

159. Photochemische Reaktionen

109. Mitteilung [1]

Zur Photochemie konjugierter δ -Keto-enone und $\beta, \gamma, \delta, \epsilon$ -ungesättigter Ketone

von Herbert Eichenberger, Kentaro Tsutsumi, Guy de Weck und Hans Richard Wolf

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

(9.VI.1980)

Photochemistry of Conjugated δ -Keto-enones and $\beta, \gamma, \delta, \epsilon$ -Unsaturated Ketones

Summary

On $^1\pi, \pi^*$ -excitation the δ -keto-enones **5–8** are isomerized to compounds **B** (**18, 22, 26, 28**) via 1,3-acyl shift and to compounds **C** (**19, 23, 27, 29**) via 1,2-acyl shift, whereas the $\beta, \gamma, \delta, \epsilon$ -unsaturated ketone **9** gives the isomers **32** and **33** by 1,2- and 1,5-acyl shift, respectively. Furthermore, isomerization of **6** to **24**, dimerization of **8** to **30** and addition of methanol to **8** (**8** $\rightarrow$ **31**) is observed. Unlike **7** and **8** the acyclic ketones **5, 6** and **9** undergo photodecarbonylation on $^1\pi, \pi^*$ -excitation (**5** $\rightarrow$ **20, 21**; **6** $\rightarrow$ **20, 25**; (*E*)-**9** $\rightarrow$ **35–38**).

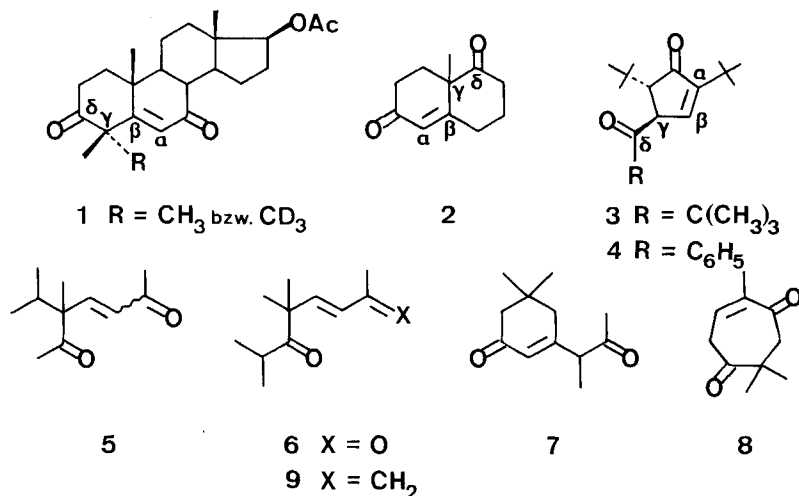
Evidence is given, that the conversion to **B** as well as the photodecarbonylation of **5, 6** and **9** arise from an excited singulet state, but the conversion to **C** as well as the dimerization of **8** from the T_1 -state.

1. Einführung. – Die Kenntnis der Photochemie konjugierter δ -Keto-enone umfasst unseres Wissens lediglich die Befunde von UV.-Bestrahlungen der Substrate **1–5** (s. *Schema 1*). Hierbei ist das photochemische Verhalten der Steroid-Enone **1** [2–4] sowie der Cyclopentenone **3** [5] [6] und **4** [6] eingehend untersucht worden, zur Photochemie von **2** [7] und **5** [8] jedoch sind nur die Ergebnisse von Vorversuchen bekannt.

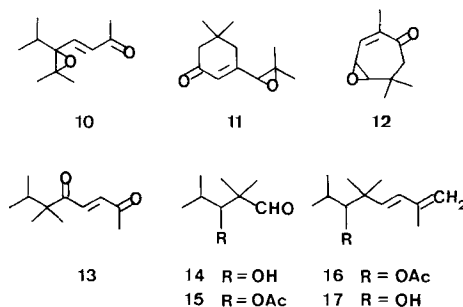
In der vorliegenden Arbeit wurden zunächst die Bestrahlungsergebnisse von **5** [8] überprüft und mit denjenigen des strukturanalogen δ -Keto-Enons **6** verglichen. Beide acyclischen Enonverbindungen weisen in Übereinstimmung mit den Sechsring-Enonen **1** und **2** am C(γ)-Atom Tetrasubstitution auf und unterscheiden sich darin von den am C(γ)-Atom trisubstituierten Cyclopentenonen **3** und **4**.

Die Versuche wurden ergänzt durch Photolysen des Cyclohexenons **7**, das wie **3** und **4** ein γ -H-Atom aufweist (s. *Schema 1*), und durch diejenigen des am C(γ)-Atom disubstituierten Cycloheptenons **8**. Schliesslich wurde die Photochemie des $\beta, \gamma, \delta, \epsilon$ -ungesättigten Ketons **9** untersucht und derjenigen von **6** gegenübergestellt.

Schema 1



Schema 2



Die δ -Keto-Enone **5**, **7** und **8** wurden durch Photoisomerisierung der γ,δ -Epoxyenone **10** [8] (s. a. exper. Teil), **11** [9] und **12** [10] (s. Schema 2) erhalten, wogegen die Verbindung **6** (18%) neben **13** (65%) [8] aus der Reaktion von **10** mit Bortrifluor-diäthylätherat in Benzol gewonnen wurde. Zur Herstellung des $\beta,\gamma,\delta,\epsilon$ -ungesättigten Ketons **9** wurde als Ausgangssubstrat der Hydroxyaldehyd **14** [11] [12] verwendet. Der Essigsäureester **15** ergab in einer Wittig-Olefinierung mit (2-Methylallyl)triphenylphosphoniumbromid [13] die Dienverbindung **16** (68%), die mittels LiAlH_4 -Reduktion in den Alkohol **17** (89%) übergeführt wurde, dessen Oxydation mit Chromschwefelsäure [14] das Keton **9** (71%) lieferte.

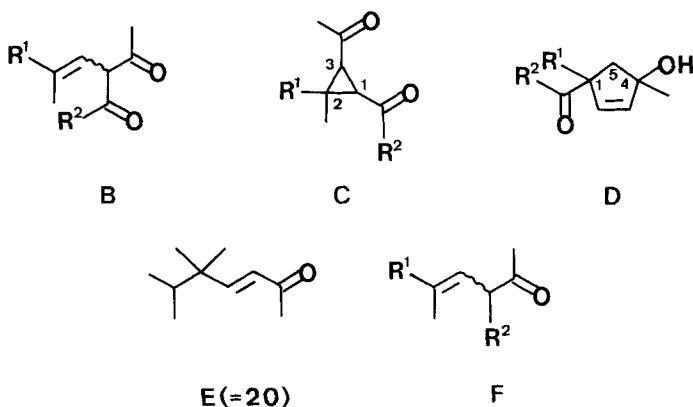
2. Bestrahlungsversuche. - 2.1. *Photolysen der δ -Keto-enone 5 und 6.* Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengefasst und die Photoprodukte im Schema 3 dargestellt.

2.2. *Photolysen der δ -Keto-enone 7 und 8.* Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 wiedergegeben und die Photoprodukte im Schema 4 aufgeführt.

2.3. *Photolysen des $\beta,\gamma,\delta,\epsilon$ -ungesättigten Ketons 9.* Die Ergebnisse sind in der Tabelle 3 zusammengefasst und die Photoprodukte im Schema 5 dargestellt.

3. Struktur der Produkte. - Verbindungen **B** (**18**, **22**, **26** und **28**; bzgl. **18** s. [8]). Den IR.- und NMR.-Daten zufolge (s. exper. Teil) liegt **22** (s. Schema 3) in CCl_4 - wie auch in CHCl_3 -

Schema 3



B 18 $R^1 = (CH_3)_2CH$; $R^2 = CH_3$
22 $R^1 = CH_3$; $R^2 = (CH_3)_2CH$

C 19 $R^1 = (CH_3)_2CH$; $R^2 = CH_3$
23 $R^1 = CH_3$; $R^2 = (CH_3)_2CH$

D 24 $R^1 = CH_3$; $R^2 = (CH_3)_2CH$

F 21 $R^1 = (CH_3)_2CH$; $R^2 = CH_3$
25 $R^1 = CH_3$; $R^2 = (CH_3)_2CH$

Tabelle 1. Ergebnisse der Photolysen von 5 und 6 in Pentan

Reaktant	Umsatz [%]	λ [nm]	Verteilung der Produkte [%] ^{a)}					Bemerkungen
			B	C	D	E	F	
(<i>E/Z</i>)-5	67	254	24	5	–	2	9	b)
(<i>E/Z</i>)-5	40	≥ 347	–	25	–	–	–	b)
(<i>E</i>)-6	85	254	18	5	5	7	11	c) d)
(<i>E</i>)-6	80	≥ 347	–	20	2	–	–	c) d) e)

a) Produktenanalyse mittels Säulenchromatographie (Auswaage der Fraktionen) in Verbindung mit der 1H -NMR.- und GC.-Analyse.

b) (*E/Z*) = 1:1; das Verhältnis blieb bei der Photolyse konstant. Bzgl. **B–E**: $R^1 = (CH_3)_2CH$, $R^2 = CH_3$.

c) Aus der Photolyse zurückgewonnener Reaktant: (*E/Z*) = 1:1. Bzgl. **B–E**: $R^1 = CH_3$, $R^2 = (CH_3)_2CH$.

d) Bei der Photolyse von (*Z*)-6 wurde die gleiche Produktenbildung beobachtet.

e) Bei der Photolyse in Acetonitril wurde die gleiche Produktenverteilung beobachtet. In Gegenwart von 1,3-Pentadien bzw. von 3,3,4,4-Tetramethyl-1,2-diazetin-1,2-dioxyd blieb das Ausmass der Bildung von **23** und **24** unverändert.

Lösung zu ca. 95% als Enol vor. In Übereinstimmung mit dem Strukturvorschlag der β -Diketonform **22** weist das Photoprodukt eine Isopropyl- und eine 2-Methylpropenylgruppe auf. Das Produkt **26** (s. Schema 4) hingegen tritt ausschliesslich in der β -Diketonform auf. Es stellt ein tetrasubstituiertes konjugiertes Enon dar, das am C(β)-Atom einen Äthylsubstituenten aufweist (vgl. 1H -NMR.- und UV.-Daten im exper. Teil). Im Falle des 1,3-Cyclopentadiens **28** (s. Schema 4) verweisen das UV.-Spektrum (λ_{max} : 274 (93), 287 (118), 298 (196)) und die intensive IR.-Carbonylschwingungsbande bei 1730 cm^{-1} auf das Vorliegen eines homokonjugierten Keton-Chromophors. Zudem treten im 1H -NMR.-Spektrum für die H-Atome am C(5) ein *AB*-System und für die Vinylgruppe am C(2) ein *ABM*-System auf (s. exper. Teil).

Verbindungen **C** (**19**, **23**, **27** und **29**; bzgl. **19** s. [8]). Das Diketon **23** (s. Schema 3) zeigt im 1H -NMR.-Spektrum für die zu den Carbonylgruppen α -ständigen H-Atome am Dreiring ein *s* bei 2,50 ppm. Im

Schema 4

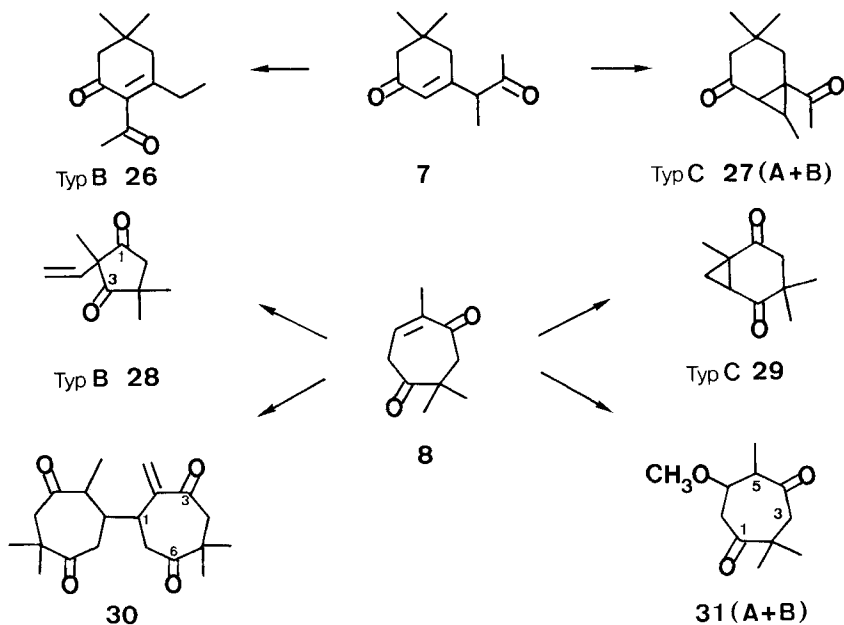


Tabelle 2. Ergebnisse der Photolysen von 7 und 8

Reaktant	Lösungsmittel	Umsatz [%]	λ [nm]	Verteilung der Produkte [% ^{a)}]				Bemerkungen
				B	C	30	31	
7	Acetonitril	100	254	5	75			b)
7	Acetonitril	91	≥ 280	6	93			b)
7	Acetonitril	70	≥ 347	5	86			b)
8	Acetonitril	88	254	10	17	25	-	c)
8	Methanol	86	254	16	22	-	32	c) d)
8	Acetonitril	93	≥ 347	-	22	31	-	c)
8	Acetonitril	80	≥ 347	-	-	43	-	c) e)
8	Benzol	90	≥ 347	-	21	24	-	c)
8	Benzol	90	≥ 347	-	-	34	-	c) e)
8	Methanol	90	≥ 347	-	34	-	42	c) d)

a) Vgl. Tabelle 1, Fussnote a.

b) B = 26, C = 27.

c) B = 28, C = 29.

d) Das Produkt 31 stellt ein (5:4)-Gemisch von Diastereomeren dar.

e) Unter Zusatz von 2 Äquiv. Acetophenon.

¹³C-NMR.-Spektrum¹⁾ erscheinen die Atome C(1) und C(3) des Dreiringes als *d* bei 41,6 und 42,0 ppm. Die Konjugation der Carbonylgruppen mit dem Cyclopropanssystem kommt in der Lage der IR.-Carbonylschwingungsbande bei 1695 cm⁻¹ zum Ausdruck.

1) Die Linienfrequenzen sind aus den ¹H-breitband-entkoppelten Spektren bestimmt, die Multiplizität der Signale folgt aus den ¹H-'off-resonance'-entkoppelten Spektren.

Schema 5

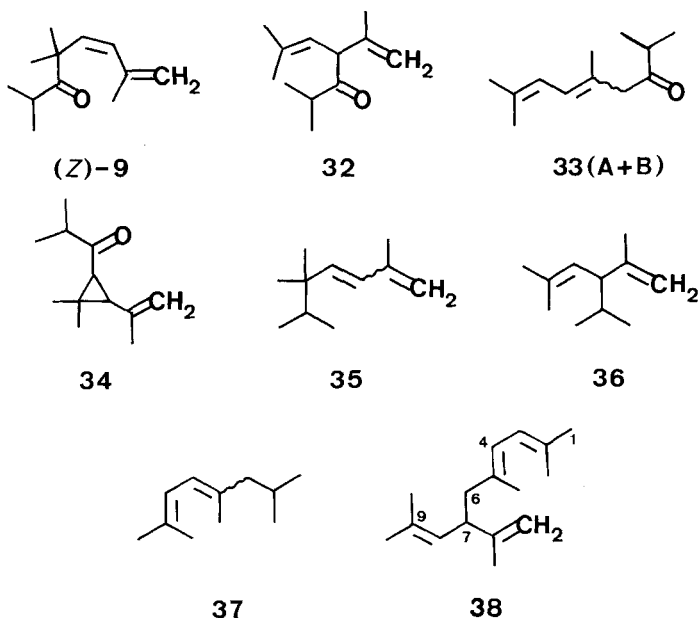


Tabelle 3. Ergebnisse der Photolysen von (E)-9

Umsatz [%]	λ [nm]	Verteilung der Produkte [%] ^{a)}								Bemerkungen
		(Z)-9	32	33	34	35	36	37	38	
78	254	–	20	< 1	–	5	11	1	< 1	b) c) d) e)
100	≥ 280	18	12	6	–	2	10	11	12	b) c) f) e)
85	≥ 347	15	–	–	20	–	–	–	–	g) h)

a) Vgl. Tabelle 1, Fussnote a.

b) In Pentan.

c) Die Produktenbildung wurde ¹H-NMR.-spektroskopisch in Acetonitril-d₃ überprüft (s. exper. Teil).

d) Die Isomerisierung (E)-9 → (Z)-9 wurde nicht beobachtet.

e) Bzgl. 33: (3:4)-Gemisch von Konfigurationsisomeren.

f) Das gleiche Produktenbild wurde bei (Z)-9 erhalten; die Umwandlung zu (E)-9 trat nicht auf.

g) In Benzol unter Zugabe von drei Äquiv. Benzophenon.

