

59. Photochemische Reaktionen

103. Mitteilung [1]

Zur Photochemie konjugierter Epoxy-en-carbonylverbindungen der Jonon-Reihe: UV.-Bestrahlung α,β -ungesättigter ε -Oxo- γ,δ -epoxy-carbonylverbindungen und Untersuchung des Mechanismus der Epoxy-enon/Furan-Isomerisierung

von Bruno Frei, Guy de Weck, Klaus Müllen¹⁾, Hans Richard Wolf und Oskar Jeger

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

(15. XII. 78)

The Photochemistry of Conjugated γ,δ -Epoxy-ene-carbonyl Compounds of the Ionone Series:
UV.-Irradiation of α,β -Unsaturated ε -Oxo- γ,δ -epoxy Compounds and Investigation of the Mechanism
of the Isomerization of Epoxy-enones to Furanes

Summary

On $^1n,\pi^*$ -excitation ($\lambda \geq 347$ nm; pentane) of the enonechromophore of **3**, three different reactions are induced: (*E/Z*)-isomerization to give **13** (7%), isomerization by cleavage of the C(γ)-C(δ) bond to yield the bicyclic ether **14** (36%) and isomerization by cleavage of the C(γ)-O bond to give the cyclopentanones **15** (13%) and **16** (11%; s. Scheme 2). On $^1\pi,\pi^*$ -excitation ($\lambda = 254$ nm; acetonitrile) **13** (14%), **15** (6%), and **16** (6%) are formed, but no **14** is detected. In contrast, isomerization by cleavage of the C(δ)-O bond to give the cyclopentanone **17** (23%) is observed. The reaction **3** $\rightarrow$ **17** appears to be the consequence of an energy transfer from the excited enone chromophore to the cyclohexanone chromophore, which then undergoes β -cleavage. Irradiation of **4** with light of $\lambda = 254$ nm (pentane) yields the analogous products **20** (18%), **21** (9%), **22** (7%), and **24** (7%; s. Scheme 2). Selective $^1n,\pi^*$ -excitation ($\lambda \geq 280$ nm) of the cyclohexanone chromophore of **4** induces isomerization by cleavage of the C(δ)-O bond to give the cyclopentanones **23** (9%) and **24** (44%). Triplet-sensitization of **4** by excited acetophenone induces (*E/Z*)-isomerization to provide **20** (12%) and isomerization by cleavage of the C(γ)-O bond to yield **21** (26%) and **22** (20%), but no isomerization *via* cleavage of the C(δ)-O bond.

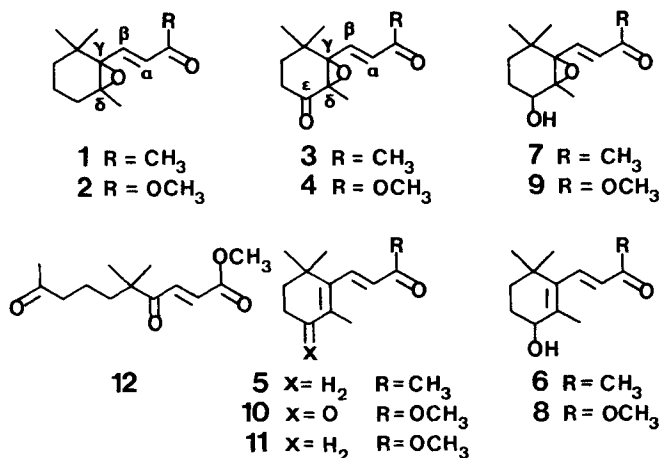
It has been shown, that the presence of the ε -keto group facilitates C(γ)-C(δ) bond cleavage to give a bicyclic ether **14**, but hinders the epoxy-en-carbonyl compounds **3** and **4** from undergoing cycloeliminations.

The activation parameters of the valence isomerization **13** $\rightarrow$ **18**, a thermal process, have been determined in polar and non-polar solvents by analysing the $^1\text{H-NMR}$. signal intensities. The rearrangement proceeds faster in polar solvents, where the entropy of activation is about -20 e.u. Opening of the epoxide ring and formation of the furan ring are probably concerted.

¹⁾ Ab 1.1.1979: Institut für Organische Chemie der Universität zu Köln, Greinstrasse 4, D-5 Köln 41.

1. Einleitung. - Die Photochemie von Epoxycarbonylverbindungen ist seit Jahren in unserem Laboratorium Gegenstand eingehender Untersuchungen. Nach dem Studium des Verhaltens von Steroidverbindungen mit einem α,β -Epoxyketonchromophor [2] wurde 1968 die Untersuchung der Photochemie konjugierter γ,δ -Epoxy-ene eingeleitet [3] [4] und seither ausserhalb der Steroidreihe systematisch fortgesetzt [5-8]. Die vorliegende Arbeit schliesst an die Photolysen der Jonon-derivate **1** [7] und **2** [9] an. Sie untersucht die Photochemie konjugierter γ,δ -Epoxy-en-carbonylverbindungen, deren Chromophor in ε -Stellung durch ein Keton erweitert ist und den Mischchromophor eines α,β -Epoxy-ketons mit einem γ,δ -Epoxy-en-carbonyl darstellt. Zur Abklärung der Frage, ob dieser neuartige Chromophor eine spezifische Photochemie oder diejenige der Teilchromophore aufweist, wurden die Epoxyverbindungen **3** und **4** bestrahlt und ihr Verhalten mit demjenigen von **1** und **2** verglichen.

Schema 1



Zur Herstellung von **3** wurde die leicht aus β -Jonon (**5**) erhältliche Hydroxyverbindung **6** [10] analog zum Verfahren von Sharpless [11] mit VO(acac)₂ und *t*-Butylhydroperoxid epoxidiert, und das in 78proz. Ausbeute erhaltene Hydroxyepoxid **7** nach der Methode von Corey [12] mit Pyridiniumchlorochromat oxydiert (Ausbeute an **3**: 91%). In analoger Weise wurde die Epoxyverbindung **4** aus dem Hydroxy-ester **8**²) erhalten (**8** $\rightarrow$ **9** (71%); **9** $\rightarrow$ **4** (94%)).

2. Bestrahlungsversuche. - Die Ergebnisse der Photolysen des Epoxy-enons **3** und des Epoxy-en-esters **4** sind in den Tabellen 1 und 2 sowie im Schema 2 wiedergegeben.

Nachbestrahlungsversuche. Eine 0,8 M Lösung des (Z)-Epoxy-enons **13** in CD₃CN wurde im NMR.-Messrohr mit Licht von $\lambda \geq 347$ nm bestrahlt, und der Photolyse-

²) **8** fiel bei der NaBH₄-Reduktion des Keto-esters **10** (s. Schema 1) in 95proz. Ausbeute an. Zur Herstellung von **10** wurde der aus β -Jonon (**5**) leicht erhältliche Säuremethylester **11** [9] mit CrO₃ oxydiert, wobei neben **10** (39%) die offenkettige Tricarbonylverbindung **12** (9%) und das Epoxid **2** (2%) [9] anfielen.

Schema 2

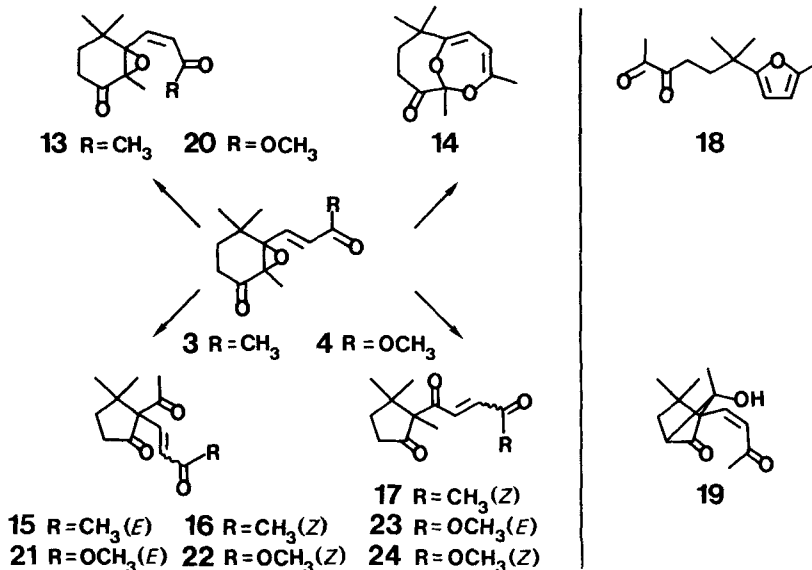


Tabelle 1. Bestrahlungsergebnisse von 3

λ [nm]	Lösungs- mittel	c [mol/l]	Umsatz von 3 [%]	Produktverteilung [%] ^{a)}						
				13	14	15	16	17	18 ^{b)}	19 ^{c)}
254 ^{d)}	CH ₃ CN	0,04	70	14	—	6	6	23	5	—
> 347 ^{d)}	CH ₃ CN	0,02	75	11	21	14	12	—	12	3
> 347	Pentan	0,02	80	7	36	13	11	—	12	3

- a) Die Produktverteilung ist aus der ¹H-NMR.-Analyse und der Auswaage der Säulenchromatographiefraktionen der Photolyserohprodukte abgeleitet, wobei die Ausbeuten jeweils auf die Menge an umgesetztem Reaktand bezogen sind.
- b) Das Furan 18 konnte im Photolyserohprodukt nicht nachgewiesen werden und bildete sich bei der Aufarbeitung.
- c) Der Alkohol 19 wurde bei der Säulenchromatographie des Rohproduktes gebildet und ist ein Cyclisierungsprodukt des Triketons 16 (zur Cyclisierung 16 → 19 s. auch exper. Teil).
- d) Die Produktbildung wurde durch die Bestrahlung von 3 in CD₃CN unter ¹H-NMR.-Kontrolle überprüft (s. exper. Teil).
- e) Die Lösung war 0,2M an Acetophenon.

Tabelle 2. Bestrahlungsergebnisse von 4

λ [nm]	Lösungs- mittel	c [mol/l]	Umsatz von 4 [%]	Produktverteilung [%] ^{a)}				
				20	21	22	23	24
254	Pentan	0,02	82	18	9	7	—	7
254	CH ₃ CN	0,04	88	14	16	10	—	4
> 280	CH ₃ CN	0,03	88	—	—	—	9	44
> 347	CH ₃ CN	0,02 ^{e)}	82	12	26	20	—	—

a)–e): Siehe Tabelle 1.

verlauf ^1H -NMR.-spektroskopisch verfolgt (s. Tab. 3 im exper. Teil). Zu Beginn reagierte **13** bevorzugt unter (*Z/E*)-Isomerisierung zu **3** und ergab dann bei fortgesetzter Bestrahlung das der Photolyse von **3** entsprechende Produktbild.

Unter den gleichen Bedingungen wie **13** wurden die Enone **15** und **16** getrennt nachbestrahlt. Beide bildeten zunächst ein photostationäres Gleichgewicht der (*E/Z*)-Isomeren **15** und **16** im Verhältnis 1:1 aus und reagierten dann bei fortgesetzter Bestrahlung unter unspezifischer Produktbildung.

Bei der Bestrahlung einer 0,04 M Lösung des bicyclischen Äthers **14** in Acetonitril mit Licht von $\lambda \geq 347 \text{ nm}^3$) trat bei einer Bestrahlungsdauer, die derjenigen der Photolysen von **3** entsprach, nur geringfügige Zersetzung von **14** auf; die Bildung von **13** und **15–17** konnte nicht nachgewiesen werden.

Die Nachbestrahlung einer 0,2 M Lösung des (*E*)-Enons **23** in CD_3CN mit Licht von $\lambda = 254 \text{ nm}$ führte zunächst zur Ausbildung eines photostationären Gleichgewichts der (*E/Z*)-Isomeren **23** und **24** im Verhältnis 1:2 und schliesslich zu Polymerenbildung.

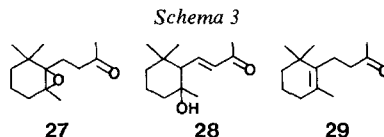
3. Struktur der Produkte. – (*Z*)-Epoxy-en-carbonylverbindungen **13** und **20**. Die Photoprodukte **13** und **20** wurden strukturell mit den Ausgangsverbindungen **3** und **4** wie folgt verknüpft: die Hydrierung von **3** und **13** über 10proz. Pd/BaSO₄ ergab die Epoxyverbindung **25** (ca. 95%), wogegen bei der Hydrierung eines (2:1)-Gemisches von **4** und **20** über 10proz. Pd/C unter völligem Umsatz das Epoxid **26** (47%) erhalten wurde⁴). Die Spektraldaten der Hydrierungsprodukte **25** und **26** geben eindeutige Hinweise auf ihre Struktur (s. exper. Teil). Erwähnt sei hier lediglich, dass das ^{13}C -NMR.-Spektrum von **25** für das quaternäre C(2')-Atom des Sechsrings ein *s* bei 35,48 ppm und für die beiden C-Atome des Oxirans zwei *s* bei 65,78 und 72,42 ppm zeigt.

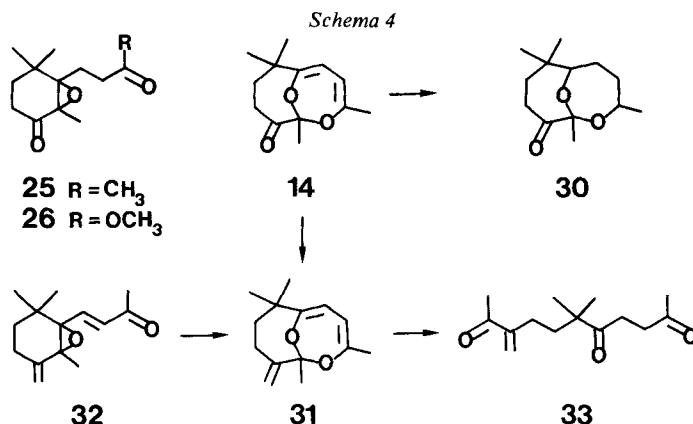
Bicyclischer Äther 14. Die Struktur von **14** (s. Schema 4) wurde zunächst aus den analytischen Daten abgeleitet. Auf das Vorliegen eines Enoläthersystems deuten die IR.-Bande bei 1655 cm^{-1} und im ^1H -NMR.-Spektrum das *AB*-System bei 4,85 ppm (*A*-Teil bei 4,58, *B*-Teil bei 5,12 ppm; *J* = 7 Hz) sowie im UV.-Spektrum das Absorptionsmaximum bei 252 nm ($\epsilon = 9970$) hin. Im ^{13}C -NMR.-Spektrum⁵) erscheinen die sekundären C(8)- und C(9)-Atome als *t* bei 35,42 bzw. 37,21 ppm, die olefinischen tertiären C(4)- und C(5)-Atome als *d* bei 95,28 bzw. 108,96 ppm, und die olefinischen quaternären Enoläther-C-Atome als *s* bei 152,72 bzw. 161,20 ppm, wogegen das Signal des quaternären C(1)-Atoms bei 107,28 ppm auftritt.

³) Wurde die Lösung von **14** nicht entgast, so wurde die Probe bei Photolysebeginn tiefrot; bei der Photolyse von **14** mit Licht von $\lambda = 254 \text{ nm}$ fiel ein komplexes Gemisch unbekannter Produkte an, das jedoch die Verbindungen **3**, **13** und **15–17** nicht enthielt.

⁴) Die Hydrierung des (*E*)-Epoxy-enons **1** über 10proz. Pd/BaSO₄ ergab die Epoxyverbindung **27** (67%) sowie ein Diastereomer des bekannten Alkoholgemisches **28** (14%) [13] (s. auch exper. Teil). Das Epoxid **27** war mit dem Produkt identisch, das bei der Oxydation von Dihydro- β -jonon (**29**) mit *m*-Chlorperbenzoesäure in 90proz. Ausbeute anfiel (s. Schema 3).

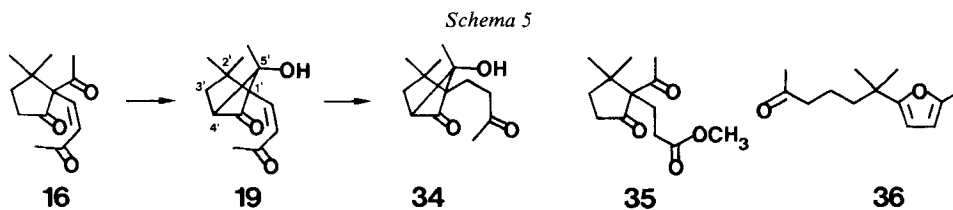
⁵) Die Linienfrequenzen sind aus den ^1H -breitband-entkoppelten Spektren bestimmt, die Multiplizität der Signale folgt aus den ^1H -«off-resonance»-entkoppelten Spektren.





Die Verbindung **14** wurde mittels Hydrierung über 5proz. Pd/BaSO₄ in das Acetal **30** (44%) übergeführt, dessen Struktur sich zwanglos aus den NMR.-Daten (s. exper. Teil) ableiten lässt. Die Olefinierung von **14** mit Methylidentriphenylphosphoran ergab in 85proz. Ausbeute **31**⁶⁾. Der bicyclische Äther **31** lieferte bei der Hydrolyse mit wässriger Oxalsäure die offenkettige Tricarbonylverbindung **33** (67%), deren Konstitution zwingend aus den Spektraldaten (s. exper. Teil) folgt.

