

196. Photochemische Reaktionen

112. Mitteilung [1]

Zur Photochemie α, β -ungesättigter γ, δ -Epoxyester. III. Ergänzende Untersuchungen zur Triplettreaktivität

von Kazuo Murato, Bruno Frei, Wolhard Bernd Schweizer¹⁾, Hans Richard Wolf und Oskar Jeger
Organisch-chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule, CH-8092 Zürich

(13. VIII. 80)

Photochemistry of α, β -Unsaturated γ, δ -Epoxyesters. III. Experiments on Triplet Reactivity

Summary

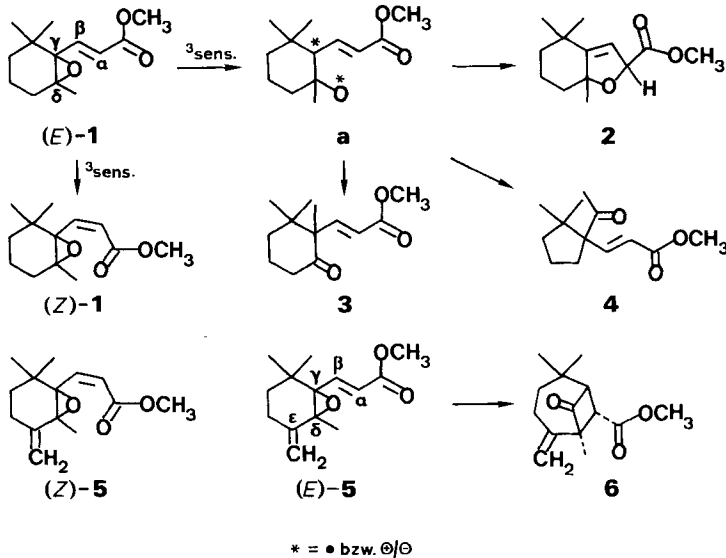
On triplet sensitization (*E*)-**5** gives (*Z*)-**5** and isomerizes via C(δ), O-bond cleavage to the cyclobutanone **6** and the conjugated γ -ketoester **7**. - On singulet excitation **6** undergoes decarbonylation and yields the bicyclo[4.1.0]heptane **8**. However, on triplet sensitization **6** is converted to the isomeric tricyclononane **9** by a stereospecific oxa-di- π -methane rearrangement. The structure of **9** is determined by X-ray analysis of the *p*-nitrobenzoate **15**: $a = 10.573$, $b = 14.707$, $c = 13.494$ Å, $\beta = 112.40^\circ$, $P 2_1/n$, $Z = 4$.

1. Einleitung. - Den Ergebnissen der voranstehenden Arbeit zufolge erfahren α, β -ungesättigte γ, δ -Epoxyester vom Typus **1** (s. *Schema 1*) bei der Triplettanregung neben der (*E/Z*)-Isomerisierung selektiv Photospaltung der C(γ), O-Bindung (**1** \rightarrow **a**) und Umwandlung zu isomeren Dihydrofuranen vom Typus **2** bzw. zu Ketoestern vom Typus **3** und **4** [1]. Parallel zu diesen Untersuchungen wurde seinerzeit der **1** entsprechende ε -Methyliden-epoxyester (*E*)-**5** bestrahlt und gezeigt, dass seine Photochemie gänzlich verschieden ist [2]. So konnte bei der Triplettanregung von (*E*)-**5** eine zu **1** \rightarrow **a** analoge Photospaltung nicht nachgewiesen werden. Neben der Isomerisierung zu (*Z*)-**5** wurde lediglich die Umwandlung zum isomeren Vier-ringketon **6** beobachtet [2].

In der vorliegenden Arbeit wurden die Versuche zur Triplettensibilisierung von (*E*)-**5** nochmals aufgenommen und die Photochemie des in der Substratreihe α, β -ungesättigter γ, δ -Epoxy-carbonylverbindungen strukturell neuartigen Photoisomers **6** (vgl. [3] [4]) untersucht.

¹⁾ Forschungsgruppe für chemische Kristallographie.

Schema 1

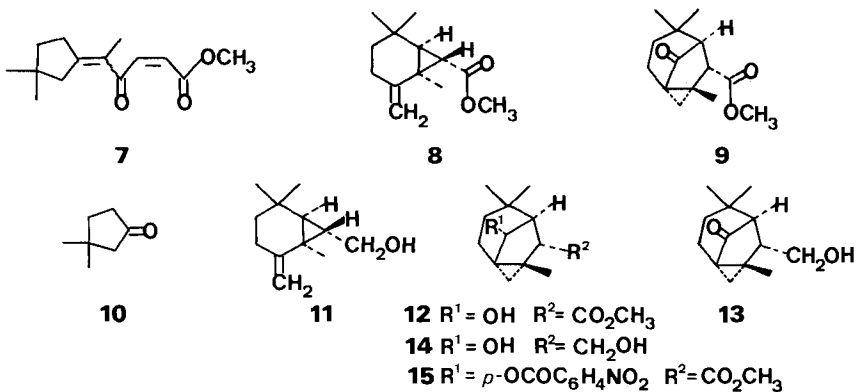


2. **Bestrahlungsversuche.** - 2.1. *Tripletanregung von (E)-5.* Die Photolyse von 200 ml einer 0,032 molaren Lösung von (E)-5 [2] in Aceton ($\lambda \geq 280$ nm) ergab bei 88proz. Umsatz 13% (Z)-5 [2], 22% 6 [2] und ca. 3% 7²⁾ (s. Schema 2).

2.2. *Singulettanregung von 6.* Aus der Photolyse von 40 ml einer 0,018 molaren Lösung von 6 in Acetonitril wurde bei vollständigem Reaktantumsatz ($\lambda \geq 280$ nm) neben Polymeren die Dreiringverbindung 8 (30%) erhalten (s. Schema 2).

2.3. *Tripletanregung von 6.* Die Photolyse ($\lambda \geq 280$ nm) von 50 ml einer 0,019 molaren Lösung von 6 in Aceton ergab bei 92proz. Umsatz neben Polymeren das Isomer 9 (32%; s. Schema 2).

Schema 2



2) Die Produktverteilung ist abzüglich der Menge an wiedergewonnenem Reaktant angegeben.

3. Struktur der Photoprodukte. - 3.1. γ -Ketoester **7**. Den NMR.-Spektren zufolge stellt **7** ein (1:1)-Gemisch von Isomeren dar, die sich in der Konfiguration der exocyclischen Doppelbindung unterscheiden (s. exper. Teil). Für die H-Atome des Enonsystems wird bei 6,18 ppm ein *AB*-System beobachtet ($\delta_A=5,85$, $\delta_B=6,50$ ppm), das eine für (*Z*)-Enone charakteristische Kopplungskonstante von $J=12$ Hz aufweist. Die UV.-Absorptionsbanden bei 230 nm ($\epsilon=12000$) und 289 nm ($\epsilon=5500$) wie auch die intensiven IR.-Schwingungsbanden bei 1732, 1672, 1643 und 1605 cm^{-1} weisen auf das Vorliegen des angenommenen Ketoestersystems hin. Dem Strukturvorschlag **7** entsprechend treten im ^{13}C -NMR.-Spektrum die tertiären olefinischen C-Atome als *d* bei 122,2 bzw. 122,4 und 145,2 bzw. 145,5 ppm auf. Für die Carbonyl- bzw. die Carboxylgruppe erscheinen zwei *s* bei 195,4 und 195,5 ppm bzw. zwei *s* überlagert bei 165,7 ppm (bzgl. der übrigen Daten s. exper. Teil). Schliesslich wurde die Ketoesterverbindung **7** mittels Ozonolyse zu 3,3-Dimethylcyclopentanon (**10**) [5] (s. *Schema 2*) abgebaut.

