

55. Über Dienketene aus *o*-Chinolacetaten¹⁾²⁾

von Gerhard Quinkert*, Erna Kleiner, Bernd-Jürgen Freitag, Jürgen Glenneberg, Uta-Maria Billhardt, Franz Cech, Klaus R. Schmieder, Clemens Schudok, Hans-Christian Steinmetzer, Jan W. Bats, Gottfried Zimmermann, Gerd Dürner und Dieter Rehm

Institut für Organische Chemie, Universität Frankfurt am Main, Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt (Main) 50

und Erich F. Paulus

Hoechst AG, Angewandte Physik, D-6230 Frankfurt (Main) 80

(31.XII.85)

On Dien-Ketenes from *o*-Quinol-Acetates

A detailed picture of the photochemistry of *o*-quinol-acetates is presented. (RS)-6-Acetoxy-6-methyl-, (RS)-6-acetoxy-2,6-dimethyl-, (RS)-6-acetoxy-5,6-dimethyl-, (RS)-6-acetoxy-2,4,6-trimethyl-, (RS)-6-acetoxy-2,3,4,6-tetramethyl-, and (RS)-6-acetoxy-2,3,4,5,6-pentamethyl-2,4-cyclohexadien-1-ones serve as representative educts. There are two separate main photochemical routes conveniently designated as $^1(\pi^*, n)$ or $^3(\pi^*, \pi)$ tracks. The latter may also be attained by sensitization and leads to phenols. The former, by α -cleavage furnishes dien-ketenes as indispensable phototransients. Photolysis of dien-ketenes follows one or more of three reaction channels, each of which yields a particular type of photoproduct: heat-induced monocyclization affords 2,4-cyclohexadien-1-ones, heat-induced bicyclization stereoselectively furnishes bicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-ones, and multi-step addition of protic nucleophiles stereoselectively gives 1,4-, 1,6- and/or 1,2-adducts. By X-ray analysis or NOE studies, the structure of isolated photoproducts is established. Conventional spectroscopy at low or flash spectroscopy at normal temperature yield information on the formation and decay of kinetically unstable intermediates. Photoproduct composition depends on the pattern of substitution of the educts, on the solvents, and on the nucleophiles that might be present. Substituents primarily exert an influence upon the population of the various conformers of the dien-keten. Solvents affect the rate of the divers reaction paths competing for the phototransient. Nucleophiles play more than a trivial role when adducts are formed. With the detailed view of a dien-keten's role on hand, the photoproduct from a given *o*-quinol-acetate – or more general from a linear conjugated cyclohexadienone – is now predictable.

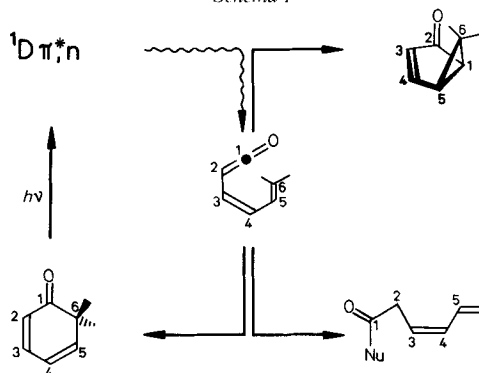
1. Einleitung. – Dienketene [7] entstehen bei der photochemischen Ringöffnung linear-konjugierter Cyclohexadienone [8]. Sie sind spektroskopisch leicht nachweisbar. Ihnen stehen drei Reaktionswege offen (s. *Schema 1*). Monocyclisierung führt zu unveränderten oder stereoisomeren 2,4-Cyclohexadien-1-onen, Bicyclisierung liefert konstitutionsisomere Bicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-one, Addition protischer Nucleophile ergibt substituierte Hexadiensäuren und deren Derivate³⁾. Welches Produkt bei der

¹⁾ Aus den Dissertationen oder Diplomarbeiten von E. K. [1], B.-J. F. [2], J. G. [3], U.-M. B. [4], K. R. S. [5] und C. S. [6].

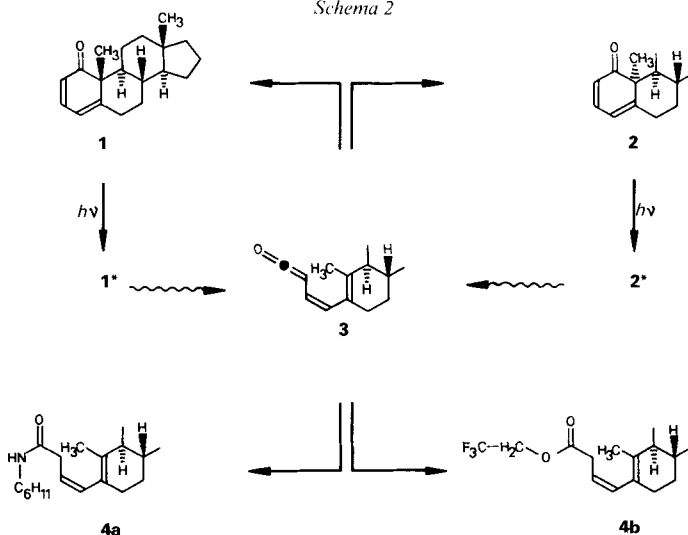
²⁾ In dieser Mitteilung werden folgende Abkürzungen verwendet: ASIS: 'Aromatic Solvent-Induced Shift', DABCO: 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan, DBU: 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en, HFIP: 1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan-2-ol, MCI: Methylcyclohexan/Isopentan, NOE: nuclear Overhauser effekt, TFE: 2,2,2-Trifluor-ethanol, TMD: 1,1,2,2-Tetramethyldioxetan.

³⁾ 1,2-Addukte sind die Regel, 1,4- oder 1,6-Addukte die Ausnahme. Zur Deutung und Lenkung der regioselektiven Addition eines protischen Nucleophils s. Kap. 3.4.3.

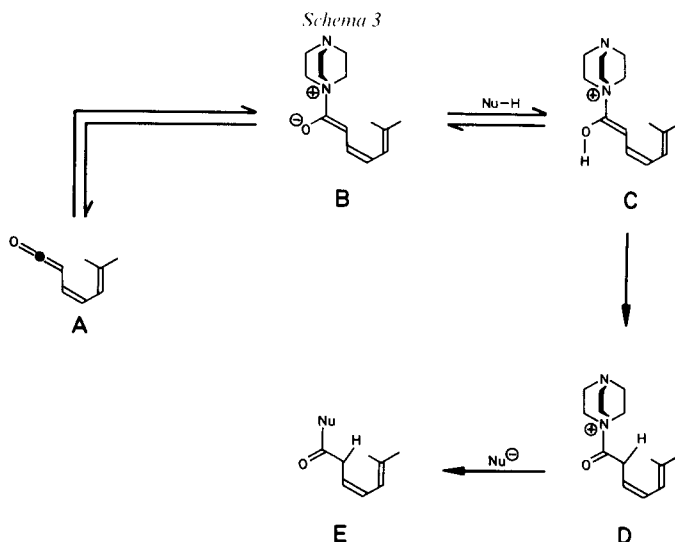
Schema 1



Schema 2



Photolyse der Dienone jeweils auftritt, hängt vom Substitutionsmuster sowie vom gewählten Reaktionsmilieu ab. So folgt das zu *Androsta-2,4-dien-1-on* (**1**) *seco*-isomere (*3Z*)-*1,10-Secoandrosta-1,3,5(10)-trien-1-on* [9] [10] **3** (s. Schema 2) in Gegenwart eines mehr als hundertfach molaren Überschusses an stark nucleophilem Cyclohexylamin ausschliesslich dem Additionsweg und liefert das 1,2-Addukt **4a** (96% chemische Ausbeute); bei niedriger Aminkonzentration fällt neben **4a** das 1,6-Addukt an [9]. Dagegen unterbleibt die Addition von TFE, selbst wenn das schwache Nucleophil als Lösungsmittel und somit im grossen Überschuss verwendet wird. Verbindung **3** schlägt dann nur den Monocyclisierungsweg ein und im photostationären Zustand (*Einwirkung von 365-nm-Licht*) liegt nur das Gemisch der beiden Epimeren **1** (86,6%) und **2** (13,4%) vor. Setzt man der TFE-Lösung DABCO zu, so erhält man 1,2-Addukt **4b** (92%). Die Wirkung von DABCO kann man zwanglos erklären (s. Schema 3) und gezielt ausnutzen: Der zwitterionische Transient **B** wird durch Anlagerung von DABCO an das Dienketen **A** erhalten und reagiert nach Übernahme eines Protons vom schwachen



Nucleophil NuH zum Hexatrienol C. Das hochreaktive Acylammonium-Derivat D entsteht durch prototrope Isomerisierung aus C und reagiert dann mit Nu[−] zum 1,2-Addukt E.

Tab. 1 lässt auf einen Blick erkennen, unter welchen Bedingungen die zu den einzelnen Gliedern aus der Familie 6-Me-substituierter *o*-Chinolacetate *seco*-isomeren Dienketene protische Nucleophile addieren und/oder zu Bicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-onen isomerisieren.

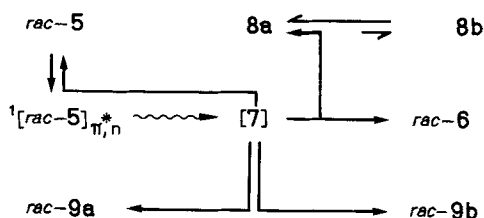
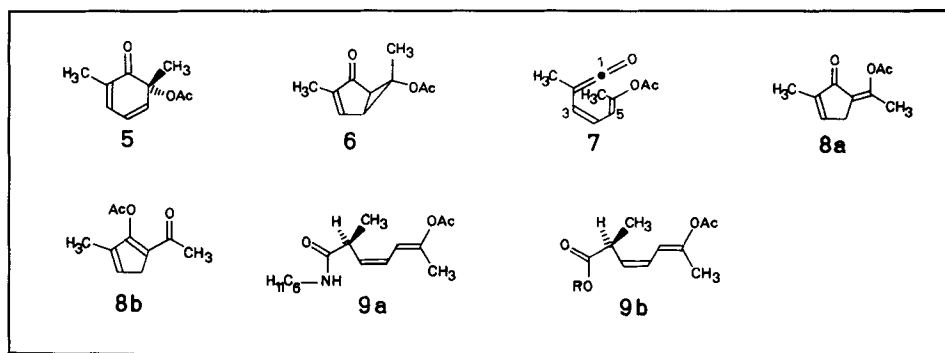
Tab. 1. Bedingungen, unter welchen bei der Lichteinwirkung auf die angegebenen *o*-Chinolacetate Addukte (graue Felder), das Monocyclisierungsprodukt (weisses Feld) und/oder Bicyclisierungsprodukte (gepunktete Felder) zustande kommen. a) In Gegenwart von DABCO Adduktbildung.

<i>o</i> -Chinolacetat								
Cyclohexylamin								
MeOH								
TFE		a			a			

Ob und wenn ja, in welchem Ausmass darüber hinaus das jeweils in Betracht kommende Dienketen zum Edukt recycliert, offenbart erst die eingehende Analyse der Reaktion. Im nächsten Abschnitt ist für eine Reihe ausgewählter *o*-Chinolacetate das Ergebnis der Reaktions- und Produktanalysen zusammengestellt worden.

2. Photochemie 6-Me-substituierter *o*-Chinolacetate. – 2.1. (*RS*)-6-Acetoxy-2,6-dimethyl-2,4-cyclohexadien-1-on (*rac*-5): Dieses *o*-Chinolacetat ermöglicht einen günstigen

Schema 4



Einstieg in die Photochemie linear-konjugierter Cyclohexadienone. Zum einen lässt sich durch Reaktions- und Produktanalyse zeigen, dass alle drei der im *Schema 1* aufgezeigten Reaktionswege, die hier von (3*Z*,5*E*)-6-Acetoxy-2-methylhepta-1,3,5-trien-1-on⁴) (7) [8] [10] ausgehen (s. *Schema 4*), tatsächlich auch beschriftet werden. UV-Bestrahlung von *rac*-5 liefert das *seco*-Isomere 7, welches unter Bildung von *rac*-9a das starke Nucleophil Cyclohexylamin oder – sofern DABCO anwesend war – unter Bildung von *rac*-9b (R = CF₃CH₃) das schwache Nucleophil TFE addiert. In Abwesenheit von DABCO entstehen in TFE das bicyclische Keton *rac*-6 sowie das Gemisch 8a/8b (s. *Exper.* 2.1.3.1.1.1).

Zum anderen liegt für *rac*-9a (84% chemische Ausbeute) eine Röntgenstrukturanalyse (s. *Fig. 1*)⁵ und somit eine strukturell gesicherte Ausgangsposition auch für die Diskussion von 1,2-Addukten aus anderen *o*-Chinolacetaten vor (s. *Exper.* 2.1.1.1). Durch Kombination spektroskopischer Daten, die an Lösungen von *rac*-9a gemessen worden sind, lassen sich ebenfalls die Doppelbindungen lokalisieren und ihre Substituenten räumlich fixieren. *Fig. 2* enthält spektroskopische Daten, mit deren Hilfe es gelingt, die angegebenen Strukturelemente festzulegen.

⁴) Damit die Numerierung der *o*-Chinolacetate, ihrer *seco*-isomeren Dienketene und der resultierenden Addukte vergleichbar ist, nennen wir 7 (3*Z*,5*E*)-6-Acetoxy-2-methylhepta-1,3,5-trien-1-on statt (1*E*,3*Z*)-1,5-Dimethyl-6-oxohexa-1,3,5-trienyl-acetat (IUPAC-Nomenklatur); analoges gilt für die übrigen in dieser Mitteilung erwähnten Dienketene. Für die IUPAC-Namen s. *Exper. Teil*.

⁵) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50864 für *rac*-9a und *rac*-16 bzw. CSD 51715 für *rac*-6, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

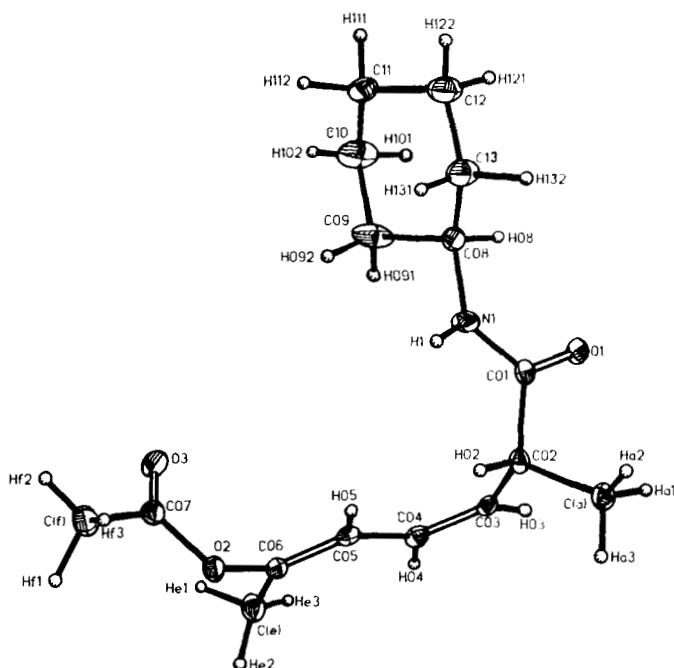


Fig. 1. Konformation von *rac*-9a im kristallinen Zustand [11]. Mit der *syn*-periplanaren Anordnung von H(08)–C(08)–N(1)–C(01) (Torsionswinkel: 4,6°), der *syn*-clinalen Anordnung von O(1)–C(01)–C(02)–C(03) bzw. von O(1)–C(01)–C(02)–C(a) (Torsionswinkel: –72,4° bzw. 48,7°) und der *anti*-periplanaren Anordnung von C(06)–O(2)–C(07)–C(f) (Torsionswinkel: 178,7°) weicht *rac*-9 nicht von der Norm [12] ab (s. *Exper.* 2.1.1.1).

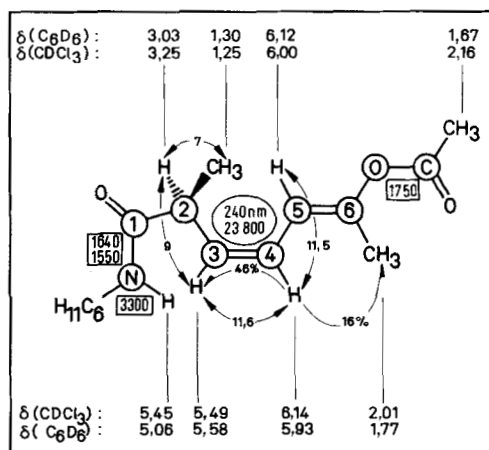


Fig. 2. Spektroskopische Daten von *rac*-9a. UV (EtOH): $\lambda_{\max}$ und ϵ sind elliptisch eingerahmt. IR (KBr): Charakteristische Gruppenfrequenzen [cm⁻¹] sind rechteckig eingerahmt. ¹H-NMR: δ -Werte [ppm] sind in Reihen am oberen bzw. unteren Bildrand aufgeführt; *J*-Werte [Hz] unterbrechen ↔ zwischen den miteinander koppelnden Protonen; proz. Angaben von NOE-Korrelationen unterbrechen → vom eingestrahnten (Pfeilende) zum beobachteten (Pfeilspitze) Proton.

Für die Konstitution von *rac*-**9a** (s. *Schema 4*) kommt nach dem IR-Spektrum (Enolacetat-Bande bei 1750 cm^{-1}) eine 1,6-Addition nicht in Betracht. Das Elektronenabsorptionsspektrum (Max. bei 240 nm) oder das ^1H -NMR-Spektrum (Resonanzsignale von einem aliphatischen Proton, drei olefinischen Protonen sowie von den Protonen je einer aliphatischen und olefinischen CH_3 -Gruppe) schliessen eine 1,4-Addition aus. Übrig bleibt allein die für *rac*-**9a** (wie auch für Verbindungen vom Typ *rac*-**9b** ($\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R} = (\text{CH}_3)_3\text{C}$, $\text{R} = \text{CF}_3\text{CH}_2$) zugrunde gelegte 1,2-Addition. Die (3*Z*)-Konfiguration von *rac*-**9a** folgt aus der fehlenden IR-Bande bei 970 cm^{-1} , die für 1,2-disubstituierte Ethylen-Derivate mit (*E*)-Konfiguration charakteristisch ist, sowie aus der Grösse der Kopplungskonstanten $J(\text{H}-\text{C}(3), \text{H}-\text{C}(4))$. Die (5*E*)-Konfiguration ergibt sich aus ASIS- und NOE-Studien: Beim Wechsel von CDCl_3 zu C_6D_6 werden die Protonensignale von $\text{CH}_3-\text{C}(6)$ sowie $\text{H}-\text{C}(4)$ bei *rac*-**9a** hochfeld und von $\text{H}-\text{C}(5)$ tieffeld verschoben. Für die (3*Z*,4*e*,5*E*)-Anordnung⁶⁾ sind eine Entschirmung von $\text{H}-\text{C}(5)$ und eine Abschirmung

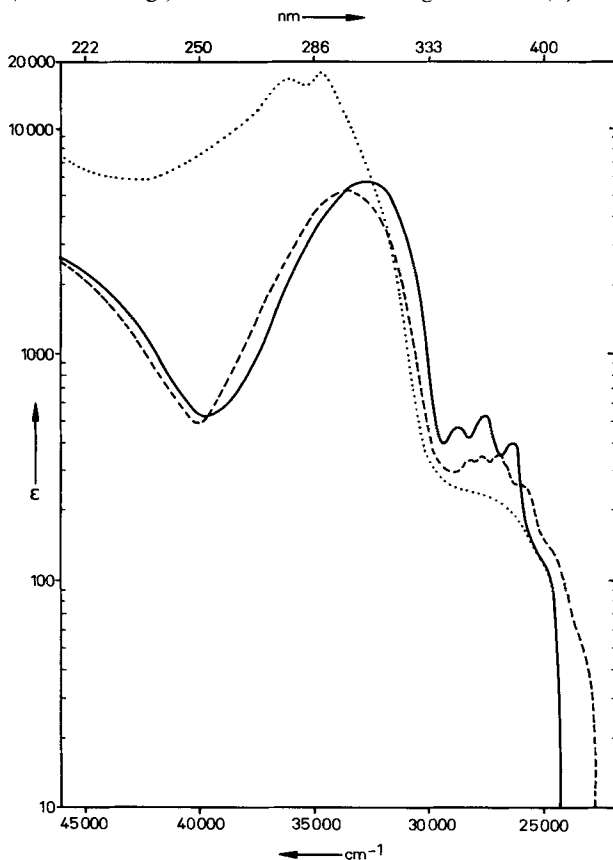


Fig. 3. Elektronenabsorptionsspektren von *rac*-**5** in $\text{MCI } 1:4$ bei RT. (—) sowie bei ca. -190° (---) und von **7** (····) bei ca. -190° (s. *Exper.* 2.2.1.1)

⁶⁾ Bei der Konformationsangabe von Dienketenen oder ihrer 1,2-Addukte bezeichnen grosse Buchstaben (*E* oder *Z*) die Substituentenorientierung an einer Doppelbindung, kleine Buchstaben (*e* oder *z*) die Substituentenorientierung an einer Einfachbindung.

von H–C(4) zu erwarten (für die (3*Z*,4*e*,5*Z*)-Anordnung⁶) sollten sich die Verhältnisse umkehren). Die Verschiebung, die durch Benzol induziert wird, weist ebenso auf die (*E*)-Konfiguration an der (C(5)=C(6))-Bindung hin wie die NOE-Interpretation. Sättigt man nämlich die Protonenresonanz von H–C(4), nimmt die Absorptionsintensität der Protonen von CH₃–C(6) und diejenige von H–C(3) zu (s. Fig. 2).

So wie man *rac*-**9a** durch Addition von Cyclohexylamin an **7** erhält, kommen durch Bestrahlung von *rac*-**5** (Elektronenabsorptionsspektren s. Fig. 3) mit Licht der Wellenlängen grösser als 340 nm in MeOH oder *t*-BuOH die Ester *rac*-**9b** (R = CH₃ mit 91% oder R = (CH₃)₃C mit 78% Ausbeute) zustande (s. Exper. 2.1.2.1.1, 2.1.2.2.1). Auch bei den Estern handelt es sich den spektroskopischen Daten zufolge um 1,2-Addukte. Sämtliche aus **7** gewonnenen 1,2-Addukte entstehen in spektroskopisch einheitlichen Photoreaktionen: die Kurven zu verschiedenen Zeiten gemessener Absorptionsspektren schneiden sich jeweils in einem isosbestischen Punkt und die aufgetragenen *Mauser*-Diagramme⁷ sind jedesmal linear (s. Exper. 2.1.1.2, 2.1.2.1.2, 2.1.2.2.2).

Bestrahlt man *rac*-**5** in fluorierten Alkoholen, ändert sich das Reaktionsbild drastisch. In TFE erhält man in einer spektroskopisch nicht einheitlichen Umsetzung (s. Exper. 2.1.3.1.1.2) ein komplexes Reaktionsprodukt. GC-Analyse zeigt bei 97% Umsatz von *rac*-**5**: *rac*-**6** (23%), das doppelt ungesättigte Fünfringketon **8a** (10%; in Lösung zusammen mit **8b**) sowie die Phenole **10b** (12%), **11** (10%) und **12** (28%), aber keinen Ester *rac*-**9b** (R = CF₃CH₂) (s. Exper. 2.1.3.1.1.1). Die Ausbeute an *rac*-**6** ist beim präparativen Ansatz am grössten (40–45%), wenn das Edukt nur zu 80–85% umgesetzt oder wenn HFIP statt TFE als Lösungsmittel verwendet wird (mindestens 55%; s. Exper. 2.1.3.2.1). Sie fällt auf Null, wenn der Bestrahlungslösung von vornherein eine ausreichende Menge an DABCO zugesetzt wird (s. Exper. 2.1.3.1.2). Bei 1,2 Äquiv. DABCO ist *rac*-**6** noch zu weniger als 5% nachweisbar (GC); als Hauptprodukt lässt sich der Ester *rac*-**9b** (R = CF₃CH₂) zu 82% isolieren. Untergeordnet (10%) fällt *rac*-**9b** (R = CF₃CH₂) im Reaktionsprodukt an, wenn nur 0,01 Äquiv. DABCO zugesetzt werden. Eine starke Erhöhung der DABCO-Konzentration bewirkt zwar, dass die Bildung von *rac*-**6** vollständig unterbleibt, führt aber zu keiner Ausbeutesteigerung an *rac*-**9b** (R = CF₃CH₂). Vielmehr wird ein Teil von *rac*-**9b** (R = CF₃CH₂) unter Mitwirkung vorhandener Base (bei der Aufarbeitung) stereo- oder regio-isomerisiert (s. Analogie zu Exper. 2.1.2.1.4) bzw. entacetyliert (s. Analogie zu Exper. 2.1.3.1.2).

Das zu *rac*-**5** konstitutionsisomere *rac*-**6** zeigt die zu erwartenden UV-, IR- und ¹H-NMR-Absorptionsdaten (s. Exper. 2.1.3.1.1.1). Für *exo*-Orientierung der AcO- und *endo*-Orientierung der CH₃-Gruppen an C(6) sprechen die normale Lage der CH₃-Protonen der AcO-Gruppe (1,93 ppm), das bei hohem Feld auftretende Resonanzsignal von CH₃–C(6), (1,33 ppm) und schliesslich die von der anisotropen Carbonyl-Gruppe von AcO unbeeinflusste Resonanzlage von CH₃–C(3) (1,63 ppm) und von H–C(4) (7,10 ppm).

Die spektroskopischen Daten zur Struktur von *rac*-**6** werden durch Einkristall-Strukturanalyse⁵) (s. Fig. 4) bestätigt und ergänzt.

Die Konstitution von **8a** folgt aus der molekularen Zusammensetzung und den spektroskopischen Daten. Die im IR-Spektrum auftretenden Absorptionsbanden bei 1765, 1705, 1655 und 1630 cm^{–1} belegen die Strukturelemente Enolacetat, konjugiert-un-

⁷) Zur formalkinetischen Untersuchung, Interpretation und Nomenklatur lichtinduzierter Reaktionen s. [13]; zur Anwendung auf Untersuchungen elektronenangeregter 2,4-Cyclohexadienone s. [7d].

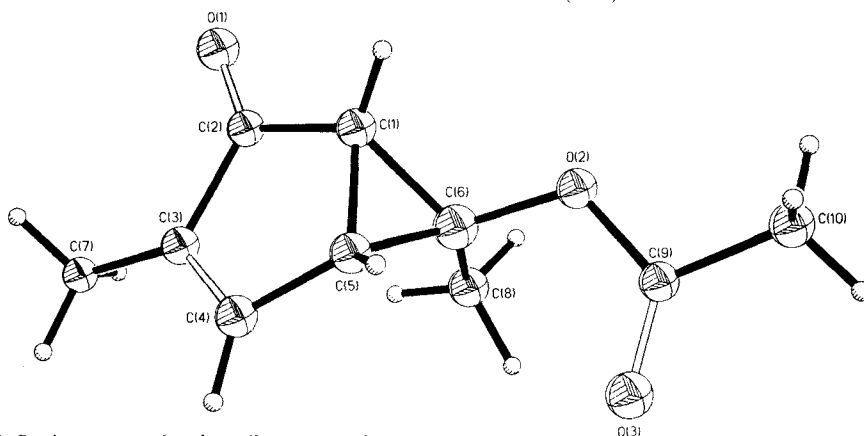


Fig. 4. Struktur von *rac*-6 im kristallinen Zustand (S. Exper. 2.1.3.1.1.1)

gesättigtes Fünfring-Keton sowie exocyclische und im Ring liegende Doppelbindung. NMR-spektroskopisch lässt sich erkennen, dass in Lösung **8a** und **8b** (im Verhältnis von *ca.* 10:1) im Gleichgewicht stehen. Tab. 2 zeigt, dass durch Wechsel des Lösungsmittels und Änderung der Temperatur die diversen ^1H -Signale sichtbar gemacht werden können. Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum findet man die Resonanzlinien der beiden Konstitutionsisomeren (s. Exper. 2.1.3.1.1.1). Das 2D-NOE-Austauschspektrum belegt durch NOE ($\text{H}-\text{C}(4)$ zeigt einen NOE mit $\text{H}-\text{C}(3)$ und mit $\text{CH}_3-\text{C}(6)$, nicht jedoch mit $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{O}$) direkt und durch Ermittlung der jeweiligen Austauschpartner (Austausch von $\text{H}-\text{C}(3)$ in **8a** mit $\text{H}-\text{C}(4)$ in **8b**, von $\text{H}-\text{C}(4)$ in **8a** mit $\text{H}-\text{C}(3)$ in **8b**, von $\text{CH}_3-\text{C}(6)$ in **8a** mit $\text{CH}_3-\text{C}(6)$ in **8b** und schliesslich Austausch von CH_3CO in **8a** mit CH_3CO in **8b**) indirekt die Konfiguration von **8a**.

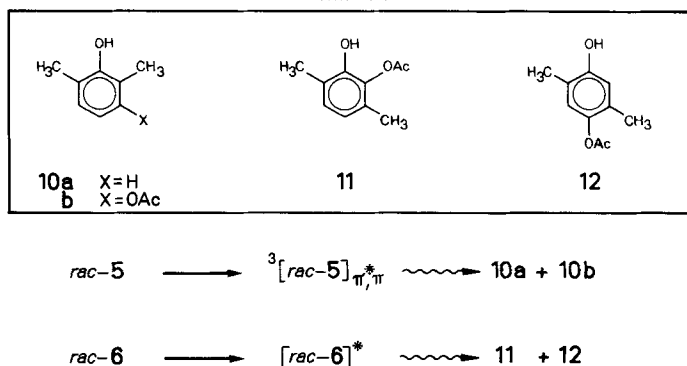
Auch die Verbindungen **10b**, **11** und **12** sind Isomere von *rac*-5. Aus den IR- und ^1H -NMR-Spektren geht hervor, dass es sich um drei (der insgesamt 16 möglichen) Dimethyl-acetoxyphebole handelt. Welche hier tatsächlich vorliegen, ist durch einfache chemische Umwandlungen ermittelt worden (s. Exper. 2.1.3.1.1.1).

Tab. 2. Die ^1H -NMR-Signale von **8a** oder **8b** bei verschiedenen Temperaturen und/oder Lösungsmitteln

 8a^{a)}	CDCl_3	C_6D_6	$\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{D}_6$ 1:2		$\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{D}_6$ 1:2		C_6D_6	CDCl_3	 8b^{b)}
	RT.	RT.	RT.	-25°	-25°	RT.	RT.	RT.	
$\text{CH}_3-\text{C}(2)^c$	1,80 (<i>ψq</i>)	1,62 (<i>m</i>)	1,66 (<i>dt</i>)	1,65 (<i>dt</i>)	1,66 (<i>m</i>)	1,66	1,60 ^{d)}	1,87	$\text{CH}_3-\text{C}(5)$
$\text{H}-\text{C}(3)^e$	7,08 (<i>m</i>)	6,21 (<i>m</i>)	6,52 (<i>m</i>)	6,45 (<i>m</i>)	5,97 (<i>m</i>)	5,99	5,78	6,40	$\text{H}-\text{C}(4)$
$\text{H}-\text{C}(4)^f$	3,15 (<i>m</i>)	2,36 (<i>m</i>)	2,63 (<i>m</i>)	2,55 (<i>m</i>)	2,97 (<i>m</i>)	3,00	2,88	3,28	$\text{H}-\text{C}(3)^g$
$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{O}$	2,31 (<i>s</i>)	2,11 (<i>s</i>)	2,15 (<i>s</i>)	2,15 (<i>s</i>)	1,91 (<i>s</i>)	1,97	1,78	2,31 ^{h)}	$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{O}$
$\text{CH}_3-\text{C}(6)^i$	2,03 (<i>s</i>)	1,60	1,72 (<i>t</i>)	1,67 (<i>t</i>)	2,06 (<i>s</i>)	2,08	2,00	2,36	$\text{CH}_3-\text{C}(6)$

^{a)} Entkopplungs- und NOE-Experimente in $\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{D}_6$ 1:2 bei RT. ^{b)} Feinstruktur der Signale nur bei -25° erkennbar. ^{c)} $J(\text{CH}_3-\text{C}(2), \text{H}-\text{C}(3)) = 1,4$; $J(\text{CH}_3-\text{C}(2), \text{H}-\text{C}(4)) = 2,2$; wird bei Einstrahlen in 2,63 (6,52) zu *d* (*t*). ^{d)} Verdeckt durch $\text{CH}_3-\text{C}(6)$ von **8a**. ^{e)} 8Linien-Signal; wird bei Einstrahlen in 1,66 zu *t*, $J = 2,7$. ^{f)} Wird bei Einstrahlen in 1,66 zu *d*, $J = 2,7$. ^{g)} 5Linien-Signal; $J = 1,7$; wird bei Einstrahlen in 1,66 zu *d*. ^{h)} Verdeckt durch CH_3COO von **8a**. ⁱ⁾ $J(\text{CH}_3-\text{C}(6), \text{H}-\text{C}(4)) = 0,7$; wird bei Einstrahlen in 2,63 zu *s*.

Schema 5



Einen Überblick über die Entstehung der einzelnen Produkte verschafft *Schema 5*. So sind die Phenole **11** und **12** Photoprodukte von *rac-6*, nicht aber das Cyclopentenon **8a** oder das Phenol **10b** (s. *Exper. 2.1.3.1.1.1*). Hingegen isoliert man **10b** als Hauptprodukt (neben **10a**), wenn man TMD als Quelle für Triplettacetone in Gegenwart von *rac-5* in TFE thermisch spaltet mit 52% (24%; s. *Exper. 2.3*) oder wenn man über längere Zeit in wasserfreiem Et₂O bestrahlt mit 39% (15%; s. *Exper. 2.1.4.1*).

Während der Umwandlung des *o*-Chinolacetats *rac-5* in die offenkettigen Carbonsäure-Derivate vom Typ *rac-9* sowie auf dem Weg zu *rac-6* tritt in der eigentlichen, spektroskopisch einheitlichen Photoreaktion das Dienketen **7** auf, das UV- (s. *Exper. 2.2.1.2* oder *Fig. 3*) oder IR-spektroskopisch (s. *Exper. 2.2.2.2*) bei tiefer Temperatur sowie blitzlichtspektroskopisch bei Raumtemperatur sowohl in Hexan (s. *Exper. 2.1.4.2.1*) als auch in MeOH (s. *Exper. 2.1.2.1.3.1* oder *Fig. 5b*) oder in TFE (s. *Exper. 2.1.3.1.1.3.1* oder *Fig. 6b*) nachgewiesen wird.

Durch kinetische Spektrophotometrie lässt sich belegen, dass **7** in Hexan oder Cyclohexan wärme-induziert zu *rac-5* recycyliert (s. *Exper. 2.1.4.2.2*). In MeOH wird dagegen über einen Folgetransienten (s. *Kap. 3.4.3*) der Methylester *rac-9b* (R = CH₃) gebildet (s. *Exper. 2.1.2.1.3.2* bzw. *Fig. 5c*). In den fluorierten Alkoholen tritt neben Bicyclisierung zu *rac-6* auch Recyclisierung zu *rac-5* ein: überwiegend in TFE (2:1, s. *Exper. 2.1.3.1.1.3.2* bzw. *Fig. 6c*), untergeordnet in HFIP (1:3, s. *Exper. 2.1.3.2.2*).

2.2. (RS)-6-Acetoxy-2,3,4,5,6-pentamethyl-2,4-cyclohexadien-1-on (*rac-13*). UV-Be-strahlung von *rac-13* (s. *Schema 6*) liefert das *seco*-Isomere (3Z,5E)-6-Acetoxy-2,3,4,5-tetramethylhepta-1,3,5-trien-1-on (**14**) [11] [14]. Die Bicyclisierung nimmt einen verhältnismässig breiten Raum ein: *rac-15* tritt bereits bei der Bestrahlung von *rac-13* in nichtfluorierten Alkoholen (s. *Tab. 1* sowie *Exper. 6.1.3.1*) und nicht erst in TFE (s. *Exper. 6.1.4.1*) auf. Das Dienketen **14** addiert das starke Nucleophil Cyclohexylamin (s. *Exper. 6.1.1.1*) oder NH₃ (s. *Exper. 6.1.2*), wobei das 1,4-Addukt *rac-17* (R = C₆H₁₁ bzw. H) und/oder das 1,2-Addukt *rac-16* (R = C₆H₁₁ bzw. H) entsteht.

Das Dienketen **14** ist UV- oder IR-spektroskopisch bei ca. -190° nachgewiesen worden (s. *Exper. 6.2*). Der hohe CH₃-Substitutionsgrad bewirkt eine starke Verdrillung der C-Kette: dies hat eine kurzwellige Elektronenabsorption, eine vergleichsweise hohe Energiebarriere zwischen Rotationsisomeren, grosse Bereitschaft zur Bicyclisierung und eine Neigung zur 1,4-Addition zur Folge.

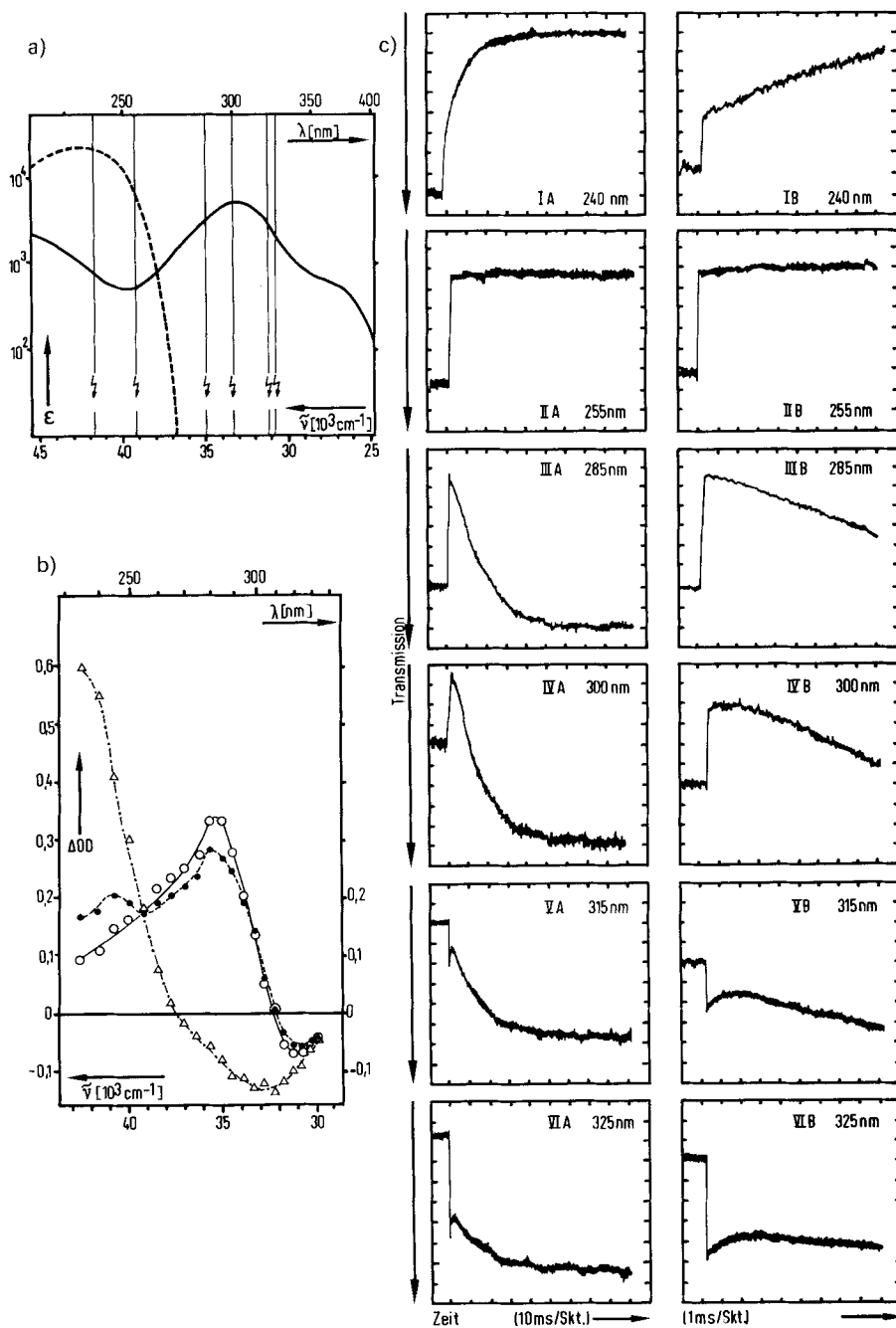


Fig. 5. a) Elektronenabsorptionskurven von *rac*-5 (---) und *rac*-9b ($R = \text{CH}_3$) (—); b) Absorptionsdifferenzspektren der Blitzlichtphotolyse von *rac*-5 0 ($\circ - \circ - \circ$), 2.5 ($\bullet - \bullet - \bullet$) und 18 ms ($\triangle - \triangle - \triangle$) nach dem Photoblitz (s. Exper. 2.1.2.1.3.1); c) Transmissions/Zeit-Kurven bei verschiedenen Wellenlängen (Zeilen I bis VI) und unterschiedlicher Zeitauflösung (Spalten A und B) (s. Exper. 2.1.2.1.3.2)

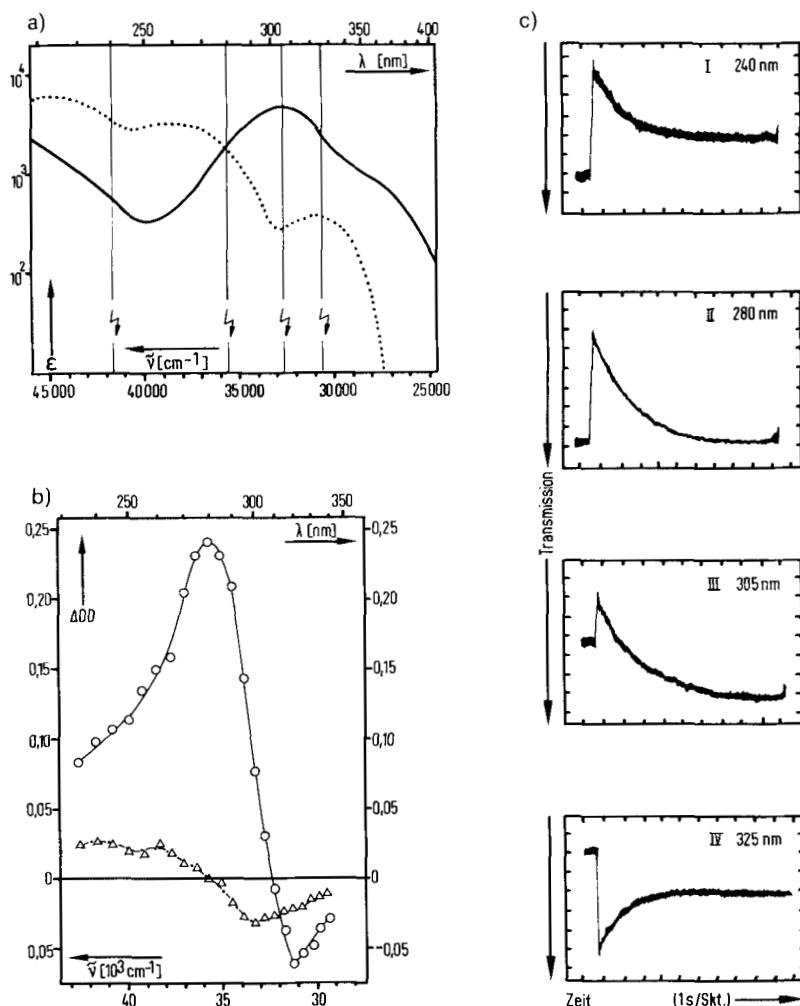
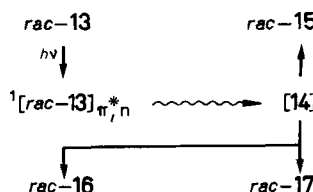
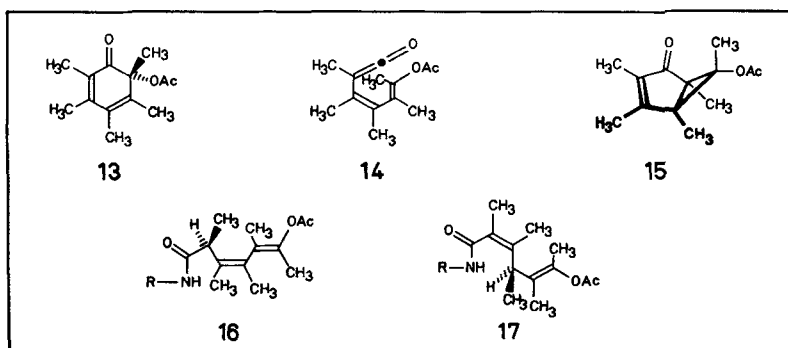


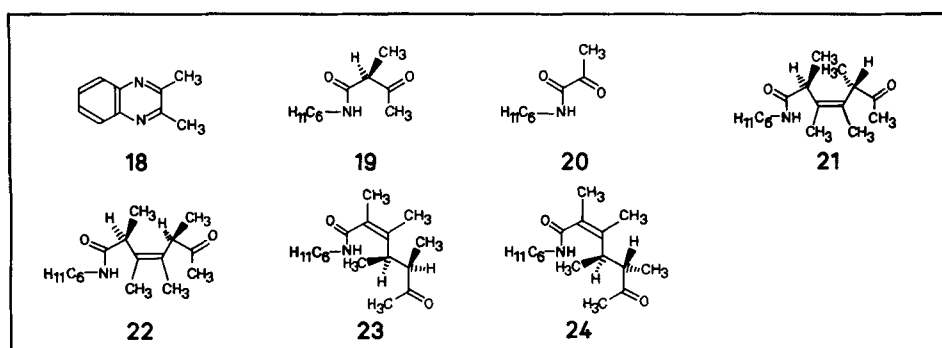
Fig. 6. a) Elektronenabsorptionskurven von *rac*-5 (—) und *rac*-6 (····); b) Absorptionsdifferenzspektren der Blitzlichtphotolyse von *rac*-5 0 (○—○—○) und 9 s (△—△—△) nach dem Photolyseblitz (s. Exper. 2.1.3.1.1.3.1); c) Transmissions/Zeit-Kurven bei verschiedenen Wellenlängen (s. Exper. 2.1.3.1.1.3.2)

Verbindung *rac*-16 ($R = C_6H_{11}$) ergab bei der Ozonolyse 18 (Folgeprodukt von Diacetyl) und *rac*-19 (s. Exper. 6.1.1.2.1), bei der Entacetylierung die Diastereoisomeren *rac*-21 und *rac*-22 (Schema 7; s. Exper. 6.1.1.2.3). Das 1,4-Addukt *rac*-17 ($R = C_6H_{11}$) ist durch NMR-Spektroskopie als solches erkannt worden. Konnektivität und insbesondere die Konstitution eines 2,5-Diens wird durch eine neue 2D-NMR-Technik [15], die (2Z,5E)-Konfiguration durch NOE-Differenz-Spektroskopie (s. Exper. 6.1.1.1) ermittelt. Ozonolyse- ($\rightarrow$ 20; s. Exper. 6.1.1.2.2) oder Entacetylierungsprodukte ($\rightarrow$ *rac*-23 und *rac*-24; s. Exper. 6.1.1.2.4) von *rac*-17 ($R = C_6H_{11}$) stimmen mit der angenommenen Konstitution, die Vorstellung, dass das 1,4-Addukt durch 1,5-sigmatrope H-Verschie-

Schema 6



Schema 7



bung aus dem tautomeren Enol (s. **M** in Schema 15) entstanden sein könnte, stimmt mit der erwähnten Konfiguration überein.

Das 1,2-Addukt *rac*-16 ($R = C_6H_{11}$) ist durch Einkristall-Strukturanalyse⁵⁾ identifiziert worden (s. Fig. 7). Es liegt hier ein anderer Konformationstyp als bei *rac*-9a (s. Fig. 1) vor. Der Einfluss der CH₃-Substituenten erklärt diesen Unterschied und als Folge davon auch das im Vergleich zu *rac*-9a andersartige Verhalten: In apolaren Solventien wird *rac*-16 ($R = C_6H_{11}$) auffällig leicht gelöst oder eluiert, und die (C=O)-Valenzschwingung

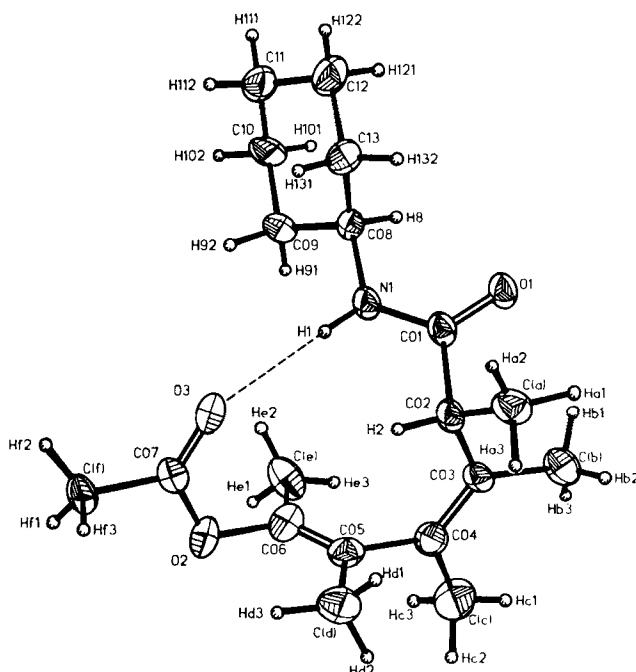


Fig. 7. Konformation von *rac*-**16** ($R = C_6H_{11}$) im kristallinen Zustand [11]. Mit der Anordnung von $H(8)-C(08)-N(1)-C(01)$ auf der Grenze von *syn*-periplanarer zu *syn*-clinaler (Torsionswinkel: $30,2^\circ$), der *syn*-clinalen Anordnung von $O(1)-C(01)-C(02)-C(03)$ bzw. von $O(1)-C(01)-C(02)-C(a)$ (Torsionswinkel: $-72,6$ bzw. $52,9^\circ$) und der *anti*-periplanaren Anordnung von $C(06)-O(2)-C(07)-C(f)$ (Torsionswinkel: $179,1^\circ$) weicht *rac*-**16** – obwohl deutlich verschieden von *rac*-**9a** – nicht von der Norm [12] ab (s. *Exper.* 6.1.1.1).

der Enolacetat-Gruppe von *rac*-**16** ($R = C_6H_{11}$; s. *Exper.* 6.1.1.1) ist gegenüber derjenigen von *rac*-**9a** (s. *Exper.* 2.1.1.1) deutlich bathochrom verschoben. Das NMR-Spektrum von *rac*-**16** ($R = C_6H_{11}$) lässt darüber hinaus in Lösung zwei Konformere erkennen. Die bei Raumtemperatur dominierende Konformation entspricht der im Kristall ermittelten: dies wird durch Lösen von *rac*-**16** ($R = C_6H_{11}$) bei -80° in CD_2Cl_2 und sofortige NMR-Messung gezeigt [15b]. Das beim Erwärmen zusätzlich auftretende Konformer kommt nach Überwinden einer erhöhten Rotationsbarriere um die $(C(4)-C(5))$ -Bindung (nicht um die $(C-N)$ -Bindung der Amid-Gruppe) zustande: dies folgt aus der Beobachtung, dass auch das NMR-Spektrum von *rac*-**16** ($R = H$) zwei Rotationsisomere ausweist (s. *Exper.* 6.1.2).