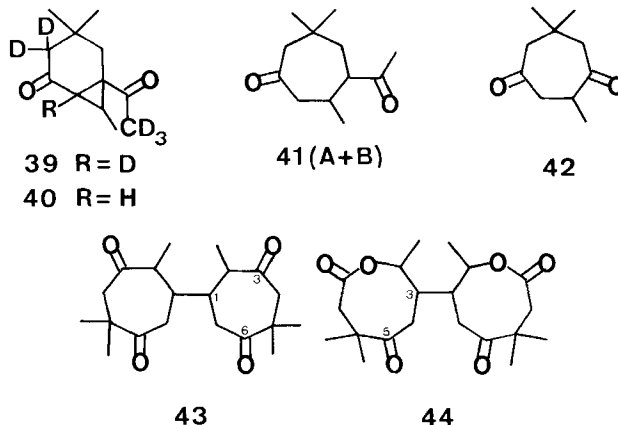
h) Das Isomer (Z)-9 ergab bei 84proz. Umsatz (E)-9 (19%) und 34 (20%).

Die Cyclopropylverbindung **27** (s. Schema 4) fiel als (1:1)-Gemisch von Stereoisomeren an. Die Deuterierung des Isomers **27A** gemäss [15] ergab die pentadeuterierte Verbindung **40**, diejenige des Isomers **27B** das hexadeuterierte Produkt **39** (s. Schema 6). Zum chemischen Nachweis des Cyclopropylsystems wurde **27** mit Lithium in flüssigem Ammoniak unter Zusatz von *t*-Butylalkohol umgesetzt, wobei die Produkte **41** (ca. (1:1)-Gemisch von Diastereomeren) und **42** (Autooxydationsprodukt) anfielen (s. Schema 6). In Verbindung mit diesem Befund deuten die spektralanalytischen Daten der Isomeren **27A** und **27B** sowie diejenigen von **39** und **40** auf das Vorliegen der Konstitution **27** hin.

Die Struktur der Cyclopropylverbindung **29** (s. Schema 4) geht zweifelsfrei aus den Daten der Spektralanalyse (s. exper. Teil) hervor und bedarf hier keiner weiteren Diskussion.

Verbindung **D** (**24**; s. Schema 3). Auf die Homokonjugation der Carbonylgruppe in **24** verweisen Lage und Intensität des UV.-Absorptionsmaximums bei $\lambda = 298$ nm ($\epsilon = 395$) sowie das Auftreten der

Schema 6



IR.-Carbonylschwingungsbande bei 1690 cm^{-1} . Des weiteren kann die Struktur **24** eindeutig aus den ^1H - und ^{13}C -NMR.-Daten abgeleitet werden (s. exper. Teil).

Enon-Verbindung E (20; s. Schema 3). Im ^1H -NMR.-Spektrum erscheinen die olefinischen H-Atome als *AB*-System ($\nu_A = 5,85$, $\nu_B = 6,60$ ppm) mit einer für (*E*)-Enone typischen Kopplungskonstanten von $J = 16$ Hz. Zusammen mit den übrigen NMR.-Daten (s. exper. Teil) ist die Konstitution von **20** eindeutig festgelegt.

Verbindungen F (21 und 25; bzgl. 21 s. [8]). Die Strukturableitung von **25** (s. Schema 3) ergibt sich u. a. zwingend aus den ^{13}C -NMR.-Daten (s. exper. Teil) sowie der Tatsache, dass im MS. das Fragment m/z 69 ($M^+ - 43 - 42$) als Basispektrum auftritt.

Dienketon (Z)-9 (s. Schema 5). Im MS. wird ein gleiches Zerfallsmuster beobachtet wie für (*E*)-9. Die (*Z*)-Dienverbindung zeigt im ^1H -NMR.-Spektrum für H-C(5) und H-C(6) ein *AB*-System mit der Kopplungskonstanten $J = 12$ Hz (vgl. $J = 16$ Hz im Falle von (*E*)-9). Zudem treten die H-Atome der endständigen Methylidengruppe aufgespalten als *m* bei 4,6–4,7 und 4,83–4,95 ppm auf, wogegen im Spektrum der (*E*)-Verbindung für diese H-Atome nur ein *s* bei 4,91 ppm beobachtet wird.

Dimer 30 (s. Schema 4). Das Vorliegen einer Methylidengruppe in **30** wird im ^1H -NMR.-Spektrum ersichtlich durch das *s* bei 5,24 ppm und das *d* bei 5,88 ppm ($J = 1$, Kopplung mit H-C(1)) sowie im ^{13}C -NMR.-Spektrum¹⁾ durch das *t* bei 127,3 ppm und das *s* bei 147,2 ppm. Das Photoprodukt wurde mittels Hydrierung in die symmetrische Dihydroverbindung **43** (94%) (s. Schema 6) übergeführt, die bei der Oxydation mit Trifluorperessigsäure das Dilacton **44** (74%) ergab. Erwartungsgemäss zeigt **44** im ^{13}C -NMR.-Spektrum¹⁾ nur zehn Signale: 3*qa*, 2*t*, 2*d* und 3*s* (vgl. exper. Teil). Schliesslich erscheint bei **44** im ^1H -NMR.-Spektrum im Unterschied zu **43** das zur Methylgruppe geminale H-Atom von den übrigen Signalen abgetrennt als *qa*-artiges *m* bei 4,70–5,00 ppm.

Methoxyverbindung 31 (s. Schema 4). Die Verbindung **31**, laut MS. und ^1H -NMR.-Analyse ein Produkt der Addition von Methanol an die Enon-Doppelbindung von **5**, wurde als (5:4)-Gemisch der Diastereomeren **31A** und **31B** erhalten und säulenchromatographisch aufgetrennt. Bis auf die Konfiguration an C(5) und C(6) kann die Struktur der Isomeren anhand der spektralanalytischen Daten (s. exper. Teil) zwanglos gemäss **31** zugeordnet werden.

Ketone 32 und 33 (s. Schema 5). Die Verbindung **32** zeigt im MS. aus dem Molekular-Ion ausgeprägt Abspaltung des Isopropylketon-Fragmentes ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCO}$) zum Basispektrum m/z 109 ($M^+ - 71$). Von den strukturbelegenden ^1H -NMR.-Daten (s. exper. Teil) sei hier nur das *d* bei 4,00 ppm ($J = 9$ Hz) angeführt, das dem zur Carbonylgruppe α -ständigen, zweifach allylischen H-Atom entspricht.

Das (4:3)-(*E/Z*)-Isomerengemisch **33** wurde mittels Gas-Chromatographie in die Komponenten **33A** und **33B** aufgetrennt. Beide Verbindungen zeigen erwartungsgemäss im MS. wie **32** als Basispektrum

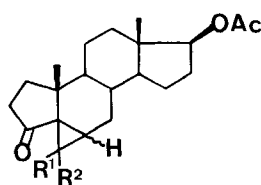
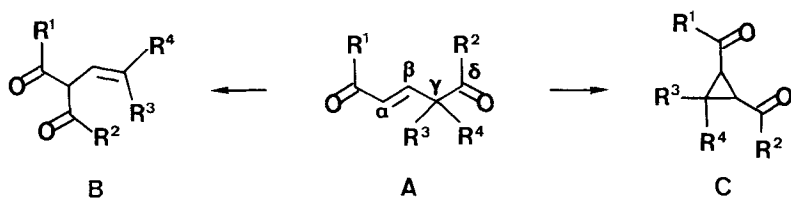
m/z 109 ($M^+ - 71$). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erscheinen im Falle von **33A** die Dien-H-Atome als AB -System ($\nu_A = 5,80$ ppm, $\nu_B = 6,04$ ppm) mit einer Kopplungskonstanten von $J = 12$ Hz, wogegen diejenigen von **33B** als s bei 5,90 ppm auftreten. Dieser Befund legt die Annahme nahe, dass **33A** ein (E)- und **33B** ein (Z)-Dien darstellen. Belegend für die Struktur **33** zeigen beide Isomere schliesslich als $^1\text{H-NMR}$ -Signal der zur Carbonylgruppe α -ständigen und allylischen H-Atome ein s (**33A**: 3,14 ppm; **33B**: 3,04 ppm).

Cyclopropylverbindung 34 (s. Schema 5). Die beiden geminalen Cyclopropylwasserstoffatome von **34** treten im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum als AB -System ($\nu_A = 1,87$ ppm, $\nu_B = 2,03$ ppm) mit einer Kopplungskonstanten von $J = 6$ Hz auf. Die übrigen Strukturelemente von **34** ergeben sich in eindeutiger Weise aus den spektralanalytischen Daten (s. vor allem $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten im exper. Teil) sowie deren Vergleich mit denjenigen von **23**.

Kohlenwasserstoffe 35-38 (s. Schema 5). Zur Strukturableitung der Produkte **35** und **36**, die zweifelsfrei aus den $^1\text{H-NMR}$ -Daten folgt, sei hier auf die Angaben im exper. Teil verwiesen. Für die Diskussion des Strukturvorschlages **37** ist erwähnenswert, dass die H-Atome des Diensystems im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei 5,82 ppm als s auftreten. Im weiteren ergibt sich der strukturelle Aufbau von **37** bis auf die Konfiguration an C(5) zwanglos aus den $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten (s. exper. Teil).

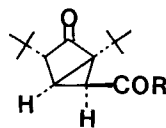
Nach der $^{13}\text{C-NMR}$ -Analyse¹⁾ enthält der Kohlenwasserstoff **38** neben sechs Methylgruppen eine tetraedrische und eine trigonale CH_2 -Gruppe, ein tetraedrisches sowie drei trigonale, tertiäre C-Atome und vier trigonale quaternäre C-Atome. Zusammen mit diesen Daten ergibt sich der Aufbau von **38** aus der Analyse des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums, das u. a. für das zweifach allylische H-Atom an C(7) ein $d \times t$ ($J_1 = 10$, $J_2 = 8$ Hz) bei 3,02 ppm zeigt und für die H-Atome an C(3) und C(4) ein s bei 5,81 aufweist.

Schema 7



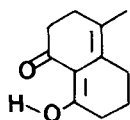
45 $\text{R}^1 = \text{CH}_3$ $\text{R}^2 = \text{CD}_3$

46 $\text{R}^1 = \text{CD}_3$ $\text{R}^2 = \text{CH}_3$

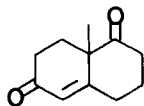


47 $\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)_3$

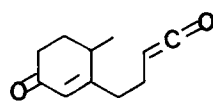
48 $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$



49



2



50

4. Diskussion. - Zu Beginn der hier vorgelegten Untersuchungen wurde davon ausgegangen, dass sich die konjugierten δ -Keto-enone **5-8** (s. *Schema 1*) unter lichtinduzierter 1,3- ($A \rightarrow B$; s. *Schema 7*) bzw. 1,2-Acylwanderung ($A \rightarrow C$) isomerisieren. Diese Annahme stützt sich auf das Verhalten der Steroidverbindung **1** ($R = CD_3$; s. *Schema 1*), die unter ${}^1\pi, \pi^*$ - und auch bei ${}^1n, \pi^*$ -Anregung ausschliesslich Isomerisierung im Sinne von $A \rightarrow C$ zeigt: aus einem angeregten Triplettzustand entstehen aus **1** über eine diradikalische Zwischenstufe die Diastereomerenmischungen **45** und **46** als Produkte vom Typus C (s. *Schema 7*) [4].

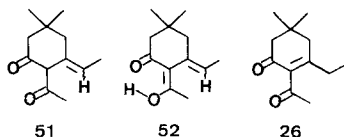
Weiterhin ist bekannt, dass sich das δ -Keto-cyclopentenon **3** bzw. **4** (s. *Schema 1*) photochemisch unter $[\sigma_{2a} + \pi_{2a}]$ -Cycloaddition quantitativ zu einem sterisch einheitlichen Isomer vom Typus C (**47** bzw. **48**, s. *Schema 7*) umlagert [6]. Im Falle des bicyclischen 1,5-Diketons **2** tritt hingegen der Reaktionsmodus $A \rightarrow C$ offenbar nicht auf. Es erfolgt stattdessen unter 1,3-Acylverschiebung vom Typus $A \rightarrow B$ die Ausbildung eines in der Enolform **49** vorliegenden 1,3-Diketons sowie unter Homolyse der C(γ), C(δ)-Bindung und Übertragung eines H-Atoms von C(ϵ) an C(γ) (s. *Schema 7*) Umwandlung zur isomeren Kettenverbindung **50** [7].

Im Vergleich zu **1-4** zeigen die von uns untersuchten δ -Keto-enone **5-8** ein vielfältigeres Reaktionsbild. Es fällt zunächst auf, dass diese Substrate bei der ${}^1\pi, \pi^*$ -Enon-Anregung ($\lambda = 254$ nm) durchwegs beide Isomerisierungen, $A \rightarrow B^2$) und $A \rightarrow C$, eingehen.

Die Einstrahlung im Bereich der Endabsorption des Enon-Chromophors ($\lambda \geq 347$ nm) führt bei **5-8** ebenfalls zur Umwandlung $A \rightarrow C$, aber nur im Falle des δ -Keto-cyclohexenons **7** auch zur Isomerisierung $A \rightarrow B$. Dieser Befund zeigt, dass die Umwandlungen **5** $\rightarrow$ **18**, **6** $\rightarrow$ **22** und **8** $\rightarrow$ **28** offenbar von einem elektronisch höher angeregten Zustand ausgehen, dessen Multiplizität (S_2 bzw. T_2) zur Zeit noch nicht eindeutig bestimmt werden konnte³). Es wurden aber im Falle der dem δ -Keto-enon **6** entsprechenden Dienverbindung (*E*)-**9**⁴) (s. *Schemata 1* und *9* sowie *Tab. 3*) Hinweise erhalten, dass dort der Prozess der 1,3-Acylverschiebung (**9** $\rightarrow$ **32**) aus einem Singulettzustand, derjenige der 1,2-Acylwanderung (**9** $\rightarrow$ **34**) jedoch aus einem Triplettzustand erfolgt und nur unter Sensibilisierung (z. B. mit Benzophenon) beobachtet wird. Im Hinblick auf diesen Befund ist das Verhalten des **9** entsprechenden, monocyclischen $\beta, \gamma, \delta, \epsilon$ -ungesättigten Ketons **53** (s. *Schema 9*) bemerkenswert [19] [20]. Wie *Schuster & Eriksen* [21] [22] nachwiesen, isomerisiert sich **53** aus dem S_2 -Zustand zum 1,3-Acylwanderungsprodukt **54** und aus dem T_1 -Zustand unter 1,2-Acylverschiebung zum Cyclopropylketon **55**. Im Unterschied zum acyclischen Dienketon (*E*)-**9** reagiert die 3,5-Cyclohexadienon-

²) Bei den Photolysen von **7** wurde **51**, das Produkt (s. *Schema 8*) der Umlagerung $A \rightarrow B$, in Form von **26** nachgewiesen, das aus **51** vermutlich über die Enolform **52** gebildet wurde.