3.2. *Bicyclo[4.1.0]heptan-Derivat* **8**. Der konjugierte Cyclopropylcarbonsäureester weist im IR.-Spektrum eine Carboxylschwingungsbande bei 1728 cm^{-1} auf. Das Vorliegen des Cyclopropylsystems wird durch die NMR.-Daten belegt. So erscheinen die H-Atome bei 1,50 ppm als *AB*-System ($\delta_A=1,42$, $\delta_B=1,57$ ppm) mit einer Kopplungskonstanten von $J=6$ Hz, deren Grösse auf eine *trans*-Anordnung der Cyclopropylwasserstoffatome hinweist. Für die Kohlenstoffatome des Dreiringes treten im ^{13}C -NMR.-Spektrum je ein *d* bei 29,6 und 41,4 ppm und ein *s* bei 28,8 ppm auf (bzgl. der übrigen strukturbelegenden Daten s. exper. Teil). Zur weiteren Strukturbestätigung wurde der Ester **8** mittels LiAlH_4 -Reduktion in den Alkohol **11** (67%; s. *Schema 2*) übergeführt, dessen spektralanalytischen Daten (s. exper. Teil) mit der Struktur **11** im Einklang stehen.

3.3. *Tricyclo[3.3.1.0^{1,3}]nonan-Derivat* **9**. Die Konstitution von **9** konnte anhand der UV.-, IR.-, NMR.- und MS.-Daten nicht eindeutig abgeleitet werden. Die aus der Spektralanalyse erhaltenen Parameter gaben Hinweise, dass **9** ein Produkt mit hoher Ringspannung ist und liessen erwarten, dass Versuche zur chemischen Strukturaufklärung mit Gerüstumlagerung verbunden sein würden. Es zeigte sich jedoch, dass **9** unter Beibehaltung des Kohlenstoffgerüsts³⁾ mit NaBH_4 in Methanol bei -15° zu den Alkoholen **12** (47%), **13** (14%) und **14** (11%) reduziert werden kann (s. *Schema 2*). Aber auch die spektralanalytischen Daten der Reduktionsprodukte erlaubten keinen eindeutigen Rückschluss auf die Struktur **9**. In der Folge wurde daher der Hydroxyester **12** mit *p*-Nitrobenzoylchlorid in das kristalline Derivat **15** (83%; s. *Schema 2*) übergeführt und dieses röntgenographisch untersucht⁴⁾.

Röntgenstrukturanalyse von **15**.

Die Kristalle von **15** sind monoklin, der Raumgruppe $P2_1/n$, mit den Zelldimensionen: $a=10,573$ (13), $b=14,707$ (11), $c=13,494$ (9) Å, $\beta=112,40$ (7)°, $Z=4$. Die Intensitäten wurden auf einem CAD-4 (*Enraf Nonius*) Diffraktometer gemessen (MoK_α -Strahlung, $\lambda=0,71069$ Å, Graphit-Monochromator). Die Struktur wurde durch direkte Methoden gelöst und nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert [6] [7]. Die Lagen der H-Atome wurden gegen Ende der Verfei-

³⁾ Dieser Befund folgt aus dem Vergleich der NMR.-Daten (s. exper. Teil).

⁴⁾ Wir danken Herrn Prof. J. D. Dunitz für seine Unterstützung bei diesen Messungen.

Tabelle 1. *Kristallkoordinaten* ($\times 10^4$) und *Vibrationstensorskomponenten* ($\times 10^4$) von 15. Die Standardabweichungen sind in Klammern angegeben in Einheiten der letzten angegebenen Stelle. Der Temperaturfaktor ergibt sich für die Atome C, N und O aus: $T = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^* \cdot b^* \dots)]$ und für Wasserstoffatome aus: $T = \exp(-8\pi^2U \sin^2\theta/\lambda^2)$

