

21. Photochemische Reaktionen

118. Mitteilung [1]

Zur vinylogen β -Spaltung von Enonen. UV.-Bestrahlung von 4-(3',7',7'-Trimethyl-2'-oxabicyclo[3.2.0]hept-3'-en-1'-yl)but-3-en-2-on

von Kazuo Murato, Hans Richard Wolf und Oskar Jeger

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

(3.XI.80)

Vinylogous β -Cleavage of Enones: UV.-irradiation of 4-(3',7',7'-trimethyl-2'-oxabicyclo[3.2.0]hept-3'-ene-1'-yl)but-3-ene-2-on

Summary

On ${}^1\pi, \pi^*$ -excitation ($\lambda = 254$ nm) in acetonitrile (*E/Z*)-**2** is converted into the isomers **4–9** and undergoes fragmentation yielding **10**; in methanol (*E/Z*)-**2** gives **7–10** and is transformed into **11** by incorporation of the solvent.

On ${}^1\pi, \pi^*$ -excitation ($\lambda \geq 347$ nm; benzene-d₆) (*E*)-**2** is isomerized into (*Z*)-**2**, which is converted into the isomers **3** and **4** by further irradiation.

${}^1\pi, \pi^*$ -Excitation ($\lambda = 254$ nm; acetonitrile) of **4** gives **6** and (*E*)-**9**, whereas UV.-irradiation ($\lambda = 254$ nm; acetonitrile-d₃) of **5** yields (*E*)-**7** and **8**.

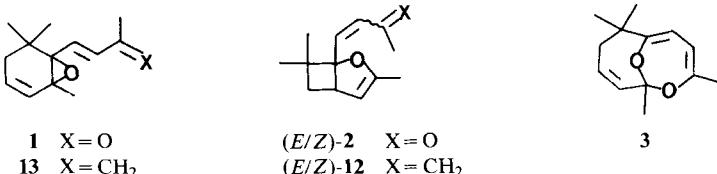
On ${}^1\pi, \pi^*$ -excitation ($\lambda = 254$ nm; acetonitrile) of (*E/Z*)-**12** the compounds (*E*)-**14** and (*E*)-**15** are obtained.

Einleitung. – In vorangehenden Untersuchungen wurde gezeigt, dass konjugierte Epoxy-enone sich bei der UV.-Bestrahlung unter vinyloger β -Spaltung (Bruch der zur Enon-Doppelbindung allylständigen C,C- bzw. C,O-Oxiranbindung) isomerisieren (vgl. [1–3]). Des weiteren wurde bei Modellverbindungen der Jononreihe gefunden, dass α, β -ungesättigte γ, δ -Epoxyketone, die in ϵ, ζ -Stellung eine zusätzliche Olefindoppelbindung aufweisen, nur Photospaltung der C,C-Bindung des Oxirans erfahren [2] [4]. So wird das Dehydrojonon-epoxid **1** unter ${}^1n, \pi^*$ -induzierter vinyloger β -Spaltung zu den 2,3-Dihydrofurananderivaten (*E*- und *Z*)-**2** und zum bicyclischen Acetal **3** umgewandelt (s. *Schema 1*) [2]. Bei der ${}^1\pi, \pi^*$ -Anregung jedoch isomerisiert sich **1** lediglich zu (*E*)-**2** [2].

In der Annahme, dass analog zum Epoxy-enon **1** auch die Enon-dihydrofuran-verbindungen (*E*- und *Z*)-**2** lichtinduzierte vinylogre β -Spaltung eingehen sollten, wurde nun das Verhalten von (*E*- und *Z*)-**2** unter ${}^1n, \pi^*$ - bzw. unter ${}^1\pi, \pi^*$ -Anregung untersucht¹⁾.

¹⁾ Zur Photochemie des bicyclischen Acetals **3** s. [5].

Schema 1

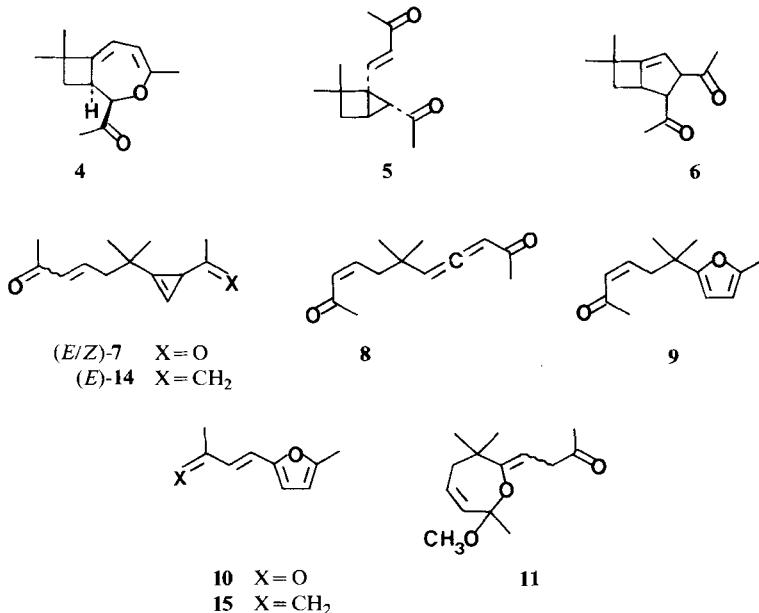


1. Photolysen. – 2.1. Bestrahlungen mit Licht von $\lambda \geq 347$ nm. – 2.1.1. $^1n, \pi^*$ -Anregung von (E)-2. Der $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Kontrolle des Verlaufes der Photolyse von (E)-2 in ca. 1 M Lösung in Benzol-d₆ zufolge lag bei 72proz. Umsatz von (E)-2 neben dem Reaktant nur (Z)-2 vor. Bei fortgesetzter Bestrahlung setzte unter Abnahme der Konzentration von (E/Z)-2 die Bildung von 4 (s. Schema 2) ein (vgl. Angaben zum Photolyseverlauf im exper. Teil).

2.1.2. $^1n, \pi^*$ -Anregung von (Z)-2. Analog zu 2.1 wurde eine ca. 0,4 M Lösung von (Z)-2 in Benzol-d₆ bestrahlt. Es wurde gefunden, dass (Z)-2 sich im Vergleich zur (Z \rightarrow E)-Isomerisierung bevorzugt zu 4 umwandelt (vgl. Angaben zum Photolyseverlauf im exper. Teil).