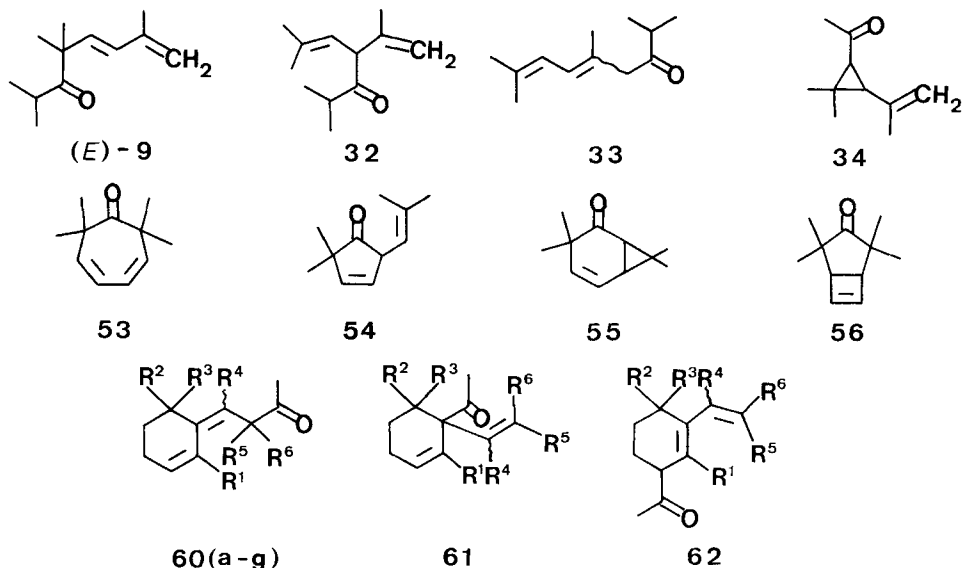
Schema 8



³) Vgl. Diskussion zur Multiplizität des angeregten, reagierenden Zustandes der photochemisch induzierten 1,3-Acylverschiebung bei β, γ -ungesättigten Alkylketonen in [16-18].

⁴) Im Unterschied zu den konjugierten δ -Keto-enonen (UV-Absorption bis $\lambda = 400$ nm) weist **9** oberhalb $\lambda \geq 347$ nm, d.h. im Endabsorptionsbereich aromatischer Carbonylsensibilisatoren wie Acetophenon, keine Eigenabsorption auf.

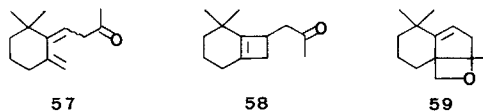
Schema 9



Verbindung **53** bei der $^1\pi, \pi^*$ -Anregung zudem unter [2+2]-Cycloaddition zu einer Cyclobutenverbindung **56**⁵⁾.

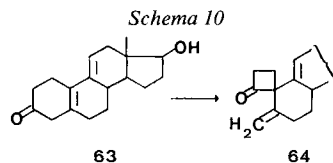
Auf die Ergebnisse der Photolysen des acyclischen Dienketons (*E*)-**9** zurückkommend, sei noch darauf hingewiesen, dass diese Verbindung im S_1 -Zustand neben der 1,3-Acylverschiebung ((*E*)-**9** → **32**) auch Isomerisierung unter 1,5-Acylwanderung ((*E*)-**9** → **33**) erfährt. Dieses Verhalten findet eine Parallele in der Photochemie der Dienketone **60(a-g)**⁶⁾, die mit Licht von $\lambda = 254$ bzw. 300 nm neben 1,3-Acylwanderungsprodukten **61** unter 1,5-Acylverschiebung Isomere der Struktur **62** (s. Schema 9) ergeben [24] [25]⁷⁾.

⁵⁾ Bei der Photolyse des (*Z*)-Dienketons (*Z*)-**57** tritt nur dieser Reaktionsmodus auf, unter Bildung von **58**, wogegen das (*E*)-retro- γ -Jonon ((*E*)-**57**) ausschliesslich das Oxetan **59** unter Paterno-Büchi-Cycloaddition ergibt [23].

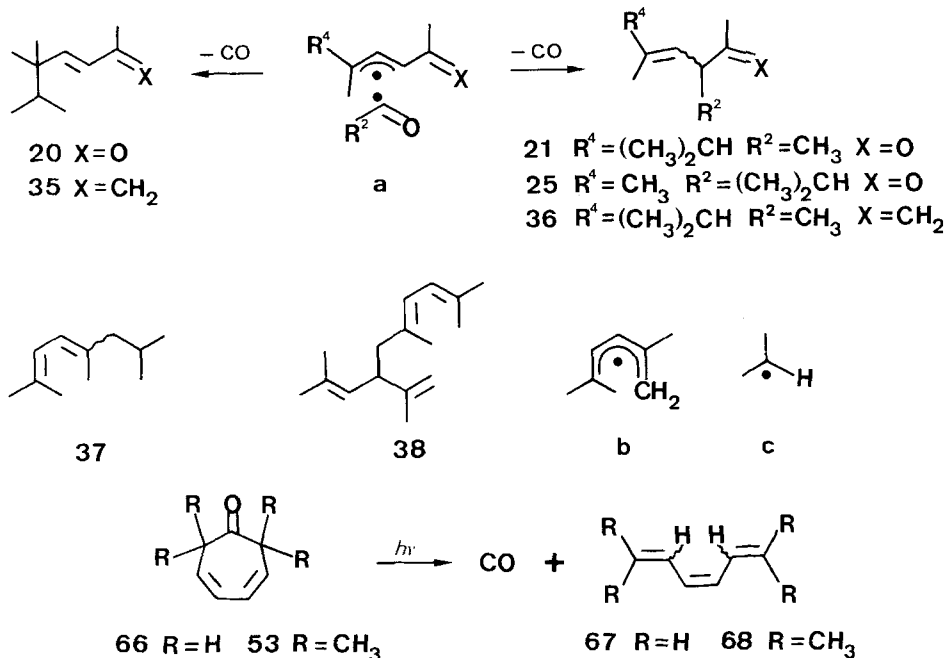


⁶⁾ **60a**: (*E*)-Isomer, R^1 bis $R^6 = H$; **60b**: (*E*)-Isomer, $R^1 = CH_3$, R^2 bis $R^6 = H$; **60c**: (*E*)-Isomer, $R^2 = CH_3$, R^1 und R^3 bis $R^6 = H$; **60d**: (*E*)-Isomer, $R^4 = CH_3$, R^1 bis R^3 und $R^5 = R^6 = H$; **60e**: (*Z*)-Isomer, R^1 bis $R^3 = CH_3$, R^4 bis $R^6 = H$; **60f**: (*Z*)-Isomer, R^1 bis R^3 und $R^5 = CH_3$, R^4 bis $R^6 = H$; **60g**: (*Z*)-Isomer, R^1 bis R^3 und R^5 bis $R^6 = CH_3$, $R^4 = H$.

⁷⁾ Das Steroid-Dienketon **63** (s. Schema 10), dessen Chromophor gegenüber demjenigen von (*E*)-**9** und **60(a-g)** nur geringe konformative Beweglichkeit aufweist, reagiert photochemisch nur unter 1,3-Acylverschiebung **63** → **64** [26].



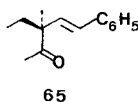
Schema 11



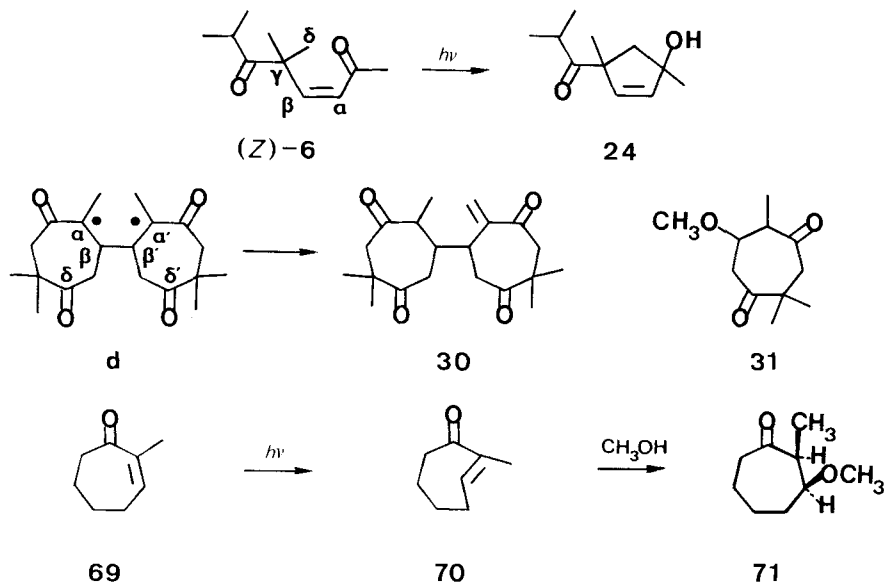
Bei der Triplettensensibilisierung erfahren die Verbindungen **60(a–g)** nur (*E/Z*)-Isomerisierung [24] im Gegensatz zu (*E*)-**9**, das neben dem (*Z*)-Isomer als Hauptprodukt unter Oxa-di- π -methan-Umlagerung das Cyclopropylketon **34**⁸⁾ liefert.

Im Hinblick auf die Photoisomerisierungen vom Typus **A** $\rightarrow$ **B** und **A** $\rightarrow$ **C** (s. Schema 7) weisen, wie gezeigt wurde, die δ -Keto-enone **5–8** eine ausgeprägte Abhängigkeit vom Modus der Enon-Anregung auf ($^1\pi, \pi^*$ versus $^1n, \pi^*$ bzw. *T*-Sensibilisierung). Eine solche Abhängigkeit wird bei den acyclischen δ -Keto-enonen **5** und **6** zudem für den Prozess der Photodecarbonylierung beobachtet, der bei den cyclischen Verbindungen **1–4** und **7–8** nicht auftritt. Die offenkettigen Verbindungen **5** und **6** erfahren selektiv unter $^1\pi, \pi^*$ -Anregung ($\lambda=254$ nm) Spaltung der C(γ),C(δ)-Bindung: es wird ein Radikalenpaar **a** ($X=O$) (s. Schema 11) gebildet, das sich unter CO-Verlust und Addition der verbleibenden Radikale stabilisiert (**a** $\rightarrow$ **20**; **a** $\rightarrow$ **21** bzw. **a** $\rightarrow$ **25**). Ein analoges Reaktionsverhalten zeigt das der Verbindung **6** entsprechende Dienketon (*E*)-**9**, das unter Singulettanregung ebenfalls ein Radikalenpaar vom Typus **a** ($X=CH_2$) ausbildet. Die bei der CO-Abspaltung auftretenden Radikale **b** und **c** bilden zusätzlich zu den **20** bzw. **25** entsprechenden Verbindungen **35** und **36** die Produkte **37** (aus **b** und **c**) und **38**

⁸⁾ Vgl. auch die Ergebnisse von Sensibilisierungsversuchen acyclischer β, γ -ungesättigter Ketone, deren β -ständige Doppelbindung wie in **65** Teil eines Styrolsystems ist [27–29].



Schema 12



(aus zwei **b**) aus. Der Befund, dass bei der Triplettanregung von $(E)-9^4$ diese Produkte nicht anfallen, verweist auf eine Singulettmultiplizität des zur Decarbonylierung führenden, reagierenden Zustandes. Vermutlich darf das acyclische Dienketon auch hierin mit dem Verhalten cyclischer Dienketone wie **53** und **66** verglichen werden, bei denen die Photodecarbonylierung (**53** → **68** bzw. **66** → **67**) selektiv aus dem $^1n, \pi^*$ -Zustand ausgelöst wird [22].

Die Diskussion der Photochemie der acyclischen δ -Keto-enone **5** und **6** abschliessend sei noch die Beobachtung erwähnt, dass sich $(E)-6$ unter $^1\pi, \pi^*$ - wie auch unter $^1n, \pi^*$ -Anregung zu einem Fünfringalkohol **24** isomerisiert (s. *Schemata 3* und *12* sowie *Tab. 2*). Für die Bildung von **24** wird angenommen, dass sie durch eine intramolekulare δ -H-Abstraktion im S_1 -angeregten Enon $(Z)-6$ ausgelöst wird⁹⁾.

Bei den Photolysen des innerhalb des Ringes homokonjugierten δ -Keto-enons **8** in CH_3CN fiel unter $^1n, \pi^*$ - wie auch unter $^1\pi, \pi^*$ -Anregung stets als Hauptprodukt ein Dimer **30** (s. *Schemata 4* und *12* sowie *Tab. 3*) an. Es stellt wahrscheinlich das Disproportionierungsprodukt eines Diradikals **d** dar, dessen Bildung offenbar aus dem T_1 -Zustand von **8** erfolgt. Die Ausbildung von **d** kann, wie die Photolysen in Methanol zeigen, völlig durch Lösungsmitteladdition unterbunden werden. Bemerkenswert ist die Tatsache, dass **8** hierbei zu einem Stereoisomerengemisch **31** reagiert, im Unterschied zum Cycloheptenon **69**, das die stereoselektive Lösungsmitteladdition **69** → **71** zeigt, welche auf das intermediäre Auftreten der *trans*-Verbindung **70** zurückgeführt wird [32].

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

⁹⁾ Bzgl. analogen Photoenolisierungen von Enonen vgl. [30] [31].

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. – Vgl. [33]. **1. Herstellung von 6 und 9.** – 1.1. *Photoisomerisierung von 10 zu (E/Z)-5.* Die Lösung von 5 g (0,027 mmol) **10** [8] in 500 ml Aceton wurde in der Versuchsanordnung II (Pyrex, Lampe B) bis zu 94proz. Umsatz bestrahlt. Aus der Chromatographie des Rohproduktes an SiO₂ in Hexan/Pentan/Äther 1:1:1 wurden 3,7 g (75%) (*E/Z*)-5 ((1:1)-Gemisch) erhalten (bzgl. (*E*)-5 und (*Z*)-5 s. [8]).

1.2. *Isomerisierung von 10 zu 6 und 13.* Zur Vorlage von 6 g (33 mmol) **10** [8] in 500 ml Benzol wurden bei RT. unter starkem Rühren 2,34 g (16,5 mmol) Bortrifluorid-diäthylätherat gegeben. Nach 10 Min. wurde das Gemisch mit 150 ml Wasser verdünnt und aufgearbeitet. Die Chromatographie des Rohproduktes an SiO₂ in Hexan/Pentan/Äther 1:1:1 ergab 1,15 g (18%) **6** und 3,88 g (65%) **13** [8]. (*E*)-5, 5, 7-Trimethyl-3-octen-2, 6-dion (**6**): Sdp. 45°/0,08 Torr. – UV. (0,3496 mg in 25 ml): 208 (8367), 232 (8753), 300 (490). – IR.: 3050w, 2970s, 2930m, 2910m S, 2875m, 1715s, 1700s, 1680s, 1655m, 1620s, 1470m, 1460m S, 1450m, 1425m, 1385m, 1365m, 1355m, 1345m S, 1290m, 1265m S, 1253m, 1230m S, 1175m, 1145w, 1090m, 1040m S, 1030m, 1012m, 985m, 955w, 950m, 940m, 875w. – ¹H-NMR.: 1,03 (*d*, *J* = 7, H₃C–C(7), 3 H–C(8)); 1,29 (*s*, 2 H₃C–C(5)); 2,21 (*s*, 3 H–C(1)); 2,97 (*sept.*, *J* = 7, H–C(7)); 6,43 (*AB*-System, *v*_A = 6,06, *v*_B = 6,80, *J* = 16, H–C(3), H–C(4)). – ¹³C-NMR.¹): 20,0, 23,3 (4*qa*, je 2*qa* überlagert, 2 H₃C–C(5), H₃C–C(7), C(8)); 27,2 (*qa*, C(1)); 35,4 (*d*, C(7)); 129,6, 149,7 (2*d*, C(3), C(4)); 51,0 (*s*, C(5)); 197,2 (*s*, C(2)); 214,4 (*s*, C(6)). – MS.: 182 (1, *M*⁺, C₁₁H₁₈O₂), 112 (92), 97 (19), 71 (22), 69 (12), 43 (100), 41 (22).

C₁₁H₁₈O₂ (182,25) Ber. C 72,49 H 9,96% Gef. C 72,50 H 9,97%

1.3. *Herstellung von 9.* 1.3.1. 3-Acetoxy-2, 2, 4-trimethylvaleraldehyd (**15**). Das Acetat **15** wurde in quantitativer Ausbeute aus Trimethyl-3-hydroxyvaleraldehyd (**14**) [12] mittels Acetylierung (Ac₂O/Pyridin) erhalten, Sdp. 49–50°/0,03 Torr. – IR.: 2980s S, 2970s, 2940m, 2910m S, 2880m, 2820m, 2790w, 2755w, 2710m, 1740s, 1465m, 1460m S, 1430m, 1400m, 1390m, 1370s, 1235s, 1185m, 1170m, 1130w, 1110m, 1030s, 1020s, 980m, 970m, 960m S, 950m S, 925w, 910m, 905w S, 880m. – ¹H-NMR.: 0,84, 0,87 (2*d*, *J* = 7, H₃C–C(4), 3 H–C(5)); 1,00, 1,04 (2*s*, 2 H₃C–C(2)); 1,75–2,14 (*m*, überlagert durch *s* bei 2,02, H–C(4)); 2,02 (*s*, CH₃COO); 4,91 (*d*, *J* = 5, H–C(3)); 9,51 (*s*, H–C(1)). – MS.: 186 (*M*⁺, C₁₀H₁₈O₃, 1), 143 (6), 115 (14), 114 (18), 98 (20), 83 (46), 72 (59), 55 (15), 43 (100), 41 (15).

