter Bestrahlung ergab **29** unter intramolekularer [2+2]-Photocycloaddition die epimeren Oxetane **30A** und **30B** (s. *Schema* 3).
- 33) Die Photolyse von **38** wurde in 2-Propanol durchgeführt. Produkte einer *intermolekularen* Wasserstoffübertragung aus dem Lösungsmittel wurden nicht isoliert.

apparatur angebracht. In der *Anordnung B* wurde die Lampe in einem evakuierten Quarzschacht zentral in die Photolyselösung getaucht, die intern mit Hilfe eines Magnetskerns gerührt wurde. Die Temp. des Reaktionsgutes wurde im Bereich von +10 bis +60° mittels eines thermostatisierten Wasserbades, zwischen -30 und +10° durch einen Kryostaten und bei -65° mittels eines CO<sub>2</sub>/2-Propanol-Kühlgemisches festgelegt. In der *Anordnung C* wurden die Probelösungen in Quarzreagensgläsern bestrahlt, die von Pentan als Kühlfüssigkeit umgeben waren, wobei im übrigen die *Anordnung B* zur Anwendung kam. In der *Anordnung D* wurde die Probelösung unter internem Rühren (Magnetskern) in Quarzreagensgläsern bestrahlt, die in gleicher Distanz zu einem zentrisch angebrachten Lampenschacht (Quarz) befestigt waren. In der *Anordnung E* wurde in einem NMR.-Messrohr aus Quarz bestrahlt, das direkt an einem wassergekühlten Lampenschacht aufgeklebt war. In der *Anordnung F* wurde die *Anordnung B* verwendet, doch wurde mit einem Spiralrührer gerührt (Zwangsumlaufprinzip).

**1. Herstellung der Ketone 13 und 15.** - 1.1. *Herstellung von 13.* 1.1.1. *Herstellung von 2-Acetoxy-4-(2,2'-dimethyl-6'-methyliden-1'-cyclohexyl)butan* (= Essigsäure-[3-(2,2'-dimethyl-6'-methyliden-1'-cyclohexyl)-1-methylpropyl]ester; **19**). Die Lösung von 5,65 g (28,8 mmol) **18** [7] in 18 ml Pyridin/Essigsäureanhydrid 1:1 wurde über Nacht gerührt. Die Aufarbeitung ergab 6,27 g (91%) **19** (Diastereomerengemisch bzgl. C(2) und C(1')), Sdp. 57°/0,02 Torr. - IR.: 3065w, 2970s, 2950s S, 2935s, 2910s S, 2865s, 2840m S, 1737s, 1645m, 1475w S, 1460m S, 1450m, 1435m, 1385m, 1370s, 1365s S, 1240s, 1190w, 1160w, 1132w, 1070w, 1035w, 1020w, 950w, 890s, 860w. - <sup>1</sup>H-NMR.: 0,82, 0,85, 0,91 (3 s, 2 H<sub>3</sub>C-C(2')); 1,17 (d, J=6, 3 H-C(1)); 1,96 (s, CH<sub>3</sub>COO); 1,00-2,32 (m, 11 H); 4,46-4,58 und 4,64-4,92 (2 m, H-C(2), H<sub>2</sub>C=C(6')). - MS.: 238 (M<sup>+</sup>, C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>, 1), 223 (3), 178 (24), 163 (53), 136 (79), 135 (35), 123 (28), 122 (45), 121 (50), 110 (16), 109 (80), 108 (25), 107 (45), 105 (12), 96 (12), 95 (35), 94 (21), 93 (81), 91 (23), 81 (48), 80 (15), 79 (39), 77 (17), 69 (65), 68 (23), 67 (45), 55 (33), 43 (100), 41 (64).

1.1.2. *Ozonolyse von 19.* Die Lösung von 2,49 g (10,5 mmol) **19** in 400 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde bei -78° mit Ozon im Überschuss versetzt (Blaufärbung der Lösung). Es wurde Argon eingeleitet, auf RT. erwärmt und mit Äther verdünnt, 3mal mit 2N wässriger KI-Lösung und 1mal mit ges. wässriger Natriumthiosulfatlösung gewaschen und aufgearbeitet. Hierbei fielen 2,4 g (98%) *2-Acetoxy-4-(2,2'-dimethyl-6'-oxo-1'-cyclohexyl)butan* (= Essigsäure-[3-(2,2'-dimethyl-6'-oxo-1'-cyclohexyl)-1-methylpropyl]ester; **20**; Diastereomerengemisch bzgl. C(2) und C(1')) an, Sdp. 130°/0,06 Torr. - IR.: 2960s, 2935s, 2910s, 2875m, 2850m, 1735s, 1712s, 1470m S, 1460m, 1450m S, 1430m, 1390m, 1370s, 1350w, 1310w, 1240s, 1220m S, 1170w, 1140w S, 1130m, 1075m, 1050m, 1030m, 1010m, 950w, 932w. - <sup>1</sup>H-NMR.: 0,74, 1,02, 1,06 (3 s, 2 H<sub>3</sub>C-C(2')); 1,17, 1,19 (2 d, J=6, 3 H-C(1)); 1,96, 1,97 (2 s, CH<sub>3</sub>COO); 0,68-2,42 (m, 11 H); 4,58-5,06 (m, H-C(2)). - MS.: 240 (M<sup>+</sup>, C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>, 1), 180 (85), 165 (77), 151 (16), 137 (22), 126 (22), 124 (15), 123 (40), 112 (25), 111 (66), 110 (27), 109 (49), 108 (21), 97 (18), 95 (46), 94 (18), 83 (22), 82 (19), 81 (23), 69 (56), 67 (22), 55 (51), 43 (100), 41 (48).

1.1.3. *Überführung von 20 in 21.* In 20 ml abs. Äther wurden 97,2 mg (4,0 mmol) Mg-Späne vorgelegt und mit 0,254 ml (4,0 mmol) Methyljodid-d<sub>3</sub> versetzt. Nach 1 Std. Rühren unter Argon wurde auf 0° abgekühlt und sodann mit der Lösung von 430 mg (1,79 mmol) **20** in 20 ml abs. Äther umgesetzt. Es wurde 2 Std. bei 0° gerührt, dann 10 ml einer auf 0° gekühlten ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung eingetragen und mit Äther aufgearbeitet. Die Säulenchromatographie des Rohproduktes an 50 g SiO<sub>2</sub> im Gemisch A ergab 184,4 mg **20** und 253,1 mg (70% abzüglich wiedergewonnenem **20**) *2-Acetoxy-4-(2'-hydroxy-6',6'-dimethyl-2'-trideuteriomethyl-1'-cyclohexyl)butan* (= Essigsäure-[3-(2'-hydroxy-6',6'-dimethyl-2'-trideuteriomethyl-1'-cyclohexyl)-1-methylpropyl]ester; **21**; Diastereomerengemisch bzgl. C(2), C(1') und C(2')). - IR.: 3620m, 3500w br., 2940s, 2910s S, 2865s, 2850s, 2220m, 2120w, 2060w, 1738s, 1475m, 1455m, 1435m, 1388m, 1370s, 1350w S, 1240s, 1220w S, 1195w, 1180w, 1160w, 1135m, 1085w, 1080w, 1055w, 1040m, 1025m, 1020m, 963m, 950m, 910w, 890w. - <sup>1</sup>H-NMR.: 0,84, 0,86, 0,94 (3 s, 2 H<sub>3</sub>C-C(6')); 1,21 (d, J=6, 3 H-C(1)); 1,97 (s, CH<sub>3</sub>COO); 0,66-2,06 (m, 12 H); 4,56-4,96 (m, H-C(2)). - MS.: 259 (M<sup>+</sup>, C<sub>13</sub>H<sub>25</sub>D<sub>3</sub>O<sub>3</sub>, 1), 199 (28), 181 (24), 166 (14), 156 (31), 142 (11), 139 (14), 138 (40), 130 (62), 128 (17), 126 (15), 125 (11), 124 (15), 123 (14), 114 (22), 112 (71), 111 (40), 109 (20), 97 (22), 96 (84), 95 (25), 88 (33), 87 (20), 84 (22), 83 (29), 82 (38), 81 (33), 74 (77), 70 (26), 69 (98), 67 (18), 61 (23), 57 (14), 56 (19), 55 (51), 46 (100), 43 (91), 41 (46); d<sub>3</sub> ≥ 97%.

1.1.4. *Dehydratisierung von 21.* Die Lösung von 2,32 g (8,95 mmol) **21** in 17 ml Pyridin wurde bei 0° mit 2,45 ml (26,8 mmol) POCl<sub>3</sub> versetzt. Das Gemisch wurde 20 Std. bei 96° gerührt,

nach dem Abkühlen auf Eis geleert, in Äther aufgenommen, mit 2N HCl gewaschen und aufgearbeitet. Es fielen 2,06 g (95%) 2-Acetoxy-4-(6',6'-dimethyl-2'-trideuteriomethyl-1'-cyclohexen-1'-yl)butan (= Essigsäure-[3-(6',6'-dimethyl-2'-trideuteriomethyl-1'-cyclohexen-1'-yl)-1-methylpropyl]ester; **22**; Diastereomerengemisch bzgl. C(2)) an, Sdp. 100°/0,1 Torr. - IR.: 2970s, 2955s, 2930s, 2905s S, 2865s, 2850m, 2830m, 2250w, 2230w, 2185w, 2110w, 2070w, 2055w, 1735s, 1470m, 1455m, 1450m S, 1440m, 1380m S, 1370s, 1365m, 1345w, 1335w, 1330w, 1240s, 1220m S, 1200w S, 1170w, 1130m, 1110w, 1085w, 1060m, 1045w S, 1035m, 1020m, 980w S, 955m, 950m. - <sup>1</sup>H-NMR.: 0,98 (s, 2 H<sub>3</sub>C-C(6')); 1,21 (d, J=6, 3 H-C(1)); 1,96 (s, CH<sub>3</sub>COO); 0,64-2,12 (m, 10 H); 4,56-4,96 (m, H-C(2)). - MS.: 241 (M<sup>+</sup>, C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>D<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, 162), 181 (16), 166 (80), 140 (18), 139 (100), 138 (18), 126 (48), 125 (33), 124 (67), 123 (14), 110 (32), 107 (17), 96 (52), 95 (19), 93 (17), 84 (13), 81 (17), 69 (14), 55 (13), 43 (48), 41 (17); d<sub>3</sub> ≥ 97%.

1.1.5. Herstellung von 4-(6',6'-Dimethyl-2'-trideuteriomethyl-1'-cyclohexen-1'-yl)-2-butanol (**23**; Diastereomerengemisch bzgl. C(2)). In 50 ml abs. Äther wurden 2,06 g (8,57 mmol) **22** mit 904 mg (23,8 mmol) LiAlH<sub>4</sub> 21 Std. bei 40° umgesetzt. Die Aufarbeitung ergab 1,67 g (98%) **23**. - IR.: 3625m, 3500w br., 2960s, 2930s, 2910s S, 2870s, 2850s, 2830m, 2230w, 2185w, 2110w, 2055w, 1475m, 1455m, 1440m S, 1435m S, 1400w S, 1380m, 1375m S, 1360m, 1335w, 1270w, 1240w, 1210w S, 1200w, 1165w, 1125m, 1070w, 1060w, 1035m, 1010w, 995w, 985w, 955w, 945m, 930m, 875w, 850w. - <sup>1</sup>H-NMR.: 0,98 (s, 2 H<sub>3</sub>C-C(6')); 1,16 (d, J=6, 3 H-C(1)); 0,70-2,34 (m, 11 H); 3,48-3,88 (m, J=6, H-C(2)). - MS.: 199 (M<sup>+</sup>, C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>D<sub>3</sub>O, 32), 184 (8), 166 (50), 127 (13), 126 (100), 125 (22), 124 (26), 110 (20), 107 (12), 98 (19), 96 (34), 95 (16), 85 (25), 84 (23), 83 (15), 82 (17), 81 (26), 71 (14), 69 (17), 55 (15), 43 (20), 41 (18); d<sub>3</sub> ≥ 97%.

1.1.6. Oxydation von **23**. Die Lösung von 1,00 g (5,02 mmol) **23**, 4,67 ml (58,0 mmol) Pyridin und 3,01 g (30,1 mmol) CrO<sub>3</sub> wurde in 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 2 Std. gemäss [33] zur Reaktion gebracht. Die Säulenchromatographie des Rohproduktes an 100 g SiO<sub>2</sub> im Gemisch A ergab 0,85 g (84%) 4-(6',6'-Dimethyl-2'-trideuteriomethyl-1'-cyclohexen-1'-yl)-2-butanon (**13**), Sdp. 145°/1 Torr. - IR.: 2960s, 2930s, 2910s, 2870s, 2850m, 2830m, 2230w, 2180w, 2120w, 2100w, 2060w, 1718s, 1475m, 1455m, 1435m, 1410m, 1385m, 1360s, 1355w S, 1305w, 1280w, 1255w, 1230w, 1200w, 1155s, 1090w, 1045w, 1025w, 980w, 955w. - <sup>1</sup>H-NMR.: 0,98 (s, 2 H<sub>3</sub>C-C(6')); 2,05 (s, 3 H-C(1)); 1,28-2,63 (m, 10 H). - MS.: 197 (M<sup>+</sup>, C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>D<sub>3</sub>O, 14); 182 (23), 178 (39), 164 (35), 163 (26), 139 (48), 126 (35), 125 (13), 124 (100), 123 (21), 122 (28), 121 (14), 112 (14), 108 (16), 107 (14), 98 (31), 96 (28), 95 (20), 94 (15), 93 (16), 84 (15), 81 (28), 79 (15), 69 (14), 55 (13), 43 (69), 41 (21); d<sub>3</sub> = 95%; d<sub>2</sub> = 2%; d<sub>1</sub> = 3%.

1.2. Herstellung von **15**. 1.2.1. Herstellung von 2-Benzoyl-4,5-dimethyl-4-hexensäure-äthylester (**24**). In Analogie zu [4] wurden zu 1,7 g (0,074 mol) Natrium in 20 ml abs. Äthanol bei 0° zuerst 14,2 g (0,074 mol) Benzoylessigsäure-äthylester, dann 12,5 g (0,074 mol) 1-Bromo-2,3-dimethyl-2-buten getropft. Nach 24 Std. stehenlassen bei RT. wurde 1½ Std. auf 100° erhitzt, auf Eis gegossen, mit Äther aufgearbeitet und das Rohprodukt bei 125-130°/0,3 Torr destilliert, wobei 13,2 g (65%) **24** erhalten wurden. - UV. (0,1413 mg in 5 ml): 242 (12920), 280 (1920), 290 (1630). - IR.: 3095w, 3070m, 2985s, 2920s, 2865m, 1980w, 1960w, 1900w br., 1815w, 1740s, 1690s, 1620m, 1600m, 1580m, 1480m, 1460m, 1450s, 1390m, 1375m S, 1370m, 1343m, 1320m, 1300s, 1275s, 1265s, 1230s, 1190s, 1180s, 1160s, 1123m, 1100m, 1050m S, 1040m, 1030m, 1000m, 710m, 690s. - <sup>1</sup>H-NMR.: 1,13 (t, J=7, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O); 1,58, 1,62 (3s, 2s überlagert bei 1,62, H<sub>3</sub>C-C(4), H<sub>3</sub>C-C(5), 3 H-C(6)); 2,45-2,95 (m, 2 H-C(3)); 4,08 (qa, J=7, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O); 4,30 (t, J=7,5, H-C(2)); 7,35-7,70 und 7,85-8,10 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). - MS.: 274 (M<sup>+</sup>, C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>, 1), 256 (33), 192 (33), 185 (23), 183 (33), 146 (26), 123 (31), 120 (20), 105 (100), 95 (19), 83 (16), 77 (33), 55 (22), 51 (18).

C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub> (274,35) Ber. C 74,42 H 8,08% Gef. C 74,40 H 8,03%

1.2.2. Herstellung von **15**. In Analogie zu [4] wurde zu 16 g Bariumhydroxid in 120 ml Wasser die Lösung von 11,5 g (0,042 mol) **24** in 35 ml Äthanol gegeben. Das Gemisch wurde 24 Std. auf 125° erwärmt, mit 6N HCl angesäuert und in Äther aufgearbeitet: 5,5 g (72%) Rohprodukt, das nach Destillation bei 89-90°/0,2 Torr 4,4 g (58%) reines 4,5-Dimethyl-1-phenyl-4-hexen-1-on (**15**) ergab. - UV. (0,2240 mg in 10 ml): 238 (13700), 279 (812), 287 (541). - IR.: 3100w, 3070m, 2995m, 2920s, 2865m, 1980w, 1963w, 1915w, 1900w, 1818w, 1690s, 1600m, 1580m, 1450s, 1410m, 1375m, 1355m, 1315m, 1293m, 1275m, 1260m, 1240m, 1202m, 1180m, 1160m, 1120m, 1050w, 1025m, 1000m, 970m, 690s. - <sup>1</sup>H-NMR.: 1,64, 1,65 (3s, 2s überlagert bei 1,65, H<sub>3</sub>C-C(4), H<sub>3</sub>C-C(5), 3 H-C(6)); 2,40, 2,92 (2 t-artige m, J=8, 2 H-C(2), 2 H-C(3)); 7,34-7,60 und 7,90-8,06 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). - <sup>13</sup>C-NMR. (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 18,3, 20,2, 20,7 (3 qa, H<sub>3</sub>C-C(4), H<sub>3</sub>C-C(5), C(6)); 29,6, 37,5 (2 t, C(2), C(3)); 128,3,

128,8, 133,0 (5 d, je zwei d überlagert bei 128,3 und 128,8, 5 arom. CH); 125,4, 126,7, 137,5 (3 s, C(4), C(5), arom. quaternäres C); 200,0 (s, C(1)). - MS.: 202 ( $M^+$ ,  $C_{14}H_{18}O$ , 17), 187 (10), 184 (29), 120 (99), 105 (100), 83 (11), 78 (14), 77 (50), 55 (26), 51 (16), 41 (26).