	x	y	z	U_{11}/U	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
C(1)	1048 (3)	-2288 (2)	6651 (3)	558 (17)	451 (15)	848 (21)	-54 (14)	137 (16)	-9 (15)
C(2)	6356 (3)	209 (3)	7775 (3)	463 (17)	1309 (31)	874 (23)	-294 (20)	213 (16)	107 (22)
C(1')	1614 (2)	-8 (2)	8324 (2)	413 (14)	421 (14)	415 (13)	-32 (11)	89 (11)	-18 (11)
C(2')	2947 (3)	395 (2)	9046 (2)	500 (15)	568 (17)	442 (14)	-61 (13)	52 (12)	3 (13)
C(3')	2936 (2)	-539 (2)	8569 (2)	372 (13)	448 (15)	434 (14)	-40 (11)	77 (11)	47 (12)
C(4')	2997 (2)	-729 (2)	7469 (2)	329 (12)	404 (13)	499 (14)	17 (11)	106 (11)	43 (11)
C(5')	1497 (2)	-594 (2)	6690 (2)	368 (13)	457 (14)	371 (13)	-6 (11)	93 (10)	44 (11)
C(6')	478 (2)	-1349 (2)	6736 (2)	350 (13)	425 (14)	484 (14)	-43 (11)	75 (11)	2 (12)
C(7')	140 (3)	-1335 (2)	7766 (2)	571 (17)	764 (20)	662 (18)	-298 (16)	256 (14)	-87 (16)
C(8')	451 (3)	-482 (2)	8480 (2)	473 (16)	668 (18)	477 (15)	-6 (13)	182 (12)	19 (13)
C(9')	1239 (2)	282 (2)	7163 (2)	307 (12)	400 (13)	451 (13)	21 (10)	63 (10)	63 (11)
C(10')	3382 (3)	-1303 (2)	9372 (2)	524 (16)	644 (18)	523 (15)	42 (14)	77 (13)	160 (14)
C(11')	4002 (2)	-149 (2)	7209 (2)	382 (13)	530 (15)	514 (15)	-19 (12)	134 (12)	20 (13)
C(12')	-842 (3)	-1252 (2)	5732 (2)	472 (16)	585 (18)	676 (18)	-127 (14)	0 (14)	-30 (15)
C(1'')	-369 (2)	1490 (2)	6757 (2)	388 (15)	455 (16)	445 (14)	38 (12)	132 (12)	42 (12)
C(2'')	-1801 (2)	1764 (2)	6086 (2)	352 (13)	491 (16)	447 (13)	23 (11)	138 (11)	47 (12)
C(3'')	-2807 (3)	1139 (2)	5561 (2)	417 (15)	501 (16)	702 (18)	44 (13)	137 (13)	75 (14)
C(4'')	-4101 (3)	1418 (2)	4922 (2)	403 (16)	718 (21)	664 (18)	-27 (15)	93 (13)	-22 (16)
C(5'')	-4366 (3)	2325 (2)	4797 (2)	388 (14)	728 (20)	475 (16)	135 (14)	155 (12)	88 (14)
C(6'')	-3398 (3)	2965 (2)	5315 (2)	498 (17)	570 (18)	756 (19)	168 (15)	197 (15)	74 (15)
C(7'')	-2113 (3)	2679 (2)	5959 (2)	449 (16)	499 (16)	704 (18)	48 (13)	108 (14)	-31 (14)
N(1'')	-5739 (3)	2626 (2)	4070 (2)	465 (15)	994 (23)	642 (17)	200 (17)	184 (13)	140 (16)
O(1)	5273 (2)	-297 (1)	7925 (2)	338 (10)	914 (15)	733 (12)	-97 (10)	127 (9)	172 (11)
O(2)	3759 (2)	371 (1)	6484 (2)	574 (12)	893 (15)	756 (13)	-91 (11)	202 (10)	315 (12)
O(1')	-159 (2)	607 (1)	6645 (1)	320 (8)	409 (10)	559 (10)	31 (7)	43 (7)	27 (8)
O(2')	490 (2)	2004 (1)	7306 (2)	413 (10)	493 (11)	830 (13)	-21 (9)	23 (10)	-116 (10)
O(3')	-5997 (3)	3429 (2)	4011 (2)	783 (17)	1149 (22)	1003 (18)	512 (16)	158 (14)	93 (16)
O(4')	-6534 (2)	2049 (2)	3537 (2)	473 (14)	1309 (23)	1036 (19)	-46 (15)	-11 (13)	157 (17)
H(2,1)	7110 (37)	90 (25)	8403 (28)	1185 (120)					
H(2,2)	6127 (42)	812 (28)	7540 (31)	1376 (137)					
H(2,3)	6428 (37)	22 (27)	7143 (29)	1262 (129)					
H(2',1)	3225 (23)	884 (16)	8752 (17)	518 (68)					
H(2',2)	3210 (23)	361 (15)	9789 (17)	485 (66)					
H(4')	3335 (22)	-1312 (15)	7466 (17)	468 (62)					
H(5')	1441 (19)	-545 (13)	5982 (15)	314 (53)					
H(7',1)	658 (43)	-1850 (27)	8256 (31)	1384 (141)					
H(7',2)	-710 (30)	-1484 (19)	7608 (21)	787 (88)					
H(8',1)	697 (21)	-631 (14)	9317 (16)	375 (57)					
H(8',2)	-364 (28)	-62 (18)	8325 (21)	730 (81)					
H(9')	1871 (26)	804 (17)	7063 (19)	679 (77)					
H(10',1)	3001 (31)	-1937 (20)	9034 (23)	884 (95)					
H(10',2)	3073 (29)	-1160 (20)	9957 (21)	818 (90)					
H(10',3)	4327 (28)	-1335 (18)	9612 (20)	714 (80)					
H(11',1)	1769 (28)	-2464 (17)	7293 (21)	752 (86)					
H(11',2)	1232 (37)	-2347 (24)	5925 (30)	1218 (126)					
H(11',3)	409 (27)	-2731 (17)	6638 (20)	623 (73)					
H(12',1)	-1301 (33)	-680 (23)	5716 (24)	958 (102)					
H(12',2)	-1406 (26)	-1720 (17)	5706 (19)	592 (73)					
H(12',3)	-629 (42)	-1314 (29)	5046 (30)	1451 (153)					
H(3'')	-2595 (24)	516 (16)	5681 (18)	530 (67)					
H(4'')	-4824 (27)	995 (18)	4572 (20)	693 (80)					
H(6'')	-3613 (26)	3592 (18)	5179 (19)	664 (77)					
H(7'')	-1452 (26)	3105 (17)	6331 (19)	665 (79)					

nerung aus einer F_o-F_c Fouriersynthese entnommen und in den letzten Zyklen mitverfeinert (C-, N- und O-Atome mit anisotropen, H-Atome mit isotropen Temperaturparametern). Dabei wurden die Reflexe mit $w = \sigma^{-1} \cdot (F_o) \cdot \exp(A \cdot \sin^2 \theta / \lambda^2)$ [8] gewichtet ($A=6$). Konvergenz wurde bei $R=0,039$ ($R_w=0,043$) erreicht.

Die verfeinerten Atomparameter sind in *Tabelle 1* angegeben. *Tabelle 2* zeigt Bindungslängen und Bindungswinkel. *Figur 1* stellt die Stereoprojektion der Molekel dar; *Figur 2* zeigt die Stereoprojektion der Kristallpackung. Der einzige intermolekulare Abstand von weniger als 3,2 Å (ohne H-Atome) besteht zwischen N(1'') und O(2'') mit 3,16 Å⁵). Im Ringgerüst fällt der grosse Bindungswinkel C(6')-C(7')-C(8') von 120° auf, wobei zu beachten ist, dass C(7') eine relativ grosse Komponente des Vibrationstensors senkrecht zur Ebene der Atome C(6'), C(7'), C(8') aufweist, und somit die angegebene Mittellage von C(7') einen grösseren Winkel vortäuscht.

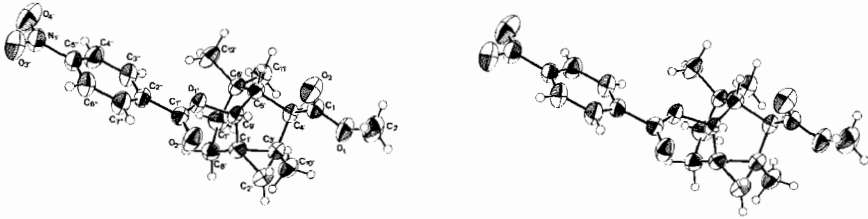


Fig. 1. ORTEP [9] Stereozzeichnung von 15. Die Vibrationsellipsoide schliessen 50% der Elektronendichte ein. Die H-Atome wurden mit Radius 0,1 Å gezeichnet.

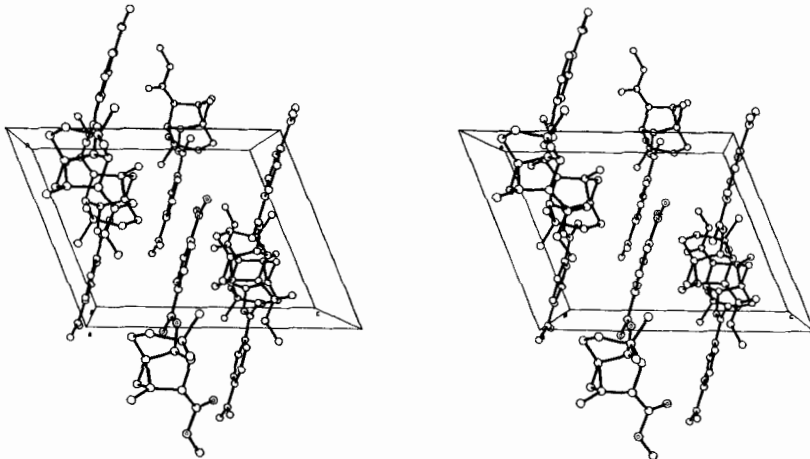


Fig. 2. Stereographische Projektion der Kristallpackung von 15 (gezeichnet mit PLUTO [10]).

⁵⁾ Numerierung der Atome gemäss Angaben in *Figur 1*.

