

165. Photochemische Reaktionen

122. Mitteilung [1]

Zur vinylogenen β -Spaltung von Epoxy-enonen: Photoisomerisierung des 3,4 : 5,6-Diepoxy-5,6-dihydro- β -jonons

von Norbert Bischofberger, Guy de Weck, Bruno Frei, Hans Richard Wolf¹⁾ und Oskar Jeger

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

In memoriam František Šorm

(17. VI. 81)

Vinylogous β -Cleavage of Epoxy-enones: Photoisomerization of 3,4 : 5,6-Diepoxy-5,6-dihydro- β -ionone

Summary

On $^1n, \pi^*$ -excitation ($\lambda > 347$ nm), 3,4 : 5,6-diepoxy-5,6-dihydro- β -ionone ((*E*)-**3**) shows the typical behaviour of α, β -unsaturated γ, δ -epoxy ketones furnishing the (*Z*)-enone **3** and by C(γ),O cleavage of the oxirane the dihydrofuryl ketone **10** and the cyclohexanones (*E/Z*)-**11**. However, on $^1\pi, \pi^*$ -excitation an unexpected type of transformation is observed: (*E*)-**3** is isomerized to the four aliphatic triketones **5–8** as the main products. To a smaller extent the allene diketone **9** is formed by a known type of isomerization as well as (*Z*)-**3**.

As the starting material for the preparation of (*E*)-**3**, the known epidioxy-enone (*E*)-**4** was used. In addition to (*E*)-**3**, (*E*)-**4** gives the aliphatic triketone **6** and the hydroxyenone **15** by thermal or catalytic isomerization.

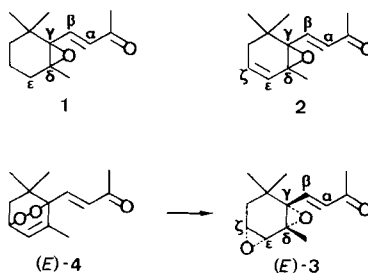
1. Einleitung. – Die vorliegende Untersuchung setzt eine 1968 begonnene Versuchsreihe zur Abklärung der Parameter fort, welche die Photochemie konjugierter Epoxy-enone bestimmen. In früheren Arbeiten war gezeigt worden, dass 5,6-Epoxy-5,6-dihydro- β -jonon (**1**)²⁾ unter $^1n, \pi^*$ -Anregung ausschliesslich vinyloge β -Spaltung der C(γ),O-Oxiranbindung erfährt, während unter $^1\pi, \pi^*$ -Anregung in ausgeprägtem Masse C(γ),C(δ)-Bindungsbruch eintritt [3]. Hingegen wird bei Substraten der Jonon-Reihe, deren Chromophor in ε -Stellung durch eine Olefin- bzw. Ketondoppelbindung erweitert ist, selbst unter $^1n, \pi^*$ -Anregung nur C(γ),C(δ)-Photospaltung

¹⁾ F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel.

²⁾ Wird eine Substanz als Jonon-Derivat bezeichnet, so ist als Gerüstnumerierung diejenige der Carotinoid-Nomenklatur [2] angegeben.

beobachtet [4–7]. In der gleichen Versuchsreihe wurde die zu **1** analoge Modellverbindung, welche in ε -Stellung eine Hydroxygruppe aufweist, untersucht, und es wurde gefunden, dass hier der C(γ),O-Photospaltung die Fragmentierung der C(δ),C(ε)-Bindung folgt [8]. Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Frage, welchen Einfluss eine weitere Epoxyfunktion in ε,ζ -Stellung auf die Photochemie konjugierter Epoxy-enone ausübt. Als Modellverbindung wurde das *cis*-Diepoxy-enon (*E*)-**3** gewählt, das aus dem Epidioxy-enon (*E*)-**4** [9] durch thermische bzw. katalytisch induzierte Isomerisierung gewonnen wurde³⁾ (s. *Schema 1*).

Schema 1



2. Bestrahlungsversuche. – 2.1. *Photolysen von (E)-3*. Die Ergebnisse sind in der *Tabelle 1* zusammengefasst und die Photoprodukte im *Schema 2*⁴⁾ dargestellt.

Tabelle 1. Ergebnisse der Photolysen von (*E*)-**3**

λ [nm]	Lösungs- mittel	Umsatz [%]	Produktenverteilung [%] ^{a)}								(E)-11	(Z)-11
			(Z)-3	5 ^{b)}	6 ^{b)}	7 ^{b)}	8 ^{b)}	9	10			
254	CH ₃ CN	~ 100	10	20	10	15	15	15	2	~ 1	~ 1	
254	Pentan	58	5	—	40	—	—	10	—	—	—	
> 347	CH ₃ CN	85	15	—	—	—	—	—	15	25	25	
> 347	Pentan	90	7	—	—	—	—	—	15	10	10	

^{a)} Die Produktenverteilung wurde anhand der ¹H-NMR- und der Kapillar-GC-Analyse in Verbindung mit der Auswaage der Säulenchromatographie-Fractionen des Rohproduktes abgeschätzt. Die Werte beziehen sich auf die Menge an umgesetztem Reaktant.

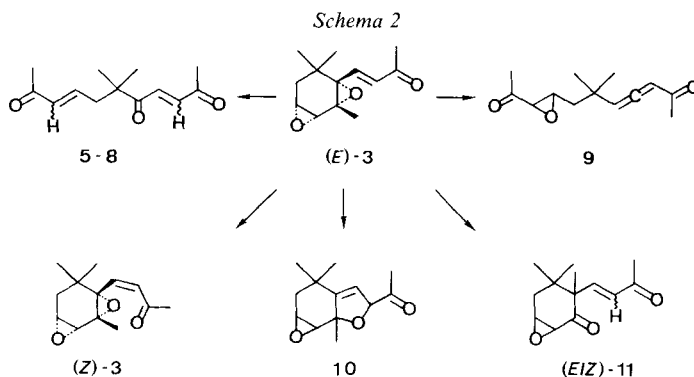
^{b)} Die 6,6-Dimethyl-3,8-undecadien-2,5,10-trione **5–8** besitzen folgende Konfigurationen: (3*E*,8*E*)=**5**, (3*E*,8*Z*)=**6**, (3*Z*,8*E*)=**7**, (3*Z*,8*Z*)=**8**.

2.2. *Photolyse von 6*. Aus der Bestrahlung von **6** (λ =254 nm; Umsatz 77%) wurden die Konfigurationsisomeren **5** (30%), **7** (20%) und **8** (20%) erhalten (vgl. Fussnote b in *Tab. 1*).

3. Struktur und Eigenschaften der Verbindungen (E/Z)-3, 5–10 und (E/Z)-11. – 3.1. *Strukturbelege*. 3.1.1 Diepoxy-enone (E/Z)-**3**. Die Struktur von (*E*)- bzw. (*Z*)-**3** wird durch die Spektraldaten eindeutig belegt: So zeigt (*E*)-**3** im ¹H-NMR-Spektrum für die H-Atome des (*E*)-Enonsystems bei 6,50 ppm ein AB-

³⁾ Zu analogen Umwandlungen vgl. [10].

⁴⁾ Für die Zuordnung der Konfiguration der Doppelbindungen in den Verbindungen **5–8** s. Fussnote b in *Tab. 1* und exper. Teil.



System mit $J=15$ Hz. Die H-Atome am Oxiranring erscheinen als *m* bei 2,76–2,96 ppm und die H-Atome der CH_3 -Gruppen des Sechsrings als *s* bei 0,86, 1,13 bzw. 1,36 ppm. Ferner wird bei 2,15 ppm ein *s* der Methylketon-Gruppe beobachtet. Im ^{13}C -NMR.-Spektrum werden für die vier CH_3 -Gruppen 4 *qa* gefunden, und für das sekundäre und das quaternäre C(1)-Atom²⁾ treten überlagert bei 35,4 ppm ein *t* bzw. ein *s* auf. Im weiteren werden für die C-Atome der beiden Oxiranringe zwei *d* bei 46,8 und 51,6 ppm bzw. zwei *s* bei 61,1 und 69,5 ppm beobachtet. Schliesslich zeigt das Enonsystem im UV.-Spektrum erwartungsgemäss ein Absorptionsmaximum bei 235 nm ($\epsilon=8100$), und im IR.-Spektrum treten Carbonylschwingungsbanden bei 1700 und 1680 cm^{-1} auf.