$C_{14}H_{18}O$  (202,28) Ber. C 83,12 H 8,97% Gef. C 82,84 H 9,23%

**2. Bestrahlungsversuche.** - 2.1. *Photolyse von 1<sup>33a</sup>*. 2.1.1. *In Pentan*. a) *Bei RT.*: Die Lösung von 3,8 mg (0,2 mmol) **1** in 2 ml Pentan wurde in der *Anordnung E* bestrahlt (Umsatz 100%). Die GC.-Analyse der Photolyselösung (*Säule D*) ergab 16% **3**, 48% **5A** und 22% **5B**.

b) *Bei -65°*: Die Lösung von 4,01 g (20,65 mmol) **1** in 450 ml Pentan wurde in der *Anordnung B* bestrahlt (Umsatz 85%). Nach dem Eindampfen (*Vigreux*-Kolonnen, Normaldruck) der Photolyselösung wurde das Rohprodukt an 400 g  $Al_2O_3$  (*Woelm*, neutral, Akt. III) im Gemisch B chromatographiert. Die mit einem Hauptprodukt angereicherten Mischfraktionen wurden an  $SiO_2$  (*Merck*, «reinst») im Gemisch B chromatographiert. Auswaage der Fraktionen in Verbindung mit der GC.-(*Säule A*, 145°) und  $^1H$ -NMR.-Analyse ergab 10% Gemisch nicht identifizierter Kohlenwasserstoffe, 13% **3**, 12% **5A**, 9% **5B** und 12% **26**.

c) *Verfahren zur Gewinnung des tricyclischen Äthers 5B*: Analog zu b) wurde die Lösung von 4,08 g (21,06 mmol) **1** bei -65° bestrahlt (Umsatz 85%) und eingedampft. Der Rückstand wurde in Methanol gelöst und mit  $NaBH_4$  umgesetzt, wobei die im Gemisch enthaltenen Ketone **1** und **26** zu Alkoholen reduziert wurden (IR.- und DC.-Kontrolle). Es wurde in Äther aufgearbeitet und das Rohprodukt rasch an 50 g  $SiO_2$  (*Merck*, «reinst») im Gemisch B filtriert. Die nochmalige Säulen-chromatographie der Fraktion mit Rf ca. 0,5 an 50 g  $SiO_2$  (*Merck*, «reinst») ergab 212 mg (6%) *2,2,6a,7a-Tetramethyl-10-oxatricyclo[5.2.1.0<sup>4,6</sup>]decan (5B)*, Sdp. 55°/0,01 Torr. - UV. (0,4792 mg in 5 ml Pentan): leer oberhalb 210. - IR.: 2980s, 2950s, 2925s, 2865s, 1460s, 1392w, 1383s, 1378s, 1365m, 1345w, 1314w, 1298m, 1252w, 1225w, 1200w S, 1192w S, 1182m, 1163m, 1151m, 1118m, 1100m, 1078w, 1065m, 1050w, 1040m, 1030m, 1000w, 975w, 931w, 910w, 885s, 850w, 830w, 678w, 635w. -  $^1H$ -NMR.: 0,74, 0,80, 0,82, 1,14 (4 s, 2  $H_3C-C(2)$ ,  $H_3C-C(7)$ ); 0,99-2,23 (m, 2  $H-C(3)$ , 2  $H-C(4)$ , 2  $H-C(5)$ , 2  $H-C(8)$ , 2  $H-C(9)$ ). -  $^{13}C$ -NMR.<sup>8)</sup>: 14,4, 17,5, 22,9, 23,8 (4qa,  $H_3C-C(2)$ , 2  $H_3C-C(6)$ ,  $H_3C-C(7)$ ); 18,3, 26,5, 29,0, 32,9, 38,0 (5t, C(3), C(4), C(5), C(8), C(9)); 32,5, 47,7, 89,3, 95,5 (4s, C(1), C(2), C(6), C(7)). - MS.: 194 ( $M^+$ ,  $C_{13}H_{22}O$ , 18), 179 (37), 176 (22), 161 (55), 151 (15), 137 (23), 136 (42), 123 (70), 121 (100), 111 (28), 110 (25), 109 (38), 107 (40), 105 (20), 95 (58), 93 (37), 91 (17), 82 (42), 81 (45), 79 (24), 77 (14), 69 (38), 67 (28), 55 (40), 43 (100), 41 (61).

$C_{13}H_{22}O$  (194,31) Ber. C 80,35 H 11,41% Gef. C 80,15 H 11,16%

2.1.2. *In 2-Propanol*. a) *Bei RT.*: Die Lösung von 3,8 mg (0,02 mmol) **1** in 2 ml 2-Propanol wurde analog zu 2.1.1. a) bestrahlt (Umsatz 75%). Produktenverteilung (GC., *Säule D*): 16% **3**, 66% **5A** und 18% **5B**.

b) *Bei -65°*: Das Gemisch von 4,19 g (21,6 mmol) **1** und 1 g  $Na_2CO_3$  in 400 ml 2-Propanol wurde analog zu 2.1.1.b) bestrahlt (Umsatz 92%). Das beim Eindampfen angefallene Rohprodukt zeigte als Produktenverteilung<sup>34)</sup> (GC., *Säule B*, 200°) 7% **3**, 7% **5A**, 8% **5B**, 15% **11**, 9% **7** [2], 21% **29**, 18% **28** und 6% Gemisch **30(A+B)**. Das Rohprodukt wurde an 400 g  $Al_2O_3$  (*Woelm*, neutral, Akt. III) im Gemisch B chromatographiert. Aus den Fraktionen wurden mittels GC. die Verbindungen **3**, **5B**, **11**, **28** und **29** isoliert. Das Gemisch **30(A+B)** wurde aus der Rechromatographie an  $SiO_2$  (*Merck*, «reinst») in Hexan/Pentan/Äther 6:3:1 angereichert erhalten und wurde mittels GC. (*Säule B*, 180°) in die Isomeren **30A** und **30B** aufgetrennt. Zudem wurden bei der Säulenchromatographie Spuren (2%) des Einbauproduktes **31** isoliert. *1,3,7,7-Tetramethyl-2-oxatricyclo[4.4.0.0<sup>3,6</sup>]decan (11)*: Sdp. 75°/0,3 Torr. - UV.: (0,5686 mg in 25 ml Pentan): leer. - IR.: 2960s, 2930s S, 2880s, 1468s, 1455m S, 1432m, 1412m, 1380s, 1365m, 1318m, 1280w, 1202w, 1190m, 1161m, 1136m, 1109m, 1099m, 1085w, 1068m, 1038m, 1019m, 985w, 953w, 940w S, 931w, 920w S, 896m, 887m, 679m. -  $^1H$ -NMR.: 0,92, 0,97, 1,29, 1,30 (4 s,  $H_3C-C(1)$ ,  $H_3C-C(3)$ , 2  $H_3C-C(7)$ ); 1,04-2,30

<sup>33a)</sup> Die bei den Photolysen und der Aufarbeitung verwendeten Glaswaren wurden zuvor über Nacht mit ges.  $Na_2CO_3$ -Lösung behandelt, mit Wasser sowie mit Äthanol gewaschen und bei RT. getrocknet.

<sup>34)</sup> Beim Eindampfen der Photolyselösung wurden vermutlich auch niedermolekulare Kohlenwasserstoffe (s. Photolyse in Pentan, Versuch 2.1.1.b) abdestilliert, die dann bei der GC.-Analyse des Rückstandes nicht mehr erfasst wurden.

(*m*, 2 H-C(4), 2 H-C(5), 2 H-C(8), 2 H-C(9), 2 H-C(10)). <sup>1</sup>H-NMR. (Zugabe von 2,49 mol-% Eu(dpm)<sub>3</sub>): 1,01, 1,11, 1,52, 1,56 (4 s, H<sub>3</sub>C-C(1), H<sub>3</sub>C-C(3), 2 H<sub>3</sub>C-C(7)); <sup>1</sup>H-NMR. (4,77 mol-% Eu(dpm)<sub>3</sub>): 1,11, 1,25, 1,75, 1,82 (4 s, H<sub>3</sub>C-C(1), H<sub>3</sub>C-C(3), 2 H<sub>3</sub>C-C(7)). - <sup>13</sup>C-NMR.<sup>8</sup>): 15,6, 16,0, 24,0, 28,6 (4 *qa*, 2 H<sub>3</sub>C-C(7), H<sub>3</sub>C-C(1), H<sub>3</sub>C-C(3)); 20,4, 28,1, 32,6, 32,8, 41,4 (5 *t*, C(4), C(5), C(8), C(9), C(10)); 42,6, 58,2, 69,3, 71,5 (4 s, C(7), C(6), C(1), C(3)). - MS.: 194 (M<sup>+</sup>, C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O, 55), 193 (100), 179 (60), 161 (9), 151 (10), 138 (14), 137 (14), 125 (18), 124 (19), 123 (68), 121 (25), 109 (53), 107 (11), 95 (53), 93 (20), 91 (20), 82 (19), 81 (26), 79 (19), 77 (12), 69 (20), 67 (27), 55 (20), 53 (13), 43 (97), 41 (36).  
C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O (194,31) Ber. C 80,35 H 11,41% Gef. C 80,28 H 11,34%

1,1,6,6-Tetramethylspiro[4.4]nonan-2-on (28): UV. (2,4 mg in 2 ml Pentan): 296 (34). - IR.: 2965s, 2900m S, 2875s, 1738s, 1695w, 1468m, 1450m S, 1410m, 1390m, 1379s, 1365m, 1360m, 1313w, 1272w br., 1258w, 1233w, 1217w, 1195w, 1182w, 1160w, 1140w, 1105w, 1086m S, 1078m, 1051w, 1033w, 1005w, 988w, 955w, 933w, 875w. - <sup>1</sup>H-NMR.: 1,00, 1,05, 1,11 (3 s, 2 s überlagert bei 1,00, 2 H<sub>3</sub>C-C(1), 2 H<sub>3</sub>C-C(6)); 1,16-2,32 (*m*, 2 H-C(3), 2 H-C(4), 2 H-C(7), 2 H-C(8), 2 H-C(9)). - <sup>13</sup>C-NMR.<sup>8</sup>): 20,0, 21,9, 25,5, 26,3 (4 *qa*, 2 H<sub>3</sub>C-C(1), 2 H<sub>3</sub>C-C(6)); 18,7, 25,0, 31,1, 33,3, 42,0 (5 *t*, C(3), C(4), C(7), C(8), C(9)); 44,0, 51,6, 56,2, 223,1 (4 s, C(1), C(2), C(5), C(6)). - MS.: 194 (M<sup>+</sup>, C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O, 42), 179 (15), 176 (6), 161 (14), 151 (10), 138 (16), 137 (18), 125 (11), 124 (58), 123 (57), 121 (23), 111 (11), 110 (16), 109 (41), 108 (27), 107 (21), 98 (22), 97 (21), 96 (50), 95 (100), 94 (10), 93 (21), 91 (11), 83 (20), 82 (32), 81 (41), 79 (18), 77 (10), 70 (17), 69 (40), 68 (11), 67 (39), 55 (40), 53 (15), 43 (25), 41 (40).  
C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O (194,31) Ber. C 80,35 H 11,41% Gef. C 80,24 H 11,44%

3-(1'-Isopropenyl-2',2'-dimethylcyclopentyl)propanal (29): Sdp. 70°/0,04 Torr. - UV.: (4,35 mg in 2 ml Pentan): 293 (32). - IR.: 3092w, 2955s, 2925s S, 2876s, 2815m, 2710m, 1723s, 1682w S, 1627m, 1461m, 1455m S, 1435m S, 1409w, 1386m, 1375m S, 1368m, 1352w S, 1310w, 1270w br., 1170w br., 1135w br., 1080w, 995w, 942w, 897s. - <sup>1</sup>H-NMR.: 0,85, 1,10, 1,72 (3 s, 2 H<sub>3</sub>C-C(2'), H<sub>3</sub>C-C=CH<sub>2</sub>); 1,01-2,6 (*m*, 2 H-C(3'), 2 H-C(4'), 2 H-C(5'), 2 H-C(2), 2 H-C(3)); 4,68-4,77 und 4,83-4,96 (2 *m*, H<sub>3</sub>C-C=CH<sub>2</sub>); 9,72 (s, H-C(1)). - <sup>13</sup>C-NMR.<sup>8</sup>): 21,8, 24,5, 26,9 (3 *qa*, 2 H<sub>3</sub>C-C(2'), H<sub>3</sub>C-C=CH<sub>2</sub>); 19,1, 23,4, 32,0, 40,4, 113,6 (5 *t*, 2 *t* überlagert bei 40,4, C(3'), C(4'), C(5'), C(2), C(3), H<sub>3</sub>C-C=CH<sub>2</sub>); 202,7 (*d*, C(1)); 43,9, 54,7, 147,9 (3 s, C(1'), C(2'), H<sub>3</sub>C-C=CH<sub>2</sub>). - MS.: 194 (M<sup>+</sup>, C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O, 8), 179 (15), 177 (2), 176 (11), 161 (14), 151 (12), 150 (9), 138 (25), 137 (12), 135 (15), 133 (19), 126 (18), 125 (10), 124 (20), 121 (15), 110 (15), 109 (32), 108 (20), 107 (100), 105 (20), 97 (14), 96 (30), 95 (48), 94 (14), 93 (39), 91 (30), 84 (30), 83 (93), 82 (55), 80 (48), 78 (21), 70 (10), 69 (53), 68 (14), 67 (53), 65 (11), 57 (10), 56 (10), 55 (61), 53 (24), 43 (21), 41 (78).  
C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O (194,31) Ber. C 80,35 H 11,41% Gef. C 79,92 H 11,11%

1',2,2-Trimethylspiro[cyclopentan-1,2'-(6'-oxabicyclo[3.2.0]heptan)] (30). Analyse des Gemisches 30A/30B:  
C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O (194,32) Ber. C 80,35 H 11,42% Gef. C 80,06 H 11,49%

Isomer 30A: IR.: 2955s, 2930s S, 2870s, 1468m, 1455m S, 1432m, 1382m S, 1379m, 1364m, 1315w, 1275w br., 1235w br., 1211m, 1160m, 1150w, 1085w, 1050w, 1030m, 1013w, 990s, 982m S, 968m, 953m, 929w, 918w, 904w, 878w S, 870m, 853w. - <sup>1</sup>H-NMR.: 0,81, 0,98, 1,42 (3 s, 2 H<sub>3</sub>C-C(2), H<sub>3</sub>C-C(1')); 1,0-1,86 und 2,16-2,58 (2 *m*, 2 H-C(3), 2 H-C(4), 2 H-C(5), 2 H-C(3'), 2 H-C(4')); 4,38 (*m*, H-C(5')); 4,28 (*AB*-System,  $\nu_A=4,25$ ,  $\nu_B=4,32$ ,  $J=6$ , 2 H-C(7')). - <sup>13</sup>C-NMR.<sup>8</sup>): 21,2, 25,9, 27,7 (3 *qa*, 2 H<sub>3</sub>C-C(2), H<sub>3</sub>C-C(1')); 20,6, 32,1, 34,6, 35,0, 42,6, 78,9 (6 *t*, C(3), C(4), C(5), C(3'), C(4'), C(7')); 94,9 (*d*, C(5')); 43,2, 50,7, 57,4 (3 s, C(1), C(2), C(1')). - MS.: 194 (M<sup>+</sup>, C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O, 2), 179 (2), 176 (2), 164 (24), 149 (10), 121 (18), 108 (23), 107 (86), 105 (11), 96 (5), 95 (33), 94 (84), 93 (92), 92 (8), 91 (36), 82 (33), 81 (30), 80 (23), 79 (100), 77 (30), 69 (14), 67 (22), 65 (10), 55 (26), 53 (18), 49 (19), 43 (9), 41 (46).

Isomer 30B: IR.: 2960s, 2940s, 2880s, 1492m S, 1478m S, 1468m, 1455m S, 1445m S, 1430m, 1388m, 1378m, 1365m, 1329w S, 1319w, 1305w br., 1275w br., 1215w, 1177w, 1158w, 1150w, 1137w, 1084w br., 1049w S, 1038w S, 1025w, 985s, 978m S, 963m, 948m, 910m, 889m, 872w, 865w, 842w. - <sup>1</sup>H-NMR.: 0,93, 0,97, 1,53 (3 s, 2 H<sub>3</sub>C-C(2), H<sub>3</sub>C-C(1')); 1,20-2,20 (*m*, 2 H-C(3), 2 H-C(4), 2 H-C(5), 2 H-C(3'), 2 H-C(4')); 4,43 (*m*, H-C(5')); 4,13 (*AB*-System, *B*-Teil überlagert durch *m* bei 4,43,  $\nu_A=4,10$ ,  $\nu_B=4,17$ ,  $J=6$ , 2 H-C(7')). - <sup>13</sup>C-NMR.<sup>8)35</sup>): 21,8, 25,6, 28,1 (3 *qa*, 2 H<sub>3</sub>C-C(2),

<sup>35</sup>) Aus Vergleich der <sup>13</sup>C-NMR.-Daten des Gemisches 30 (A + B) und des reinen Isomeren 30A.

$H_3C-C(1')$ ; 19,7, 31,5, 33,5, 34,8, 41,8, 81,8 (6 *t*, C(3), C(4), C(5), C(3'), C(4'), C(7')); 93,6 (*d*, C(5')); 43,6, 52,2, 57,5 (3 *s*, C(1), C(2), C(1')). - MS.: 194 ( $M^+$ ,  $C_{13}H_{22}O$ , 3), 179 (4), 176 (3), 164 (12), 133 (12), 121 (12), 109 (19), 108 (20), 107 (80), 105 (17), 96 (17), 95 (38), 94 (100), 93 (73), 91 (32), 83 (17), 82 (90), 81 (47), 80 (15), 79 (66), 77 (20), 69 (34), 68 (12), 67 (42), 65 (12), 55 (43), 53 (23), 43 (18), 41 (66).

3-(*1'*-Isopropyl-2',2'-dimethylcyclopentyl)propionsäure-isopropylester (31): GC.-isoliert (Säule B, 200°). - IR.: 2980s S, 2960s, 2900m S, 2880s, 1732s, 1470s, 1455m, 1421w, 1392m S, 1385s, 1375s, 1355m S, 1340m, 1308m S, 1292s, 1260m S, 1180s, 1147m, 1110s, 1076w, 1058w, 1015w, 965m, 945w, 900w. -  $^1H$ -NMR.: 0,96, 1,04 (2 *s*, 2  $H_3C-C(2')$ ); 0,90, 0,93 (2 *d*,  $(CH_3)_2CHC(1')$ ); 1,19 (2 *d*,  $J=6$ ,  $(CH_3)_2CH-O$ ); 1,35-1,91 und 2,10-2,30 (2 *m*, 11 H); 4,98 (*qi*,  $J=6$ ,  $(CH_3)_2CH-O$ ). -  $^{13}C$ -NMR.<sup>8)</sup>: 18,7, 21,2, 21,9, 25,7, 26,4 (6 *qa*, 2 *qa* überlagert bei 21,9, 2  $H_3C-C(2')$ ,  $(CH_3)_2CHC(1')$ ,  $(CH_3)_2CH-O$ ); 20,0, 26,1, 32,1, 34,9, 42,8 (5 *t*, C(2), C(3), C(3'), C(4'), C(5')); 33,9, 67,4 (2 *d*,  $(CH_3)_2CHC(1')$ ,  $(CH_3)_2CH-O$ ); 45,4, 49,9 (2 *s*, C(1'), C(2')); 174,2 (*s*, C(1)). - MS.: 254 ( $M^+$ ,  $C_{16}H_{30}O_2$ , 8), 212 (24), 211 (18), 177 (16), 170 (23), 169 (100), 151 (99), 142 (19), 141 (25), 139 (19), 138 (13), 137 (18), 133 (19), 128 (36), 124 (19), 123 (29), 110 (19), 109 (100), 107 (25), 99 (19), 97 (34), 94 (19), 85 (47), 83 (60), 82 (23), 81 (35), 69 (88), 67 (23), 57 (31), 56 (15), 53 (59), 43 (59), 41 (63).

