

114. Photochemische Reaktionen

121. Mitteilung [1]

Zur Photochemie von ε,ζ -Methano- α,γ -dienenen und 7,8-Methano-1,3,5-trienen

von Keitaro Ishii, Bruno Frei, Hans Richard Wolf¹⁾ und Oskar Jeger

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule,
Universitätsstrasse 16, CH-8092 Zürich

Herrn Prof. *George H. Büchi* zum 60. Geburtstag mit den besten Wünschen gewidmet

(23. IV. 81)

Photochemistry of ε,ζ -Methano- α,γ -dienones and 7,8-Methano-1,3,5-trienes

Summary

Irradiation of the δ -cyclopropyl-dienone (*E*)-**6** ($\lambda \geq 347$ nm) gives (*Z*)-**6**, **10** (1,5-sigmatropic H-shift), (*E/Z*)-**9** (electrocyclic process involving C(ε), C(ζ)-cleavage) and **11** (ring opening).

The corresponding 6-cyclopropyl-triene (*E*)-**7** gives on singlet excitation ($\lambda > 280$ nm) **14** (1,5-sigmatropic H-shift) and, to a smaller extent, the bicyclo [3.2.0] heptenyl-dienes (*E/Z*)-**13**. However, on triplet excitation ($\lambda \geq 347$ nm, benzophenone) (*E*)-**7** gives (*E/Z*)-**13** as the main products. On both $^1\pi,\pi^*$ - and $^3\pi,\pi^*$ -excitation, (*Z*)-**7** and **15** are formed in small amounts.

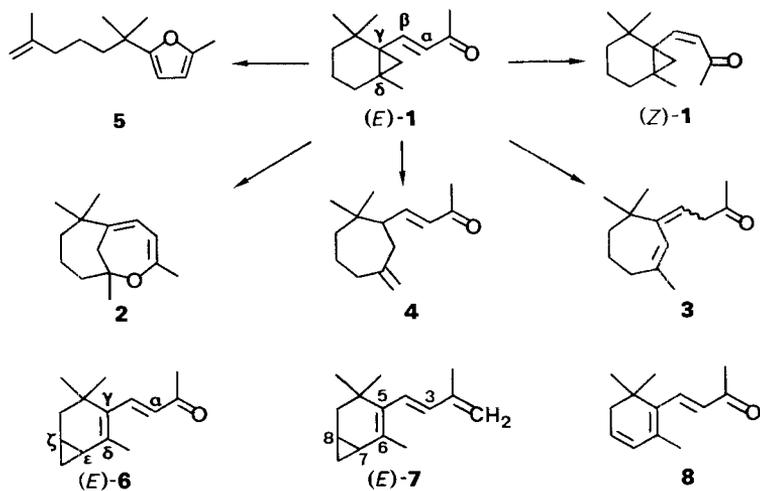
1. Einleitung. – Wie kürzlich gezeigt wurde [2], wandelt sich das γ,δ -Methano- α -enon (*E*)-**1** bei der UV-Bestrahlung ($\lambda = 254$ nm bzw. $\lambda \geq 347$ nm) unter Spaltung der C(γ), C(δ)-Bindung in den isomeren Äther **2** und das isomere Dienketon **3** um (s. *Schema 1*). Zusätzlich treten bei der $^1\pi,\pi^*$ -Anregung ($\lambda = 254$ nm), im Unterschied zur $^1n,\pi^*$ -Anregung ($\lambda \geq 347$ nm), die 1,3-homosigmatrope Umlagerung (*E*)-**1** \rightarrow **4**, die Umwandlung von **1** zum isomeren Furanderivat **5** sowie die Enon-Isomerisierung (*E*)-**1** \rightarrow (*Z*)-**1** auf.

Die vorliegende Arbeit schließt an diese Untersuchungen an und berichtet über die Bestrahlungsergebnisse des zu (*E*)-**1** vinylogenen ε,ζ -Methano- α,γ -dienons (*E*)-**6**, die mit denjenigen des (*E*)-**6** entsprechenden Methano-triens (*E*)-**7** verglichen werden (s. *Schema 1*).

¹⁾ Neue Adresse: *F. Hoffmann-La Roche & Co. AG*, CH-4002 Basel.

Das Methano-dienon (*E*-6) wurde durch Umsetzung von 3,4-Didehydro- β -jonon (8) mit CH_2I_2 in Gegenwart von Cu und I_2 nach dem in [3] beschriebenen Verfahren in 28proz. Ausbeute gewonnen. Aus (*E*-6) wurde das Methano-trien (*E*-7) mittels *Wittig*-Reaktion in 71proz. Ausbeute erhalten.

Schema 1



2. Bestrahlungsversuche. – 2.1. *Photolysen des konjugierten Methano-dienons (E)-6 und des Methano-triens (E)-7.* Die Ergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefasst und die Photoprodukte im Schema 2 dargestellt.

Schema 2

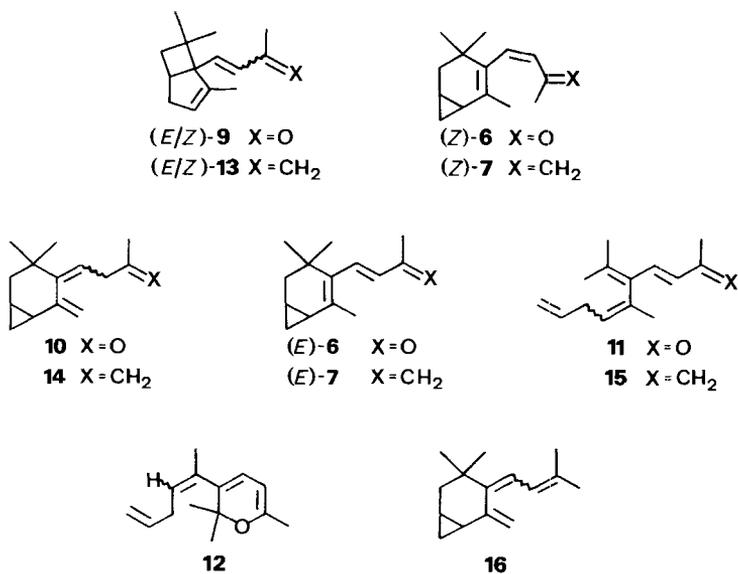


Tabelle 1. *Ergebnisse der Photolysen von (E)-6* ($\lambda \geq 347$ nm)

Lösungs- mittel	Umsatz [%]	Produktverteilung [%] ^{a)}					
		(Z)-6 ^{b)}	(E)-9	(Z)-9	10	11	12
Pentan	94	30	28	13	3	4	7
Benzol-d ₆ ^{c)}	84	34	30	6	8	3	3

- a) Die Produktverteilung wurde anhand der Kapillar-GC.-Analyse und der ¹H-NMR.-Analyse in Verbindung mit der Auswaage der Säulenchromatographie-Fractionen des Rohproduktes abgeschätzt. Die Werte beziehen sich auf die Menge an umgesetztem Reaktant.
 b) Im Gleichgewicht mit dem Pyran 17 (s. unten, *Schema 4*), vgl. auch Fussnote 6.
 c) ¹H-NMR.-Kontrolle des Photolyseverlaufs.

Tabelle 2. *Ergebnisse der Photolysen von (E)-7*

λ [nm]	Lösungs- mittel	Umsatz [%]	Produktverteilung [%] ^{a)}					
			(Z)-7 ^{b)}	(E)-13	(Z)-13	14	15	16 ^{c)}
> 280	Pentan	96	<1	6	<1	69	9	1
≥ 347 ^{d)}	Pentan	85	<1	13	51	–	6	2

- a) Vgl. Fussnote a, *Tab. 1*.
 b) Die Verbindung (Z)-7 konnte nur im Gemisch mit 16 isoliert werden.
 c) Das Trien 16 konnte im Rohprodukt ¹H-NMR.-analytisch nicht nachgewiesen werden.
 d) Unter Zusatz von Benzophenon.

2.2 Photolyse von 11. – Bei der Bestrahlung des aliphatischen Tetraenons 11 in Cyclohexan-d₁₂ ($\lambda \geq 347$ nm; Umsatz 59%) fiel in 73proz. Ausbeute das Pyran 12 an²⁾.

3. Struktur der Photoprodukte. – *Dienon (Z)-6.* Den ¹H-NMR.-Daten zufolge liegt (Z)-6 bei RT. Im Gleichgewicht mit dem Pyran 17 (s. unten, *Schema 4*) vor. Der (Z)-Enon-Gruppe lassen sich die Signale eines AB-Systems bei 6,24 ppm ($J = 12$ Hz, $\nu_A = 6,00$ ppm, $\nu_B = 6,48$ ppm) zuordnen. Weiterhin erscheint hochfeld-verschoben bei 0,05–0,30 ppm als *m* das Signal eines der Cyclopropan-H-Atome. Die Reduktion des Gemisches von (Z)-6 und 17 mit NaBH₄ in Äthanol lieferte den Alkohol 18 (53%, s. *Schema 3*), dessen Konstitution eindeutig aus den spektralanalytischen Daten hervorgeht (vgl. u. a. die ¹H-NMR.-Daten im exper. Teil). Zudem wurde aus dem Gemisch von (Z)-6 und 17 mittels Wittig-Olefinierung das (Z)-Trien 7²⁾ (46%) erhalten (vgl. exper. Teil).