C₁₀H₁₈O₃ (186,24) Ber. C 64,49 H 9,74% Gef. C 64,38 H 9,68%

1.3.2. *Olefinierung von 15.* In 500 ml wasserfreies fl. NH₃ wurde etwas Natrium sowie eine Spatelspitze Eisen(II)nitrat (Ar-Atmosphäre) eingetragen. Zur hellgrauen Lösung wurden 3,45 g (150 mmol) Natrium portionenweise zugegeben und nach 15 Min. 30 g (75 mmol) (2-Methylallyl)-triphenylphosphoniumbromid [13] eingetragen, wobei sich das Gemisch rot färbte. Nach dem Abdampfen von NH₃ wurde der feste Rückstand in 250 ml abs. THF aufgenommen und das Gemisch 15 Min. erhitzt. Die Suspension wurde unter Ar abfiltriert und zur unter Rückfluss kochenden Lösung von 10 g (54 mmol) **15** in 150 ml abs. THF getropft. Nach 90 Min. wurde abgekühlt und aufgearbeitet. Nach der Filtration des Rohproduktes an 150 g SiO₂ mit Hexan/Pentan/Äther 9:9:1 und der anschließenden Destillation wurden 8,21 g (68%) Essigsäure-[(*E*)-1-isopropyl-2, 2, 5-trimethyl-3, 5-hexadien-1-yl]ester (**16**) erhalten, Sdp. 50°/0,02 Torr. – UV. (0,469 mg in 50 ml): 215 Sch. (27462), 230 (29373), 237 Sch. (19820). – IR.: 3080m, 3020m, 2970s, 2940s, 2920m S, 2875m, 1735s, 1640m, 1605m, 1465m, 1460m S, 1455m S, 1435m, 1390m, 1370s, 1310m, 1240s, 1180m, 1155m, 1105m, 1020s, 970s, 940w, 925w, 895m S, 885s, 855w. – ¹H-NMR.: 0,80, 0,89 (2*d*, *J* = 7, (CH₃)₂CH); 1,02 (*s*, 2 H₃C–C(2)); 1,80 (*s*, leicht aufgespalten, H₃C–C(5)); 1,80–2,00 (*m*, überlagert durch 2*s* bei 1,80 und 1,99 (CH₃)₂CH); 1,99 (*s*, CH₃COO); 4,57 (*d*, *J* = 4, H–C(1)); 4,83 (*s*, 2 H–C(6)); 5,82 (*AB*-System, *v*_A = 5,62, *v*_B = 6,02, *J* = 16, H–C(3), H–C(4)). – ¹³C-NMR.¹): 18,1, 18,7, 20,8, 22,8, 24,1, 24,9 (6 *qa*); 151,1 (*t*, C(1)); 29,0 (*d*, C(7)); 83,4 (*d*, C(6)); 130,0, 136,8 (2*d*, C(3), C(4)); 40,8 (*s*, C(5)); 142,0 (*s*, C(2)); 170,8 (*s*, CH₃COO). – MS.: 224 (noch sichtbar *M*⁺, C₁₄H₂₄O₂), 164 (12), 152 (16), 110 (13), 109 (98), 67 (17), 43 (100).

C₁₄H₂₄O₂ (224,33) Ber. C 74,95 H 10,78% Gef. C 74,96 H 10,58%

1.3.3. (*E*)-2, 4, 4, 7-Tetramethyl-5, 7-octadien-3-ol (**17**). Zur Vorlage von 3 g (78 mmol) LiAlH₄ in 200 ml abs. Äther wurde bei 0° eine Lösung von 8,06 g (36 mmol) **16** in 100 ml abs. Äther getropft. Das Gemisch wurde 90 Min. bei RT. gerührt, unter Eiskühlung mit ges. Ammoniumsulfatlösung hydrolysiert und aufgearbeitet. Die Destillation des Rohproduktes bei 65°/0,5 Torr ergab 5,80 g (89%) **17**. – UV.

(0,4346 mg in 50 ml): 224 Sch. (25755), 230 (27220). – IR.: 3640 m , 3580 m , 3500 w br., 3085 m , 3020 m S, 2965 s , 2935 s S, 2915 s S, 2895 m S, 2870 s , 1640 w , 1605 m , 1465 m , 1455 m S, 1435 m , 1385 m , 1370 m S, 1365 m , 1310 m , 1280 w , 1240 w br., 1170 m , 1155 m , 1110 m , 1090 m , 1025 m , 1015 m , 990 m , 975 s , 965 m S, 955 m , 920 w , 885 s , 860 w . – $^1\text{H-NMR.}$: 0,82, 0,94 (2 d , $J=7$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$), 3 H- $\text{C}(1)$); 1,0–1,2 (br. s , überlagert durch s bei 1,05, $\text{HO}-\text{C}(3)$); 1,05 (s , 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(4)$); 1,66–2,02 (m , überlagert durch schmales m bei 1,80, $\text{H}-\text{C}(2)$); 1,80 (m , $w_{1/2}=4$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(7)$); 2,98–2,16 (m , geht bei Zugabe von D_2O in ein d über, $J=3$, $\text{H}-\text{C}(3)$); 4,83 (s , 2 $\text{H}-\text{C}(8)$); 5,84 (AB -System, $v_A=5,64$, $v_B=6,04$, $J=16$, $\text{H}-\text{C}(5)$, $\text{H}-\text{C}(6)$). – $^{13}\text{C-NMR.}$: 16,7, 18,7, 23,3, 24,6, 25,0 (5 qa); 115,1 (t , $\text{C}(8)$); 29,2 (d , $\text{C}(2)$); 83,0 (d , $\text{C}(3)$); 130,5, 137,3 (2 d , $\text{C}(5)$ und $\text{C}(6)$); 41,5 (s , $\text{C}(4)$); 142,1 (s , $\text{C}(7)$). – MS. : 182 (noch sichtbar M^+ , $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}$), 139 (3), 112 (21), 110 (80), 109 (17), 97 (10), 95 (100), 81 (12), 73 (17), 69 (12), 67 (22), 55 (28), 43 (39), 41 (25).

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}$ (182,30) Ber. C 79,06 H 12,16% Gef. C 78,90 H 12,22%

1.3.4. *Oxydation von 17*. Zur Lösung von 5,64 g (30 mmol) **17** in 20 ml Äther wurden unter Eiskühlung in 10 Min. 30 ml eisgekühlte Chromsäurelösung [14] getropft. Es wurde weitere 5 Min. kräftig gerührt, die organische Phase abgetrennt und aufgearbeitet. Die Chromatographie des Rohproduktes an SiO_2 in Hexan/Pentan/Äther 1:1:1 lieferte 3,76 g (71%) (E)-2,4,4,7-Tetramethyl-5,7-octadien-3-on (**9**), Sdp. 40°/0,03 Torr. – UV. (3,556 mg in 10 ml): 294 Sch. (516), 300 (547), 308 Sch. (451), 320 Sch. (215). – UV. (0,0266 mg in 5 ml): 227 Sch. (18230), 233 (22517), 238 Sch. (17892). – IR.: 3085 w , 3020 w S, 2970 s , 2930 s , 2910 m S, 2870 m , 1705 s , 1640 w , 1605 w , 1470 s , 1460 m S, 1435 m S, 1380 s , 1365 m , 1340 w , 1315 w , 1090 m , 1040 m , 1035 m S, 1015 m , 995 m , 970 s , 890 s , 855 w . – $^1\text{H-NMR.}$: 0,97 (d , $J=7$, 3 $\text{H}-\text{C}(1)$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$); 1,20 (s , 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(4)$); 1,80 (m , $w_{1/2}=4$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(7)$); 2,93 (qi , $J=7$, $\text{H}-\text{C}(2)$); 4,91 (s , 2 $\text{H}-\text{C}(8)$); 5,88 (AB -System, $v_A=5,61$, $v_B=6,15$, $J=16$, $\text{H}-\text{C}(5)$, $\text{H}-\text{C}(6)$). – $^{13}\text{C-NMR.}$: 18,6, 20,3, 23,8, 24,0 (5 qa , 2 qa überlagert bei 20,3); 116,6 (t , $\text{C}(8)$); 35,0 (d , $\text{C}(2)$); 132,7, 133,4 (2 d , $\text{C}(5)$, $\text{C}(6)$); 50,6 (s , $\text{C}(4)$); 141,5 (s , $\text{C}(7)$); 216,6 (s , $\text{C}(3)$). – MS. : 180 (20, M^+ , $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}$), 110 (15), 109 (100), 81 (17), 79 (11), 71 (37), 69 (22), 67 (46), 55 (18), 43 (77), 41 (29).

2. *Bestrahlungsversuche.* – 2.1. *Photolysen von 5*. 2.1.1. *Mit Licht von $\lambda=254$ nm* (Versuchsanordnung I [33], Quarz, Lampe A). Die Lösung von 1 g (5,5 mmol) (E/Z)-5 ((1:1)-Gemisch) in 200 ml Pentan wurde bis zu 67proz. Umsatz bestrahlt. Die Chromatographie des Rohproduktes an SiO_2 in Hexan/Pentan/Äther 1:1:1 ergab¹⁰⁾ 24% **18** [8], 2% **20**, 9% **21** [8], 5% **19** [8] sowie 35% komplexes Gemisch unbekannter Produkte. (E)-5,5,6-Trimethyl-3-hepten-2-on (**20**): Sdp. 35°/0,08 Torr. – UV. (0,724 mg in 50 ml): 219 (12450). – IR.: 3040 w , 2965 s , 2940 m S, 2875 m , 1695 m , 1675 s , 1465 m , 1425 w , 1380 m , 1370 m , 1355 m , 1290 m , 1265 m S, 1255 m , 1240 m S, 1180 m , 1145 w , 1060 w , 985 m , 945 w , 915 w . – $^1\text{H-NMR.}$: 0,85 (d , $J=7$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$, 3 $\text{H}-\text{C}(7)$); 1,00 (s , 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(5)$); 1,57 ($sept.$, $\text{H}-\text{C}(6)$); 2,11 (s , 3 $\text{H}-\text{C}(1)$); 6,22 (AB -System, $v_A=5,85$, $v_B=6,60$, $J=16$, $\text{H}-\text{C}(3)$, $\text{H}-\text{C}(4)$). – $^{13}\text{C-NMR.}$: 17,8, 23,5, 27,1 (5 qa , je 2 qa überlagert bei 17,8 und 23,5, 5 CH_3); 37,0 (d , $\text{C}(6)$); 127,9, 157,3 (2 d , $\text{C}(3)$, $\text{C}(4)$); 39,6 (s , $\text{C}(5)$); 199,0 (s , $\text{C}(2)$). – MS. : 154 (5, M^+ , $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$), 139 (6), 112 (67), 111 (60), 97 (40), 83 (11), 69 (39), 55 (14), 43 (100), 42 (30).

2.1.2. *Mit Licht von $\lambda \geq 347$ nm* (Versuchsanordnung I [33], Pyrex, Filterlösung A [34], Lampe B). Die Lösung von 950 mg (5,2 mmol) (E/Z)-5 ((1:1)-Gemisch) in 150 ml Pentan wurde bis zu 40proz. Umsatz bestrahlt. Die Aufarbeitung erfolgte analog zu 2.1.1 und ergab¹⁰⁾ neben Polymeren 25% **19** [8].

2.2. *Photolysen von (E)-6*. 2.2.1. *Mit Licht von $\lambda=254$ nm*. Analog zu 2.1.1 wurde 1 g (5,5 mmol) **6** in 200 ml Pentan bestrahlt. Es bildete sich ein (1:2)-Gemisch von (E/Z)-6 aus, das bis zu 85proz. Umsatz belichtet wurde. Die Chromatographie des Rohproduktes an SiO_2 in Hexan/Pentan/Äther 1:1:1 ergab¹⁰⁾ 7% **20**, 18% **22**, 5% **23**, 5% **24**, 11% **25** und 34% komplexes Gemisch. (Z)-5,5,7-Trimethyl-3-octen-2,6-dion (**6**): Sdp. 45°/0,07 Torr. – UV. (0,419 mg in 50 ml): 225 (6750), Endabsorption bis 390. – IR.: 3020 m S, 2970 s , 2940 s , 2920 m S, 2880 m , 1705 s , 1615 s , 1600 m S, 1465 s , 1450 m S, 1425 m S, 1410 m , 1380 s , 1360 s S, 1355 s , 1290 w , 1180 s , 1145 m , 1095 m , 1035 m S, 1025 s , 1005 s , 975 m , 935 w , 690 m . – $^1\text{H-NMR.}$: 1,99 (d , $J=7$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(7)$, 3 $\text{H}-\text{C}(8)$); 1,29 (s , 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(5)$); 2,09 (s , 3 $\text{H}-\text{C}(1)$); 3,02 (qi , $J=7$, $\text{H}-\text{C}(7)$); 5,96 (AB -System, $v_A=5,86$, $v_B=6,07$, $J=12$, $\text{H}-\text{C}(3)$, $\text{H}-\text{C}(4)$). – $^{13}\text{C-NMR.}$: 20,0, 26,2, 31,2 (5 qa , je 2 qa überlagert bei 20,0 und 26,2); 36,3 (d , $\text{C}(7)$); 127,3, 151,3 (2 d , $\text{C}(3)$, $\text{C}(4)$); 50,1 (s , $\text{C}(5)$);

¹⁰⁾ Die Produktverteilung wurde aus den Daten der $^1\text{H-NMR.}$ - und GC.-Analyse sowie der Auswaage der Chromatographiefraktionen abgeschätzt. Die Angaben beziehen sich auf die Menge an umgesetzttem Reaktant.

197,9 (s, C(2)); 214,7 (s, C(6)). – MS.: 182 (etwas > 1 , M^+ , $C_{11}H_{18}O_2$), 139 (2), 113 (11), 112 (36), 97 (17), 71 (20), 69 (11), 43 (100), 42 (20).

$C_{11}H_{18}O_2$ (182,25) Ber. C 72,49 H 9,96% Gef. C 72,35 H 9,81%

5-Methyl-3-(2'-methyl-1'-propenyl)-2,4-hexandion (22): Sdp. 30°/0,05 Torr. – UV. (0,4224 mg in 25 ml Äthanol): 216 (5386), 293 (8402); nach Zugabe von Spuren wässriger KOH-Lösung: 245 (4147), 318 (13626). – IR.: 3010w S, 2980s, 2940m, 2920m S, 2880m, 2860m S, 1705m, 1600s br., 1470m, 1445m, 1400m, 1380m, 1360m, 1315m br., 1230m br., 1195m, 1150w br., 1090m, 1050w, 985m br., 925m, 855m. – 1H -NMR.: 1,02 (d, $J=7$, 3 H–C(6), H_3C –C(5)); 1,56, 1,81 (2d, $J=1$, H_3C –C(2'), 3 H–C(3')); 1,90 (s, 3 H–C(1)); 2,55 ($qa \times qa$, sept.-artig, $J=7$, H–C(5)); 5,74 (br. s, leicht aufgespalten, H–C(1')); 16,48 (s, HO der Enolform des β -Diketons). – ^{13}C -NMR.¹⁾: 18,8, 19,0, 23,3, 25,0 (5qa, 2qa überlagert bei 18,8); 33,8 (d, C(5)); 118,8 (d, C(1')); 108,3 (s, C(3) der Enolform des β -Diketons); 138,8 (s, C(2')); 189,9, 199,1 (2s, C(4), C(2)). Zu einem geringen Anteil von ca. 5–10% weist das Spektrum auch die Signale der 1,3-Diketoneform auf. Davon sind ersichtlich: 18,3, 25,9, 28,3 (3 qa); 40,5 (d, C(5)); 66,5 (d, C(3)); 117,2 (d, C(1')). – MS.: 182 (29, M^+ , $C_{11}H_{18}O_2$), 167 (5), 164 (9), 149 (5), 140 (13), 139 (66), 121 (32), 112 (45), 111 (27), 97 (35), 93 (12), 71 (10), 69 (14), 55 (17), 43 (100), 41 (31).