$C_{16}H_{30}O_2$  (254,40) Ber. C 75,53 H 11,89% Gef. C 75,67 H 11,80%

c) Bei  $-7^\circ$ : Die Lösung von 3,81 g (19,63 mmol) **1** in 400 ml 2-Propanol wurde in der Anordnung B bei  $-7^\circ$  bestrahlt (Umsatz 82%) und eingedampft. GC.-Analyse des Rohproduktes (Säule B, 200°)<sup>34)</sup>: 16% **3**, 43% **5A**, 18% **5B**, 4% **11**, 1% **7** [2], 3% **28**, 3% **29** und 12% **30(A+B)**.

2.1.3. In Äthanol. a) Bei  $+18^\circ$ : Die Lösung von 3,86 g (19,9 mmol) **1** in 400 ml Äthanol wurde in der Anordnung B bei  $+18^\circ$  bestrahlt (Umsatz 58%) und eingedampft. GC.-Analyse des Rohproduktes (Säule B, 200°)<sup>34)</sup>: 17% **3**, 3% **9** [2], 46% **5A**, 4% **11**, 15% **7**, 9% **28**, 2% **29** und 1% **33** [7].

b) Bei  $-65^\circ$ : Die Lösung von 4,04 g (20,8 mmol) **1** in 400 ml Äthanol wurde analog zu 2.1.1.b) bestrahlt (Umsatz 93%). Nach dem Eindampfen wurde der Rückstand rasch an  $SiO_2$  («Flash»-Chromatographie nach [34]) in Hexan/Äther 4:1 chromatographiert. Die GC.-Analyse (Säule B, 200°)<sup>34)</sup> in Verbindung mit der  $^1H$ -NMR.-Analyse und der Auswaage der Fraktionen ergab 4% **3**, 3% **5A**, 5% **11**, 3% **9** [2], 10% **7** [2], 19% **28**, 9% **29**, 5% **30(A+B)**, 4% **32** und 10% Alkohol  $C_{15}H_{28}O_2$  unbekannter Struktur. 3-(*1'*-Isopropyl-2',2'-dimethylcyclopentyl)propionsäure-äthylester (32): GC.-isoliert (Säule B, 200°). - IR.: 2980s S, 2965s, 2910m S, 2880m, 1738s, 1470m, 1435m, 1425w br., 1392m, 1384m, 1370m, 1340w, 1292m, 1258m br., 1182s, 1163m S, 1130w, 1100w, 1055w S, 1033m. -  $^1H$ -NMR.: 0,96, 1,04 (2 *s*, 2  $H_3C-C(2')$ ); 0,91, 0,92 (2 *d*,  $J=6,5$ ,  $(CH_3)_2CH$ ); 1,24 (*t*,  $J=7$ ,  $CH_3CH_2O$ ); 1,38-2,35 (*m*, 11 H); 4,04 (*qa*,  $J=7$ ,  $CH_3CH_2O$ ). -  $^{13}C$ -NMR.<sup>8)</sup>: 14,3, 18,7, 21,2, 25,7, 26,4 (5 *qa*, 2  $H_3C-C(2')$ ,  $(CH_3)_2CH$ ,  $CH_3CH_2O$ ); 19,9, 26,1, 31,8, 34,9, 42,8, 60,2 (6 *t*, C(2), C(3), C(3'), C(4'), C(5'),  $CH_3CH_2O$ ); 33,8 (*d*,  $(CH_3)_2CH$ ); 45,4, 49,9 (2 *s*, C(1'), C(2')); 174,5 (*s*, C(1)). - MS.: 240 ( $M^+$ ,  $C_{15}H_{28}O_2$ , 9), 197 (47), 156 (26), 151 (100), 139 (16), 138 (16), 133 (32), 124 (24), 123 (52), 109 (78), 107 (23), 97 (29), 96 (26), 95 (41), 93 (12), 88 (14), 83 (45), 82 (27), 81 (33), 69 (63), 67 (24), 57 (21), 55 (42), 43 (22), 41 (37).

$C_{15}H_{28}O_2$  (240,37) Ber. C 74,95 H 11,74% Gef. C 74,84 H 11,78%

Alkohol  $C_{15}H_{28}O_2$ : Smp. 101-102° (Pentan). - IR.: 3630m, 3500w br., 3010s S, 2980s, 2930s, 2915s S, 2870s, 1472s, 1459s, 1445m, 1387s, 1375s, 1369s, 1361m S, 1343m, 1327m, 1312m, 1290m, 1245m, 1222m, 1198m, 1165s, 1152m S, 1125m, 1113s, 1078s, 1062s S, 1031m, 1011m, 1003m S, 997m S, 973m, 935s, 919m, 872w, 832w. -  $^1H$ -NMR.: 0,80 (*s*, HO); 0,88, 0,94, 1,00, 1,23 (4 *s*, 4  $CH_3$ ); 1,12 (*t*,  $J=6$ ,  $CH_3CH_2$ ); 1,3-2,0 (*m*, 10 H); 3,46 (*m*, 2 H). -  $^{13}C$ -NMR.<sup>8)</sup>: 15,4, 15,9, 23,1, 29,1, 29,4 (5 *qa*); 18,6, 24,1, 33,2, 37,7, 40,2, 59,6 (6 *t*); 38,9, 51,4, 84,0, 89,5 (4 *s*). - MS.: 240 ( $M^+$ ,  $C_{15}H_{28}O_2$ , 5), 225 (2), 222 (3), 197 (17), 169 (26), 156 (40), 151 (14), 141 (84), 140 (26), 139 (54), 126 (12), 125 (69), 123 (30), 121 (16), 113 (19), 111 (23), 109 (21), 107 (27), 99 (12), 97 (14), 95 (54), 93 (13), 85 (13), 83 (23), 82 (75), 81 (23), 79 (13), 71 (13), 69 (37), 67 (17), 57 (13), 55 (36), 43 (100), 41 (44).

$C_{15}H_{28}O_2$  (240,37) Ber. C 74,95 H 11,74% Gef. C 75,07 H 11,89%

2.1.4. In *t*-Butylalkohol. Die Lösung von 4,28 g (21,8 mmol) **1** in 450 ml *t*-Butylalkohol wurde mit 1 g  $Na_2CO_3$  versetzt und bei RT. in der Anordnung B bestrahlt (Umsatz 76%). Die Lösung wurde eingedampft, der Rückstand in Äther gelöst und die Lösung filtriert. Nach dem Eindampfen des Filtrates zeigte der Rückstand im GC. (Säule A, 140°) 17% **3**, 67% **5A** und 16% **5B**<sup>34)</sup>.



2.1.5. In Äthylenglycol. a) Bei RT.: Die Lösung von 521,3 mg (2,69 mmol) **1** in 50 ml Äthylenglycol wurde in der *Anordnung B* bei RT. bestrahlt (Umsatz 95%). Es wurde mit 100 ml Wasser verdünnt, mit Pentan extrahiert und eingedampft: 515 mg Rohprodukt. GC.-Analyse (Säule B, 200°): 11% Gemisch nicht identifizierter Kohlenwasserstoffe, 2% **3**, 4% **9** [2], 46% **5A**, 25% **7** [2] und 12% **30(A+B)**.

b) Bei -18°: Die Lösung von 2,66 g (13,7 mmol) **1** in 350 ml Äthylenglycol wurde in der *Anordnung F* bei -18° bestrahlt (Umsatz 85%). Es wurde analog zu 2.1.5.a) aufgearbeitet: 2,56 g Rohprodukt aus 11% Gemisch nicht identifizierter Kohlenwasserstoffe, 3% **3**, 2% **9** [2], 20% **5A**, 8% **11**, 24% **7** [2], 21% **30(A+B)** sowie 11% nicht identifizierter Alkohole.

2.1.6. In Glycerin. Die Lösung von 1,56 g (8,05 mmol) **1** in 450 ml Glycerin wurde in der *Anordnung F* bei 0° bestrahlt (Umsatz von **1** im emulsionsartigen Reaktionsgut: 76%). Es wurde analog zu 2.1.5.a) aufgearbeitet: 1,43 g Rohprodukt, welche im GC. (Säule B, 200°) 17% Gemisch nicht identifizierter Kohlenwasserstoffe, 4% **3**, 6% **9** [2], 28% **5A**, 9% **11**, 20% **7**, 1% **26**, 3% **28**, 7% **29** und 5% **30(A+B)** zeigten.

2.1.7. In Acetonitril. a) Bei +30°: Die Lösung von 2,07 mg (0,011 mmol) **1** und 0,134 mg Tetradecan in 2 ml CH<sub>3</sub>CN wurde in der *Anordnung E* bei 30° bestrahlt (Umsatz 96%). GC.-Analyse (Säule D): 9% **3**, 72% **5A** und 19% **5B**.

b) Bei +15°: Die Lösung von 2,6 mg (0,013 mmol) **1** in 2 ml CH<sub>3</sub>CN wurde bei RT. analog zu 2.1.7.a) bestrahlt (Umsatz 100%). GC.-Analyse (Säule D): 14% **3**, 56% **5A** und 15% **5B**.

c) Bei -25°: Die Lösung von 4,38 g (22,6 mmol) **1** in 430 ml CH<sub>3</sub>CN wurde in der *Anordnung B* bei -25° bestrahlt (Umsatz 89%). GC.-Analyse (Säule D): 9% Gemisch von Kohlenwasserstoffen unbekannter Struktur, 14% **3**, 41% **5A**, 17% **5B**, 14% **26** und 11% **27** [2].

2.1.8. In Triacetin. a) Bei -15°: Die Lösung von 4,08 g (21,5 mmol) **1** in 450 ml Triacetin wurde in der *Anordnung F* bei -15° bestrahlt (Umsatz von **1** im emulsionsartigen Reaktionsgut: 84%). Die Photolyse wurde über Nacht mit 20 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 1000 ml Wasser/CH<sub>3</sub>OH 4:21 gerührt. Dann wurde 3mal mit je 100 ml Pentan extrahiert, die Pentanphase 2mal mit je 50 ml ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung, dann mit ges. Kochsalzlösung gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und eingedampft. Es fielen 2,67 g Rohprodukt mit folgender GC.-Analyse (Säule A, 140°) an: 37% Gemisch nicht identifizierter Kohlenwasserstoffe (Fragmentierungsprodukte), 5% **3**, 12% **5A**, 7% **5B**, 32% **26** und 7% **27** [2].

b) Bei +60°: Die Lösung von 430 mg (2,22 mmol) **1** in 50 ml Triacetin wurde in der *Anordnung B* bei +60° bestrahlt (Umsatz 92%) und analog zu 2.1.8.a) weiter verarbeitet: 193,6 mg Rohprodukt. GC. (Säule B, 200°): 47% Gemisch nicht identifizierter Kohlenwasserstoffe, 1% **3**, 27% **5A**, 6% **9** [2], 1% **5B**, 5% **7** [2] und 10% **26**.

2.1.9. In Diäthylenglycol-dimethyläther (Diglyme). Die Lösung von 3,09 g (15,3 mmol) **1** in 400 ml Diglyme (*Fluka, puriss.*) wurde in der *Anordnung B* bei -13° bestrahlt (Umsatz 89%). Die Photolyse wurde mit Wasser verdünnt und mit Pentan extrahiert. Der Pentanauszug ergab 3,2 g Rohprodukt. GC. (Säule B, 200°): 7% Gemisch nicht identifizierter Kohlenwasserstoffe, 23% **3**, 46% **5A**, 19% **5B** und 5% **7** [2].

2.1.10. In Diäthyläther. a) Bei RT.: Die Lösung von 66,5 mg (0,34 mmol) **1** in 4 ml Diäthyläther (*Uvasol, Merck*) wurde in der *Anordnung D* bei RT. bestrahlt (Umsatz 90%). GC. (Säule B, 200°) des Rohproduktes: 14% **3**, 59% **5A**, 21% **5B** und 6% **33** [7].

b) Bei -65°: Die Lösung von 3,57 g (18,4 mmol) **1** in 400 ml Diäthyläther (*Uvasol, Merck*) wurde bei -65° in der *Anordnung B* bestrahlt (Umsatz 86%). Eindampfen ergab 3,6 g Rohprodukt. GC. (Säule B, 200°): 30% Gemisch nicht identifizierter Kohlenwasserstoffe, 17% **3**, 10% **5A**, 15% **5B**, 1% **7** [2], 1% **26**, 4% **27** [2] und 15% **33** [7].

2.1.11. Photolyse von **36** in 2-Propanol zur Herstellung von **37**. In Analogie zu Versuch 2.1.2.b) wurden 4,02 g (20,2 mmol) **36** [2] bestrahlt (Umsatz 90%). Es wurden 628 mg (15%) 4,4-Dideuterio-1,7,7-trimethyl-3-trideuteriomethyl-2-oxatricyclo[4.4.0.0<sup>3,6</sup>]decan (**37**) erhalten, Sdp. 51-2°/0,01 Torr. - IR.: 2972s S, 2960s, 2935s S, 2870s, 2238m, 2215m, 2118m, 1465s, 1449s, 1419m, 1384m, 1375s, 1363m, 1317w, 1305m, 1285m S, 1278m, 1265m, 1204w, 1188m, 1170w, 1141m, 1117m, 1102m S, 1090m, 1071m, 1050m S, 1031m, 993m, 975m, 940w, 893w, 870m, 831w, 677m, 640m. - <sup>1</sup>H-NMR.: 0,93, 0,98, 1,30 (3s, H<sub>3</sub>C-C(1), 2 H<sub>3</sub>C-C(7)); 1,04-2,30 (m, 2 H-C(5), 2 H-C(8), 2 H-C(9), 2 H-C(10)). - MS.: 200 (10), 199 (M<sup>+</sup>, C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>D<sub>5</sub>O, 66), 198 (98), 197 (26), 196 (5), 185 (4), 184 (15), 183 (5), 182 (8), 181 (49), 180 (5), 166 (9), 165 (5), 156 (8), 155 (5), 143 (23), 142 (13), 141 (5), 137 (6), 136 (10), 130 (23), 129 (17), 128 (46), 127 (34), 126 (13), 125 (18), 124 (12), 123 (14), 122 (9), 121 (35), 114 (18), 113 (47), 112 (12), 111 (12), 110 (9), 109 (10), 107 (10), 100 (13), 98 (9), 97 (39), 96 (14), 95 (39),

94 (9), 93 (27), 91 (9), 83 (13), 82 (27), 81 (22), 80 (11), 79 (19), 77 (12), 69 (39), 68 (12), 67 (20), 57 (9), 56 (13), 55 (24), 53 (16), 46 (100), 45 (15), 43 (54), 42 (14), 41 (48).

2.1.12. *Photolyse von 36 in 2-Propanol zur Herstellung von 38*. Die Lösung von 2,67 g (13,4 mmol) **36** [2] in 450 ml 2-Propanol wurde mit 1 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  versetzt und in der *Anordnung B* bei  $-65^\circ$  bis zu ca. 70% Umsatz (GC.-Kontrolle, *Säule B*,  $200^\circ$ ) bestrahlt. Es wurde eingedampft, in etwas Äther aufgenommen und über *Celite* abfiltriert. Nach dem Eindampfen wurde das Rohprodukt, ca. 45% **38** enthaltend, an 110 g  $\text{SiO}_2$  im Gemisch B chromatographiert. Hierbei wurden u. a. ca. 1,3 g (1:1)-Gemisch **36/38** erhalten, das mittels GC. (*Säule B*,  $200^\circ$ ) aufgetrennt wurde. *3,3-Dideuterio-1,6,6-trimethyl-1-(trideuteriomethyl)spiro[4.4]nonan-2-on (38)*. - IR.: 2970s, 2920m S, 2885s, 2235m, 2165w, 2140w, 2070w, 1740s, 1470m, 1460m, 1445m S, 1390m, 1370s, 1360m, 1320w, 1272w, 1236w, 1215m, 1200m, 1095w S, 1079s, 1065m, 1052m, 1031w, 1024m, 1000m. -  $^1\text{H-NMR}$ .: 0,99, 1,04, 1,11 (3 s,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1)$ ), 2  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$ ); 1,15-2,14 (m, 8 H). - MS.: 199 ( $M^+$ ,  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{D}_5\text{O}$ , 60), 198 (21), 197 (4), 184 (12), 183 (5), 181 (7), 149 (15), 143 (12), 142 (12), 141 (10), 140 (34), 130 (13), 129 (85), 128 (62), 127 (27), 126 (30), 125 (30), 124 (16), 115 (16), 114 (22), 113 (23), 112 (23), 111 (24), 109 (40), 108 (40), 103 (12), 102 (39), 101 (23), 100 (18), 99 (23), 98 (27), 97 (51), 96 (63), 95 (100), 94 (16), 93 (19), 86 (29), 85 (34), 84 (29), 83 (27), 82 (33), 81 (30), 73 (22), 72 (26), 71 (20), 70 (29), 69 (61), 68 (23), 67 (26), 56 (22), 55 (27), 44 (20), 43 (32), 41 (49).

2.1.13. *Photolyse von 13 in 2-Propanol. Herstellung von 25*. Die Lösung von 348,4 mg (1,77 mmol) **13** in 450 ml 2-Propanol wurde bei RT. in der *Anordnung A* unter völligem Umsatz bestrahlt. Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie im Gemisch B an  $\text{SiO}_2$  aufgetrennt, und aus der 1. Fraktion mittels GC. (*Säule A*,  $155^\circ$ ) *2-Deuterio-10-dideuteriomethyliden-2,6,6-trimethyl-1-oxaspiro[4.5]decan (25)* isoliert. - IR.: 2970s, 2930s, 2910m S, 2861m, 2850w, 2220w, 2160w, 2140w, 2100w, 1610w, 1475w, 1470w, 1455w, 1440m, 1380m, 1370m, 1360w, 1330w, 1310w, 1300w, 1230w, 1195w, 1125s, 1105w, 1070s, 1050w, 1035w, 1005w, 990w, 965w, 955w, 940w, 915w, 903w, 875w, 860w, 850w, 710w. -  $^1\text{H-NMR}$ .: 0,84 (s, 2  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$ ); 1,21 (s,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$ ); 1,00-2,40 (m, 10 H). - MS.: 197 ( $M^+$ ,  $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{D}_3\text{O}$ , 46;  $d_3=97\%$ ,  $d_2=1\%$ ,  $d_1=2\%$ ), 182 (6), 154 (6), 141 (20), 140 (20), 139 (10), 128 (100), 127 (13), 113 (10), 112 (10), 111 (10), 98 (11), 97 (17), 96 (10), 95 (13), 84 (11), 83 (11), 81 (13), 71 (73), 70 (12), 69 (18), 56 (14), 55 (14), 43 (24), 42 (17), 41 (24).