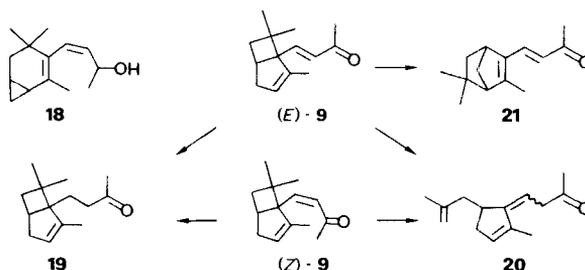
Pyran 17 (s. unten, *Schema 4*). Für das Pyran-System werden als ¹H-NMR.-Signale bei 5,26 ppm ein AB-System ($J = 6$ Hz, $\nu_A = 4,96$ ppm, $\nu_B = 5,55$ ppm) beobachtet (bzgl. Zuordnung der übrigen Daten vgl. exper. Teil).

Bicyclo [3.2.0] heptenyl-Verbindungen (E/Z)-9. Die (E/Z)-Isomeren 9 zeigen im MS. gleiches Fragmentierungsverhalten. Für beide Verbindungen wird erwartungsgemäss die für solche Cyclobutanderivate typische Abspaltung von 2-Methyl-1-propen, *M*⁺-56, beobachtet. Die Strukturableitung von (E/Z)-9 ergibt sich des weiteren eindeutig aus den UV-, IR- und insbesondere aus den NMR.-Daten (vgl. Zuord-

2) s. *Tabelle 1*, Fussnote a.

nungen im exper. Teil). Erwartungsgemäss fiel bei der katalytischen Hydrierung (5proz. Pd/BaSO₄) von (*E*)- bzw. (*Z*)-**9** das Keton **19** an (s. *Schema 3*). Von Interesse ist das thermische Verhalten der geometrischen Isomeren (*E/Z*)-**9**. So wandelte sich (*E*)-**9** beim Erhitzen auf 170° in Toluol (Umsatz 85%) in die Isomeren **20** (24%) und **21** (34%) um²), wogegen (*Z*)-**9** unter den gleichen Bedingungen (65proz. Umsetzung) ausschliesslich **20** (71%) ergab²). Die Strukturableitung für **20** und **21** stützt sich auf die spektralanalytischen Daten; für die Zuordnung der NMR.-Daten s. exper. Teil. Für die Umwandlung (*E/Z*)-**9** → **20** kann eine Ringspaltung unter 1,5-Verschiebung eines H-Atoms einer der geminalen Methylgruppen an das C(α) des Enonsystems angenommen werden, hingegen dürfte die Isomerisierung (*E*)-**9** → **21** unter 1,3-sigmatroper Alkylwanderung ablaufen³) (s. *Schema 3*).

Schema 3



Homokonjugiertes Keton 10. Dieses konnte nicht in reiner Form isoliert werden. Die Umsetzung von angereichertem **10** mit Methylidientriphenylphosphoran lieferte aber einen Kohlenwasserstoff (20%), der mit **14** identisch ist.

Spaltprodukt 11. Erwartungsgemäss zeigt die Verbindung **11** im UV.-Spektrum eine Absorptionsbande hoher Intensität bei 291 nm ($\epsilon = 16700$). Im ¹H-NMR.-Spektrum verweist die Tieffeldverschiebung der Methylsignale (vgl. exper. Teil) auf das Vorliegen von drei olefinischen CH₃-Gruppen. Für die H-Atome der allylischen Methylengruppe wird ein *t*-artiges *m* bei 2,45 ppm beobachtet; die (*E*)-Enon-Konfiguration von **11** liess sich aus der Grösse der Kopplungskonstanten $J = 15$ Hz des *AB*-Systems bei 6,63 ppm ($\nu_A = 5,84$ ppm, $\nu_B = 7,41$ ppm) ableiten. Den ¹³C-NMR.-Daten zufolge enthält **11** vier CH₃- und eine CH₂-Gruppe, ein sekundäres, vier tertiäre und drei quaternäre sp²-C-Atome sowie eine Carbonylgruppe (vgl. exper. Teil).

Pyran 12. Mit der Struktur **12** im Einklang ist die Lage des UV.-Absorptionsmaximums bei 293 nm ($\epsilon = 5200$). Im IR.-Spektrum wird eine Enoläther-Schwingungsbande bei 1655 cm⁻¹ beobachtet. Die H-Atome des Pyranringes bilden im ¹H-NMR.-Spektrum bei 5,14 ppm ein *AB*-System ($\nu_A = 4,92$ ppm, $\nu_B = 5,36$ ppm) mit der charakteristischen Kopplungskonstanten $J = 6$ Hz. Weiterhin erscheint bei 2,60–2,87 ppm ein *t*-artiges *m*, das den H-Atomen der allylischen Methylengruppe zugeordnet werden muss; zu den strukturbelegenden ¹³C-NMR.-Signalen s. exper. Teil.

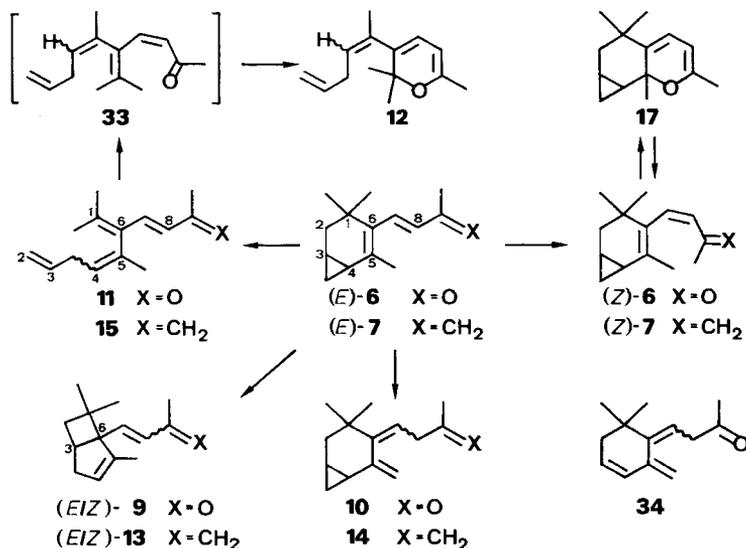
Kohlenwasserstoffe (Z)-7², (E/Z)-13, 14 und 15. Die Produkte wurden durch Wittig-Reaktion aus den Enonen (*Z*)-**6**, (*E/Z*)-**9**, **10** und **11** erhalten (s. exper. Teil).

Trien-Verbindung 16. In Übereinstimmung mit dem Strukturvorschlag **16** tritt im UV.-Spektrum bei 260 nm ein Absorptionsmaximum mit $\epsilon \approx 11000$ auf. Die olefinischen H-Atome der Seitenkette erscheinen im ¹H-NMR.-Spektrum als *AB*-System bei 6,03 ppm ($J = 11$ Hz, $\nu_A = 5,95$ ppm, $\nu_B = 6,11$ ppm). Weiterhin wird für die Methylenwasserstoffatome ein *AB*-System bei 4,89 ppm ($J = 2,5$ Hz, $\nu_A = 4,67$ ppm, $\nu_B = 5,10$ ppm) beobachtet (bzgl. der übrigen Spektraldaten vgl. exper. Teil).

3) Die thermische Umlagerung (*E*)-**9** → **21** findet eine Parallele in der Isomerisierung **22** → **23** (s. unten, Fussnote 8)[4].

4. Diskussion. – Analog zum γ,δ -Methano- α -enon (*E*)-1 erfährt das ε,ζ -Methano- α,γ -dienon (*E*)-6 nebst (*E/Z*)-Isomerisierung der Enon-Seitenkette⁴⁾ bevorzugt C(ε),C(ζ)-Spaltung des Cyclopropanrings (s. *Schema 4*).

Schema 4



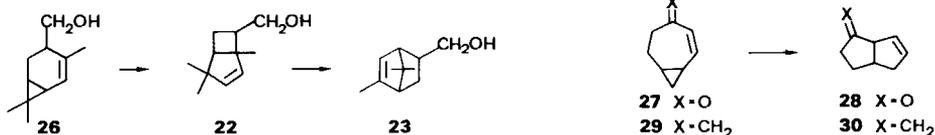
Im Unterschied zu (*E*)-1 führt bei (*E*)-6, das eine endocyclische Doppelbindung aufweist, diese Photospaltung zur Bildung von 4-Bicyclo[3.2.0]heptenyl-3-butenonen (*E*)-6 → (*E/Z*)-9 unter Bindungschluss zwischen C(3) und C(6)⁵⁾⁶⁾.

4) Die Dienon-Verbindung (*Z*)-6 steht im Gleichgewicht mit dem Pyran 17 (Verhältnis ca. 1:1; s. *Schema 4*); vgl. die (*Z*)-6 → 17 entsprechende, von Büchi & Yang erstmals eingehend untersuchte electrocyclisierung 24 → 25 [5].



5) Die hier angegebene, einfache Gerüstnumerierung entspricht derjenigen der Carotinoid-Nomenklatur [6]. Im exper. Teil wird hingegen die ausführliche IUPAC-Nomenklatur angewandt.

6) Der Reaktionsfolge 6 → 9 entsprechende Umwandlungen werden bei den Photolysen der Cyclopropanverbindungen 26 (→ 22) [4], 27 (→ 28) bzw. 29 (→ 30) [7] beobachtet.



Neben diesem bekannten Reaktionstyp wurde mit der Umwandlung (*E*)-**6** → **11** eine in der Reihe konjugierter ϵ,ζ -Methano-dienone neuartige Photoisomerisierung gefunden, die unter Spaltung der C(1),C(2)- und C(3),C(4)-Bindungen⁵⁾ abläuft⁷⁾. Nachbestrahlungsversuchen zufolge isomerisiert sich das (*E*)-Dienon **11** zum Pyran **12**, offenbar über die nicht gefasste (*Z*)-Verbindung **33**, welche thermisch unter elektrocyclischem Ringschluss **12** ergibt.

