

160. Photochemische Reaktionen

110. Mitteilung [1]

Zur Photochemie γ, δ -Methano- α -enone

von Keitaro Ishii, Hans Richard Wolf und Oskar Jeger

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

(9.VI.80)

Photochemistry of γ, δ -Methano- α -enones

Summary

Direct excitation ($\lambda = 254$ or ≥ 347 nm) converts the γ, δ -methano- α -enone (*E*)-**10** into the isomeric ether **23** and the isomeric diene-ketone **24**. Furthermore, on $^1\pi, \pi^*$ -excitation ($\lambda = 254$ nm) (*E*)-**10** undergoes an 1,3-homosigmatropic rearrangement yielding the enone (*E*)-**25**. In addition (*E* \rightarrow *Z*)-isomerization of (*E*)-**10** and conversion of **10** to the isomeric furan **28** is observed.

The isomerization (*E*)-**10** \rightarrow **23**, **24** and (*E*)-**25** proceeds by photocleavage of the C(γ), C(δ)-bond, whereas the formation of **28** occurs by photocleavage the C(γ), C(δ)-bond together with that of the C(γ), C(δ')-bond of **10**.

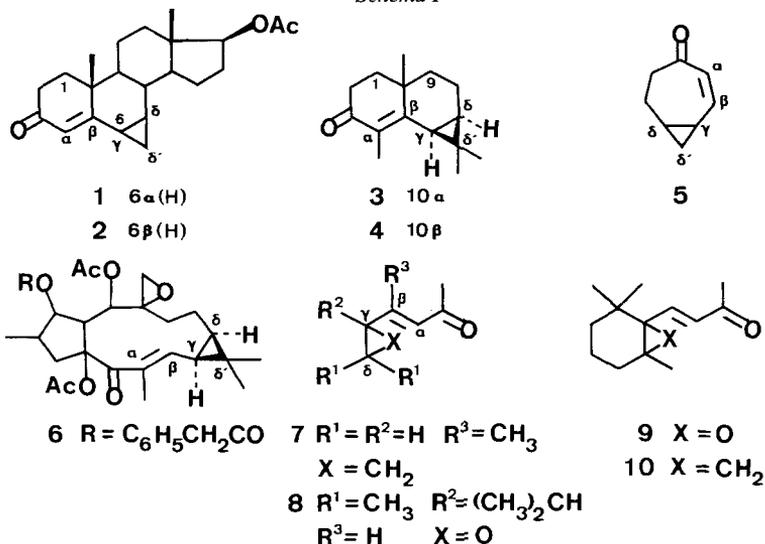
On direct excitation the bicyclic diene-ether **23** yields the methano-enone **10**, the dieneketone **24** and the tricyclic ether **29**. Evidence is given, that the conversion **23** \rightarrow **10** is a singlet process. On the other hand, the isomerization **23** \rightarrow **24** and the intramolecular [2+2]-photocycloaddition **23** \rightarrow **29** are shown to be triplet reactions.

Irradiation ($\lambda = 254$ nm) of the homoconjugated ketone **24** yields the isomeric ketone **27** by an 1,3-acyl shift. The excitation of the (*E*)-enone **25** induces (*E* \rightarrow *Z*)-isomerization and photoenolization to give the homoconjugated ketone **26**.

1. Einleitung. - Zur Photochemie der γ, δ -Methano- α -enone gibt die Literatur ein uneinheitliches Bild. So steht dem Befund der Photostabilität der Steroidverbindungen **1** und **2** [2]¹⁾ (s. *Schema 1*) die Beobachtung gegenüber, dass die bicyclischen γ, δ -Methano- α -enone **3** und **4** bei der Photolyse selektiv Spaltung der C(γ), C(δ)-Bindung erfahren [4] [5]. Wird im Falle der homoannularen Verbindung **5** ausschliesslich Photospaltung der C(γ), C(δ')-Bindung beobachtet [6], so reagiert der Naturstoff Epoxylathyrol (**6**), der ebenfalls einen homoannularen γ, δ -

¹⁾ Dies gilt für Photolysen in Lösungsmitteln wie Äthanol, *t*-Butylalkohol und Essigsäure-äthylester [2] [3]. In Gegenwart von 2,3-Dimethylbutadien reagieren Cyclopropanverbindungen vom Typus **1** bzw. **2** jedoch unter [$\pi 2 + \pi 2 + \sigma 2$]-Cycloaddition [3].

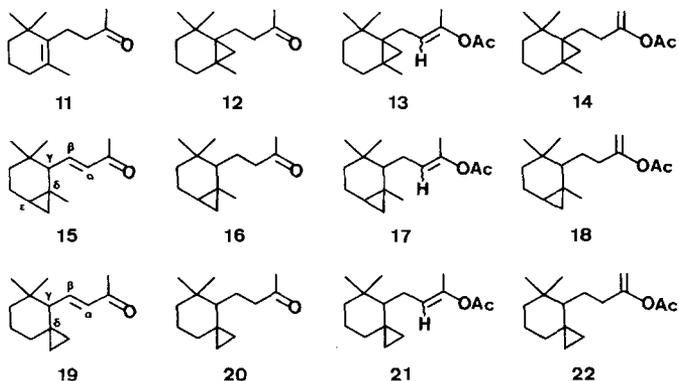
Schema 1



Methano- α -enon-Chromophor aufweist, unter ($E \rightarrow Z$)-Isomerisierung und nachfolgender Photospaltung der beiden mit dem C(γ)-Atom verknüpften Bindungen des Dreiringes [7] [8].

Den Anlass zur vorliegenden Untersuchung gab schliesslich aber der Bericht, dass das offenkettige Methano-enon 7 unter Singulett- wie auch unter Triplettanregung neben der ($E \rightarrow Z$)-Isomerisierung des Enons lediglich Polymerenbildung zeigt [9]. Eigenen Befunden zufolge weist jedoch das 7 entsprechende Epoxyenon 8 eine vielfältige, vom Modus der Enon-Anregung ($^1\pi, \pi^*$ - versus $^1n, \pi^*$ - bzw. T_1 -Anregung) abhängige Photochemie auf [10], die zudem eine Parallele im photochemischen Verhalten des Epoxyjonons 9 findet [11]. Es schien daher von Interesse, die Photochemie der γ, δ -Methano- α -enone, deren Enonsystem analog zu demjenigen von 7 angeordnet ist, zunächst am Beispiel der Verbindung 10 zu überprüfen und die Bestrahlungsergebnisse mit denjenigen des Epoxyjonons 9 zu vergleichen.

Schema 2



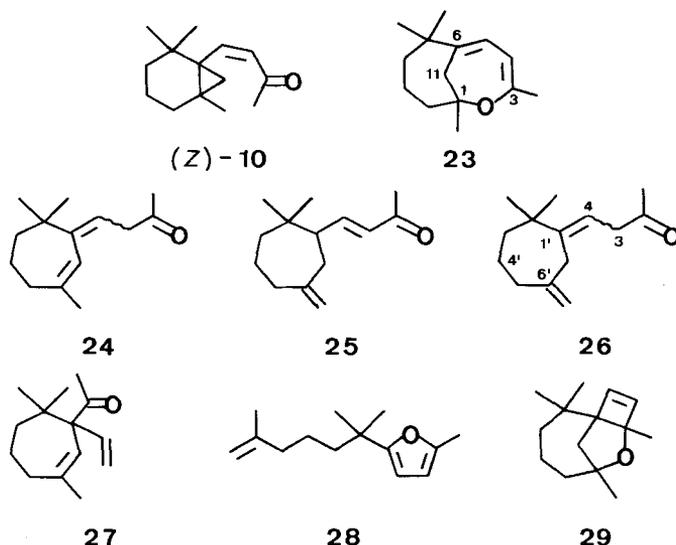
Zur Herstellung von **10** wurde Dihydro- β -jonon (**11**) [12] nach dem *Kroppschen* Verfahren zur photochemischen Bildung eines Cyclopropanringes aus tetrasubstituierten Olefinen [13] in die Methanoverbindung **12** (66%) übergeführt (s. *Schema 2*). Aus der Umsetzung von **12** mit Essigsäure-isopropenylester und konz. Schwefelsäure wurde in 89proz. Ausbeute ein (5:2:1)-Gemisch der Enolacetate **13A**, **13B** und **14** erhalten, das mit Methylolithium und Phenylselenobromid bei -78° in Tetrahydrofuran zur Reaktion gebracht und dann der Oxydation mit 15proz. Wasserstoffperoxid unterworfen wurde. Die Aufarbeitung des Reaktionsgutes lieferte zu 67% (*E*)-**10**.

In gleicher Weise wurde aus Dihydro- α -jonon das δ,ϵ -Methano- α -enon **15** über die Dihydroverbindung **16** (60%) und das Gemisch (93%) der Enolacetate **17** und **18** gewonnen. Die Anwendung dieser Reaktionssequenz führte schliesslich auch zur Herstellung der Spiroverbindung **19** aus Dihydro- γ -jonon über die Zwischenprodukte **20-22**, wobei allerdings die Ausbeute der photochemischen Bildung des Cyclopropanringes an der disubstituierten Doppelbindung des Dihydro- γ -jonons nur 16% betrug.

2. Bestrahlungsversuche. - 2.1. *Photolysen des konjugierten γ,δ -Methano-enons (E)-10*. Die Ergebnisse sind in der *Tabelle* zusammengefasst und die Photoprodukte im *Schema 3* dargestellt.

2.2. *Nachbestrahlungsversuche. Photolysen des Äthers 23, des homokonjugierten Ketons 24 sowie des α -Enons 25*. Die Ergebnisse sind in der *Tabelle* aufgeführt und die Photoprodukte im *Schema 3* wiedergegeben.

Schema 3



3. Weitere Versuche. - 3.1. *Thermolyse von (E)-10*. Das Methano-enon (*E*)-**10** wurde in C_6D_6 gelöst und auf 160° erhitzt. Bei völligem Reaktantumsatz wurden die zu (*E*)-**10** isomeren, homokonjugierten Ketone **24** (22%) und **26** (78%) erhalten (s. *Schema 3*).

3.2. *Photolyse des γ,δ -Methanoketons 12²⁾* (s. *Schemata 2* und 4). Bei der Bestrahlung in Pentan ($\lambda \geq 280$ nm) erfuhr **12** (Umsatz 96%) neben der Reduktion zum Alkohol **30** (10%) unter α -Spal-

²⁾ Dieses Experiment reiht sich nicht unmittelbar in die hier untersuchte Thematik ein. Im Hinblick auf die Photochemie des Dihydro- β -jonons (**11**) [12] soll es aber dennoch an dieser Stelle erwähnt werden.

Tabelle. Ergebnisse der Photolysen von (E)-10 und 23-25

Reak- tant	λ		Produktenverteilung [%]									Bemer- kungen
	[nm]	[%]	(E)-10	(Z)-10	23	24	25	26	27	28	29	
(E)-10	≥ 347	91	-	-	44	27	-	-	-	-	-	a)b)
(E)-10	≥ 347	44	-	-	55	45	-	-	-	-	-	b)c)d)
(E)-10	≥ 347	45	-	-	56	44	-	-	-	-	-	b)c)e)
(E)-10	≥ 347	49	-	-	53	47	-	-	-	-	-	b)c)f)
(E)-10	≥ 347	61	-	-	8	16	-	-	-	-	6	b)c)g)
(E)-10	254	85	-	4	1	9	2	1	2	9	6	a)b)
23	254	79	24	13	-	10	-	-	-	2	19	a)b)
23	≥ 280	64	-	-	-	5	-	-	-	-	28	c)h)
23	≥ 347	83	-	-	-	7	-	-	-	-	23	b)c)g)
24	254	79	-	-	-	-	-	-	6	-	-	b(c)
25	≥ 347	81	-	-	-	-	-	46	-	-	-	b)c)

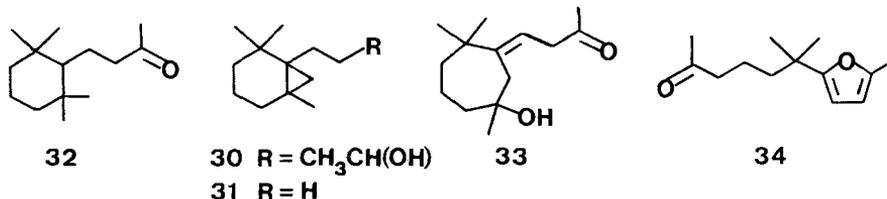
- a) Die Produktenverteilung wurde anhand der ¹H-NMR.- und GC.-Analyse und der Auswaage der Säulenchromatographie-Fractionen des Rohproduktes abgeschätzt.
- b) In CH₃CN.
- c) Die Produktenverteilung wurde mittels GC. bestimmt.
- d) Vergleichslösung zur T₁-Sensibilisierung bzw. T₁-Löschversuchen, s. Fussnoten c-h.
- e) Unter Zusatz von Piperylen.
- f) Unter Zusatz von Tetramethyldiazetindioxid.
- g) Unter Zusatz von Benzophenon.
- h) In Aceton.

tung Umwandlung in den Kohlenwasserstoff 31 (26%). In Acetonitril wurde unter den gleichen Bestrahlungsbedingungen (Umsatz von 12: 80%) zwar 31 (22%), aber kein Alkohol 30 erhalten.