Fünfringketone 15, 16, 21 und 22 sowie Alkohol 19. Die Enone **15** und **16** bzw. **21** und **22** wurden photochemisch unter (*E/Z*)-Isomerisierung ineinander übergeführt. Im Unterschied zur (*E*)-Verbindung **15** ist das (*Z*)-Isomer **16** basenlabil und cyclisierte sich bei der Chromatographie auf *Florisil* zum isomeren, tertiären Alkohol **19** (s. Schema 5). Das Produkt **19** zeigt im IR.-Spektrum nebst den Alkoholbanden bei 3580 und 3450 cm⁻¹ u. a. die Carbonylbande eines Fünfringketons (1745 cm⁻¹). Weitere Strukturbelege für **19** geben vor allem die NMR.-Daten. So treten im ¹H-NMR.-Spektrum die Methylenwasserstoffatome des Fünfringes als *AB*-System bei 1,64 ppm auf (*A*-Teil bei 1,48, *B*-Teil bei 1,81 ppm; *J*₁ = 12 Hz), dessen *A*- und *B*-Teil durch Kopplung (*J*₂ = 3, *J*₃ = 8 Hz) mit dem vicinalen Wasserstoffatom am Brückenkopf aufgespalten sind. Für die geminalen Methylgruppen von **19** werden *s* bei 1,04 und 1,10 ppm beobachtet, während das *s* bei 1,33 ppm auf das Vorliegen der zur Alkoholfunktion geminalen Methylgruppe hinweist. Im ¹³C-NMR.-Spektrum von **19** wird für das sekundäre C-Atom des Fünfringes ein *t* bei 37,79 ppm, und für das tertiäre C-Atom des Fünfringes ein *d* bei 55,56 ppm beobachtet. Die



⁶⁾ Bei der Photolyse des Epoxy-enons **32** (s. Schema 4) mit Licht von $\lambda \geq 347$ nm (Pentan) fällt **31** in einer Ausbeute von 75% an [14].

übrigen ^{13}C -NMR.-Signale stimmen ebenfalls in der Lage und der Multiplizität mit dem Strukturvorschlag **19** überein (s. exper. Teil).

Bei der Hydrierung von **19** über 10proz. Pd/BaSO₄ wurde die gesättigte 1,5-Dicarbonylverbindung **34** (99%) erhalten, deren Konstitution wiederum aus den Spektraldaten (s. exper. Teil) abgeleitet werden kann.

Die Struktur der ungesättigten Ester **21** und **22** wird ebenfalls durch die Daten der Spektralanalyse belegt. Beide Verbindungen zeigen im ^1H -NMR.-Spektrum für den Acetylsubstituenten ein *s* bei ca. 2 ppm. Weist die (*E*)-Verbindung **21** für die olefinischen Wasserstoffatome ein *AB*-System mit $J = 16$ Hz auf, so ist beim (*Z*)-Isomer **22** das *AB*-System zu einem *s* entartet. Im IR.-Spektrum von **21** erscheinen die Carbonylbande eines Fünfringketons (1745 cm^{-1}), eines ungesättigten Esters (1728 cm^{-1}) und die Bande eines gesättigten Methylketons (1705 cm^{-1}). Beide Verbindungen zeigen im Massenspektrum das gleiche Fragmentierungsmuster.

Bei der Hydrierung eines (1:1)-Gemisches von **21** und **22** über 5proz. Pd/BaSO₄ wurde ein einheitliches Produkt (44%) erhalten, das den analytischen Daten zufolge (s. exper. Teil) die Verbindung **35** darstellt.

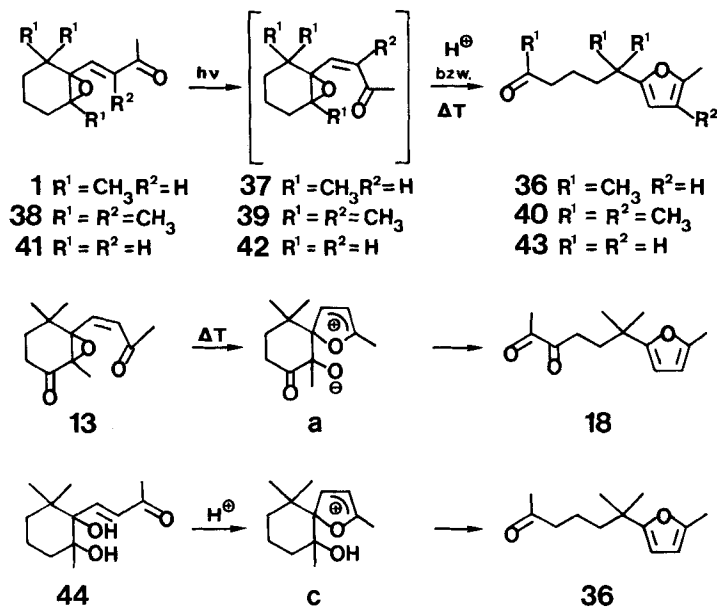
Fünfringketone 17, 23 und 24. Die Struktur dieser Photoprodukte kann wiederum direkt aus den Spektraldaten abgeleitet werden (s. exper. Teil). Den IR.-Spektren zufolge liegen Fünfringketone vor, die laut den NMR.-Daten zwei Methylengruppen im Fünfring aufweisen. Die Zuordnung der Enon-Konfiguration ergibt sich für **17**, **23** und **24** aus der Grösse der Kopplungskonstanten des *AB*-Systems der olefinischen Wasserstoffatome (s. exper. Teil).

Furanderivat 18. Der Vergleich der Spektraldaten der Furanverbindung **18** mit denjenigen des bekannten Furanderivates **36** [7] [15] legt die Struktur von **18** fest.

4. Diskussion. - Bei der Darlegung der Photolysenergebnisse wurden das Furanderivat **18** und die Alkoholverbindung **19** (s. *Schema 2* und *Tab. 1*) von den übrigen Produkten als Verbindungen unterschieden, die erst *nach der Photolyse* bei der Aufarbeitung *gebildet werden*. Wie erwähnt (s. *Tab. 1* und Kap. 3) ist der Alkohol **19** ein Cyclisierungsprodukt des Triketons **16**. Im Gegensatz zur strukturspezifischen Umwandlung **16** → **19** ist die Bildung der Furanverbindung **18** ein Prozess, der offenbar ganz allgemein bei der Bestrahlung konjugierter Epoxy-enone der Jonon-Reihe auftritt. So fielen bei der $^1\pi, \pi^*$ -Anregung ($\lambda = 254\text{ nm}$) der Jononderivate **1** und **38** sowie dem Epoxy-enon **41** (s. *Schema 6*) bei der Aufarbeitung der Photolyse-lösungen als Hauptprodukte die Furane **36**, **40** bzw. **43** an [7]. Hierbei wurden Hinweise gefunden, dass diese Furane Umlagerungsprodukte nicht isolierter (*Z*)-Epoxy-enone sind (**37**, **39** bzw. **42**, s. *Schema 6*). In der vorliegenden Arbeit wurden nun erstmals in den Verbindungen **13** und **20** (s. *Schema 2*) solche (*Z*)-Epoxy-enone erhalten, so dass der zuvor postulierte Mechanismus [7] der Furanbildung überprüft werden konnte.

Wurde die (*Z*)-Verbindung **13** in CCl₄-Lösung 45 Min. auf 150° erwärmt, so isomerisierte sie sich vollständig zum Furan **18**. Das (*E*)-Isomer **3** hingegen ist unter diesen Bedingungen stabil. Dieser Unterschied im thermischen Verhalten von **3** und **13** zeigt, dass erst beim Vorliegen der (*Z*)-Konfiguration in der Enon-Seitenkette die sterischen Voraussetzungen zur Epoxy-enon/Furan-Umlagerung gegeben sind. Umlagerungen vom Typus **13** → **18** können somit als Folgereaktion eines nukleophilen

Schema 6



Angriffs des Sauerstoffatoms des (Z)-Enons auf das Oxiran am C(γ)-Zentrum charakterisiert werden (s. *Schema 6*). Argumente für diese Deutung liefern der Vergleich der Reaktivität des Ketons **13** mit derjenigen des analogen Esters **20** und die Resultate einer kinetischen Analyse: der Ester **20** lässt auch nach 26stündiger Thermolyse bei 160° keine Furanbildung erkennen und liegt unverändert vor. Wichtig für die thermische Öffnung des Epoxids ist also die Gegenwart eines genügend stark nukleophilen Partners, eine Bedingung, die vom Carbonylsauerstoffatom des Ketons, nicht aber dem des Esters erfüllt wird.

Die thermische Isomerisierung **13** → **18** erscheint im *Schema 6* als ein Mehrzentrenprozess, bei dem die Oxiranspaltung die Bildung des Furans einleitet und durch einen hohen Ordnungsgrad im Übergangszustand gekennzeichnet ist. Die kinetische Analyse, anhand der ¹H-NMR.-spektroskopischen Messung der Konzentration von Reaktand und Produkt für vier verschiedene Temperaturen⁷⁾ ausgeführt, ergab Aktivierungsentropien von -25,7 e.u. in Cyclohexan (25°) und -19,8 e.u. in Acetonitril (25°). Diese Werte belegen das Auftreten eines gegenüber der Anordnung im Reaktand deutlich stärker geordneten Übergangszustandes. Ein negativer Beitrag zur Aktivierungsentropie kann auch aus der Entstehung eines Ladungspaars resultieren. Dieser Effekt sollte in unpolaren gegenüber polaren Lösungsmitteln stärker ausgeprägt sein [16], eine Erwartung, die mit den erhaltenen Entropiedaten übereinstimmt. Für das Auftreten einer partiellen Ladungstrennung spricht auch der Befund, dass die freie Aktivierungsenthalpie in Acetonitril gegen-

⁷⁾ Die (Z)-Verbindung **13** ist schwer zugänglich: **13** wurde nur in geringen Mengen nach mehrfacher Säulenchromatographie eines Gemisches von **13** und seinem (E)-Isomer **3** isoliert. Dies verursachte bei den kinetischen Messungen eine Beschränkung auf jeweils vier Messpunkte.

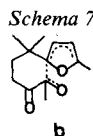
über Cyclohexan um 1,3 kcal/mol abnimmt, entsprechend der im polaren Lösungsmittel um den Faktor 10 erhöhten Reaktionsgeschwindigkeit.

Diese Ergebnisse legen die Annahme nahe, dass die Isomerisierung **13** → **18** über eine polare Zwischenstufe **a** verläuft (s. *Schema 6*). Eine Stabilisierung von **a** erfolgt durch den Bruch der C(γ)–C(δ)-Bindung unter Aufhebung der Ladungstrennung und Ausbildung des α -Diketon- wie auch des Furananteils von **18**⁸). Einen zum Verhalten von **a** analogen Zerfall postulierten bereits *Ohloff & Skorjanetz* [17] für die über eine Zwischenstufe **c** verlaufende, säurekatalysierte Dehydratisierung des (*E*)-Dihydroxy-enons **44** zum Furan **36**. Im Hinblick auf diese säurekatalysierte Furanbildung wurde die Möglichkeit des Auftretens einer säurekatalytischen Isomerisierung des (*E*)-Epoxy-enons **3** zum Furan **18** überprüft. Die Verbindung **3** wurde in HCl-gesättigtem, wasserfreiem Äther 10 Min. bei RT. gerührt. Das (*E*)-Epoxy-enon **3** lag hierauf unverändert⁹) vor, ganz im Gegensatz zum (*Z*)-Isomeren **13**, das sich unter diesen Bedingungen zum Furan **18** isomerisierte. Da wie bei der Thermolyse die Epoxy-enon/Furan-Umlagerung auch hier *nur beim (Z)-Epoxy-enon* auftritt, darf ein der Thermolyse entsprechender Reaktionsablauf angenommen werden, mit dem Unterschied, dass **13** im Primärschritt am Oxiran protoniert wird (**13** → **13** · H⁺ → **a** · H⁺ → **18**)¹⁰). Durch die Protonierung werden beide Bindungen des Epoxy-Sauerstoffatoms geschwächt und demzufolge der nukleophile Angriff des Sauerstoffatoms des (*Z*)-Enons am C(γ)-Zentrum begünstigt. Die beobachtete Reaktionsbeschleunigung bestätigt die Erfahrung, dass Oxirane in Gegenwart von Säuren leicht unter Ringöffnung hydrolysiert werden [18].

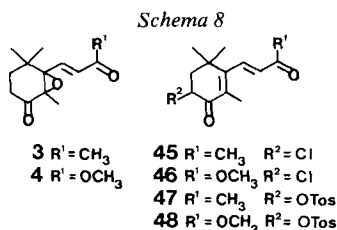
Wie bereits angeführt, lagern sich die (*Z*)-Epoxy-ene **37**, **39** und **42** wesentlich schneller zu den isomeren Furanen **36**, **40** bzw. **43** um als **13** zu **18**. Dies kann dadurch erklärt werden, dass bei **13** der Oxiranring durch die konjugative Wechselwirkung mit der benachbarten Carbonylgruppe des Sechsringketons stabilisiert wird.

Der Beschreibung des dynamischen Verhaltens des (*Z*)-Epoxy-enons **13** sei angefügt, dass die Molekel – wie an Modellen leicht ersichtlich – in zwei bevorzugten Konformationen vorliegen kann, die sich durch den Torsionswinkel an der (C(β))–C(γ))-Bindung unterscheiden. Doch erfüllt nur eine der beiden Konformationen die steri-

⁸) Diese mechanistische Überlegung schliesst jedoch nicht aus, dass beim nukleophilen Angriff des Carbonylsauerstoffatoms am C(γ)-Zentrum nebst der (C(γ))–O-Bindungsspaltung auch eine Lockerung der (C(γ))–C(δ))-Bindung eintritt. Dies würde zu einem Übergangszustand **b** (s. *Schema 7*) führen, der sowohl von einem partiellen Ladungsausgleich als auch von der Stabilisierungsenergie des Furan- π -Systems profitieren dürfte.



⁹) Der Epoxy-ester **4** zeigte unter diesen Bedingungen ebenfalls keine Umwandlung. Wurden **3** und **4** jedoch über längere Zeit (s. exper. Teil) in HCl-gesättigter Ätherlösung aufbewahrt, so wandelten sie sich in das Chlorid **45** (75%) bzw. **46** (73%) um. Die Umsetzung von **3** und **4** in Äther mit äquimolaren Mengen *p*-Toluolsulfonsäure ergab die *p*-Toluolsulfonate **47** (64%) bzw. **48** (67%).

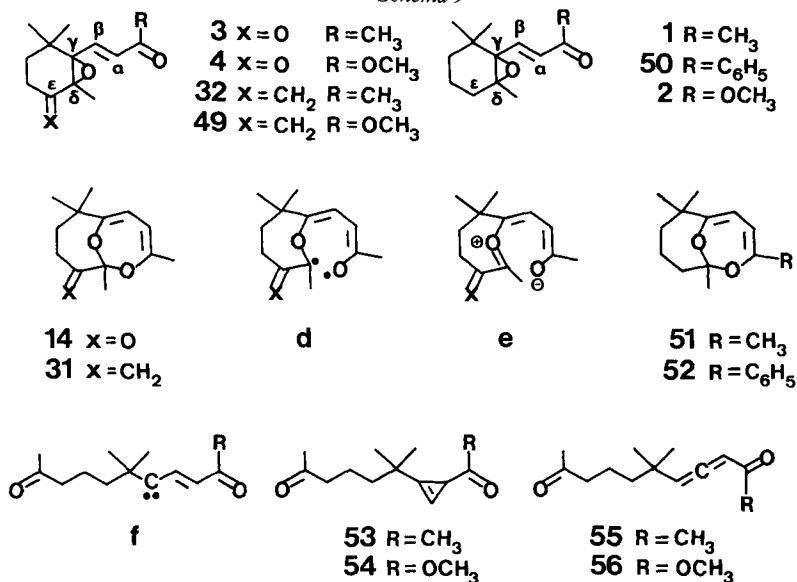


¹⁰) Da das (*E*)-Isomer **3** weder thermisch noch säurekatalysiert die Epoxy-enon/Furan-Umlagerung eingeht, ist nicht anzunehmen, dass bei der Furanbildung **13** → **18** dem Angriff der Carbonylgruppe ein primärer (C(γ))–O-Bindungsbruch vorangeht.

schen Voraussetzungen für einen nukleophilen Angriff des Enon-Sauerstoffatoms am C(γ)-Zentrum zur *trans-diaxialen* Öffnung des Oxirans. In diesem Zusammenhang ist der Befund von Bedeutung, dass das ^{13}C -NMR.-Spektrum von **13** im Temperaturbereich von -80 bis $+80^\circ$ eine reversible Änderung zeigt¹¹⁾. Erst oberhalb von $+80^\circ$ wird ein Spektrum mit scharfen Signalen beobachtet, deren Zahl der Konstitutionsformel von **13** entspricht. Bei Temperaturerniedrigung verbreitern sich diese Signale und spalten schliesslich paarweise auf, so dass bei -80° ein Spektrum mit der doppelten Anzahl von scharfen Signalen gemessen wird. Es liegt nahe, dieses Spektrum zwei Konformationen von **13**¹¹⁾ zuzuordnen, die den relativen Signalintensitäten zufolge in einem Verhältnis von *ca.* 1:1 vorliegen. Der bei höheren Temperaturen auftretende schnelle Austausch der relevanten magnetischen Umgebungen kommt durch die Umwandlung dieser Konformationen zustande. Somit ist der Valenzisomerisierung **13** $\rightarrow$ **18** bei der Thermolyse (150°) ein schnelles Gleichgewicht zweier Konformationen vorgelagert.