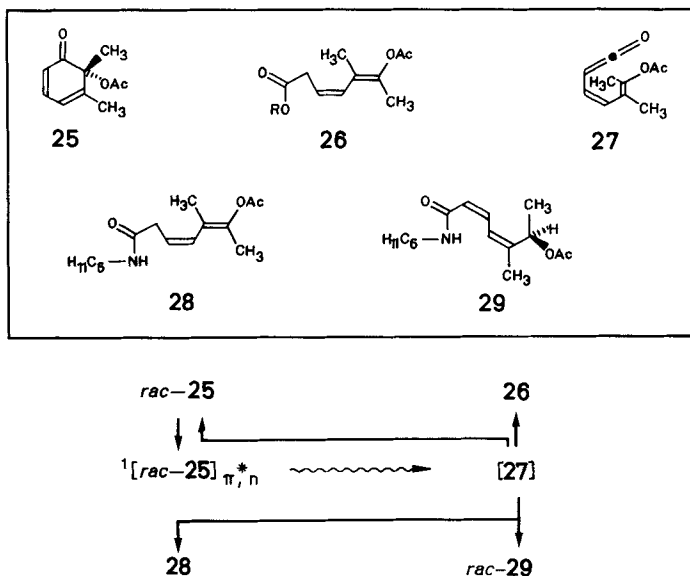
Die formalkinetische Reaktionskontrolle zeigt, dass durch Bestrahlung von *rac*-**13** mit 365-nm-Licht in MeOH oder in TFE jeweils eine spektroskopisch nicht einheitliche Photoreaktion in Gang kommt: die Kurvenschar der nach verschiedenen Reaktionszeiten gemessenen Absorptionen schneiden sich nicht in einem isosbestischen Punkt, und die zugehörigen ED- oder EDQ-Diagramme sind nichtlinear (s. *Exper.* 6.1.3.2 und 6.1.4.2).

Die Produktanalyse ergibt, dass ausser *rac*-**15** ein photochemisches Sekundärprodukt, das bereits literaturbekannte kreuzkonjugierte Dienon 4-Acetoxy-2,3,4,5,6-pentamethyl-2,5-cyclohexadien-1-on (**57**; s. *Exper.* 6.1.3.1), anfällt. Bei der präparativen Bestrahlung mit Licht der Wellenlängen grösser als 340 nm werden dieses Dienon und

rac-**15** zu 22 bzw. 36% chemischer Ausbeute in MeOH oder zu 30 bzw. 42% in TFE isoliert. Nach 88% Umsatz beträgt für präparative Ansätze die chemische Ausbeute an *rac*-**15** in MeOH 50% (s. *Exper.* 6.1.3.1).

In Anwesenheit von Cyclohexylamin im analytischen Konzentrationsbereich vorgenommene UV-Bestrahlungen sind spektroskopisch nicht einheitlich (s. *Exper.* 6.1.1.3). Bei präparativen Bestrahlungen treten je nach Nucleophil-Konzentration die Photoprodukte *rac*-**16** und *rac*-**17** (jeweils $R = C_6H_{11}$) in variablem Verhältnis auf (s. *Exper.* 6.1.1.1).

Schema 8



2.3. (*RS*)-6-Acetoxy-5,6-dimethylcyclohexa-2,4-dien-1-on (*rac*-**25**). Dieses *o*-Chinol-acetat setzt für die Photochemie linear-konjugierter Cyclohexadienone einen neuen Akzent (s. *Schema* 8). $CH_3-C(5)$ begünstigt die Recyclisierung, benachteiligt die Bicyclisierung und macht die Addition eines protischen Nucleophils vordergründig zu einem Vexierspiel: Bestrahlt man *rac*-**25** in MeOH als Lösungsmittel, entsteht in einer spektroskopisch einheitlichen Photoreaktion (s. *Exper.* 3.1.3.2) das 1,2-Addukt **26** ($R = CH_3$), das im präparativen Maßstab mit 92% chemischer Ausbeute isoliert wird (s. *Exper.* 3.1.3.1). In TFE wird das Dienon langsam abgebaut, ohne dass jedoch ein definiertes Photoprodukt nachgewiesen wird (s. *Exper.* 3.1.4). Das 1,2-Addukt **26** ($R = CF_3CH_2$) entsteht jedenfalls nicht. Erst wenn man der zu bestrahlenden Lösung DABCO (1,2 Äquiv.) zufügte, fiel der Trifluorethylester an (89%; s. *Exper.* 3.1.5).

UV-Bestrahlung von *rac*-**25** liefert das *seco*-Isomere (3*Z*,5*E*)-6-Acetoxy-5-methylhepta-1,3,5-trien-1-on (**27**) [8]. Dieses Keten reagiert in MeOH zu **26** ($R = CH_3$) und in TFE zu **26** ($R = CH_2CF_3$). Welches Amid bei der Addition von Cyclohexylamin an **27** entsteht, hängt vom Überschuss des protischen Nucleophils relativ zu *rac*-**25** ab. Bei mehr als hundertfachem Überschuss tritt in einer spektroskopisch einheitlichen Photoreaktion im analytischen (s. *Exper.* 3.1.1.2) und mit 88% Ausbeute im präparativen

Ansatz des 1,2-Addukts **28** auf (s. *Exper. 3.1.1.1*). Bei weniger als fünffachem Überschuß erhält man im präparativen Rahmen mit 93% Gesamtausbeute ein Photoprodukt, das analytisch in einer spektroskopisch nicht einheitlichen Photoreaktion entsteht (s. *Exper. 3.1.2.2*) und hauptsächlich aus **28** und untergeordnet aus *rac*-**29** besteht (s. *Exper. 3.1.2.1*).

Fig. 8 enthält die spektroskopischen Daten von **28** (s. Schema 8). Dass es sich um ein 1,2-Addukt handelt, geht allein schon aus der Enolacetat-Bande im IR-Spektrum und aus der Messung der selektiven Populationsinversion [16] hervor, welche über die Kopplung von C(1) mit H-C(2) informiert: Durch Populationsinversion der ($^{13}\text{C}/^1\text{H}$)-Übergänge lässt sich nämlich zeigen, dass die aliphatischen Protonen wesentlich stärker mit C(1) koppeln als die olefinischen Protonen. Doppelresonanzexperimente (s. Exper. 3.1.1.1) führen zu Veränderungen in der Feinstruktur miteinander koppelnder Protonen, die nur mit der Struktur eines 3,5-Diens zu vereinbaren sind: So verändert sich das Signal von $\text{CH}_3\text{-C}(5)$ zu einem Quadruplett, nachdem zusätzlich bis zur Sättigung in die Resonanzlinie bei 6,02 ppm eingestrahlt wurde. Das Signal bei 6,02 ppm muss folglich H-C(4) im 3,5-Dien und kann nicht H-C(3) in einem 2,5-Dien zugeordnet werden. Das UV-Spektrum ist nach Lage und Intensität des Absorptionsmaximums anomal und lässt auf einen nichtplanaren Chromophor (repulsive Wechselwirkung zwischen $\text{CH}_3\text{-C}(5)$ und H-C(2)) schließen.

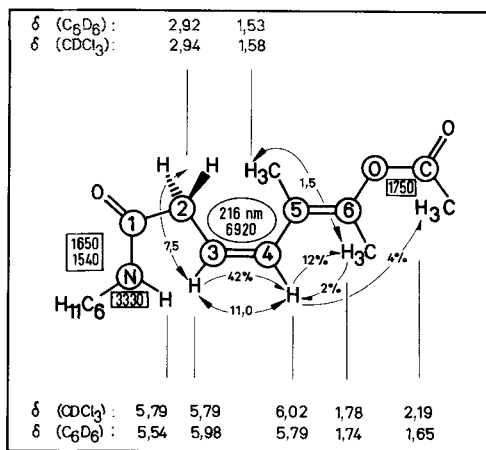


Fig. 8. *Spektroskopische Daten von 28.* Zum Verständnis der Angaben s. *Legende* von Fig. 2.

Die Konfiguration von **28** ist sicher *3Z* für die zweifach und wahrscheinlich *5E* für die vollständig substituierte (C=C)-Bindung. Das erstere geht aus der fehlenden IR-Bande bei *ca.* 975 cm⁻¹ und aus $J(\text{H-C}(3), \text{H-C}(4)) = 11,0$ Hz im ¹H-NMR-Spektrum hervor; das letztere ergibt sich aus NOE-Studien (s. *Fig. 8*) sowie aus Gründen der Analogie (s. *Kap. 2.1* oder *Kap. 2.2*). Da der Dien-Chromophor verdreht ist, sind ASIS-Effekte nicht aussagekräftig. Dass sich die Absorptionsintensität von H-C(4) nur um 2% erhöht, wenn zusätzlich in das Signal von CH₃-C(6) eingestrahlt wurde, ist mit der (*5E*)-Konfiguration zu vereinbaren: H-C(4) relaxiert nämlich zur Hauptsache durch Wechselwirkung mit H-C(3), was durch Intensitätssteigerung des Signals von H-C(4) um 42% nach Sättigen der Absorption von H-C(3) belegt wird. Sättigt man die Absorption von

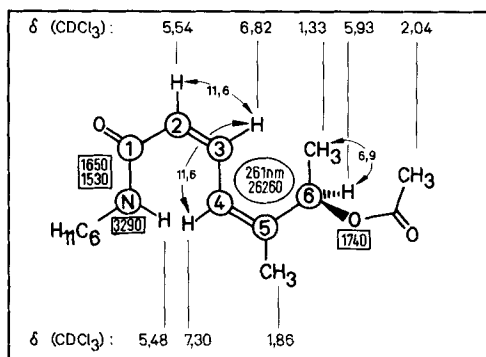


Fig. 9. Spektroskopische Daten von *rac*-**29**. Zum Verständnis der Angaben s. Legende von Fig. 2. IR (Film); UV (Hexan).

H-C(4), nimmt die Intensität des Resonanzsignals von CH₃-C(6) immerhin noch um 12%, diejenige von CH₃-CO-O noch um 4% zu (s. Fig. 8).

Die Konstitution von *rac*-**29** (s. Schema 8) folgt vor allem aus Lage und Intensität des Elektronenabsorptionsspektrums und aus der Beobachtung, dass diejenige CH₃-Gruppe, deren Protonen als Quadruplett bei 1,33 ppm absorbieren, und das Methinproton mit einem Dublett-Resonanzsignal bei 5,93 ppm an einem und demselben C-Atom sein müssen. Für dieses C-Atom kommt nur C(6) in Betracht. Die tiefe Resonanzlage von H-C(6) ergibt sich aus der Position dieses Protons am positiven Ende vom Ladungsdipol des konjugiert-ungesättigten Carbonyl-Systems (s. Fig. 9). Dem Amid *rac*-**29** kommt (2*Z*)- und (4*Z*)-Konfiguration zu. Ersteres folgt aus $J(\text{H-C}(2), \text{H-C}(3)) = 11,6$ Hz, letzteres aus Doppelresonanzexperimenten. Strahlt man zusätzlich in die Resonanzabsorption der Protonen von CH₃-C(5) ein, nimmt w_{H} für das Absorptionssignal von H-C(4) deutlich ab. Dagegen beobachtet man keinerlei Wirkung, wenn zusätzlich in die Resonanzlinie von H-C(6) eingestrahlt wird.

Während der Umwandlung von *rac*-**25** in die diversen 1,6- und/oder 1,2-Addukte tritt das Dienketen **27** auf. Es wird bei tiefer Temperatur UV- sowie IR-spektroskopisch (Maximum bei 250 nm in MCI 1:4 bzw. 2114 und 2108 cm⁻¹; s. Exper. 3.2) als auch bei Raumtemperatur blitzlichtspektroskopisch nachgewiesen (Absorptionsmaximum in Cyclohexan, in fluorfreien oder fluorhaltigen Alkoholen zwischen 240 und 255 nm; s. Exper. 3.1.7, 3.1.3.3 oder 3.1.4.3).

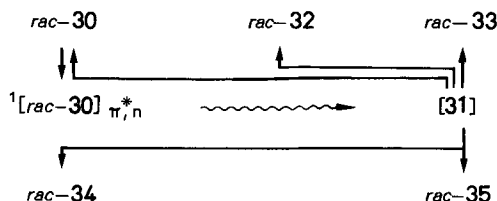
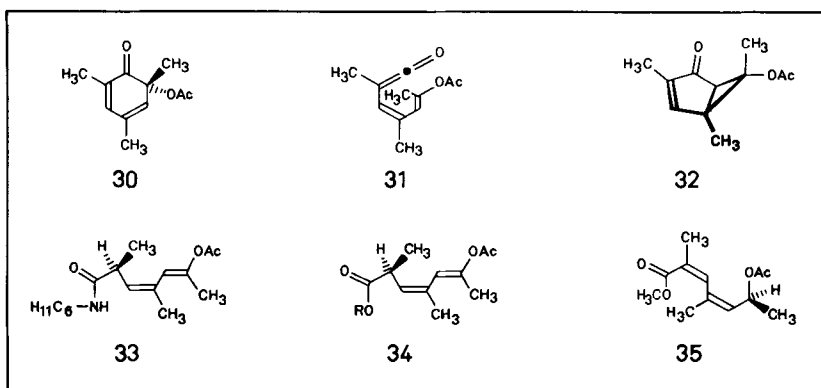
Durch kinetische Spektrophotometrie wird festgestellt, dass **27** in Cyclohexan glatt zu *rac*-**25** recycliert (s. Exper. 3.1.7.2). In MeOH geht **27** via Folgetransient in **26** (R = CH₃) über (s. Exper. 3.1.3.3.2). In *i*-PrOH vermag die Recyclisierung weder bei 2° noch bei 55° mit der Adduktbildung zu konkurrieren (s. [2]; Abb. 25): Der Abbau des Folgetransienten weist relativ zur Recyclisierung zu *rac*-**25** in Cyclohexan eine geringe, sein Aufbau eine noch geringere Temperaturabhängigkeit auf. In *tert*-Amylalkohol hingegen konkurrieren Adduktbildung und Recyclisierung miteinander; bei 1° tritt Recyclisierung nur untergeordnet, bei 49° hauptsächlich ein. Nahezu vollständige Recyclisierung beobachtet man erwartungsgemäss in TFE oder in HFIP (s. Exper. 3.1.4.3.2 oder 3.1.6).

2.4. (*RS*)-6-Acetoxy-2,4,6-trimethyl-2,4-cyclohexadien-1-on (*rac*-**30**). Dieses *o*-Chinolacetat ist besonders gründlich auf die bemerkenswerte Stereoselektion während der 1,2-Addition protischer Nucleophile an Dienketene aus *o*-Chinolacetaten (hier von

MeOH an **31**) untersucht worden. Von den möglichen vier Stereoisomeren, die sich durch ihre Substituentenorientierung an den beiden (C=C)-Bindungen unterscheiden, entsteht praktisch nur das (3*Z*,5*E*)-konfigurierte 1,2-Addukt (hier *rac*-**34**; R = CH₃). Studien an *rac*-**30** machen darüber hinaus den Einfluss deutlich, den Lösungsmittel auf die Geschwindigkeit der Mono- oder Bicyclisierung von **31** ausüben.

UV-Bestrahlung von *rac*-**30** liefert das *seco*-Isomere (3*Z*,5*E*)-6-Acetoxy-2,4-dimethylhepta-1,3,5-trien-1-on (**31**) (Schema 9) [17–20]. In TFE als Lösungsmittel entsteht das bicyclische Keton *rac*-**32**. Mit DABCO lässt sich die Bicyclisierung nur unzulänglich unterbinden: neben *rac*-**34** (R = CF₃CH₃) tritt hauptsächlich *rac*-**32** auf. Bestrahlt man *rac*-**30** bei Raumtemperatur in Gegenwart von Cyclohexylamin (s. *Exper.* 4.1.1.1) oder in MeOH (s. *Exper.* 4.1.2.1), so entsteht jeweils in einer spektroskopisch ein-

Schema 9



heitlichen (s. *Exper.* 4.1.1.2 sowie [7c]: Abb. 21) Photoreaktion *rac*-**33** (88%) bzw. *rac*-**34** (R = CH₃; 73%). Das 1,6-Addukt *rac*-**35** tritt untergeordnet (8%), die Methylester *rac*-**36** und *rac*-**37** nur spurenweise auf (weniger als 0,1%). Die zu Vergleichszwecken erforderlichen Stereoisomeren *rac*-**36** und *rac*-**37** werden durch Isomerisierung aus *rac*-**34** erhalten. Durch Triplettenergie-Übertragung von ³[Aceton]_n auf *rac*-**34** erhält man ein Gemisch, in welchem neben *rac*-**34** die Isomeren *rac*-**36** und *rac*-**37** vorliegen (s. *Exper.* 4.1.2.2.2). Durch Einwirkung von I₂ in sichtbarem Licht auf *rac*-**34** fällt ein Gemisch an, in welchem ausser *rac*-**34** nur noch *rac*-**37** vorliegt (s. *Exper.* 4.1.2.2.1).

NOE-Studien zufolge stimmen *rac*-**36** und *rac*-**37** in der (*E*)-Konfiguration ihrer (C(3)=C(4))-Bindung überein: Sättigt man die Absorption von H–C(3), nimmt die Intensität von H–C(5) bei *rac*-**37** um 2% (in umgekehrter Richtung um 5%) zu. Strahlt man in das Signal von H–C(2) ein, wächst die Intensität des Signals von

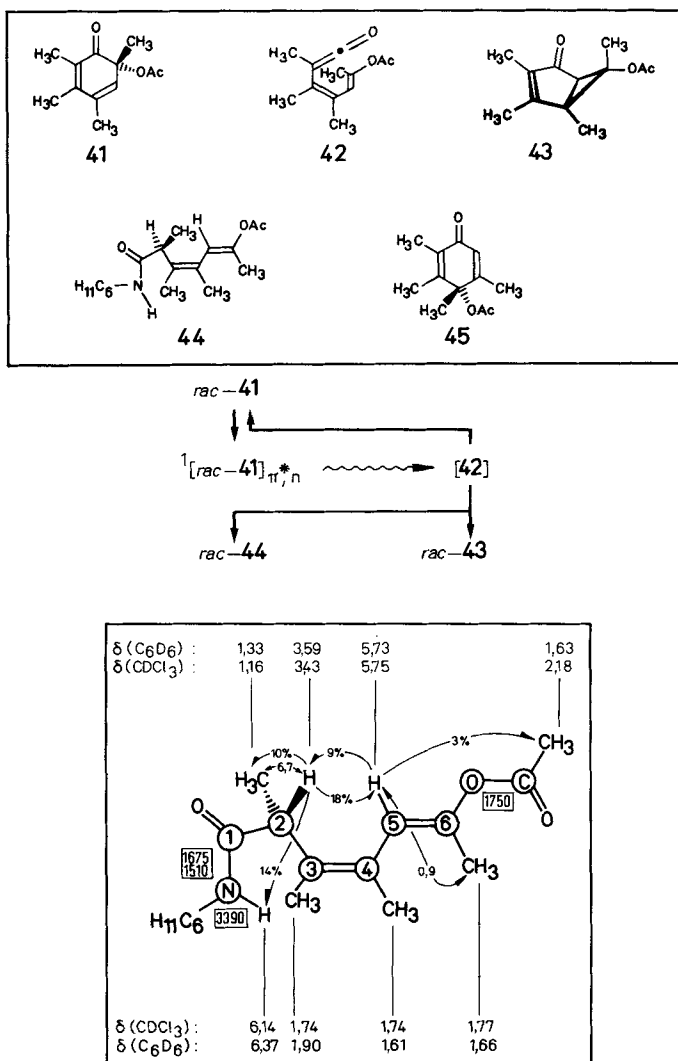
gie-Übertragung geschieht in MeCN wie in TFE mit derselben Quantenausbeute: für *rac*-**30** als auch für (*RS*)-6-Allyl-2,4,6-trimethyl-2,4-cyclohexadien-1-on liegen die in TFE gemessenen Werte praktisch auf ein- und derselben Stern-Volmer-Geraden (s. *Exper.* 4.3.1.1.2 und 4.3.1.1.3).

Bei der Bestrahlung von *rac*-**30** entsteht das Dienketen **31**, das bei tiefer Temperatur sowohl UV- (Maximum bei 284 nm in MCl; s. *Exper.* 4.2.1.2) und IR-spektroskopisch (2099 cm⁻¹; s. *Exper.* 4.2.2.2) als auch bei Raumtemperatur blitzlichtspektroskopisch (Maximum der $\Delta(\text{OD})$ -Kurve ($t = 0$) zwischen 265 und 275 nm in Hexan, MeCN (s. *Exper.* 4.1.6.1), fluorfreien und fluorhaltigen Alkoholen (s. *Exper.* 4.1.2.4.2, 4.1.3.3.2)) nachgewiesen wird. Kinetische Spektrophotometrie belegt, dass **31** in Hexan bzw. Cyclohexan, Et₂O, AcOEt oder CH₂Cl₂ wärmeinduziert zu *rac*-**30** recycliert (s. *Exper.* 4.1.6.2). In nichtfluorierten Alkoholen erfolgt Adduktbildung (überwiegend zu Estern vom Typ *rac*-**34**). Das Ausmass der Recyclisierung nimmt jedoch in der Reihe MeOH (45%), EtOH (68%), BuOH (79%), i-PrOH (82%) und i-BuOH (87%) deutlich zu und liegt in *tert*-Amylalkohol über 95% (s. *Exper.* 4.1.2.4.2). In HFIP erfolgt Bicyclisierung zu *rac*-**32** (s. *Exper.* 4.1.5.2). In TFE findet ausserdem (35%; s. *Exper.* 4.1.3.3.2) in MeCN praktisch nur noch (93%; s. *Exper.* 4.1.6.2) Recyclisierung zu *rac*-**30** statt. Während in nichtfluorierten Alkoholen die Recyclisierung mit steigender Temperatur zunimmt (z. B. in MeOH von 27% bei 2° auf 63% bei 50°; s. *Exper.* 4.1.2.4.2), hat in den fluorierten Alkoholen die Temperaturänderung auf die Verteilung in die Reaktionswege Recyclisierung und Bicyclisierung einen geringeren Einfluss (in TFE steigt der Recyclisierungsanteil im selben Temperaturintervall nur von 26 auf 43%; s. *Exper.* 4.1.3.3.2). Gross ist hingegen der Einfluss der Lösungsmittelpolarität: Während die Geschwindigkeit der Recyclisierung zu *rac*-**30** praktisch unbeeinflusst bleibt, beschleunigt eine Erhöhung der Lösungsmittelpolarität die Bicyclisierung zu *rac*-**32** ausserordentlich (s. *Fig.* 16).

2.5. (*RS*)-6-Acetoxy-2,3,4,6-tetramethyl-2,4-cyclohexadien-1-on (*rac*-**41**). Dieses *o*-Chinolacetat ermöglicht die Erweiterung der bei *rac*-**30** (s. *Kap.* 2.4) begonnenen Diskussion über den Einfluss diverser Lösungsmittel auf die Geschwindigkeit, mit welcher das zugehörige Dienketen – dort **31**, hier **42** – mono- und/oder bicyclisiert. Ausserdem wird der bereits früher erwähnte Einfluss von DABCO auf die Behinderung der Bicyclisierung zugunsten der Adduktbildung relativiert: Bei **7** (s. *Schema* 4) wird die in TFE stattfindende Bicyclisierung zu *rac*-**5** noch vollständig unterbunden; bei **31** (s. *Schema* 9) gelingt dies noch teilweise und bei **42** (s. *Schema* 10) nun gar nicht mehr. Bei der Bestrahlung von *rac*-**41** in TFE (s. *Exper.* 5.1.3.1) entsteht dasselbe Photoprodukt, wie es bereits in MeOH beobachtet wird (s. *Exper.* 5.1.2.1): In einer spektroskopisch nicht einheitlichen Photoreaktion (s. *Exper.* 5.1.3.2 sowie 5.1.2.2) entsteht das Bicyclisierungsprodukt *rac*-**43** (56%) und durch nachfolgende Photoisomerisierung daraus das kreuzkonjugierte Cyclohexadienon *rac*-**45** (20%). In Gegenwart von Cyclohexylamin reagiert *rac*-**41** in einer spektroskopisch einheitlichen Photoreaktion (s. *Exper.* 5.1.1.2) zum 1,2-Addukt *rac*-**44** (77%; s. *Exper.* 5.1.1.1).

Die Konstitution von *rac*-**44** basiert auf der Enolacetat-Bande im IR-Spektrum und besonders auf der Lage vom ¹H-NMR-Signal des aliphatischen Protons (bei 3,43 und nicht wie z. B. bei *rac*-**35** bei 5,40 ppm) (s. *Fig.* 10). Das Elektronenabsorptionsspektrum weist auf nichtplanare Konformationen hin. ASIS- und NOE-Interpretationen müssen demzufolge mit Vorsicht vorgenommen werden. Dennoch spricht die Intensitäts-

Schema 10

Fig. 10. Spektroskopische Daten von *rac*-44. Zum Verständnis der Angaben s. Legende von Fig. 2. IR (CCl₄).

zunahme des Signals von H–C(5) (um 18%) nach zusätzlichem Einstrahlen in das Absorptionsgebiet von H–C(2) deutlich für die (3*Z*)-Konfiguration.

Die für das 1,2-Addukt *rac*-44 aus Gründen der Analogie angenommene (5*E*)-Konfiguration lässt sich schwieriger belegen. Strahlt man jedoch bis zur Sättigung in die Absorptionslinie von H–C(5) ein, erhöht sich nicht nur die Intensität des Signals von H–C(2) (um 9%), sondern auch die Intensität der Resonanzlinie nimmt zu (um 3%), welche CH₃–CO–O zuzuschreiben ist. Auf CH₃–C(6) hat die zusätzliche Einstrahlung bei H–C(5) dagegen keinen Einfluss. Das bicyclische Keton *rac*-43 ist durch seine analytische Zusammensetzung und spektroskopischen Eigenschaften eindeutig charakte-

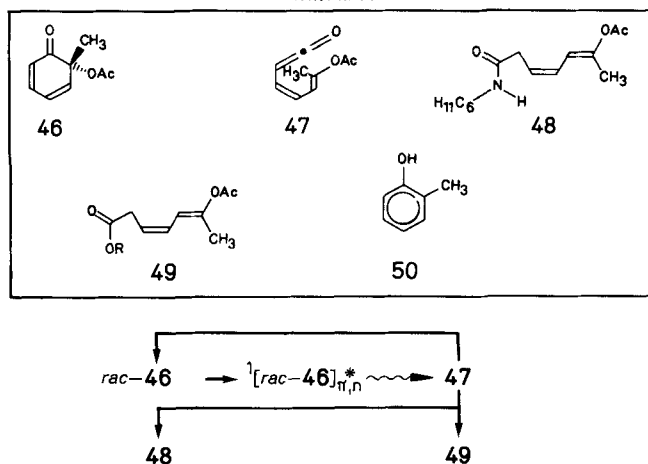
riert. Auch *rac*-**45** ist spektroskopisch ausreichend abgesichert, insbesondere wenn man die entsprechenden Daten für das konstitutionsisomere (*RS*)-4-Acetoxy-2,3,4,6-tetramethyl-2,5-cyclohexadien-1-on (s. [22]; *rac*-**18** in Abschnitt 5.9.2) zum Vergleich hinzunimmt.

Während der Überführung von *rac*-**41** in *rac*-**43** oder in *rac*-**44** tritt das Dienketen **42** auf. Es lässt sich bei tiefer Temperatur UV- (Maximum bei 275 nm in MCl; s. *Exper.* 5.2.1.2) und IR-spektroskopisch (Banden bei 2093 und 2075 cm⁻¹; s. *Exper.* 5.2.2.2) sowie bei Raumtemperatur blitzlichtspektroskopisch nachweisen (in Hexan, MeOH oder TFE; s. *Exper.* 5.1.4.1, 5.1.2.3.1 sowie 5.1.3.3.1).

Aus der kinetischen Spektrophotometrie geht hervor, dass **42** in allen verwendeten aprotischen oder alkoholischen Lösungsmitteln wärmeinduziert zu *rac*-**43** bicyclisiert (s. *Exper.* 5.1.4.2, 5.1.2.3.2 und 5.1.3.3.2). Ist das Lösungsmittel weniger polar als MeOH ($E_T^N = 0,765$)⁸⁾, tritt daneben Recyclisierung zu *rac*-**41** auf (Aktivierungsparameter s. *Tab.* 6). Der Anteil an Recyclisierung steigt mit fallender Polarität (i-PrOH: $E_T^N = 0,552$ mit 11%; DMF: $E_T^N = 0,404$ mit 21%; CH₂Cl₂: $E_T^N = 0,321$ mit 24%; AcOEt: $E_T^N = 0,228$ mit 50%; Bu₂O: $E_T^N = 0,102$ mit 72%; Hexan: $E_T^N = 0,074$ mit 85%; jeweils bei 25°). Diese deutliche Änderung vom Recyclisierungsanteil mit steigender Polarität des Lösungsmittels beruht einerseits auf der nur geringen Beschleunigung der Recyclisierung (s. *Tab.* 6), andererseits auf dem rapiden Anstieg der Geschwindigkeit für die Bicyclisierung (s. *Tab.* 7). Untersucht man, wie Recyclisierung zu *rac*-**41** und Bicyclisierung zu *rac*-**43** auf Temperaturänderung reagieren, macht sich auch hier die Polarität des verwendeten Lösungsmittels bemerkbar: Während in Hexan, Bu₂O und AcOEt der Anteil der Recyclisierung mit steigender Temperatur abnimmt und in CH₂Cl₂ nahezu unverändert bleibt, steigt er in DMF und i-PrOH deutlich an. In MeOH und TFE ist keine Recyclisierung festzustellen. Die für die Bicyclisierung ermittelten Werte der Aktivierungsenergie nehmen in diesen Lösungsmitteln weiter ab (s. *Tab.* 7).

2.6. (*RS*)-6-Acetoxy-6-methyl-2,4-cyclohexadien-1-on (*rac*-**46**). Dieses *o*-Chinolacetat hat ausser den an C(6) befindlichen keinen weiteren Substituenten. Von vornherein ist

Schema 11



⁸⁾ Zur Definition und Bedeutung der normierten E_T^N -Werte s. [38].

damit zu rechnen, dass das aus *rac*-**46** zugängliche *seco*-Isomere **47** [8] [17] [23] stärker als die bisher aufgeführten Dienketene zur Addition protischer Nucleophile neigt. Bestrahlt man *rac*-**46** bei Raumtemperatur mit Licht der Wellenlängen grösser als 340 nm in Gegenwart von Cyclohexylamin (s. *Exper. 1.1.1.1*) bzw. in MeOH (s. *Exper. 1.1.2.1*), TFE (s. *Exper. 1.1.3.1.1*) oder HFIP (s. *Exper. 1.1.3.2.1*), so entsteht mit einer Ausbeute von ca. 80% das entsprechende Derivat der (3*Z*,5*E*)-6-Acetoxyhepta-3,5-diensäure (**48** bzw. Ester vom Typ **49**) (s. *Schema 11*). Die Photoreaktion ist in HFIP spektroskopisch nicht einheitlich (s. [2]: Abb. 1), für die Addition der drei übrigen protischen Nucleophile beobachtet man dagegen jeweils lineare ED-Diagramme (s. *Fig. 18* und *19*). Die ungesättigte Carbonsäure bzw. ihr Anilid entsteht bei Bestrahlung von *rac*-**46** in Gegenwart von Wasser bzw. Anilin. In wasserfreiem Et₂O fiel nach relativ langer Bestrahlungszeit ein komplexes Reaktionsgemisch an, in welchem **50** unschwer auszumachen war (s. [17]).

Die Konstitution von **48** oder diverser Ester vom Typ **49** folgt aus der jeweiligen molekularen Zusammensetzung und den spektroskopischen Daten. Die ¹H-NMR-Spektren zeigen die Signale von zwei aliphatischen und drei olefinischen Protonen sowie einer allylischen CH₃-Gruppe (2,5- oder 3,5-Dien). Das Pseudodublett der aliphatischen Protonen oberhalb von 3 ppm liegt in einem Absorptionsbereich, der für Protonen charakteristisch ist, die sowohl von einer Amid- oder Ester-Gruppe als auch von einer Dienyl-Anordnung flankiert werden. Für das 3,5-Dien sprechen ferner die im IR-Spektrum auftretende und für Enolacetate charakteristische Bande um 1760 cm⁻¹ sowie die Lage des UV-Absorptionsmaximums (zwischen 228 und 237 nm jeweils in MeOH). Chemische Transformationen, welche die angenommene Konstitution belegen, sind bereits in [17] beschrieben worden.

Die (*Z*)-Konfiguration der (C(3)=C(4))-Bindung ergibt sich aus dem *J*(H-C(3), H-C(4))-Wert (zwischen 10,7 und 11,0 Hz) und aus der fehlenden IR-Bande um 975 cm⁻¹. Für die (*E*)-Konfiguration der (C(5)=C(6))-Bindung spricht die ¹H-NMR-Analyse (bei **48** oder **49**; R = CH₃). Sie berücksichtigt den differentiellen Einfluss, den die Verwendung von C₆D₆ statt CDCl₃ auf die chemische Verschiebung bestimmter Signale ausübt und bedient sich des NOE. Beim Wechsel von CDCl₃ zu C₆D₆ werden CH₃-C(6)

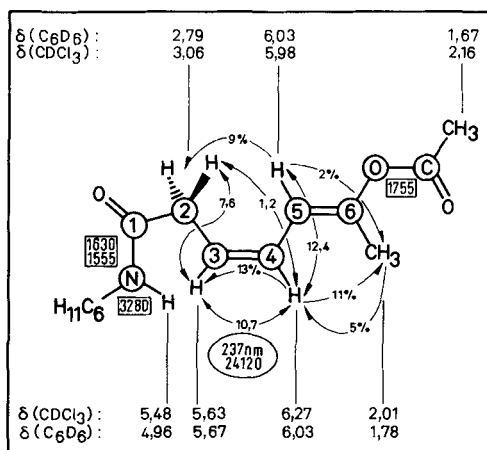


Fig. 11. Spektroskopische Daten von **48**. Zum Verständnis der Angaben s. *Legende* zu *Fig. 2*. UV (MeOH).

und H–C(4) bei **48** (**49**; R = CH₃) (um 0,23 bzw. 0,24 (0,22 bzw. 0,19) ppm) hochfeld und H–C(5) (um 0,05 (0,03) ppm) tieffeld verschoben. Für die (3Z,4e,5E)-Anordnung⁶) ist eine Entschirmung von H–C(5) und eine Abschirmung von H–C(4) zu erwarten; bei einer (3Z,4e,5Z)-Anordnung⁶) würden sich die Verhältnisse umkehren: die gefundenen Werte der chemischen Verschiebung weisen auf die (E)-Konfiguration der (C(5)=C(6))-Bindung hin.

Zum gleichen Resultat führen NOE-Messungen. Sättigt man bei einer entgasten Probe von **48** in CDCl₃ die ¹H-Resonanz von H–C(4) (H–C(5)), nimmt die Absorptionsintensität von CH₃–C(6) um 11 % (2 %) und diejenige von H–C(3) um 13 % (von H–C(2) um 9 %) zu. Strahlt man in den Absorptionsbereich von CH₃–C(6) ein, erhöht sich die Intensität des Signals für H–C(4) um 5 % (s. Fig. 11).

Während der Umwandlung von *rac*-**46** in **48** oder **49** (R = CH₃, CF₃CH₂, (CF₃)₂CH) tritt **47** auf. Seine UV-Maxima liegen bei –190° in MCI 1:4 bei 274 und 286 nm. Die ermittelten Absorptionsintensitäten (s. *Exper.* 1.2.1.2) sind sicherlich zu niedrig; denn gegen Ende der Reaktion wird **47** photochemisch abgebaut. Demzufolge ist die Photoreaktion zu Beginn spektroskopisch einheitlich, später allerdings nicht mehr (s. *Exper.* 1.2.1). Im IR-Spektrum treten bei tiefer Temperatur zwei charakteristische Gruppenfrequenzen auf (s. Fig. 12), die wir zwei Rotationsisomeren zuschreiben. Der Phototransient lässt sich auch bei Raumtemperatur blitzlichtspektroskopisch nachweisen, sowohl in

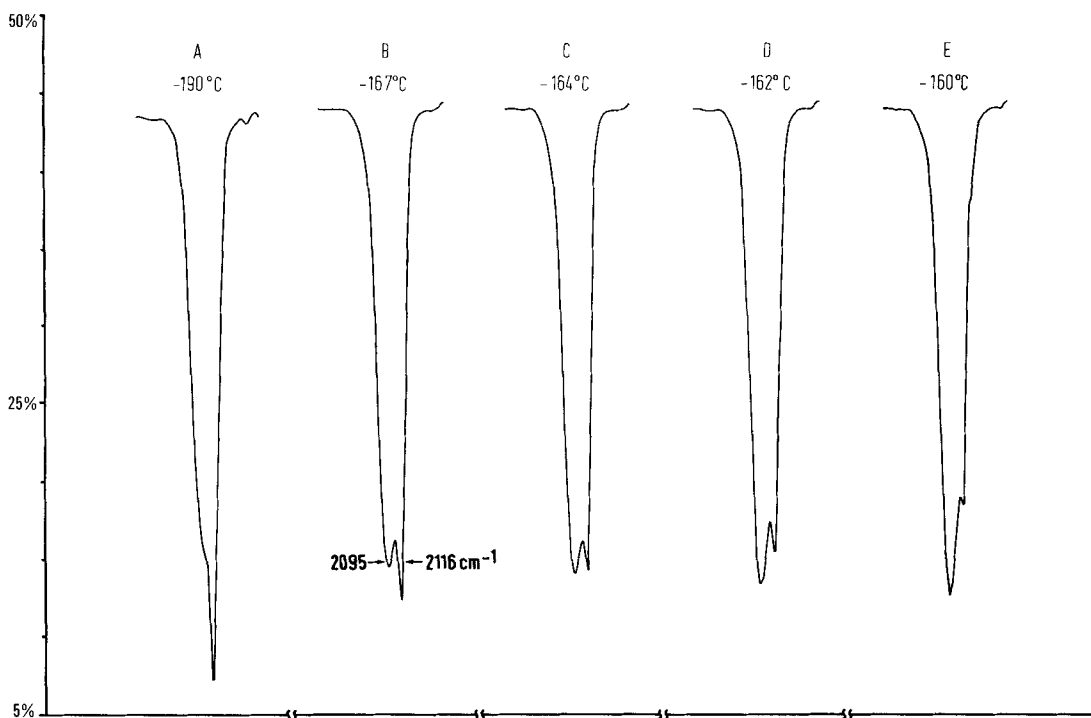


Fig. 12. Ausschnitte aus den IR-Spektren von **47** bei verschiedenen Temperaturen. A: Nach 6 s Bestrahlung von *rac*-**46** mit Licht grösser als 340 nm bei –190°. B–E: Veränderungen bei stufenweiser Erwärmung ohne weitere Bestrahlung (s. *Exper.* 1.2.2.2).

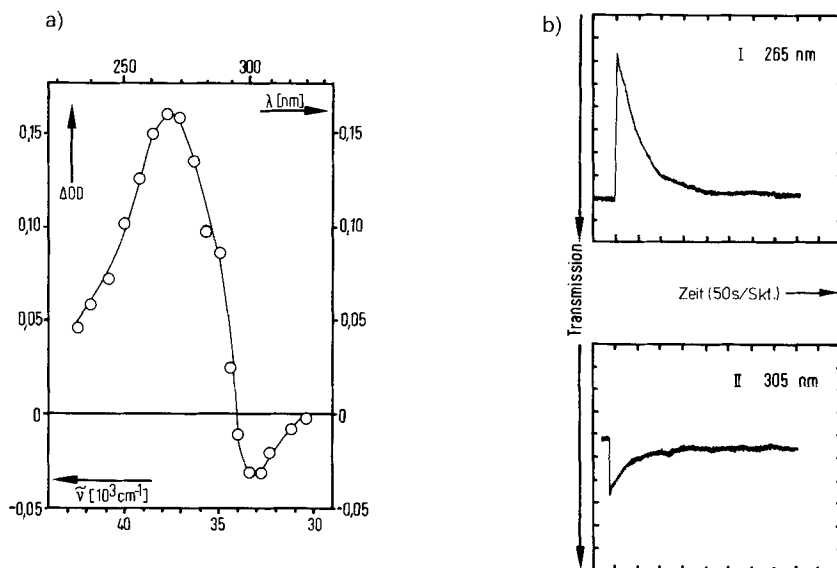


Fig. 13. Blitzlichtphotolyse von *rac*-**46** bei RT. in Cyclohexan. a) Absorptionsdifferenzspektrum unmittelbar nach dem Photolyseblitz. b) Transmissions-/Zeit-Kurven bei 265 nm (I) und bei 305 nm (II) (s. Exper. 1.1.4).

Cyclohexan (s. Exper. 1.1.4.1 sowie Fig. 13) als auch in einer ganzen Reihe alkoholischer Lösungsmittel (s. Exper. 1.1.2.3.1, 1.1.3.1.3.1 oder 1.1.3.2.3.1 sowie [2]: Abb. 5.2, 6.2 oder 8.1).

Durch kinetische Spektrophotometrie lässt sich zeigen, dass **47** in Cyclohexan (s. Exper. 1.1.4.2 und Fig. 13) wärme-induziert zu *rac*-**46** recycalisiert. In nichtfluorierten Alkoholen (MeOH, EtOH, *i*-PrOH, BuOH, *i*-BuOH, *tert*-Amylalkohol, s. Exper. 1.1.2.3.1) findet keine Recyclisierung statt. Das Keten reagiert über einen spektroskopisch nachweisbaren Folgetransienten zum entsprechenden Ester (s. auch Fig. 20). In fluorierten Alkoholen (TFE oder HFIP) werden Recyclisierung und Esterbildung nebeneinander festgestellt; ein Folgetransient ist hierbei nicht auszumachen (s. Exper. 1.1.3.1.3.2 sowie Fig. 21 oder Exper. 1.1.3.2.3.2 sowie Fig. 22).

3. Das Reaktionsgesamtbild. – 3.1. *Die elektronen- oder spinisomeren o-Chinolacetate.* Das um photochemische Prozesse erweiterte Jablonski-Diagramm (s. Fig. 14) skizziert die am Reaktionsgeschehen beteiligten Elektronen- und/oder Spinisomeren der Reaktanden. Unter Elektronenisomeren (s. [24]: Abschnitt 3.1) verstehen wir (Cyclohexadienon-)Moleküle, die sich durch ihre Elektronenstruktur (des Grundzustands oder der angeregten Zustände hauptsächlich mit π^* , n - oder vornehmlich mit π^* , π -Charakter) voneinander unterscheiden. Als Spinisomere (s. [24]: Abschnitt 3.1) bezeichnen wir elektronen-angeregte (Cyclohexadienon-)Moleküle ein und derselben Elektronenstruktur entweder mit Singulett- oder mit Triplett-Charakter.

Fig. 14 schliesst ferner die im elektronenenergetischen Grundzustand auftretenden Dienketene und Photoprodukte (Keten-Addukte, Keten-Bicycloaddukte, Phenole) mit ein. Sie nimmt vorweg, dass zwei photochemische Hauptwege beschriftet werden. Danach gibt es eine $^1(\pi^*, n)$ -Photochemie, die zu Dienketenen und deren Folgeprodukten und eine $^3(\pi^*, \pi)$ -Photochemie, die zu Phenolen führt.

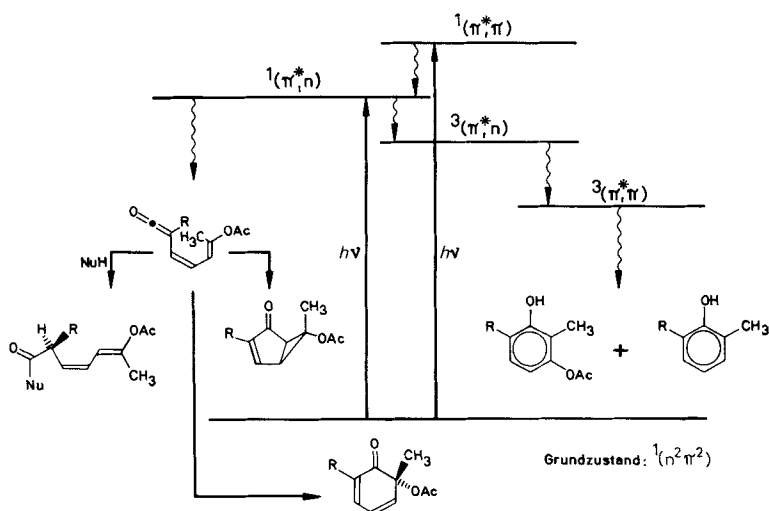


Fig. 14. Um die chemischen Prozesse erweitertes Jablonski-Diagramm. Die wellenförmigen Pfeile bezeichnen strahlungslose Desaktivierungen undifferenziert nach ihrer physikalischen (innere Umwandlung, Interkombination) oder chemischen Natur (wärme-induzierte *cyclo*-Isomerisierung; s. [7d]; Abschnitt 4.2). Die chemischen Transformationen der Dienketene geben, sofern dies möglich ist, in achiraler Umgebung racemische Gemische der entsprechenden Photoprodukt-Komponenten.

Die detaillierte Schilderung einer licht-induzierten Reaktion beginnt mit der Lichtabsorption der Reaktanden. Die UV/VIS-Absorptionsspektren von 2,4-Cyclohexadienonen (s. Fig. 3) zwischen 220 und 400 nm sind in [7c] [22] erörtert worden. Besonders in unpolaren Solventien lassen sich die beiden typischen Absorptionsgebiete gut nebeneinander erkennen: die bei grösseren Wellenzahlen gelegene und durch höhere Intensität ausgezeichnete π^*,π -Absorption sowie die hierzu bathochrom verschobene, um eine Zehnerpotenz weniger intensive und mit Schwingungsfeinstruktur ausgestattete π^*,n -Absorption. Für die photochemische Ringöffnung zum *seco*-isomeren Phototransienten ist es gleichgültig, ob man bei 365 (π^*,n -Absorption) oder bei 313 nm (π^*,π -Absorption) einstrahlt. Und zwar sowohl was die Zusammensetzung des Photoprodukts als auch was die Quantenausbeute für das Verschwinden des Photoedukts angeht. Die Quantenausbeute wird im übrigen durch den Ketontriplett-Quencher Piperylen nicht gemindert [25]. All dies ist mit der Annahme vereinbar, dass die Ringöffnung vom Singulett-Spinisomeren des π^*,n -Elektronenisonomeren aus beginnt, dass also eine innere Umwandlung stattfindet, falls die Lichteinwirkung im π^*,π -Gebiet erfolgt.

Lichtemission ist eine wichtige Informationsquelle über mitbeteiligte Elektronen- oder Spinisomere. Sie wurde bei elektronen-angeregten 2,4-Cyclohexadienonen bislang nicht beobachtet [25]. Deshalb stützt sich die Argumentation, mit welchem Elektronen- oder Spinisomeren die jeweilige Photochemie beginnt, zwangsläufig auf Experimente, bei denen intermolekulare Übertragungen von Elektronenenergie (durch Quencher oder Sensibilisatoren) eine Rolle spielen. Durch Triplet-Sensibilisierung lassen sich *o*-Chinolacetate in die entsprechend substituierten Resorcin-monoacetate umlagern. Dies geschieht, ohne dass direkte Lichteinwirkung das Ergebnis verfälschen könnte, am einfachsten, wenn man das in Betracht kommende *o*-Chinolacetat in Gegenwart TMD (zur *in-situ*-Herstellung von $^3[\text{Aceton}]_{n^*,n}$ s. Exper. 2.3 und 4.3.1) erwärmt. Da die licht-induzierte

(Dienon/Phenol)-Umlagerung durch Photosensibilisatoren mit einer Triplettenergie bis herab zu 42 kcal/mol (Anthracen) in Gang gesetzt wird (s. *Exper.* 4.3.2), geht die Isomerisierung mit Sicherheit vom Triplett-Spinisomeren desjenigen Elektronenisomeren hauptsächlich mit π^*, π -Charakter aus: Das $^3[2,4\text{-Cyclohexadien-1-on}]_{\pi^*, \pi}$ liegt wesentlich höher, nahe beim $^1[2,4\text{-Cyclohexadien-1-on}]_{\pi^*, \pi}$.

Bei länger andauernder Direktbestrahlung in aprotischen Lösungsmitteln beobachtet man ebenfalls (s. *Exper.* 2.1.4.1 sowie [17]), dass *o*-Chinolacetate in Phenole übergehen, und zwar immer, wenn in einem chemischen Anteil strahlungsloser Desaktivierung (s. [7d]: Abschnitt 2) das *o*-Chinolacetat aus dem kinetisch instabilen Dienketen wieder zurückgebildet wird (s. *Fig. 14*). Dann tritt der eigentlich benachteiligte, zu Phenolen führende $^3(\pi^*, \pi)$ -Weg zutage.

3.2. *Dienketene*. Bislang ist kein Dienketen in Substanz isoliert worden. Hier und da stiess man auf stereochemische Veränderungen, die auf kurzfristige Mitwirkung von Dienketenen bei der Konfigurationsisomerisierung von 2,4-Cyclohexadien-1-onen schliessen lassen: *Schema 2* weist mit der photostationären Verteilung der Epimeren **1** und **2** ein derartiges Beispiel⁹⁾ auf. Zahlreich sind Abfangprodukte von Dienketenen durch protische Nucleophile: *Tab. 1* enthält kein *o*-Chinolacetat, dessen *seco*-isomeres Keten nicht in der Lage wäre, unter geeigneten Bedingungen mit protischen Nucleophilen zu reagieren. Sofern vor, während oder nach der Adduktbildung keine Konfigurationsisomerisierung stattfindet, kann man die Konfiguration des jeweiligen Addukts auf diejenige des dazu gehörenden Ketens übertragen. Dennoch ist es wünschenswert, die unter normalen Bedingungen kinetisch instabilen Dienketene sicher zu identifizieren. Dies gelingt durch IR-, UV/VIS- oder NMR-Spektroskopie bei tiefen Temperaturen¹⁰⁾ sowie durch Blitzlichtspektroskopie bei, ober- oder unterhalb Raumtemperatur¹⁰⁾.

Die IR-Absorption im Gebiet von 2100 cm^{-1} (s. *Fig. 12*) ist zwar für Struktureinheiten mit zwei kumulierten Doppelbindungen charakteristisch, spricht aber bei den aus *o*-Chinolacetaten zugänglichen Phototransienten, die sich bei tiefer Temperatur 'einfrieren' lassen, zweifellos für die Keten-Gruppierung. *Fig. 12* lässt zwei solcher Keten-Banden erkennen. Die eine bei 2116 cm^{-1} nimmt bei gelinder Temperaturerhöhung irreversibel auf Kosten der anderen bei 2095 cm^{-1} zu. Wir schreiben die beiden Banden, hier wie in einem früheren Fall (s. [9]: Abb. 6), verschiedenen Rotameren zu.

Die UV-Spektren der Dienketene (s. *Fig. 3*) belegen im Grunde nur den konjugierten Hexatrien-Chromophor. Sie lassen im Idealfall¹¹⁾ ein intensives Hauptmaximum erkennen, das von zwei Nebenmaxima flankiert wird. Jede stärkere Abweichung vom Idealspektrum lässt auf sterische Behinderung der Planarität des Chromophors schliessen. Zuerst verschwindet die Feinstruktur, dann nimmt die Extinktion ab, bis sich schliesslich das ganze π^*, π -Absorptionsgebiet zu kürzeren Wellenlängen verschiebt. Kommt das Absorptionsspektrum von **7** (s. *Fig. 3*) dem Idealtyp noch recht nahe, hat sich dasjenige von **14** (λ_{max} bei 240 nm , $\epsilon = 5280$; s. *Exper.* 6.2.1) drastisch verändert.

Elektronenabsorptionsspektroskopie bei tiefer Temperatur und Blitzlichtspektroskopie bei Raumtemperatur ergänzen einander in willkommener Weise. Das unmittelbar

⁹⁾ Beispiele, bei denen eine thermoreversible Photoisomerisierung linear-konjugierter Cyclohexadienone stereochemische Veränderungen verursacht, sind in [7b] zusammengetragen worden.

¹⁰⁾ S. *Fig. 5* in [7a], dort weitere Literaturangaben.

¹¹⁾ Einen solchen Idealfall trifft man beim *seco*-Isomeren aus 6,6-Dimethyl-2,4-cyclohexadienon an; s. [25]: Abschnitt 5.2.2.1.

nach dem Photoblitz ermittelte Absorptionsdifferenzspektrum zeigt durch sein Maximum an, in welchem Wellenlängenbereich das Dienketen am intensivsten absorbiert und legt durch sein Minimum fest, wo das Dienon maximale Absorptionsintensität aufweist¹²⁾ (s. *Allgemeines im Exper. Teil*). Im weiteren Verlauf der Umsetzung aufgenommene Spektren lassen darüber hinaus in einer Reihe von Fällen erkennen, dass das Dienketen nicht der einzige kinetisch instabile Transient ist, der sich am Reaktionsgeschehen mitbeteiligt (s. *Kap. 3.4.3*).

