

20. Photochemische Reaktionen

117. Mitteilung [1]

Zur Photochemie von 5,6-Epoxydienen¹⁾ und konjugierten 5,6-Epoxytriene²⁾

von Alex Peter Alder, Hans Richard Wolf und Oskar Jeger

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

(22.X.80)

Photochemistry of 5,6-Epoxydienes and of Conjugated 5,6-Epoxytriene

Summary

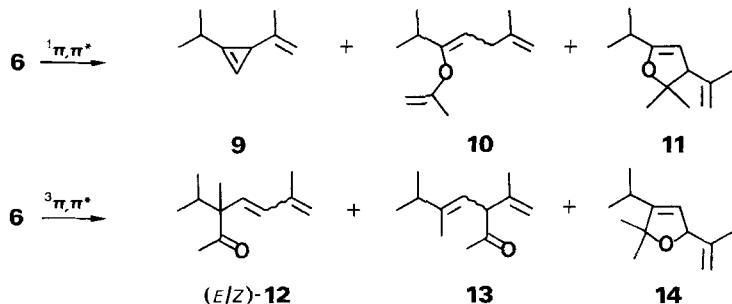
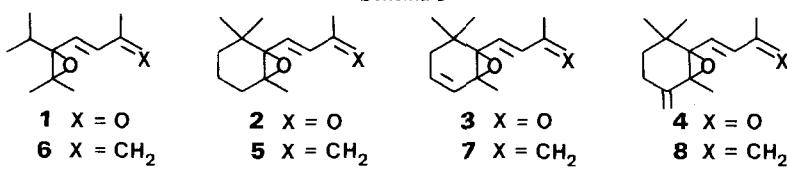
On singulet excitation ($\lambda = 254$ nm) the 5,6-epoxydiene **6** and the conjugated 5,6-epoxytriene **7** and **8** exclusively give products arising from cleavage of the C,C-bond of the oxirane (cf. **6** → **9**, **10**, **11**; **7** → (E)-**15**, **16**, **17**; **8** → **18** (A + B), **19** (A + B), **20**, **21**). The dihydrofuran compounds **11** and (E/Z)-**15** are formed by cyclization of a ketonium-ylide **a** and **d**, respectively. Photolysis of **a** gives the carbene **b** which yields the cyclopropene **9**, whereas **d** forms photochemically the carbenes **f** and **g** which yield the methano compounds **16** and **17**. The isomeric cyclopropene derivatives **20** and **21** are products of the intermediates **h** and **i**, respectively, which are formed by photolysis of the ylide **e**. The cyclopropene **21** isomerizes by intramolecular cycloadditions to **18** (A + B) and **19** (A + B). – On triplet excitation ($\lambda \geq 280$ nm; acetone) **6** undergoes cleavage of the C(5),O-bond and isomerizes to **12** and **14**. However, **7** is converted by cleavage of the C,C-bond of the oxirane to yield **15**. On treatment with $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ **6** gives **14**, whereas **7** yields **22**, and **8** forms **23** and **24**.

1. Einleitung. – Zur Abklärung der Parameter, die die Photochemie α,β -ungesättigter γ,δ -Epoxyketone bestimmen, tragen wesentlich die Ergebnisse der $^1\pi, \pi^*$ - bzw. der $^1n, \pi^*$ -Anregung der γ,δ -Epoxyenone **1–4** (s. *Schema 1*) bei (vgl. Diskussion in [4–8]). Jedoch konnte bei diesen Versuchen keine Auskunft über die Multiplizität der am Reaktionsgeschehen beteiligten Anregungszustände gewonnen werden. Aufschluss zu dieser Frage gibt aber offenbar die Photochemie der den Epoxyenonen entsprechenden 5,6-Epoxydiene. So wurde im Falle des Jonylidenepekoxids **5** gefunden, dass dieses z.T. die gleichen Typen von Photoreaktionen wie das Jononepekoxid **2** eingeht, und es wurde bei **5** nachgewiesen, dass die Singulettanregung ausschliesslich Spaltung der C,C-Oxiranbindung, die

¹⁾ Teil III; bzgl. Teil II s. [2].

²⁾ Vgl. vorläufige Mitt. [3].

Schema 1



Tripletanregung aber ausschliesslich Spaltung der C(5),O-Bindung auslöst [2]. In der Hoffnung, auf analoge Weise auch für die Diskussion der Photochemie der Epoxyenone **1**, **3** und **4** entsprechende Hinweise zu erhalten, wurde in der vorliegenden Arbeit das Verhalten der Epoxide **6–8** unter ${}^1\pi, \pi^*$ - bzw. ${}^3\pi, \pi^*$ -Anregung untersucht (zur Herstellung von **6–8** vgl. exper. Teil).

2. Photolysen. – 2.1. ${}^1\pi, \pi^*$ -Anregung von **6** ($\lambda = 254 \text{ nm}$). Die Bestrahlung einer ca. 0,05 M Lösung von **6** in Pentan ergab bei 70proz. Umsatz die Produkte³⁾) **9** (26%), **10** (29%) und **11** (20%; s. Schema 1).

2.2. ${}^3\pi, \pi^*$ -Anregung von **6** ($\lambda \geq 280 \text{ nm}$). Die Photolyse einer ca. 0,05 M Lösung von **6** in Aceton ergab bei ca. 90proz. Umsatz von **6** die Produkte^{3,4)} (*E*)-**12** (15%), (*Z*)-**12** (40%), **13** (29%) und **14** (12%; s. Schema 1).

2.3. ${}^1\pi, \pi^*$ -Anregung von **7** ($\lambda = 254 \text{ nm}$). Die Bestrahlung einer ca. 0,05 M Lösung von **7** in Pentan ergab bei ca. 80proz. Umsatz die Produkte^{3,4)} (*E*)-**15** (35%), **16** (5%) und **17** (40%) (s. Schema 2).

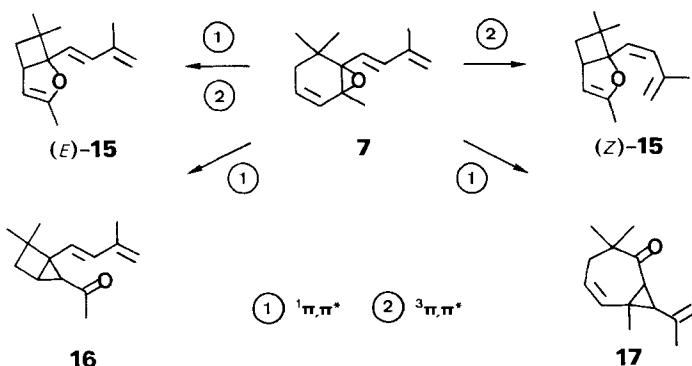
2.4. ${}^3\pi, \pi^*$ -Anregung von **7** ($\lambda \geq 280 \text{ nm}$). Die Photolyse einer ca. 0,05 M Lösung von **7** in Aceton ergab bei ca. 90proz. Umsatz von **7** die Produkte^{3,4)} (*E*)-**15** (36%) und (*Z*)-**15** (45%).

2.5. ${}^1\pi, \pi^*$ -Anregung von **8** ($\lambda = 245 \text{ nm}$). Die Ergebnisse der Bestrahlung ca. 0,05 M Lösungen von **8** bei $+50^\circ$, $+10^\circ$ und -10° in Pentan bzw. in Acetonitril sind in der Tabelle zusammengefasst und die Produkte im Schema 3 dargestellt.

Diese Versuche ergänzend wurde eine ca. 0,46 M Lösung von **8** in Acetonitril- d_3 bei -30° unter ${}^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischer Kontrolle bestrahlt. Bei 30proz. Um-

- 3) Die Ausbeuten sind auf die Menge des umgesetzten Reaktants bezogen und wurden anhand der Auswaage säulenchromatographischer Fraktionen sowie mittels ${}^1\text{H-NMR}$ - und GC-Analyse bestimmt.
- 4) Die ${}^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Kontrolle des Verlaufes der Photolyse des Reaktanten im entsprechenden deuterierten Lösungsmittel zeigte übereinstimmende Produktbildung.

Schema 2



satz lagen **19A** zu ca. 17%, **19B** zu ca. 15% sowie ein Produkt zu ca. 34% vor, dem die Struktur **21** zugeschrieben werden kann (vgl. Diskussion in Kap.5). Die Lösung wurde 10 Min. auf 25° erwärmt und hierauf nochmals bei – 30° ¹H-NMR.-spektroskopisch untersucht, wobei sich zeigte, dass sich **21** vollständig zu **19B** isomerisiert hatte.

Schema 3

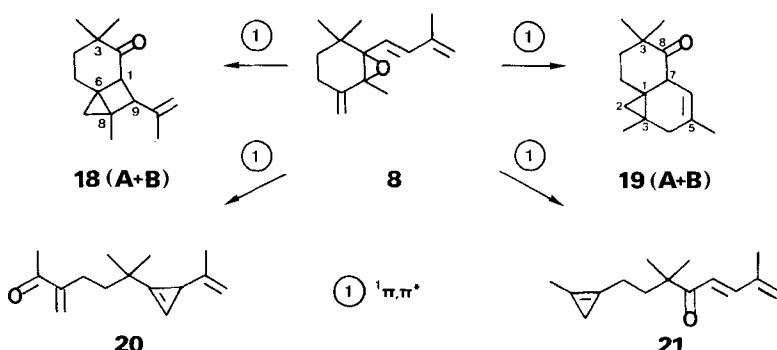


Tabelle. Produktverteilung der bei verschiedenen Temperaturen erfolgten π , π^* -Anregung von 8

Lösungsmittel	Temp. [°C]	Produktanteile ^{a)} [%]				
		18A	18B	19A	19B	20
Acetonitril	+ 50	13	16	26	34	7
Pentan	+ 10	19	20	26	15	6
Acetonitril	- 10	26	31	20	10	4

^{a)} Die Anteile wurden durch die ¹H-NMR.-spektroskopische Analyse (Messtemperatur ca. +30°) der Photolyse-Rohprodukte (Integration über den Signalbereich der Olefin- und Cyclopropan-H-Atome) ermittelt und anhand der Ergebnisse³⁾ der Aufarbeitung der Rohprodukte (s. exper. Teil) überprüft. Zudem wurde die Produktbildung mittels ¹H-NMR.-spektroskopischer Kontrolle der Photolyse einer 0,45 M Lösung von **8** in Acetonitril-*d*₃ (Versuchstemp. ca. +40°) verfolgt; bei ca. 60proz. Umsatz von **8** hatten sich die Produkte **18A**, **19A** und **19B** (Hauptprodukt) gebildet.

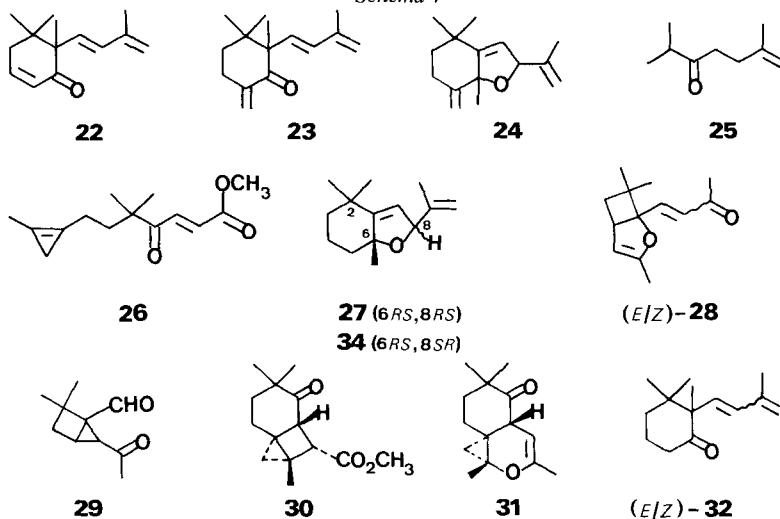
2.6. $^3\pi,\pi^*$ -Anregung von **8**. Photolysen von **8** ($\lambda \geq 280$ nm) in Aceton bzw. Aceton- d_6 oder in Benzol unter Zusatz von Acetophenon ($\lambda \geq 347$ nm) führten lediglich zu unspezifischer Produktbildung.

2.7. $^1\pi,\pi^*$ -Anregung von (E/Z)-**15** ($\lambda = 254$ nm). Die Bestrahlung einer ca. 0,05 M Lösung von (E)-**15** in Acetonitril- d_3 führte zur Bildung eines komplexen Gemisches unbekannter Produkte⁵⁾. Wurde (Z)-**15** unter den gleichen Bedingungen bestrahlt, so fiel neben 10% (E)-**15** ebenfalls ein komplexes Gemisch unbekannter Produkte⁵⁾ an.

2.8. $^3\pi,\pi^*$ -Anregung von (E/Z)-**15**. Bei der Tripletsensibilisierung von (E)-**15** bzw. von (Z)-**15** (0,05 M Lösungen in Aceton- d_6 ; $\lambda \geq 280$ nm) bildete sich ein photostationäres (1:1,3)-Gemisch der (E/Z)-Isomeren aus.