2.1.3. $^1n, \pi^*$ -Anregung eines (E/Z)-Gemisches von 2. Eine 0,03 M Lösung (320 ml) eines (1 : 2)-Gemisches von (E- und Z)-2 [2] in Pentan wurde bis zu 78proz. Umsatz bestrahlt. Produktenverteilung²⁾: 2% 3 [2] [5] [6] und 50% 4 [2] [6].

Schema 2



²⁾ Die Produktanteile sind auf die Menge des umgesetzten Reaktants bezogen und wurden anhand der GC-, $^1\text{H-NMR}$ -Analyse und der Auswaage der Fraktionen der Säulenchromatographie ermittelt.

2.2. Bestrahlungen mit Licht von $\lambda = 254 \text{ nm}$. – 2.2.1. $^1\pi, \pi^*$ -Anregung eines (E/Z)-Gemisches von **2**. In Acetonitril³⁾. Eine ca. 0,04 M Lösung (300 ml) eines (1:1)-Gemisches von (E- und Z)-**2** in Acetonitril wurde bis zu 80proz. Umsatz bestrahlt. Produktverteilung²⁾: 3% **4** [2] [6], 3% **5** [2], 4% **6**, 4% (E)-**7**, 4% (Z)-**7**, ca. 3% **8**, 4% **9** sowie 4% **10** (s. *Schemata 1* und *2*).

In Methanol. Eine ca. 0,04 M Lösung (150 ml) eines 1:1-Gemisches von (E- und Z)-**2** in Methanol wurde unter Zusatz von ca. 100 mg Na₂CO₃ bis zu 88proz. Umsatz bestrahlt. Produktverteilung²⁾: 8% (E)-**7**, 5% (Z)-**7**, 1% **8**, 2% **9**, 3% **10** und 2% **11** [2] (s. *Schema 2*).

2.2.2. Photolyse von **4.** Eine 0,03 M Lösung (80 ml) von **4** [2] in Acetonitril wurde bis zu 90proz. Umsatz bestrahlt. Aus dem komplexen Gemisch unbekannter Produkte (Hauptanteil: Polymere) konnten **6** (7%) und (E)-**9** (5%) abgetrennt werden.

2.2.3. Photolyse von **5.** Eine ca. 0,8 M Lösung (0,5 ml) von **5** [2] in Acetonitril-d₃ wurde bis zu 95proz. Umsatz bestrahlt. Produktverteilung²⁾: 20% (E)-**7** sowie Spuren von **8**.

2.2.4. $^1\pi, \pi^*$ -Anregung von (E/Z)-12**** (s. *Schemata 1* und *2*). Eine 0,024 M Lösung (120 ml) eines (3:2)-Gemisches von (E- und Z)-**12**⁴⁾ in Acetonitril wurde unter vollständiger Umsetzung bestrahlt. Aus dem Gemisch unbekannter Produkte mit jeweils annähernd gleichem Produktanteil (GC.-Analyse) konnten nur (E)-**14** (5%) und (E)-**15** (8%) (s. *Schema 2*) abgetrennt werden.

2. Struktur der Produkte. – 3.1. Zur Strukturableitung von **3**, **4**, **5** und **11** s. [2] [5] [6].

3.2. *Bicyclo[3.2.0]hepten-Derivat **6*** (s. *Schema 2*). Im IR.-Spektrum von **6** wird bei 1718 bzw. 1705 cm⁻¹ die Schwingungsbande eines gesättigten bzw. homokonjugierten Methylketons beobachtet. Die Ableitung der Struktur **6** ist durch die Zuordnung der NMR.-Daten festgelegt. Den ¹³C-NMR.-Daten zufolge enthält **6** neben 4 Methylgruppen eine sp³-CH₂-Gruppe, drei tertiäre sp³-C-Atome sowie ein tertiäres sp²-C-Atom und neben einem quaternären sp³-C-Atom drei quaternäre sp²-C-Atome, die einer Olefindoppelbindung und zwei Carbonylgruppen zuzuordnen sind. Im ¹H-NMR.-Spektrum (360 MHz) wird für die CH₂-Gruppe ein AB-System ($\delta_A = 1,13, \delta_B = 2,00 \text{ ppm}, J = 17,3 \text{ Hz}$) beobachtet, dessen *B*-Teil erwartungsgemäß infolge vicinaler Kopplung als *d* × *d* ($J_1 = 17,3, J_2 = 8,6 \text{ Hz}$) erscheint. Das benachbarte Brückenkopf-H-Atom tritt als *d* × *d* × *d* × *d* auf. Diese Aufspaltung ist auf die Kopplung mit einem H-Atom der CH₂-Gruppe des Cyclobutanteils ($J = 8,6 \text{ Hz}$) (keine Kopplung mit dem anderen H-Atom), auf die Kopplung ($J = 9,2 \text{ Hz}$) mit dem vicinalen H-Atom des Fünfringes sowie auf die weitreichenden Kopplungen mit dem anderen allylischen H-Atom ($J = 2,3 \text{ Hz}$) und mit dem H-Atom der Fünfringdoppelbindung ($J = 2,2 \text{ Hz}$) zurückzuführen (bzgl. der Signale und Kopplungsmuster der übrigen H-Atome s. exper. Teil).

3.3. *Cyclopropen-Derivat (E/Z)-**7**, Allen-Derivat **8** und Furan-Derivat **9*** (s. *Schema 2*). Die Strukturableitung dieser Verbindungen stützt sich auf den Vergleich der Spektraldaten mit denjenigen analoger Cyclopropen-, Allen- und Furanverbindungen, die im Unterschied zu (E/Z)-**7** sowie **8** und **9** anstelle des Enon-Chromophors die entsprechende gesättigte Ketogruppe aufweisen [3]. Dies ergänzend erfolgte die Zuordnung der Enon-Konfiguration aus dem Betrag der vicinalen ¹H-NMR.-Kopplungskonstante der Enon-H-Atome von (E/Z)-**7** sowie von **8** und **9** (s. exper. Teil).