Tieftemperatur-NMR-Spektren sind vor allem zur Beantwortung der Frage benutzt worden, ob ein oder zwei konfigurationsisomere Dienketene auftreten. Durch Vergleich der NMR-Spektren der Dienketene aus 6-Methyl-6-phenyl-2,4-cyclohexadien-1-on und 6,6-Dimethyl-2,4-cyclohexadien-1-on (s. [7d]: Abb. 24) erfuhr man, dass im ersteren Fall ein binärer Phototransient (Konfigurationsisomere in bezug auf die C(5)=C(6)-Bindung⁴⁾) auftritt, der zu einem binären Photoprodukt reagiert, was im letzteren Fall natürlich nicht möglich ist. Für sämtliche *o*-Chinolacetate, deren Photoprodukt-Zusammensetzung eingehend untersucht wurde, kommt jedoch nur ein singuläres Photoprodukt und somit nur ein singulärer Phototransient in Betracht. Dem fraglichen Dienketen kommt jeweils die (3*Z*,5*E*)-Konfiguration zu. Die (3*Z*)-Konfiguration folgt zwangsläufig aus dem cyclischen Vorläufer. Die (5*E*)-Konfiguration ist dagegen nicht ohne weiteres vorhersehbar und bedarf der Erklärung.

3.3. *Stereochemie der photochemischen Ringöffnung*. Die licht-induzierte *seco*-Isomerisierung ist nach unseren Vorstellungen [7b] das Ergebnis einer α -Spaltung und ein weiterer Fall¹³⁾, bei welchem die Stereostruktur des Photoedukts im elektronischen Grundzustand die Stereostruktur des daraus gebildeten Photoproduktes bestimmt. Was weiss man über die Geometrie linear-konjugierter Cyclohexadienone? Man darf davon ausgehen, dass die einzelnen *o*-Chinolacetate (s. [22]: Abb. 1) topographisch weitgehend übereinstimmen. Dafür spricht die Regelmässigkeit, mit der gewisse spektroskopische Eigenschaften (Lage der Maxima des π^* , π -Absorptionsbereichs; chemische Verschiebung aller Ringkohlenstoffatome in den ¹³C-Spektren) von Anzahl (0 bis 4) und Position (C(2) bis C(5)) weiterer CH₃-Gruppen abhängen [22]. Die Konformeren der 2,4-Cyclohexadien-1-one haben ihre Ringzentren nichtplanar angeordnet. Vielmehr ist die Ebene C(1)–C(6)–C(5) leicht gegen die 'beste Ebene' C(1)–C(2)–C(3)–C(4)–C(5) geneigt. Diese Annahme wird von *Dreiding*-Modellen nahegelegt und durch Röntgenbeugung [29] bestätigt. Für den Fall, dass sich zwei verschiedene Substituenten an C(6) befinden, kommen zwei diastereoisomere Konformationen in Betracht. Das Konformationsgleichgewicht wird davon abhängen, welcher der beiden Substituenten an C(6) pseudoaxial orientiert ist. In 6-(*p*-Bromphenyl)-6-methoxy-2,5-diphenyl-2,4-cyclohexadien-1-on ist laut Kristallstrukturanalyse [29] der Bromphenyl-Rest pseudoaxial orientiert. Wie üblich, lässt sich dieser Befund nicht ohne weiteres von der kristallinen Phase auf Lösungen übertragen. Auf jeden Fall jedoch sollte das Konformere mit pseudoaxialem *p*-Bromphe-

¹²⁾ Da Elektronenabsorptionsspektren (bei tiefer Temperatur) aus methodischen Gründen mit grösserer Zuverlässigkeit gemessen werden können als blitzlichtphotolytisch erzeugte Transientenspektren (bei Raumtemperatur), überrascht es nicht, wenn die charakteristischen Wellenlängenangaben nicht genau übereinstimmen.

¹³⁾ Wir wissen nicht, wer zum ersten Mal bemerkte, dass für photochemische Reaktionen das *Curtin/Hammett*-Prinzip in vielen Fällen nicht zutreffen würde. *Dauben* hat jedenfalls immer wieder mit Nachdruck betont, dass bei einer photochemischen Reaktion die Topographie des Reaktanden die Anordnung des Produkts bestimmen kann [26]. *Baldwin* [27] und *Havinga* [28] haben zur raschen Verbreitung dieser Überlegungen beigetragen.

nyl-Substituenten thermodynamisch stabiler sein als dasjenige Konformere, in welchem der erwähnte Substituent pseudoäquatorial angeordnet ist: Die stabilisierende Wechselwirkung zwischen dem Carbonyl-Akzeptor und dem pseudoaxial orientierten Donator-Substituenten wird stärker, wenn, wegen der geringeren Energiedifferenz zwischen den relevanten Orbitalen, C statt O Zentralatom des Donator-Substituenten ist. Für *o*-Chinolacetate nehmen wir aus Gründen der Analogie an, dass dasjenige Konformere mit pseudoaxial orientierter CH_3 -Gruppe an C(6) unter den genannten Bedingungen im Gleichgewicht vorherrscht.

Die vorgenommene Konformationsanalyse sagt nicht nur aus, welches der beiden Konformere energetisch bevorzugt sein sollte, sondern lässt erwarten, dass in beiden Konformeren eine stereospezifische Ringöffnung stattfindet. Anhand der Molekülmodelle wird offenbar, dass das Lösen der (C(1)–C(6))-Bindung wegen ihrer nichtorthogonalen Orientierung zum Dienon-System von Anfang an eine Vorzugsrichtung (s. Pfeilrichtung bei den Konformationsformeln von Fig. 15) haben wird: C(6) wird sich derart

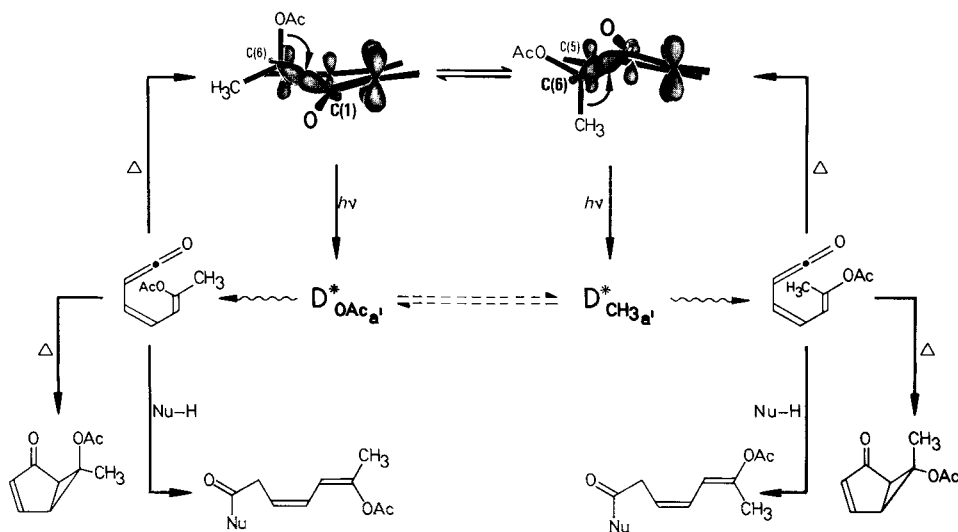


Fig. 15. Stereospezifische seco-Isomerisierung von $^1[2,4\text{-Cyclohexadien-1-on}]_{\pi^*, n}$. Die Gleichgewichtslage zwischen den Konformeren des $^1(n^2, \pi^2)$ -Reaktanden bestimmt die Konfigurationsanteile im Dienketen (und damit im Photoprodukt).

um die (C(5)–C(6))-Achse drehen, dass mit fortschreitender Schwächung der (C(1)–C(6))-Bindung zunehmend die stabilisierende Konjugation des resultierenden Dienketens festgestellt wird¹⁴⁾. Es kommt also jeweils der pseudoaxial orientierte Substituent stereospezifisch nach innen. Damit führt das thermodynamisch begünstigte Konformere eines *o*-Chinolacetats zur (3*Z*,5*E*)-Konfiguration⁴⁾, das thermodynamisch benachteiligte Konformere zur (3*Z*,5*Z*)-Konfiguration⁴⁾ des resultierenden Dienketens. Da bei *o*-Chinolacetaten praktisch nur die 1,2- oder 1,4-Addukte mit (*E*)-Konfiguration an

¹⁴⁾ Die Mehrzahl der Autoren, welche die Stereoselektivität der Ringöffnung bei linear-konjugierten Cyclohexadienonen kommentierten [14b] [20] [29], haben offensichtlich das 'least motion principle' auf Atomkerne und nicht auf Elektronen bezogen. Zur Notwendigkeit, in diesem Sinne zu differenzieren, s. [30].

der Enol-Doppelbindung auftreten, entsteht praktisch nur das (3*Z*,5*E*)-Dienketen⁴). Demzufolge ist auch nur das thermodynamisch begünstigte Dienon-Konformere vorhanden.

Es wäre wünschenswert, diese Hypothese experimentell zu testen. Man könnte z. B. herauszufinden suchen, ob statt der singulären Phototransienten und Photoprodukte bei *o*-Chinolacetaten binäre Phototransienten und Photoprodukte auftreten, wenn beide Substituenten durch C-Zentralatom an C(6) gebunden sind. Tatsächlich ist dies der Fall: 6-Methyl-6-phenyl-2,4-cyclohexadien-1-on liefert unter Bedingungen (365-nm-Licht), die eine sekundäre Photoisomerisierung ausschliessen, ein binäres Gemisch der 1,2-Addukte mit (3*Z*,5*E*)- oder (3*Z*,5*Z*)-Konfiguration¹⁵) [32]: Darüber hinaus sind NMR-spektroskopisch bei –70° ebenfalls zwei Komponenten beim zugehörigen Phototransienten nachgewiesen worden, die bei dieser Temperatur keine separat erkennbaren Rotameren mehr sein können und demzufolge als Konfigurationsisomere angesprochen wurden [33].

3.4. Von den Dienketenen zu den verschiedenen Photoprodukten. 3.4.1. Die Monocyclisierung der Dienketene. Schema 1 schrieb den Dienketenen mit (Z)-Konfiguration der (C(3)=C(4))-Bindung⁴) bereits die Möglichkeit zu, thermisch zu monocyclisieren. In dem Mass, wie das Dienketen monocyclisiert, muss die Quantenausbeute abnehmen, mit welcher das Photoedukt irreversibel verschwindet oder das Photoprodukt (Addukt unter Mitwirkung von protischen Nucleophilen oder Bicycloaddukt) entsteht. Im Grenzfall findet nur noch eine thermoreversible Photoisomerisierung [7d] statt.

Der elektrocyclische Ringschluss lässt sich leicht nachweisen, sofern das Dienketen bei tiefer Temperatur zwischendurch gefasst worden war oder das Cyclisierungsprodukt zum ursprünglichen Photoedukt konfigurationsisomer ist⁹). Mit dem IR-, UV- oder NMR-spektroskopisch feststellbaren Verschwinden des Dienketens geht nach Temperaturerhöhung der Nachweis zurückgebildeten 2,4-Cyclohexadienons einher. Um Struktur/Reaktivitäts-Beziehungen für die *cyclo*-Isomerisierung eines Dienketens zu erhalten, nimmt man die licht-induzierte Herstellung des Dienketens sowie die quantitative Verfolgung seiner thermischen Folgereaktion bei ein und derselben Temperatur vor. Durch kinetische Spektrophotometrie in Cyclohexan erhält man für definierte Temperaturen die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten und daraus für einen ganzen Temperaturbereich die in Tab. 3 aufgeführten Aktivierungsparameter.

Man kommt zu einer Groborientierung, wenn man den sterischen Einfluss von CH₃-Gruppen auf die Population der coplanaren Konformationstypen A, F–H (s. Schema 12) abschätzt. Eine CH₃-Gruppe an C(2) begünstigt F und G und tatsächlich cyclisiert 7 (Nr. 2 in Tab. 3) immerhin fast 30mal schneller als 47 (Nr. 1 in Tab. 3). Eine CH₃-Gruppe an C(5) fördert F und A und hat einen noch grösseren Effekt; 27 (Nr. 4 in Tab. 3) cyclisiert über 300mal rascher als 47. CH₃-Gruppen an C(2) und C(5) wirken synergistisch; das *seco*-Isomere von (RS)-6-Acetoxy-2,5,6-trimethyl-2,4-cyclohexadien-1-on (Nr. 6 in Tab. 3) monocyclisiert nahezu 20 000mal schneller als 47. Eine CH₃-Gruppe an C(4) hat einen merklichen Einfluss. Die Konformationstypen G und H sind wegen repulsiver Wechselwirkung von CH₃–C(4) und CH₃–C(6) benachteiligt. Das Dienketen von (RS)-6-Acetoxy-4,6-dimethyl-2,4-cyclohexadien-1-on (Nr. 3 in Tab. 3) recycyliert 10mal rascher als 47. Bei 31 (Nr. 5 in Tab. 3) findet man mit einer über 500mal schnelleren

¹⁵) Analoges gilt auch für das Bestrahlungsprodukt, das im Schlüsselschritt einer einfachen Synthese von *Dimethylcrocin* [31] zustande kam.

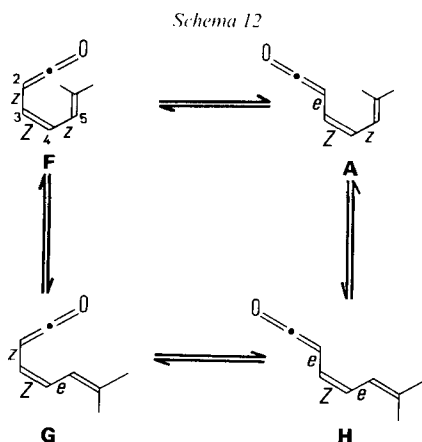
Tab. 3. Aktivierungsparameter für die Monocyclisierung von zehn ausgewählten Dienketenen zu 2,4-Cyclohexadien-1-onen in gesättigten Kohlenwasserstoffen

Nr.	Keten	k_{25} [s ⁻¹]	E_a [kcal·mol ⁻¹]	lg A	$\Delta H^\ddagger$ [kcal·mol ⁻¹]	$\Delta S^\ddagger$ [cal·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	$\Delta G_{25}^\ddagger$ [kcal·mol ⁻¹]	Exper.
1		0,022	15,2	9,59	14,6	-17,1	19,7	1.1.4.2
2		0,61	13,5	9,69	12,9	-16,2	17,8	2.1.4.2.2
3		0,24	14,4	9,90	13,8	-15,3	18,3	[2]
4		7,4	12,6	10,13	12,0	-14,2	16,3	3.1.7.2
5		12	10,7	8,95	10,1	-19,6	16,0	4.1.6.2
6		430	9,2	9,34	8,5	-17,8	13,9	[2]
7		11	10,6	8,82	10,0	-20,2	16,0	5.1.4.2
8		0,058	16,3	10,68	15,7	-11,7	19,2	[2]
9		0,015	12,4	7,28	11,8	-27,3	19,9	[34]
10		0,0019 ^{a)}			13,9 ^{a)}	-3,5 ^{a)}		[35]

^{a)} Bei -50°.

Monocyclisierung als bei der Referenzverbindung **47** wiederum den sich gegenseitig verstärkenden Einfluss beider zusätzlicher CH₃-Gruppen.

Niedrige Aktivierungsenergien (niedrige Aktivierungsenthalpien), niedrige Arrhenius-Faktoren (deutlich negative Aktivierungsentropien) sind bemerkenswert, jedoch für wärme-induzierte Electrocyclisierungen nicht überraschend [36]. Erwartungsgemäss [37] ändert sich die Cyclisierungsgeschwindigkeit mit der Solvenspolarität [38] nur wenig (s. Fig. 16 oder 17 für **31** bzw. für **42**).



3.4.2. Die Bicyclisierung der Dienketene. Der zweite Reaktionsweg, dem die Dienketene aus *o*-Chinolacetaten folgen können, führt zu Bicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-onen¹⁶⁾. Von den beiden Konfigurationsisomeren, die sich durch *exo*- oder *endo*-Orientierung der AcO-Gruppe unterscheiden, findet man jeweils mit extrem hoher Stereoselektivität nur das *exo*-Isomere. Dies entspricht der Erwartung, sofern man die Bicyclisierung in der

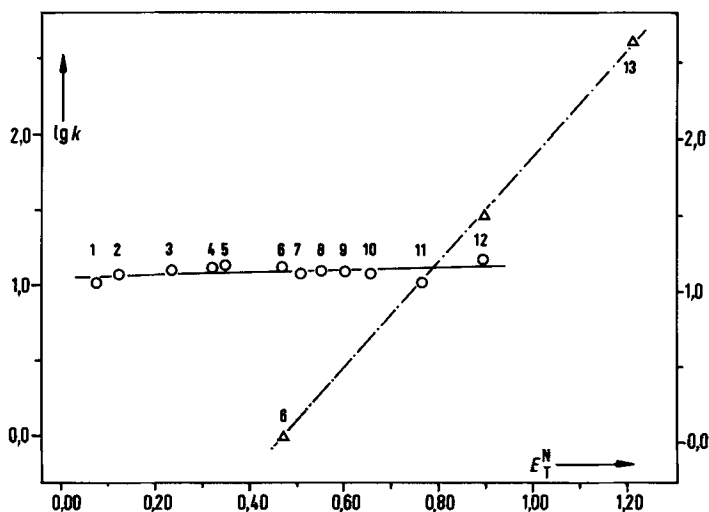


Fig. 16. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante für die Monocyclisierung von **31** zu **rac-30** (○) und die Bildung des Bicyclus **rac-32** (△) von der Solvenspolarität bei 25°. 1: Hexan, 2: Et₂O, 3: AcOEt, 4: CH₂Cl₂, 5: *tert*-Amylalkohol, 6: MeCN, 7: *i*-BuOH, 8: *i*-PrOH, 9: BuOH, 10: EtOH, 11: MeOH, 12: TFE, 13: HFIP.

¹⁶⁾ *o*-Chinolacetate, welche zu Bicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-onen photoisomerisieren, in dieser Arbeit aber nicht erwähnt werden, sind: (RS)-6-Acetoxy-2,3,6-trimethyl-2,4-cyclohexadienon, (RS)-6-Acetoxy-3,4,5,6-tetramethyl-2,4-cyclohexadienon [6], (RS)-6-Acetoxy-3,5-bis(chlormethyl)-2,4,6-trimethyl-2,4-cyclohexadienon [39], (RS)-6-Acetoxy-2,4,6-triphenyl-2,4-cyclohexadienon [40], (RS)-6-Acetoxy-2,6-diphenyl-2,4-cyclohexadienon, (RS)-6-Acetoxy-2,3,6-triphenyl-2,4-cyclohexadienon [41], (RS)-6-Acetoxy-2,4,6-tri(*tert*-butyl)-2,4-cyclohexadienon, (RS)-6-Acetoxy-2,6-di(*tert*-butyl)-4-methyl-2,4-cyclohexadienon [42].

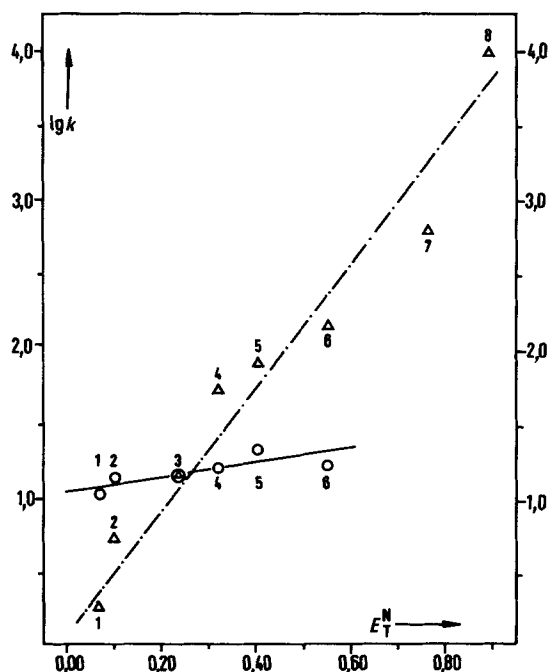
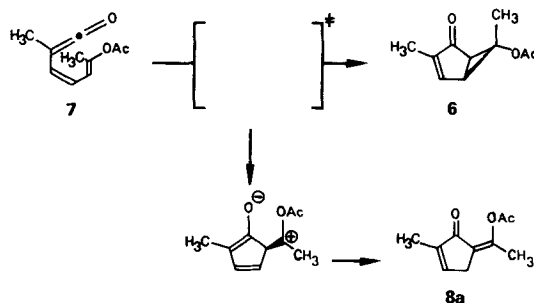


Fig. 17. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante für die Monocyclisierung von **42** zu *rac*-**41** ($\circ$) und die Bildung des Bicyclus *rac*-**43** (Δ) von der Solvenspolarität bei 25°. 1: Hexan, 2: Bu₂O, 3: AcOEt, 4: CH₂Cl₂, 5: DMF, 6: i-PrOH, 7: MeOH, 8: TFE.

Terminologie pericyclischer Reaktionen [43] als einen ($\pi 4s + \pi 2a$)-Prozess gelten lässt. Diese wärme-induzierte Isomerisierung der Dienketene mit (*Z*)-Orientierung der mittleren (C=C)-Bindung ist der Erfahrung nach durch sterische oder elektronische Faktoren zu beeinflussen. Ein Substituent an C(2) hat einen besonders begünstigenden Effekt (s. Tab. 1): Ohne Zweifel deshalb, weil durch ihn Konformationen zwischen den Prototypen **F** und **G** (s. Schema 12) favorisiert werden, die für die Bicyclisierung nötig sind. Im Gegensatz zur Monocyclisierung wird durch den Wechsel von unpolaren zu polaren Lösungsmitteln die Bicyclisierung stark beeinflusst (s. Fig. 16 und 17). So bicyclisiert z. B. **42** in TFE mehr als 6000mal schneller als in Hexan zu *rac*-**43**. Und die Aktivierungsenergie (Aktivierungsenthalpie) geht in diesem Fall auf mehr als die Hälfte herunter, wenn

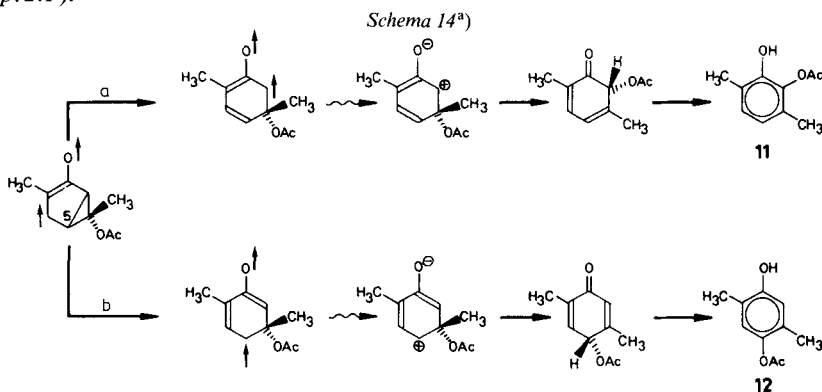
Schema 13



TFE statt Hexan als Lösungsmittel verwendet wurde (s. *Tab. 7*). Also ist die Übergangsstruktur der Bicyclisierung deutlich polarer als das zugehörige Dienketen.

Man kann die aufgeführten Einzelbeobachtungen zwanglos deuten, wenn man annimmt, dass der Fünfring eher als der Dreiring zustande kommt, ohne dass die gedanklich unterschiedenen Teilprozesse in Wirklichkeit voneinander getrennt wären. Erst wenn die Bildung des Fünfringes bereits weit fortgeschritten ist, setzt unter Ladungsausgleich die Dreiring-Bildung ein. Man kann sich ferner vorstellen, dass ein Teil der involvierten Moleküle vom einmal eingeschlagenen Reaktionsweg aus in eine Energiesenke abrutscht, die strukturell durch ein Zwitterion zu lokalisieren wäre. Von dort aus sollte dann ein direkter Weg zu einer isomeren Verbindung führen, die nur den Fünfring enthält. Tatsächlich isomerisiert **7** teilweise zu **8a** (s. *Schema 13*)¹⁷⁾.

Die präparative Nutzung der Photoisomerisierung von *o*-Chinolacetaten zu Bicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-onen wird durch sekundäre Photoisomerisierung der bicyclischen Primärprodukte zu *p*-Chinolacetaten und Hydrochinonacetaten (s. *Schema 14*) begrenzt. Bei der Photoisomerisierung von *rac*-**6** öffnen sich dem Triplett-Spinisomeren zwei Wege, die zu den Phenolen **11** und **12** führen¹⁸⁾ [44]. Da in HFIP die Recyclisierung von **7** zu *rac*-**6** unterdrückt wird, nimmt jedoch die notwendige Dauer der Lichteinwirkung auf *rac*-**6** ab: die chemische Ausbeute an isoliertem *rac*-**6** steigt daher auf mindestens 55% an, wenn die Bestrahlung von *rac*-**5** in HFIP statt in TFE (40–45%) vorgenommen wurde (s. *Kap. 2.1*).



^{a)} Gleichgerichtete Pfeile symbolisieren einzelne Elektronen gleichen Spins

Die licht-induzierte Isomerisierung linear-konjugierter Cyclohexadienone zu Bicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-onen ist im Laufe der Jahre sehr wechselhaft gedeutet worden¹⁹⁾. Um Klarheit zu schaffen, haben wir vor allem die in dieser Mitteilung belegten blitzlichtspektroskopischen Studien vorgenommen. Aus ihnen geht hervor, dass Bicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-one Thermoprodukte aus Dienketenen mit (*Z*)-konfigurierter (C(3)=C(4))-Bindung, nicht aber direkte Photoprodukte aus 2,4-Cyclohexadien-1-onen sind [8]: die

¹⁷⁾ Auch das zum (*RS*)-6-Acetoxy-2,3,6-trimethyl-2,4-cyclohexadienon gehörige *seco*-Isomere isomerisiert zum (*5Z*)-5-(1-Acetoxyethyliden)-2,3-dimethylcyclopent-2-en-1-on, s. [6].

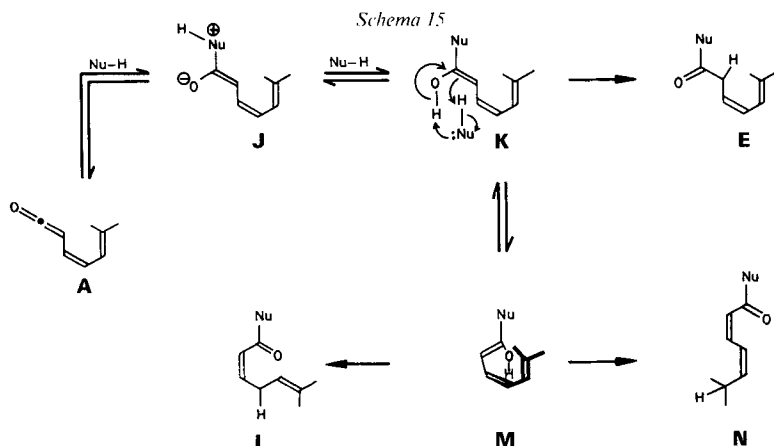
¹⁸⁾ Falls C(5) CH₃-substituiert ist, endet der Reaktionsweg *b* (*Schema 14*) bei dem kreuzkonjugierten Cyclohexadienon, s. z. B. *rac*-**38** aus *rac*-**32**.

¹⁹⁾ Ursprünglich wurde die in *Schema 1* ausgedrückte Ansicht vertreten [45]; später jedoch wurden Dienketene als Zwischenprodukte auf dem Wege zu Bicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-onen in TFE ausgeschlossen [19].

Dienketene klingen nämlich in dem Masse ab wie sich die bicyclischen Photoprodukte aufbauen.

3.4.3. *Die Addition von Nucleophilen an Dienketene.* Der dritte Reaktionsweg, durch den die Dienketene **A** aus *o*-Chinolacetaten unter Mitwirkung protischer Nucleophile abgeführt werden können, führt zu den substituierten Hexadiensäuren oder deren Derivaten vom Typ **E** (1,2-Addukte), **L** (1,4-Addukte) oder **N** (1,6-Addukte) (s. *Schema 15*)²⁰⁾. In jedem Fall addiert sich zunächst das Nucleophil NuH an das elektrophile C-Atom der Keten-Gruppe und es entsteht das Zwitterion **J**. Die Annäherung der beiden Reaktionspartner sollte so erfolgen, dass aus stereoelektronischen Gründen die drei Zentren der Keten-Gruppe (O–C(1)–C(2)) sowie das Zentralatom des Addenden (NuH) in einer Ebene liegen, und dass aus sterischen Gründen bevorzugt dasjenige Zwitterion **J** entsteht, das nach Protonentransfer in das Hexatrienol **K** mit *cis*-Konfiguration²¹⁾ an der Enol-Doppelbindung übergeht. Dem Enol **K** stehen grundsätzlich mehrere miteinander konkurrierende Reaktionswege offen: sigmatrope Isomerisierungen, die vom Konformationstyp **M** ausgehen und nach 1,5-H-Verschiebung zum 1,4-Addukt **L** mit (2*Z*,5*E*)-Konfiguration bzw. nach 1,7-H-Verschiebung zum 1,6-Addukt **N** mit (2*Z*,4*Z*)-Konfiguration führen oder NuH-unterstützte Ketonisierungen, die **K** in das 1,2-Addukt **E** mit (3*Z*,5*E*)-Konfiguration umwandeln.

Nach *Schema 15* lässt sich die Konfiguration der konstitutionsisomeren Addukte voraussagen. In keinem der untersuchten Fälle wich die tatsächlich gefundene von der



²⁰⁾ *o*-Chinolacetate, welche man photochemisch in Derivate von Hexadiensäuren umgewandelt, in dieser Arbeit aber nicht erwähnt hat, sind: (RS)-6-Acetoxy-2,3,6-trimethyl-2,4-cyclohexadienon, (RS)-6-Acetoxy-2,5,6-trimethyl-2,4-cyclohexadienon, (RS)-6-Acetoxy-2,4,5,6-tetramethyl-2,4-cyclohexadienon [6], (RS)-6-Acetoxy-3,5,6-trimethyl-2,4-cyclohexadienon, (RS)-6-Acetoxy-4,5,6-trimethyl-2,4-cyclohexadienon, (RS)-6-Acetoxy-3,4,5,6-tetramethyl-2,4-cyclohexadienon, (RS)-6-Acetoxy-2,3,5,6-tetramethyl-2,4-cyclohexadienon, (RS)-6-Acetoxy-4-brom-2,3,5,6-tetramethyl-2,4-cyclohexadienon, (RS)-1-Acetoxybicyclo[4.3.0]nona-3,5-dienon [14b], (RS)-6-Acetoxy-4,6-dimethyl-2,4-cyclohexadienon [20], (RS)-6-Acetoxy-2,6-diphenyl-2,4-cyclohexadienon, (RS)-6-Acetoxy-2,3,6-triphenyl-2,4-cyclohexadienon, (RS)-6-Acetoxy-2,5,6-triphenyl-2,4-cyclohexadienon [41], (RS)-6-Acetoxy-2,4,6-triphenyl-2,4-cyclohexadienon [40a].

²¹⁾ In dieser Mitteilung werden die Präfixe *E* oder *Z* (*trans* oder *cis*) verwendet, wenn individuelle (kollektive) Fälle vorliegen und eine eindeutige Anwendung der CIP-Priorität durch einschlägige Sequenzregeln (s. [46]: Abschnitt 5.3.1) (nicht) möglich ist.

vorhergesagten Konfiguration ab. Bei einigen Addukten war des verdrehten Chromophors wegen eine Konfigurationszuordnung (mit Hilfe von NOE- oder ASIS-Studien) nicht einwandfrei möglich: hier wurde in Analogie zu den interpretierbaren Addukten auf die jeweils vorliegende Konfiguration geschlossen.

Wie die Erfahrung lehrt, sollte man extreme Überbestrahlung (s. *Exper. 4.1.2.1*) und bei stark basischem Addenden (z. B. Cyclohexylamin) unnötig grosse Überschüsse vermeiden: um während der Reaktion oder während der Aufarbeitung sekundäre Isomerisierungen oder Entacetylierungen auszuschliessen (s. *Kap. 2.1* und *Exper. 4.1.1.1*).

Die sigmatropen Umlagerungen setzen Substitutionsmuster voraus, welche den quasi-cyclischen Konformationstyp **M** begünstigen. Falls C(2) oder C(5) und C(4) substituiert sind, kann man zusätzlich zum entsprechenden 1,2-Addukt das zugehörige 1,4-Addukt (im Fall von **14**, s. *Kap. 2.2*) oder 1,6-Addukt (im Fall von **27**, s. *Kap. 2.3*; **31**, s. *Kap. 2.4*; **3** s. [9]; Ketene aus 6-Acetoxy-2,5,6-trimethyl-2,4-cyclohexadien-1-on und 6-Acetoxy-2,4,5,6-tetramethyl-2,4-cyclohexadien-1-on, s. [6]) isolieren.

Es wurde bereits angedeutet (s. *Kap. 3.2*), dass verschiedentlich in blitzphotolytisch erzeugten Absorptionsdifferenzspektren nicht nur das jeweilige Dienketen, sondern ein weiterer Phototransient erkannt werden kann. So zeigt z. B. *Fig. 20b*, dass in dem auf $t = 0$ extrapolierten Spektrum das Dienketen **47** (Absorptionsmaximum um 265 nm) zu erkennen ist. Die 0,9 ms später registrierte Absorptionskurve informiert über einen Folgetransienten (Maximum bei 295 nm), welcher aus dem Dienketen hervorgegangen sein muss (Minimum um 265 nm). Dieser Folgetransient ist nach 18 ms in das unterhalb von 250 nm intensiv absorbierende Photoprodukt **49** ($R = CH_3$; mit Absorptionsmaximum bei 234 nm) übergegangen; die neue Absorptionskurve weist nämlich dort ein Minimum auf, wo die alte ein Maximum erkennen liess. Wir schreiben dem Folgetransienten die Struktur des Enols **K** (s. *Schema 15*) zu²²).

Kaum eine andere Verbindungsklasse kann sich mit *o*-Chinolacetaten oder – etwas umfassender – mit linear-konjugierten Cyclohexadienonen messen, wenn von solider Kenntnis ihrer Photochemie die Rede ist. Um so bemerkenswerter erscheint die spärliche Nutzung photochemisch zustandegekommener Dienketene für synthetische Problemlösungen [23] [31]. Bevor wir über weitere Anwendungen berichten, werden wir in einer kommenden Mitteilung zunächst noch unsere Erfahrungen bekannt geben, die wir bei der intra- statt der intermolekularen Addition protischer Nucleophile an Dienketene aus *o*-Chinolacetaten gemacht haben.

Experimenteller Teil

Vorbemerkungen. – *Allgemeines:* Schmp. (unkorrigiert): Heiztischmikroskop nach Kofler. UV: Cary 15/Zeiss PMQ II/Perkin Elmer 552. IR: Beckmann 4230/Perkin Elmer 257; in cm^{-1} ; die Position der Banden justierte man mit einem Eichfilm aus Polystyrol. NMR: Varian T 60 (1H -NMR)/Bruker HX 90 mit Nicolet 1080-Computer/Bruker WH 270 mit BNC 28- und Aspect 2000-Computer/Nicolet NT 300 WB mit NIC 1280-Data Processor/Bruker AM 300 mit Aspect 3000-Computer (1H - und ^{13}C -NMR); δ -Werte in ppm bezogen auf TMS als internem Standard ($= 0,00$ ppm); J in Hz; für die Feinstruktur der Signale gelten die üblichen Abkürzungen; ein vorangestelltes ψ zeigt eine Pseudomultiplizität an; Fs. = Feinstruktur. Die Cyclohexylmethylen-Protonen im Bereich von 0,80–1,10 ppm blieben bei der Auflistung der einzelnen Daten unberücksichtigt. Für NOE-Messungen verwendete man im

²²) Weitere Hinweise auf Folgetransienten erhält man durch UV/VIS-Spektroskopie bei tiefer Temperatur [2] [34].

Hochvakuum entgaste und abgeschmolzene Proben; die Lage der ^{13}C -NMR-Signale entnahm man den breitband-entkoppelten, die Feinstruktur (s, d, t, q) den 'off-resonance'-Spektren. MS: *Varian CH 7/Varian MAT SM 1 B*: – DC bzw. präp. Schichtchromatographie (präp. SC): Glasplatten 20×20 cm; Kieselgel *P/UV 254 + 366*, *Riedel-de Haën*/Fertigplatten Kieselgel *60 F/UV 254*, *Merck* od. *Woelm*; Schichtdicke 0,25 mm. Glasplatten 100×20 cm; Kieselgel *P/UV 254 + 366*; *Riedel-de Haën*; Schichtdicke 1 mm; 4 h bei 140° aktiviert. Die Chromatogramme wurden im Fluotest (*Quarzlampengesellschaft, Hanau*) oder durch Einwirkung von Jod sichtbar gemacht. Säulen-chromatographie: Kieselgel (63–200 μm), *Macherey & Nagel, Merck* od. *Woelm*. 'Flash'-Chromatographie (FC): Kieselgel (40–63 μm), *Merck*. Flüssigkeitschromatographie unter Druck: analytisch (HPLC) durch *Waters 204*, mit Zweikanal-Potentiometerschreiber *BBC Metrawatt Servogor 220*; präp. HPLC durch *Waters Prep LC System 500*; die Angaben in Klammern bedeuten der Reihe nach mobile Phase, stationäre Phase, Pumpleistung, evtl. Detektorwellenlänge oder Einspritzmenge. Anal. GC: *Hewlett-Packard 5750/F & M Scientific Corporation Typ 810*; $2,20 \text{ m} \times 2,5 \text{ mm}$; *Silicon Gum Rubber 10% UCCW 982* oder 5% (bzw. 3%) *XE 60* auf *Chromosorb W-AW-DMCS* (80–100 mesh) oder *Diataport W* (60–80 mesh); der Einspritzblock war auf 250 bzw. 270° , der Flammenionisationsdetektor auf 245 bzw. 300° geheizt; N_2 als Trägergas; die angegebenen Temp. beziehen sich auf die Ofenkammer. Präp. GC: *Hewlett-Packard Typ 776*. Elementaranalysen wurden von den Analytischen Laboratorien, Engelskirchen und bei Prof. Dr. W. Ried, Universität Frankfurt/Main durchgeführt. Ozonolyse: Ozongenerator *LO-50-1*, *Gebr. Herrmann, Köln*. Die präp. sowie ein Teil der anal. Bestrahlungen wurden in einem *Rayonet-Reaktor* der *Southern New England Ultraviolet Co.* vorgenommen; die übrigen anal. Bestrahlungen führte man auf einer optischen Bank in einer Quarz-Küvette (Schichtdicke 2 bzw. 10 mm) aus (Hochdruckbrenner *HBO 200* (*Osram*); Gittermonochromator *Bausch & Lomb*, 1200 Striche/mm, Spaltweite 5/5 mm; hinter der Küvette war im Abstand der Brennweite ein Parabolspiegel angebracht). Rel. Emissionsintensitäten ermittelte man mit Hilfe des *Hitachi-Perkin Elmer Fluoreszenz-Spektrometers MPF-2A*. Die Phosphoreszenz- und Löschversuche nahm man in einer Küvette vor, die durch eine Kapillare bei 0° für jeweils 2 min mit reinstem N_2 begast wurde und sich in einem thermostatisierbaren Küvettenhalter befand. Bestrahlungen im Küvettenraum des *Cary 15* (Formal-kinetik) wurden mit einem Hochdruckbrenner *HBO 200* (*Osram*) in Verbindung mit einem Gittermonochromator Modell 5 (*Bausch & Lomb*) durchgeführt. DABCO wurde bei 0,1 Torr und RT. sublimiert. Lsgm. für präp. UV-Bestrahlungen wurden nach Standardmethoden absolutiert. Der verwendete Petrolether siedete zwischen 40 und 80° .

Blitzlichtspektroskopische Untersuchungen. a) *Apparatur.* S. [9]; Abb. 20; Vorionisation durch einen kurzen, energiearmen Hochspannungsimpuls des Zündfunkengenerators löste die Entladung des Kondensators über die beiden Blitzlampen aus; der Photolyseblitz hatte eine elektrische Energie von 600 J und eine Halbwertsbreite von ca. 10 μs . Abbau des Dienketens und/oder Bildung von Edukt, Folgetransient oder Produkt wurden absorptions-spektroskopisch bei diskreten Wellenlängen durch Messung der Transmission als Funktion der Zeit verfolgt. Das Signal U_o , welches der von der Messlösung vor der Photolyse durchgelassenen Lichtintensität entsprach, wurde mit einem Digitalvoltmeter bestimmt. Bei Messzeiten bis zu 10 s speicherte man das Meßsignal U_i digital (Transienten Recorder in 'pretrigger mode'; Triggerung über Lichtleiter und Photodiode). Es wurde dann direkt auf einem Oszilloskop beobachtet und wahlweise von einem Schreiber aufgezeichnet oder auf Papierband gestanzt und zur Auswertung an einen Computer weitergegeben. Überstieg die Messzeit 10 s, wurde das Meßsignal direkt auf einen mit konstantem Vorschub betriebenen Schreiber ausgegeben. In diesem Fall wurde das Messlicht periodisch mit einem Photoverschluss unterbrochen, um seinen Einfluss auf den Ablauf der Reaktion so gering wie möglich zu halten. Die Messungen wurden in einer zylindrischen Küvette (*Suprasil*, Innendurchmesser $d = 14$ mm, Schichtdicke $l = 10$ cm; s. [47]) oder einer Küvette mit rechteckigem Querschnitt (*Suprasil*; Innenmass 4×10 mm, Schichtdicke $l = 10$ cm, s. [48]) ausgeführt. Die Küvette wurde dabei im Kupferblock in einem horizontal angebrachten Dewar-Gefäß (*Suprasil*) auf $\pm 0,2^\circ$ thermostatisiert. Das Blitzlicht filterte man mit einem Kantenfilter (3 mm; *Schott*).

b) *Auswertung:* Die Änderung der optischen Dichte ($A(OD)$) bei der Wellenlänge λ zum Zeitpunkt t bei i absorbierenden Komponenten (Schichtdicke d) ist

$$A(OD)_{\lambda,t} = d \cdot \sum_i \epsilon_{\lambda,i} \cdot c_{i,t} = \lg [U_o / (U_o - U_i)]$$

vorausgesetzt, die gemessenen Signale sind proportional zur Lichtintensität. Zur Aufnahme von Transientenspektren änderte man, bei RT. die Messlichtwellenlänge schrittweise jeweils um 5 nm. Die Angaben zu den Transientenspektren enthalten der Reihe nach die Konzentration an Dienon, das verwendete Filter sowie den Messbereich. Waren mehrere Transienten zu beobachten oder erreichte die Transmission nicht wieder den Wert vor dem Photolyseblitz, wurden die $A(OD)$ -Werte bei mehreren Reaktionszeiten ausgewertet. Das Maximum (Minimum) einer $A(OD)$ -Kurve entspricht dabei dem Absorptionsmaximum des jeweiligen Transienten bzw. Produkts (umge-setzten Edukts), wenn keine Absorption eines weiteren Transienten bzw. Produktes (des Dienketens oder Produk-

tes) überlagert ist. Dem Schnittpunkt mit der Nulllinie entspricht der bei spektroskopisch einheitlicher Reaktion beobachtbare isobestische Punkt. Bei den kinetischen Messungen wurde (sofern nicht anders angegeben) jeweils die im vorangegangenen Abschnitt aufgeführte Messungen ausgewertet.

Für einfache Prozesse folgte die zeitliche Änderung der optischen Dichte einer Kinetik erster bzw. pseudoerster Ordnung. Die bei der Ermittlung der Aktivierungsparameter aufgeführten Daten bezeichnen der Reihe nach die Konzentration an Dienon, das verwendete Filter sowie die Messlichtwellenlänge. Die Aktivierungsenergien E_a sowie die Frequenzfaktoren $\lg A$ wurden nach Arrhenius, die Aktivierungsenthalpien $\Delta H^\ddagger$, Aktivierungsentropien $\Delta S^\ddagger$ sowie freie Aktivierungsenergien $\Delta G_{25}^\ddagger$ nach Eyring berechnet; dabei ermittelte man die Steigung der Geraden $\lg k$ vs. $1/T$ bzw. $\lg(k/T)$ vs. $1/T$ mit Hilfe eines linearen Regressionsprogramms. Der maximale Fehler betrug bei den Geschwindigkeitskonstanten $\pm 10\%$, bei den E_a -, $\Delta H^\ddagger$ - sowie $\Delta G_{25}^\ddagger$ -Werten $\pm 0,5$ kcal/mol und bei den $\Delta S^\ddagger$ -Werten ± 3 cal/(mol · K).

Im Falle konkurrierender Reaktionen erster bzw. pseudoerster Ordnung ändert sich die Konzentration aller beteiligten Komponenten mit der Summe der Geschwindigkeitskonstanten aller Prozesse (zur Auswertung s. [2]: Abschnitt 5.2.1.2.2.2 u. [49]: Kapitel 1.II.1. Zur Auswertung von Folgereaktionen s. [2]: Abschn. 5.2.1.2.2.3). Zur Berechnung der prozentualen Anteile an Recyclisierung und Produktbildung bei einer bestimmten Temp. wurden den entsprechenden Transmissions/Zeit-Kurven die $\Delta(OD)$ -Werte von Dienon und Produkt zu Beginn und Ende der Messung entnommen. Zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten, Arrhenius- und Eyring-Parameter wurden selbstentwickelte Programme auf der DEC-1091-Rechenanlage der Universität verwendet.

1. (RS)-6-Acetoxy-6-methyl-2,4-cyclohexadien-1-on (= (RS)-Essigsäure-(1-methyl-6-oxo-2,4-cyclohexadienyl)ester; rac-46). – 1.1. Bestrahlung bei RT. 1.1.1. In Gegenwart von Cyclohexylamin. 1.1.1.1. Präparativ. Eine Lsg. von 703 mg (4,23 mmol) rac-46 (Herstellung s. [22]: Abschnitt 5.1) und 4 g (40,3 mmol) frisch destilliertem Cyclohexylamin in 200 ml H₂O-freiem Et₂O wurde unter Durchleiten von H₂O-freiem N₂ in einem zylindrischen, von einer Filterlsg. (100 mg 2,7-Dimethyl-3,6-diazacyclohepta-1,6-dien-perchlorat in 1 l H₂O; Schichtdicke $d = 1$ cm, durchlässig grösser als 340 nm) umgebenen, gekühlten Duran-Glasgefäß mit dem 3500-Å-Lampensatz eines Rayonet-Reaktors bestrahlt. Nach 145 min war durch DC (Cyclohexan/AcOEt 1:1) kein Edukt mehr festzustellen.

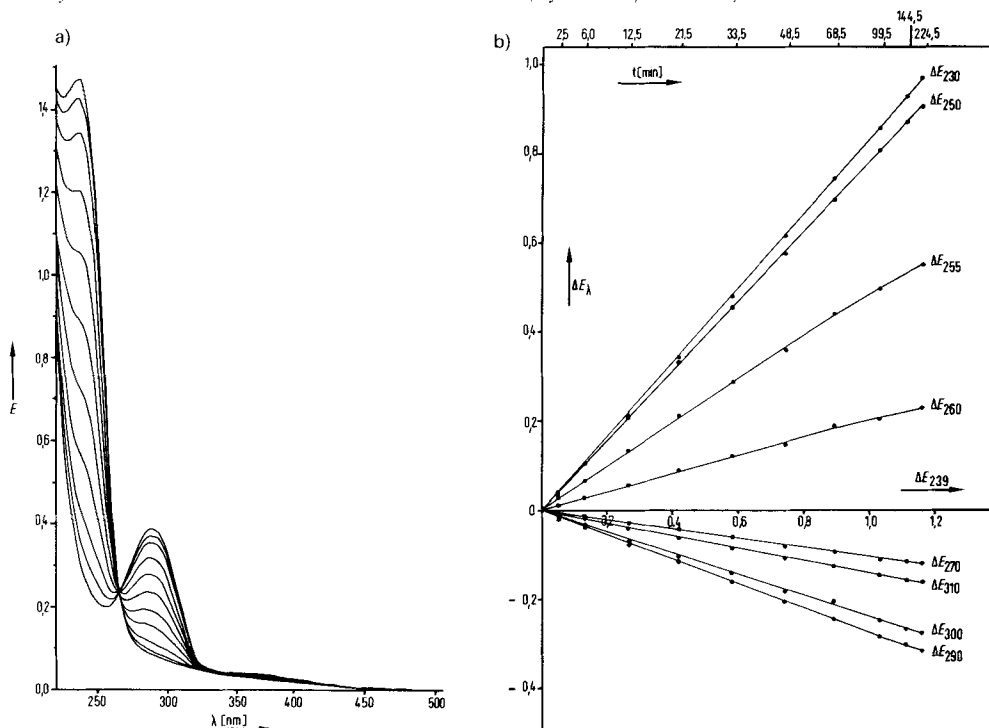


Fig. 18. Analytische Bestrahlung von rac-46 bei RT. in cyclohexylaminhaltigem Hexan mit 365-nm-Licht. a) Kurvenschar mit isobestischem Punkt. b) Lineares ED-Diagramm (s. Exper. 1.1.2.2).

Die Reaktionslg. wurde mit 3% wässr. HCl sowie mit H₂O gewaschen, nach Reinigung durch präp. HPLC (Petrolether/AcOEt 1:1, 2 Silica-Kartuschen (Waters), 0,2 l/min): 954 mg (85%) (3Z,5E)-6-Acetoxy-N-cyclohexylhepta-3,5-diensäure-amid ((1E,3Z)-Essigsäure-[5-(N-cyclohexylcarbamoyl)-1-methylpenta-1,3-dienyl]ester; **48**). Schmp. 84°–86° (Hexan/Et₂O); [17]: 86,5°–88° (Et₂O). UV (MeOH): $\lambda_{\max}$ 237 (24 120). IR (KBr): 3280s (NH), 1755s (Enolacetat), 1632s (Amid-CO), 1555s (II. Amid). ¹H-NMR (CDCl₃): 2,01 (s, CH₃-C(6)); 2,16 (s, CH₃COO); 3,06 (ψd , J (H-C(2), H-C(3)) = 7,6, J (H-C(2), H-C(4)) = 1,2, 2 H-C(2)); 3,75 (m, H-C-N); 5,48 (br., NH); 5,63 (ψq , J (H-C(3), H-C(4)) = 10,7, H-C(3)); 5,98 (ψd , J (H-C(4), H-C(5)) = 12,4, H-C(5)); 6,27 (ψt , H-C(4)). Durch Einstrahlen in ψd (ψq) bei 3,06 (5,63) wurde ψq bei 5,63 (ψt bei 6,27) zum d , J = 10,7 (J = 12,4). ¹H-NMR (C₆D₆): 1,67 (s, CH₃COO); 1,78 (s, CH₃-C(6)); 2,79 (ψd , 2 H-C(2)); 3,86 (m, H-C-N); 4,96 (br., NH); 5,67 (ψq , H-C(3)); 6,03 (m, H-C(4), H-C(5)). Für NOE Studien wurde eine $1,9 \cdot 10^{-2}$ M Lsg. von **48** in CDCl₃ verwendet; Ergebnis s. Kap. 2.6. Anal. ber. für C₁₅H₁₃O₃N (265,4): C 67,90, H 8,74, N 5,28; gef.: C 68,09, H 8,66, N 5,28.

1.1.1.2. Formalkinetische Analyse. 1.1.1.2.1. Messung. Die Lsg. bestrahlte man bei RT. in einer quadratischen Küvette (Kantenlänge $l = 1$ cm), die mit einem Teflon-Stopfen verschlossen war und sich in einem Kupferblock [50] als Halterung befand, unter Verwendung einer besonderen Bestrahlungsapparatur (s. [7c]: Abb. 5a und 5b sowie [51]: Abb. 8 und 9). Die für die nachstehenden Untersuchungen angegebenen Daten beziehen sich der Reihe nach auf Konzentration, Spaltweiten des Monochromators, Wellenlänge und Bestrahlungsdauer.