3. Isomerisierung von 6–8 mit Bortrifluorid-diäthylätherat. Die Epoxide **6–8** wurden in Benzol unter quantitatativem Umsatz mit Bortrifluorid-diäthylätherat zur Reaktion gebracht. Hierbei isomerisierte sich **6** zu **14** (65%) (s. Schema 1), **7** zu **22** (47%) und **8** zu **23** (50%) und **24** (15%) (s. Schema 4).

Schema 4



4. Struktur der Produkte. – Cyclopropenderivate **9**, **20** und **21** (s. Schemata 1 und 3). Die Ableitung der Struktur **9** erfolgte aus der Interpretation der Spektraldaten. So zeigt die Verbindung **9** im IR.-Spektrum bei 1775 cm^{-1} eine Bande, die für Cyclopropenderivate mit monosubstituierter Doppelbindung charakteristisch ist (vgl. Diskussion in [2] [4]). Mit dem Strukturvorschlag **9** in Übereinstimmung erscheinen die Cyclopropen-H-Atome als *d* bei 2,14 ppm ($J=1,5$ Hz) und *d* × *d* bei 6,52 ppm ($J_1=J_2=1,5$ Hz). Weiterhin deuten Lage und Multiplizität der $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale (bzgl. Zuordnung s. exper. Teil) eindeutig auf eine Konstitution **9**.

Das Cyclopropenderivat **20** weist im IR.- und im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bzgl. der Cyclopropengruppe Spektraldaten auf, die denjenigen von **9** entsprechen (s. exper. Teil und vgl. vorangehende Diskussion). Das Vorliegen eines Enon-Chromophors ist im UV.-Spektrum von **20** durch das Ab-

⁵⁾ Die Produktanalyse erfordert den Einsatz grösserer Reaktantmengen, die bei dieser Untersuchung nicht zur Verfügung standen; weiterführende Versuche sind z.Z. im Gange.

sorptionsmaximum bei 208 nm ($\varepsilon = 16600$), im IR.-Spektrum durch Banden bei 1680 und 1630 cm^{-1} sowie durch den Befund belegt, dass im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die endständigen H-Atome der Enon-Doppelbindung als *s* bei 5,66 und 5,86 ppm erscheinen.

Das zu **20** isomere Cyclopropenderivat **21** erwies sich als thermolabil und konnte nur im Reaktionsgemisch bei -30° in Lösung (CD_3CN) $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachgewiesen werden (Anteil von **21** ca. 34%). Im Unterschied zu **9** und **20** weist **21** offenbar eine disubstituierte Cyclopropendoppelbindung auf. Das bei 0,66 ppm erscheinende *s* wird in Analogie zum strukturanalogen Cyclopropenderivat **26** [5] (s. Schema 4) den isochronen H-Atomen des Cyclopropenringes zugeschrieben. Für die H-Atome der (*E*)-konfigurierten Enon-Gruppe wird ein *AB*-System der Kopplungskonstanten $J = 16 \text{ Hz}$ ($\delta_A = 6,62$, $\delta_B = 7,25 \text{ ppm}$) beobachtet. Der Strukturvorschlag **21** stützt sich schliesslich auch auf den Befund, dass sich das Produkt bei Erwärmen auf Raumtemperatur unter intramolekularer [4+2]-Cyclo-addition vollständig zum tricyclischen Isomer **19B** umwandelt.

Enoläther 10 (s. Schema 1). Der Enoläther erfährt in wässrigem Dioxan bei der Zugabe von Oxalsäure quantitativ Hydrolyse zum Isopropylketon **25** (s. Schema 4), dessen Struktur sich zweifelsfrei aus der Interpretation der Spektraldaten (s. exper. Teil) ergibt. In Ergänzung zu diesem Befund legen die spektralanalytischen Daten von **10** den getroffenen Strukturvorschlag fest. So treten im IR.-Spektrum Enolätherbanden bei 1675 und 1665 cm^{-1} auf, und es werden zudem in diesem Bereich für die Methylenidengruppen Banden bei 1650 und 1625 cm^{-1} beobachtet. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt die allylständige CH_2 -Gruppe als *d*-artiges *m* bei 2,60 ppm ($J = 7,5 \text{ Hz}$) Kopplung mit dem benachbarten olefinischen H-Atom, das als *d* bei 4,90 ppm auftritt ($J_1 = 7,5 \text{ Hz}$, $J_2 = 1,0 \text{ Hz}$ infolge weitreichender Kopplung mit $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$). Zur Diskussion der übrigen strukturbelegenden NMR.-Daten sei auf die Zuordnungen im exper. Teil verwiesen.

Dihydrofurane 11, 14 und 24 (s. Schemata 1 und 4). Die instabile Verbindung **11** konnte nur gas-chromatographisch in kleinen Mengen isoliert werden. Der Strukturvorschlag **11** stützt sich daher lediglich auf die Interpretation der spektralanalytischen Daten und deren Vergleich mit den Daten des isomeren Dihydrofurans **14**. Im IR.-Spektrum von **11** werden bei 1660 cm^{-1} eine Enolätherbande, und bei 3080, 1645 und 895 cm^{-1} die Banden einer Methylenidengruppe beobachtet. Weiterhin verweisen die $^1\text{H-NMR}$ -Signale auf das Vorliegen von zwei Methylgruppen, einer Isopropyl- und einer Isopropenylgruppe (s. exper. Teil). Zudem erscheinen das zweifach allylständige H-Atom als *m* bei 3,03 ppm und das Olefin-H-Atom des Dihydrofuransystems als *d* bei 4,25 ppm ($J_1 = 1,5$, $J_2 = 1 \text{ Hz}$), bei dem gemäss Einstrahlungsexperiment eine weitreichende Kopplung mit $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ vorliegt. Das MS. weist als Primärfragmente aus dem Molekular-Ion intensive Abspaltungen zu m/z 165 ($M^+ - 15$), 139 ($M^+ - 41$), 137 ($M^+ - 43$) auf, die der Eliminierung einer Methylgruppe, der Isopropyl- bzw. der Isopropenylgruppe entsprechen. Analog zum Dihydrofuranderivat **11** wird auch beim Isomer **14** für das olefinische H-Atom des Dihydrofuransystems eine weitreichende Kopplung mit $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ gefunden. Wird diese durch Einstrahlung gelöscht, so tritt das olefinische H-Atom als *d* bei 5,22 ppm ($J = 1,5 \text{ Hz}$) auf. Dem zweifach allylischen und zum Dihydrofuran-O-Atom geminalen H-Atom kann als Signal bei erwartungsgemäss tiefem Feld von 4,93 ppm ein leicht verbreitetes *s* ($\omega_{1/2} = 3 \text{ Hz}$) zugeordnet werden. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ist das Vorliegen der tertären C-Atome des Dihydrofuransystems durch *d* bei 86,9 und 119,5 ppm belegt. Die übrigen Strukturelemente der Verbindung **14** ergeben sich eindeutig aus den weiteren NMR.- sowie aus den IR.- und MS.-Daten (vgl. exper. Teil). Die Struktur **14** wird schliesslich auch durch den Befund gestützt, dass in Analogie zur Lewissäure-katalysierten Isomerisierung des Epoxydiens **5** zum Dihydrofuran **27** (s. Schemata 1 und 4) die Umsetzung von **6** mit Bortrifluorid-diäthylätherat **14** ergibt (vgl. Diskussion des Reaktionsablaufes von **5**–**27** [2]).

Die zur Ableitung der Strukturen **14** und **27** [2] angeführten Argumente lassen sich auf die Diskussion des Strukturvorschages **24** übertragen, wobei das zusätzlich auftretende Strukturelement einer exocyclischen Doppelbindung u.a. anhand der NMR.-Daten belegt ist (s. exper. Teil).

Homokonjugierte Ketone (E/Z)-12 und 13. Die Verbindung **12** fiel im (E/Z)-Isomerengemisch an, aus dem nur (*Z*)-**12** isomerenrein abgetrennt werden konnte. Erwartungsgemäss zeigen die Konfigurationsisomere im MS. das gleiche Fragmentierungsverhalten. Der Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Daten von (*E*)-**12** mit denjenigen des (*Z*)-Isomers stützt die im exper. Teil getroffenen Strukturzuordnungen. Im UV.-Spektrum zeigt (*Z*)-**12** für den Dienchromophor ein Absorptionsmaximum bei 221 nm ($\varepsilon = 5000$) und für die homokonjugierte Ketogruppe Maxima bei 281, 288 und 305 nm ($\varepsilon = 255$, 260 und 150). Im weiteren legen die NMR.-Daten die Ableitung der Struktur (*Z*)-**12** fest (s. exper. Teil).

Aus der Interpretation der spektralanalytischen Daten von **13** geht der angegebene Strukturvorschlag zwanglos hervor (vgl. insbesondere Zuordnung der NMR.-Daten im exper. Teil), jedoch ist hierbei die Konfiguration an der trisubstituierten Doppelbindung unbestimmt. Das Methylketon zeigt im MS. aus dem Molekular-Ion ausgeprägt Acetylabspaltung ($M^+ - 43$), im IR.-Spektrum eine Carbonylschwingungsbande bei 1715 cm^{-1} und im UV.-Spektrum ein Absorptionsmaximum bei 290 nm ($\epsilon = 230$). Für das zweifach allylische H-Atom wird als $^1\text{H-NMR.}$ -Signal ein d ($3,81\text{ ppm}$) mit $J = 9,5\text{ Hz}$ beobachtet, wobei dessen Kopplungspartner, das H-Atom der trisubstituierten Doppelbindung, als $d \times d \times q_a$ bei $5,39\text{ ppm}$ ($J_1 = 9,5\text{ Hz}$, $J_2 = J_3 = 1\text{ Hz}$) erscheint. Die Struktur **13** ergibt sich schliesslich in Verbindung mit diesen Daten eindeutig aus der Zuordnung der Signale des $^{13}\text{C-NMR.}$ -Spektrums (s. exper. Teil).

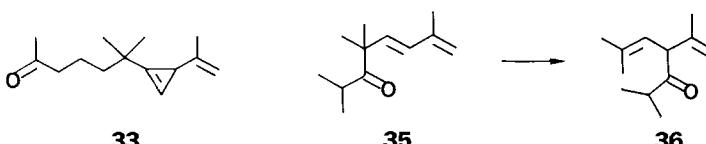
Enoläther (E/Z)-15 (s. Schema 2). Die Strukturen (E/Z)-**15** wurden aufgrund der Spektraldaten und aus deren Vergleich mit denjenigen der Enone (E/Z)-**28** (s. Schema 4) [6] [7] abgeleitet. So weist (E)-**15** ein UV.-Absorptionsmaximum bei 230 nm ($\epsilon = 24600$) auf und zeigt im $^1\text{H-NMR.}$ -Spektrum für die *trans*-Olefin-H-Atome ein *AB*-System mit $J = 16\text{ Hz}$; hingegen ist bei (Z)-**15** das UV.-Absorptionsmaximum kurzwellig nach 222 nm ($\epsilon = 10700$) verschoben, und im $^1\text{H-NMR.}$ -Spektrum erscheinen die *cis*-Olefin-H-Atome als *AB*-System mit $J = 13\text{ Hz}$. Im IR.-Spektrum tritt bei beiden Isomeren eine Enolätherschwingungsbande bei 1665 cm^{-1} auf. Das MS. zeigt für (E)- und (Z)-**15** erwartungsgemäss intensive Isobutenabspaltung (Fragmentierung des Cyclobutans) $M^+ - 56$ zum Basispeak $m/z 148$.

Cyclopropylketon 16 (s. Schema 2). Beim oxydativen Abbau mit Ozon ergab **16** den Carbaldehyd **29** (46%; s. Schema 4) [7]. Die Ableitung der *trans*-Konfiguration des Diensystems von **16** folgt aus dem Betrag der Kopplungskonstanten ($J = 16\text{ Hz}$) des entsprechenden *AB*-Systems ($\delta_A = 5,50$, $\delta_B = 6,03\text{ ppm}$).

