

## 58. Photochemische Reaktionen

107. Mitteilung [1]

### Zur Photochemie offenkettiger 2,6- bzw. 2,7-Dien-Carbonylverbindungen

von Michikazu Yoshioka<sup>1</sup>), Keitaro Ishii<sup>2</sup>) und Hans Richard Wolf

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

(23.1.80)

---

#### The Photochemistry of Open-Chained 2,6- or 2,7-Diene-Carbonyl Compounds

##### Summary

On  $^1n, \pi^*$ -excitation ( $\lambda > 347$  nm) citral (**5**) and the methyl ketone **10** isomerize to compounds **A** (**7**, **19**) and **B** (**6**, **20**), whereas the phenyl ketone **11** changes into the isomer **24** of type **E**. Evidence is given that the conversions to **A** and **B** may arise from the  $^3n, \pi^*$ -state of the 2,6-diene-carbonyl compounds.

On  $^1\pi, \pi^*$ -excitation ( $\lambda = 254$  nm) **5** and **10** yield the isomers **A** (**7**, **19**) and **D** (**18**, **22**), but no products of type **B**. Furthermore, conversion of **10** to the isomer **21** of type **C** is observed.

Selective  $^1\pi, \pi^*$ -excitation ( $\lambda = 254$  nm) as well as selective  $^1n, \pi^*$ -excitation ( $\lambda > 347$  nm) of the 2,7-diene-carbonyl compounds **12** and **13** give rise to isomerization to the compounds **F** (**25**, **28**), exclusively. The intramolecular [2+2]-photocycloadditions are shown to be triplet processes.

UV-irradiation ( $\lambda > 280$  nm) of compounds **F** (**25**, **28**) furnishes the isomeric products **G** (**26**, **29**) which photoisomerize to oxetanes of type **H** (**27**, **30**).

---

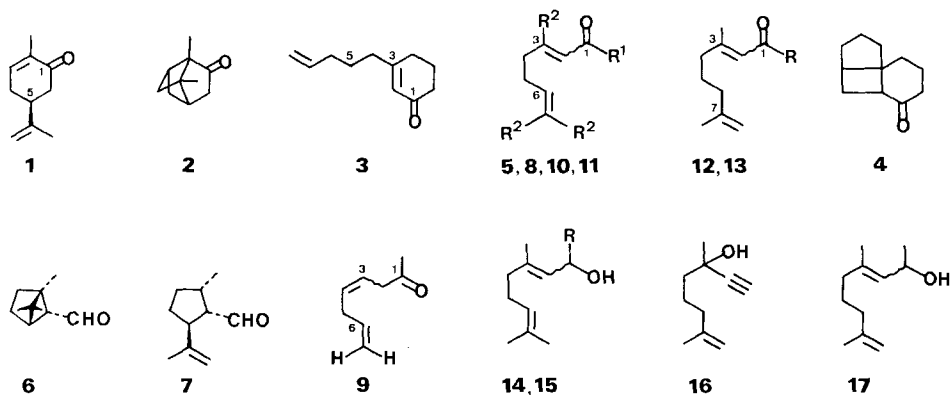
**1. Einführung.** - Konjugierte, cyclische Enonverbindungen, die in der Seitenkette in 6- bzw. 7-Stellung zur Carbonylgruppe eine zusätzliche, olefinische Doppelbindung aufweisen, können im UV.-Licht unter intramolekularer [2+2]-Cycloaddition zu isomeren Cyclobutanverbindungen reagieren. Ein klassisches Beispiel für diese Photoisomerisierung stellt die schon im Jahre 1908 von *Ciamician & Silber* entdeckte, aber erst 1957 von *Büchi* eingehend untersuchte, lichtinduzierte Umwandlung des monocyclischen Carvons, der 2,6-Dien-Ketoverbindung **1**, zum tricyclischen Carvoncampher (**2**) dar (Ausbeute ca. 30%) [2] [3] (s. *Schema 1*). Für die Reihe cyclischer 2,7-Dien-ketone sei als Beispiel das Enon **3** angeführt, das sich bei der Photolyse zum Cyclobutanprodukt **4** (Ausbeute 92%) isomerisiert [4]. Wie

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

<sup>2</sup>) Diplomarbeit ETHZ, Zürich, Sommersemester 1977.

Cookson *et al.* bei der  $^1n, \pi^*$ -Anregung des Citrals (**5**,  $R^1 = H$ ,  $R^2 = CH_3$ ; (*E/Z*)-Isomergemisch) fanden, können auch offenkettige 2,6-Dien-Carbonylverbindungen Isomerisierung unter intramolekularer Cycloaddition erfahren [5]. Bei der Photolyse des Citrals (**5**) tritt jedoch neben der Cyclisierung zur isomeren Cyclobutanverbindung **6**<sup>3)</sup> (*ca.* 7%) vor allem ein Photo-Enprozess auf, der einen sterisch einheitlichen, isomeren Cyclopentancarbaldehyd **7**<sup>3)4)</sup> (*ca.* 20%) ergibt (s. *Schema 1*). Beim offenkettigen 2,6-Dien-keton **8** ( $R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = H$ ), das am C(7) keine Methylsubstituenten aufweist, entfällt dieser Photo-Enprozess, doch ist hier überraschenderweise auch eine **5** → **6** entsprechende [2+2]-Photocycloaddition unterbunden [8]; unter  $^1n, \pi^*$ -Anregung erfährt das Enon **8** lediglich (*E/Z*)-Isomerisierung sowie Photodekonjugation und Umwandlung zu den isomeren 3,6-Dienketonen **9** [8] (*Schema 1*). Bei der Einstrahlung in die  $\pi, \pi^*$ -Absorptionsbande von **8** tritt sogar nur noch (*E/Z*)-Enon-Isomerisierung auf.

Schema 1



Aus diesen Befunden ergab sich als Zielsetzung der vorliegenden Arbeit die Abklärung des Einflusses der Natur des Carbonylsubstituenten  $R^1$  auf die Photochemie von Substraten des Typus **5**, wobei als Reaktanten die Ketone **10** ( $R^1 = R^2 = CH_3$ ) und **11** ( $R^1 = C_6H_5$ ,  $R^2 = CH_3$ ) gewählt wurden. Des weiteren schien es von Interesse, die durch das Beispiel **8** [8] aufgezeigte Möglichkeit der Wellenlängenabhängigkeit der Photochemie von **5** und **10** ( $^1\pi, \pi^*$ -versus  $^1n, \pi^*$ -Anregung) abzuklären.

In der Reihe der 2,7-Dien-Carbonylverbindungen sollte schliesslich überprüft werden, ob die offenkettigen Substrate **12** ( $R = H$ ) und **13** ( $R = CH_3$ ) analog zur cyclischen Enonverbindung **3** ausschliesslich unter [2+2]-Photocycloaddition reagieren oder ob sie sich wie das Citral (**5**) in einer Photo-Enreaktion bzw. wie das Methylketon **8** unter Photodekonjugation isomerisieren.

3) Die Isomere **6** und **7**, in der Literatur als Photocitrals B und A bezeichnet [5] [6], wurden inzwischen auch als Naturprodukte nachgewiesen, vgl. [7] und die dort zit. Lit.

4) Zur Ableitung der Konfiguration von **7** s. [6].

Zur Herstellung des Methylketons **10** [9] wurde in Abänderung der Vorschriften von [9] Citral (**5**)<sup>5)</sup> mittels *Grignard*-Kondensation mit Methylbromid<sup>6)</sup> in den Alkohol **14** (93%) übergeführt und dieser mit MnO<sub>2</sub> zum Keton **10**<sup>5)</sup> (80%) oxydiert. In entsprechender Weise, doch unter Verwendung von Phenylbromid, wurde aus **5**<sup>5)</sup> über den Alkohol **15** (91%) das Phenylketon **11**<sup>7)</sup> (74%) erhalten. Nach dem gleichen Verfahren wurde der Aldehyd **12**<sup>8)</sup> [10] mit Methylbromid in den Alkohol **17** (99%) und das Methylketon **13**<sup>7)</sup> (74%) übergeführt.

**2. Bestrahlungsversuche.** – 2.1. *Photolysen der 2,6-Dien-Carbonylverbindungen 5, 10 und 11.* Die Ergebnisse sind in der *Tabelle 1* zusammengefasst und die Photoprodukte im *Schema 2* dargestellt.

 Tabelle 1. *Ergebnisse der Photolysen von 5, 10 und 11 in Pentan*

Reaktant	Umsatz [%]	$\lambda$ [nm]	Produktenverteilung [%] <sup>a)</sup>					Bemerkungen
			A	B	C	D	E	
( <i>E/Z</i> )- <b>5</b>	70	254	6	-	-	15	-	b)c)p)
( <i>E/Z</i> )- <b>5</b>	13	> 347	80	20	-	-	-	c)d)e)k)
( <i>E/Z</i> )- <b>5</b>	24	> 347	79	21	-	-	-	c)d)f)k)
( <i>E/Z</i> )- <b>10</b>	61	254	13	-	16	11	-	b)c)l)
( <i>E</i> )- <b>10</b>	66	> 280	-	-	-	-	-	g)m)
( <i>E/Z</i> )- <b>10</b>	55	> 280	72	6	13	-	-	c)d)m)
( <i>E/Z</i> )- <b>10</b>	83	> 347	50	16	-	-	-	c)d)n)
( <i>E/Z</i> )- <b>10</b>	9	> 347	78	22	-	-	-	c)d)e)n)
( <i>E/Z</i> )- <b>10</b>	29	> 347	79	21	-	-	-	c)d)f)k)
( <i>E</i> )- <b>11</b>	75	> 280	-	-	-	-	-	g)o)
( <i>E/Z</i> )- <b>11</b>	100	> 280	-	-	-	-	26	b)h)c)q)
( <i>E/Z</i> )- <b>11</b>	72	> 347	-	-	-	-	58	i)h)m)
( <i>E/Z</i> )- <b>11</b>	100	> 347	21	-	-	-	-	b)h)j)

a) Die Angabe bezieht sich auf die Menge an eingesetztem Reaktant.

b) Produktanalyse mittels Säulenchromatographie (Auswaage der Fraktionen) in Verbindung mit der GC.-Analyse.

c) Eingesetzter Reaktant: (*E/Z*) = 3:2.

d) Bei der GC.-Analyse wurden Polymere nicht erfasst.

e) Vergleichslösung zur Photosensibilisierung s. Fussnote f.

f) Unter Zusatz von Acetophenon.

g) (*E*)- und (*Z*)-Isomere reagieren zu gleicher Produktenverteilung.

h) Eingesetzter Reaktant: (*E/Z*) = 2:1.

i) In CD<sub>3</sub>CN unter <sup>1</sup>H-NMR.-Kontrolle.

j) Unter Zusatz von Benzophenon. Aus der Photolyse zurückgewonnener Reaktant.

k) (*E/Z*) = 1:1.

o) (*E/Z*) = 1:3.

l) (*E/Z*) = 3:4.

p) Sowie 10% eines Aldehyds C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O unbekannter Struktur.

m) (*E/Z*) = 1:2.

q) Sowie 16% eines Äthers C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O unbekannter Struktur.

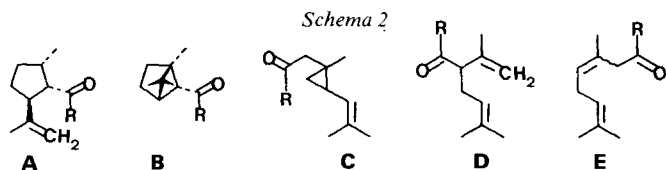
n) (*E/Z*) = 2:5.

<sup>5)</sup> (*E/Z*)-Isomerengemisch im Verhältnis 3:2.

<sup>6)</sup> Wurde gemäss [9] Methyljodid verwendet, so konnte das Auftreten der jodkatalysierten Dehydratisierung des Allylalkohols **14** nicht unterbunden werden.

<sup>7)</sup> (*E/Z*)-Isomerengemisch im Verhältnis 2:1.

<sup>8)</sup> Der Aldehyd wurde in 75proz. Ausbeute aus der Umlagerung des tertiären Propargylalkohols **16** mit Tris(triphenylsiloxy)vanadiumoxid nach [10] erhalten. Für die Überlassung der Reagentien danken wir bestens Herrn Dr. P. Schudel, Givaudan Forschungsgesellschaft, Dübendorf.



**A:** 7 R=H 19 R=CH<sub>3</sub> 23 R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  
**B:** 6 R=H 20 R=CH<sub>3</sub>  
**C:** 21 R=CH<sub>3</sub>

**D:** 18 R=H 22 R=CH<sub>3</sub>  
**E:** 24 R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

2.2. *Photolysen der 2,7-Dien-carbonylverbindungen 12 und 13.* Die Ergebnisse sind in der *Tabelle 2* aufgeführt und die Photoprodukte im *Schema 3* wieder gegeben.