1.1.1.2.2. Ergebnis: Hexan-Lsg., $1,33 \cdot 10^{-5}$ M an **rac-46**, $3,49 \cdot 10^{-5}$ M an Cyclohexylamin, 10/10 mm, 365 nm, 224,5 min. Die nach 0, 0,5, 2,5, 6,0, 12,5, 21,5, 33,5, 48,5, 68,5, 99,5, 144,5 und 224,5 min gemessenen Absorptionskurven schnitten sich in einem isobestischen Punkt bei 266 nm, das zugehörige ED-Diagramm war linear (s. Fig. 18). Die Hexan-Lsg. zeigte nach der Bestrahlung ein Absorptionsmaximum bei 239 nm (19 150). Bei der Untersuchung des Bestrahlungsprodukts durch HPLC (Hexan/AcOEt 7:3, μ -Porasil, 1,5 ml/min, 254 und 313 nm) konnte nur **48** nachgewiesen werden.

1.1.2. Bestrahlung in MeOH. 1.1.2.1. Präparativ. Eine Lsg. von 300 mg **rac-46** in 200 ml H₂O-freiem MeOH wurde bestrahlt (s. Exper. 1.1.1.1). Um eine Überbelichtung zu vermeiden, kontrollierte man den Reaktionsfort-

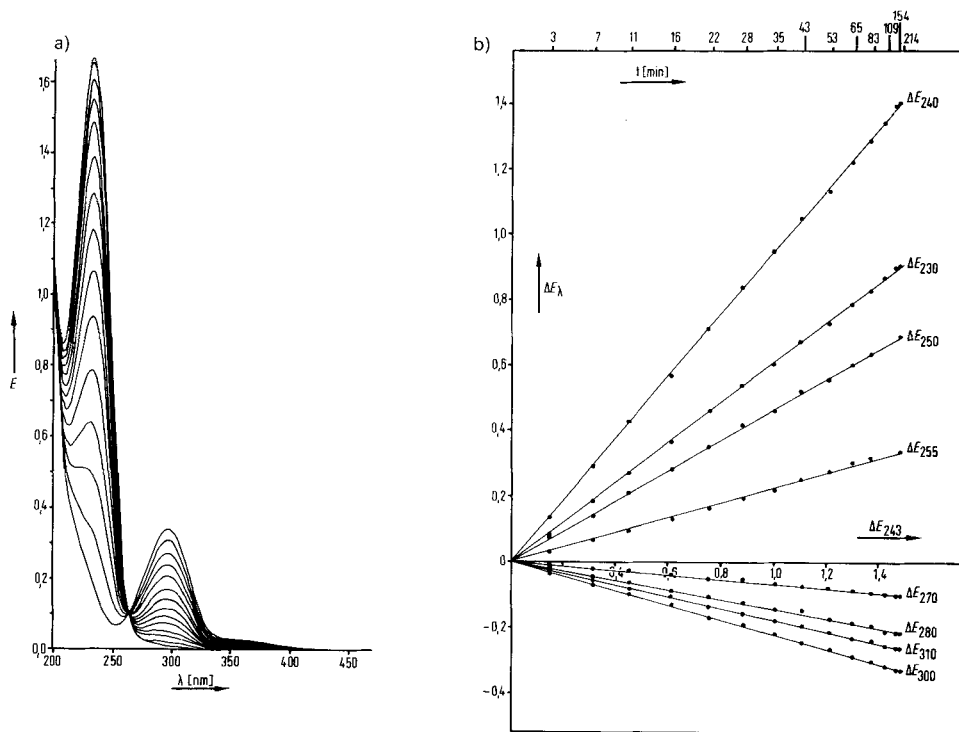


Fig. 19. Analytische Bestrahlung von **rac-46** bei RT. in MeOH mit 365-nm-Licht. a) Kurvenschar mit isobestischem Punkt. b) Lineares ED-Diagramm (s. Exper. 1.1.2.2.2).

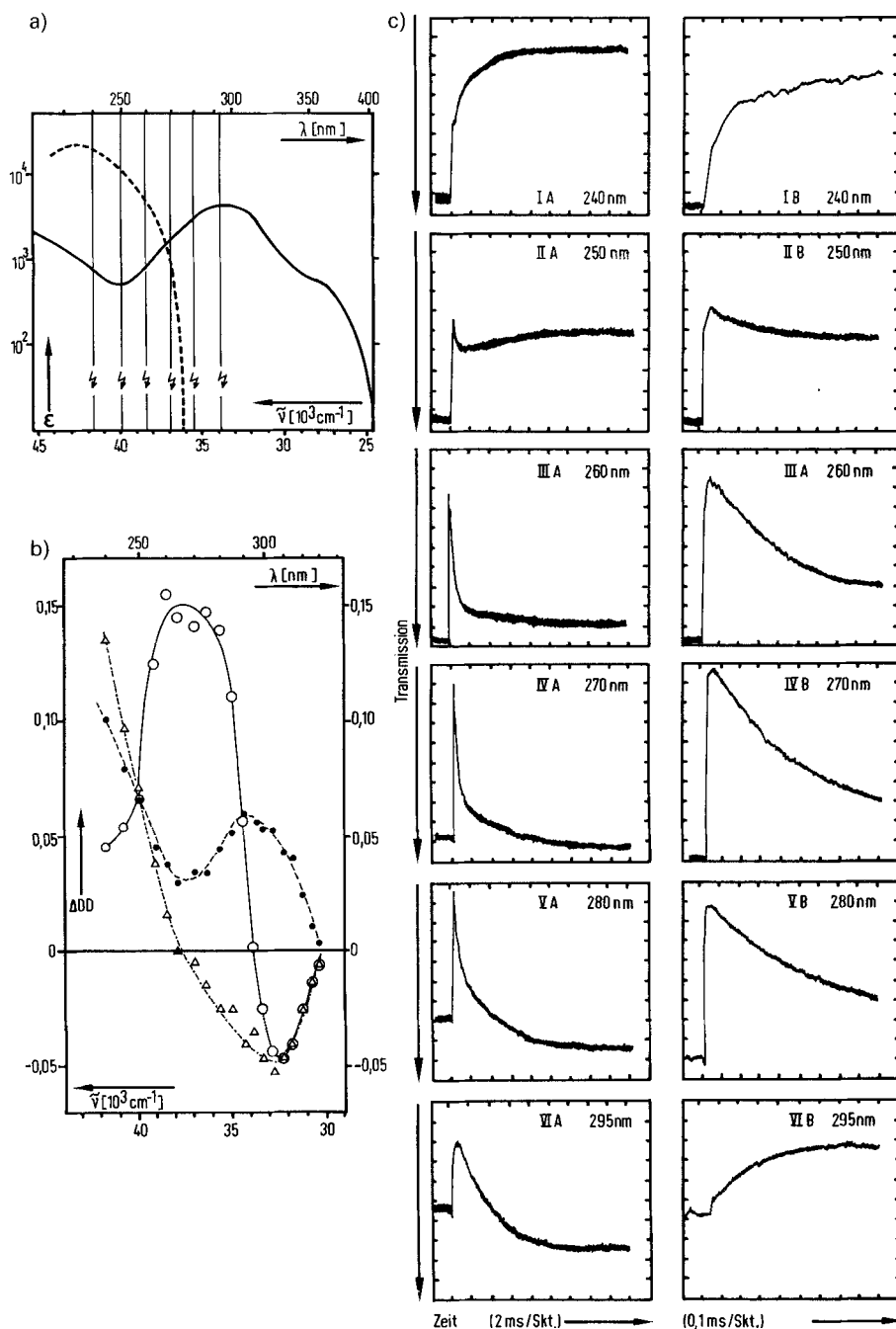


Fig. 20. Blitzlichtphotolyse von *rac*-46 bei RT. in MeOH. a) Elektronenabsorptionskurven von *rac*-46 (—) und *rac*-46 (R = CH₃) (---). b) Absorptionsdifferenzspektren der Blitzlichtphotolyse von *rac*-46 0 (○-○-○), 0,9 (●-●-●) und 18 ms (△-△-△) nach dem Photolyseblitz. c) Transmissions/Zeit-Kurven bei verschiedenen Wellenlängen (Zeilen I bis VI) und unterschiedlicher Zeitauflösung (Spalten A und B; s. Exper. 1.1.2.3).

schritt durch HPLC (Hexan/AcOEt 10:2, μ -Porasil, 1 ml/min, 254 und 313 nm). Nach Abziehen des Lsgm. verblieb ein braunes Öl, das nur eine Esterkomponente enthielt (HPLC, $^1\text{H-NMR}$) und durch präp. SC (Petrol-ether/AcOEt 4:1) gereinigt wurde. Man isolierte 303 mg farblosen, öligen Methylester und erhielt nach Kugelrohrdestillation (Badtemp. ca. 75°/0,05 Torr; einheitlich (HPLC)) 298 mg (83%) (3Z,5E)-6-Acetoxyhepta-3,5-dien-säure-methylester (**49**; R = CH₃). UV (MeOH): λ_{max} 234 (22 520). IR (CCl₄): 1760s (Enolacetat), 1745s (Ester-CO). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃): 2,00 (s, CH₃-C(6)); 2,15 (s, CH₃COO); 3,18 (ψd , J(H-C(2), H-C(3)) = 7,4, 2 H-C(2)); 3,69 (s, CH₃O); 5,65 (m, H-C(3)); 5,98 (ψd , J(H-C(4), H-C(5)) = 11,7, H-C(5)); 6,20 (ψt , J(H-C(3), H-C(4)) = 11,0, H-C(4)). Einstrahlen in ψd bei 3,18 machte m bei 5,65 zu d , J = 11,0. $^1\text{H-NMR}$ (C₆D₆): 1,69 (s, CH₃COO); 1,78 (s, CH₃-C(6)); 2,23 (d 2 H-C(2)); 3,30 (s, CH₃O); 5,65 (m, H-C(3)); 6,01 (m, H-C(4), H-C(5)). Anal. ber. für C₁₈H₁₄O₄ (298,2): C 60,60, H 7,02; gef.: C 60,47, H 7,12.

1.1.2.2. Formalkinetische Analyse. 1.1.2.2.1. Messung: s. Exper. 1.1.1.2.1. 1.1.2.2.2. Ergebnis: $1,44 \cdot 10^{-6}$ M an *rac*-**46**, 10/10, 365 nm, 214 min. Die nach 0, 3, 7, 11, 16, 22, 28, 35, 43, 53, 66, 83, 109, 154 und 214 min gemessenen Absorptionskurven schnitten sich in einem isobestischen Punkt, das zugehörige ED-Diagramm war linear (s. Fig. 19). Die MeOH-Lsg. zeigt nach [vor] der Bestrahlung ein Absorptionsmaximum bei 234 nm (21 405) [298 nm (45 110)]. Bei der Untersuchung des Bestrahlungsprodukts durch HPLC (Hexan/AcOEt 10:0,2, μ -Porasil, 6 ml/min, 254 und 313 nm) konnte nur der Ester **49** (R = CH₃) nachgewiesen werden.

1.1.2.3. Blizlichtspektroskopie. 1.1.2.3.1. Transientenspektrum ($c = 1,15 \cdot 10^{-5}$ M an *rac*-**46**; WG 295; 240–330 nm; s. Fig. 20b). Durch Extrapolieren auf $t = 0$ ms wurde das Dienketen (Maximum der $\Delta(OD)$ -Kurve um 265 nm) sichtbar gemacht. Die nach 0,9 ms registrierte $\Delta(OD)$ -Kurve zeigte ein Maximum in der Gegend von 295 nm, das nach 18 ms verschwunden war. Dem Dienketen **47** folgte auf seinem Wege zu **49** (R = CH₃) ein Folgetransient. Das Minimum der nach 18 ms gemessenen $\Delta(OD)$ -Kurve (umgesetztes *rac*-**46**) lag bei 305 nm, der Nulldurchgang erfolgte bei 265 nm. Unter gleichen Bedingungen folgte dem Dienketen (Maxima der $\Delta(OD)$ -Kurven 270–275 nm) auch in EtOH (maximale Konzentration nach 1,7 ms), BuOH (2,5 ms), *i*-PrOH (2,8 ms) *i*-BuOH (3,2 ms) und *tert*-Amylalkohol (25 ms) ein Folgetransient (295–310 nm). Recyclisierung zu *rac*-**46** wurde in nichtfluorierten Alkoholen nicht beobachtet.

1.1.2.3.2. Kinetische Messungen. S. Fig. 20c; Spalte A (B) = 2 (0,1) ms/Skt.; 0,05 V/Skt. *IA* und *IB* (240 nm; 1,50 V) zeigen den Aufbau von **49** (R = CH₃) aus **47** ohne erkennbare Teilprozesse. *Ila* und *Iib* (250 nm; 1,50 V): Die Absorption durchläuft ein Minimum (der Folgetransient zeigt eine geringere Absorption als Ketten und Ester). *IIIA* und *IIIB* (260 nm; 1,50 V) sowie *IVA* und *IVB* (270 nm; 1,50 V): Die unterschiedlichen Extinktionskoeffizienten der beteiligten Verbindungen bewirken einen Knick in der Kurve ($\epsilon_{\text{Ketene}} > \epsilon_{\text{Folgetransient}} > \epsilon_{\text{Ester}}$), in Zeile *III* besonders ausgeprägt. *VA* und *VB* (280 nm; 1,50 V) zeigen den Abbau des Ketens ohne Auflösung in Einzelschritte. *VIA* und *VIB* (295 nm; 2,00 V): Anfangs nahm die optische Dichte zu, später wieder ab (der Folgetransient absorbiert stärker als Ketten, Dienon und Ester). 11 Messungen bei 310 nm im Bereich von 2,3° bis 50,7° ($c = 2,73 \cdot 10^{-5}$ M an *rac*-**46**; WG 295) ergaben, dass keine Recyclisierung zu *rac*-**46** erfolgte. Für den Abbau des Folgetransienten wurde, verglichen mit der Recyclisierung in Cyclohexan, eine geringere, für seinen Aufbau eine weit geringere Temp.-Abhängigkeit festgestellt (s. [2]: Abschnitt 5.2.2.1.2.2). Aktivierungsparameter für den Aufbau des Folgetransienten: $E_a = 3,9$ kcal/mol; $\lg A = 6,32$; $\Delta H^\ddagger = 3,3$ kcal/mol; $\Delta S^\ddagger = -31,6$ cal/(mol·K); $\Delta G_{25}^\ddagger = 12,7$ kcal/mol; $k_{25} = 2890$ s⁻¹; für den Abbau des Folgetransienten: $E_a = 8,3$ kcal/mol; $\lg A = 8,25$; $\Delta H^\ddagger = 7,7$ kcal/mol; $\Delta S^\ddagger = -22,8$ cal/(mol·K); $\Delta G_{25}^\ddagger = 14,5$ kcal/mol; $k_{25} = 150$ s⁻¹. Unter vergleichbaren Bedingungen fand man in *i*-PrOH, abgesehen von einem verlangsamen Aufbau des Folgetransienten, analoge Verhältnisse (s. [2]: Abschnitt 5.2.2.1.2.2).

1.1.3. Bestrahlung in fluorierten Alkoholen. 1.1.3.1. In TFE. 1.1.3.1.1. Präparativ. Eine Lsg. von 681 mg (3,72 mmol) *rac*-**46** in 200 ml TFE bestrahlte man 5 h (s. Exper. 1.1.1.1). Die Reaktion wurde durch GC (5% XE 60, 140°) verfolgt, das ölige Produkt durch präp. SC (dreimaliges Entwickeln mit Cyclohexan/AcOEt 4:1 an 5 Platten) und Kugelrohrdestillation (bis 120° Badtemp./0,5 Torr) gereinigt: 930 mg (85%) (3Z,5E)-6-Acetoxyhepta-3,5-dien-säure-(trifluorethyl)ester (**49**; R = CF₃CH₂). UV (MeOH): λ_{max} 234 (21 490). IR (CCl₄): 1765s (Ester-CO und Enolacetat). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃): 2,00 (s, CH₃-C(6)); 2,15 (s, CH₃COO); 3,29 (d, J(H-C(2), H-C(3)) = 7,4, 2 H-C(2)); 4,48 (q, J = 8,5, CF₃CH₂); 5,63 (ψq , J(H-C(2), H-C(3)) = 7,4, J(H-C(3), H-C(4)) = 10,7, H-C(3)); 5,97 (ψd , J(H-C(4), H-C(5)) = 11,8, H-C(5)); 6,24 (dd, J(H-C(3), H-C(4)) = 10,7, J(H-C(4), H-C(5)) = 11,8, H-C(4)). Einstrahlen in d bei 3,29 machte ψq bei 5,63 zum d , J = 10,7. Anal. ber. für C₁₁H₁₃F₃O₄ (266,2): C 49,63, H 4,92, F 21,41; gef.: C 49,59, H 4,89, F 21,16.

1.1.3.1.2. Formalkinetische Analyse. 1.1.3.1.2.1. Messung: s. Exper. 1.1.1.2.1. 1.1.3.1.2.2. Ergebnis: $6,11 \cdot 10^{-5}$ M, 10/10, 365 nm, 100 min. Die nach 0, 1, 3, 6, 10, 16, 20, 28, 40 und 100 min gemessenen Absorptionskurven (s. [1]: Abb. 35A) schnitten sich in einem isobestischen Punkt bei 264 nm (820), das zugehörige ED-Diagramm (s. [1]: Abb. 35B) war linear. Das Bestrahlungsprodukt zeigte ein Absorptionsmaximum bei 231 nm (21 120).

1.1.3.1.3. *Blitzlichtspektroskopie*. 1.1.3.1.3.1. *Transientenspektrum* ($c = 3,04 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ an *rac*-**46**; *WG* 320; 230–330 nm; s. *Fig. 21a*). Durch Extrapolieren auf $t = 0 \text{ ms}$ wurde das Dienketen (Maximum der $\Delta(OD)$ -Kurve bei 270 nm) sichtbar gemacht. Das Maximum der nach 45 s gemessenen Kurve (gebildeter Ester **49** ($R = \text{CH}_2\text{CF}_3$)) lag zwischen 230 und 235 nm. Das Minimum (umgesetztes Edukt *rac*-**46**) lag zwischen 295 und 300 nm, der Nulldurchgang fand zwischen 260 und 265 nm statt.

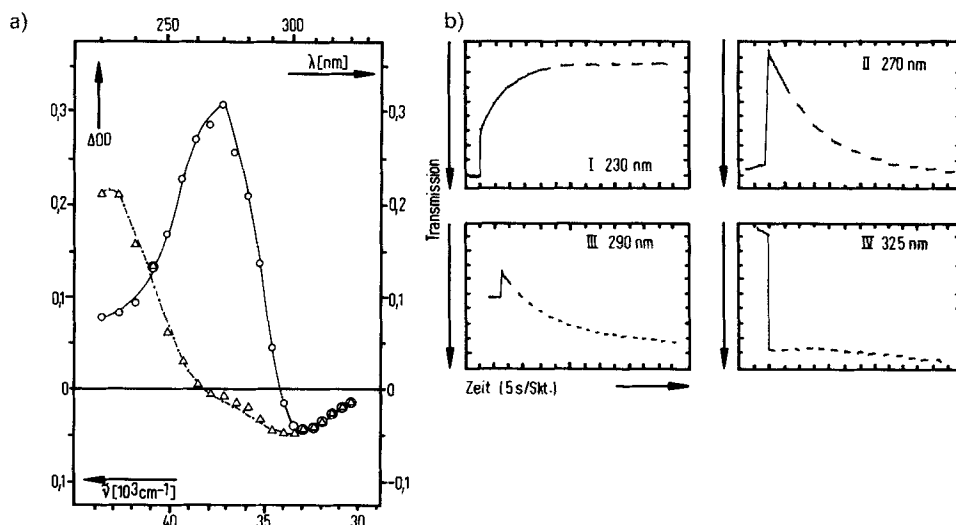


Fig. 21. Blitzlichtphotolyse von *rac*-**46** bei RT. in TFE. a) Absorptionsdifferenzspektren 0 (○—○—○) und 45 s (△—△—△) nach dem Photolyseblitz. b) Transmissions/Zeit-Kurven bei verschiedenen Wellenlängen (s. *Exper. 1.1.3.1.3*).

1.1.3.1.3.2. *Kinetische Messungen*. S. *Fig. 21b*; 5 s/Skt.; 0,05 V/Skt. I (230 nm; 1,00 V): Aufbau von **49** ($R = \text{CF}_3\text{CH}_2$); II (270 nm; 0,80 V) und III (290 nm; 1,00 V): Abbau von **47**. IV (325 nm; 2,00 V; ohne Filter) verdeutlicht, dass in geringem Ausmass Recyclisierung auftritt. Um die Aktivierungsparameter für Recyclisierung und Adduktbildung zu bestimmen, wurden 47 Messungen zwischen $5,8^\circ$ und $51,8^\circ$ vorgenommen ($c = 3,20 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; *WG* 295; 270 nm (Ketenabbau); s. [2]; Tab. 7 und Abb. 7). Der Anteil an Recyclisierung wurde mittels 12 Messungen zwischen $25,0^\circ$ und $51,8^\circ$ bestimmt; Messwellenlänge 320 nm, ohne Filter. Aktivierungsparameter für die Recyclisierung: $E_a = 15,1 \text{ kcal/mol}$; $\lg A = 9,55$; $\Delta H^\ddagger = 14,5 \text{ kcal/mol}$; $\Delta S^\ddagger = -16,9 \text{ cal/(mol} \cdot \text{K)}$; $\Delta G_{25}^\ddagger = 19,6 \text{ kcal/mol}$; $k_{25} = 0,028 \text{ s}^{-1}$; für die Adduktbildung: $E_a = 6,5 \text{ kcal/mol}$; $\lg A = 3,75$; $\Delta H^\ddagger = 5,9 \text{ kcal/mol}$; $\Delta S^\ddagger = -43,4 \text{ cal/(mol} \cdot \text{K)}$; $\Delta G_{25}^\ddagger = 18,8 \text{ kcal/mol}$; $k_{25} = 0,100 \text{ s}^{-1}$.

1.1.3.2. *Bestrahlung in HFIP*. 1.1.3.2.1. *Präparativ*. Eine Lsg. von 502 mg (3,02 mmol) *rac*-**46** in 75 ml HFIP wurde mit wenig festem NaHCO_3 versetzt und 2,5 h bestrahlt (s. *Exper. 1.1.1.1*). Die Reaktion kontrollierte man UV-spektroskopisch (20 μl Reaktionslg. auf 5 ml verdünnt). Das Produkt enthielt laut DC (Cyclohexan/AcOEt 4:1) nur eine Hauptkomponente, geringe Mengen verblieben am Start. Die Reaktionslg. wurde filtriert und i. V. einer Ölpumpe eingengt; das Lsgm. gewann man durch Auffangen in einer mit fl. N_2 gekühlten Vorlage weitgehend zurück. Das angefallene gelbe Öl nahm man in H_2O -freiem Et_2O auf, filtrierte die Lsg. über Aluminiumoxid (neutral, Akt.-St. III) und destillierte den Rückstand des eingengten Filtrats im Kugelrohr (Badtemp. bis $130^\circ/0,5 \text{ Torr}$). Es fielen 768 mg (76%) eines Öls an, in dem laut GC (3% *XE* 60; 110°) **49** ($R = (\text{CF}_3)_2\text{CH}$) grösser als 98% anwesend war. Nach präp. HPLC (Petrolether/ Et_2O 10:0,5; 2 Silica-Kartuschen (Waters), 0,1 l/min) und erneuter Kugelrohrdestillation: 644 mg (64%) analysenreiner (3*Z*,5*E*)-6-Acetoxyhepta-3,5-diensäure-[2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)ethyl]ester (**49**; $R = (\text{CF}_3)_2\text{CH}$). UV (MeOH): λ_{max} 228 (19 200). IR (Film): 1780s (Ester-CO), 1760s (Enolacetat). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 2,01 (s, $\text{CH}_3\text{-C(6)}$); 2,13 (s, CH_3COO); 3,37 (dd, $J(\text{H-C(2)}, \text{H-C(3)}) = 7,2$, $J(\text{H-C(2)}, \text{H-C(4)}) = 1,6$, 2 H-C(2)); 5,60 (m, $J(\text{H-C(3)}, \text{H-C(4)}) = 10,8$, H-C(3)); 5,77 (7 Linien-Signal, $J = 6,1$, $(\text{CF}_3)_2\text{CH}$); 5,95 (d mit Fs., $J(\text{H-C(4)}, \text{H-C(5)}) = 11,7$, H-C(5)); 6,28 (m, H-C(4)). Einstrahlen in dd bei 3,37 ergab ψd bei 5,60 und dd bei 6,28. Sättigte man das Signal bei 5,60 oder bei 6,28, wurde jenes bei 3,37 zum d; im letzteren Fall wurde d bei 5,95 zum s mit Fs. Anal. ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{F}_6\text{O}_4$ (334,2): C 43,13, H 3,62, F 34,11; gef.: C 43,02, H 3,74, F 34,08.

1.1.3.2.2. *Formalkinetische Analyse.* 1.1.3.2.2.1. *Messung.* Die Lsg. bestrahlte man bei RT. in einer speziellen Bestrahlungsküvette (vgl. [51]: Abb. 7) unter Verwendung einer besonderen Bestrahlungsapparatur (vgl. [7c]: Abb. 5a und 5b sowie [51]: Abb. 8 und 9). Zur Ermittlung von ϵ wurde die Charakteristik der Küvette berücksichtigt. Die für die nachstehenden Untersuchungen angegebenen Daten beziehen sich der Reihe nach auf Konzentration, Spaltweiten des Monochromators (in nm), Wellenlänge, Bestrahlungsdauer und Küvettendurchmesser.

1.1.3.2.2.2. *Ergebnis:* $7.22 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ an *rac-46*, 10/10, 365 nm, 60 min, 1,275 cm. Die nach 0, 2, 4, 6, 9, 5, 13, 5, 18, 24, 36 und 60 min gemessenen Absorptionskurven (s. [2]: Abb. 1A) schnitten sich nicht in einem isosbestischen Punkt; die zugehörigen ED- und EDQ-Diagramme (s. [2]: Abb. 1B und 1C sowie Tab. 1A und 1B) waren nichtlinear. Die HFIP-Lsg. zeigte nach [vor] der Bestrahlung ein Absorptionsmaximum bei 229 nm (16800) [301 nm (4310)].

1.1.3.2.3. *Blitzlichtspektroskopie.* 1.1.3.2.3.1. *Transientenspektrum* ($c = 2.02 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ an *rac-46*; WG 295; 230–330 nm; s. Fig. 22a). Durch Extrapolieren auf $t = 0 \text{ ms}$ wurde **47** (Maximum der $\Delta(OD)$ -Kurve bei 270 nm) sichtbar gemacht. Das Maximum der nach 100 s gemessenen Kurve (gebildeter Ester **49** ($R = (\text{CF}_3)_2\text{CH}$)) lag bei 235 nm, das Minimum (umgesetztes *rac-46*) bei 300 nm, der Nulldurchgang fand zwischen 270 und 275 nm statt.

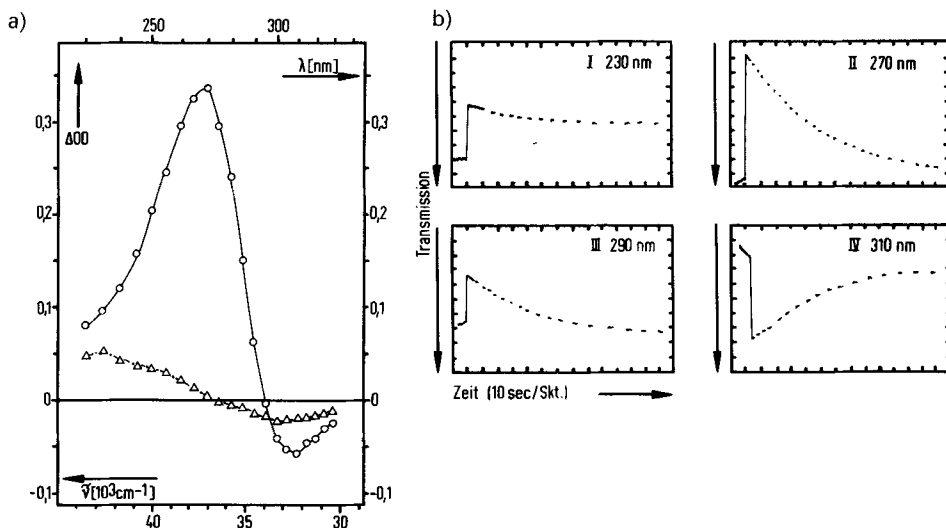


Fig. 22. Blitzlichtphotolyse von *rac-46* bei RT. in HFIP. a) Absorptionsdifferenzenspektren 0 (○—○—○) und 100 s (△—△—△) nach dem Photolyseblitz. b) Transmissions/Zeit-Kurven bei verschiedenen Wellenlängen (s. Exper. 1.1.3.2.3).

1.1.3.2.3.2. *Kinetische Messungen* (s. Fig. 22b; 10 s/Skt.; 0,05 V/Skt.): I (230 nm, 0,80 V) zeigt die Bildung des Esters, II (270 nm; 0,80 V) und III (290 nm; 1,20 V): Abbau von **47**. IV (310 nm; 2,00 V) hebt die überwiegend erfolgende Recyclisierung hervor. Um die Aktivierungsparameter für die Recyclisierung zu bestimmen, wurden 25 Messungen zwischen 4,6° und 40,6° vorgenommen ($c = 2,95 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; WG 320; 270 nm (Ketenabbau), s. [2]: Tab. 8). Der Anteil an Recyclisierung wurde im gleichen Temp.-Bereich bei 315 nm kontrolliert; er war grösser als 90%, konnte aber wegen zu grossem Messlichteinfluss nicht genau bestimmt werden. Als Näherung für die Aktivierungsparameter der Recyclisierung wurden daher die Parameter des Ketenabbaus genommen: $E_a = 14,8 \text{ kcal/mol}$; $\lg A = 9,18$; $\Delta H^\ddagger = 14,2 \text{ kcal/mol}$; $\Delta S^\ddagger = -18,5 \text{ cal/(mol} \cdot \text{K)}$; $\Delta G_{25}^\ddagger = 19,7 \text{ kcal/mol}$; $k_{25} = 0,021 \text{ s}^{-1}$.

1.1.4. *Blitzlichtspektroskopie in Abwesenheit eines protischen Nucleophils.* 1.1.4.1. *Transientenspektrum* ($c = 1,06 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ an *rac-46* in Cyclohexan; WG 295; 235–330 nm; s. Fig. 13a). Das Maximum der auf $t = 0 \text{ ms}$ extrapolierten $\Delta(OD)$ -Kurve (**47**) lag bei ca. 265 nm, das Minimum (zum Keten umgesetztes *rac-46*) zwischen 300 und 305 nm; der Nulldurchgang fand zwischen 290 und 295 nm statt.

1.1.4.2. *Kinetische Messungen* (s. Fig. 13b; 50 s/Skt.; 0,05 V/Skt.): I (265 nm; 1,00 V): Abbau von **47** zu *rac-46* ($k = 0,019 \text{ s}^{-1}$). II (305 nm; 2,00 V): Rückbildung von *rac-46* aus **47** ($k = 0,017 \text{ s}^{-1}$). Um die Aktivierungsparameter für die Recyclisierung von **47** zu *rac-46* (s. Tab. 3) zu bestimmen, wurden 56 Messungen zwischen 8,0° und 57,8° vorgenommen ($c = 1,12 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; WG 305; 270 nm; s. [2]: Abschnitt 5.2.2.1.1.1).

1.2. *Bestrahlung bei tiefer Temp.* 1.2.1. *Formalkinetische Analyse.* 1.2.1.1. *Messung.* Die Lsg. (MCI 1:4, frisch über basisches Aluminiumoxid (Woelm, Akt.-St. Super I) filtriert) wurde bei -190° , im übrigen unter den Bedingungen von *Exper. 1.1.3.2.2.1*, bestrahlt und vermessen.

1.2.1.2. *Ergebnis:* $2,45 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ an *rac-46* bei RT. [bei -190°]: $\lambda_{\text{max}} = 291 \text{ nm}$ (4850) [302 nm (5050)], 10/10, 365 nm, 190,5 min, 1,275 cm. Die nach 0, 1,5, 4,5, 8,5, 13,5, 20,5, 30,5, 43,5, 58,5, 82,5, 118,5 und 190,5 min gemessenen Absorptionskurven schnitten sich bei 297 nm (4650) in einem Punkt. Die zugehörigen ED- und EDQ-Diagramme waren allerdings nichtlinear. Weitere Bestrahlung bewirkte Abbau des Ketenspektrums [λ_{max} 274 (23 250) und 286 nm (17 940)]. Nach Erwärmen der bestrahlten Probe auf RT. liess sich durch DC (Cyclohexan/AcOEt 4:1) nur wenig zurückgebildetes Edukt *rac-46* nachweisen, während die Hauptmenge auf der Startlinie verblieb; das UV-Spektrum ($\lambda_{\text{max}} = 265 \text{ nm}$) der Reaktionslg. war stark verändert.

1.2.2. *IR-Spektroskopie.* 1.2.2.1. *Messung.* Die Bestrahlungen wurden unter Verwendung einer besonderen Apparatur (s. [9]: Abschnitt 6.3.2.1 und 6.3.2.2) mit dem von einem Kantenfilter (WG 335, $d = 2 \text{ mm}$) durchgelassenen Licht einer Hg-Hochdrucklampe (Osram, HBO 200) durchgeführt.

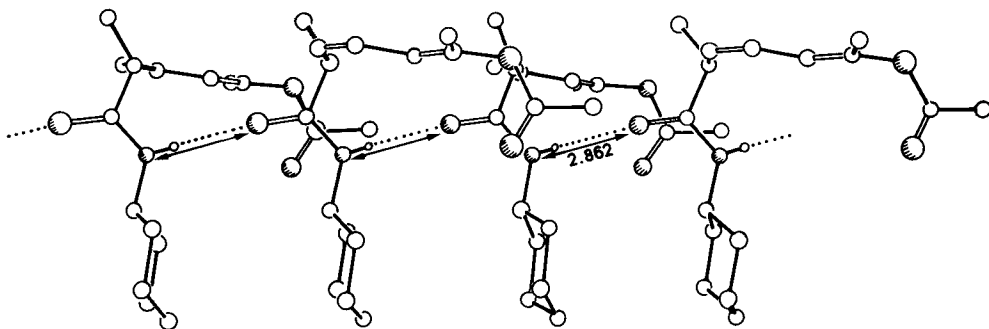
1.2.2.2. *Ergebnis.* Etwa 1 mg *rac-46* wurde als Film ohne Verwendung eines Abstandhalters unmittelbar zwischen zwei unprofilierte NaCl-Platten gebracht. Bei RT. nahm man ein Spektrum auf. Im anschliessend bei -190° gemessenen Spektrum waren die Banden schärfer geworden, hatten ihre Lage jedoch nicht verändert. Sodann bestrahlte man bei dieser Temp. und nahm nach kurzen Intervallen (0,125, 0,375, 0,500, 0,500, 0,500, 1,000, 2,000, 1,000 s) jeweils ein Spektrum auf. *Fig. 12a* zeigt den Spektrenausschnitt im Bereich der Ketenaabsorption nach insgesamt 6 s Bestrahlungsdauer. Ohne weiter zu bestrahlen wurde bei verschiedenen Temp. jeweils ein Spektrum aufgenommen. Die Ausschnitte B bis E von *Fig. 12* lassen deutlich erkennen, dass mit zunehmender Temp. die Bande bei 2095 cm^{-1} ab- und diejenige bei 2116 cm^{-1} zunahm. Bei -143° war schliesslich nur noch eine scharfe Bande bei 2116 cm^{-1} zu beobachten. Erneutes Abkühlen der Probe auf -190° änderte das Spektrum nicht. Bestrahlte man anschliessend erneut bei -190° , so nahm die Intensität der Bande bei 2116 cm^{-1} zu und gleichzeitig wurde die Bande bei 2095 cm^{-1} wiederaufgebaut. Nach einer Bestrahlungsdauer von insgesamt 15 s belief sich der Umsatz auf ca. 15%. Danach wurde die Probe auf RT. erwärmt. Eine abschliessende IR-Messung zeigte, dass das Keten verschwunden und *rac-46* zurückgebildet worden war.

2. (RS)-6-Acetoxy-2,6-dimethyl-2,4-cyclohexadien-1-on (= (RS)-Essigsäure-(1,5-dimethyl-6-oxo-2,4-cyclohexadienyl)ester; *rac-5*). – 2.1. *Bestrahlung bei RT.* 2.1.1. *In Gegenwart von Cyclohexylamin.* 2.1.1.1. *Präparativ.* Eine Lsg. von 363 mg (2,01 mmol) *rac-5* (Elektronenabsorptionsspektrum s. *Fig. 3*; Herstellung s. [22]: Abschnitt 5.2) und 5,0 ml (43,6 mmol) frisch destilliertem Cyclohexylamin in 200 ml H_2O -freiem Et_2O wurde bestrahlt (s. *Exper. 1.1.1.1*). Nach 2 h war kein Edukt mehr nachweisbar (UV, DC (Cyclohexan/AcOEt 1:1)). Die Reaktionslg. wurde mit 25 ml 10% AcOH versetzt, mit 50 ml H_2O gewaschen und getrocknet (MgSO_4). Das nach Abziehen des Lsgm. verbliebene gelb gefärbte Öl (das laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur eine Amidkomponente enthielt) reinigte man durch präp. SC (Cyclohexan/AcOEt 3:2 an drei Platten). Mit Et_2O wurden 480 mg (85%) kristallines (2RS,3Z,5E)-6-Acetoxy-2-methylhepta-3,5-diensäure-N-cyclohexylamid (5RS,1E,3Z)-Essigsäure-[5-(N-cyclohexylcarbamoyl)-1,5-dimethylpenta-1,3-dienyl]ester; *rac-9a*) eluiert. Schmp. $133^\circ\text{--}136^\circ$ (EtOH/ Et_2O /Petrolether); [17]: $134^\circ\text{--}135^\circ$. UV (EtOH): λ_{max} 240 (23 800); [17]: 238 (23 100). IR (KBr): 3300s (NH), 1750s (Enolacetat), 1640s (Amid-CO), 1550s (II. Amidbande); [17] (in CCl_4): 1755s (Enolacetat), 1670 (Amid-CO). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1,25 (d, $J = 7,0$, $\text{CH}_3\text{--C}(2)$); 2,01 (ψ s, $\text{CH}_3\text{--C}(6)$); 2,16 (s, CH_3COO); 3,25 (m, $\text{H--C}(2)$); 3,72 (m, H--C--N), 5,49 (ψ t, $J(\text{H--C}(2), \text{H--C}(3)) = 9,0$, $J(\text{H--C}(3), \text{H--C}(4)) = 11,6$, $\text{H--C}(3)$); 6,00 (ψ d, $J(\text{H--C}(4), \text{H--C}(5)) = 11,5$, $\text{H--C}(5)$); 6,14 (ψ t, $J(\text{H--C}(4), \text{H--C}(5)) = 11,5$, $J(\text{H--C}(3), \text{H--C}(4)) = 11,6$, $\text{H--C}(4)$). Einstrahlen in ψ t bei 5,49 veränderte ψ t bei 6,14 in ψ d, $J = 11,5$. Einstrahlen in m bei 3,25 machte ψ t bei 5,49 zu ψ d, $J = 11,6$. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): 1,30 (d, $J = 7,0$, $\text{CH}_3\text{--C}(2)$); 1,67 (s, CH_3COO); 1,77 (ψ s, $\text{CH}_3\text{--C}(6)$); 3,03 (m, $\text{H--C}(2)$); 3,87 (m, H--C--N); 5,06 (m, NH); 5,58 (ψ t, $J(\text{H--C}(3), \text{H--C}(4)) = 11,6$, $J(\text{H--C}(2), \text{H--C}(3)) = 9,0$, $\text{H--C}(3)$); 5,93 (ψ t, $J(\text{H--C}(4), \text{H--C}(5)) = 11,4$, $J(\text{H--C}(3), \text{H--C}(4)) = 11,6$, $\text{H--C}(4)$); 6,12 (ψ d, $J(\text{H--C}(4), \text{H--C}(5)) = 11,5$, $\text{H--C}(5)$). Einstrahlen in m bei 3,03 änderte ψ t bei 5,58 zu ψ d, $J = 11,5$ und 3. Einstrahlen in d bei 1,30 machte m bei 3,03 zu ψ d, $J = 9$. Für NOE-Studien wurde eine 6% Lsg. von *rac-9a* in C_6D_6 verwendet; Ergebnis s. Kap. 2.1. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 15,7 (q, $\text{CH}_3\text{--C}(6)$); 17,7 (q, $\text{CH}_3\text{--C}(2)$); 20,8 (q, CH_3COO); 24,7 (t, $\text{C}(\beta)$ von Cyclohexyl); 25,5 (t, $\text{C}(\gamma)$ von Cyclohexyl); 32,9 (t, $\text{C}(\alpha)$ von Cyclohexyl); 40,0 (d, $\text{C}(2)$); 48,1 (d, $\text{C}(1)$ von Cyclohexyl); 113,0 (d, $\text{C}(5)$); 123,9 (d, $\text{C}(4)$); 132,0 (d, $\text{C}(3)$); 149,6 (s, $\text{C}(6)$); 169,0 (s, CH_3COO); 172,4 (s, $\text{C}(1)$). Einstrahlen in Signal von $\text{H--C}(4)$ ($\text{H--C}(2)$) bewirkte praktisch keinen (einen grossen) Effekt an $\text{C}(1)$. Molmasse ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{NO}$: 279,1834; gef.: 279,1837 (MS).

Röntgenstrukturanalyse von rac-9a (s. *Fig. 1*). $a = 18,397(3)$, $b = 18,397(3)$, $c = 9,712(2) \text{ \AA}$; $V = 3287,0 \text{ \AA}^3$ (-100°); tetragonal; $P4_21c$; $Z = 8$; $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{NO}_3$; $\rho_{\text{ber.}} = 1,129$ (-100°), $\rho_{\text{exp.}} = 1,10$ (20°) g/cm^3 ; R_3 -Diffraktometer (Nicolet); $2\theta/\theta$ -Scan; Mo-K α -Strahlung, -100° ; 2058 [F grösser als $\sigma(F)$] von 2246 unabhängigen Reflexen ($\theta_{\text{max}} = 28^\circ$); $R_w = 0,038$ [$w = 1/\sigma^2(F)$]; SHELXTL [52]. Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel

Tab. 4. Bindungsabstände (Å), Bindungswinkel (°) und Torsionswinkel (°) von *rac-9a*

Bindungsabstände [Å]		Bindungswinkel [°]		Torsionswinkel [°]	
O(1)–C(1)	1,232(3)	O(1)–C(1)–N(1)	123,3(3)	O(1)–C(1)–C(2)–C(3)	–72,4(3)
O(2)–C(6)	1,434(3)	O(1)–C(1)–C(2)	120,7(2)	O(1)–C(1)–C(2)–C(A)	48,7(4)
O(2)–C(7)	1,352(4)	O(2)–C(6)–C(5)	115,9(2)	N(1)–C(1)–C(2)–C(3)	103,9(3)
O(3)–C(7)	1,196(4)	O(2)–C(6)–C(E)	113,2(2)	N(1)–C(1)–C(2)–C(A)	–135,1(3)
N(1)–C(1)	1,330(4)	O(2)–C(7)–O(3)	123,4(3)	N(1)–C(8)–C(9)–C(10)	176,7(3)
N(1)–C(8)	1,466(4)	O(2)–C(7)–C(F)	109,8(3)	N(1)–C(8)–C(13)–C(12)	–176,5(3)
C(1)–C(2)	1,526(4)	O(3)–C(7)–C(F)	126,8(3)	C(1)–N(1)–C(8)–C(9)	119,1(3)
C(2)–C(3)	1,503(4)	N(1)–C(1)–C(2)	115,9(2)	C(1)–N(1)–C(8)–C(13)	–117,8(3)
C(2)–C(A)	1,524(4)	N(1)–C(8)–C(9)	109,0(3)	C(1)–C(2)–C(3)–C(4)	–107,5(3)
C(3)–C(4)	1,340(4)	N(1)–C(8)–C(13)	111,4(3)	C(2)–C(3)–C(4)–C(5)	–0,6(5)
C(4)–C(5)	1,440(4)	C(1)–N(1)–C(8)	125,0(2)	C(3)–C(4)–C(5)–C(6)	–178,7(3)
C(5)–C(6)	1,333(4)	C(1)–C(2)–C(3)	107,0(2)	C(4)–C(5)–C(6)–O(2)	174,9(3)
C(6)–C(E)	1,465(4)	C(1)–C(2)–C(A)	111,5(2)	C(4)–C(5)–C(6)–C(E)	–0,9(5)
C(7)–C(F)	1,490(4)	C(2)–C(3)–C(4)	128,3(2)	C(6)–O(2)–C(7)–O(3)	–2,1(4)
C(8)–C(9)	1,521(6)	C(3)–C(2)–C(A)	110,6(2)	C(6)–O(2)–C(7)–C(F)	178,7(2)
C(8)–C(13)	1,500(5)	C(3)–C(4)–C(5)	125,0(3)	C(7)–O(2)–C(6)–C(5)	103,8(3)
C(9)–C(10)	1,539(6)	C(4)–C(5)–C(6)	124,6(3)	C(7)–O(2)–C(6)–C(E)	–79,7(3)
C(10)–C(11)	1,494(6)	C(5)–C(6)–C(E)	130,8(3)	C(8)–N(1)–C(1)–O(1)	5,6(5)
C(11)–C(12)	1,493(6)	C(6)–O(2)–C(7)	117,1(2)	C(8)–N(1)–C(1)–C(2)	–170,5(3)
C(12)–C(13)	1,521(5)	C(8)–C(9)–C(10)	110,6(3)	C(8)–C(9)–C(10)–C(11)	–54,4(5)
		C(8)–C(13)–C(12)	112,0(3)	C(9)–C(8)–C(13)–C(12)	–54,7(4)
		C(9)–C(8)–C(13)	111,2(3)	C(9)–C(10)–C(11)–C(12)	56,0(5)
		C(9)–C(10)–C(11)	111,8(3)	C(10)–C(11)–C(12)–C(13)	–56,2(5)
		C(10)–C(11)–C(12)	111,3(3)	C(11)–C(12)–C(13)–C(8)	55,8(5)
		C(11)–C(12)–C(13)	111,1(3)	C(13)–C(8)–C(9)–C(10)	53,5(5)
				C(A)–C(2)–C(3)–C(4)	130,8(3)

Fig. 23. Anordnung von *rac-9a* im Kristall

zwischen Nicht-H-Atomen s. Tab. 4. Die Anordnung der Moleküle im Kristall (s. Fig. 23) wird von der intermolekularen H-Brückenbindung (2.862 Å) zwischen N(1) und O(1) (s. Fig. 1) bestimmt. Fig. 23 zeigt eine Projektion der resultierenden Molekülkette: die Cyclohexyl-Reste sind von Kettenebenen eingerahmt. Dabei entstehen grössere Kanäle (für die Cyclohexyl-Reste) und kleinere (die im wesentlichen leer sind). Die weitmaschige Kristallpackung erklärt die geringe Dichte.

2.1.1.2. *Formalkinetische Analyse.* 2.1.1.2.1. *Messung:* s. Exper. 1.1.1.2.1. 2.1.1.2.2. *Ergebnis:* Hexan-Lsg., $7,26 \cdot 10^{-5}$ M an *rac-5* und $6,0 \cdot 10^{-3}$ M an Cyclohexylamin, 10/10 mm, 365 nm, 87,6 min. Die nach 0, 1,2, 3,2, 5,6, 9,6, 13,6, 19,6, 33,2 und 87,6 min gemessenen Absorptionskurven (s. [1]: Abb. 44A) schnitten sich in einem isobestischen Punkt bei 268 nm (1790), das zugehörige ED-Diagramm (s. [1]: Abb. 44B) war linear. Das Bestrahlungspro-

dukt zeigte ein Absorptionsmaximum bei 241 nm (18350). Bei der Untersuchung der Bestrahlungslsg. konnte nur eine Komponente nachgewiesen werden (DC).

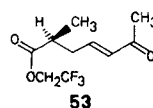
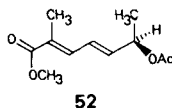
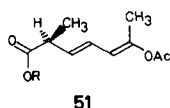
2.1.2. *Bestrahlung in nichtfluorierten Alkoholen.* 2.1.2.1. *In MeOH.* 2.1.2.1.1. *Präparativ.* Eine Lsg. von 600 mg (3,33 mmol) *rac-5* in 300 ml H₂O-freiem MeOH wurde bestrahlt (s. *Exper. 1.1.1.1*). Nach 4 h war laut GC (10% UCCW 982, 140°) das Edukt verschwunden. Das nach Abziehen des Lsgm. verbliebene gelb gefärbte Öl (laut GC und HPLC (Hexan/Et₂O 10:1, μ -Porasil, 2 ml/min, 254 und 280 nm) einheitlich) reinigte man durch präp. SC (3maliges Entwickeln mit Petrolether/Et₂O 4:1) und Kugelrohrdestillation (Badtemp. ca. 130°/0,8 Torr) und erhielt 643 mg (91%) farblosen öligen (2RS,3Z,5E)-6-Acetoxy-2-methylhepta-3,5-diensäure-methylester (*rac-9b*; R = CH₃). UV (MeOH): $\lambda_{\max}$ 237,5 (22600). IR (Film): 1760s (Enolacetat), 1745s (Ester-CO). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,24 (d, J = 7,0, CH₃-C(2)); 2,00 (s, CH₃-C(6)); 2,15 (s, CH₃COO); 3,47 (m, H-C(2)); 3,67 (s, CH₃O); 5,49 (pt, J(H-C(3), H-C(4)) = 9,7, H-C(3)); 6,05 (m, H-C(4), H-C(5)). Anal. ber. für C₁₁H₁₆O₄ (212,3): C 62,25, H 7,60; gef.: C 62,14, H 7,73.

2.1.2.1.2. *Formalkinetische Analyse.* 2.1.2.1.2.1. *Messung:* s. *Exper. 1.1.1.2.1*. 2.1.2.1.2.2. *Ergebnis:* $5,66 \cdot 10^{-5}$ M an *rac-5*, 10/10, 365 nm, 61,6 min. Die nach 1,2, 2,4, 4,4, 8,4, 12,4, 16,4 und 61,6 min gemessenen Absorptionskurven (s. [1]: Abb. 26A) schnitten sich bei 266 nm (880) in einem isobestischen Punkt, das zugehörige ED-Diagramm (s. [1]: Abb. 26B) war linear. Das Bestrahlungsprodukt zeigte ein Absorptionsmaximum bei 237 nm (21910).

2.1.2.1.3. *Blitzlichtspektroskopie.* 2.1.2.1.3.1. *Transientenspektrum* ($c = 4,22 \cdot 10^{-5}$ M an *rac-5*; WG 295; 235–335 nm; s. *Fig. 5b*). Durch Extrapolation auf $t = 0$ ms wurde 7 (Maximum zwischen 280 und 285 nm) sichtbar. Da grösser als 300 nm die $\Delta(OD)$ -Werte der nach 2,5 ms aufgenommenen Kurve jene der nach $t = 0$ ms extrapolierten Kurve geringfügig und jene der nach 90 ms registrierten Kurve deutlich übertrafen, folgte 7 auf seinem Wege zu *rac-9b* (R = CH₃) zunächst ein Folgetransient. Das Minimum der nach 90 ms aufgezeichneten $\Delta(OD)$ -Kurve (umgesetztes *rac-5*) lag bei 305 nm, der Nulldurchgang fand zwischen 265 und 270 nm statt.

2.1.2.1.3.2. *Kinetische Messungen* (s. *Fig. 5c*; Spalte A = 10 ms/Skt.; Spalte B = 1 ms/Skt.; 0,05 V/Skt.). IA und IB (240 nm; 0,60 V) zeigen den Aufbau von *rac-9b* (R = CH₃) aus 7 ohne erkennbare Teilprozesse. IIA und IIB (255 nm; 0,80 V): Ketten, Folgetransient und Ester absorbieren gleich stark. IIIA und IIIB (285 nm; 0,70 V): Der Abbau von 7 zu *rac-9b* (R = CH₃) lässt sich nicht in Einzelschritte auflösen. IVA und IVB (300 nm; 0,70 V): 7 absorbierte stärker als *rac-5*, aber schwächer als der zu *rac-9b* reagierende Folgetransient. VA und VB (315 nm; 1,00 V): Auf- und Abbau des Folgetransienten sind überlagert von der Absorption von 7. VIA und VIB (325 nm; 1,50 V): Analog zu Zeile V – die Kettenabsorption stört hier weniger stark.