-
- ³⁾ Bei der Photolyse von (E)-**2** bzw. (Z)-**2** im NMR.-Messrohr bildete sich ein Polymerenfilm, der eine ¹H-NMR.-Kontrolle des Photolyseverlaufes verhinderte. Die Konfigurationsisomeren wurden nur in geringen Mengen isomerenrein erhalten, so dass für Photolysen im präparativen Maßstab (E/Z)-Isomerengemische verwendet wurden.
 - ⁴⁾ Erhalten durch Triplettanregung des konjugierten 5,6-Epoxy-triens **13** (s. *Schema 1*; vgl. exper. Teil sowie [7]).

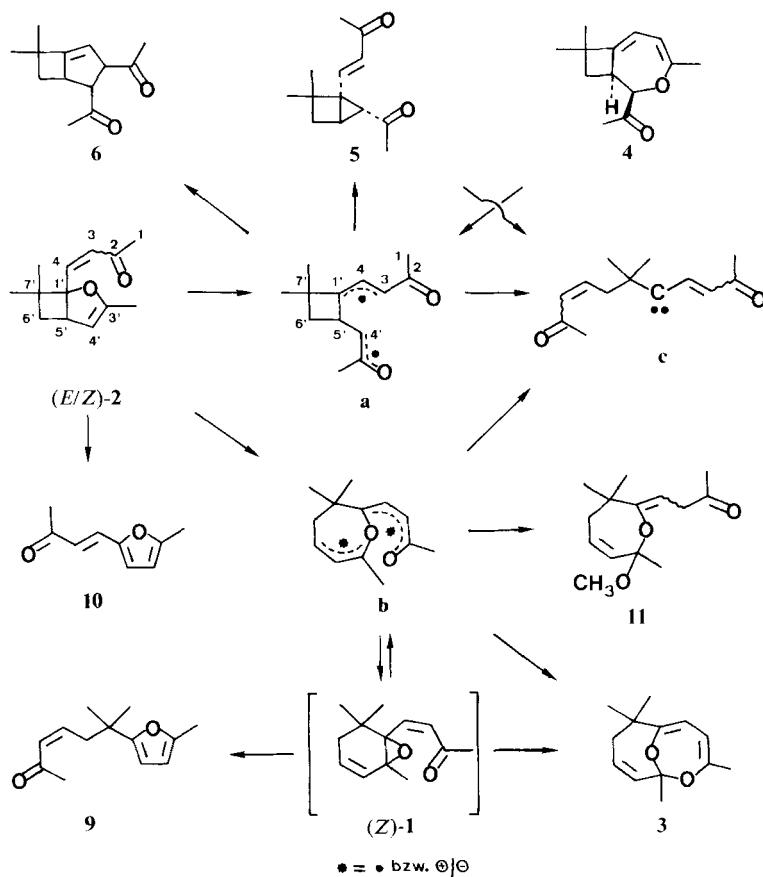
Furan-derivate 10 und 15 (s. Schema 2). Von den strukturbelegenden Daten (vgl. insbesonders die UV-, ^{13}C -NMR.- und MS.-Daten im exper. Teil) der Enon-furan-verbindung **10** ($\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$) sei hier lediglich angeführt, dass im ^1H -NMR.-Spektrum die Furan-H-Atome als zwei *qa* (6,00 ppm; $J_1=3$, $J_2=1$ Hz) und ein *d* (6,43 ppm; $J_1=3$ Hz), und die Enon-H-Atome als *AB*-System ($\delta_A=6,43$, $\delta_B=7,05$ ppm) mit $J=15,5$ Hz auftreten.

Die Struktur der Dien-furan-verbindung **15** ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$) geht aus der mannigfachen Analogie der NMR.-, IR.- und MS.-Daten zu denjenigen von **10** hervor (vgl. Angaben im exper. Teil).

Verbindung (E)-14 (s. Schema 2). Das Produkt fiel in geringen Mengen an und konnte nur in ca. 80proz. Reinheit erhalten werden. Der Vergleich der NMR.-Daten mit denjenigen von (E/Z)-7 erlaubt dennoch zwanglos die Strukturzuordnung **14**. Aus dem Befund, dass das Enon-system von **14** im ^1H -NMR.-Spektrum als *AB*-System mit $J=16$ Hz auftritt, wurde auf das Vorliegen einer (E)-Enon-Konfiguration geschlossen (bzgl. der Zuordnung der übrigen NMR.-Daten s. exper. Teil).

3. Diskussion. – Die bei den Photolysen von (E/Z)-2 beobachtete Produktenbildung lässt sich aus der Beteiligung von 3 Modi (*Typus A, B* und *C*) einer durch Enon-Anregung ausgelösten vinylogen β -Spaltung erklären: der Photospaltung der C(1'),O-Bindung (*Typus A*; z. B. **2** → **4–6**), der lichtinduzierten Spaltung der C(1'),C(5')-Bindung (*Typus B*; z. B. **2** → **3**) und einer Cycloreversion (Photospaltung

Schema 3



der Bindungen C(1'),C(7') und C(5'),C(6'); *Typus C*; **2**→**10**; s. *Schema 3*). Im Unterschied zu den Reaktionen vom *Typus A* und *B*, die unter $^1n,\pi^*$ - wie auch unter $^1\pi,\pi^*$ -Enon-Anregung ausgelöst werden, tritt der Prozess vom *Typus C* nur unter $^1\pi,\pi^*$ -Anregung auf⁵⁾. Bei der Einstrahlung im Endabsorptionsbereich des Enon-Chromophors von (*E*)-**2** ($\lambda \geq 347$ nm) wird in Bestätigung früherer Befunde⁶⁾ *E*→*Z*-Isomerisierung beobachtet, der bei fortgesetzter Bestrahlung die elektrozyklische Umwandlung von (*Z*)-**2** zum Enoläther **4** unter vinyloger β -Spaltung vom *Typus A* folgt. Die Nachbestrahlung von **4** mit Licht von $\lambda = 254$ nm ergab neben Polymeren ebenfalls die isomere Diacetylverbindung **6** (7%). Vermutlich tritt bei der Umwandlung **4**→**6** unter Photospaltung des Enoläthers eine Diradikalzwischenstufe **a** auf, die sich unter C(3),C(4')-Bindungsschluss zu **6** stabilisieren dürfte. Bei der $^1\pi,\pi^*$ -Anregung von (*E/Z*)-**2** wird wiederum die Bildung von **6**, aber auch das Auftreten des isomeren Bicyclo[2.1.0]pentyl-enos **5** beobachtet. Wahrscheinlich bildet **2** unter Photospaltung vom *Typus A* ebenfalls die Zwischenstufe **a** aus, so dass **5** das Produkt eines C(4'),C(1')-Bindungsschlusses in **a** darstellen dürfte⁷⁾.