$C_{11}H_{18}O_2$ (182,25) Ber. C 72,49 H 9,96% Gef. C 72,49 H 10,10%

3-Isopropyl-5-methyl-4-hexen-2-on (25): Sdp. 40°/0,08 Torr. – UV. (3,7 mg in 5 ml): 289 (227), 297 (235), 304 Sch. (191), 319 Sch. (101). – IR.: 2960s, 2930s, 2910s S, 2870m, 1705s, 1460m, 1445m, 1420m S, 1385m, 1375m, 1365m, 1350s, 1275w, 1215m, 1195m, 1155m, 1125w, 1095w, 955w, 935w. – 1H -NMR.: 0,81, 0,85 (2d, $J=7$, $(CH_3)_2CH$); 1,65, 1,73 (2d, $J=1,5$, H_3C –C(5), 3 H–C(6)); 1,94 (s, 3 H–C(1)); 1,6–2,05 (m, überlagert durch 2d bei 1,65 und 1,73 und s bei 1,94, $(CH_3)_2CH$); 2,82 ($d \times d$, $J_1=J_2=10$, H–C(3)); 4,93 (d mit Feinaufspaltung durch allylische Kopplung, $J_1=10$, $J_2=1,5$, H–C(4)). – ^{13}C -NMR.¹⁾: 18,3, 19,9, 21,0, 26,0, 28,8 (5 qa); 30,3 (d, $(CH_3)_2CH$); 60,9 (d, C(3)); 122,1 (d, C(4)); 136,1 (s, C(5)); 209,8 (s, C(2)). – MS.: 154 (1, M^+ , $C_{10}H_{18}O$), 112 (15), 111 (86), 97 (10), 69 (100), 55 (39), 43 (38), 41 (36).

$C_{10}H_{18}O$ (154,24) Ber. C 77,86 H 11,76% Gef. C 77,70 H 11,66%

(3-Acetyl-2,2-dimethylcyclopropyl)isopropylketon (23): Sdp. 40°/0,05 Torr. – UV. (4,2 mg in 5 ml): 287 (83). – IR.: 3020w S, 2970s, 2960s S, 2930s, 2910m S, 2875m, 1695s, 1465m, 1445m, 1415m, 1385m S, 1380s, 1355s, 1330m, 1280w, 1230s, 1175s, 1125m S, 1110s, 1065m, 1045s, 1010m, 1000w S, 960m, 890w. – 1H -NMR.: 1,05, 1,07 (2d, $J=7$, $(CH_3)_2CH$); 1,10, 1,16 (2s, 2 H_3C –C(2)); 2,16 (s, CH_3CO), 2,50 (s, H–C(1), H–C(3)); 2,60 ($qa \times qa$, sept.-artig, $J=7$, überlagert durch s bei 2,50, $(CH_3)_2CH$). – ^{13}C -NMR.¹⁾: 17,4, 17,9, 19,7, 20,2 (4 qa, $(CH_3)_2CH$, 2 H_3C –C(2)); 32,0 (qa, CH_3CO); 40,6, 41,6, 42,0 (3d, $(CH_3)_2CH$, C(1), C(3)); 35,1 (s, C(2)); 204,1, 209,5 (2s, CH_3CO , $(CH_3)_2CHCO$). – MS.: 182 (2, M^+ , $C_{11}H_{18}O_2$), 140 (13), 139 (22), 112 (29), 111 (58), 97 (27), 71 (15), 69 (15), 43 (100), 41 (25).

$C_{11}H_{18}O_2$ (182,25) Ber. C 72,49 H 9,86% Gef. C 72,54 H 10,08%

(4-Hydroxy-1,4-dimethyl-2-cyclopenten-1-yl)isopropylketon (24): GC.-isoliert. – UV. (0,4 mg in 1 ml): 298 (395). – IR.: 3590m, 3480m br., 3060m, 2970s, 2930s, 2910m S, 2870m, 1690s, 1650w, 1620w, 1465m, 1460m S, 1445m, 1380s S, 1375s, 1350m, 1315m, 1285m, 1230w, 1190m, 1140m, 1120m, 1105m, 1090m, 1070m S, 1050m, 1010s, 970w, 925m, 890m, 865w, 715m. – 1H -NMR.: 1,02 (d, $J=7$, $(CH_3)_2CH$); 1,17 (s, H_3C –C(1)); 1,34 (s, H_3C –C(4)); 2,58 (AB-System, $\nu_A=1,98$, $\nu_B=3,18$, $J=16$, die Signale sind stark strukturiert, 2 H–C(5)); 2,14 (s, HO); 2,91 ($qa \times qa$, qi-artig, $J=7$, $(CH_3)_2CH$); 5,39–5,54 und 5,69–5,79 (2m, H–C(2), H–C(3)). – ^{13}C -NMR.¹⁾: 19,7, 19,9, 22,2, 23,0 (4 qa, 4 CH_3); 41,4 (t, C(5)); 37,1 (d, $(CH_3)_2CH$); 131,0, 136,7 (2d, C(2), C(3)); 60,6, 84,9 (2s, C(1), C(4)); 219,7 (s, $(CH_3)_2CHCO$). – MS.: 182 (6, M^+ , $C_{11}H_{18}O_2$), 164 (6), 139 (26), 121 (21), 111 (58), 97 (19), 95 (18), 94 (58), 93 (29), 79 (32), 77 (12), 71 (28), 43 (100), 41 (20).

2.2.2. Mit Licht von $\lambda \geq 347$ nm. 2.2.2.1. In Pentan (Versuchsanordnung I [33], Pyrex, Filterlösung A [34], Lampe B). Die Photolyse einer Lösung von 1 g (5,5 mmol) **6** in 140 ml Pentan führte zunächst zur Ausbildung eines (E/Z)-Gemisches von **6** im stationären Verhältnis von 1:1. Bei 80proz. Umsatz von (E/Z)-**6** wurde die Photolyse beendet. Die Chromatographie des Rohproduktes an SiO_2 in Hexan/Pentan/Äther 1:1:1 ergab¹⁰⁾ 20% **23** und 2% **24**.

2.2.2.2. In Acetonitril unter Zusatz von 1,3-Pentadien bzw. 3,3,4,4-Tetramethyl-1,2-diazetin-1,2-dioxid (Versuchsbedingungen s. 2.2.2.1). Die Lösung von 50 mg (0,27 mmol) (E)-**6** in 5 ml Pentan wurde

parallel zu Proben von 50 mg (0,27 mmol) (*E*)-**6** und 170 mg (2,5 mmol) *trans*-1,3-Pentadien bzw. von 50 mg (0,27 mmol) (*E*)-**6** und 220 mg (1,25 mmol) 3,3,4,4-Tetramethyl-1,2-diazetin-1,2-dioxid [35] in je 5 ml Pentan bestrahlt. Die Lösungen zeigten jeweils die 2.2.2.1 analoge Bildung von **23** und **24**.

2.3. *Photolysen von (Z)-6 mit Licht von $\lambda = 254$ nm bzw. $\lambda \geq 347$ nm.* Je eine Lösung von 50 mg (0,27 mmol) (*Z*)-**6** in 5 ml Pentan wurde mit Licht von $\lambda = 254$ nm (Quarz, Lampe A) bzw. $\lambda \geq 347$ nm (Pyrex, Filterlösung A [34], Lampe B) in der Versuchsanordnung III [33] bestrahlt. In beiden Proben bildete sich zunächst ein photostationäres (1:1)-Gemisch von (*E*)- und (*Z*)-**6** aus, das bei fortgesetzter Bestrahlung eine zu 2.2.1 bzw. 2.2.2.1 analoge Produktenbildung zeigte.

2.4. *Photolysen von (E)-9.* 2.4.1. *Mit Licht von $\lambda = 254$ nm* (Versuchsanordnung I [33], Quarz, Lampe A). 2.4.1.1. *In Pentan.* Die Lösung von 1,5 g (8,33 mmol) (*E*)-**9** in 170 ml Pentan wurde bis zu 78proz. Umsatz bestrahlt. Die Chromatographie an SiO_2 in Hexan/Pentan/Äther 9:9:1 ergab¹⁰⁾ 20% **32**, <1% **33**, <1% **38**, 5% **35**, 11% **36**, 1% **37** und 45% komplexes Gemisch unbekannter Produkte.

4-Isopropyliden-2,6-dimethyl-5-hepten-3-on (**32**): GC.-isoliert. – UV. (2,7 mg in 2 ml): 300 (188). – IR.: 3085m S, 3080m, 2970s, 2930s, 2915s, 2875m, 2860m S, 1710s, 1665m, 1640m, 1465s, 1445s, 1385s, 1375s, 1365m S, 1350m, 1295m, 1173m, 1125m, 1090m, 1035m, 1015m, 960m, 895s, 865m. – ¹H-NMR.: 1,00, 1,01 (2d, *J* = 7, 3 H–C(1), H₃C–C(2)); 1,60, 1,63 (2d, *J* = 1, H₃C–C(6), 3 H–C(7)); 1,73 (d, *J* = 1, CH₂=C(CH₃)); 2,69 (*qa* $\times$ *qa*, *qi*-artig, H–C(2)); 4,00 (d, *J* = 9, H–C(4)); 4,68–4,83 (*m*, CH₂=C(CH₃)); 5,35 (*d*-artiges *m*, *J* = 9, H–C(5)). – MS.: 180 (29, *M*⁺, C₁₂H₂₀O), 137 (15), 110 (15), 109 (100), 81 (12), 71 (32), 67 (30), 43 (76), 41 (24).

C₁₂H₂₀O (180,28) Ber. C 79,94 H 11,18% Gef. C 79,80 H 11,26%

2,5,8-Trimethyl-5,7-nonadien-3-on (**33**), Isomer **33A**: GC.-isoliert. – UV. (0,1086 mg in 10 ml): 247 (21878). – IR.: 3020m, 2965s, 2930s, 2910s, 2870s, 2860m S, 1705s, 1610m, 1465s, 1440s, 1415m S, 1380s, 1365m, 1345m, 1320w, 1290w, 1230w, 1175w, 1160w, 1135m, 1065m, 1050m, 1035m, 1020m, 1005m, 975w, 925w, 885w, 865w, 845m. – ¹H-NMR.: 1,04 (d, *J* = 7, 3 H–C(1), H₃C–C(2)); 1,65–1,86 (*m*, H₃C–C(5), H₃C–C(8), 3 H–C(9)); 2,59 (*qi*, *J* = 7, H–C(2)); 3,14 (*s*, 2 H–C(4)); 5,92 (*AB*-System, $\nu_A = 5,80$, $\nu_B = 6,04$, *J* = 12, H–C(6), H–C(7)). – MS.: 180 (36, *M*⁺, C₁₂H₂₀O), 137 (5), 110 (16), 109 (100), 81 (20), 71 (40), 67 (38), 55 (18), 43 (100), 41 (32).

Isomer **33B**: GC.-isoliert. – UV. (0,0916 mg in 10 ml): 248 (25101). – IR.: 3020m, 2970s, 2930s, 2910s, 2870s, 2860m S, 1710s, 1615m, 1465s, 1445s, 1380s, 1365m, 1345m, 1300w, 1200w, 1155w, 1110w, 1070m, 1050m, 1045m S, 1000w, 850m. – ¹H-NMR.: 1,03 (d, *J* = 7, 3 H–C(1), H₃C–C(2)); 1,68, 1,71, 1,78 (3s, H₃C–C(5), H₃C–C(8), 3 H–C(9)); 2,82 (*qi*, *J* = 7, H–C(2)); 3,04 (*s*, 2 H–C(4)); 5,90 (*s*, H–C(6), H–C(7)). – MS.: 180 (36, *M*⁺, C₁₂H₂₀O), 110 (14), 109 (100), 81 (15), 71 (39), 67 (32), 55 (12), 43 (70), 41 (24).

2,5,5,6-Tetramethyl-1,3-heptadien (**35**): GC.-isoliert. – UV. (0,0996 mg in 10 ml): 224 (17530), 230 (18885), 236 Sch. (12650). – IR.: 3080m, 3020m, 2965s, 2930m S, 2910m S, 2870s, 1640m, 1605m, 1465m, 1450m S, 1435m, 1390m, 1375m, 1370m, 1360m, 1310w, 1280w, 1235w, 1145m, 1100w, 1060m, 985s, 975s. – ¹H-NMR.: 0,83 (d, *J* = 7, H₃C–C(6), 3 H–C(7)); 0,96 (*s*, 2 H₃C–C(5)); 1,42 (*qi*-artiges Signal, *J* = 7, H–C(6)); 1,79 (*m*, $w_{1/2} = 4$, H₃C–C(2)); 4,60 (*s*, 2 H–C(1)); 5,75 (*AB*-System, $\nu_A = 5,51$, $\nu_B = 5,97$, *J* = 16, H–C(3), H–C(4)). – MS.: 152 (13, *M*⁺, C₁₁H₂₀), 110 (11), 109 (100), 81 (13), 67 (32), 55 (11), 43 (9), 41 (17).

3-Isopropyl-2,5-dimethyl-1,4-hexadien (**36**): GC.-isoliert. – IR.: 3070m, 2970s, 2960s S, 2930s S, 2920s, 2870m, 2860m S, 1640m, 1460m S, 1450m, 1440m S, 1385m, 1375m, 1365m, 1275w, 1250w, 1185w S, 1165m, 1130w, 1110w, 1095w, 1040w, 1020w, 1010w, 980w, 930w, 890s, 875m S, 840w. – ¹H-NMR.: 0,79 (d, *J* = 7 (CH₃)₂CH); 1,43–1,83 (*m*, durch *d* überlagert bei 1,56, 1,59 und 1,69, (CH₃)₂CH); 1,56, 1,59 (2d, *J*₁ = 1, *J*₂ = 2, H₃C–C(5), 3 H–C(6)); 1,69 (d, *J* = 1, H₃C–C(2)); 2,45 (*d* $\times$ *d*, zum *t* entartet, *J* = 9, H–C(3)); 4,50–4,64 (*m*, 2 H–C(1)); 5,02 (*m*, *d*-artig, *J* = 9, H–C(4)). – MS.: 152 (15, *M*⁺, C₁₁H₂₀), 110 (11), 109 (100), 67 (39), 55 (11), 43 (12), 41 (17).

C₁₁H₂₀ (152,27) Ber. C 86,76 H 13,24% Gef. C 86,64 H 13,32%

2,5,7-Trimethyl-2,4-octadien (**37**): GC.-isoliert. – UV. (0,1236 mg in 20 ml): 240 Sch. (9718), 246 (10576), 253 Sch. (8722). – IR.: 3040m S, 3020m, 2950s, 2920s, 2910s, 2870s, 2830m S, 1615m, 1465s, 1460s S, 1440s, 1380s, 1315m, 1330w, 1280w, 1220w, 1165m, 1095m, 1040w, 1000w, 980w, 920w, 895w, 850m. – ¹H-NMR.: 0,84 (d, *J* = 7, 3 H–C(8), H₃C–C(7)); 1,64, 1,68, 1,74 (3s, 3 H–C(1), H₃C–C(2), H₃C–C(5)); 1,55–1,98 (*m*, 2 H–C(6), H–C(7)); 5,82 (*AB*-System, zum *s* entartet, H–C(3), H–C(4)). – ¹³C-NMR.¹⁾: 16,3, 18,1, 22,5 (4 *qa*, 2 *qa* überlagert bei 22,5, 4 CH₃); 26,3 (*qa* und *d*, überlagert, 1 CH₃).

und C(7)); 50,1 (*t*, C(6)); 121,4, 122,2 (2*d*, C(3), C(4)); 132,4, 135,1 (2*s*, C(2), C(5)). - MS.: 152 (25, M^+ , $C_{11}H_{20}$), 110 (10), 109 (100), 81 (16), 67 (35), 55 (17), 43 (41), 41 (25).