4. Struktur der Produkte (s. Schemata 3 und 4). - *Enon (Z)-10*. Im Vergleich zu (E)-10 zeigt das (Z)-Isomer im MS. übereinstimmendes Fragmentierungsverhalten (s. exper. Teil) Auf das Vorliegen einer (Z)-Konfiguration verweist die Lage der IR.-Carbonylschwingung bei 1696 cm⁻¹ ((E)-10: 1673 cm⁻¹) und die ¹H-NMR.-Kopplungskonstante von J = 12 Hz des AB-Systems der Enon-Wasserstoffatome ((E)-10: J = 16 Hz). Schliesslich wurden die (E/Z)-Isomeren von 10 mittels Hydrierung an 10proz. Pd/CaCO₃-Katalysator in Methanol in die Verbindung 12 (s. Schema 2) übergeführt. Bei der erschöpfenden Hydrierung (15 Std.) von (E)-10 wurde unter reduktiver Öffnung des Dreiringes zudem die Verbindung 32 gebildet (s. Schema 4), deren Konstitution eindeutig aus den spektralanalytischen Daten hervorgeht (s. exper. Teil).

Bicyclischer Äther 23. Mit der Struktur 23 im Einklang ist das Auftreten eines intensiven Absorptionsmaximums bei 260 nm ($\epsilon = 8250$). Im IR.-Spektrum wird

Schema 4



eine Enoläther-Schwingungsbande bei 1644 cm^{-1} beobachtet, wogegen die Banden bei 1629 und 1617 cm^{-1} auf das Vorliegen eines konjugierten Diensystems hinweisen.

Die olefinischen H-Atome erscheinen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum als AB -System ($\nu_A=5,13$ $\nu_B=5,58$ ppm) mit einer Kopplungskonstanten von $J=5$ Hz; für die allylischen H-Atome an C(11) wird ein s bei $2,34$ ppm beobachtet. Dem Strukturvorschlag **23** entsprechend tritt im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum³⁾ für die C-Atome des Diensystems bei $105,6$ und $119,4$ ppm je ein d sowie bei $147,2$ und $153,7$ ppm je ein s auf. Zur chemischen Strukturableitung wurde der Enoläther **23** der sauren Hydrolyse unterworfen. Es fiel eine Hydroxyketonverbindung (77%) an, der anhand der Interpretation der NMR.-Daten die Struktur **33** zugeordnet werden muss (s. Schema 4).

Ketone 24–27 (s. Schema 3). Das homokonjugierte Dienketon **24** zeigt im UV.-Spektrum eine Dienabsorption bei 230 nm ($\epsilon=10900$) und zwischen 280 – 310 nm eine Carbonylabsorption mit einer, im Vergleich zu derjenigen gesättigter Ketone, erhöhten Extinktion (s. exper. Teil). Das MS. weist ausgeprägte Abspaltung eines Acetylfragmentes zum Basispek m/z 163 ($M^+ - 43$) auf. Für die H-Atome des Diensystems werden als $^1\text{H-NMR}$ -Signale ein $d \times t$ bei $5,40$ ppm ($J_1=7$, $J_2=2$ Hz) und ein breites s ($w_{1/2}=5$ Hz) bei $5,72$ ppm beobachtet, wogegen die allylischen H-Atome der Seitenkette als d bei $2,98$ ppm ($J=7$ Hz) erscheinen. Den $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten³⁾ zufolge enthält die Verbindung **24** neben vier CH_3 - und vier CH_2 -Gruppen zwei tertiäre sp^2 -C-Atome, ein quaternäres sp^3 - und zwei quaternäre sp^2 -C-Atome sowie eine Carbonylgruppe (s. exper. Teil).

Im Unterschied zu **24** liegt beim Keton **25** im UV.-Spektrum eine Enonabsorption (223 nm (16600)) vor. Die $^1\text{H-NMR}$ -Kopplungskonstante des AB -Systems ($\nu_A=5,89$ ppm, $\nu_B=6,58$ ppm) der Enon-Wasserstoffatome von $J=16$ Hz verweist auf das Vorliegen einer (E)-Enonkonfiguration. Mit der Struktur **25** konform ist zudem die Tatsache, dass der B -Teil dieses AB -Systems durch vicinale Kopplung ($J=9$ Hz) verdoppelt ist. Diese und die übrigen NMR.-Daten legen die Ableitung der Struktur **25** fest (s. exper. Teil).

Wie die Carbonylverbindung **24** ist auch das Isomer **26** dem UV.-Spektrum zufolge ein homokonjugiertes Keton (UV.: 288 (70), 295 Sch. (64), 306 Sch. (46) nm), doch liegt bei **26** kein konjugiertes Diensystem vor. Die Anordnung der Doppelbindung wird vor allem aus den $^1\text{H-NMR}$ -Daten ersichtlich. Neben einem s -artigen m bei $4,60$ ppm der Methylidenwasserstoffatome wird bei $5,50$ ppm ein t ($J=7$ Hz) beobachtet, das dem Olefin-Wasserstoffatom am C(4) zugeordnet werden kann. Für die allylischen H-Atome an C(7') und an C(3) treten als $^1\text{H-NMR}$ -Signale ein s bei $2,83$ ppm und ein d bei $3,07$ ppm ($J=7$ Hz) auf. Diese und weitere Elemente der Struktur **26** ergeben sich auch eindeutig aus den im exper. Teil diskutierten $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten³⁾.

Das homokonjugierte Keton **27** (UV.: 300 (180) nm) weist im MS. unter Acetylabspeicherung als Basispek m/z 163 ($M^+ - 43$) auf. Der Vinylgruppe von **27** kann im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum³⁾ ein t bei $116,9$ ppm und ein d bei $126,4$ bzw. $139,6$ ppm

³⁾ Die Linienfrequenzen sind aus den ^1H -breitband-entkoppelten Spektren bestimmt, die Multiplizität der Signale folgt aus den ^1H -«off-resonance»-entkoppelten Spektren.

sowie im $^1\text{H-NMR.}$ -Spektrum ein ABX -System (s. exper. Teil) zugeordnet werden. Des weiteren stützen die übrigen NMR.-Daten (s. exper. Teil) eindeutig den Strukturvorschlag **27**.

Furanverbindung 28 (s. *Schema 3*). Die Ableitung der Struktur **28** folgt aus der Interpretation der spektralanalytischen Daten und dem Vergleich dieser Daten mit denjenigen des Furanderivates **34** [14] [15] (s. *Schema 4*).

Tricyclischer Äther 29 (s. *Schema 3*). Dem $^{13}\text{C-NMR.}$ -Spektrum³⁾ zufolge enthält die Verbindung **29** vier CH_3 - und vier $\text{sp}^3\text{-CH}_2$ -Gruppen. Die tertiären C-Atome des Cyclobutensystems erscheinen als d bei 143,1 und 144,7 ppm, wogegen die quaternären C-Atome von **29** als s bei 36,1, 68,4, 90,8 und 91,3 ppm auftreten. Gestützt wird der Strukturvorschlag **29** zudem durch die $^1\text{H-NMR.}$ -Daten (s. exper. Teil). So kann unter anderem den beiden H-Atomen an C(11) ein AB -System ($\nu_A = 1,70$, $\nu_B = 2,10$ ppm) mit $J = 3$ Hz zugeordnet werden.

Alkohol 30 und Kohlenwasserstoff 31 (s. *Schema 4*). Die Struktur **30** des Reduktionsproduktes von **12** (s. *Schema 2*) sowie diejenige des Kohlenwasserstoffs **31** ergibt sich aus den analytischen Daten (s. exper. Teil).

5. Diskussion. - Die Photochemie des γ, δ -Methano- α -enons (E)-**10** ist in ausgeprägtem Masse abhängig vom Modus der Enon-Anregung. Führt die Einstrahlung im Bereich der langwelligen Endabsorption ($\lambda \geq 347$ nm; $^1n, \pi^*$ -Anregung) nur zur Bildung der Isomere **23** und **24**, so ist das unter $^1\pi, \pi^*$ -Enon-Anregung ($\lambda = 254$ nm) auftretende Produktbild z.T. infolge von Sekundärphotolysen komplex (vgl. *Tab.* und *Schema 3*). Die Diskussion befasst sich daher zunächst mit den Ergebnissen der langwelligen Bestrahlung, d.h. mit der Isomerisierung von (E)-**10** zu **23** und **24**.

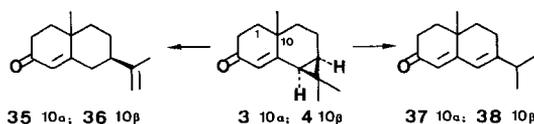
In der Photochemie konjugierter γ, δ -Methano-enone stellt die Umwandlung von (E)-**10** zum bicyclischen Enoläther **23** einen neuartigen Reaktionstyp dar. Die Bildung von **23** erfolgt unter selektiver Photospaltung der C(γ), C(δ)-Bindung von (E)-**10**⁴⁾, vermutlich über eine Zwischenstufe **a** (s. *Schema 5*), die sich unter Cyclisierung stabilisiert. Es ist auch anzunehmen, dass **a** als Zwischenstufe bei der Isomerisierung von (E)-**10** zum Dienketon **24** auftritt, wobei in **a** eines der C(δ')-Wasserstoffatome auf das Sauerstoffatom übertragen und über die Enolform an das C(α)-Atom verschoben wird⁵⁾).

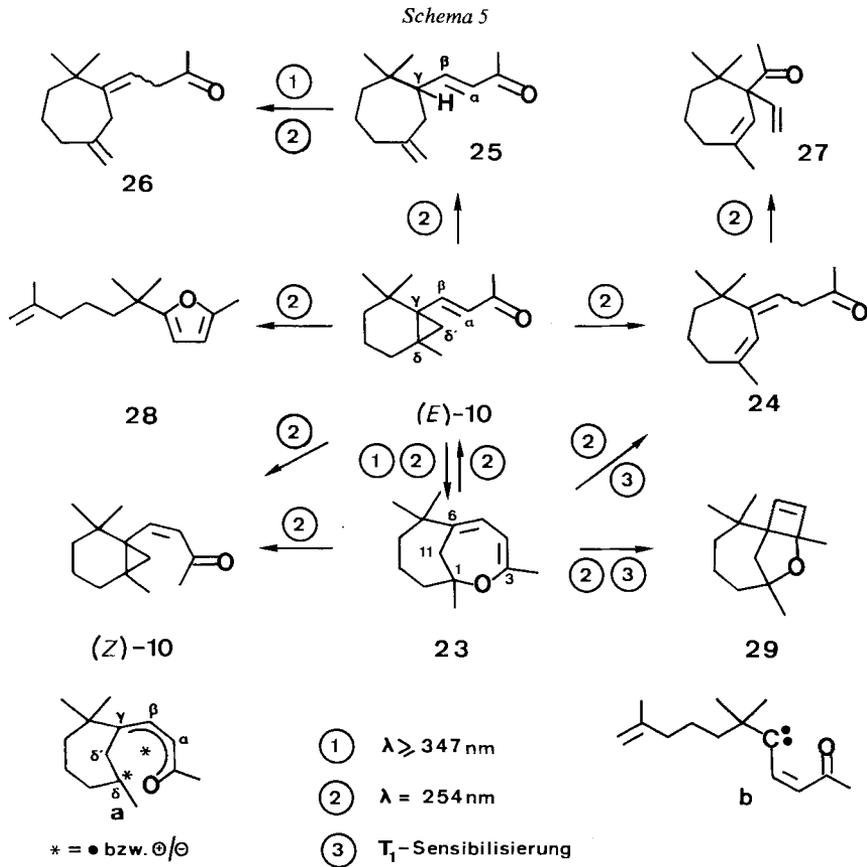
Erfolgt die Photolyse ($\lambda \geq 347$ nm) von (E)-**10** in Gegenwart eines Überschusses von Benzophenon, so fällt neben **23** und **24** die Cyclobutenverbindung **29** (s.

4) Bei den Photolysen mit Licht von $\lambda \geq 347$ nm konnte keine ($E \rightarrow Z$)-Isomerisierung des Enons nachgewiesen werden.

5) Die Thermolyse von (E)-**10** (s. oben) ergibt neben **24** als Hauptprodukt das isomere Keton **26** (s. *Schemata 3* und *5*), bei dessen Bildung am C(α)-Atom ein H-Atom der C(δ)-Methylgruppe eingebaut ist.

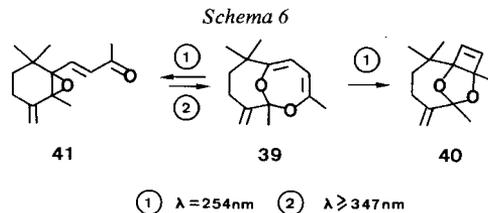
6) Ferner ist die Möglichkeit einer intermolekularen H-Übertragung in Betracht zu ziehen, vgl. die Photoisomerisierung der γ, δ -Methano-enone **3** und **4** zu **35** und **36** bzw. **37** und **38** [4] [5].