Die Beteiligung einer vinylogen β -Spaltung vom *Typus B* (C(1'),C(5')-Bindungsbruch) ist durch die Bildung des isomeren cyclischen Acetals **3** aus (*Z*)-**2** belegt. Es wird angenommen, dass diese Umwandlung über eine Ketonium-Ylid-Zwischenstufe **b** verläuft, die nach Anlagerung von Methanol in Form des Acetals **11** abgefangen werden kann. Wird Licht von $\lambda = 254$ nm eingestrahlt, so erfolgt unter Photospaltung von **b**⁸⁾ die Ausbildung der Carbene **c**⁹⁾, welche sich zu den Cyclopropen-Derivaten (*E*- und *Z*)-**7** (s. *Schema 2*) und dem isomeren Allenderivat **8** (s. *Schema 2*) stabilisieren. Es muss in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen werden, dass die Bicyclopentyl-enon-verbindung **5** unter $^1\pi,\pi^*$ -Anregung ebenfalls vinylogre β -Spaltung (Fragmentierung des Dreiringes) zu einem Carben **c** erfährt, welches sich zum Cyclopropenderivat (*E*)-**7** (20%) wie auch zum Allenprodukt **8** (<1%) isomerisiert. Der naheliegenden Annahme, dass das Furan-Derivat **9** ebenfalls aus **c** gebildet wird, kommt wenig Wahrscheinlichkeit zu, da in früheren Untersuchungen bei einer Reihe von Carbenen des Typus **c** eine solche Cyclisierung ausgeschlossen werden musste (vgl. [3] [4] [11] und die dort angeführte Literatur). Vermutlich stellt **9** das Produkt einer thermischen bzw. säurekatalysierten Isomerisierung des nicht gefassten (*Z*)-Epoxy-enon (*Z*)-**1**¹⁰⁾ dar, welches zudem

5) Das (*E*)-Enon **10** fiel nur in geringen Mengen (4%) an. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass neben (*E*)-**10** auch dessen (*Z*)-Isomer gebildet wurde. Die Umwandlung **2**→**10** findet eine Parallelie in der Photospaltung **16**→**17** (s. *Schema 4*) [8].

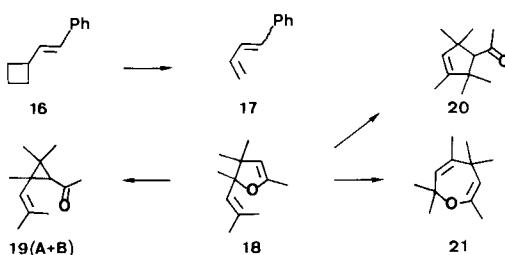
6) Die vorangegangenen Photolyse erfolgten mit Licht von $\lambda \geq 320$ nm [6].

7) Diastereomere von **5** wurden nicht erfasst, ihr Auftreten kann aber nicht ausgeschlossen werden. Bzgl. der Umwandlungen **2**→**5** und **6** vgl. die Photoisomerisierung des Vinyl-Dihydrofurons **18** zu den Primärprodukten **19 (A+B)**, **20** und **21** [9] (*Schema 4*).

8) Zur Photospaltung von Ketonium-Yliden s. [10].

9) Ein alternativer Weg zu **c** könnte sich aus der Spaltung der C(1'),C(5')-Bindung in **a** ergeben.

Schema 4



photochemisch zur Bildung des cyclischen Acetals **3** beitragen dürfte (vgl. auch **1** → **3** (*Schema 1*) und Diskussion in [2]).

Die Diskussion abschliessend sei der Befund erwähnt, dass die (*E/Z*)-**2** entsprechenden Diene (*E/Z*)-**12**, bei welchen der Prozess des *Intersystem Crossing* wenig ausgeprägt sein dürfte, unter $^1\pi, \pi^*$ -Anregung ($\lambda = 254$ nm) Photospaltung vom Typus *B* ((*E/Z*)-**12** → **14**; s. *Schema 2*) wie auch vom Typus *C* ((*E/Z*)-**12** → **15**; s. *Schema 2*) zeigen, wogegen bei der $^3\pi, \pi^*$ -Anregung ($\lambda \geq 280$ nm; Aceton) [7] keine Photospaltung beobachtet wird. Diese Tatsache legt den Schluss nahe, dass auch bei den Enonen (*E/Z*)-**2** die vinylogen β -Spaltungen vom Typus *B* und *C* aus einem angeregten Singulettzustand erfolgen.

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

Experimenteller Teil

Allgemeines: s. [12]. Zur Herstellung von (*E*)- bzw. (*Z*)-**2** s. [2] [6]. Die Produktausbeuten wurden durch Auswaage der Fraktionen der Säulenchromatographie der Produktengemische in Verbindung mit der $^1\text{H-NMR}$.-Analyse bestimmt und sind abzüglich des nicht umgesetzten Reaktanten angegeben.

1. Bestrahlungsversuche. – 1.1. *Photolyse von (*E*)-**2**.* – 1.1.1. *Mit Licht von $\lambda = 254$ nm in Acetonitril- d_3 .* Eine Lösung von 60 mg (0,29 mmol) (*E*)-**2** in 0,5 ml CD_3CN wurde in der Anordnung IV [12] mit der Lampe A [12] bestrahlt und der Reaktionsverlauf $^1\text{H-NMR}$.-spektroskopisch verfolgt. Neben unspezifischer Produktenbildung ($^1\text{H-NMR}$.-Analyse) trat bei ca. 25proz. Umsetzung von (*E*)-**2** zu 13% (*Z*)-**2** auf. Bei 90proz. Umsatz von (*E*)-**2** betrug der Anteil von (*Z*)-**2** 25%.