Tabelle 2. *Ergebnisse der Photolysen von 12 und 13*

Reaktant	Umsatz [%]	$\lambda$ [nm]	Verteilung der Produkte [%] <sup>d)</sup>			Bemerkungen
			F	G	H	
( <i>E</i> )-12	81	254	77	-	-	b) c) d)
( <i>E</i> )-12	81	> 280	-	60	40	e) d) e)
( <i>E/Z</i> )-12	90	> 280	-	23	18	e) f) g)
( <i>E</i> )-12	36	> 347	100	-	-	e) d) e)
( <i>E/Z</i> )-12	65	> 347	72	-	-	e) f) g) h)
( <i>E/Z</i> )-12	10	> 347	100	-	-	d) e) g) h) i)
( <i>E/Z</i> )-12	22	> 347	100	-	-	d) e) g) h) j)
( <i>E</i> )-13	63	254	100	-	-	b) c) d)
( <i>E</i> )-13	46	> 280	35	59	4	e) d) e)
( <i>E/Z</i> )-13	64	> 280	13	30	13	e) f) g) k)
( <i>E</i> )-13	46	> 347	100	-	-	e) d) e)
( <i>E/Z</i> )-13	51	> 347	70	-	-	e) f) g) k)
( <i>E/Z</i> )-13	15	> 347	100	-	-	d) e) g) j) k)
( <i>E/Z</i> )-13	70	> 347	100	-	-	d) e) g) j) k)

a) Die Angabe bezieht sich auf die Menge an umgesetztem Reaktant.

b) In Acetonitril.

c) (*E*)- und (*Z*)-Isomeren reagieren unter nahezu gleicher Produktenverteilung.

d) Bei der GC.-Analyse wurden Polymere nicht erfasst.

e) In Pentan.

f) Produktenanalyse mittels Säulenchromatographie (Auswaage der Fraktionen) in Verbindung mit der GC.-Analyse.

g) Eingesetzter Reaktant: (*E/Z*) = 3:2.

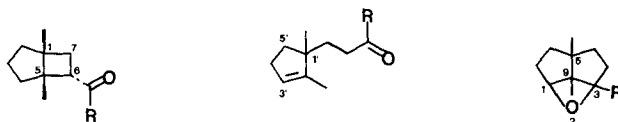
h) Aus der Photolyse zurückgewonnener Reaktant: (*E/Z*) = 1:1.

i) Vergleichslösung zur Photosensibilisierung s. Fussnote j.

j) Unter Zusatz von Acetophenon.

k) S. Fussnote h, aber (*E/Z*) = 1:2.

Schema 3



**F:** 25 R=H 28 R=CH<sub>3</sub>    **G:** 26 R=H 29 R=CH<sub>3</sub>    **H:** 27 R=H 30 R=CH<sub>3</sub>

2.3. *Nachbestrahlungsversuche.* a) Die Photolyse einer *ca.* 0,06 M Lösung des bicyclischen Aldehyds **25** in Pentan mit Licht von  $\lambda > 280$  nm bis zu 32proz. Reaktantumsatz ergab in 82proz. Ausbeute den monocyclischen Aldehyd **26**.

b) Es wurde eine *ca.* 0,076 M Lösung von **26** in Pentan analog zu 2.3. a) bis zu 50proz. Reaktantumsatz bestrahlt. Als Photoprodukt fiel die tricyclische Oxetanverbindung **27** an.

c) Aus der Bestrahlung einer *ca.* 0,09 M Lösung des Ketons **28** in Pentan unter den Bedingungen von 2.3. a) wurden bei 76proz. Reaktantumsatz 79% **29** und 7% **30** erhalten.

d) Die Photolyse einer *ca.* 0,06 M Lösung von **29** in Pentan unter den Bedingungen von 2.3. a) ergab bei 23proz. Reaktantumsatz als Photoprodukt das Oxetan **30**.

**3. Struktur der Photoprodukte.** - *Produkte A (19 und 23; s. Schema 2).* Die Konstitution des Methylketons **19** wurde auf chemischem Wege festgelegt. So ergab die Hydrierung (10proz. Pd/C, Essigester) das Dihydroderivat **31** (72%) [5] (s. *Schema 4*), welches unabhängig nach [5] hergestellt wurde. Im Falle des Phenylketons **23** stützt sich der Strukturvorschlag auf den Vergleich der analytischen Daten mit denjenigen der strukturverwandten Verbindungen **7** und **19** (s. *exper. Teil*).

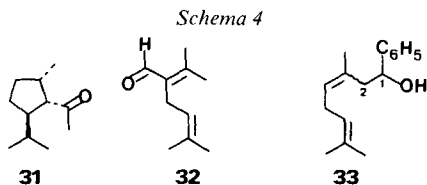
*Produkte B (6 und 20; s. Schema 2).* Die Struktur des bicyclischen Methylketons **20** ergibt sich zweifelsfrei aus dem Spektrenvergleich mit dem entsprechenden Aldehyd **6** [5].

*Cyclopropylverbindung 21 (s. Schema 2).* Das Cyclopropylfragment der Struktur **21** wird durch die NMR.-Daten belegt. So tritt im  $^1\text{H}$ -NMR.-Spektrum für die geminalen Cyclopropylwasserstoffatome bei 0,53 ppm ein *AB*-System auf, dessen Signale sowohl vom *A*-Teil ( $\nu_A = 0,31$  ppm) wie vom *B*-Teil ( $\nu_B = 0,75$  ppm) Dublette sind (s. *exper. Teil*). Das allylische Cyclopropylwasserstoffatom erscheint als  $d \times t$  bei 1,26 ppm. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR.-Spektrum werden für die C-Atome des Dreiringes ein *s* bei 19,4 ppm, ein *d* bei 23,4 ppm und ein *t* bei 21,7 ppm beobachtet. In Übereinstimmung mit dem Strukturvorschlag **21** zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR.-Spektrum schliesslich für die zur Ketogruppe  $\alpha$ -ständigen Methylenwasserstoffatome ein *AB*-System mit *A*-Teil bei 2,13 ppm und *B*-Teil bei 2,29 ppm. In gleich eindeutiger Weise verweisen Lage und Multiplizität der übrigen NMR.-Signale auf die Struktur **21** (s. *exper. Teil*).

*Photoprodukte D (18 und 22; s. Schema 2).* Der homokonjugierte Aldehyd **18** erwies sich als labil und konnte im Unterschied zum entsprechenden Keton **22** nur in *ca.* 95proz. Isomerenreinheit isoliert werden. In Gegenwart von Säure isomerisierte sich **18** zum  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Aldehyd **32** (s. *Schema 4*), dessen Struktur sich zwingend aus den Daten der Spektralanalyse ergibt (s. *exper. Teil*). Von den konstitutionsbelegenden  $^1\text{H}$ -NMR.-Daten des homokonjugierten Aldehyds **18** sei hier lediglich angeführt, dass das zur Aldehydgruppe  $\alpha$ -ständige und zugleich allylische H-C(2) bei 2,65 ppm ein  $t \times d$  ( $J_1 = 7$ ,  $J_2 = 2$ ) ausbildet. Erwartungsgemäss wird im

<sup>9)</sup> Die Linienfrequenzen sind aus den  $^1\text{H}$ -breitband-entkoppelten Spektren bestimmt, die Multiplizität der Signale folgt aus den  $^1\text{H}$ -'off-resonance'-entkoppelten Spektren.

Falle des Methylketons **22** für H-C(3) lediglich ein  $t$  ( $J = 7$ ) bei 2,90 ppm gefunden. Das C(3)-Atom erscheint im  $^{13}\text{C-NMR}^9$ -Spektrum von **22** als  $d$  bei 61,6 ppm. Schliesslich sei noch auf das UV.-Spektrum von **22** verwiesen, das bei  $\lambda = 295$  nm ( $\epsilon = 140$ ) eine für homokonjugierte Ketone typische Carbonylabsorption [11] aufweist.



*Phenylketon 24* (s. *Schema 2*). Den  $^1\text{H-NMR}$ -Daten zufolge stellt **24** ein (2:1)-Gemisch konfigurationsisomerer Olefine dar. So wird für die 2 H-C(2) ein  $s$  bei 2,52 ppm sowie ein  $s$  bei 2,59 ppm beobachtet. Dem Strukturvorschlag **24** entsprechend erscheinen die olefinischen H-Atome als  $t$  bei 5,04 ppm und 5,28 ppm. Für die 2 H-C(5) wird bei 2,68 ppm ein zum  $t$  entartetes  $d \times d$  beobachtet. Zur Überprüfung der Konstitutionsableitung wurde das (*E/Z*)-Gemisch **24** mittels  $\text{LiAlH}_4$ -Reduktion in das Alkoholgemisch **33** übergeführt (s. *Schema 4*). Das Produkt **33** zeigt für das H-C(1) zwei  $t$ , überlagert bei 4,64 ppm. Das Auftreten dieser Signale stützt die Annahme, dass das Keton **24** am C(2) zwei H-Atome aufweist.

*Produkte F (25 und 28; s. Schema 3)*. Der bicyclische Aldehyd **25** konnte nicht ohne Zersetzung isoliert werden, doch liess er sich ohne Gerüstumlagerung ( $^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle) in das stabilere, strukturanaloge Methylketon **28** überführen (s. Kap. 3.4 im exper. Teil). Die Struktur der sterisch einheitlichen Verbindung **28** ergibt sich aus den konstitutionsbestimmenden analytischen Daten (s. exper. Teil). So treten im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die  $s$  zweier aliphatischer Methylgruppen (1,09 und 1,18 ppm) und einer Acetylgruppe (1,92 ppm) auf. Die H-Atome am C(7) bilden ein *AB*-System, dessen Signale sowohl vom *A*-Teil ( $\nu_A = 1,37$  ppm) wie vom *B*-Teil ( $\nu_B = 2,09$  ppm) durch Kopplung mit dem H-Atom am C(6) Dublette geworden sind, wogegen H-C(6) als ein zum  $t$  entartetes  $d \times d$  bei 2,80 ppm erscheint. Erwartungsgemäss wird für C(6) im  $^{13}\text{C-NMR}^9$ -Spektrum ein  $d$  (51,2 ppm) vorgefunden. Für die quaternären C-Atome des Bicyclus werden bei relativ hohem Feld zwei  $s$  (43,7 und 49,9 ppm) beobachtet. Schliesslich sei noch auf das MS. verwiesen, das ausgeprägt Acetylabsorption aus dem Molekular-Ion ( $M^+ - 43$ ) zeigt.

*Produkte G (26 und 29; s. Schema 3)*. Beide Verbindungen weisen im MS. als Basispektrum das Dimethylcyclopentylfragment  $m/z = 95$  (Abspaltung der Seitenkette) auf. Das Vorliegen des Cyclopentenylrestes in **26** und **29** wird zudem durch die NMR.-Daten bestätigt (s. exper. Teil), die zusammen mit den IR.-Daten auch die übrigen Strukturelemente festlegen.

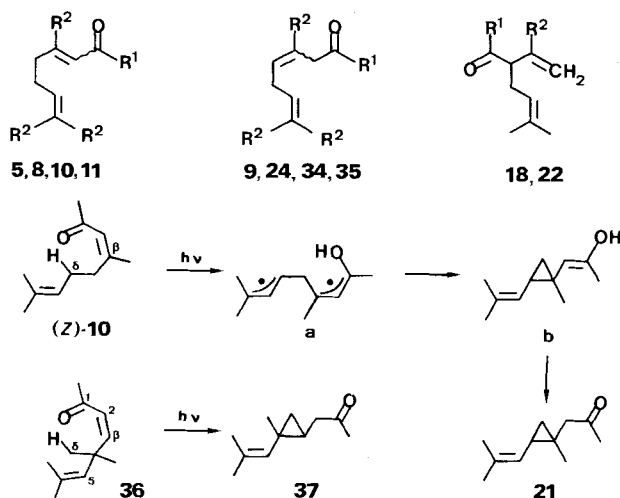
*Produkte H (27 und 30; s. Schema 3)*. Als spiegelsymmetrische Verbindung zeigt die tricyclische Oxetanverbindung **27** im  $^{13}\text{C-NMR}^9$ -Spektrum für das C-Gerüst nur sieben Signale (2  $qa$ , 2  $t$ , 1  $d$ , 2  $s$ ). Der Vergleich der  $^1\text{H-NMR}$ - und MS.-Daten von **30** mit denjenigen von **27** (MS.: Basispektrum in beiden Fällen  $m/z = 95$ ) zeigt,

dass die Produkte bis auf die Substitution am C(3) strukturell übereinstimmen. Die Interpretation der analytischen Daten (s. exper. Teil) führt bei **27** und **30** zwanglos zum Strukturtypus **H**.

**4. Diskussion.** - Den vorgelegten Ergebnissen zufolge (s. *Tab. 1* und *2*) unterscheidet sich die Photochemie offenkettiger 2,6-Dien-Carbonylverbindungen wesentlich von derjenigen der 2,7-Dien-Analoga. Bei der Diskussion der Resultate soll daher das photochemische Verhalten der beiden Substratklassen getrennt erörtert werden.

In der Reihe der 2,6-Dien-Carbonylverbindungen ist zunächst der Befund hervorzuheben, dass sich das Methylketon **10** ( $R^1=R^2=CH_3$ ; *Schema 5*) im Unterschied zum strukturverwandten Methylketon **8** ( $R^1=CH_3, R^2=H$ ) bei der selektiven  $^1n, \pi^*$ -Anregung nicht unter Photodekonjugation zu **34** ( $R^1=R^2=CH_3$ ; s. *Schema 5*) isomerisiert, sondern wie der Aldehyd Citral (**5**;  $R^1=H, R^2=CH_3$ ) reagiert (s. *Schema 2* und *Tab. 1*).

Schema 5



Erstaunlicherweise erfährt das Phenylketon **11** ( $R^1=C_6H_5, R^2=CH_3$ ) bei der  $^1n, \pi^*$ -Anregung analog zu **8** Umwandlung in ein homokonjugiertes Isomer **24** ( $R^1=C_6H_5, R^2=CH_3$ ; s. *Schema 5*), nicht aber Isomerisierung zu Produkten vom Typus A und B. In Gegenwart eines Überschusses an Benzophenon ( $\lambda > 347$  nm) wird anstelle der Reaktion **11** → **24** die Photo-Enreaktion **11** → **23** (s. *Schema 2* und *Tab. 1*) beobachtet. Dieser Versuch und weitere Photosensibilisierungsexperimente mit dem Aldehyd **5** und dem Methylketon **10** (s. *Tab. 1*) zeigen, dass in der Reihe der 2,6-Dien-Carbonylverbindungen Photo-Enprozesse des Typus **5** → **7** und Photocycloadditionen des Typus **5** → **6** offenbar aus dem  $^3n, \pi^*$ -Zustand erfolgen.