Bicyclo[5.1.0]octenonderivat 17 (s. Schema 2). Die Lage der IR.-Carbonylschwingungsbande bei 1700 cm^{-1} wie auch der Extinktionswert von $\epsilon = 700$ des UV.-Absorptionsmaximums bei 261 nm zeigen, dass **17** ein konjugiertes Keton darstellt. Den $^{13}\text{C-NMR.}$ -Daten zufolge enthält die Verbindung vier CH_3 -Gruppen, eine sp^3 - und eine $\text{sp}^2\text{-CH}_2$ -Gruppe, zwei tertiäre sp^3 - bzw. $\text{sp}^2\text{-C-Atome}$, zwei quaternäre $\text{sp}^3\text{-C-Atome}$ sowie ein quaternäres Olefin-C-Atom und das C-Atom einer Carbonylgruppe (vgl. Zuordnungen im exper. Teil). Im $^1\text{H-NMR.}$ -Spektrum bilden die Cyclopropyl-H-Atome ein *AB*-System mit $J = 6\text{ Hz}$ ($\delta_A = 1,54$, $\delta_B = 1,92\text{ ppm}$), wobei der *B*-Teil zusätzlich aufgespalten ist durch weitreichende Kopplung ($J = 2,5\text{ Hz}$) mit dem zum Cyclopropylsystem *a*-ständigen H-Atom der endocyclischen Doppelbindung. Des weiteren kann der allylischen CH_2 -Gruppe ein *AB*-System ($\delta_A = 2,31$, $\delta_B = 2,59\text{ ppm}$, $J = 13\text{ Hz}$) zugeordnet werden, dessen *B*-Teil im Unterschied zum *A*-Teil nicht überdeckt ist und den Nachweis einer zusätzlichen Aufspaltung von $J = 5\text{ Hz}$ infolge Kopplung mit dem vicinalen Olefin-H-Atom zulässt.

Tricyclo[4.3.0.0^{6,8}]nonanonderivate 18 (A + B) (s. Schema 3). Die Struktur der Verbindungen **18** ergibt sich aus der Interpretation der spektralanalytischen Daten und dem Vergleich mit dem strukturanalogen, mittels Röntgenstrukturanalyse identifizierten Ester **30** [5] (s. Schema 5). So zeigt das $^1\text{H-NMR.}$ -Spektrum von **18A** für die Cyclopropan-H-Atome ein *AB*-System bei $0,63\text{ ppm}$ ($\delta_A = 0,32$, $\delta_B = 0,95\text{ ppm}$, $J_1 = 4,5\text{ Hz}$), wobei der *A*-Teil infolge weitreichender Kopplung mit dem allylständigen H-Atom des Vierringsystems zusätzlich aufgespalten ist ($J_2 = 1,5\text{ Hz}$). Im Falle des Esters **30** liegt die entsprechende Signalgruppe bei $0,72\text{ ppm}$ ($J_1 = 5\text{ Hz}$, $J_2 = 1,5\text{ Hz}$). Die übrigen $^1\text{H-NMR.}$ -Daten wie auch die Lage und Multiplizität der $^{13}\text{C-NMR.}$ -Signale (s. exper. Teil und vgl. Daten von **30** [5]) stützen eindeutig die Struktur **18**. Die instabile⁶⁾ Verbindung **18B** erweist sich anhand seiner spektralanalytischen Daten als Stereoisomer von **18A**. So zeigt **18B** u.a. im MS. gleiches Fragmentierungsverhalten. Analog zu **18A** wird im $^1\text{H-NMR.}$ -Spektrum von **18B** für die H-Atome des Dreirings bei

Schema 5



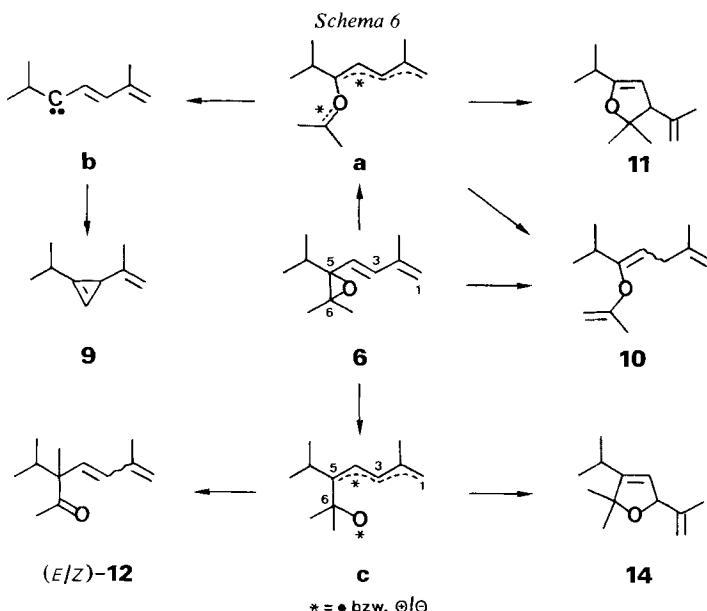
⁶⁾ Bei der Aufarbeitung des Photolyse-Rohproduktes lagerte sich **18B** zu einem Isomer $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}$ unbekannter Struktur um (s. exper. Teil).

hohem Feld ein *AB*-System mit $J=4$ Hz ($\delta_A=0,23$, $\delta_B=0,77$ ppm) beobachtet. Mit der Strukturableitung **18B** in Übereinstimmung treten die Cyclobutan-H-Atome bei 2,49 bzw. 3,19 ppm als *d* mit jeweils $J=4,5$ Hz auf.

*Tricyclo[5.4.0.0^{1,3}]undecenonederivate **19** (A+B)* (s. Schema 3). Die Konstitution von **19** (A+B) wurde aus dem Vergleich der Spektraldaten mit denjenigen des strukturverwandten Enoläthers **31** [8] (s. Schema 4) ermittelt. Es sei hier lediglich vermerkt, dass in den ¹H-NMR.-Spektren für die Cyclopropyl-H-Atome *AB*-Systeme mit jeweils $J=4$ Hz bei ähnlich hohem Feld vorgefunden werden (**19A**: $\delta_A=-0,03$, $\delta_B=0,66$ ppm; **19B**: $\delta_A=-0,22$, $\delta_B=0,54$ ppm) und dass die Stereoisomeren bei der ¹³C-NMR.-Analyse analoge Signalmuster und im MS. gleiches Fragmentierungsverhalten zeigen.

*Enone **22** und **23*** (s. Schema 4). Die Interpretation der NMR.-Daten (s. exper. Teil) sowie der übrigen Spektraldaten legen eindeutig die getroffenen Strukturzuordnungen fest (vgl. auch die Strukturdaten von **32** [2]).

5. Diskussion. – Die Ergebnisse der Photolysen der offenkettigen Modellverbindung **6** (s. Schema 1) bestätigen den in der Reihe der Jonylideneepoxide erhaltenen Befund [2], dass Substrate, welche den Chromophor eines konjugierten 5,6-Epoxydiens aufweisen, bei der ¹ π,π^* -Anregung selektiv Spaltung der C,C-Oxiranbindung, unter ³ π,π^* -Anregung dagegen selektiv Spaltung der C(5),O-Bindung erfahren⁷). So stellen die Verbindungen **9–11** Produkte dar, deren Bildung unter Spaltung der C,C-Epoxydbindung von **6** erfolgte. Bei der Umwandlung **6**→**9** bzw. **6**→**11** tritt intermediiär eine Zwischenstufe **a** (s. Schema 6) auf, die sich zum Dihydrofuran **11** cyclisiert oder ein Vinylcarben **b** ausbildet⁸), welches sich zum Cyclopropenderivat **9** umwandelt. Es ist nicht auszuschliessen, dass die



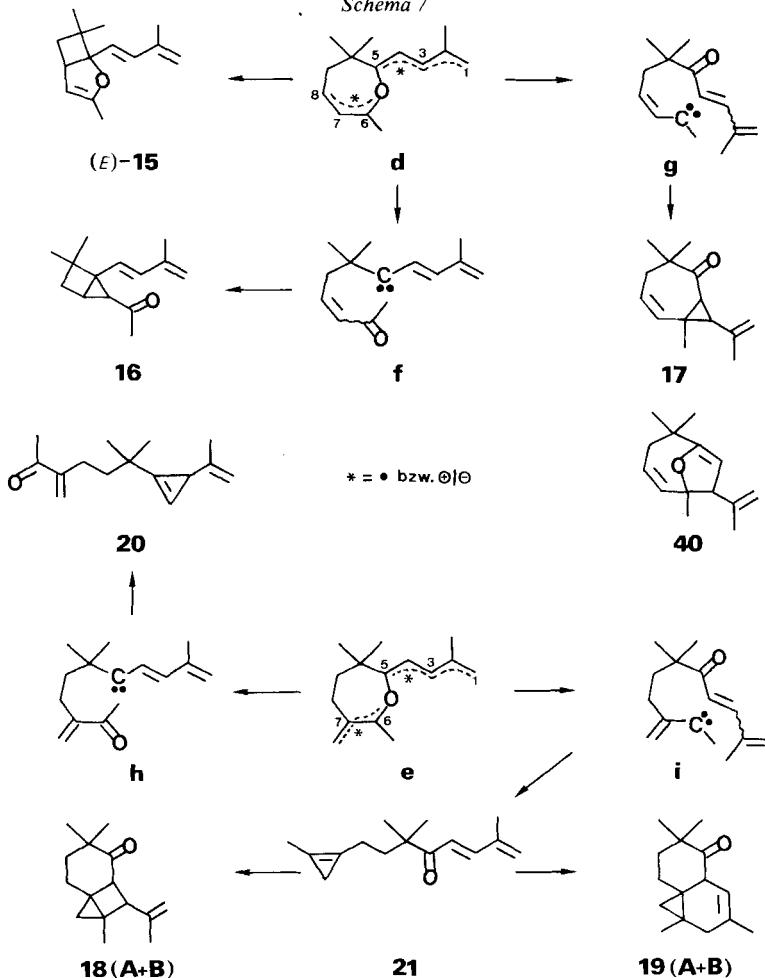
⁷) Fiel bei der ¹ π,π^* -Anregung des Jonylideneepoxids **5** das isomere Cyclopropenderivat **33** (49%) (s. Schema 5) an, so wurden bei der Tripletsensibilisierung von **5** die homokonjugierten Ketodiene (*E*)-**32** (24%), (*Z*)-**32** (28%; s. Schema 4) sowie die isomeren Dihydrofuranderivate **27** (22%) und **34** (7%; s. Schema 4) erhalten [2] [4].

⁸) Zur Photofragmentierung von Ketonium-yliden s. [9].

Zwischenstufe **a** unter 1,6-Wasserstoffübertragung zur Bildung des offenkettigen Enoläthers **10** beiträgt. Doch muss auch die Möglichkeit in Betracht gezogen werden, dass **10** das Produkt einer lichtinduzierten homosigmatropischen 1,5-Wasserstoffwanderung in **6** darstellt.

Bei der Triplettanregung ($\lambda \geq 280$ nm; Aceton) bildet **6** unter Spaltung der C(5),O-Bindung die Zwischenstufe **c** aus, welche (E/Z)-**12** (1,2-Methylgruppenwanderung) sowie das Dihydrofuranderivat **14** (Anlagerung des O-Atoms an C(3)) ergibt⁹). Die Diskussion der Photolyse-Ergebnisse von **6** abschliessend sei noch erwähnt, dass die Bildung des zweifach homokonjuguierten Ketons **13** (s. Schema 1) als lichtinduzierte 1,3-Acylverschiebung in (E/Z)-**12** aufgefasst werden kann¹⁰).

Schema 7



⁹⁾ Isomerisierungen vom gleichen Typus liegen bei den Umwandlungen **5** → (E/Z)-**32** und **5** → **27**, **34** vor; s. Fussnote 7).

¹⁰⁾ Vgl. Photoisomerierung **35** → **36** (s. Schema 5) [10].

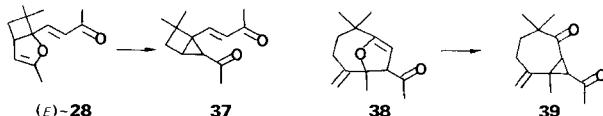
Die Interpretation der Ergebnisse der Photolysen der konjugierten 5,6-Epoxytriene **7** und **8** mit Licht von $\lambda=254$ nm (${}^1\pi, \pi^*$ -Anregung; s. *Schemata 2* und *3*) geht davon aus, dass bei beiden Verbindungen nur die Photospaltung der C,C-Oxiranbindung auftritt, welche zur Ausbildung einer Zwischenstufe **d** bzw. **e** (s. *Schema 7*) führt, die vermutlich die Eigenschaften eines Ketonium-ylids aufweist. Die Photoprimaryprodukte **d** und **e** unterscheiden sich im thermischen Verhalten. So cyclisiert sich **d** unter Ringverengung zum bicyclischen Dihydrofuranerivat (*E*)-**15**¹¹), wogegen der hierzu analoge Prozess bei **e** sterisch unterbunden ist. Beide Zwischenstufen reagieren jedoch photochemisch unter Spaltung der C(5),O- bzw. der C(6),O-Bindung und Ausbildung alternativer Vinylcarbene (**d**→**f**, **g** bzw. **e**→**h**,**i**), welche sich auf unterschiedliche Weise cyclisieren. So bilden die Carbenzwischenstufen **f** und **g** unter intramolekularer Addition an die Enondoppelbindung isomere Cyclopropanderivate aus (**f**→**16**¹²) und **g**→**17**¹³); s. *Schema 7*), wogegen sich die Vinylcarbene **h** und **i** zum Cyclopropenderivat (**20** bzw. **21**) cyclisieren.