Schemata 3 und 5 sowie Tab.) an. Nachbestrahlungsversuchen zufolge (vgl. Tab.) stellt die tricyclische Verbindung **29** das Produkt einer $^3\pi, \pi^*$ -induzierten intramolekularen [2+2]-Cycloaddition des Diens **23** dar⁷⁾. In Konkurrenz zu diesem Prozess isomerisiert sich **23** aus dem T_1 -Zustand zum Dienketon **24** (s. Tab.), wobei vermutlich ebenfalls die Zwischenstufe **a** durchlaufen wird (vgl. (E) -10 \rightarrow **a** \rightarrow **24**). Im Hinblick auf die Photochemie des Enoläthers **23** ist zudem der Befund bemerk-

⁷⁾ Diese Reaktion findet eine Parallele in der Photoisomerisierung des bicyclischen Äthers **39** zur Cyclobutenverbindung **40** [16] (s. Schema 6).

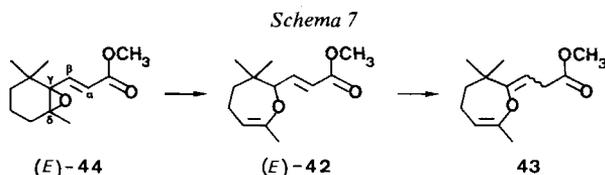


kenswert, dass die Singulettanregung ($\lambda=254$ nm) Isomerisierung von **23** zum (*E/Z*)-Isomerenmisch **10** auslöst⁸). Offenbar erfolgt hierbei die Spaltung der C(1),O-Bindung und der Bindungsschluss zwischen den Atomen C(1) und C(6) (s. *Schema 5*) aus dem $^1\pi, \pi^*$ -angeregten Zustand des Enoläthers⁹).

Bei der Diskussion der $^1\pi, \pi^*$ -induzierten ($\lambda=254$ nm) Photolyse des konjugierten γ, δ -Methano-enons (*E*)-**10** gilt es fünf Reaktionen zu unterscheiden: die Isomerisierung zu (*Z*)-**10**, die Cyclisierung zum Enoläther **23**, die Isomerisierung zum Dienketon **24**, die Umwandlung zum isomeren Enon **25** sowie die Bildung des isomeren Furans **28** (s. *Schemata 3* und *5* bzw. *Tab.*). Das Auftreten der Photoisomeren **26**, **27** und **29** ist hingegen auf photochemische Folgereaktionen zurückzuführen. So wird bei der Bestrahlung mit Licht von $\lambda=254$ nm der bicyclische Äther **23** zur Cyclobutenverbindung **29** isomerisiert (s. auch oben), das Dienketon **24** unter 1,3-Acylverschiebung in das isomere homokonjugierte Keton **27** übergeführt¹⁰) und die (*E*)-Enonverbindung **25** unter (*E/Z*)-Isomerisierung mit nachfolgender Photoenolisierung (Abstraktion des H-Atoms an C(γ)) zum isomeren homokonjugierten Keton **26** umgewandelt¹¹).

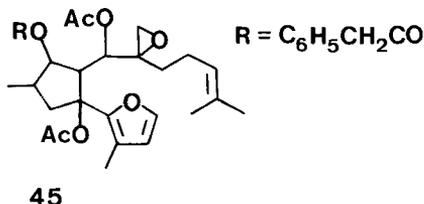
Bei der $^1n, \pi^*$ -Enon-Anregung von (*E*)-**10** wurde die Bildung der Isomere (*Z*)-**10**, **25** und **28** nicht beobachtet. Die Umwandlung von (*E*)-**10** zu **25** kann daher als eine spezifisch $^1\pi, \pi^*$ -induzierte, homosigmatropische 1,3-Umlagerung gedeutet werden, bei der unter Übertragung eines H-Atoms der C(δ)-Methylgruppe auf das C(γ)-Atom Spaltung der C(γ),C(δ)-Dreiringbindung erfolgt¹²). Eine selektive π, π^* -Singulettreaktion stellt offensichtlich auch die Isomerisierung des Enons **10** zum Furan **28** dar, wobei aber noch nicht geklärt ist, aus welcher Konfiguration des Enons die Umwandlung eintritt¹³). Im Falle des γ, δ -Methano-enons **6** (s. *Schema 1*) wurde nachgewiesen, dass der Photoisomerisierung ($\lambda \geq 245$ nm)

- 8) Bei der Photolyse mit Licht von $\lambda=254$ nm isomerisiert sich (*E*)-**10** zu (*Z*)-**10** (s. *Tab.*), so dass nicht ersichtlich ist, ob **23** selektiv zu einem der beiden Konfigurationsisomeren von **10** reagiert.
- 9) Ein analoges Verhalten wird beim Enoläther **39** (s. *Schema 6*) angetroffen, der unter $^1\pi, \pi^*$ -Anregung das konjugierte γ, δ -Epoxyenon **41** ausbildet [16].
- 10) Analoge Umwandlungen werden in der vorangehenden Arbeit dieser Reihe diskutiert, welche die Photochemie $\beta, \gamma, \delta, \epsilon$ -ungesättigter Ketone zum Gegenstand hat [1].
- 11) Zur Photoenolisierung α, β -ungesättigter Carbonylverbindungen s. [17-19]. Aus der Mannigfaltigkeit der zum Prozess **25** \rightarrow **26** analogen Beispiele sei hier lediglich die Umwandlung ($\lambda=254$ nm) der α, β -ungesättigten Esterverbindung **42** (s. *Schema 7*) zum β, γ -ungesättigten Isomer **43** erwähnt [20].



- 12) In Analogie hierzu erfährt der α, β -ungesättigte γ, δ -Epoxyester (*E*)-**44** unter Licht von $\lambda=254$ nm Umwandlung zum Isomer (*E*)-**42** (s. *Schema 7*). Bei der 1,3-homosigmatropischen Umlagerung wird in diesem Falle ein H-Atom vom Ring-C-Atom C(ϵ) zum C(γ)-Atom verschoben [20].
- 13) Das (*E*)-Isomer von **10** bildet unter $^1\pi, \pi^*$ -Anregung rasch ein photostationäres Gleichgewicht mit dem (*Z*)-Isomeren. Nachbestrahlungsversuche mit (*Z*)-**10** unterblieben infolge der Schwierigkeit, die Verbindung in reiner Form zu isolieren (s. exper. Teil).

zum Furan **45** eine (*E* → *Z*)-Isomerisierung des Enons vorgelagert ist¹⁴) [7] [8]. In Anlehnung an diese Untersuchungen wird für die Umwandlung des Enons **10** zum Furan **28** angenommen, dass unter Photospaltung der C(γ), C(δ)- wie auch der C(γ), C(δ')-Bindung aus **10** ein Carben **b** (s. *Schema 5*) gebildet wird, das sich zum Furan **28** cyclisiert.



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

Experimenteller Teil

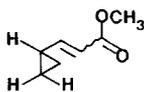
Allgemeine Bemerkungen. Vgl. [21]; bzgl. GC. [22]; bzgl. Filterlösung A s. [22].

1. Synthese der Enonverbindungen (E)-10, (E)-15 und (E)-19. - 1.1. *Herstellung von 12.* In 270 ml Methylenchlorid wurden 3,00 g (15,5 mmol) **11** [23] zusammen mit 12,4 g (46,4 mmol) Methylenjodid und 180 ml 10proz. Na₂S₂O₃-Lösung/10proz. NaHCO₃-Lösung 1:1 in der Anordnung I mit der Lampe B (250 Watt) unter starkem Rühren 30 Std. bei RT. bestrahlt. Das Reaktionsgut wurde mit ges. Na₂S₂O₃-, ges. NaHCO₃- und ges. NaCl-Lösung gewaschen und aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde an SiO₂ in Hexan/Pentan/Äther 1:1:1 chromatographiert, wobei 2,13 g (66%) **12** im Gemisch mit 0,15 g **11** anfielen. Analytische Mengen von **12** wurden mittels GC. (Säule I, T=160°) in reiner Form abgetrennt; für die weitere Umsetzung wurde **11/12** verwendet. 4-(2',2',6'-Trimethylbicyclo[4.1.0]hept-1'-yl)-2-butanon (**12**): Sdp. 70°/0,04 Torr. - UV. (6,4 mg in 5 ml): 281 (20). - IR.: 3055w, 2930s, 2870m, 1718s, 1469m, 1455m, 1410m, 1380m, 1360m, 1355m s, 1274w, 1260w s, 1161m, 1095w, 1028w, 983w. - ¹H-NMR.: 0,15 (AB-System, J=5, v_A = -0,08, v_B = 0,38, 2 H-C(7')); 0,87, 0,99, 1,05 (3 s, 2 H₃C-C(2'), H₃C-C(6')); ca. 0,80-1,78 (m, 8 H); 1,98 (s, 3 H-C(1')); 2,30-2,50 (m, 2 H-C(3)). - ¹³C-NMR.: 24,4, 27,3, 29,1, 29,8 (4 qa, 4 CH₃); 17,8, 22,5, 25,0, 31,4, 37,8 (5 t, 5 CH₂); 44,3 (t, C(3)); 22,9, 32,5, 32,7 (3 s, C(1'), C(2'), C(6')); 208,2 (s, C(2)). - MS.: 208 (M⁺, C₁₄H₂₄O, 6), 193 (2), 190 (2), 175 (3), 165 (13), 150 (100), 135 (64), 121 (17), 109 (41), 107 (41), 95 (73), 93 (37), 81 (48), 79 (34), 69 (34), 55 (29), 43 (96), 41 (39).

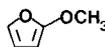
C₁₄H₂₄O (208,33) Ber. C 80,71 H 11,61% Gef. C 80,63 H 11,58%

1.2. *Herstellung der Enolacetate von 12.* Ein Gemisch von 1,32 g (6,34 mmol) 95proz. **12**, 6,1 g (61 mmol) Essigsäure-isopropenylester und 7 Tropfen konz. H₂SO₄-Lösung wurde 7 Std. unter Rückfluss (T=120°) gekocht. Das Reaktionsgut wurde 3mal mit Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen und aufgearbeitet, wobei der nicht umgesetzte Isopropenylester i.V. entfernt wurde. Die

¹⁴) Diesem Befund entspricht die Beobachtung, dass der α,β -ungesättigte γ,δ -Methano-ester (*E*)-**46** aus der (*Z*)-Konfiguration sich zum Furan **47** isomerisiert [9]. Bei der Photolyse der (*E*)-**46** entsprechender Enonverbindung **7** (s. *Schema 1*) wurde, wie eingangs erwähnt, neben der (*E* → *Z*)-Isomerisierung nur unspezifische Reaktant-Umsetzung zu Polymeren beobachtet [9].



46



47

Säulenchromatographie des Rohproduktes an SiO₂ in Hexan/Pentan/Äther 2:2:1 ergab 1,43 g (89%) eines ca. (5:2:1)-Gemisches der Isomeren **13A**, **13B** und **14**, das für analytische Zwecke mittels GC. (Säule II, T=190°) aufgetrennt wurde. Für die weitere Synthese wurde direkt das Gemisch eingesetzt. Essigsäure-[1-methyl-3-(2',2',6'-trimethylbicyclo[4.1.0]hept-1'-yl)-1-propenyl]ester (**13**), Isomer **13A**: Sdp. 80°/0,01 Torr. - IR.: 3050_w, 2925_s, 2865_s, 1750_s, 1691_m, 1465_m S, 1447_m, 1428_m, 1377_m, 1364_s, 1275_w br., 1212_s, 1174_m, 1156_m, 1140_m, 1087_m S, 1076_w, 1042_w, 1028_m S, 1012_m, 982_w, 954_w, 926_w, 871_w. - ¹H-NMR.: 0,20 (AB-System, J=5, ν_A=-0,01, ν_B=0,41, 2 H-C(7')); 0,90, 1,00, 1,08 (3 s, 2 H₃C-C(2'), H₃C-C(6')); ca. 0,90-1,80 (m, 6 H); 1,80 (s, w_{1/2}=3, H₃C-C(1)); 2,05 (s, CH₃COO); 1,88-2,34 (ABX-artiges m, 2 H-C(3)); 4,94 (t-artiges m mit Feinaufspaltung, J₁=7, J₂=1, H-C(2)). - MS.: 250 (M⁺, C₁₆H₂₆O₂, 1), 208 (9), 193 (3), 190 (7), 175 (9), 165 (5), 150 (7), 137 (100), 125 (15), 121 (10), 109 (20), 107 (19), 95 (40), 93 (13), 81 (42), 71 (28), 69 (18), 67 (11), 55 (13), 43 (71), 41 (17).