Wie gezeigt wurde, erfährt die (Z)-Esterverbindung **20** im Unterschied zum (Z)-Enon **13** thermisch wie auch säurekatalytisch keine Cyclisierung zu einem Furan vom Typus **18**. Eine analoge Diskrepanz wird in der Photochemie des Enons **3** im Vergleich zu derjenigen des Esters **4** beobachtet. Isomerisiert sich **3** unter n, π^* -Anregung ($\lambda > 347$ nm) in 36proz. Ausbeute zum bicyclischen Äther **14** (s. Tab. 1), so tritt bei der Photolyse des Esters **4** ($\lambda = 254$ nm; simultane n, π^* - und π, π^* -Anregung) der **3** $\rightarrow$ **14** entsprechende Ringschluss nicht auf (s. Schemata 2 und 9). Einen analogen Unterschied im Verhalten zeigen die Epoxide **32** und **49** (s. Schema 9), die in ϵ -Stellung anstelle des Keton-Sauerstoffatoms einen Methylidensubstituenten aufweisen: cyclisiert sich **32**

Schema 9

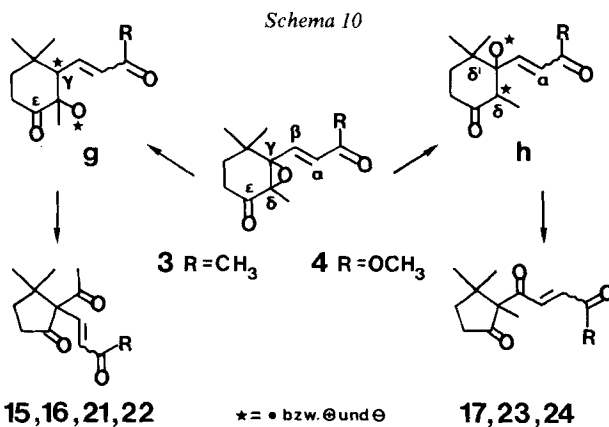


¹¹⁾ Die ^{13}C -NMR.-spektroskopische Untersuchung von **13** ist Teil einer Versuchsreihe, über die in Kürze berichtet wird [19].

($\lambda \geq 347$ nm) in 75proz. Ausbeute zu **31** [14], so zeigt **49** ($\lambda = 254$ nm) keine solche Isomerisierung [20]. Die Umwandlung zu bicyclischen Äthern vom Typus **14** wird auch bei den Jononderivaten **1** und **50** beobachtet [7], die beide in ε -Stellung nicht substituiert sind. Jedoch wird hier der bicyclische Äther **51**¹²⁾ bzw. **52** nur in geringer Ausbeute (1% bzw. 3%) gebildet. Analog zu **4** und **49** zeigt auch die Esterverbindung **2** ($\lambda = 254$ nm) keine Photoisomerisierung zu einem bicyclischen Äther vom Typus **14** [9]. Offenbar ist bei den Esterverbindungen **2**, **4** und **49** die Carbonylreaktivität des Enonsystems für eine Ringschlussreaktion vom Typus **3** $\rightarrow$ **14** stark herabgesetzt.

Der Vergleich der Ausbeuten der Enoläther **14** (36%), **51** (1%) bzw. **52** (3%) weist auf eine ausgeprägte Wechselwirkung der Ketogruppe in ε -Stellung mit dem C(δ)-Zentrum hin, die bei **3** nach der Photospaltung der C, C-Bindung des Oxirans vermutlich in Zwischenstufen vom Typus **d** bzw. **e** wirksam wird (bzgl. **d** und **e** s. auch Diskussion in [7]) und den Ringschluss zu **14** begünstigt.

In diesem Zusammenhange festzuhalten ist auch der Befund, dass unter den Photoprodukten der ε -Ketoverbindungen **3** und **4** keine Produkte einer Cycloeliminiierung nachgewiesen wurden. Dies steht im Gegensatz zu den Ergebnissen der Photolysen der in ε -Stellung nicht substituierten Epoxide **1** und **2** wie auch im Gegensatz zu den Resultaten der Photolysen der Epoxyverbindungen **32** und **49**, die einen ε -Methylidensubstituenten aufweisen. So erfolgt bei der Bestrahlung ($\lambda = 254$ nm) von **1** (π, π^* -Anregung) und **2** (n, π^* - wie auch π, π^* -Anregung) Cycloeliminiierung zu einer Carbenzwischenstufe **f** ($R = CH_3$ bzw. $R = OCH_3$), die sich zu einer Cyclopropenverbindung **53** ($R = CH_3$; 13%) bzw. **54** ($R = OCH_3$; 6%) cyclisiert oder zu einer Allenverbindung **55** ($R = CH_3$; 7%) bzw. **56** ($R = OCH_3$; 2%) reagiert [7] [9]. Unter den gleichen Bestrahlungsbedingungen ($\lambda = 254$ nm) zeigen die Epoxyverbindungen **32** und **49** sogar nur Photocycloeliminiierung unter Spaltung der C, C-Bindung und je einer der C, O-Bindungen des Oxirans [14] [20]. Bei der Anregung von **3** und **4** mit Licht von $\lambda = 254$ nm hingegen wurden nur Produkte eines C, O-Bindungsbruchs des Oxirans, aber keine Produkte einer C, C-Bindungsspaltung nachgewiesen. Die Photospaltung der (C(γ)-O)-Bindung führt zu einer Zwischenstufe **g**, aus der unter 1,2-



¹²⁾ Der Äther **51** wurde nur unter π, π^* -Anregung ($\lambda = 254$ nm) von **1** erhalten [7].

Verschiebung des C(ϵ)-Restes an das C(γ)-Zentrum die Ringverengungsprodukte **15**, **16**, **21** und **22** gebildet werden (s. *Schema 10*). In Konkurrenz zur C(γ)-O-Bindungsspaltung tritt Photospaltung der C(δ)-O-Bindung auf. Sie führt zu einer Zwischenstufe **h**, die unter 1,2-Wanderung des C(δ')-Restes an das C(δ)-Zentrum (s. *Schema 10*) zu den Ringverengungsprodukten **17**, **23** bzw. **24** reagiert. Dieser Modus der $^1\pi, \pi^*$ -induzierten Oxiranspaltung stellt in der Photochemie konjugierter γ, δ -Epoxy-en-carbonyl-Verbindungen ein *Novum* dar, da diese Substrate neben (E/Z)-Isomerisierungen sonst stets nur β -Spaltungen¹³⁾ ((C(γ)-C(δ))- bzw. (C(γ)-O)-Spaltung) erfahren. Vermutlich wird in **3** und **4** bei der direkten Anregung des konjugierten Epoxy-en-carbonyl-Systems ($\lambda = 254$ nm) eine intramolekulare Energieübertragung auf den Keto-Chromophor in ϵ -Stellung ausgelöst, der dann die Spaltung der C(δ)-O-Bindung folgt (β -Spaltung aus dem angeregten Sechsringketon). Durch gezielte $^1\pi, \pi^*$ -Anregung ($\lambda \geq 280$ nm) des Ketons in ϵ -Stellung kann bei **4** dann auch tatsächlich diese C(δ)-O-Spaltung und Isomerisierung zu **24** (44%) und **23** (9%) induziert werden. Im Falle der Triplettensensibilisierung von **4** mit Acetophenon ($\lambda \geq 347$ nm) wird jedoch der Sechsringketon-Chromophor offenbar nicht angeregt, und keine C(δ)-O-Spaltung ausgelöst. Die Anregungsenergie wird hier vom ungesättigten Esterchromophor übernommen, der unter (E/Z)-Isomerisierung zu **20** (12%) und unter β -Spaltung (Bruch der C(γ)-O-Bindung) zu **21** (26%) und **22** (20%) reagiert.

Die Ergebnisse der hier diskutierten Photolysen lassen sich wie folgt zusammenfassen: konjugierte ϵ -Oxo- γ, δ -epoxy-carbonylverbindungen vom Typus **3** bzw. **4** zeigen die Photochemie eines gemischten Chromophors. Sie gehen Photoreaktionen ein, die für γ, δ -Epoxy-en-carbonylverbindungen typisch sind, reagieren aber auch wie α, β -Epoxy-ketone (z. B. unter $^1\pi, \pi^*$ -Anregung infolge intramolekularer Energieübertragung auf die ϵ -Ketogruppe). Als wesentlicher Befund wurde ein ausgeprägter Einfluss der ϵ -Ketogruppe auf die Reaktivität des γ, δ -Epoxy-enonsystems nachgewiesen: die ϵ -Ketogruppe erleichtert die unter C, C-Bindungsspaltung des Oxirans verlaufende Isomerisierung **3** $\rightarrow$ **14**, verhindert aber offenbar Cycloeliminierungsreaktionen vom Typus **1** $\rightarrow$ **f**. Schliesslich erschwert die ϵ -Ketogruppe die thermische wie auch die säurekatalysierte Isomerisierung des (Z)-Epoxy-enons **13** zum Furan **18**.

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

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen (vgl. [22]). Die Säulenchromatographie erfolgte in Stufensäulen an der 100–200fachen Menge Kieselgel (SiO₂) der Korngrösse 0,063–0,200 mm (70–230 mesh ASTM). Die hierbei verwendeten Laufmittel sind jeweils im Text vermerkt. Bei den *Bestrahlungen* kamen zur Anwendung: Hg-Niederdruckbrenner TNM 15/32 (*Lampe A*) der Quarzlampen GmbH, Hanau, und 125-W-Hg-Mitteldruckbrenner (*Lampe B*) von Philips. In der *Versuchsanordnung I* wurde die Lampe zentral in die Photolyse-lösung getaucht, die intern mit Hilfe eines Magnetkerns gerührt wurde. In der *Versuchsanordnung II* wurde in einem NMR.-Messrohr (aus Quarz bzw. aus Pyrex-Glas) bestrahlt, das direkt an einem wassergekühlten Lampenschacht aufgeklebt war. Als *Filterlösung A* wurde die Lösung von 750 g NaBr und 9 g Pb(NO₃)₂ in 1 l Wasser ($\lambda \geq 347$ nm) verwendet. Zur $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Kontrolle der Photolysen wurde ein Varian T-60 NMR.-Spektrometer verwendet. *Abkürzungen*: i. V. = Wasserstrahlvakuum, qa = Quartett.

¹³⁾ Zum Begriff der photochemischen β -Spaltung s. [21].

Herstellung des Epoxy-enons 3. – *Epoxydierung von 6.* Eine Lösung von 1,0 g (4,8 mmol) **6** [11] in 10 ml Benzol wurde mit 20 mg (0,076 mmol) VO(acac)₂ sowie einer Lösung von 1,0 g (11,1 mmol) *t*-Butylhydroperoxid in 10 ml Benzol versetzt. Das Gemisch wurde 4 Std. bei RT. gerührt, mit 20 ml ges. FeSO₄-Lösung versetzt und aufgearbeitet. Die Säulenchromatographie des Rohproduktes an Kieselgel in Äther/Hexan 4:1 ergab 835 mg (78%). – (E)-4-(5'-Hydroxy-2',2',6'-trimethyl-1',6'-epoxy-1'-cyclohexyl)-3-buten-2-on (**7**), Smp. 63° (Äther/Hexan). – UV. (0,1745 mg in 10 ml): 226 (11500). – UV. (22,9 mg in 5 ml): 325 S (46), Endabsorption bis 390. – IR.: 3580m, 3480mbr., 3000w, 2960s, 2930s, 2870m, 1705s, 1685s, 1630s, 1470s, 1450s, 1435m, 1425m, 1390s, 1380s, 1365s, 1300s, 1250sbr., 1230m, 1200w, 1165m, 1140m, 1120w, 1075m, 1070m, 1045s, 1015s, 1005m, 980s, 965m, 900w, 890w, 700w. – ¹H-NMR.: 0,97, 1,15 (2 s, 2 H₃C–C(2')); 1,0–1,8 (m, 2 H–C(3'), 2 H–C(4')); 1,28 (s, H₃C–C(6')); 2,23 (s, 3 H–C(1)); 2,25 (m, HO–C(5')); 3,70 (m, w_{1/2} = 18, H–C(5')), wird bei Zugabe von D₂O t-artig; 6,53 (AB-System, δ_A = 6,22, δ_B = 6,84, J = 16, H–C(3), H–C(4)). – ¹³C-NMR.: 17,42, 25,39, 26,00, 27,96 (4 qa, C(1), 2 H₃C–C(2'), H₃C–C(6')); 26,82, 32,55 (2 t, C(3'), C(4')); 68,01 (d, C(5')); 132,87, 141,40 (2 d, C(3), C(4)); 33,30 (s, C(2')); 67,92, 72,74 (2 s, C(1'), C(6')); 197,22 (s, C(2)). – MS.: 224 (M⁺, C₁₃H₂₀O₃, 2), 181 (31), 165 (10), 163 (28), 149 (14), 135 (11), 125 (17), 123 (77), 109 (12), 107 (13), 95 (14), 91 (12), 81 (26), 79 (10), 77 (10), 55 (15), 43 (100), 41 (18).

C₁₃H₂₀O₃ (224,29) Ber. C 69,61 H 8,99% Gef. C 69,62 H 8,97%

Oxydation von 7. Zu einer Suspension von 3,0 g (14,0 mmol) Pyridiniumchlorochromat [12] und 300 mg (3,67 mmol) wasserfreiem Natriumacetat in 20 ml CH₂Cl₂ wurde die Lösung von 500 mg (2,23 mmol) **7** in 20 ml CH₂Cl₂ gegeben. Das Gemisch wurde 20 Std. bei RT. gerührt und analog zur Vorschrift [12] aufgearbeitet. Das Rohprodukt ergab bei der Kristallisation aus Äther/Hexan 452 mg (91%). – (E)-4-(2',2',6'-Trimethyl-5'-oxo-1',6'-epoxy-1'-cyclohexyl)-3-buten-2-on (**3**), Smp. 82–83° (Hexan/Äther), Sdp. 90°/0,02 Torr. – UV. (0,1298 mg in 10 ml): 230 (12400). – UV. (7,96 mg in 10 ml): 304 (177), Endabsorption bis 390 nm. – IR.: 3020w, 2970s, 2940m, 2910w, 2880m, 1710s, 1690s, 1635s, 1470m, 1450m, 1425w, 1410m, 1395m, 1385m, 1370m, 1360s, 1330w, 1305s, 1265s, 1250s, 1215w, 1170m, 1140w, 1120w, 1090m, 1075m, 1030m, 1000w, 980s, 965m, 920w, 895w, 880m. – ¹H-NMR.: 1,07, 1,22, 1,24 (3 s, 2 H₃C–C(2'), H₃C–C(6')); 1,25–1,50 und 1,85–2,65 (2 m, 2 H–C(3'), 2 H–C(4')); 2,25 (s, 3 H–C(1)); 6,55 (AB-System, δ_A = 6,24, δ_B = 6,86, J = 15, H–C(3), H–C(4)). – ¹³C-NMR.: 11,88, 23,27, 26,73, 27,98 (4 qa, C(1), 2 H₃C–C(2'), H₃C–C(6')); 31,92, 33,30 (2 t, C(3'), C(4')); 132,79, 137,89 (2 d, C(3), C(4)); 33,95 (s, C(2')); 66,39, 73,67 (2 s, C(1'), C(6')); 196,40, 204,69 (2 s, C(5'), C(2)). – MS.: 222 (M⁺, C₁₃H₁₈O₃, < 1), 179 (28), 137 (14), 125 (16), 123 (85), 109 (30), 95 (11), 43 (100), 41 (15).

C₁₃H₁₈O₃ (222,27) Ber. C 70,24 H 8,16% Gef. C 70,18 H 8,22%

Photolysen von 3. – Mit Licht von λ = 254 nm. Eine Lösung von 1,6 g (7,2 mmol) **3** in 160 ml CH₃CN wurde in der Anordnung I mit der Lampe A bis zu einem Umsatz von 70% bestrahlt. Nach dem Eindampfen i. V. wurde das Rohprodukt rasch an SiO₂ (desaktiviert mit 5% H₂O) in Äther/Hexan 7:3 chromatographiert. Die ¹H-NMR.-Analyse und die Auswaage der 7 Chromatographiefraktionen ergab als Produktverteilung 14% **13**, 23% **17**, 6% **15**, 6% **16**, ca. 5% **18** und 46% komplexes Gemisch unbekannter Produkte (vermutlich Polymere)¹⁴.

Grössere Mengen an **13**, und **15–17** wurden erst bei mehrfacher Wiederholung der Photolyse und nach mehrmaliger Säulenchromatographie rein erhalten. So wurde z. B. das (Z)-Epoxy-enon **13** beim Umkristallisieren einer Mischfraktion von **3** und **13** aus Äther/Hexan in der Mutterlauge angereichert und dann mittels Säulenchromatographie an SiO₂ (Merck-Fertigsäule, Kieselgel 60) in Cyclohexan/Essigester 4:1 rein isoliert. – (Z)-4-(2',2',6'-Trimethyl-5'-oxo-1',6'-epoxy-1'-cyclohexyl)-3-buten-2-on (**13**), Sdp. 100°/0,001 Torr. – UV. (0,032 mg in 5 ml): 217 (8400). UV. (0,7318 mg in 5 ml): 304 (116). – IR.: 3030w, 3010w, 2970s, 2940s, 2910m, 2880m, 1710s, 1625m, 1471m, 1468m, 1450m, 1425m, 1411s, 1390s, 1370s, 1355s, 1335m, 1295m, 1265w, 1250w, 1235w, 1215w, 1175s, 1105w, 1088m, 1072m, 1032s, 1025s, 1005w, 975m, 940w, 930w, 920w, 895m, 881m, 840w, 670w. – ¹H-NMR.: 1,08, 1,16, 1,19 (3 s, 2 H₃C–C(2'), H₃C–C(6')); 1,15–1,60 und 1,80–2,50 (2 m, 2 H–C(3'), 2 H–C(4')); 2,20 (s, 3 H–C(1)); 6,06 (AB-System, δ_A = 5,88, δ_B = 6,24, J = 12, H–C(3), H–C(4)). – ¹³C-NMR. (das Raumtemperatur-Spektrum weist z. T. stark verbreiterte Signale auf; es ist daher das Koaleszenzspektrum (80°) angegeben): 12,57, 23,89, 26,73, 30,57 (4 qa, C(1), 2 H₃C–C(2'),

¹⁴) **13** und **15–17** liegen dem ¹H-NMR.-Spektrum zufolge im Photolyserohprodukt vor, das Furan **18** hingegen nicht.