Die Struktur von (Z)-3 wurde durch Vergleich der Spektraldaten mit denjenigen des (E)-Isomers abgeleitet. Im Unterschied zu (E)-3 tritt das UV.-Maximum von (Z)-3 kurzweilig verschoben bei 218 nm ($\epsilon=6100$) auf. Im weiteren wird im ^1H -NMR.-Spektrum von (Z)-3 für die olefinischen H-Atome der (Z)-Enon-Seitenkette ein AB-System bei 6,00 ppm angetroffen mit der charakteristischen Kopplungskonstanten $J=12$ Hz. Bei der thermischen Behandlung in CHCl_3 wandelte sich (Z)-3 nach dem für (Z)-Epoxyenone typischen Umlagerungstyp [7] in das Furan 12 (Schema 3) um, dessen Struktur durch den Vergleich der Spektraldaten mit denjenigen analoger Furanverbindungen [3] [7] gestützt wird (s. Daten im exper. Teil).

3.1.2. *Aliphatische Triketone 5–8*. Den Spektraldaten zufolge weisen diese Produkte gleiche charakteristische Strukturmerkmale auf. So wird in den IR.-Spektren von 5–8 übereinstimmend eine für konjugierte Ketone typische Carbonylschwingungsbande hoher Intensität bei ca. 1690 cm^{-1} beobachtet. Im ^1H -NMR.-Spektrum von 6 tritt für die *trans*-ständigen olefinischen H-Atome des Endions ein AB-System mit $J=16$ Hz auf. Ferner erscheint bei 5,99 ppm das AB-System des (Z)-Enons ($J=12$ Hz), dessen A-Teil durch vicinale Kopplung ($J=8$ Hz) und dessen B-Teil durch allylische Kopplung ($J=1$ Hz) in je zwei *t* aufgespalten wird. Das Doppeldublett bei 2,90 ppm ($J_1=8$ Hz, $J_2=1$ Hz) kann den zum Enon-System α -ständigen H-Atomen am C(7) zugeordnet werden. Schliesslich werden bei 1,18 ppm ein *s* für die beiden geminalen CH_3 -Gruppen und zwei *s* bei 2,12 bzw. 2,30 ppm für die beiden Methylketon-Gruppen beobachtet. Dem ^{13}C -NMR.-Spektrum zufolge enthält 6 vier CH_3 -Gruppen und eine aliphatische CH_2 -Gruppe. Den tertiären olefinischen C-Atomen können die *d* bei 129,1 133,0, 137,8 und 142,2 ppm, den Carbonylgruppen die *s* bei 197,9, 198,8 und 203,1 ppm und dem quaternären aliphatischen C-Atom das *s* bei 47,3 ppm zugeordnet werden; bzgl. der strukturbelegenden NMR.-Daten der Konfigurationsisomeren 5, 7 und 8, vgl. exper. Teil.

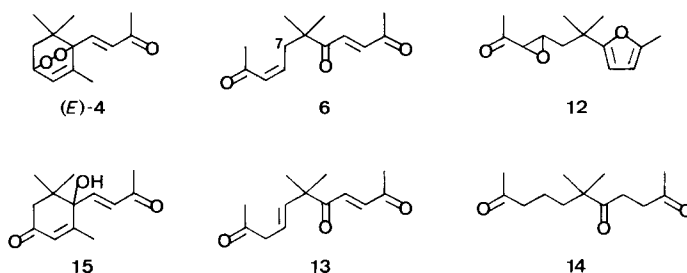
3.1.3. *Allen-diketon 9, Dihydrofurylketon 10 und Endione (E/Z)-11* (s. Schema 2). Die Strukturableitung dieser Photoprodukte erfolgte durch den Vergleich der spektralanalytischen Daten mit denjenigen der entsprechenden, aus der Photolyse von 5,6-Epoxy-5,6-dihydro- β -jonon (1)²⁾ erhaltenen Verbindungen [3].

3.2. *Zum thermischen Verhalten von 5 und 6*. Die beiden Konfigurationsisomeren 5 und 6 zeigen unterschiedliches thermisches Verhalten. So wurde beim Erhitzen des (Z)-Enons 6 auf 140° unter 1,5-sigmatroper H-Verschiebung das β,γ -ungesättigte Triketon 13 (Schema 3) erhalten⁵⁾, wogegen das (E)-Isomer 5 unter diesen Bedingungen unverändert blieb.

⁵⁾ Eine ähnliche Isomerisierung unter Dekonjugation fand Ohloff in der Thermolyse von Geranial bzw. Neral [11].

Auch die Struktur von **13** lässt sich eindeutig aus den Spektraldaten ableiten. So werden im IR-Spektrum bei 1710 und 1685 cm^{-1} die Schwingungsbanden eines gesättigten aliphatischen Ketons bzw. eines Enons beobachtet. Erwartungsgemäss tritt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für die H-Atome des (*E*)-Enon-Systems bei 7,06 ppm ein *AB*-System ($J=16$ Hz) auf. Für die H-Atome der C(7)-Doppelbindung mit *trans*-Konfiguration wird ein *AB*-System bei 5,46 ppm ($J=16$ Hz) beobachtet, dessen *B*-Teil in ein *t* aufgespalten ist ($J=6$ Hz) durch Kopplung mit den zur Ketogruppe α -ständigen, allylischen H-Atomen; diese zeigen ein *d* bei 3,18 ppm ($J=6$ Hz) (bzgl. den strukturbelegenden $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten s. exper. Teil). Schliesslich wurden die beiden ungesättigten Triketone **6** und **13** durch katalytische Hydrierung (10proz. Pd/C) in das gesättigte Triketon **14** [12] übergeführt.

Schema 3



4. Zur Herstellung des Diepoxy-enons (*E*)-3. – Die Tatsache, dass Epidioxyverbindungen thermisch [10] und katalytisch (CoTPP^6), Fe(II)SO_4 [14] [15] zu *cis*-Diepoxiden umgelagert werden können, gab Anlass, das Epidioxy-enon (*E*)-4 [9] auf diese Weise umzusetzen.

4.1. Thermolyse von (*E*)-4. Eine Lösung von (*E*)-4 in Toluol wurde 24 Std. auf 130° erhitzt. Bei 80proz. Reaktantumsatz wurden 52% Diepoxy-enon (*E*)-3, 10% aliphatisches Triketon **6** und 24% des bekannten Hydroxydiketons **15** [9] erhalten, welches das Produkt einer Kornblum De La Mare-Umlagerung [16] darstellt.

4.2. Katalytische Isomerisierungen von (*E*)-4. Das Epidioxy-enon (*E*)-4 wurde nach der Methode von Foote [14] in Äther/ CHCl_3 mit CoTPP^6 behandelt und unter vollständigem Umsatz in (*E*)-3 (75%) und **6** (15%) übergeführt. Hingegen ergab die Behandlung von (*E*)-4 mit Fe(II)SO_4 in wässrigem THF nach dem Verfahren von Herz [15] nur zu 15% (*E*)-3 und als Hauptprodukt isomerenfreies aliphatisches Triketon **6** (60%)⁷⁾. Schliesslich lieferte die Reaktion von (*E*)-4 in THF/ H_2O mit Cu_2Cl_2 (Umsatz von (*E*)-4: 80%) 73% (*E*)-3 sowie 10% **15** [9] (vgl. Tabelle 2).

Tabelle 2. Ergebnisse der Isomerisierungen von (*E*)-4

Reaktionsbedingungen			Umsatz [%]	Produktenverteilung [%] ^{a)}		
				(<i>E</i>)-3	6	15
	130°, Toluol	24 Std.	80	60	10	24
CoTPP^6	~50°, Äther/ CHCl_3	15 Min.	100	75	15	—
FeSO_4	RT., THF/ H_2O	1 Std.	100	15	60	—
Cu_2Cl_2	RT., THF/ H_2O	3 Std.	80	73	—	10

a) Die Produktenverteilung wurde aus der Auswaage der Säulenchromatographie-Fractionen des Rohproduktes bestimmt, die Werte beziehen sich auf die Menge an umgesetztem Reaktant.