Tabelle 2. Bindungslängen und Bindungswinkel von 15. Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten angegebenen Stelle

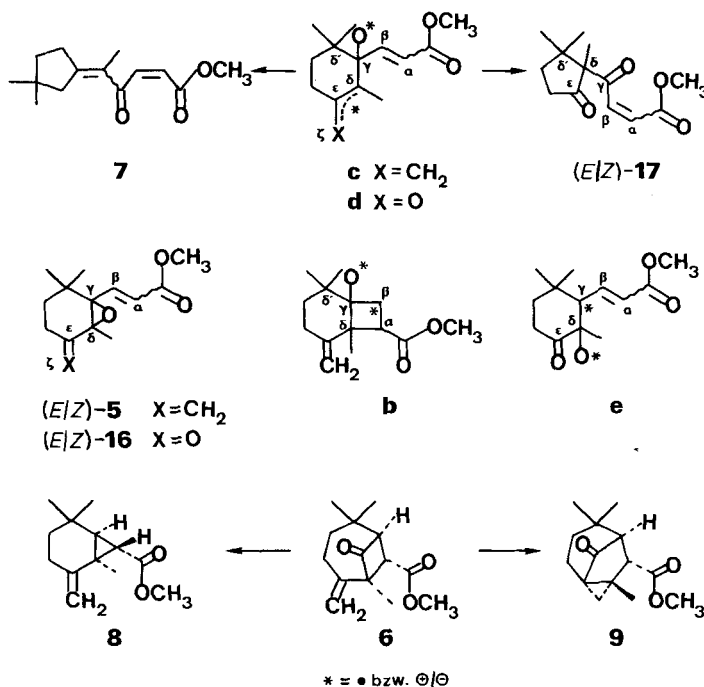
	Å		Å		Grad
C(1)-C(4')	1,504 (4)	C(9'')-O(1'')	1,455 (3)	C(4')-C(1)-O(1)	110,1 (2)
C(1)-O(1)	1,340 (3)	C(1'')-C(2'')	1,494 (3)	C(4')-C(1)-O(2)	127,3 (2)
C(1)-O(2)	1,190 (3)	C(1'')-O(1'')	1,336 (3)	O(1)-C(1)-O(2)	122,7 (3)
C(2)-O(1)	1,443 (4)	C(1'')-O(2'')	1,196 (3)	C(2')-C(1')-C(3')	60,2 (2)
C(1')-C(2')	1,497 (3)	C(2'')-C(3'')	1,380 (3)	C(2')-C(1')-C(8')	135,5 (2)
C(1')-C(3')	1,523 (4)	C(2'')-C(7'')	1,381 (4)	C(2')-C(1')-C(9')	111,7 (2)
C(1')-C(8')	1,496 (4)	C(3'')-C(4'')	1,372 (4)	C(3')-C(1')-C(8')	117,8 (2)
C(1')-C(9')	1,523 (3)	C(4'')-C(5'')	1,360 (4)	C(3')-C(1')-C(9')	102,9 (2)
C(2')-C(3')	1,515 (4)	C(5'')-C(6'')	1,370 (4)	C(8')-C(1')-C(9')	111,7 (2)
C(3')-C(4')	1,536 (4)	C(5'')-N(1'')	1,476 (3)	C(1')-C(2')-C(3')	60,7 (2)
C(3')-C(10')	1,507 (4)	C(6'')-C(7'')	1,370 (4)	C(1')-C(3')-C(2')	59,1 (2)
C(4')-C(5')	1,546 (3)	N(1'')-O(3'')	1,208 (5)	C(1')-C(3')-C(4')	104,9 (2)
C(5')-C(6')	1,565 (4)	N(1'')-O(4'')	1,217 (4)	C(1')-C(3')-C(10')	123,2 (3)
C(5')-C(9')	1,508 (4)			C(2')-C(3')-C(4')	125,5 (2)
C(6')-C(7')	1,561 (4)			C(2')-C(3')-C(10')	114,9 (2)
C(6')-C(11')	1,528 (4)			C(4')-C(3')-C(10')	116,2 (2)
C(6')-C(12')	1,538 (3)			C(1)-C(4')-C(3')	114,5 (2)
C(7')-C(8')	1,539 (4)			C(1)-C(4')-C(5')	113,7 (2)

	Grad		Grad
C(3')-C(4')-C(5')	102,9 (2)	C(1'')-C(2'')-C(3'')	122,5 (2)
C(4')-C(5')-C(6')	115,2 (2)	C(1'')-C(2'')-C(7'')	118,5 (2)
C(4')-C(5')-C(9')	97,2 (2)	C(3'')-C(2'')-C(7'')	119,0 (2)
C(6')-C(5')-C(9')	110,6 (2)	C(2'')-C(3'')-C(4'')	120,8 (3)
C(5')-C(6')-C(7')	114,8 (2)	C(3'')-C(4'')-C(5'')	118,7 (2)
C(5')-C(6')-C(11')	110,0 (2)	C(4'')-C(5'')-C(6'')	122,1 (2)
C(5')-C(6')-C(12')	107,8 (2)	C(4'')-C(5'')-N(1'')	118,7 (2)
C(7')-C(6')-C(11')	108,0 (2)	C(6'')-C(5'')-N(1'')	119,2 (2)
C(7')-C(6')-C(12')	110,1 (2)	C(5'')-C(6'')-C(7'')	118,6 (3)
C(11')-C(6')-C(12')	105,7 (2)	C(2'')-C(7'')-C(6'')	120,7 (2)
C(6')-C(7')-C(8')	120,1 (3)	C(5'')-N(1'')-O(3'')	118,5 (3)
C(1')-C(8')-C(7')	106,4 (3)	C(5'')-N(1'')-O(4'')	117,8 (3)
C(1')-C(9')-C(5')	100,2 (2)	O(3'')-N(1'')-O(4'')	123,7 (3)
C(1')-C(9')-O(1'')	113,9 (2)	C(1)-O(1)-C(2)	116,5 (2)
C(5')-C(9')-O(1'')	113,1 (2)	C(9')-O(1'')-C(1')	116,6 (2)
C(2'')-C(1'')-O(1'')	115,0 (2)		
C(2'')-C(1'')-O(2'')	124,1 (2)		
O(1'')-C(1'')-O(2'')	124,4 (2)		

3. Diskussion. - In Übereinstimmung mit den eingangs erwähnten Versuchsergebnissen [2] ergab der Epoxyester (*E*)-5 (s. Schemata 1 und 3) bei der Triplettsensibilisierung (Aceton; $\lambda \geq 280$ nm) neben dem Konfigurationsisomer (*Z*)-5 [2] als Hauptprodukt das isomere Vierringketon 6 [2]. Daneben konnte erstmals der γ -Ketoester 7 (s. Schema 2) in geringen Mengen erhalten werden. Die Bildung dieses Produktes ist ein weiterer Hinweis⁶⁾ dafür, dass das Epoxid 5 aus dem

⁶⁾ Bei der triplettinduzierten Photoisomerisierung (*E*)-5 \rightarrow 6 erfolgt Spaltung der C(δ),O-Epoxidbindung und Bindungschluss zwischen den C(δ)- und C(α)-Atomen (s. Schema 3). Vermutlich wird eine Zwischenstufe **b** ausgebildet, die sich unter 1,2-Alkylverschiebung (C(δ) \rightarrow C(β); s. Schema 3) zu 6 stabilisiert (vgl. Diskussion in [2]).