C₁₆H₂₆O₂ (250,37) Ber. C 76,75 H 10,47% Gef. C 76,59 H 10,43%

Isomer **13B**: Sdp. 80°/0,01 Torr. - IR.: 3055_w, 2930_s, 2870_s, 1750_s, 1690_m, 1474_m S, 1466_m br., 1448_m, 1437_m S, 1382_m, 1367_s, 1220_s, 1171_m, 1150_m S, 1132_s, 1096_m, 1024_m, 986_w, 955_w, 922_m. - ¹H-NMR.: 0,25 (AB-System, J=5, ν_A=0,05, ν_B=0,45, 2 H-C(7')); 0,93, 1,04, 1,11 (3 s, 2 H₃C-C(2'), H₃C-C(6')); ca. 0,95-1,76 (m, 6 H); 1,78 (d-artiges m, w_{1/2}=4, H₃C-C(1)); 2,02 (s, CH₃COO); 2,16 (AB-Teil eines ABX-Systems, überlagert durch s bei 2,02, J_{AB}=16, J_{AX}=7, J_{BX}=7, ν_A=2,04, ν_B=2,28, verbreitert, 2 H-C(3)); 5,06 (t-artiges m mit Feinaufspaltung, X-Teil des ABX-Systems, J_{AX}=7, J_{BX}=7, J₁=1, H-C(2)). - MS.: 250 (M⁺, C₁₆H₂₆O₂, 1), 208 (9), 193 (4), 190 (4), 175 (4), 165 (6), 150 (11), 137 (86), 125 (19), 109 (22), 107 (19), 95 (43), 93 (16), 81 (42), 71 (31), 69 (20), 55 (17), 43 (100), 41 (23).

Essigsäure-[1-methyliden-3-(2',2',6'-trimethylbicyclo[4.1.0]hept-1'-yl)propyl]ester (**14**): Sdp. 80°/0,01 Torr. - IR.: 3125_w, 3060_w, 2935_s, 2870_s, 1755_s, 1667_m, 1655_m S, 1453_m br., 1438_m S, 1380_m S, 1368_s, 1280_w S, 1250_m S, 1225_m S, 1214_s, 1200_s, 1188_s S, 1166_s, 1137_w S, 1091_m, 1046_m S, 1022_m, 982_w, 965_w, 916_w, 873_m. - ¹H-NMR.: 0,22 (AB-System, J=5, ν_A=0,00, ν_B=0,44, 2 H-C(7')); 0,92, 1,06, 1,11 (3 s, 2 H₃C-C(2'), H₃C-C(6')); ca. 0,9-1,88 (m, 8 H); 2,04 (s, CH₃COO); ca. 2,1-2,36 (m, 2 H-C(2)); 4,59 (s-artiges m, w_{1/2}=3, H₂C=C(1)). - MS.: 250 (M⁺, C₁₆H₂₆O₂, 1 <), 208 (9), 193 (3), 190 (14), 175 (7), 165 (8), 150 (23), 147 (20), 137 (32), 135 (20), 123 (33), 109 (31), 107 (26), 95 (72), 93 (24), 91 (17), 81 (41), 79 (25), 69 (34), 67 (25), 55 (34), 43 (100), 41 (41).

1.3. Überführung des Isomeregemisches **13** in **10**. Die Vorlage von 7,17 ml 1,6M Lösung von Methylithium (11,5 mmol) in Äther wurde mit 11 ml abs. THF und dann mit der Lösung von 1,23 g (4,9 mmol) **13** in 6 ml abs. THF bei -20° tropfenweise versetzt. Das Reaktionsgut wurde auf 0° erwärmt, 10 Min. gerührt und auf -78° abgekühlt. Dann wurde die Lösung von 3,72 g (15,8 mmol) Phenylselenobromid in 17 ml THF bei -78° tropfenweise zugegeben, das Reaktionsgut 10 Min. gerührt und dann in die Vorlage von 130 ml 0,5N HCl und 130 ml Äther/Pentan 1:1 eingetragen. Die Aufarbeitung ergab 3,43 g Rohprodukt, welches zusammen mit 2 ml Pyridin in 75 ml Methylchlorid aufgenommen und mit einer Lösung von 9,8 ml 30proz. Wasserstoffperoxid in 9,8 ml Wasser bei 0° tropfenweise versetzt wurde. Nach Verdünnen des Reaktionsgutes mit 9 ml Methylchlorid wurden 9 ml 10proz. NaHCO₃-Lösung zugefügt. Aufarbeiten der organischen Phase und Säulenchromatographie (SiO₂, Hexan/Pentan/Äther 2:2:1) ergaben 679 mg (67%) (E)-4-(2',2',6'-Trimethylbicyclo[4.1.0]hept-1'-yl)-3-buten-2-on (**10**), Sdp. 70°/0,01 Torr. - UV. (0,1864 mg in 10 ml): 240 (10400). UV. (5,7 mg in 5 ml): 326 Sch. (70), 339 Sch. (61), 352 Sch. (42), Endabsorption bis 400. - IR.: 3065_w, 3040_w, 3000_m, 2965_s S, 2935_s, 2870_s, 1694_m, 1673_s, 1616_s, 1457_m, 1446_m, 1381_m, 1367_s, 1303_w, 1286_w S, 1272_m, 1253_s, 1201_w, 1181_m, 1165_m, 1098_w, 1038_w, 1005_w S, 987_m, 948_w, 919_w, 891_w. - ¹H-NMR. (CDCl₃): 0,60 (AB-System, J=5, ν_A=0,54, ν_B=0,66, 2 H-C(7')); 0,85, 0,95, 1,11 (3 s, 2 H₃C-C(2'), H₃C-C(6')); 1,05-1,86 (m, 6 H); 2,22 (s, 3 H-C(1)); 6,55 (AB-System, J=16, ν_A=5,99, H-C(3), ν_B=7,10, H-C(4)). - ¹³C-NMR.³: 23,6, 26,7, 27,0, 29,0 (4 qa, 4 CH₃); 17,5, 20,5, 29,9, 36,1 (4 t, 4 CH₂); 133,3 (d, C(3)); 150,7 (d, C(4)); 23,8, 32,1, 37,4 (3 s, C(1'), C(2'), C(6')); 198,1 (s, C(2)). - MS.: 206 (M⁺, C₁₄H₂₂O, 28), 191 (17), 177 (13), 173 (9), 163 (30), 149 (15), 148 (18), 137 (19), 136 (37), 135 (100), 133 (26), 123 (50), 121 (31), 109 (17), 108 (21), 107 (40), 105 (23), 95 (35), 93 (35), 91 (28), 81 (20), 79 (23), 77 (16), 69 (45), 55 (20), 43 (75), 41 (30).

C₁₄H₂₂O (206,32) Ber. C 81,50 H 10,75% Gef. C 81,43 H 10,72%

1.4. *Herstellung von 16*. Analog zur Vorschrift 1.1 wurden 908 mg (4,68 mmol) Dihydro-*a*-jonon [12] mit 3,77 g (14 mmol) Methylenjodid umgesetzt und das Bestrahlungsprodukt in gleicher Weise aufgearbeitet. Bei der Chromatographie des Rohproduktes an SiO₂ in Hexan/Pentan/Äther 2:2:1 fielen 622 mg Gemisch an, das zu 96% **16** und zu 4% Reaktant enthielt (Ausbeute von **16**: 60%). Für analytische Zwecke wurde **16** mittels GC. (Säule I; T=160°) isoliert; **16** stellte ein Gemisch zweier Diastereomeren dar, das nicht aufgetrennt werden konnte. 4-(1',3',3'-Trimethylbicyclo[4.1.0]hept-2'-yl)-2-butanon (**16**; Diastereomeregemisch): Sdp. 60°/0,07 Torr. - UV. (6,1 mg in 5 ml): 281 (26). - IR.: 3060m, 2995m, 2955s, 2940s, 2925s, 2870s, 1720s, 1467m, 1450m, 1414m, 1386m, 1380m, 1362m, 1356m S, 1262m, 1160m, 1149m, 1026m. - ¹H-NMR. (CDCl₃): 0,04-0,26 (m); 0,34-2,86 (m, überlagert durch s bei 0,78, 0,82, 0,84, 0,90, 0,94, 1,02 und 2,12). - Laut ¹³C-NMR-Spektrum, das für die Carbonylgruppe s bei 208,7 und 209,1 zeigt, liegt ein Zweikomponentengemisch vor. - MS.: 208 (M⁺, C₁₄H₂₄O, 3), 193 (5), 190 (6), 175 (6), 165 (5), 150 (53), 137 (19), 135 (39), 121 (23), 109 (44), 107 (38), 95 (53), 94 (60), 93 (26), 82 (55), 81 (40), 79 (54), 69 (21), 67 (32), 55 (30), 43 (100), 41 (36).

C₁₄H₂₄O (208,33) Ber. C 80,71 H 11,61% Gef. C 80,81 H 11,45%

1.5. *Herstellung der Enolacetate von 16*. Ein Gemisch von 618 mg (2,97 mmol) 96proz. **16** mit 2,76 g (27,6 mmol) Essigsäure-isopropenylester und 4 Tropfen konz. Schwefelsäure wurde 7 Std. unter Rückfluss (T=120°) gekocht. Die Aufarbeitung und Auftrennung des Rohproduktes erfolgte analog zum Versuch 1.2. Es wurden 709 mg (93%) Gemisch der Isomeren **17** und **18** erhalten, welches für analytische Zwecke mittels GC. (Säule II, T=190°) aufgetrennt wurde. Die Produktverteilung betrug 46% **17A**, 16% **17B**, 22% **17C**, 6% **17D** und 10% **18**. Für die weitere Umsetzung wurde **17/18** verwendet. Essigsäure-[1-methyl-3-(1',3',3'-trimethylbicyclo[4.1.0]hept-2'-yl)-1-propenyl]ester (**17**, Isomer **17A**): Sdp. 90°/0,003 Torr. - UV. (0,3328 mg in 10 ml): Endabsorption bis 260. - IR.: 3065m, 2995m, 2955s, 2925s, 2870s, 1755s, 1697m, 1478m, 1468m, 1455m S, 1450m, 1433m, 1380s, 1371s, 1365m S, 1352w S, 1326w, 1314w, 1267w, 1220s, 1208s, 1185m, 1169m, 1156m, 1142m, 1119w, 1098w, 1077m, 1046w, 1028m, 1017m, 957m, 945w, 933w, 912w, 902w. - ¹H-NMR. (CDCl₃): 0,13 (AB-Teil eines ABX-Systems, J_{AB}=5, J_{AX}=8, J_{BX}=10, v_A=0,09, v_B=0,17, 2 H-C(7')); 0,76, 0,92, 1,03 (3 s, H₃C-C(1'), 2 H₃C-C(3')); 0,58-2,10 (m, 8H); 1,87 (d, J=1, H₃C-C(1)); 2,13 (s, CH₃COO); 5,18 (t mit Feinaufspaltung, J₁=7, J₂=1, H-C(2)). - MS.: 208 (M⁺-42, 25), 190 (13), 175 (10), 137 (90), 123 (10), 121 (14), 109 (18), 107 (14), 95 (67), 93 (12), 91 (10), 81 (83), 71 (33), 69 (39), 67 (17), 57 (13), 55 (23), 43 (100), 41 (31).

Isomer **17B**: Sdp. 90°/0,003 Torr. - IR.: 3065w, 2995m, 2955s, 2925s, 2870s, 1754s, 1693m, 1469m, 1449m, 1386m, 1371s, 1236s, 1225s, 1202s, 1168w, 1154m, 1134s, 1121m, 1027m, 932w, 912w, 904w. - ¹H-NMR. (CDCl₃): 0,01-0,29 (m, 2 H-C(7')); 0,79, 0,94, 1,02 (3 s, H₃C-C(1'), 2 H₃C-C(3')); 0,57-1,08 (m, H-C(6')); 1,86 (d, J=1, H₃C-C(1)); 2,08 (s, CH₃COO); 1,23-2,28 (m, 7H); 5,29 (t mit Feinaufspaltung, J₁=7, J₂=1, H-C(2)). - MS.: 208 (M⁺-42, 25), Zerfallsmuster identisch mit demjenigen des Isomers **17A**.

Isomer **17C**: Sdp. 90°/0,003 Torr. - IR.: 3065m, 2990m, 2955s, 2930s, 2920s S, 2870s, 1755s, 1697m, 1464m, 1432m, 1386m S, 1380s, 1370s, 1217s S, 1210s, 1168m, 1156m, 1143m, 1102w, 1088w, 1075w S, 1046w, 1027m S, 1016m. - ¹H-NMR. (CDCl₃): -0,04 bis 0,22 und 0,36 bis 0,70 (2 m, 2 H-C(7'), H-C(6')); 0,80, 0,99 (2 s, H₃C-C(1'), 2 H₃C-C(3')); 0,75-2,06 (m, 7H); 1,88 (m mit Feinaufspaltung, w_{1/2}=3, H₃C-C(1)); 2,14 (s, CH₃COO); 5,15 (t mit Feinaufspaltung, J=7, H-C(2)). - MS.: 250 (M⁺, C₁₆H₂₆O₂, 1), 208 (13), 192 (13), 190 (9), 189 (9), 175 (10), 163 (7), 150 (16), 137 (77), 123 (21), 121 (21), 111 (42), 109 (29), 107 (19), 95 (60), 94 (25), 93 (25), 91 (13), 81 (50), 79 (21), 71 (58), 69 (21), 67 (19), 57 (7), 55 (19), 53 (9), 43 (100), 41 (30).