1.1.2. *Mit Licht von $\lambda \geq 347$ nm in Benzol- d_6 .* Eine Lösung von 129 mg (0,63 mmol) (*E*)-**2** in 0,6 ml C_6D_6 wurde in der Anordnung V [12] mit der Lampe B [12] hinter der Filterlösung A [3] bestrahlt, und der Reaktionsverlauf $^1\text{H-NMR}$.-spektroskopisch verfolgt: vgl. *Tabelle 1*.

Tabelle 1. Ergebnisse der Photolyse von (*E*)-**2** mit Licht von $\lambda \geq 347$ nm

Bestrahlungsdauer [Std.]	Produktenverteilung % ^{a)}		
	(<i>E</i>)- 2	(<i>Z</i>)- 2	4
0,25	88	12	–
0,5	80	20	–
1	60	40	–
1,5	40	60	–
2	28	72	–
3	18	68	13
4	16	61	23
5	12	53	35
7	8	38	54
10	6	16	78

^{a)} Bestimmt mittels Integration der $^1\text{H-NMR}$.-Signale.

1.2. *Photolysen von (*Z*)-**2**.* – 1.2.1. *Mit Licht von $\lambda = 254$ nm in Acetonitril- d_3 .* Eine Lösung von 86 mg (0,42 mmol) (*Z*)-**2** in 0,5 ml CD_3CN wurde analog zu 1.1.1 bis zu 90proz. Umsatz bestrahlt. Der $^1\text{H-NMR}$.-Analyse zufolge wurde bei der Photolyse kein (*E*)-**2** gebildet; es wurde unspezifische Produktenbildung beobachtet.

1.2.2. *Mit Licht von $\lambda \geq 347$ nm in Benzol- d_6 .* Eine Lösung von 54 mg (0,26 mmol) (*Z*)-**2** in 0,6 ml C_6D_6 wurde analog zu 1.1.2 bestrahlt, und der Photolyseverlauf $^1\text{H-NMR}$.-spektroskopisch verfolgt: vgl. *Tabelle 2*.

¹⁰⁾ Zur ((*Z*)-Epoxy-Enon → Furan)-Umlagerung s. [11].

Tabelle 2. Ergebnisse der Photolyse von (Z)-2 mit Licht von $\lambda \geq 347 \text{ nm}$

Bestrahlungsdauer [Std.]	Produktenverteilung [%] ^{a)}		
	(Z)-2	(E)-2	4
0,5	81	8	11
1,5	45	14	41
2,5	34	15	51
3,5	22	10	68
5,0	14	7	79
7,0	8	-	92

^{a)} Bestimmt mittels Integration der $^1\text{H-NMR}$ -Signale.

1.3. Photolysen von (E/Z)-2. - 1.3.1. Mit Licht von $\lambda = 254 \text{ nm}$. 1.3.1.1. In CH_3CN . Eine Lösung von 2,2 g (0,011 mol) (E/Z)-2 ((1:1)-Gemisch) in 300 ml CH_3CN wurde in der Anordnung I [12] mit der Lampe A [12] bis zu 80proz. Umsetzung bestrahlt. Das Rohprodukt wurde an SiO_2 in Hexan/Essigsäureäthylester 5:1 bis zu 1:1 chromatographiert¹¹⁾ und die Mischfraktionen durch wiederholte Säulenchromatographie¹¹⁾ (SiO_2 ; $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Äther}$ 5:1 bis zu 2:1, dann $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ 50:1 sowie Aceton/Benzol 1:4) aufgetrennt. Produktverteilung: 3% 4 [6], 3% 5 [2], 4% 6, 4% (E)-7, 4% (Z)-7, 3% 8 (Reinheit ca. 80%), 4% (Z)-9 sowie 4% 10.

(4-Acetyl-7,7-dimethyl-bicyclo[3.2.0]-1-hepten-3-yl)-methylketon (6). Sdp. 120°/0,09 Torr. - UV. (2,3 mg in 2 ml): nicht strukturierte Endabsorption bis 400 nm. - IR.: 3050w, 2995mS, 2960s, 2920s, 2900mS, 2880m, 2860s, 2835m, 1718sS, 1705s, 1645m, 1457s, 1443m, 1426s, 1380m, 1365s, 1352s, 1280m, 1265s, 1243s, 1227s, 1192m, 1165s, 1145m, 1078m, 1049w, 1028w, 1010w, 998w, 967m, 958mS, 906w, 890w, 850m. - $^1\text{H-NMR}$. (360 MHz; CDCl_3): 1,13 (d, $J = 17,3$, überlagert durch s bei 1,14, ein H-C(6)); 1,14 und 1,28 (2s, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(7)$); 2,00 ($d \times d$, $J_1 = 17,3$, $J_2 = 8,6$, das zweite H-C(6)); 2,05 und 2,17 (2s, CH_3CO); 3,58 ($d \times d \times d \times d$, $J_1 = 9,2$, $J_2 = 8,6$, $J_3 = 2,3$, $J_4 = 2,2$, H-C(5)); 3,98 ($d \times d$, $J_1 = 9,2$, $J_2 = 1,9$, H-C(4)); 4,14 ($d \times d \times d$, $J_1 = 4,5$, $J_2 = 2,2$, $J_3 = 1,9$, H-C(3)); 5,37 ($d \times d$, $J_1 = 4,5$, $J_2 = 2,3$, H-C(2)). - $^{13}\text{C-NMR}$: 24,1, 27,1, 28,1 und 29,1 (4qa, 4 H_3C); 38,2 (t, C(6)); 45,7, 56,0 und 62,0 (3d, d bei 45,7 überlagert durch s, 3 CH); 112,4 (d, C(2)); 45,7 (s, C(7)); 156,7 (s, C(1)); 205,8, 207,2 (2s, 2 C=O). - MS.: 206 (7, M^+ , $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$), 191 (4), 164 (10), 163 (45), 150 (7), 149 (5), 145 (7), 135 (11), 121 (20), 119 (10), 105 (16), 93 (6), 91 (13), 85 (7), 79 (10), 77 (9), 57 (10), 43 (100).