2.1.2.1.4. *Baseninduzierte Isomerisierungen.* 2.1.2.1.4.1. *Von rac-9b* (R = CH₃). Zu 3,0 g (14,15 mmol) *rac-9b* (R = CH₃) gab man unter N₂ 0,2 ml (1,34 mmol) frisch destilliertes DBU und rührte 3,5 h bei RT. Zur Reaktionskontrolle entnommene Proben filtrierte man mit Et₂O über 100 bis 200 mg Kieselgel und untersuchte man durch GC (10% UCCW 982, 180°). Die Ester *rac-9b* (R = CH₃), *rac-51* (R = CH₃) und *rac-52* lagen im Verhältnis 1:3:1 vor. Das braun gefärbte Gemisch wurde mit AcOEt/i-Hexan 1:10 an 50 g Aluminiumoxid (Woelm, neutral, Akt.-St. III) chromatographiert. Aus dem Rohprodukt (3,0 g) liess sich *rac-51* (R = CH₃) nur unter erheblichem Trennaufwand isolieren: Durch präp. HPLC (i-Hexan/AcOEt 10:1; 2 Silica-Kartuschen (Waters); 0,1 l/min; 4maliges Recycl.) wurden *rac-52* und eine Verunreinigung abgetrennt. Anschliessende Kugelrohrdestillation (Badtemp. ca. 150°/0,15 Torr) lieferte 1,68 g *rac-51* (R = CH₃)/*rac-9b*. Die Abtrennung von *rac-51* (R = CH₃) gelang durch präp. GC (10% Carbowax 20 M auf Chromosorb W-AW-DMCS 45/60 mesh; 185° Säulentemp.; Metallsäule: 6 m Länge, 1,9 cm lichte Weite; 420 mg Substanz in 3 ml CH₂Cl₂ gelöst; 1 ml pro Injektion). Man erhielt 135 mg zersetzlichen (2RS,3E,5E)-6-Acetoxy-2-methylhepta-3,5-diensäure-methylester (*rac-51*; R = CH₃). UV (MeOH): $\lambda_{\max}$ 235 nm (23200). IR (Film): 1755s (Enolacetat), 1740s (CH₃OCO); 1675w, 1630w (C=C); 965m (C=C). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,28 (d, J = 7,0, CH₃-C(2)); 1,98 (s, CH₃-C(6)); 2,13 (s, CH₃COO); 3,20 (m, H-C(2)); 3,68 (s, CH₃O); 5,69 (dd, J = 8,2, 15,2, H-C(3)); 5,77 (d, J = 11,0, H-C(5)); 6,15 (ddd, J = 11,0, 15,2, 0,7, H-C(4)). Molmasse ber. für C₁₁H₁₆O₄: 212,3; gef.: 212 (MS). Um (2E,4E,6R)-6-Acetoxy-2-methylhepta-2,4-diensäure-methylester (*rac-52*) zu gewinnen, versetzte man 3,50 g (16,5 mmol) *rac-9b* (R = CH₃) bei RT. unter N₂ und magnetischem Rühren mit 2,5 ml (16,7 mmol) frisch destilliertem DBU. Die gelb-braun gefärbte Lsg. wurde 16 h sich selbst überlassen. Anschliessend löste man in wenig AcOEt, chromatographierte (AcOEt/i-Hexan 1:5) an 35 g Kieselgel, destillierte den Rückstand der Hauptfraktion im Kugelrohr (Badtemp. ca. 135°/0,1 Torr) und erhielt 2,97 g eines laut GC (10% UCCW 982, 180°) zu 96% aus *rac-52* bestehenden Öls (84%). Zur Ermittlung der Daten von *rac-52* wurden 2,8 g der präp. HPLC (i-Hexan/AcOEt 10:1, 2 Silica-Kartuschen (Waters), 0,1 l/min) und anschliessenden Kugelrohrdestillation unterworfen. Neben 1,2 g leicht verunreinigtem erhielt man 1,2 g reines *rac-52*. UV (MeOH): $\lambda_{\max}$ 259,5 (28590). IR (Film): 1740s (Acetat), 1715s (konj.-unges. Ester), 1645w, 1615w (C=C), 975m (C=C (E)). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,36 (d, J = 6,6, CH₃-C(6)); 1,96 (d, J = 1,0, CH₃-C(2)); 2,07 (s, CH₃COO); 3,76 (s, CH₃O); 5,46 (m, H-C(6)); 6,00 (dd, J = 6,4, 15,2, H-C(5)); 6,52 (ddd,



$J = 0,9, 11,5, 15,3, \text{H-C}(4))$; $7,14$ ($\psi d, J = 11,4, \text{H-C}(3)$). Anal. ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (212,3): C 62,25, H 7,60; gef.: C 62,09, H 7,55.

2.1.2.1.4.2. Von *rac-9b* ($\text{R} = \text{CF}_3\text{CH}_2$). Verb. *rac-9b* ($\text{R} = \text{CF}_3\text{CH}_2$) (1,55 g; 5,5 mmol) und DABCO (1,30 g; 11,6 mmol) wurden in 5 ml H_2O -freiem CCl_4 1,25 h unter Rückfluss erhitzt, das Gemisch in 50 ml CH_2Cl_2 aufgenommen, 2mal mit 30 ml ges. wässr. NaCl -Lsg. gewaschen und getrocknet (MgSO_4). Nach Filtration über 15 g Kieselgel (Cyclohexan/ Et_2O 2:1) wurde das Rohprodukt (1,47 g) durch präp. HPLC (*i*-Hexan/ AcOEt 10:1, 2 Silica-Kartuschen (Waters), 0,1 l/min, 7maliges Recycl.) aufgetrennt. Neben 0,53 g an Mischfraktionen erhielt man nach Kugelrohrdestillation (Badtemp. $120^\circ/0,2$ Torr) 0,25 g (16%) (2RS,3E,5E)-6-Acetoxy-2-methylhepta-3,5-dien-1-ol (trifluorethyl ester) (*rac-51*; $\text{R} = \text{CF}_3\text{CH}_2$) als zersetzliche Flüssigkeit. UV (MeOH): λ_{max} 235 (22960). IR (Film): 1755s (Ester und Enolacetat), 1675w, 1630w (C=C), 965m, 975m ($\text{CH}=\text{CH}$ (E) und CF_3). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1,33 (d, $J = 7,1, \text{CH}_3\text{-C}(2)$); 1,98 ($\psi s, \text{CH}_3\text{-C}(6)$); 2,14 (s, CH_3COO); 3,31 (m, $\text{H-C}(2)$); 4,43 (m, 2 H-C-CF_3); 5,68 (dd, $J(\text{H-C}(3), \text{H-C}(4)) = 15,2, J(\text{H-C}(3), \text{H-C}(2)) = 8,0, \text{H-C}(3)$); 5,78 (d mit Fs., $J(\text{H-C}(4), \text{H-C}(5)) = 11,0, J = 0,9, \text{H-C}(5)$); 6,19 (ddd, $J(\text{H-C}(4), \text{H-C}(5)) = 11,0, J(\text{H-C}(4), \text{H-C}(3)) = 15,2, J = 1,1, \text{H-C}(4)$). Molmasse ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{F}_3\text{O}_3$: 280,3; gef.: 280 (MS).

2.1.2.2. Bestrahlung in *t*-BuOH 23 . 2.1.2.2.1. Präparativ. Eine Lsg. von 1,45 g *rac-5* in 200 ml H_2O -freiem *t*-BuOH wurde bei 27 bis 29° Innentemp. bestrahlt (s. Exper. 1.1.1.1). Nach 4 h war laut HPLC (Hexan-Isomeren-gemisch/ Et_2O 10:1; μ -Porasil, 254 nm) kein Edukt mehr wahrzunehmen. Neben der Hauptkomponente konnten 3 sehr untergeordnete Produkte erkannt werden. Nach insgesamt 6 h Bestrahlung wurde i. V. einer Wasserstrahlpumpe eingengt, die Hauptkomponente durch präp. SC (2maliges Entwickeln mit Petrolether/ AcOEt 8,5:1,5) abgetrennt und im Kugelrohr destilliert (Badtemp. $110^\circ/0,04$ Torr): 1,59 g (78%) (2RS,3Z,5E)-6-Acetoxy-2-methylhepta-3,5-dien-1-ol (tert-butyl ester) (*rac-9b*; $\text{R} = (\text{CH}_3)_3\text{C}$) als farbloses Öl. UV (MeOH): λ_{max} 239 (21765). IR (Film): 1762s (Enolacetat); 1730s (ges. Ester); 1670m, 1615w (konj. Dien). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1,21 (d, $J = 7,0, \text{CH}_3\text{-C}(2)$); 1,43 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$); 1,99 (d, $J = 0,9, \text{CH}_3\text{-C}(6)$); 2,14 (s, CH_3COO); 3,33 (dq, $J = 9,5, 7,0, \text{H-C}(2)$); 5,47 (m, $\text{H-C}(3)$); 6,06 (m, $\text{H-C}(4), \text{H-C}(5)$). dq bei 3,33 (m bei 5,47) wurde beim Einstrahlen in m bei 6,06 zum q (d mit $J = 9,5$). Anal. ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (254,3): C 66,12, H 8,72; gef.: C 66,08, H 8,64.

Grössere Ansätze (20 g *rac-5* in 800 ml *t*-BuOH, je nach Qualität der Lampen 14 bis 20 h bestrahlt) machten, nach Filtration des eingengten Bestrahlungsprodukts mit Benzol/ AcOEt 1:1 über Aluminiumoxid (basisch; Akt.-St. III), *rac-9b* ($\text{R} = (\text{CH}_3)_3\text{C}$) mit 85% Ausbeute zugänglich.

2.1.2.2.2. Formalkinetische Analyse. 2.1.2.2.2.1. Messung: s. Exper. 1.1.3.2.2.1. 2.1.2.2.2.2. Ergebnis: $6,5 \cdot 10^{-5}$ an *rac-5*, 10/10, 365 (313), 203 (30) min, 1,275 cm. Die nach 5, 10, 17, 26, 39, 58 und 203 (3,0, 3,5, 4,5, 6,0, 8,5, 16,0 und 30,0) min gemessenen Absorptionskurven (s. [53]: Abb. 18 bzw. 20) schnitten sich jeweils bei 272 nm (1490) in einem isobestischen Punkt, die zugehörigen ED-Diagramme (s. [53]: Abb. 19 bzw. 21) waren linear. Das Bestrahlungsprodukt zeigte ein Absorptionsmaximum bei 238 nm (18720).

2.1.3. Bestrahlung in fluorierten Alkoholen. 2.1.3.1. In TFE. 2.1.3.1.1. In Abwesenheit von DABCO. 2.1.3.1.1.1. Präparativ. Eine Lsg. von 1,85 g (10,3 mmol) *rac-5* in 200 ml TFE wurde bestrahlt (s. Exper. 1.1.1.1). Nach 5,5 h war laut GC (3% XE 60, 120° nach 10 min Aufheizen mit $20^\circ/\text{min}$ auf 230°) die Maximalkonzentration an *rac-6* erreicht; neben 16–19% nicht umgesetztes *rac-5* (Werte aus 4 Ansätzen) enthielt die Lsg. in der Reihenfolge steigender Retentionszeiten 36–43% *rac-6*, 7–12% **8a**, 6–7% **11**, 7–14% **10b** und 12–16% **12**. Das Lsgm. wurde zur möglichst vollständigen Rückgewinnung i. V. in eine mit fl. N_2 gekühlte Vorlage destilliert und das verbliebene gelb gefärbte Öl mit Et_2O über Kieselgel filtriert. Man vereinigte 4 der beschriebenen Ansätze und fraktionierte durch präp. HPLC (Petrolether/ AcOEt 10:2, 2 Silica-Kartuschen (Waters), 0,1 l/min, einmaliges Recycl.). In der Reihenfolge steigender Retentionszeiten erhielt man 0,97 g (13%) *rac-5*, 1,15 g (15%) eines Gemisches der Phenole **10b** und **11**, 0,90 g (12%) **12**, 3,00 g (40%) *rac-6* und 0,61 g (8%) **8a**. Führt man vor der HPLC-Trennung eine Kugelrohrdestillation durch, vereinfachte sich die Trennung, da das in der aufsteigenden Flanke von *rac-6* erscheinende Phenol **12** im Sumpf zurückblieb. Verb. *rac-6* liess sich so in höherer Ausbeute gewinnen (nach Kristallisation 40–45% statt 35%; Ansatzgrösse 3,5 bis 4,0 g *rac-5* in 500 ml TFE, Bestrahlungszeit je nach Qualität der Lampen 9 bis 18 h). Die Trennung der Phenole **10b** und **11** gelang durch erneute präp. HPLC (Benzol/ AcOEt 10:0,5, ohne Recycl., sonst wie zuvor); man isolierte nacheinander 0,53 g (7%) **10b** und 0,22 g (3%) **11**. Zur Reinigung der übrigen Produktkomponenten kristallisierte man aus Et_2O /Pentan um, im Fall von *rac-6* nach Kugelrohrdestillation (Badtemp. ca. $90^\circ/0,05$ Torr).

²³) Diese Vorschrift wurde [53] entnommen.

(*RS*)-6-*exo*-Acetoxy-3,6-dimethylbicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-on ((*RS*)-Essigsäure-(3,6-dimethyl-2-oxobicyclo[3.1.0]hex-3-en-6-*exo*-yl)ester; *rac*-6). Schmp. 59°–60° (Et₂O/Pentan). UV (Hexan): $\lambda_{\max}$ 217 (5380), 254 (3430), 330 (130), 345 (150), 358 (120), 376 (50). UV (MeOH): $\lambda_{\max}$ 224 (5440), 260 (3200), 331 (300). UV (TFE): $\lambda_{\max}$ 223 (6010), 263 (3240), 323 (390). IR (KBr): 1750s (Ester-CO), 1692s (konj.-unges. Fünfringketon). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,33 (s, CH₃–C(6)); 1,63 (*ψ*s, CH₃–C(3)); 1,93 (s, CH₃COO); 2,26 (*d*, *J*(H–C(5), H–C(1)) = 6,0, H–C(1)); 2,56 (*m*, H–C(5)); 7,10 (*m*, H–C(4)). Einstrahlen in *m* bei 7,10 machte *m* bei 2,56 zum *d*, *J* = 6,0. ¹³C-NMR (CDCl₃): 9,9 (*q*, CH₃–C(3)); 11,9 (*q*, CH₃–C(6)); 21,1 (*q*, CH₃COO); 32,5 (*d*, C(5)); 35,0 (*d*, C(1)); 77,5 (s, C(6)); 142,6 (s, C(3)); 151,3 (*d*, C(4)); 169,4 (s, CH₃COO); 202,4 (s, C(2)). Anal. ber. für C₁₀H₁₂O₃ (180,2): C 66,65, H 6,71, O 26,64; gef.: C 66,55, H 6,78, O 26,52.

Röntgenstrukturanalyse von *rac*-6 (s. Fig. 4). *a* = 6,733(1), *b* = 8,0296(9), *c* = 9,228(1) Å; α = 93,31(1), β = 91,80(1), γ = 106,08(1)°; *V* = 478,0(2) Å³; triklin; *P*1; *Z* = 2; C₁₀H₁₂O₃; $\rho_{\text{ber.}}$ = 1,252 g/cm³ (23°); Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer; Mo-K α -Strahlung; Halbkugel bis 2 θ = 46°; 1239 unabhängige Reflexe mit *I* grösser als σ ; *R*(*F*) = 0,032, *R*_w = 0,046; SDP-Programmsystem. Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel zwischen Nicht-H-Atomen s. Tab. 5.

Tab. 5. Bindungsabstände (Å), Bindungswinkel (°) und Torsionswinkel (°) von *rac*-6

Bindungsabstände [Å]		Bindungswinkel [°]		Torsionswinkel [°]	
O(1)–C(2)	1,217(1)	O(1)–C(2)–C(1)	126,42(8)	O(1)–C(2)–C(3)–C(4)	–177,7
O(2)–C(6)	1,428(1)	O(1)–C(2)–C(3)	125,72(8)	O(1)–C(2)–C(3)–C(7)	5,1
O(2)–C(9)	1,354(1)	O(2)–C(6)–C(1)	108,86(7)	C(1)–C(2)–C(3)–C(4)	2,0
O(3)–C(9)	1,197(1)	O(2)–C(6)–C(5)	114,09(7)	C(1)–C(2)–C(3)–C(7)	–175,2
C(1)–C(2)	1,495(1)	O(2)–C(6)–C(8)	112,75(7)	C(1)–C(5)–C(6)–O(2)	98,5
C(1)–C(5)	1,498(1)	O(2)–C(9)–O(3)	122,85(8)	C(1)–C(5)–C(6)–C(8)	–112,9
C(1)–C(6)	1,516(1)	O(2)–C(9)–C(10)	111,09(8)	C(2)–C(1)–C(5)–C(4)	2,0
C(2)–C(3)	1,477(1)	O(3)–C(9)–C(10)	126,05(9)	C(2)–C(1)–C(5)–C(6)	113,2
C(3)–C(4)	1,335(1)	C(1)–C(2)–C(3)	107,86(8)	C(2)–C(1)–C(6)–O(2)	159,8
C(3)–C(7)	1,485(1)	C(1)–C(5)–C(4)	104,69(8)	C(2)–C(1)–C(6)–C(5)	–92,8
C(4)–C(5)	1,477(1)	C(1)–C(5)–C(6)	60,68(6)	C(2)–C(1)–C(6)–C(8)	22,5
C(5)–C(6)	1,503(1)	C(1)–C(6)–C(5)	59,51(6)	C(2)–C(3)–C(4)–C(5)	–0,7
C(6)–C(8)	1,494(1)	C(1)–C(6)–C(8)	124,80(8)	C(3)–C(4)–C(5)–C(1)	–0,9
C(9)–C(10)	1,482(1)	C(2)–C(1)–C(5)	105,69(8)	C(3)–C(4)–C(5)–C(6)	–65,0
		C(2)–C(1)–C(6)	117,62(8)	C(4)–C(5)–C(6)–O(2)	–168,3
		C(2)–C(3)–C(4)	108,11(8)	C(4)–C(5)–C(6)–C(1)	93,2
		C(2)–C(3)–C(7)	121,54(9)	C(4)–C(5)–C(6)–C(8)	–19,7
		C(3)–C(4)–C(5)	113,59(9)	C(5)–C(1)–C(2)–O(1)	177,2
		C(4)–C(3)–C(7)	130,28(9)	C(5)–C(1)–C(2)–C(3)	–2,5
		C(4)–C(5)–C(6)	115,39(8)	C(5)–C(1)–C(6)–O(2)	–107,4
		C(5)–C(1)–C(6)	59,81(6)	C(5)–C(1)–C(6)–C(8)	115,3
		C(5)–C(6)–C(8)	126,26(8)	C(6)–O(2)–C(9)–O(3)	–0,7
		C(6)–O(2)–C(9)	117,77(6)	C(6)–O(2)–C(9)–C(10)	179,4
				C(6)–C(1)–C(2)–O(1)	–119,0
				C(6)–C(1)–C(2)–C(3)	61,2
				C(6)–C(1)–C(5)–C(4)	–111,2
				C(7)–C(3)–C(4)–C(5)	176,2
				C(9)–O(2)–C(6)–C(1)	143,7
				C(9)–O(2)–C(6)–C(5)	79,4
				C(9)–O(2)–C(6)–C(8)	–73,4

(5*Z*)-(1-Acetoxyethyliden)-2-methylcyclopent-2-en-1-on (Essigsäure-[2-(3-methyl-2-oxocyclopent-3-en-1-yliden)ethyl]ester; **8a**)/1-Acetoxy-2-acetyl-5-methylcyclopenta-1,4-dien (Essigsäure-(2-acetyl-5-methylcyclopenta-1,4-dienyl)ester; **8b**). Schmp. 27°–29° (Et₂O/Pentan). UV (MeOH): $\lambda_{\max}$ 254 (12270). IR (Film): 1765s (Enolacetat); 1705s, 1630*m* (α,β -unges. Fünfringketon); 1655s (exocycl. C=C); 1180s (C–O-Valenzschw.). ¹H-NMR: s. Tab. 2. ¹³C-NMR (CDCl₃), Hauptkomponente **8a**: 10,40 (*q*, CH₃–C(2)); 19,32 (*q*, CH₃–C(6)); 20,66 (*q*, CH₃COO); 30,83 (*t*, C(4)); 120,89 (s, C(5)); 144,11 (s, C(2)); 148,37 (*d*, C(3)); 149,75 (s, C(6)); 168,24 (s, CH₃COO); 193,31 (s, C(1)); Nebenkompente **8b**: 11,73 (*q*, CH₃–C(5)); 28,50 (*q*, CH₃–C(6)); 36,89 (*t*, C(3));

128,83 (*s*, C(2) od. C(5)); 133,95 (*d*, C(4)); 139,07 (*s*, C(2) od. C(5)); 158,40 (*s*, C(1)); 167,52 (*s*, CH₃COO); 191,64 (*s*, C(6)); das Signal von CH₃COO fehlt (vermutlich vom Signal von **8a** überlagert). MS: 180 (*M*⁺). Zur Analyse gelangte eine im Kugelrohr destillierte Probe (Badtemp. ca. 135°/0,07 Torr). Anal. ber. für C₁₀H₁₂O₃ (180,2): C 66,65, H 6,71; gef.: C 66,47, H 6,64.

2-Acetoxy-3,6-dimethylphenol (Essigsäure-(2-hydroxy-3,6-dimethylphenyl)ester; **11**). Schmp. 100°–101° (Et₂O/Pentan). UV (MeOH): λ_{max} 272 (1455), 276 (1460). IR (KBr): 3380s (OH); 1740s (Ester-CO); 1630w, 1590w (arom. C=C). ¹H-NMR (CDCl₃): 2,12, 2,21 (2 *ψs*, CH₃–C(3), CH₃–C(6)); 2,34 (*s*, CH₃COO); 5,16 (*s*, OH); 6,67 (*d*, *J*(H–C(4), H–C(5)) = 7,7, H–C(4)); 6,89 (*d*, *J*(H–C(4), H–C(5)) = 7,7, H–C(5)). Anal. ber. für C₁₀H₁₂O₃ (180,2): C 66,65, H 6,71; gef.: C 66,66, H 6,74. Esterspaltung mit LiAlH₄ lieferte das bekannte 3,6-Dimethylbrenzcatechin [54].

3-Acetoxy-2,6-dimethylphenol (Essigsäure-(3-hydroxy-2,4-dimethylphenyl)ester; **10b**)²⁴). Schmp. 71°–72° (Et₂O/Pentan); UV (MeCN): λ_{max} 271,5 (1310), 276,5 (1300). IR (KBr): 3400s (OH), 1725s (Ester-CO), 1600m (arom. C=C). ¹H-NMR (CDCl₃): 2,04, 2,18 (2 *ψs*, CH₃–C(2), CH₃–C(6)); 2,31 (*s*, CH₃COO); 4,86 (*s*, OH); 6,54 (*d*, *J*(H–C(4), H–C(5)) = 8,2, H–C(4)); 6,94 (*d*, *J*(H–C(4), H–C(5)) = 8,2, H–C(5)). Anal. ber. für C₁₀H₁₂O₃ (180,2): C 66,65, H 6,71; gef.: C 66,69, H 6,80. Saure Esterhydrolyse lieferte das bekannte 2,4-Dimethylresorcin [55].

4-Acetoxy-2,5-dimethylphenol (Essigsäure-(4-hydroxy-2,5-dimethylphenyl)ester; **12**). Schmp. 118°–119° (Et₂O/Pentan); [56]: 117°. UV (MeOH): λ_{max} 280 (2615). IR (KBr): 3425s (OH); 1725s (Ester-CO); 1630w, 1595w (arom. C=C). ¹H-NMR (CDCl₃): 2,05, 2,13 (2*s*, CH₃–C(2), CH₃–C(5)); 2,29 (*s*, CH₃COO); 5,22 (*s*, OH); 6,48 (*s*, H–C(6)); 6,71 (*s*, H–C(3)). Anal. ber. für C₁₀H₁₂O₃ (180,2): C 66,65, H 6,71; gef.: C 66,66, H 6,47. Acetoxylierung lieferte 1,4-Diacetoxy-2,5-dimethylbenzol [56], CrO₃-Oxidation 2,5-Dimethyl-p-benzochinon [57].

Eine Lsg. von 100 mg (0,55 mmol) *rac*-**6** in 18 ml TFE wurde in einem Duran-Glasröhrchen unter den gleichen Bedingungen wie *rac*-**5** bestrahlt. Nach 30 min enthielt die Lsg. laut GC (3% XE 60, 160–230° nach 6 min mit 10°/min programmiert) kein Edukt mehr. Statt dessen liessen sich als Hauptprodukte **12** und **11** im Verhältnis von 3:1 nachweisen, jedoch kein **10b** oder **8a**.

2.1.3.1.1.2. *Formalkinetische Analyse*. 2.1.3.1.1.2.1. *Messung*: s. *Exper. 1.1.1.2.1*. 2.1.3.1.1.2.2. *Ergebnis*: 1,95 · 10^{–4} M an *rac*-**5**, 10/10, 365 nm, 236 min. Die nach 0, 1, 6, 11, 20, 31, 41, 56, 77, 97, 131 und 236 min gemessenen Absorptionskurven (s. [1]: Abb. 5A) schnitten sich in einem isobestischen Punkt. Im Gegensatz zum ED-Diagramm (s. [1]: Abb. 5B) war das EDQ-Diagramm (s. [1]: Abb. 5C) linear. Das primäre Bestrahlungsprodukt zeigte zwei Absorptionsmaxima bei 215 (5450) und 258 nm (3840). Bei weiterer Bestrahlung verschwand das kurzwellige Maximum völlig, das langwellige verschob sich bathochrom.

2.1.3.1.1.3. *Blitzlichtspektroskopie*. 2.1.3.1.1.3.1. *Transientenspektrum* (*c* = 2,79 · 10^{–5} M an *rac*-**5**; *WG* 295; 235–340 nm; s. *Fig. 6b*). Durch Extrapolation auf *t* = 0 ms wurde **7** (Maximum der *Δ*(OD)-Kurve bei 280 nm) sichtbar gemacht. Die nach 9 s gemessene Kurve (entstandenes *rac*-**6**) zeigte bei 240 und 260 nm flache Maxima. Das Minimum (umgesetztes *rac*-**5**) lag bei 300 nm, der Nulldurchgang fand bei 280 nm statt.

2.1.3.1.1.3.2. *Kinetische Messungen* (s. *Fig. 6c*; 1 s/Skt.; 0,05 V/Skt.). *I* (240 nm; 1,50 V), *II* (280 nm; 0,80 V) und *III* (305 nm; 2,00 V) zeigen den Abbau von **7** zu *rac*-**6**: bei *II* absorbieren *rac*-**6** und *rac*-**5** im gleichen Ausmass. *IV* (325 nm; 2,00 V) lässt den Anteil der Recyclisierung erkennen. Um die Aktivierungsparameter für Recyclisierung und Bicyclisierung zu bestimmen, wurden 53 Messungen zwischen 5,1° und 49,3° vorgenommen (*c* = 3,47 · 10^{–5} M an *rac*-**5**; *WG* 295; 280 nm (Abbau von **7**); s. [2]: Abb. 12). Den Anteil an Recyclisierung ermittelte man durch 23 Messungen (zwischen 8,3° und 46,4°; 340 nm; sonst wie zuvor). Aktivierungsparameter für die Recyclisierung: *E*_a = 15,4 kcal/mol; lg *A* = 10,84; *ΔH*[‡] = 14,8 kcal/mol; *ΔS*[‡] = –10,9 cal/(mol · K); *ΔG*₂₅[‡] = 18,0 kcal/mol; *k*₂₅ = 0,38 s^{–1}; für die Bicyclisierung: *E*_a = 12,6 kcal/mol; lg *A* = 8,47; *ΔH*[‡] = 12,0 kcal/mol; *ΔS*[‡] = –21,8 cal/(mol · K); *ΔG*₂₅[‡] = 18,5 kcal/mol; *k*₂₅ = 0,18 s^{–1}.

2.1.3.1.2. *Präp. Bestrahlung in Anwesenheit von DABCO*. Eine Lsg. von 1,83 g (10,1 mmol) *rac*-**5** und 1,4 g (12,5 mmol) DABCO in 200 ml TFE wurde bestrahlt (s. *Exper. 1.1.1.1*). Nach 2,5 h enthielt die Lsg. laut GC (3% XE 60, 120–230°, nach 10 min mit 20°/min programmiert und 10% UCCW 982, 140°; mit Et₂O über Kieselgel filtrierte Probe) kein Edukt mehr. Verb. *rac*-**6** liess sich während der Bestrahlung zu weniger als 5% nachweisen, war am Ende jedoch völlig abgebaut. Man zog das Lsgm. i. V. (Badtemp. 5–10°) in eine mit fl. N₂ gekühlte Vorlage und filtrierte den öligen Rückstand mit Cyclohexan/Et₂O 1:1 über 30 g Kieselgel. Nach Reinigung durch Präp. HPLC (Petrolether/AcOEt 10:2, 2 Silica-Kartuschen (Waters), 0,1 l/min) und anschließende Kugelrohrdestillation (Badtemp. bis 100°/0,07 Torr): 2,32 g (82%) (2*RS*,3*Z*,5*E*)-6-Acetoxy-2-methylhepta-3,5-diensäure-(trifluoräthyl)ester (*rac*-**9b**; R = CF₃CH₂). UV (MeOH): λ_{max} 238 (22 100). IR (Film): 1760s (Enolacetat und Ester-CO). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,30 (*d*, *J*(H–C(2), CH₃–C(2)) = 7,0, CH₃–C(2)); 2,00 (*ψs*, CH₃–C(6)); 2,15 (*s*, CH₃COO);

²⁴) **10b** wurde auch durch BF₃ · Et₂O katalysierte Dienon-Phenol-Umlagerung aus *rac*-**5** erhalten, Einzelheiten s. [3b].

3,57 (*ddq* erscheint als *m*, $J(\text{H-C}(2), \text{CH}_3\text{-C}(2)) = 7,0$, $J(\text{H-C}(2), \text{H-C}(3)) = 9,5$, $J(\text{H-C}(2), \text{H-C}(4)) = 1,0$, $\text{H-C}(2)$); 4,46 (*m*, $J = 8,4$, $J = 5,3$, 2 H-C-CF_3); 5,47 (*wt*, $J \approx 10$, $\text{H-C}(3)$); 6,02 (*d* mit Fs , $J(\text{H-C}(4), \text{H-C}(5)) = 11,7$, $\text{H-C}(5)$); 6,15 (*ddd* erscheint als *t*, $J(\text{H-C}(3), \text{H-C}(4)) = 10,5$, $J(\text{H-C}(4), \text{H-C}(5)) = 11,7$, $J(\text{H-C}(2), \text{H-C}(4)) = 1,0$, $\text{H-C}(4)$). Anal. ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{F}_3\text{O}_4$ (280,3): C 51,43, H 5,40, F 20,34; gef.: C 51,27, H 5,32, F 20,49.

Enthielt die Lsg. in TFE deutlich weniger DABCO, isolierte man neben *rac-9b* ($\text{R} = \text{CF}_3\text{CH}_2$) eine Reihe weiterer Produkte: Eine Lsg. von 1,83 g (10,1 mmol) *rac-5* und 11,4 mg (0,10 mmol) DABCO in 200 ml TFE ergab nach 4,5 h Bestrahlen und Aufarbeitung (s. o.), gefolgt von einer HPLC-Trennung (zwei Ansätze vereinigt; einmaliges Recycl., sonst wie oben), in der Reihenfolge steigender Retentionszeit 582 mg (10%) *rac-9b* ($\text{R} = \text{CF}_3\text{CH}_2$), 431 mg (12%) *rac-5*, 314 mg (9%) **10b/11**, 452 mg (12%) **12**, 1267 mg (35%) *rac-6* und 345 mg (9%) **8a/8b**. Die Produkte stimmten in ihren spektroskopischen Eigenschaften mit denen von Vergleichsproben (s. *Exper. 2.1.3.1.1.1*) überein.

Eine Lsg. mit deutlich mehr DABCO (1,86 g (10,3 mmol) *rac-5*, 11,3 g (100,1 mmol) DABCO in 200 ml TFE zeigte bei Verfolgung der Bestrahlung durch GC (wie oben) keine Bildung von *rac-6*; nach 2 h war kein Edukt mehr nachweisbar. Begann man unverzüglich mit der Aufarbeitung (wie oben; Trennung durch Chromatographie an 110 g Kieselgel, Eluieren mit Cyclohexan/ Et_2O 10:1; Reinigung der Produkte durch Kugelrohrdestillation), erhielt man *rac-9b* (verunreinigt mit *rac-51*; jeweils $\text{R} = \text{CF}_3\text{CH}_2$) zu 76% sowie *rac-53* zu 12%. Liess man die Bestrahlungslsg. 7 d bei RT. stehen, so erhielt man nach Aufarbeitung (Entfernung von TFE i. V., Aufnehmen des Rückstands in Et_2O , 3maliges Waschen mit ges. wässr. NaCl-Lsg., Trocknen (MgSO_4), Filtration über 80 g Kieselgel (mit Cyclohexan/ AcOEt 3:1) gefolgt von präp. HPLC (Petrolether/ AcOEt 10:2, 2 Silica-Kartuschen (*Waters*), 0,1 l/min, einmaliges Recycl.) und Kugelrohrdestillation (Badtemp. $110^\circ/0,1$ Torr) 1,46 g (59%) (2*RS,4E*)-2-Methyl-6-oxohept-4-ensäure-(trifluorethyl)ester (*rac-53*) als farbloses Öl. UV (MeOH): λ_{max} 220,5 (15015). IR (Film): 1760s ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCO}$); 1705m, 1680s (unges. Keton); 1635m ($\text{C}=\text{C}$); 975s ($\text{HC}=\text{CH}$ (*E*) und CF_3). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1,26 (*d*, $J = 7,0$, $\text{CH}_3\text{-C}(2)$); 2,24 (*s*, $\text{CH}_3\text{-C}(6)$); 2,34–2,66 (*m*, 2 $\text{H-C}(3)$); 2,76 (*m*, $\text{H-C}(2)$); 4,49 (*q* mit Fs , $J \approx 8,5$, 2 H-C-CF_3); 6,11 (*dt*, $J(\text{H-C}(4), \text{H-C}(5)) = 15,9$, $J = 1,4$, $\text{H-C}(5)$); 6,71 (*dt*, $J(\text{H-C}(4), \text{H-C}(3)) = 7,2$, $J(\text{H-C}(4), \text{H-C}(5)) = 15,9$, $\text{H-C}(4)$). Anal. ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{O}_3$ (238,2): C 50,42, H 5,50, F 23,90; gef.: C 50,27, H 5,33, F 23,81.

2.1.3.2. *Bestrahlung in HFIP*. 2.1.3.2.1. *Präparativ*. Eine Lsg. von 3,0 bis 3,4 g *rac-5* in HFIP wurde bestrahlt (s. *Exper. 1.1.1.1*). Die Umsetzung wurde durch GC (5% *XE 60*; 110° ; Retentionszeiten: 4 min (*rac-5*) und 6,9 min (*rac-6*)) verfolgt und bei der Maximalkonzentration an *rac-6* abgebrochen. Man zog das Lsgm. i. V. einer Ölpumpe in eine mit fl. N_2 gekühlte Vorlage. Die gelblich gefärbten öligen Rückstände von drei Bestrahlungsansätzen wurden vereinigt (9,68 g) und durch präp. HPLC (Petrolether/ AcOEt 10:2, 2 Silica-Kartuschen (*Waters*), 0,1 l/min, 9,68 g in 40 ml) getrennt. Die Trennung, die man durch HPLC (Hexan/ AcOEt 10:2, μ -*Porasil*, 2 ml/min, 254 und 313 nm) kontrollierte, lieferte *rac-6*, das aus Et_2O /Pentan im Tiefkühlschrank kristallisierte: 5,55 g (57%) vom Schmp. 60° . Die spektroskopischen Eigenschaften waren mit denjenigen von *rac-6* (s. *Exper. 2.1.3.1.1.1*) identisch.

2.1.3.2.2. *Blitzlichtspektroskopie* ($c = 2,94 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ an *rac-5*; *WG 295*; s. [2]; Abb. 13). Der Abbau von **7** ($k = 2,4 \text{ s}^{-1}$) wurde bei 280 nm beobachtet, die nur untergeordnet stattfindende Recyclisierung zu *rac-5* bei 330 nm. Um die Aktivierungsparameter für Recyclisierung und Bicyclisierung zu bestimmen, wurden bei 280 nm (Abbau von **7**) 40 Messungen zwischen $1,6$ und $41,4^\circ$ vorgenommen (s. [2]; Tab. 11 und Abb. 14). Das Ausmass der Recyclisierung wurde durch 8 Messungen von $1,6$ bis $36,0^\circ$ ermittelt; Messwellenlänge: 330 nm; sonst wie zuvor. Aktivierungsparameter für die Recyclisierung: $E_a = 12,6 \text{ kcal/mol}$; $\lg A = 8,99$; $\Delta H^\ddagger = 12,0 \text{ kcal/mol}$; $\Delta S^\ddagger = -19,4 \text{ cal/(mol} \cdot \text{K)}$; $\Delta G_{25}^\ddagger = 17,7 \text{ kcal/mol}$; $k_{25} = 0,62 \text{ s}^{-1}$; für die Bicyclisierung: $E_a = 11,8 \text{ kcal/mol}$; $\lg A = 8,87$; $\Delta H^\ddagger = 11,2 \text{ kcal/mol}$; $\Delta S^\ddagger = -19,9 \text{ cal/(mol} \cdot \text{K)}$; $\Delta G_{25}^\ddagger = 17,1 \text{ kcal/mol}$; $k_{25} = 1,82 \text{ s}^{-1}$.

2.1.4. *Bestrahlung in Abwesenheit eines protischen Nucleophils*. 2.1.4.1. *Präparativ*. Eine Lsg. von 400 mg *rac-5* in 65 ml H_2O -freiem Et_2O wurde in einem Duran-Glasröhrchen (lichte Weite 2,5 cm) nach Spülen mit trockenem N_2 bestrahlt (s. *Exper. 1.1.1.1*). Nach 23 h war durch GC (5% *XE 60*, 110°) kein Edukt mehr nachweisbar; statt dessen wurden zwei Hauptprodukte beobachtet. Das nach Entfernen des Lsgm. verbliebene braun gefärbte Öl trennte man durch präp. SC ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ 49:1, an 3 Platten) auf. Die obere von zwei Hauptzonen enthielt 40,3 mg (15%) **10a**. Die untere Zone enthielt 154 mg (39%) **10b** vom Schmelzpunkt $71^\circ\text{--}73^\circ$ (Petrolether (30–40)).

2.1.4.2. *Blitzlichtspektroskopie*. 2.1.4.2.1. *Transientenspektrum* ($4,15 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ an *rac-5* in Hexan; *WG 295*; 240–330 nm; s. [2]; Abb. 9.1). Das Maximum der auf $t = 0 \text{ ms}$ extrapolierten $\Delta(OD)$ -Kurve (Dienketen) lag zwischen 275 und 280 nm, das Minimum (zum Keten umgesetztes *rac-5*) bei 320 nm; der Nulldurchgang fand bei 310 nm statt.

2.1.4.2.2. *Kinetische Messungen* (s. [2] Abb. 9.2). Bei 280 nm wurde der Abbau des Ketens **7** zu *rac-5* beobachtet ($k = 1,04 \text{ s}^{-1}$), bei 320 nm die Rückbildung von *rac-5* ($k = 0,81 \text{ s}^{-1}$). Um die Aktivierungsparameter für die Recyclisierung von **7** zu *rac-5* (s. Tab. 3) zu bestimmen, wurden 51 Messungen zwischen $9,0$ und $57,8^\circ$ vorgenommen ($1,09 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ an *rac-5* in Cyclohexan; *WG 305*; 280 nm (Ketenabbau); s. [2]; Tab. 9).

2.2. *Bestrahlung bei tiefer Temp.* 2.2.1. *Formalkinetische Analyse.* 2.2.1.1. *Messung:* s. *Exper.* 1.2.1.1. 2.2.1.2. *Ergebnis:* $2,89 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ an *rac*-**5**, 10/10, 365 nm, 90 min, 1,275 cm. Die nach 0, 1, 3, 6, 10, 15, 21, 29, 40, 60 und 90 min gemessenen Absorptionskurven (s. [1]: Abb. 48A) schnitten sich bei 308 nm (6940) in einem isosbestischen Punkt; das zugehörige ED-Diagramm war linear (s. [1]: Abb. 48B). Das Absorptionsmaximum bei 302 nm (7000) war verschwunden; die neuen Maxima lagen bei 278 (16530) und 289 nm (17920) und verschwanden beim Erwärmen auf RT. GC-Untersuchung (10% *UCCW* 982, 130°) der Bestrahlungslsg. zeigte hauptsächlich *rac*-**5** an. Die Lsg. wies nach der Bestrahlung [vor Abkühlen der Probe] ein Maximum bei 294 nm (3470) [294 nm (5060)] auf.

2.2.2. *IR-Spektroskopie.* 2.2.2.1. *Messung:* s. *Exper.* 1.2.2.1. 2.2.2.2. *Ergebnis.* Etwa 1 mg *rac*-**5** wurde in kurzen Intervallen (0,50, 0,25, 0,125, 0,125, 0,25, 0,25 s) bestrahlt und jeweils vermessen. Nach insgesamt 1,5 s Bestrahlungszeit (ca. 4% Umsatz) zeigte das Spektrum eine scharfe Bande bei 2103 cm^{-1} . Ohne weiter zu bestrahlen, nahm man bei verschiedenen Temp. jeweils ein Spektrum auf. Gestalt und Absorptionslage der Ketenbande änderten sich nicht. Bei -52° verschwand die Ketenbande.

2.3. *Triplet-Sensibilisierung mit TMD* (Herstellung s. [58]). Verb. *rac*-**5** (207,5 mg; 1,15 mmol) wurde in 5 ml TFE gelöst. Je 2 ml dieser Lsg. gab man in zwei *Suprasil*-Küvetten von quadratischem Querschnitt (Kantenlänge 1 cm), die durch einen *Teflon*-Hahn im angeschmolzenen Stutzen verschlossen werden konnten. Die eine Lsg. wurde mit 259,0 mg (2,30 mmol) TMD in 3 ml TFE versetzt, die andere füllte man mit reinem TFE auf das gleiche Volumen auf. Beide Lsg. wurden mit N_2 gespült und gemeinsam 20 min bei 85° im Wasserbad erwärmt. Die dioxetan-freie Lsg. zeigte keine Veränderung (DC, GC); das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der nach Abziehen des Lsgm. verbliebenen kristallinen Substanz war mit demjenigen von *rac*-**5** identisch. Die dioxetan-haltige Lsg. enthielt laut GC (5% *XE* 60, 140°) neben *rac*-**5** zwei Produkte, deren Retentionszeiten mit **10a** und **10b** übereinstimmten. Das nach Abziehen des Lsgm. verbliebene Öl wurde mittels präp. SC ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ 49:1, eine Platte) getrennt. Et_2O eluierte aus der oberen von zwei Zonen 13 mg (24%) **10a** (Schmp. $47-48^\circ$), aus der unteren Zone 43 mg (52%) **10b** (Schmp. $71-72^\circ$; s. *Exper.* 2.1.3.1.1.1).

3. *(RS)-6-Acetoxy-5,6-dimethyl-2,4-cyclohexadien-1-on (= (RS)-Essigsäure-(1,2-dimethyl-6-oxo-2,4-cyclohexadienyl)ester; rac-25).* – 3.1. *Bestrahlung bei RT.* 3.1.1. *In Gegenwart relativ hoher Konzentration an Cyclohexylamin.* 3.1.1.1. *Präparativ.* Eine Lsg. von 100 mg (0,56 mmol) *rac*-**25** (Herstellung s. [22]: Abschn. 5.5) und 8,8 ml (77 mmol) frisch destilliertem Cyclohexylamin in 100 ml H_2O -freiem Et_2O wurde bestrahlt (s. *Exper.* 1.1.1.1.). Nach 2 h war kein Edukt mehr nachweisbar (UV, DC (Cyclohexan/ AcOEt 1:1)). Die Reaktionslsg. wurde mit 25 ml 18% AcOH versetzt, mit 50 ml H_2O gewaschen und getrocknet (MgSO_4). Das ölige Reaktionsprodukt reinigte man durch präp. SC (Cyclohexan/ AcOEt 1:1 an 2 Platten). Et_2O eluierte 137 mg (88%) kristallines (3*Z*,5*E*)-6-Acetoxy-N-cyclohexyl-5-methylhepta-3,5-diensäure-amid (= (1*E*,3*Z*)-Essigsäure-[5-(N-cyclohexylcarbamoyl)-1,2-dimethylpenta-1,3-dienyl]ester; **28**). Schmp. $63,5^\circ-64,5^\circ$ (Et_2O). UV (EtOH): λ_{max} 216 (sh, 6920). IR (KBr): 3330s (NH); 1748s (Enolacetat); 1650s, 1632s (Amid-CO); 1540s (II. Amidbande). IR (CCl_4): 1750s (Enolacetat), 1680s (Amid-CO). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1,58 (ψ s, $J(\text{CH}_3-\text{C}(5), \text{CH}_3-\text{C}(6)) = 1,5$, $\text{CH}_3-\text{C}(5)$); 1,78 (ψ s, $J(\text{CH}_3-\text{C}(5), \text{CH}_3-\text{C}(6)) = 1,5$, $\text{CH}_3-\text{C}(6)$); 2,19 (s, CH_3COO); 2,94 (ψ d, $J(\text{H}-\text{C}(2), \text{H}-\text{C}(3)) = 7,5$, 2 $\text{H}-\text{C}(2)$); 3,72 (m, $\text{H}-\text{C}-\text{N}$); 5,79 (m, NH, $\text{H}-\text{C}(3)$); 6,02 (ψ d, $J(\text{H}-\text{C}(3), \text{H}-\text{C}(4)) = 11,0$, $\text{H}-\text{C}(4)$). m bei 5,79 wurde bei Einstrahlen bei 2,94 zum d, $J = 11,0$ und bei Einstrahlen bei 6,02 zum t, $J = 7,5$. Bei Einstrahlen bei 6,02 wurde ψ s bei 1,58 zum q, $J = 1,5$. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): 1,53 (ψ s, $\text{CH}_3-\text{C}(5)$); 1,65 (s, CH_3COO); 1,74 (ψ s, $\text{CH}_3-\text{C}(6)$); 2,92 (ψ d, $J(\text{H}-\text{C}(2), \text{H}-\text{C}(3)) = 7,5$, 2 $\text{H}-\text{C}(2)$); 3,93 (m, $\text{H}-\text{C}-\text{N}$); 5,54 (br., NH); 5,79 (ψ d, $J(\text{H}-\text{C}(3), \text{H}-\text{C}(4)) = 10,7$, $\text{H}-\text{C}(4)$); 5,98 (m, $\text{H}-\text{C}(3)$). Für NOE-Studien wurde eine 6% Lsg. von **28** in C_6D_6 verwendet; Ergebnis s. Kap. 2.3. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , mit D_2O ges.): 15,6 (q, C(5)); 16,9 (q, C(6)); 20,4 (q, CH_3COO); 24,6 (t, C(β) von Cyclohexyl); 25,2 (t, C(γ) von Cyclohexyl); 32,7 (t, C(α) von Cyclohexyl); 36,5 (t, C(2)); 47,9 (d, C(1) von Cyclohexyl); 119,9 (s, C(5)); 125,7 (d, C(3)); 130,1 (d, C(4)); 141,4 (s, C(6)); 169,3 (s, CH_3COO); 169,6 (s, C(1)). Einstrahlen in $\text{H}-\text{C}(2)$ ($\text{H}-\text{C}(4)$) hatte starke (keine) Wirkung auf die Intensität des Signals von C(1). Anal. ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{NO}_3$ (279,4): C 68,79, H 9,02, N 5,01; gef.: C 68,67, H 8,94, N 4,91.

3.1.1.2. *Formalkinetische Analyse.* 3.1.1.2.1. *Messung:* s. *Exper.* 1.1.1.2.1. 3.1.1.2.2. *Ergebnis:* Hexan-Lsg., $2,28 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ an *rac*-**25** und $2,09 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ an Cyclohexylamin, 10/10, 365 nm, 51,8 min. Die nach 0, 0,8, 1,8, 3,0, 4,5, 6,3, 8,8, 11,8, 16,8, 31,8 und 51,8 min gemessenen Absorptionskurven (s. [1]: Abb. 9A) schnitten sich bei 255 nm (330) in einem isosbestischen Punkt, das zugehörige ED-Diagramm (s. [1]: Abb. 9B) war linear. Laut DC (Cyclohexan/ AcOEt 1:1) enthielt das Bestrahlungsprodukt nur **28**.

3.1.2. *Bestrahlung in Gegenwart relativ niedriger Konzentration an Cyclohexylamin.* 3.1.2.1. *Präparativ.* Zu einer Lsg. von 348 mg (1,93 mmol) *rac*-**25** in 350 ml H_2O -freiem Et_2O fügte man in 9 Portionen jeweils 10 ml einer Lsg., die 0,26 ml frisch destilliertes Cyclohexylamin in 90 ml H_2O -freiem Et_2O enthielt, und bestrahlte nach jeder Zugabe die kräftig durchmischte (N_2 -Strom) Lsg. 8 min unter den Bedingungen von *Exper.* 1.1.1.1. Um eine Überbestrahlung zu vermeiden, verfolgte man den Abbau von *rac*-**25** durch DC (Cyclohexan/ AcOEt 1:1). Das

ölige Reaktionsprodukt wurde durch präp. SC (6maliges Entwickeln mit Cyclohexan/AcOEt 4:1 an 4 Platten) gereinigt. Aus der unteren von zwei Zonen eluierte man mit Et₂O 392 mg (73%) kristallines **28** vom Schmp. 63,5°. Das IR-Spektrum (KBr) war mit demjenigen einer authentischen Vergleichsprobe von **28** (s. *Exper.* 3.1.1.1) deckungsgleich. Aus der oberen Zone wurden 108 mg (20%) (2Z,4Z,6RS)-6-Acetoxy-N-cyclohexyl-5-methylhepta-2,4-diensäure-amid ((1RS,2Z,4Z)-Essigsäure-[5-(N-cyclohexylcarbamoyl)-1,2-dimethylpenta-2,4-dienyl]-ester; *rac*-**29**) als farbloses Öl isoliert, das sich in der HPLC (Hexan/AcOEt 7:3, μ -Porasil, 1,5 ml/min, 254 nm; Retentionszeit: 5,5 min) als einheitlich erwies. UV (Hexan): $\lambda_{\max}$ 261 (26260). IR (Film): 3290s (NH); 1740s (Acetat-CO); 1652s, 1630s (Amid-CO); 1530x (II. Amidbande); 821m (CH=CH (Z)). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,33 (d, J(H-C(6), CH₃-C(6)) = 6,9, CH₃-C(6)); 1,86 (ψ s, CH₃-C(5)); 2,04 (s, CH₃COO); 3,81 (m, H-C-N), 5,48 (br., NH); 5,54 (d, J(H-C(2), H-C(3)) = 11,6, H-C(2)); 5,93 (q, J(H-C(6), CH₃-C(6)) = 6,9, H-C(6)); 6,82 (t, J(H-C(2), H-C(3)) = 11,6, H-C(3)); 7,30 (m, H-C(4)). Einstrahlen bei 6,82 machte m bei 7,30 zum d, J = 11,6. Anal. ber. für C₁₆H₂₅NO₃ (279,4): C 68,79, H 9,02, N 5,01; gef.: C 68,68, H 8,99, N 4,93.