Bei der selektiven  $^1n, \pi^*$ -Anregung ( $\lambda = 254$  nm) kommt die Ausbildung des  $^3n, \pi^*$ -Zustandes weniger zur Geltung. Als neue, vermutlich  $^1n, \pi^*$ -induzierte Prozesse werden nun die Umwandlungen **5** → **18** ( $R^1=H, R^2=CH_3$ ) bzw. **10** → **22**

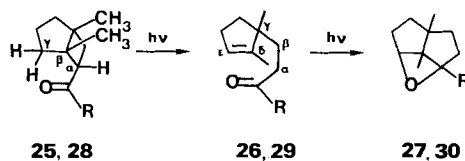
( $R^1=R^2=CH_3$ ) sowie **10** → **21** (s. *Schemata 2* und *5*) nachgewiesen. Der Mechanismus der Bildung von **18** und **22** ist *nicht geklärt*. So konnten u.a. auch keine Hinweise zum Auftreten isomerer, homokonjugierter Zwischenprodukte wie **34** ( $R^1=H$ ,  $R^2=CH_3$ ) und **35** ( $R^1=R^2=CH_3$ ) gefunden werden. Jedoch ist die Möglichkeit einer durch Photosensibilisierung<sup>10)</sup> ausgelösten 1,3-Acylwanderung in **34** und **35** nicht auszuschliessen.

Im Unterschied zur Bildung von **18** und **22** scheint der Mechanismus der Isomerisierung von **10** zur Cyclopropylverbindung **21** ersichtlich, er entspricht vermutlich der Reaktionsfolge (*Z*)-**10** → **a** → **b** → **21** (s. *Schema 5*). Als Primärschritt wird die Abstraktion eines H-Atoms am C( $\delta$ ) durch die angeregte Carbonylgruppe des (*Z*)-Isomeren von **10** angenommen. Dieser Photoprozess und dessen Folgereaktionen finden eine Parallele in der von *Meinwald & Kobzina* [12] aufgefundenen Photoisomerisierung des 2,5-Dien-ketons **36** zur Cyclopropylverbindung **37** (s. *Schema 5*).

Die Diskussion zur Photochemie offenkettiger 2,6-Dien-Carbonylverbindungen abschliessend sei noch der präparativ wichtige Befund erwähnt, dass beim Übergang von langwelligem Licht ( $\lambda > 347$  nm) zu UV.-Licht kürzerer Längenwelle ( $\lambda > 280$  nm bzw.  $\lambda = 254$  nm) stets eine Zunahme der Polymerenbildung beobachtet wurde. Besonders ausgeprägt war dies der Fall beim Phenylketon **11**, das bei der Photolyse mit Licht von  $\lambda = 254$  nm nur Polymere lieferte.

Im Gegensatz zu **5**, **10** und **11** reagieren die 2,7-Dien-Carbonylverbindungen **12** und **13** unter selektiver  $^1\pi, \pi^*$ -Anregung ( $\lambda = 254$  nm) wie auch bei der Bestrahlung mit Licht von  $\lambda > 347$  nm ( $^1n, \pi^*$ -Anregung) in präparativ hoher Ausbeute unter intramolekularer [2+2]-Photocycloaddition zu den bicyclischen Isomeren **25** und **28** (s. *Schema 3* und *Tab. 2*). Wird jedoch im UV.-Absorptionsbereich dieser gesättigten Carbonylprodukte, d. h. mit Licht von  $\lambda > 280$  nm bestrahlt, so fallen die isomeren Folgeprodukte **26** und **27** ( $R=H$ ) bzw. **29** und **30** ( $R=CH_3$ ) an (s. *Schema 3* und *Tab. 2*). Die im *Schema 6* aufgeführte Reaktionssequenz ist durch Nachbar-

Schema 6



strahlungsversuche ( $\lambda > 280$  nm) belegt. Unter *Norrish*-Typ-II Photofragmentierung wandeln sich die gesättigten bicyclischen Carbonylverbindungen **25** und **28** zu den  $\delta, \epsilon$ -ungesättigten, isomeren Carbonylsubstraten **26** und **29** um, die dann unter intramolekularer [2+2]-Photocycloaddition vom *Paternò-Büchi*-Typus die isomeren Oxetane **27** und **30** ausbilden. Die Photoisomerisierung **25** → **26** bzw. **28** → **29** ist nur möglich, falls der Reaktant die im *Schema 6* angegebene Konfiguration aufweist. Diese Tatsache wie auch das Fehlen der C(6)-Epimere von **25** bzw. **28** führt zur Annahme, dass sich bei der Photolyse der 2,7-Dien-Carbonylverbindungen (*E*)-**12**

<sup>10)</sup> Die Photolyse erfolgt im Gemisch UV.-aktiver Substrate; für die homokonjugierten Verbindungen **34** und **35** ist gegenüber Licht von  $\lambda = 254$  nm kaum UV.-Aktivität zu erwarten.



und (*E*)-13 zunächst ein photostationäres Gleichgewicht zwischen den (*E*)- und (*Z*)-Isomeren ausbildet, aus dem dann nur die (*Z*)-Komponente unter intramolekularer [2+2]-Photocycloaddition weiterreagiert (vgl. auch *Tab. 2*). Wie gezeigt wurde (*Tab. 2*), erfolgt diese selektive Cycloaddition aus einem Triplettzustand und kann auch mittels Energieübertragung aus Triplettensensibilisatoren ausgelöst werden.

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. [13]. Ausserdem: Säule I = SE-30 [13]; Säule II = Carbowax 20 M [13]; Säule III = OV-17 [13]; Lampe A = Hg-Niederdruckbrenner [13]; Lampe B = 250-W-Hg-Mitteldruckbrenner [13]; Lampe C = 125-W-Hg-Mitteldruckbrenner [13]; Filter A = Lösung von 750 g NaBr und 9 g Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in 1 l Wasser; Anordnung I: hinter Quarz, Zwangsumlaufapparat; Anordnung II: hinter Pyrex, Zwangsumlaufapparat; Anordnung III: die Probelösungen wurden in Pyrexreagensgläsern in äquidistanter Anordnung zur zentralen Lichtquelle bestrahlt unter internem Rühren mit Magnetkernen und Verwendung von Lampe B sowie des Filters A; Anordnung IV: s. [13], dort Anordnung A, Verwendung der Lampe B.

**1. Synthese der Carbonylverbindungen 10-13.** - 1.1. *Herstellung von (E)- und (Z)-10.* Die Vorlage von 5,1 g (0,21 mol) Mg-Spänen in 40 ml abs. Äther wurde mit der Lösung von 20 g (0,21 mol) Methylbromid in 40 ml abs. Äther und dann unter Eiskühlung innerhalb 1 Std. mit der Lösung von 25 g (0,164 mol) (3:2)-Gemisch (GC.-Analyse; Säule I, 120°) von (*E/Z*)-5<sup>11</sup>) in 20 ml Äther versetzt. Es wurde 30 Min. bei 0°, dann 1 Std. bei RT. gerührt, mit 30 ml ges. wässriger NH<sub>4</sub>Cl-Lösung versetzt und aufgearbeitet, wobei 25,8 g (93%) Alkohol (*E/Z*)-14 [9] anfielen. Hierauf wurden 22,0 g (0,13 mol) (*E/Z*)-14 zusammen mit 123 g (1,42 mol) MnO<sub>2</sub> (hergestellt nach [14]) in 900 ml Hexan aufgenommen. Das Gemisch wurde über Nacht intensiv gerührt. Die Aufarbeitung ergab 17,4 g (80%) (*E/Z*)-10 im Verhältnis 3:2, welches mittels GC. (Säule I, 125°) aufgetrennt wurde. (*E*)-4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-on ((*E*)-10) [9]: UV. (0,1172 mg in 10 ml): 235 (13740). - UV. (7,2 mg in 5 ml): 330 (44). - IR.: 2965*m*, 2920*m*, 2860*m*, 1690*s*, 1615*s*, 1440*m* br., 1385*m*, 1375*m*, 1350*m*, 1210*m*, 1165*m*, 1150*m*, 1105*w*, 1010*w*, 960*m*. - <sup>1</sup>H-NMR.: 1,62, 1,70, 2,09 (4*s*, 2*s* überlagert bei 2,09, H<sub>3</sub>C-C(4), H<sub>3</sub>C-C(8), 3 H-C(9), 3 H-C(1)); 1,92-2,24 (*m*, 2 H-C(5), 2 H-C(6)); 4,90-5,16 (*m*, w<sub>1/2</sub>=12, H-C(7)); 5,96 (*s*, w<sub>1/2</sub>=4, H-C(3)). - MS.: 166 (M<sup>+</sup>, C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O, 10).

(*Z*)-4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-on ((*Z*)-10): UV. (0,1277 mg in 10 ml): 234 (9229). - UV. (8 mg in 5 ml): 312 (40), 340 (40). - IR.: 2970*s*, 2925*s* S, 2915*s*, 2850*m*, 1690*s*, 1631*s*, 1448*s* S, 1442*s*, 1373*s*, 1348*s*, 1230*w*, 1202*m*, 1162*s*, 1100*w*, 1011*w*, 958*m*. - <sup>1</sup>H-NMR.: 1,64, 1,69 (2*s*, H<sub>3</sub>C-C(8), 3 H-C(9)); 1,85 (*d*, *J*=1, H<sub>3</sub>C-C(4)); 2,02-2,2 (*m*, 2 H-C(6)); 2,08 (*s*, 3 H-C(1)); 2,53 (*m*, 2 H-C(5)); 5,11 (*t*-artiges *m*, *J*=7, H-C(7)); 5,97 (*s*-artiges *m*, w<sub>1/2</sub>=3, H-C(3)). - MS.: 166 (M<sup>+</sup>, C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O, 9) Zerfallsmuster wie bei (*E*)-10 [9].

*Herstellung von (E)- und (Z)-11.* Es wurden 2,79 g (0,115 mol) Mg-Späne in 50 ml abs. Äther vorgelegt und mit der Lösung von 18 g (0,115 mol) Phenylbromid in 50 ml abs. Äther bei RT. tropfenweise unter intensivem Rühren versetzt. Sodann wurde bei RT. die Lösung von 17,50 g (0,115 mol) (3:2)-Gemisch von (*E/Z*)-5 in 50 ml abs. Äther innerhalb 1 Std. zugetropft. Es wurde 1 Std. gerührt, mit 50 ml ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung versetzt und aufgearbeitet. Das Rohprodukt, 24,1 g (91%) Alkohol (*E/Z*)-15, wurde zusammen mit 100 g MnO<sub>2</sub> [14] über Nacht bei RT. in 500 ml Hexan gerührt. Die Aufarbeitung ergab 17,8 g (74%) (*E/Z*)-11. Aus 9,0 g Rohprodukt wurden mittels Säulenchromatographie an SiO<sub>2</sub> in Hexan/Pentan/Äther 4:2:1 2,5 g (*E*)-11, 4,0 g (2:1)-Gemisch (*E/Z*)-11 und 1,8 g (*Z*)-11 erhalten. (*E*)-3,7-Dimethyl-1-phenyl-2,6-octadien-1-on ((*E*)-11): Sdp. 110°/0,1 Torr. - UV. (0,0619 mg in 5 ml): 258 (22470). - IR.: 3080*w*, 3060*w*, 3030*w*, 2970*m*, 2920*m*, 2880*m* S, 2860*m*, 1663*s*, 1610*s*, 1578*m*, 1448*m*, 1375*m*, 1360*m*, 1325*w*, 1300*w*, 1237*s*, 1179*m*, 1105*w*, 1060*w*, 1010*m*, 990*m* S, 855*m*, 700*s*, 668*m*. -

<sup>11</sup>) Es wurde Citral der Firma Fluka AG, Buchs, verwendet.

$^1\text{H-NMR.}$ : 1,60, 1,68 (2s,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(7)$ , 3  $\text{H}-\text{C}(8)$ ); 2,13 (*d*,  $J=1$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3)$ ); 2,10-2,30 (*m*, 2  $\text{H}-\text{C}(4)$ , 2  $\text{H}-\text{C}(5)$ ); 5,06 (*m*,  $w_{1/2}=8$ ,  $\text{H}-\text{C}(6)$ ); 6,60 (*m*,  $w_{1/2}=3$ ,  $\text{H}-\text{C}(2)$ ); 7,20-7,50 und 7,70-7,90 (2*m*,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). -  $\text{MS.}$ : 228 ( $M^+$ ,  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}$ , 12), 213 (12), 185 (25), 160 (47), 159 (69), 145 (53), 123 (17), 108 (16), 105 (72), 91 (13), 77 (47), 69 (100), 51 (51), 41 (83).

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}$  (228,32) Ber. C 84,16 H 8,83% Gef. C 84,33 H 8,82%

(*Z*)-3,7-Dimethyl-1-phenyl-2,6-octadien-1-on ((*Z*)-**11**): Sdp. 105°/0,1 Torr. - UV. (0,0526 mg in 5 ml): 258 (18750). - IR.: 3080w, 3060w, 3030w, 2970m, 2920m, 2860m, 1660s, 1610s, 1578m, 1448s, 1375m, 1320w, 1300w, 1290w, 1250s, 1220m, 1185m, 1180m, 1160w, 1135w, 1105w, 1075w, 1063w, 1032w, 1020m, 1002m, 930w, 850m, 700s, 690m S, 668m. -  $^1\text{H-NMR.}$ : 1,60, 1,61 (2s,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(7)$ , 3  $\text{H}-\text{C}(8)$ ); 1,94 (*d*,  $J=1,5$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3)$ ); 2,00-2,66 (*m*, 2  $\text{H}-\text{C}(4)$ , 2  $\text{H}-\text{C}(5)$ ); 5,10 (*t*, mit Feinaufspaltung,  $J=7$ ,  $\text{H}-\text{C}(6)$ ); 6,61 (*s*-artiges *m*,  $w_{1/2}=3$ ,  $\text{H}-\text{C}(2)$ ); 7,20-7,45 und 7,75-7,92 (2*m*,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). -  $\text{MS.}$ : 228 ( $M^+$ ,  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}$ , 9), 213 (5), 185 (8), 171 (11), 160 (24), 159 (44), 145 (30), 123 (12), 105 (100), 91 (11), 82 (12), 81 (8), 77 (37), 69 (44), 51 (10), 41 (46).