2.1.14. *Photolyse eines (1:1)-Gemisches von 1 und 13*. Die Lösung von 0,74 g (3,8 mmol) **1** und 0,74 g (3,7 mmol) **13** in 200 ml Pentan wurde in der *Anordnung A* unter völligem Umsatz von **1** und **13** bestrahlt. Die Lösung wurde analog 2.1.13 aufgearbeitet und ein Gemisch von **3** und **25** isoliert. Das MS. des Gemisches **3/25** zeigte im Bereich von  $M^+$  die folgenden Pikhöhen:  $M^+$  ( $d_3$ ) = 40 mm;  $M^+$  ( $d_2$ ) = 3,6 mm;  $M^+$  ( $d_1$ ) = 2,2 mm;  $M^+$  ( $d_0$ ) = 95 mm.

2.2. *Nachbestrahlungsversuche*. 2.2.1. *Photolyse von 28 in 2-Propanol bei  $-65^\circ$* . Die Lösung von 54,6 mg (0,28 mmol) **28** in 2 ml 2-Propanol wurde mit 20 mg  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  versetzt und in der *Anordnung C* bei  $-65^\circ$  bestrahlt (Umsatz 23%). Die Lösung wurde eingedampft, der Rückstand in Äther aufgenommen, über *Celite* filtriert und das Filtrat aufgearbeitet. GC. (*Säule B*,  $200^\circ$ ): 40% **29**, 14% **30(A+B)**, 34% **31** und ca. 2% **34B**.

2.2.2. *Photolyse von 38 in 2-Propanol bei  $-65^\circ$* . Die Lösung von 51 mg (0,27 mmol) **38** in 4 ml 2-Propanol wurde mit 10 mg  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  versetzt und analog zu 2.2.1 bestrahlt (Umsatz 99%) und aufgearbeitet. Produktenverteilung: 12% **39** und 62% **40(A+B)**. Die Säulenchromatographie des Rohproduktes (48 mg) an 6 g  $\text{SiO}_2$  im Gemisch A ergab als einzige Aldehydverbindung (auch laut GC.) 5,1 mg (10%) **39**; **40(A+B)** wurden mittels GC. isoliert. *1,2,2-Trideuterio-3-[1'-(2'',2''-dideuterio-1''-methylvinyl)-2',2'-dimethylcyclopentyl]propanal (39)*. GC.-isoliert (*Säule B*,  $200^\circ$ ). - IR.: 2960s, 2880m, 2220w br., 2110w S, 2060m, 1725m S, 1715s, 1705m S, 1465m br., 1440m S, 1390m, 1378m, 1370m. -  $^1\text{H-NMR}$ .<sup>36)</sup>: 0,88, 1,12 (2 s, 2  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2'')$ ); 1,73 (s,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1'')$ ); 0,95-2,2 (m, 8 H). - MS.: 199 ( $M^+$ ,  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{D}_5\text{O}$ , 4), 198 (2), 184 (7), 183 (2), 181 (12), 180 (4), 166 (14), 143 (22), 138 (23), 137 (22), 125 (18), 124 (16), 113 (21), 112 (65), 111 (64), 110 (30), 109 (38), 108 (20), 99 (28), 98 (21), 97 (23), 96 (25), 95 (45), 94 (23), 93 (21), 86 (23), 85 (60), 84 (33), 83 (43), 82 (100).

*4',4',5',7',7'-Pentadeuterio-1',2,2-trimethyl-spiro[cyclopentan-1,2'-(6'-oxabicyclo[3.2.0]heptan)] (40)*. Isomer **40A**: IR.: 2955s, 2910s S, 2870s, 2220m, 2185w, 2158m, 2140w, 2120m, 2080w, 1468m, 1378m, 1364m, 1214w, 1126m, 1084m, 1075m, 1062m S, 1022m, 969s. -  $^1\text{H-NMR}$ .<sup>36)</sup>: 0,82, 1,00, 1,44 (3 s, 2  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1')$ ); 1,0-2,5 (m, 2 H-C(3), 2 H-C(4), 2 H-C(5), 2 H-C(3')). -  $^1\text{H-NMR}$ . (Zugabe von 7,49 mol-%  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ ): 1,20, 1,28, 2,11 (3 s, 2  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1')$ ).  $^1\text{H-NMR}$ .

<sup>36)</sup> Varian EM-390 90-MHz-NMR.-Spektrometer.

(20,28 mol-% Eu(dpm)<sub>3</sub>): 1,81, 1,90, 3,34 (3 s, 2 H<sub>3</sub>C-C(2), H<sub>3</sub>C-C(1')). - <sup>13</sup>C-NMR.<sup>8</sup>): 21,1, 25,9, 27,7 (3 *qa*, 2 H<sub>3</sub>C-C(2), H<sub>3</sub>C-C(1')); 20,6, 34,5, 35,0, 42,6 (4 *t*, C(3), C(4), C(5), C(3')); 43,2, 50,4, 57,4 (3 s, C(1), C(2), C(1')). - MS.: Aus dem MS. des Gemisches **40(A+B)** ist ersichtlich, dass  $M^+ = 199$ , d. h.  $d_5 = 65\%$ ;  $d_4 = 35\%$ .

**Isomer 40B**: IR.: 3005m S, 2970s S, 2955s, 2870s, 2210m, 2155m, 2128m, 2080m, 1467s, 1455m, 1440m S, 1385m, 1375m, 1364m, 1312w, 1288w, 1215w, 1175w, 1145w, 1126m, 1112w, 1096m, 1079m, 1060m, 1043w, 1021s, 1005w, 990w, 965s, 945w S, 922w, 885w, 849w. - <sup>1</sup>H-NMR.<sup>36</sup>): 0,95, 0,99, 1,55 (3 s, 2 H<sub>3</sub>C-C(2), H<sub>3</sub>C-C(1')); 1,20-2,23 (*m*, 2 H-C(3), 2 H-C(4), 2 H-C(5), 2 H-C(3')). <sup>1</sup>H-NMR. (Zugabe von 8,20 mol-% Eu(dpm)<sub>3</sub>): 1,24, 1,35, 2,25 (3 s, 2 H<sub>3</sub>C-C(2), H<sub>3</sub>C-C(1')); <sup>1</sup>H-NMR. (18,92 mol-% Eu(dpm)<sub>3</sub>): 1,60, 1,83, 3,12 (3 s, 2 H<sub>3</sub>C-C(2), H<sub>3</sub>C-C(1')). - <sup>13</sup>C-NMR.<sup>8</sup>): 21,8, 25,5, 28,1 (3 *qa*, 2 H<sub>3</sub>C-C(2), H<sub>3</sub>C-C(1')); 19,7, 31,5, 34,7, 41,9 (4 *t*, C(3), C(4), C(5), C(3')); 43,6, 52,0, 57,5 (3 s, C(1), C(2), C(1')). - MS.: s. Isomer **40A**.

2.3. Photolysen von **2**. 2.3.1. In 2-Propanol. a) Bei RT.: Die Lösung von 2,7 g (10,5 mmol) **2** in 550 ml 2-Propanol wurde in der Anordnung A bis zu 94proz. Umsatz bestrahlt. Nach dem Eindampfen der Lösung wurde der ölige Rückstand an SiO<sub>2</sub> (Merck, «reinst») in Hexan/Pentan/Äther 4:2:1 chromatographiert. Abzüglich 162 mg wiedergewonnenes **2** wurden 324 mg (13%) **4** [2], 325 mg (13%) **6A** und 243 mg (10%) **6B** erhalten.

b) Bei -60°: Die Lösung von 2,3 g (8,98 mmol) **2** wurde in 550 ml 2-Propanol in der Anordnung B bis zu 85proz. Umsatz bestrahlt. Die Photolyselösung wurde analog zu 2.3.1.a) aufgearbeitet: 207 mg (9%) **4** [2], 644 mg (28%) **6A** sowie 414 mg (21%) **6B**. 2,2,6β-Trimethyl-7α-phenyl-10-oxatricyclo[5.2.1.0<sup>1,6</sup>]decan (**6A**) [2]: <sup>13</sup>C-NMR.<sup>8</sup>): 23,4, 23,7, 25,8 (3 *qa*, 2 H<sub>3</sub>C-C(2), H<sub>3</sub>C-C(6)); 18,1, 20,6, 33,9, 37,6, 39,8 (5 *t*, C(3), C(4), C(5), C(8), C(9)); 126,4, 126,8, 127,4 (5 *d*, je 2 *d* überlagert bei 126,8 und 127,4, 5 arom. CH); 33,5, 61,5 (2 s, C(2), C(6)); 84,8, 91,0 (2 s, C(1), C(7)); 141,6 (s, arom. quaternäres C).

2,2,6α-Trimethyl-7α-phenyl-10β-oxatricyclo[5.2.1.0<sup>1,6</sup>]decan (**6B**). Sdp. 130°/0,1 Torr. - UV. (0,0825 mg in 5 ml): 218 (10550). - IR.: 3090w, 3065m, 3035m, 2970s, 2950s, 2930s, 2860s, 1945w, 1870w, 1805w, 1605m, 1500m, 1475m S, 1460s, 1447s, 1390m, 1378s, 1362m, 1332w, 1316m, 1305m, 1262w, 1220m, 1159m, 1140m, 1072m, 1065m, 1055w, 1040m, 1027w, 1010m, 1000m, 978s, 960m, 940m, 930m, 910m, 900w, 850w, 700s, 680w, 663m, 619m, 600m. - <sup>1</sup>H-NMR.: 0,87, 0,94, 1,00 (3 s, 2 H<sub>3</sub>C-C(2), H<sub>3</sub>C-C(6)); 1,10-2,40 (*m*, 2 H-C(3), 2 H-C(4), 2 H-C(5), 2 H-C(8), 2 H-C(9)); 7,06-7,43 (*m*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). - <sup>13</sup>C-NMR.: 18,2, 22,9, 23,9 (3 *qa*, 2 H<sub>3</sub>C-C(2), H<sub>3</sub>C-C(6)); 18,2, 26,8, 29,1, 33,4, 37,9 (5 *t*, C(3), C(4), C(5), C(8), C(9)); 124,7, 126,7, 127,7 (5 *d*, je 2 *d* überlagert bei 124,7 und 127,7, 5 arom. CH); 32,6, 50,3 (2 s, C(2), C(6)); 91,4, 95,1 (2 s, C(1), C(7)); 139,0 (s, arom. quaternäres C). - MS.: 256 ( $M^+$ , C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O, 15), 241 (30), 239 (12), 238 (54), 223 (26), 185 (15), 174 (15), 173 (14), 171 (11), 169 (12), 159 (20), 157 (11), 143 (26), 137 (15), 136 (49), 133 (16), 129 (22), 128 (17), 123 (26), 122 (10), 121 (88), 120 (29), 119 (10), 117 (26), 115 (18), 107 (13), 105 (100), 95 (16), 93 (27), 91 (32), 81 (16), 79 (19), 77 (52), 69 (13), 55 (21), 53 (10), 51 (10), 43 (15), 41 (32).

C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O (256,37) Ber. C 84,32 H 9,44% Gef. C 84,28 H 9,49%

2.3.2. In Pentan. a) Bei RT.: Die Lösung von 94,1 mg (0,37 mmol) **2** in 14 ml Pentan wurde in der Anordnung D bis zu 85proz. Umsatz bestrahlt. Nach dem Eindampfen ergab die <sup>1</sup>H-NMR.-Analyse für das Rohprodukt (abzüglich **2**) 10% **4** [2], 19% **6A** und 42% **6B**.

b) Bei -60°: Die Lösung von 2,4 g (9,4 mmol) **2** in 350 ml Pentan wurde in der Anordnung B bis zu 92proz. Umsatz bestrahlt. Aufarbeitung analog zu 2.3.1.a) ergab 120 mg **4** (5%) [2], 960 mg (40%) **6A** und 696 mg (29%) **6B**.

2.4. Photolyse von **14** in Pentan. Die Lösung von 4,69 g (33,5 mmol) **14** [4] in 200 ml Pentan wurde bei RT. in der Anordnung A bis zu 98proz. Umsatz bestrahlt. Das Lösungsmittel wurde über eine Vigreux-Kolonne bei Normaldruck abdestilliert. Die Destillation des Rückstandes ergab bei 32-35°/13 Torr 2,06 g (3:2)-Gemisch **41/42** und bei 35-55°/15 Torr 0,41 g (5:4:2)-Gemisch **41/42/14** (<sup>1</sup>H-NMR.-Analyse). Die Isomeren **41** und **42** konnten mittels DC. bzw. Säulenchromatographie nicht voneinander getrennt werden. Bei der präp. GC. des (3:2)-Gemisches **41/42** (Säule C, 80°) isomerisierte sich **41** nahezu vollständig zum Alkohol **60**, so dass dann bei erneuter GC. der Äther **42** in ca. 90proz. Reinheit isoliert wurde. Im Photolysegemisch waren ca. 30% **41** und ca. 20% **42** vorhanden. 1,3,3,4-Tetramethyl-2-oxabicyclo[2.2.0]hexan (**42**). IR.: 2980s, 2930s, 2870m, 1450m, 1375m, 1290w, 1250w, 1220w, 1180m, 1140m, 1120m, 1015w, 960m, 940m, 920m, 850w, 835w. - <sup>1</sup>H-NMR.: 1,02, 1,19, 1,28, 1,34 (4 s, H<sub>3</sub>C-C(1), 2 H<sub>3</sub>C-C(3), H<sub>3</sub>C-C(4)); 1,40-2,70 (*m*, 2 H-C(5), 2 H-C(6)).

*1,4,6,6-Tetramethyl-5-oxabicyclo[2.1.1]hexan* (**41**): Signale von **41** im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des (3:2)-Gemisches **41/42**: 0,68 (s,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$ ); 1,14 (s, 3 s überlagert,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1)$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(4)$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$ ).

2.5. *Photolysen von 15*. a) *Bei RT.*: Die Lösung von 1,03 g (5,1 mmol) **15** in 200 ml Pentan wurde in der *Anordnung A* unter vollständigem Umsatz bestrahlt. Das beim Eindampfen angefallene Rohprodukt bestand der  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse zufolge zu >95% aus **43**. Destillation bei  $80^\circ/0,1$  Torr ergab 700 mg (70%) **43**.

b) *Bei  $-65^\circ$* : Die Lösung von 1,77 g (8,7 mmol) **15** in 200 ml Pentan wurde bei  $-65^\circ$  in der *Anordnung B* bestrahlt. Gemäss  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse lag im Rohprodukt als einzige Komponente **43** vor. Aufarbeitung analog zu a) ergab 1,76 g (99%) *1,6,6-Trimethyl-4-phenyl-5-oxabicyclo[2.1.1]hexan* (**43**). - IR.: 3090w, 3070m, 3040m, 2980s, 2955s, 2930s, 2875m, 1965w, 1950w, 1895w, 1875w, 1810w, 1605w, 1500w, 1470s, 1448m, 1391m, 1382m, 1370m, 1355m, 1300m, 1265m, 1230m, 1200w, 1178m, 1150w, 1120s, 1090m, 1030m, 1015m, 1000w, 985s, 940w, 910w, 890m, 700s, 675w, 660w, 635w. -  $^1\text{H-NMR}$ .: 0,86, 0,95, 1,25 (3 s, 2  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1)$ ); 1,60-2,60 (m, 2 H-C(2), 2 H-C(3)); 7,05-7,50 (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). -  $^{13}\text{C-NMR}$ . ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 14,9, 16,6, 18,6 (3 qa, 2  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1)$ ); 33,1, 33,9 (2 t, C(2), C(3)); 125,1, 127,1, 128,1 (5 d, je 2 d überlagert bei 125,1 und 128,1, 5 arom. CH); 52,7 (s, C(6)); 90,7, 93,3 (2 s, C(1), C(4)); 139,3 (s, arom. quaternäres C). - MS.: 202 ( $M^+$ ,  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}$ , 17), 187 (14), 184 (51), 169 (12), 159 (20), 144 (41), 129 (68), 120 (92), 117 (30), 115 (21), 105 (100), 91 (31), 77 (45), 55 (22), 51 (16), 43 (60), 41 (23).

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}$  (202,28) Ber. C 83,12 H 8,97% Gef. C 83,22 H 8,98%

2.6. *Photolyse von 44*. 2.6.1. *In Pentan bei  $12^\circ$* . Die Lösung von 3,5 g (13,3 mmol) **44** [6] in 450 ml Pentan wurde in der *Anordnung B* unter völligem Umsatz bestrahlt. Nach dem Eindampfen wurde mittels GC. (*Säule D*) die folgende Produktenverteilung abgeschätzt<sup>37)</sup>, 23% **45**<sup>38)</sup>, 15% **47**, 32% (1:1)-Gemisch **48A/48B**<sup>39)</sup>, 12% Äther X ( $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}$ ), 11% **49** und 5% **17**<sup>39)40)</sup>. Das Photolysegemisch wurde *rasch* unter Druck («Flash»-Chromatographie nach [34]) an  $\text{SiO}_2$  in Hexan/Äther 8:1 chromatographiert. Als reine Fraktion wurde **46** (19%) erhalten, wogegen **47** (11%), X (3%), **49** (7%), **48(A+B)** (15%) und **50** (3%) in Mischfraktionen anfielen (Prozentangaben bzgl. GC- (*Säule C*,  $240^\circ$ ) und  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse sowie der Auswaage der Fraktionen). Die nochmalige Säulenchromatographie des Gemisches **X/48B** ergab **48B** in 90proz. Reinheit. Die Isomeren **47**, **48A** und **49** wurden mittels GC. (*Säule C*,  $240^\circ$ ) isoliert, **50** hingegen konnte nicht rein erhalten werden (vgl. auch [5]). *5,5,8 $\alpha$ -Trimethyl-1,2,3,4,4 $\alpha$ ,5,6,7,8,8 $\alpha$ -decahydrocyclobuta[fa]naphthalin* (**46**): Sdp.  $70^\circ/0,02$  Torr,  $[\alpha]_D^{20} = -53^\circ$  ( $c=0,59$ ,  $\text{CHCl}_3$ ); bzgl. (+)-Enantiomer s. [5]. - IR.: 3000s, 2985s S, 2970s S, 2950s S, 2920s, 2870s, 2840s, 1470m, 1462s, 1455m, 1442m, 1435m, 1389m, 1374s, 1366m, 1342w, 1305w, 1292m, 1268w, 1235m, 1203m, 1200m S, 1190w, 1171w, 1141w, 1080w, 1054w, 1037m, 1028m, 985w, 969m, 955m, 940w, 934w, 904w S, 895w, 869w, 861w, 850w. -  $^{13}\text{C-NMR}$ .: 19,6, 21,3, 33,2 (3 qa); 18,7, 19,9, 25,4, 27,2, 28,8, 35,6, 42,6 (7 t); 52,6 (d); 33,3, 36,1 (2 s); 137,1, 152,0 (2 s, C(2a), C(8b)).