Die Cyclopropenverbindung **21**, die im Unterschied zum Isomer **20** bei Raumtemperatur nicht gefasst werden konnte¹⁴), ergibt unter lichtinduzierter intramolekularer [2+2]-Cycloaddition die tricyclischen Isomere **18** (**A**+**B**) und isomerisiert sich unter thermisch induzierter intramolekularer [4+2]-Cycloaddition zu den Verbindungen **19** (**A**+**B**). Erwartungsgemäss verlagert sich das Bildungsverhältnis **18** (**A**+**B**)/**19** (**A**+**B**) bei den Photolysen von **8** mit zunehmender Temperatur zugunsten der [4+2]-Cycloadditionsprodukte **19** (**A**+**B**). Im Unterschied zur ${}^3\pi, \pi^*$ -Anregung von **8**, die lediglich zu unspezifischer Umsetzung führte, können aus den Ergebnissen der Triplettanregung von **7** mechanistische Folgerungen abgeleitet werden. Die ${}^3\pi, \pi^*$ -induzierte Umwandlung **7**→(*E*)-**15** zeigt, dass im Unterschied zu 5,6-Epoxydienen wie **5** und **6** konjugierte 5,6-Epoxytriene unter Triplettanregung anstelle der Spaltung der C(5),O-Bindung offenbar ausschliesslich Spaltung der C,C-Oxiranbindung (vgl. **7**→**d**)¹⁵ erfahren. Dieser Reaktionsmodus tritt bei

¹¹⁾ Die Isomerisierung **7**→**d**→(*Z*)-**15** konnte hier nicht nachgewiesen werden; sie tritt aber bei der ${}^3\pi, \pi^*$ -Anregung von **7** auf und beruht dort auf der (*E/Z*)-Isomerisierung von (*E*)-**15**.

¹²⁾ In Analogie zur Umwandlung (*E*)-**28**→**37** (s. *Schema 8*) [7] sollte (*E*)-**15** mit Licht von $\lambda=254$ nm Photospaltung der C(5),O-Bindung erfahren und das Ringverengungsprodukt **16** ergeben. Bei der Nachbestrahlung von (*E*)-**15** konnte aber **16** nicht nachgewiesen werden (die Photochemie von (*E*)-**15** ist Gegenstand einer späteren Mitteilung [11]).

Schema 8



¹³⁾ Bei der ${}^1\pi, \pi^*$ -Anregung der Epoxyenonverbindung **4** (s. *Schema 1*) wurde das Dihydrofuran-Isomer **38** (s. *Schema 8*) erhalten, welches bei der Nachbestrahlung ($\lambda=254$ nm) die isomeren Cyclopropanverbindung **39** ergab [8]. Die Möglichkeit, dass in Analogie zu diesen Umwandlungen die Verbindung **17** das Photoprodukt eines Dihydrofuran-Isomeren **40** (s. *Schema 7*) darstellt, kann nicht ausgeschlossen werden, doch ist zu betonen, dass die Bildung von **40** bei den Photolysen von **7** nicht festgestellt wurde.

¹⁴⁾ Die Bildung von **21** wurde bei -30° ${}^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachgewiesen (vgl. Kap. 2.5).

¹⁵⁾ Bei der Photolyse in Aceton ($\lambda \geq 280$ nm) reagiert **d** thermisch unter elektrocyclischem Ringschluss zur Dihydrofuranverbindung **15**; (*E*)- und (*Z*)-**15** liegen unter diesen Bestrahlungsbedingungen im photostationären (1:1,3)-Verhältnis vor (vgl. Kap. 2.8).

den 5,6-Epoxydienen nur bei der $^1\pi, \pi^*$ -Anregung auf. Schliesslich gibt der Vergleich der Ergebnisse der Singulett- und der Triplettanregung von **7** den Hinweis, dass die Photospaltung zum Carben **f** offenbar nur unter Singulettanregung ($\lambda = 254$ nm) auftritt.

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. [12].

1. Herstellung der Epoxide (E)-6, (E)-7 und (E)-8. 1.1. *Epoxydien (E)-6.* Zur Vorlage von 14,3 g (40,0 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid in 200 ml abs. Äther wurden bei ca. 15° unter Ar 20 ml einer 20proz. Lösung von Butyllithium in Hexan getropft. In das Reaktionsgut wurde bei RT. die Lösung von 3,65 g (20,0 mmol) (E)-**1** [13] in 250 ml abs. Äther eingetragen und das Gemisch 15 Std. kräftig gerührt. Das Gemisch wurde mit 200 ml Wasser verdünnt und in Pentan aufgearbeitet. Die Säulenchromatographie¹⁶⁾ an SiO₂ in Hexan/Cyclohexan/Äther 10:1:1 ergab 3,4 g (93%). (E)-*5-Iso-propyl-2,6-dimethyl-5,6-epoxy-1,3-heptadien* (**6**), Sdp. 50–55°/0,01 Torr. – UV. (0,237 mg in 20 ml): 233 (22000). – IR.: 3080w, 3030w S, 3000m, 2960s, 2925s, 2870m, 1610m, 1460m, 1450m S, 1435m, 1380m S, 1375m, 1365m, 1315w, 1295m, 1265w, 1230w, 1195w, 1165w, 1120m, 1080w, 1030w, 975s, 930w, 900m, 890s, 870m. – ¹H-NMR.: 0,91, 1,02 (2d, $J = 7$, (CH₃)₂CH—C(5)); 1,13, 1,36 (2s, 3 H—C(7), H₃C—C(6)); 1,75 ($qa \times qa$, $J = 7$, (CH₃)₂CH—C(5), überlagert durch m bei 1,85); 1,85 (m, $w_{1/2} = 2$, H₃C—C(2)); 4,93 (m, $w_{1/2} = 5$, 2 H—C(1)); 5,93 (AB-System, $J = 15,5$, $\delta_A = 5,66$, $\delta_B = 6,21$, H—C(3), H—C(4)). – ¹³C-NMR.: 18,5, 18,6, 18,8, 20,1, 21,4 (5 qa , 5 CH₃); 116,4 (t, C(1)); 31,6 (d, (CH₃)₂CH); 123,0, 135,9 (2d, C(3), C(4)); 64,4, 71,3 (2s, C(5), C(6)); 140,9 (s, C(2)). – MS.: 180 (14, M^+ , C₁₂H₂₀O), 165 (22), 139 (11), 137 (29), 123 (10), 109 (55), 107 (100), 95 (10), 91 (65), 79 (38), 77 (14), 71 (19), 67 (18), 43 (45), 41 (36), 39 (19).



1.2. *5,6-Epoxytrien (E)-7.* Die Reaktionslösung von 35,75 g (0,10 mol) Methyltriphenylphosphoniumbromid, 50 ml ca. 20proz. Butyllithium-Lösung in Hexan und 400 ml abs. Äther (s. 1.1) wurde bei RT. mit der Lösung von 8,25 g (40,0 mmol) **3** [6] in 500 ml abs. Äther versetzt und 15 Std. kräftig gerührt. Die Aufarbeitung erfolgte wie unter 1.1 und ergab 6,7 g (82%) (E)-*2-Methyl-4-(2',6',6'-trimethyl-1',2'-epoxy-3'-cyclohexen-1'-yl)-1,3-butadien* (**7**), Sdp. 60–70°/0,03 Torr. – UV. (0,112 mg in 10 ml): 238 (23800). – IR.: 3080w, 3035m, 3000w S, 2960s, 2920s, 2905m S, 2870m, 2830w, 1645w, 1605m, 1465m, 1450m, 1435m, 1425w S, 1395w, 1375m, 1360m, 1320w, 1310w, 1255m, 1205w, 1185w, 1170w, 1125w, 1075m, 1025w, 1000w, 975s, 905m, 890s, 850w, 840w, 700m, 655w. – ¹H-NMR.: 0,98 (s, 2s überlagert, 2 H₃C—C(6')); 1,21 (s, H₃C—C(2')); 1,84 (m, $w_{1/2} = 2,5$, H₃C—C(2)); 1,85 (AB-System, $J = 12$, $\delta_A = 1,58$, $\delta_B = 2,12$, 2 H—C(5'); *B*-Teil verbreitert durch allylische Kopplung mit H—C(3'); *A*-Teil erscheint als $d \times d \times d$, $J_1 = 4,5$, $J_2 = 1,5$; 4,85–4,97 (br. m, 2 H—C(1)); 5,64–5,72 (zentrale Signalgruppe eines entarteten AB-Systems bei 5,68, H—C(3'), H—C(4')). – ¹³C-NMR.: 18,7, 23,7, 26,8 (4 qa , 2 qa überlagert bei 18,7, H₃C—C(2), H₃C—C(2'), 2 H₃C—C(6')); 38,2 (t, C(5')); 116,7 (t, C(1)); 123,3, 182,2, 131,2, 136,3 (4d); 33,6 (s, C(6')); 61,1, 73,2 (2s, C(1'), C(2')); 141,1 (s, C(2)). – MS.: 204 (24, M^+ , C₁₄H₂₀O), 189 (27), 171 (35), 161 (18), 156 (22), 148 (60), 134 (26), 133 (45), 123 (21), 121 (31), 119 (38), 107 (17), 106 (22), 105 (100), 95 (14), 93 (22), 91 (35), 79 (26), 77 (22), 67 (17), 55 (18), 43 (31), 41 (38), 39 (19).



1.3. *5,6-Epoxytrien (E)-8.* Zur Reaktionslösung aus 53,6 g (0,15 mol) Methyltriphenylphosphoniumbromid, 75 ml ca. 20proz. Butyllithiumlösung in Hexan und 500 ml abs. Äther (s. 1.1) wurde bei RT. die Lösung von 6,67 g (30,0 mmol) (E)-*4-(2',6',6'-Trimethyl-3'-oxo-1',2'-epoxy-1'-cyclohexyl)-3-but-en-2-on* [15] in 300 ml abs. Äther getropft und 20 Std. kräftig gerührt. Das Reaktionsgut wurde mit 150 ml Wasser versetzt, 2mal mit Pentan extrahiert und aufgearbeitet. Die Destillation des Rohproduktes

¹⁶⁾ Flash-Verfahren [14].

lieferte 5,26 g (80%) (E)-2-Methyl-4-(2',6',6'-trimethyl-3'-methyliden-1',2'-epoxy-1'-cyclohexyl)-1,3-butadien (**8**), Sdp. 60–65°/0,02 Torr (Reinheit > 95%). – UV. (0,203 mg in 20 ml): 236 (26000). – IR.: 3090w, 3040w S, 3010w S, 2970s, 2940s, 2880m, 2865m S, 1640w S, 1635w, 1610m, 1470m S, 1460m S, 1450m, 1435m, 1385m S, 1380m, 1365m, 1315w, 1110m, 1075w, 1030w, 975s, 925w, 900s S, 895s. – ¹H-NMR.: 0,93, 1,06 (2s, 2 H₃C—C(6')); 1,25 (s, H₃C—C(2')); 1,48–1,90 (m, 2 H—C(5')); 1,83 (m, w_{1/2}=2,5, H₃C—C(2)); 2,10–2,34 (m, 2 H—C(4')); 4,86–5,03 (m, 3 H) und 5,14 (m, w_{1/2}=3,5, 1 H) (H₂C=C(3'), 2 H—C(1)); 5,99 (AB-System, J=16, δ_A=5,75, δ_B=6,24, H—C(3), H—C(4)). – ¹³C-NMR.: 16,4, 18,6, 25,0, 26,4 (4 qa, 4 CH₃); 27,1, 35,3 (2t, C(4'), C(5')); 113,9, 116,7 (2t, C(1), H₂C=C(3)); 124,4, 135,9 (2d, C(3), C(4)); 34,1 (s, C(6')); 64,4, 72,3 (2s, C(1'), C(2')); 140,9, 145,6 (2s, C(2), C(3')). – MS.: 218 (29, M⁺, C₁₅H₂₂O), 203 (21), 185 (6), 177 (10), 175 (18), 147 (17), 145 (17), 135 (21), 134 (21), 133 (24), 123 (40), 121 (44), 120 (19), 119 (70), 107 (66), 105 (60), 95 (19), 94 (21), 93 (40), 91 (46), 81 (19), 79 (24), 77 (25), 69 (17), 67 (25), 65 (16), 55 (31), 53 (20), 43 (100), 41 (66), 39 (33).