Im Hinblick auf die Ringspaltung (*E*)-**6** → **11** ist der Befund bemerkenswert, dass 3,4-Didehydro- β -jonon⁷⁾ (**8**), welches anstelle des Cyclopropanringes eine Doppelbindung aufweist, im Gegensatz zu (*E*)-**6**, keine Photospaltung des Sechsringes eingeht [10]. Hingegen tritt bei der Photolyse von (*E*)-**6** in Übereinstimmung mit der Photochemie von **8**, wenn auch nur untergeordnet, eine 1,5-H-Verschiebung und Isomerisierung zum β,γ -ungesättigten Keton **10**, einem Analogon von **34**, auf⁸⁾.

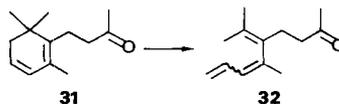
Die intensive, bis 400 nm reichende Endabsorption des Dienons (*E*)-**6** liess keine eindeutigen Aussagen über Versuchsergebnisse der Tripletanregung mit Carbonylsensibilatoren zu. Daher wurde durch gezielte Singulett- bzw. Triplet-Anregung des Methano-triens (*E*)-**7** versucht, die Multiplizität der an den gefundenen Prozessen beteiligten Elektronenzustände abzuklären. Erfreulicherweise zeigte es sich, dass die Reaktionen des Methano-triens (*E*)-**7** in ausgeprägtem Masse vom Anregungsmodus abhängig sind. So ergab die $^1\pi,\pi^*$ -Anregung von (*E*)-**7** ($\lambda > 280$ nm; s. *Schema 2* und *Tabelle 2*) bevorzugt das Produkt einer 1,5-H-Verschiebung, die Verbindung **14** (69%), wogegen die Cyclisierungsprodukte (*E/Z*)-**13** nur in untergeordnetem Masse (7%) gebildet wurden. Bei der Triplettensensibilisierung (Benzophenon, $\lambda \geq 347$ nm) trat aber bevorzugt die Bildung von (*E/Z*)-**13** (64%) auf. Im Unterschied zu diesen Photoisomerisierungen kann für das Auftreten des Methano-triens (*Z*)-**7** (ca. 1%) und der Pentaen-Verbindung **15** (9 bzw. 6%) im Hinblick auf den Modus der Trien-Anregung keine Aussage gemacht werden, da (*Z*)-**7** und **15** bei den beiden Anregungsmodi in etwa gleicher Ausbeute anfielen.

Die Diskussion abschliessend zeigt der Vergleich der Bestrahlungsergebnisse von (*E*)-**7** mit denjenigen der Photolyse des Methano-dienons (*E*)-**6**, dass im Falle von (*E*)-**6** die Photocyclisierungsprodukte (*E/Z*)-**9** aus einem Tripletzustand, das Dienon **10** (1,5-H-Verschiebung) hingegen aus einem Singulettzustand von (*E*)-**6** gebildet werden.

Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung sowie der Ciba-Geigy AG, Basel, danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit. Den Herren Drs. R. Rüegg, M. Schlager, E. Widmer und R. K. Müller, F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel, danken wir für die grosszügige Überlassung von 3,4-Didehydro- β -jonon.

7) Die Reaktion steht in Analogie zur lichtinduzierten Cyclohexadien-Trien-Isomerisierung [8]. So bildete z. B. 7,8-Dihydro-3,4-didehydro- β -jonon⁷⁾ (**31**) bei der Photolyse das Trien **32** aus [9].

8) Wie Liu *et al.* zeigten, und eigene Versuche bestätigten, fiel bei der Singulett-Anregung ($\lambda \geq 360$ nm) des 3,4-Didehydro- β -jonons⁷⁾ (**8**) unter 1,5-H-Wanderung als Hauptprodukt das β,γ -ungesättigte Keton **34** an (s. *Schema 4*) [10].



Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. – Vgl. [11]; *Filterlösung A* s. [12]. Für die *Kapillar-Gas-Chromatographie* (Kapillar-GC.) wurde ein *Carlo-Erba-Fraktovap*-Gerät (FID-Detektor) verwendet mit einer 25-m-Glaskapillarsäule *UCON 50 HB 5100*, Innendurchmesser 0,36 mm. ¹H-NMR.: 300-MHz-Spektren wurden auf einem *Bruker-WM-300*- und 80-MHz-Spektren auf einem *Bruker-WP-80/CW*-Gerät aufgenommen.

1. Herstellung der Cyclopropanverbindungen (E)-6 und (E)-7. – 1.1. *Methano-dienon (E)-6*. Die Vorlage von 7,50 g (118 mmol) Kupferpulver in 18 ml Toluol wurde bei RT. mit 328 mg (1,3 mmol) Jod versetzt und das Gemisch gerührt, bis die Jod-Farbe verschwunden war (ca. 1 Std.); dann wurden 5,0 g (26,3 mmol) **8** und 13,9 g (52,6 mmol) Methylenjodid zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde 63 Std. bei 105° gerührt, über *Celite* filtriert und eingedampft. Die Säulenchromatographie⁹⁾ des Rohproduktes an SiO₂ in Cyclohexan/Äther 5:1 ergab 1,53 g (28%) (*E*)-4-(*Z*,*4'*,*4'*-Trimethylbicyclo[4.1.0]hept-2-en-3'-yl)-3-buten-2-on ((*E*)-**6**). Sdp. 75°/0,04 Torr. UV. (0,236 mg in 10 ml): 208 (8800), 292 (9400). UV. (2,0 mg in 2 ml): Endabsorption bis 420. – IR.: 3070w, 3015m, 2995m, 2960m, 2915m, 2860m, 1693s, 1671s, 1603s, 1464m, 1446m, 1437m s, 1425m s, 1385m, 1373m, 1360s, 1321w, 1306m, 1288m, 1274m, 1251s, 1211w, 1192w s, 1180m, 1168m, 1149w s, 1037w s, 1020m, 982m, 961w s, 837m. – ¹H-NMR.: 0,07 – 0,21 (m, H-C(7')); 0,96 und 1,17 (2 s, 2 H₃C-C(4')); 0,82 – 1,46 und 1,74 – 2,06 (2 m, 5 H); 1,90 (m, w_{1/2} = 2,5, H₃C-C(2')); 2,18 (s, 3 H-C(1)); 6,52 (A-B-System, J = 16, ν_A = 5,95, H-C(3), ν_B = 7,08, B-Teil verbreitert zu m, w_{1/2} = 4, H-C(4)). – ¹³C-NMR.: 20,9, 27,1, 28,3, 29,4, (4 qa, 4 CH₃); 19,5 (t, C(7')); 41,8 (t, C(5')); 9,9, 17,2 (2 d, C(1'), C(6')); 131,0 (d, C(3)); 143,0 (d, C(4)); 34,9 (s, C(4')); 136,7, 137,2 (2 s, C(2'), C(3')); 198,4 (s, C(2)). – MS.: 204 (8, M⁺, C₁₄H₂₀O), 190 (14), 189(100), 171 (8), 161 (21), 147 (15), 145 (24), 133 (17), 131 (13), 119 (20), 105 (24), 91 (19), 77 (13), 43 (57), 41 (14).

C₁₄H₂₀O (204,30) Ber. C 82,30 H 9,87% Gef. C 82,27 H 9,76%

1.2. *Methano-trien (E)-7*. – Zu einer nach [14] zubereiteten Methylidentriphenylphosphoran-Lösung [5,42 g (15,2 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid in 75 ml abs. Äther wurden bei RT. unter Ar mit 7,5 ml 2M Butyllithium in Hexan versetzt] wurden bei RT. 2,07 g (10,1 mmol) (*E*)-**6** in 100 ml abs. Äther getropft. Nach 3 Std. Rühren wurde das Gemisch mit 75 ml Wasser versetzt, 2mal mit Pentan extrahiert und aufgearbeitet. Die Säulenchromatographie¹¹⁾ des Rohproduktes an SiO₂ in Pentan ergab 1,45 g (71%) (*E*)-2-Methyl-4(*Z*,*4'*,*4'*-trimethylbicyclo[4.1.0]hept-2-en-3'-yl)-1,3-butadien¹⁰⁾ ((*E*)-**7**). Sdp. 50°/0,05 Torr. – UV. (0,246 mg in 10 ml): 220 (11700), 265 (12100). – IR.: 3075w s, 3065m, 3010m, 2985m s, 2955s, 2910s, 2850m, 1618w br., 1597m, 1458m s, 1444m, 1433m s, 1377m s, 1369m, 1357m, 1309w, 1282w, 1168w, 1032w, 1014m, 964m, 880s, 833w. – ¹H-NMR.: –0,03 bis 0,12 (m, H-C(7')); 0,90, 1,10 (2 s, 2 H₃C-C(4')); 0,76–1,38, 1,65–2,08 (2 m, 5 H); 1,81 (s, H₃C-C(2')); 1,85 (m, w_{1/2} = 3, H₃C-C(2)); 4,84 (m, w_{1/2} = 3,5, 2 H-C(1)); 5,95 (s, H-C(3), H-C(4)). – ¹³C-NMR.: 18,5, 20,5, 28,2, 29,4 (4 qa, 4 CH₃); 19,0 (t, C(7')); 42,0 (t, C(5')); 114,9(t, C(1)); 9,4, 16,6 (2 d, C(1'), C(6')); 127,0, 135,1 (2 d, C(3), C(4)); 34,8 (s, C(4')); 130,5, 138,4, 142,2 (3 s, C(2), C(2'), C(3')). – MS.: 202 (27, M⁺, C₁₅H₂₂), 187 (37), 172 (12), 161 (20), 159 (35), 157 (17), 147 (16), 146 (39), 145 (57), 144 (13), 143 (17), 133 (19), 132 (15), 131 (100), 129 (16), 128 (13), 119 (37), 117 (16), 115 (17), 107 (16), 105 (47), 91 (46), 81 (14), 79 (15), 77 (22), 69 (12), 55 (13), 41 (35).