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$  (204,34) Ber. C 88,16 H 11,84% Gef. C 88,09 H 11,69%

(*1R,6R*)-*1,7,7-Trimethyl-2,3-dimethylenbicyclo[4.4.0]decan* (**45**). GC.-isoliert (*Säule C*,  $240^\circ$ ),  $[\alpha]_D^{20} = +164^\circ$  ( $c=0,53$ ,  $\text{CHCl}_3$ ); bzgl. (-)-Enantiomer s. [5]. -  $^{13}\text{C-NMR}$ .<sup>8)</sup>: 20,7, 22,1, 33,5 (3 qa, 2  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(7)$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1)$ ); 19,2, 22,7, 35,9, 37,6, 42,3 (5 t, C(4), C(5), C(8), C(9), C(10)); 103,2, 109,0 (2 t,  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(2)$ ,  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(3)$ ); 52,5 (d, C(6)); 33,8, 40,2 (2 s, C(1), C(7)); 149,9, 161,6 (2 s, C(2), C(3)).

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$  (204,34) Ber. C 88,16 H 11,84% Gef. C 88,28 H 11,97%

*5 $\beta$ ,10 $\alpha$ -14,15-Dinor-8-labden-13-on* (**17**). GC.-isoliert (*Säule C*,  $240^\circ$ ),  $[\alpha]_D^{20} = -78^\circ$  ( $c=0,50$ ,  $\text{CHCl}_3$ ); bzgl. (+)-Enantiomer s. [5]. -  $^{13}\text{C-NMR}$ .<sup>8)</sup>: 19,4, 19,9, 21,7, 29,7, 33,3 (5 qa, qa bei 33,3 überlagert durch s, 5  $\text{CH}_3$ ); 19,0, 21,7, 33,7, 37,0, 41,8, 44,7 (7 t, 2 t überlagert bei 19,0, 7  $\text{CH}_2$ ); 52,0 (1 d, C(5)); 33,3, 39,1 (2 s, C(4), C(10)); 126,6, 139,3 (2 s, C(8), C(9)); 208,9 (1 s, C(13)).

$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}$  (264,42) Ber. C 82,38 H 11,52% Gef. C 85,53 H 11,53%

<sup>37)</sup> Die Substanzspezifizität des GC.-Detektors wurde mit Heptadecan als Standard überprüft.

<sup>38)</sup> **45** ist das GC.-Thermolyseprodukt von **46**.

<sup>39)</sup> Das Oxetan **48B** isomerisierte sich im GC. teilweise zu **17**.

<sup>40)</sup> Das Rohprodukt der Photolyse von **44** enthielt der IR.-Analyse zufolge keine Carbonylverbindungen.

(13R)-9 $\alpha$ ,13-Epoxy-14,15-dinor-8(17)-labden (47). GC.-isoliert (Säule C, 240°),  $[\alpha]_D^{20} = -26^\circ$  ( $c = 0,58$ ,  $\text{CHCl}_3$ ); bzgl. (+)-Enantiomer s. [5]. -  $^{13}\text{C-NMR}$ .<sup>8)</sup>: 17,2, 21,41, 22,0, 33,4 (4 *qa*, 4  $\text{CH}_3$ ); 19,1, 23,6, 24,9, 31,7, 32,8, 33,1, 41,9 (7 *t*, 7  $\text{CH}_2$ ); 107,9 (*t*, C(17)); 46,7 (*d*, C(5)); 72,5 (*d*, C(13)); 33,5, 41,6 (2 *s*, C(4), C(10)); 90,6 (*s*, C(9)); 149,9 (*s*, C(8)).

$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}$  (262,42) Ber. C 82,38 H 11,52% Gef. C 82,35 H 11,59%

3 $\beta$ , 3 $\alpha\beta$ , 6, 6, 9 $\alpha\alpha$ -Pentamethyl-3, 3 $\alpha$ , 4, 5, 5 $\alpha\beta$ , 6, 7, 8, 9, 9 $\alpha$ -decahydro-2H-cyclopenta[*a*]naphthalin-3 $\alpha$ -ol (= 13(14 $\rightarrow$ 8)abeo-14,15-Dinor-9(11)-labden-13-ol) (49). GC.-isoliert,  $[\alpha]_D^{20} = -34^\circ$  ( $c = 0,66$ ,  $\text{CHCl}_3$ ); bzgl. (+)-Enantiomer s. [5]. -  $^{13}\text{C-NMR}$ .<sup>8)</sup>: 20,2, 21,6, 22,4, 23,3, 33,4 (5 *qa*, 1 *qa* überlagert mit *s* bei 33,4, 5  $\text{CH}_3$ ); 18,6, 30,4, 38,5, 42,0, 45,1 (6 *t*, 2 *t* überlagert bei 18,6); 53,8, 114,6 (2 *d*); 33,4, 37,7, 52,1, 82,6, 162,0 (5 *s*, 1 *s* überlagert durch *qa* bei 33,4).

$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$  (262,42) Ber. C 82,38 H 11,52% Gef. C 82,49 H 11,66%

3, 9 $\beta$ -Epoxy-3, 3 $\alpha$ , 6, 6, 9 $\alpha\alpha$ -pentamethyl-2, 3, 3 $\alpha$ , 4, 5, 5 $\alpha\beta$ , 6, 7, 8, 9, 9 $\alpha$ , 9 $\beta$ -dodecahydro-1H-cyclopenta[*a*]naphthalin (= 13(14 $\rightarrow$ 8)abeo-9,13-Epoxy-14,15-dinorlabdan) (48A;  $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}$ ). GC.-isoliert (Säule C, 240°),  $[\alpha]_D^{20} = +26^\circ$  ( $c = 0,07$ ,  $\text{CHCl}_3$ ). - IR.: 2980s, 2960s, 2930s, 2900s *S*, 2870s, 1465m *S*, 1455s, 1425m, 1391m, 1381m, 1375s, 1314w, 1288m, 1242w, 1218w, 1205w, 1185m, 1165s, 1159m *S*, 1145m, 1108m, 1080m, 1068m, 1025w, 995w, 978w, 965w, 949m, 915m, 890m, 880m, 850m. -  $^1\text{H-NMR}$ . ( $\text{CDCl}_3$ ; Isomerenreinheit von 48A ca. 95%): 0,63, 0,82, 0,93, 1,22, 1,49 (5 *s*, 5  $\text{CH}_3$ ); 1,0-2,5 (*m*, 15 H). -  $^{13}\text{C-NMR}$ .<sup>8)</sup>: 14,9, 22,1, 23,7, 24,1, 33,9 (5 *qa*); 18,2, 18,8, 21,0, 33,5, 34,1, 41,9, 42,9 (7 *t*); 51,3 (*d*); 33,3, 37,1, 60,4, 84,3, 89,2 (5 *s*). - MS.: 262 ( $M^+$ ,  $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}$ , 35), 247 (13), 245 (12), 244 (52), 230 (26), 229 (100), 204 (45), 191 (79), 189 (55), 173 (29), 163 (21), 161 (26), 159 (30), 149 (14), 147 (19), 145 (17), 137 (36), 136 (14), 135 (29), 133 (34), 123 (28), 122 (19), 121 (60), 120 (24), 119 (48), 110 (12), 109 (44), 108 (44), 107 (40), 106 (20), 105 (36), 95 (60), 93 (38), 91 (36), 81 (29), 79 (21), 77 (17), 69 (43), 67 (21), 55 (40), 43 (50), 41 (55).

$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}$  (264,42) Ber. C 82,38 H 11,52% Gef. C 82,79 H 11,91%

Der thermo- und säurelabile Äther 48B konnte mittels Säulenchromatographie in ca. 80proz. Isomerenreinheit erhalten werden (verunreinigt durch 48A),  $[\alpha]_D^{20} = +23^\circ$  ( $c = 0,86$ ,  $\text{CHCl}_3$ ). - IR.: 2990s, 2960s, 2928s, 2875s, 2860s, 1480m *S*, 1475m *S*, 1461m, 1440m, 1390m, 1381s, 1372s, 1284m, 1240m, 1229m, 1169m, 1148m, 1090m, 1080m, 1073m, 1025m, 1012w, 1005w, 975w, 959m, 942m, 917m, 887m, 855m. -  $^1\text{H-NMR}$ .: 0,78, 0,91, 1,19, 1,29 (5 *s*, 2 *s* überlagert bei 1,29, 5  $\text{CH}_3$ ). -  $^{13}\text{C-NMR}$ .<sup>8)</sup> (Subtraktionsspektrum eines Gemisches 48B/48A): 21,1, 22,4, 23,5, 25,7, 33,1 (5 *qa*); 17,9, 19,0, 19,5, 34,6, 35,5, 41,1, 42,3 (7 *t*); 44,9 (*d*); 37,1, 42,9, 59,7, 84,2, 91,9 (5 *s*). - MS.: 262 ( $M^+$ ,  $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}$ , 11); Zerfallsmuster analog zu 48A.

$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}$  (264,42) Ber. C 82,38 H 11,52% Gef. C 82,54 H 11,56%

Äther X( $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}$ ), unbekannter Struktur. GC.-isoliert (Säule C, 240°),  $[\alpha]_D^{20} = +5^\circ$  ( $c = 0,23$ ,  $\text{CHCl}_3$ ). - IR.: 3020m, 2950s, 2870s, 1475m, 1460s, 1448m *S*, 1383s, 1380s, 1365m, 1342w, 1315m, 1205m, 1185w, 1152m, 1130w, 1115m, 1076w, 1064m, 1032m, 981m, 970m, 963m, 938m *S*, 921m, 891m. -  $^1\text{H-NMR}$ .: 0,73, 0,82, 0,86, 0,95, 1,04 (5 *s*, 5  $\text{CH}_3$ ); 1,08-2,00 (*m*, 15 H). -  $^{13}\text{C-NMR}$ .: 15,9, 17,1, 18,5, 26,0, 33,6 (5 *qa*); 18,0, 19,3, 27,7, 30,7, 31,5, 34,9, 40,1 (7 *t*); 53,2 (*d*); 33,2, 48,4, 49,9, 85,0, 85,1 (5 *s*). - MS.: 262 ( $M^+$ ,  $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}$ , 7), 247 (9), 244 (26), 229 (39), 204 (21), 192 (15), 191 (100), 189 (36), 188 (18), 173 (38), 163 (34), 159 (17), 139 (13), 136 (23), 135 (22), 133 (14), 123 (13), 122 (18), 121 (57), 109 (59), 108 (18), 107 (19), 105 (18), 99 (22), 95 (30), 93 (18), 91 (18), 81 (14), 69 (21), 55 (19), 43 (25), 41 (24).

$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}$  (264,42) Ber. C 82,38 H 11,52% Gef. C 82,33 H 11,44%

2.5.2. Bestrahlungsversuche zur Temperaturabhängigkeit der Isomerisierung 44 zu 17. a) Photolysen in Pentan: Zusammen mit 0,582 mg Heptadecan (GC.-Standard) wurden 5,1 mg (0,02 mmol) 44 in 5 ml Pentan gelöst; je 1 ml dieser Lösung wurde in der Anordnung E bei  $-72$ ,  $-35$ , 0 bzw.  $+35^\circ$  bestrahlt (jeweiliger Umsatz s. Tab. 2, S. 159). Die GC.-Analyse (Säule D) ergab die in Tabelle 2 aufgeführte Produktenverteilung.

b) *Photolysen in Octan*: Zusammen mit 0,133 mg Heptadecan wurden 5,8 mg (0,02 mmol) **44** in 5 ml Octan gelöst und die Lösung analog zu 2.5.2.a) bei  $-35^{\circ}$ ,  $0^{\circ}$ ,  $+35^{\circ}$  bzw.  $+60^{\circ}$  bestrahlt und analysiert; jeweiliger Umsatz und Produktenverteilung s. *Tabelle 2*, S. 159.

2.7. *Photolyse von 45*. Die Lösung von 52 mg (0,25 mmol) **45** in 5 ml Pentan wurde in der *Anordnung D* bei RT. bestrahlt (Umsatz  $>99\%$ ). Die Lösung wurde eingedampft, und aus der Destillation des Rückstandes bei 70%/0,02 Torr wurden 51 mg (99%) **46** erhalten.

2.8. *Photolysen von 26*. 2.8.1. *In Acetonitril*. a) Bei  $+35^{\circ}$ : Die Lösung von 3,65 mg (0,019 mmol) **26** und 0,294 mg Tetradecan in 2 ml Acetonitril wurde in der *Anordnung D* bei  $+35^{\circ}$  (Umsatz 75%) bestrahlt. Die Lösung wurde eingedampft und mittels GC. untersucht (*Säule D*)<sup>41)</sup>:  $>95\%$  **27**.

b) Bei  $-35^{\circ}$ : Gleiches Vorgehen wie in 2.8.1.a), aber bei  $-35^{\circ}$ , ergab  $>95\%$  **27**<sup>37)</sup>.

### 3. Versuche zum chemischen Strukturbeleg von **5B**, **11**, **28**, **30(A+B)**, **37**, **40(A+B)**, **41** und **43**. -

3.1. *Säurekatalysierte Isomerisierung von 5B zu 7 und 9*. Zur Lösung von 351,3 mg (1,81 mmol) **5B** in 10 ml  $\text{CCl}_4$  wurde 1 Tropfen konz. HCl-Lösung gegeben, 20 Min. bei RT. gerührt, mit wässriger  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung gewaschen und aufgearbeitet. Die Säulenchromatographie an  $\text{SiO}_2$  im Gemisch B ergab 41 mg (12%) **9** [2] und 205 mg (58%) **7** [2].

3.2. *Thermolyse von 5B*. Analog zu [2] wurden 18,2 mg (0,09 mmol) **5B** 1,5 Std. auf  $200^{\circ}$  erhitzt; **5B** lag unverändert vor.

3.3. *Reduktive Spaltung von 5B mit Li in Äthylendiamin*. Analog zu [2] wurden 130,7 mg (0,67 mmol) **5B** und 238 mg (34,4 mmol) Li zur Reaktion gebracht. Die Säulenchromatographie des Rohproduktes an  $\text{SiO}_2$  (Merck, «reinst») im Gemisch B ergab 48 mg (37%) **53**, 25 mg (19%) **55A** und 11,8 mg (10%) **55B** [2]. 2,2,6a,7a-Tetramethylbicyclo[4.3.0]nonan-1 $\beta$ -ol (**53**): Sdp.  $74^{\circ}/0,01$  Torr. - IR.: 3650m, 3025m, 2950s, 2920s s, 2875s, 1485w s, 1465m, 1448m s, 1438m s, 1390m, 1381m, 1365m, 1335w, 1318w, 1271w, 1230w br., 1200w br., 1175w s, 1115m s, 1100m, 1064w, 1027m, 1002m, 983m, 969w, 957w, 935m, 915w, 895m, 869w, 850w, 685w. -  $^1\text{H-NMR}$ .: 0,80, 0,94, 1,04 (3 s, 2  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$ ); 0,81 (d,  $J=7$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(7)$ ); 0,86 (s,  $\text{HO}-\text{C}(1)$ ); 1,06-2,40 (m, 2  $\text{H}-\text{C}(3)$ , 2  $\text{H}-\text{C}(4)$ , 2  $\text{H}-\text{C}(5)$ , 2  $\text{H}-\text{C}(8)$ , 2  $\text{H}-\text{C}(9)$ ,  $\text{H}-\text{C}(7)$ ).  $^1\text{H-NMR}$ . (Zugabe von 6,16 mol-%  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ ): 1,02 (d,  $J=7$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(7)$ ); 1,27, 1,48, 1,60 (3 s, 2  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$ ); 3,58 (m,  $\text{H}-\text{C}(7)$ ). - MS.: 196 ( $M^+$ ,  $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}$ , 4), 181 (10), 163 (20), 125 (17), 121 (10), 113 (11), 112 (100), 111 (40), 109 (20), 107 (15), 97 (55), 95 (18), 93 (13), 91 (8), 86 (8), 84 (11), 83 (19), 82 (40), 81 (15), 79 (10), 71 (10), 70 (15), 69 (31), 67 (17), 55 (33), 43 (31), 41 (42).

$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}$  (196,32) Ber. C 79,53 H 12,32% Gef. C 79,30 H 12,21%

2,2,6a,7a-Tetramethylbicyclo[4.3.0]nonan-7 $\beta$ -ol (**55A**): Sdp.  $69^{\circ}/0,01$  Torr. - IR.: 3620m, 3500w, 3019m, 2990s s, 2960s, 2930s s, 2873s, 1462m, 1438m s, 1385m, 1378m, 1364m, 1335m, 1280m, 1235w, 1208m, 1185w, 1152m, 1132m, 1110m s, 1099m, 1085m s, 1054m, 1023w, 1008w, 968w, 955w, 921m, 868w, 850w, 690w. -  $^1\text{H-NMR}$ .: 0,76, 0,88, 1,12 (3 s, 2 s überlagert bei 0,88, 2  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(7)$ ); 0,88-1,91 (m,  $\text{H}-\text{C}(1)$ , 2  $\text{H}-\text{C}(3)$ , 2  $\text{H}-\text{C}(4)$ , 2  $\text{H}-\text{C}(5)$ , 2  $\text{H}-\text{C}(8)$ , 2  $\text{H}-\text{C}(9)$ ,  $\text{HO}-\text{C}(7)$ ).  $^1\text{H-NMR}$ . (Zugabe von 6,54 mol-%  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ ): 1,00, 1,08, 1,19, 2,11 (4 s, 2  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(7)$ ).  $^1\text{H-NMR}$ . (9,62 mol-%  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ ): 1,08, 1,21, 1,48, 2,77 (4 s, 2  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(7)$ );  $^1\text{H-NMR}$ . (14,9 mol-%  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ ): 1,21, 1,42, 1,92, 3,77 (4 s, 2  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(7)$ ). - MS.: 196 ( $M^+$ ,  $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}$ , 35), 181 (20), 178 (8), 164 (9), 163 (75), 140 (8), 139 (18), 138 (30), 136 (19), 135 (10), 126 (10), 125 (53), 124 (24), 123 (89), 122 (24), 121 (15), 111 (12), 109 (40), 107 (37), 97 (11), 96 (20), 95 (55), 93 (23), 91 (14), 83 (52), 82 (59), 81 (44), 79 (17), 77 (12), 72 (24), 71 (42), 70 (17), 69 (100), 68 (36), 67 (43), 58 (18), 57 (28), 55 (46), 53 (18), 43 (83), 41 (64).

3.4. *Reduktive Spaltung des Äthers 11 mit Li in Äthylendiamin*. Analog zu [2] wurden 233 mg (1,2 mmol) **11** und 380 mg (55 mmol) Li zur Reaktion gebracht und wie bei 3.3 aufgearbeitet, wobei 76 mg (32%) **51A**, 75 mg (32%) **51B** und 15,4 mg (6%) isomerer Alkohol  $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}$  unbestimmter Struktur anfielen. 1,5,5,9-Tetramethylspiro[3.5]nonan-1-ol (**51A**): Sdp.  $71^{\circ}/0,3$  Torr. - IR.: 3620m, 3500w br., 2950s, 2870s, 1468m, 1455m s, 1383m, 1376m, 1370m, 1365m, 1343w, 1305w, 1271w, 1221w,

<sup>41)</sup> Die Temperaturabhängigkeit der Photochemie von **26** unterhalb  $-20^{\circ}$  in Kohlenwasserstoffen wie Pentan, Octan und Isooctan konnte nicht ermittelt werden, da die Photolysen unterhalb  $-15^{\circ}$  ausgeprägt zur Ausbildung eines Niederschlages und Filmes an der Gefäßwand führten.