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}$  (228,32) Ber. C 84,16 H 8,83% Gef. C 84,17 H 8,68%

1.2. Herstellung von **12** und **13**. Nach dem Verfahren von Pauling [10] wurde **12** aus der Reaktion von 3,7-Dimethyl-7-octen-1-in-3-ol<sup>8</sup>) mit Tris(triphenylsiloxy)vanadiumoxid in nahezu quantitativer Ausbeute hergestellt. Das Rohprodukt wurde an  $\text{SiO}_2$  in Hexan/Äther 3:1 chromatographiert, wobei 7,5 g (75%) (3:2)-Gemisch von (*E/Z*)-**12** anfielen. Das Gemisch wurde mittels GC. (Säule I, 130°) aufgetrennt. (*E*)-3,7-Dimethyl-2,7-octadienal ((*E*)-**12**). GC.-isoliert. - UV. (0,1419 mg in 25 ml): 232 (18480). - UV. (5,2 mg in 3 ml): 324 Sch. (37), 335 (46), 348 (47), 365 (36), 380 (16). - IR.: 3075m, 3020w S, 2970m, 2940s, 2920m S, 2840m, 2760m, 2720m, 1675s, 1650m, 1630m, 1610m, 1440m, 1400m, 1380m, 1375m, 1320w, 1193s, 1185m, 1120s, 1065m, 892s. -  $^1\text{H-NMR.}$ : 1,69 (*d*,  $J=1$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(7)$ ); 2,13 (*d*,  $J=1$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3)$ ); 1,45-1,80 (*m*, 2  $\text{H}-\text{C}(5)$ ); 1,95-2,30 (*m*, 2  $\text{H}-\text{C}(4)$ , 2  $\text{H}-\text{C}(6)$ ); 4,55-4,74 (*m*,  $w_{1/2}=10$ , 2  $\text{H}-\text{C}(8)$ ); 5,76 (*d* mit Feinaufspaltung,  $J=8$ ,  $\text{H}-\text{C}(2)$ ); 9,89 (*d*,  $J=8$ ,  $\text{H}-\text{C}(1)$ ). -  $\text{MS.}$ : 137 ( $M^+ - 15$ , 42), 123 (9), 119 (7), 110 (6), 109 (41), 108 (15), 107 (11), 97 (31), 96 (22), 95 (69), 94 (16), 93 (17), 84 (41), 83 (26), 82 (12), 81 (50), 79 (20), 69 (36), 68 (32), 67 (50), 56 (22), 55 (32), 53 (24), 43 (22), 41 (100).

(*Z*)-3,7-Dimethyl-2,7-octadienal ((*Z*)-**12**). GC.-isoliert. - UV. (0,0713 mg in 5 ml): 232 (16150). UV. (4,3 mg in 3 ml): 324 Sch. (32), 335 (40), 348 (41), 365 (31), 380 Sch. (15). - IR.: 3080m, 3025w, 2970m, 2940s, 2910m, 2860m, 2755m, 2730w, 1675s, 1648m, 1630m, 1610m, 1440m, 1395m, 1375m, 1200m, 1150m, 1105m, 1055m, 1025w, 985w, 893s. -  $^1\text{H-NMR.}$ : 1,70 (*d*,  $J=1$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(7)$ ); 1,93 (*d*,  $J=1$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3)$ ); 1,45-1,85 (*m*, 2  $\text{H}-\text{C}(5)$ ); 2,04 (*t*-artiges *m*, überlagert durch *d* bei 1,90,  $J=7$ , 2  $\text{H}-\text{C}(6)$ ); 2,54 (*br. t*,  $J=7$ , 2  $\text{H}-\text{C}(4)$ ); 4,64 und 4,70 (*m*, jeweils  $w_{1/2}=5$ , 2  $\text{H}-\text{C}(8)$ ); 5,77 (*d*-artiges *m*,  $J=8$ ,  $\text{H}-\text{C}(2)$ ); 9,83 (*d*,  $J=8$ ,  $\text{H}-\text{C}(1)$ ). -  $\text{MS.}$ : 152 ( $M^+$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ , noch sichtbar); Zerfallmuster wie bei (*E*)-**12**.

Herstellung von (*E*)- und (*Z*)-**13**. Eine Vorlage von 2,55 g (0,105 mol) Mg-Spänen in 25 ml abs. Äther wurde mit der Lösung von 10,0 g (0,105 mol)  $\text{CH}_3\text{Br}$  in 25 ml abs. Äther versetzt. In die Grignard-Lösung wurde sodann innerhalb 1 Std. unter Eiskühlung die Lösung von 10,0 g (0,066 mol) (3:2)-Gemisch von (*E/Z*)-**12** gegeben. Es wurde 30 Min. bei RT. gerührt, mit 50 ml ges.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung versetzt und aufgearbeitet. Es fielen 11 g (99%) (*E/Z*)-**17** an, die zusammen mit 56,5 g  $\text{MnO}_2$  [14] in 300 ml Hexan aufgenommen wurden. Es wurde 14 Std. bei RT. gerührt, abfiltriert und eingedampft. Das Rohprodukt (10,6 g) wurde an  $\text{SiO}_2$  in Hexan/Äther 3:1 chromatographiert, wobei 8,0 g (74%) (3:2)-Gemisch von (*E/Z*)-**13** anfielen, das in analytischen Mengen mittels GC. (Säule I, 130°) aufgetrennt wurde. (*E*)-4,8-Dimethyl-3,8-nonadien-2-on ((*E*)-**13**): Sdp. 70°/0,2 Torr. - UV. (0,0646 mg in 5 ml): 235 (14650). - UV. (5,3 mg in 3 ml): 330 (40). - IR.: 3075m, 3000m, 2970m, 2940s, 2920m S, 2860m S, 1690s, 1650m, 1620s, 1440m, 1425m S, 1386m, 1373m, 1350m, 1210m, 1170m, 1150m, 1016w, 962m, 892s. -  $^1\text{H-NMR.}$ : 1,70 (*d*,  $J=1$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(8)$ ); 2,05 (*s*, 3  $\text{H}-\text{C}(1)$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(4)$ ); 1,40-1,76 (*m*, 2  $\text{H}-\text{C}(6)$ ); 1,87-2,20 (*m*, 2  $\text{H}-\text{C}(5)$ , 2  $\text{H}-\text{C}(7)$ ); 4,56-4,72 (*m*,  $w_{1/2}=9$ , 2  $\text{H}-\text{C}(9)$ ); 5,95 (*m*,  $w_{1/2}=3$ ,  $\text{H}-\text{C}(3)$ ). -  $\text{MS.}$ : 166 ( $M^+$ ,  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$ , 3), 151 (35), 123 (56), 111 (21), 109 (31), 108 (21), 98 (19), 95 (67), 93 (19), 83 (72), 81 (28), 69 (28), 68 (15), 67 (46), 55 (26), 53 (17), 43 (100), 41 (64).

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$  (166,25) Ber. C 79,46 H 10,92% Gef. C 79,28 H 10,75%

(*Z*)-4,8-Dimethyl-3,8-nonadien-2-on ((*Z*)-**13**): Sdp. 70°/0,2 Torr. - UV. (0,1092 mg in 5 ml): 235 (11650). - UV. (5,0 mg in 3 ml): 310 Sch. (40), 330 (42). - IR.: 3075m, 3015w S, 2970m, 2940m, 2915m, 2860m, 1690s, 1650m, 1620s, 1445m, 1374m, 1350m, 1265w, 1220m S, 1215m, 1170s, 1015w, 965m, 890s,

625m. -  $^1\text{H-NMR.}$ : 1,71 sowie 1,82 (*d*,  $J = 1$  bzw.  $d$ ,  $J = 2$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(8)$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(4)$ ); 2,04 (*s*, 3  $\text{H}-\text{C}(1)$ ); 1,30-1,80 (*m*, 2  $\text{H}-\text{C}(6)$ ); 1,90-2,20 und 2,37-2,58 (2*m*, 2  $\text{H}-\text{C}(5)$ , 2  $\text{H}-\text{C}(7)$ ); 4,62 (*m*,  $w_{1/2}=3$ , 2  $\text{H}-\text{C}(9)$ ); 5,95 (*s*-artiges *m*,  $w_{1/2}=4$ ,  $\text{H}-\text{C}(3)$ ). -  $\text{MS.}$ : 166 ( $M^+$ ,  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$ , 2); gleiches Zerfallmuster wie (*E*)-**13**.

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$  (166,25) Ber. C 79,46 H 10,92% Gef. C 79,48 H 10,91%

**2. Bestrahlungsversuche.** - 2.1. *Photolysen von (E)- und (Z)-5*. 2.1.1. *Mit Licht von  $\lambda = 254$  nm.* Eine Lösung von 3 g (0,02 mol) (3:2)-Gemisch von (*E/Z*)-**5** in 600 ml Pentan wurde unter Argon 125 Std. mit der Lampe A in der Anordnung I bestrahlt (Umsatz 70%). Das Lösungsmittel wurde durch Destillation über eine *Vigreux*-Kolonne bei Normaldruck entfernt und der Rückstand im Kugelrohr bei  $150^\circ/20$  Torr destilliert, wobei 0,8 g (38%)<sup>12)</sup> Polymere als Rückstand anfielen. Die Säulenchromatographie des Destillates an  $\text{SiO}_2$  (*Merck*, Nr. 7754) in Hexan/Pentan/Äther 4:2:1 lieferte 125 mg (6%) **7** [5], 315 mg (15%) **18**<sup>13)</sup>, 210 mg (10%) Aldehyd  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$  unbekannter Struktur sowie 650 mg (31%) komplexes Gemisch einer Vielzahl unbekannter Produkte<sup>12)</sup>. 2-*Isopropenyl-5-methyl-4-hexenal* (**18**) wurde in 95proz. Isomerenreinheit erhalten (Verunreinigung durch **32**<sup>13)</sup>). -  $\text{IR.}$ : 3080*m*, 2970*s*, 2920*s*, 2860*m*, 2800*m*, 2710*m*, 1723*s*, 1640*m*, 1440*m* br., 1375*m*, 900*s*. -  $^1\text{H-NMR.}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 1,46, 1,56 (2*m*,  $w_{1/2}=3$ , 3  $\text{H}-\text{C}(6)$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(5)$ ,  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)$ ); 2,27 (*AB*-System zweifach verdoppelt,  $v_A=2,43$ ,  $v_B=2,10$ ,  $J_1=15$ ,  $J_2=7$ ,  $J_3=7$ , 2  $\text{H}-\text{C}(3)$ ); 2,65 (*t* $\times$ *d*,  $J_1=7$ ,  $J_2=2$ ,  $\text{H}-\text{C}(2)$ ); 4,68 (*m*,  $w_{1/2}=3$ ,  $\text{HCH}=\text{C}(\text{CH}_3)$ ); 4,83 (*m*,  $w_{1/2}=4$ ,  $\text{HCH}=\text{C}(\text{CH}_3)$ ); 5,00 (br. *t* mit Feinstruktur,  $J=7$ ,  $\text{H}-\text{C}(4)$ ); 9,28 (*d*,  $J=2$ ,  $\text{H}-\text{C}(1)$ ). -  $\text{MS.}$ : 152 ( $M^+$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ , 13), 137 (11), 123 (14), 109 (24), 84 (37), 83 (22), 81 (21), 69 (100), 68 (24), 67 (21), 55 (14), 53 (14), 43 (20), 41 (85).

*Aldehyd  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$  unbekannter Struktur*: Sdp.  $110^\circ/11$  Torr; Reinheit ca. 90%. -  $\text{IR.}$ : 2960*s*, 2920*s*, 2880*s*, 2850*m*, 2720*m*, 1720*s*, 1445*m*, 1375*m*, 1120*m*. -  $^1\text{H-NMR.}$ : 1,06 (*s*, 3  $\text{H}$ ); 1,20-1,32 (*m*, 2  $\text{H}$ ); 1,61 (*m*,  $w_{1/2}=5$ , 3  $\text{H}$ ); 1,73-1,90 (*m*, 2  $\text{H}$ ); 1,90-2,14 (*m*, 2  $\text{H}$ ); 2,14-2,28 (*m*,  $w_{1/2}=6$ , *d*-artig mit  $J=2$ , 2  $\text{H}$ ); 5,24-5,38 (*m*,  $\text{H}$ ); 9,77 (*t*,  $J=2$ , 1  $\text{H}$ ). -  $\text{MS.}$ : 123 ( $M^+$  - 29, 8), 109 (34), 108 (86), 107 (25), 95 (13), 94 (13), 93 (100), 81 (22), 79 (17), 77 (19), 69 (12), 68 (23), 67 (37), 65 (11), 55 (21), 53 (21), 43 (24), 41 (43).