2. Bestrahlungsversuche. – 2.1. *Photolysen von **6**.* 2.1.1. *Mit Licht von λ=254 nm* (Lampe A [12], Quarz). Die Lösung von 1,8 g (10,0 mmol) **6** in 220 ml Pentan wurde 21 Std. in der Anordnung I [12] bestrahlt (Umsatz ca. 70%). Die Säulenchromatographie¹⁶⁾ an SiO₂ in Pentan/Äther 20:1 ergab Mischfraktionen, die der ¹H-NMR.- und GC.-Analyse (SE-30, 140°) zufolge als Produktverteilung³⁾¹⁷⁾ aufwiesen: 26% **9**, 29% **10** und 20% **11**. 3-Isopropenyl-1-isopropylcyclopropan (**9**): GC. isoliert. – IR.: 3075w, 2965s, 2930m, 2910m, 2870m, 1775m, 1635m, 1465m, 1455m, 1445m, 1430w, 1380w, 1370m, 1365w S, 1305w, 1290w S, 1240w, 1090w, 1020m, 970w, 950w, 925w, 870s, 710m. – ¹H-NMR.: 1,16 (d, J=7, (CH₃)₂CH); 1,44 (m, w_{1/2}=2,5, CH₂=C(CH₃)); 2,14 (d, J=1,5, H—C(3)); 2,76 (d×qa×qa, J₁=7, J₂=1,5, (CH₃)₂CH); 4,58 (m, w_{1/2}=4,5) und 4,66 (m, w_{1/2}=4, CH₂=C(CH₃); 6,52 (m, w_{1/2}=3, H—C(2)). – ¹³C-NMR.: 19,9, 20,3, 20,4 (3 qa, 3 CH₃); 106,7 (t, CH₂=C(CH₃)); 25,8, 26,5 (2d, C(3), (CH₃)₂CH); 100,3 (d, C(2)); 129,7 (s, C(1)); 150,6 (s, CH₂=C(CH₃)). – MS.: 122 (4, M⁺, C₉H₁₄), 108 (10), 107 (100), 105 (25), 92 (16), 91 (91), 80 (10), 79 (54), 77 (26), 65 (14), 53 (13), 51 (11), 43 (14), 41 (30), 39 (29).



4-Isopropyl-2,7-dimethyl-3-oxa-1,4,7-octatrien (**10**): GC. isoliert. – UV. (0,384 mg in 10 ml): Endabsorption bis 240. – IR.: 3120w, 3080w, 2965s, 2930m, 2870m, 1675m S, 1665m, 1650m, 1625m, 1465m, 1455m, 1445m, 1425m S, 1385w S, 1380m, 1370m, 1360m, 1350w, 1300w, 1255s, 1220m, 1205w, 1180w, 1125s, 1095m, 1060w, 1045m, 1015w, 975m, 925w, 890s. – ¹H-NMR.: 1,06 (2d, überlagert, J=7, (CH₃)₂CH—C(4)); 1,71 (m, w_{1/2}=3, H₃C—C(7)); 1,87 (s, H₃C—C(2)); 2,43 (sept.-artiges m, J=7, (CH₃)₂CH—C(4), überlagert durch m bei 2,60); 2,60 (d-artiges m, J=7,5, 2 H—C(6)); 3,85 (m, w_{1/2}=4, 2 H—C(1)); 4,63 (m, w_{1/2}=3, 2 H—C(8)); 4,90 (d×t, J₁=7,5, J₂=1,0, H—C(5)). – ¹³C-NMR.: 20,1, 20,9, 22,6 (4 qa, 2 qa überlagert bei 20,9, 4 CH₃); 33,7 (t, C(6)); 84,8 (t, C(1)); 110,0 (t, C(8)); 31,0 (d, (CH₃)₂CH); 110,7 (d, C(5)); 144,8, 156,9, 157,1 (3s). – MS.: 180 (2, M⁺, C₁₂H₂₀O), 165 (9), 152 (77), 151 (33), 137 (27), 122 (11), 109 (39), 108 (11), 107 (78), 105 (14), 97 (14), 95 (23), 94 (11), 93 (13), 91 (35), 82 (13), 81 (54), 79 (30), 77 (12), 71 (17), 69 (21), 67 (29), 57 (10), 55 (27), 53 (14), 43 (100), 41 (57).



4-Isopropenyl-2-isopropyl-5,5-dimethyl-4,5-dihydrofuran (**11**): GC. isoliert. – IR.: 3080w, 2970s, 2930m, 2870m, 1660m, 1645m, 1465m S, 1460m, 1450m S, 1380m, 1365m, 1350w, 1305w, 1260m, 1220w, 1195m, 1140m, 1125m, 1110w, 1075w, 1055w, 1010w, 980w, 950w, 935w, 925w S, 900m, 895m, 835w. – ¹H-NMR.: 1,05 (d, J=7, (CH₃)₂CH—C(2)); 1,10, 1,30 (2s, 2 H₃C—C(5)); 1,65 (m, w_{1/2}=2,5, CH₂=C(CH₃)); 2,28 (sept.-artiges m, J=7, (CH₃)₂CH—C(2)); 3,03 (m, w_{1/2}=5, H—C(4)); 4,25 (d×d-artiges m, J₁=1,5, J₂=1, H—C(3)); 4,68–4,80 (m, CH₂=C(CH₃)). – MS.: 180 (86, M⁺, C₁₂H₂₀O), 165 (50), 139 (27), 137 (42), 123 (11), 110 (10), 109 (82), 108 (10), 107 (86), 105 (14), 97 (14), 95 (23), 93 (10), 91 (31), 81 (14), 79 (20), 77 (14), 71 (46), 70 (20), 60 (10), 67 (34), 55 (14), 53 (10), 43 (100), 41 (38), 39 (20).

2.1.2. *Triplettsensibilisierung von **6*** (Lampe B [12], Pyrexfilter). a) *In Aceton*. Die Lösung von 0,72 g (4,0 mmol) **6** in 75 ml Aceton wurde in der Anordnung I [12] bestrahlt (Umsatz von **6** 90%). Die Säulenchromatographie¹⁶⁾ an SiO₂ in Hexan/Äther 10:1 und die Analyse der Mischfraktionen analog

¹⁷⁾ Die flüchtigen und unstabilen Verbindungen **9** und **11** konnten nur gas-chromatographisch isoliert werden.

zu 2.1.1 ergab als Produktverteilung 15% (*E*)-**12**, 40% (*Z*)-**12**, 29% **13** und 12% **14**. b) *In Aceton-d*₆. Die Lösung von 54,0 mg (0,3 mmol) **6** in 0,5 ml Aceton-d₆ wurde in der Anordnung IV [12] bis zu ca. 65proz. Umsatz von **6** bestrahlt. Infolge der geringen Separation der ¹H-NMR.-Signale wurden die Produktanteile gas-chromatographisch (*SE*-30, 155°) bestimmt: 22% (*E*)-**12**/**13** (1 Pik), 21% (*Z*)-**12** und 12% **14**. (*E*)-3-*Isopropyl*-3,6-dimethyl-4,6-heptadien-2-on ((*E*)-**12**). Sdp. 45–50°/0,001 Torr (Reinheit ca. 80%; verunreinigt durch (*Z*)-Isomer). – IR.: 2965s, 1705s, 970m, 890m. – ¹H-NMR. (Subtraktionsspektrum des (4:1)-Gemisches von (*E/Z*)-**12**): 0,77, 0,82 (2d, *J*=7, (CH₃)₂CH—C(3)); 1,08 (s, H₃C—C(3)); 1,82 (m, *w*_{1/2}=2,5, H₃C—C(6)); 1,98 (s, 3H—C(1)); 2,19 (qa×qa, *J*=7, überlagert durch s bei 1,98, (CH₃)₂CH—C(3)); 4,88 (br. s, *w*_{1/2}=3,5, 2H—C(7)); 5,83 (AB-System, *J*=16, δ_A=5,61, δ_B=6,06, H—C(4), H—C(5)). – MS.: 180 (20, M⁺, C₁₂H₂₀O); gleiches Fragmentierungsverhalten wie (*Z*)-**12**.



(*Z*)-3-*Isopropyl*-3,6-dimethyl-4,6-heptadien-2-on ((*Z*)-**12**): GC. isoliert. – UV. (0,257 mg in 5 ml): 221 (5000). UV. (1,325 mg in 2 ml): 281 (255), 288 (260), 305 (150). – IR.: 3080w, 2965s, 2940m, 2915m S, 2890m, 2870m, 1710s, 1625w, 1460m, 1450m, 1435w S, 1390m, 1370m, 1350m, 1240w, 1220w, 1175w, 1125w, 1105w, 1090w, 1040w, 1005w, 970w, 950w, 800m. – ¹H-NMR.: 0,73, 0,91 (2d, *J*=7, (CH₃)₂CH—C(3)); 1,06 (s, H₃C—C(3)); 1,71 (m, *w*_{1/2}=3, H₃C—C(6)); 1,99 (s, 3H—C(1)); 1,80–2,24 (m, überlagert durch s bei 1,99, (CH₃)₂CH—C(3)); 4,57, 4,83 (2m, *w*_{1/2}=5, 2H—C(7)); 5,61 (AB-System, *J*=12,5, δ_A=5,41, δ_B=5,81, H—C(4), H—C(5), B-Teil verbreitert). – ¹³C-NMR.: 14,4, 17,4, 23,2, 26,7 (5 qa, 2 qa überlagert bei 17,4, 5 CH₃); 114,9 (t, C(7)); 35,6 (d, (CH₃)₂CH); 133,9, 134,1 (2d, C(4), C(5)); 56,9 (s, C(3)); 141,5 (s, C(6)); 211,2 (s, C(2)). – MS.: 180 (9, M⁺, C₁₂H₂₀O), 165 (2), 138 (12), 137 (100), 123 (15), 109 (10), 96 (92), 93 (10), 91 (10), 81 (26), 79 (10), 77 (10), 67 (14), 57 (36), 55 (13), 43 (52), 41 (22), 39 (10).



3-*Isopropenyl*-5,6-dimethyl-4-hepten-2-on (**13**): GC. isoliert. – UV. (1,048 mg in 5 ml): 290 (230). – IR.: 3080w, 2965s, 2925m S, 2865m, 1715s, 1640m, 1460m S, 1445m, 1435m S, 1375m, 1350m, 1180w, 1155m, 945w, 895m. – ¹H-NMR. (Reinheit ca. 95%): 1,01 (d, 2d überlagert, *J*=7, H₃C—C(6), 3H—C(7)); 1,56 (d, *J*=1,5, H₃C—C(5)); 1,64 (m, *w*_{1/2}=3, CH₂=C(CH₃)); 2,01 (s, 3H—C(1)); 2,27 (m, *J*=7, H—C(6)); 3,81 (d, *J*=9,5, H—C(3)); 4,82 (m, *w*_{1/2}=3, CH₂=C(CH₃)); 5,39 (d×d×qa, J₁=9,5, J₂=J₃=1, H—C(4)). – ¹³C-NMR.: 13,8, 20,9, 21,3, 21,4, 27,9 (5 qa, 5 CH₃); 113,4 (t, CH₂=C(CH₃)); 37,1 (d, C(6)); 60,2 (d, (3)); 117,7 (d, C(4)); 143,1, 145,2 (2s, CH₂=C(CH₃), C(5)); 207,8 (s, C(2)). – MS.: 180 (26, M⁺, C₁₂H₂₀O), 138 (12), 137 (95), 109 (11), 107 (14), 95 (100), 91 (15), 81 (28), 79 (11), 77 (10), 67 (18), 57 (27), 55 (14), 53 (10), 43 (46), 41 (26), 39 (10).



5-*Isopropenyl*-3-isopropyl-2,2-dimethyl-2,5-dihydrofuran (**14**): GC. isoliert. – UV. (0,196 mg in 2 ml): Endabsorption bis 230. – IR.: 3075w, 2970s, 2930m, 2895w S, 2870m, 2840w, 1650w br., 1455m, 1450m S, 1380w, 1375m, 1365m, 1355m, 1305w, 1280w, 1270w, 1220w, 1180m, 1160m, 1090w, 1070m, 1045w, 1035w, 1010m, 995m, 940w, 900m, 870w, 855w, 850w. – ¹H-NMR.: 1,09 (d, (CH₃)₂CH—C(3)); 1,22, 1,27 (2s, 2H₃C—C(2)); 1,61 (m, *w*_{1/2}=2, CH₂=C(CH₃)); 2,17 (sept.-artiges m, *J*=7, (CH₃)₂CH—C(3)); 4,68 (m, *w*_{1/2}=5) und 4,85 (m, *w*_{1/2}=4, CH₂=C(CH₃)); 4,93 (br. s, *w*_{1/2}=3, H—C(5)); 5,22 (m, *w*_{1/2}=3,5, H—C(4); Einstrahlung bei 2,17 ergibt ein d bei 5,22, *J*=1,5). – ¹³C-NMR.: 17,5, 23,9, 24,1, 27,4, 27,7 (5 qa, 5 CH₃); 111,4 (t, CH₂=C(CH₃)); 26,1 (d, (CH₃)CH); 86,9 (d, C(5)); 119,5 (d, C(4)); 88,8 (s, C(2)); 146,0, 155,3 (2s, C(3) und CH₂=C(CH₃)). – MS.: 180 (25, M⁺, C₁₂H₂₀O), 165 (100), 139 (43), 137 (48), 123 (40), 109 (13), 107 (17), 97 (41), 95 (15), 69 (35), 55 (12), 43 (54), 41 (33), 39 (14).