1195w, 1167m, 1120m, 1098m, 1081m, 1056w, 1039w, 1018w, 1000w S, 993m, 916s, 892w, 880m. - <sup>1</sup>H-NMR.: 0,79, 0,86, 1,22 (3 s, H<sub>3</sub>C-C(1), 2 H<sub>3</sub>C-C(5)); 0,87 (d, J=7, H<sub>3</sub>C-C(9)); 1,1-2,08 (m, HO-C(1), 2 H-C(2), 2 H-C(3), 2 H-C(6), 2 H-C(7), 2 H-C(8), H-C(9)). - <sup>13</sup>C-NMR.<sup>8</sup>): 10,8, 23,0, 25,2, 26,6 (4 qa, 2 H<sub>3</sub>C-C(5), H<sub>3</sub>C-C(1), H<sub>3</sub>C-C(9)); 19,5, 34,9, 35,0, 38,3, 40,2 (5 t, C(2), C(3), C(6), C(7), C(8)); 45,2 (d, C(9)); 44,2, 55,7, 81,2 (3 s, C(5), C(4), C(1)). - MS.: 196 (M<sup>+</sup>, C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O, 13), 182 (17), 181 (100), 178 (10), 163 (18), 139 (10), 138 (43), 125 (27), 124 (8), 123 (18), 111 (15), 109 (34), 108 (15), 107 (15), 97 (22), 96 (10), 95 (32), 93 (12), 83 (30), 82 (47), 81 (20), 79 (10), 72 (15), 71 (22), 69 (54), 67 (22), 57 (15), 55 (30), 53 (10), 43 (55), 41 (30).

C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O (196,32) Ber. C 79,53 H 12,32% Gef. C 79,53 H 12,22%

1,5,5,9-Tetramethylspiro[3.5]nonan-1-ol (51B): Sdp. 73°/0,3 Torr. - IR.: 3615m, 3470w br., 2950s, 2875s, 1479m, 1465m, 1455m S, 1449m S, 1440m S, 1388s, 1377s, 1368s, 1295m br., 1211m, 1193m, 1181m S, 1135m br., 1099m, 1081m S, 1073m S, 1060w S, 1031m, 1012m, 994w, 970w, 949m, 925m, 911m, 900w, 884m. - <sup>1</sup>H-NMR.: 0,95 (d, J=7, H<sub>3</sub>C-C(9)); 1,01, 1,03, 1,18 (3 s, H<sub>3</sub>C-C(1), 2 H<sub>3</sub>C-C(5)); 1,08-2,2 (m, HO-C(1), 2 H-C(2), 2 H-C(3), 2 H-C(6), 2 H-C(7), 2 H-C(8), H-C(9)). - <sup>13</sup>C-NMR.<sup>8</sup>): 14,2, 24,3, 24,7, 26,8 (4 qa, H<sub>3</sub>C-C(1), 2 H<sub>3</sub>C-C(5), H<sub>3</sub>C-C(9)); 19,3, 30,4, 39,3, 39,9, 42,6 (5 t, C(2), C(3), C(6), C(7), C(8)); 53,9 (d, C(9)); 43,4, 57,0, 82,4 (3 s, C(5), C(4), C(1)). - MS.: 196 (M<sup>+</sup>, C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O, 12), 181 (42), 178 (11), 163 (22), 153 (13), 139 (15), 138 (65), 135 (10), 126 (11), 125 (47), 124 (12), 123 (26), 122 (11), 121 (21), 113 (10), 111 (20), 109 (55), 108 (31), 107 (26), 97 (27), 96 (21), 95 (51), 93 (19), 91 (9), 83 (47), 82 (52), 81 (32), 79 (14), 72 (25), 71 (29), 70 (11), 69 (100), 67 (30), 57 (21), 55 (46), 53 (15), 43 (95), 41 (52).

C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O (196,32) Ber. C 79,53 H 12,32% Gef. C 79,55 H 12,18%

Alkohol (C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O) unbekannter Struktur: Sdp. 58°/0,01 Torr. - IR.: 3620m, 3500w br., 2960s, 2875s, 1463s, 1448m S, 1388m, 1375m, 1368s, 1334m, 1315m, 1296m, 1263w, 1230w, 1212m S, 1190m, 1160m br., 1096m, 1080m, 1068m S, 1049m, 1002m, 978m, 949w, 931m, 912w, 892w. - <sup>1</sup>H-NMR.: 0,83 (d, J=6, 3 H); 0,84 (s, HO); 1,02, 1,04 (2 s, 2 s überlagert bei 1,04, 9 H); 1,2-2,2 (m, 11 H). - <sup>13</sup>C-NMR.<sup>8</sup>): 14,1, 18,6, 24,4, 25,3 (4 qa); 18,1, 26,0, 28,7, 31,1, 43,3 (5 t); 43,1 (1 d); 42,8, 58,2, 81,7 (3 s). - MS.: 196 (M<sup>+</sup>, C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O, 17), 178 (11), 163 (53), 139 (12), 125 (18), 122 (23), 112 (18), 110 (23), 109 (12), 108 (26), 97 (18), 96 (26), 95 (32), 93 (16), 85 (100), 83 (14), 82 (22), 81 (33), 79 (12), 72 (99), 71 (17), 69 (30), 67 (20), 57 (18), 55 (30), 43 (65), 41 (29).

C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O (196,32) Ber. C 79,53 H 12,32% Gef. C 79,69 H 12,8%

3.5. Reduktive Spaltung von 37. Analog zu [2] wurden 104,2 mg (0,52 mmol) 37 und 326 mg (47 mmol) Li zu Reaktion gebracht und wie bei 3.3 aufgearbeitet, wobei 23 mg (22%) 52A, 24 mg (23%) 52B und 8 mg (7%) isomerer Alkohol C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>D<sub>5</sub>O unbestimmter Struktur anfielen. 2,2-Dideuterio-5,5,9-trimethyl-1-(trideuteriomethyl)spiro[3.5]nonan-1-ol (52A): Sdp. 58°/0,01 Torr. - IR.: 3620m, 3500w br., 2960s, 2940s S, 2878s, 2220m, 2150w S, 2125w, 2065w S, 1480m S, 1468s, 1458m S, 1383s, 1376s, 1364m, 1345m br., 1298m, 1229w, 1191m S, 1162m S, 1140s, 1099m, 1045m br., 1020m, 1000m, 980m S, 964m S. - <sup>1</sup>H-NMR.: 0,72 (s, HO-C(1)); 0,76, 0,83 (2 s, 2 H<sub>3</sub>C-C(5)); 0,85 (d, J=7, H<sub>3</sub>C-C(9)); 1,0-2,0 (m, 2 H-C(3), 2 H-C(6), 2 H-C(7), 2 H-C(8), H-C(9)). <sup>1</sup>H-NMR. (Zugabe von 10,4 mol-% Eu(dpm)<sub>3</sub>): 1,10, 1,18 (2 s, 2 H<sub>3</sub>C-C(5)); 1,79 (d, J=7, H<sub>3</sub>C-C(9)). <sup>1</sup>H-NMR. (15,3 mol-% Eu(dpm)<sub>3</sub>): 1,32, 1,42 (2 s, 2 H<sub>3</sub>C-C(5)); 2,40 (d, J=7, H<sub>3</sub>C-C(9)). <sup>1</sup>H-NMR. (25,2 mol-% Eu(dpm)<sub>3</sub>): 1,80, 1,92 (2 s, 2 H<sub>3</sub>C-C(5)); 3,74 (d, J=7, H<sub>3</sub>C-C(9)). - <sup>13</sup>C-NMR.: 10,8, 23,0, 25,2 (3 qa, 2 H<sub>3</sub>C-C(5), H<sub>3</sub>C-C(9)); 19,6, 34,9, 38,4 (4 t, 2 t überlagert bei 34,9, C(3), C(6), C(7), C(8)); 45,2 (d, C(9)); 44,2, 55,8, 81,1 (3 s, C(1), C(4), C(5)). - MS.: 201 (M<sup>+</sup>, C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>D<sub>5</sub>O, 7), 184 (15), 183 (100), 182 (13), 168 (10), 167 (10), 139 (14), 138 (33), 127 (9), 126 (21), 125 (15), 123 (14), 113 (20), 112 (24), 111 (21), 110 (13), 109 (31), 100 (10), 99 (18), 98 (11), 97 (16), 96 (38), 95 (28), 85 (11), 84 (10), 83 (20), 82 (59), 81 (18), 76 (10), 75 (10), 70 (17), 69 (36), 67 (13), 57 (11), 56 (10), 55 (17), 46 (29), 43 (13); d<sub>5</sub>=84%; d<sub>4</sub>=16%.

2,2-Dideuterio-5,5,9-trimethyl-1-(trideuteriomethyl)spiro[3.5]nonan-1-ol (52B): Sdp. 58°/0,01 Torr. - IR.: 3619m, 3490w br., 3000s S, 2950s, 2880s, 2235m S, 2220m, 2120w, 1478m, 1464m, 1456m S, 1388m, 1367m, 1300w, 1194m, 1144m, 1093m, 1069m, 1055m, 1034m, 1022m S, 999m, 985m S, 965w, 951w. - <sup>1</sup>H-NMR.: 0,93 (d, J=7, H<sub>3</sub>C-C(9)); 0,99, 1,01 (2 s, 2 H<sub>3</sub>C-C(5)); 0,93 (s, HO-C(1)); 1,08-2,2 (m,

2 H-C(3), 2 H-C(6), 2 H-C(7), 2 H-C(8), H-C(9)).  $^1\text{H-NMR}$ . (Zugabe von 8,73 mol-% Eu(dpm)<sub>3</sub>): 1,24, 1,28 (2 s, 2 H<sub>3</sub>C-C(5)); 1,53 (*d*, *J* = 7, H<sub>3</sub>C-C(9)).  $^1\text{H-NMR}$ . (14,57 mol-% Eu(dpm)<sub>3</sub>): 1,47, 1,53 (2 s, 2 H<sub>3</sub>C-C(5)); 2,05 (*d*, *J* = 7, H<sub>3</sub>C-C(9)).  $^1\text{H-NMR}$ . (23,43 mol-% Eu(dpm)<sub>3</sub>): 1,78, 1,86 (2 s, 2 H<sub>3</sub>C-C(5)); 2,75 (*d*, *J* = 7, H<sub>3</sub>C-C(9)). -  $^{13}\text{C-NMR}$ .: 14,2, 24,4, 24,8 (3 *qa*, 2 H<sub>3</sub>C-C(5), H<sub>3</sub>C-C(9)); 19,4, 30,2, 39,9, 42,6 (4 *t*, C(3), C(6), C(7), C(8)); 54,0 (*d*, C(9)); 43,4, 57,1, 82,3 (3 s, C(4), C(5), C(1)). - MS.: 201 (*M*<sup>+</sup>, C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>D<sub>5</sub>O, 19), 184 (14), 183 (83), 182 (11), 168 (23), 158 (14), 144 (9), 140 (14), 139 (33), 138 (83), 130 (13), 129 (9), 127 (21), 126 (60), 125 (23), 124 (12), 123 (29), 116 (14), 115 (12), 114 (18), 113 (40), 112 (32), 111 (21), 110 (24), 109 (62), 100 (17), 99 (29), 98 (19), 97 (22), 96 (32), 95 (53), 94 (10), 93 (13), 91 (8), 86 (7), 85 (22), 84 (27), 83 (39), 82 (95), 81 (40), 80 (10), 79 (18), 77 (12), 76 (28), 75 (29), 74 (10), 71 (16), 70 (43), 69 (94), 68 (20), 67 (37), 63 (12), 58 (10), 57 (26), 56 (25), 55 (50), 53 (18), 46 (100), 45 (8), 43 (32), 42 (14), 41 (67), *d*<sub>5</sub> *ca.* 85%; *d*<sub>4</sub> *ca.* 15%.

*Alkohol* (C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>D<sub>5</sub>O) *unbekannter Struktur*: Sdp. 58°/0,01 Torr. - IR.: 3625*m*, 3480*w* br., 2950*s*, 2870*s*, 2210*m*, 2120*w*, 2070*w*, 1460*m*, 1380*m* S, 1369*m*, 1350*m*, 1118*s*, 1076*m*, 1050*m*, 952*w*, 933*m*, 912*m*, 889*m*, 860*m*. -  $^1\text{H-NMR}$ .: 0,86 (s, HO); 1,02, 1,04 (2 s, 2 s überlagert bei 1,04, 9 H); 1,2-2,3 (*m*, 9 H). - MS.: 201 (*M*<sup>+</sup>, C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>D<sub>5</sub>O, 22), 200 (4), 168 (23), 167 (23), 139 (13), 126 (13), 125 (15), 124 (20), 116 (10), 111 (16), 109 (23), 96 (25), 95 (25), 90 (68), 89 (16), 85 (16), 83 (13), 82 (24), 81 (22), 75 (100), 74 (15), 70 (11), 69 (25), 67 (11), 57 (11), 55 (21), 43 (70), 41 (28).

3.6. *Säurebehandlung von 30(A+B)*. Eine  $^1\text{H-NMR}$ -Lösung von 30(A+B) in CCl<sub>4</sub> wurde mit 1 Tropfen CF<sub>3</sub>COOH versetzt. Nach 24 Std. lag 30(A+B) in der Lösung noch unverändert vor.

3.7. *Reduktive Spaltung von 30(A+B) mit Li in Äthylendiamin*. a) Analog zu [2] wurden 344,2 mg (1,77 mmol) 30(A+B) mit 600 mg (87 mmol) Li umgesetzt. Die Säulenchromatographie des Rohproduktes an SiO<sub>2</sub> (Merck, «reinst») im Gemisch B ergab 38 mg (11%) 34A, 38 mg (11%) 34B, 69,4 mg (20%) 35 und 69,1 mg (20%) 59. 1,1,6,6-Tetramethylspiro[4.4]nonan-2-ol (34A): Smp. 77° (aus Pentan). - IR.: 3625*m*, 3490*w* br., 2970*s*, 2950*s* S, 2885*s*, 1475*m*, 1457*m* S, 1445*m*, 1393*m*, 1385*m*, 1370*m*, 1330*w*, 1315*w* br., 1186*w*, 1150*w* br., 1123*w*, 1105*w*, 1072*m*, 1048*m* S, 1023*m* S, 1016*m*, 962*w*, 923*w*. -  $^1\text{H-NMR}$ .: 0,96, 1,02, 1,04, 1,06 (4 s, 2 H<sub>3</sub>C-C(1), 2 H<sub>3</sub>C-C(6)); 1,10 (s, HO-C(2)); 1,14-2,12 (*m*, 2 H-C(3), 2 H-C(4), 2 H-C(7), 2 H-C(8), 2 H-C(9)); 3,49 (*m*, H-C(2)).  $^1\text{H-NMR}$ . (Zugabe von 6,56 mol-% Eu(dpm)<sub>3</sub>): 1,20, 1,27, 1,63 (3 s, 2 s überlagert bei 1,20, 2 H<sub>3</sub>C-C(1), 2 H<sub>3</sub>C-C(6)).  $^1\text{H-NMR}$ . (14,26 mol-% Eu(dpm)<sub>3</sub>): 1,42, 1,67, 2,38 (3 s, 2 s überlagert bei 1,42, 2 H<sub>3</sub>C-C(1), 2 H<sub>3</sub>C-C(6)).  $^1\text{H-NMR}$ . (24,82 mol-% Eu(dpm)<sub>3</sub>): 1,87, 1,94, 2,44, 4,00 (4 s, 2 H<sub>3</sub>C-C(1), 2 H<sub>3</sub>C-C(6)). - MS.: 196 (*M*<sup>+</sup>, C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O, 13), 181 (10), 178 (13), 165 (56), 163 (27), 153 (29), 152 (10), 139 (12), 137 (10), 135 (19), 126 (13), 125 (26), 123 (25), 122 (20), 121 (15), 111 (45), 110 (14), 109 (93), 108 (32), 107 (36), 98 (10), 97 (26), 96 (53), 95 (100), 94 (12), 93 (33), 91 (10), 86 (10), 84 (12), 83 (46), 82 (63), 81 (62), 79 (23), 77 (11), 72 (10), 71 (20), 70 (15), 69 (85), 68 (13), 67 (41), 57 (18), 56 (11), 55 (53), 53 (17), 43 (36), 41 (57).

C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O (196,32) Ber. C 79,53 H 12,32% Gef. C 79,34 H 12,37%

1,1,6,6-Tetramethylspiro[4.4]nonan-2-ol (34B): Smp. 112° (aus Pentan). - IR.: 3620*m*, 3603*m* S, 3490*w* br., 2960*s*, 2940*s* S, 2870*s*, 1471*m*, 1450*m* S, 1391*m*, 1381*m*, 1370*m*, 1365*w* S, 1315*w*, 1260*w* br., 1208*w* br., 1172*w* br., 1140*w*, 1106*m*, 1085*m*, 1060*m*, 1041*m*, 1025*m*, 1000*m*, 975*m*, 937*w*. -  $^1\text{H-NMR}$ .: 0,89, 1,01, 1,08 (3 s, 2 s überlagert bei 1,01, 2 H<sub>3</sub>C-C(1), 2 H<sub>3</sub>C-C(6)); 1,05-2,1 (*m*, HO-C(2), 2 H-C(3), 2 H-C(4), 2 H-C(7), 2 H-C(8), 2 H-C(9)); 3,69 (*m*, H-C(2)).  $^1\text{H-NMR}$ . (Zugabe von 7,06 mol-% Eu(dpm)<sub>3</sub>): 1,17, 1,23, 1,47 (3 s, 2 s überlagert bei 1,47, 2 H<sub>3</sub>C-C(1), 2 H<sub>3</sub>C-C(6)).  $^1\text{H-NMR}$ . (16,28 mol-% Eu(dpm)<sub>3</sub>): 1,42, 1,50, 2,22, 2,45 (4 s, 2 H<sub>3</sub>C-C(1), 2 H<sub>3</sub>C-C(6)).  $^1\text{H-NMR}$ . (27,34 mol-% Eu(dpm)<sub>3</sub>): 1,77, 1,88, 3,27, 3,82 (4 s, 2 H<sub>3</sub>C-C(1), 2 H<sub>3</sub>C-C(6)). -  $^{13}\text{C-NMR}$ .<sup>8</sup>): 17,2, 22,8, 25,6, 26,0 (4 *qa*, 2 H<sub>3</sub>C-C(1), 2 H<sub>3</sub>C-C(6)); 18,4, 28,3, 28,4, 32,3, 42,2 (5 *t*, C(3), C(4), C(7), C(8), C(9)); 44,4, 46,0, 56,2 (3 s, C(1), C(5), C(6)); 80,5 (*d*, C(2)). - MS.: 196 (*M*<sup>+</sup>, C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O, 24), 181 (19), 178 (23), 163 (27), 154 (11), 153 (57), 152 (22), 140 (10), 139 (15), 137 (17), 135 (27), 126 (21), 125 (49), 124 (13), 123 (26), 122 (26), 121 (20), 112 (12), 111 (88), 110 (17), 109 (97), 108 (54), 107 (50), 98 (13), 97 (40), 96 (70), 95 (80), 94 (12), 93 (39), 91 (13), 86 (16), 85 (10), 84 (20), 83 (68), 82 (80), 81 (65), 79 (27), 73 (11), 72 (16), 71 (32), 70 (24), 69 (100), 68 (17), 67 (52), 57 (30), 56 (19), 55 (73), 53 (24), 43 (72), 41 (92).