2.1.2. *Photolyse in Gegenwart von Acetophenon*. a) Eine Lösung von 5,9 mg (0,039 mmol) (*E/Z*)-**5** (3:2) in 0,5 ml Pentan wurde in der Anordnung III 5,5 Std. (Lampe A) bestrahlt. b) Eine Lösung von 6,2 mg (0,041 mmol) (*E/Z*)-**5** (3:2) und 26,7 mg (0,223 mmol) Acetophenon in 0,5 ml Pentan wurde parallel zu a) unter den gleichen Bedingungen bestrahlt. Die GC.-Analyse (Säule I,  $150^\circ$ ) zeigte für a) einen Umsatz von 13%, wobei im zurückisolierten Reaktantgemisch (*E*)- und (*Z*)-**5** im Verhältnis 1:1,2 vorlagen und die folgenden Produkte erhalten wurden: 80% **7** [5] und 20% **6** [5]. Nach der Photolyse b) betrug der Umsatz 24%, das Verhältnis (*E/Z*)-**5** = 1:1 und die Produktenverteilung 79% **7** und 21% **6**.

2.1.3. *Versuch zur Löschung der Triplettenergie*. a) Eine Lösung von 5,9 mg (0,039 mmol) (*E/Z*)-**5** (3:2) in 0,5 ml Acetonitril wurde in der Anordnung III 16 Std. (Lampe C) bestrahlt. b) Eine Lösung von 5,6 mg (0,037 mmol) (*E/Z*)-**5** (3:2) und 25,2 mg (0,175 mmol) 3,3,4,4-Tetramethyl-1,2-diazetin-1,2-dioxid [15] in 0,5 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$  wurde parallel zum Versuch a) in der gleichen Anordnung 16 Std. bestrahlt. Die Proben a) und b) zeigten bei gleichem Umsatz (GC.-Analyse; Säule I,  $150^\circ$ ) identische Produktenbildung (80% **7** und 20% **6**).

2.2. *Photolysen von (E)- und (Z)-10*. 2.2.1. *Mit Licht von  $\lambda = 254$  nm.* Eine Lösung von 3,0 g (0,018 mol) (3:2)-Gemisch von (*E/Z*)-**10** in 550 ml Pentan wurde in der Anordnung I mit der Lampe A bis zu einem Umsatz von 61% bestrahlt (235 Std.). Die Lösung wurde eingengt (*Vigreux*-Kolonne) und der Rückstand bei  $150^\circ/13$  Torr destilliert, wobei als Rückstand 700 mg (38%) Polymere anfielen. Das Destillat wurde an  $\text{SiO}_2$  (*Merck*, Art. 7734) in Hexan/Pentan/Äther 4:2:1 chromatographiert und ergab<sup>12)</sup> 238 mg (13%) **19**, 293 mg (16%) **21**, 200 mg (11%) **22** und 402 mg (22%) komplexes Gemisch unbekannter Produkte, das nicht aufgetrennt werden konnte. Im zurückisolierten Reaktantgemisch lagen (*E*)- und (*Z*)-**10** im Verhältnis 3:4 vor.

(*t*-2-*Isopropenyl-c-5-methyl-r-1-cyclopentyl*)methylketon (**19**): Sdp.  $120^\circ/13$  Torr. -  $\text{IR.}$ : 3085*w*, 2960*s*, 2940*s* S, 2920*s* S, 2875*m*, 1713*s*, 1644*m*, 1461*m* S, 1453*m*, 1438*m*, 1423*w* S, 1419*w* S, 1378*m*, 1353*s*, 1272*w*, 1228*w*, 1181*m* S, 1164*m*, 973*w*, 950*w*, 898*m*, 892*m* S, 884*m* S. -  $^1\text{H-NMR.}$ : 0,83 (*d*,  $J=7$ ,

<sup>12)</sup> Die Prozentangabe bezieht sich auf Produktmengen abzüglich der Menge an wiedergewonnenem Reaktant.

<sup>13)</sup> Wurde an  $\text{SiO}_2$  (*Merck*, Art. 7734) chromatographiert, so isomerisierte sich **18** zum konjugierten Aldehyd **32**. Diese Isomerisierung trat auch bei der GC. (Säule II,  $160^\circ$ ) auf.

H<sub>3</sub>C-C(5)); 1,65 (*m*,  $w_{1/2}=2$ , CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)); 2,02 (*s*, CH<sub>3</sub>CO); 1,20-1,55, 1,75-2,00 und 2,20-2,55 (3*m*, 2 H-C(3), 2 H-C(4), H-C(5)); 2,70-3,10 (*m*, H-C(1), H-C(2)); 4,58 (*m*,  $w_{1/2}=4$ , CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)); Verschiebungsreagenseffekt: (9,90 mg Eu(dpm)<sub>3</sub> wurden zu 10,3 mg **19** gegeben): 1,61 (*d*, *J*=7, H<sub>3</sub>C-C(5)); 2,00 (*s*,  $w_{1/2}=3$ , CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)); 3,28 (*s*, CH<sub>3</sub>CO). - MS.: 166 (*M*<sup>+</sup>, C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O, 11), 151 (8), 123 (100), 109 (19), 108 (10), 107 (11), 98 (23), 97 (14), 95 (19), 93 (11), 91 (10), 83 (64), 81 (53), 79 (12), 69 (87), 67 (20), 55 (19), 53 (14), 43 (90), 41 (78).

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O (166,25) Ber. C 79,46 H 10,92% Gef. C 79,29 H 11,08%

(4*R*\*, 5*R*\*)-4,5-Methano-4,7-dimethyl-6-octen-2-on (**21**): Sdp. 70°/0,1 Torr. - UV. (0,2269 mg in 10 ml): Endabsorption bis 250. - IR.: 3065<sub>w</sub>, 2995<sub>m</sub> S, 2970<sub>s</sub>, 2930<sub>s</sub>, 2915<sub>s</sub> S, 2875<sub>m</sub>, 1725<sub>s</sub>, 1713<sub>s</sub>, 1645<sub>w</sub>, 1622<sub>w</sub>, 1615<sub>w</sub>, 1447<sub>m</sub>, 1377<sub>m</sub>, 1357<sub>s</sub>, 1271<sub>w</sub>, 1224<sub>w</sub>, 1165<sub>m</sub>, 1077<sub>w</sub>, 1054<sub>w</sub>, 1018<sub>w</sub>, 954<sub>w</sub>, 890<sub>w</sub>, 853<sub>w</sub>. - <sup>1</sup>H-NMR.: 0,53 (*AB*-System,  $v_A=0,31$  (*A*-Teil=*d*×*d*, zum *t* entartet, *J*<sub>1</sub>=*J*<sub>2</sub>=5),  $v_B=0,75$  (*B*-Teil=*d*×*d*, *J*<sub>1</sub>=5, *J*<sub>2</sub>=8), C(4)-CH<sub>2</sub>-C(5)); 1,08 (*s*, H<sub>3</sub>C-C(4)); 1,26 (*t*×*d*, *J*<sub>1</sub>=8, *J*<sub>2</sub>=5, H-C(5)); 1,65 (*m*,  $w_{1/2}=4$ , H<sub>3</sub>C-C(7), 3 H-C(8)); 1,98 (*s*, 3 H-C(1)); 2,21 (*AB*-System,  $v_A=2,13$ ,  $v_B=2,29$ , *J*=14, 2 H-C(3)); 4,70 (*br. d*, *J*=8, H-C(6)). - <sup>13</sup>C-NMR.<sup>9</sup>): 18,34, 24,60, 25,56, 29,92 (4*qa*, C(1), H<sub>3</sub>C-C(4), H<sub>3</sub>C-C(7), C(8)); 21,68 (*t*, C(4)-CH<sub>2</sub>-C(5)); 49,07 (*t*, C(3)); 23,41 (*d*, C(5)); 123,83 (*d*, C(6)); 19,41 (*s*, C(4)); 134,31 (*s*, C(7)); 208,86 (*s*, C(2)). - MS.: 166 (*M*<sup>+</sup>, C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O, 20), 151 (7), 123 (61), 109 (54), 108 (24), 107 (10), 98 (8), 95 (15), 93 (18), 91 (10), 83 (13), 82 (10), 81 (71), 79 (14), 77 (10), 69 (30), 67 (33), 55 (23), 53 (15), 43 (100), 41 (46).

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O (166,25) Ber. C 79,46 H 10,92% Gef. C 79,20 H 11,01%

3-Isopropenyl-6-methyl-5-hepten-2-on (**22**): Sdp. 110°/11 Torr. - UV. (0,6492 mg in 10 ml): 295 (140). - IR.: 3080<sub>w</sub>, 2975<sub>s</sub>, 2935<sub>s</sub>, 2920<sub>s</sub>, 2890<sub>m</sub> S, 2860<sub>m</sub>, 1715<sub>s</sub>, 1692<sub>m</sub>, 1644<sub>m</sub>, 1618<sub>w</sub>, 1614<sub>w</sub>, 1451<sub>m</sub> S, 1446<sub>m</sub>, 1437<sub>m</sub> S, 1377<sub>s</sub>, 1354<sub>s</sub>, 1235<sub>w</sub> br., 1170<sub>m</sub>, 1154<sub>m</sub>, 1110<sub>w</sub>, 900<sub>s</sub>. - <sup>1</sup>H-NMR. (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 1,48-1,51 (*m*,  $w_{1/2}=3$ , H<sub>3</sub>C-C(6), 3 H-C(7)); 1,58 (*m*,  $w_{1/2}=3$ , CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)); 1,76 (*s*, 3 H-C(1)); 2,37 (*AB*-System, 2fach verdoppelt,  $v_A=2,55$ ,  $v_B=2,19$ , *J*<sub>1</sub>=14, *J*<sub>2</sub>=7, *J*<sub>3</sub>=7, 2 H-C(4)); 2,90 (*t*, *J*=7, H-C(3)); 4,74 (*m*,  $w_{1/2}=3$ , CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)); 5,04 (*t*, *J*=7, mit zusätzlicher Feinaufspaltung, H-C(5)). - <sup>13</sup>C-NMR.<sup>9</sup>): 17,80, 20,13, 25,73, 28,34 (4*qa*, CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>), C(1), H<sub>3</sub>C-C(6), C(7)); 27,64 (*t*, C(4)); 114,68 (*t*, CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)); 61,59 (*d*, C(3)); 121,58 (*d*, C(5)); 133,09, 142,83 (*s*, CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>), C(6)); 208,54 (*s*, C(2)). - MS.: 166 (*M*<sup>+</sup>, C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O, 10), 151 (8), 123 (100), 109 (17), 107 (11), 98 (25), 97 (13), 95 (15), 93 (11), 91 (11), 83 (65), 81 (51), 79 (12), 69 (89), 67 (21), 55 (19), 53 (17), 43 (96), 41 (88).

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O (166,25) Ber. C 79,46 H 10,92% Gef. C 79,34 H 10,62%

2.2.2. Mit Licht von  $\lambda \geq 280$  nm. a) Die Lösung von 5,05 mg (0,03 mmol) (*Z*)-**10** in 0,5 ml Pentan wurde in der Anordnung III 2 Std. mit der Lampe C hinter Pyrex bestrahlt (GC.-Kontrolle; Säule I, 150°). Es stellte sich ein photostationäres Gleichgewicht zwischen (*Z*)- und (*E*)-**10** ein, Verhältnis 2:1. b) Parallel zu a) wurden 5,76 mg (0,035 mmol) (*E*)-**10** in 0,5 ml Pentan unter den gleichen Bedingungen bestrahlt. Das Verhältnis von (*E*)- und (*Z*)-**10** im photostationären Gleichgewicht betrug 1:2. c) Die Lösung von 1,0 g (0,006 mol) (3:2)-Gemisch von (*E/Z*)-**10** in 200 ml Pentan wurde bis zu einem Umsatz von 55% in der Anordnung IV mit der Lampe C 40 Std. hinter Pyrex bestrahlt. Die Lösung wurde eingeeengt (*Vigreux*-Kolonnen) und der Rückstand mittels präp. GC. aufgetrennt (Säule II, 160°). Die <sup>1</sup>H-NMR.- und GC.-Analyse des Rohproduktes ergab 72% **19**, 6% **20**, 13% **21** und 9% komplexes Gemisch unbekannter Produkte<sup>12</sup>); der zurückisolierte Reaktant stellte ein (1:2)-Gemisch von (*E*)- und (*Z*)-**10** dar. Methyl(lendo,6,6-trimethyl-5-endo-bicyclo[2.1.1]hexyl)keton (**20**): GC. isoliert (Isomerenreinheit > 95%). - IR. 2970<sub>s</sub> S, 2950<sub>s</sub>, 2920<sub>s</sub>, 2880<sub>m</sub>, 1702<sub>s</sub>, 1460<sub>m</sub> S, 1450<sub>m</sub>, 1380<sub>m</sub>, 1370<sub>m</sub>, 1353<sub>m</sub>, 1205<sub>m</sub>. - <sup>1</sup>H-NMR.: 0,69, 1,05, 1,06 (3*s*, H<sub>3</sub>C-C(1), 2 H<sub>3</sub>C-C(6)); 1,20-1,70 (*m*, 2 H-C(2), 2 H-C(3)); 1,86 (*s*, CH<sub>3</sub>CO); 2,24 (*m*,  $w_{1/2}=6$ , H-C(4)); 2,48 (*m*,  $w_{1/2}=6$ , H-C(5)). - MS.: 166 (*M*<sup>+</sup>, C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O, 10), 151 (51), 124 (12), 123 (100), 109 (32), 108 (30), 107 (17), 98 (30), 95 (27), 93 (22), 91 (14), 84 (14), 83 (51), 81 (90), 79 (21), 69 (60), 67 (30), 57 (15), 55 (37), 53 (11), 43 (72), 41 (45).

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O (166,25) Ber. C 79,46 H 10,92% Gef. C 79,13 H 10,87%

2.2.3. Mit Licht von  $\lambda \geq 347$  nm. Die Lösung von 366 mg (2,206 mmol) (3:2)-Gemisch von (*E/Z*)-**10** in 100 ml Pentan wurde bis zu einem Umsatz von 83% in der Anordnung IV mit der Lampe C 48 Std. hinter dem Filter A bestrahlt. Es wurde eingedampft und mittels GC. aufgetrennt (Säule II, 160°). Produktverteilung<sup>12</sup>): 50% **19**, 16% **20** und 34% komplexes Gemisch unbekannter Produkte. Das Verhältnis von (*E*)- und (*Z*)-**10** im zurückgewonnenen Reaktant betrug 2:5.