⁶⁾ Kobalt(II)-*meso*-tetraphenylporphyrin [13].

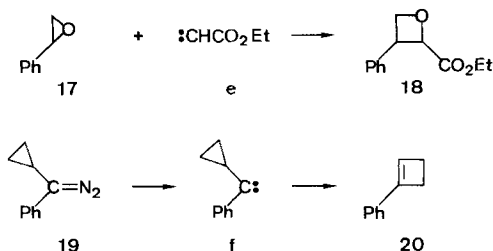
⁷⁾ S. auch [15b].

5. Diskussion. – Die Ergebnisse der Photolysen von (*E*)-**3** zeigen eine ausgeprägte Abhängigkeit der Produktenbildung vom Modus der Enon-Anregung (s. *Tab. 1*). Unter $^1n,\pi^*$ -Anregung erfährt (*E*)-**3** nebst (*E/Z*)-Isomerisierung vinyloge β -Spaltung der C(γ),O-Bindung des dem Enonsystem benachbarten Oxiranrings. Es entsteht die Zwischenstufe **a**, welche sich zu den Produkten **10** bzw. (*E/Z*)-**11** stabilisieren kann (s. *Schema 4*). Der $^1n,\pi^*$ -Anregung folgt also keine Intervention der ε,ζ -Oxiran-Funktion. Hingegen muss eine solche Beteiligung bei der $^1\pi,\pi^*$ -Anregung von (*E*)-**3** für die Bildung der Hauptprodukte **5–8** angenommen werden. Zunächst tritt unter C(γ),C(δ)-Photospaltung eine Zwischenstufe **b** auf, die sich in untergeordnetem Masse über das Carben **c** zum Allenderivat **9** isomerisiert, bevorzugt aber unter Ringspaltung die aliphatischen Triketone **5–8** ausbildet. Für die mechanistische Deutung dieser Umwandlungen bietet sich die Möglichkeit an, dass in **b** Spaltung zum Carben **d** erfolgt. In **d** kann als Folgereaktion die Oxetenbildung (**d** $\rightarrow$ **16**) postuliert werden⁸⁾. Das Zwischenprodukt **16** sollte sich als labil erweisen und thermisch Öffnung des Vierringes erfahren. Unter den Bestrahlungsbedingungen wird aus dem Spaltprodukt **6** das Gemisch der Konfigurationsisomeren **5**, **7** und **8** ausgebildet⁹⁾ ¹⁰⁾.

Ein alternativer Reaktionsweg zu **6** führt über die nicht nachgewiesene Verbindung **21**, das Produkt einer Wanderung des Epoxid-O-Atoms in **b** vom C(ε)- und das C(γ)-Zentrum (s. *Schema 4*). Erfährt nun die Verbindung **21** eine [4 + 2]-Cycloreversion, so fällt das Triketon **6** an.

Auch bei der thermischen bzw. katalytischen Isomerisierung von (*E*)-**4** $\rightarrow$ **6** ist **21** als Zwischenprodukt zu diskutieren. Es darf aber auch in Betracht gezogen werden,

⁸⁾ Intramolekulare Carbeninsertionen bei Epoxiden unter Bildung von Oxetenen wurden unseres Wissens noch nicht beschrieben, im Gegensatz zur intermolekularen Carbeninsertion unter Bildung eines Oxetans (**17** + **e** $\rightarrow$ **18**) [17]. Die Umwandlung **d** $\rightarrow$ **16** würde eine Analogie zur kürzlich von Moss & Wetter [18] gefundenen Cyclobutenbildung **19** $\rightarrow$ **f** $\rightarrow$ **20** darstellen.

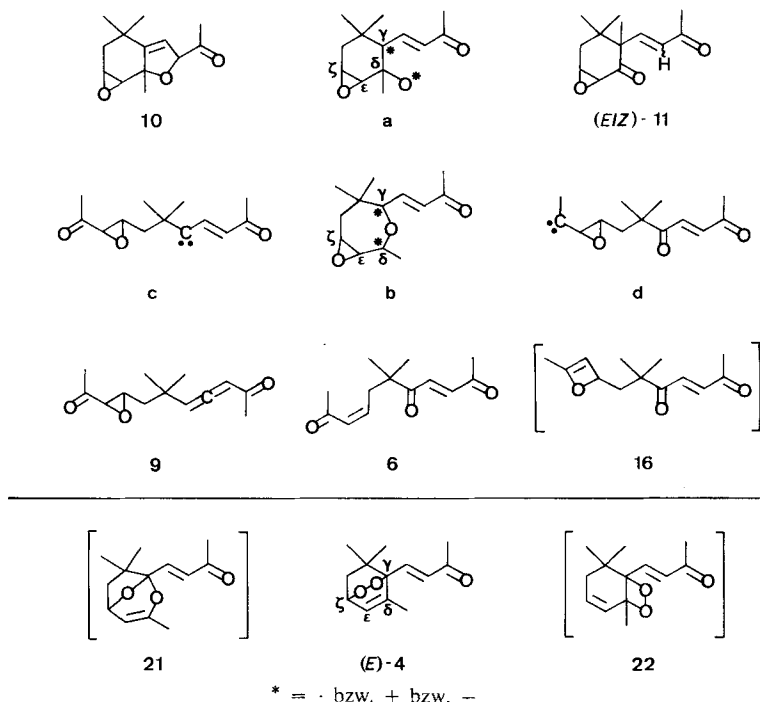


⁹⁾ Zur thermischen Isomerisierung von Oxetenen vgl. [19].

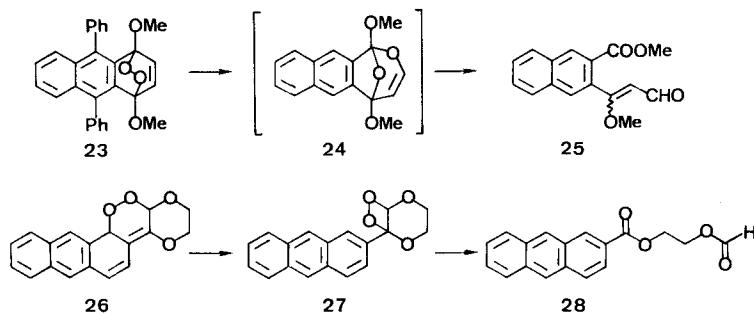
¹⁰⁾ Bei ¹H-NMR.-spektroskopischer Kontrolle der Photolyse von (*E*)-**3** wurde zuerst die Bildung von **6** beobachtet.

dass sich (*E*)-**4** unter 1,3-Wanderung des Peroxid-O-Atoms vom C(ζ)- an das C(δ)-Zentrum zum 1,2-Dioxetan **22** isomerisiert, welches Spaltung zu **6** erfährt¹¹⁾ ¹²⁾.

Schema 4



- ¹¹⁾ Rigaudy *et al.* [20] postulierten ein zu **21** analoges Zwischenprodukt **24** bei der thermischen Umwandlung **23** → **25**. Ferner wurde von Schaap *et al.* [21] durch SiO₂-katalysierte Umlagerung der Epidioxyverbindung **26** bei RT. das 1,2-Dioxetan **27** gewonnen, welches bei 80° thermisch zu **28** gespalten wurde.



- ¹²⁾ Das Diepoxy-enon (*E*)-**3** ist bei der thermischen Behandlung (130°) wie auch in Gegenwart von CoTPP⁶⁾, FeSO₄ und Cu₂Cl₂ stabil; es tritt daher bei der Umwandlung (*E*)-**4** → **6** nicht als Zwischenprodukt auf.