Schema 3



Triplettzustand Spaltung der C(δ), O-Bindung erfährt. Im intermediär auftretenden Photoprodukt **c** (s. *Schema 3*) wird sodann die C(δ'), C(γ)-Bindung gespalten unter Ausbildung der Carbonylfunktion am C(γ) und Bindungsschluss zwischen den C(δ')- und C(ζ)-Atomen⁷).

In Anbetracht des Befundes, dass die Photolyse von (*E/Z*)-**5** in Aceton mit Licht von $\lambda \geq 280$ nm zu ca. 50% mit dem Auftreten nichtauftrennbarer Gemische hochmolekularer Produkte noch unbekannter Struktur verbunden war, drängte sich die Nachbestrahlung des in 22proz. Ausbeute anfallenden, homokonjugierten Vierringketons **6** auf. Es zeigte sich, dass sich **6** bei der Triplettensensibilisierung stereoselektiv durch eine Oxa-di- π -methan-Umlagerung zum Fünfringketon **9** isomerisiert (s. *Schema 3*). Dieser Modus der triplettinduzierten Photoisomerisierung wird allgemein bei homokonjugierten Cycloalkanonen angetroffen [12] [13], doch wurde unseres Wissens eine solche Umlagerung für β , γ -ungesättigte Vierringketone noch nicht beschrieben (s. auch [12-15]). Bei der Singulettanregung

⁷) Eine zu **c** analoge Zwischenstufe **d** tritt vermutlich bei der Photoisomerisierung des (*E/Z*)-**5** entsprechenden ϵ -Ketoesters (*E/Z*)-**16** (s. *Schema 3*) auf [11]. Wird der α , β -Enester-Chromophor dieser Substrate mit Licht von $\lambda = 254$ nm angeregt, so erfolgt offenbar intramolekulare Energieübertragung auf den ϵ -ständigen Ketonchromophor. Unter Spaltung der C(δ), O-Epoxidbindung wird die Zwischenstufe **d** ausgebildet⁸), die unter 1,2-Alkylverschiebung (C(δ') \rightarrow C(δ)) zu (*E/Z*)-**17** reagiert.

⁸) In Konkurrenz hierzu tritt Photospaltung der C(γ), O-Bindung ((*E/Z*)-**16** \rightarrow **e**) auf [11].

($\lambda \geq 280$ nm; CH_3CN) hingegen reagiert **6** unter Decarbonylierung zum Cyclopropylester **8** und stimmt in diesem Verhalten mit demjenigen zahlreicher Vier-ringketone überein [12] [13]⁹⁾.

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. Angaben in [1].

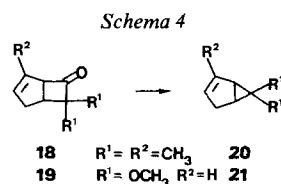
1. Bestrahlungsversuche. - 1.1. *Triplettsensibilisierung von (E)-5*. Die Lösung von 1,5 g (6,35 mmol) (*E*)-**5** [2] in 200 ml Aceton wurde in der Anordnung I (Lampe B, Pyrexfilter) unter 88proz. Umsatz von (*E*)-**5** bestrahlt, und das Rohprodukt an SiO_2 (Merck, «reinst») in Äther/Hexan 1:4 chromatographiert. Die Auswaage der Fraktionen ergab zusammen mit der $^1\text{H-NMR}$ -Analyse als Produktbild: 13% (*Z*)-**5** [2], 22% **6** [2] und ca. 3% 5-(3',3'-Dimethyl-1'-cyclopentyliden)-4-oxo-2-hexensäure-methylester (**7**), Reinheit ca. 85%, (1:1)-Gemisch von Diastereomeren, Sdp. $110^\circ/0,05$ Torr. - UV. (0,105 mg in 5 ml): 230 (12000), 289 (5500), Endabsorption bis 400. - IR.: 3020w S, 2995m S, 2960s, 2940s, 2905m, 2895m S, 2870m, 1780m, 1760m, 1732s, 1672s, 1643s, 1605s, 1462m, 1447m, 1386s, 1368m, 1305m S, 1290m S, 1280m, 1266m, 1216s, 1185m, 1172s, 1160m, 1140m, 1075m S, 1068m, 1030m, 1002m, 937w, 915w, 903w. - $^1\text{H-NMR}$.: 0,99, 1,02 (2 s, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3')$); 1,80 (m, $w_{1/2}=4$, 3 $\text{H}-\text{C}(6)$); 1,38-1,92 (m, 2 $\text{H}-\text{C}(4')$); 2,10-2,90 (m, 2 $\text{H}-\text{C}(2')$, 2 $\text{H}-\text{C}(5')$); 3,62 (s, COOCH_3); 6,18 (*AB*-System, $J=12$, $\delta_A=5,85$, $\delta_B=6,50$, $\text{H}-\text{C}(2)$, $\text{H}-\text{C}(3)$). - $^{13}\text{C-NMR}$.: 15,58 und 15,97 (2 *qa*, $\text{C}(6)$); 27,69 (2 *qa*, überlagert, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3')$); 51,77 (2 *qa*, überlagert, COOCH_3); 33,08 und 33,39, 38,46 und 40,67, 49,21 und 49,56 (6 *t*, $\text{C}(2')$, $\text{C}(4')$, $\text{C}(5')$); 122,22 und 122,38, 145,23 und 145,52 (4 *d*, $\text{C}(2)$, $\text{C}(3)$); 37,68 und 40,01 (2 s, $\text{C}(3')$); 127,28 und 127,70, 160,76 und 161,12 (4 s, $\text{C}(5)$, $\text{C}(1')$); 165,68 (2 s, überlagert, $\text{C}(1)$); 195,38 und 195,50 (2 s, $\text{C}(4)$). - MS.: 236 (M^+ , $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_3$, 44), 221 (51), 205 (20), 204 (51), 189 (83), 177 (68), 176 (90), 102 (37), 101 (87), 135 (20), 133 (27), 123 (80), 122 (27), 121 (83), 113 (100), 107 (44), 95 (39), 93 (37), 91 (46), 81 (54), 79 (37), 77 (30), 69 (35), 67 (29), 55 (34), 43 (32), 41 (63).

1.2. *Photolyse von 6 mit Licht von $\lambda \geq 280$ nm*. Eine Lösung von 192 mg (0,81 mmol) **6** in 40 ml CH_3CN wurde in der Anordnung I (Lampe B, Pyrex) unter völligem Reaktantumsatz bestrahlt. Die Chromatographie des Rohproduktes an SiO_2 in Hexan/Äther 6:1 ergab 51 mg (30%) (*1R^**, *6S^**, *7R^**)-1,5,5-Trimethyl-2-methylidenbicyclo[4.1.0]heptan-7-carbonsäure-methylester (**8**), Sdp. $70^\circ/0,03$ Torr. - UV. (0,121 mg in 5 ml): 210 (7840). - IR.: 3090w, 2995m, 2960m, 2945m, 2930m, 2910m S, 2870m, 1728s, 1634m, 1450m, 1438m, 1416w, 1384m, 1365m, 1352m, 1340m, 1327m, 1320m, 1297m, 1275w, 1260w, 1200s, 1169s, 1146m, 1084w, 1070w, 1020w, 959w, 941w, 937w, 925w, 912m, 904m S, 890m, 848w. - $^1\text{H-NMR}$.: 0,98, 1,10, 1,34 (3 s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1)$, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(5)$); 1,10-1,35 (m, 2 $\text{H}-\text{C}(4)$); 1,50 (*AB*-System, $\delta_A=1,42$, $\delta_B=1,57$, $J=6$, $\text{H}-\text{C}(6)$, $\text{H}-\text{C}(7)$); 1,90-2,30 (m, 2 $\text{H}-\text{C}(3)$); 3,57 (s, COOCH_3); 4,88, 4,97 (2 s br., $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(2)$). - $^{13}\text{C-NMR}$.: 18,5, 28,8, 29,6 (3 *qa*, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1)$, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(5)$); 51,5 (*qa*, COOCH_3); 28,0, 34,6 (2 *t*, $\text{C}(3)$, $\text{C}(4)$); 110,6 (*t*, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(2)$); 29,6, 41,4 (2 *d*, $\text{C}(6)$, $\text{C}(7)$); 28,8, 31,8 (2 s, $\text{C}(1)$, $\text{C}(5)$); 148,3 (s, $\text{C}(2)$); 172,7 (s, COOCH_3). - MS.: 208 (M^+ , $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2$, 26), 194 (20), 193 (38), 179 (35), 177 (21), 165 (24), 162 (35), 161 (44), 152 (29), 149 (44), 147 (54), 139 (62), 136 (38), 134 (51), 133 (65), 125 (18), 121 (44), 119 (56), 107 (53), 105 (53), 93 (100), 91 (71), 77 (38), 69 (29), 53 (21), 41 (47).