Isomer **17D**: Sdp. 90°/0,003 Torr. - IR.: 3060w, 2995m, 2960s, 2935s, 2925s, 2870s, 1755s, 1692m, 1686m S, 1463m, 1451m, 1438m S, 1387m, 1372s, 1227s, 1203m S, 1171w, 1155m, 1135s, 1102w, 1025m, 915w. - ¹H-NMR. (CDCl₃): 0,00-0,66 (m, 2 H-C(7'), H-C(6')); 0,84, 1,01 (2 s, H₃C-C(1'), 2 H₃C-C(3')); 0,78-2,28 (m, 7H); 1,86 (m mit Feinaufspaltung, w_{1/2}=3, H₃C-C(1)); 2,10 (s, CH₃COO); 5,25 (t mit Feinaufspaltung, J=7, H-C(2)). - MS.: 250 (M⁺, C₁₆H₂₆O₂, 1), Zerfallsmuster identisch mit demjenigen des Isomers **17C**.

Essigsäure-[1-methyliden-3-(1',3',3'-trimethylbicyclo[4.1.0]hept-2'-yl)propyl]ester (**18**; Gemisch zweier Diastereomeren): Sdp. 90°/0,003 Torr. - IR.: 3060w, 2995m, 2960s, 2935s S, 2870m, 1760s, 1667m, 1469m, 1458m, 1448m, 1385m S, 1380m, 1370m, 1223s, 1202s, 1169m, 1163m S, 1150w, 1020m, 961w, 910w, 901w S, 873m. - ¹H-NMR. (CDCl₃): 0,04-0,32 und 0,50-2,62 (2 m); 0,78, 0,82,

0,84, 0,94, 0,98, 1,04 (6 s); 2,13 (s, C₁₁, C=O); 4,68-4,80 (m, w_{1/2}=6, H₂C=C(1)). - MS.: 208 (M⁺-42, 13), 193 (19), 175 (13), 150 (30), 137 (26), 135 (29), 123 (31), 121 (19), 109 (30), 107 (28), 95 (60), 94 (24), 93 (28), 81 (37), 79 (28), 69 (24), 67 (26), 55 (35), 43 (100), 41 (42).

1.6. *Überführung des cis/trans-Gemisches 17 in 15.* Die Vorlage von 2,8 ml einer 1,6M Lösung von Methyllithium (4,5 mmol) in Äther wurde mit 4 ml abs. THF und dann mit der Lösung von 482 mg (1,93 mmol) **17** in 2 ml abs. THF bei -20° tropfenweise versetzt. Das Reaktionsgut wurde auf 0° erwärmt, 10 Min. gerührt und auf -78° abgekühlt, dann tropfenweise bei -78° mit einer Lösung von 1,44 g (6,1 mmol) Phenylselenobromid in 7 ml abs. THF versetzt und wie unter 1.3 weiterbehandelt. Es wurden 1,38 g Rohprodukt erhalten, das zusammen mit 0,6 ml Pyridin in 15 ml Methylchlorid aufgenommen und mit der Lösung von 2,9 ml 30proz. Wasserstoffperoxid in 2,9 ml Wasser bei 0° tropfenweise versetzt wurde. Die Aufarbeitung und Auftrennung des Reaktionsgutes erfolgte wie in Versuch 1.3. Es wurden 228 mg (57%) eines (3:1)-Gemisches der C(2')-Diastereomeren von **15** erhalten, aus dem nur die Hauptkomponente mittels GC. (T=180°, Säule II) abgetrennt werden konnte: (E)-4-(1',3',3'-Trimethylbicyclo[4.1.0]hept-2'-yl)-3-buten-2-on (**15**), Sdp. 65°/0,005 Torr. - UV. (0,140 mg in 10 ml): 222 (17200). UV. (5,9 mg in 5 ml): 325 (47), 338 Sch. (42), 350 Sch. (30), Endabsorption bis 400. - IR.: 3065w, 3005m, 2960s, 2925s, 2870s, 1698s, 1677s, 1621s, 1467m, 1458m S, 1453m, 1448m S, 1420m S, 1386m, 1378m, 1364m, 1359s, 1268m S, 1253s, 1210w, 1184w, 1153m, 1026m, 989m S, 984m. - ¹H-NMR. (CDCl₃): 0,20 (AB-Teil eines ABX-Systems, J_{AB}=5, J_{AX}=14, J_{BX}=10, ν_A=0,16, ν_B=0,24, 2 H-C(7)); 0,68, 0,94, 0,98 (3 s, H₃C-C(1'), 2 H₃C-C(3')); 0,74-1,32 und 1,46-2,06 (2 m, 5 H); 1,97 (d, J=10, H-C(2')); 2,22 (s, 3 H-C(1)); 6,31 (AB-System, ν_A=6,02, ν_B=6,60, B-Teil verdoppelt, J_{AB}=16, J₁=10, H-C(3), H-C(4)). - ¹³C-NMR.³): 27,0, 27,6, 28,4 (4 qa, 2 qa überlagert bei 28,4, 4 CH₃); 12,8 (t, C(7)); 20,1, 29,6 (2 t, 2 CH₂); 18,1 (d, C(6')); 51,4 (d, C(2')); 131,0 (d, C(3)); 149,0 (d, C(4')); 18,7 (s, C(1')); 31,0 (s, C(3')); 198,5 (s, C(2)). - MS.: 206 (M⁺, C₁₄H₂₂O, 6), 191 (8), 163 (20), 149 (21), 148 (17), 137 (17), 136 (14), 135 (16), 123 (31), 121 (17), 109 (100), 107 (41), 95 (19), 93 (26), 91 (21), 81 (22), 79 (19), 77 (14), 69 (12), 67 (12), 55 (15), 53 (9), 43 (65), 41 (30).

C₁₄H₂₂O (206,32) Ber. C 81,50 H 10,75% Gef. C 81,51 H 10,82%

1.7. *Herstellung von (E)-20.* Nach der Vorschrift 1.1 wurden 654 mg (3,37 mmol) Dihydro-γ-jonon mit 2,80 g (10,4 mmol) Methyljodid umgesetzt. Das Bestrahlungsprodukt wurde wie bei 1.1 aufgearbeitet. Die Säulenchromatographie des Rohproduktes an SiO₂ in Hexan/Pentan/Äther 2:2:1 ergab 112 mg (16%) **20** im Gemisch mit 140 mg (21%) Reaktant (GC.-Analyse: Säule I, T=180°). Zur präparativen Abtrennung von **20** wurde das Gemisch in Methanol bei -30° ozonolytisiert. Das Reaktionsgut wurde mit Argon gespült, tropfenweise bei -30° mit 3 ml Dimethylsulfid versetzt und unter Rühren während 2 Std. auf RT. gebracht. Bei der Aufarbeitung fiel ein Rohprodukt an, das kein Dihydro-γ-jonon enthielt. Das Oxydationsprodukt, 4-(2',2'-Dimethyl-6'-oxo-1'-cyclohexyl)-2-butanon, wurde mittels Säulenchromatographie an SiO₂ in Hexan/Pentan/Äther 2:2:1 abgetrennt. Es wurden 181 mg 62proz. **20** (verunreinigt durch ein Gemisch unbekannter Produkte) erhalten, das mittels GC. (Säule I; T=180°) in reiner Form isoliert wurde: 4-(5',5'-Dimethylspiro[2.5]oct-4'-yl)-2-butanon (**20**), Sdp. 65°/0,01 Torr. - UV. (4,5 mg in 5 ml): 285 (25). - IR.: 3070m, 2995s, 2955s, 2930s, 2910s S, 2865s, 2850s, 1720s, 1479m, 1458m, 1450m, 1442m, 1424m, 1420m S, 1412m, 1385m, 1362s, 1355m S, 1319w, 1297w, 1277w S, 1266w, 1238w S, 1225w, 1208w, 1198w, 1163m, 1121w, 1048w, 1023m S, 1016m, 968m, 899w, 846w. - ¹H-NMR. (CDCl₃): -0,04 bis 0,41 (m, 2 H-C(1'), 2 H-C(2')); 0,83, 1,03 (2 s, 2 H₃C-C(5')); 0,41-1,94 (m, 9 H); 2,08 (s, 3 H-C(1)); 2,30-2,57 (m, 2 H-C(3)). - ¹³C-NMR.: 28,4, 29,8 (3 qa, 2 qa überlagert bei 28,4, 3 CH₃); 10,1, 13,8 (2 t, C(1'), C(2')); 21,4, 23,0, 32,6, 35,4, 44,8 (5 t, überlagert durch s bei 35,4, 5 CH₂); 50,6 (d, C(4')); 19,8 (s, C(3')); 35,4 (s, C(5')); 209,1 (s, C(2)). - MS.: 208 (M⁺, C₁₄H₂₄O, 2), 193 (24), 175 (18), 165 (7), 150 (48), 135 (48), 123 (29), 122 (25), 121 (24), 109 (36), 107 (41), 95 (41), 93 (26), 91 (13), 81 (39), 79 (35), 69 (45), 67 (31), 55 (25), 43 (100), 41 (26).

C₁₄H₂₄O (208,33) Ber. C 80,71 H 11,61% Gef. C 80,56 H 11,72%

1.8. *Herstellung der Enolacetate von 20.* Ein Gemisch von 260 mg (0,774 mmol) 62proz. **20** mit 1,10 g (11,0 mmol) Essigsäure-isopropenylester und 2 Tropfen konz. Schwefelsäure wurde 7 Std. unter Rückfluss (T=120°) gekocht. Die Aufarbeitung und Auftrennung des Rohproduktes erfolgte analog zum Versuch 1.2: 210 mg (94%) Gemisch der Isomeren **21** und **22**, aus dem nur **21A** gas-chromatographisch (Säule II, T=200°) abgetrennt werden konnte. Für die weitere Um-

setzung wurde **21/22** verwendet. *Essigsäure-[1-methyl-3-(5',5'-dimethyl-spiro[2.5]oct-4'-yl)-1-propenyl]-ester (21A)*: Sdp. 75°/0,01 Torr. - UV. (0,6734 mg in 20 ml): Endabsorption bis 260. - IR.: 3070w, 2995m, 2955m S, 2930s, 2915m S, 2870m, 2855m, 1755s, 1697w, 1477w, 1458m S, 1450m, 1440m S, 1431m, 1386m, 1381m, 1371m, 1214s, 1207s S, 1175m, 1159m, 1143m, 1137m S, 1120w, 1091w, 1038w, 1015m. - ¹H-NMR. (CDCl₃): -0,01 bis 0,40 (m, 2 H-C(1'), 2 H-C(2)); 0,85, 1,04 (2 s, 2 H₃C-C(5')), 0,58-0,90 und 1,16-1,66 (2 m, 7 H); 1,84 (s, w_{1/2}=3, H₃C-C(1)), 1,79-2,15 (m, 2 H-C(3)), überlagert durch 2 s bei 1,84 und 2,14; 2,14 (s, CH₃COO); 5,04 (t, leicht verbreitert, J=7, H-C(2)). - MS.: 250 (M⁺, C₁₆H₂₆O₂, 2), 232 (2), 217 (4), 208 (15), 190 (18), 175 (12), 137 (99), 109 (18), 107 (19), 95 (88), 93 (19), 81 (100), 79 (18), 71 (57), 69 (26), 67 (25), 55 (18), 43 (92), 41 (27).

C₁₆H₂₆O₂ (250,37) Ber. C 76,75 H 10,47% Gef. C 76,61 H 10,63%

1.9. *Überführung von 21 in (E)-19*. Das unter 1.8 erhaltene Gemisch der isomeren Ester **21** und **22** (555 mg, 2,2 mmol) wurde wie in 1.6 beschrieben umgesetzt (1,40 g Rohprodukt). Es wurden 266 mg 90proz. (E)-**19** (Ausbeute 66%) isoliert, das mittels GC. (Säule II, T=200°) in reiner Form abgetrennt wurde: (E)-4-(5',5'-Dimethyl-spiro[2.5]oct-4'-yl)-3-buten-2-on (**19**), Sdp. 70°/0,01 Torr. - UV. (0,1450 mg in 10 ml): 222 (14800). UV. (5,4 mg in 5 ml): 325 (50), 338 Sch. (46), 355 Sch. (31), Endabsorption bis 400. - IR.: 3075m, 3040w, 3005m S, 2990m, 2955s, 2930s, 2910m S, 2870m, 2855m, 1698s, 1678s, 1621s, 1460m, 1448m, 1428m, 1387m, 1366s, 1359m, 1318w, 1296w, 1282m, 1267m S, 1262m, 1252s, 1230m, 1221m, 1200w, 1176m, 1164w, 1123w, 1046w, 1015m, 997m S, 993m, 985m, 961w, 931w. - ¹H-NMR. (CDCl₃): 0,06-0,44 (m, 2 H-C(1'), 2 H-C(2)); 0,85, 1,00 (2 s, 2 H₃C-C(5')); 1,24-1,74 (m, 7 H); 2,21 (s, 3 H-C(1)); 6,37 (AB-System, v_A=5,96, v_B=6,77, B-Teil verdoppelt, J_{AB}=16, J₁=10, H-C(3), H-C(4)). - ¹³C-NMR.³): 27,1, 27,3, 28,8 (3 qa, 3 CH₃); 9,4, 13,2 (2 t, C(1'), C(2')); 21,2, 34,0, 37,2 (3 t, 3 CH₂); 56,1 (d, C(4')); 132,7 (d, C(3)); 147,7 (d, C(4)); 19,5 (s, C(3)); 34,6 (s, C(5')); 198,2 (s, C(2)). - MS.: 206 (M⁺, C₁₄H₂₂O, 23), 191 (9), 178 (5), 177 (5), 163 (45), 149 (29), 148 (42), 137 (12), 136 (28), 135 (21), 133 (19), 123 (50), 121 (35), 109 (23), 107 (32), 105 (13), 95 (34), 93 (34), 92 (37), 91 (22), 81 (28), 79 (26), 77 (19), 69 (40), 67 (22), 55 (18), 53 (12), 43 (100), 41 (46).