C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O (196,32) Ber. C 79,53 H 12,32% Gef. C 79,41 H 12,41%



3-(1'-Isopropenyl-2',2'-dimethylcyclopentyl)-1-propanol (**35**): Sdp. 70°/0,1 Torr. - IR.: 3635m, 3460m S, 3330m br., 3087m, 2950s, 2870s, 1632m, 1618w S, 1478m S, 1464m, 1457m S, 1445m S, 1388m, 1382m S, 1370m, 1310w, 1200w br., 1165w br., 1130w, 1050s, 1019m, 990m S, 940w, 920w, 889s. - <sup>1</sup>H-NMR.: 0,82, 1,05, 1,74 (3 s, 2 H<sub>3</sub>C-C(2'), CH<sub>3</sub>C=CH<sub>2</sub>); 0,60-2,10 (m, 2 H-C(3'), 2 H-C(4'), 2 H-C(5'), 2 H-C(2), 2 H-C(3), HO-C(1)); 3,52 (t-artiges m, J=6, 2 H-C(1)); 4,60-4,70 und 4,76-4,86 (2 m, CH<sub>3</sub>C=CH<sub>2</sub>). - MS.: 196 (M<sup>+</sup>, C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O, 8), 181 (5), 178 (3), 163 (5), 153 (17), 140 (18), 137 (28), 135 (20), 122 (19), 111 (15), 110 (12), 109 (92), 108 (14), 107 (30), 105 (6), 98 (5), 97 (25), 96 (32), 95 (47), 93 (39), 91 (15), 84 (17), 83 (55), 82 (100), 81 (66), 79 (32), 77 (15), 70 (15), 69 (64), 68 (13), 67 (67), 57 (19), 56 (10), 55 (55), 53 (15), 43 (29), 41 (65).

C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O (196,32) Ber. C 79,53 H 12,32% Gef. C 79,25 H 12,38%

3-(1'-Isopropyl-2',2'-dimethylcyclopentyl)-1-propanol (**59**): IR.: 3630m, 3350m br., 2960s, 2880s, 1475s, 1465s S, 1455m S, 1397s, 1390s, 1375s, 1330w, 1285w br., 1205w br., 1183w, 1113w, 1061s, 1031m, 1004m, 950w, 903w. - <sup>1</sup>H-NMR.: 0,90, 0,92 (2 d, J=6, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 0,96, 1,02 (2 s, 2 H<sub>3</sub>C-C(2')); 1,18 (s, HO-C(1)); 1,12-1,92 (m, 2 H-C(3'), 2 H-C(4'), 2 H-C(5'), 2 H-C(3), 2 H-C(2), (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 3,52 (t-artiges m, J=7, 2 H-C(1)). - MS.: 198 (M<sup>+</sup>, C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>O, 15), 155 (24), 154 (30), 139 (14), 137 (46), 111 (43), 109 (45), 97 (23), 96 (28), 95 (80), 91 (5), 85 (10), 84 (30), 83 (50), 82 (27), 81 (100), 79 (12), 71 (12), 70 (32), 69 (96), 68 (12), 67 (42), 57 (40), 56 (20), 55 (83), 53 (18), 43 (42), 41 (79).

3.8. Oxydation von **34(A+B)**. Analog zu [33] wurden 29,6 mg (0,151 mmol) (1:1)-Gemisch **34A/34B** mit 91,4 mg (0,91 mmol) CrO<sub>3</sub> und 0,148 ml (1,83 mmol) Pyridin in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> umgesetzt. Die Säulenchromatographie des Rohproduktes an SiO<sub>2</sub> im Gemisch B ergab 20,1 mg (69%) Keton **28**.

3.9. Hydrierung von **35**. Die Hydrierung von 10 mg (0,05 mmol) **35** in 5 ml Äthanol an 10proz. Pd/C ergab in quantitativer Ausbeute **59**.

3.10. Oxydation von **35**. In der Lösung von 500 mg (5 mmol) CrO<sub>3</sub> und 1 ml (12,9 mmol) Pyridin in 15 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurden 142 mg (0,72 mmol) **35** umgesetzt und analog zu 3.8 aufgearbeitet: 28 mg (20%) **29**.

3.11. Reduktion von **28**. In die Lösung von 31,5 mg (0,16 mmol) **28** in 5 ml Äthanol wurden 170 mg (4,4 mmol) NaBH<sub>4</sub> eingetragen. Das Gemisch wurde 20 Min. bei RT. gerührt, in Äther aufgearbeitet, und das Rohprodukt an SiO<sub>2</sub> im Gemisch B chromatographiert; 29,8 mg (95%) **34B** [2].

3.12. Wolff-Kishner-Reduktion von **28**. Ein Gemisch von 70,5 mg (0,36 mmol) **28**, 0,2 ml (4 mmol) (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, 1,2 g KOH und 2 ml Äthylenglycol wurde in einer Ampulle in einem Bombenrohr 15 Std. auf 195° erhitzt. Nach dem Aufarbeiten in Pentan erhielt man 56,9 mg (88%) 1,1,6,6-Tetramethylspiro[4.4]nonan (**58**): Sdp. 80°/14 Torr (Sublimation bei 70°/12 Torr). - IR.: 2960s, 2940s S, 2895s S, 2870s, 1470m, 1455m S, 1442m, 1389m, 1379m, 1365m, 1312m, 1275w br., 1231w, 1215w, 1185w, 1141w, 1085w, 1038w, 1000w, 940w br., 907w. - <sup>1</sup>H-NMR.: 0,98, 1,02 (4 s, je 2 s überlagert bei 0,98 und 1,02, 2 H<sub>3</sub>C-C(1), 2 H<sub>3</sub>C-C(6)); 1,10-2,14 (m, 2 H-C(2), 2 H-C(3), 2 H-C(4), 2 H-C(7), 2 H-C(8), 2 H-C(9)). - <sup>13</sup>C-NMR.: 25,6, 26,4 (4 qa, je 2 qa überlagert bei 25,6 und 26,4, 2 H<sub>3</sub>C-C(1), 2 H<sub>3</sub>C-C(6)); 18,4, 31,7, 43,4 (6 t, je 2 t überlagert bei 18,4, 31,7 und 43,4, C(2), C(3), C(4), C(7), C(8), C(9)); 43,6, 57,5 (3 s, 2 s überlagert bei 43,6, C(1), C(5), C(6)). - MS.: 180 (M<sup>+</sup>, C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>, 11), 165 (58), 149 (5), 137 (13), 123 (14), 110 (21), 109 (98), 97 (14), 96 (50), 95 (100), 83 (16), 82 (25), 81 (50), 79 (10), 69 (50), 68 (11), 67 (23), 56 (12), 55 (34), 53 (11), 43 (11), 41 (38).

C<sub>13</sub>H<sub>24</sub> (180,32) Ber. C 86,58 H 13,42% Gef. C 86,65 H 13,23%

3.13. Herstellung der Äther **3** und **82** mittels Pb(OAc)<sub>4</sub>-Oxydation von **33**. Die Lösung von 4,0 g (20,4 mmol) **33** [7] in 25 ml abs. Benzol wurde zur Vorlage von 12 g (45 mmol) Bleitetraacetat und 5 g wasserfreiem Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 125 ml abs. Benzol getropft. Unter starkem Rühren wurde ½ Std. auf Siedetemp. erhitzt und dann analog [7] aufgearbeitet. Das Rohprodukt (4 g) wurde an SiO<sub>2</sub> in Hexan/Äther 5:1 chromatographiert. Die erste Fraktion (1,71 g) enthielt u. a. zu 19% **3** und zu 20% **82**, die mittels GC. (Säule B, 140°) isoliert wurden. (2RS,5RS-2,6,6-Trimethyl-10-methyliden-1-oxa-spiro[4.5]decan (**3**): IR.: 3090w, 2970s, 2930s, 2910s S, 2865m, 2850m, 1645w, 1470m S, 1458m, 1442m, 1382m, 1375m S, 1360m, 1332w, 1300w, 1290w S, 1192w, 1150m, 1125m, 1105m, 1090s, 1062m, 1055m, 1020m, 992w, 965m, 938w, 912m, 900s, 878w, 858w. - <sup>1</sup>H-NMR. (Isomerenreinheit ca. 95%): 0,82

(2 s überlagert, 2 H<sub>3</sub>C-C(6)); 1,18 (d, J=6, H<sub>3</sub>C-C(2)); 1,1-2,4 (m, 10 H); 3,80-4,08 (m, H-C(2)); 4,56-4,64 und 4,75-4,82 (2 m, H<sub>3</sub>C=C(10)). - <sup>13</sup>C-NMR.<sup>8</sup>): 20,7, 22,3, 24,2 (3 qa, H<sub>3</sub>C-C(2), 2 H<sub>3</sub>C-C(6)); 22,9, 31,7, 33,6, 34,1, 38,7 (5 t); 105,3 (t, H<sub>2</sub>C=C(10)); 74,0 (d, C(2)); 38,2 (s, C(6)); 90,1 (s, C(5)); 151,4 (s, C(10)). - MS.: s. [7].

(2SR, 5RS)-2,6,6-Trimethyl-10-methyliden-1-oxaspiro[4.5]decan (82): IR.: 3095w, 2970s, 2930s, 2910s S, 2870s, 2850s, 1645m, 1475m S, 1468m S, 1460m, 1445s, 1440m S, 1390m S, 1380s, 1361m, 1331w, 1302w, 1290w, 1200m, 1192m, 1170w, 1140m, 1125m, 1105m, 1085s, 1070s S, 1050m, 1039w, 1021m, 1010w, 990m, 962m, 940w, 902s, 890m, 875m, 860w. - <sup>1</sup>H-NMR.: 0,84 (2 s überlagert, 2 H<sub>3</sub>C-C(6)); 1,20 (d, J=6, H<sub>3</sub>C-C(2)); 1,04-2,46 (m, 10 H); 3,80-4,18 (m, H-C(2)); 4,60-4,70 und 4,84-4,90 (2 m, H<sub>2</sub>C=C(10)). - <sup>13</sup>C-NMR.<sup>8</sup>) (Isomerenreinheit ca. 90%): 21,7, 22,9, 24,6 (3 qa, H<sub>3</sub>C-C(2), 2 H<sub>3</sub>C-C(6)); 22,6, 30,4, 33,4, 34,0, 38,3 (5 t); 107,4 (t, H<sub>2</sub>C=C(10)); 76,6 (d, C(2)); 39,0 (s, C(6)); 90,5 (s, C(5)); 152,1 (s, C(10)). - MS.: identisch mit demjenigen von 3.

3.14. Säurebehandlung von 6B. a) Zur Lösung von 110 mg (0,43 mmol) 6B in 15 ml CCl<sub>4</sub> wurde 1 Tropfen konz. HCl-Lösung gegeben, das Gemisch 1 Std. bei RT. gerührt, eingedampft und der Rückstand der Säulenchromatographie an SiO<sub>2</sub> in Pentan/Äther 15:1 unterworfen: 35 mg (32%) 8 [2], 27 mg (25%) 56, 19 mg (19%) 57 und 14 mg (21%) (2:1)-Gemisch 10/2. b) Zur Lösung von 53 mg (0,21 mmol) 6B in 0,5 ml CCl<sub>4</sub> wurde im NMR.-Messrohr 1 Tropfen CF<sub>3</sub>COOH gegeben, 6B isomerisierte sich hierbei zu 8.

2,2,6a-Trimethyl-7a-phenyl-9-bicyclo[4.3.0]nonen-7-ol (8) [2]. <sup>1</sup>H-NMR.-Verschiebungsexperiment: Zu 23,3 mg 8 in 0,5 ml CCl<sub>4</sub> wurden gegeben: a) 5,27 mg Eu(dpm)<sub>3</sub>: 1,35, 1,26 (3 s, 2 s überlagert bei 1,36, 2 H<sub>3</sub>C-C(2), H<sub>3</sub>C-C(6)); b) 10,41 mg Eu(dpm)<sub>3</sub>: 2,13, 1,64, 1,37 (3 s, 2 H<sub>3</sub>C-C(2), H<sub>3</sub>C-C(6)); c) 15,42 mg Eu(dpm)<sub>3</sub>: 2,88, 1,92, 1,48 (3 s, 2 H<sub>3</sub>C-C(2), H<sub>3</sub>C-C(6)).

2,2,6a-Trimethyl-7-phenyl-7-bicyclo[4.3.0]nonen-1β-ol (56): Sdp. 150°/0,1 Torr. - UV. (0,1500 mg in 5 ml): 246 (9730). - IR.: 3590m, 3080w, 3060m, 3015m, 3000m, 2950s, 2920s S, 2870s, 1945w, 1875w, 1805w, 1690w, 1600w, 1480m, 1463m, 1445m, 1390m, 1376m, 1362m, 1351m, 1330m, 1296m, 1250m, 1235m, 1225m, 1188m, 1167m, 1151m, 1116m, 1075w, 1040w, 1034w, 1005m, 970m, 927w, 910s, 870m, 850w, 700s, 670w. - <sup>1</sup>H-NMR.: 1,02, 1,13, 1,16 (3 s, 2 H<sub>3</sub>C-C(2), H<sub>3</sub>C-C(6)); 1,35-2,30 (m, 2 H-C(3), 2 H-C(4), 2 H-C(5)); 2,07 (s, HO-C(1)); 2,42 (AB-System, teilweise überlagert durch m bei 1,35-2,30, v<sub>A</sub>=2,21, v<sub>B</sub>=2,66, J<sub>1</sub>=16, A-Teil zusätzlich aufgespalten mit J<sub>2</sub>=3,5, B-Teil zusätzlich aufgespalten mit J<sub>2</sub>=2, 2 H-C(9)); 5,82 (d×d, J<sub>1</sub>=3,5, J<sub>2</sub>=2,0, H-C(8)); 7,15-7,50 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). <sup>1</sup>H-NMR.-Verschiebungsexperiment: zu 14,2 mg 56 in 0,5 ml CCl<sub>4</sub> wurden gegeben: a) 4,90 mg Eu(dpm)<sub>3</sub>: 1,60, 1,56, 1,49 (3 s, 2 H<sub>3</sub>C-C(2), H<sub>3</sub>C-C(6)); b) 10,62 mg Eu(dpm)<sub>3</sub>: 2,51, 2,16, 2,05 (3 s, 2 H<sub>3</sub>C-C(2), H<sub>3</sub>C-C(6)); c) 15,67 mg Eu(dpm)<sub>3</sub>: 3,17, 2,61, 2,46 (3 s, 2 H<sub>3</sub>C-C(2), H<sub>3</sub>C-C(6)). - MS.: 256 (M<sup>+</sup>, C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O, 100), 241 (30), 238 (16), 223 (31), 213 (24), 199 (33), 187 (22), 186 (25), 185 (55), 174 (75), 173 (42), 172 (35), 171 (33), 170 (19), 169 (46), 167 (19), 160 (19), 159 (82), 157 (29), 156 (18), 155 (28), 143 (53), 142 (19), 141 (29), 129 (49), 128 (39), 117 (46), 115 (41), 105 (29), 91 (51), 77 (27), 69 (20), 55 (27), 43 (48), 41 (43).

C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O (256,37) Ber. C 84,32 H 9,44% Gef. C 84,18 H 9,32%

1,5,5-Trimethyl-9-phenylbicyclo[4.3.0]nona-6,8-dien (57): Sdp. 80°/0,01 Torr. - UV. (0,087 mg in 5 ml): 223 (8140), 239 Sch. (4920), 305 (11760). - IR.: 3080m S, 3060m, 2995m, 2960s, 2925s, 2865s, 2845s, 1950w, 1940w, 1870w, 1790w, 1770w, 1597m, 1530w, 1490m, 1469m, 1455m, 1440m, 1380m, 1370m, 1360m, 1330w, 1295m, 1290m, 1270w, 1238w, 1183w, 1130w, 1072w, 1025m, 1002w, 968m, 960w S, 933w, 904w, 850w, 838s, 690s, 668m. - <sup>1</sup>H-NMR.: 1,21, 1,23, 1,26 (3 s, 2 H<sub>3</sub>C-C(5), H<sub>3</sub>C-C(1)); 0,80-2,54 (m, 2 H-C(2), 2 H-C(3), 2 H-C(4)); 5,98, 6,48 (2d, J=2,5, H-C(7), H-C(8)); 7,00-7,90 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). - MS.: 238 (M<sup>+</sup>, C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>, 36), 223 (100), 169 (17), 167 (10), 165 (10), 43 (11).

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub> (238,36) Ber. C 90,70 H 9,30% Gef. C 90,58 H 9,38%

3.15. Pyrolyse von 6B. a) Im Pyrexrohr wurden 9,3 mg (0,036 mmol) 6B 1 Std. auf 190° erwärmt. <sup>1</sup>H-NMR.: 50% 6B, 25% 8 [2] und 13% 56.

b) Wie unter 3.15.a) wurden 58,7 mg (0,229 mmol) 6B 24 Std. auf 190° erwärmt. Die Säulenchromatographie des Rohproduktes an SiO<sub>2</sub> in Hexan ergab 24,6 mg (45%) 57.