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

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. Vgl. [22]; Filterlösung A, s. [23]. Die Kapillar-Gas-Chromatographie (Kapillar-GC.) erfolgte auf einem Carlo-Erba-Fraktovap-Gerät (FID-Detektor) mit einer 25-m-Glaskapillarsäule UCON 50 HB 5100, Innendurchmesser 0,36 mm. Für die präparative HPLC-Chromatographie wurde ein Gerät der Du Pont Instruments (Modell 830, UV-Spektrophotometer-Detektor) mit einer 25-cm-Säule (SiO₂; Innendurchmesser 23,6 mm) verwendet. Bei der ¹H-NMR-spektroskopischen Kontrolle der Bestrahlungen kam ein Bruker WP80/CW-Gerät (80 MHz) zur Anwendung.

1. Herstellung von 3,4:5,6-Diepoxy-5,6-dihydro- β -jonon (E)-3. – 1.1. *Herstellung des Epidioxy-enons (E)-4.* Eine Lösung von 28,28 g (148,8 mmol) 3,4-Didehydro- β -jonon in 1 l Methanol wurde 2 Tage zusammen mit 1 g (1 mmol) «Rose Bengale» unter Durchleiten von O₂ in der Anordnung II bestrahlt (Lampe B, 100fach verdünnte ges. Na₂Cr₂O₇-Filterlösung). Der Farbstoff wurde nach dem Eindampfen des Lösungsmittels i. V. durch Filtration über SiO₂ abgetrennt. Aus der Säulenchromatographie¹³⁾ an SiO₂ in Hexan/Äther 1:3 und der anschliessenden Kugelrohrdestillation (130°/0,04 Torr) wurden 24,16 g (73%) (E)-4-(6',7',7'-Trimethyl-2',3'-dioxabicyclo[2.2.2]oct-5'-en-1'-yl)-3-buten-2-on ((E)-4)) [9] erhalten, Sdp. 110°/0,03 Torr (Reinheit ca. 90%). – UV. (0,13 mg in 10 ml): 215 (11950), 256 S (2000). UV. (1 mg in 1 ml): Endabsorption bis 380. – IR.: 3040w, 3000w S, 2960s, 2940m S, 2930m S, 2910m S, 2870m, 2850w, 2830w, 1760s, 1755s, 1698s, 1688s, 1625s, 1460m, 1438m, 1420m S, 1382m, 1376m, 1360s, 1353s, 1338m, 1310m, 1305m, 1295m, 1276m, 1265m, 1249m, 1201w, 1185m S, 1172s, 1150w, 1135w, 1130w, 1080w, 1040m, 1030m, 1008w, 981s, 972s, 952m, 932w, 918w, 898w, 860m. – ¹H-NMR.: 0,88, 1,08 (2 s, 2 H₃C-C(7')); 1,62 (AB-System, J=13, ν_A =1,26; aufgespalten in d, J=2, ν_B =1,98, aufgespalten in d, J=4, 2 H-C(8')); 1,85 (d, J=2, H₃C-C(6')); 2,18 (s, 3 H-C(1)); 4,42 (d $\times$ d $\times$ d, J₁=6, J₂=4, J₃=2, H-C(4')); 6,21 (d $\times$ qa, J₁=6, J₂=2, H-C(5')); 6,56 (AB-System, J=15, ν_A =6,28, ν_B =6,83, H-C(3), H-C(4)). – ¹³C-NMR.: 19,5, 25,0, 27,9, 28,7, (4 qa, 4 CH₃); 39,9 (t, C(8')); 72,3 (d, C(4')); 124,8, 130,6, 139,0 (3 d, C(3), C(4), C(5')); 35,1 (s, C(7')); 142,1 (s, C(6')); 196,7 (s, C(2)). – MS.: 222 (4, M⁺, C₁₃H₁₈O₃), 179 (12), 135 (14), 125 (28), 124 (36), 123 (42), 107 (15), 98 (24), 95 (23), 91 (12), 83 (12), 55 (13), 43 (100), 41 (19).

C₁₃H₁₈O₃ (222,28) Ber. C 70,24 H 8,16% Gef. C 70,40 H 8,23%

1.2. *Umlagerungen von (E)-4.* 1.2.1. *Thermolyse von (E)-4.* Eine Lösung von 2,06 g (9,3 mmol) (E)-4 in 30 ml Toluol wurde 24 Std. bei 130° unter Rückfluss gekocht. Die Säulenchromatographie¹¹⁾ an SiO₂ in Hexan/Äther 3:1 ergab 400 mg (E)-4 (Umsatz 80%), 870 mg (52%) (E)-3, 180 mg (10%) 6 und 400 mg (24%) 15 [9]. (E, 1'R*, 2'S*, 3'S*, 4'S*)-4-(1',2':3',4'-diepoxy-2',6',6'-trimethyl-1'-cyclohexyl)-3-buten-2-on ((E)-3): Sdp. 120°/0,02 Torr. – UV. (0,11 mg in 10 ml): 235 (8100). UV. (1,0 mg in 1 ml): 325 S (50); Endabsorption bis 400. – IR.: 3010m, 2967s, 2930m, 2880w, 1700s, 1680s, 1630s, 1470m, 1460m, 1450m, 1430m, 1390w, 1380m, 1370s, 1360s, 1321w, 1301m, 1270s, 1250m, 1235w, 1190w, 1168m, 1158m, 1130w, 1120w, 1078m, 1060w, 1030w, 1020m, 985s, 961m, 948m, 908m, 880m, 845w, 832w. – ¹H-NMR.: 0,86, 1,13 (2 s, 2 H₃C-C(6')); 1,36 (s, H₃C-C(2')); 1,48–1,50 (m, 2 H-C(5')); 2,15 (s, 3 H-C(1)); 2,76–2,96 (m, H-C(3'), H-C(4')); 6,50 (AB-System, J=15, ν_A =6,80, ν_B =6,19, H-C(3), H-C(4)). – ¹³C-NMR.: 18,0, 24,3, 26,5, 28,0 (4 qa, 4 CH₃); 35,4 (t, überlagert durch s, C(5')); 46,8, 51,6, (2 d, C(3'), C(4')); 133,2, 139,5 (2 d, C(3), C(4)); 35,4 (s, überlagert durch t, C(6')); 61,1, 69,5 (2 s, C(1'), C(2')); 196,8 (s, C(2)). – MS.: 222 (2, M⁺, C₁₃H₁₈O₃), 125 (57), 123 (48), 107 (16), 98 (45), 97 (14), 83 (21), 69 (12), 55 (14), 43 (100), 41 (18).

C₁₃H₁₈O₃ (122,28) Ber. C 70,24 H 8,16% Gef. C 70,11 H 8,25%

(3E,8Z)-6,6-Dimethyl-3,8-undecadien-2,5,10-trien (6). Kann nicht ohne Zersetzung destilliert werden. – UV. (0,097 mg in 10 ml): 227 (20000). UV. (5,024 mg in 5 ml): 340 (100); Endabsorption bis 440. – IR.: 3030w, 3010w S, 2975m, 2938m, 2915w S, 2880w, 1690s br, 1615s, 1470s, 1445m S, 1420m, 1390m, 1360s, 1320m, 1290m, 1260m, 1245s, 1180s, 1070s, 1060s S, 1025m, 1010m S, 980s, 910w. – ¹H-NMR.: 1,18 (s, 2 H₃C-C(6)); 2,12, 2,30 (2s, 3 H-C(11), 3 H-C(1)); 2,90 (d $\times$ d, J₁=8, J₂=1, 2 H-C(7)); 5,99 (AB-System,

¹³⁾ 'Flash'-Verfahren [24].

$J=12$, $\nu_A=5,83$, aufgespalten in t , $J=8$, $H-C(8)$, $\nu_B=6,13$, aufgespalten in t , $J=1$, $H-C(9)$; 7,00 (AB -System, $J=16$, $\nu_A=6,78$, $\nu_B=7,22$, $H-C(4)$, $H-C(3)$). – ^{13}C -NMR.: 23,5 (2 qa , 2 $H_3C-C(6)$); 28,2, 31,6 (2 qa , $C(1)$, $C(11)$); 37,4 (t , $C(7)$); 129,1, 133,0, 137,8, 142,2 (4 d , $C(3)$, $C(4)$, $C(8)$, $C(9)$); 47,3 (s , $C(6)$); 197,9, 198,8, 203,1, (3 s , $C(2)$, $C(5)$, $C(10)$). – MS.: 222 (29, M^+ , $C_{13}H_{18}O_3$), 180 (35), 179 (100), 96 (13), 95 (100), 43 (60), 41 (18).