2.2.4. *Sensibilisierungsversuch.* a) Die Lösung von 5,9 mg (0,036 mmol) (3:2)-Gemisch von (*E/Z*)-**10** in 0,5 ml Pentan wurde in der Anordnung III mit der Lampe C hinter dem Filter A unter Argon 6 Std. bestrahlt. b) Wie unter a) wurden 5,8 mg (0,035 mmol) (3:2)-Gemisch von (*E/Z*)-**10** zusammen mit 28,6 mg (0,238 mmol) Acetophenon in 0,5 ml Pentan parallel zu a) bestrahlt. Die Photolysen a) und b) wurden mittels GC. verfolgt (Säule I, 160°). a) Umsatz 9%: 77% **19**, 22% **20**; (*E/Z*) = 2:5; b) Umsatz 29%: 79% **19**, 20% **20**; (*E/Z*) = 1:1.

2.2.5. *Versuch zur Löschung der Triplettenenergie.* a) Die Lösung von 5,7 mg (0,034 mmol) (3:2)-Gemisch von (*E/Z*)-**10** in 0,5 ml CH<sub>3</sub>CN wurde in der Anordnung III mit der Lampe C hinter dem Filter A unter Argon 16 Std. bestrahlt. b) Die Lösung von 5,7 mg (0,034 mmol) (3:2)-Gemisch von (*E/Z*)-**10** und 24,3 mg (0,169 mmol) 3,3,4,4-Tetramethyl-1,2-diazetin-1,2-dioxid [15] in 0,5 ml CH<sub>3</sub>CN wurde wie unter a) bestrahlt. Bei a) und b) lag die gleiche Produktenverteilung vor (Säule I, 150°; Umsatz jeweils 81%): 79% **19** und 21% **20**.

2.3. *Photolysen<sup>14)</sup> von (E)- und (Z)-11.* 2.3.1. *Mit Licht von  $\lambda \geq 280$  nm.* a) Die Lösung von 42,3 mg (0,186 mmol) (*Z*)-**11** in 10 ml Pentan wurde in der Anordnung III hinter Pyrex 6 Std. mit der Lampe C unter Argon bestrahlt. Laut <sup>1</sup>H-NMR.-Analyse stellte das Rohprodukt ein (3:1)-Gemisch von (*Z*)- und (*E*)-**11** dar. b) Die Lösung von 37,1 mg (0,163 mmol) (*E*)-**11** in 10 ml Pentan wurde analog zu a) bestrahlt. Das Rohprodukt stellte ein (1:3)-Gemisch von (*E*)- und (*Z*)-**11** dar. c) Die Lösung von 900 mg (0,004 mol) (2:1)-Gemisch von (*E/Z*)-**11** in 200 ml Pentan wurde in der Anordnung IV hinter Pyrex unter Argon bis zum quantitativen Umsatz bestrahlt (9 Std.). Die Lösung wurde eingedampft und der Rückstand an SiO<sub>2</sub> (*Merck*, Art. 7734) in Hexan/Pentan/Äther 4:2:1 chromatographiert: 26% (*E/Z*)-Gemisch **24**, 16% Äther C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O unbekannter Struktur, 9% komplexes Gemisch unbekannter Verbindungen sowie 49% Polymere. 3,7-Dimethyl-3,6-octadienophenon (**24**) lag als (*E/Z*)-Gemisch im Verhältnis 2:1 (oder 1:2) vor; es wurde in einer Reinheit von 90% isoliert; Sdp. 100°/0,1 Torr. - IR.: 3060m, 3030m, 2970s, 2920s, 1685s, 1600m, 1580w, 1450s, 1377m, 1320m, 1280m, 1205s, 1180m, 1100m, 990m, 935m, 690s. - <sup>1</sup>H-NMR.: *s* bei 1,59 und *m* bei 1,68 (H<sub>3</sub>C-C(3), H<sub>3</sub>C-C(7), 3 H-C(8)); 2,68 (*t*, *J*=8, 2 H-C(5)); 2,52, 2,59 (2*s*, 2 H-C(2)); 5,04, 5,28 (2*t* mit Feinaufspaltung, *J*=8, H-C(4), H-C(6)); 7,00-7,60 und 7,80-8,00 (2*m*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). - MS.: 228 (*M*<sup>+</sup>, C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O, 14), 159 (6), 123 (7), 109 (10), 108 (8), 106 (8), 105 (100), 77 (70), 41 (10).

Äther C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O unbekannter Struktur: Sdp. 70°/0,1 Torr. - IR.: 3090w, 3060m, 3030m, 2970s, 2935s, 2910s, 2870m, 2850m, 1640m, 1600w, 1490m, 1460m, 1455m, 1450m, 1440m, 1380m, 1363m, 1335w, 1320m, 1290w, 1280w, 1258m, 1220m, 1200m, 1180m, 1135m, 1125m, 1085m, 1060s, 1035m, 1010m, 985w, 970w, 950m, 920w, 910w, 890w, 870w, 860w, 700s, 667w. - <sup>1</sup>H-NMR.: 1,18, 1,25 (2*s*, 2 CH<sub>3</sub>); 1,72 (*m*, *w*<sub>1/2</sub>=3, CH<sub>3</sub>); 1,00-1,50 (*m*, 2 H); 1,50-2,00 (*m*, 2 H); 2,76 (*m*, *w*<sub>1/2</sub>=8, 1 H); 6,04 (*m*, *w*<sub>1/2</sub>=4, 1 H); 6,90-7,40 (*m*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). - <sup>13</sup>C-NMR.<sup>9)</sup>: 14,37, 30,17, 31,96 (3*qa*); 20,18, 30,60 (2*t*); 51,93 (d); 125,58, 126,46, 127,84, 135,10 (6*d*, je zwei *d* überlagert bei 125,58 und 127,84, C-CHO, 5 arom. CH); 72,75, 77,67, 145,63, 148,73 (4*s*). - MS.: (*M*<sup>+</sup>, C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O, 76), 173 (41), 172 (31), 171 (100), 159 (18), 158 (13), 157 (33), 145 (15), 133 (11), 129 (19), 128 (13), 105 (79), 95 (15), 91 (13), 77 (29), 43 (11), 41 (15).

C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O (228,32) Ber. C 84,16 H 8,83% Gef. C 84,32 H 8,85%

2.3.2. *Mit Licht von  $\lambda \geq 347$  nm.* Die Lösung von 36,4 mg (0,16 mmol) (2:1)-Gemisch von (*E/Z*)-**11** in 0,5 ml CD<sub>3</sub>CN wurde im NMR.-Messrohr unter Argon mit der Lampe C hinter dem Filter A 25 Std. bestrahlt (Umsatz 72%). Produktverteilung: 58% **24** neben 42% komplexem Gemisch unbekannter Produkte (vermutlich Polymere). Der nicht umgesetzte Reaktant stellte ein (1:2)-Gemisch von (*E*)- und (*Z*)-**11** dar.

2.3.3. *Photosensibilisierung mit Benzophenon.* Die Lösung von 1,46 g (0,0064 mol) (2:1)-Gemisch von (*E/Z*)-**11** wie auch von 5,11 g (0,0426 mol) Benzophenon in 100 ml CH<sub>3</sub>CN wurde in der Anordnung IV mit der Lampe C hinter dem Filter A unter Argon bis zum quantitativen Umsatz von **11** bestrahlt. Die Lösung wurde eingedampft und der Rückstand an SiO<sub>2</sub> (*Merck*, Art. 7734) in Hexan/Pentan/Äther 4:2:1 chromatographiert, wobei 306 mg (21%) **23**, 145 mg (10%) komplexes Gemisch unbekannter Produkte und 1 g Polymere (abzüglich wiedergewonnenem Benzophenon) isoliert wurden. (*t*-2-Isopropenyl-*c*-5-methyl-*r*-1-cyclopentyl)phenylketon (**23**): Sdp. 100°/0,05 Torr. **23** konnte nur in 80proz. Isomerenreinheit isoliert werden. - IR.: 3080m, 3070m, 3030w, 2950s, 2870m, 1675s, 1640m, 1597m, 1580m, 1450s, 1380s, 1365m, 1270m, 1210s, 1180m, 1045m, 898m, 890m, 696s, 660m. - <sup>1</sup>H-NMR.: 0,72 (*d*, *J*=8, H<sub>3</sub>C-C(5)); 1,66 (*d*, *J*=1, CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)); 1,30-1,70 und 1,70-2,20

<sup>14)</sup> Bestrahlungsversuche mit Licht von  $\lambda = 254$  nm führten stets nur zu Polymerenbildung.

(2*m*, 2 H-C(3), 2 H-C(4)); 2,20-2,80 (*m*, H-C(5)); 3,00-3,40 (*m*, H-C(2)); 3,67 (*d* × *d*, *J* = 9, H-C(1)); 4,52-4,65 (*m*,  $w_{1/2} = 6$ ,  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)$ ); 7,20-7,50 und 7,70-8,00 (2*m*,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). - MS.: 228 ( $M^+$ ,  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}$ , 10), 185 (7), 123 (46), 122 (13), 108 (8), 106 (8), 105 (100), 91 (5), 81 (14), 77 (33), 41 (11).

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}$  (228,32) Ber. C 84,16 H 8,83% Gef. C 83,98 H 8,80%

2.3.4. *Versuch zur Löschung der Triplettenenergie.* a) Die Lösung von 36,4 mg (0,160 mmol) (2:1)-Gemisch von (*E/Z*)-**11** in 0,5 ml  $\text{CD}_3\text{CN}$  wurde mit der Lampe C 15 Std. hinter dem Filter A bestrahlt. b) Die Lösung von 36,7 mg (0,160 mmol) (2:1)-Gemisch von (*E/Z*)-**11** sowie von 24,2 mg (0,168 mmol) 3,3,4,4-Tetramethyl-1,2-diazetin-1,2-dioxid [15] in 0,5 ml  $\text{CD}_3\text{CN}$  wurde wie unter a) bestrahlt. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse zeigt für a) und b) das gleiche Produktbild, d.h. keinen Desaktivierungseffekt bzgl. der Bildung von **24**.

2.4. *Photolysen von (E)- und (Z)-12.* 2.4.1. *Mit Licht von  $\lambda = 254 \text{ nm}$ .* a) *Photolyse von (Z)-12.* Die Lösung von 3,4 mg (0,022 mmol) (*Z*)-**12** in 0,34 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$  wurde in einem Quarz-Rohr mit der Lampe A bis zu einem Umsatz von 79% (80 Std.) bestrahlt. Produktverteilung<sup>12)</sup> (GC.-Analyse; Säule I, 130°): 78% **25** und 22% komplexes Gemisch unbekannter Produkte.

b) *Photolyse von (E)-12.* Die Lösung von 5,0 mg (0,033 mmol) (*E*)-**12** in 0,49 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$  wurde analog zu a) bestrahlt (Umsatz 81%). Produktverteilung<sup>12)</sup>: 77% **25** und 23% komplexes Gemisch unbekannter Produkte.

2.4.2. *Mit Licht von  $\lambda \geq 280 \text{ nm}$ .* a) *Photolyse von (Z)-12.* Die Lösung von 8,5 mg (0,056 mmol) (*Z*)-**12** in 0,5 ml Pentan wurde 2 Std. in der Anordnung III mit der Lampe B hinter Pyrex bestrahlt (Umsatz 65%). Der GC.-Analyse (Säule 1, 130°) zufolge enthielt die Lösung zu 60% **26** und zu 40% **27**, wobei der nicht umgesetzte Reaktant ein (1:1)-Gemisch von (*E*)- und (*Z*)-**12** darstellte.

b) *Photolyse von (E)-12.* Die Lösung von 6,4 mg (0,042 mmol) (*E*)-**12** in 5 ml Pentan wurde analog zu a) 2 Std. bestrahlt (Umsatz 71%). Produktverteilung: 60% **26** und 40% **27**, wobei der nicht umgesetzte Reaktant ein (1:1)-Gemisch von (*E*)- und (*Z*)-**12** darstellte.

c) *Photolyse eines (3:2)-Gemisches von (E)- und (Z)-12.* Die Lösung von 1,36 g (0,0089 mol) (*E/Z*)-**12** in 200 ml Pentan wurde in der Anordnung II hinter Pyrex (Umsatz 90%) bestrahlt. Die Lösung wurde eingedampft und das Rohprodukt bei 100°/0,5 Torr destilliert, wobei 725 mg (59%) Polymere als Rückstand anfielen. Die Säulenchromatographie des Destillates an Kieselgel (*Merck*, Art. 7734) in Hexan/Äther 3:1 ergab neben 137 mg (10%) nicht umgesetztem (*E/Z*)-**12** ((1:1)-Gemisch) 558 mg (41%) Mischfraktion von **26** und **27**, die mittels GC. (Säule I, 110°) aufgetrennt wurde. GC.-Analyse: 23% **26** und 18% **27**.

1,5-Dimethylbicyclo[3.2.0]heptan-6-carbaldehyd (**25**): Sdp. 70°/8 Torr; **25** erwies sich als instabil und konnte nicht rein erhalten werden. Zur Identifikation wurde **25** in das stabilere Keton **28** übergeführt (s. Versuch 3.4).