$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6'')$; 32,89, 33,67 (2 *t*, C(3'), C(4'')); 131,80, 132,55 (2 *d*, C(3), C(4)); 35,10 (*s*, C(2'')); 66,33, 73,61 (2 *s*, C(1'), C(6'')); 198,63, 204,85 (2 *s*, C(5'), C(2)). Bei -80° (CD_2Cl_2) zeigt das Spektrum das Vorliegen zweier Konformere im Verhältnis von ca. 1:1 (Verdoppelung der Signale u. a. von C(1), C(2), C(3), C(4), C(1'), C(6'')). – MS.: 222 (M^+ , $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$, 4), 207 (< 1), 179 (25), 137 (11), 123 (100), 109 (41), 97 (10), 95 (12), 55 (11), 43 (84), 41 (14).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (222,27) Ber. C 70,24 H 8,16% Gef. C 70,32 H 8,33%

6-Methyl-6-(5'-methyl-2'-furyl)hepta-2,3-dion (18). – UV. (0,0776 mg in 5 ml): 218 (10 168). UV. (1,94 mg in 10 ml): 267 (584). UV. (4,85 mg in 5 ml): 423 (23). – IR.: 3120w, 2980s, 2950s, 2930s, 2890s, 2880s, 1720s, 1685m, 1660m, 1620m, 1565s, 1475s, 1460s, 1455s, 1440s, 1420s, 1410s, 1390s, 1370s, 1355s, 1315m, 1300m, 1235m, 1220s, 1195s, 1170m, 1140m, 1115s, 1070s, 1035m, 1020s, 955m, 935s, 910m, 880w, 690w, 665w. – $^1\text{H-NMR}$.: 1,26 (2 *s*, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$, 3 *H-C(7)*); 1,83 (*t*-artiges *m*, $J=8$, 2 *H-C(5)*); 2,21, 2,27 (2 *s*, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(5')$, 3 *H-C(1)*); 2,53 (*t*-artiges *m*, $J=8$, 2 *H-C(4)*); 5,67–5,78 (*m*, $w_{1/2}=3$, *H-C(3')*, *H-C(4')*). – $^{13}\text{C-NMR}$.: 13,46, 23,48, 26,70 (4 *qa*, wobei 2 *qa* überlagert bei 26,70, C(1), C(7), $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(5')$); 31,42, 35,17 (2 *t*, C(4), C(5)); 104,67, 105,55 (2 *d*, C(3'), C(4'')); 35,17 (*s*, überlagert von *t*, C(6)); 150,29, 159,36 (2 *s*, C(2'), C(5'')); 196,92, 198,60 (2 *s*, C(2), C(3)). – MS.: 222 (M^+ , $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$, 10), 179 (26), 137 (10), 123 (100), 109 (47), 43 (61).

(E)-4-(1'-Acetyl-2',2'-dimethyl-5'-oxo-1'-cyclopentyl)-3-buten-2-on (15), Sdp. $110^\circ/0,03$ Torr. – UV. (0,1092 mg in 5 ml): 232 (8996). UV. (3,0 mg in 5 ml): 290 (348), 296 S (337); 305 S (307), Endabsorption bis 400. – IR.: 3000w, 2962s, 2935m, 2875w, 1748s, 1704s, 1682s, 1620s, 1472m, 1448w, 1420m, 1391m, 1371m, 1355s, 1315w, 1289m, 1275m, 1250m, 1245m, 1220m, 1185m, 1170s, 1150m, 1095w, 1082w, 1060w, 992m, 960w. – $^1\text{H-NMR}$.: 1,01, 1,20 (2 *s*, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2'')$); 1,20–2,55 (*m*, 2 *H-C(3')*, 2 *H-C(4')*); 2,12, 2,23 (2 *s*, CH_3CO , 3 *H-C(1)*); 6,56 (*AB*-System, $\delta_A=6,30$, $\delta_B=6,80$, $J=16$, *H-C(3)*, *H-C(4)*). – $^{13}\text{C-NMR}$.: 24,40, 25,35, 27,61, 30,71 (4 *qa*, C(1), CH_3CO , 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2'')$); 33,70, 35,97 (2 *t*, C(3'), C(4'')); 132,40, 140,22 (2 *d*, C(3), C(4)); 44,99 (*s*, C(2'')); 74,25 (*s*, C(1'')); 196,63, 204,31, 213,81 (3 *s*, C(5'), CH_3CO , C(2)). – MS.: 222 (M^+ , $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$, < 1), 207 (1), 180 (23), 165 (51), 163 (23), 125 (15), 124 (14), 123 (100), 109 (11), 95 (10), 43 (89), 41 (12).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (222,27) Ber. C 70,24 H 8,16% Gef. C 69,98 H 8,29%

(Z)-4-(1'-Acetyl-2',2'-dimethyl-5'-oxo-1'-cyclopentyl)-3-buten-2-on (16), Smp. 86° (Pentan). – UV. (0,204 mg in 5 ml): 240 S (2595). UV. (2,9 mg in 5 ml): 313 S (203), 325 S (138), Endabsorption bis 390. – IR.: 3025w, 2960m, 2930m, 2900w, 2880w, 2870w, 1750s, 1705s, 1611m, 1468m, 1460m, 1420w, 1405m, 1388m, 1370m, 1350s, 1315w, 1270w, 1240w, 1220m, 1175s, 1160m, 1140w, 1130m, 1102w, 1065w, 1055w, 1018w, 995m, 975w, 935w, 910w, 842w, 708m, 680m. – $^1\text{H-NMR}$.: 0,90, 1,13 (2 *s*, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2'')$); 1,40–1,90 und 2,00–2,70 (2 *m*, 2 *H-C(3')*, 2 *H-C(4')*); 2,04, 2,19 (2 *s*, 3 *H-C(1)*, CH_3CO); 6,12 (*AB*-System, $\delta_A=5,84$, $\delta_B=6,36$, $J=12$, *H-C(3)*, *H-C(4)*). – $^{13}\text{C-NMR}$.: 24,79, 25,52, 30,13, 30,23 (4 *qa*, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2'')$, CH_3CO , C(1)); 33,24, 35,42 (2 *t*, C(3'), C(4'')); 133,41, 134,07 (2 *d*, C(3), C(4)); 44,32 (*s*, C(2'')); 74,69 (*s*, C(1'')); 199,02, 202,88, 210,47 (3 *s*, C(5'), CH_3CO , C(2)). – MS.: 222 (M^+ , $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$, < 1), 207 (1), 180 (9), 165 (22), 163 (19), 162 (27), 161 (10), 147 (45), 125 (10), 124 (16), 123 (47), 91 (15), 77 (13), 55 (10), 45 (12), 43 (100), 41 (16).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (222,27) Ber. C 70,24 H 8,16% Gef. C 70,37 H 8,26%

(Z)-5-(1',2',2'-Trimethyl-5'-oxo-1'-cyclopentyl)-3-penten-2,5-dion (17), Sdp. $100^\circ/0,01$ Torr. – UV. (0,0878 mg in 5 ml): 223 (5950). UV. (2,03 mg in 2 ml): Endabsorption bis 400. – IR.: 2960s, 2940m, 2870m, 1751s, 1740s, 1710s, 1685s, 1605s, 1470m, 1460m, 1420m, 1410m, 1405m, 1390s, 1377s, 1365m, 1355s, 1275m, 1242m, 1230m, 1180m, 1168s, 1140m, 1102w, 1075w, 1052m, 1030s, 1010m, 991m, 975m, 960w, 895w. – $^1\text{H-NMR}$.: 0,97, 1,11, 1,8 (3 *s*, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1')$, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2'')$); 1,2–2,7 (*m*, 2 *H-C(3')*, 2 *H-C(4')*); 2,19 (*s*, 3 *H-C(1)*); 6,26 (*AB*-System, $\delta_A=6,16$, $\delta_B=6,36$, $J=12$, *H-C(3)*, *H-C(4)*). – $^{13}\text{C-NMR}$.: 14,21, 24,46, 24,62, 29,04 (4 *qa*, C(1), $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1')$, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2'')$); 33,82, 35,60 (2 *t*, C(3'), C(4'')); 129,65, 141,05 (2 *d*, C(3), C(4)); 43,17 (*s*, C(2'')); 67,35 (*s*, C(1'')); 200,93, 201,70, 217,27 (3 *s*, C(2), C(5), C(5')). – MS.: 222 (M^+ , $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$, 4), 207 (2), 194 (6), 179 (12), 166 (50), 126 (15), 125 (48), 124 (50), 111 (56), 98 (24), 97 (100), 83 (56), 69 (18), 55 (37), 53 (10), 43 (81), 41 (34).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (222,27) Ber. C 70,24 H 8,16% Gef. C 70,05 H 8,08%

$^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Kontrolle der Photolyse. Eine Lösung von 103 mg (0,46 mmol) 3 in 0,5 ml CD_3CN wurde in der Anordnung II mit der Lampe A bis zu einem Umsatz von 50% bestrahlt

($^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle). Neben starker Filmbildung (vermutlich Polymere) zeigte die Lösung die gleichen Produkte wie diejenige der vorangegangenen Photolyse.

Mit Licht von $\lambda \geq 347 \text{ nm}$ in Acetonitril. Eine Lösung von 1,0 g (4,5 mmol) **3** in 200 ml CH_3CN wurde in der Anordnung I mit der Lampe B hinter dem Filter A bis zu einem Umsatz von 75% bestrahlt. Nach dem Eindampfen der Lösung wurde das Rohprodukt an SiO_2 in Hexan/Cyclohexan/Essigester 2:2:1 chromatographiert. Die Auswaage der Fraktionen ergab in Verbindung mit der $^1\text{H-NMR}$ -Analyse als Produktverteilung 11% **13**, 14% **15**, 12% **16**, 21% **14**, 12% **18** und 3% **19** sowie 27% eines komplexen Gemisches unbekannter Produkte (vermutlich Polymere)¹⁵. Die Isolierung präparativer Mengen von **13**–**16** wurde durch wiederholte Säulenchromatographie erreicht. – *1,3,7,7-Tetramethyl-2,11-dioxa-3,5-bicyclo[4.4.1]undecadien-10-on (14)*, Smp. 76° (Äther). – UV. (0,1238 mg in 5 ml): 252 (9970). UV. (5,6 mg in 5 ml): Endabsorption bis 400. – IR.: 3060w, 2995m, 2970s, 2930s, 2910m, 2875m, 1725s, 1655m, 1640s, 1470w, 1461m, 1450m, 1430m, 1409s, 1385s, 1370s, 1350s, 1320w, 1310w, 1290w, 1220m, 1195s, 1189s, 1172s, 1148m, 1125s, 1105w, 1072s, 1062s, 1032w, 1015m, 995m, 962m, 952w, 940w, 932m, 882m, 875m, 868s, 700w. – $^1\text{H-NMR}$.: 1,08, 1,22 (2 s, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(7)$); 1,58 (s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1)$); 1,97 (s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3)$); 1,35–1,45 und 2,10–2,50 (2 m, 2 $\text{H}-\text{C}(8)$, 2 $\text{H}-\text{C}(9)$); 4,85 (AB-System, $\delta_A = 4,58$, $\delta_B = 5,12$, $J = 7$, $\text{H}-\text{C}(4)$, $\text{H}-\text{C}(5)$). – $^{13}\text{C-NMR}$.: 22,02, 23,01, 23,35, 26,18 (4 qa, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1)$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3)$, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(7)$); 35,42, 37,21 (2 t, $\text{C}(8)$, $\text{C}(9)$); 95,28, 108,96 (2 d, $\text{C}(4)$, $\text{C}(5)$); 39,29 (s, $\text{C}(7)$); 107,28 (s, $\text{C}(1)$); 152,72, 161,20 (2 s, $\text{C}(3)$, $\text{C}(6)$); 196,98 (s, $\text{C}(10)$). – MS.: 222 (M^+ , $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$, 23), 207 (1), 179 (44), 137 (10), 123 (100), 109 (32), 43 (52).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (222,27) Ber. C 70,24 H 8,16% Gef. C 70,15 H 8,20%

(*Z*)-4-(5'-Hydroxy-2',2',5'-trimethyl-6'-oxo-1'-bicyclo[2.1.1]hexyl)-3-buten-2-on (**19**), Smp. 100° (Pentan). – UV. (0,0308 mg in 5 ml): 220 Sch. (2883). UV. (2,1 mg in 2 ml CH_3CN): 290 (63). – IR.: 3580m, 3450wbr., 3030w, 2970m, 2960m, 2930m, 2870m, 1745s, 1715m, 1701s, 1625w, 1465w, 1460w, 1450w, 1415w, 1390w, 1380m, 1370s, 1359s, 1320m, 1305w, 1270m, 1260m, 1202w, 1180w, 1150m, 1110m, 1100m, 1075s, 1010w, 955w, 915s, 835w, 680w. – $^1\text{H-NMR}$.: 1,04, 1,10, 1,33 (3 s, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2')$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(5')$); 1,64 (AB-System, $\delta_A = 1,48$, $J_1 = 12$, $J_2 = 3$, $\delta_B = 1,81$, $J_1 = 12$, $J_2 = 8$, 2 $\text{H}-\text{C}(3')$); 2,30 (2 s, 3 $\text{H}-\text{C}(1)$, $\text{HO}-\text{C}(5')$); 2,37 ($d \times d \times d$, $J_1 = 8$, $J_2 = 3$, $J_3 = 1$, überlagert von s bei 2,30, $\text{H}-\text{C}(4')$); 5,76 (AB-System, $\delta_A = 5,62$, $J_1 = 22$, $J_2 = 1$, $\text{H}-\text{C}(3)$, $\delta_B = 5,92$, $J_1 = 12$, $\text{H}-\text{C}(4)$). Einstrahlung bei 1,48 sowie bei 1,81 $\rightarrow$ Vereinfachung des Signals bei 2,37; Einstrahlung bei 5,62 $\rightarrow d \times d$ ($J_1 = 8$, $J_2 = 3$) bei 2,37; Einstrahlung bei 2,37 löscht die Kopplung $J_2 = 1$ bei $\delta_A = 5,62$. Bei der Zugabe von 3,39 mg $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ zur Lösung von 14 mg **19** in CCl_4 wird folgendes $^1\text{H-NMR}$ erhalten: 1,44, 1,52 (2 s, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2')$); 2,12 (s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(5')$); 2,00–2,42 (m, 2 $\text{H}-\text{C}(3')$); 2,72 (s, 3 $\text{H}-\text{C}(1)$); 3,60–3,82 (*d*-artiges m, $\text{H}-\text{C}(4')$); 6,16 (br. s, $\text{HO}-\text{C}(5')$); 6,52 (AB-System, *A*-Teil etwas verbreitert, $\delta_A = 6,44$, $\delta_B = 6,58$, $J = 10$, $\text{H}-\text{C}(3)$, $\text{H}-\text{C}(4)$). – $^{13}\text{C-NMR}$.: 24,07, 25,22, 27,29, 31,17 (4 qa, $\text{C}(1)$, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2')$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(5')$); 37,79 (t, $\text{C}(3')$); 55,56 (*d*, $\text{C}(4')$); 131,60, 133,45 (2 d, $\text{C}(3)$, $\text{C}(4)$); 42,80 (s, $\text{C}(2')$); 68,20 (s, $\text{C}(1')$); 82,11 (s, $\text{C}(5')$); 205,72, 211,31 (2 s, $\text{C}(2)$, $\text{C}(6')$). – MS.: 222 (M^+ , $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$, 3), 207 (1), 204 (2), 189 (7), 180 (23), 179 (60), 165 (10), 161 (17), 152 (10), 149 (10), 147 (10), 137 (32), 135 (15), 134 (20), 133 (22), 125 (11), 124 (11), 123 (14), 121 (10), 119 (24), 111 (30), 109 (12), 107 (20), 105 (12), 96 (15), 95 (10), 93 (25), 91 (20), 79 (10), 77 (15), 55 (25), 43 (100), 41 (31).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (222,27) Ber. C 70,24 H 8,16% Gef. C 70,33 H 8,36%

$^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Kontrolle der Photolyse. Eine Lösung von 106 mg (0,48 mmol) **3** in 0,5 ml CD_3CN wurde in der Versuchsanordnung II (Lampe B, 250 W; Filter A) bestrahlt ($^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle). Bei einem 80proz. Umsatz von **3** wies die Photolyselösung das gleiche Produktbild wie das Photolyserohprodukt der voranstehenden präparativen Bestrahlung auf.

Mit Licht von $\lambda \geq 347 \text{ nm}$ in Pentan. Eine Lösung von 1,0 g (4,5 mmol) **3** in 220 ml Pentan wurde analog zur Photolyse in CH_3CN bis zu einem Umsatz von 80% bestrahlt, und die Photolyselösung unter den gleichen Bedingungen aufgearbeitet. Produktverteilung: 7% **13**, 13% **15**, 11% **16**, 12% **18**, 36% **14** und 3% **19** sowie 18% eines komplexen Gemisches unbekannter Produkte, vermutlich Polymere.

¹⁵) Für die Verbindungen **13**–**16** gibt es Hinweise im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes. Das Furan **18** und der Alkohol **19** hingegen können weder im $^1\text{H-NMR}$ - noch im IR.-Spektrum des Photolyserohproduktes nachgewiesen werden.

Tabelle 3. Photolyse von 13 mit Licht von $\lambda \geq 347$ nm

[Min.]	Produktanteile [%] ^{a)}				
	3	13	14	15	16
0	100	–	–	–	–
15	75	–	25	–	–
30	44	3	41	10	2
45	41	5	39	11	4
60	34	8	38	13	7
120	20	12	39	19	10

a) Durch Integration über den Bereich der Signale der olefinischen Wasserstoffatome ermittelt.