$C_{11}H_{20}$ (152,27) Ber. C 86,76 H 13,24% Gef. C 86,74 H 13,37%

7-Isopropyliden-2,5,9-trimethyl-2,4,8-decatrien (**38**): GC-isoliert. - UV. (0,4888 mg in 50 ml): 248 (23198). - IR.: 3080*w* S, 3070*m*, 3040*m* S, 3020*m*, 2970*s*, 2925*s* S, 2915*s*, 2880*s* S, 2855*s*, 1640*m*, 1615*w*, 1440*s* br., 1380*m*, 1375*s*, 1165*m*, 1140*m*, 1110*m*, 1045*m*, 980*w*, 850*m*, 835*w* S. - 1H -NMR.: 1,58 (*d*, $J=1$, $CH_2=C(CH_3)$); 1,64, 1,66, 1,75 (5*s*, je 2*s* überlagert bei 1,64 und 1,66, 3 H-C(1), $H_3C-C(2)$, $H_3C-C(5)$, $H_3C-C(9)$, 3 H-C(10)); 1,86-2,32 (*m*, 2 H-C(6)); 3,02 (*d* × *t*, $J_1=10$, $J_2=8$, H-C(7)); 4,52-4,66 (*m*, $CH_2=C(CH_3)$); 4,93 (*d*, $J=10$, zusätzlich aufgespalten durch allylische Kopplung, H-C(8)); 5,81 (*s*, H-C(3), H-C(4)). - ^{13}C -NMR.¹): 16,5, 17,9, 18,0, 20,0, 25,9, 26,3 (6 *qa*, 6 CH_3); 44,9 (*t*, C(6)); 109,6 (*t*, $CH_2=C(CH_3)$); 44,5 (*d*, C(7)); 121,5, 122,4, 127,4 (3*d*, C(3), C(4), C(8)); 131,7, 132,5, 134,0 (3*s*, C(2), $CH_2=C(CH_3)$, C(9)); 148,6 C(5)). - MS.: 218 (7, M^+ , $C_{16}H_{26}$), 110 (12), 109 (100), 81 (11), 67 (25), 55 (10), 43 (12), 41 (12).

$C_{16}H_{26}$ (218,37) Ber. C 88,00 H 12,00% Gef. C 88,00 H 12,11%

2.4.1.2. In Acetonitril- d_3 (Versuchsanordnung III [33]). Eine 16,5proz. Lösung von (*E*)-**9** in Acetonitril- d_3 wurde bis zu 80proz. Reaktantumsatz bestrahlt. Die Photolyse zeigte eine zu 2.4.1.1 analoges Produktenbild. Die Bildung von (*Z*)-**9** wurde nicht beobachtet.

2.4.2. Mit Licht von $\lambda \geq 280$ nm (Versuchsanordnung I [33], Pyrex, Lampe B). 2.4.2.1. In Pentan. Die Lösung von 1,48 g (8,22 mmol) (*E*)-**9** in 180 ml Pentan wurde unter vollständigem Reaktant-Umsatz bestrahlt. Das Rohprodukt wurde an SiO_2 in Hexan/Pentan/Äther 9:9:1 in 8 Fraktionen aufgetrennt, und diese erneut chromatographiert. Es wurden 18% (*Z*)-**9**, 12% **32**, 3% **33A**, 3% **33B**, 2% **35**, 10% **36**, 11% **37**, 12% **38** sowie 26% eines komplexen Gemisches unbekannter Produkte erhalten¹⁰). (*Z*)-2,4,4,7-Tetramethyl-5,7-octadien-3-on ((*Z*)-**9**): GC-isoliert. - UV. (0,360 mg in 10 ml): 225 Sch. (6600), 233 (6950), 240 Sch. (5700). - UV. (3,2 mg in 5 ml): 293 Sch. (223), 298 (229), 306 Sch. (198). - IR.: 3080*w*, 2970*s*, 2930*s*, 2910*m* S, 2870*m*, 1705*s*, 1630*m*, 1605*w*, 1465*s*, 1460*s* S, 1450*m* S, 1435*m* S, 1380*s*, 1630*m*, 1340*m*, 1240*w*, 1190*w*, 1150*w*, 1090*m*, 1035*s*, 1015*m*, 1010*m* S, 995*s*, 970*m*, 930*w*, 900*s*. - 1H -NMR.: 1,02 (*d*, $J=7$, 3 H-C(1), $H_3C-C(2)$); 1,24 (*s*, 2 $H_3C-C(4)$); 1,67-1,84 (*m*, $H_3C-C(7)$); 2,94 (*qi*, $J=7$, H-C(2)); 4,6-4,7 und 4,83-4,95 (2*m*, 2 H-C(8)); 5,6 (*AB*-System, $v_A=5,41$, $v_B=5,80$, $J=12$, *B*-Teil durch allylische Kopplung verbreitert, H-C(5), H-C(6)). - MS.: 180 (24, M^+ , $C_{12}H_{20}O$), 110 (19), 109 (100), 81 (19), 70 (64), 67 (50), 55 (18), 43 (100), 41 (29).

$C_{12}H_{20}O$ (182,28) Ber. C 79,94 H 11,18% Gef. C 80,00 H 11,40%

2.4.2.2. In Acetonitril- d_3 (Versuchsanordnung III [33]). Eine 16,5proz. Lösung von (*E*)-**9** in Acetonitril- d_3 wurde unter quantitativem Reaktant-Umsatz bestrahlt. Zunächst trat rasche Isomerisierung zu (*Z*)-**9** ein, dann ein zu 2.4.2.1 analoges Produktenbild.

2.4.3. Photosensibilisierung mit Benzophenon. Die Lösung von 733 mg (4,07 mmol) (*E*)-**9** und 2,2 g (12 mmol) Benzophenon in 150 ml Benzol wurde in der Versuchsanordnung I [33] (Pyrex, Filterlösung A [34], Lampe B) bis zu 85proz. Umsatz von (*E*)-**9** bestrahlt. Die Chromatographie an SiO_2 in Hexan/Pentan/Äther 9:9:1 lieferte eine Fraktion von 290 mg, bestehend aus (*E*)-**9**, (*Z*)-**9** und **34**, aus der **34** mittels GC. (Carbowax 20M, $T=150^\circ$) abgetrennt wurde. Produktverteilung¹⁰): 20% **34** und 15% (*Z*)-**9**. Der Rest des Eluates (55%) bestand aus einem zähflüssigen komplexen Gemisch unbekannter Produkte. Isopropyl(3-isopropyliden-2,2-dimethylcyclopropyl)keton (**34**): GC-isoliert. - UV. (2,548 mg in 2 ml): 287 (44). - IR.: 3080*m*, 3020*w*, 2970*s*, 2940*s*, 2935*s*, 2920*s* S, 2870*m*, 1695*s*, 1645*s*, 1645*s*, 1455*s* S, 1445*m*, 1425*m*, 1400*m*, 1380*m*, 1375*s*, 1365*m* S, 1345*m*, 1325*m*, 1280*w*, 1255*m*, 1215*m*, 1175*w*, 1120*m*, 1110*s*, 1090*m*, 1070*m*, 1050*s*, 1015*m*, 1010*m*, 1005*m* S, 960*m*, 890*s*. - 1H -NMR.: 1,06 (*d*, $J=7$, überlagert durch *s* bei 1,06 und 1,08, $(CH_3)_2CH$); 1,06, 1,08 (2*s*, 2 $H_3C-C(2)$); 1,74 (*s*-ähnliches *m*, $CH_2=C(CH_3)$); 1,95 (*AB*-System, $v_A=1,87$, $v_B=2,03$, $J=6$, Signale bei v_B durch allylische Kopplung verbreitert, H-C(1), H-C(3)); 2,60 (*qa* × *qa*, *qi*-artig, $J=7$, $(CH_3)_2CH$); 4,53 und 4,78 (*s*-ähnliche *m*, $CH_2=C(CH_3)$). - ^{13}C -NMR.¹): 17,8, 18,1, 20,1, 20,7, 23,7 (5 *qa*, 5 CH_3); 111,1 (*t*, $CH_2=C(CH_3)$); 37,9, 39,8, 42,3 (3*d*, $(CH_3)_2CH$, C(1), C(3)); 31,9 (*s*, C(2)); 142,2 (*s*, $CH_2=C(CH_3)$); 211,4 (*s*, C=O).

2.5. Photolysen von (*Z*)-**9**. 2.5.1. Mit Licht von $\lambda=254$ nm (Versuchsanordnung III [33]). Die Lösung von 24 mg (0,13 mmol) (*Z*)-**9** in 0,5 ml Acetonitril- d_3 wurde bis zu 50proz. Reaktant-Umsatz bestrahlt. Der 1H -NMR.-Analyse zufolge wurde kein (*E*)-**9** gebildet. Das Produktenbild entsprach demjenigen von 2.4.1.1.

2.5.2. Mit Licht von $\lambda \geq 280$ nm (Versuchsanordnung III, Pyrex [33]). Die Lösung von 50 mg (0,27 mmol) (Z)-9 in 0,5 ml Acetonitril- d_3 wurde unter völligem Reaktant-Umsatz bestrahlt. Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Kontrolle des Photolyseverlaufes zeigte keine Isomerisierung zu (E)-9, sonst aber eine zu 2.4.2.1 analoge Produktenbildung.

2.5.3. Photosensibilisierung mit Benzophenon (Versuchsanordnung II [33], Pyrex, Filterlösung A [34], Lampe B). Die Lösung von 60 mg (0,33 mmol) (Z)-9 und 100 mg (1,1 mmol) Benzophenon in 8 ml Benzol wurde bis zu 84proz. Umsatz von (Z)-9 bestrahlt. Produktverteilung¹⁰⁾: 19% (E)-9 und 20% 34.

2.6. Photolysen von 7. 2.6.1. Mit Licht von $\lambda = 254$ nm. Eine Lösung von 460 mg (2,37 mmol) 7 [9] in 120 ml Acetonitril wurde in der Anordnung I (Quarz; Lampe A) bis zu vollständigem Umsatz bestrahlt. Die Chromatographie des Rohproduktes an 30 g SiO_2 (Merck, «reinst») in Hexan/Äther 1:1 ergab 23 mg (5%) 26 und 345 mg (75%) (1:1)-Gemisch von 27A und 27B. 27A wurde nach mehrmaliger Umkristallisation aus Pentan/Äther rein erhalten. Aus den Mutterlaugen wurde 27B durch präp. GC. (20% Carbowax 20M, T = 185°) isoliert. 2-Acetyl-3-äthyl-5,5-dimethyl-2-cyclohexen-1-on (26): Sdp. ca. 85°/0,01 Torr. - UV. (0,2694 mg in 25 ml): 232 (13500). - UV. (2,7 mg in 2 ml): 307 (187), Endabsorption bis 400. - IR.: 2965s, 2942m, 2912m; 2876m, 1702s, 1670s, 1618m, 1465m, 1460w S, 1450w S, 1424w, 1412w, 1390w, 1370m, 1360s, 1350m S, 1312m, 1280m, 1260w, 1205m, 1190m, 1165w, 1135w, 1122w, 1050w, 942w, 935w. - $^1\text{H-NMR}$.: 1,03 (s, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(5)$); 1,10 (t, $J=7$, überlagert durch s bei 1,03, $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}(3)$); 2,11 (qa, überdeckt durch s bei 2,19 und m bei 2,0-2,3, $J=7$, $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}(3)$); 2,19 (s, $\text{CH}_3\text{CO}-\text{C}(2)$); 2,0-2,3 (m, 2 $\text{H}-\text{C}(4)$, 2 $\text{H}-\text{C}(6)$). - $^{13}\text{C-NMR}$.: 12,2, 27,7, 31,9 (4 qa, 2 qa überlagert bei 27,7, 4 CH_3); 28,0, 43,6, 51,1 (3t, 3 CH_2); 138,0, 162,6 (2s, C(2), C(3)); 197,6, 204,0 (2s, 2 $\text{C}=\text{O}$). - MS.: 194 (64, M^+ , $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$), 179 (77), 176 (51), 161 (20), 152 (16), 151 (18), 138 (12), 137 (32), 133 (13), 123 (63), 121 (11), 120 (90), 119 (27), 110 (22), 109 (25), 105 (25), 95 (40), 92 (30), 83 (38), 81 (32), 69 (17), 67 (17), 55 (22), 53 (17), 43 (100), 41 (26).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (194,26) Ber. C 74,19 H 9,34% Gef. C 73,78 H 9,29%

6-Acetyl-4,4,7-trimethylbicyclo[4.1.0]heptan-2-on (27), Isomer 27A: Smp. 65° (aus Pentan). - UV. (2,168 mg in 2 ml): 289 (63). - IR.: 3005w, 2965s, 2935s, 2902w, 2880m, 1700s, 1470m, 1462m, 1420m, 1390m, 1384w, 1370m, 1345m, 1328w, 1305w, 1282m, 1250m, 1230m, 1173m, 1160m, 1142w, 1129w, 1097w, 1088w, 1055w, 1025w, 1006w, 989w, 958w, 950w, 930w, 858w. - $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3)¹¹⁾ (360 MHz)¹²⁾: 0,82, 0,98 (2s, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(4)$); 1,06 (d, $J_1=6$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(7)$); 1,58 (d $\times$ qa, $J_1=6$, $J_2=6$, $\text{H}-\text{C}(7)$); 1,95 (AB-System, $\nu_A=1,88$, $\nu_B=2,03$, $J=15$, A-Teil durch W-Kopplung mit $\text{H}-\text{C}(3)$ (H_B des AB-Systems bei 2,04) und mit $\text{H}-\text{C}(1)$ aufgespalten, $J=2,5$ bzw. $J=1$, 2 $\text{H}-\text{C}(5)$); 2,04 (AB-System, $\nu_A=1,86$, $\nu_B=2,23$, $J=15$, B-Teil verdoppelt durch W-Kopplung mit $\text{H}-\text{C}(5)$ (H_A des AB-Systems bei 1,95), $J=2,5$, 2 $\text{H}-\text{C}(3)$); 2,23 (s, $\text{CH}_3\text{CO}-\text{C}(6)$); 2,32 (d, $J_2=6$, verbreitert infolge W-Kopplung mit $\text{H}-\text{C}(5)$ (H_A des AB-Systems bei 1,95), $\text{H}-\text{C}(1)$). - $^{13}\text{C-NMR}$.: 12,9, 25,9, 29,1, 30,6 (4 qa, 4 CH_3); 41,1, 49,4 (2t, C(3), C(5)); 36,5, 38,0 (2d, d bei 36,5 überlagert durch s, C(1), C(7)); 36,5, 44,0 (2s, C(4), C(6)); 204,2, 207,0 (2s, $\text{CH}_3\text{CO}-\text{C}(6)$, C(2)). - MS.: 194 (8, M^+ , $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$), 179 (4), 166 (23), 152 (78), 151 (20), 137 (26), 123 (13), 111 (27), 110 (60), 109 (26), 96 (17), 95 (34), 83 (25), 81 (12), 67 (35), 55 (13), 43 (100), 41 (26).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (194,27) Ber. C 74,19 H 9,34% Gef. C 73,99 H 9,30%

Isomer 27B: UV. (2,4 mg in 2 ml): 295 (60). - IR.: 3025w S, 2960s, 2940m, 2930m S, 2900m, 2875m, 1693s, 1468m, 1425m S, 1417m, 1392m, 1371s, 1358m, 1348m, 1307m, 1298w, 1283m, 1262m, 1220s, 1168m S, 1156m, 1100m, 1062w, 1030w, 1021w, 1008w, 988w, 970w, 950w, 908w, 848m. - $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3)¹¹⁾ (360 MHz)¹²⁾: 0,84, 1,03 (2s, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(4)$); 1,16 (d, $J_1=6$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(7)$); 1,87 (AB-System, $\nu_A=1,71$, $\nu_B=2,02$, teilweise überlagert durch d $\times$ qa und s, $J=14$, B-Teil aufgespalten durch W-Kopplung mit $\text{H}-\text{C}(3)$ (H_B des AB-Systems bei 2,01), $J=3$, 2 $\text{H}-\text{C}(5)$); 1,97 (d $\times$ qa, teilweise überlagert durch AB-System, $J_1=6$, $J_2=10$, $\text{H}-\text{C}(7)$); 2,01 (AB-System, $\nu_A=1,42$, $\nu_B=2,60$, $J=14$, B-Teil durch eine W-Kopplung mit $\text{H}-\text{C}(5)$ (H_B des AB-Systems bei 1,87) verdoppelt, $J=3$, 2 $\text{H}-\text{C}(3)$); 2,04 (s, $\text{CH}_3\text{CO}-\text{C}(6)$); 2,31 (d, $J_2=10$, $\text{H}-\text{C}(1)$). - $^{13}\text{C-NMR}$.: (Isomerenreinheit ca. 90%): 10,1, 25,3, 26,0, 30,2 (4 qa, 4 CH_3); 31,1, 53,4 (2t, C(3), C(5)); 29,3, 35,6 (2d, C(1), C(7)); 36,4, 41,0 (2s, C(4),

¹¹⁾ Die Zuordnung der Signale erfolgte durch den Vergleich mit dem $^1\text{H-NMR}$. (100 MHz) der deuterierten Verbindung.