C₁₄H₂₂O (206,32) Ber. C 81,50 H 10,75% Gef. C 81,62 H 10,83%

2. *Bestrahlungsversuche*. - 2.1. *Photolysen von (E)-10*. 2.1.1. *Mit Licht von λ ≥ 347 nm*. Eine Lösung von 1,00 g (4,85 mmol) (E)-**10** in 250 ml Acetonitril wurde unter Argon 5 Std. mit der Lampe B in der Anordnung I hinter dem Filter A bestrahlt (Umsatz: 91%). Das Lösungsmittel wurde i.V. entfernt und der Rückstand an SiO₂ (Merck, Art. Nr.9385) in Metylenchlorid/Hexan 4:1 chromatographiert¹⁵). Es wurden 396 mg (44%) **23**, 245 mg (27%) **24** und 8% Gemisch unbekannter Produkte erhalten. 1,3,7,7-Tetramethyl-2-oxabicyclo[4.4.1]undeca-3,5-dien (**23**): Sdp. 50°/0,02 Torr. - UV. (0,1946 mg in 10 ml). 260 (8250). - IR.: 3045m, 2990m S, 2970s, 2930s, 2875m, 2845w, 1644m, 1629m S, 1617m, 1464m, 1447m, 1435m, 1385m S, 1375m, 1365s, 1351w, 1342w, 1330w, 1319m, 1301w, 1295w, 1279m, 1188m S, 1178s, 1149w, 1131m, 1117m S, 1112m, 1096m, 1077w, 1062w, 1030m, 1018m, 1005w, 989w, 971w, 963w, 952m, 880w. - ¹H-NMR. (CDCl₃): 1,05, 1,09 (2 s, 2 H₃C-C(7)); 1,26 (s, H₃C-C(1)); 1,20-2,04 (m, 6 H); 1,89 (d, J=1, H₃C-C(3)); 2,34 (s, 2 H-C(11)); 5,36 (AB-System, J=5, v_A=5,13, v_B=5,58, H-C(4), H-C(5)). - ¹³C-NMR.³): 23,6, 27,2, 27,3, 29,5 (4 qa, 4 CH₃); 20,2, 38,9, 41,7, 45,3 (4 t, 4 CH₂); 105,6, 119,4 (2 d, C(4), C(5)); 38,2 (s, C(7)); 93,6 (s, C(1)); 147,2, 153,7 (2 s, C(3), C(6)). - MS.: 206 (M⁺, C₁₄H₂₂O, 59), 191 (15), 173 (9), 163 (25), 149 (15), 137 (25), 135 (36), 133 (16), 123 (49), 121 (49), 109 (33), 108 (57), 107 (39), 105 (29), 95 (73), 93 (44), 91 (32), 81 (24), 79 (30), 77 (34), 71 (13), 69 (21), 67 (20), 55 (25), 53 (14), 43 (100), 41 (39).

C₁₄H₂₂O (206,32) Ber. C 81,50 H 10,75% Gef. C 81,54 H 10,79%

4-(3',7',7'-Trimethyl-2'-cyclohepten-1'-yliden)-2-butanon (**24**): Sdp. 70°/0,01 Torr. - UV. (0,2334 mg in 10 ml): 230 (10900). UV. (4,7 mg in 5 ml): 280 Sch. (193), 288 Sch. (188), 297 Sch. (162), 306 Sch. (112), Endabsorption bis 320. - IR.: 3060w S, 2970s, 2935s, 2875m, 2835m S, 1722s, 1475w, 1465m S, 1448m, 1440m, 1430m S, 1395w, 1387m, 1379m, 1357m, 1319w br., 1231w br., 1216w, 1158w, 1021w, 867w. - ¹H-NMR.: 1,06 (s, 2 H₃C-C(7')); 1,42-1,70 (m, 2 H-C(5'), 2 H-C(6'));

¹⁵) «Flash»-Verfahren nach [24].

1,78 (*s*-artiges *m*, $w_{1/2}=3$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3')$); 1,92-2,17 (*m*, überlagert durch *s* bei 2,01, 2 $\text{H}-\text{C}(4')$); 2,01 (*s*, 3 $\text{H}-\text{C}(1)$); 2,98 (*d*, $J=7$, 2 $\text{H}-\text{C}(3)$); 5,40 ($d \times t$, $J_1=2$, $J_2=7$, $\text{H}-\text{C}(4)$); 5,72 (*br. s*, $w_{1/2}=5$, $\text{H}-\text{C}(2')$). - $^{13}\text{C-NMR}$.³⁾: 26,0, 29,4, 29,6 (4 *qa*, 2 *qa* überlagert bei 29,6, 4 CH_3); 22,4, 35,3, 43,3, 43,9 (4 *t*, 4 CH_2); 115,4, 122,9 (2 *d*, $\text{C}(4)$, $\text{C}(2')$); 39,5 (*s*, $\text{C}(7')$); 139,3, 148,8 (2 *s*, $\text{C}(1')$, $\text{C}(3')$); 207,5 (*s*, $\text{C}(2)$). - MS.: 206 (M^+ , $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}$, 21), 173 (8), 163 (100), 148 (9), 135 (24), 133 (16), 121 (41), 107 (78), 105 (20), 95 (39), 93 (48), 91 (26), 83 (11), 81 (40), 79 (22), 77 (14), 69 (63), 55 (22), 43 (34), 41 (28).

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}$ (206,32) Ber. C 81,50 H 10,75% Gef. C 81,25 H 10,72%

2.1.2. *Photosensibilisierung von (E)-10*. Eine Lösung von 205 mg (1,0 mmol) (*E*)-**10** in 10 ml Acetonitril wurde zusammen mit 1,00 g (5,5 mmol) Benzophenon unter Argon 10 Std. mit der Lampe B in Anordnung II (Pyrex) hinter dem Filter A bestrahlt (Umsatz: 61%). Die Photolyse-lösung wurde eingedampft und der Rückstand gas-chromatographisch (Säule III, $T=190^\circ$) aufgetrennt. Produktverteilung: 8% **23**, 16% **24** und 6% 1,3,7,7-Tetramethyl-2-oxatricyclo[4.4.1.0^{3,6}]-4-undecen (**29**): Sdp. $45^\circ/0,01$ Torr. - UV. (4,4 mg in 5 ml): Endabsorption bis 255. - IR.: 3130w, 3045w, 3005m S, 2990m S, 2975s, 2965s, 2930s, 2915s, 2870m, 2855m S, 2830w, 1470m, 1458m, 1447m, 1441w S, 1425w, 1388m, 1372s, 1367m, 1305w, 1288m, 1278w, 1269w, 1239w, 1217m, 1196w, 1171w, 1145s, 1132s, 1112w, 1092s, 1080w, 1045w, 1026w, 965s, 945w S, 932w, 925w, 913w, 889w, 874w, 851w. - $^1\text{H-NMR}$.: 0,92, 0,98 (2 *s*, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(7)$); 1,17, 1,56 (2 *s*, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1)$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3)$); 1,20-2,00 (*m*, überlagert durch *s* bei 1,56 und durch *AB*-System bei 1,90, 2 $\text{H}-\text{C}(8)$, 2 $\text{H}-\text{C}(9)$, 2 $\text{H}-\text{C}(10)$); 1,90 (*AB*-System, $J=12$, $v_A=1,70$, $v_B=2,10$, 2 $\text{H}-\text{C}(11)$); 6,28 (*AB*-System, $J=3$, $v_A=6,21$, $v_B=6,34$, $\text{H}-\text{C}(4)$, $\text{H}-\text{C}(5)$). - $^{13}\text{C-NMR}$.³⁾: 24,0, 25,5, 29,3, 29,4 (4 *qa*, 4 CH_3); 21,4, 40,4, 42,5, 48,0 (4 *t*, 4 CH_2); 143,1, 144,7 (2 *d*, $\text{C}(4)$, $\text{C}(5)$); 36,1 (*s*, $\text{C}(7)$); 68,4 (*s*, $\text{C}(6)$); 90,8, 91,3 (2 *s*, $\text{C}(1)$, $\text{C}(3)$). - MS.: 206 (M^+ , $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}$, 35), 191 (15), 173 (6), 163 (25), 151 (8), 150 (12), 149 (10), 147 (7), 137 (32), 135 (33), 123 (55), 122 (25), 121 (34), 109 (34), 108 (25), 107 (33), 105 (20), 95 (52), 93 (27), 91 (20), 81 (15), 79 (17), 77 (17), 69 (21), 67 (13), 65 (8), 55 (20), 53 (14), 43 (100), 41 (36).

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}$ (206,32) Ber. C 81,50 H 10,75% Gef. C 81,56 H 10,73%

2.1.3. *Versuche zur Löschung der Triplettenergie von angeregtem (E)-10*. a) Eine Lösung von 22,4 mg (0,11 mmol) (*E*)-**10** und 200 mg (2,9 mmol) (*E*)-Piperylen in 1 ml CH_3CN wurde in der Anordnung II (Pyrex) mit der Lampe B (Filterlösung A) 45 Min. bestrahlt. b) Parallel zu a) wurde unter den gleichen Bedingungen eine Lösung von 22,0 mg (0,11 mmol) (*E*)-**10** in 1 ml CH_3CN bestrahlt. c) Parallel zu a) wurde die Lösung von 23,3 mg (0,11 mmol) (*E*)-**10** und 23,0 mg (0,16 mmol) Tetramethyldiazetindioxid [25] in 1 ml CH_3CN unter den gleichen Bedingungen bestrahlt. Produktenverteilung: a) 55% (*E*)-**10**, 25% **23**, 20% **24**; b) 56% (*E*)-**10**, 24% **23**, 20% **24**; c) 51% (*E*)-**10**, 26% **23**, 23% **24**.

2.1.4. *Mit Licht von $\lambda=254$ nm*. Eine Lösung von 4,53 g (22 mmol) (*E*)-**10** in 500 ml Acetonitril wurde mit Argongas gesättigt und unter Ausschluss von Sauerstoff 105 Std. mit der Lampe A in der Anordnung I (Quarz; Zwangsumlauf) bestrahlt (Umsatz 85%). Die Photolyse-lösung wurde im Wasserstrahlpumpenvakuum eingedampft und der Rückstand an SiO_2 in Methylenechlorid/Hexan 4:1 chromatographiert. Produktverteilung¹⁶⁾: 153 mg (4%) (*Z*)-**10**, 33 mg (1%) **23**, 349 mg (9%) **24**, 103 mg (2%) (*E*)-**25**, 45 mg (1%) **26**, 80 mg (2%) **27**, 343 mg (9%) **28**, 223 mg (6%) **29**. (*Z*)-4-(2',2',6'-Trimethylbicyclo[4.1.0]hept-1'-yl)-3-buten-2-on ((*Z*)-**10**; Reinheit ca. 95%): Sdp. $60^\circ/0,01$ Torr. - IR.: 3060w, 3000m, 2955s S, 2925s, 2860s, 1696s, 1608m, 1455m, 1409w, 1376w, 1358m S, 1348m, 1280w, 1168s, 1098w, 1040w, 1018w, 983w, 970w. - $^1\text{H-NMR}$.: 0,47 (*AB*-System, $J=6$, $v_A=0,21$, $v_B=0,73$, 2 $\text{H}-\text{C}(7')$); 0,92, 0,95, 1,02 (3 *s*, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2')$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6')$); ca. 0,9-1,75 (*m*, 6 H); 2,08 (*s*, 3 $\text{H}-\text{C}(1)$); 6,07 (*AB*-System, $J=12$, $v_A=5,98$, $v_B=6,15$, $\text{H}-\text{C}(3)$, $\text{H}-\text{C}(4)$). - $^{13}\text{C-NMR}$.³⁾: 24,3, 27,1, 29,5, 31,8 (4 *qa*, 4 CH_3); 17,7, 23,5, 29,9, 36,3 (4 *t*, 4 CH_2); 130,7 (*d*, $\text{C}(3)$); 147,1 (*d*, $\text{C}(4)$); 33,4, 34,6 (2 *s*); 198,5 (*s*, $\text{C}(2)$); das *s* eines aliphatischen C-Atoms konnte nicht zugeordnet werden, da es überdeckt ist. - MS.: 206 (M^+ , $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}$, 7), 191 (4), 173 (7), 163 (23), 148 (18), 136 (41), 135 (100), 133 (29), 123 (7), 121 (15), 119 (10), 113 (12),

¹⁶⁾ Die Prozentanteile sind abzüglich des Reaktants angegeben und wurden in Verbindung der Auswaage der Chromatographiefraktionen anhand der GC.- (Säule III, $T=190^\circ$) und $^1\text{H-NMR}$ -Analyse bestimmt.

107 (34), 105 (20), 95 (18), 93 (34), 91 (25), 81 (21), 79 (23), 77 (26), 69 (81), 67 (13), 55 (20), 53 (13), 43 (79), 41 (48).