Nachbestrahlungen. Photolyse von 13 in CD₃CN mit Licht von $\lambda \geq 347$ nm. Eine Lösung von 88 mg (0,40 mmol) (Z)-Epoxid 13 in 0,5 ml CD₃CN wurde in der Versuchsanordnung II (Lampe B, 125 W; Filter A) bestrahlt. Der Reaktionsverlauf wurde mittels ¹H-NMR. untersucht (s. Tab. 3). Nach 12 Std. Bestrahlung zeigte die Lösung für 13 einen Umsatz von ca. 90% und nahezu das gleiche Produktbild wie das Bestrahlungsprodukt der Photolyse von 3.

Photolyse von 15 in CD₃CN mit Licht von $\lambda \geq 347$ nm. Eine Lösung von 98 mg (0,44 mmol) 15 in 0,5 ml CD₃CN wurde in der Anordnung II (Lampe B, 250 W; Filter A) bestrahlt, und der Photolyseverlauf ¹H-NMR.-spektroskopisch verfolgt. Nach 1 Std. enthielt die Lösung nur 15 und 16 im Verhältnis 1:1. Dieses Verhältnis blieb bei der weiteren Bestrahlung auch nach 10 Std. konstant, doch trat unter unspezifischer Produktbildung eine Abnahme von 15 und 16 auf, so dass nach 53 Std. (Umsatz 95%) die Photolyse abgebrochen wurde.

Photolyse von 16 in CD₃CN mit Licht von $\lambda \geq 347$ nm. Eine Lösung von 56 mg (0,25 mmol) 16 in 0,5 ml CD₃CN wurde in der Anordnung II (Lampe B, 250 W; Filter A) bestrahlt, und der Reaktionsverlauf ¹H-NMR.-spektroskopisch verfolgt. Nach 30 Min. enthielt die Lösung nur 15 und 16 im Verhältnis 1:1. Dieses Verhältnis blieb bei der weiteren Bestrahlung konstant, nach 10 Std. jedoch wurde unter unspezifischer Produktbildung eine Abnahme von 15 und 16 beobachtet; so dass nach 42 Std. (Umsatz 85%) die Photolyse abgebrochen wurde.

Photolyse von 14 in CH₃CN unter ¹H-NMR.-spektroskopischer Kontrolle. Eine Lösung von 91 mg (0,41 mmol) 14 in 0,5 ml CD₃CN wurde in der Anordnung II (Lampe B, 250 W; Filter A) bestrahlt, und der Reaktionsverlauf ¹H-NMR.-spektroskopisch verfolgt. Die Lösung färbte sich bei der Photolyse rasch dunkelrot. Unter unspezifischer Produktbildung zeigte 14 nach 31 Std. einen Umsatz von ca. 10%.

Photolyse von 14 in CH₃CN unter O₂-Ausschluss. Eine Lösung von 25 mg (0,11 mmol) 14 in 2,5 ml CH₃CN wurde in 3fachem Gefrier-Tau-Cyclus in einer Pyrexampulle entgast und 72 Std. mit der Lampe B, 250 W, hinter dem Filter A bestrahlt. Das Gemisch wurde i.V. eingedampft. Die ¹H-NMR.-Analyse des Rohproduktes zeigte für 14 einen Umsatz von 90% und unspezifische Produktbildung.

Bestrahlung von 14 mit Licht von $\lambda = 254$ nm. Eine Lösung von 68 mg (0,306 mmol) 14 in 6,8 ml CH₃CN wurde hinter Quarz mit der Lampe A bis zu einem ca. 90proz. Umsatz von 14 bestrahlt. Die Säulenchromatographie des Rohproduktes an SiO₂ (reinst, Merck) in Äther/Hexan 1:1 lieferte Fraktionen, die komplexe Gemische unbekannter Produkte¹⁶⁾ darstellten. Die Verbindungen 3, 13, 15–17 konnten nicht nachgewiesen werden.

Thermolysen und andere Reaktionen von 3 und dessen Photolyseprodukte. – *Thermolyse von 13 in C₆D₁₂.* Eine Lösung von 140,1 mg (0,631 mmol) 13 in 2,13 g C₆D₁₂ wurde in gleichen Volumina auf 5 NMR.-Messrohre verteilt¹⁷⁾. Die Lösungen wurden im Gefrier-Tau-Cyclus entgast, bei $5 \cdot 10^{-4}$ Torr eingeschmolzen und im Ölbad auf 130,0, 149,5, 159,4 bzw. 170,5° erhitzt. In regelmässigen Abständen wurden die NMR.-Messrohre dem Bad entnommen und mit kaltem Wasser abgeschreckt. Der Ablauf der Isomerisierung wurde durch Messung des Integrals über die Signale der olefinischen H-Atome von

¹⁶⁾ Die Auftrennung der Gemische und die Strukturableitung der Produkte sind Gegenstand weiterer Versuche, über die später berichtet wird [23].

¹⁷⁾ Die Rohre wurden zuvor mit 40proz. NaOH-Lösung, H₂O und Alkohol gewaschen und i.HV. getrocknet.

13 und **18** ^1H -NMR.-spektroskopisch verfolgt. Bei den 4 Versuchsreihen wurden je 7-8 Messpunkte aufgenommen und der Logarithmus der normierten Konzentrationen gegen t aufgetragen. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k(T)$ wurde aus der Steigung der Geraden ermittelt. Die lineare Regression der Werte von $\ln k(T)$ versus $1/T$ ergibt aufgrund der Steigung der Geraden die Aktivierungsenergie E_a .

Thermolyse von 13 in CD_3CN . Eine Lösung von 118,7 mg (0,535 mmol) **13** in 1,54 g CD_3CN (filtriert und destilliert über Alox basisch Akt. I) wurde in gleichen Volumina auf 4 NMR.-Messrohre verteilt¹⁷⁾. Die Proben wurden in einem zweimaligen Gefrier-Tau-Cyclus entgast, bei 10^{-4} Torr abgeschmolzen und im Ölbad auf 131,5, 139,3, 149,5 bzw. 158,5° erhitzt. Bei den 4 Versuchsreihen wurden je 8 Messpunkte bestimmt, und analog zum vorangegangenen Versuch die Aktivierungsenergie E_a ermittelt.

Thermolyse von 3 in CD_3CN . Eine Lösung von 24 mg (0,101 mmol) **3** in 0,5 ml CD_3CN wurde in einem NMR.-Messrohr im Gefrier-Tau-Cyclus entgast, bei $7 \cdot 10^{-5}$ Torr eingeschmolzen und auf 160° erhitzt. Nach 24 Std. lag **3** unverändert vor (^1H -NMR.-Kontrolle).

Thermolyse von 3 in CCl_4 . Eine Lösung von 37 mg (0,17 mmol) **3** in 0,4 ml CCl_4 (TMS-Zusatz) wurde in einem ^1H -NMR.-Messrohr i.V. abgeschmolzen und 45 Min. auf 155° erhitzt; **3** lag hierbei unverändert vor.

Thermolyse von 13 in CCl_4 . Eine Lösung von 25 mg (0,11 mmol) **13** in 0,4 ml CCl_4 (TMS-Zusatz) wurde analog zum Vorgehen im Versuch mit **3** (s. oben) behandelt. Nach 45 Min. war der ^1H -NMR.-Analyse zufolge **13** quantitativ zum Furan **18** isomerisiert¹⁸⁾.

Säurebehandlung von 13. Eine Lösung von 8,5 mg (0,04 mmol) **13** in 8 ml abs., mit HCl-Gas gesättigtem Äther wurde nach 15 Min. Rühren bei RT. durch Alox neutral (Akt. III) filtriert und i.V. eingedampft, wobei nahezu quantitativ **18** erhalten wurde.

Säurebehandlung von 3. a) Eine Lösung von 11 mg (0,05 mmol) **3** in 11 ml abs., mit HCl-Gas gesättigtem Äther wurde wie im vorangegangenen Versuch behandelt und aufgearbeitet. Es wurde quantitativ **3** zurückerhalten.

b) Die Lösung von 97 mg (0,44 mmol) **3** in 2 ml HCl-gesättigtem Äther wurde 2 Tage bei RT. gerührt. Das Gemisch wurde mit festem Natriumcarbonat versetzt, mit Äther verdünnt und über Celite abfiltriert. Die Säulenchromatographie des Rohproduktes an SiO_2 in Äther/Hexan 1:1 ergab 80 mg (75%). - (E)-4-(4'-Chloro-2',6',6'-trimethyl-3'-oxo-1'-cyclohexen-1'-yl)-3-buten-2-on (**45**), Smp. 57° (Pentan/Äther). -

Tabelle 4. Kinetik der Thermolyse von **13** in Cyclohexan- d_{12}

T (°C)	$1/T \cdot 10^3$ (K ⁻¹)	$k \cdot 10^5$	$\ln k$	
130,0	2,4805	0,1215	-13,621	
149,5	2,3660	0,4858	-12,235	
159,4	2,3119	0,9031	-11,651	
170,5	2,2540	2,1750	-10,736	$\Delta G^\ddagger$ (25°) = $32,0 \pm 0,5$ kcal/mol
$A \cdot 10^7 = 4 \pm 5$				$\Delta H^\ddagger$ (25°) = $24,4 \pm 1,0$ kcal/mol
$E_a = 25,0 \pm 1,0$ kcal/mol				$\Delta S^\ddagger$ (25°) = $-25,7 \pm 3,0$ e.u.

Tabelle 5. Kinetik der Thermolyse von **13** in Acetonitril- d_3

T (°C)	$1/T \cdot 10^3$ (K ⁻¹)	$k \cdot 10^4$	$\ln k$	
131,5	2,4709	0,1641	-11,018	
139,3	2,4242	0,2870	-10,459	
149,5	2,3657	0,5866	-9,744	
158,5	2,3164	1,1920	-9,035	$\Delta G^\ddagger$ (25°) = $30,7 \pm 0,5$ kcal/mol
$A \cdot 10^8 = 8 \pm 7$				$\Delta H^\ddagger$ (25°) = $24,8 \pm 1,0$ kcal/mol
$E_a = 25,4 \pm 1,0$ kcal/mol				$\Delta S^\ddagger$ (25°) = $-19,8 \pm 2,5$ e.u.

¹⁸⁾ Vollständige Isomerisierung von **13** zu **18** wurde auch im GC. bei 210° auf einer 5proz. SE-30-Säule beobachtet.

UV. (0,0842 mg in 5 ml): 271 (9120). UV. (2 mg in 2 ml): 340 S (197), Endabsorption bis 450. - IR.: 3010wS, 2970m, 2935m, 2905wS, 2878w, 1700s, 1680s, 1614m, 1470m, 1462m, 1426w, 1390w, 1379m, 1365mS, 1359s, 1327m, 1308m, 1290w, 1263m, 1250m, 1238mS, 1217m, 1172m, 1138w, 1088w, 1058w, 1022w, 1008w, 980m, 955w, 928w, 910w, 852w. - ¹H-NMR.: 1,2, 1,22 (2 s, 2 H₃C-C(6')); 1,86 (d, J = 1, homoallylische Kopplung mit H-C(4), H₃C-C(2')); 2,2-2,5 (m, entarteter AB-Teil eines ABX-Systems, überdeckt durch s bei 2,33, 2 H-C(5')); 2,33 (s, 3 H-C(1)); 4,7 (d x d, J₁ = 11, J₂ = 8, X-Teil eines ABX-Systems, H-C(4')), 6,69 (AB-System, J = 16, δ_A = 6,2, H-C(3), δ_B = 7,18, wegen homoallylischer Kopplung von J = 1 Feinaufspaltung, H-C(4)). - MS.: 242 und 240 (M⁺, C₁₃H₁₇ClO₂, 10 bzw. 28), 205 (11), 197 (26), 177 (10), 163 (14), 150 (16), 137 (10), 136 (100), 135 (19), 121 (34), 91 (15), 43 (39), 41 (9), 39 (8).

C₁₃H₁₇ClO₂ (240,76) Ber. C 64,86 H 7,12 Cl 14,73% Gef. C 65,17 H 6,95 Cl 14,48%

c) Eine Lösung von 100 mg (0,45 mmol) **3** in 10 ml abs. CH₂Cl₂ wurde mit 77 mg (0,45 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure versetzt und 17 Std. unter Rückfluss gekocht. Das Gemisch wurde in 200 ml Äther aufgenommen, 2mal mit 0,25N Natriumcarbonatlösung gewaschen und aufgearbeitet. Die Säulenchromatographie des Rohproduktes an SiO₂ in Hexan/Äther 1:2 lieferte 109 mg (64%). - (E)-4-(2',6',6'-Trimethyl-3'-oxo-4'-tosyloxy-1'-cyclohexen-1'-yl)-3-buten-2-on (**47**), Smp. 104° (Äther). - UV. (0,117 mg in 5 ml CH₃CN): 228 (20090), 270 (12050). UV. (5 mg in 5 ml CH₃CN): 349 S (226), Endabsorption bis 400. - IR. (CHCl₃): 2970m, 2930m, 2870w, 1690s, 1680sS, 1610m, 1598m, 1492w, 1460w, 1360s, 1310m, 1290w, 1188m, 1172s, 1152w, 1120w, 1095m, 1065w, 1025m, 1020m, 1010w, 975s, 958s, 927m, 906w, 882wS, 860m, 825m, 812m. - ¹H-NMR.: 1,16, 1,31 (2 s, 2 H₃C-C(6')); 1,78 (d, J = 1, homoallylische Kopplung mit H-C(4), H₃C-C(2')); 2,1-2,3 (m, entarteter AB-Teil eines ABX-Systems, 2 H-C(5')); 2,3 (s, 3 H-C(1)); 2,43 (s, CH₃C₆H₄SO₃); 5,15 (d x d, J₁ = 10, J₂ = 8, X-Teil eines ABX-Systems, H-C(4')); 6,64 (AB-System, J = 16, δ_A = 6,16, H-C(3), δ_B = 7,14, verbreitert wegen homoallylischer Kopplung, H-C(4)); 7,25-8,00 (m, CH₃C₆H₄SO₃). - ¹³C-NMR.: 13,55, 21,61, 25,80, 27,96, 29,72 (5 qa, C(1), 2 H₃C-C(6'), H₃C-C(2'), CH₃C₆H₄SO₃); 43,81 (t, C(5')); 76,94 (d, C(4')); 127,90, 129,81 (4 d, je 2 d überlagert, 4 tertiäre C-Atome des Tosylrestes); 134,30, 138,89 (2 d, C(3), C(4)); 37,07 (s, C(6')); 130,00, 133,82 (2 s, 2 quaternäre C-Atome des Tosylrestes); 144,92, 157,88 (2 s, C(1'), C(2')); 191,18, 197,03 (2 s, C(6'), C(3')). - MS.: 376 (M⁺, C₂₀H₂₄O₅S, 3), 333 (9), 193 (60), 177 (14), 176 (16), 162 (14), 161 (17), 151 (11), 137 (17), 136 (100), 135 (15), 133 (25), 121 (14), 91 (48), 65 (13), 43 (55), 41 (10).

C₂₀H₂₄O₅S (376,48) Ber. C 63,82 H 6,43 S 8,52% Gef. C 63,74 H 6,32 S 8,53%

Hydrierung von 3 und 13. Eine Lösung von 151 mg (0,68 mmol) **3** in 3 ml C₂H₅OH wurde mit einer Spatelspitze 10proz. Pd/BaSO₄ versetzt, 2 Std. unter Wasserstoff gerührt, über *Celite* filtriert und eingedampft. Als Rückstand wurden 150 mg (98%) **25** erhalten.

In analoger Weise wurden 62 mg (0,28 mmol) **13** in 3 ml Äthanol hydriert, wobei 59 mg (94%) 4-(2',2',6'-Trimethyl-5'-oxo-1',6'-epoxy-1'-cyclohexyl)butan-2-on (**25**) vom Sdp. 120°/0,002 Torr anfielen. - UV. (3,91 mg in 5 ml): 291 (42). - IR.: 2962m, 2935m, 2900mS, 2875w, 1720s, 1706s, 1471m, 1445m, 1410m, 1390w, 1370m, 1352m, 1330w, 1301m, 1275wS, 1211w, 1160m, 1090m, 1080mS, 1060w, 1030m, 1010w, 990w, 960w, 918w, 889w, 680w. - ¹H-NMR. (CDCl₃): 1,04, 1,13, 1,30 (3 s, 2 H₃C-C(2'), H₃C-C(6')); 1,10-1,40 und 1,80-2,60 (m, 2 H-C(3), 2 H-C(4), 2 H-C(3'), 2 H-C(4')); 2,12 (s, 3 H-C(1)). - ¹³C-NMR.: 12,77, 23,25, 25,85, 29,93 (4 qa, C(1), 2 H₃C-C(2'), H₃C-C(6')); 20,40, 31,77, 33,44, 39,90 (4 t, C(3), C(4), C(3'), C(4')); 35,48 (s, C(2')); 65,78, 72,46 (2 s, C(1'), C(6')); 206,89, 207,02 (2 s, C(2), C(5')). - MS.: 224 (M⁺, C₁₃H₂₀O₃, 3), 181 (23), 125 (10), 123 (23), 121 (22), 111 (11), 95 (16), 55 (13), 43 (100), 41 (15).

C₁₃H₂₀O₃ (224,29) Ber. C 69,61 H 8,99% Gef. C 69,57 H 8,96%

Basenkatalysierte Isomerisierung von 16 zu 19 an Florisil. Eine Lösung von 282 mg (1,27 mmol) (1:1)-Gemisch von **15** und **16** in Hexan/Cyclohexan/Essigester 2:2:1 wurde an 60 g *Florisil*¹⁹⁾ chromatographiert und ergab 122 mg **15** sowie 110 mg eines Gemisches, das der ¹H-NMR.-Analyse zufolge zu 55% aus **19** und zu 45% aus **16** bestand.

¹⁹⁾ Die überstehende Lösung einer Suspension von *Florisil* in H₂O, welche über Nacht stark gerührt worden war, zeigte einen pH-Wert von 9,4.