(E)-6-(3'-Acetyl-1'-cyclopropen-1'-yl)-6-methyl-3-hepten-2-on ((E)-7). Sdp. 160°/0,025 Torr. - UV. (0,118 mg in 10 ml): 216 (15000). - UV. (2,0 mg in 2 ml): Endabsorption bis 400. - IR.: 3145w, 3030wS, 3000wS, 2965s, 2935m, 2865m, 1790w, 1700s, 1690sS, 1676s, 1630s, 1465m, 1440mS, 1424m, 1385m, 1363s, 1357s, 1339m, 1280m, 1250s, 1180s, 1070m, 1029m, 982s, 968m, 948m. - $^1\text{H-NMR}$: 1,17 (2s, 3 H-C(7) und $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$); 1,95 und 2,14 (2s, 2 CH_3CO); 2,31 ($d \times d$, $J_1 = 7,5$, $J_2 = 1,5$, überlagert durch d bei 2,35, 2 H-C(5)); 2,35 (d, $J = 1,5$, H-C(3')); 5,95 ($d \times d \times d$, $J_1 = 16$, $J_2 = 1,5$, H-C(3)); 6,30 (d, $J = 1,5$, H-C(2')); 6,62 ($d \times d \times d$, $J_1 = 16$, $J_2 = 7,5$, H-C(4)). - $^{13}\text{C-NMR}$: 26,0, 26,8 und 27,0 (4qa, 2qa überlagert bei 26,0 4 CH_3); 43,6 (t, C(5)); 29,9 (d, C(3')); 95,2 (d, C(2')); 134,0 und 143,3 (2d, C(3) und C(4)); 35,1 (s, C(6)); 123,1 (s, C(1')); 198,1 (s, C(2)); 212,6 (s, $\text{CH}_3\text{CO}-\text{C}(3')$). - MS.: 206 (2, M^+ , $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$), 191 (3), 163 (46), 105 (11), 91 (11), 79 (14), 77 (10), 43 (100).

(Z)-6-(3'-Acetyl-1'-cyclopropen-1'-yl)-6-methyl-3-hepten-2-on ((Z)-7). Sdp. 150°/0,003 Torr. - UV. (0,157 mg in 10 ml): 223 (9800). - UV. (2,1 mg in 2 ml): Endabsorption bis 420. - IR.: 3145w, 3020w, 3000wS, 2965s, 2935m, 2900wS, 2865m, 1787w, 1692s, 1613m, 1467m, 1458m, 1420m, 1385m, 1364s, 1354s, 1290w, 1240m, 1180s, 1028m, 970m, 950m, 900w. - $^1\text{H-NMR}$: 1,15 (2s, 3 H-C(7) und $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$); 1,91 und 2,10 (2s, 2 CH_3CO); 2,29 (d, $J = 1,5$, H-C(3')); 2,71-2,84 (m, 2 H-C(5)); 5,84-6,14 (m, H-C(3) und H-C(4)); 6,25 (d, $J = 1,5$, H-C(2')). - $^{13}\text{C-NMR}$: 26,0, 26,6 und 31,7 (4qa, 2qa überlagert bei 26,0, 4 CH_3); 39,7 (t, C(5)); 30,1 (d, C(3)); 95,0 (d, C(2)); 128,8 und 143,3 (2d, C(3) und C(4)); 35,2 (s, C(6)); 123,7 (s, C(1')); 199,1 (s, C(2)); 212,9 (s, $\text{CH}_3\text{CO}-\text{C}(3')$). - MS.: 206 (6, M^+ , $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$); gleiches Fragmentierungsverhalten wie (E)-7.

(Z)-6,6-Dimethyl-undeca-3,4,8-trien-2,10-dion (8). Wurde nur in ca. 80proz. Reinheit erhalten. - IR.: 2960m, 2922m, 1945m, 1701s, 1695s, 1680s, 1610m, 1355s, 1225m, 1175m. - $^1\text{H-NMR}$: 1,15 (2s, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$); 2,10 (2s, 3 H-C(1), 3 H-C(11)); 2,72 (d, $J = 6$, 2 H-C(7)); 5,59 (AB-System,

¹¹⁾ «Flash»-Verfahren [13].

$\delta_A = 5,51$, $\delta_B = 5,67$, $J = 6$, H-C(3) und H-C(5); 5,90-6,25 (*m*, H-C(8) und H-C(9)). - MS.: 206 (23, M^+ , $C_{13}H_{18}O_2$), 191 (39), 163 (60), 149 (30), 121 (28), 43 (100).

(*Z*)-6-Methyl-6-(5'-methyl-2'-furyl)-3-hepten-2-on (**9**). Sdp. 95°/0,025 Torr. - UV. (0,104 mg in 10 ml): 222 (17100). - UV. (2,3 mg in 2 ml): Endabsorption bis 400 nm. - IR.: 3100w, 3015w, 2962s, 2920m, 2865m, 1691s, 1668m, 1640m, 1610s, 1557m, 1538wS, 1465m, 1457mS, 1446m, 1425mS, 1412m, 1382m, 1364m, 1350s, 1303w, 1286w, 1218s, 1172s, 1117m, 1040mS, 1020s, 990w, 969m, 961m, 938w. - 1H -NMR.: 1,21 (*s*, $H_3C-C(6)$, 3 H-C(7)); 2,08 und 2,22 (*2s*, 3 H-C(1), $H_3C-C(5')$); 2,85 (*d* × *d*, $J_1 = 7$, $J_2 = 1,5$, 2 H-C(5)); 5,71 (*m*, *s*-artig, $w_{1/2} = 2$, H-C(3') und H-C(4')); 5,90 (*AB*-System, $J_1 = 11,5$, $\delta_A = 5,78$, $\delta_B = 6,03$, *A*-Teil *d* × *t*-artig, $J_2 = 7$, *B*-Teil *d* × *t*-artig, $J_3 = 1,5$, H-C(4) und H-C(3)). - ^{13}C -NMR.: 13,5 und 31,6 (*2qa*, C(1) und $H_3C-C(5')$ oder ν/ν); 26,8 (*2qa*, $H_3C-C(6)$, C(7)); 40,8 (*t*, C(5)); 104,5 und 105,5 (*2d*, C(3') und C(4') oder ν/ν); 128,2 und 144,9 (*2d*, C(4) und C(3) oder ν/ν); 35,9 (*s*, C(6)); 150,4 und 159,9 (*2s*, C(2') und C(5') oder ν/ν); 199,2 (*s*, C(2)). - MS.: 206 (22, M^+ , $C_{13}H_{18}O_2$), 191 (34), 163 (5), 149 (39), 123 (100), 43 (73).