3.1.2.2. *Formalkinetische Analyse.* 3.1.2.2.1. *Messung:* s. *Exper.* 1.1.1.2.1. 3.1.2.2.2. *Ergebnis:* Hexan-Lsg., 2,25 · 10⁻⁴ M an *rac*-**25** und 8,72 · 10⁻⁴ M an Cyclohexylamin, 10/10, 365 nm, 97,6 min. Die nach 0, 1, 4,3, 7,7, 11,7, 17,7, 25,7, 37,6 und 97,6 min gemessenen Absorptionskurven (s. [1]: Abb. 10A) schnitten sich nicht in einem isobestischen Punkt; die zugehörigen ED- und EDQ-Diagramme (s. [1]: Abb. 10B und C) waren nichtlinear. Das Bestrahlungsprodukt wies ein Absorptionsmaximum bei 259 nm (6608) auf. DC liess die Amide **28** und *rac*-**29** (s. *Exper.* 3.1.2.1) erkennen.

3.1.3. *Bestrahlung in MeOH.* 3.1.3.1. *Präparativ.* Eine Lsg. von 518 mg (2,88 mmol) *rac*-**25** in 150 ml H₂O-freiem MeOH wurde bestrahlt (s. *Exper.* 1.1.1.1) bis durch GC (10% UCCW 982, 140°) kein Edukt mehr zu erkennen war (6 h). Das ölige Reaktionsprodukt, das nur eine Esterkomponente enthielt (GC, ¹H-NMR), reinigte man durch präp. SC (2maliges Entwickeln mit Cyclohexan/AcOEt 4:1 an 5 Platten) und erhielt 562 mg (92%) nichtkristallinen (3Z,5E)-6-Acetoxy-5-methylhepta-3,5-diensäure-methylester (**26**; R = CH₃). UV (MeOH): $\lambda_{\max}$ 218 (6200). IR (Film): 1755s (Enolacetat), 1740s (Ester-CO). IR (CCl₄): 1760s (Enolacetat), 1746s (Ester-CO). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,62 (ψ s, CH₃-C(5) od. CH₃-C(6)); 1,80 (ψ s, CH₃-C(5) od. CH₃-C(6)); 2,17 (s, CH₃COO); 3,18 (ψ d, J(H-C(2), H-C(3)) = 6,0, 2 H-C(2)); 3,70 (s, CH₃O); 5,82 (m, J(H-C(3), H-C(4)) = 11,0, H-C(3), H-C(4)). Anal. ber. für C₁₁H₁₆O₄ (212,3): C 62,25, H 7,60; gef.: C 62,25, H 7,74.

3.1.3.2. *Formalkinetische Analyse.* 3.1.3.2.1. *Messung:* s. *Exper.* 1.1.1.2.1. 3.1.3.2.2. *Ergebnis:* 1,83 · 10⁻⁴ M an *rac*-**25**, 10/10, 365 nm, 24,0 min. Die nach 0, 0,5, 1,2, 3,0, 4,7, 5,5, 7,0, 9,0 und 24,0 min gemessenen Absorptionskurven (s. [1]: Abb. 29A) schnitten sich bei 259 nm (390) in einem isobestischen Punkt. Das zugehörige ED-Diagramm (s. [1]: Abb. 29B) war linear. Das Bestrahlungsprodukt zeigte ein Absorptionsmaximum bei 217 nm (6240).

3.1.3.3. *Blitzlichtspektroskopie.* 3.1.3.3.1. *Transientenspektrum* ($c = 9,81 \cdot 10^{-5}$ M an *rac*-**25**; WG 295; 240–330 nm; s. [2]: Abb. 22.2). Durch Extrapolieren auf $t = 0$ ms wurde **27** (Maximum der $\Delta(OD)$ -Kurve zwischen 250 und 255 nm) sichtbar gemacht. Da grösser als 275 nm die $\Delta(OD)$ -Werte der nach 1,8 ms aufgenommenen Kurve oberhalb der auf $t = 0$ ms extrapolierten sowie der nach 18 ms registrierten Kurve lagen, trat auf dem Weg von **27** zu **26** (R = CH₃) ein Folgetransient auf. Das Minimum der $\Delta(OD)$ -Kurve nach 18 ms (umgesetztes *rac*-**25**) lag bei 310 nm, bei 265 nm erfolgte der Nulldurchgang.

In *i*-PrOH ($c = 3,97 \cdot 10^{-5}$ M an *rac*-**25**; WG 280; 240–330 nm) zeigte sich, abgesehen von einem verlangsamten Auf- und Abbau des Folgetransienten (maximale Konzentration 7 ms nach dem Photolyseblitz), ein entsprechendes Verhalten. Anders in *tert*-Amylalkohol ($c = 3,93 \cdot 10^{-5}$ M an *rac*-**25**; WG 280; 265–350 nm; s. [2]: Abb. 23.1). Ein Folgetransient war erkennbar (zwischen 280 und 310 nm lagen die nach 50 ms gemessenen $\Delta(OD)$ -Werte oberhalb der auf $t = 0$ ms extrapolierten sowie der nach 900 ms registrierten Werte). Neben der Adduktbildung erfolgte Recyclisierung zu *rac*-**25**, da die nach 900 ms gemessenen $\Delta(OD)$ -Werte grösser als 285 nm deutlich oberhalb der auf $t = 0$ ms extrapolierten $\Delta(OD)$ -Kurve lagen.

3.1.3.3.2. *Kinetische Messungen.* In MeOH (s. [2]: Abb. 22.3) waren dem Abbau von **27** (255 nm) keine Einzelschritte zuzuordnen. Bei 295 nm bestimmte der Folgetransient die Transmissionsänderung, eine Recyclisierung zu *rac*-**25** erfolgte nicht. In *tert*-Amylalkohol (s. [2]: Abb. 23) war der Abbau von **27** (265 nm) ohne Auflösung in Einzelschritte erkennbar. Der Auf- und Abbau des Folgetransienten war überlagert von Recyclisierung zu *rac*-**25**. Die $\Delta(OD)$ -Werte zur Zeit $t = 0$ und $t = 900$ ms belegten, dass Adduktbildung und Recyclisierung im Verhältnis von ca. 2:1 nebeneinander erfolgten. Messungen im Bereich von 1,3° bis 49,2° bei 290 und 340 nm (s. [2]: Abb. 24) ergaben, dass im tertiären Alkohol Recyclisierung zu *rac*-**25** bei der tiefen Temp. nur untergeordnet, bei der hohen Temp. jedoch überwiegend stattfand.

In *i*-PrOH ($c = 3,90 \cdot 10^{-5}$ M an *rac*-**25**; WG 280) hingegen liessen sich Auf- und Abbau des Folgetransienten bei 300 nm im Bereich von 1,7° bis 55,2° ohne Störung durch Recyclisierung zu *rac*-**25** vermessen (s. [2]: Abb. 25). Verglichen mit der Recyclisierung in Cyclohexan (s. [1]: Tab. 36) zeigte der Abbau des Folgetransienten eine geringere, der Aufbau eine weit geringere Temp.-Abhängigkeit (s. [2]: Tab. 19). Aktivierungsparameter für den

Aufbau des Folgetransienten: $E_a = 4,8$ kcal/mol; $\lg A = 5,94$; $\Delta H^\ddagger = 4,2$ kcal/mol; $\Delta S^\ddagger = -33,4$ cal/(mol·K); $\Delta G_{25}^\ddagger = 14,2$ kcal/mol; $k_{25} = 250$ s⁻¹; für den Abbau des Folgetransienten: $E_a = 7,0$ kcal/mol; $\lg A = 7,05$; $\Delta H^\ddagger = 6,4$ kcal/mol; $\Delta S^\ddagger = -28,3$ cal/(mol·K); $\Delta G_{25}^\ddagger = 14,9$ kcal/mol; $k_{25} = 79$ s⁻¹.

3.1.4. *Bestrahlung in TFE ohne Zusatz von DABCO.* 3.1.4.1. *Präparativ.* Verb. *rac*-**25** (98 mg) wurde in 10 ml TFE gelöst und in einem *Duran*-Glasköhrchen (lichte Weite: 1 cm) bestrahlt (s. *Exper. 1.1.1.1*). Nach 10 h war durch GC (3% *XE 60*, 120°) ausser Spuren von 2,3-Dimethylphenol keine Produktbildung, UV-spektroskopisch (Probe von 100 µl in 10 ml MeOH) ein Abbau des Edukts um 5% festzustellen. Eine 4,5 h bestrahlte Probe wurde durch HPLC (Octan/Et₂O 7:3, *µ*-*Porasil*, 2 ml/min, 313 und 254 nm) untersucht; keine Produktbildung erkennbar.

3.1.4.2. *Analytisch.* Unter den Bedingungen einer formalkinetischen Analyse (s. *Exper. 1.1.1.2.1*) wurde eine Lsg. von *rac*-**25** in TFE bestrahlt: $1,49 \cdot 10^{-4}$ M, 10/10, 365 nm. Nach 14 h Bestrahlung hatte die Dienonabsorption ($\lambda_{\max}$ 310 nm (4920) vor Beginn der Bestrahlung) um 31% abgenommen. Eine Bestrahlung auf der optischen Bank ($1,58 \cdot 10^{-4}$ M, Schichtdicke: 10 mm, 365 nm, 5,5 h) liess weitgehenden Abbau der Dienonabsorption und ein wenig ausgeprägtes Maximum bei 245 nm erkennen. Die nach 0,1, 2, 3,5 und 5,5 h registrierten Absorptionskurven schnitten sich nicht in einem isosbestischen Punkt.

3.1.4.3. *Blitzlichtspektroskopie.* 3.1.4.3.1. *Transientenspektrum* ($c = 3,14 \cdot 10^{-5}$ M an *rac*-**25**; *WG 295*; 230–340 nm; s. [2]: Abb. 26.1). Durch Extrapolieren auf $t = 0$ ms wurde der ketenische Transient **27** (Maximum der *A(OD)*-Kurve bei 250 nm) sichtbar gemacht; das Minimum (zum Keten umgesetztes *rac*-**25**) lag bei 310 nm, der Nulldurchgang fand zwischen 280 und 285 nm statt.

3.1.4.3.2. *Kinetische Messungen* (s. [2]: Abb. 26.2). Bei 250 nm wurde der Abbau des in Betracht kommenden **27** beobachtet ($k = 12,8$ s⁻¹), bei 310 nm die Recyclisierung zu *rac*-**25** ($k = 11,7$ s⁻¹). Zur Bestimmung der Aktivierungsparameter der Recyclisierung wurden 61 Messungen zwischen 4,9° und 51,7° bei 250 nm (Ketenabbau) durchgeführt ($c = 3,14 \cdot 10^{-5}$ M an *rac*-**25**; *WG 295*; s. [2]: Tab. 20). Durch weitere Messungen bei 310 nm im selben Temp.-Bereich wurde sichergestellt, dass die Recyclisierung nahezu vollständig verläuft. Die Aktivierungsparameter der Recyclisierung: $E_a = 12,2$ kcal/mol; $\lg A = 10,01$; $\Delta H^\ddagger = 11,6$ kcal/mol; $\Delta S^\ddagger = -14,7$ cal/(mol·K); $\Delta G_{25}^\ddagger = 16,0$ kcal/mol; $k_{25} = 12,3$ s⁻¹.

3.1.5. *Bestrahlung in TFE in Anwesenheit von DABCO.* Eine Lsg. von 1,75 g (9,7 mmol) *rac*-**25** und 1,28 g (11,4 mmol) DABCO in 200 ml TFE bestrahlte man unter Reaktionskontrolle durch GC (3% *XE 60*, 120°; Retentionszeiten: *rac*-**25** (9,5 min), **26** (R = CF₃CH₂; 7,4 min)) 11 h (s. *Exper. 1.1.1.1*). Nach Abtrennen des Lsgm. i. v. einer Ölpumpe bei 0° fiel ein gelb gefärbter Rückstand an, den man mit Et₂O über 25 g Kieselgel filtrierte und durch präp. HPLC (Petrolether/AcOEt 10:1, 2 Silica-Kartuschen (*Waters*), 0,1 l/min) und anschliessende Kugelrohrdestillation (Badtemp. bis 105°/0,1 Torr) reinigte: 2,42 g (89%) nichtkristalliner (3*Z*,5*E*)-6-Acetoxy-5-methylhepta-3,5-diensäure-(trifluorethyl)ester (**26**; R = CF₃CH₂). UV (MeOH): $\lambda_{\max}$ 217,5 (6050). IR (Film): 1755s (CF₃CH₂OCO, Enolacetat), 1685w (C=C). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,59 (*m*, CH₃-C(5)); 1,79 (*ψ**quint.*, *J* = 1,4, CH₃-C(6)); 2,17 (*s*, CH₃COO); 3,24 (*dd*, *J*(H-C(2), H-C(3)) = 7,2, *J*(H-C(2), H-C(4)) = 1,7, 2 H-C(2)); 4,47 (*q*, *J* = 8,5, CF₃CH₂); 5,68 (*dt*, *J*(H-C(3), H-C(4)) = 11,0, *J*(H-C(3), H-C(2)) = 7,1, H-C(3)); 6,08 (*ψ**d*, *J*(H-C(3), H-C(4)) = 11,0, H-C(4)). Einstrahlen in *dt* bei 5,68 machte *dd* bei 3,24 und *ψ**d* bei 6,08 zum *ψ**s*. Anal. ber. für C₁₂H₁₅F₃O₄ (280,3): C 51,43, H 5,40, F 20,34; gef.: C 51,38, H 5,41, F 20,26.

Erhöhte man den Zusatz von DABCO auf 10 Äquiv., erhielt man geringfügig schlechtere Ausbeuten an **26** (R = CF₃CH₂); erniedrigte man den Zusatz von DABCO auf 0,01 Äquiv., war die Umsetzung, selbst bei längeren Bestrahlungszeiten, unvollständig.

3.1.6. *Blitzlichtspektroskopie in HFIP* ($c = 3,42 \cdot 10^{-5}$ M an *rac*-**25**; *WG 295*; s. [2]: Abb. 27). Bei 250 nm sah man den Abbau von **27** ($k = 22$ s⁻¹). Bei 315 nm erkannte man nahezu vollständige Recyclisierung zu *rac*-**25** ($k = 28$ s⁻¹). Um die Aktivierungsparameter der Recyclisierung zu ermitteln, wurden bei 250 nm (Ketenabbau) 44 Messungen zwischen 1,6 und 41,4° vorgenommen (s. [2]: Tab. 21). Der Anteil der Recyclisierung wurde aus 18 Messungen bei 315 nm unter sonst gleichen Bedingungen bestimmt. Die Aktivierungsparameter der Recyclisierung: $E_a = 11,0$ kcal/mol; $\lg A = 9,42$; $\Delta H^\ddagger = 10,4$ kcal/mol; $\Delta S^\ddagger = -17,4$ cal/(mol·K); $\Delta G_{25}^\ddagger = 15,6$ kcal/mol; $k_{25} = 21,7$ s⁻¹.

3.1.7. *Blitzlichtspektroskopie in Abwesenheit eines protischen Nucleophils.* 3.1.7.1. *Transientenspektrum* ($c = 1,10 \cdot 10^{-5}$ M an *rac*-**25** in Cyclohexan; *WG 305*; 230–340 nm; s. [1]: Abb. 55). Das Maximum der auf $t = 0$ ms extrapolierten *A(OD)*-Kurve (Dienketen **27**) lag in der Gegend von 240 nm, das Minimum (zu **27** umgesetztes *rac*-**25**) trat zwischen 300 und 305 nm auf. Der Nulldurchgang erfolgte zwischen 275 und 280 nm.

3.1.7.2. *Kinetische Messungen* (s. [1]: Abschnitt 5.3.3.3.5.2). Der Abbau von **27** (240 nm) erfolgte mit $k = 11,2$ s⁻¹, die Rückbildung von *rac*-**25** (300 nm) mit $k = 10,5$ s⁻¹. Um die Aktivierungsparameter für die Recyclisierung von **27** zu *rac*-**25** (s. [1]: Tab. 36 und Abb. 56) bestimmen zu können, wurden 59 Messungen zwischen 8,0 und 57,8° vorgenommen ($c = 1,10 \cdot 10^{-5}$ M an *rac*-**25** in Cyclohexan; *WG 305*; 245 nm; Aktivierungsparameter der Recyclisierung s. *Tab. 3*).

3.2. *Bestrahlung bei tiefer Temp.* 3.2.1. *Formalkinetische Analyse.* 3.2.1.1. *Messung:* s. *Exper.* 1.2.1.1. 3.2.1.2. *Ergebnis:* $4,30 \cdot 10^{-5} \text{ M an rac-25}$, 10/10, 365 nm, 355 min, 1,275 cm. Absorptionsmaximum von *rac-25* bei RT.: 299 (5390), bei -190° : 305 (6356). Die nach 0, 10, 20, 35, 60, 90, 125, 170, 231, 295 und 355 min gemessenen Absorptionskurven (s. [1]; Abb. 50A) schnitten sich nicht in einem isobestischen Punkt; die zugehörigen ED- und EDQ-Diagramm (s. [1]; Abb. 50B und C) waren nichtlinear. Das neue Absorptionsmaximum lag bei 250 nm (12070) und verschwand beim Erwärmen auf RT.; stattdessen trat die ursprüngliche Absorption mit Maximum bei 299 nm mit verminderter Intensität (5040) wieder auf. HPLC (Hexan/ Et_2O 6:1, μ -Porasil, 2 ml/min, 254 und 313 nm) der Bestrahlungslsg. liess neben geringen Mengen 2,3-Dimethylphenol hauptsächlich *rac-25* erkennen.

3.2.2. *IR-Spektroskopie.* 3.2.2.1. *Messung:* s. *Exper.* 1.2.2.1. 3.2.2.2. *Ergebnis.* Etwa 1 mg *rac-25* wurde wie unter *Exper.* 1.2.2.2 beschrieben in kurzen Intervallen (2mal 0,125, 0,375, 2mal 1,00 und 2mal 5,00 s) bestrahlt und vermessen. Nach insgesamt 12,625 s Bestrahlungsdauer lag eine scharfe Bande bei 2114 cm^{-1} vor. Ohne weiter zu bestrahlen wurde bei verschiedenen Temp. bis zum beginnenden Abbau der Ketenbande bei -81° eine Serie von Spektren aufgenommen. Die Absorptionslage der Ketenbande änderte sich nicht. Anschliessend wurde die Probe erneut abgekühlt (-187°) und bestrahlt (12 min, ca. 30% Umsatz). Da die Ketenbande ihre Lage geringfügig geändert hatte (2108 cm^{-1}), wurde die Auftauprozedur wiederholt, wobei sich die Bande nach 2114 cm^{-1} verlagerte. Danach wurde auf RT. erwärmt. Eine abschliessende Messung zeigte, dass das Keten verschwunden und *rac-25* zurückgebildet worden war.

4. *(RS)-6-Acetoxy-2,4,6-trimethyl-2,4-cyclohexadien-1-on (= (RS)-Essigsäure-(1,3,5-trimethyl-6-oxo-2,4-cyclohexadienyl)ester; rac-30).* – 4.1. *Bestrahlung bei RT.* 4.1.1. *In Gegenwart von Cyclohexylamin.* 4.1.1.1. *Präparativ.* Eine Lsg. von 105 mg *rac-30* (Herstellung s. [22]; Abschnitt 5.7) in 175 ml H_2O -freiem Et_2O versetzte man mit 5 ml einer $17,4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ Lsg. von frisch destilliertem Cyclohexylamin in Et_2O und bestrahlte (s. *Exper.* 1.1.1.1), bis durch DC (Cyclohexan/ AcOEt 7:3) kein Edukt mehr nachgewiesen werden konnte (30 min). Nach Abziehen des Lsgm. fiel ein Rohprodukt an, das nur eine Amidkomponente enthielt ($^1\text{H-NMR}$) und durch präp. SC (Cyclohexan/ AcOEt 7:3) gereinigt wurde. Nach Umkristallisieren aus Hexan/ Et_2O : 140 mg (88%) (2RS,3Z,5E)-6-Acetoxy-N-cyclohexyl-2,4-dimethylhepta-3,5-diensäure-amid ((5RS,1E,3Z)-Essigsäure-[5-(N-cyclohexylcarbamoyl)-1,3,5-trimethylpenta-1,3-dienyl]ester; *rac-33*) vom Schmp. $78^\circ\text{--}79^\circ$; [14b]: $77^\circ\text{--}78^\circ$; [17]: $76^\circ\text{--}79^\circ$. UV (EtOH): λ_{max} 222 (sh, 6685). IR (CCl_4): 3395m (NH), 1745s (Enolacetat), 1675s (Amid-CO), 1515m (II. Amidbande). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1,18 (d, $J(\text{H-C}(2), \text{CH}_3\text{-C}(2)) = 6,7$, $\text{CH}_3\text{-C}(2)$); 1,80 (d, $J(\text{H-C}(3), \text{CH}_3\text{-C}(4)) = 1,3$, $\text{CH}_3\text{-C}(4)$); 1,82 (d, $J(\text{H-C}(5), \text{CH}_3\text{-C}(6)) = 0,9$, $\text{CH}_3\text{-C}(6)$); 2,18 (s, CH_3COO); 3,09 (m, $\text{H-C}(2)$); 3,70 (m, H-C-N); 5,37 (ψd , $J(\text{H-C}(2), \text{H-C}(3)) = 10,5$, $\text{H-C}(3)$); 5,61 (ψs , $\text{H-C}(5)$). Durch Einstrahlen in ψd (ψs) bei 5,37 (5,61) wurde m bei 3,09 zum q , $J = 6,7$, und d bei 1,80 (1,82) zum s . $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): 1,35 (d, $J(\text{H-C}(2), \text{CH}_3\text{-C}(2)) = 7$, $\text{CH}_3\text{-C}(2)$); 1,60 (ψs , $\text{CH}_3\text{-C}(4)$); 1,64 (s, CH_3COO); 1,68 (d, $\text{CH}_3\text{-C}(6)$); 3,20 (m, $\text{H-C}(2)$); 3,98 (m, H-C-N); 5,56 (ψd , $J(\text{H-C}(2), \text{H-C}(3)) = 10$, $\text{H-C}(3)$); 5,57 (ψs , $\text{H-C}(5)$). Durch Einstrahlen in die olefinischen CH_3 -Gruppen veränderte sich die Fs. der Signale bei 5,56 und 5,57. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 16,7 (q , $\text{CH}_3\text{-C}(6)$); 17,4 (q , $\text{CH}_3\text{-C}(2)$); 21,0 (q , CH_3COO); 23,3 (q , $\text{CH}_3\text{-C}(4)$); 25,0 (t , $\text{C}(\beta)$ von Cyclohexyl); 25,7 (t , $\text{C}(\gamma)$ von Cyclohexyl); 33,1 (t , $\text{C}(\alpha)$ von Cyclohexyl); 41,5 (d, $\text{C}(2)$); 48,1 (d, $\text{C}(1)$ von Cyclohexyl); 118,0 (d, $\text{C}(5)$); 130,8 (s, $\text{C}(4)$); 130,9 (d, $\text{C}(3)$); 146,8 (s, $\text{C}(6)$); 170,2 (s, CH_3COO); 173,4 (s, $\text{C}(1)$). Einstrahlen in das Signal von $\text{H-C}(2)$ zeigte beträchtliche Wirkung auf $\text{C}(1)$.

Führte man die Bestrahlung mit einem grossen Überschuss an Cyclohexylamin durch und begann man die Aufarbeitung des Bestrahlungsprodukts durch Neutralisieren mit 5% wässr. HCl, isolierte man *rac-33* mit deutlich niedrigerer Ausbeute (70%).

4.1.1.2. *Formalkinetische Analyse.* 4.1.1.2.1. *Messung:* s. *Exper.* 1.1.1.2.1. 4.1.1.2.2. *Ergebnis:* $1,62 \cdot 10^{-4} \text{ M an rac-30}$ und $8,72 \cdot 10^{-4} \text{ M an Cyclohexylamin}$, 10/10, 365 nm, 143,5 min. Die nach 0, 1,3, 4, 7,5, 11,5, 17,5, 23,5, 31,5, 43,5, 63,5 und 143,5 min gemessenen Absorptionskurven schnitten sich bei 261 nm (650) in einem isobestischen Punkt, das zugehörige ED-Diagramm war linear (s. [1]; Abb. 47). Die Hexan-Lsg. liess nach der Bestrahlung laut DC (Benzol/ AcOEt 1:1) nur *rac-33* erkennen.

4.1.2. *Bestrahlung in MeOH.* 4.1.2.1. *Präparativ.* Eine Lsg. von 1,24 g (6,39 mmol) *rac-30* in 450 ml MeOH wurde bestrahlt (s. *Exper.* 1.1.1.1). Nach 3,75 h war durch HPLC (Hexan/ MeOAc 10:0,5, *Nucleosil* 50-7, 2 ml/min, 254 und 280 nm, externer Standard) kein Edukt mehr nachzuweisen; stattdessen waren *rac-34* ($\text{R} = \text{CH}_3$) und *rac-35* im Verhältnis 87:13 entstanden; *rac-36* und *rac-37* liessen sich in Spuren (weniger als 0,1%) nachweisen. Durch präp. HPLC (Hexan/ AcOEt 10:0,75, 2 Silica-Kartuschen (*Waters*), 0,1 l/min, 2mal Recycl.) erhielt man in der Reihenfolge steigender Retentionszeiten: (2Z,4Z,6RS)-6-Acetoxy-2,4-dimethylhepta-2,4-diensäure-methyl-ester (*rac-35*; 0,11 g, 8%). UV (MeOH): λ_{max} 218 (sh, 6700), 238 (sh, 4950). IR (Film): 1735s (Ester-CO). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1,20 (d, $J(\text{H-C}(6), \text{CH}_3\text{-C}(6)) = 6,3$, $\text{CH}_3\text{-C}(6)$); 1,80 (ψs , $\text{CH}_3\text{-C}(4)$); 1,97 (ψs , $\text{CH}_3\text{-C}(2)$); 1,99 (s, CH_3COO); 3,69 (s, CH_3O); 5,22 (ψd , $J(\text{H-C}(5), \text{H-C}(6)) = 9,2$, $\text{H-C}(5)$); 5,40 (m, $J(\text{H-C}(5), \text{H-C}(6)) = 9,2$, $J(\text{H-C}(6), \text{CH}_3\text{-C}(6)) = 6,3$, $\text{H-C}(6)$); 6,45 (ψs , $\text{H-C}(3)$). $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): 1,19 (d, $J(\text{H-C}(6), \text{CH}_3\text{-C}(6)) = 6,3$, $\text{CH}_3\text{-C}(6)$); 1,69 (s, CH_3COO); 1,77 (ψs , $\text{CH}_3\text{-C}(4)$); 1,84 (d,

$J(\text{H}-\text{C}(3), \text{CH}_3-\text{C}(2)) = 1,5$, $\text{CH}_3-\text{C}(2))$, 3,34 (*s*, CH_3O); 5,25 (ψd , $J(\text{H}-\text{C}(5), \text{H}-\text{C}(6)) = 9,0$, $\text{H}-\text{C}(5))$; 5,65 (*m*, $J(\text{H}-\text{C}(5), \text{H}-\text{C}(6)) = 9,0$, $J(\text{H}-\text{C}(6), \text{CH}_3-\text{C}(6)) = 6,3$, $\text{H}-\text{C}(6))$; 6,43 (ψs , $\text{H}-\text{C}(3))$. Anal. ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (226,3): C 63,70, H 8,02, O 28,08; gef.: C 63,68, H 8,00, O 28,20.

Nach einer Mischfraktion aus *rac*-**34** und *rac*-**35** (0,13 g, 9%) fiel (2*RS*,3*Z*,5*E*)-6-Acetoxy-2,4-dimethylhepta-3,5-diensäuremethylester (*rac*-**34**; $\text{R} = \text{CH}_3$; 1,06 g, 73%) an. UV (MeOH): λ_{max} 229 (sh, 6900). IR (Film): 1755*s* (Enolacetat), 1735*s* (Ester-CO). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1,21 (*d*, $J(\text{H}-\text{C}(2), \text{CH}_3-\text{C}(2)) = 7,1$, $\text{CH}_3-\text{C}(2))$; 1,84 (*d*, $J(\text{H}-\text{C}(3), \text{CH}_3-\text{C}(4)) = 1,3$, $\text{CH}_3-\text{C}(4))$; 1,88 (*d*, $J(\text{H}-\text{C}(5), \text{CH}_3-\text{C}(6)) = 0,9$, $\text{CH}_3-\text{C}(6))$; 2,14 (*s*, CH_3COO); 3,39 (*m*, $\text{H}-\text{C}(2))$; 3,66 (*s*, CH_3O); 5,36 (ψd , $J(\text{H}-\text{C}(3), \text{H}-\text{C}(2)) = 9,8$, $\text{H}-\text{C}(3))$; 5,66 (ψs , $\text{H}-\text{C}(5))$. Durch Einstrahlen in ψd bei 5,36 wurde *m* bei 3,39 zum *q*, $J = 7,1$ und *d* bei 1,84 zum *s*. Durch Einstrahlen in ψs bei 5,66 wurde *d* bei 1,88 zum *s*. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): 1,20 (*d*, $J(\text{H}-\text{C}(2), \text{CH}_3-\text{C}(2)) = 7,0$, $\text{CH}_3-\text{C}(2))$; 1,75 (ψs , $J(\text{H}-\text{C}(3), \text{CH}_3-\text{C}(4)) = 1,4$, $\text{CH}_3-\text{C}(4))$; 1,85 (ψs , $J(\text{H}-\text{C}(5), \text{CH}_3-\text{C}(6)) = 0,9$, $\text{CH}_3-\text{C}(6))$; 1,90 (*s*, CH_3COO); 3,30 (*m*, $J(\text{H}-\text{C}(2), \text{CH}_3-\text{C}(2)) = 7,0$, $\text{H}-\text{C}(2))$; 3,45 (*s*, CH_3O); 5,40 (ψd , $J(\text{H}-\text{C}(3), \text{H}-\text{C}(2)) = 9,7$, $\text{H}-\text{C}(3))$; 5,69 (ψs , $\text{H}-\text{C}(5))$. Anal. ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (226,3): C 63,70, H 8,02, O 28,08; gef.: C 63,75, H 7,94, O 28,50.

Bestrahlte man wesentlich länger als zum Abbau von *rac*-**30** erforderlich ist, erhöhten sich die Anteile von *rac*-**36** und *rac*-**37**. Durch Zusatz von Et_3N oder bei Verwendung von frisch über CaH_2 destilliertem MeOH liess sich die Bildung von *rac*-**35** weitgehend unterdrücken.

4.1.2.2. *Isomerisierungen*. 4.1.2.2.1. *Durch I_2 katalysierte Photoisomerisierung*. Hierzu wurden 0,788 g (0,659 g) *rac*-**34** ($\text{R} = \text{CH}_3$) und 50 mg I_2 in 75 ml H_2O -freiem Et_2O gelöst und mit einer 25-W-Tauchlampe, wie sie in Aquarien verwendet wird, bestrahlt. Nach 7 h waren die HPLC-Peaks (Hexan/AcOEt 10:1, μ -Porasil, 1 ml/min, 254 und 280 nm) einer neu aufgetretenen Substanz sowie des Edukts etwa gleich intensiv. Die Reaktionslg. wurde nacheinander mit verdünnter wässr. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. und mit H_2O gewaschen und getrocknet (MgSO_4). Die nach Abziehen des Lsgm. i. V. vereinigten Rückstände beider Ansätze trennte man durch präp. HPLC (2maliges Recycl. mit Petrolether/AcOEt 10:1, 2 Silica-Kartuschen (Waters), 0,1 l/min). Die laut HPLC übereinstimmenden Fraktionen wurden vereinigt und im Kugelrohr (Badtemp. ca. $90^\circ/0,08$ Torr) destilliert. Neben 118 mg *rac*-**34** (λ_{max} 230 (sh, 6700) in MeOH) und 783 mg einer *rac*-**34** und *rac*-**37** enthaltenden Mischfraktion fielen 80 mg (2*RS*,3*E*,5*E*)-6-Acetoxy-2,4-dimethylhepta-3,5-diensäure-methylester (*rac*-**37**) an. UV (MeOH): λ_{max} 234 (12300). IR (Film): 1755*s* (Enolacetat), 1735*s* (Ester-CO). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1,24 (*d*, $J(\text{H}-\text{C}(2), \text{CH}_3-\text{C}(2)) = 7,0$, $\text{CH}_3-\text{C}(2))$; 1,79 (*d*, $J(\text{H}-\text{C}(3), \text{CH}_3-\text{C}(4)) \approx 1,4$, $\text{CH}_3-\text{C}(4))$; 2,01 (*d*, $J(\text{H}-\text{C}(5), \text{CH}_3-\text{C}(6)) \approx 1$, $\text{CH}_3-\text{C}(6))$; 2,12 (*s*, CH_3COO); 3,40 (*m*, $\text{H}-\text{C}(2))$; 3,67 (*s*, CH_3O); 5,38 (*d* mit Fs., $J(\text{H}-\text{C}(2), \text{H}-\text{C}(3)) = 9,5$, $J(\text{H}-\text{C}(3), \text{CH}_3-\text{C}(4)) \approx 1,3$, $\text{H}-\text{C}(3))$; 5,62 (ψs , $\text{H}-\text{C}(5))$. Anal. ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (226,3): C 63,70, H 8,02; gef.: C 63,71, H 8,03.

4.1.2.2.2. *Mit Aceton sensibilisierte Isomerisierung*. Verb. *rac*-**34** ($\text{R} = \text{CH}_3$) (1,19 g (5,27 mmol) bzw. 1,47 g (6,50 mmol)) wurde in 150 bzw. 200 ml Aceton gelöst und 24 h mit Licht der Wellenlänge 313 nm bestrahlt (s. Exper. 1.1.1.1). Nach HPLC (Hexan/MeOAc 10:0,5, Nucleosil 50-7 (Macherey & Nagel), 2 ml/min, 254 nm, externer Standard) lagen danach *rac*-**34** ($\text{R} = \text{CH}_3$), *rac*-**36** und *rac*-**37** im Verhältnis von 58:22:19 vor. Nach Entfernen des Acetons i. V. wurde der ölige Rückstand beider Ansätze durch präp. HPLC (i-Hexan/AcOMe 10:0,8, 2 Silica-Kartuschen (Waters), 0,1 l/min, 4maliges Recycl.) aufgetrennt. Man erhielt aus beiden Ansätzen zusammen (in der Reihenfolge steigender Retentionszeiten) 1,12 g *rac*-**34** ($\text{R} = \text{CH}_3$), 0,39 g einer hauptsächlich aus *rac*-**36** und 0,53 g einer hauptsächlich aus *rac*-**37** bestehenden Fraktion. Verb. *rac*-**37** wurde durch erneute präp. HPLC (i-Hexan/AcOEt 10:1, 2 Trennschritte, 5- und 3maliges Recycl.) und anschliessende Kugelrohrdestillation (Badtemp. $120^\circ/0,3$ Torr) gereinigt. Die spektroskopischen Daten von *rac*-**37** stimmten mit denjenigen der unter Exper. 4.2.2.1 erhaltenen Verbindung überein. Verb. *rac*-**36** erhielt man durch präp. HPLC (i-Hexan/AcOMe 10:0,8, 3maliges Recycl.), semipräp. HPLC (Hexan/AcOMe 10:0,6, $2 \times$ Nucleosil 50-10 (Macherey & Nagel), 8×600 mm ID, 3 ml/min, 254 nm und Refraktometer) und anschliessende Kugelrohrdestillation (Badtemp. $120^\circ/0,3$ Torr).

(2*RS*,3*E*,5*Z*)-6-Acetoxy-2,4-dimethylhepta-3,5-diensäure-methylester (*rac*-**36**). UV (MeOH): λ_{max} 236 (15800). IR (Film): 1755*s* (Enolacetat), 1735*s* (Ester-CO). $^1\text{H-NMR}$: 1,21 (*d*, $J(\text{H}-\text{C}(2), \text{CH}_3-\text{C}(2)) = 7,0$, $\text{CH}_3-\text{C}(2))$; 1,79 (*d*, $J(\text{H}-\text{C}(3), \text{H}-\text{C}(4)) \approx 1,4$, $\text{CH}_3-\text{C}(4))$; 1,92 (ψs , $\text{CH}_3-\text{C}(6))$; 2,13 (*s*, CH_3COO); 3,38 (*m*, $\text{H}-\text{C}(2))$; 3,65 (*s*, CH_3O); 5,40 (*d*, $J(\text{H}-\text{C}(2), \text{H}-\text{C}(3)) = 9,5$, $\text{H}-\text{C}(3))$; 5,46 (*s* mit Fs., $\text{H}-\text{C}(5))$. Anal. ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (226,3): C 63,70, H 8,02; gef.: C 63,79, H 8,08.

4.1.2.3. *Formalkinetische Analyse*. 4.1.2.3.1. *Messung*: s. Exper. 1.1.3.2.2.1. 4.1.2.3.2. *Ergebnis*: $1,44 \cdot 10^{-4}$ M an *rac*-**30** (λ_{max} 311 nm (3800)), 8/8, 365 nm, 232 min, 1,275 cm. Die nach 0, 3, 7, 12, 18, 25, 33, 42, 53, 67, 87, 117, 162 und 232 min gemessenen Absorptionskurven schnitten sich nicht in einem isosbestischen Punkt, die zugehörigen ED- und EDQ-Diagramme waren nichtlinear²⁵).

²⁵) Eine Abweichung von der Linearität trat erst bei längerer Bestrahlungsdauer auf, Kurvenschar mit isosbestischem Punkt und lineares ED-Diagramm s. [7c]; Abb. 21.

4.1.2.4. *Blitzlichtspektroskopie*. 4.1.2.4.1. *Transientenspektrum* ($c = 3,16 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ an *rac-30*; WG 295; 240–340 nm; s. [2]; Abb. 36.2). Durch Extrapolieren auf $t = 0$ ms wurde das Dienketen **31** (Maximum der $\Delta(OD)$ -Kurve bei 270 nm) sichtbar gemacht. Nach 180 ms war die für **31** charakteristische Absorption verschwunden. Die zu diesem Zeitpunkt registrierte $\Delta(OD)$ -Kurve wies bei 310 nm ein Minimum auf (umgesetztes *rac-30*) und schnitt zwischen 265 und 270 nm die Nulllinie. Da die $\Delta(OD)$ -Werte dieser Kurve grösser als 310 nm oberhalb der auf $t = 0$ ms extrapolierten lagen, erfolgte neben Esterbildung Recyclisierung zu *rac-30*.

In *BuOH* ($c = 6,74 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ an *rac-30*; WG 295; 240–350 nm; s. [2]; Abb. 37.1) wich die nach 450 ms gemessene $\Delta(OD)$ -Kurve, verglichen mit der Messung in MeOH, weniger, in *sec-BuOH* ($c = 6,58 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ an *rac-30*; WG 295; 250–350 nm; s. [2]; Abb. 38.1) weit weniger von der Nulllinie ab (Minimum bei ca. 310 nm in BuOH, ca. 320 nm in *sec-BuOH*, Nulldurchgang jeweils bei 275 nm). Bei Werten grösser als 305 nm verlief diese $\Delta(OD)$ -Kurve oberhalb der auf $t = 0$ ms extrapolierten $\Delta(OD)$ -Kurve (Maximum zwischen 270 und 275 nm: **31**).

4.1.2.4.2. *Kinetische Messungen* (s. [2]; Abb. 36.3). Bei 245, 275 und 305 nm wurde der Abbau von **31** verfolgt. Recyclisierung zu *rac-30* und Bildung von *rac-34* ($R = \text{CH}_3$) erfolgten in vergleichbarem Ausmass. Der Ketenabbau wurde durch 46 Messungen bei 270 nm zwischen $1,8^\circ$ und $50,1^\circ$ untersucht ($c = 5,35 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ an *rac-30*; WG 295; s. [2]; Abb. 39). Unter sonst gleichen Bedingungen ergaben 26 Messungen bei 320 nm zwischen $1,8$ und $49,9^\circ$ zunehmende Recyclisierung zu *rac-30*: 27% bei $1,8^\circ$, 63% bei $49,9^\circ$; Abb. 40 in [2] verdeutlicht den Einfluss der Temp.-Änderung. Aktivierungsparameter für die Recyclisierung: $E_a = 12,9 \text{ kcal/mol}$; $\lg A = 10,52$; $\Delta H^\ddagger = 12,3 \text{ kcal/mol}$; $\Delta S^\ddagger = -12,4 \text{ cal/(mol} \cdot \text{K)}$; $\Delta G_{25}^\ddagger = 16,0 \text{ kcal/mol}$; $k_{25} = 12,1 \text{ s}^{-1}$; für die Adduktbildung: $E_a = 7,4 \text{ kcal/mol}$; $\lg A = 6,59$; $\Delta H^\ddagger = 6,8 \text{ kcal/mol}$; $\Delta S^\ddagger = -30,4 \text{ cal/(mol} \cdot \text{K)}$; $\Delta G_{25}^\ddagger = 15,9 \text{ kcal/mol}$; $k_{25} = 14,6 \text{ s}^{-1}$.

In *EtOH* ($c = 6,77 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ an *rac-30*; WG 295; s. [2]; Abb. 41). Der Abbau von **31** (270 nm) erfolgte mit $k = 20,7 \text{ s}^{-1}$, der Aufbau der Absorption von *rac-30* (330 nm; $k = 20,3 \text{ s}^{-1}$) wies auf ein Überwiegen der Recyclisierung gegenüber der Produktbildung (2:1, aus dem Vergleich der $\Delta(OD)$ -Werte bei $t = 0$ und $t = 450$ ms) hin. Mit 30 Messungen bei 270 nm wurde der Ketenabbau zwischen $1,7$ und $56,6^\circ$ verfolgt (s. [2]; Tab. 27). 20 Messungen bei 330 nm unter sonst gleichen Bedingungen ergaben ein Ansteigen der Recyclisierung zu *rac-30* von 56% bei $1,7^\circ$ auf 80% bei $56,6^\circ$. Die Aktivierungsparameter für die Recyclisierung: $E_a = 11,9 \text{ kcal/mol}$; $\lg A = 9,83$; $\Delta H^\ddagger = 11,3 \text{ kcal/mol}$; $\Delta S^\ddagger = -15,6 \text{ cal/(mol} \cdot \text{K)}$; $\Delta G_{25}^\ddagger = 15,9 \text{ kcal/mol}$; $k_{25} = 13,6 \text{ s}^{-1}$.

In *BuOH* (s. [2]; Abb. 37.2) erfolgte der Abbau von **31** (270 nm) mit $k = 18,1 \text{ s}^{-1}$, der Aufbau der Absorption von *rac-30* (325 nm; $k = 20,2 \text{ s}^{-1}$) wies auf ein Überwiegen der Recyclisierung gegenüber der Produktbildung (4:1, wie oben) hin. Mit 20 Messungen bei 335 nm zwischen $2,2^\circ$ und $60,7^\circ$ wurde der Aufbau der Absorption von *rac-30* verfolgt (s. [2]; Tab. 28). Der Anteil an Recyclisierung stieg von 68% bei $2,2^\circ$ auf 89% bei $60,7^\circ$. Die Aktivierungsparameter für die Recyclisierung: $E_a = 11,0 \text{ kcal/mol}$; $\lg A = 9,18$; $\Delta H^\ddagger = 10,4 \text{ kcal/mol}$; $\Delta S^\ddagger = -18,6 \text{ cal/(mol} \cdot \text{K)}$; $\Delta G_{25}^\ddagger = 15,9 \text{ kcal/mol}$; $k_{25} = 14,2 \text{ s}^{-1}$.

In *i-PrOH* ($c = 7,10 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ an *rac-30*; WG 295; s. [2]; Abb. 42). Der Abbau von **31** (270 nm) erfolgt mit $k = 17,5 \text{ s}^{-1}$, der Aufbau der Absorption von *rac-30* (330 nm; $k = 19,6 \text{ s}^{-1}$) belegte das Überwiegen der Recyclisierung gegenüber der Produktbildung (5:1, wie oben). Mit 46 Messungen bei 270 nm wurde der Ketenabbau zwischen $1,7^\circ$ und $55,0^\circ$ verfolgt (s. [2]; Tab. 29). 22 Messungen bei 330 nm unter sonst gleichen Bedingungen ergaben ein Ansteigen der Recyclisierung zu *rac-30* von 76% bei $1,7^\circ$ auf 87% bei $55,0^\circ$. Aktivierungsparameter für die Recyclisierung: $E_a = 11,7 \text{ kcal/mol}$; $\lg A = 9,71$; $\Delta H^\ddagger = 11,1 \text{ kcal/mol}$; $\Delta S^\ddagger = -16,1 \text{ cal/(mol} \cdot \text{K)}$; $\Delta G_{25}^\ddagger = 15,9 \text{ kcal/mol}$; $k_{25} = 13,9 \text{ s}^{-1}$.

In *sec-BuOH* (s. [2]; Abb. 38.2). Der Abbau von **31** (270 nm) erfolgte mit $k = 18,2 \text{ s}^{-1}$, der Aufbau der Absorption von *rac-30* (325 nm; $k = 15,7 \text{ s}^{-1}$) belegte das Überwiegen der Recyclisierung gegenüber der Produktbildung (7:1, wie oben). Mit 20 Messungen bei 325 nm zwischen $2,1^\circ$ und $61,6^\circ$ wurde der Aufbau der Absorption von *rac-30* verfolgt (s. [2]; Tab. 30). Der Anteil an Recyclisierung stieg von 84% bei $2,1^\circ$ auf 90% bei $61,1^\circ$. Die Aktivierungsparameter für die Recyclisierung: $E_a = 11,9 \text{ kcal/mol}$; $\lg A = 9,86$; $\Delta H^\ddagger = 11,3 \text{ kcal/mol}$; $\Delta S^\ddagger = -15,5 \text{ cal/(mol} \cdot \text{K)}$; $\Delta G_{25}^\ddagger = 15,9 \text{ kcal/mol}$; $k_{25} = 13,7 \text{ s}^{-1}$.

In *tert-Amylalkohol* ($c = 7,18 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ an *rac-30*; WG 295; s. [2]; Abb. 43). Der Abbau von **31** (270 nm) erfolgte mit $k = 17,1 \text{ s}^{-1}$, der Aufbau der Absorption von *rac-30* bei 330 nm mit $k = 16,7 \text{ s}^{-1}$ unterstrich das Überwiegen der Recyclisierung gegenüber der Produktbildung. Mit 32 Messungen bei 330 nm wurde der Aufbau der Absorption von *rac-30* zwischen $1,7^\circ$ und $59,0^\circ$ verfolgt (s. [2]; Tab. 31); der Anteil an Recyclisierung war stets grösser als 95%. Die Aktivierungsparameter für die Recyclisierung: $E_a = 11,0 \text{ kcal/mol}$; $\lg A = 9,25$; $\Delta H^\ddagger = 10,4 \text{ kcal/mol}$; $\Delta S^\ddagger = -18,2 \text{ cal/(mol} \cdot \text{K)}$; $\Delta G_{25}^\ddagger = 15,9 \text{ kcal/mol}$; $k_{25} = 15,1 \text{ s}^{-1}$.

4.1.3. *Bestrahlung in TFE in Abwesenheit von DABCO*. 4.1.3.1. *Präparativ*. Eine Lsg. von 2,00 g (10,3 mmol) *rac-30* in 700 ml TFE wurde bestrahlt (s. *Exper. 1.1.1.1*). Die Umsetzung verfolgte man durch GC (10% UCCW 982, 170°) und brach bei einem Restgehalt von 10% *rac-30* ab (2 h Bestrahlungszeit). Man zog das Lsgm. i. V. in eine mit MeOH/Trockeneis gekühlte Vorlage. Das ölige Reaktionsprodukt fraktionierte man durch präp. SC (Cyclohexan/AcOEt 3:2) in 4 Zonen. Das Et₂O-Eluat der untersten Fraktion enthielt (*RS*)-4-Acetoxy-2,4,5-tri-

methylcyclohexa-2,5-dien-1-on ((*RS*)-Essigsäure-(1,2,5-trimethyl-4-oxo-2,5-cyclohexadienyl)ester; *rac*-**38**; 540 mg, 27%). Schmp. 68°–69° (Petrolether (60–80)). UV (MeOH): $\lambda_{\max}$ 243,5 (13 500), 237 (60), 355 (25). IR (KBr): 1745s (Ester-CO), 1675s, 1655m, 1630w (kreuzkonj. 6Ring-Keton). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,51 (s, CH₃-C(4)); 1,93 (ψs, J(H-C(3), CH₃-C(2)) = 1,3, CH₃-C(2), CH₃COO); 2,09 (ψs, J(H-C(6), CH₃-C(5)) = 1,5, CH₃-C(5)); 6,08 (ψs, J(H-C(3), CH₃-C(2)) = 1,3, H-C(3)); 6,60 (ψs, J(H-C(6), CH₃-C(5)) = 1,5, H-C(6)). Anal. ber. für C₁₁H₁₄O₃ (194,2): C 68,02, H 7,27; gef.: C 67,74, H 7,08.

Aus der zweituntersten Fraktion (s. o.) eluierte Et₂O (*RS*)-6-*exo*-Acetoxy-3,5,6-trimethylbicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-on ((*RS*)-Essigsäure-(1,3,6-trimethyl-4-oxobicyclo[3.1.0]hex-2-en-6-*exo*-yl)ester; *rac*-**32**; 900 mg, 45% nach Umkristallisieren aus Petrolether). Schmp. 58°–59°. UV (MeOH): $\lambda_{\max}$ 225,5 (6050), 259 (2600), 333 (250). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,37 (s, CH₃-C(6)); 1,45 (s, CH₃-C(5)); 1,70 (ψs, J(H-C(4), CH₃-C(3)) = 1, CH₃-C(3)); 1,95 (s, H-C(1)); 2,03 (s, CH₃COO); 7,0 (ψs, J(H-C(4), CH₃-C(3)) = 1, H-C(4)). ¹³C-NMR (CDCl₃): 9,51 (q, C(3)); 12,05, 12,57 (2q, CH₃-C(5), CH₃-C(6)); 20,76 (q, CH₃COO); 37,16 (s, C(5)); 39,49 (d, C(1)); 79,85 (s, C(6)); 141,29 (s, C(3)); 155,59 (d, C(4)); 169,15 (s, CH₃COO); 202,68 (s, C(2)). Anal. ber. für C₁₁H₁₄O₃ (194,2): C 68,02, H 7,27; gef.: C 67,91, H 7,14.

Aus der darüberliegenden Zone (s. o.) isolierte man 200 mg (10%) nicht umgesetztes *rac*-**30**. Die oberste, mit Et₂O eluierte Fraktion mehrerer Bestrahlungsansätze wurde vereinigt und durch erneute präp. SC (Cyclohexan/AcOEt 4:1) in 3 Fraktionen getrennt. Eluieren und Kristallisieren aus Petrolether/Et₂O lieferte 2,4,6-Trimethylphenol (**39a**; obere Zone: 0,7%; Schmp. 71°), 2,4,5-Trimethylphenol **40** (2,2%; Schmp. 72°) und Essigsäure-(3-hydroxy-2,4,6-trimethylphenyl)ester (**39b**; untere Zone: 1,6%, Schmp. 90°–91°; [17]: 90°–90,5°). Verb. **39a** und **40** ergaben gleiche IR- und ¹H-NMR-Spektren wie authentisches Material und zeigten keine Schmp.-Depression.

39b. IR (KBr): 3460s (OH), 3020w (arom. CH); 1755s (Ester-CO); 1600, 1520 (arom. C=C). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,87 (s, CH₃COO); 2,15 (s, 3 CH₃-C); 4,5 (s, OH); 7,0 (s, H-C(5)). Anal. ber. für C₁₁H₁₄O₃ (194,2): C 68,02, H 7,27, O 24,71; gef.: C 68,08, H 7,20, O 24,5.

Lsg. von *rac*-**30** in TFE (3,0 · 10⁻³M) oder HFIP (3,1 · 10⁻³M) wurden 5 min bestrahlt (s. *Exper. 1.1.1.1*). Laut GC (3% XE 60, 140° sowie 10% UCCW 982, 170°) war *rac*-**30** weitgehend abgebaut und als Hauptprodukt *rac*-**32** gebildet worden. In MeCN (3,5 · 10⁻³M) war selbst nach 90 min Bestrahlungsdauer *rac*-**30** noch vorhanden (GC); im komplexen Produktgemisch wies eine Komponente die Retentionszeit von *rac*-**32** auf.