Hydrierung von 19. Eine Lösung von 31 mg (0,14 mmol) **19** in 3 ml Äthanol wurde mit einer Spatelspitze 10proz. Pd/BaSO₄ versetzt und nach 3 Std. Rühren unter H₂ durch *Celite* filtriert und eingedampft: 31 mg (99%) 4-(5'-Hydroxy-2',2',5'-trimethyl-6'-oxo-1'-bicyclo[2.1.1]hexyl)butan-2-on (**34**), Smp. 95° (Pentan). – IR.: 3595w, 3430mbr., 2965s, 2935s, 2870m, 1740s, 1698s, 1465w, 1450m, 1435w, 1410w, 1390m, 1375m, 1370m, 1350s, 1285m, 1278mS, 1245w, 1220wS, 1200m, 1163w, 1135w, 1118m, 1085w, 1040w, 1015w, 1000w, 971w, 918m, 910wS, 900w, 675w. – ¹H-NMR.: 0,93, 1,26, 1,28 (3 s, 2 H₃C–C(2'), H₃C–C(5')), 1,3–2,4 (m, 2 H–C(3), 2 H–C(4), 2 H–C(3'), H–C(4')), 2,30 (4 s, 3 H–C(1)), 2,92 (s, HO–C(5')). – MS.: 224 (M⁺, C₁₃H₂₀O₃, < 1), 182 (14), 168 (10), 167 (100), 164 (16), 149 (17), 109 (21), 107 (13), 43 (77), 41 (12).

C₁₃H₂₀O₃ (224,29) Ber. C 69,61 H 8,99% Gef. C 69,37 H 8,96%

Hydrierung von 14. Eine Lösung von 142 mg (0,64 mmol) **14** in 5 ml Äthanol wurde mit einer Spatelspitze 5proz. Pd/BaSO₄ versetzt und nach 8 Std. Rühren unter H₂ über *Celite* filtriert und eingedampft. Bei der Chromatographie des Rohproduktes an 30 g Alox bas. (Akt. III) in Äther/Hexan 1:3 wurden 63 mg (44%) 1,3,7,7-Tetramethyl-2,11-dioxa-10-bicyclo[4.4.1]undecanon (**30**) vom Sdp. 90°/0,04 Torr erhalten. – UV. (2,3 mg in 5 ml Pentan): 301 (58). – IR.: 2960s, 2930s, 2910s, 2895mS, 2870m, 1730s, 1475m, 1460m, 1450m, 1442m, 1436mS, 1427m, 1408w, 1389m, 1377m, 1364s, 1332m, 1328m, 1311w, 1272m, 1231w, 1195m, 1182m, 1160s, 1143s, 1135sS, 1112sS, 1086s, 1075sS, 1060s, 1046mS, 1029s, 1026sS, 1000m, 980w, 970w, 954m, 949mS, 940m, 925w, 911w, 888w, 880w, 869m, 840w. – ¹H-NMR.: 0,86, 1,11, 1,22 (3 s, 2 H₃C–C(7), H₃C–C(1)); 1,19 (d, J = 6, H₃C–C(3)); 1,28–2,10 (m, 2 H–C(4), 2 H–C(5), 2 H–C(8)); 2,22 (d × d × d, J₁ = 13, J₂ = 5,5, J₃ = 3, H–C(9)); 2,73 (d × d × d, J₁ = 13, J₂ = 13, J₃ = 4, H–C(9)); 3,40–3,64 (m, H–C(6)); 4,00–4,40 (qa-artiges m, H–C(3)). – ¹³C-NMR.: 22,58, 24,50, 25,93, 27,65 (4 qa, 2 H₃C–C(7), H₃C–C(1), H₃C–C(3)); 23,42, 32,72, 34,81, 36,42 (4 t, C(4), C(5), C(8), C(9)); 64,96, 87,38 (2 d, C(3), C(6)); 37,19 (s, C(7)); 101,93 (s, C(1)); 210,33 (s, C(10)). – MS.: 226 (M⁺, C₁₃H₂₂O₃, < 1), 211 (1), 198 (5), 166 (10), 138 (11), 111 (12), 110 (100), 109 (13), 96 (12), 95 (45), 83 (17), 82 (18), 81 (13), 55 (30), 43 (40).

C₁₃H₂₂O₃ (226,32) Ber. C 68,99 H 9,82% Gef. C 68,84 H 9,71%

Überführung von 14 in 31. Zu einer Lösung von 173 mg (0,779 mmol) **14** in 10 ml abs. Äther wurden unter Argon und unter Eiskühlung 10 ml ca. 0,3M ätherische Lösung von Methylidientriphenylphosphoran getropft. Das Gemisch wurde 2 Std. bei RT. gerührt, mit Äther verdünnt und mit Wasser gewaschen. Bei der Säulenchromatographie des Rohproduktes an SiO₂ in Äther/Hexan 1:2 wurden 152 mg (89%) 1,3,7,7-Tetramethyl-10-methyliden-2,11-dioxa-3,5-bicyclo[4.4.1]undecadien (**31**) erhalten, Smp. 64–66° (aus der Schmelze). – UV. (0,1458 mg in 5 ml): 262 (7733). – IR.: 3095w, 3055m, 2993s, 2965s, 2942s, 2925s, 2900sS, 2875m, 2840m, 1652s, 1473m, 1460mS, 1450s, 1432m, 1394mS, 1387s, 1372s, 1360s, 1334m, 1310w, 1292m, 1224m, 1200m, 1183s, 1170s, 1145s, 1118s, 1098m, 1070s, 1036w, 1019w, 986w, 958m, 943m, 933m, 913s, 899m, 863s, 847s, 695w, 675w. – ¹H-NMR.: 1,08, 1,18 (2 s, 2 H₃C–C(7)); 1,58 (s, H₃C–C(1)); 1,92 (s, H₃C–C(3)); 1,3–1,9 (m, 2 H–C(8)); 2,0–2,6 (m, 2 H–C(9)); 4,80 (AB-System, J = 6,5, δ_A = 4,49, δ_B = 5,11, H–C(4), H–C(5)); 5,85 (s-artiges m, w_{1/2} = 2, H₂C=C(10)). – ¹³C-NMR.: 22,76, 23,45, 26,68, 27,67 (4 qa, H₃C–C(1), H₃C–C(3), 2 H₃C–C(7)); 29,17, 48,45 (2 t, C(8), C(9)); 113,08 (t, H₂C=C(10)); 95,74, 108,26 (2 d, C(4), C(5)); 38,05 (s, C(7)); 108,91 (s, C(1)); 146,72, 151,98, 162,07 (3 s, C(3), C(6), C(10)). – MS.: 220 (M⁺, C₁₄H₂₀O₂, 17), 205 (2), 177 (14), 136 (12), 123 (100), 96 (13), 93 (13), 43 (41).

Hydrolyse von 31. Ein Gemisch von 149 mg (0,677 mmol) **31**, 5,5 ml Dioxan, 2,8 ml Wasser und 30 mg (0,33 mmol) Oxalsäure wurde 20 Std. bei RT. und dann nach Zugabe von 33 mg (0,37 mmol) Oxalsäure 6 Std. bei 60° gerührt. Das Gemisch wurde mit Äther aufgearbeitet. Die Säulenchromatographie des Rohproduktes an SiO₂ in Äther/Hexan 1:1 ergab 108 mg (67%) 6,6-Dimethyl-9-methyliden-2,5,10-undecadien (**33**) vom Sdp. 120°/0,04 Torr. – UV. (0,1294 mg in 5 ml): 219 (10760). UV. (2,2 mg in 2 ml): 280 (86), Endabsorption bis 390. – IR.: 3095w, 2965s, 2930m, 2910mS, 2870m, 1720s, 1703s, 1680s, 1627m, 1468m, 1420mS, 1396m, 1387m, 1361s, 1322m, 1224m, 1189m, 1160m, 1110m, 1077m, 1045w, 1021m, 1004m, 988w, 970m, 935m. – ¹H-NMR.: 1,11 (s, 2 H₃C–C(6)); 2,11, 2,22 (2 s, 3 H–C(1), 3 H–C(11)); 1,40–1,64 und 1,9–2,3 (2 m, 2 H–C(7), 2 H–C(8)); 2,4–2,8 (m, 2 H–C(3), 2 H–C(4)); 5,75, 5,86 (2 s, H₂C=C(9)). – ¹³C-NMR.: 24,42, 25,85, 30,08 (4 qa, 2 qa bei 24,42, 2 H₃C–C(6), C(1), C(11)); 26,20, 31,04, 36,95, 39,14 (4 t, C(3), C(4), C(7), C(8)); 125,39 (t, H₂C=C(9)); 47,27 (s, C(6)); 149,10 (s, C(9)); 199,49, 207,48, 214,09 (3 s, C(2), C(5), C(10)). – MS.: 238 (M⁺, C₁₄H₂₂O₃, < 1), 142 (21), 140 (22), 139 (32), 121 (29), 99 (100), 97 (11), 95 (12), 81 (13), 71 (15), 43 (94), 41 (12).

C₁₄H₂₂O₃ (238,32) Ber. C 70,55 H 9,31% Gef. C 70,59 H 9,37%

Herstellung von 4. – *Oxydation von 11.* Die Lösung von 40 g (134,25 mmol) Natriumbichromat-dihydrat in 120 ml Essigsäure und 45 ml Essigsäureanhydrid wurde während 30 Min. unter Eiskühlung zu 10 g (48,08 mmol) β -Jononsäure-methylester (**11**) [9] getropft. Es wurde über Nacht bei RT. gerührt, das Gemisch mit 400 ml ges. Natriumacetatlösung verdünnt und 2mal mit 1 l Äther extrahiert. Die organische Phase wurde mit 0,25N Natriumcarbonatlösung gewaschen und aufgearbeitet. Die Säulenchromatographie des Rückstandes (9 g) an 200 g SiO_2 in Hexan/Äther 2:1 ergab 3,75 g (39%) **10**, 936 mg (9%) **12** und 194 mg (2%) **2** [9]. – (E)-3-(2',6',6'-Trimethyl-3'-oxo-1'-cyclohexen-1'-yl)-propensäure-methylester (**10**), Sdp. 95°/0,03 Torr. – UV. (0,134 mg in 10 ml): 270 (11680). UV. (5 mg in 5 ml): 318 S (151), 338 S (63). – IR.: 2995wS, 2960m, 2930mS, 2910wS, 2870w, 1725s, 1675s, 1640w, 1455wS, 1432m, 1420w, 1380w, 1365w, 1350m, 1332m, 1311m, 1268s, 1225w, 1195m, 1170s, 1140m, 1090w, 1032w, 1006w, 978w, 940w. – $^1\text{H-NMR.}$: 1,18 (s, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6')$); 1,75 (d, $J=1$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2')$); 1,75–1,92 und 2,34–2,48 (2 m, vermutlich $AA'BB'$ -System, BB' -Teil durch d bei 1,75 überdeckt, 2 $\text{H}-\text{C}(4')$, 2 $\text{H}-\text{C}(5')$); 3,7 (s, COOCH_3); 6,55 (AB-System, $J=16$, $\delta_A=7,28$, qa-artige Signale, homoallylische Kopplung ($J=1$) mit $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2')$, $\text{H}-\text{C}(3)$, $\delta_B=5,83$, $\text{H}-\text{C}(2)$). – MS.: 222 (M^+ , $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$, 19), 207 (14), 191 (14), 179 (13), 165 (11), 164 (13), 163 (100), 151 (10), 148 (10), 147 (26), 135 (14), 133 (10), 121 (47), 120 (13), 119 (34), 107 (14), 105 (17), 93 (13), 91 (20), 79 (11), 77 (10), 55 (15), 43 (10), 41 (16).

(E)-5,5-Dimethyl-4,9-dioxo-2-decensäure-methylester (**12**), Sdp. 100°/0,02 Torr. – UV. (0,2296 mg in 10 ml): 226 (12540). UV. (5 mg in 5 ml): 347 (38). – IR.: 2980mS, 2975m, 2910mS, 2870wS, 1720s, 1692s, 1655w, 1635w, 1620w, 1470m, 1460w, 1435m, 1415wS, 1410wS, 1390m, 1365m, 1325mS, 1298s, 1268s, 1240s, 1198m, 1170s, 1072m, 1030m, 990m, 980m, 945w, 690w. – $^1\text{H-NMR.}$: 1,13 (2 s, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(5)$); 0,9–1,5 (m, 2 $\text{H}-\text{C}(6)$, 2 $\text{H}-\text{C}(7)$); 2,0 (s, 3 $\text{H}-\text{C}(10)$); 2,31 (t, $J=6$, 2 $\text{H}-\text{C}(8)$); 3,72 (s, COOCH_3); 6,98 (AB-System, $J=15$, $\delta_A=7,35$, $\delta_B=6,61$, $\text{H}-\text{C}(2)$, $\text{H}-\text{C}(3)$). – MS.: 240 (M^+ , $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_4$, 2), 127 (25), 114 (55), 109 (100), 71 (14), 69 (80), 55 (10), 43 (80), 41 (28).

Reduktion von 10. Zu 3,54 g (15,95 mmol) **10** in 30 ml CH_3OH wurden unter Eiskühlung portionenweise 570 mg (15,07 mmol) Natriumborhydrid gegeben. Das Gemisch wurde 4 Std. bei RT. gerührt, i.V. bis auf wenige ml eingedampft, mit wenig Ammoniumsulfatlösung versetzt und mit Äther aufgearbeitet. Es wurden 3,4 g (95%) Alkohol **8** erhalten. Für die Spektroskopie wurde **8** mittels Säulenchromatographie an SiO_2 in Hexan/Essigester 2:1 gereinigt. – (E)-3-(3'-Hydroxy-2',6',6'-trimethyl-1'-cyclohexen-1'-yl)-propensäure-methylester (**8**), Sdp. 105°/0,08 Torr. – UV. (0,1042 mg in 5 ml): 268 (9890). UV. (2 mg in 2 ml): 309 S (134). – IR.: 3615w, 3500wbr., 2990mS, 2955sS, 2940s, 2910mS, 2865m, 1720s, 1638m, 1620mS, 1460mS, 1450m, 1435s, 1384mS, 1375mS, 1363m, 1310s, 1267s, 1196s, 1167s, 1145m, 1135mS, 1074m, 1035s, 1022mS, 995m, 982m, 964m, 940w, 935w, 900w, 882w, 868w. – $^1\text{H-NMR.}$: 1,03 und 1,06 (2 s, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6')$); 1,81 (s, $w_{1/2}=2$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2')$); 1,2–2,0 (m, 2 $\text{H}-\text{C}(4')$, 2 $\text{H}-\text{C}(5')$, $\text{HO}-\text{C}(3')$); 3,66 (s, COOCH_3); 3,86 (br. s, $w_{1/2}=12$, geht bei Zugabe von D_2O in ein t-artiges Signal mit $J=5$ über, $\text{H}-\text{C}(3')$); 6,47 (AB-System, $J=16$, $\delta_A=7,22$, Signale verbreitert durch homoallylische Kopplung, $\text{H}-\text{C}(3)$, $\delta_B=5,72$, $\text{H}-\text{C}(2)$). – MS.: 224 (M^+ , $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3$, 16), 209 (17), 192 (11), 177 (20), 168 (20), 153 (13), 149 (26), 137 (15), 136 (51), 135 (17), 121 (15), 109 (100), 108 (32), 107 (21), 105 (10), 93 (15), 91 (20), 79 (16), 77 (12), 55 (18), 43 (18), 41 (15).

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (224,33) Ber. C 69,61 H 8,99% Gef. C 69,42 H 9,09%

Epoxydierung von 8. Zur Lösung von 4 g (18,2 mmol) **8** in 30 ml Benzol wurden 25 mg (0,09 mmol) Vanadylacetylacetonat und eine Lösung von 3,25 g (36,0 mmol) *t*-Butylhydroperoxid in 20 ml Benzol getropft. Nach 10 Std. Rühren bei RT. wurde das Gemisch in 250 ml Äther aufgenommen, mit 200 ml ges. Eisen(II)sulfatlösung gewaschen und aufgearbeitet. Die Säulenchromatographie des Rohproduktes an SiO_2 in Hexan/Essigester 2:1 lieferte 158 mg (4%) Ketoester **10** und 3,1 g (71%) (E)-3-(5'-Hydroxy-2',2',6'-trimethyl-1',6'-epoxy-1'-cyclohexyl)-propensäure-methylester (**9**) vom Smp. 64° (Hexan/Äther). – UV. (0,0926 mg in 5 ml): 217 (13540). UV. (5 mg in 5 ml): Endabsorption bis 300. – IR.: 3595wS, 3578w, 3500wbr., 3000wS, 2970m, 2950s, 2935m, 2910mS, 2870m, 1725s, 1652m, 1470w, 1469wS, 1448m, 1432m, 1385m, 1380mS, 1363m, 1307s, 1267s, 1241w, 1232w, 1195m, 1168s, 1142w, 1120w, 1079m, 1045s, 1022m, 1010m, 985m, 970w, 942w, 899w, 890wS, 861w, 658w. – $^1\text{H-NMR.}$: 0,94, 1,12 (2 s, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2')$); 1,25 (s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6')$); 0,8–1,8 (m, 2 $\text{H}-\text{C}(3')$, 2 $\text{H}-\text{C}(4')$); 2,12 (br. s, $w_{1/2}=16$, $\text{HO}-\text{C}(5')$); 3,65 (s, COOCH_3); 3,5–3,8 (m, überlagert durch s bei 3,65, $\text{H}-\text{C}(5')$); 6,44 (AB-System, $J=16$, $\delta_A=6,99$, $\text{H}-\text{C}(3)$, $\delta_B=5,9$, $\text{H}-\text{C}(2)$). – $^{13}\text{C-NMR.}$: 17,4, 25,4, 25,9 (3 qa, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2')$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6')$); 51,6 (qa, COOCH_3); 26,8, 32,5 (2 t, C(3'), C(4')); 69,1 (d, C(5')); 124,3, 143,4 (2 d, C(2), C(3)); 33,3 (s, C(2')); 67,9, 72,9 (2 s, C(1'), C(6')); 166,4 (s, COOCH_3). – MS.: 240 (M^+ , $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_4$, 1), 208 (10), 181 (8), 166

(10), 165 (68), 163 (10), 157 (28), 156 (35), 151 (12), 141 (12), 140 (10), 139 (100), 125 (82), 124 (65), 123 (20), 111 (18), 109 (37), 107 (25), 97 (25), 95 (40), 94 (18), 93 (28), 91 (20), 85 (10), 84 (21), 82 (23), 81 (23), 79 (29), 77 (19), 71 (24), 69 (18), 67 (20), 59 (20), 57 (18), 55 (35), 53 (20), 43 (90), 41 (37).