¹²⁾ Auf einem Bruker-HXS-Gerät aufgenommen.

C(6)); 205,7, 206,8 (2s, $\text{CH}_3\text{CO}-\text{C}(6)$, C(2)). – MS.: 194 (16, M^+ , $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$), 179 (8), 166 (33), 152 (58), 137 (19), 123 (11), 111 (33), 110 (88), 109 (16), 95 (34), 83 (17), 67 (40), 43 (100), 41 (30).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (194,27) Ber. C 74,19 H 9,34% Gef. C 73,87 H 9,53%

2.6.2. Mit Licht von $\lambda \geq 280$ nm. Eine Lösung von 36,1 mg (0,19 mmol) **7** [9] in 5 ml Acetonitril wurde in der Anordnung III [33] (Pyrex; Lampe B) bis zu einem Umsatz von 91% bestrahlt. Aus der Chromatographie des Rohproduktes an 2 g SiO_2 (Merck, «reinst») ergab sich als Produktverteilung¹⁰⁾ 6% **26** sowie 93% (1:1)-Gemisch von **27A** und **27B**.

2.6.3. Mit Licht von $\lambda \geq 347$ nm. Eine Lösung von 33,3 mg (0,17 mmol) **7** [9] in 3 ml Acetonitril wurde in der Anordnung III [33] (Lampe B, Filter A [34]) bis zu einem Umsatz von 70% bestrahlt. Aus der Chromatographie des Rohproduktes an 3 g SiO_2 (Merck, «reinst») in Hexan/Äther 1:1 ergab sich als Produktverteilung¹⁰⁾ 5% **26** sowie 86% (1:1)-Gemisch von **27A** und **27B**.

2.7. Photolysen von **8**. 2.7.1. Mit Licht von $\lambda = 254$ nm. 2.7.1.1. In Acetonitril. Eine Lösung von 2 g (12 mmol) **8** [10] in 200 ml CH_3CN wurde in der Versuchsanordnung I [33] (Quarz) mit der Lampe A bis zu 88proz. Umsatz bestrahlt. Die Säulenchromatographie des Rohproduktes an SiO_2 in Essigester/Hexan 1:1 ergab¹⁰⁾ 172 mg (10%) **28**, 292 mg (17%) **29** und 436 mg (25%) **30**.

1,4,4-Trimethylbicyclo[4.1.0]heptan-2,5-dion (**29**): Sdp. $145^\circ/0,05$ Torr. – UV. (1,030 mg in 1 ml): 292 (54), Endabsorption bis 345. – IR.: 3010w, 2960m, 2930m, 2900w, 2860w, 1700s, 1465m, 1450m, 1440w, 1425w, 1380m, 1310w, 1325m, 1260m, 1240w, 1200m, 1160m, 1080w, 1065w, 1000w, 960w, 940w, 920w, 900w. – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 1,08, 1,13 und 1,28 (3s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1)$, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(4)$); 1,48 ($d \times d$, $J_1 = 10$, $J_2 = 6$, Hendo-C(7)); 1,79 ($d \times d$, zum t entartet, $J_1 = 6$, $J_2 = 6$, Hexo-C(7)); 2,16 ($d \times d$, z.T. überlagert durch A-Teil des AB-Systems, $J_1 = 10$, $J_2 = 6$, H-C(6)); 2,42 (AB-System, $J = 15$, $\nu_A = 2,17$, $\nu_B = 2,67$, 2 H-C(3)). – $^{13}\text{C-NMR}$.¹⁾: 17,1 (1 qa, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1)$); 24,9, 27,2 (2 qa, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(4)$); 23,1 (t , C(7)); 46,0 (t , C(3)); 37,8 (d , C(6)); 33,7, 46,3 (2s, C(1), C(4)); 205,4, 209,0 (2s, C(2), C(5)). – MS.: 166 (47, M^+ , $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$), 151 (42), 123 (6), 110 (23), 82 (100), 69 (23), 54 (53), 41 (31).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (166,21) Ber. C 72,26 H 8,49% Gef. C 72,11 H 8,57%

2,4,4-Trimethyl-2-vinyl-1,3-cyclopentandion (**28**): Sdp. $85^\circ/0,01$ Torr. – UV. (2,052 mg in 2 ml): 274 (93), 287 (118), 298 (136), Endabsorption bis 350. – IR.: 3090w, 3010w, 2970m, 2960m S, 2930m, 2900w, 2870m, 1770m, 1730s, 1625w, 1465m, 1450m, 1410m, 1385w, 1365m, 1310w, 1250m, 1225m S, 1055w, 1020m, 1005m, 990m S, 930m. – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 1,20, 1,25, 1,26 (3s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(4)$); 2,63 (AB-System, $J = 18$, $\nu_A = 2,51$, $\nu_B = 2,75$, 2 H-C(5)); 5,10 (A-Teil eines ABM-Systems, $J_1 = 17$, HCH=CH, cis bzgl. vicinalen H); 5,19 (B-Teil eines ABM-Systems, $J_2 = 10$, HCH=CH, trans bzgl. vicinalen H); 5,68 (M-Teil eines ABM-Systems, $J_1 = 17$, $J_2 = 10$, $\text{CH}_2=\text{CH}$). – MS.: 166 (26, M^+ , $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$), 82 (100), 54 (43).

2',5',5',5'-Pentamethyl-2-methyliden-1,1'-bi(cycloheptan)-3,3',6,6'-tetron (**30**): Smp. 156° (aus $\text{CHCl}_3/\text{Äther}$). – UV. (MeOH; 0,32 mg in 5 ml): 221 (4150). – IR. (CHCl_3): 3025w, 2970m, 2930w, 2900w S, 2870w, 1705s, 1685s S, 1605w, 1465m, 1460m, 1415w, 1385w, 1365w, 1320w, 1300w, 1280w, 1185w, 1165w, 1130w, 1110w, 1095w, 1005w, 960w. – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 1,07, 1,08, 1,12 (4s, 2s überlagert bei 1,12, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(5)$, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(5')$); 1,16 (d , $J = 7$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2')$); 2,04–2,45 und 2,45–3,05 (2m, 11 H); 5,24 (s, $w_{1/2} = 3$, HC=C(2)); 5,88 (d , $J = 1$, HC=C(2)). – $^{13}\text{C-NMR}$.¹⁾: 9,7, 23,1, 24,7, 26,7 (5 qa, 2 qa überlagert bei 26,7, 5 CH_3); 39,8, 41,7, 49,6, 52,4 (4r, 4 CH_2); 127,3 (t , $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(2)$); 40,0, 42,1 (2d, C(1), C(1')); 47,3 (d , C(2')); 46,4, 46,7 (2s, C(5), C(5')); 147,2 (s, C(2)); 201,2 (s, C(3)); 210,2, 211,8, 211,9 (C(6), C(6'), C(3')). – MS.: 332 (5, M^+ , $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_4$), 149 (37), 125 (16), 113 (23), 100 (19), 95 (23), 85 (44), 83 (35), 71 (63), 70 (33), 69 (40), 57 (30), 56 (44), 55 (33), 43 (100), 41 (58).

$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_4$ (332,42) Ber. C 72,26 H 8,49% Gef. C 72,23 H 8,45%

2.7.1.2. In Methanol. Analog zu 2.7.1.1 wurde 1 g (6 mmol) **8** [10] zusammen mit 10 mg Na_2CO_3 in 100 ml Methanol bis zu 86proz. Umsatz bestrahlt und das Gemisch wie unter 2.7.1.1 aufgearbeitet. Es wurden 138 mg (16%) **28**, 186 mg (22%) **29** und 322 mg (32%) **31** erhalten. Das Produkt **31** stellte ein (5:4)-Gemisch der Diastereomeren **31A** und **31B** dar, das mittels GC. (20proz. Carbowax 20M, $T = 170^\circ$) aufgetrennt wurde.

6-Methoxy-2,2,5-trimethyl-1,4-cycloheptandion (**31**); Isomer **31A**: Sdp. $120^\circ/0,05$ Torr. – IR.: 2970m, 2960m S, 2930m, 2900m, 2875m, 2820m, 1705s, 1465m, 1450m, 1420w, 1380m, 1375m, 1365w, 1345w, 1310m, 1295m, 1220m, 1200m, 1180m, 1150m, 1120m, 1080m, 1060m, 1010w, 955w. – $^1\text{H-NMR}$. (Reinheit ca. 95%): 1,04, 1,08 (2s, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$); 1,10 (d , $J = 8$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(5)$); 2,57 (AB-System, $\nu_A = 2,50$,

$\nu_B = 2,64$, $J = 16$, 2 H-C(3)); 2,22-2,76 und 2,94-3,10 sowie 3,46-3,60 (3*m*, 4 H); 3,27 (*s*, CH₃O-C(6)). - MS.: 198 (32, M^+ , C₁₁H₁₈O₃), 166 (19), 140 (21), 114 (17), 99 (19), 85 (29), 83 (28), 82 (52), 73 (26), 72 (100), 70 (34), 69 (22), 56 (64), 43 (30), 41 (34).

Isomer 31B: Sdp. 120°/0,05 Torr. - IR.: 2960*m*, 2930*m*, 2870*w*, 2820*w*, 1700*s*, 1455*m*, 1430*w*, 1380*m*, 1365*w*, 1345*w*, 1295*m*, 1170*w*, 1140*w*, 1120*w*, 1090*s*, 1030*w*, 970*w*, 940*w*. - ¹H-NMR. (Reinheit ca. 95%): 1,05 und 1,10 (2*s*, 2 H₃C-C(2)); 1,09 (*d*, $J = 8$, H₃C-C(5)); 2,56 (*AB*-System, $J = 12$, $\nu_A = 2,28$, $\nu_B = 2,83$, 2 H-C(3)); 2,55-3,45 (*m*, 4 H); 3,33 (*s*, CH₃O-C(4)). - MS.: 198 (34, M^+ , C₁₁H₁₈O₃), 166 (47), 151 (13), 149 (19), 140 (14), 114 (17), 85 (36), 83 (31), 82 (91), 73 (14), 72 (100), 71 (23), 70 (30), 69 (31), 58 (17), 57 (18), 56 (63), 55 (44), 54 (17), 43 (33), 41 (43).

2.7.2. Mit Licht von $\lambda \geq 347$ nm. - 2.7.2.1. In Acetonitril. Eine Lösung von 2 g (12 mmol) **8** [10] in 200 ml CH₃CN wurde in der Anordnung I [33] (Lampe B; Filter A [34]) bis zu 93proz. Umsatz bestrahlt. Die Aufarbeitung erfolgte analog zu 2.7.1.1. Es wurden 416 mg (22%) **29** und 568 mg (31%) **30** erhalten¹⁰).

2.7.2.2. In Acetonitril unter Zusatz von Acetophenon. Die Lösung von 100 mg (0,6 mmol) **8** [10] und 120 mg (1,2 mmol) Acetophenon in 10 ml CH₃CN wurde in der Versuchsanordnung II [33] (Lampe B; Filter A [34]) bis zu 80proz. Umsatz von **8** bestrahlt. Die Aufarbeitung gemäss 2.5.2.1 ergab 34 mg (43%) **30**.

2.7.2.3. In Methanol. Analog zu 2.7.2.1 wurden 800 mg (4,8 mmol) **8** [10] zusammen mit 8 mg Na₂CO₃ in 80 ml CH₃OH bis zu 90proz. Umsatz bestrahlt und das Gemisch wie unter 2.7.1.1 aufgearbeitet. Es wurden 246 mg (34%) **29** und 358 mg (42%) (5:2)-Gemisch **31A/B** erhalten¹⁰).

2.7.2.4. In Benzol. Eine Lösung von 50 mg (0,3 mmol) **8** [10] in 5 ml Benzol wurde wie unter 2.7.2.2 bis zu 90proz. Umsatz bestrahlt und aufgearbeitet. Es wurden 9,4 mg (21%) **29** und 10,5 mg (24%) **30** erhalten¹⁰).

2.7.2.5. In Benzol unter Zusatz von Acetophenon. Eine Lösung von 50 mg (0,3 mmol) **8** [10] und 90 mg (0,6 mmol) Acetophenon in 5 ml Benzol wurde wie unter 2.5.2.2 bestrahlt (Umsatz von **8**: 90%) und aufgearbeitet. Es wurden 15,4 mg (34%) **30** erhalten¹⁰).

3. Weitere Versuche. - 3.1. Reduktive Spaltung von **27A** bzw. **27B**. Eine Lösung von 418 mg (2,15 mmol) (1:1)-Gemisch **27A/27B** in 478 mg (6,45 mmol) *t*-Butylalkohol und 30 ml Äther wurde bei -33° zur Vorlage eines Überschusses an Lithium in 40 ml Ammoniak getropft. Nach 40 Min. Rühren bei -33° wurde das Gemisch mit festem Ammoniumchlorid versetzt und mit Äther verdünnt. Nach Abdampfen des Ammoniaks und Aufarbeiten lag im Rohprodukt ein Alkohol vor (IR.: 3450 cm⁻¹). Zur Lösung des Rohproduktes in 30 ml Äther wurden unter Eiskühlung 2 ml einer Lösung von Natriumbichromat-dihydrat in verd. Schwefelsäure getropft. Nach 30 Min. Rühren bei 0° wurde das Gemisch mit 10 ml Wasser verdünnt, in Äther aufgenommen, mit ges. Natriumacetatlösung gewaschen und aufgearbeitet. Mittels Chromatographie an 20 g SiO₂ in Hexan/Äther 2:1 wurde das Rohprodukt in drei Fraktionen aufgeteilt. Die in der 1. Fraktion enthaltenen Verbindungen **41A** und **42** wurden anhand der präp. GC. (5% SE-30, T=200°) abgetrennt. Die 2. Fraktion bestand aus einem Gemisch von **41A**, **41B** und **42**, wogegen die 3. Fraktion reines **41B** enthielt. Es wurden 60 mg (14%) **41A**, 70 mg (17%) **41B** und 10 mg (3%) **42** isoliert.

5-Acetyl-3,3,6-trimethyl-1-cycloheptanon (**41**), Isomer **41A**: Sdp. 110°/0,04 Torr. - UV. (1,9 mg in 2 ml): 292 (58), Endabsorption bis 340. - IR.: 2965*s*, 2935*m*, 2878*m*, 1708*s*, 1464*m*, 1425*w*, 1406*w*, 1393*w*, 1381*w*, 1372*m*, 1353*m*, 1319*w*, 1301*w*, 1247*m*, 1160*m*. - ¹H-NMR. (CDCl₃): 0,92 (*d*, $J = 6$, H₃C-C(6)); 0,98, 1,03 (2*s*, 2 H₃C-C(3)); 1,4-1,9 und 2,1-2,8 (*m*, 3 CH₂ und 2 CH); 2,14 (*s*, CH₃CO-C(5)). - ¹³C-NMR.¹⁾: 20,8, 26,6, 29,4, 32,9 (4 *qa*, 4 CH₃); 45,1, 51,4, 55,4 (3 *t*, C(2), C(4), C(7)); 32,0 (*d*, C(6)); 55,7 (*d*, C(5)); 32,2 (*s*, C(3)); 210,6, 210,7 (2 *s*, C(1), CH₃CO-C(5)). - MS.: 196 (30, M^+ , C₁₂H₂₀O₂), 181 (28), 163 (14), 153 (31), 139 (59), 135 (20), 125 (73), 123 (14), 122 (14), 121 (16), 112 (96), 111 (28), 109 (13), 99 (12), 98 (20), 97 (55), 96 (32), 95 (22), 93 (11), 85 (11), 83 (73), 81 (16), 69 (97), 55 (62), 53 (11), 43 (100), 41 (55).