$C_{13}H_{18}O_3$ (122,28) Ber. C 70,24 H 8,16% Gef. C 70,00 H 8,17%

1.2.2. *Katalytische Umwandlung von (E)-4.* – 1.2.2.1. *Mit CoTPP⁶*. Eine Lösung von 6,23 g (28 mmol) *(E)-4* in 100 ml Äther/ $CHCl_3$ 1:1 wurde nach Zugabe von 10 mg (0,015 mmol) CoTPP⁶ 15 Min. unter Rückfluss erhitzt. Die Säulenchromatographie¹³ in Hexan/Äther 2:3 ergab 4,76 g (76%) *(E)-3* und 900 mg (14%) **6**¹⁴.

1.2.2.2. *Mit Eisen(II)sulfat*. Zu einer Lösung von 1,40 g (6 mmol) *(E)-4* in 50 ml THF/ H_2O 3:2 wurde bei 0° unter Rühren eine Lösung von 0,4 g (1 mmol) $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ in 10 ml H_2O getropft. Nach 1 Std. Rühren bei RT. wurde das Gemisch aufgearbeitet. Die Säulenchromatographie an SiO_2 in Hexan/Äther 1:1 ergab 220 mg (15%) *(E)-3* und 850 mg (60%) **6**.

1.2.2.3. *Mit Kupfer(I)chlorid*. Eine Lösung von 1,22 g (5,5 mmol) *(E)-4* in 70 ml THF/ H_2O 5:2 wurde mit 160 mg (1,6 mmol) Cu_2Cl_2 versetzt und 3 Std. bei RT. gerührt. Das Gemisch wurde aufgearbeitet, und die Säulenchromatographie an SiO_2 in Hexan/Äther 1:1 ergab 236 mg *(E)-4* (Umsatz 80%), 723 mg (73%) *(E)-3* und 90 mg (10%) **15** [9].

2. Bestrahlungsversuche. – 2.1. *Photolysen von (E)-3.* 2.1.1. *Mit Licht von $\lambda=254$ nm.* 2.1.1.1. *In CH_3CN . Eine Lösung von 2,04 g (9,2 mmol) (E)-3* in 300 ml CH_3CN wurde in der Anordnung I bestrahlt (Lampe A, Umsatz ca. 100%). Die Säulenchromatographie¹³ des Rohproduktes an SiO_2 in Hexan/Äther 1:1 ergab Mischfraktionen, die laut 1H -NMR.- und Kapillar-GC-Analyse (160°) als Produktverteilung aufwiesen: 10% (*Z*)-**3**, 20% **5**, 10% **6**, 15% **7**, 15% **8**, 15% **9**, 2% **10**, ca. 1% *(E)-11* und ca. 1% (*Z*)-**11**. (*Z*,1'*R**,2'*S**,3'*S**,4'*S**)-4-(1',2':3',4'-diepoxy-2',6',6'-trimethyl-1'-cyclohexyl)-3-buten-2-on ((*Z*)-**3**). Kann nicht ohne Zersetzung destilliert werden. – UV. (0,342 mg in 10 ml): 218 (6100). UV. (3,792 mg in 2 ml): 292 *S* (70), 308 *S* (65); Endabsorption bis 400. – IR.: 3000*m*, 2960*s*, 2925*s*, 2870*m*, 2850*m*, 1700*s*, 1682*m* *S*, 1615*m*, 1464*m*, 1458*m*, 1446*m*, 1425*m*, 1410*m*, 1380*m* *S*, 1375*m*, 1361*m*, 1350*m*, 1280*w*, 1255*w*, 1170*s*, 1155*w* *S*, 1105*w*, 1075*m*, 1055*w*, 1025*m* *S*, 1015*m*, 988*w*, 970*m*, 958*w*, 948*w*, 920*m*, 900*m*, 845*m*, 828*w*. – 1H -NMR.: 0,95 (*s*, 2 $H_3C-C(6')$); 1,34 (*s*, $H_3C-C(2')$); 1,40–1,62 (*m*, 2 $H-C(5')$); 2,15 (*s*, 3 $H-C(1)$); 2,72–3,02 (*m*, $H-C(3')$, $H-C(4')$); 6,0 (AB -System, $J=12$, $\nu_A=5,82$, $\nu_B=6,17$, verbreitert, $H-C(3)$, $H-C(4)$). – ^{13}C -NMR. (71°; Probe vorreinigt durch ca. 20% **12**): Das bei RT. aufgenommene, breitband-entkoppelte Spektrum zeigt u. a. stark verbreiterte Signale geringer Intensität. Beim Erwärmen der Probe auf 71° entfällt diese Signalverbreiterung zum Teil durch Koaleszenz; 18,8, 24,9, 26,7, 31,0 (4 qa , 4 CH_3) 35,9 (*t*, $C(5')$); 46,9 52,1 (2 d , $C(3)$, $C(4')$); 132,4 (2 d , $C(3)$, $C(4)$, br.); 61,0, 69,3 (2 s , $C(1')$, $C(2')$). – MS.: 222 (21, M^+ , $C_{13}H_{18}O_3$), 124 (21), 123 (100), 43 (48).

$C_{13}H_{18}O_3$ (222,28) Ber. C 70,24 H 8,16% Gef. C 70,00 H 8,34%

(3*E*,8*E*)-6,6-Dimethyl-3,8-undecadien-2,5,10-trion (**5**). Sdp. 110°/0,03 Torr. – UV. (0,104 mg in 10 ml Äthanol): 229 (21100). UV. (4,668 mg in 5 ml Äthanol): 317 (120); Endabsorption bis 400. – IR.: 3030*w* *S*, 3000*w* *S*, 2965*m*, 2925*m*, 2910*w* *S*, 2870*w*, 1700*s* *S*, 1685*s*, 1675*s*, 1650*m* *S*, 1628*m*, 1615*m* *S*, 1462*m*, 1452*m* *S*, 1420*m*, 1385*m*, 1352*s*, 1305*m* *S*, 1290*m*, 1272*m*, 1248*m*, 1170*m*, br., 1050*m* *S*, 1030*m*, 1000*m* *S*, 975*s*, 955*w* *S*, 940*w* *S*, 908*w*. – 1H -NMR.: 1,20 (*s*, 2 $H_3C-C(6)$); 2,11, 2,28 (2 *s*, 3 $H-C(1)$, 3 $H-C(11)$); 2,40 (*d*, $J=8$, mit Feinaufspaltung, 2 $H-C(7)$); 6,22 (AB -System, $J=16$, $\nu_A=5,94$, mit Feinaufspaltung, $H-C(9)$, $\nu_B=6,50$, aufgespalten in t , $J=8$, $H-C(8)$); 7,04 (AB -System, $J=17$, $\nu_A=6,90$, $\nu_B=7,18$, $H-C(3)$, $H-C(4)$). – ^{13}C -NMR. (Reinheit ca. 90%): 24,1 (2 qa , 2 $H_3C-C(6)$); 26,8, 29,6 (2 qa , $C(1)$, $C(11)$); 41,8 (*t*, $C(7)$); 132,3, 134,1, 138,3, 143,8 (4 d , $C(3)$, $C(4)$, $C(8)$, $C(9)$); 46,9 (*s*, $C(6)$); 198,5, 200,7, 206,3 (3 *s*, $C(2)$, $C(5)$, $C(10)$). – MS.: 222 (18, M^+ , $C_{13}H_{18}O_3$), 180 (12), 179 (28), 137 (11), 125 (17), 109 (15), 98 (12), 95 (100), 43 (78), 41 (20).