C₁₅H₂₂ (202,33) Ber. C 89,04 H 10,96% Gef. C 88,96 H 11,05%

2. Bestrahlungsversuche. – 2.1. *Photolysen von (E)-6 mit Licht von λ ≥ 347 nm.* – 2.1.1. *In Pentan.* Eine Lösung von 4,28 g (21,0 mmol) (*E*)-**6** in 400 ml Pentan wurde in der Anordnung II bestrahlt (Lampe B, Filter A, unter Ar; Umsatz 94%). Die Säulenchromatographie⁹⁾ an Alox B (Akt. III) in Äther/Hexan 1:9 er-

⁹⁾ Flash-Verfahren nach [13].

¹⁰⁾ *Anmerkung der Redaktion:* Um die Übersichtlichkeit der vorliegenden Arbeit zu bewahren, haben die Autoren die Namen der Produkte (*E*)- und (*Z*)-**7**, (*E*)- und (*Z*)-**13**, **14** und **16** als Buten- bzw. als Butadien-Derivate angegeben. Die den IUPAC-Regeln entsprechenden Namen dieser Verbindungen sind: (*E*)- bzw. (*Z*)-**7**: (*E*)- bzw. (*Z*)-3-(3-Methyl-1,3-butadien-1-yl)-2,4,4-trimethylbicyclo[4.1.0]-2-hepten, (*E*)- bzw. (*Z*)-**13**: (*E*)- bzw. (*Z*)-1-(3-Methyl-1,3-butadien-1-yl)-2,7,7-trimethylbicyclo[3.2.0]-2-hepten, **14**: 4,4-Dimethyl-3-(3-methyl-3-buten-1-yliden)-2-methylidenbicyclo[4.1.0]heptan, **16**: 4,4-Dimethyl-3-(3-methyl-2-buten-1-yliden)-2-methylidenbicyclo[4.1.0]heptan.

gab Mischfraktionen, die der $^1\text{H-NMR}$ - und Kapillar-GC.-Analyse (120°) zufolge als Produktverteilung aufweisen: 30% ca. (1:1)-Gemisch von (Z)-6 und 17, 28% (E)-9, 13% (Z)-9, 3% 10^{11} , 4% 11 und 7% 12.

(Z)-4-(2',4',4'-Trimethylbicyclo[4.1.0]hept-2'-en-3'-yl)-3-buten-2-on ((Z)-6 im (1:1)-Gemisch mit 17). – $^1\text{H-NMR}$ -Signale (80 MHz, CDCl_3), die (Z)-6 zugeordnet werden können: 0,05 – 0,30 (*m*, H-C(7')); 0,96, 1,21 (2 *s*, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(4')$); 1,72 (*m*, $w_{1/2} = 4$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2')$); 2,17 (*s*, 3 H-C(1)); 6,24 (*AB*-System, $J = 12$, $\nu_A = 6,00$, H-C(3), $\nu_B = 6,48$, *B*-Teil verbreitert zu *m* ($w_{1/2} = 4$), H-C(4)).

1,6,6,10-Tetramethyl-11-oxatricyclo[5.4.0.0^{2,4}]undeca-7,9-dien (17; im (1:1)-Gemisch mit (Z)-6. – $^1\text{H-NMR}$. (Signale (80 MHz, CDCl_3), die 17 zugeordnet werden können): 0,30 – 0,60 (*m*, H-C(3)); 1,07, 1,13, 1,52 (3 *s*, 3 CH_3); 0,83 (*m*, $w_{1/2} = 3$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(10)$); 5,26 (*AB*-System, $J = 6$, $\nu_A = 4,96$, $\nu_B = 5,55$, H-C(8), H-C(9)).

(E)-4-(2',7',7'-Trimethylbicyclo[3.2.0]hept-2'-en-1'-yl)-3-buten-2-on ((E)-9). Sdp. $40^\circ/0,04$ Torr. – UV. (0,221 mg in 10 ml): 231 (12600). UV. (2,8 mg in 2 ml): 328 S (57), 340 S (46), 356 S (31), Endabsorption bis 410. – IR.: 3035 *m*, 3000 *w*, 2960 *s*, 2950 *s*, 2925 *s*, 2900 *m* S, 2860 *m*, 2845 *m*, 1693 *s*, 1673 *s*, 1616 *s*, 1463 *m*, 1443 *m*, 1435 *m* S, 1424 *m*, 1381 *m* S, 1363 *m*, 1354 *m*, 1321 *w*, 1301 *w* S, 1290 *w* S, 1281 *m* S, 1276 *m*, 1251 *s*, 1228 *w* S, 1190 *w*, 1178 *m*, 1167 *m*, 1087 *w*, 1080 *w* S, 1040 *w* S, 1007 *w*, 977 *m*, 957 *w*, 936 *w*, 865 *w*. – $^1\text{H-NMR}$.: 1,03, 1,10 (2 *s*, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(7')$); 1,39 (*dxd*, $J_1 = 11$, $J_2 = 7,5$, H-C(6')); 1,72 (*m*, $w_{1/2} = 6$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2')$); 1,77 (*dxd*, $J_1 = 11$, $J_2 = 7,5$, überlagert durch *m* bei 1,72, H-C(6')); 2,11 (*s*, 3 H-C(1)); 1,88–2,16, 2,32–2,89 (2 *m*, 2 H-C(4'), H-C(5')); 5,38 (*m*, $w_{1/2} = 6$, H-C(3')); 6,34 (*AB*-System, $J = 16$, $\nu_A = 5,82$, H-C(3), $\nu_B = 6,86$, H-C(4)). – $^{13}\text{C-NMR}$.: 14,9, 25,9, 27,0, 27,2 (4 *qa*, 4 CH_3); 38,0, 39,7 (2 *t*, C(4'), C(6')); 37,0 (*d*, C(5')); 127,1, 129,3 (2 *d*, C(3), C(3')); 149,4 (*d*, C(4)); 43,4 (*s*, C(7')); 64,9 (*s*, C(1')); 141,2 (*s*, C(2')); 198,3 (*s*, C(2)). – MS.: 204 (7, M^+ , $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}$), 189 (4), 161 (36), 149 (14), 148 (93), 147 (16), 133 (100), 119 (15), 105 (88), 91 (16), 79 (15) 77(19), 43 (43).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}$ (204,30) Ber. C 82,30 H 9,87% Gef. C 82,31 H 9,85%

(Z)-4-(2',7',7'-Trimethylbicyclo[3.2.0]hept-2'-en-1'-yl)-3-buten-2-on ((Z)-9). Sdp. $40^\circ/0,04$ Torr. – UV. (0,215 mg in 10 ml): 235 (7300). UV. (2,4 mg in 2 ml): 356 S (21), Endabsorption bis 390. – IR.: 3030 *m*, 3000 *m*, 2950 *s*, 2920 *s*, 2900 *m* S, 2860 *m*, 2845 *m*, 1698 *s*, 1609 *m* S, 1601 *m*, 1462 *m*, 1442 *m*, 1436 *m* S, 1410 *m*, 1375 *m*, 1362 *m*, 1349 *m*, 1289 *w*, 1258 *w*, 1172 *s*, 1156 *m* S, 1088 *w*, 1039 *w* S, 1018 *m*, 1006 *m*, 991 *m*, 970 *m*, 954 *w* S, 936 *w*, 928 *w*, 871 *w*. – $^1\text{H-NMR}$.: 1,01, 1,07 (2 *s*, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(7')$); 1,13 – 1,37, 1,54 – 2,01 (2 *m*, 3 H, überlagert durch *m* bei 1,61); 1,61 (*m*, $w_{1/2} = 5$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2')$); 2,06 (*s*, 3 H-C(1)); 2,51 – 2,86 (*m*, 2 H); 5,38 (*m*, $w_{1/2} = 6$, H-C(3')); 5,87 (*AB*-System, $J = 13$, $\nu_A = 5,75$, $\nu_B = 5,98$, H-C(3), H-C(4)). – $^{13}\text{C-NMR}$.: 15,2, 25,4, 27,1, 31,1 (4 *qa*, 4 CH_3); 39,3, 40,2 (2 *t*, *t* überlagert durch *d* bei 39,3, C(4'), C(6')); 39,3 (*d*, C(5')); 127,3, 127,8 (2 *d*, C(3), C(3')); 145,5 (*d*, C(4)); 43,7 (*s*, C(7')); 64,9 (*s*, C(1')); 140,6 (*s*, C(2')); 199,5 (*s*, C(2)). – MS.: 204 (7, M^+ , $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}$), 189 (8), 161 (18), 149 (16), 148 (100), 147 (23), 146 (24), 133 (93), 131 (14), 119 (17), 106 (13), 105 (74), 91 (19), 79 (15), 77 (16), 43 (42).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}$ (204,30) Ber. C 82,30 H 9,87% Gef. C 82,33 H 9,89%