3-(1',2'-Dimethyl-2'-cyclopenten-1'-yl)propanal (**26**): Sdp. 80°/9 Torr; **26** erwies sich als instabil. - IR.: 3040*m*, 2960*s*, 2940*s*, 2870*s*, 2852*s*, 2815*m*, 2715*m*, 1727*s*, 1455*m*, 1448*m*, 1412*m*, 1388*m*, 1380*m*, 1373*m*, 1358*w*, 1330*w*, 1290*w*, 1270*w*, 1150*w*, 1102*m*, 1095*m* S, 1055*w*, 1021*m*, 920*w*, 890*w*. -  $^1\text{H-NMR}$ .: 1,00 (*s*,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1')$ ); 1,56 (*d*,  $J = 2$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2')$ ); 1,48-1,80 (*m*, 2 H-C(5'), 2 H-C(3)); 2,03-2,40 (*m*, 2 H-C(4'), 2 H-C(2)); 5,19-5,31 (*m*,  $w_{1/2} = 5$ , H-C(3')); 9,68 (*t*,  $J = 2$ , H-C(1)). -  $^{13}\text{C-NMR}$ .: **26** zersetzte sich während der Aufnahme zu ca. 10%): 12,22, 25,72 (2*qa*); 29,60, 31,08, 36,40, 40,09 (4*t*); 124,92 (*d*, C(3')); 202,75 (*d*, C(1)); 48,64 (*s*, C(1')); 145,03 (*s*, C(2')). - MS.: 152 ( $M^+$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ , 3), 108 (17), 96 (17), 95 (100), 94 (13), 93 (23), 91 (12), 81 (13), 79 (14), 77 (12), 67 (29), 55 (20), 53 (10), 43 (10), 41 (20).

6,9-Dimethyl-2-oxatricyclo[4.2.1.0<sup>3,9</sup>]nonan (**27**) sublimiert bei 65°/9 Torr. - IR.: 2955*s*, 2925*s*, 2870*w*, 2855*m*, 2840*w*, 1460*m*, 1452*m*, 1446*m*, 1435*m*, 1429*m*, 1380*m*, 1373*w*, 1350*m*, 1326*m*, 1294*m*, 1288*m*, 1210*w*, 1172*m*, 1115*m*, 1083*m*, 1039*m*, 1020*m* S, 1013*s*, 990*m*, 958*s*, 929*m*, 922*m*, 900*m*, 880*m*, 875*m*. 850*m*. -  $^1\text{H-NMR}$ .: 0,92, 1,02 (2*s*,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$ ),  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(9)$ ); 1,30-2,20 (*m*, 2 H-C(4), 2 H-C(5), 2 H-C(7), 2 H-C(8)); 4,49 (2*d* × *d*,  $J_1 = 4$ ,  $J_2 = 2$ , H-C(1), H-C(3)). -  $^{13}\text{C-NMR}$ .: 15,36, 22,26 (2*qa*,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(9)$ ); 32,74, 39,80 (4*t*, jeweils zwei *t* überlagert, C(4), C(5), C(7), C(8)); 90,67 (2*d*, C(1), C(3)); 50,53, 56,80 (2*s*, C(6), C(9)). - MS.: 152 ( $M^+$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ , noch sichtbar), 137 (2), 134 (4), 108 (23), 96 (16), 95 (100), 93 (16), 67 (24), 55 (12), 41 (11).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$  (152,23) Ber. C 78,89 H 10,59% Gef. C 78,71 H 10,69%

2.4.3. *Mit Licht von  $\geq 347 \text{ nm}$ .* a) *Photolyse von (Z)-12.* In der Anordnung III wurden 5,6 mg (0,037 mmol) (*Z*)-**12** in 0,5 ml Pentan 1 Std. mit der Lampe B hinter dem Filter A bestrahlt

(Umsatz 36%). Als einziges Produkt wurde **25** mittels GC. (Säule I, 130°) nachgewiesen; der nicht umgesetzte Reaktant stellte ein (1:1)-Gemisch von (**12**) (Z)- und (**E**)-**12** dar.

b) *Photolyse von (E)-12*. Analog zu a) wurden 5,5 mg (0,036 mmol) (**E**)-**12** bestrahlt (Umsatz 36%). Es wurde das gleiche Gemisch wie bei a) erhalten.

c) *Photolyse eines (3:2)-Gemisches von (E)- und (Z)-12*. Die Lösung von 1,25 g (0,0082 mol) (**E/Z**)-**12** in 120 ml Pentan wurde in der Anordnung II hinter dem Filter A bis zu einem Umsatz von 65% bestrahlt. Der GC.-Analyse (Säule I, 110°) zufolge stellte der zurückgewonnene Reaktant ein (1:1)-Gemisch von (**E**)- und (**Z**)-**12** dar. Die Lösung wurde eingedampft und das Rohprodukt bei 100°/0,1 Torr im KR. destilliert, wobei 220 mg (28%) Polymere als Rückstand anfielen. Das Destillat wurde an Kieselgel (*Merck*, Art. 7734) in Hexan/Äther 3:1 chromatographiert und ergab 5,85 mg (72%) **25**.

2.4.4. *Photosensibilisierung mittels Acetophenon*. a) Die Lösung von 2,0 mg (0,013 mmol) (3:2)-Gemisch von (**E/Z**)-**12** in 0,2 ml Pentan wurde in der Anordnung III mit der Lampe B 20 Min. (Filter A) bestrahlt. b) In 0,2 ml Pentan wurden 2,0 mg (0,013 mmol) (3:2)-Gemisch von (**E/Z**)-**12** zusammen mit 7,9 mg (0,066 mmol) Acetophenon wie unter a) bestrahlt. Der GC.-Analyse zufolge (Säule I, 130°) enthielt die Lösung von a) 90% (1:1)-Gemisch von (**E**)- und (**Z**)-**12** und 10% **25**, die Lösung von b) 78% (1:1)-Gemisch von (**E**)- und (**Z**)-**12** und 22% **25**.

2.4.5. *Versuch zur Löschung der Triplettenergie*. a) Die Lösung von 2,0 mg (0,013 mmol) (3:2)-Gemisch von (**E/Z**)-**12** in 0,2 ml Pentan wurde unter den Bedingungen von 2.4.4 bestrahlt. b) In 0,2 ml Pentan wurden 2,0 mg (0,013 mmol) (3:2)-Gemisch von (**E/Z**)-**12** zusammen mit 4,8 mg (0,059 mmol) 2,3-Dimethyl-1,3-butadien parallel zu a) bestrahlt. Produktverteilung von a) und b): 90% (1:1)-Gemisch von (**E/Z**)-**12** sowie 10% **25**.

2.5. *Photolysen von (E)- und (Z)-13*. 2.5.1. *Mit Licht von  $\lambda = 254$  nm*. a) Die Lösung von 4,9 mg (0,029 mmol) (**E**)-**13** in 0,5 ml CH<sub>3</sub>CN wurde in der Versuchsanordnung III mit der Lampe A bestrahlt. Produktverteilung (GC.-Analyse, Säule I, 130°): nach 24 Std. Bestrahlung (**E**)-**13**/(**Z**)-**13**/**28** 5:4:0,4, nach 70 Std. Bestrahlung (**E**)-**13**/(**Z**)-**13**/**28** 0,2:1:2. b) Die Lösung von 3 mg (0,018 mmol) (**Z**)-**13** in 0,3 ml wurde wie bei a) bestrahlt. Nach 24 Std. Bestrahlung: (**E**)-**13**/(**Z**)-**13**/**28** 4:5:0,4; nach 70 Std. Bestrahlung: (**E**)-**13**/(**Z**)-**13**/**28** 0,2:1:2.

2.5.2. *Mit Licht von  $\lambda \geq 280$  nm*. a) *Photolyse von (Z)-13*. Die Lösung von 8,6 mg (0,052 mmol) (**Z**)-**13** in 0,5 ml Pentan wurde in der Anordnung III 2 Std. mit der Lampe B hinter Pyrex bestrahlt (Umsatz 56%). Die GC.-Analyse (Säule I, 130°) zeigte als Produktverteilung 30% **28**, 54% **29**, 11% **30** und 5% komplexes Gemisch unbekannter Produkte. Das zurückisolierte Reaktantgemisch enthielt (**Z**)- und (**E**)-**13** im Verhältnis 2:1.

b) *Photolyse von (E)-13*. Die Lösung von 8,7 mg (0,052 mol) (**E**)-**13** in 0,5 ml Pentan wurde analog zu a) bestrahlt (Umsatz 46%). Produktverteilung: 35% **28**, 59% **29**, 4% **30** und 2% komplexes Gemisch unbekannter Produkte. Das zurückgewonnene Reaktantgemisch enthielt (**E**)- und (**Z**)-**13** im Verhältnis 1:2.

c) *Photolyse eines (3:2)-Gemisches von (E)- und (Z)-13*. Die Lösung von 1,3 g (7,8 mmol) (**E/Z**)-**13** in 200 ml Pentan wurde in der Anordnung II hinter Pyrex bis zu einem Umsatz von 64% bestrahlt, wobei der nicht umgesetzte Reaktant ein (1:2)-Gemisch von (**E**)- und (**Z**)-**13** darstellte. Die Lösung wurde eingedampft, das Rohprodukt bei 92°/0,02 Torr destilliert (288 mg (34%) Polymerenrückstand) und an SiO<sub>2</sub> (*Merck*, Art. 7734) in Hexan/Äther 3:1 chromatographiert. Die Auswaage der Fraktionen ergab in Verbindung mit der GC.-Analyse (Säule I, 110°) als Produktverteilung<sup>12</sup>) 13% **28**, 30% **29**, 13% **30** und 10% komplexes Gemisch unbekannter Produkte. (*1,5-Dimethyl-6-bicyclo[3.2.0]heptyl*)-methylketon (**28**): Sdp. 45°/0,01 Torr. - IR.: 2950s S, 2940s, 2930s S, 2900s S, 2880m S, 2860s, 2841m, 1705s, 1459m, 1442m, 1378m, 1369w, 1353s, 1335w, 1317w, 1243w, 1220w, 1210w, 1185m S, 1170s, 1140m, 1060w, 944m. - <sup>1</sup>H-NMR.: 1,09, 1,18 (2s, H<sub>3</sub>C-C(1), H<sub>3</sub>C-C(5)); 1,92 (s, CH<sub>3</sub>CO); 0,80-2,04 (m, 2 H-C(2), 2 H-C(3), 2 H-C(4)); 1,73 (AB-System,  $\nu_A = 1,37$ ,  $\nu_B = 2,09$ , A- und B-Teil verdoppelt,  $J_1 = 12$ ,  $J_2 = 10$ , 2 H-C(7)); 2,80 (zum t entartetes d × d,  $J_1 = 10$ ,  $J_2 = 9$ , H-C(6)). - <sup>13</sup>C-NMR.<sup>9</sup>): 21,7, 24,5, 29,8 (3qa); 24,2, 28,3, 36,9, 40,2 (4t); 51,2 (d, C(6)); 43,7, 49,9 (2s); 207,5 (s, CH<sub>3</sub>CO). - MS.: 166 (M<sup>+</sup>, C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O, 6), 151 (28), 123 (56), 111 (29), 108 (18), 98 (20), 96 (61), 95 (41), 93 (14), 83 (25), 82 (12), 81 (100), 79 (12), 67 (21), 55 (26), 53 (13), 43 (56), 41 (26).

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O (166,25) Ber. C 79,46 H 10,92% Gef. C 79,31 H 10,95%

4-(1',2'-Dimethyl-2'-cyclopenten-1'-yl)-2-butanon (**29**): GC.-isoliert. - UV. (0,1219 mg in 5 ml): Endabsorption bis 220. - IR.: 3040m, 3000w S, 2950s, 2940s, 2860s, 2850s, 1720s, 1450s, 1443s, 1410m, 1378m, 1370s, 1355s, 1330w S, 1290m, 1270m, 1235w, 1175m, 1160m, 1100m, 1090w S, 1020m, 920w. -

$^1\text{H-NMR.}$ : 0,98 (*s*,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1')$ ); 1,55 (*d*,  $J=2$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2')$ ); 2,01 (*s*, 3  $\text{H}-\text{C}(1)$ ); 1,44-1,76 (*m*, 2  $\text{H}-\text{C}(5')$ , 2  $\text{H}-\text{C}(4)$ ); 2,05-2,34 (*m*, 2  $\text{H}-\text{C}(3)$ , 2  $\text{H}-\text{C}(4')$ ); 5,18-5,30 (*m*,  $w_{1/2}=5$ ,  $\text{H}-\text{C}(3')$ ). -  $\text{MS.}$ : 166 ( $M^+$ ,  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$ , 1), 133 (2), 108 (11), 96 (12), 95 (100), 93 (13), 67 (9), 43 (11).

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$  (166,25) Ber. C 79,46 H 10,92% Gef. C 79,39 H 11,04%

3,6,9-Trimethyl-2-oxa-tricyclo[4.2.1.0<sup>3,9</sup>]nonan (30): Sdp. 60°/8 Torr. - UV. (0,1588 mg in 5 ml): leer. - IR.: 2960s, 2940s S, 2930s S, 2910s S, 2870m, 2860m, 1465m, 1450m, 1435m, 1380m, 1370m, 1330w, 1310w, 1300w, 1255w, 1240w, 1220w, 1200w, 1175w, 1155w, 1145w, 1115w, 1105w, 1085w, 1080w, 1045w, 1025m S, 1020m, 990m, 980w, 965w, 955m, 930w, 920m, 910m, 900w S, 885w, 870w, 860w, 845w. -  $^1\text{H-NMR.}$ : 0,86, 0,92 (2s,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(9)$ ); 1,26 (*s*,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3)$ ); 1,30-2,15 (*m*, 2  $\text{H}-\text{C}(4)$ , 2  $\text{H}-\text{C}(5)$ , 2  $\text{H}-\text{C}(7)$ , 2  $\text{H}-\text{C}(8)$ ); 4,75 (*d* × *d*,  $J_1=3$ ,  $J_2=2$ ,  $\text{H}-\text{C}(1)$ ). -  $\text{MS.}$ : 166 ( $M^+$ ,  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$ , 1), 151 (noch sichtbar), 133 (1), 109 (37), 108 (11), 96 (16), 95 (100), 93 (15), 67 (15), 43 (10).