(E)-4-(2',2'-Dimethyl-6'-methylidencyclohept-1'-yl)-3-buten-2-on (25): GC.-isoliert. - UV. (0,0694 mg in 10 ml): 223 (16600). UV. (5,3 mg in 5 ml): 326 (45), 337 Sch. (43), 352 Sch. (27), Endabsorption bis 400. - IR.: 3075w, 3030w, 2960m, 2935m, 2905m S, 2870m, 1698m, 1679s, 1638m S, 1625m, 1468m, 1450m, 1436m, 1391w, 1369m, 1361m, 1290w, 1253m, 1205w, 1169w, 1021w, 989m, 960w, 898m. - ¹H-NMR.: 0,87, 0,90 (2 s, 2 H₃C-C(2')); 1,32-1,72 (m, 2 H-C(3')), 2 H-C(4')); 1,94-2,37 (m, überlagert durch s bei 2,12, H-C(1'), 2 H-C(5'), 2 H-C(7')); 2,12 (s, 3 H-C(1)); 4,64 (s, w_{1/2}=4, H₂C=C(6')); 6,24 (AB-System, v_A=5,89, v_B=6,58, J_{AB}=16, B-Teil verdoppelt mit J=9, H-C(3), H-C(4)). - ¹³C-NMR.³): 23,6, 27,0, 30,2 (3 qa, 3 CH₃); 22,0, 36,5, 37,5, 42,4 (4 t, 4 CH₂); 111,8 (t, H₂C=C(6')); 52,2 (d, C(1')); 130,8 (d, C(3)); 150,7 (d, C(4)); 36,2 (s, C(2')); 149,0 (s, C(6')); 198,5 (s, C(2)). - MS.: 206 (M⁺, C₁₄H₂₂O, 26), 191 (14), 173 (5), 163 (44), 158 (19), 147 (26), 145 (18), 143 (15), 123 (26), 122 (15), 121 (23), 109 (35), 107 (43), 97 (25), 95 (65), 93 (33), 91 (23), 82 (20), 81 (36), 79 (28), 77 (17), 69 (45), 67 (25), 55 (23), 53 (19), 43 (100), 41 (43).

C₁₄H₂₂O (206,32) Ber. C 81,50 H 10,75% Gef. C 81,46 H 10,83%

4-(2',2'-Dimethyl-6'-methylidencyclohept-1'-yliden)-2-butanon (26): Sdp. 70°/0,01 Torr. - UV. (4,8 mg in 2 ml): 288 (70), 295 Sch. (64), 306 Sch. (46), Endabsorption bis 340. - IR.: 3070m, 2980s, 2930s, 2860s, 1715s, 1636m, 1462m, 1456m S, 1442m S, 1430m S, 1417m S, 1394w S, 1382w, 1351s, 1307w, 1288w, 1267w, 1248w, 1228w, 1156s, 1137w S, 1041w, 1037w, 986w, 957w, 943w, 890s. - ¹H-NMR.: 1,06 (s, 2 H₃C-C(2')); 1,30-1,62 (m, 2 H-C(3')), 2 H-C(4')); 2,03 (s, 3 H-C(1)); 2,04-2,25 (m, 2 H-C(5')); 2,83 (s, w_{1/2}=3, 2 H-C(7')); 3,07 (d, J=7, 2 H-C(3)); 4,60 (s-artiges m, w_{1/2}=3,5, H₂C=C(6')); 5,50 (t, J=7, H-C(4)). - ¹³C-NMR.³): 28,9, 29,6 (3 qa, 2 qa überlagert bei 28,9, 3 CH₃); 23,5, 35,4, 38,0 (3 t, 3 CH₂); 42,4, 43,1 (2 t, C(3), C(7')); 110,0 (t, H₂C=C(6')); 116,3 (d, C(4)); 39,5 (s, C(2')); 147,7, 148,3 (2 s, C(1'), C(6')); 207,3 (s, C(2)). - MS.: 206 (M⁺, C₁₄H₂₂O, 6), 191 (4), 188 (2), 173 (7), 163 (10), 148 (18), 136 (39), 135 (100), 133 (31), 121 (11), 119 (10), 113 (15), 107 (30), 105 (26), 95 (17), 93 (27), 91 (21), 81 (17), 79 (26), 77 (15), 69 (79), 55 (23), 43 (86), 41 (45).

C₁₄H₂₂O (206,32) Ber. C 81,50 H 10,75% Gef. C 81,40 H 10,75%

Methyl(3,7,7-trimethyl-1-vinyl-2-cycloheptenyl)keton (27): Sdp. 45°/0,01 Torr. - UV. (5,2 mg in 5 ml): 300 (180), Endabsorption bis 345. - IR.: 3085w, 3050w, 3000m S, 2970s, 2950s, 2925s, 2875m, 2855m, 1707s, 1664w, 1627m, 1478w, 1448m, 1439m S, 1432m S, 1388m, 1378w, 1370w, 1364m, 1351m, 1291w, 1205w, 1179m, 1159w, 1108w, 1002w, 927m, 906w, 867w. - ¹H-NMR.: 0,84, 1,03 (2 s, 2 H₃C-C(7)); 1,28-1,70 (m, 2 H-C(5), 2 H-C(6)); 1,80 (d, J=2, H₃C-C(3)); 1,92 (s, CH₃CO); 2,00-2,36 (m, 2 H-C(4)); 5,13 (AB-Teil eines ABX-Systems, J_{AB}=2,5, J_{AX}=11, J_{BX}=17, v_A=5,02, v_B=5,23, H₂C=CH-C(1)); 5,43 (m, w_{1/2}=4, H-C(2)); 5,92 (X-Teil des ABX-Systems, J_{AX}=11, J_{BX}=17, H₂C=CH-C(1)). - ¹³C-NMR.³): 26,4, 27,3, 30,0 (4 qa, 2 qa überlagert bei 27,3, 4 CH₃); 22,3, 32,6, 41,3 (3 t, 3 CH₂); 116,9 (t, H₂C=CH-C(1)); 126,4, 139,6 (2 d, C(2), H₂C=CH-C(1)); 37,4 (s, C(7)); 64,7 (s, C(1)); 141,6 (s, C(3)); 209,6 (s, CH₃CO). - MS.: 206 (M⁺, C₁₄H₂₂O, 20), 191 (5), 177 (5), 173 (4), 163 (100), 135 (19), 121 (25), 109 (18), 107 (63), 105 (14), 95 (35), 93 (29), 91 (35), 81 (29), 79 (18), 77 (15), 69 (48), 55 (20), 43 (58), 41 (32).

C₁₄H₂₂O (206,32) Ber. C 81,50 H 10,75% Gef. C 81,39 H 10,74%

2,6-Dimethyl-6-(5'-methyl-2'-furyl)-1-hepten (28): Sdp. 45°/0,03 Torr. - UV. (0,3760 mg in 20 ml): 219 (10000). - IR.: 3110w, 3080w, 2970s, 2945s, 2930s S, 2915m S, 2890m, 2875m, 2860m S, 1650m, 1615w, 1561m br., 1470m S, 1460m S, 1452m, 1439m S, 1385m, 1374m, 1367m, 1349w, 1316w, 1236w, 1223m, 1196w, 1165w br., 1140w, 1119m, 1024m, 965w, 941w, 892s. - ¹H-NMR.: 1,18 (s, H₃C-C(6), 3 H-C(7)); 1,20-1,60 (m, 2 H-C(4), 2 H-C(5)); 1,62 (s, w_{1/2}=3, H₃C-C(2)); 1,90 (t-artiges m, J=7, 2 H-C(3)); 2,21 (s, H₃C-C(5')); 4,57 (s-artiges m, w_{1/2}=6, 2 H-C(1)); 5,67 (s, H-C(3'), H-C(4')). - ¹³C-NMR.³): 13,6, 22,2, 26,9 (4 qa, 2 qa überlagert bei 26,9, 4 CH₃); 22,6, 38,2, 41,5 (3 t, 3 CH₂); 109,9 (t, C(1)); 103,7, 105,4 (2 d, C(3'), C(4')); 35,6 (s, C(6)); 145,8, 149,8

(2 s, C(2'), C(5')); 161,3 (s, C(2)). - MS.: 206 (M^+ , $C_{14}H_{22}O$, 12), 191 (2), 163 (2), 135 (4), 124 (11), 123 (100), 109 (4), 43 (9).

$C_{14}H_{22}O$ (206,32) Ber. C 81,50 H 10,75% Gef. C 81,62 H 10,48%

2.2. Photolysen von **23**. 2.2.1. Mit Licht von $\lambda=254$ nm. Eine Lösung von 191 mg (0,93 mmol) **23** in 19 ml Acetonitril wurde unter Argon 4,5 Std. mit der Lampe A in der Anordnung II bestrahlt (Umsatz 79%). Das Lösungsmittel wurde im Wasserstrahlpumpenvakuum entfernt und der Rückstand an SiO_2 in Methylchlorid/Hexan 4:1 chromatographiert. Produktverteilung¹⁵): 24% (E)-**10**, 13% (Z)-**10**, 10% **24**, 2% **28**, 19% **29**, Spuren von **26** und 5% komplexes Gemisch unbekannter Produkte.

2.2.2. Mit Licht von $\lambda \geq 280$ nm in Aceton. Eine Lösung von 18,9 mg (0,092 mmol) **23** in 1 ml Aceton wurde unter Argon 3 Std. mit der Lampe B in der Anordnung IV bestrahlt (Umsatz von **23**: 64%) und dann eingedampft. Produktverteilung: 5% **24**, 28% **29** und 9% komplexes Gemisch unbekannter Produkte.

2.2.3. Mit Licht von $\lambda \geq 347$ nm in Gegenwart von Benzophenon. a) Eine Lösung von 17,3 mg (0,084 mmol) **23** in 1 ml Acetonitril wurde zusammen mit 87 mg (0,48 mmol) Benzophenon unter Argon 9,5 Std. mit der Lampe B in der Anordnung IV hinter dem Filter A bestrahlt (Umsatz von **23**: 83%). b) Eine Lösung von 15,9 mg (0,077 mmol) **23** in 1 ml Acetonitril wurde parallel zu a) unter den gleichen Bedingungen bestrahlt. Die GC.-Analyse (Säule III, $T=190^\circ$) zeigte für b) keinen Reaktantumsatz. Bei der Photolyse a) ergab die 1H -NMR.- und GC.-Analyse (Säule III, $T=190^\circ$) als Produktverteilung 7% **24**, 23% **29** und 2% komplexes Gemisch unbekannter Produkte.

2.3. Photolyse von **24** mit Licht von $\lambda=254$ nm. Eine Lösung von 133,6 mg (0,65 mmol) **24** (Reinheit ca. 95%) in 13 ml Acetonitril wurde unter Argon 6 Std. mit der Lampe A in der Anordnung II bestrahlt (Umsatz 79%). Die Photolyse ergab beim Eindampfen i.V. neben Polymeren laut GC.-Analyse (Säule III, $T=190^\circ$) nur **27** (6%).

2.4. Photolyse von **25** mit Licht von $\lambda \geq 347$ nm. Eine Lösung von 16,5 mg (0,080 mmol) **25** in 1 ml Acetonitril wurde unter Argon 1,5 Std. mit der Lampe B in der Anordnung IV hinter dem Filter A bestrahlt (Umsatz 81%) und dann eingedampft. Neben Polymeren wurde lediglich **26** (46%) erhalten.

2.5. Photolysen von **12**. 2.5.1. In Pentan. Eine Lösung von 364 mg (1,75 mmol) **12** (Reinheit ca. 95%) in 40 ml Pentan wurde unter Argon 4 Std. mit der Lampe B in der Anordnung I bestrahlt (Umsatz 96%). Die Lösung wurde i.V. vorsichtig eingedampft und der Rückstand an SiO_2 in Hexan/Pentan/Äther 2:2:1 chromatographiert, wobei 36 mg (10%) **30**, 96 mg (26%) **31** und 16% komplexes Gemisch unbekannter Produkte erhalten wurden. 4-(2',2',6'-Trimethylbicyclo[4.1.0]hept-1'-yl)-2-butanol (**30**): Sdp. $80^\circ/0,01$ Torr. - IR.: 3630w, 3060w, 2965s S, 2945s S, 2935s, 2870s, 1467m S, 1455m br., 1380m, 1362m, 1245w br., 1200w, 1152w S, 1120m br., 1080m br., 1065m, 1049m, 1029m, 985m, 960m, 940m br., 882w, 848w. - 1H -NMR.: 0,19 (AB-System, $J=5$, $\nu_A=-0,03$, $\nu_B=0,41$, 2 H-C(7')); 0,92, 1,06, 1,09 (3 s, 2 $H_3C-C(2')$, $H_3C-C(6')$); 1,13 (d, $J=5$, überlagert durch s bei 1,06, 3 H-C(1)); 0,95-1,74 (m, 10 H); 1,36 (m, HO-C(2)); 3,46-3,74 (m, H-C(2)). - MS.: 210 (M^+ , $C_{14}H_{26}O$, 10), 192 (5), 177 (8), 167 (10), 152 (37), 149 (37), 137 (34), 136 (32), 135 (32), 123 (44), 121 (44), 109 (58), 107 (64), 96 (64), 95 (94), 93 (87), 83 (58), 82 (68), 81 (100), 79 (34), 69 (87), 67 (53), 55 (76), 45 (32), 43 (48), 41 (65).