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (208,29) Ber. C 74,96 H 9,68% Gef. C 74,79 H 9,58%

1.3. *Triplettsensibilisierung von 6*. Eine Lösung von 200 mg (0,85 mmol) **6** in 50 ml Aceton wurde in der Anordnung I (Lampe B, Pyrex) bis zu 92proz. Umsetzung von **6** bestrahlt. Die Chromato-

⁹⁾ Die Umwandlung **6** → **8** findet u.a. eine Parallele in der Photodecarbonylierung der homokonjugierten Cyclobutanone **18** und **19**, die in hydroxyfreien Lösungsmitteln bei der Singulettanregung die Cyclopropylverbindungen **20** [16] und **21** [17] ergeben (s. Schema 4).



graphie des Rohproduktes an SiO_2 in Äther/Pentan 1:3 lieferte 64 mg (32%) (IR^* , $3S^*$, $4S^*$, $5S^*$)-3,6,6-Trimethyl-9-oxo-tricyclo[3.3.1.0^{1,2}]-nonan-4-carbonsäure-methylester (**9**), Sdp. 135°/0,05 Torr. - UV. (2,8 mg in 2 ml): 295 (37). - IR.: 2970s, 2940s, 2910m s, 2870m, 2850w, 1765s, 1740s, 1468m, 1460m, 1436m, 1393m, 1385w, 1372m, 1339m, 1325w, 1310w, 1290m, 1280m, 1258m, 1244m, 1220w, 1196m, 1170s, 1158m, 1142m, 1136m, 1101w, 1082w, 1072w, 1050m, 1032m, 1010w, 992w. - $^1\text{H-NMR}$. (360 MHz, CDCl_3): 1,12, 1,40 (3 s, 2 s überlagert bei 1,12, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3)$); 1,30 ($d \times d$, $J_1=6,4$, $J_2=2,2$, $\text{H}-\text{C}(2)$); 1,47 ($d \times d$, $J_1=13,2$, $J_2=5,1$, $\text{H}-\text{C}(7)$); 1,59 (d , $J=6,4$, $\text{H}-\text{C}(2)$); 1,71 ($d \times d \times d$, $J_1=13,2$, $J_2=11,0$, $J_3=7,3$, $\text{H}-\text{C}(7)$); 1,83 ($d \times d$, $J_1=13,7$, $J_2=7,3$, $\text{H}-\text{C}(8)$); 2,25 (d , $J=2,2$, $\text{H}-\text{C}(4)$); 2,43 ($d \times d \times d$, $J_1=13,7$, $J_2=11,0$, $J_3=5,1$, $\text{H}-\text{C}(8)$); 3,01 (s, $\text{H}-\text{C}(5)$); 3,66 (s, COOCH_3). - $^{13}\text{C-NMR}$.: 21,5, 28,2, 28,6 (3 *qa*, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3)$, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$); 51,7 (*qa*, COOCH_3); 26,9, 29,4, 37,9 (3 *t*, $\text{C}(2)$, $\text{C}(7)$, $\text{C}(8)$); 46,7, 68,1 (2 *d*, $\text{C}(4)$, $\text{C}(5)$); 22,9, 41,8, 42,3 (3 *s*, $\text{C}(1)$, $\text{C}(3)$, $\text{C}(6)$); 172,7 (*s*, COOCH_3); 212,9 (*s*, $\text{C}(9)$). - MS.: 236 (M^+ , $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_3$, <1), 221 (3), 208 (30), 193 (30), 180 (11), 176 (10), 165 (21), 161 (34), 152 (20), 149 (77), 139 (18), 133 (52), 123 (15), 121 (62), 107 (46), 105 (29), 95 (22), 93 (100), 91 (48), 83 (25), 77 (34), 69 (30), 55 (20), 41 (38).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (236,30) Ber. C 71,16 H 8,53% Gef. C 71,06 H 8,62%

2. Weitere Versuche. - 2.1. *Ozonolyse von 7.* Eine Lösung von 62 mg (0,26 mmol) **7** in 6 ml CH_2Cl_2 /Pyridin 5:1 wurde gemäss [18] der Ozonolyse unterworfen. Die Aufarbeitung erfolgte in Äther. Das Rohprodukt wurde an SiO_2 in Äther/Hexan 1:4 chromatographiert, wobei 4 mg (14%) **10** [5] erhalten wurden.

2.2. *Reduktion von 8.* Unter Eiskühlung wurde zur Vorlage von 38 mg (1 mmol) LiAlH_4 in 2 ml abs. Äther die Lösung von 23,5 mg (0,11 mmol) **8** in 1 ml abs. Äther gegeben. Das Reaktionsgut wurde 20 Min. bei 40° gerührt und in Äther aufgearbeitet. Die Chromatographie des Rohproduktes an SiO_2 in Pentan/Äther 1:1 ergab 13,2 mg (67%) (IR^* , $6S^*$, $7R^*$)-1,5,5-Trimethyl-2-methyliden-bicyclo[4.1.0]heptan-7-methanol (**11**), Sdp. 90°/0,01 Torr. - UV. (0,142 mg in 10 ml): 207 (7030). - IR.: 3625m, 3580-3110 br., 3080w, 2955s, 2920s, 2862s, 1630m, 1468m s, 1460m, 1450m, 1382m, 1361m, 1190m, 1148m, 1140m, 1112m, 1078m, 1060m, 1030m, 1010s, 990m s, 965m, 906w, 880m. - $^1\text{H-NMR}$.: 0,48 (*A*-Teil eines *AB*-Systems, $J=5,5$, $\text{H}-\text{C}(6)$); *B*-Teil ist überlagert durch *m* bei 0,85-1,20; 0,79 (*s* br., HO); 0,94, 1,04, 1,23 (3 *s*, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1)$, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(5)$); 0,85-1,20 (*m*, enthält *X*-Teil eines *ABX*-Systems, $\text{H}-\text{C}(7)$, 2 $\text{H}-\text{C}(4)$); 1,95-2,22 (*m*, 2 $\text{H}-\text{C}(3)$); 3,49 (*AB*-Teil des *ABX*-Systems, $J_1=11$, $J_2=8$, $J_3=7$, $\delta_A=3,42$, $\delta_B=3,57$, CH_2OH); 4,70-4,84 (*m*, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(2)$). - $^{13}\text{C-NMR}$.: 19,4, 29,4, 29,9, (3 *qa*, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1)$, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(5)$); 28,2, 35,1 (2 *t*, $\text{C}(3)$, $\text{C}(4)$); 63,6 (*t*, CH_2OH); 107,9 (*t*, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(2)$); 29,4, 39,3 (2 *d*, $\text{C}(6)$, $\text{C}(7)$); 25,6, 28,8 (2 *s*, $\text{C}(1)$, $\text{C}(5)$); 151,2 (*s*, $\text{C}(2)$). - MS.: 180 (M^+ , $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}$, 29), 165 (6), 162 (29), 149 (34), 147 (69), 137 (17), 136 (40), 124 (37), 121 (100), 119 (51), 107 (63), 105 (46), 95 (40), 93 (63), 91 (66), 79 (37), 67 (20), 55 (26), 43 (23), 41 (51).