$C_{13}H_{20}O_4$ (240,30) Ber. C 64,98 H 8,39% Gef. C 64,96 H 8,36%

Oxydation von 9. Zur Lösung von 4 g (16,67 mmol) **9** in 100 ml Äther wurden unter Eiskühlung 17 ml einer Lösung von Natriumbichromat-dihydrat in verdünnter Schwefelsäure getropft. Nach 3 Std. Rühren bei RT. wurde das Gemisch mit 50 ml Wasser versetzt, in 200 ml Äther aufgenommen und mit 100 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde 2mal mit 100 ml ges. Natriumacetatlösung gewaschen und aufgearbeitet. Die Säulenchromatographie des Rohproduktes an SiO_2 in Hexan/Äther 2:1 lieferte 3,68 g (93%) (E)-3-(2',2',6'-Trimethyl-5'-oxo-1',6'-epoxy-1'-cyclohexyl)-propensäure-methylester (**4**) vom Sdp. 110°/0,08 Torr. - UV. (mit Spektrometer Cary 14; 0,1652 mg in 10 ml): 213,5 (14980). UV. (20 mg in 10 ml): 337 S (22), 324 S (68), 317 S (103), 304 (114), 298 S (105). - IR.: 3015wS, 2970m, 2950mS, 2940m, 2905wS, 2875w, 2855w, 1728s, 1710s, 1657m, 1470w, 1448w, 1435m, 1410w, 1393w, 1385w, 1370w, 1350w, 1311s, 1287w, 1269s, 1214w, 1195m, 1170s, 1140w, 1122w, 1094w, 1078w, 1040wS, 1035w, 998w, 981m, 969w, 940w, 896w, 883w, 856w. - 1H -NMR.: 1,05 (s, $H_3C-C(2')$); 1,18, 1,20 (2 s, $H_3C-C(2')$, $H_3C-C(6')$); 0,9-1,4 und 1,8-2,6 (m, 2 $H-C(3')$, 2 $H-C(4')$); 3,67 (s, $COOCH_3$); 6,46 (AB-System, $J=16$, $\delta_A=7,0$, $H-C(3)$, $\delta_B=5,92$, $H-C(2)$). - ^{13}C -NMR.: 11,9, 23,3, 26,8 (3qa, 2 $H_3C-C(2')$, $H_3C-C(6')$); 51,6 (qa, $COOCH_3$); 32,1, 33,4 (2t, $C(3')$, $C(4')$); 124,6, 140,3 (2d, $C(2)$, $C(3)$); 34,0 (s, $C(2')$); 66,6, 73,8 (2 s, $C(1')$, $C(6')$); 165,8 (s, $COOCH_3$); 204,9 (s, $C(5')$). - MS.: 238 (M^+ , $C_{13}H_{18}O_4$, 2), 223 (6), 195 (2), 179 (8), 149 (10), 140 (10), 139 (100), 135 (10), 121 (9), 107 (9), 93 (31), 43 (26), 41 (10).

$C_{13}H_{18}O_4$ (238,31) Ber. C 65,53 H 7,61% Gef. C 65,37 H 7,54%

Photolysen von 4. - In Pentan mit Licht von $\lambda=254$ nm. Eine Lösung von 590 mg (2,48 mmol) **4** in 100 ml Pentan wurde in der Anordnung I (Quarz; Lampe A) bis zum Umsatz von 82% bestrahlt und das Lösungsmittel i.V. abgedampft. Die Säulenchromatographie des Rückstandes an SiO_2 (Merck, Kieselgel reinst) in Hexan/Äther 1:2 ergab als Produktverteilung²⁰) 18% **20**, 9% **21**, 7% **22**, 7% **24** und 59% eines komplexen Gemisches unbekannter Produkte (vermutlich Polymere). Zur Isolierung präparativer Mengen von **20-22** wurde die Photolyse mehrmals wiederholt. **20** konnte erst mittels mehrmaliger Säulenchromatographie an einer SiO_2 -Fertigsäule (Merck) in Cyclohexan/Pentan/Äther 1:1:1 rein erhalten werden. **21** und **22** konnten durch wiederholte Säulenchromatographie an SiO_2 (Merck, Kieselgel reinst) in Cyclohexan/Pentan/Äther 1:1:1 nur in 90proz. Reinheit erhalten werden (jeweils ca. 10% Verunreinigung durch (E)- bzw. (Z)-Isomer). **24** wurde bei der Photolyse mit Licht von $\lambda>280$ nm (s. unten) rein erhalten. - (Z)-3-(2',2',6'-Trimethyl-5'-oxo-1',6'-epoxy-1'-cyclohexyl)-propensäure-methylester (**20**), Sdp. 80°/0,009 Torr. - UV. (0,1794 mg in 10 ml): Endabsorption bis 260. UV. (5 mg in 5 ml): 300 S (40), 313 (36), 325 (24). - IR.: 3030wS, 2990wS, 2965m, 2955m, 2940mS, 2905w, 2870w, 1735s, 1710s, 1645w, 1470w, 1450mS, 1435m, 1404m, 1388w, 1365w, 1345w, 1330w, 1292w, 1229mS, 1198s, 1180s, 1139w, 1094w, 1072w, 1032s, 1000w, 965w, 950w, 940w, 910w, 886w, 880w. - 1H -NMR.: 1,06, 1,13 (2 s, 2 $H_3C-C(2')$); 1,19 (s, $H_3C-C(6')$); 0,9-1,5 und 1,8-2,5 (m, 2 $H-C(3')$, 2 $H-C(4')$); 3,63 (s, $COOCH_3$); 6,02 (AB-System, $J=12$, $\delta_A=6,08$, $\delta_B=5,94$, $H-C(2)$, $H-C(3)$). - ^{13}C -NMR. (Dimethylformamid- d_7): Das bei RT. aufgenommene, breitband-entkoppelte Spektrum zeigt u.a. stark verbreiterte Signale geringer Intensität. Beim Erwärmen der Probe auf 110° entfällt diese Signalverbreiterung durch Koaleszenz: 13,2, 23,8, 26,7 (3 qa, 2 $H_3C-C(2')$, $H_3C-C(6')$); 51,4 (qa, $COOCH_3$); 33,4, 34,1 (2 t, $C(3')$, $C(4')$); 124,9, 136,7 (2 d, $C(2)$, $C(3)$); 35,6 (s, $C(2')$); 66,7, 73,7 (2 s, $C(1')$, $C(6')$); 166,3 (s, $COOCH_3$); 205,5 (s, $C(5')$). - MS.: 238 (M^+ , $C_{13}H_{18}O_4$, 7), 223 (5), 207 (2), 195 (3), 179 (4), 163 (6), 149 (10), 140 (10), 139 (100), 93 (16), 43 (26), 41 (9).

$C_{13}H_{18}O_4$ (238,31) Ber. C 65,53 H 7,61% Gef. C 65,43 H 7,75%

(E)-3-(1'-Acetyl-2',2'-dimethyl-5'-oxo-1'-cyclopentyl)-propensäure-methylester (**21**; zu ca. 10% unreinigt mit (Z)-Isomer **22**), Sdp. 100°/0,03 Torr. - UV. (0,2052 mg in 10 ml): 223. - IR.: 2965mS, 2955m, 2935mS, 2905w, 2845w, 1745s, 1728s, 1705s, 1645m, 1460m, 1436s, 1408w, 1392m, 1371m, 1356m,

²⁰) Ermittelt durch Auswaage der Fraktionen in Verbindung mit der 1H -NMR.-Analyse.

1322m, 1295s, 1274s, 1245m, 1220m, 1198s, 1173s, 1102w, 1088w, 1062w, 1043m, 1014m, 998m, 978w, 707w. - $^1\text{H-NMR.}$: 1,0, 1,18 (2 s, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2')$); 2,1 (s, CH_3CO); 1,4-2,6 m, 2 $\text{H}-\text{C}(3')$, 2 $\text{H}-\text{C}(4')$; 3,68 (s, COOCH_3); 6,52 (AB-System, $J=16$, $\delta_A=6,92$, $\delta_B=6,1$, $\text{H}-\text{C}(2)$, $\text{H}-\text{C}(3)$). - MS. : 238 (M^+ , $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_4$, 2), 196 (28), 181 (17), 165 (11), 164 (20), 150 (11), 149 (100), 43 (31), 41 (8).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (238,31) Ber. C 65,53 H 7,61% Gef. C 65,43 H 7,66%

(Z)-3-(1'-Acetyl-2',2'-dimethyl-5'-oxo-1'-cyclopentyl)-propensäure-methylester (22; zu ca. 10% verunreinigt mit (E)-Isomer 21), Sdp. 80°/0,01 Torr. - UV. (0,196 mg in 10 ml): 225 S. UV. (4 mg in 5 ml): 299 S, 315 S, Endabsorption bis 360. - IR.: 2955m, 2930mS, 2910wS, 2875w, 1750mS, 1728s, 1705s, 1634w, 1457w, 1435m, 1402m, 1386w, 1368m, 1350m, 1315w, 1285mS, 1271m, 1245m, 1221m, 1195s, 1180s, 1130m, 992m. - $^1\text{H-NMR.}$: 0,87, 1,15 (2 s, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2')$); 2,0 (s, CH_3CO); 1,2-2,6 (m, 2 $\text{H}-\text{C}(3')$, 2 $\text{H}-\text{C}(4')$); 3,58 (s, COOCH_3); 6,08 (AB-System, entartet zu s, $\text{H}-\text{C}(2)$, $\text{H}-\text{C}(3)$). - MS. : 238 (M^+ , $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_4$, 2), 223 (1), 196 (23), 181 (16), 165 (11), 164 (18), 150 (11), 149 (100), 43 (33), 41 (8).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (238,31) Ber. C 65,53 H 7,61% Gef. C 65,65 H 7,67%

In Acetonitril mit Licht von $\lambda=254\text{ nm}$. Eine Lösung von 1,1 g (4,62 mmol) 4 in 110 ml CH_3CN wurde in der Anordnung I (Quarz; Lampe A) bis zum Umsatz von 88% bestrahlt, und das Lösungsmittel i.V. abgedampft. Die Säulenchromatographie des Rohproduktes an SiO_2 (Merck, Kieselgel reinst) in Hexan/Äther 1:2 ergab als Produktverteilung 14% 20, 16% 21, 10% 22, 4% 24 und 56% eines komplexen Gemisches unbekannter Produkte (vermutlich Polymere).

In Acetonitril mit Licht von $\lambda \geq 280\text{ nm}$. Eine Lösung von 500 mg (2,1 mmol) 4 in 80 ml Acetonitril wurde in der Anordnung I (Pyrex; Lampe B, 125 Watt) bis zu einem Umsatz von 88% bestrahlt, und das Lösungsmittel i.V. abgedampft. Die Säulenchromatographie des Rohproduktes an SiO_2 (Merck, Kieselgel reinst) in Hexan/Äther 1:2 ergab als Produktverteilung: 220 mg (44%) 24, 45 mg (9%) 23 und 235 mg (47%) eines komplexen Gemisches unbekannter Produkte (vermutlich Polymere). 23 und 24 wurden durch wiederholte Säulenchromatographie an SiO_2 (Merck, Kieselgel reinst) in Hexan/Äther 2:1 rein erhalten. - (Z)-4-Oxo-4-(1',2',2'-trimethyl-5'-oxo-1'-cyclopentyl)-2-butensäure-methylester (24); Zersetzung bei der Destillation i.HV. - UV. (0,0698 mg in 5 ml): Endabsorption bis 250. UV. (5 mg in 5 ml): 307 (174), 319 (162), 331 S (130). - IR.: 2995wS, 2965mS, 2950m, 2910wS, 2870w, 2850w, 1750sS, 1738s, 1689s, 1640w, 1618w, 1470w, 1459m, 1450w, 1437m, 1405w, 1390m, 1375m, 1275m, 1240mS, 1222s, 1178m, 1142m, 1107w, 1055w, 1030m, 996m, 978w, 940w, 897w, 850w. - $^1\text{H-NMR.}$: 0,93 (s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2')$); 1,12, 1,15 (2 s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2')$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1')$); 1,2-2,6 (m, 2 $\text{H}-\text{C}(3')$, 2 $\text{H}-\text{C}(4')$); 3,64 (s, COOCH_3); 6,18 (AB-System, $J=12$, $\delta_A=6,44$, $\delta_B=5,92$, $\text{H}-\text{C}(2)$, $\text{H}-\text{C}(3)$). - $^{13}\text{C-NMR.}$: 14,3, 24,5, 24,9 (3 qa, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1')$, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2')$); 52,1 (qa, COOCH_3); 33,8, 35,8 (2 t, $\text{C}(3')$, $\text{C}(4')$); 127,7, 137,3 (2 d, $\text{C}(2)$, $\text{C}(3)$); 43,4 (s, $\text{C}(2')$); 68,1 (s, $\text{C}(1')$); 166,0 (s, COOCH_3); 201,6, 217,2 (2 s, $\text{C}(4)$, $\text{C}(5')$). - MS. : 238 (M^+ , $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_4$, 5), 223 (1), 210 (2), 207 (5), 182 (5), 157 (6), 112 (10), 113 (100), 83 (10), 55 (13), 43 (5), 41 (18).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (238,31) Ber. C 65,53 H 7,61% Gef. C 65,54 H 7,62%

(E)-4-Oxo-4-(1',2',2'-trimethyl-5'-oxo-1'-cyclopentyl)-2-butensäure-methylester (23), Sdp. 100°/0,01 Torr. - UV. (0,1142 mg in 5 ml): 228 (14750). UV. (5 mg in 5 ml): 348 S (60). - IR.: 2960m, 2880w, 2850w, 1757s, 1733s, 1688mS, 1682m, 1632w, 1620w, 1470w, 1457w, 1435m, 1406w, 1394w, 1375wS, 1371w, 1293s, 1270m, 1245m, 1199w, 1168m, 1140w, 1037w, 1022w, 1000w, 975w, 948w. - $^1\text{H-NMR.}$: 0,96, 1,06, 1,2 (3 s, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2')$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1')$); 1,4-2,7 (m, 2 $\text{H}-\text{C}(3')$, 2 $\text{H}-\text{C}(4')$); 3,73 (s, COOCH_3); 6,88 (AB-System, $J=16$, $\delta_A=7,18$, $\delta_B=6,57$, $\text{H}-\text{C}(2)$, $\text{H}-\text{C}(3)$). - MS. : 238 (M^+ , $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_4$, 7), 223 (3), 210 (7), 207 (7), 183 (10), 151 (17), 123 (15), 114 (12), 113 (100), 111 (17), 83 (16), 55 (16), 43 (7), 41 (16).

In Acetonitril mit Licht von $\lambda \geq 347\text{ nm}$ unter Zusatz von Acetophenon. Eine Lösung von 500 mg (2,1 mmol) 4 und 2,52 g (30 mmol) Acetophenon in 100 ml Acetonitril wurde in der Anordnung I (Pyrex; Lampe B, 125 Watt, Filter A) bis zu einem 82proz. Umsatz von 4 bestrahlt. Die Photolyseverläufe wurden i.V. eingedampft, und das Acetophenon i.HV. abdestilliert. Der Rückstand wurde an SiO_2 in Hexan/Äther 1:2 chromatographiert; Produktverteilung: 12% 20, 26% 21, 20% 22 und 42% eines komplexen Gemisches unbekannter Produkte (vermutlich Polymere).

Nachbestrahlung von 23 in Acetonitril- d_3 mit Licht von $\lambda=254\text{ nm}$. Eine Lösung von 25 mg (0,11 mmol) 23 in 0,5 ml CD_3CN wurde in der Anordnung II (Lampe A) bestrahlt, und der Photolyseverlauf $^1\text{H-NMR.}$ -spektroskopisch verfolgt. Nach 11 Std. stellte sich ein photostationäres (1:2)-Gleichgewicht zwischen 23 und 24 ein; mit zunehmender Bestrahlungsdauer wurde Polymerenbildung beobachtet.

Versuche zum chemischen Strukturbeleg von 20–22. – *Hydrierung von 4 und 20.* Eine Lösung von 75 mg (0,32 mmol) (2:1)-Gemisch von **4** und **20** in 3 ml Äthanol wurde mit 8 mg 5proz. Pd/C versetzt, 20 Std. unter Wasserstoff gerührt, über *Celite* filtriert und eingedampft. Die Säulenchromatographie des Rohproduktes an SiO₂ in Hexan/Äther 2:1 ergab 36 mg (47%) 3-(2',2',6'-Trimethyl-5'-oxo-1',6'-epoxy-1'-cyclohexyl)propansäure-methylester (**26**), Sdp. 90°/0,008 Torr. – UV. (5 mg in 5 ml): 300 (36). – IR.: 2960s, 2955s, 2940m, 2910m, 2875m, 2850w, 1740s, 1705s, 1472m, 1446m, 1435m, 1422w, 1410m, 1389w, 1375m, 1370m, 1348w, 1310m, 1270m, 1245m, 1195s, 1172s, 1092m, 1078m, 1058m, 1032m, 992w, 955w, 881m, 870w, 843w. – ¹H-NMR.: 1,02, 1,14 (2 s, H₃C–C(2')); 1,32 (s, H₃C–C(6')); 1,8–2,5 (m, 2 H–C(2), 2 H–C(3), 2 H–C(3'), 2 H–C(4')); 3,59 (s, COOCH₃). – MS.: 240 (M⁺, C₁₃H₂₀O₄, 18), 209 (7), 197 (29), 179 (53), 167 (20), 165 (100), 155 (16), 151 (23), 147 (15), 139 (16), 137 (31), 125 (17), 124 (12), 123 (95), 119 (11), 115 (17), 113 (17), 111 (20), 109 (28), 105 (11), 96 (12), 95 (98), 83 (20), 81 (28), 79 (10), 69 (14), 67 (20), 59 (14), 55 (43), 43 (80), 41 (31).