(3E)-5-Isopropyliden-6-methyl-3,6,9-decatrien-2-on (11). Sdp. $65^\circ/0,04$ Torr. – UV. (0,170 mg in 10 ml): 291 (16700). UV. (2,8 mg in 2 ml): 350 S (102), Endabsorption bis 440. – IR.: 3080 *w*, 3055 *w*, 3025 *w*, 3000 *m*, 2975 *m*, 2965 *m*, 2930 *m*, 2910 *m*, 2875 *m*, 2850 *m*, 1685 *s*, 1663 *s*, 1635 *m*, 1604 *m*, 1580 *s*, 1431 *m*, 1372 *m*, 1354 *s*, 1288 *s*, 1252 *s*, 1187 *w* S, 1166 *m*, 1139 *w*, 1106 *w*, 1067 *w*, 990 *m* S, 976 *m* S, 971 *m*, 962 *m* S, 911 *m*. – $^1\text{H-NMR}$.: 1,72 (*d*, $J = 1,5$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$); 1,77, 1,99 (2 *s*, ($\text{H}_3\text{C})_2\text{C}=\text{C}(5)$); 2,12 (*s*, 3 H-C(1)); 2,45 (*t*-artiges *m* mit Feinaufspaltung, $J_1 = 7$, $J_2 = 1,5$, 2 H-C(8)); 4,80 (*m*, $w_{1/2} = 4$) und 4,86–5,01 (*m*, 2 H-C(10)); 5,44 (*txd*, $J_1 = 7$, $J_2 = 1,5$, H-C(7)); 5,50–5,86 (*m*, H-C(9)); 6,63 (*AB*-System, $J = 15$, $\nu_A = 5,84$, H-C(3), $\nu_B = 7,41$, H-C(4)). – $^{13}\text{C-NMR}$.: 20,0, 23,1, 27,8 (4 *qa*, 2 *qa* bei 23,1, 4 CH_3); 33,6 (*t*, C(8)); 114,7 (*t*, C(10)); 126,3, 126,6 (2 *d*, C(3), C(7)); 136,8, 139,0 (2 *d*, C(4), C(9)); 133,5, 134,1, 142,7 (3 *s*, ($\text{H}_3\text{C})_2\text{C}=\text{C}(5)$, C(6)); 199,1 (*s*, C(2)). – MS.: 204 (6, M^+ , $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}$), 189 (83), 161 (81), 147 (23), 146 (18), 145 (23), 134 (21), 133 (39), 131 (22), 121 (18), 120 (21), 119 (74), 105 (55), 93 (14), 91 (41), 81 (14), 79 (21), 77 (24), 69 (14), 55 (19), 43 (100), 41 (33).

3-(1'-Methyl-1',4'-pentadien-1'-yl)-2,2,6-trimethyl-2H-pyran (12). Sdp. $40^\circ/0,03$ Torr. – UV. (0,247 mg in 10 ml): 221 (3800), 293 (5200). – IR.: 3080 *w*, 3030 *w* S, 3010 *m* S, 2980 *s*, 2970 *s* S, 2945 *m*, 2920 *m*, 2880 *m*, 2855 *w* S, 1655 *s*, 1650 *s*, 1637 *m*, 1593 *s*, 1465 *w* S, 1459 *m*, 1444 *m*, 1432 *m*, 1426 *m*, 1418 *w* S, 1378 *m*, 1358 *s*,

¹¹⁾ Die Verbindung konnte nur in angereicherter Form erhalten werden (ca. 60%); $^1\text{H-NMR}$ -Signale (80 MHz, CDCl_3), die im Gemisch 4-(4',4'-Dimethyl-2-methylidenbicyclo[4.1.0]hept-3'-yliden)-2-butanon (10) zugeordnet werden können: 3,30 (*d*, $J = 7$, 2 H-C(3)); 4,83 (*AB*-System, $J = 2,5$, $\nu_A = 4,57$, $\nu_B = 5,09$, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(2')$); 5,15 – 5,55 (*t*-artiges *m*, H-C(4)).

1343m, 1312s, 1234w, 1216w, 1205w, 1187m, 1180m S, 1129m, 1106w, 1088w, 1069m, 1034w S, 1025m, 1007m, 996m S, 963w, 939w, 912m, 843w. – ¹H-NMR.: 1,28 (s, 2 H₃C–C(2)); 1,75 (m, w_{1/2} = 2,5, H₃C–C(6)); 1,78 (d, J = 1,5, H₃C–C(1')); 2,60 – 2,87 (t-artiges m mit Feinaufspaltung, J₁ = 7, J₂ = 1,5, 2 H–C(3')); 4,76–5,07 (m, 2 H–C(5')); 5,14 (AB-System, J = 6, ν_A = 4,92, ν_B = 5,36, A-Teil überlagert durch m, H–C(4), H–C(5)); 5,25 (t, J₁ = 7, J₂ = 1,5, überlagert durch B-Teil des AB-Systems, H–C(2')); 5,70 (t, J₁ = 17, J₂ = 10, J₃ = 7, H–C(4')); Einstrahlen bei 4,92 verändert m bei 1,75 zu s. – ¹³C-NMR.: 20,0, 25,2, 25,7 (4 qa, 2 qa bei 25,7, 4 CH₃); 34,0 (t, C(3')); 114,4 (t, C(5')); 98,4 (d, C(5)); 119,1, 126,5 (2 d, C(4), C(2)); 137,9 (d, C(4)); 77,9 (s, C(2)); 132,0, 136,0 (2 s, C(3), C(1')); 151,3 (s, C(6)). – MS.: 204 (16, M⁺, C₁₄H₂₀O), 190 (29), 189 (100), 161 (12), 147 (13), 146 (10), 145 (18), 131 (11), 121 (11), 120 (12), 119 (22), 105 (23), 91 (19), 79 (11), 77 (11), 43 (48), 41 (15).

C₁₄H₂₀O (204,30) Ber. C 82,30 H 9,87% Gef. C 82,31 H 9,93%

2.1.2. In Benzol-d₆. Eine Lösung von 77 mg (0,38 mmol) (E)-6 in 0,6 ml Benzol-d₆ wurde in der Anordnung V bestrahlt (Lampe B, Filter A, unter Ar; Umsatz 84%) und wie unter 2.1.1 aufgearbeitet. Als Produktverteilung wurde erhalten: 34% ca. (1:1)-Gemisch von (Z)-6 und 17, 30% (E)-9, 6% (Z)-9, 8% 10, 3% 11 und 3% 12.

2.2. Photolysen von (E)-7. – 2.2.1. Mit Licht von λ > 280 nm. Eine Lösung von 960 mg (4,8 mmol) (E)-7 in 100 ml Pentan wurde in der Anordnung II bestrahlt (Lampe B, Pyrex, unter Ar; Umsatz 96%). Die Säulenchromatographie⁹ an SiO₂ in Pentan ergab Mischfraktionen, die der ¹H-NMR.- und Kapillar-GC.-Analyse (90°) zufolge als Produktverteilung aufweisen: < 1% (Z)-7, 6% (E)-13, < 1% (Z)-13, 69% 14, 9% 15, 1% 16 und 14% Gemisch unbekannter Produkte.

2.2.2. Triplettsensibilisierung von (E)-7 mit Benzophenon. Eine Lösung von 773 mg (3,8 mmol) (E)-7 in 100 ml Pentan wurde zusammen mit 3,8 g (20,9 mmol) Benzophenon in der Anordnung II bestrahlt (Lampe B, Filter A, unter Ar; Umsatz 85%). Die Säulenchromatographie¹¹ an SiO₂ in Pentan ergab Mischfraktionen, die der ¹H-NMR.- und Kapillar-GC.-Analyse (90°) zufolge als Produktverteilung aufweisen: < 1% (Z)-7, 13% (E)-13, 51% (Z)-13, 6% 15, 2% 16 und 10% Gemisch unbekannter Produkte. (E)-2-Methyl-4-(2',7',7'-trimethylbicyclo[3.2.0]hept-2'-en-1'-yl)-1,3-butadien¹⁰ ((E)-13). Sdp. 40°/0,04 Torr. – UV. (0,275 mg in 20 ml): 237 (20500). – IR.: 3080w, 3030m, 3015m, 2960s, 2950s S, 2920s, 2895m S, 2860m, 2840m, 1637w, 1603m, 1463m, 1444m, 1436m S, 1375m, 1363m, 1311w, 1289w, 1249w, 1156w, 1087w, 1009w, 965s, 933w, 883s. – ¹H-NMR.: 0,98, 1,05 (2 s, 2 H₃C–C(7')); 1,34 (d, J₁ = 11, J₂ = 7, H–C(6')); 1,68 (m, w_{1/2} = 5, H₃C–C(2')); 1,79 (m, w_{1/2} = 3, H₃C–C(2)); 1,62–1,93, 2,00–2,10 (2 m, H–C(4'), H–C(6')); 2,28–2,88 (m, H–C(4'), H–C(5')); 4,79 (m, w_{1/2} = 3, 2 H–C(1)); 5,29 (m, w_{1/2} = 6, H–C(3')); 5,82 (AB-System, J = 16, ν_A = 5,73, ν_B = 5,92, H–C(3), H–C(4)). – ¹³C-NMR.: 14,9, 18,7, 26,1, 27,4 (4 qa, 4 CH₃); 38,3, 40,0 (2 t, C(4), C(6')); 114,4 (t, C(1)); 36,9 (d, C(5')); 125,4, 131,1, 132,0 (3 d, C(3), C(4), C(3')); 42,7 (s, C(7')); 64,7 (s, C(1')); 142,5, 143,4 (2 s, C(2), C(2')). – MS.: 202 (15, M⁺, C₁₅H₂₂), 187 (7), 161 (12), 147 (12), 146 (49), 145 (16), 132 (12), 131 (100), 115 (10), 105 (12), 91 (17), 77 (10), 41 (10).