4.1.3.2. *Formalkinetische Analyse*. 4.1.3.2.1. *Messung*: s. *Exper. 1.1.3.2.2.1*. 4.1.3.2.2. *Ergebnis*: 1,60 · 10⁻⁴M an *rac*-**30**, 10/10, 365 min, 129 min, 1,275 cm. Die nach 0, 1, 2, 3, 5, 7, 9, 11, 14, 17, 22, 29, 39, 54, 74 und 129 min gemessenen Absorptionskurven (s. [7c]: Abb. 24) schnitten sich nicht in einem isobestischen Punkt. Im Gegensatz zum ED-Diagramm war das EDQ-Diagramm linear. Die Lsg. zeigte nach [vor] der Bestrahlung ein Absorptionsmaximum bei 243 nm (11 700) [313 nm (3500)].

4.1.3.3. *Blitzlichtspektroskopie*. 4.1.3.3.1. *Transientenspektrum* (*c* = 6,06 · 10⁻⁵M an *rac*-**30**; WG 295; 230–350 nm; s. [2]: Abb. 44.2). Durch Extrapolieren auf *t* = 0 ms wurde **31** sichtbar (Maximum der Δ(OD)-Kurve bei 275 nm). Die nach 180 ms gemessene Kurve zeigte Maxima in der Gegend von 230 und zwischen 260 und 265 nm (*rac*-**32**); das Minimum (umgesetztes *rac*-**30**) lag bei 315 nm. Der Nulldurchgang fand bei 285 nm statt.

4.1.3.3.2. *Kinetische Messungen* (s. [2]: Abb. 44.3). Bei 230 nm absorbieren **31** und *rac*-**32** vergleichbar. Bei 270 nm und 305 nm war der Abbau von **31** zu erkennen. Neben Bicyclisierung erfolgte Recyclisierung zu *rac*-**30** (330 nm). Zur Bestimmung der Aktivierungsparameter für Recyclisierung und Bicyclisierung wurden 44 Messungen bei 285 nm (Ketenabbau) zwischen 1,4° und 50,2° durchgeführt (*c* = 5,88 · 10⁻⁵M an *rac*-**30**; WG 295; s. [2]: Abb. 45). Unter Berücksichtigung des Anteils an Recyclisierung (24 Messungen bei 330 nm unter sonst gleichen Bedingungen) erhielt man die Aktivierungsparameter; für die Recyclisierung: *E*_a = 11,5 kcal/mol; lg *A* = 9,64; Δ*H*[‡] = 10,9 kcal/mol; Δ*S*[‡] = -16,4 cal/(mol · K); Δ*G*₂₅[‡] = 15,8 kcal/mol; *k*₂₅ = 17,3 s⁻¹; für die Bicyclisierung: *E*_a = 8,7 kcal/mol; lg *A* = 7,86; Δ*H*[‡] = 8,1 kcal/mol; Δ*S*[‡] = -24,6 cal/(mol · K); Δ*G*₂₅[‡] = 15,4 kcal/mol; *k*₂₅ = 32,8 s⁻¹.

4.1.4. *Präp. Bestrahlung in TFE in Anwesenheit von DABCO*. Eine Lsg. von 3,75 g (19 mmol) *rac*-**30** und 21,6 g (190 mmol) DABCO in 400 ml TFE wurden unter UV-spektroskopischer Reaktionskontrolle (Probe von 50 μl in 10 ml MeOH) 11 h bestrahlt (s. *Exper. 1.1.1.1*). Die Extinktion bei 311 nm war auf 7% des Anfangswerts gesunken und durch DC (AcOEt/Cyclohexan 3:7) waren 3 Produktkomponenten zu erkennen. Man zog das Lsgm. bei einer Badtemp. von 10° bis 20° i. v. einer Ölpumpe in eine mit MeOH/fl. N₂ gekühlte Vorlage, nahm den braun gefärbten Rückstand in 100 ml Et₂O auf, schüttelte 3mal mit H₂O aus und trocknete die org. Phase (MgSO₄). Durch SC (110 g Kieselgel; Cyclohexan/Et₂O 10:1) erhielt man nacheinander 0,56 g (10%) *rac*-**34** (R = CF₃CH₂), 1,41 g (38%) *rac*-**32** und 0,90 g (24%) *rac*-**38**. Zur weiteren Reinigung wurden *rac*-**32** und *rac*-**38** aus Et₂O/Pentan umkristallisiert. Die spektroskopischen Daten stimmten mit denen von Vergleichsproben (*Exper. 4.1.3.1*) überein. Analysenreines *rac*-**34** (R = CF₃CH₂) erhielt man durch zweifache präp. HPLC (1) Petrolether/AcOEt 10:0,5; 2) Petrolether/Et₂O 10:1, 3maliges Recycl., 2 Silica-Kartuschen (Waters), 0,1 l/min) und anschließende Kugelrohrdestillation (Badtemp. 90°/0,05 Torr).

rac-**34** ($R = CF_3CH_2$): UV (MeOH): λ_{max} 219,5 (6260). IR (Film): 1755s (Enolacetat und Ester), 1685w ($C=C$), 975m (CF_3). 1H -NMR ($CDCl_3$): 1,24 (*d*, $J(H-C(2), CH_3-C(2)) = 7,0$, $CH_3-C(2)$); 1,85 (ψ s, $CH_3-C(4)$); 1,87 (*d*, $J = 0,9$, $CH_3-C(6)$); 2,14 (*s*, CH_3COO); 3,50 (*m*, $H-C(2)$); 4,45 (*q*, $J = 8,5$, CF_3CH_2); 5,34 (*d* mit Fs., $J(H-C(2), H-C(3)) = 9,8$, $J(H-C(3), CH_3-C(4)) = 1,4$, $H-C(3)$); 5,64 (ψ s, $H-C(5)$). Anal. ber. für $C_{13}H_{17}F_3O_4$ (294,3): C 53,06, H 5,82, F 19,37, gef.: C 52,93, H 5,71, F 19,25.

4.1.5. *Blitzlichtspektroskopie in HFIP*. 4.1.5.1. *Transientenspektrum* ($c = 4,57 \cdot 10^{-5} M$ an *rac*-**30**; *WG* 295; 250–365 nm; [2]; Abb. 46.1). Durch Extrapolieren auf $t = 0$ ms wurde **31** sichtbar (Maximum der $A(OD)$ -Kurve in der Gegend von 275 nm). Die nach 18 ms gemessene Kurve (*rac*-**32**) zeigte im Bereich 250–265 nm nahezu gleich hohe Absorption, das Minimum (umgesetztes *rac*-**30**) lag bei 320 nm; zwischen 285 und 290 nm wurde die Nulllinie geschnitten.

4.1.5.2. *Kinetische Messungen* (s. [2]; Abb. 46.2). Der Abbau von **31** (270 nm) zu *rac*-**32** erfolgte mit $k = 440 s^{-1}$. Recyclisierung zu *rac*-**30** (340 nm) fand nicht statt. Aus 20 Messungen bei 290 nm (Ketenabbau) zwischen 8,0° und 46,6° ($c = 2,62 \cdot 10^{-5} M$ an *rac*-**30**; *WG* 295; [2]; Tab. 33) erhielt man als Aktivierungsparameter für die Bildung von *rac*-**32**: $E_a = 7,0$ kcal/mol; $lg A = 7,80$; $\Delta H^\ddagger = 6,4$ kcal/mol; $\Delta S^\ddagger = -24,8$ cal/(mol·K); $\Delta G_{25}^\ddagger = 13,8$ kcal/mol; $k_{25} = 480 s^{-1}$.

4.1.6. *Blitzlichtspektroskopie in Abwesenheit eines protischen Nucleophils*. 4.1.6.1. *Transientenspektrum* ($c = 3,79 \cdot 10^{-5} M$ an *rac*-**30** in Hexan; *WG* 295; 235–340 nm; s. [2]; Abb. 33.1). Das Maximum der auf $t = 0$ ms extrapolierten $A(OD)$ -Kurve (Dienketen **31**) lag bei 265 nm, das Minimum (zum Keten umgesetztes *rac*-**30**) bei 315 nm; zwischen 295 und 300 nm wurde die Nulllinie geschnitten. Nach 450 ms erreichte die Transmission der Lsg. wieder den Wert vor dem Photolyseblitz.

Eine Messung in Et_2O zeigte unter vergleichbaren Bedingungen ein analoges Verhalten (s. [2]; Abb. 34). Anders in MeCN ($c = 3,00 \cdot 10^{-5} M$; *WG* 295; 235–350 nm; s. [2]; Abb. 35.1). Die nach 450 ms registrierte $A(OD)$ -Kurve zeigte ein Minimum in der Gegend von 300 nm (umgesetztes *rac*-**30**), der Nulldurchgang fand bei 275 nm statt. Die auf $t = 0$ ms extrapolierte $A(OD)$ -Kurve wies in der Gegend von 265 nm ein Maximum auf (Dienketen).

4.1.6.2. *Kinetische Messungen*. In Hexan (s. [2]; Abb. 33.2) wurde der Abbau von **31** zu *rac*-**32** bei 270 nm ($k = 15,1 s^{-1}$), der Aufbau von *rac*-**32** ($k = 14,2 s^{-1}$) bei 310 nm gemessen. Zur Bestimmung der Aktivierungsparameter für die Recyclisierung von **31** zu *rac*-**30** (s. Tab. 3) wurden bei Temp. zwischen 10° und 55° Messungen durchgeführt ($1,676 \cdot 10^{-4} M$ an *rac*-**30** in Cyclohexan; 260 nm; s. [34]; Tab. 18, Abb. 38 u. 39).

In Et_2O ($c = 2,78 \cdot 10^{-5} M$; *WG* 280; s. [2]; Abb. 34). Der Abbau von **31** (265 nm) erfolgte mit $k = 12,2 s^{-1}$. Die Recyclisierung zu *rac*-**30** (325 nm) war nahezu vollständig ($k = 12,4 s^{-1}$). 4 Messungen bei 265 nm und 25° ergaben als Mittelwert für die Recyclisierung $13,2 s^{-1}$.

In $AcOEt$ ($c = 3,33 \cdot 10^{-5} M$; *WG* 305) wurde der Abbau von **31** bei 265 nm verfolgt. 5 Messungen bei 25° ergaben als Mittelwert für die Recyclisierung zu *rac*-**30** $13,6 s^{-1}$.

In CH_2Cl_2 ($c = 3,95 \cdot 10^{-5} M$; *WG* 295) ergaben 5 Messungen bei 265 nm (25°; Ketenabbau) als Mittelwert für die Recyclisierung zu *rac*-**30** $15,0 s^{-1}$.

In MeCN (s. [2]; Abb. 35.2) wurde für den Abbau von **31** bei 265 nm $k = 16,0 s^{-1}$ bestimmt. Der Aufbau der Absorption von *rac*-**30** bei 320 nm erfolgte mit $k = 15,5 s^{-1}$. Es fand überwiegend Recyclisierung statt (ca. 93%, aus dem Vergleich der $A(OD)$ -Werte bei $t = 0$ und $t = 450$ ms). Daraus folgte für die Recyclisierung $k_{25} = 14,9 s^{-1}$, für die Bicyclisierung $k_{25} = 1,0 s^{-1}$.

4.2. *Bestrahlung bei tiefer Temp.* 4.2.1. *Formalkinetische Analyse*. 4.2.1.1. *Messung*: s. *Exper. 1.2.1.1*. 4.2.1.2. *Ergebnis*: $8,4 \cdot 10^{-5} M$ an *rac*-**30**, 10/10, 365 nm, 200 min, 1,275 cm. Die nach 0, 3, 9, 18, 30, 45, 65, 95, 140 und 200 min gemessenen Absorptionskurven (s. *Fig. 24a*) schnitten sich bei 304 nm (4730) und 408 nm (120) in isobestischen Punkten; das zugehörige ED-Diagramm (s. *Fig. 24b*) war linear. Die (1:4)-MCI-Lsg. zeigte bei –190° nach [vor] der Bestrahlung ein Absorptionsmaximum bei 284 nm (9700) [310 nm (5140)]. Nach Erwärmen auf RT. [vor dem Abkühlen der Probe] lag das Absorptionsmaximum bei 305 nm (4180) [305 nm (4400)].

4.2.2. *IR-Spektroskopie*. 4.2.2.1. *Messung*: s. *Exper. 1.2.2.1*. 4.2.2.2. *Ergebnis*. Etwa 1 mg *rac*-**30** wurde bei RT. vermessen. Im Spektrum, das man anschliessend bei –190° aufnahm, waren die Banden schärfer als zuvor, in ihrer Lage jedoch unverändert. Sodann bestrahlte man bei dieser Temp. in kurzen Intervallen (3mal 0,125, 0,250, 0,125 s) und nahm jedesmal ein Spektrum auf. Nach 0,75 s Bestrahlung war bei 2099 cm^{-1} eine scharfe Bande zu beobachten (ca. 5% Umsatz). Ohne weiter zu bestrahlen wurden bei verschiedenen Temp. Spektren aufgezeichnet. Die Ketenbande, die ihre Lage nicht änderte, baute sich bei –103° ab. Nach erneuter Bestrahlung bei –190° wurde der Wiederaufbau der Ketenabsorption bei 2099 cm^{-1} verfolgt. Nach 14 s Bestrahlungsdauer betrug der Umsatz ca. 13%. Eine abschliessende IR-Messung der Probe nach Erwärmen auf RT. zeigte die Rückbildung von *rac*-**30**.

4.3. *Triplet-Sensibilisierungen*. 4.3.1. *Verwendung von TMD als Quelle für Triplettacetone*. 4.3.1.1. *Stern-Volmer-Analysen*. Um auch von der Seite des Donators festzustellen, ob die Triplett-Triplett-Energieübertragung

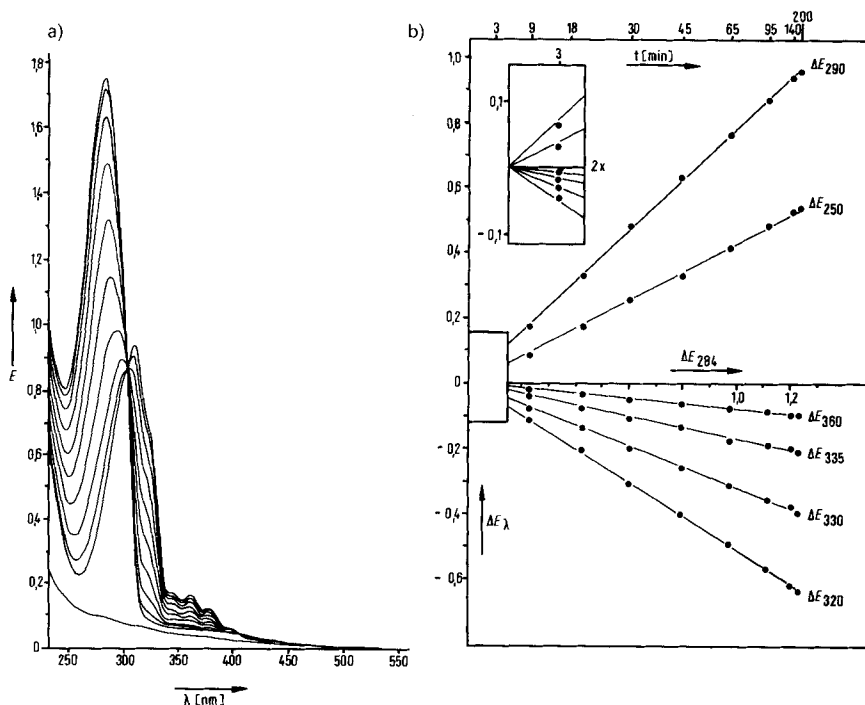


Fig. 24. Analytische Bestrahlung von *rac*-**30** bei -190° in MCI mit 365-nm-Licht. a) Kurvenschar mit isobestischen Punkten. b) Lineares ED-Diagramm (s. Exper. 4.2.1.2).

normal verläuft, nahm man für die Löschung von $^3[\text{Aceton}]_{\pi^*,n}$ aus TMD durch *rac*-**30** Stern-Volmer-Analysen vor. Hierzu erwärmte man eine 10^{-2} M Lsg. von TMD im jeweiligen Lsgm. auf etwa 50° im Fluoreszenz-Spektrometer und ermittelte die relative Fluoreszenzintensität von $^1[\text{Aceton}]_{\pi^*,n} : I_0^{O_2}$. Nach Begasen mit reinstem N_2 stellte man eine viel intensivere Emission fest: $I_0^{O_2} + I_0^{N_2}$. Die Differenz $I_0^{N_2} - I_0^{O_2}$ ergibt die relative Phosphoreszenzintensität von $^3[\text{Aceton}]_{\pi^*,n}$. Nach Zugabe des Cyclohexadienon-Löschers wurde erneut entgast. $I^{N_2} - I_0^{O_2}$ stellt nun die relative Phosphoreszenzintensität in Gegenwart des Löschers dar.

4.3.1.1.1. Löschen von $^3[\text{Aceton}]_{\pi^*,n}$ durch *rac*-**30** in MeCN. Für $t = 49^{\circ}$ und $I_0^{N_2} - I_0^{O_2} = 12,15$ erhielt man der Reihe nach für Konz. [M] an Dienon, $I^{N_2} - I_0^{O_2}$, $I_0^{N_2} - I_0^{O_2} / I^{N_2} - I_0^{O_2}$: $1 \cdot 10^{-5}$, 7,8, 1,6; $5 \cdot 10^{-5}$, 3,58, 3,5; 10^{-4} , 1,71, 7,1; $1,5 \cdot 10^{-4}$, 1,06, 11,5; $2 \cdot 10^{-4}$, 0,81, 15,0. Daraus resultiert $k_q \tau = 6,7 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1}$ und mit $\tau(^3[\text{Aceton}]_{\pi^*,n}) \approx 15 \mu\text{s}$ erhält man: $k_q = 4,5 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

4.3.1.1.2. Löschen von $^3[\text{Aceton}]_{\pi^*,n}$ durch *rac*-**30** in TFE. Für $t = 50^{\circ}$ und $I_0^{N_2} - I_0^{O_2} = 4,4$ erhielt man der Reihe nach (s. Exper. 4.3.1.1.1): $5 \cdot 10^{-5}$, 2,20, 2,0; 10^{-4} , 1,52, 2,9; $1,5 \cdot 10^{-4}$, 1,02, 4,3; $2 \cdot 10^{-4}$, 0,94, 4,7. Daraus resultiert $k_q \tau = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1}$ und mit $\tau(^3[\text{Aceton}]_{\pi^*,n}) \approx 4 \mu\text{s}$ erhält man: $k_q = 5 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

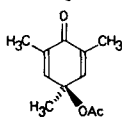
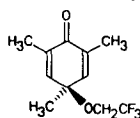
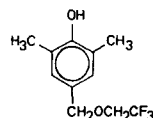
4.3.1.1.3. Löschen von $^3[\text{Aceton}]_{\pi^*,n}$ durch (RS)-6-Allyl-2,4,6-trimethyl-2,4-cyclohexadien-1-on [59] in TFE. Für $t = 50^{\circ}$ und $I_0^{N_2} - I_0^{O_2} = 4,43$ erhielt man der Reihe nach (s. Exper. 4.3.1.1.1): $5 \cdot 10^{-5}$, 2,34, 1,9; 10^{-4} , 1,41, 3,1; $1,5 \cdot 10^{-4}$, 1,05, 4,2; $2 \cdot 10^{-4}$, 0,82, 5,4. Daraus resultiert $k_q \tau = 2 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$ und mit $\tau(^3[\text{Aceton}]_{\pi^*,n}) \approx 4 \mu\text{s}$ erhält man: $k_q = 5 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

4.3.1.2. Thermische Reaktion von *rac*-**30** in Abwesenheit von TMD. 4.3.1.2.1. In EtOH. Unter den für die Sensibilisierung notwendigen Bedingungen (s. Exper. 4.3.1.1.2) konnte durch GC keine Veränderung von *rac*-**30** festgestellt werden.

4.3.1.2.2. In MeCN. S. Exper. 4.3.1.2.1.

4.3.1.2.3. In TFE. Eine Lsg. von 1,05 g (5,2 mmol) *rac*-**30** in 50 ml TFE wurde in einem Duran-Glasrohr i. HV. nach 4maligem Einfrier-Auftau-Cyclus abgeschmolzen und im Wasserbad 2 h auf 85° erwärmt. Die Zusammensetzung des Thermolyseprodukts untersuchte man durch HPLC (i-Hexan/AcOEt 10:1,5, Nucleosil (Macherey & Nagel), 2 ml/min, 254 nm, externer Standard): *rac*-**30**, 10,6, 2,4,6-Trimethyl-4-(2',2',2'-trifluorethoxy)-2,5-cyclohexadien-1-on (55) 49,3, 2,6-Dimethyl-4-(2',2',2'-Trifluorethoxymethyl)phenol (56) 28,7, Essigsäure-(4-oxo-1,3,5-

trimethylcyclohexa-2,5-dienyl)ester (**54**) 7,5, **39b** 3,3 und **39a** 0,6. Durch präp. HPLC (i-Hexan/AcOEt 10:1,5, 2 Silica-Kartuschen (Waters), 0,1 l/min) isolierte man **55**, nach Kugelrohrdestillation (Badtemp. 45°/0,2 Torr) 420 mg; UV (MeOH): $\lambda_{\max}$ 233 (12040), 265 (sh, 1110). IR (Film): 1680s (C=O), 1650s (C=C), 965s (CF₃). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,43 (s, CH₃-C(4)); 1,95 (s, CH₃-C(2), CH₃-C(6)); 3,60 (q, *J* = 9,0, 2H-C-CF₃); 6,46 (s, H-C(3), H-C(5)). Anal. ber. für C₁₁H₁₃F₃O₂ (234,2): C 56,40, H 5,59, F 24,33; gef.: C 56,46, H 5,72, F 24,48. Weitere Fraktionen enthielten 59 mg **39b**. Schmp. 90–91° (i-Hexan); [17]: 90–90,5°; und 470 mg mit Anteilen von rac-**30**,

**54****55****56**

54 und **56**. Diese wurden durch semipräp. HPLC (i-Hexan/Et₂O 10:4,3, Nucleosil 50 10 (Macherey & Nagel), Säule: 60 × 0,8 cm ID) weiter aufgearbeitet: 53 mg rac-**30**, 54 mg **54**, Schmp. 55–56° (i-Hexan); [18]: 55–56°; und 152 mg **56**, Schmp. 60–61° (i-Hexan). UV (MeOH): $\lambda_{\max}$ 223 (7000), 227 (sh, 6710), 274 (1310), 280 (1340). IR (KBr): 3490s (OH), 1610m (arom. C=C), 1275s (C=O). ¹H-NMR (CDCl₃): 2,27 (s, CH₃-C(2), CH₃-C(6)); 3,80 (q, *J* = 9,0, 2H-C-CF₃); 4,58 (s, 2H-C(4)); 4,70 (s, OH); 7,00 (s, H-C(3), H-C(5)). Anal. ber. für C₁₁H₁₃F₃O₂ (234,2): C 56,40, H 5,59, F 24,33; gef.: C 56,51, H 5,68, F 24,56. Bei mehrfacher Wiederholung des Experiments ergaben sich grössere Schwankungen in der Produktzusammensetzung.

4.3.1.3. *Thermolyse von TMD in Anwesenheit von rac-30*. Lsg. von 100 mg (1,02 · 10⁻¹ M) rac-**30** und 580 mg (5 mmol) TMD in 5 ml Lsgm. wurden in einem Duran-Glasröhrchen i. HV. nach 6maligem Einfrier-Auftau-Cycluss abgeschmolzen und im Wasserbad 20 min auf 85° erwärmt. Durch präp. SC (Cyclohexan/AcOEt 4:1) konnte **39b** leicht abgetrennt werden. 4.3.1.3.1. *In EtOH*: 6 mg **39b**. 4.3.1.3.2. *In MeCN*: 10 mg **39b**. 4.3.1.3.3. *In TFE*: ca. 6 mg **39b** neben den unter Exper. 4.3.1.2.3 beschriebenen Produkten. Auch hier schwankten, trotz Verwendung hochgereinigter Materialien, die Ergebnisse. Die Ausbeute an **39b** liegt aber im gleichen Bereich wie in MeCN oder EtOH.

4.3.2. *Verwendung von Photosensibilisatoren*. Lsg. von rac-**30** und dem jeweils verwendeten Sensibilisator in 2 ml des angegebenen Lsgm. wurden in einer quadratischen Suprasil-Emissionsküvette (Kantenlänge 1 cm), die durch einen Teflon-Hahn im angeschmolzenen Stutzen verschlossen werden konnte, im Rayonet-Reaktor 5 min bei RT. bestrahlt, nachdem die Lsg. zuvor 2 min mit reinstem N₂ (O₂) bei 0° gespült worden waren. Die Bestrahlungsproben analysierte man durch GC (10% UCCW 982, 160° isotherm). Die nachstehenden Daten beziehen sich der Reihe nach auf Triplettenenergie des Sensibilisators in kcal/mol, Konz. an rac-**30**, Lsgm., OD[Sensibilisator]/OD[rac-**30**], Wellenlänge des verwendeten Lampensatzes [Å], Konz. an entstandenem **39b** nach Spülen mit N₂ (O₂). 4.3.2.1. *Aceton als Triplet-Sensibilisator*: 78, 5 · 10⁻³ M, Aceton, 4,7 · 10⁻² M, 100, 3100, 3 · 10⁻³ M (3,0 · 10⁻⁴). 4.3.2.2. *Acetophenon als Triplet-Sensibilisator*: 74, 2,5 · 10⁻³ M, MeCN, 2,3 · 10⁻¹, 1000, 2538, 1 · 10⁻³ M (3,5 · 10⁻⁴). 4.3.2.3. *Fluorenol als Triplet-Sensibilisator*: 53, 2,5 · 10⁻³ M, MeCN, 1 · 10⁻² M, 1000, 2538, 1,8 · 10⁻³ M (1,3 · 10⁻³ M, luftgesättigt). 4.3.2.4. *Anthracen als Triplet-Sensibilisator*: 42, 2,5 · 10⁻³ M, MeCN, 1 · 10⁻² M, 1526, 3500, 2,4 · 10⁻³ M (5 · 10⁻⁵ M). 4.3.2.5. *Kristallviolett als Triplet-Sensibilisator*: 39, 2,5 · 10⁻³ M, MeCN, 1 · 10⁻² M, 1000, 2538, – (–).

5. (*RS*)-6-Acetoxy-2,3,4,6-tetramethyl-2,4-cyclohexadien-1-on (= (*RS*)-Essigsäure-(1,3,4,5-trimethyl-6-oxo-2,4-hexadienyl)ester; rac-**41**). – 5.1. *Bestrahlung bei RT*. 5.1.1. *In Gegenwart von Cyclohexylamin*. 5.1.1.1. *Präparativ*. Eine Lsg. von 207 mg (0,99 mmol) rac-**41** (Herstellung s. [22]: Abschnitt 5.9) und 3 ml (24,8 mmol) frisch destilliertem Cyclohexylamin in 120 ml H₂O-freiem Et₂O wurde unter Reaktionskontrolle durch DC (Cyclohexan/AcOEt 2:1) 40 min bestrahlt (s. Exper. 1.1.1.1). Die farblose Reaktionslsg. wurde nacheinander mit 30 ml 3,7% wässr. HCl und 50 ml H₂O ausgeschüttelt und getrocknet (MgSO₄). Das vom Lsgm. befreite Reaktionsprodukt wurde durch präp. SC (Cyclohexan/AcOEt 2:1, 2 Platten) gereinigt: 237 mg (77%) (2RS,3Z,5E)-6-Acetoxy-N-cyclohexyl-2,3,4-trimethylhepta-3,5-diensäure-amid ((5RS,1E,3Z)-Essigsäure-[5-(N-cyclohexylcarbamoyl)-1,3,4,5-tetramethylpenta-1,3-dienyl]ester; rac-**44**). UV (MeOH): $\lambda_{\max}$ 219 (sh, 6580). IR (CCl₄): 3390m (NH), 1750s (Enolacetat), 1675s (Amid-CO), 1510m (II. Amidbande). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,16 (d, *J*(H-C(2), CH₃-C(2)) = 6,7, CH₃-C(2)); 1,74 (ws, CH₃-C(3), CH₃-C(4)); 1,77 (d, *J*(H-C(5), CH₃-C(6)) = 0,9, CH₃-C(6)); 2,18 (s, CH₃COO); 3,43 (q, H-C(2)); 3,67 (m, H-C-N); 5,75 (ws, H-C(5)); 6,14 (br., NH). ¹H-NMR (C₆D₆): 1,33 (d, *J*(H-C(2), CH₃-C(2)) = 7,0, CH₃-C(2)); 1,61 (ws, CH₃-C(4)); 1,66 (s, CH₃COO); 1,66 (d, *J*(H-C(5), CH₃-C(6)) = 0,9, CH₃-C(6)); 1,90 (ws, CH₃-C(3)); 3,59 (q, H-C(2)); 4,03 (m, H-C-N); 5,73 (ws,

²⁶) Anthracen als Sensibilisator gestattete, trotz des ungünstigen Verhältnisses der optischen Dichten (OD), nur bei langwelliger Einstrahlung eine eindeutige Aussage. Bei kurzwelligem Licht könnten die möglicherweise

H–C(5)); 6,37 (br., NH). Einstrahlen in ψ s bei 5,73 bewirkte Änderung der d bei 1,66 zum s , Änderung der Fs. des ψ s bei 1,61, Intensitätsabnahme des ψ s bei 1,90 im Verhältnis zum ψ s bei 1,61. Für NOE-Studien (s. Kap. 2.5) wurde eine 5,3% Lsg. von *rac*-**41** in C_6D_6 eingesetzt. Anal. ber. für $C_{18}H_{29}NO_3$ (307,4): C 70,32, H 9,51, N 4,56; gef.: C 70,11, H 9,55, N 4,37.

5.1.1.2. *Formalkinetische Analyse*. 5.1.1.2.1. *Messung*: s. *Exper. 1.1.3.2.2.1*. 5.1.1.2.2. *Ergebnis*: Hexan-Lsg., $1,32 \cdot 10^{-4} M$ an *rac*-**41**, $1,32 \cdot 10^{-1} M$ an Cyclohexylamin, 10/10, 365 nm, 150 min, 1,605 cm. Die nach 0, 3, 6, 5, 11, 17, 25, 35, 49, 70 und 150 min gemessenen Absorptionskurven (s. [6]: Abb. 15A) schnitten sich bei 262 nm (641) in einem isobestischen Punkt. Das zugehörige ED-Diagramm war linear (s. [6]: Abb. 15B). Die Hexan-Lsg. zeigte nach [vor] der Bestrahlung kein Absorptionsmaximum [ein Absorptionsmaximum bei 307 nm (4570)]. Bei $0,92 \cdot 10^{-4} M$ an *rac*-**41** und $2,64 \cdot 10^{-4} M$ an Cyclohexylamin, 10/10, 365 nm, 280 min, 1,605 cm, schnitten sich die nach 0, 5, 12, 22, 35, 52, 75, 108, 155 und 280 min gemessenen Absorptionskurven nicht in einem isobestischen Punkt (s. [6]: Abb. 16A). Das ED-Diagramm (s. [6]: Abb. 16B) war nichtlinear, das EDQ-Diagramm (s. [6]: Abb. 16C) war linear. Die Hexan-Lsg. zeigte nach [vor] der Bestrahlung eine Absorptionsschulter bei 240 nm (3539) [ein Maximum bei 307 nm (4598)].

5.1.2. *Bestrahlung in MeOH*. 5.1.2.1. *Präparativ*. Eine Lsg. von 200 mg (0,96 mmol) *rac*-**41** in 120 ml H_2O -freiem MeOH wurde bestrahlt (s. *Exper. 1.1.1.1*). Kontrolle durch DC (Cyclohexan/AcOEt 2:1) ergab, dass nach 25 min das Edukt verschwunden und zwei Produktkomponenten entstanden waren. Nach Abziehen des Lsgm. verblieb ein gelbes Öl, das durch präp. SC (2maliges Entwickeln mit Cyclohexan/AcOEt 2:1, 2 Platten) in zwei Zonen aufgetrennt wurde. Aus der oberen Zone eluierte Et_2O 115 mg (57%) (*RS*)-6-*exo*-Acetoxy-3,4,5,6-tetramethylbicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-on ((*RS*)-Essigsäure-(1,2,3,6-trimethyl-4-oxobicyclo[3.1.0]hex-2-en-6-exo-yl)ester; *rac*-**43**). Schmp. $49^\circ-50^\circ$ (Petrother). UV (MeOH): λ_{max} 221 (6910), 266 (4190) 323 (430). IR (KBr): 1750s (Ester-CO), 1690s (konj.-unges. 5Ring-Keton). 1H -NMR ($CDCl_3$): 1,38, 1,40 (2s, CH_3 -C(5), CH_3 -C(6)); 1,62 (q, $J(CH_3$ -C(3), CH_3 -C(4)) = 1,0, CH_3 -C(3)); 1,95 (s, H-C(1)); 2,03 (q, CH_3 -C(4)); 2,06 (s, CH_3COO). ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): 7,9 (q, CH_3 -C(3)); 11,1 (q, CH_3 -C(6)); 12,7, 14,3 (2q, CH_3 -C(4), CH_3 -C(5)); 21,0 (q, CH_3COO); 39,6 (d, C(1)); 39,7 (s, C(5)); 79,0 (s, C(6)); 136,0 (s, C(3)); 166,3 (s, C(4)); 169,5 (s, CH_3COO); 202,3 (s, C(2)). Anal. ber. für $C_{12}H_{16}O_3$ (208,3): C 69,21, H 7,74; gef.: C 69,27, H 7,63.

Aus der unteren Zone eluierte Et_2O 40 mg (20%) (*RS*)-4-Acetoxy-2,3,4,5-tetramethyl-2,5-cyclohexadien-1-on ((*RS*)-Essigsäure-(1,2,3,6-tetramethyl-4-oxo-2,5-cyclohexadienyl)ester; *rac*-**45**). UV (MeOH): λ_{max} 245 (13 540), 323 (sh, 181), 276 (sh, 3908). IR (Film): 1750s (Ester-CO), 1675s, 1640s (konj.-unges. 6Ring-Keton), 1635s (C=C). 1H -NMR ($CDCl_3$): 1,45 (s, CH_3 -C(4)); 1,87, 1,90 (2 ψ s, CH_3 -C(2), CH_3 -C(3)); 1,91 (d, $J(CH_3$ -C(5), H-C(6)) = 1,2, CH_3 -C(5)); 2,10 (s, CH_3COO); 6,11 (q, $J(CH_3$ -C(5), H-C(6)) = 1,5, H-C(6)). Anal. ber. für $C_{12}H_{16}O_3$ (208,3): C 69,21, H 7,74; gef.: C 69,03, H 7,75.

Lsg. von *rac*-**41** wurden in einer Suprasil-Küvette (2-mm-Schichtdicke) auf der optischen Bank mit 365-nm-Licht bestrahlt: $1,63 \cdot 10^{-3} M$ in Hexan, 45 min; $1,86 \cdot 10^{-3} M$ in Bu_2O , 30 min; $1,59 \cdot 10^{-3} M$ in AcOEt, 14 min; $1,65 \cdot 10^{-3} M$ in CH_2Cl_2 , 8 min; $1,60 \cdot 10^{-3} M$ in DMF, 8 min; $1,43 \cdot 10^{-3} M$ in *i*-PrOH, 14 min; $1,39 \cdot 10^{-3} M$ in MeOH, 10 min. Das Fortschreiten der Reaktion beobachtete man UV-spektroskopisch. Nach der angegebenen Bestrahlungszeit war die Dienonabsorption weitgehend verschwunden. Eine GC-Analyse der Produktgemische (3% XE 60, 160°) zeigte, dass als Hauptprodukt in jedem Fall *rac*-**43** entstanden war. Je geringer die Polarität des Lsgm. umso grössere Anteile an *rac*-**45** liessen sich besonders gegen Ende des Abbaus von *rac*-**41** feststellen.

In je einem Duran-Glasröhrchen von 1 cm lichter Weite wurden 52 mg *rac*-**41** in 5 ml MeOH [55 mg (0,28 mmol) *rac*-**41** und 277 mg (2,47 mmol) DABCO in 5 ml MeOH] 1,5 h bestrahlt (s. *Exper. 1.1.1.1*). Die Umsetzung wurde UV-spektroskopisch (50- μ l-Probe in 10 ml MeOH) und durch DC (AcOEt/Cyclohexan 3:7) verfolgt. Nach 1,5 h war die Extinktion bei 313 nm auf 4% (auf 17%) des Ausgangswertes abgesunken.

In beiden Fällen wurde der Aufbau einer Absorption bei 260 nm und durch DC das Entstehen von *rac*-**43** und *rac*-**45** erkannt. Das Lsgm. wurde abgezogen, der Rückstand in Et_2O aufgenommen und über 5 g Kieselgel filtriert. HPLC (Octan/AcOEt 10:2, μ -Porasil, 2 ml/min, 254 nm und Refraktometer) zeigte in beiden Fällen die gleichen Produktkomponenten, allerdings in unterschiedlichen Verhältnissen.

5.1.2.2. *Formalkinetische Analyse*. 5.1.2.2.1. *Messung*: s. *Exper. 1.1.3.2.2.1*. 5.1.2.2.2. *Ergebnis*: $2,14 \cdot 10^{-4} M$ an *rac*-**41**, 10/10, 365 nm, 120 min, 1,605 cm. Die nach 0, 2, 4, 6, 5, 9, 5, 13, 17, 22, 28, 37, 55 und 120 min gemessenen Absorptionskurven schnitten sich nicht in einem isobestischen Punkt (s. [6]: Abb. 14A); weder das zugehörige ED- noch das entsprechende EDQ-Diagramm waren linear (s. [6]: Abb. 14B und C). Die MeOH-Lsg. zeigte nach [vor] der Bestrahlung ein Absorptionsmaximum bei 256 nm (5330) [313 nm (4300)].

5.1.2.3. *Blitzlichtspektroskopie*. 5.1.2.3.1. *Transientenspektrum* ($c = 3,37 \cdot 10^{-5} M$ an *rac*-**41**; WG 295; 235–360 nm; s. [2]: Abb. 64.2). Durch Extrapolieren auf $t = 0$ ms wurde **42** sichtbar (Maximum der $A(OD)$ -Kurve bei 260 nm). Nach 9 ms war **42** verschwunden. Die dann gemessene Kurve zeigte zwischen 260 und 265 nm ein Maximum (*rac*-**43**) sowie bei 315 nm ein Minimum (umgesetztes *rac*-**41**) und schnitt bei 285 nm die Nulllinie.

5.1.2.3.2. *Kinetische Messungen* (s. [2]: Abb. 64.3). Bei 240, 260 und 290 nm wurde der Abbau von **42** zu *rac*-**43** beobachtet. Es erfolgte keine Recyclisierung zu *rac*-**41** (310 nm). 55 Messungen bei 260 nm (Ketenabbau) zwischen 4,2° und 50,7° ($c = 2,48 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; *WG* 295; s. [2]: Tab. 46) ergaben die Aktivierungsparameter für die Bildung von *rac*-**43** (s. Tab. 7).

In *i*-*PrOH* ($c = 3,30 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ an *rac*-**41**; *WG* 295; s. [2]: Abb. 65) erfolgte der Abbau von **42** (280 nm) mit $k = 165 \text{ s}^{-1}$. Neben der Bildung von *rac*-**43** (325 nm) fand untergeordnet Recyclisierung zu *rac*-**41** statt (8:1, aus dem Vergleich der $\Delta(OD)$ -Werte bei $t = 0$ und $t = 45 \text{ ms}$). Mit 44 Messungen bei 280 nm wurde der Ketenabbau zwischen 1,3° und 53,8° verfolgt (s. [2]: Abb. 66). 18 Messungen bei 325 nm unter sonst gleichen Bedingungen ergaben ein Ansteigen der Recyclisierung zu *rac*-**41** von 9% bei 1,3° auf 13% bei 53,8°. Die Aktivierungsparameter für die Recyclisierung sind in Tab. 6 sowie für die Bildung von *rac*-**43** in Tab. 7 aufgeführt.

5.1.3. In TFE. 5.1.3.1. *Präparativ*. Eine Lsg. von 200 mg (0,96 mmol) *rac*-**41** in 150 ml TFE wurde bestrahlt (s. *Exper. 1.1.1.1*). Laut DC (Cyclohexan/AcOEt 2:1) war nach 30 min kein Edukt mehr festzustellen; stattdessen liessen sich die beiden Produktkomponenten *rac*-**43** und *rac*-**45** (s. *Exper. 5.1.2.1*) nachweisen. Das nach Entfernen des Lsgm. verbliebene Rohprodukt wurde wie unter *Exper. 5.1.2.1* angegeben aufgearbeitet. Man erhielt 112 mg (56%) kristallines *rac*-**43** und 40 mg (20%) öliges *rac*-**45**. Die in MeOH und TFE erhaltenen Verbindungen stimmten in ihren spektroskopischen Eigenschaften miteinander überein.

Eine Lsg. von 47 mg (0,22 mmol) *rac*-**41** in 25 ml TFE [51 mg (0,25 mmol) *rac*-**41** und 237 mg (2,12 mmol) DABCO in 25 ml TFE] wurde 20 min bestrahlt (s. *Exper. 1.1.1.1*). Die Extinktion bei 313 nm (80- μl -Probe in 5 ml MeOH) war auf 10% (22%) des ursprünglichen Werts abgefallen. Zwischen 250 und 260 nm hatte sich eine neue Absorption aufgebaut und durch DC waren *rac*-**43** und *rac*-**45** erkennbar. Das vom Lsgm. befreite Bestrahlungsprodukt filtrierte man mit Et₂O/Cyclohexan 1:1 über Kieselgel. HPLC (Octan/AcOEt 10:2, *Nucleosil 50-10* (Macherey & Nagel), 2 ml/min, 254 nm und Refraktometer) zeigte in beiden Fällen dieselben Produktkomponenten: Esterbildung war nicht festzustellen.

5.1.3.2. *Formalkinetische Analyse*. 5.1.3.2.1. *Messung*: s. *Exper. 1.1.3.2.2.1*. 5.1.3.2.2. *Ergebnis*: $2,03 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ an *rac*-**41**, 10/10, 365 nm, 80 min, 1,605 cm. Die nach 0, 2, 4, 6, 5, 9, 12, 16, 22, 30 und 80 min gemessenen Absorptionskurven schnitten sich nicht in einem isobestischen Punkt (s. [6]: Abb. 17A). Im Gegensatz zum zugehörigen ED-Diagramm war das entsprechende EDQ-Diagramm linear (s. [6]: Abb. 17B und C). Die TFE-Lsg. zeigte nach [vor] der Bestrahlung ein Absorptionsmaximum bei 263 nm (4200) [316 nm (3920)].

5.1.3.3. *Blitzlichtspektroskopie*. 5.1.3.3.1. *Transientenspektrum* ($c = 2,34 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ an *rac*-**41**; *WG* 280; 240–350 nm; s. [2]: Abb. 67.1). Durch Extrapolieren auf $t = 0 \text{ ms}$ wurde **42** sichtbar (Maximum der $\Delta(OD)$ -Kurve bei 265 nm). Das Maximum der nach 0,4 ms gemessenen Kurve (*rac*-**43**) lag zwischen 265 und 270 nm, das Minimum (umgesetztes *rac*-**41**) bei 320 nm, der Nulldurchgang erfolgte zwischen 285 und 290 nm.

5.1.3.3.2. *Kinetische Messungen* (s. [2]: Abb. 67.2). Verb. **42** baute unter Bildung von *rac*-**43** ab (250 und 265 nm). Es erfolgte keine Recyclisierung zu *rac*-**41** (315 und 350 nm). 26 Messungen bei 250 nm (Abbau von **42**) zwischen 1,8° und 25,0° ($c = 2,59 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ an *rac*-**41**; *WG* 280; s. [2]: Tab. 48) ergaben die Aktivierungsparameter für die Bildung von *rac*-**43** (s. Tab. 7).

5.1.4. *Blitzlichtspektroskopie in Abwesenheit eines protischen Nucleophils*. 5.1.4.1. *Transientenspektrum* ($c = 3,40 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ an *rac*-**41** in Hexan; *WG* 295; 240–340 nm; s. [2]: Abb. 55.1). Das Maximum der auf $t = 0 \text{ ms}$ extrapolierten $\Delta(OD)$ -Kurve (**42**) lag bei 265 nm, das Minimum (zu **42** umgesetztes *rac*-**41**) bei 315 nm; diese Kurve schnitt bei 290 nm die Nulllinie. Nach 450 ms war **42** abgebaut. Eine zu diesem Zeitpunkt registrierte $\Delta(OD)$ -Kurve zeigte aber, dass neben Recyclisierung zu *rac*-**41** untergeordnet Bildung von *rac*-**43** erfolgt war. Das Maximum dieser Kurve lag bei 255 nm (*rac*-**43**), der Nulldurchgang fand zwischen 275 und 280 nm statt.

5.1.4.2. *Kinetische Messungen* (s. [2]: Abb. 55.2). Bei 255 nm wurde der Abbau von **42** ($k = 16,8 \text{ s}^{-1}$) verfolgt. Der Aufbau der Absorption von *rac*-**41** bei 315 nm mit $k = 12,8 \text{ s}^{-1}$ wies auf ein Überwiegen der Recyclisierung gegenüber der Bicyclisierung (6:1, aus dem Vergleich der $\Delta(OD)$ -Werte bei $t = 0$ und $t = 450 \text{ ms}$) hin. Mit 56 Messungen bei 320 nm zwischen 5,0° und 51,9° wurde der Aufbau der Absorption von *rac*-**41** verfolgt ($c = 5,29 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ an *rac*-**41**; *WG* 295; s. [2]: Abb. 56). Der Anteil an Recyclisierung sank von 89% bei 5,0° auf 80% bei 51,9°. Die Aktivierungsparameter für Recyclisierung und Bicyclisierung sind in den Tab. 6 und 7 aufgeführt.

In Bu₂O ($c = 5,02 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ an *rac*-**41**; *WG* 295; s. [2]: Abb. 57) erfolgte der Abbau von **42** (280 nm) mit $k = 21 \text{ s}^{-1}$. Der Aufbau der Absorption von *rac*-**41** (330 nm; $k = 20 \text{ s}^{-1}$) belegte das Überwiegen der Recyclisierung gegenüber der Bicyclisierung (3:1). Mit 42 Messungen bei 280 nm wurde der Ketenabbau zwischen 1,7° und 54,3° verfolgt (s. [2]: Abb. 58). 28 Messungen bei 330 nm unter sonst gleichen Bedingungen ergaben ein Absinken der Recyclisierung zu *rac*-**41** von 80% bei 1,7° auf 59% bei 54,3°. Die Aktivierungsparameter für Recyclisierung und Bicyclisierung sind in den Tab. 6 und 7 aufgeführt.

In AcOEt ($c = 5,23 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ an *rac*-**41**; *WG* 295; s. [2]: Abb. 59) erfolgte der Abbau von **42** (280 nm) mit $k = 32 \text{ s}^{-1}$. Der Aufbau der Absorption von *rac*-**41** (330 nm; $k = 31 \text{ s}^{-1}$) belegte, dass Recyclisierung und Bicyclisierung in

Tab. 6. Aktivierungsparameter für die Monocyclisierung von **42** zu *rac*-**41** in verschiedenen Lösungsmitteln bei RT.

Lösungsmittel (E_T^N -Wert)	k_{25} [s ⁻¹]	E_a [kcal·mol ⁻¹]	lg A	$\Delta H^\ddagger$ [kcal·mol ⁻¹]	$\Delta S^\ddagger$ [cal·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	$\Delta G_{25}^\ddagger$ [kcal·mol ⁻¹]
Hexan (0,074)	10,9	10,6	8,82	10,0	-20,2	16,0
Bu ₂ O (0,102)	14,2	10,6	8,90	10,0	-19,8	15,9
AcOEt (0,228)	14,9	10,7	9,03	10,1	-19,2	15,9
CH ₂ Cl ₂ (0,321)	17,0	10,2	8,72	9,6	-20,6	15,8
DMF (0,404)	22,4	9,5	8,31	8,9	-22,5	15,6
i-PrOH (0,552)	18	10,7	9,10	10,1	-18,9	15,8

Tab. 7. Aktivierungsparameter für die Bildung von *rac*-**43** aus **42** in verschiedenen Lösungsmitteln bei RT.

Lösungsmittel (E_T^N -Wert)	k_{25} [s ⁻¹]	E_a [kcal·mol ⁻¹]	lg A	$\Delta H^\ddagger$ [kcal·mol ⁻¹]	$\Delta S^\ddagger$ [cal·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	$\Delta G_{25}^\ddagger$ [kcal·mol ⁻¹]
Hexan (0,074)	2,0	13,1	9,91	12,5	-15,2	17,1
Bu ₂ O (0,102)	5,5	13,4	10,54	12,8	-12,3	16,5
AcOEt (0,228)	14,9	11,3	9,46	10,7	-17,3	15,9
CH ₂ Cl ₂ (0,321)	54,6	10,1	9,12	9,5	-18,8	15,1
DMF (0,404)	84,5	8,1	7,86	7,5	-24,6	14,8
i-PrOH (0,552)	150	9,4	9,07	8,8	-19,1	14,5
MeOH (0,765)	650	9,5	9,76	8,9	-15,6	13,6
TFE (0,889)	13700	6,4	8,84	5,9	-20,0	11,8

gleichem Ausmass erfolgten. Mit 42 Messungen bei 280 nm wurde der Ketenabbau zwischen 1,4° und 54,3° verfolgt (s. [2]: Tab. 43). 23 Messungen bei 330 nm unter sonst gleichen Bedingungen zeigten, dass der Anteil an Recyclisierung zu *rac*-**41** sich nur geringfügig änderte: 52% bei 1,4°, 48% bei 54,3°. Die Aktivierungsparameter für Recyclisierung und Bicyclisierung sind in den Tab. 6 und 7 aufgeführt.

In CH₂Cl₂ ($c = 4,46 \cdot 10^{-5}$ M an *rac*-**41**; WG 295; s. [2]: Abb. 60) erfolgte der Abbau von **42** (280 nm) mit $k = 72$ s⁻¹. Der Aufbau der Absorption von *rac*-**41** (330 nm; $k = 78$ s⁻¹) belegte, dass die Recyclisierung von der Bicyclisierung übertroffen wurde (1:3). Mit 30 Messungen bei 280 nm wurde der Ketenabbau zwischen 1,7° und 29,8° verfolgt (s. [2]: Abb. 61). 16 Messungen bei 330 nm unter sonst gleichen Bedingungen ergaben, dass der Anteil an Recyclisierung zu *rac*-**43** nahezu unverändert bei 24% blieb. Die Aktivierungsparameter für Recyclisierung und Bicyclisierung sind in den Tab. 6 und 7 aufgeführt.

In DMF ($c = 4,72 \cdot 10^{-5}$ M an *rac*-**41**; WG 295; s. [2]: Abb. 62) erfolgte der Abbau von **42** (280 nm) mit $k = 99$ s⁻¹. Der Aufbau der Absorption von *rac*-**41** (330 nm) mit $k = 90$ s⁻¹ belegte, dass die Recyclisierung der Bicyclisierung unterlegen war (1:4). Mit 40 Messungen bei 280 nm wurde der Ketenabbau zwischen 1,4° und 48,6° verfolgt (s. [2]: Abb. 63). 23 Messungen bei 330 nm unter sonst gleichen Bedingungen ergaben ein Ansteigen der Recyclisierung zu *rac*-**41** von 18% bei 1,4° auf 24% bei 48,6°. Die Aktivierungsparameter für Recyclisierung und Bicyclisierung sind in den Tab. 6 und 7 aufgeführt.

5.2. Bestrahlung bei tiefer Temp. 5.2.1. Formalkinetische Analyse. 5.2.1.1. Messung: s. Exper. 1.2.1.1. 5.2.1.2. Ergebnis: $7,26 \cdot 10^{-5}$ M an *rac*-**41**, 10/10, 365 nm, 110 min, 1,605 cm. Die nach 0, 4, 9, 15, 22,5, 31,5, 42, 57 und 110 min gemessenen Absorptionskurven (s. [6]: Abb. 18A) schnitten sich bei 296 nm (4080) in einem isosbestischen Punkt. Das zugehörige ED-Diagramm war linear (s. [6]: Abb. 18B). Die (1:4)-MCI-Lsg. zeigte bei -190° nach [vor] der Bestrahlung ein Absorptionsmaximum bei 275 nm (12860) [313 nm (5470)]. Nach Erwärmen auf RT. [vor dem Abkühlen der Probe] lag das Absorptionsmaximum bei 306 nm (4400) [306 nm (4680)].