C₁₂H₂₀O₂ (196,29) Ber. C 73,43 H 10,27% Gef. C 73,45 H 10,19%

Isomer 41B: Sdp. 110°/0,02 Torr. - UV. (2,7 mg in 2 ml): 290 (52), Endabsorption bis 340. - IR.: 2962*s*, 2938*s*, 2908*m* S, 2878*m*, 1703*s*, 1464*m*, 1433*m*, 1409*m*, 1392*m*, 1386*m* S, 1370*m*, 1354*m*, 1310*m*, 1270*m*, 1246*m*, 1195*m*, 1178*m*, 1152*m*, 1138*m*, 1062*w*, 998*w*, 967*w*, 944*w*, 917*w*. - ¹H-NMR. (CDCl₃): 0,97 (*d*, $J = 7$, überlagert durch *s* bei 1,0, H₃C-C(6)); 1,0, 1,05 (2*s*, 2 H₃C-C(3)); 2,15 (*s*, CH₃CO-C(5)); 1,4-2,0 und 2,2-3,0 (2*m*, 3 CH₂ und 2 CH). - ¹³C-NMR.: 15,6, 26,7, 29,1, 33,1 (4 *qa*, *qa* bei 29,1 über-

lagert durch *d*, 4 CH₃); 38,1, 49,5, 56,6 (3*t*, 3 CH₂); 29,1 (*d*, C(6)); 52,2 (*d*, C(5)); 31,6 (*s*, C(3)); 210,0, 210,9 (2*s*, C(1), CH₃CO-C(5)). - MS.: (26, *M*⁺, C₁₂H₂₀O₂), 181 (15), 153 (18), 139 (44), 125 (37), 121 (12), 114 (15), 112 (100), 111 (25), 98 (16), 97 (40), 96 (40), 95 (14), 85 (14), 83 (66), 81 (14), 71 (15), 69 (85), 57 (18), 56 (12), 55 (40), 43 (83), 41 (37).

C₁₂H₂₀O₂ (196,29) Ber. C 73,43 H 10,27% Gef. C 73,46 H 10,16%

2,6,6-Trimethyl-1,4-cycloheptandion (**42**): Sdp. 70°/0,03 Torr. - UV. (2,1 mg in 2 ml): 298 (45), 305 (43), 314 Sch. (34), 328 Sch. (16), Endabsorption bis 340. - IR.: 2968*s*, 2938*m*, 2910*w* S, 2878*w*, 1710*s*, 1460*m*, 1428*w*, 1408*w*, 1395*w*, 1379*w*, 1372*m*, 1320*m*, 1310*w*, 1250*w*, 1230*w*, 1200*m*, 1180*w*, 1150*w*. - ¹H-NMR. (CDCl₃): 1,0, 1,06 (2*s*, 2 H₃C-C(6)); 1,15 (*d*, *J*=7, H₃C-C(2)); 2,2-3,0 (*m*, 3 CH₂ und 1 CH). - ¹³C-NMR.: 17,0, 28,8, 30,5 (3 *q*, 3 CH₃); 46,6, 55,7, 56,4 (3*t*, C(3), C(5), C(7)); 43,3 (*d*, C(2)); 32,8 (*s*, C(6)); 209,0, 211,7 (2*s*, 2 C=O). - MS.: 168 (47, *M*⁺, C₁₀H₁₆O₂), 153 (5), 140 (8), 125 (10), 112 (10), 111 (9), 84 (21), 83 (100), 70 (20), 69 (9), 56 (34), 55 (23), 43 (9), 42 (37), 41 (28).

C₁₀H₁₆O₂ (168,24) Ber. C 71,39 H 9,59% Ber. C 70,97 H 9,59%

3.2. Deuterierung von **27A**. Gemäss [36] wurden 30 mg (0,16 mmol) **27A** deuteriert. Die Umkristallisation des Rohproduktes aus Pentan ergab 24 mg (75%) 3,3-Dideuterio-4,4,7-trimethyl-6-trideuterioacetyl-bicyclo[4.1.0]heptan-2-on (**40**). - IR.: 3045*w*, 3005*w*, 2965*s*, 2938*m*, 2875*m*, 2255*w*, 2215*w*, 2160*w*, 2095*w*, 1700*s*, 1464*m*, 1392*m*, 1385*w*, 1371*m*, 1350*w*, 1322*w*, 1295*m*, 1263*s*, 1255*s*, 1232*m*, 1195*s*, 1166*m*, 1140*w*, 1092*m*, 1065*w*, 1022*w*, 999*w*, 970*w*, 954*w*, 882*w*. - ¹H-NMR.: 0,84, 0,99 (2*s*, 2 H₃C-C(4)); 1,08 (*d*, *J*=6, H₃C-C(7)); 1,50 (*d* × *q*, *J*₁=*J*₂=6, H-C(7)); 2,02 (*AB*-System, *v*_A=1,79, *v*_B=2,24, *J*=14, *A*-Teil leicht verbreitert, 2 H-C(5)); 2,17 (*d*, *J*=6, H-C(1)). - MS.: 199 (7, *M*⁺, C₁₂H₁₃D₃O₂), 184 (2), 171 (17), 156 (13), 155 (73), 154 (13), 153 (13), 140 (19), 114 (22), 113 (50), 112 (13), 97 (12), 95 (13), 84 (25), 69 (12), 67 (33), 46 (100), 43 (18), 41 (24); *d*₄ (15%), *d*₅ (74%), *d*₆ (11%).

3.3. Deuterierung von **27B**. Gemäss [36] wurden 16 mg (0,08 mmol) **27B** deuteriert. Die Kugelrohrdestillation des Rohproduktes bei 110°/0,02 Torr ergab 14 mg (88%) 1,3,3-Trideuterio-4,4,7-trimethyl-6-trideuterioacetyl-bicyclo[4.1.0]heptan-2-on (**39**). - IR.: 3021*w*, 2960*s*, 2925*m*, 2870*m*, 2258*w*, 2202*w*, 2140*w*, 1690*s*, 1464*m*, 1388*m*, 1368*m*, 1340*w*, 1335*w*, 1318*w*, 1296*m*, 1225*m* S, 1198*m*, 1186*m*, 1160*m*, 1135*w*, 1120*w*, 1087*w*, 1062*w*, 1046*w*. - ¹H-NMR.: 0,88, 1,06 (2*s*, 2 H₃C-C(4)); 1,2 (*d*, H₃C-C(7)); 1,95 (*q*, *J*=7, verbreitert durch Kopplung mit H_A-C(5), H-C(7)); 1,99 (*AB*-System, *v*_A=1,35, *v*_B=2,63, *J*=14, *A*-Teil verbreitert durch Kopplung mit H-C(7), 2 H-C(5)). - MS.: 200 (28, *M*⁺, C₁₂H₁₂D₆O₂), 185 (5), 172 (33), 157 (14), 156 (73), 155 (11), 154 (12), 141 (28), 126 (13), 116 (14), 115 (33), 114 (100), 113 (25), 98 (17), 96 (23), 84 (28), 70 (13), 68 (29), 46 (99), 45 (15), 43 (17), 42 (20); *d*₅ (10%), *d*₆ (90%).

3.4. Hydrierung von **30**. Das Gemisch von 150 mg (0,45 mmol) **30** und 15 mg 10proz. Pd/C in 20 ml Essigester wurde 2 Std. unter H₂ gerührt. Die Aufarbeitung ergab 141 mg (94%) 2,2',5,5',5',5'-Hexamethyl-1,1'-bi(cycloheptan)-3,3',6,6'-tetron (**43**), Smp. 246° (aus Essigester/Äther). - IR. (CHCl₃): 2980*w*, 2940*w*, 2870*w*, 1700*s*, 1465*m*, 1460*w*, 1390*w*, 1370*w*, 1340*w*, 1320*w*, 1285*w*, 1185*w* S, 1170*w*, 1130*w*, 1100*w* S, 1080*w*, 1005*w*, 950*w*. - ¹H-NMR. (CDCl₃): 1,10, 1,16 (4*s*, je 2*s* überlagert, 2 H₃C-C(5), 2 H₃C-C(5')); 1,14 (2*d*, überlagert, *J*=8, H₃C-C(2), H₃C-C(2')); 2,62 (2 *AB*-Systeme, überlagert, *J*=11, *v*_A=2,55, *v*_B=2,69, 2 H-C(4), 2 H-C(4')); 2,0-2,9 (*m*, 8 H). - MS.: 334 (73, *M*⁺, C₂₀H₃₀O₄), 319 (39), 301 (5), 221 (28), 208 (36), 194 (13), 193 (39), 179 (16), 168 (16), 167 (78), 165 (36), 151 (20), 140 (33), 137 (38), 112 (33), 109 (41), 95 (70), 83 (91), 82 (56), 69 (41), 56 (78), 55 (100), 43 (17), 41 (50).

C₂₀H₃₀O₄ (334,40) Ber. C 71,82 H 9,05% Gef. C 71,76 H 8,93%

3.6. Überführung von **43** in **44**. In eine Suspension von 1,4 ml (50 mmol) 90proz. H₂O₂-Lösung in 36 ml CH₂Cl₂ wurden bei 0° 9,4 ml (65 mmol) Trifluoressigsäureanhydrid eingetragen. Das Gemisch wurde auf RT. gebracht und mit 23,4 g (0,16 mmol) trockenem, fein zerriebenem Natriumhydrogensulfat sowie mit der Lösung von 120 mg (0,33 mmol) **43** in 30 ml CH₂Cl₂ versetzt. Nach 30 Std. (DC.-Kontrolle; SiO₂, Essigsäure-methylester/Äther 2:1) wurde abfiltriert und in CH₂Cl₂ aufgearbeitet. Es fielen 115 mg (88%) rohes **44** an. Die Umkristallisation aus Essigester/Äther ergab 97 mg (74%) 2,2',6,6',6'-Hexamethyl-1,1'-dioxo-3,3'-bi(cyclooctan)-5,5',8,8'-tetron (**44**), Smp. 255° (aus Essigester/Äther). - IR. (CHCl₃): 2970*w*, 2950*w* S, 1740*s*, 1690*s*, 1460*w*, 1445*w*, 1420*w*, 1390*w*, 1365*w*, 1340*w*, 1300*w*, 1290*w*, 1270*m*, 1175*m*, 1140*w*, 1105*m*, 1045*m*, 1010*w*, 990*w*, 940*w*, 920*w*, 820*w*. - ¹H-NMR. (CDCl₃): 1,22, 1,30 (4*s*, je zwei *s* überlagert, 2 H₃C-C(6), 2 H₃C-C(6')); 1,28 (2*d*, überlagert, überdeckt durch *s* bei 1,22, 1,30, *J*=8, H₃C-C(2), H₃C-C(2')); 2,21 (2 *AB*-Systeme, überlagert, *J*=12, *v*_A=2,15, *v*_B=2,68, 2 H-C(7),

2 H–C(7''); 2,10–2,60 (*m*, 2 H–C(4), 2 H–C(4'), H–C(3), H–C(3'')); 4,70–5,00 (*m*, *qa*-artig, H–C(2), H–C(2'')). – ^{13}C -NMR.¹⁾: 13,3, 23,7, 26,8 (6 *qa*, je 2 *qa* überlagert, 6 CH₃); 40,5, 49,4 (4*t*, je 2*t* überlagert, C(7), C(7'), C(4), C(4')); 41,4 (2*d* überlagert, C(3), C(3'')); 72,4 (2*d* überlagert, C(2), C(2'')); 47,4 (2*s*, überlagert, C(6), C(6'')); 172,1 (2*s*, überlagert, C(8), C(8'')); 211,6 (2*s* überlagert, C(5), C(5')). – MS.: 367 (10, *M*⁺ + 1), 283 (98), 265 (14), 247 (10), 239 (36), 221 (39), 193 (22), 183 (14), 179 (17), 155 (27), 139 (14), 137 (32), 109 (27), 101 (29), 95 (32), 83 (46), 81 (17), 69 (15), 67 (22), 59 (25), 56 (100), 55 (53), 43 (37), 41 (54).

$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_6$ (366,44) Ber. C 65,55 H 8,25% Gef. C 64,93 H 8,13%

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der ETHZ (Leitung: D. Manser) ausgeführt. Die Aufnahme der NMR-Spektren verdanken wir Frl. B. Brandenburg und Herrn K. Hiltbrunner (Leitung des NMR-Service: Prof. Dr. J. F. M. Oth). Die Massenspektren wurden von Frau C. Gologowski unter der Leitung von Prof. Dr. J. Seibl aufgenommen. Für die Mitarbeit bei der Herstellung der Bestrahlungsprodukte danken wir Herrn K. Job.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 108. Mitt.: K. Murato, T. Yatsunami & S. Iwasaki, *Helv.* 63, 588 (1980).
- [2] E. Pfenninger, D. E. Poel, C. Berse, H. Wehrli, K. Schaffner & O. Jeger, *Helv.* 51, 772 (1968).
- [3] S. Domb, G. Bozzato, J. A. Saboz & K. Schaffner, *Helv.* 52, 2436 (1969).
- [4] S. Domb & K. Schaffner, *Helv.* 53, 677; 1765 (1970).
- [5] T. Matsuura & K. Ogura, *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 3850 (1967); *idem* *Chem. Commun.* 1967, 1247.
- [6] D. A. Planck & J. C. Floyd, *Tetrahedron Letters* 1971, 4811.
- [7] S. Fussnote 19 in [2].
- [8] H. Eichenberger, H. R. Wolf & O. Jeger, *Helv.* 59, 1253 (1976).
- [9] Guy de Weck, H. R. Wolf & O. Jeger, in Vorbereitung.
- [10] A. P. Alder & H. R. Wolf, *Helv.* 58, 1048 (1975).
- [11] E. Späth, R. Lorenz & E. Freund, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 76, 1196 (1943).
- [12] R. H. Saunders, M. J. Murray & F. F. Cleveland, *J. Amer. Chem. Soc.* 65, 1714 (1943).
- [13] F. Näf, R. Decorant, W. Thommen, B. Wilhalm & G. Ohloff, *Helv.* 58, 1016 (1975).
- [14] R. S. Monson, in 'Advanced Organic Synthesis', Academic Press, N.Y. 1972, S. 3.
- [15] M. P. Zink, H. R. Wolf, E. P. Müller, W. B. Schweizer & O. Jeger, *Helv.* 59, 32 (1976).
- [16] J. C. Dalton, Ming Shen & J. J. Snyder, *J. Amer. Chem. Soc.* 98, 5023 (1976).
- [17] A. Henne, N. P. Y. Siew & K. Schaffner, *J. Amer. Chem. Soc.* 101, 3671 (1979).
- [18] M. J. Mirbach, A. Henne & K. Schaffner, *J. Amer. Chem. Soc.* 100, 7127 (1978).
- [19] D. I. Schuster & Chong W. Kim, *J. Amer. Chem. Soc.* 96, 7437 (1974).
- [20] L. A. Paquette, R. F. Eizember & O. Cox, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 5153 (1968).
- [21] D. I. Schuster & V. A. Stoute, *Mol. Photochem.* 9, 93 (1978–1979).
- [22] D. I. Schuster & J. Eriksen, *J. Org. Chemistry* 44, 4254 (1979).
- [23] A. van Wageningen & H. Cerfontain, *Tetrahedron Letters* 1972, 3679.
- [24] A. van Wageningen, P. C. M. van Noort & H. Cerfontain, *J. chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1974, 1662.
- [25] A. van Wageningen & T. J. de Boer, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 89, 797 (1970).
- [26] J. Pusset, M. T. Le Goff & R. Beugelmans, *Tetrahedron* 31, 643 (1975).
- [27] W. G. Dauben, G. Lodder & J. D. Robbins, *J. Amer. Chem. Soc.* 98, 3030 (1976).
- [28] A. J. A. van der Weerd & H. Cerfontain, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 96, 247 (1977).
- [29] H. U. Gonzenbach, I. M. Tegmo-Larsson, J. P. Grosclaude & K. Schaffner, *Helv.* 60, 1091 (1977).
- [30] M. J. Jørgenson, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 6432 (1969).
- [31] V. S. Stubblefield & J. W. Wilson, *J. Org. Chemistry* 44, 193 (1979).
- [32] H. Hart, Bing-lin Chen & M. Jeffares, *J. Org. Chemistry* 44, 2722 (1979).
- [33] A. P. Alder, H. R. Wolf & O. Jeger, *Helv.* 61, 2681 (1978).
- [34] B. Frei, Guy de Weck, K. Müllen, H. R. Wolf & O. Jeger, *Helv.* 62, 553 (1979).
- [35] P. Singh & E. F. Ullman, *J. Amer. Chem. Soc.* 98, 3018 (1976).
- [36] M. P. Zink, H. R. Wolf, E. P. Müller, W. B. Schweizer & O. Jeger, *Helv.* 59, 32 (1976).