C₁₅H₂₂ (202,33) Ber. C 89,04 H 10,96% Gef. C 89,13 H 10,91%

(Z)-2-Methyl-4-(2',7',7'-trimethylbicyclo[3.2.0]hept-2'-en-1'-yl)-1,3-butadien¹⁰ ((Z)-13). Sdp. 40°/0,04 Torr. – UV. (0,250 mg in 10 ml): 218 S (5700). – IR.: 3080w, 3025m, 2980m S, 2960s, 2945s, 2915s, 2895s S, 2855m, 2840m, 1638w S, 1630m, 1461m, 1444m, 1434m S, 1372m, 1368m S, 1360m, 1318w, 1287w, 1258m, 1243w, 1155w, 1088w, 1037w, 1024w, 1006m, 990w, 961w, 936w, 899s. – ¹H-NMR. (300 MHz, CDCl₃): 0,96, 1,08 (2 s, 2 H₃C–C(7')); 1,26 (d, J₁ = 11,0, J₂ = 7,3, H–C(6')); 1,70 (d, J₁ = 11, J₂ = 9,0, H–C(6')); 1,71 (d, J₁ = J₂ = 2,2, H₃C–C(2')); 1,77 (m, w_{1/2} = 4, H₃C–C(2)); 1,95 (d, J₁ = 16,0, w_{1/2} = 6, H–C(4')); 2,49 (d, J₁ = 16,0, J₂ = 7,3, J₃ = J₄ = 2,2, H–C(4')); 2,75 (qa-artiges m, J = 7, w_{1/2} = 4, H–C(5')); 4,50, 4,84 (2 m, w_{1/2} = 6, 2 H–C(1)); 5,63 (AB-System, J = 12, ν_A = 5,50, H–C(4), ν_B = 5,77, verbreitert zu m, w_{1/2} = 4, H–C(3)). – ¹³C-NMR.: 15,0, 23,1, 25,4, 27,3 (4 qa, 4 CH₃); 39,6, 40,4 (2 t, C(4'), C(6')); 114,0 (t, C(1)); 37,4 (d, C(5')); 125,1, 130,5, 132,2 (3 d, C(3), C(4), C(3')); 42,8 (s, C(7')); 64,0 (s, C(1')); 142,3, 143,7 (2 s, C(2), C(2')). – MS.: 202 (2, M⁺, C₁₅H₂₂), 187 (1), 147 (7), 146 (49), 145 (14), 132 (15), 131 (100), 129 (7), 116 (8), 115 (8), 105 (8), 91 (18), 77 (6), 41 (7).

C₁₅H₂₂ (202,33) Ber. C 89,04 H 10,96% Gef. C 89,10 H 11,01%

2-Methyl-4-(2'-methyliden-4',4'-dimethylbicyclo[4.1.0]hept-3'-yliden)-1-buten¹⁰ (14): GC. isoliert. – UV. (0,267 mg in 10 ml): 223 (7200). – IR.: 3075m, 3015m, 2990m S, 2960s, 2935m, 2915s, 2870m, 2850m, 2820w, 1647m, 1618m, 1467m, 1456m S, 1451m, 1446m S, 1438m S, 1435m S, 1382m, 1371m, 1358m, 1275w, 1260w, 1223w, 1199w, 1185w, 1159w, 1100w, 1094w S, 1043w S, 1025m, 993w, 953w, 942w S, 936m, 923w, 887s, 851w, 839w. – ¹H-NMR.: 0,10 (d, J₁ = J₂ = 5, J₃ = 4, H–C(7')); 0,79 (d, J₁ = J₂ = 8,5, J₃ = 4,

H–C(7''); 1,01, 1,03 (2 s, 2 H₃C–C(4'')); 0,91–1,30 (*m*, überlagert durch 2 s bei 1,01 und 1,03, H–C(6'')); 1,58–1,79 (*m*, überlagert durch *m* bei 1,70, H–C(1'')); 1,70 (*m*, $w_{1/2} = 3$, H₃C–C(2)); 1,66 (*AB*-Teil des *ABX*-Systems, $v_A = 1,40$, $v_B = 1,91$, $J_{AB} = 13$, $J_{BX} = 8,5$, *A*-Teil verbreitert ($w_{1/2} = 5$), 2 H–C(5'')); 2,81 (*d*, verbreitert ($w_{1/2} = 4$), $J = 7$, 2 H–C(3)); 4,54–4,70(*m*, überlagert durch *A*-Teil eines *AB*-Systems bei 4,63, 2 H–C(1)); 4,84 (*AB*-System, $J = 2,5$, $v_A = 4,63$, $v_B = 5,04$, H₂C=C(2'')); 5,25 (*t*, $J = 7$, H–C(4)). – ¹³C-NMR.: 23,0, 27,6, 28,4 (3 *qa*, 3 CH₃); 15,0 (*t*, C(7'')); 37,1, 42,1 (2 *t*, C(3), C(5'')); 109,7, 109,8 (2 *t*, C(1), H₂C=C(2'')); 10,9, 21,7 (2 *d*, C(1'), C(6'')); 120,5 (*d*, C(4)); 36,9 (*s*, C(4'')); 145,6, 146,2, 146,9 (3 *s*, C(2), C(2'), C(3')). – MS.: 202 (21, M⁺, C₁₅H₂₂), 187 (38), 174 (15), 161 (14), 159 (54), 157 (14), 147 (14), 146 (54), 145 (67), 144 (10), 143 (12), 133 (18), 132 (15), 131 (100), 130 (12), 129 (18), 128 (14), 119 (44), 117 (25), 115 (15), 107 (12), 105 (41), 93 (11), 91 (50), 81 (11), 79 (17), 77 (33), 69 (10), 67 (12), 65 (12), 55 (15), 53 (14), 41(25), .

C₁₅H₂₂ (202,33) Ber. C 89,04 H 10,96% Gef. C 89,08 H 11,09%

(3*E*)-2,6-Dimethyl-5-isopropyliden-1,3,6,9-decatetraen (15). Sdp. 45°/0,04 Torr. – UV. (0,348 mg in 100 ml): 266 S (27900), 275 (36000), 286 (28200). – IR.: 3080*m*, 3050*m*, 3005*m* S, 2960*s*, 2930*s* S, 2915*s*, 2870*m*, 2855*m*, 1636*m*, 1612*m*, 1584*w*, 1453*m* S, 1434*m*, 1372*m*, 1315*w* S, 1306*w*, 1280*w*, 1264*w*, 1214*w*, 1107*w*, 1065*w*, 1053*w* S, 989*w*, 960*s*, 910*s*, 882*s*. – ¹H-NMR. (300 MHz, C₆D₆): 1,66, 1,71 (2 s, (H₃C)₂C=C(5)); 1,81, 1,86 (2 *m*, $w_{1/2} = 3$, H₃C–C(2), H₃C–C(6)); 2,65 (*t*-artiges *m*, $J = 6,6$, 2 H–C(8)); 4,95, 5,04 (2 *m*, $w_{1/2} = 5$, 2 H–C(1)); 4,97 (*dxm*, $J = 10$, $w_{1/2} = 5$, überlagert durch *m* bei 4,95, H–C(10)); 5,04 (*dx dxt*, $J_1 = 17$, $J_2 = J_3 = 1,8$, H–C(10)); 5,48 (*txqa*, $J_1 = 7$, $J_2 = 1,5$, H–C(7)); 5,81 (*dx dxt*, $J_1 = 17$, $J_2 = 10$, $J_3 = 6,6$, H–C(9)); 6,55 (*AB*-System, $J = 15,5$, $v_A = 6,44$, $v_B = 6,65$, H–C(3), H–C(4)). – ¹³C-NMR. (CD₂Cl₂): 18,9, 19,5, 22,5, 23,5 (4 *qa*, 4 CH₃); 34,0 (*t*, C(8)); 114,4, 115,5 (2 *t*, C(1), C(10)); 125,5, 125,7, 131,4 (3 *d*, C(3), C(4), C(7)); 138,0 (*d*, C(9)); 131,8, 134,6, 136,0 (3 *s*, (H₃C)₂C=C(5), C(6)); 143,4 (*s*, C(2)). – MS.: 202 (58, M⁺, C₁₅H₂₂), 187 (39), 161 (100), 159 (58), 147 (23), 146 (44), 145 (59), 134 (25), 133 (41), 131 (61), 121 (23), 119 (84), 117 (26), 107 (21), 105 (63), 91 (48), 81 (23), 79 (23), 77 (28), 55 (22), 41 (33).