(*E*)-4-(5'-Methyl-2'-furyl)-3-butnen-2-on (**10**). Sdp. 105°/0,02 Torr. - UV. (0,147 mg in 20 ml): 319 (19200). - IR.: 3000w, 2955w, 2920w, 1690s, 1665s, 1611s, 1575s, 1520m, 1420w, 1382m, 1365s, 1355m, 1312w, 1300m, 1287m, 1276m, 1253s, 1214w, 1185s, 1165s, 1150m, 1119m, 1020s, 966s, 942w, 895w. - 1H -NMR. (Reinheit: ca. 95%): 2,18 (*s*, 3 H-C(1)); 2,33 (*d*, $J = 1$, $H_3C-C(5')$); 6,00 (*d* × *qa*, $J_1 = 3$, $J_2 = 1$, H-C(4')); 6,43 (*d*, $J = 3$, H-C(3')); 6,74 (*AB*-System, $J = 15,5$, $\delta_A = 6,43$, $\delta_B = 7,05$, H-C(3) und H-C(4)). - ^{13}C -NMR.: 13,9, 27,8 (*2qa*, 2 CH_3); 109,2, 117,6, 122,7 und 129,6 (*4d*, 4 CH); 149,5 und 155,9 (*2s*, C(2') und C(5') oder ν/ν); 197,8 (*s*, C(2)). - MS.: 150 (48, M^+ , $C_9H_{10}O_2$), 135 (100), 107 (20), 79 (10), 77 (15), 43 (36).



1.3.1.2. In Methanol. Eine Lösung von 1,09 g (5,3 mmol) (*E/Z*)-**2** ((2:3)-Gemisch) in 150 ml Methanol wurde unter Zusatz von ca. 100 mg Na_2CO_3 in der Anordnung I [12] mit der Lampe A [12] bis zu 88proz. Umsetzung bestrahlt. Die Lösung wurde bis auf $\frac{1}{10}$ des Volumens eingeengt, mit Äther verdünnt und der Niederschlag abfiltriert. Die Säulenchromatographie des Rohproduktes (SiO_2 ; Äther/Pentan 1:4, dann Äther allein) ergab: 8% (*E*)-**7**, 5% (*Z*)-**7**, 2% (*Z*)-**9**, 3% **10** und 2% **11** [2]. Zudem konnten geringe Mengen von **8** (ca. 1%) in Mischfraktionen IR.- und 1H -NMR. spektroskopisch nachgewiesen werden.

1.3.2. Mit Licht von $\lambda \geq 347$ nm. Eine Lösung von 2,50 g (12 mmol) (*E/Z*)-**2** ((35:65)-Gemisch) in 320 ml Pentan wurde in der Anordnung I [12] mit der Lampe B [12] hinter der Filterlösung A [2] bis zu 78proz. Umsatz bestrahlt. Die Säulenchromatographie¹¹⁾ des Rohproduktes (SiO_2 ; Äther/Hexan 1:8) ergab: 2% **3** [2] [6] und 50% **4** [6]. Zudem wurden durch mehrfache Säulenchromatographie von Mischfraktionen (SiO_2 ; CH_2Cl_2 /Äther 10:1 geringe Mengen von **5** [2] erhalten.

1.4. Photolyse von **4** mit Licht von $\lambda = 254$ nm. Eine Lösung von 500 mg (2,4 mmol) **4** [6] in 80 ml CH_3CN wurde in der Anordnung I [12] mit der Lampe A [12] bis zu 90proz. Umsatz bestrahlt. Die Säulenchromatographie¹¹⁾ des Rohproduktes an SiO_2 in Äther/Pentan 1:8 bis zu 2:1, dann in Äther/ CH_2Cl_2 1:60 ergab 30 mg (7%) **6** und 21 mg (5%) (*E*)-**9**.

(*E*)-6-Methyl-6-(5'-methyl-2'-furyl)-3-hepten-2-on (**9**). Sdp. 110°/10,06 Torr. - UV. (0,213 mg in 20 ml): 216 (22400). - UV. (1,0 mg in 1 ml): 316 (49), Endabsorption bis 400 nm. - IR.: 3100w, 3035w, 2970s, 2920m, 2870w, 1699s, 1675s, 1626s, 1559m, 1465w, 1446m, 1429m, 1381m, 1362mS, 1356s, 1346mS, 1250s, 1218m, 1176w, 1113w, 1020s, 980m. - 1H -NMR.: 1,22 (*2s*, 3 H-C(7), $H_3C-C(6)$); 2,06 und 2,23 (*2s*, 3 H-C(1) und $H_3C-C(5')$); 2,42 (*d* × *d*, $J_1 = 7,5$, $J_2 = 1,5$, 2 H-C(5)); 5,64-5,80 (*m*, H-C(3'), H-C(4')); 6,16 (*AB*-System, $J_1 = 16$, $\delta_A = 5,88$, $\delta_B = 6,44$, *A*-Teil *t*-artig, $J_2 = 1,5$, *B*-Teil *t*-artig, $J_3 = 7,5$, H-C(3) und H-C(4)). - MS.: 206 (2, M^+ , $C_{13}H_{18}O_2$), 124 (10), 123 (100), 95 (14), 43 (42).

1.5. Photolyse von **5** mit Licht von $\lambda = 254$ nm. Eine Lösung von 80 mg (0,39 mmol) **5** [2] in 0,5 ml CD_3CN wurde in der Anordnung IV [12] mit der Lampe A [12] bis zu 95proz. Umsatz bestrahlt. Die 1H -NMR.-Analyse der Photolyselösung zeigte das Vorliegen von (*E*)-**7**. Die Lösung wurde eingeengt und das Rohprodukt an SiO_2 (Merck, reinst) in Pentan/Äther 1:1 chromatographiert, wobei 15 mg (20%) (*E*)-**7** und 14 mg eines Gemisches erhalten, das **8** enthielt, welches jedoch nicht in reiner Form abgetrennt werden konnte.