$C_{13}H_{18}O_3$ (222,28) Ber. C 70,24 H 8,16% Gef. C 70,20 H 8,29%

(3*Z*,8*E*)-6,6-Dimethyl-3,8-undecadien-2,5,10-trion (**7**). Sdp. 120°/0,06. – UV. (0,146 mg in 10 ml): 226 *S* (7600). UV (2,638 mg in 2 ml): Endabsorption bis 400. – IR.: 3030*w* *S*, 2990*w* *S*, 2960*m*, 2930*m*, 2905*m*

¹⁴) Vergleichbare Ausbeuten an *(E)-3* und **6** wurden auch erhalten, wenn das Rohgemisch von *(E)-4* in CH_3OH (s. Kap. 1.1) mit CoTPP versetzt und 12 Std. unter Rückfluss erhitzt wurde.

S, 2870w, 1700s S, 1690s, 1672s, 1650m S, 1635m S, 1625m, 1607m, 1463m, 1458m S, 1420m, 1384s, 1355s, 1248s, 1220w, 1178s, 1070m S, 1050m S, 1031m, 979m. – $^1\text{H-NMR}$. (Reinheit ca. 90%): 1,17 (s, 2 $\text{H}_3\text{C-C}(6)$); 2,15, 2,18 (2 s, 3 $\text{H-C}(1)$); 3 $\text{H-C}(11)$); 2,39 (d, $J=7$, mit Feinaufspaltung, 2 $\text{H-C}(7)$); 6,26 (AB-System, $J=16$, $\nu_A=5,90$, mit Feinaufspaltung, $\text{H-C}(9)$, $\nu_B=6,62$, aufgespalten in t, $J=7$, $\text{H-C}(8)$); 6,34 (AB-System, $J=11$, $\nu_A=6,24$, $\nu_B=6,44$, $\text{H-C}(3)$, $\text{H-C}(4)$). – MS.: 222 (5, M^+ , $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$); 125 (42), 109 (12), 107 (15), 98 (24), 95 (18), 83 (14), 55 (11), 43 (100), 41 (13).

(3Z,8Z)-6,6-Dimethyl-3,8-undecadien-2,5,10-trien (8). Kann nicht ohne Zersetzung destilliert werden. – UV. (0,34 mg in 25 ml): 221 (1420). – UV. (1,886 mg in 2 ml): 350 S (90), Endabsorption bis 400. – IR.: 3022w, 3000w S, 2962m, 2928w, 2900w S, 2870w, 1700s S, 1690s, 1610m, 1465w, 1455w S, 1417m, 1412m, 1385m, 1360m S, 1350m, 1175s, 1060m, 1025w, 970w. – $^1\text{H-NMR}$.: 1,16 (s, 2 $\text{H}_3\text{C-C}(6)$); 2,12, 2,18 (2 s, 3 $\text{H-C}(1)$, 3 $\text{H-C}(11)$); 2,84 (d, $J=7$, verbreitert, 2 $\text{H-C}(7)$); 6,05 (AB-System, $J=12$, $\nu_A=5,92$, aufgespalten in t, $J=7$, $\text{H-C}(8)$, $\nu_B=6,18$, verbreitert, $\text{H-C}(9)$); 6,35 (AB-System, $J=12$, $\nu_A=6,20$, $\nu_B=6,50$, $\text{H-C}(3)$, $\text{H-C}(4)$). – MS.: 222 (11, M^+ , $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$), 179 (22), 125 (19), 98 (13), 95 (58), 43 (100), 41 (11).

8,9-Epoxy-6,6-dimethyl-3,4-undecadien-2,10-dien (9). Sdp. 105°/0,01 Torr. – UV. (0,261 mg in 10 ml): 221 (8700). – UV. (6,862 mg in 5 ml); Endabsorption bis 370. – IR.: 3020w S, 3000m S, 2970s, 2940w S, 2935m, 2910w S, 2875w, 1950s, 1730s, 1712s, 1690s, 1682s, 1612w, 1470m, 1460m S, 1455m S, 1432m S, 1422m, 1405w S, 1395m, 1387m, 1375m, 1368s S, 1360s, 1280w S, 1250m S, 1230s, 1178m, 1160m, 1090w br., 1045w, 1020w, 995w, 962w, 920w S, 885m. – $^1\text{H-NMR}$.: 1,20 (m, $w_2=3$, 2 $\text{H}_3\text{C-C}(6)$); 1,34–1,76 (m, 2 $\text{H-C}(7)$); 2,12 (2 s, 3 $\text{H-C}(1)$, 3 $\text{H-C}(11)$); 3,06–3,38 (m mit Feinstruktur, $\text{H-C}(8)$, $\text{H-C}(9)$); 5,64 (AB-System, $J=6$, $\nu_A=5,56$, mit Feinstruktur, $\nu_B=5,72$, $\text{H-C}(3)$, $\text{H-C}(5)$). – MS.: 222 (15, M^+ , $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$), 207 (18), 179 (17), 151 (16), 147 (13), 137 (16), 125 (14), 124 (12), 123 (55), 121 (11), 119 (15), 109 (24), 107 (16), 105 (12), 95 (27), 93 (15), 91 (30), 85 (18), 83 (13), 81 (21), 80 (28), 79 (36), 77 (25), 67 (13), 65 (13), 55 (15), 53 (14), 43 (100), 41 (28).

(4',5'-Epoxy-2',2',6'-trimethyl-7'-oxabicyclo[4.3.0]non-9'-en-8'-yl)-methylketon (10). Sdp. 100°/0,02 Torr. – UV. (4,900 mg in 5 ml): 297 (120); Endabsorption bis 340. – IR.: 3000m S, 2970s S, 2965s, 2930m, 2870m, 2850w S, 1715s, 1455m br., 1420m br., 1380w, 1370m, 1360m, 1350m, 1305w, 1295w, 1270w, 1235w S, 1210m br., 1180w br., 1155w, 1140m, 1098s, 1085m S, 1050m, 1040m, 1003m, 985m, 950m, 935w S, 920w, 880w, 865w, 845m. – $^1\text{H-NMR}$.: 1,10, 1,20, 1,48 (3 s, 2 $\text{H}_3\text{C-C}(2')$, 3 $\text{H-C}(6')$); 1,85 (d, $J=2$, 2 $\text{H-C}(3')$); 2,10 (s, CH_3CO); 2,98–3,14 (m, $\text{H-C}(4')$, $\text{H-C}(5')$); 5,14 (AB-System, $J=2$, $\nu_A=4,90$, $\nu_B=5,40$, $\text{H-C}(8')$, $\text{H-C}(9')$). – $^{13}\text{C-NMR}$.: 25,3 (2 qa, überlagert im breitband-entkoppelten Spektrum, getrennt im 'off-resonance'-entkoppelten Spektrum, 2 CH_3); 30,8, 31,5 (2 qa, 2 CH_3); 38,0 (t, $\text{C}(3')$); 52,5, 57,7 (2d, $\text{C}(4')$, $\text{C}(5')$); 89,7 (d, $\text{C}(8')$); 117,6 (d, $\text{C}(9')$); 31,9 (s, $\text{C}(2')$); 90,3 (s, $\text{C}(6')$); 150,9 (s, $\text{C}(1')$); 208,3 (s, CH_3CO). – MS.: 222 (2, M^+ , $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$), 179 (75), 123 (12), 95 (100), 43 (31), 41 (13).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (222,28) Ber. C 70,24 H 8,16% Gef. C 70,10 H 8,23%