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}$ (180,28) Ber. C 79,44 H 11,18% Gef. C 79,86 H 11,00%

2.3. *Reduktion von 9.* Zur Lösung von 82 mg (0,35 mmol) **9** in 8 ml Methanol wurden bei ca. -15° im Laufe von 6 Std. unter Rühren 133 mg (3,5 mmol) NaBH_4 gegeben. Nach der Aufarbeitung in Äther wurde das Rohprodukt an SiO_2 (Merck, «reinst») in Essigester/Benzol 1:8 chromatographiert: 39 mg (47%) **12**, 10 mg (14%) **13** und 8 mg (11%) **14**. (IR^* , $3S^*$, $4S^*$, $5S^*$, $9R^*$)-9-Hydroxy-3,6,6-trimethyltricyclo[3.3.1.0^{1,2}]-nonan-4-carbonsäure-methylester (**12**): Sdp. 175°/0,05 Torr. - IR.: 3635m, 3580m-3400w br., 3045w, 2955s, 2930s, 2915m s, 2870m, 1731s, 1460m, 1433m, 1388w, 1380w, 1364m, 1308m, 1278m, 1252m, 1227m, 1192s, 1173s, 1160m s, 1100m, 1083m, 1070m, 1042m, 1031m. - $^1\text{H-NMR}$. (360 MHz, CDCl_3): 0,97, 1,32 (3 *s*, 2 *s* überlagert bei 1,32, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3)$, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$); 1,02 (*d*-artiges *m*, wird vereinfacht zu $d \times d$ durch Einstrahlung bei 3,55, $J_1=4,9$, $J_2=1,8$, $\text{H}-\text{C}(2)$); 1,39 (*d*, $J=4,9$, $\text{H}-\text{C}(2)$); 1,28-1,36 und 1,54-1,65 (2 *m*, 2 $\text{H}-\text{C}(7)$, $\text{H}-\text{C}(8)$); 1,68 (HO- $\text{C}(9)$); 2,22 (*m*, $w_{1/2}=9,8$, erscheint als *d* bei Einstrahlung bei 1,02, $J=2,7$, $\text{H}-\text{C}(4)$); 2,41 (*m*, $w_{1/2}=23,5$, $\text{H}-\text{C}(8)$); 2,85 (*s*, $\text{H}-\text{C}(5)$); 3,35 (*m*, $w_{1/2}=8,8$, $\text{H}-\text{C}(9)$); 3,67 (*s*, COOCH_3). - $^{13}\text{C-NMR}$.: 23,3, 32,5, 33,6 (3 *qa*, 3 CH_3); 51,6 (*qa*, COOCH_3); 19,7 (*t*, $\text{C}(2)$); 37,0, 37,5 (2 *t*, $\text{C}(7)$, $\text{C}(8)$); 50,1, 61,1 (2 *d*, $\text{C}(7)$); 80,9 (*d*, $\text{C}(9)$); 24,3, 34,1, 37,2 (3 *s*); 175,1 (*s*, COOCH_3). - MS.: 238 (M^+ , $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_3$, 2), 223 (3), 220 (3), 205 (5), 191 (4), 178 (20), 167 (9), 163 (33), 161 (28), 149 (18), 145 (15), 125 (77), 122 (25), 121 (25), 114 (100), 109 (25), 107 (62), 105 (48), 95 (31), 93 (31), 91 (34), 83 (60), 82 (43), 81 (31), 79 (31), 77 (22), 69 (24), 67 (21), 55 (37), 43 (36), 41 (48).

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (238,32) Ber. C 70,55 H 9,31% Gef. C 70,63 H 9,40%

(*1R^*, 3S^*, 4S^*, 5S^**)-4-Hydroxymethyl-3,6,6-trimethyltricyclo[3.3.1.0^{1,3}]nonan-9-on (**13**), Sdp. 150°/0,02 Torr. - UV. (EtOH) (2,2 mg in 2 ml): 293 (42). - IR.: 3640m, 3580-3300m br., 3050w, 2970w, 2970s, 2940s, 2910m s, 2870s, 1752s, 1468m, 1458m, 1392m, 1384m, 1370m, 1291m, 1160m, 1144m, 1105m, 1090m, 1072m, 1038s, 1018m. - ¹H-NMR. (360 MHz, CDCl₃): 1,07, 1,13, 1,32 (3 s, H₃C-C(3), 2 H₃C-C(6)); 1,23 (*d* × *d*, *J*₁=6,3, *J*₂=2,0, H-C(2)); 1,52 (*d*, *J*=6,3, H-C(2), überlagert durch *m* bei 1,42-1,54); 1,42-1,54, 1,71-1,88 und 2,34-2,45 (3 *m*, H-C(4), 2 H-C(7), 2 H-C(8)); 1,61 (*s*, HO); 1,94 (*s*, H-C(5)); 3,29-3,44 (*m*, CH₂OH). - ¹³C-NMR.: 21,9, 28,4, 28,8 (3 *qa*, 3 H₃C); 26,6, 27,8, 37,8 (3 *t*, 3 H₂C); 62,4 (*t*, CH₂OH); 44,0 (*d*, C(4)); 69,0 (*d*, C(5)); 19,8, 41,0, 41,7 (3 *s*); 216,3 (*s*, C(9)). - MS.: 208 (*M*⁺, C₁₃H₂₀O₂, 5), 193 (8), 190 (8), 177 (9), 175 (5), 165 (15), 162 (8), 152 (9), 149 (40), 147 (28), 137 (17), 123 (40), 122 (45), 109 (40), 107 (74), 106 (35), 105 (38), 95 (43), 93 (100), 91 (62), 83 (32), 81 (32), 79 (35), 77 (42), 69 (45), 67 (26), 55 (34), 43 (21), 41 (51).