3.16. Säurebehandlung von 41 und 42. a) Zur Lösung von 12,3 mg (3:2)-Gemisch 41/42 in 0,5 ml CCl<sub>4</sub> wurde im NMR.-Messrohr 1 Tropfen CF<sub>3</sub>COOH gegeben. Das Gemisch wandelte sich hierbei quantitativ in ein (3:2)-Gemisch von 60 und 14 um.

b) Zur Lösung von 563,6 mg (3:2)-Gemisch **41/42** in 10 ml Hexan wurde 1 Tropfen konz. HCl-Lösung gegeben und 3 Std. bei RT. gerührt. Die Aufarbeitung lieferte ein (3:2)-Gemisch von **60** und **14**, das mittels GC. (Säule C, 100°) aufgetrennt wurde. *1,2,2,3-Tetramethyl-3-cyclopenten-1-ol* (**60**): IR.: 3620m, 3590m, 3045m, 2965s, 2940s, 2920s S, 2900s S, 2870m, 2845m, 1645w, 1443m, 1382s S, 1360m, 1340m, 1260m, 1207m, 1152m, 1115m, 1070s, 1010m, 940m, 915s, 860s. - <sup>1</sup>H-NMR.: 0,82, 0,92, 1,15 (3 s, H<sub>3</sub>C-C(1), 2 H<sub>3</sub>C-C(2)); 1,43 (s, HO-C(1)); 1,62 (m, H<sub>3</sub>C-C(3)); 2,26 (AB-System,  $v_A=2,16$ ,  $J_1=16$ ,  $J_2=2$ ,  $J_3=2$ ,  $v_B=2,37$ ,  $J_1=16$ , 2 H-C(5)); 5,12-5,26 (m,  $w_{1/2}=10$ , H-C(4)). - MS.: 140 (M<sup>+</sup>, C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O, 11), 125 (37), 122 (55), 107 (55), 97 (37), 91 (12), 83 (39), 82 (40), 81 (17), 79 (11), 69 (17), 67 (32), 55 (75), 53 (14), 43 (100).

3.17. *Pyrolyse von 41 und 42*. Im Pyrexrohr wurden 32,3 mg (3:2)-Gemisch **41/42** i.HV. abgeschmolzen und dann 18 Std. auf 160° erwärmt. <sup>1</sup>H-NMR. des Rohprodukts: (3:2)-Gemisch von **60** und **42**.

3.18. *Säurebehandlung von 43*. a) Zur Lösung von 10,6 mg (0,052 mmol) **43** in 0,5 ml CCl<sub>4</sub> wurde im NMR.-Messrohr 1 Tropfen CF<sub>3</sub>COOH gegeben, wobei sich **43** spontan quantitativ in **62** umwandelte.

b) Zur Lösung von 409,3 mg (2,026 mmol) **43** in 45 ml CCl<sub>4</sub> wurde 1 Tropfen konz. HCl-Lösung gegeben. Die Lösung wurde 1 Std. bei RT. gerührt und eingedampft. Die Säulenchromatographie des Rohproduktes an SiO<sub>2</sub> in Hexan/Äther 3:2 ergab in Verbindung mit der GC. (Säule C, 190°) als Produktverteilung 2% **15**, 5% **61**, 68% **62** und 4% **63**. *1,2,2-Trimethyl-3-phenyl-3-cyclopenten-1-ol* (**62**): Sdp. 80°/0,1 Torr. - UV. (0,1498 mg in 5 ml): 243 (8160). - IR.: 3625m, 3595m, 3090m, 3060m, 2975s, 2940s, 2900m, 2880m, 2845m, 1960w, 1945w, 1871w, 1805w, 1600w, 1495m, 1470m, 1455m, 1445m, 1390m, 1385m, 1365m, 1345m, 1212m, 1155m, 1105m, 1070s, 1035w, 990w, 970w, 945m, 920m, 910m, 860m, 700s. - <sup>1</sup>H-NMR.: 1,03, 1,06 (2 s, 2 H<sub>3</sub>C-C(2)); 1,22 (s, H<sub>3</sub>C-C(1)); 1,58 (s,  $w_{1/2}=3$ , HO-C(1)); 2,44 (AB-System, in *d* aufgespalten,  $v_A=2,34$ ,  $v_B=2,55$ ,  $J_1=16$ ,  $J_2=3$ , 2 H-C(5)); 5,72 (*d* × *d*,  $J=3$ , H-C(4)); 7,15-7,40 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). - MS.: 202 (M<sup>+</sup>, C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O, 26), 187 (7), 184 (52), 169 (15), 159 (33), 145 (21), 144 (71), 143 (21), 131 (16), 130 (14), 129 (100), 128 (22), 117 (49), 116 (12), 115 (28), 105 (12), 91 (36), 77 (12), 43 (41), 41 (11).

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O (202,28) Ber. C 83,12 H 8,97% Gef. C 83,04 H 9,06%

*2,2,3-Trimethyl-1-phenyl-3-cyclopenten-1-ol* (**61**): Sdp. 70°/0,1 Torr. - IR.: 3615m, 3595m, 3100m, 3060m, 3045m, 2965s, 2940s, 2920s, 2875m, 2855m, 1965w, 1950w, 1810w, 1600w, 1495m, 1465m, 1450m, 1440m S, 1385m, 1365m, 1360m S, 1200m, 1177m, 1160m, 1122m, 1060m, 1040m, 1015m, 950m, 930m, 912m, 885m, 700s. - <sup>1</sup>H-NMR. (ca. 90% reines **61**): 0,52, 1,00 (2 s, 2 H<sub>3</sub>C-C(2)); 1,68 (m,  $w_{1/2}=6$ , H<sub>3</sub>C-C(3)); 1,08 (s, HO-C(1)); 2,77 (AB-System mit Feinkopplung,  $v_A=2,28$ ,  $v_B=3,18$ ,  $J=16$ , 2 H-C(5)); 5,33-5,45 (m,  $w_{1/2}=8$ , H-C(4)); 7,15-7,60 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). - MS.: 202 (M<sup>+</sup>, C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O, 20), 187 (15), 184 (48), 169 (11), 129 (14), 120 (95), 105 (100), 91 (16), 78 (15), 77 (40), 55 (18), 51 (10), 43 (13), 41 (15).

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O (202,28) Ber. C 83,12 H 8,97% Gef. C 83,07 H 9,08%

*6-Methyl-5-phenyl-5-hepten-2-on* (**63**): Sdp. 60°/0,01 Torr, in 95proz. Reinheit GC.-isoliert. - IR.: 3080m, 3060m, 3025m, 3000m, 2970m, 2920m, 2860m, 1965w, 1948w, 1810w, 1710s, 1600w, 1490m, 1442m, 1410m, 1360m, 1274w, 1225w, 1160m, 1125w, 1072m, 1030w, 708s. - <sup>1</sup>H-NMR.: 1,51, 1,82 (2 s, H<sub>3</sub>C-C(6), 3 H-C(7)); 1,93 (s, 3 H-C(1)); 2,12-2,75 (m, 2 H-C(3), 2 H-C(4)); 6,95-7,45 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). - MS.: 202 (M<sup>+</sup>, C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O, 17), 187 (3), 184 (42), 159 (22), 145 (14), 144 (37), 143 (17), 131 (12), 130 (15), 129 (100), 128 (17), 117 (36), 115 (22), 103 (11), 91 (33), 77 (12), 43 (34).

3.19. *Pyrolyse von 43*. Im Pyrexrohr wurden 37,6 mg (0,18 mmol) **43** i.HV. abgeschmolzen und 30 Min. auf 190° erwärmt. Laut <sup>1</sup>H-NMR.-Analyse bestand das Rohprodukt nur aus **62**.

3.20. *Umwandlung von 62 in 64*. Im Pyrexrohr wurden 111,7 mg (0,5 mmol) **62** i.HV. eingeschmolzen und 24 Std. auf 190° erwärmt. Das Rohprodukt wurde im Kugelrohr bei 70°/0,1 Torr destilliert und ergab 67,7 mg (65%) *1,5,5-Trimethyl-4-phenyl-cyclopentan-1,3-dien* (**64**). - UV. (0,0362 mg in 5 ml): 224 (11940), 232 Sch. (10420), 240 Sch. (6610), 306 (14230), 330 Sch. (7370). - IR.: 3100m, 3070m, 3040m, 2975s, 2940s, 2920m, 2880m, 2860m, 1960w, 1945w, 1870w, 1800w br., 1604m, 1575w, 1540w, 1495s, 1465s, 1447m, 1440m, 1388w, 1362m, 1260w, 1230w, 1135m, 1080m, 1035m, 1030m, 880w, 832s, 703s, 697s, 678w. - <sup>1</sup>H-NMR.: 1,19 (2 s, 2 H<sub>3</sub>C-C(5)); 1,90 (*d*,  $J=1,5$ , H<sub>3</sub>C-C(1)); 5,99 (*m*,

$w_{1/2} = 5$ , H-C(2)); 6,55 (*d*,  $J = 2$ , H-C(3)); 7,10-7,55 (*m*,  $C_6H_5$ ). - MS.: 184 ( $M^+$ ,  $C_{14}H_{16}$ , 100), 170 (12), 169 (81), 154 (31), 153 (19), 152 (15), 141 (23), 129 (12), 128 (15), 115 (14), 91 (21), 77 (9).

$C_{14}H_{16}$  (184,27) Ber. C 91,25 H 8,75% Gef. C 90,60 H 8,73%

**64** zeigt Autooxydation.

3.21. *Reduktion von 43*. Zur Lösung von 353 mg (1,75 mmol) **43** in 60 ml Benzol wurden 1,03 g (27,1 mmol)  $LiAlH_4$  gegeben. Das Gemisch wurde 48 Std. unter Rückfluss gekocht und nach der Zugabe von ges.  $NH_4Cl$ -Lösung in Äther aufgearbeitet. Die Säulenchromatographie des Rohproduktes an  $SiO_2$  in Hexan/Äther 3:2 ergab 82 mg (23%) **62**, 82 mg (23%) **65** und 22 mg (6%) **66**. *1a, 2, 2-Trimethyl-3a-phenyl-1 $\beta$ -cyclopentanol (65)*: Sdp.  $120^\circ/0,1$  Torr. - IR.: 3630m, 3510w br., 3100m, 3070m, 3040m, 2975s, 2940s s, 2920s s, 2880m, 1960w, 1945w, 1890w, 1875w, 1805w, 1605m, 1500m, 1472m, 1465m, 1455m, 1445m, 1390s, 1377m, 1370m, 1340m, 1290w, 1230m, 1128s, 1100s, 1085m s, 1075m s, 1040w, 1030w, 1010m, 922s, 910m, 904m, 860m, 705s. -  $^1H$ -NMR.: 0,54, 0,81, 1,19 (3 s,  $H_3C-C(1)$ , 2  $H_3C-C(2)$ ); 0,98 (br. s,  $w_{1/2} = 5$ , HO-C(1)); 1,60-2,20 (*m*, 2 H-C(4), 2 H-C(5)); 3,22-3,50 (*m*, H-C(3)); 7,00-7,40 (*m*,  $C_6H_5$ ); 30,1 mg **65** wurden mit 9,68 mg  $Eu(dpm)_3$  in 0,5 ml  $CCl_4$  versetzt: 4,95 (*d*  $\times$  *d*,  $J_1 = 10$ ,  $J_2 = 8$ , H-C(3)). - MS.: 204 ( $M^+$ ,  $C_{14}H_{20}O$ , 23), 186 (29), 171 (44), 161 (49), 147 (21), 146 (100), 143 (24), 134 (59), 133 (24), 132 (20), 131 (61), 129 (24), 117 (39), 115 (29), 105 (25), 104 (44), 92 (29), 91 (59), 85 (21), 77 (21), 71 (60), 43 (60), 41 (26).

$C_{14}H_{20}O$  (204,30) Ber. C 82,30 H 9,87% Gef. C 82,10 H 9,87%

*1, 2, 2-Trimethyl-3-phenyl-1, 3-cyclopentandiol (66)*: Smp.  $102^\circ$  (Pentan). - UV. (3,4 mg in 5 ml): 243 (93), 248 (121), 253 (152), 259 (18), 265 (138). - IR.: 3605m, 3350s br., 3100m, 3065m, 3040w, 3030w, 2980s, 2950s, 2875m, 1965w, 1950w, 1885w, 1815w, 1600w, 1495m, 1470s, 1460s, 1447s, 1400s, 1390s, 1370s, 1295m, 1250m s, 1232s, 1185m, 1160m, 1140m, 1100m, 1050m, 1032s, 996m, 950m s, 930s s, 925s, 900m, 870m, 703s, 670w. -  $^1H$ -NMR.: 0,54, 0,94, 1,22 (3 s,  $H_3C-C(1)$ , 2  $H_3C-C(2)$ ); 2,00-2,95 (*m*, 2 H-C(4), 2 H-C(5)); 3,52, 3,55 (2 s, HO-C(1), HO-C(3)); 7,30-7,70 (*m*,  $C_6H_5$ ). - MS.: 202 ( $M^+ - 18$ ,  $C_{14}H_{20}O_2$ , 42), 187 (23), 185 (16), 184 (88), 169 (23), 159 (22), 144 (45), 133 (23), 129 (53), 121 (15), 120 (100), 117 (27), 105 (97), 91 (33), 78 (24), 77 (50), 55 (25), 43 (47), 41 (25).

$C_{14}H_{20}O_2$  (220,30) Ber. C 76,33 H 9,15% Gef. C 76,33 H 9,17%

3.22. *Hydrolyse von 43*. Zu 150,7 mg (0,75 mmol) **43** in 10 ml Äther wurden 10 ml ges. wässrige  $NH_4Cl$ -Lösung gegeben. Das Gemisch wurde 60 Std. bei RT. gerührt und dann aufgearbeitet. Die Säulenchromatographie des Rohproduktes an  $SiO_2$  in Hexan/Äther 1:2 ergab 47,6 mg (32%) **62** und 36,4 mg (22%) **66**.

3.23. *Hydrierung von 62*. Die Lösung von 401,7 mg (1,99 mmol) **62** in 20 ml Methanol wurde über 10proz. Pd/C hydriert. Die Destillation des Rohproduktes bei  $120^\circ/0,1$  Torr lieferte 321,5 mg (79%) **65**.

3.24. *Säurekatalysierte Isomerisierung von 48(A+B) zu 17*. Zur  $^1H$ -NMR.-Lösung von **48(A+B)** ((3:2)-Gemisch) in  $CCl_4$  wurde 1 Tropfen  $CF_3COOH$  gegeben. Es trat quantitative Umwandlung zu **17** auf.

3.25. *Thermische Isomerisierung von 48B zu 17*. Im Glasrohr wurden 17 mg **48B** eingeschmolzen und 1 Std. auf  $205^\circ$  erhitzt, wobei vollständige Isomerisierung zu **17** erfolgte.

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der ETHZ (Leitung *D. Manser*) ausgeführt. Die Aufnahme der NMR.-Spektren verdanken wir *Frl. B. Brandenburg* und Herrn *K. Hiltbrunner* (Leitung des NMR.-Service: Prof. Dr. *J.F.M. Oth*). Die Massenspektren wurden unter der Leitung von Prof. Dr. *J. Seibl* aufgenommen; für die Messungen danken wir Frau *L. Golgowski*. Für die Mithilfe bei der Herstellung grösserer Mengen an Ausgangsverbindungen danken wir Herrn *K. Job*.

*Frl. T. Vogt* sei für die tatkräftige Hilfe bei der Synthese der Verbindung **13** gedankt.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 105. Mitt.: *B. Frei, H.R. Wolf & O. Jeger*, *Helv.* 62, 1668 (1979).
- [2] *M.P. Zink, H.R. Wolf, E.P. Müller, W.B. Schweizer & O. Jeger*, *Helv.* 59, 32 (1976).
- [3] IUPAC Commission on Nomenclature of Organic Chemistry and IUPAC-IUB Commission on Biochemical Nomenclature, *Pure appl. Chemistry* 41, 407 (1975).
- [4] *S. Watanabe, K. Suga & F. Fujita*, *Canad. J. Chemistry* 51, 848 (1973).
- [5] *G. Ohloff, C. Vial, H.R. Wolf & O. Jeger*, *Helv.* 59, 75 (1976).
- [6] *A. K. Dey & H.R. Wolf*, *Helv.* 61, 1004 (1978).
- [7] *M.P. Zink, J. Ehrenfreund & H.R. Wolf*, *Helv.* 57, 1116 (1974).
- [8] *W. Skorianetz & G. Ohloff*, *Helv.* 59, 1 (1976).
- [9] *N. C. Yang, M. Nussim & D.R. Coulson*, *Tetrahedron Letters* 1965, 1525.
- [10] *Y. Bahurel, F. Pautet & G. Descotes*, *Bull. Soc. chim. France* 1971, 2222.
- [11] *S. R. Kurowsky & H. Morrison*, *J. Amer. chem. Soc.* 94, 507 (1972).
- [12] *H. Morrison, V. Tisdale, P.J. Wagner & K. C. Liu*, *J. Amer. chem. Soc.* 97, 7189 (1975).
- [13] *D. O. Cowan & A. A. Baum*, *J. Amer. chem. Soc.* 93, 1153 (1971).
- [14] *J. M. Surzur & M.P. Bertrand*, *Bull. Soc. chim. France* 1973, 1861.
- [15] *J. C. Dalton & S.J. Tremont*, *J. Amer. chem. Soc.* 97, 6916 (1975).
- [16] *P. Gull, H. Wehrli & O. Jeger*, *Helv.* 54, 2158 (1971).
- [17] *B. Furth, G. Daccord & J. Kossanyi*, *Tetrahedron Letters* 1975, 4259.
- [18] *R. R. Sauer, W. Schinski & M. M. Mason*, *Tetrahedron Letters* 1969, 79.
- [19] *R. R. Sauer & A. D. Rousseau*, *J. Amer. chem. Soc.* 94, 1776 (1972).
- [20] *R. R. Sauer, A. D. Rousseau & B. Byrne*, *J. Amer. chem. Soc.* 97, 4947 (1975).
- [21] *J. Meinwald & R. A. Chapman*, *J. Amer. chem. Soc.* 90, 3218 (1968).
- [22] *J. Meinwald & A. T. Hammer*, *Chem. Commun.* 1969, 1302.
- [23] *J. R. Scheffer, K. S. Bhandari, Yuen-Mui-Ngan & D. K. Schmidt*, *Tetrahedron Letters* 1973, 1413.
- [24] *P. Chaquin, B. Furth & J. Kossanyi*, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* 279C, 359 (1974).
- [25] *J. Kossanyi*, *Pure appl. Chemistry* 51, 181 (1979).
- [26] *H. A. J. Charless*, *J. chem. Soc. Perkin II* 1974, 834.
- [27] *Hong-Son-Ryang, K. Shima & H. Sakurai*, *J. org. Chemistry* 38, 2860 (1973).
- [28] *N. C. Yang, M. H. Hui, D. M. Shold, N. J. Turro, R. R. Hautala, K. Dawes & J. C. Dalton*, *J. Amer. chem. Soc.* 99, 3023 (1977).
- [29] *N. E. Schore & N. J. Turro*, *J. Amer. chem. Soc.* 97, 2482 (1975).
- [30] *K. H. Schulte-Elte & G. Ohloff*, *Tetrahedron Letters* 1964, 1143.
- [31] *A. Alder, H.R. Wolf & O. Jeger*, *Helv.* 61, 2681 (1978).
- [32] *B. Frei, G. de Weck, K. Müllen, H.R. Wolf & O. Jeger*, *Helv.* 62, 553 (1979).
- [33] *R. Ratcliffe & R. Rodehorst*, *J. org. Chemistry* 35, 4001 (1970).
- [34] *W. C. Still, M. Kahan & A. Mitra*, *J. org. Chemistry* 43, 2923 (1978).