C₁₅H₂₂ (203,33) Ber. C 89,04 H 10,96% Gef. C 88,77 H 10,69%

2-Methyl-4-(4',4'-dimethyl-2'-methylidenbicyclo[4.1.0]hept-3'-yliden)-2-buten¹⁰ (16): Sdp. 45°/0,05 Torr. – UV. (0,182 mg in 10 ml): 222 (13800), 260 (11100). – IR.: 3080*w* S, 3065*w*, 3015*w*, 2960*s*, 2915*s*, 2870*m*, 2850*m*, 1615*w*, 1468*w* S, 1452*m*, 1436*m* S, 1412*w*, 1382*m*, 1376*m*, 1359*m*, 1275*w*, 1258*w*, 1025*w*, 1016*w* S, 954*w*, 934*w*, 889*m* S, 884*m*, 876*m*, 867*m*, 839*w*. – ¹H-NMR.: 0,01–0,19 (*m*, H–C(7'')); 1,03 (*s*, 2 H₃C–C(4'')); 0,65–2,21 (*m*, 5 H); 1,74 (*m*, $w_{1/2} = 3$, 3 H–C(1), H₃C–C(2)); 4,89 (*AB*-System, $J = 2,5$, $v_A = 4,67$, $v_B = 5,10$, H₂C=C(2'')); 6,03 (*AB*-System, $J = 11$, $v_A = 5,95$, H–C(4), $v_B = 6,11$, *B*-Teil verbreitert zu *m* ($w_{1/2} = 4,5$), H–C(3)). – ¹³C-NMR.: 18,2, 26,3, 27,5, 28,5 (4 *qa*, 4 CH₃); 15,2 (*t*, C(7'')); 42,2 (*t*, C(5'')); 111,4 (*t*, H₂C=C(2'')); 10,8, 21,7 (2 *d*, C(1'), C(6'')); 119,1, 123,0 (2 *d*, C(3), C(4)); 37,0 (*s*, C(4'')); 133,7, 145,6, 146,0 (3 *s*, C(2), C(2'), C(3')). – MS.: 202 (60, M⁺, C₁₅H₂₂), 187 (99), 159 (45), 146 (31), 145 (100), 131 (80), 119 (31), 117 (31), 115 (20), 105 (40), 91 (36), 77 (22), 41 (22).

C₁₅H₂₂ (202,33) Ber. C 89,04 H 10,96% Gef. C 88,91 H 10,86%

(*Z*)-2-Methyl-4-(2',4',4'-trimethylbicyclo[4.1.0]hept-2'-en-3'-yl)-1,3-butadien¹⁰ ((*Z*)-7) konnte nur im ca. (1:1)-Gemisch mit 16 erhalten werden. – ¹H-NMR.-Signale, die (*Z*)-7 zugeordnet werden können: 0,89, 1,12 (2 s, 2 H₃C–C(4'')); 1,63, 1,69 (2 *m*, $w_{1/2} = 3$, H₃C–C(2), H₃C–C(2'')); 4,85 (*m*, $w_{1/2} = 7$, 2 H–C(1)).

2.3. Photolyse von 11. Eine Lösung von 48 mg (0,23 mmol) 11 in 0,5 ml Cyclohexan-*d*₁₂ wurde in der Anordnung V bestrahlt (Lampe B, Filter A, unter Ar; Umsatz 59%). Die Säulenchromatographie an Alox B (Akt. III) in Hexan/Äther 9:1 lieferte 20,4 mg (73%) 12 sowie 22% Gemisch unbekannter Produkte.

3. Weitere Versuche. – 3.1. Reduktion von (*Z*)-6 und 17. Zur Vorlage von 15,9 mg (0,42 mmol) NaBH₄ in 5 ml Äthanol wurde bei 0° die Lösung von 183,2 mg (0,90 mmol) (1:1)-Isomergemisch (*Z*)-6/17 getropft. Das Gemisch wurde 4 Std. bei RT. gerührt, mit Äther verdünnt und aufgearbeitet. Die Säulenchromatographie⁹ an SiO₂ in Pentan/Hexan/Äther 1:1:1 ergab 98 mg (53%) (*Z*)-4-(2',4',4'-Trimethylbicyclo[4.1.0]hept-2'-en-3'-yl)-3-buten-2-ol (18), Sdp. 75°/0,05 Torr (Gemisch von zwei Diastereomeren). – UV. (0,188 mg in 10 ml): Endabsorption bis 270. – IR.: 3615*m*, 3525*w* br., 3065*w*, 2990*s*, 2965*s*, 2925*s* S, 2915*s*, 2865*m*, 2850*m*, 1639*w* br., 1465*m* S, 1458*m* S, 1451*m*, 1443*m*, 1403*m*, 1378*m*, 1372*m* S, 1358*m*, 1313*w*, 1280*w*, 1244*m*, 1193*w*, 1167*w*, 1136*w*, 1104*m*, 1093*m* S, 1074*m* S, 1032*s*, 1018*m*, 956*w*, 924*m*, 877*m*, 857*w*, 833*w*. – ¹H-NMR.: –0,03 bis 0,12 (*m*, H–C(7'')); 0,84 und 0,85 (3 H), 1,04 und 1,07 (3 H) (4 s, 2 H₃C–C(4'')); 1,14 und 1,15 (2 *d*, $J = 6,3$ H, 3 H–C(1)); 0,74–1,38 (*m*, 5 H); 1,71 (*d*, $J = 1$, H₃C–C(2'')); 1,76–2,00 (*m*, 1 H); 4,00–4,34 (*m*, H–C(2)); 5,57 (*AB*-System, $J = 12$, $v_A = 5,40$, aufgespalten zu *d*, $J = 8$, H–C(3), $v_B = 5,74$, verbreitert *m*, $w_{1/2} = 4$, H–C(4)). – ¹³C-NMR.: 20,8, 28,0 (2 *qa*, 2 CH₃); 22,7, 22,8, 29,2, 29,4 (4 *qa*, 4 CH₃ von zwei Diastereomeren); 18,9 (*t*, C(7'')); 41,5 (*t*, C(5'')); 9,4 (*d*, C(6'')); 15,6 (*d*, C(1'')); 65,1 (*d*, C(2)); 128,0, 134,8, (2 *d*, C(3),

C(4)); 34,5 (s, C(4')); 130,0, 136,0 (2 s, C(2'), C(3')). – MS.: 206 (22, M⁺, C₁₄H₂₂O), 191 (8), 173 (19), 161 (11), 148 (19), 147 (16), 135 (19), 134 (16), 133 (100), 131 (13), 121 (19), 119 (24), 107 (37), 105 (30), 93 (21), 92 (25), 91 (28), 79 (14), 77 (14), 55 (12), 43 (31), 41 (18).

C₁₄H₂₂O (206,32) Ber. C 81,50 H 10,75% Gef. C 81,60 H 10,81%

3.2. *Hydrierung von (E)- und (Z)-9*. a) Eine Lösung von 10,0 mg (0,049 mmol) (*E*)-9 in 0,5 ml Methanol wurde zusammen mit einer Spatelspitze 5proz. Pd/BaSO₄-Katalysator 1 Std. unter H₂ gerührt. Die Lösung wurde über *Celite* vom Katalysator abgetrennt, eingedampft und der Rückstand an SiO₂ in Hexan/Äther 9:1 chromatographiert; 4,2 mg (42%) 19. b) Eine Lösung von 77 mg (0,38 mmol) (*Z*)-9 in 2 ml Methanol wurde analog zu a) behandelt; 62 mg (80%) 4-(2',7',7'-Trimethylbicyclo[3.2.0]hept-2'-en-1'-yl)-butan-2-on (19), Sdp. 55°/0,07 Torr. – IR.: 3025w, 2945s, 2915s, 2890m, 2860m, 2835m, 1714s, 1640w, 1466m, 1446m, 1436m s, 1409m, 1375m, 1359m, 1301w s, 1287w s, 1278w, 1255m, 1246w s, 1222w s, 1160m, 1092w, 1055w, 1047w, 1005w, 953w, 935w. – ¹H-NMR.: 0,91, 1,12 (2 s, 2 H₃C-C(7')); 1,10 – 1,42, 1,44 – 2,46 (2 m, 9 H, überlagert durch *m* bei 1,59 und durch *s* bei 1,98); 1,59 (m, w_{1/2} = 5, H₃C-C(2')); 1,98 (s, 3 H-C(1)); 5,40 (m, w_{1/2} = 6, H-C(3')). – ¹³C-NMR.: 14,3, 26,2, 26,7, 30,0 (4 *qa*, 4 CH₃); 24,4 (t, C(4)); 38,7, 39,2, 40,0 (t, C(3), C(4'), C(6')); 36,0 (d, C(5')); 127,2 (d, C(3')); 41,0 (s, C(7')); 61,1 (s, C(1')); 142,1 (s, C(2')); 209,6 (s, C(2)). – MS.: 206 (< 1, M⁺, C₁₄H₂₂O), 150 (59), 108 (10), 107 (99), 83 (34), 82 (100), 81 (36), 79 (13), 77 (13), 43 (18).