1.6. $^3\pi, \pi^*$ -induzierte Isomerisierung von **13** zu (*E/Z*)-**12**. Eine Lösung von 1,05 g (5,1 mmol) **13** [7] in 200 ml Aceton wurde in der Anordnung I [12] mit der Lampe B [12] Pyrex Filter) bis zu vollständiger Umsetzung von **13** bestrahlt. Die Säulenchromatographie¹¹⁾ des Rohproduktes an SiO_2 in Äther/Pentan 1:16 ergab 0,69 g (66%) (*E/Z*)-**12** (*E*:*Z* = 3:2).

1.7. $^1\pi, \pi^*$ -Anregung von (*E/Z*)-**12**. Eine Lösung von 600 mg (2,9 mmol) (*E/Z*)-**12** (*E*:*Z* = 3:2) in 120 ml Acetonitril wurde in der Anordnung I [12] mit der Lampe A [12] (Quarz) bis zu vollständiger Umsetzung von (*E/Z*)-**12** bestrahlt. Die Säulenchromatographie¹¹⁾ des Rohproduktes an SiO₂ in Pentan/Äther (10:1 bis 1:1) ergab neben einem komplexen Gemisch unbekannter Produkte 28 mg (5%) (*E*)-**14** und 34 mg (8%) **15**.

(*E*)-6-(3'-Isopropenyl-1'-cyclopropen-1'-yl)-6-methyl-3-hepten-2-on (**14**). Reinheit ca. 80proz.; Sdp. 90°/0,04 Torr. - IR.: 3080w, 2970s, 2920m, 2870w, 1762w, 1698m, 1675s, 1628m, 1460m, 1444m, 1429m, 1382m, 1359m, 1250m, 1180m, 1030w, 980m, 875m. - ¹H-NMR. (CDCl₃; 80 MHz): 1,16 (2s, H₃C-C(6) und 3 H-C(7)); 1,50 (m, w_{1/2} = 2, H₃C-C=CH₂); 2,23 (s, 3 H-C(1), überlagert durch schmales m von H-C(3)); 2,38 (d, J = 7,5, 2 H-C(5)); 4,63-4,85 (m, H₃C-C=CH₂); 6,41 (AB-System, J₁ = 16, δ_A = 6,05, δ_B = 6,78, B-Teil d×t-artig, J₂ = 7,5, H-C(3) und H-C(4)); 6,61 (m, w_{1/2} = 2, H-C(2')). - ¹³C-NMR.: 20,0, 26,3, 26,5 und 26,7 (4qa, 4 H₃C); 44,2 (t, C(5)); 107,5 (t, H₃C-C=CH₂); 26,1 (d, C(3')); 100,9 (d, C(2)); 133,8 (d, C(3)); 144,6 (d, C(4)); 35,2 (s, C(6)); 115,7 (s, C(1)); 150,2 (s, CH₃-C=CH₂); 198,3 (s, C(2)). - MS.: 204 (26, M⁺, C₁₄H₂₀O), 189 (21), 161 (42), 147 (16), 133 (15), 131 (18), 121 (100), 120 (24), 119 (32), 105 (63), 93 (16), 91 (32), 79 (21), 77 (24), 55 (21), 43 (58), 41 (21).

(*E*)-2,3'-Dimethyl-5-(1',3'-butadien-1'-yl)furan (**15**). Sdp. 40°/0,03 Torr. - UV. (0,155 mg in 20 ml): 292 (18600), 303 (22700), 317 (20200). - IR.: 3090m, 3050w, 2995mS, 2980m, 2955s, 2930s, 2890m, 2860m, 1645w, 1613s, 1588s, 1525m, 1451s, 1439s, 1382m, 1375m, 1367s, 1316m, 1265m, 1225w, 1185m, 1177w, 1020s, 1005m, 959s, 942m, 885s, 852m. - ¹H-NMR. (CDCl₃, 60 MHz; Reinheit ca. 90%): 1,94 (s-artiges m, w_{1/2} = 2, H₃C-C(3')); 2,31 (s, H₃C-C(2)); 4,89-5,13 (m, 2 H-C(4)); 5,94 (m, w_{1/2} = 4, H-C(3)); 6,15 (d, J = 3, H-C(4)); 6,50 (AB-System, δ_A = 6,25, δ_B = 6,75, J = 16, H-C(1') und H-C(2') oder v/v). - ¹³C-NMR. (Reinheit ca. 90%): 13,7 und 18,3 (2qa, 2 CH₃); 116,6 (t, C(4)); 107,7, 109,5, 117,0 und 128,8 (4d, 4 CH); 141,8, 151,9 und 152,0 (3s, C(2), C(5) und C(3') oder v/y). - MS.: 148 (92, M⁺, C₁₀H₁₂O), 133 (56), 119 (16), 105 (100), 91 (20), 79 (28), 77 (26), 43 (34).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 116. Mitt.: K. Tsutsumi & H. R. Wolf, Helv. 63, 833 (1980).
- [2] K. Murato, H. R. Wolf & O. Jeger, Helv. 63, 2212 (1980).
- [3] B. Frei, H. Eichenberger, B. von Wartburg, H. R. Wolf & O. Jeger, Helv. 60, 2968 (1977).
- [4] B. Frei, W. B. Schweizer, H. R. Wolf & O. Jeger, Recl. Trav. Chim. Pays Bas 98, 271 (1979).
- [5] K. Murato, B. Frei, H. R. Wolf & O. Jeger, Helv. 63, 2221 (1980).
- [6] J. Ehrenfreund, Y. Gaoni & O. Jeger, Helv. 57, 2704 (1974).
- [7] A. P. Alder, H. R. Wolf & O. Jeger, Helv. 63, 1833 (1980).
- [8] G. Kaupp, Angew. Chem. 90, 161 (1978).
- [9] P. Scribe, Ch. Nouet & J. Wiemann, Tetrahedron Letters 1970, 4375.
- [10] K. N. Houk, N. G. Rondan, C. Santiago, C. J. Gallo, R. W. Gandour & G. W. Griffin, J. Am. Chem. Soc. 102, 1504 (1980).
- [11] B. Frei, G. de Weck, K. Müllen, H. R. Wolf & O. Jeger, Helv. 62, 553 (1979).
- [12] A. P. Alder, H. R. Wolf & O. Jeger, Helv. 64, 111 (1980).
- [13] W. C. Still, M. Kahan & A. Mitra, J. Org. Chem. 43, 2923 (1978).