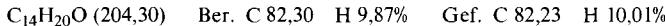


2.2. Photolysen von **7**. 2.2.1. Mit Licht von λ=254 nm (Lampe A [12], Quarz). a) *In Pentan*. Die Lösung von 1,53 g (7,5 mmol) **7** in 150 ml Pentan wurde in der Anordnung I [12] bestrahlt (Umsatz ca. 80%). Die Säulenchromatographie¹⁶ an SiO₂ in Hexan/Cyclohexan/Äther 10:1:1 ergab zusammen mit der ¹H-NMR.-Analyse des Photolyse-Rohproduktes als Produktverteilung: 35% (*E*)-**15**, 40% **17**, 5% **16** sowie 300 mg komplexes Gemisch unbekannter Produkte; die Produkte (*E*)-**15** und **16** erwiesen sich als instabil. b) *In Acetonitril-d*₃. Die Lösung von 20 mg (0,1 mmol) **7** in 0,4 ml CD₃CN wurde in der Anordnung IV [12] bis zu ca. 85proz. Umsatz bestrahlt. Die ¹H-NMR.-Analyse zeigt die Produktverteilung von 2.2.a). (*E*)-1-(3'-Methyl-1',3'-butadien-1'-yl)-3,7,7-trimethyl-2-oxabicyclo[3.2.0]hept-3-en

(*E*)-**15**): Sdp. 40–45°/0,03 Torr (Reinheit nach GC.-Isolation (*SE*-30, 170°) ca. 95%). – UV. (0,092 mg in 10 ml): 230 (24600). – IR.: 3085w, 3025w, 2975m S, 2955s, 2925s, 2900m S, 2865m, 1665s, 1610m, 1460m, 1450m S, 1435m, 1380s, 1365m, 1310w, 1290w, 1270m, 1255m, 1245m S, 1190s, 1165w, 1140w, 1115w, 1080w, 1045w, 1010m S, 1005m, 975s, 965s, 920m, 890s, 840w. – ¹H-NMR.: 1,00, 1,12 (2s, 2 H₃C-C(7)); 1,72 (*AB*-System, $J_1 = 12$, $\delta_A = 1,57$, $\delta_B = 1,87$, 2 H-C(6); *B*-Teil teilweise überlagert durch *m* bei 1,84; *A*-Teil verdoppelt durch $J_2 = 4,5$); 1,78 (*m*, $w_{1/2} = 3$) und 1,84 (*m*, $w_{1/2} = 3$) (H₃C-C(3), H₃C-C(3')); 3,03–3,25 (*m*, H-C(5)); 4,53–4,62 (*m*, H-C(4)); 4,92 (*s*, $w_{1/2} = 4$, 2 H-C(4’)); 5,97 (*AB*-System, $J = 16$, $\delta_A = 5,74$, $\delta_B = 6,21$, H-C(1’), H-C(2’)). – ¹³C-NMR.: 13,5, 18,6, 24,4, 27,5 (4 *qa*, 4 CH₃); 41,0 (*t*, C(6)); 116,5 (*t*, C(4’)); 42,4 (*d*, C(5)); 100,9 (*d*, C(4)); 128,1, 131,8 (2d, C(2’), C(1’)); 44,4 (*s*, C(7)); 93,2 (*s*, C(1)); 141,5 (*s*, C(3’)); 156,3 (*s*, C(3)). – MS.: 204 (noch sichtbar M^+ , C₁₄H₂₀O), 149 (12), 148 (100), 133 (49), 106 (10), 105 (68), 91 (15), 79 (11), 77 (11), 43 (23), 41 (16), 39 (11).



(*E*)-*5*-*Acetyl*-2,2-dimethyl-1-(3'-methyl-1',3'-butadien-1'-yl)bicyclo[2.1.0]pentan (**16**): Sdp. 60–65°/0,09 Torr (Reinheit ca. 95%). – UV. (0,2736 mg in 20 ml): 240 (18000). UV. (3,0 g in 5 ml): Endabsorption bis 360. – IR.: 3085w, 3050w, 2995m S, 2960s, 2930s, 2865s, 1695s, 1630w, 1605m, 1460m, 1450m, 1435m, 1420m, 1375s, 1365s S, 1350m, 1330w S, 1310w, 1250m, 1220m, 1175s, 1160s, 1140w, 1120w, 1030w S, 1020w, 1010w, 965s, 950w, 945w, 885m, 865m. – ¹H-NMR.: 1,02, 1,22 (2s, 2 H₃C-C(2)); 1,45 (*AB*-System, $J_1 = 11$, $\delta_A = 1,25$, $\delta_B = 1,64$, 2 H-C(3); *B*-Teil verdoppelt durch $J_2 = 4,5$; *A*-Teil leicht verbreitert); 1,75 (*m*, $w_{1/2} = 3$, H₃C-C(3’)); 2,06 (*s*, CH₃CO); 2,34 (*d*, leicht verbreitert, $J = 4,5$, H-C(4)); 2,41 (*d*, $J = 1$, H-C(5)); 4,82 (*s*, $w_{1/2} = 3,5$, 2 H-C(4’)); 5,77 (*AB*-System, $J = 16$, $\delta_A = 5,50$, $\delta_B = 6,03$, H-C(1’), H-C(2’)). – ¹³C-NMR.: 18,4, 22,8, 28,9, 31,3 (4 *qa*, 4 CH₃); 36,8 (*t*, C(3)); 115,7 (*t*, C(4’)); 26,5 (*d*, C(4)); 44,7 (*d*, C(5)); 122,9, 136,2 (2d, C(1’), C(2’)); 40,3, 47,6 (2s, C(1), C(2)); 141,7 (*s*, C(3’)); 205,5 (*s*, CH₃CO). – MS.: 204 (30, M^+ , C₁₄H₂₀O), 189 (13), 162 (14), 161 (100), 147 (17), 133 (14), 131 (12), 119 (29), 105 (27), 91 (21), 77 (11), 69 (12), 55 (18), 43 (40), 41 (18).



8-*Isopropenyl*-3,3,7-trimethylbicyclo[5.1.0]oct-5-en-2-on (**17**): Sdp. 65–70°/0,05 Torr. – UV. (2,30 mg in 10 ml): 261 (700). – IR.: 3085w, 3020m, 2965s, 2935s, 2925s, 2865m, 1700s, 1645m, 1470m, 1460m, 1450m, 1380m, 1370m, 1360m, 1345w, 1320m, 1300w, 1240m, 1205w, 1190w, 1150m, 1115w, 1095m, 1075w, 1055m, 1050m S, 1025w, 1010w, 950w, 935w, 890s, 845w. – ¹H-NMR.: 1,01, 1,11, 1,22 (3s, 2 H₃C-C(3), H₃C-C(7)); 1,73 (*AB*-System, $J_1 = 6$, $\delta_A = 1,54$, $\delta_B = 1,92$, H-C(1), H-C(8); *B*-Teil verdoppelt durch $J_2 = 2,5$, Einstrahlung bei 5,6 löscht diese Kopplung; *A*-Teil verbreitert); 1,78 (*m*, $w_{1/2} = 3$, CH₂=C(CH₃)); ca. 2,31 (*AB*-System, $J_1 = 13$, $\delta_B = 2,59$, verdoppelt durch $J_2 = 5$; *A*-Teil durch *m* bei 1,78; 2 H-C(4)); 4,64 (*m*, $w_{1/2} = 4$) und 4,85 (*m*, $w_{1/2} = 5$) (CH₂=C(CH₃)); 5,4–5,75 (*m*, H-C(5), H-C(6)). – ¹³C-NMR.: 16,9, 23,8, 24,7, 26,6 (4 *qa*, 4 CH₃); 37,9 (*t*, C(4)); 111,9 (*t*, CH₂=C(CH₃)); 34,2, 36,7 (2d, C(1), C(8)); 129,2, 135,3 (2d, C(5), C(6)); 26,4 (*s*, C(3)); 48,3 (*s*, C(7)); 141,5 (*s*, CH₂=C(CH₃)); 211,8 (*s*, C(2)). – MS.: 204 (26, M^+ , C₁₄H₂₀O), 189 (7), 176 (8), 161 (29), 149 (16), 135 (12), 134 (93), 131 (58), 120 (26), 119 (100), 117 (11), 107 (25), 106 (24), 105 (92), 95 (10), 93 (24), 92 (20), 91 (56), 79 (24), 77 (26), 69 (19), 67 (15), 65 (13), 55 (24), 53 (14), 43 (13), 41 (46), 39 (22).



2.2.2. Tripletsensibilisierung von **7** (Lampe B [12], Pyrexfilter). a) *In Aceton*. Die Lösung von 1,53 g (7,5 mmol) **7** in 150 ml Aceton wurde in der Anordnung I [12] bestrahlt (Umsatz von **7** ca. 90%). Die ¹H-NMR.- und GC.-Analyse (*SE*-30, 175°) des Rohproduktes ergab als Produktverteilung 36% (*E*)-**15** und 45% (*Z*)-**15**. b) *In Aceton-d₆*. Die Lösung von 18,4 mg (0,09 mmol) **7** in 0,35 ml Aceton-d₆ wurde in der Anordnung IV [12] (Umsatz von (*E*)-**7** ca. 80%) bestrahlt. Die ¹H-NMR.-Analyse der Reaktionslösung zeigte eine Produktverteilung wie bei 2.2.2.a. (*Z*)-*1*-(3'-Methyl-1',3'-butadien-1'-yl)-3,7,7-trimethyl-2-oxabicyclo[3.2.0]hept-3-en ((*Z*)-**15**): GC. isoliert (Reinheit ca. 95%). – UV. (0,266 mg in 20 ml): 222 (10700). – IR.: 3085w, 3005m S, 2975m S, 2960s, 2925s, 2905m S, 2865m, 1665s, 1655w S, 1630w, 1460m S, 1440m, 1380s, 1365m, 1300w, 1260s, 1250m S, 1190s, 1160m, 1095w, 1080w, 1010m S, 1005s, 955w, 920m, 905w, 890m. – ¹H-NMR.: 1,03, 1,12 (2s, 2 H₃C-C(7)); 1,67 (*AB*-System, $J_1 = 12$, $\delta_A = 1,51$, $\delta_B = 1,83$, 2 H-C(6); *B*-Teil überlagert durch *s* bei 1,81 und *m* bei 1,63; *A*-Teil verdoppelt durch $J_2 = 4,5$); 1,63 (*m*, $w_{1/2} = 3$) und 1,81 (br. *s*) (H₃C-C(3), H₃C-C(3’)); 3,03–3,24 (*m*, H-C(5)); 4,53–4,61 (*m*, H-C(4)); 4,79 (*m*, $w_{1/2} = 3,5$, 2 H-C(4’)); 5,68 (*AB*-System, $J = 13$, $\delta_A = 5,47$, $\delta_B = 5,90$, H-C(1’), H-C(2’); *B*-Teil leicht verbreitert). – ¹³C-NMR.: 13,5, 23,0, 24,9, 27,9 (4 *qa*, 4 CH₃); 40,8

(*t*, C(6)); 115,2 (*t*, C(4')); 44,4 (*d*, C(5)); 101,3 (*d*, C(4)); 128,7, 134,2 (*2d*, C(1'), C(2')); 44,3 (*s*, C(7)); 91,6 (*s*, C(1)); 141,7 (*s*, C(3')); 155,3 (*s*, C(3)). - MS.: 204 (13, M^+ , $C_{14}H_{20}O$), 189 (3), 171 (<1), 161 (8), 149 (11), 148 (100), 147 (14), 133 (65), 123 (15), 121 (12), 119 (15), 106 (16), 105 (86), 91 (18), 79 (14), 77 (19), 43 (32), 41 (17), 39 (12).

$C_{14}H_{20}O$ (204,30) Ber. C 82,30 H 9,87% Gef. C 82,20 H 9,93%

2.3. Photolysen von (E)-15 bzw. (Z)-15. 2.3.1. Mit Licht von $\lambda=254$ nm (Lampe A [12], Quarz).

a) Die Lösung von 21,0 mg (0,10 mmol) (E)-15 in 0,4 ml CD_3CN wurde in der Anordnung IV [12] bestrahlt. Die 1H -NMR.-spektroskopische Kontrolle des Photolyseverlaufs zeigte die Bildung eines äußerst komplexen Gemisches unbekannter Produkte, das aufgrund der geringen Substanzmenge nicht weiter untersucht wurde. b) Analog zu 2.3.1.a) wurde die Lösung von 13,5 mg (0,07 mmol) (Z)-15 in 0,3 ml CD_3CN bestrahlt. Die GC-Analyse des Rohproduktes ergab nach ca. 60proz. Umsatz ein ähnliches Produktgemisch wie in 2.3.1.a), wobei aber zudem Isomerisierung zu (E)-15 (10%) festgestellt wurde.

2.3.2. Versuch zur Tripletsensibilisierung von (E/Z)-15 (Lampe B [12], Pyrexfilter). Die Bestrahlung von 17,9 mg (0,09 mmol) (E)-15 parallel zu 19,0 (0,09 mmol) (Z)-15 in je 0,4 ml Aceton-*d*₆ (Anordnung IV [12]) führte nach 3 Std. zu einem photostationären (E/Z)-Isomerengemisch von 15 ((E/Z) ca. 1:1,3).