C₁₄H₂₂O (206,32) Ber. C 81,50 H 10,75% Gef. C 81,34 H 10,78%

3.3. *Thermolysen von (E)- und (Z)-9*. a) Eine Lösung von 313 mg (1,54 mmol) (*E*)-9 in 3 ml Toluol wurde in einem Glasrohr im Gefrier-Tau-Zyklus bei 0,1 Torr entgast, eingeschmolzen und 2 Std. auf 170° erhitzt (Umsatz 85%). Die Säulenchromatographie⁹ des Rohproduktes an SiO₂ in Hexan/Äther 9:1 ergab 63 mg (24%) 20, 91 mg (34%) 21 und 26% Gemisch unbekannter Produkte.

b) Eine Lösung von 252 mg (1,24 mmol) (*Z*)-9 in 3 ml Toluol wurde analog zu a) behandelt und ½ Std. auf 170° erhitzt (Umsatz 65%); es wurden 115 mg (71%) 4-[2'-Methyl-5'-(2"-methyl-2"-propen-1"-yl)-2'-cyclopenten-1'-yliden]butan-2-on (20) erhalten, Sdp. 55°/0,04 Torr. – UV. (0,203 mg in 10 ml): 245 (14400). UV. (5,4 mg in 5 ml): Endabsorption bis 400. – IR.: 3075w, 3035w, 2965m, 2930m s, 2915s, 2850m, 1718s, 1646m, 1448m s, 1438m, 1420m s, 1395w s, 1380m s, 1373m, 1354s, 1277w, 1263w s, 1236w s, 1223w, 1210w, 1156s, 1032w s, 1018w, 1011w, 945w, 893s, 855w. – ¹H-NMR. (300 MHz, CDCl₃): 1,76 (m, w_{1/2} = 4, H₃C-C(2'), H₃C-C(2'')); 1,84 (*dx dx d*, J₁ = 14,4, J₂ = 11,4, J₃ = 0,9, 1 H-C(1'')); 2,06 – 2,20 (m, H-C(4')), 1 H-C(1'')); 2,20 (s, 3 H-C(1)); 2,47 (*dx d*-artiges *m*, J₁ = 17,4, J₂ = 6, H-C(4'')); 3,01 (*t*-artiges *m*, H-C(5'')); 3,26 (d, J = 7,5, 2 H-C(3)); 4,69, 4,78 (2 m, w_{1/2} = 5, 2 H-C(3'')); 5,36 (*tx m*, J = 7,5, w_{1/2} = 4, H-C(4)); 5,72 (m, w_{1/2} = 6,6, H-C(3')). – ¹³C-NMR.: 12,8, 22,6, 29,5 (3 *qa*, 3 CH₃); 36,0, 44,1 (3 *t*, 2 *t* bei 44,1, 3 CH₂); 111,6 (t, C(3'')); 37,5 (d, C(5'')); 108,5, 132,4 (2 d, C(4), C(3'')); 139,4, 144,0, 154,5 (3s, C(1'), C(2'), C(2'')); 206,9 (s, C(2)). – MS.: 204 (3, M⁺, C₁₄H₂₀O), 189 (2), 161 (19), 149 (11), 147 (18), 146 (100), 133 (13), 131 (35), 119 (36), 107 (21), 106 (16), 105 (53), 93 (17), 91 (29), 81 (21), 79 (15), 77 (15), 55 (13), 43 (67), 41 (10).

C₁₄H₂₀O (204,30) Ber. C 82,30 H 9,87% Gef. C 82,27 H 9,81%

(*E*)-4-(3',5',5'-Trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2'-en-2'-yl)-3-buten-2-on (21): Sdp. 65°/0,04 Torr. – UV. (0,185 mg in 20 ml): 300 (22500), Endabsorption bis 400. – IR.: 3040w, 2965s, 2950s s, 2940m s, 2920m s, 2905m s, 2865m, 1686m, 1663s, 1610s, 1601s, 1579s, 1467w, 1448w, 1438w, 1382w, 1359m, 1302m, 1286m, 1279m, 1254s, 1239m s, 1168m, 1153w s, 1143w, 1136w, 1080w, 1029w, 1017w, 993w, 975m, 967m, 953w s, 899w. – ¹H-NMR. (300 MHz, CDCl₃): 0,85, 1,19 (2 s, 2 H₃C-C(5'')); 0,93 (*dx d*, J₁ = 11,5, J₂ = 2,5, verbreitert, H-C(6'')); 1,49 (*dx d*, verbreitert, J₁ = 9, J₂ = 2,5, überlagert durch *dx d* bei 1,52, H-C(7'')); 1,52 (*dx d*, verbreitert (w_{1/2} = 2), J₁ = 11,5, J₂ = 3,5, H-C(6'')); 1,70 (d, verbreitert (w_{1/2} = 3,5), J = 9, H-C(7'')); 1,99 (s, H₃C-C(3'')); 2,25 (m mit Feinaufspaltung, J = 1,5, w_{1/2} = 4,5, H-C(4'')); 2,29 (s, 3 H-C(1)); 2,97 (m, w_{1/2} = 7,5, H-C(1'')); 6,71 (*AB*-System, J = 16,0, ν_A = 6,06, H-C(3), ν_B = 7,35, H-C(4)). – ¹³C-NMR.: 15,8, 27,4, 28,2, 30,7 (4 *qa*, 4 CH₃); 40,9, 46,2 (2 t, C(6'), C(7'')); 43,1 (d, C(1'')); 60,5 (d, C(4'')); 124,3 (d, C(3)); 134,8 (d, C(4)); 40,4 (s, C(5'')); 138,6, 156,1 (2 s, C(2'), C(3'')); 198,5 (s, C(2)). – MS.: 204 (13, M⁺, C₁₄H₂₀O), 189 (4), 161 (26), 149 (17), 148 (86), 147 (14), 134 (10), 133 (100), 106 (12), 105 (76), 91 (11), 79 (10), 77 (14), 43 (44).

C₁₄H₂₀O (204,30) Ber. C 82,30 H 9,87% Gef. C 82,03 H 9,63%

3.4. *Überführung von (Z)-6, (E/Z)-9, 10 und 11 in (Z)-7, (E/Z)-13, 14 bzw. 15*. a) Zu 2,6 ml einer analog 1.2 zubereiteten, ca. 0,2M Lösung von Methylidentriphenylphosphoran in Äther wurde eine Lösung von 70 mg (0,34 mmol) (*E*)-9 in 3,4 ml abs. Äther getropft. Das Gemisch wurde 3 Std. bei RT. gerührt, mit 3 ml Wasser versetzt, 2mal mit Pentan extrahiert und aufgearbeitet. Die Säulenchromatographie an SiO₂ in Pentan ergab 30 mg (44%) (*E*)-13.

b) Analog zu *a* wurde eine Lösung von 35 mg (0,17 mmol) (*Z*)-**9** umgesetzt und 23 mg (66%) (*Z*)-**13** erhalten.

c) Die Umsetzung wie unter *a* von 150 mg (0,74 mmol) (1:1)-Gemisch von (*Z*)-**6/17** in 7 ml Äther mit 5,5 ml ca. 0,2M Methyltriphenylphosphoran-Lösung ergab 70 mg (46%) (*Z*)-**7²** und 5 mg (4%) **16**.

d) Analog zu *a* wurden 31 mg Gemisch, das der ¹H-NMR.-Analyse zufolge 33% (0,05 mmol) **10** enthielt, umgesetzt. Aus der Säulenchromatographie an SiO₂ in Pentan wurden ca. 2 mg (20%) **14** erhalten.

e) Eine Lösung von 22 mg (0,11 mmol) **11** in 1,5 ml abs. Äther wurde mit 1,1 ml ca. 0,2M Methylidentriphenylphosphoran-Lösung wie in Vorschrift azur Reaktion gebracht. Es wurden 8,6 mg (39%) **15** isoliert.

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der ETHZ (Leitung *D. Manser*) ausgeführt. Die Aufnahme der NMR.-Spektren verdanken wir Fr. *B. Brandenberg* und Herrn *K. Hiltbrunner* (Leitung des NMR.-Service: Prof. *J. F. M. Oth*). Die Massenspektren wurden unter der Leitung von Prof. *J. Seiblauf* genommen.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 120. Mitt.: *B. Frei, O. Jeger, N. Nakamura & H. R. Wolf*, *Tetrahedron* 37(1981), im Druck.
- [2] *K. Ishii, H. R. Wolf & O. Jeger*, *Helv. Chim. Acta* 63, 1520 (1980).
- [3] *N. Kawabata, I. Kamemura & M. Naka*, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 2139 (1979).
- [4] *P. J. Kropp*, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 1126 (1967).
- [5] a) *G. Büchi & N. C. Yang*, *J. Am. Chem. Soc.* 79, 2381 (1957); b) *P. de Mayo, J. B. Stothers & R. W. Yip*, *Can. J. Chem.* 39, 2135 (1961); c) *E. N. Marvell, G. Caple, T. A. Gosink & G. Zimmer*, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 619 (1966); d) *A. van Wageningen & H. Cerfontain*, *Tetrahedron Lett.* 1972, 3679; e) *A. van Wageningen, H. Cerfontain & J. A. J. Geenevasen*, *J. Chem. Soc. Perkin II* 1975, 1283.
- [6] *IUPAC Commission on Nomenclature of Organic Chemistry and IUPAC-IUB Commission on Biochemical Nomenclature*, *Pure Appl. Chemistry* 41, 407 (1975).
- [7] *L. A. Paquette, G. V. Meehan, R. P. Henzel & R. F. Eizember*, *J. Org. Chem.* 38, 3250 (1973).
- [8] a) *E. Havinga, R. J. de Kock & M. P. Rappoldt*, *Tetrahedron* 11, 276 (1960); b) *J. E. Baldwin & S. M. Krüger*, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 6444 (1969); c) *P. Courtot & R. Rumin*, *Tetrahedron Lett.* 1970, 1849.
- [9] *M. P. Zink, H. R. Wolf, E. P. Müller, W. B. Schweizer & O. Jeger*, *Helv. Chim. Acta* 59, 32 (1976).
- [10] *V. Ramamurthy & R. S. H. Liu*, *Tetrahedron Lett.* 1973, 441.
- [11] *A. P. Alder, H. R. Wolf & O. Jeger*, *Helv. Chim. Acta* 63, 1833 (1980).
- [12] *M. Yoshioka, K. Ishii & H. R. Wolf*, *Helv. Chim. Acta* 63, 571 (1980).
- [13] *W. C. Still, M. Kahn & A. Mitra*, *J. Org. Chem.* 43, 2923 (1978).
- [14] *F. Näf, R. Decorzant, W. Thommen, B. Willhalm & G. Ohloff*, *Helv. Chim. Acta* 58, 1016 (1975).