$C_{14}H_{26}O$ (210,35) Ber. C 79,93 H 12,46% Gef. C 79,66 H 12,62%

1-Äthyl-2,2,6-trimethylbicyclo[4.1.0]heptan (**31**): Sdp. $50^\circ/0,3$ Torr. - IR.: 3055w, 2965s S, 2930s, 2870s, 1466m, 1455m S, 1379m, 1361m, 1111w, 1025w, 981w. - 1H -NMR.: 0,19 (AB-System, $J=5$, $\nu_A=-0,01$, $\nu_B=0,40$, 2 H-C(7)); 0,93, 1,08, 1,10 (3 s, 2 $H_3C-C(2)$, $H_3C-C(6)$); 0,84-1,76 (m, 11 H). - ^{13}C -NMR.³): 14,5 (qa, CH_3CH_2); 24,3, 27,3, 29,2 (3 qa, 3 CH_3); 18,0, 21,9, 23,7, 31,7, 38,1 (5 t, 5 CH_2); 22,7, 32,5, 34,1 (3 s, C(1), C(2), C(6)). - MS.: 166 (M^+ , $C_{12}H_{22}$, 13), 151 (10), 149 (6), 137 (22), 123 (43), 110 (96), 109 (32), 97 (21), 96 (66), 95 (100), 83 (22), 82 (36), 81 (96), 69 (67), 68 (26), 67 (34), 55 (67), 43 (20), 41 (54).

$C_{12}H_{22}$ (166,30) Ber. C 86,66 H 13,34% Gef. C 86,51 H 13,49%

2.5.2. *In Acetonitril*. Eine Lösung von 527 mg (2,53 mmol) **12** (Reinheit *ca.* 95%) in 50 ml Acetonitril wurde 10 Std. unter den Bedingungen von 2.5.1 bestrahlt und aufgearbeitet (Umsatz 80%). Aus dem Rohprodukt wurden **31** (22%) und ein komplexes Gemisch unbekannter Produkte (19%) erhalten.

3. Weitere Versuche. - 3.1. *Thermolyse von (E)-10*. Eine Lösung von 37 mg (0,18 mmol) (*E*)-**10** in 0,5 ml C_6D_6 wurde in einem NMR.-Messrohr im Gefrier-Tau-Zyklus entgast, eingeschmolzen und 15 Std. auf 160° erhitzt (Umsatz 100%). Die 1H -NMR.- und GC.-Analyse (Säule I, $T = 170^\circ$) des Rohproduktes ergab als Produktverteilung 22% **24** und 78% **26**.

3.2. *Hydrierung von (E)-10 und (Z)-10*. a) Eine Lösung von 149 mg (0,72 mmol) (*E*)-**10** in 3 ml Methanol wurde zusammen mit einer Spatelspitze 10proz. Pd/CaCO₃ unter H₂ 15 Std. gerührt. Die Lösung wurde über *Celite* vom Katalysator abgetrennt, eingedampft und der Rückstand an SiO₂ in Methylchlorid/Hexan 4:1 chromatographiert. Es fielen 138 mg (91%) (1:2)-Gemisch von **12** und **32** an, das mittels GC. (Säule II, $T = 200^\circ$) aufgetrennt wurde. b) In analoger Weise wurden 66 mg (0,32 mmol) (*E*)-**10** in 2 ml Methanol 1 Std. hydriert (Umsatz 37%), wobei **12** (37%), aber kein **32** anfiel. c) Eine Lösung von 10,4 mg (0,050 mmol) (*Z*)-**10** in 1 ml Methanol wurde 1 Std. analog zu a) behandelt (Umsatz 100%). Hierbei wurde nur **12** (66%) erhalten. 4-(2',2',6',6'-Tetramethylcyclohex-1'-yl)-2-butanon (**32**): Sdp. 70°/0,05 Torr. - IR.: 2995 m , 2955 s , 2920 s , 2900 s , 2865 m , 2840 m , 1717 s , 1475 m , 1462 m , 1456 m S, 1448 m S, 1436 m , 1408 m , 1388 m S, 1384 m , 1366 m , 1353 m , 1267 m , 1254 m S, 1227 w , 1196 w , 1155 m , 1121 w , 1068 w br., 971 m , 935 w . - 1H -NMR. (Reinheit *ca.* 95%): 0,82, 0,85 (2 s , 2 H₃C-C(2'), 2 H₃C-C(6')); 1,01-1,70 (m , 9 H); 2,01 (s , 3 H-C(1)); 2,22-2,47 (m , 2 H-C(3)). - ^{13}C -NMR.³: 21,4, 33,2 (4 qa , je 2 qa überlagert, 2 CH₃-C(2'), 2 CH₃-C(6')); 29,8 (qa , C(1)); 19,1, 20,7, 48,0 (3 t , C(3), C(4), C(4')); 42,3 (2 t , überlagert, C(3'), C(5')); 55,5 (d , C(1')); 35,0 (2 s , überlagert, C(2'), C(6')); 209,1 (s , C(2)). - MS. 210 (M^+ , C₁₄H₂₆O, 23), 195 (4), 192 (3), 177 (18), 167 (4), 153 (13), 152 (23), 137 (20), 127 (26), 126 (15), 125 (18), 123 (28), 109 (100), 97 (31), 96 (45), 95 (33), 83 (46), 82 (59), 81 (21), 71 (24), 70 (12), 69 (83), 67 (18), 57 (18), 56 (13), 55 (52), 43 (97), 41 (43).

C₁₄H₂₆O (210,35) Ber. C 79,93 H 12,46% Gef. C 79,81 H 12,34%

3.3. *Hydrolyse von 23*. Eine Lösung von 139 mg (0,68 mmol) **23** in 5,5 ml Dioxan und 2,8 ml Wasser wurde zusammen mit 30 mg (0,33 mmol) Oxalsäure 20 Std. bei RT. gerührt. Dann wurden weitere 33 mg (0,37 mmol) Oxalsäure zugegeben, die Lösung bei 60° 3 Std. gerührt und aufgearbeitet. Das Rohprodukt (156 mg) wurde an SiO₂ (Merck, Art. 9385) in Pentan/Aceton 4:1 chromatographiert¹⁵, wobei 115 mg (77%) 4-(2',2',6'-Trimethyl-6'-hydroxycyclohept-1'-yliden)-2-butanon (**33**) anfielen, Sdp. 95°/0,01 Torr. - UV. (4,3 mg in 10 ml): 281 (177). - IR.: 3610 w , 3555 w br., 3050 w S, 2965 s , 2930 s , 2865 m , 1721 s , 1474 m S, 1465 m , 1458 m S, 1448 m , 1432 w , 1401 w , 1381 m , 1357 m , 1316 m , 1287 w S, 1271 m , 1260 w S, 1160 m , 1117 w , 1098 w S, 1075 w , 1057 w , 1019 w , 957 w , 948 w , 934 w , 895 w , 875 w . - 1H -NMR.: 0,98, 1,15, 1,17 (3 s , 2 H₃C-C(2'), H₃C-C(6')); 1,10-1,70 (m , überlagert durch 2 s bei 1,15 und 1,17, 2 H-C(3'), 2 H-C(4'), 2 H-C(5')); 2,08 (s , 3 H-C(1)); 2,22 (*AB*-System, $J = 14$, $\nu_A = 2,13$, $\nu_B = 2,31$, *B*-Teil leicht verbreitert, überlagert durch s bei 2,08, 2 H-C(7')); 1,94-2,42 (m , überlagert durch s bei 2,08 und durch *AB*-System bei 2,22, HO-C(6')); 3,17 (*AB*-Teil eines *ABX*-Systems, $J_{AB} = 18$, $J_{AX} = 6$, $J_{BX} = 8$, $\nu_A = 3,03$, $\nu_B = 3,31$, 2 H-C(3)); 5,65 (*X*-Teil des *ABX*-Systems, $J_{AX} = 6$, $J_{BX} = 8$, leicht verbreitert, H-C(4)). 1H -NMR. (C₆D₆): 0,92, 1,05, 1,18 (3 s , 2 H₃C-C(2'), H₃C-C(6')); 1,10-1,50 (m , überlagert durch s bei 1,18, 2 H-C(3'), 2 H-C(4'), 2 H-C(5')); 1,66 (s , 3 H-C(1)); 2,13 (*AB*-System, überlagert durch s bei 2,16, $J = 14$, $\nu_A = 2,01$, $\nu_B = 2,25$, *B*-Teil leicht verbreitert, 2 H-C(7')); 2,16 (s , HO); 2,97 (*AB*-Teil eines *ABX*-Systems, $J_{AB} = 18$, $J_{AX} = 6$, $J_{BX} = 8$, $\nu_A = 2,81$, $\nu_B = 3,12$, 2 H-C(3)); 5,72 (*X*-Teil des *ABX*-Systems, $J_{AX} = 6$, $J_{BX} = 8$, leicht verbreitert, H-C(4)). - ^{13}C -NMR.³: 28,3, 29,9, 30,5, 31,6 (4 qa , 4 CH₃); 19,4 (t , C(4')); 39,2, 42,5, 43,8, 45,1 (4 t , 4 CH₂); 119,8 (d , C(4)); 39,6 (s , C(2')); 71,2 (s , C(6')); 146,5 (s , C(1')); 207,8 (s , C(2)). - MS.: 224 (M^+ , C₁₄H₂₄O₂, 16), 209 (3), 206 (6), 195 (2), 191 (3), 181 (3), 173 (2), 168 (10), 167 (15), 166 (8), 163 (13), 149 (11), 140 (11), 139 (66), 123 (39), 122 (20), 121 (39), 111 (9), 109 (19), 108 (11), 107 (17), 97 (34), 95 (26), 93 (14), 85 (30), 81 (19), 71 (15), 69 (34), 55 (21), 43 (100), 41 (26).

C₁₄H₂₄O₂ (224,33) Ber. C 74,95 H 10,78% Gef. C 74,23 H 11,03%

Für die Aufnahme der NMR.-Spektren danken wir Frl. *B. Brandenberg* und Herrn *K. Hiltbrunner* (Leitung des NMR.-Service: Prof. Dr. *J. M. Oth*). Die Massenspektren verdanken wir Frau *L. Golkowski* (Leitung des MS.-Service: Prof. Dr. *J. Seibl*).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 109.Mitt.: *H. Eichenberger, K. Tsutsumi, Guy de Weck & H.R. Wolf*, *Helv.* 63, 1499 (1980).
- [2] *J. Pfister, H. Wehrli & K. Schaffner*, *Helv.* 50, 166 (1967).
- [3] *G.R. Lenz*, *J. Org. Chem.* 44, 1382 (1979).
- [4] *A.E. Greene, J.C. Muller & G. Ourisson*, *Tetrahedron Lett.* 1971, 4147.
- [5] *P.J. Kropp & H.J. Krauss*, *J. Org. Chem.* 32, 4118 (1967).
- [6] *L.A. Paquette, G.V. Meehan, R.P. Henzel & R.F. Eizember*, *J. Org. Chem.* 38, 3250 (1973).
- [7] *A. Balmain & G. Ourisson*, *Chem. Commun.* 1971, 268.
- [8] *A. Balmain*, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1975, 1253.
- [9] *M.J. Jørgenson*, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 6432 (1969).
- [10] *H. Eichenberger, H.R. Wolf & O. Jeger*, *Helv.* 59, 1253 (1976).
- [11] *B. Frei, H. Eichenberger, B. von Wartburg, H.R. Wolf & O. Jeger*, *Helv.* 60, 2968 (1977).
- [12] *M.P. Zink, H.R. Wolf, E.P. Müller, W.B. Schweizer & O. Jeger*, *Helv.* 59, 32 (1976).
- [13] *P.J. Kropp & N.J. Pienta*, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 655 (1978).
- [14] *B.R. von Wartburg, H.R. Wolf & O. Jeger*, *Helv.* 56, 1948 (1973).
- [15] *W. Skorjanetz & G. Ohloff*, *Helv.* 56, 2151 (1973).
- [16] *K. Murato, B. Frei, H.R. Wolf & O. Jeger*, in Vorbereitung.
- [17] *R. Noyori, H. Inoue & M. Kato*, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 6699 (1970).
- [18] *M. Mousseron-Canet, M. Mousseron & P. Legendre*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1961, 1509.
- [19] *J. Becker, J. Ehrenfreund, O. Jeger, G. Ohloff & H.R. Wolf*, *Helv.* 57, 2679 (1974).
- [20] *A.P. Alder, H.R. Wolf & O. Jeger*, in Vorbereitung.
- [21] *A.P. Alder, H.R. Wolf & O. Jeger*, *Helv.* 61, 2681 (1978).
- [22] *M. Yoshioka, K. Ishii & H.R. Wolf*, *Helv.* 63, 571 (1980).
- [23] *H.R. Wolf & M.P. Zink*, *Helv.* 56, 1062 (1973).
- [24] *W.C. Still, M. Kahn & A. Mitra*, *J. Org. Chem.* 43, 2923 (1978).
- [25] *E.F. Ullman & P. Singh*, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 5077 (1972).