C₁₃H₂₀O₂ (208,29) Ber. C 74,96 H 9,68% Gef. C 74,46 H 9,66%

(*1R^*, 3S^*, 4S^*, 5S^*, 9R^**)-4-Hydroxymethyl-3,6,6-trimethyltricyclo[3.3.1.0^{1,3}]nonan-9-ol (**14**). Smp. 154-155° (aus Heptan). - IR. (CHCl₃): 3620s, 3040w, 3005m, 2955s, 2935s s, 2910s s, 2895s, 2870s, 1465m, 1390m, 1385m, 1362w, 1320w, 1160w, 1140w, 1100m, 1084s, 1060m, 1032m, 1020m, 996m, 950w, 920w. - ¹H-NMR. (CDCl₃): 0,90-1,04 (Signal überlagert von *s* bei 0,98, vermutlich *d* × *d*, H-C(2)); 0,98, 1,23, 1,28 (3 s, H₃C-C(3), 2 H₃C-C(6)); 1,55 (s, 2 HO); 1,28-1,80 und 2,20-2,47 (7 H); 3,26 (*d*, *J*=3,5), 3,46 (*s*) und 3,54 (*d*, *J*=1,5, zusammen 3 H). - ¹³C-NMR. (CDCl₃, unter Zusatz von DMSO-*d*₆): 23,5, 32,5, 33,8 (3 *qa*, 3 H₃C); 19,8 (*t*, C(2)); 35,3, 37,0 (2 *t*, 2 H₂C); 62,0 (*t*, CH₂OH); 48,2, 59,8 (2 *d*, 2 HC); 79,4 (*d*, C(9)); 21,8, 34,2, 35,8 (3 *s*). - MS.: 210 (*M*⁺, C₁₃H₂₂O₂, 1), 192 (4), 179 (8), 177 (10), 163 (16), 161 (19), 159 (8), 149 (16), 147 (8), 136 (15), 125 (100), 123 (75), 121 (20), 119 (18), 109 (19), 108 (17), 107 (65), 105 (40), 95 (49), 93 (35), 91 (41), 81 (42), 79 (35), 77 (25), 69 (34), 68 (88), 67 (35), 55 (40), 43 (35), 41 (43).

C₁₃H₂₂O₂ (210,31) Ber. C 74,24 H 10,54% Gef. C 74,10 H 10,46%

2.4. Veresterung von **12** mit *p*-Nitrobenzoylchlorid. Eine Lösung von 30,3 mg (0,13 mmol) **12** in 1 ml Pyridin wurde mit 27,8 mg (0,15 mmol) *p*-Nitrobenzoylchlorid versetzt und 2 Tage bei 80° gerührt. Das Reaktionsgut wurde mit Äther verdünnt, mit ges. wässriger CuSO₄-Lösung gewaschen und in Äther aufgearbeitet. Die Chromatographie an SiO₂ in Äther/Pentan 1:10 ergab 30 mg (83%) (*1R^*, 3S^*, 4S^*, 5S^*, 9R^**)-3,6,6-Trimethyl-9-(*p*-nitrobenzoyloxy)tricyclo[3.3.1.0^{1,3}]nonan-4-carbonsäuremethylester (**15**), Smp. 162-163° (hellgelbe Kristalle aus Äther). - UV. (Äther) (0,051 mg in 5 ml): 257,5 (20900). - IR. (CHCl₃): 3030w, 2995w s, 2955m, 2905m s, 2870m, 1725s, 1608m, 1527s, 1460m, 1433m, 1408w, 1389w, 1382w, 1365m, 1349s, 1318m, 1299s, 1282s, 1190m s, 1175m, 1154m, 1115s, 1102s, 1020m, 1013m, 939w, 888w, 870m, 860w, 840m. - ¹H-NMR. (CDCl₃): 1,05, 1,31, 1,37 (3 s, H₃C-C(3), 2 H₃C-C(6)); 1,22 (*d* × *d*, *J*₁=6, *J*₂=2, H-C(2)); 1,42-1,80 und 1,90-2,38 (2 *m*, 5 H); 2,54 (*m*, *w*_{1/2}=5, H-C(4)); 2,98 (*s*, H-C(5)); 3,69 (*s*, COOCH₃); 4,35 (*d*, *J*=3,5, H-C(9)); 7,26 (*AB*-System, *J*=9, *δ*_A=7,21, *δ*_B=7,31, 4 arom. H). - MS.: 387 (*M*⁺, C₂₁H₂₅NO₆, 3), 328 (8), 327 (10), 274 (19), 237 (13), 220 (12), 219 (11), 205 (14), 177 (23), 164 (13), 161 (29), 159 (13), 151 (27), 150 (100), 149 (12), 145 (11), 134 (11), 120 (27), 105 (19), 104 (23), 93 (11), 76 (13), 69 (15), 55 (10), 41 (14).

C₂₁H₂₅NO₆ (387,42) Ber. C 65,10 H 6,50 N 3,62% Gef. C 65,13 H 6,51 N 3,55%

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der ETHZ (Leitung: D. Manser) ausgeführt. Die Aufnahme der NMR.-Spektren verdanken wir Fr. B. Brandenburg und Herrn K. Hiltbrunner (Leitung des NMR.-Service: Prof. Dr. J. F. M. Oth); die 360 MHz ¹H-NMR.-Spektren wurden von Herrn A. Eugster, Institut für Molekularbiologie und Biophysik der ETHZ, aufgenommen. Für die Messung der Massenspektren danken wir Frau L. Gologowski (Leitung des MS.-Service: Prof. Dr. J. Seib).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 111. Mitt.: *A. P. Alder, H. R. Wolf & O. Jeger*, *Helv.* 63, 1833 (1980).
- [2] *B. Frei, W. B. Schweizer, H. R. Wolf & O. Jeger*, *Rec. Trav. Chim. Pays Bas* 98, 271 (1979).
- [3] *B. Frei, H. Eichenberger, B. von Wartburg, H. R. Wolf & O. Jeger*, *Helv.* 60, 2968 (1977).
- [4] *B. Frei, H. R. Wolf & O. Jeger*, *Helv.* 62, 1645 (1979).
- [5] *W. G. Dauben, L. Schutte, R. E. Wolf & E. J. Deving*, *J. Org. Chem.* 34, 2512 (1969).
- [6] *G. M. Sheldrick*, 'SHELX 76, Program for Crystal Structure Determination', University of Cambridge, England.
- [7] *J. M. Stewart, G. J. Kruger, H. L. Ammon, C. Dickinson & S. R. Hall*, 'The X-Ray System Version of June 1972', University of Maryland, College Park, Maryland.
- [8] *J. D. Dunitz & P. Seiler*, *Acta Crystallogr. B* 29, 589 (1973).
- [9] *C. K. Johnson*, ORTEP-Report ORNL-3794 (1965), Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- [10] Programm PLUTO, Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Cambridge, England.
- [11] *B. Frei, G. de Weck, K. Müllen, H. R. Wolf & O. Jeger*, *Helv.* 62, 553 (1979).
- [12] *K. N. Houk*, *Chem. Rev.* 76, 1 (1976).
- [13] *W. G. Dauben, D. G. Lodder & J. Ipaktschi*, *Fortschr. Chem. Forsch.* 54, 73 (1975).
- [14] *D. R. Morton & N. J. Turro*, *Adv. Photochem.* 9, 197 (1974).
- [15] *W. D. Stohrer, P. Jacobs, K. H. Kaiser, G. Wiech & G. Quinkert*, *Fortschr. Chem. Forsch.* 46, 181 (1974).
- [16] *W. F. Erman*, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 3829 (1967).
- [17] *H. D. Scharf & W. Kuster*, *Chem. Ber.* 104, 3016 (1971).
- [18] *D. Do Khac Manh, M. Fétizon & J. P. Flament*, *Tetrahedron* 31, 1897 (1975).