C₁₃H₂₀O₄ (240,33) Ber. C 64,98 H 8,39% Gef. C 64,81 H 8,57%

Hydrierung von 21 und 22. Eine Lösung von 60 mg (0,25 mmol) (1:1)-Gemisch von **21** und **22** in 3 ml Äthanol wurde mit 60 mg 10proz. Pd/BaSO₄ versetzt, wie oben hydriert und aufgearbeitet: 25 mg (40%) 3-(1'-Acetoxy-2',2'-dimethyl-5'-oxo-1'-cyclopentyl)propansäure-methylester (**35**), Sdp. 80°/0,001 Torr. – UV. (4 mg in 5 ml): 286 (64). – IR.: 3000w, 2965m, 2950m, 2890w, 2875w, 2830w, 1735s, 1698s, 1470w, 1435m, 1412w, 1390w, 1370m, 1355m, 1317w, 1295m, 1271w, 1222m, 1196m, 1172m, 1132w, 1100w, 1036w, 1012w, 997w. – ¹H-NMR.: 0,98, 1,1 (2 s, 2 H₃C–C(2')); 1,4–2,5 (m, 2 H–C(2), 2 H–C(3), 2 H–C(3'), 2 H–C(4')); 2,1 (s, CH₃CO); 3,45 (s, COOCH₃). – MS.: 240 (M⁺, C₁₃H₂₀O₄, <1), 198 (21), 183 (57), 167 (25), 151 (100), 125 (12), 123 (30), 111 (13), 95 (11), 67 (11), 55 (19), 43 (54), 41 (18).

Säurebehandlung von 20. Eine Lösung von 22 mg (0,09 mmol) **20** in 2 ml HCl-gesättigtem Äther wurde 10 Min. unter Argon bei RT. gerührt. Das Reaktionsgut wurde mit festem Natriumhydrogencarbonat versetzt, mit trockenem Äther verdünnt und über *Celite* filtriert. Es wurden 18 mg **20** erhalten.

Säurebehandlung von 4. a) Eine Lösung von 16 mg (0,07 mmol) **4** in 2 ml HCl-gesättigtem Äther wurde unter Argon 10 Min. bei RT. gerührt. Das Reaktionsgut wurde mit festem Natriumhydrogencarbonat versetzt, mit trockenem Äther verdünnt und über *Celite* filtriert. Gemäss ¹H-NMR.-Analyse besteht das Rohprodukt zu 95% aus **4** (14 mg; 88%).

b) Eine Lösung von 193 mg (0,81 mmol) **4** in 4 ml HCl-gesättigtem Äther wurde 2 Tage bei RT. gerührt. Das Reaktionsgut wurde wie unter a) aufgearbeitet. Die Säulenchromatographie des Rohproduktes an SiO₂ in Äther/Hexan 1:1 ergab 150 mg (73%) (E)-3-(4'-Chloro-2',6',6'-trimethyl-3'-oxo-1'-cyclohexen-1'-yl)-propansäure-methylester (**46**), Sdp. 150°/0,02 Torr. – UV. (0,0874 mg in 5 ml): 267 (10105). UV. (1,9 mg in 2 ml): 351 S (70), Endabsorption bis 420. – IR.: 3025w, 3000w, 2970m, 2955m, 2935m, 2905w, 2875w, 2845w, 1730s, 1696s, 1640m, 1604w, 1470m, 1460m, 1445m, 1436s, 1390w, 1380w, 1370m, 1329m, 1314s, 1270s, 1234m, 1218m, 1198s, 1172s, 1139w, 1120w, 1086w, 1060w, 1040w, 1035w, 1008w, 980m, 960w, 942w. – ¹H-NMR.: 1,22, 1,34 (2 s, 2 H₃C–C(6')); 1,82 (d, J = 1, H₃C–C(2')); 2,1–2,4 (m, entarteter AB-Teil eines ABX-Systems, 2 H–C(5')²¹); 3,72 (s, COOCH₃); 4,55 (d, J₁ = 10, J₂ = 8, X-Teil eines ABX-Systems, H–C(4')); 6,57 (AB-System, J = 16, δ_A = 5,87, H–C(2), δ_B = 7,27, aufgespalten wegen homoallylischer Kopplung, H–C(3)). – MS.: 258 und 256 (M⁺, C₁₃H₁₇ClO₃, 13 bzw. 36), 225 (23), 221 (23), 220 (24), 199 (20), 197 (58), 194 (33), 193 (29), 189 (20), 166 (100), 162 (40), 161 (47), 151 (65), 147 (20), 145 (20), 135 (44), 134 (90), 133 (42), 119 (27), 117 (20), 107 (48), 106 (20), 105 (28), 91 (73), 79 (24), 77 (25), 65 (24), 55 (23), 43 (44), 41 (38), 39 (33).

C₁₃H₁₇ClO₃ (256,76) Ber. C 60,82 H 6,67 Cl 13,81% Gef. C 60,69 H 6,56 Cl 13,62%

c) Eine Lösung von 100 mg (0,42 mmol) **4** in 5 ml abs. CH₂Cl₂ wurde mit 70 mg (0,41 mmol) p-Toluolsulfonsäure versetzt und 4 Tage bei 60° unter Rückfluss gekocht. Das Gemisch wurde in 200 ml Äther aufgenommen, 2mal mit 0,25N Natriumcarbonatlösung gewaschen und aufgearbeitet. Die Säulenchromatographie des Rohproduktes an SiO₂ in Hexan/Äther 1:2 lieferte 110 mg (67%) (E)-3-(2',6',6'-Trimethyl-3'-oxo-4'-tosyloxy-1'-cyclohexen-1'-yl)-propansäure-methylester (**48**), Smp. 73° (Hexan/Äther). – UV. (0,0628 mg in 5 ml CH₃CN): 225 (17790), 265 (13730). UV. (5 mg in 5 ml CH₃CN): 340 S (90).

²¹) Bei der Aufnahme des Spektrums (90 MHz) in Gegenwart von Eu(dpm)₃ wird das Auftreten eines 8-Linien-Systems zwischen 3,0–3,8 ppm beobachtet. Für die Aufnahme danken wir Herrn F. Bangerter, ETHZ.

- IR.: 3070_w, 3035_w, 3000_wS, 2970_m, 2950_m, 2930_m, 2910_wS, 2870_w, 2845_w, 1960_w, 1728_s, 1695_s, 1640_m, 1600_m, 1492_w, 1468_m, 1458_m, 1432_s, 1400_wS, 1374_s, 1358_s, 1330_mS, 1312_s, 1290_m, 1268_s, 1241_m, 1210_mS, 1190_s, 1180_s, 1172_sS, 1155_mS, 1125_w, 1099_m, 1070_m, 1035_m, 1020_m, 1012_m, 980_s, 960_s, 923_m, 871_m, 849_s, 708_w, 688_mS, 680_m, 662_m. - ¹H-NMR.: 1,22, 1,37 (2 s, 2 H₃C-C(6')); 1,76 (d, J = 1, homoallylische Kopplung mit H-C(3), H₃C-C(2')); 2,0-2,4 (m, entarteter AB-Teil eines ABX-Systems, 2 H-C(5')); 2,44 (s, CH₃C₆H₄SO₃); 3,71 (s, COOCH₃); 5,01 (d × d, J₁ = 6, J₂ = 12, X-Teil eines ABX-Systems, H-C(4')); 6,55 (AB-System, J = 16, δ_A = 5,85, H-C(2), δ_B = 7,24, verbreitert wegen homoallylischer Kopplung, überdeckt durch m des Aromaten, H-C(3)); 7,2-7,9 (m, überdeckt durch B-Teil des AB-Systems, CH₃C₆H₄SO₃). - ¹³C-NMR.: 13,49, 21,55, 25,69, 29,67 (4 qa, 2 H₃C-C(6'), H₃C-C(2'), CH₃C₆H₄SO₃); 51,87 (qa, COOCH₃); 43,75 (t, C(5')); 76,92 (d, C(4')); 126,00, 140,92 (2 d, C(2), C(3)); 127,90, 129,76 (4 d, je 2 d überlagert, 4 tertiäre C-Atome des Tosylrestes); 36,97 (s, C(6')); 130,06, 133,82 (2 s, 2 quaternäre C-Atome des Tosylrestes); 144,86, 157,46 (2 s, C(1'), C(2')); 165,80 (s, COOCH₃); 191,18 (s, C(3')). - MS.: 392 (M⁺, C₂₀H₂₄O₆S, 8), 364 (5), 361 (13), 333 (5), 237 (8), 220 (50), 209 (75), 194 (29), 193 (29), 192 (37), 181 (20), 166 (70), 163 (27), 162 (23), 161 (40), 149 (22), 135 (29), 134 (50), 133 (65), 107 (37), 91 (100), 65 (22), 43 (21), 41 (24).

C₂₀H₂₄O₆S (392,50) Ber. C 61,21 H 6,17 S 8,16% Gef. C 61,14 H 6,36 S 8,01%

Weitere Versuche. - *Hydrierung von 1.* Eine Lösung von 242 mg (1,16 mmol) **1** in 3 ml abs. Äthanol wurde mit einer Spatelspitze 10proz. Pd/BaSO₄ versetzt, 17 Std. unter H₂ gerührt, über *Celite* filtriert und i.V. eingedampft. Die Chromatographie des Rohproduktes an Al₂O₃ (neutral, Akt. III (*Woelm*)) in Äther/Pentan 1:1 ergab 164 mg (67%) **27** und 36 mg (14%) eines Diastereomers des bekannten Alkoholgemisches **28** [13]. - 4-(2',2',6'-Trimethyl-1',6'-epoxy-1'-cyclohexyl)-2-butanon (**27**), Sdp. 80°/0,01 Torr. - UV. (0,8966 mg in 2 ml): 280 (19). - IR.: 2940_s, 2870_s, 1715_s, 1478_m, 1460_m, 1445_m, 1438_mS, 1415_m, 1385_m, 1375_m, 1365_s, 1355_s, 1345_sS, 1300_w, 1280_m, 1265_m, 1230_w, 1200_wS, 1190_w, 1158_s, 1120_wS, 1110_m, 1075_m, 1060_wS, 1015_m, 995_w, 981_w, 970_m, 950_w, 935_w, 902_m, 861_w, 660_w. - ¹H-NMR.: 0,96, 1,02, 1,16 (3 s, 2 H₃C-C(2'), H₃C-C(6')); 0,8-1,95 und 2,25-2,55 (m, 2 H-C(3), 2 H-C(4), 2 H-C(3'), 2 H-C(4'), 2 H-C(5')); 2,06 (s, 3 H-C(1)). - ¹³C-NMR.: 21,69, 24,79, 25,75, 29,73 (4 qa, C(1), 2 H₃C-C(2'), H₃C-C(6')); 17,01, 21,58, 30,09, 35,70, 40,46 (5 t, C(3), C(4), C(3'), C(4'), C(5')); 34,51, 63,24, 68,48 (3 s, C(2'), C(1'), C(6')); 206,40 (s, C(2)). - MS.: 210 (M⁺, C₁₃H₂₂O₂, < 1), 195 (< 1), 177 (4), 152 (5), 137 (6), 134 (5), 126 (15), 125 (38), 123 (12), 111 (10), 109 (29), 107 (11), 99 (12), 95 (15), 71 (15), 67 (15), 55 (15), 43 (100), 41 (20).

C₁₃H₂₂O₂ (210,31) Ber. C 74,24 H 10,54% Gef. C 74,22 H 10,44%

Das Hydrogenolyseprodukt von **1**, die sterisch einheitliche Komponente des Diastereomeren-gemisches (E)-4-(2'-Hydroxy-2',6',6'-trimethyl-1'-cyclohexyl)-3-buten-2-on (**28**) [13]. Smp. 92° (Äther/Pentan). - UV. (0,0874 mg in 5 ml CH₃CN): 230 (16580). UV. (5,1 mg in 5 ml CH₃CN): 317 (58). - IR.: 3620_m, 3460_m, 3040_m, 3005_m, 2960_sS, 2950_s, 2930_s, 2910_sS, 2870_s, 2845_m, 1675_s, 1620_s, 1475_mS, 1460_mS, 1453_m, 1430_m, 1389_m, 1377_m, 1367_s, 1362_sS, 1340_mS, 1285_m, 1250_s, 1207_mS, 1200_m, 1183_m, 1160_m, 1143_m, 1110_w, 1078_m, 1048_w, 1035_m, 1000_m, 982_m, 963_m, 935_m, 913_m. - ¹H-NMR.: 0,82 und 1,07 (2 s, 3 H bzw. 6 H, H₃C-C(2'), 2 H₃C-C(6')); 2,02 (s, HO-C(2')); 2,24 (s, 3 H-C(1)); 0,96-2,10 (m, H-C(1), 2 H-C(3'), 2 H-C(4'), 2 H-C(5')); 6,42 (AB-System, J_{AB} = 16, δ_A = 5,94, H-C(3), δ_B = 6,91, B-Teil in d aufgespalten, J = 10, H-C(4)). - MS.: 210 (M⁺, C₁₃H₂₂O₂, 12), 195 (2), 192 (3), 125 (98), 101 (29), 99 (14), 83 (16), 81 (13), 69 (14), 53 (14), 43 (100), 41 (20).

Herstellung von 27 durch Oxydation von Dihydro-β-jonon (29). Zur Vorlage von 250 ml CH₂Cl₂ und 80 ml gesättigter wässriger KHCO₃-Lösung wurden 4,11 g (21,18 mmol) Dihydro-β-jonon (**29**) [24] gegeben. Bei 0° wurde die Lösung von 3,47 g (20 mmol) *m*-Chlorperbenzoesäure in 100 ml CH₂Cl₂ zuge-tröpft, wobei die Temp. nicht über 2° anstieg. Nach 1 Std. Rühren bei 0° wurde die organische Phase mit 2N NaOH und dann mit gesättigter wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und i.V. eingedampft. Das Rohprodukt enthielt der ¹H-NMR.-Analyse zufolge zu > 95% **27**. Die Destillation bei 100°/0,03 Torr ergab 4,008 g (90%) **27**.

Für die tatkräftige Mitarbeit bei der Herstellung von **3** und **4** danken wir Herrn K. Job. 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 unter Leitung von Prof. Dr. J. Seibl aufgenommen.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 102. Mitt.: A. P. Alder, H. R. Wolf & O. Jeger, *Chimia* 32, 464 (1978).
- [2] C. Lehmann, K. Schaffner & O. Jeger, *Helv.* 45, 1031 (1962); O. Jeger, K. Schaffner & H. Wehrli, *Pure appl. Chemistry* 9, 555 (1964); H. Wehrli, C. Lehmann, T. Iizuka, K. Schaffner & O. Jeger, *Helv.* 50, 2403 (1967).
- [3] J. A. Saboz, T. Iizuka, H. Wehrli, K. Schaffner & O. Jeger, *Helv.* 51, 1362 (1968).
- [4] D. Bauer, T. Iizuka, K. Schaffner & O. Jeger, *Helv.* 55, 852 (1972).
- [5] A. P. Alder, H. R. Wolf & O. Jeger, *Helv.* 59, 907 (1976).
- [6] H. Eichenberger, H. R. Wolf & O. Jeger, *Helv.* 59, 1253 (1976).
- [7] B. Frei, H. Eichenberger, B. von Wartburg, H. R. Wolf & O. Jeger, *Helv.* 60, 2968 (1977).
- [8] A. K. Dey & H. R. Wolf, *Helv.* 61, 626 (1978).
- [9] A. P. Alder, H. R. Wolf & O. Jeger, in Vorbereitung.
- [10] H. B. Henbest, *J. chem. Soc.* 1951, 1074.
- [11] K. B. Sharpless & R. C. Michaelson, *J. Amer. chem. Soc.* 95, 6136 (1973).
- [12] E. J. Corey & J. W. Suggs, *Tetrahedron Letters* 1975, 2647.
- [13] B. R. von Wartburg, H. R. Wolf & O. Jeger, *Helv.* 56, 1956 (1973); G. Ohloff & S. Mignat, *Liebigs Ann. Chem.* 652, 115 (1962).
- [14] H. R. Wolf & B. Frei, *Proceedings of VIIth IUPAC Symposium on Photochemistry* (24. 7.–28. 7. 1978, Heverlee, Belgien), S. 371.
- [15] W. Skorianetz & G. Ohloff, *Helv.* 56, 2025 (1973).
- [16] R. W. Hoffmann, in «Aufklärung von Reaktionsmechanismen», G. Thieme Verlag, Stuttgart 1976, S. 41.
- [17] W. Skorianetz & G. Ohloff, *Helv.* 58, 771 (1975).
- [18] J. G. Pritchard & I. A. Siddiqui, *J. chem. Soc. II* 1973, 452.
- [19] K. Müllen & H. R. Wolf, in Vorbereitung.
- [20] B. Frei, B. W. Schweizer, H. R. Wolf & O. Jeger, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, im Druck.
- [21] G. Kaupp, *Angew. Chem.* 90, 161 (1978).
- [22] A. P. Alder, H. R. Wolf & O. Jeger, *Helv.* 61, 2681 (1978).
- [23] K. Murato, B. Frei, H. R. Wolf & O. Jeger, in Vorbereitung.
- [24] H. R. Wolf & M. P. Zink, *Helv.* 56, 1062 (1973).