

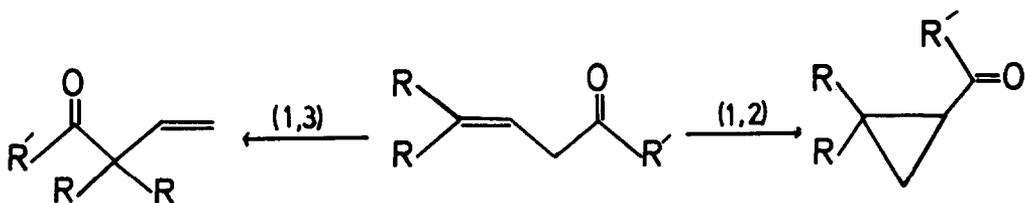
PHOTOCHEMIE  $\beta,\gamma$ -UNGESÄTTIGTER KETONE III <sup>1)</sup>  
EIN EINFACHER ZUGANG ZU TRICYCLO[4.1.0.O<sup>2.7</sup>]HEPTAN-DERIVATEN

Junes Ipaktschi

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

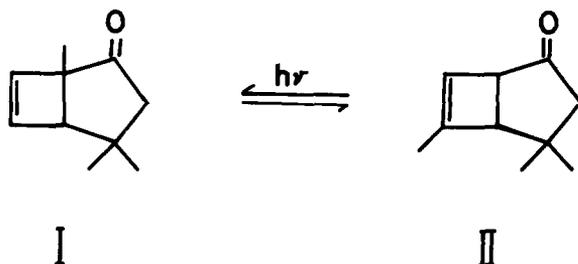
(Received in Germany 16 June 1970; received in UK for publication 3 July 1970)

Die photochemisch induzierten 1.3- bzw. 1.2-Acyl-Verschiebungen bei  $\beta,\gamma$ -ungesättigten Ketonen scheinen über zwei verschiedene angeregte Zustände zu verlaufen:



Während bei der nicht sensibilisierten Reaktion eine suprafaciale [1.3]-sigmatrope Acyl-Verschiebung aus dem angeregten Singlett-Zustand erfolgt <sup>2)</sup>, beobachtet man aus dem angeregten Triplett-Zustand eine 1.2-Acyl-Verschiebung <sup>1)</sup>, die wahrscheinlich ebenfalls als eine  $[\sigma_a^2 + \pi_a^2]$ -Cycloaddition konzertiert verläuft <sup>3)</sup>. Wir wollen hier ein weiteres Beispiel für diese Photoumlagerung beschreiben, die ein Bicyclo[1.1.0]butan-Derivat mit sehr hohen Ausbeuten ergibt.

Bei der UV-Bestrahlung setzt sich 1.4.4-Trimethylbicyclo[3.2.0]hept-6-en-2-on I <sup>4)</sup> in n-Hexan mit dem entsprechenden Photoisomeren II ins Gleichgewicht. Die Lage des Gleichgewichtes ist von beiden Seiten erreichbar und abhängig von der eingestrahlten Wellenlänge <sup>4)</sup>.

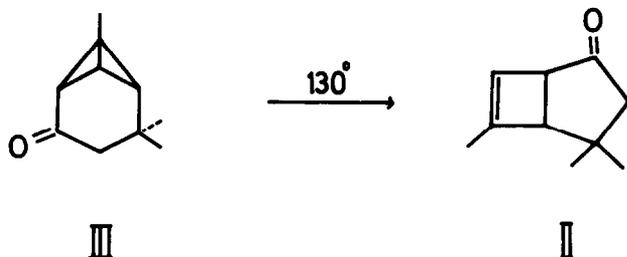


Bestrahlt man dagegen I in Aceton mit Licht der Wellenlänge 2537 Å, so erhält man mit über 70 proz. Ausbeute ein neues Photoisomeres <sup>5)</sup> (Sdp<sub>13</sub> 85.2°, Semicarbazon Schmp. 179-181°, Molgew. 150) von I, das durch 1.2-Acylverschiebung entstanden ist. Diese Photoisomerisierung läßt sich ebenfalls in Benzol durchführen <sup>6)</sup>.



Die Struktur von III läßt sich aus den physikalischen Daten ermitteln. Im IR-Spektrum erscheint die Carbonyl-Absorption bei 1700 cm<sup>-1</sup>, die einem Sechsring-Keton zuzuschreiben ist. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt keine olefinischen Protonen; H<sub>2</sub>, H<sub>6</sub> und H<sub>7</sub> erscheinen bei τ 7.52 (m), 7.94 (q) und τ 8.16 (t) mit J<sub>2,6</sub> = 3.8 Hz, J<sub>2,7</sub> = 2.6 Hz und J<sub>6,7</sub> etwa 3 Hz. Die beiden Methylen-Protonen geben Anlaß zu einem Singulett bei 8.25 τ, die Methylgruppe an C<sub>1</sub> erscheint bei 8.42 τ und die beiden gem. Methylgruppen beobachtet man bei τ 9.04 ebenfalls als Singulett. In Übereinstimmung mit dieser Struktur nimmt III bei der katalytischen Hydrierung 2 Mol. Wasserstoff auf.

Wie der Grundkörper Tricyclo[1.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan <sup>7)</sup> selbst ist III thermisch nicht stabil; bereits bei 130° isomerisiert sich III im Gaschromatograph quantitativ zu 4.4.6-Trimethylbicyclo[3.2.0]hept-6-en-2-on II <sup>8)</sup>.



Vermutlich verläuft diese Pyrolyse nach einer  $[\sigma_s^2 + \sigma_a^2]$ -Synchronreaktion zu cis,trans-Trimethylcycloheptadienon, das dann zu II weiterreagiert <sup>7)</sup>. Die kinetische Untersuchung dieser Reaktion ist im Gange.

Herrn Professor Dr.H.A.Staab bin ich für die großzügige Unterstützung dieser Untersuchung zu Dank verpflichtet.

- 1) II.Mitt.: J.Ipaktschi, Tetrahedron Letters 1969, 2153.
- 2) E.Baggiolini, K.Schaffner und O.Jeger, Chem.Comm. 1969, 1103.
- 3) S.Domb, G.Bozzato, J.A.Saboz und K.Schaffner, Helv. 52, 2436 (1969).
- 4) G.Büchi und E.M.Burgess, J.Amer.chem.Soc. 82, 4333 (1960).
- 5) Für alle in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen wurden zutreffende Werte für Elementaranalyse und massenspektroskopisch ermittelte Molekulargewichte erhalten.
- 6) In einer kürzlich erschienen Arbeit beschreiben D.I.Schuster und D.H.Sussman, Tetrahedron Letters 1970, 1661, die photosensibilisierte Reaktion von I mit Cyclohexadien-1.3, das zu einem nicht näher untersuchten Oxetan führt. Unsere Ergebnisse widersprechen dieser Arbeit.
- 7) K.B.Wiberg und G.Szeimies, Tetrahedron Letters 1968, 1235.

- 8) II wurde durch NMR-Spektrum und Mischschmp. des Semicarbazons (Schmp. 192-3<sup>o</sup>) mit der authentischen Probe identifiziert.