(E)-4-(3',4'-Epoxy-1',6',6'-trimethyl-2'-oxo-1'-cyclohexyl)-3-buten-2-on ((E)-11). Sdp. 110°/0,03 Torr. – UV. (0,085 mg in 5 ml): 228 (12400). – UV. (4,070 mg in 5 ml): 310 (390); Endabsorption bis 400. – IR.: 3000m, 2980m, 2970m, 2940m, 2880w, 1720s S, 1713s, 1700s S, 1685s S, 1680s, 1618m S, 1613s, 1468m, 1450w, 1425w, 1403m, 1400w S, 1373m, 1360m, 1345m, 1320w, 1290m, 1270m S, 1255s, 1245w, 1180m, 1160w S, 1135w, 1105w, 1035m, 1020w S, 985m, 975m, 965w S, 930w, 910w, 880w, 855w. – $^1\text{H-NMR}$.: 0,94 (6 H), 1,12 (2 s, 2 $\text{H}_3\text{C-C}(6')$, 3 $\text{H-C}(1')$); 2,05 (AB-System, $J=15$, $\nu_A=1,75$, aufgespalten in d, $J=5$, $\nu_B=2,36$, verbreitert, 2 $\text{H-C}(5')$); 2,16 (s, 3 $\text{H-C}(1)$); 3,32 (AB-System, $J=4$, $\nu_A=3,20$, $\text{H-C}(3')$, $\nu_B=3,43$, aufgespalten in d, $J=5$, verbreitert, $\text{H-C}(4')$); 6,48 (AB-System, $J=16$, $\nu_A=5,84$, $\nu_B=7,13$, $\text{H-C}(2)$, $\text{H-C}(3)$). – $^{13}\text{C-NMR}$.: 15,5, 24,7, 25,3, 27,2 (4 qa, 4 CH_3); 36,0 (t, $\text{C}(5')$); 53,8, 55,7 (2 d, $\text{C}(3')$, $\text{C}(4')$); 131,3, 146,0 (2d, $\text{C}(3)$, $\text{C}(4)$); 41,7 (s, $\text{C}(6')$); 56,3 (s, $\text{C}(1')$); 197,7, 205,4 (2 s, $\text{C}(2)$, $\text{C}(2')$). – MS.: 222 (4, M^+ , $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$), 179 (33), 138 (13), 125 (58), 124 (13), 123 (64), 109 (28), 98 (50), 97 (38), 96 (39), 95 (52), 83 (15), 81 (11), 79 (12), 77 (11), 69 (18), 67 (17), 55 (20), 53 (18), 43 (100), 41 (33).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (222,28) Ber. C 70,24 H 8,16% Gef. C 70,27 H 8,44%

(Z)-4-(3',4'-Epoxy-1',6',6'-trimethyl-2'-oxo-1'-cyclohexyl)-3-buten-2-on ((Z)-11). Sdp. 110°/0,04 Torr. – UV. (0,318 mg in 10 ml): 225 (4400). – UV. (5,0 mg in 5 ml): Endabsorption bis 400. – IR.: 3020m S, 2990s S, 2980s, 2963s S, 2930s, 2880m, 1715s, 1700s, 1620m S, 1605s, 1462m, 1445m, 1430m S, 1410m, 1392s, 1370s, 1350s, 1335m, 1320w, 1278m S, 1262m, 1245m, 1232m, 1178s, 1128w, 1092m, 1078w, 1025m, 1015m S, 975m, 930w, 900w, 850m. – $^1\text{H-NMR}$.: 0,82, 1,17, 1,20 (3 s, $\text{H}_3\text{C-C}(1')$, 2 $\text{H}_3\text{C-C}(6')$); 1,87 (AB-System, $J=17$, $\nu_A=1,58$, aufgespalten in d, $J=4$, $\nu_B=2,16$, verbreitert, teilweise überlagert von s bei 2,08, 2 $\text{H-C}(5')$); 2,08 (s, 3 $\text{H-C}(1)$); 3,14–3,34 (m, $\text{H-C}(3')$, $\text{H-C}(4')$); 6,00 (AB-System, $J=11$,

$\nu_A=5,94$, $\nu_B=6,06$, H-C(3), H-C(4)). – $^{13}\text{C-NMR.}$: 15,6, 23,3, 24,9, 30,7 (4 *qa*, 4 CH_3); 35,9 (*t*, C(5')); 56,1 (2 *d*, überlagert, C(3'), C(4')); 126,1, 143,7 (2 *d*, C(3), C(4)); 43,4 (*s*, C(6')); 54,2 (*s*, C(1')); 198,5, 204,0 (2 *s*, C(2), C(2')). – *MS.*: 222 (4, M^+ , $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$), 179 (35), 138 (17), 137 (15), 125 (84), 124 (22), 123 (98), 111 (13), 110 (10), 109 (33), 98 (47), 97 (42), 96 (43), 95 (51), 83 (26), 81 (14), 79 (15), 77 (10), 69 (28), 67 (17), 55 (21), 53 (18), 43 (100), 41 (42).

2.1.1.2. In CD_3CN . Eine Lösung von 145 mg (0,65 mmol) (*E*)-**3** in 0,5 ml CD_3CN wurde in der Versuchsanordnung IV (Lampe A) bestrahlt und der Reaktionsverlauf $^1\text{H-NMR.}$ -spektroskopisch verfolgt. Unter kontinuierlicher Produktzunahme zeigte die Lösung bei einem Reaktantumsatz von 70% dasselbe Produktbild wie das Rohprodukt in 2.1.1.1.

2.1.1.3. In *Pentan*. Eine Lösung von 2,271 g (1,0 mmol) (*E*)-**3** in 300 ml *Pentan* wurde analog zu 2.1.1.1 bestrahlt und aufgearbeitet (Umsatz 58%). Als Produktverteilung wurde erhalten: 5% (*Z*)-**3**, 40% **6**, 10% **9** und 10% **12**. Es wurde starke Polymerenbildung beobachtet. 3,4-Epoxy-6-(5'-methyl-2'-furyl)-6-methyl-2-heptanon (**12**). Sdp. 90°/0,02 Torr. – UV. (0,146 mg in 10 ml): 219 (9900). UV. (6,279 mg in 5 ml): 285 (34); Endabsorption bis 340. – IR.: 3110w, 2975s, 2950m *S*, 2930m, 2890w *S*, 2880w, 1730s, 1720s *S*, 1712s, 1660w br., 1650w *S*, 1620w *S*, 1612w, 1560m, 1542w *S*, 1470m, 1460m *S*, 1450m, 1430m *S*, 1420s, 1387m, 1385m, 1370m, 1352s, 1300w, 1255m, 1235m *S*, 1220s, 1195m, 1180w, 1155m, 1130m, 1125m *S*, 1100w, 1085w br., 1042w, 1025s, 992w, 962w, 938m, 902w, 885m. – $^1\text{H-NMR.}$ (Benzol- d_6): 1,15, 1,23 (2 *s*, $\text{H}_3\text{C-C}(6)$, 3 H-C(7)); 1,67 (*s*, $\text{H}_3\text{C-C}(5')$); 1,52–1,96 (*m*, 2 H-C(5)); 2,72–2,96 (*m*, H-C(3), H-C(4)); 5,66–5,84 (*m*, H-C(3'), H-C(4')). $^{13}\text{C-NMR.}$: 13,5, 26,4, 27,7, 28,2 (4 *qa*, 4 CH_3); 39,0 (*t*, C(5)); 56,0, 58,0 (2 *d*, C(3), C(4)); 104,6, 105,8 (2 *d*, C(3'), C(4')); 35,0 (*s*, C(6)); 150,6, 159,4 (2 *s*, C(2'), C(5')); 204,0 (*s*, C(2)). – *MS.*: 222 (25, M^+ , $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$), 124 (27), 123 (100), 43 (45).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (222,28) Ber. C 70,24 H 8,16% Gef. C 70,33 H 8,30%

2.1.2. Mit Licht von $\lambda \geq 347$ nm. 2.1.2.1. In CH_3CN . Eine Lösung von 3,893 g (17,5 mmol) (*E*)-**3** in 500 ml CH_3CN wurde in der Anordnung II (Lampe B, Filter A; Umsatz 85%) bestrahlt. Die Säulenchromatographie¹³⁾ des Rohproduktes an SiO_2 in Hexan/Äther 1:1 ergab Mischfraktionen, die der $^1\text{H-NMR.}$ - und Kapillar-GC.-Analyse (160°) zufolge folgende Produktverteilung zeigten: 15% (*Z*)-**3**, 15% **10**, 25% (*E*)-**11**, 25% (*Z*)-**11**.

2.1.2.2. In CD_3CN . Eine Lösung von 76 mg (0,34 mmol) (*E*)-**3** in 0,5 ml CD_3CN wurde in der Versuchsanordnung V (Lampe B, Filter A) bestrahlt und der Reaktionsverlauf $^1\text{H-NMR.}$ -spektroskopisch verfolgt. Bei ca. 80% Reaktantumsatz zeigte die Lösung das gleiche Produktbild wie das Rohprodukt in 2.1.2.1.