5.2.2. IR-Spektroskopie. 5.2.2.1. Messung: s. Exper. 1.2.2.1. 5.2.2.2. Ergebnis. Von etwa 5 mg in Paraffin verriebenem *rac*-**41** nahm man bei RT. und danach bei -190° Spektren auf. Mit abnehmender Temp. wurden die Banden schärfer, änderten jedoch ihre Lage nicht. Anschliessend bestrahlte man bei -190° und nahm nach diskreten Zeitintervallen (0,125, 0,250, 0,625, 1, 2, 10, 10, 10, 20, 10, 40, 40 und 95 s) jeweils ein Spektrum des Ketenabsorptionsbereichs auf (s. [6]: Abb. 3). Nach 4 s Bestrahlungszeit baute sich bei 2075 cm⁻¹ eine Absorptionsbande auf. Nach weiteren 10 s Bestrahlen erschien bei 2093 cm⁻¹ eine zusätzliche Bande mit einer Schulter bei 2098 cm⁻¹. Bei weiterem Bestrahlen nahm die Intensität der Banden zu, während die Schulter bei 2098 cm⁻¹ verschwand. Nach 54 s Bestrahlungszeit war die Bande bei 2075 cm⁻¹ schwächer als diejenige bei 2093 cm⁻¹ und nach insgesamt 239 s (ca. 7% Umsatz) nur noch als Schulter zu erkennen. Ohne weiter zu bestrahlen, zeichnete man bei

verschiedenen, ansteigenden Temp. den Spektralbereich der Ketenabsorption auf. Bei -167° war die Schulter verschwunden. Zwischen -154 und -103° erfolgte der Ketenabbau langsamer als bei tieferen Temp. Mit zunehmender Temp. wurde der Abbau wieder rascher, bis ab -67° kein Keten mehr nachzuweisen war. Das anschliessend bei RT. aufgenommene IR-Spektrum wies sämtliche Banden von *rac*-**41** wieder auf.

6. (RS)-6-Acetoxy-2,3,4,5,6-pentamethyl-2,4-cyclohexadien-1-on ((RS)-Essigsäure-(1,2,3,4,5-pentamethyl-6-oxo-2,4-cyclohexadienyl)ester; *rac*-13). – 6.1. *Bestrahlung bei RT.* 6.1.1. *In Gegenwart von Cyclohexylamin.* 6.1.1.1. *Präparativ.* Eine Lsg. von 504 mg (2,27 mmol) *rac*-**13** (Herstellung s. [22]; Abschnitt 5.10) und 7 ml (61 mmol) frisch destilliertem Cyclohexylamin in 300 ml H₂O-freiem Et₂O wurde 135 min bestrahlt (s. *Exper. 1.1.1.1*). Den Reaktionsfortschritt verfolgte man durch DC (techn. Hexan/AcOEt 4:1). Die Reaktionslsg. schüttelte man nacheinander mit 10% AcOH, ges. wässr. Na₂CO₃-Lsg. sowie mit H₂O aus und trocknete (MgSO₄). Nach Abziehen des Lsgm. wurde der Rückstand (720 mg) durch präp. SC (2maliges Entwickeln mit Petrolether/AcOEt 4:1 an vier Platten) aufgetrennt. Man isolierte 300 mg (41%) des auffällig unpolaren (2RS,3Z,5E)-6-Acetoxy-N-cyclohexyl-2,3,4,5-tetramethylhepta-3,5-diensäure-amids ((5RS,1E,3Z)-Essigsäure-[5-(N-cyclohexylcarbamoyl)-1,2,3,4,5-pentamethylpenta-1,3-dienyl]ester; *rac*-**16**; R = C₆H₁₁) und 260 mg (36%) des normal polaren (4RS,2Z,5E)-6-Acetoxy-N-cyclohexyl-2,3,4,5-tetramethylhepta-2,5-diensäure-amids ((5RS,1E,4Z)-Essigsäure-[5-(N-cyclohexylcarbamoyl)-1,2,3,4,5-pentamethylpenta-1,4-dienyl]ester; *rac*-**17**; R = C₆H₁₁).

rac-**16** (R = C₆H₁₁): Schmp. 75° – 76° (Et₂O/Pentan): [14]: $72,5^\circ$ – $73,5^\circ$ (Petrolether (30–40)). IR (KBr): 3365s (NH), 1730s (Ester-CO), 1665s (Amid-CO). IR (CCl₄): 3380s (NH), 1740s (Enolacetat), 1670s (Amid-CO), 1515s (II. Amidbande). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,16, 1,19 (2d, J = 7,0, CH₃–C(2)); 1,56, 1,57 (2s mit Fs., CH₃–C(6)); 1,70, 1,72 (2s mit Fs., CH₃–C(5)); 1,74 (s mit Fs., CH₃–C(3)); 1,75 (s mit Fs., CH₃–C(4)); 2,18, 2,20 (2s, CH₃COO); 3,21, 3,58 (2q, J = 7,0, H–C(2)); 3,67 (m, H–C–N); 5,88, 6,43 (2d, J = 8,6, J = 7,8, NH): Die Aufspaltung verschiedener Signale wurde durch Rotationsisomerie um die Bindung zwischen C(4) und C(5) bewirkt. Nahm man das Spektrum bei RT. [bei 150°] in (D₆)DMSO auf, erhielt man folgendes Bild: 1,05 (wt, CH₃–C(2)); 1,09 (d, CH₃–C(2)); 1,51, 1,53 (2s mit Fs., CH₃–C(6)); 1,62, 1,65, 1,68 (3s, CH₃–C(3), CH₃–C(4), CH₃–C(5)) [1,56, 1,65, 1,72 (3s, CH₃–C(3), CH₃–C(4), CH₃–C(5), CH₃–C(6))]; 2,14, 2,18 (2s, CH₃COO) [2,15 (s, 3 H)]; 3,18, 3,37 (2q, J = 7,0, zusammen 1 H, H–C(2)) [3,35 (m, 1 H)]; 3,48 (m, H–C–N) [3,56 (m, 1 H)]; 6,61 (wt, NH) [6,13 (m, 1 H)]. ¹H-NMR (C₆D₆): 1,33, 1,37 (2d, J(H–C(2), CH₃–C(2)) = 7,0, CH₃–C(2)); 1,50 (d, J(CH₃–C(5), CH₃–C(6)) = 1,5, CH₃–C(5)); 1,59, 1,60 (2d, J(CH₃–C(3), CH₃–C(4)) = 1,0, CH₃–C(4)); 1,66, 1,69 (2s, CH₃COO); 1,75 (d, J(CH₃–C(5), CH₃–C(6)) = 1,5, CH₃–C(6)); 1,88, 1,95 (2d, J(CH₃–C(3), CH₃–C(4)) = 1,0, CH₃–C(3)); 3,38, 3,82 (2q, J(H–C(2), CH₃–C(2)) = 7,0, H–C(2)); 4,02 (m, H–C–N), 6,08, 6,62 (2m, NH). Das Verhältnis der Rotameren betrug 3:1; das dominierende Rotamere hatte die im Kristall vorliegende Konformation (s. Fig. 7): durch Lösen eines Kristalls bei -80° in CD₂Cl₂ und sofortige NMR-Messung bewiesen [15b]. ¹³C-NMR (CD₂Cl₂): 11,79, 12,69, 14,02, 14,57, 15,60, 15,96, 16,35, 16,39, 16,68, (9q, CH₃–C(2), CH₃–C(3), CH₃–C(4), CH₃–C(5), CH₃–C(6)); 19,80, 19,89 (2q, CH₃COO); 24,34, 24,70, 24,72, 24,92, 24,97, 25,15, 32,35, 32,43, 32,49, 32,66 (10t, C(2) bis C(6) des Cyclohexanringes); 42,90, 43,89, 46,98, 47,47 (4d, C(1) des Cyclohexanrings, C(2)); 124,80, 126,22 (2s, C(5)); 128,60, 129,65 (2s, C(4)); 131,13, 131,76 (2s, C(3)); 139,37, 139,66 (2s, C(6)); 168,81, 169,69 (2s, CH₃COO); 171,63, 171,97 (2s, C(1)). Aus dem (H,C-COLOC)-Spektrum [15] waren Konstitution und Zuordnung der CH₃-Gruppen im ¹H-NMR-Spektrum zu den Olefin- und Carbonyl-C-Atomen im ¹³C-NMR-Spektrum zu entnehmen.

Röntgenstrukturanalyse von rac-16 (R = C₆H₁₁; s. Fig. 7). *a* = 11,7429(7), *b* = 12,708(1), *c* = 13,244(2) Å, β = 91,44(1)°, *V* = 1975,7(7) Å³; monoklin; *P*2₁/c; *Z* = 4; C₁₉H₃₁NO₃; ρ_{ber} = 1,081 g/cm³; *Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer*; Mo-K α -Strahlung; 22°; Halbkugel bis $2\theta = 44^\circ$, 2192 unabhängige Reflexe mit *I* grösser als 0,3 σ ; *R* = 0,070, *R*_w = 0,050; SDP-Programm-System. Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel zwischen Nichtwasserstoffatomen s. Tab. 8. Anal. ber. für C₁₉H₃₁NO₃ (321,4): C 71,00, H 9,72, N 4,36; gef.: C 70,97, H 9,80, N 4,31.

rac-**17** (R = C₆H₁₁). Schmp. 141° – 142° (Et₂O/Pentan). IR (KBr): 3250s (NH), 1760s (Ester-CO), 1615s (Amid-CO). IR (CCl₄): 3440s (NH), 1750s (Enolacetat), 1660s (Amid-CO), 1490s (II. Amidbande). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,16 (d, J(H–C(4), CH₃–C(4)) = 7,0, CH₃–C(4)); 1,54, 1,61, 1,81, 1,82 (4s mit Fs., CH₃–C(2), CH₃–C(3), CH₃–C(5), CH₃–C(6)); 2,12 (s, CH₃COO); 3,65 (q, J(H–C(4), CH₃–C(4)) = 7,0, H–C(4)); 3,81 (m, H–C–N); 5,33 (d, J = 8,0, NH). ¹H-NMR (C₆D₆): 1,10 (d, J(H–C(4), CH₃–C(4)) = 7,2, CH₃–C(4)); 1,55 (d, J(CH₃–C(2), CH₃–C(3)) = 1,0, CH₃–C(3)); 1,61 (d, J(CH₃–C(5), CH₃–C(6)) = 1,4, CH₃–C(5)); 1,69 (d, J(CH₃–C(2), CH₃–C(3)) = 1,0, CH₃–C(2)); 1,70 (s, CH₃COO); 2,06 (d, J(CH₃–C(5), CH₃–C(6)) = 1,4, CH₃–C(6)); 3,94 (m, H–C(4), H–C–N); 4,88 (m, NH). ¹³C-NMR (CDCl₃): 13,56, 14,63, 17,03, 17,41, 18,44 (5q, CH₃–C(2), CH₃–C(3), CH₃–C(4), CH₃–C(5), CH₃–C(6)); 21,45 (q, CH₃COO); 25,68, 26,27, 33,62, 33,81 (4t, C(2) bis C(6) des Cyclohexanrings); 39,12, 48,97 (2d, C(1) des Cyclohexanrings, C(4)); 124,99 (s, C(5)); 128,41 (s,

Tab. 8. Bindungsabstände (Å), Bindungswinkel (°) und Torsionswinkel (°) von *rac*-16 (R = C₆H₁₁)

Bindungsabstände [Å]		Bindungswinkel [°]		Torsionswinkel [°]	
O(1)–C(1)	1,217(2)	O(1)–C(1)–N(1)	122,7(2)	O(1)–C(1)–C(2)–C(3)	–72,6
O(2)–C(6)	1,450(3)	O(1)–C(1)–C(2)	121,1(2)	O(1)–C(1)–C(2)–C(A)	52,9
O(2)–C(7)	1,339(3)	O(2)–C(6)–C(5)	117,0(3)	N(1)–C(1)–C(2)–C(3)	106,9
O(3)–C(7)	1,195(3)	O(2)–C(6)–C(E)	112,8(3)	N(1)–C(1)–C(2)–C(A)	–127,6
N(1)–C(1)	1,327(3)	O(2)–C(7)–O(3)	122,8(2)	N(1)–C(8)–C(9)–C(10)	–178,6
N(1)–C(8)	1,465(3)	O(2)–C(7)–C(F)	111,2(3)	N(1)–C(8)–C(13)–C(12)	178,9
C(1)–C(2)	1,535(3)	O(3)–C(7)–C(F)	126,0(3)	C(1)–N(1)–C(8)–C(9)	148,1
C(2)–C(3)	1,511(3)	N(1)–C(1)–C(2)	116,2(2)	C(1)–N(1)–C(8)–C(13)	–86,5
C(2)–C(A)	1,531(3)	N(1)–C(8)–C(9)	111,6(2)	C(1)–C(2)–C(3)–C(4)	–115,3
C(3)–C(4)	1,320(3)	N(1)–C(8)–C(13)	111,3(2)	C(1)–C(2)–C(3)–C(B)	66,3
C(3)–C(B)	1,498(4)	C(1)–N(1)–C(8)	122,1(2)	C(A)–C(2)–C(3)–C(4)	122,4
C(4)–C(5)	1,538(3)	C(1)–C(2)–C(3)	111,5(2)	C(A)–C(2)–C(3)–C(B)	–56,1
C(4)–C(C)	1,505(3)	C(1)–C(2)–C(A)	108,1(2)	C(2)–C(3)–C(4)–C(5)	–1,9
C(5)–C(6)	1,264(3)	C(2)–C(3)–C(4)	121,7(2)	C(2)–C(3)–C(4)–C(C)	–178,4
C(5)–C(D)	1,539(4)	C(3)–C(2)–C(A)	113,6(2)	C(B)–C(3)–C(4)–C(5)	176,5
C(6)–C(E)	1,489(4)	C(2)–C(3)–C(B)	116,1(3)	C(B)–C(3)–C(4)–C(C)	–0,1
C(7)–C(F)	1,484(3)	C(3)–C(4)–C(5)	121,0(2)	C(3)–C(4)–C(5)–C(6)	95,6
C(8)–C(9)	1,500(3)	C(3)–C(4)–C(C)	124,8(3)	C(3)–C(4)–C(5)–C(D)	–83,1
C(8)–C(13)	1,502(3)	C(4)–C(3)–C(B)	122,2(3)	C(C)–C(4)–C(5)–C(6)	–87,4
C(9)–C(10)	1,520(4)	C(4)–C(5)–C(6)	118,3(3)	C(C)–C(4)–C(5)–C(D)	93,9
C(10)–C(11)	1,487(4)	C(4)–C(5)–C(D)	116,7(3)	C(4)–C(5)–C(6)–O(2)	–179,9
C(11)–C(12)	1,518(5)	C(5)–C(4)–C(C)	114,1(2)	C(4)–C(5)–C(6)–C(E)	2,6
C(12)–C(13)	1,520(4)	C(5)–C(6)–C(E)	130,2(3)	C(D)–C(5)–C(6)–O(2)	–1,4
		C(6)–O(2)–C(7)	115,0(3)	C(D)–C(5)–C(6)–C(E)	–178,8
		C(6)–C(5)–C(D)	125,0(3)	C(6)–O(2)–C(7)–O(3)	–1,1
		C(8)–C(9)–C(10)	110,9(3)	C(6)–O(2)–C(7)–C(F)	179,1
		C(8)–C(13)–C(12)	111,6(3)	C(7)–O(2)–C(6)–C(5)	96,0
		C(9)–C(8)–C(13)	111,6(3)	C(7)–O(2)–C(6)–C(E)	–86,1
		C(9)–C(10)–C(11)	111,5(3)	C(8)–N(1)–C(1)–O(1)	–5,1
		C(10)–C(11)–C(12)	112,6(3)	C(8)–N(1)–C(1)–C(2)	175,5
		C(11)–C(12)–C(13)	110,9(3)	C(8)–C(9)–C(10)–C(11)	–55,4
				C(9)–C(8)–C(13)–C(12)	–55,7
				C(9)–C(10)–C(11)–C(12)	54,2
				C(10)–C(11)–C(12)–C(13)	–53,1
				C(11)–C(12)–C(13)–C(8)	53,3
				C(13)–C(8)–C(9)–C(10)	56,2

C(2)); 138,10 (s, C(3)); 142,18 (s, C(6)); 169,64 (s, CH₃COO); 172,18 (s, C(1)). Ein (H,C-COLOC)-Spektrum [15] spricht für die Konstitution von *rac*-17 (R = C₆H₁₁). Es wurden die Protonen der CH₃-Gruppen und die Atome C(1) bis C(7) zugeordnet. NOE-Messungen in CDCl₃/C₆D₆ 5:1 bei 500 MHz zeigten Effekte von 2,5% zwischen CH₃–C(2) und CH₃–C(3) sowie zwischen H–C(4) und CH₃–C(6) (4% von CH₃–C(6)), wodurch die (2*Z*,4*E*)-Konfiguration von *rac*-17 (R = C₆H₁₁) festgelegt werden konnte. Anal. ber. für C₁₉H₃₁NO₃ (321,4): C 71,00, H 9,72, N 4,36; gef.: C 71,21, H 9,72, N 4,38. Bestrahlung einer Et₂O-Lsg. von *rac*-13 (40 mmol/l), der 10 Äquiv. Cyclohexylamin zugesetzt worden waren, lieferte nur *rac*-16 (R = C₆H₁₁; 63%) [14a]. Bestrahlung von Et₂O-Lsg. von *rac*-13 (3,18 mmol/l) mit 140 (3) Äquiv. Cyclohexylamin ergaben 57(68)% *rac*-16 (R = C₆H₁₁) und 7(9)% *rac*-17 (R = C₆H₁₁).

6.1.1.2. Folgeprodukte von *rac*-16 (R = C₆H₁₁) oder *rac*-17 (R = C₆H₁₁). 6.1.1.2.1. Ozonolyse von *rac*-16 (R = C₆H₁₁). In eine auf –78° abgekühlte Lsg. von 400 mg (1,25 mmol) *rac*-16 (R = C₆H₁₁) in 15 ml H₂O-freiem MeOH leitete man bis zur Blaufärbung einen O₃-haltigen O₂-Strom. Zur Aufarbeitung verdrängte man überschüssiges O₃ durch trockenen N₂, fügte 1 ml Me₂S hinzu und liess auf RT. erwärmen. Nach Zugabe von 280 mg (2,59 mmol) *o*-Phenylendiamin wurde 20 h gerührt, die Reaktionslsg. unter Normaldruck eingengt und der Rückstand mit Petrolether/AcOEt 4:1 an 50 g Kieselgel chromatographiert. Man isolierte zunächst 140 mg (71%) 2,3-Dimethylchinoxalin (18), das nach Sublimation (40°/0,1 Torr) zwischen 104°–106° schmolz und dessen UV-, IR- und

¹H-NMR-spektroskopische Daten mit denjenigen einer authentischen Vergleichsprobe [60] [61] übereinstimmten. Anal. ber. für C₁₀H₁₀N₂ (158,2): C 75,92, H 6,37, N 17,71; gef.: C 75,85, H 6,42, N 17,61.

Man erhielt ferner 240 mg (97%) (*RS*)-*N*-Cyclohexyl-2-methyl-3-oxobutansäure-amid (*rac*-**19**) vom Schmp. 124°–125° (Et₂O/Pentan). UV (MeOH): λ_{max} 279 (61). IR (KBr): 3270s, 3080m (NH), 1725s, (Keton), 1638s, (Amid-CO), 1552s (II. Amidbande). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,37 (*d*, *J*(CH₃–C(2), H–C(2)) = 7,2, CH₃–C(2)); 2,24 (*s*, CH₃–C(3)); 3,35 (*q*, *J*(CH₃–C(2), H–C(2)) = 7,2, H–C(2)); 3,75 (*m*, H–C–N); 6,01 (*m*, NH). Anal. ber. für C₁₁H₁₉NO₂ (197,3): C 66,97, H 9,71, N 7,10; gef.: C 66,85, H 9,67, N 7,06.

6.1.1.2.2. *Ozonolyse von rac-17* (R = C₆H₁₁). Durch Ozonolyse (s. *Exper. 6.1.1.2.1*) erhielt man aus 190 mg (0,59 mmol) *rac-17* (R = C₆H₁₁) nach Chromatographie des Rohprodukts mit Petrolether/Et₂O 4:1 an 20 g Kieselgel 100 mg (85%) *N*-Cyclohexylbrenztraubensäure-amid (**20**). Schmp. 78°–80° (Et₂O/Pentan); [62]: 79–80° (Petrolether). UV (MeOH): λ_{max} 345 (17), 244 (1750). IR (KBr): 3320s (NH), 1720m (Keton), 1660s (Amid-CO) 1530s (II. Amidbande). ¹H-NMR (CDCl₃): 2,47 (*s*, CH₃–C(2)); 3,72 (*m*, H–C–N); 6,85 (*m*, NH). Anal. ber. für C₉H₁₅NO₂ (169,2): C 63,88, H 8,94, N 8,28; gef.: C 63,79, H 8,81, N 8,12.

6.1.1.2.3. *Entacetylierung von rac-16* (R = C₆H₁₁). Verb. *rac-16* (R = C₆H₁₁) (100 mg, 0,31 mmol) wurde mit 20 mg (0,15 mmol) H₂O-freiem K₂CO₃ in 10 ml H₂O-freiem MeOH 30 min bei RT. gerührt (DC-Kontrolle: Petrolether/AcOEt 4:1). Man versetzte mit dem gleichen Volumen ges. wässr. NaCl-Lsg. und extrahierte gründlich mit Et₂O. Die org. Lsg. wurde getrocknet (MgSO₄) und vom Lsgm. befreit. Das kristalline Rohprodukt (90 mg) vereinigte man mit dem Rückstand (180 mg) aus einem anderen Ansatz (aus 250 mg *rac-16* (R = C₆H₁₁) gewonnen) und separierte durch präp. HPLC (Petrolether/AcOEt 10:4,3, 2 Silica-Kartuschen (*Waters*), 0,1 l/min; anal.: μ-*Porasil*, 2 ml/min, Refraktometer und 254 nm): 122,6 mg (40%) und 80,4 mg (26%) (2*RS*,3*Z*,5*RS*)-*N*-Cyclohexyl-6-oxo-2,3,4,5-tetramethylhept-3-ensäure-amid (*rac*-**21**) bzw. (2*RS*,3*Z*,5*SR*)-*N*-Cyclohexyl-6-oxo-2,3,4,5-tetramethylhept-3-ensäure-amid (*rac*-**22**) rein an sowie 21 mg (7%) einer Mischfraktion von *rac-21* und *rac-22*. *rac-21* (oder *rac-22*): Schmp. 94°–96° (Et₂O/Pentan). IR (KBr): 3290s, 3070w (NH), 1715s (ges. Keton), 1660s, 1632s, 1545s (Amidbanden). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,19, 1,26 (2*d*, *J* = 7,0, CH₃–C(2), CH₃–C(5)); 1,56, 1,61 (2*d*, *J* = 0,8, CH₃–C(3), CH₃–C(4)); 2,19 (*s*, CH₃–C(6)); 3,51, 3,67 (2*q*, *J* = 7,0, H–C(2), H–C(5)); 3,72 (*m*, H–C–N); 6,07 (*m*, NH). Einstrahlen in *d* bei 1,19 (1,26) vereinfachte *q* bei 3,51 (3,67) zum *s*. ¹³C-NMR (CDCl₃): 14,17, 14,43, 14,67, 14,74 (4*q*, CH₃–C(2), CH₃–C(3), CH₃–C(4), CH₃–C(5)); 24,76, 25,44, 32,84, 32,99 (4*t*, C(2) bis C(6) des Cyclohexanrings); 28,22 (*q*, C(7)); 42,62, 48,02 (2*d*, C(2), C(5)); 49,89 (*d*, C(1) des Cyclohexanrings); 129,73, 132,21 (2*s*, C(3), C(4)); 172,23 (*s*, C(1)); 211,03 (*s*, C(6)). NOE-Bestimmungen in CD₂Cl₂/C₆D₆ 10:1: Einstrahlen in das CH₃-Signal bei 1,56 (1,61) verstärkte das CH₃-Signal bei 1,61 (1,56) um 5% (6%). Anal. ber. für C₁₇H₂₉NO₂ (279,4): C 73,07, H 10,46, N 5,01; gef.: C 73,31, H 10,28, N 4,95.

rac-22 (oder *rac-21*). Schmp. 97°–98° (Et₂O/Pentan). IR (KBr): 3260s, 3070w (NH), 1712s (ges. Keton), 1630s, 1552s (Amidbanden). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,16 (*d*, *J* = 6,8, CH₃–C(2) od. CH₃–C(5)); 1,29 (*d*, *J* = 7,0, CH₃–C(2) od. CH₃–C(5)); 1,56, 1,65 (2*d*, *J* = 0,9, CH₃–C(3), CH₃–C(4)); 2,07 (*s*, CH₃–C(6)); 3,61 (*q*, *J* = 7,0, H–C(2) od. H–C(5)); 3,73 (*q*, *J* = 6,8, H–C(5) od. H–C(2)); 3,80 (*m*, H–C–N); 5,38 (*m*, NH). Einstrahlen in *d* bei 1,16 (1,29) veränderte *q* bei 3,73 (3,61) zu *s*. ¹³C-NMR (CDCl₃): 14,10, 14,41, 14,61, 14,86 (4*q*, CH₃–C(2), CH₃–C(3), CH₃–C(4), CH₃–C(5)); 24,56, 24,62, 25,40, 32,94 (4*t*, C(2) bis C(6) des Cyclohexanrings); 28,05 (*q*, C(7)); 42,96, 47,85 (2*d*, C(2), C(5)); 50,28 (*d*, C(1) des Cyclohexanrings); 130,54, 132,28 (2*s*, C(3), C(4)); 171,93 (*s*, C(1)); 209,06 (*s*, C(6)). Anal. ber. für C₁₇H₂₉NO₂ (279,4): C 73,07, H 10,46, N 5,01; gef.: C 73,18, H 10,26, N 4,92.

6.1.1.2.4. *Entacetylierung von rac-17* (R = C₆H₁₁). Verb. *rac-17* (R = C₆H₁₁) (110 mg, 0,35 mmol) wurde 1 h mit 20 mg (0,15 mmol) H₂O-freiem K₂CO₃ in 5 ml H₂O-freiem MeOH bei RT. gerührt (DC-Kontrolle: Petrolether/AcOEt 2:1) und aufgearbeitet (s. *Exper. 6.1.1.2.3*). Nach semipräp. HPLC (Rohprodukte aus zwei identischen Ansätzen; i-Octan/i-ProH 10:1, μ-*Porasil*, 2,5 ml/min, Säule: 30 × 0,8 cm; anal.: 2 ml/min, Refraktometer und 254 nm) erhielt man neben 10 mg (5%) einer Mischfraktion 30 mg (15%) und 84 mg (43%) (2*Z*,4*RS*,5*RS*)-*N*-Cyclohexyl-6-oxo-2,3,4,5-tetramethylhept-2-ensäure-amid (*rac*-**23**) bzw. (2*Z*,4*RS*,5*SR*)-*N*-Cyclohexyl-6-oxo-2,3,4,5-tetramethylhept-2-ensäure-amid (*rac*-**24**).

rac-23 (oder *rac-24*). Schmp. 86°–89° (Et₂O/Pentan). IR (KBr): 3310s, 3045w (NH), 1705s (ges. Keton), 1632s, 1530s (Amidbanden). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,00 (*d*, *J* = 6,7, CH₃–C(4) od. CH₃–C(5)); 1,13 (*d*, *J* = 6,9, CH₃–C(5) od. CH₃–C(4)); 1,48, 1,77 (2*d*, *J* = 0,7, CH₃–C(2), CH₃–C(3)); 2,19 (*s*, CH₃–C(6)); 2,70 (*dq*, *J* = 6,9, *J* = 10,3, H–C(4) od. H–C(5)); 2,92 (*dq*, *J* = 6,7, *J* = 10,3, H–C(5) od. H–C(4)); 3,85 (*m*, H–C–N); 7,26 (*m*, NH). Bei Einstrahlen in *d* bei 1,00 (1,13) vereinfachte sich *dq* bei 2,92 (2,70) zum *d*. Einstrahlen in *dq* bei 2,70 (2,92) machte *dq* bei 2,92 (2,70) zum *q* und *d* bei 1,13 (1,00) zum *s*. ¹³C-NMR (CDCl₃): 12,44, 16,09, 16,45, 17,10 (4*q*, CH₃–C(2), CH₃–C(3), CH₃–C(4), CH₃–C(5)); 24,87, 25,54, 32,85, 33,01 (4*t*, C(2) bis C(6) des Cyclohexanrings); 29,69 (*q*, C(7)); 39,95, 47,70 (2*d*, C(4), C(5)); 50,56 (*d*, C(1) des Cyclohexanrings); 129,05, 134,60 (2*s*, C(2), C(3)); 170,97 (*s*, C(1)); 214,79 (*s*, C(6)). NOE-Bestimmung in CDCl₃: Beim Sättigen des Signals bei 1,77 verstärkte sich das Signal

bei 1,49 um 10% (umgekehrt um 4,8%). Anal. ber. für $C_{17}H_{29}NO_2$ (279,4): C 73,07, H 10,46, N 5,01; gef.: C 73,26, H 10,25, N 4,93.

rac-**24** (oder *rac*-**23**). Schmp. 121°–124° (Et₂O/Pentan). IR (KBr): 3250s, 3070s (NH), 1705s (ges. Keton), 1625s, 1550s (Amidbanden). ¹H-NMR (CDCl₃): 0,93 (*d*, *J* = 6,7, CH₃–C(4) od. CH₃–C(5)); 0,96 (*d*, *J* = 7,0, CH₃–C(5) od. CH₃–C(4)); 1,52, 1,83 (2*d*, *J* = 0,9, CH₃–C(2), CH₃–C(3)); 2,12 (*s*, CH₃–C(6)); 2,44 (*dq*, *J* = 7,0, *J* = 10,8, H–C(5) od. H–C(4)); 2,88 (*dq*, *J* = 6,7, *J* = 10,8, H–C(4) od. H–C(5)); 3,86 (*m*, H–C–N); 5,30 (*m*, NH). Einstrahlen in *d* bei 0,93 vereinfachte *dq* bei 2,88 zum *d*. Sättigte man *dq* bei 2,44, so vereinfachten sich *dq* bei 2,88 zum *d* und *d* bei 0,96 zum *s*. ¹³C-NMR (CDCl₃): 11,56, 15,99, 16,23, 17,69 (4*q*, CH₃–C(2), CH₃–C(3), CH₃–C(4), CH₃–C(5)); 24,77, 25,41, 33,11 (3*t*, C(2) bis C(6) des Cyclohexanrings); 27,88 (*q*, C(7)); 40,02, 47,80 (2*d*, C(4), C(5)); 50,92 (*d*, C(1) des Cyclohexanrings); 130,00, 135,10 (2*s*, C(2), C(3)); 171,40 (*s*, C(1)); 212,36 (*s*, C(6)). Auch mit Hilfe von NOE-Bestimmungen in CDCl₃ konnte man H–C(4) u. H–C(5) sowie die CH₃-Gruppen nicht den ¹H-NMR-Signalen zuordnen. Lediglich die (*Z*)-Orientierung der Liganden an der (C(2)=C(3))-Bindung wurde bestätigt. NOE: Sättigen des Signals bei 1,52 bewirkte eine Verstärkung des CH₃-Signals bei 1,83 um 3,5% (umgekehrt 2,6%). Anal. ber. für $C_{17}H_{29}NO_2$ (279,4): C 73,07, H 10,46, N 5,01; gef.: C 73,20, H 10,27, N 4,93.

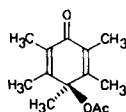
6.1.1.3. Formalkinetische Analyse. 6.1.1.3.1. Messung: s. *Exper.* 1.1.1.2.1. Ergebnis: Hexan-Lsg., $1,31 \cdot 10^{-4}$ M an *rac*-**13** und $4,37 \cdot 10^{-4}$ M an Cyclohexylamin, 10/10, 365 nm, 551,5 min. Die nach 0, 1, 8, 18, 39,5, 70,5, 111,5, 173,5, 298,5 und 551,5 min gemessenen Absorptionskurven schnitten sich nicht in einem isobestischen Punkt (s. [4a]; Abb. 4A), die entsprechenden ED- und EDQ-Diagramme (s. [4a]; Abb. 4B und C) waren nichtlinear. Nach der Bestrahlung war im Messbereich (grösser als 220 nm) kein Absorptionsmaximum zu erkennen.

6.1.2. Bestrahlung in Gegenwart von NH₃. Verb. *rac*-**13** (200 mg, 0,90 mmol) wurde in 130 ml H₂O-freiem Et₂O gelöst. Man bestrahlte (s. *Exper.* 1.1.1.1) 90 min unter Durchleiten von trockenem NH₃ durch die Reaktionslsg. Der Reaktionsverlauf wurde UV-spektroskopisch und durch DC (Petrolether/AcOEt 1:1) kontrolliert. Nach Abziehen des Lsgm. trennte man das Bestrahlungsrohprodukt durch 'flash'-Chromatographie (mit techn. Hexan/AcOEt 1:1 an 20 g Kieselgel) und erhielt 160 mg (74%) (2*RS*,3*Z*,5*E*)-6-Acetoxy-2,3,4,5-tetramethylhepta-3,5-diensäure-amid ((5*RS*,1*E*,3*Z*)-Essigsäure-(5-carbamoyl-1,2,3,4,5-pentamethylpenta-1,3-dienyl)ester; *rac*-**16**; R = H) und 25 mg (12%) (2*Z*,4*RS*,5*E*)-6-Acetoxy-2,3,4,5-tetramethylhepta-2,5-diensäureamid ((5*RS*,1*E*,3*Z*)-Essigsäure-(5-carbamoyl-1,2,3,4,5-pentamethylpenta-1,4-dienyl)ester; *rac*-**17**; R = H).

rac-**16** (R = H). Schmp. 127°–129° (CH₂Cl₂/Pentan). IR (KBr): 3420*m*, 3175*m* (NH₂); 1740s (Enolacetat); 1681s (Amid-CO). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,18, 1,21 (2*d*, *J*(CH₃–C(2), H–C(2)) = 7,0, CH₃–C(2)); 1,58 (*d*, *J*(CH₃–C(5), CH₃–C(6)) = 1,5, CH₃–C(5)); 1,70–1,75 (*m*, CH₃–C(3), CH₃–C(4), CH₃–C(6)); 2,17, 2,19 (2*s*, CH₃COO); 3,35, 3,72 (2*q*, *J*(CH₃–C(2), H–C(2)) = 7,0, H–C(2)); 5,24, 5,38, 5,88, 6,67 (4*m*, NH₂). Anal. ber. für C₁₃H₂₁NO₃ (239,31): C 65,24, H 8,85, N 5,85; gef.: C 65,36, H 8,65, N 5,92.

rac-**17** (R = H). Schmp. 73°–75° (CH₂Cl₂/Pentan). IR (KBr): 3430*m*, 3335*m*, 3180*m* (NH₂); 1746s (Enolacetat); 1658s (Amid-CO). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,14 (*d*, *J*(CH₃–C(4), H–C(4)) = 7,1, CH₃–C(4)); 1,48 (*d*, *J*(CH₃–C(5), CH₃–C(6)) = 1,5, CH₃–C(5)); 1,84 (*d*, *J*(CH₃–C(5), CH₃–C(6)) = 1,5, CH₃–C(6)); 1,71, 1,86 (2*d*, *J*(CH₃–C(2), CH₃–C(3)) = 0,9, CH₃–C(2), CH₃–C(3)); 2,13 (*s*, CH₃COO); 3,70 (*q*, *J*(CH₃–C(4), H–C(4)) = 7,1, H–C(4)); 5,80, 6,10 (2*m*, NH₂). Anal. ber. für C₁₃H₂₁NO₃ (239,31): C 65,24, H 8,85, N 5,85; gef.: C 65,05, H 8,68, N 5,67.

6.1.3. Bestrahlung in MeOH. 6.1.3.1. Präparativ. Eine Lsg. von 110 mg (0,50 mmol) *rac*-**13** in 40 ml MeOH wurde 1 h bestrahlt (s. *Exper.* 1.1.1.1). Dann konnte durch HPLC (i-Octan/AcOEt 10:2, μ -Porasil, 2 ml/min, 365 nm und Refraktometer) 88% Eduktabbau und maximaler Aufbau von *rac*-**15** festgestellt werden. Nach Abziehen des Lsgm. hinterblieb ein öliges Rohprodukt (70 mg), das durch präp. SC (2maliges Entwickeln mit Petrolether/Et₂O 4:1) gereinigt wurde. Man erhielt 55 mg (50%) (*RS*)-6-exo-Acetoxy-1,3,4,5,6-pentamethylbicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-on ((*RS*)-Essigsäure-(1,2,3,5,6-pentamethylbicyclo[3.1.0]hex-2-en-6-exo-yl)ester; *rac*-**15**). Schmp. 34° (Hexan); [14a]: 43–46,5° (Petrolether (30–40)). UV (MeOH): $\lambda_{\max}$ 328 (380), 268 (3370), 228 (6040); [14a] (log ϵ): 325 (2,58), 268 (3,53), 230 (3,76), 207,5 (3,67). IR (Film): 1755s (Ester-CO), 1690s (konj.-unges. 5Ring-Keton), 1640*m* (C=C); [14a]: 1750, 1690, 1640. ¹H-NMR (CDCl₃): 1,21, 1,22 (2*s*, CH₃–C(1), CH₃–C(5)); 1,33 (*s*, CH₃–C(6)); 1,63 (*s* mit Fs., *J*(CH₃–C(3), CH₃–C(4)) = 1,0, CH₃–C(3)); 2,04 (*s* mit Fs., *J*(CH₃–C(3), CH₃–C(4)) = 1,0, CH₃–C(4)); 2,08 (*s*, CH₃COO). ¹³C-NMR (CDCl₃): 6,08, 7,78, 8,10, 12,81, 14,32 (5*q*, CH₃–C(1), CH₃–C(3), CH₃–C(4), CH₃–C(5), CH₃–C(6)); 20,86 (*q*, CH₃COO); 38,93, 40,36 (2*s*, C(1), C(5)); 78,55 (*s*, C(6)); 135,01 (*s*, C(3)); 167,04 (*s*, C(4)); 169,33 (*s*, CH₃COO); 205,23 (*s*, C(2)). Anal. ber. für C₁₃H₁₈O₃ (222,3): C 70,24, H 8,16; gef.: C 70,14, H 8,06. Aus Ansätzen, bei denen der photochemische Abbau von *rac*-**13** und auch derjenige von *rac*-**15** weiter getrieben worden war als soeben beschrieben, konnte 4-Acetoxy-2,3,4,5,6-pentamethyl-2,5-cyclohexadien-1-on (Essigsäure-(1,2,3,5,6-Pentamethyl-4-oxo-2,5-cyclohexadienyl)ester; **57**) [14a] isoliert werden.



57

6.1.3.2. *Formalkinetische Analyse.* 6.1.3.2.1. *Messung:* s. *Exper. 1.1.1.2.1.* 6.1.3.2.2. *Ergebnis:* $9,39 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ an *rac-13*, 10/10, 365 nm, 45 min. Die nach 0, 1, 5, 4, 8, 14, 24 und 45 min gemessenen Absorptionskurven schnitten sich nicht in einem isobestischen Punkt und die zugehörigen ED- oder EDQ-Diagramme (s. [4a]: Abb. 2) waren nichtlinear. Die MeOH-Lsg. zeigte nach der Bestrahlung Maxima bei 260 (3710) und 231 nm (6270).

6.1.4. *Bestrahlung in TFE.* 6.1.4.1. *Präparativ.* Nachdem eine Lsg. von 238 mg (1,10 mmol) *rac-13* in 30 ml TFE 4 h bestrahlt (s. *Exper. 1.1.1.1*) und UV-spektroskopisch kein Edukt mehr festgestellt worden war, zog man das Lsgm. ab, trennte die laut DC (Petrolether/AcOEt 4:1) entstandenen beiden Produktkomponenten durch präp. SC (4maliges Entwickeln mit Petrolether/AcOEt 4:1 an 2 Platten) und erhielt 72 mg (30%) *rac-57* und 101 mg (42%) *rac-15*. Nach ihren Eigenschaften stimmten die beiden Verbindungen mit den unter *Exper. 6.1.2.1* beschriebenen Bestrahlungsprodukten überein.

6.1.4.2. *Formalkinetische Analyse.* 6.1.4.2.1. *Messung:* s. *Exper. 1.1.2.1.* 6.1.4.2.2. *Ergebnis:* $1,26 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ an *rac-13* 10/10, 365 nm, 89,25 min. Die nach 0, 1, 2, 5, 9, 15, 7, 25, 2, 42, 2 und 89,25 min gemessenen Absorptionskurven schnitten sich nicht in einem isobestischen Punkt und die zugehörigen ED- oder EDQ-Diagramme waren nichtlinear (s. [4a]: Abb. 3). Nach der Bestrahlung zeigte die Lsg. Maxima bei 277 nm (sh) und 240 nm (6640).

6.2. *Bestrahlung bei tiefer Temp.* 6.2.1. *Formalkinetische Analyse.* 6.2.1.1. *Messung:* s. *Exper. 1.2.1.1.* 6.2.1.2. *Ergebnis:* $5,23 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ an *rac-13*, 10/10, 365 nm, 171 min, 1,275 cm. Die nach 0, 1, 5, 4, 5, 10, 5, 21, 38, 66 und 171 min gemessenen Absorptionskurven schnitten sich nicht in einem isobestischen Punkt (s. [4a]: Abb. 6A). Das zugehörige ED-Diagramm (s. [4a]: Abb. 6B) war linear, nicht jedoch das zugehörige EDQ-Diagramm (s. [4a]: Abb. 6C). Das Absorptionsmaximum von *rac-13* bei 321 nm (6720) war verschwunden, das neue Maximum lag bei 240 nm (5280). Es verschwand beim Erwärmen auf RT. Die Lsg. zeigte nach der Bestrahlung bei RT. [vor Abkühlen der Probe] ein Maximum bei 315 nm (5108) [315 nm (5250)]. Durch DC (Petrolether/AcOEt 4:1) liess sich hauptsächlich *rac-13* nachweisen.

6.2.2. *IR-Spektroskopie.* 6.2.2.1. *Messung:* s. *Exper. 1.2.2.1.* 6.2.2.2. *Ergebnis.* Etwa 10 mg *rac-13* in Paraffin verrieben wurden bestrahlt und nach 0,002, 0,02, 1, 6, 18, 48, 88 und 100 min jeweils vermessen. Dann zeigte das Spektrum zwei scharfe Banden bei 2095 und 2130 cm^{-1} (s. [4a]: Abb. 5C). Ohne weiter zu bestrahlen nahm man bei verschiedenen Temp. jeweils ein Spektrum auf. Gestalt und Absorptionslage der Ketenbanden änderten sich nicht bis sie bei -63° gleichzeitig verschwanden. Das anschliessend bei RT. aufgenommene Spektrum zeigte kein *rac-13* mehr (s. [4a]: Abb. 5D).

Die Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (Projekte Qu 15/15 u. Qu 15/17), dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Hoechst AG* gefördert. Herrn Prof. H. Kessler verdanken wir intensive Ausstattung mit NMR-Spektren und zahllose Interpretationen. Die Damen U. Dobicki, E. Müller und G. Stracke haben die Analysen und Trennungen durch HPLC besorgt. Wir bedanken uns bei den genannten Institutionen für die grosszügige Unterstützung und bei den erwähnten Damen und Herren für ihre wirkungsvolle Kooperation.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Dissertation von E. K., Univ. Frankfurt am Main, 1979.
- [2] Dissertation von B.-J. F., Univ. Frankfurt am Main, 1983.
- [3] a) Diplomarbeit, 1983; b) Dissertation von J. G., Univ. Frankfurt am Main, 1986.
- [4] a) Diplomarbeit, 1982; b) Dissertation von U.-M. B., Univ. Frankfurt am Main, 1985.
- [5] Diplomarbeit von K. R. S., Univ. Frankfurt am Main, 1972.
- [6] Dissertation von C. S., Univ. Frankfurt am Main, 1980.
- [7] Übersichtsartikel (G. Quinkert), die den jeweiligen Erkenntnisstand widerspiegeln: a) 'Organic Synthesis: An Interdisciplinary Challenge', Eds. J. Streith, H. Prinzbach und G. Schill, Blackwell Scientific Publ., Oxford, 1985; b) 'Stereoselective Synthesis of Natural Products', Eds. W. Bartmann und E. Winterfeldt, Excerpta Medica, Amsterdam, 1979; c) *Pure Appl. Chem.* **1973**, 33, 285; d) *Angew. Chem.* **1972**, 84, 1157; *ibid. Int. Ed.* **1972**, 11, 1072; e) *Angew. Chem.* **1965**, 77, 229; *ibid. Int. Ed.* **1965**, 4, 211.
- [8] G. Quinkert, F. Cech, E. Kleiner, D. Rehm, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 585; *ibid. Int. Ed.* **1979**, 18, 557.
- [9] G. Quinkert, H. Englert, F. Cech, A. Stegk, E. Haupt, D. Leibfritz, D. Rehm, *Chem. Ber.* **1979**, 112, 310.
- [10] G. Quinkert, G. Fischer, U.-M. Billhardt, J. Glenneberg, U. Hertz, G. Dürner, E. Paulus, J. W. Bats, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 430; *ibid. Int. Ed.* **1984**, 23, 440.
- [11] G. Quinkert, U.-M. Billhardt, E. F. Paulus, J. W. Bats, H. Fuess, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 432; *ibid. Int. Ed.* **1984**, 23, 442.
- [12] P. Chakrabarti, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* **1982**, 65, 1555.
- [13] H. Mauser, *Z. Naturforsch.*, B **1968**, 23, 1025.
- [14] a) M. R. Morris, A. J. Waring, *J. Chem. Soc. (C)* **1971**, 3269; b) A. J. Waring, M. R. Morris, M. M. Islam, *J. Chem. Soc. (C)* **1971**, 3274.
- [15] a) H. Kessler, C. Griesinger, J. Lautz, *J. Magn. Reson.* **1984**, 57, 331; b) H. Kessler, C. Griesinger, J. Lautz, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 434; *ibid. Int. Ed.* **1984**, 23, 444.
- [16] H. Kessler, G. Krack, G. Zimmermann, *J. Magn. Reson.* **1981**, 44, 2081.
- [17] D. H. R. Barton, G. Quinkert, *J. Chem. Soc.* **1960**, 1.
- [18] G. Quinkert, B. Bronstert, K. R. Schmieder, *Angew. Chem.* **1972**, 84, 638; *ibid. Int. Ed.* **1972**, 11, 637.
- [19] J. Griffiths, H. Hart, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 5296.
- [20] J. E. Baldwin, M. C. McDaniel, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 6118.
- [21] G. Pascual, J. Meier, W. Simon, *Helv. Chim. Acta* **1964**, 49, 164.
- [22] G. Quinkert, G. Dürner, E. Kleiner, F. Adam, E. Haupt, D. Leibfritz, *Chem. Ber.* **1980**, 113, 2227.
- [23] G. Stork, D. H. Sherman, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 3758.
- [24] G. Quinkert, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 851; *ibid. Int. Ed.* **1975**, 14, 790.
- [25] G. Quinkert, B. Bronstert, D. Egert, P. Michaelis, P. Jürges, G. Prescher, A. Syldatk, H.-H. Perkampus, *Chem. Ber.* **1976**, 109, 1332.
- [26] a) W. G. Dauben, *Chem. Weekbl.* **1964**, 60, 381; b) W. G. Dauben, M. S. Kellog, J. I. Seemann, N. D. Vietmeyer, P. M. Wendschuh, *Pure Appl. Chem.* **1973**, 33, 197.
- [27] J. E. Baldwin, S. M. Krueger, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 6444.
- [28] E. Havinga, *Experientia* **1973**, 29, 118.
- [29] W.-J. Seifert, H. Perst, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2419.
- [30] R. Hoffmann, R. B. Woodward, *Science* **1970**, 167, 825.
- [31] G. Quinkert, K. R. Schmieder, G. Dürner, K. Hache, A. Stegk, D. H. R. Barton, *Chem. Ber.* **1977**, 110, 3582.
- [32] G. Quinkert, M. Hintzmann, P. Michaelis, P. Jürges, *Angew. Chem.* **1970**, 82, 219; *ibid. Int. Ed.* **1970**, 9, 238.
- [33] a) G. Quinkert, B. Bronstert, P. Michaelis, U. Krüger, *Angew. Chem.* **1970**, 82, 221; *ibid. Int. Ed.* **1970**, 9, 240; b) H. H. Perkampus, G. Prescher, B. Bronstert, G. Quinkert, *Angew. Chem.* **1970**, 82, 222; *ibid. Int. Ed.* **1970**, 9, 241.
- [34] Dissertation von G. Wiech, Univ. Frankfurt am Main, 1979.
- [35] J. D. Hobson, M. M. Al Holly, J. R. Malpass, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1968**, 764.
- [36] a) M. R. Willcott, R. L. Cargill, A. B. Sears, *Progr. Phys. Org. Chem.* **1972**, 9, 25; b) E. N. Marvell, 'Thermal Electrocyclic Reactions', Academic Press, New York, 1980, Chapter 7D.
- [37] C. Reichardt, *Pure Appl. Chem.* **1982**, 54, 1867.
- [38] C. Reichardt, E. Harbusch-Görnert, *Liebigs Ann. Chem.* **1983**, 721.
- [39] M. R. Morris, A. J. Waring, *J. Chem. Soc. (C)* **1971**, 3266.
- [40] a) H. Perst, K. Dimroth, *Tetrahedron* **1968**, 24, 5385; b) H. Perst, W. Sprenger, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 3601.
- [41] W. Dannenberg, H. Perst, *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 1873.

- [42] T. Matsuura, K. Ogura, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 6157.
- [43] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 797; *ibid. Int. Ed.* **1969**, *8*, 781.
- [44] H. E. Zimmerman, 'Advances in Photochemistry', Eds. W. A. Noyes, Jr., G. S. Hammond und J. N. Pitts, Jr., Interscience Publ., New York, 1963, Vol. 1, pp. 183–208.
- [45] J. Griffiths, H. Hart, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 3297.
- [46] V. Prelog, G. Helmchen, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 614; *ibid. Int. Ed.*, **1982**, *21*, 567.
- [47] T. Bercovici, R. Heiligman-Rim, E. Fischer, *Mol. Photochem.* **1969**, *1*, 23.
- [48] E. Fischer, *Mol. Photochem.* **1974**, *6*, 111.
- [49] C. H. Bamford, C. F. H. Tipper, 'Comprehensive Chem. Kinetics', Elsevier Publ. Comp., Amsterdam, 1969, Vol. 2.
- [50] E. Fischer, *Mol. Photochem.* **1970**, *2*, 99.
- [51] G. Quinkert, M. Finke, J. Palmowski, W. W. Wiersdorff, *Mol. Photochem.* **1969**, *1*, 433.
- [52] G. H. Sheldrick: SHELXTL, An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data, Universität Göttingen, 1983.
- [53] Dissertation von R. Weissert, Univ. Frankfurt am Main, 1982.
- [54] W. Baker, A. F. Bondy, J. Gumb, D. Miles, *J. Chem. Soc.* **1953**, 1615.
- [55] Beilsteins Handbuch Org. Chem. 6, 911; I, 444.
- [56] A. Jakob, H. Steiger, A. R. Todd, T. S. Work, *J. Chem. Soc.* **1939**, 542.
- [57] J. F. Carson, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 4300.
- [58] H. C. Steinmetzer, P. Lechtken, N. J. Turro, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 1984.
- [59] D. Y. Curtin, R. Crawford, M. Wilhelm, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1391.
- [60] Beilsteins Handbuch Org. Chem. 23, 191, II 197, III/IV 1277.
- [61] H. T. Le Bris, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1970**, 563.
- [62] I. Ugi, U. Fetzer, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 1116.