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$  (166,25) Ber. C 79,46 H 10,92% Gef. C 79,27 H 10,72%

2.5.3. Mit Licht von  $\lambda \geq 347 \text{ nm}$ . a) Photolyse von (Z)-13. Die Lösung von 4,9 mg (0,03 mmol) (Z)-13 in 0,5 ml Pentan wurde 2 Std. in der Anordnung III mit der Lampe B hinter dem Filter A bestrahlt (Umsatz 46%), wobei das nicht umgesetzte Reaktantgemisch (Z)- und (E)-13 im Verhältnis 2:1 enthielt. Als Photoprodukt wurde einzig (GC.-Analyse) 28 (100%) nachgewiesen.

b) Photolyse von (E)-13. Die Lösung von 5,1 mg (0,031 mmol) (E)-13 in 0,5 ml Pentan wurde analog zu a) bestrahlt. Die Lösung zeigte die gleiche Zusammensetzung wie diejenige von a).

c) Photolyse eines (3:2)-Gemisches von (E)- und (Z)-13. Die Lösung von 1,44 g (0,0087 mol) (E/Z)-13 in 120 ml Pentan wurde in der Anordnung II mit der Lampe B hinter dem Filter A bis zu einem Umsatz von 51% bestrahlt. Das Rohprodukt wurde bei 70°/0,01 Torr destilliert (220 mg (30%) Polymerenrückstand) und an  $\text{SiO}_2$  (Merck, Art. 7734) in Hexan/Äther 3:1 chromatographiert. Es wurden 515 mg (70%) reines 28 erhalten. Im zurückgewonnenen Reaktantgemisch lagen (E)- und (Z)-13 im Verhältnis 1:2 vor.

2.5.4. Photosensibilisierung eines (3:2)-Gemisches von (E)- und (Z)-13. a) Die Lösung von 2 mg (0,012 mmol) (E/Z)-13 in 0,2 ml Pentan wurde in der Anordnung III 1 Std. hinter dem Filter A (Lampe B) bestrahlt. b) In 0,2 ml Pentan wurden 2 mg (0,012 mmol) (E/Z)-13 zusammen mit 7,5 mg (0,063 mmol) Acetophenon analog zu a) bestrahlt. Die GC.-Analyse (Säule I, 130°) ergab für a) einen Umsatz von 15%, wobei das zurückisolierte Reaktantgemisch (E)- und (Z)-13 im Verhältnis 1:2 enthielt; daneben trat nur 28 auf. b) Umsatz 70%, Produktbild wie bei a).

2.5.5. Versuch zur Löschung der Triplettenergie. Der Versuch wurde analog 2.4.5 durchgeführt. Es wurde kein Desaktivierungseffekt bzgl. der Bildung von 28 beobachtet.

2.6. Photolyse von 25 mit Licht von  $\lambda \geq 280 \text{ nm}$ . Die Lösung von 2,0 mg (0,013 mmol) 25 in 0,2 ml Pentan wurde in der Anordnung III 20 Min. mit der Lampe B hinter Pyrex bestrahlt (Umsatz 32%). Die GC.-Analyse (Säule I, 130°) zeigte als Produktverteilung 82% 26 und 18% komplexes Gemisch unbekannter Produkte.

2.7. Photolyse von 26 mit Licht von  $\lambda \geq 280 \text{ nm}$ . Die Lösung von 5,8 mg (0,038 mmol) 26 in 0,5 ml Pentan wurde in der Anordnung III 1 Std. mit der Lampe B hinter Pyrex bestrahlt (Umsatz 50%), wobei der GC.-Analyse zufolge (Säule I, 130°) als Photoprodukt nur 27 gebildet wurde.

2.8. Photolyse von 28 mit Licht von  $\lambda \geq 280 \text{ nm}$ . Die Lösung von 7,6 mg (0,046 mmol) 28 in 0,5 ml Pentan wurde in der Anordnung III hinter Pyrex bis zu einem Umsatz von 76% bestrahlt. Produktverteilung (GC.-Analyse; Säule I, 130°): 79% 29, 7% 30 und 14% komplexes Gemisch unbekannter Produkte.

2.9. Photolyse von 29 mit Licht von  $\lambda \geq 280 \text{ nm}$ . Die Lösung von 2 mg (0,012 mmol) 29 in 0,2 ml Pentan wurde in der Anordnung III hinter Pyrex bis zu einem Umsatz von 23% bestrahlt. Produktverteilung (GC.-Analyse; Säule I, 130°): 100% 30.

3. Weitere Versuche. - 3.1. Isomerisierung von 18 zu 32. Das Gemisch aus 1,5 mg (0,01 mmol) 18, 10 mg  $\text{SiO}_2$ , 0,5 ml Pentan und 1 Tropfen konz. HCl-Lösung wurde einige Min. geschüttelt. Es wurde abfiltriert und die Lösung eingengt. Der Rückstand stellte reines 2-Isopropyliden-5-methyl-4-hexenal (32) dar. Sdp. 40°/0,1 Torr. - UV. (0,02064 mg in 5 ml Äthanol): 247 (13624). - IR.: 2970s, 2920s, 2860s, 2790w, 2750w, 1665s, 1630s, 1440s, 1370s, 1310m, 1270m, 1230w, 1180w, 1155m, 1105m S, 1095m, 1015w, 980w, 945m, 895m, 840m. -  $^1\text{H-NMR.}$ : 1,50-1,76 (*m*,  $w_{1/2}=7$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(5)$ , 3  $\text{H}-\text{C}(6)$ ); 1,90, 2,14 (2s,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(2)$ ); 2,85 (*d*,  $J=7$ , 2  $\text{H}-\text{C}(3)$ ); 4,78 (*t* mit Feinaufspaltung,  $J=7$ ,  $\text{H}-\text{C}(4)$ ); 9,98 (*s*,  $\text{H}-\text{C}(1)$ ). -  $^{13}\text{C-NMR.}$ : 17,81, 19,40, 23,40, 25,66 (4qa,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(2)$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(5)$ , C(6)); 24,37 (*t*, C(3)); 121,82 (*d*, C(4)); 131,79, 136,45 (2s,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(2)$ , C(5)); 155,15 (*s*, C(2)); 190,63 (*s*, C(1)). -



MS.: 152 ( $M^+$ ,  $C_{10}H_{16}O$ , 71), 137 (18), 134 (24), 119 (20), 109 (69), 107 (16), 97 (13), 96 (20), 95 (29), 93 (17), 91 (26), 83 (14), 82 (20), 81 (58), 79 (26), 77 (19), 69 (44), 68 (76), 67 (78), 65 (13), 59 (13), 55 (29), 53 (27), 43 (54), 41 (100).

$C_{10}H_{16}O$  (152,23) Ber. C 78,89 H 10,59% Gef. C 78,86 H 10,45%

3.3. *Hydrierung von 19*. In 5 ml Essigester wurden 65 mg (0,39 mmol) **19** über 10proz. Pd/C hydriert. Das Rohprodukt wurde an  $SiO_2$  in Hexan/Pentan/Äther 4:2:1 chromatographiert: 46,8 mg (72%) (*t*-2-Isopropyl-*c*-5-methyl-*r*-1-cyclopentyl)methylketon (**31**) [5], Sdp.  $100^\circ/13$  Torr. - UV. (0,1515 mg in 5 ml): leer. - IR.: 2960s, 2940s S, 2910s S, 2870s, 1707s, 1460m, 1420w, 1380m, 1367m, 1350m, 1190w, 1165w. -  $^1H$ -NMR.: 0,78, 0,80, 0,82 (3d,  $J=7$ ,  $H_3C-C(5)$ ,  $(CH_3)_2CH$ ); 1,00-2,45 (m, H-C(2), 2 H-C(3), 2 H-C(4), H-C(5),  $(CH_3)_2CH$ ); 2,02 (s,  $CH_3CO$ ); 2,64 ( $d \times d$ , entartet zu *t*, H-C(1)). - MS.: 168 ( $M^+$ ,  $C_{11}H_{20}O$ , 8), 126 (9), 125 (70), 113 (56), 111 (11), 110 (20), 95 (15), 84 (40), 83 (30), 81 (26), 69 (90), 67 (17), 57 (15), 55 (36), 43 (100), 41 (35).

$C_{11}H_{20}O$  (168,27) Ber. C 78,51 H 11,98% Gef. C 78,34 H 11,99%

3.4. *Überführung von 25 in 28*. Zur Grignard-Lösung aus 243 mg (0,01 mol) Mg-Spänen und 1,42 g (0,01 mol)  $CH_3I$  in 5 ml abs. Äther wurde die Lösung von 270 mg (0,002 mol) **25** in 5 ml abs. Äther getropft, das Gemisch unter Eiskühlung 1 Std. gerührt, mit ges.  $NH_4Cl$ -Lösung versetzt und aufgearbeitet. Das Rohprodukt, 240 mg (80%), wurde in 5 ml Aceton gelöst und mit der Lösung von 100 mg  $CrO_3$  in 1 ml Wasser und 0,2 ml konz. Schwefelsäure unter Eiskühlung umgesetzt. Das Gemisch wurde auf Eis gegossen und in Äther aufgenommen. Die Aufarbeitung ergab 171 mg (72%) **28**.

3.5. *Reduktion von 24 zum Alkohol 33*. Das Gemisch von 249 mg (1,09 mmol) **24** und 74,3 mg (2,18 mmol)  $LiAlH_4$  in 10 ml abs. Äther wurde über Nacht unter Rückfluss gekocht. Die Aufarbeitung ergab 237 mg (94%) 3,7-Dimethyl-1-phenyl-3,6-octadien-1-ol (**33**), Sdp.  $110^\circ/0,1$  Torr. - IR.: 3610m, 3550m br., 3060m, 3030m, 2965s, 2925s S, 2910s, 2880s S, 1945w, 1870w, 1805w, 1600w, 1490m, 1450s, 1375s, 1330m, 1310m, 1275m, 1240m, 1190m, 1170m, 1100m, 1085m, 1050s, 1025s, 980m, 930w, 910m, 875m, 700s. -  $^1H$ -NMR.: 1,58 (m,  $w_{1/2}=4$ ,  $H_3C-C(3)$ ); 1,66 (m,  $w_{1/2}=8$ ,  $H_3C-C(7)$ , 3 H-C(8)); 1,76 (s,  $w_{1/2}=5$ , HO); 2,00-2,76 (m, 2 H-C(2), 2 H-C(5)); 4,64 (2t, überlagert, H-C(1)); 4,92 (*t*-artiges m,  $J=8$ , H-C(4)); 5,22 (*t*-artiges m,  $J=6$ , H-C(6)); 7,00-7,40 (m,  $C_6H_5$ ). - MS.: 230 ( $M^+$ ,  $C_{16}H_{22}O$ , 3), 212 (26), 197 (13), 124 (51), 109 (60), 107 (100), 105 (13), 91 (16), 81 (20), 79 (58), 77 (34), 69 (17), 68 (18), 67 (12), 41 (20).

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der ETHZ (Leitung: D. Manser) ausgeführt. Die Aufnahme der NMR.-Spektren verdanken wir Frl. B. Brandenberg und Herrn K. Hiltbrunner (Leitung des NMR.-Service: Prof. Dr. J. F. M. Oth). Für die Aufnahme der Massenspektren danken wir Frau L. Golgowsky (Leitung des MS.-Service: Prof. Dr. J. Seibl).

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 106. Mitt.: J. Berger, M. Yoshioka, M. P. Zink, H. R. Wolf & O. Jeger, *Helv.* 63, 154 (1980).
- [2] G. Ciamician & P. Silber, *Ber. deutsch. Chem. Ges.* 41, 1928 (1908).
- [3] G. Büchi & I. M. Goldman, *J. Amer. chem. Soc.* 79, 4741 (1957).
- [4] R. L. Cargill, J. R. Dalton, S. O'Connor & D. G. Michels, *Tetrahedron Letters* 1978, 4465.
- [5] R. C. Cookson, J. Hudec, S. A. Knight & B. Whitear, *Tetrahedron Letters* 1962, 79; *idem*, *Tetrahedron* 19, 1995 (1963); vgl. auch: F. Barany, S. Wolff & W. C. Agosta, *J. Amer. chem. Soc.* 100, 1946 (1978).
- [6] G. Büchi & H. Wüest, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 1589 (1965).
- [7] R. Kaiser & D. Lamparsky, *Helv.* 59, 1797 (1976).
- [8] J. K. Crandall & C. F. Mayer, *J. org. Chemistry* 35, 3049 (1970).
- [9] M. Matsui, T. Yoshida & H. Mori, *Agric. biol. Chemistry* 28, 95 (1964); C. Aguilar, M. Salomón & F. Walls, *Bol. Inst. Quim. Univ. Nacl. Autón. Méx.* 21, 226 (1969).
- [10] H. Pauling, *Chimia* 27, 383 (1973); N. C. Hindley, *Ger. Offenlegungsschrift* 2 353 145.5 vom 23.10.1973.
- [11] K. N. Houk, *Chem. Rev.* 76, 1 (1976).
- [12] J. Meinwald & J. W. Kobzina, *J. Amer. chem. Soc.* 91, 5177 (1969).
- [13] A. P. Alder, H. R. Wolf & O. Jeger, *Helv.* 61, 2681 (1978).
- [14] J. Attenburrow, A. F. B. Cameron, J. H. Chapman, R. M. Evans, B. A. Hems, A. B. A. Jansen & T. Walker, *J. chem. Soc.* 1952, 1094.
- [15] P. Singh & E. F. Ullman, *J. Amer. chem. Soc.* 98, 3018 (1976).