2.1.2.3. In *Pentan*. Eine Lösung von 3,598 g (16,2 mmol) (*E*)-**3** in 300 ml *Pentan* wurde analog zu 2.1.2.1. bestrahlt und aufgearbeitet (Umsatz 90%). Als Produktverteilung wurde erhalten: 7% (*Z*)-**3**, 15% **10**, 10% (*E*)-**11** und 10% (*Z*)-**11**. Es wurde starke Polymerenbildung beobachtet.

2.2. Photolyse von **6** mit Licht von $\lambda=254$ nm. Eine Lösung von 1,30 g (5,80 mmol) **6** in 80 ml CH_3CN wurde in der Anordnung I (Lampe A) bestrahlt. Die Säulenchromatographie¹³⁾ an SiO_2 in Äther/*Pentan* 1:1 ergab 300 mg **6** (Umsatz 77%), 300 mg (30%) **5**, 300 mg (30%) **7** und 200 mg (20%) **8**.

3. Weitere Versuche. – 3.1. Thermolyse von **5** bzw. **6**. a) In Substanz wurden 604 mg (2,7 mmol) **6** 4 Std. auf 140° erhitzt. Die Säulenchromatographie¹³⁾ des Rohproduktes an SiO_2 in Äther/*Pentan* 1:1 ergab 170 mg **6** (Umsatz 72%) und 165 mg (40%) (3*E*,7*E*)-6,6-Dimethyl-3,7-undecadien-2,5,10-trien (**13**): Sdp. 105°/0,01 Torr. – UV. (0,386 mg in 20 ml): 223 (11600). UV. (4,560 mg in 5 ml): 360 (110); Endabsorption bis 440. – IR.: 3030w *S*, 3000w *S*, 2970m, 2930m, 2870w, 1718s, 1700s *S*, 1685s, 1615w, 1461m, 1440w *S*, 1418m, 1402m, 1380m, 1352s, 1280m, 1250m *S*, 1240s, 1158m, 1070w *S*, 1050m, 1013w, 997w *S*, 972s. – $^1\text{H-NMR.}$ (CDCl_3): 1,27 (*s*, 2 $\text{H}_3\text{C-C}(6)$); 2,14, 2,32 (2 *s*, 3 H-C(11), 3 H-C(1)); 3,18 (*d*, *J*=6, 2 H-C(9)); 5,64 (*AB*-System, *J*=16, $\nu_A=5,52$, H-C(7), $\nu_B=5,76$, aufgespalten in *t*, *J*=6, H-C(8)); 7,06 (*AB*-System, *J*=16, $\nu_A=6,88$, $\nu_B=7,24$, H-C(3), H-C(4)). – $^{13}\text{C-NMR.}$: 23,5 (2 *qa*, 2 $\text{H}_3\text{C-C}(6)$); 28,6, 29,5 (2 *qa*, C(1), C(11)); 47,2 (*t*, C(9)); 124,3, 133,6, 137,4 (4 *d*, 2 überlagert bei 137,4, C(3), C(4), C(7), C(8)); 49,8 (*s*, C(6)); 198,0, 201,2, 205,9 (3 *s*, C(2), C(5), C(10)). – *MS.*: 222 (4, M^+ , $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$), 179 (13), 125 (41), 107 (13), 98 (55), 95 (22), 43 (100).

b) Unter denselben Bedingungen wie oben wurden 100 mg (0,45 mmol) **5** thermolysiert. Das Gemisch, das gemäss DC. keinen Umsatz aufwies, wurde im Kugelrohr destilliert (100°/0,03 Torr). Es wurden 60 mg (60%) **5** zurückerhalten.

3.2. Katalytische Hydrierung von **6** bzw. **13**. a) Eine Lösung von 50 mg (0,23 mmol) **6** in 5 ml Äthanol wurde mit einer Spatelspitze Pd/C versetzt. Das Gemisch wurde 3 Std. unter H_2 gerührt. Nach Filtration über *Celite* wurden 50 mg (98%) **14** erhalten. b) Wie unter a) wurden 80 mg (0,36 mmol) **13** hydriert. Es wurden 80 mg (98%) **14** [12] isoliert.

3.3. *Umwandlung von (Z)-3 in 12.* Eine Lösung von 320 mg (1,4 mmol) (Z)-3 in ca. 3 ml CHCl_3 wurde über Nacht auf 60° erwärmt. Die Kugelrohrdestillation (90°/0,03 Torr) des Rohproduktes ergab 254 mg (82%) 12.

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der ETHZ (Leitung: D. Manser) ausgeführt. Die Aufnahmen der NMR-Spektren verdanken wir Frl. B. Brandenburg und Herrn K. Hiltbrunner (Leitung des NMR-Service: Prof. J. F. M. Oth). Die Massenspektren verdanken wir Frau L. Golgowski (Leitung des MS-Service: Prof. J. Seib). Für die Hilfe bei Nachschubarbeiten danken wir Herrn K. Job.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 121. Mitt.: K. Ishii, B. Frei, H. R. Wolf & O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* 64, 1236 (1981).
- [2] IUPAC Commission on Nomenclature of Organic Chemistry and IUPAC-IUB Commission on Biochemical Nomenclature, *Pure Appl. Chem.* 41, 407 (1975).
- [3] B. Frei, H. Eichenberger, B. von Wartburg, H. R. Wolf & O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* 60, 2968 (1977).
- [4] J. Ehrenfreund, Y. Gaoni & O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* 57, 2704 (1974).
- [5] B. Frei, H. R. Wolf & O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* 62, 1645 (1979).
- [6] K. Murato, H. R. Wolf & O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* 63, 2212 (1980).
- [7] B. Frei, G. de Weck, K. Müllen, H. R. Wolf & O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* 62, 553 (1979).
- [8] N. Nakamura, W. B. Schweizer, B. Frei, H. R. Wolf & O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* 63, 2230 (1980).
- [9] M. Mousseron-Canet, J.-C. Maui, J.-P. Dalle & J.-L. Olivé, *Bull. Soc. Chim. France* 1966, 3874.
- [10] a) M. Balci, *Chem. Rev.* 81, 91 (1981); b) W. Adam & M. Balci, *Tetrahedron* 36, 833 (1980).
- [11] G. Ohloff, *Tetrahedron Lett.* 1960, 10.
- [12] H. Etoh, K. Ina & M. Iguchi, *Agric. Biol. Chem.* 37, 2241 (1973).
- [13] P. Rothenmund & A. R. Menotti, *J. Am. Chem. Soc.* 70, 1808 (1948).
- [14] J. D. Boyd, C. S. Foote & D. K. Imagawa, *J. Am. Chem. Soc.* 102, 3641 (1980).
- [15] a) W. Herz, R. C. Ligon, J. A. Turner & J. F. Blount, *J. Org. Chem.* 42, 1885 (1977); b) M. Mousseron-Canet, J.-P. Dalle & J. C. Mani, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1968, 1561.
- [16] N. Kornblum & H. E. De La Mare, *J. Am. Chem. Soc.* 73, 880 (1951).
- [17] H. Nozaki, H. Takaya & R. Noyori, *Tetrahedron* 22, 3393 (1966).
- [18] R. A. Moss & W. P. Wetter, *Tetrahedron Lett.* 22, 997 (1981).
- [19] L. E. Friedrich & J. D. Bower, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 6869 (1969).
- [20] J. Rigaudy, *Pure Appl. Chem.* 16, 169 (1968).
- [21] A. P. Schaap, P. A. Burns & K. A. Zaklika, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 1270 (1977).
- [22] A. P. Alder, H. R. Wolf & O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* 63, 1833 (1980).
- [23] M. Yoshioka, K. Ishii & H. R. Wolf, *Helv. Chim. Acta* 63, 571 (1980).
- [24] W. C. Still, M. Kahn & A. Mitra, *J. Org. Chem.* 43, 2923 (1978).