2.4. Photolysen von 8. 2.4.1. Mit Licht von $\lambda=254$ nm (Lampe A [12], Quarz). 2.4.1.1. In Pentan bei +10°. Die Lösung von 2,18 g (10,0 mmol) 8 in 200 ml Pentan wurde in der Anordnung I [12] bis zu 85proz. Umsatz bestrahlt. Die Säulenchromatographie¹⁶⁾ an SiO_2 in Hexan/Cyclohexan/Äther 10:1:1 lieferte Mischfraktionen, deren 1H -NMR.- und GC.-Analyse (SE-30, 165°, QF-I, 155°) als Produktverteilung 19% 18A, 20% 18B, 26% 19A, 15% 19B und 6% 20 ergab. 9-Isopropenyl-3,3,8-trimethyltricyclo[4.3.0.0^{6,8}]nonan-2-on (18), Isomer 18A: GC. isoliert. - UV. (6,5 mg in 5 ml): 288 (100). - IR.: 3085w, 3050w, 2975s, 2945s, 2925s, 2895m S, 2855m, 1705s, 1645w, 1450m, 1385w, 1375w S, 1365w, 1320w, 1300w, 1190w, 1170w, 1150w, 1135w S, 1125w, 1070m, 1035w, 1030w S, 1020w, 960w, 890m. - 1H -NMR.: 0,63 (AB-System, $J=4,5$, $\delta_A=0,32$, $\delta_B=0,95$, 2 H-C(7), Signal bei δ_A verdoppelt durch Kopplung mit H-C(9), $J_2=1,5$); 1,07, 1,16, 1,25 (3s, 2 H₃C-C(3), H₃C-C(8)); 1,0-1,8 (*m*, 3 H) und 2,0-2,4 (*m*, 1 H) (2 H-C(4), 2 H-C(5)); 1,65 (*m*, $w_{1/2}=3$, $CH_2=C(CH_3)$); 2,26 (*d*, $J=4,5$, H-C(1); Einstrahlen im *m* bei 2,64-2,76 führt das *d* in ein *s* über); 2,64-2,76 (*m*, H-C(9)); 4,58 (*m*, $w_{1/2}=5$) und 4,72 (*m*, $w_{1/2}=5$) ($CH_2=C(CH_3)$). - ^{13}C -NMR.: 16,2, 21,3, 22,8, 24,7 (4 *qa*, 4 CH_3); 20,4, 22,8, 38,1 (*3t*); 109,7 (*t*, $CH_2=C(CH_3)$); 48,2, 50,7 (2*d*, C(1), C(9)); 27,2, 27,4 (2*s*, C(6), C(8)); 44,4 (*s*, C(3)); 144,3 (*s*, $CH_2=C(CH_3)$); 217,0 (*s*, C(2)). - MS.: 218 (6, M^+ , $C_{15}H_{22}O$), 203 (11), 162 (29), 147 (17), 135 (17), 134 (66), 133 (20), 121 (11), 120 (15), 119 (100), 106 (12), 105 (36), 93 (22), 92 (13), 91 (38), 79 (12), 77 (18), 55 (10), 41 (17), 39 (14).

$C_{15}H_{22}O$ (218,33) Ber. C 82,51 H 10,16% Gef. C 82,42 H 10,26%

Isomer 18B: die instabile Verbindung konnte in ca. 80proz. Reinheit erhalten werden, Sdp. 50°/0,001 Torr. - IR.: 3080w, 3030w, 2965s, 2925s, 2860m, 1710s, 1640m, 1465m, 1450m, 1380m, 1365m, 1175w, 1120m, 895m, 885m. - 1H -NMR.: 0,50 (AB-System, $J=4$, $\delta_A=0,23$, $\delta_B=0,77$, 2 H-C(7)); 1,03, 1,18, 1,24 (3s, 2 H₃C-C(3), H₃C-C(8)); 1,0-2,4 (*m*, 4 H); 1,78 (*m*, $w_{1/2}=3,5$, $CH_2=C(CH_3)$); 2,49 und 3,19 (2*d*, $J=4,5$, H-C(1), H-C(9)); 4,76-4,83 (*m*, 1 H) und 4,83-4,91 (*m*, 1 H) ($CH_3=C(CH_3)$). - MS.: 218 (14, M^+ , $C_{15}H_{22}O$); gleiches Fragmentierungsverhalten wie bei 18A.

3,5,9,9-Tetramethyltricyclo[5.4.0.0^{6,8}]undec-5-en-8-on (19) Isomer 19A: Sdp. 55-60°/0,05 Torr. - UV. (4,8 mg in 5 ml): 294 (60). - IR.: 3060w, 3040w, 2980s, 2930s, 2870s, 2865m S, 2830m, 1705s, 1460m S, 1450m, 1385m, 1365w, 1325w, 1295w, 1285w, 1220w, 1200w, 1135w, 1100m, 1080w, 1055m, 1025m, 1010w, 995w, 985w, 970w S, 965w, 945w, 935w S, 930w, 870m, 865w. - 1H -NMR.: 0,31 (AB-System, $J=4$, $\delta_A=-0,03$, $\delta_B=0,66$, 2 H-C(2)); 1,02, 1,14, 1,21 (3s, 2 H₃C-C(9), H₃C-C(3)); 1,3-2,3 (*m*, 2 H-C(10), 2 H-C(11)); 1,68 (*m*, $w_{1/2}=4$, H₃C-C(5)); 2,05 (*s*, $w_{1/2}=4,5$, 2 H-C(4)); 3,37 (*d*-artiges *m*, $J=6$, H-C(7)); 5,16 (*d*-artiges *m* mit Feinstruktur, $J=6$, H-C(6)). - ^{13}C -NMR.: 20,4, 23,9, 25,4 (4 *qa*, 2 *qa* überlagert bei 25,4, 4 CH_3); 19,8 (*t*, C(2)); 26,9, 37,8, 39,1 (*3t*, C(10), C(11), C(4)); 48,5 (*d*, C(7)); 117,3 (*d*, C(6)); 20,6, 27,7 (2s, C(1), C(3)); 44,9 (*s*, C(9)); 134,1 (*s*, C(5)); 215,5 (*s*, C(8)). - MS.: 218 (37, M^+ , $C_{15}H_{22}O$), 216 (26), 203 (20), 201 (17), 175 (38), 173 (15), 163 (91), 147 (13), 134 (45), 133 (23), 132 (53), 120 (24), 119 (100), 117 (14), 107 (15), 106 (38), 105 (94), 95 (15), 94 (87), 93 (15), 92 (28), 91 (47), 79 (21), 77 (26), 65 (10), 55 (13), 53 (11), 41 (36), 39 (16).

$C_{15}H_{22}O$ (218,33) Ber. C 82,51 H 10,16% Gef. C 82,35 H 9,98%

Isomer 19B: GC. isoliert. - UV. (5,1 mg in 5 ml): Endabsorption bis 370. - IR.: 3070w, 3040w S, 2980s, 2945m S, 2930s, 2890m S, 2870s, 2830m, 1710s, 1470m S, 1460m, 1450m, 1435m S, 1385m, 1380m S, 1365m, 1215w, 1175w, 1125m, 1100m, 1045w, 1030w, 995w, 965w, 940w, 895w, 880m. - $^1\text{H-NMR}$: 0,16 (*AB*-System, $J=4$, $\delta_A=-0,22$, $\delta_B=0,54$, 2 H-C(2); Signal bei δ_B zusätzlich aufgespalten durch Kopplungen von $J<1$); 1,05, 1,15, 1,19 (3s, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(9)$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3)$); 1,0-1,8 (m, 3 H) und 1,9-2,4 (m, 1 H) (2 H-C(10), 2 H-C(11)); 1,65 (m, $w_{1/2}=5,5$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(5)$); 2,04 (s-artiges m, $w_{1/2}=5,5$, 2 H-C(4)); 3,16-3,26 (m, H-C(7)); 5,44-5,55 (m, H-C(6)). - $^{13}\text{C-NMR}$: 20,5, 23,8, 25,6 (4 qa, 2 qa überlagert bei 25,6, 4 CH_3); 16,1 (t, C(1)); 26,9, 37,4, 39,8 (3t, C(10), C(11), C(4)); 46,1 (d, C(7)); 115,7 (d, C(6)); 19,9, 29,8 (2s, C(1), C(3)); 44,6 (s, C(9)); 133,1 (s, C(5)); 213,9 (s, C(8)). - MS.: 218 (30, M^+ , $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}$); gleiches Fragmentierungsverhalten wie bei **19A**.

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}$ (218,33) Ber. C 82,51 H 10,16% Gef. C 82,35 H 10,30%

6-(3'-*Isopropenyl*-1'-*cyclopropen-1'-yl*)-6-methyl-3-methylidenheptan-2-on (**20**): Sdp. 45-50° 0,01 Torr. - UV. (0,2405 mg in 20 ml): 208 (16600). - IR.: 3095w S, 3080w, 2970s, 2935m S, 2915m, 2870m, 1765w, 1680s, 1630m, 1465m S, 1450m, 1430m, 1425m S, 1380m S, 1360m, 1320w, 1260w S, 1240w, 1150w, 1120w, 1025w, 970w, 960w S, 935m, 875m. - $^1\text{H-NMR}$. (Reinheit ca. 90%): 1,13, 1,15 (2s, 3 H-C(7), $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$); 1,3-1,6 (m, überlagert durch m bei 1,46, 2 H-C(5)); 1,46 (m, $w_{1/2}=3$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)$); 1,9-2,35 (m, überlagert durch d bei 2,14 und s bei 2,22, 2 H-C(4)); 2,14 (d, $J=1,5$, H-C(3')); 2,22 (s, 3 H-C(1)); 4,53-4,63 (m, 1 H) und 4,63-4,71 (m, 1 H) ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)$); 5,66 (s, $w_{1/2}=3$) und 5,86 (s, $w_{1/2}=2$) ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}(3)$); 6,53 (d, $J=1,5$, H-C(2')). - MS.: 218 (31, M^+ , $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}$), 203 (12), 175 (67), 147 (14), 145 (15), 135 (23), 133 (23), 122 (53), 121 (100), 119 (66), 107 (55), 105 (67), 93 (33), 91 (49), 81 (24), 79 (26), 77 (29), 55 (19), 43 (89), 41 (33), 39 (18).

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}$ (218,33) Ber. C 82,51 H 10,16% Gef. C 82,48 H 10,17%

2.4.1.2. In Acetonitril. a) Bei +50°. Die Lösung von 0,91 g (4,2 mmol) **8** in 100 ml Acetonitril wurde bei 50° in der Anordnung I [12] bestrahlt (Umsatz ca. 100%). Es wurde wie in 2.4.1.1 aufgearbeitet und als Produktverteilung 13% **18A**, 16% **18B**, 26% **19A**, 34% **19B** und 7% **20** erhalten.

b) Bei -10°. Die Lösung von 1,31 g (6,0 mmol) **8** in 100 ml CH_3CN wurde bei -10° in der Anordnung I [12] bestrahlt (Umsatz ca. 100%). Die Aufarbeitung analog 2.4.1.1 ergab als Produktverteilung 26% **18A**, 31% **18B**, 20% **19A**, 10% **19B** und 4% **20**.

c) In Acetonitril-d₃ bei -30°. Die Lösung von 51 mg (0,23 mmol) **8** in 0,5 ml CD_3CN wurde in einem Quarz-NMR.-Messrohr in der Anordnung I [12] bestrahlt (die mit Pentan gefüllte Apparatur wurde auf -30° gekühlt). Nach 24 Std. wurde $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch¹⁸⁾ bei -30° die folgende Zusammensetzung (abzüglich 70% von nicht umgesetztem **8**) des Photolysegemisches beobachtet: 17% **19A**, 15% **19B** und ca. 34% **21** sowie Spuren von **18A** und **18B**. Nach dem Erwärmen der Photolyselösung auf 25° (ca. 10 Min.) wurde diese nochmals bei -30° $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht. Bei unverändertem Anteil von nicht umgesetztem **8** (70%) lagen ca. 17% **19A** und ca. 50% **19B** vor, während **21** nicht mehr nachgewiesen werden konnte. $^1\text{H-NMR}$ -Signale des Rohproduktes, die (E)-8-(2'-Methyl-1'-cyclopropen-1'-yl)-2,6,6-trimethyl-1,3-octadien-5-on (**21**) zugeordnet werden können (in CD_3CN): 0,66 (s, 2 H-C(3)); 1,10 (s, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$); (*AB*-System, $J=15,5$, $\delta_A=6,62$, $\delta_B=7,25$, H-C(3), H-C(4)).

d) $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Kontrolle der Photolyse. Eine Lösung von 38 mg (0,17 mmol) **8** in 0,4 ml CD_3CN wurde in der Anordnung IV bestrahlt. Bei 60proz. Umsatz wurden **19B** als Hauptprodukt sowie in Spuren **18A** und **19A** nachgewiesen.

2.4.2. Versuche zur Triplettensensibilisierung von **8** (Lampe B [12], Pyrexfilter). 2.4.2.1. In Aceton. Die Lösung von 55 mg (0,25 mmol) **8** in 5 ml Aceton wurde 9 Std. in der Anordnung III [12] (Umsatz von (E)-**8** 50%) bestrahlt. Der $^1\text{H-NMR}$ - und GC.-Analyse zufolge (*OV*-17, 190°) lag lediglich unspezifische Produktbildung vor.

2.4.2.2. In Aceton-d₆. Die Lösung von 50 mg (0,23 mmol) **8** in 0,5 ml Aceton-d₆ wurde in der Anordnung IV [12] (Umsatz von **8** 80%) bestrahlt. Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Kontrolle des Photolyseverlaufes zeigte das gleiche Ergebnis wie 2.4.2.1.

2.4.2.3. In Benzol unter Zusatz von Acetophenon. Die Lösung von 55 mg (0,25 mmol) **8** und 240 mg (2,0 mmol) Acetophenon in 5 ml Benzol wurde wie in 2.4.2.1 bestrahlt. Dabei reagierte **8** unspezifisch wie in 2.4.2.1 (GC.-Analyse).

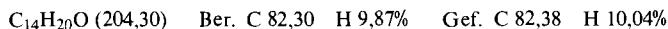
¹⁸⁾ Integration über den Bereich der Olefin-H-Atome und Cyclopropan-H-Atome.

3. Weitere Versuche. - 3.1. *Versuche zum Strukturbeweis der Produkte.* 3.1.1. *Hydrolyse von 10.* Die Lösung von 120 mg (0,66 mmol) **10** in 5 ml Dioxan/Wasser 1:1 wurde mit 30 mg (0,33 mmol) Oxalsäure versetzt. Nach 1 Std. Röhren bei RT. wurde in Äther aufgearbeitet und quantitativ *2,6-Dimethyl-6-hepten-3-on* (**25**) erhalten, Sdp. 20°/0,05 Torr. - IR.: 3080w, 2970s, 2935s, 2875m, 1710s, 1650m, 1465m, 1455m S, 1445m, 1410w, 1385m, 1375m, 1365w, 1355w, 1295w, 1255w, 1120w, 1075m, 1020w, 1010w S, 955w, 925w, 890s, 885s S. - ¹H-NMR.: 1,05 (d, 2d überlagert, J=7, H₃C-C(2), 3 H-C(1)); 1,70 (m, w_{1/2}=3, H₃C-C(6)); 2,08-2,60 (m, 2 H-C(4), 2 H-C(5)); 2,51 (m, sept.-artig, J=7, H-C(2)); 4,54-4,67 (m, 2 H-C(7)). - MS.: 140 (8, M⁺, C₉H₁₆O), 107 (10), 97 (26), 71 (89), 70 (12), 69 (100), 55 (33), 43 (90), 41 (78).

3.1.2. *Ozonolyse von 16.* In die Lösung von 35 mg (0,17 mmol) **16** in 30 ml Methanol wurde bei -70° Ozon eingeleitet, bis der Reaktant vollständig umgesetzt war (DC-Kontrolle). Nach dem Spülen mit N₂ wurde mit 0,2 ml Dimethylsulfid versetzt, auf RT. erwärmt und im Äther aufgearbeitet. Die Säulen-chromatographie an SiO₂ in Hexan/Äther 3:2 ergab 13 mg **29** (46%) [7].

3.2. *Isomerisierungen mit Bor trifluoriddiäthylätherat.* 3.2.1. *Von 6.* Die Lösung von 180 mg (1,0 mmol) **6** in 30 ml Benzol wurde bei RT. rasch und unter starkem Röhren mit der Lösung von 70 mg (0,5 mmol) BF₃·OEt₂ in 10 ml Benzol versetzt, 10 Min. gerührt und mit 10 ml Wasser verdünnt. Das Reaktionsgut wurde in Benzol aufgearbeitet und das Rohprodukt in Hexan/Äther 20:1 an SiO₂ chromatographiert¹⁶. Neben einem Gemisch unbekannter Produkte (43 mg) wurden 117 mg (65%) **14** erhalten.

3.2.2. *Von 7.* Die Lösung von 408 mg (2,0 mmol) **7** in 50 ml Benzol wurde bei RT. rasch unter kräftigem Röhren mit 140 mg (1,0 mmol) BF₃·OEt₂ versetzt, 5 Min. gerührt, mit 20 ml Wasser verdünnt und in Benzol aufgearbeitet. Die Säulenchromatographie an SiO₂ in Hexan/Cyclohexan/Äther 5:1:1 ergab 190 mg (47%) (E)-6-(3'-Methyl-1',3'-butadien-1'-yl)-5,6-trimethyl-2-cyclohexenon (**22**). - UV. (0,327 mg in 25 ml): 235 (21800). UV. (0,608 mg in 2 ml): 293 (500), 301 (540), 311 (440). - IR.: 3080w, 3025m, 2980s S, 2965s, 2925s, 2890m, 2865m, 2835w, 1705s, 1635w, 1605w, 1465m, 1450m, 1435m, 1380m, 1365m, 1335w, 1310w, 1265w, 1235w, 1135w S, 1120w, 1085w, 1030m, 995m S, 990m, 970m, 890s, 855w, 720w. - ¹H-NMR.: 1,05, 1,21 (3s, 2s überlagert bei 1,05, 2 H₃C-C(5), H₃C-C(6)); 1,79 (m, w_{1/2}=2,5, H₃C-C(3')); 2,20 (d, schwach strukturiert, J=4, 2 H-C(4)); 4,85 (s, w_{1/2}=3, 2 H-C(4')); 5,76 (AB-System, J₁=10, δ_A=5,77, H-C(2), δ_B=5,83, H-C(3); A-Teil leicht verbreitert; B-Teil aufgespalten durch J₂=4); 5,77 (AB-System, J=16, δ_A=5,51, δ_B=6,03, H-C(1'), H-C(2')). - ¹³C-NMR.: 18,6, 25,9, 26,1, 26,2 (4 qa, 4 CH₃); 38,8 (t, C(4)); 116,4 (t, C(4')); 124,9, 131,8, 132,9, 133,1 (4d); 43,7, 50,3 (2s, C(5), C(6)); 141,5 (s, C(3')); 216,0 (s, C(1)). - MS.: 204 (9, M⁺, C₁₄H₂₀O), 191 (1), 176 (9), 161 (20), 157 (6), 134 (100), 133 (39), 119 (74), 107 (17), 106 (19), 105 (44), 93 (15), 92 (14), 91 (33), 79 (12), 77 (16), 55 (17), 41 (24), 39 (15).



3.2.3. *Von 8.* Die Lösung von 330 mg (1,5 mmol) **8** in 40 ml Benzol wurde bei RT. mit 105 mg (0,75 mmol) BF₃·OEt₂ versetzt, 10 Min. kräftig gerührt, mit 10 ml Wasser verdünnt und in Benzol aufgearbeitet. Die Säulenchromatographie¹⁶ an SiO₂ in Hexan/Cyclohexan/Äther 5:1:1 ergab 50% **23** und 15% **24**. (E)-2,3,3-Trimethyl-2-(3'-methyl-1',3'-butadien-1'-yl)-6-methylidenecyclohexanon (**23**): GC. isoliert. - UV. (0,094 mg in 10 ml): 227 (20200). UV. (0,388 mg in 2 ml): 304 (450). - IR.: 3085w, 3020w S, 2980s, 2965s S, 2940s, 2865m, 1705s, 1635m, 1605w, 1470m, 1450s, 1435m, 1370m, 1365m, 1350w, 1310w, 1290w, 1275w S, 1215w, 1165w, 1130w, 1090w, 1035m S, 995m, 985m, 975s, 950w, 935w, 900s S, 890s, 855w. - ¹H-NMR.: 1,01, 1,07 (2s, 2 H₃C-C(3)); 1,26 (s, H₃C-C(2)); 1,35-2,0 (m, überlagert durch m bei 1,77, 2 H-C(4)); 1,77 (m, w_{1/2}=2,5, H₃C-C(3')); 2,2-2,85 (m, 2 H-C(5)); 4,8-4,95 (m, 3 H) und 4,95-5,03 (m, 1 H) (H₂C=C(6), 2 H-C(4')); 5,72 (AB-System, J=16, δ_A=5,47, δ_B=5,98, H-C(1'), H-C(2')). - ¹³C-NMR.: 18,6, 22,9, 26,4, 27,1 (4 qa, 4 CH₃); 28,4, 35,8 (2t, C(4), C(5)); 111,3, 116,5 (2t, H₂C=C(6), C(4')); 132,2, 133,5 (2d, C(1'), C(2')); 44,5, 57,7 (2s, C(2), C(3)); 141,5, 149,3 (2s, C(3'), C(6)); 215,7 (s, C(1)). - MS.: (26, M⁺, C₁₅H₂₂O), 203 (12), 175 (22), 147 (20), 145 (12), 134 (19), 133 (47), 132 (16), 121 (20), 120 (25), 119 (100), 107 (21), 106 (15), 105 (70), 93 (29), 91 (44), 86 (76), 79 (20), 77 (28), 69 (16), 55 (17), 43 (20), 41 (37), 39 (16).



8-Isopropenyl-2,2,6-trimethyl-5-methyliden-7-oxabicyclo[4.3.0]non-9-en (**24**): GC. isoliert. - UV. (0,504 mg in 5 ml): Endabsorption bis 235. - IR.: 3095w S, 3080w, 2985s, 2965s, 2939s, 2920s S, 2865m, 2850m, 1660m, 1650m S, 1460m S, 1450m, 1440m S, 1390m, 1385m, 1370m S, 1365s, 1305w, 1285w, 1275m, 1260w, 1215w, 1190m, 1155w, 1140s, 1110m, 1080s, 1055m, 1035m, 1010m, 990m, 975m, 950w,

935w, 900s, 890m, 875w S, 845m. - $^1\text{H-NMR}$.: 1,15, 1,16 (2s, 2 H₃C-C(2)); 1,40 (s, H₃C-C(6)); 1,2-1,8 (m, 2 H-C(3)); 1,55 (m, $w_{1/2}=3$, CH₂=C(CH₃)); 2,0-2,6 (m, 2 H-C(4)); 4,57-4,66 (m, 1 H), 4,66-4,76 (m, 1 H), 4,84-4,92 (m, 1 H), 4,92-5,0 (m, 1 H) und 5,07 (s-artiges m) (H-C(8), H-C(9), CH₂=C(CH₃), H₂C=C(5)). - MS. : 218 (11, M⁺, C₁₅H₂₂O), 204 (16), 203 (100), 175 (26), 161 (11), 119 (14), 105 (14), 95 (24), 91 (15), 77 (11), 69 (26), 43 (14), 41 (21).

C₁₅H₂₂O (218,33) Ber. C 82,51 H 10,16% Gef. C 82,52 H 10,11%

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. Dr. J. F. M. Oth). Die Massenspektren wurden von Frau L. Golgowski unter der Leitung von Prof. Dr. J. Seibl aufgenommen. Für die tatkräftige Mitarbeit bei der Durchführung der Versuche danken wir Herrn Th. Jenny.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 116. Mitt.: K. Tsutsumi & H. R. Wolf, Helv. 63, 2370 (1980).
- [2] A. P. Alder, H. R. Wolf & O. Jeger, Helv. 61, 2681 (1978).
- [3] A. P. Alder, H. R. Wolf & O. Jeger, Chimia 32, 464 (1978).
- [4] A. P. Alder, H. R. Wolf & O. Jeger, Helv. 59, 907 (1976).
- [5] B. Frei, W. B. Schweizer, H. R. Wolf & O. Jeger, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 98, 271 (1979).
- [6] J. Ehrenfreund, Y. Gaoni & O. Jeger, Helv. 57, 2704 (1974).
- [7] K. Murato, H. R. Wolf & O. Jeger, Helv. 63, 2212 (1980).
- [8] B. Frei, H. R. Wolf & O. Jeger, Helv. 62, 1645 (1979).
- [9] K. N. Houk, N. G. Roudan, C. Santiago, C. J. Gallo, R. W. Gaudour & G. W. Griffin, J. Am. Chem. Soc. 102, 1504 (1980).
- [10] H. Eichenberger, K. Tsutsumi, G. de Weck & H. R. Wolf, Helv. 63, 1499 (1980).
- [11] K. Murato, H. R. Wolf & O. Jeger, in Vorbereitung.
- [12] A. P. Alder, H. R. Wolf & O. Jeger, Helv. 63, 1833 (1980).
- [13] H. Eichenberger, H. R. Wolf & O. Jeger, Helv. 59, 1253 (1976).
- [14] W. C. Still, M. Kahan & A. Mitra, J. Org. Chem. 43, 2923 (1978).
- [15] B. Frei, G. de Weck, K. Müllen, H. R. Wolf & O. Jeger, Helv. 62, 553 (1979).