

292. Photochemische Reaktionen

94. Mitteilung [1]

Vinyloge β -Spaltung bei Epoxy-enonen der Jonon-Reihe¹⁾

von Bruno Frei, Herbert Eichenberger, Beat von Wartburg, Hans Richard Wolf und Oskar Jeger

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

Herrn Prof. T. Reichstein zum 80. Geburtstag gewidmet

(9.IX.77)

Photoinduced Vinylogous β -Cleavage of Epoxy-enones of the Ionone Series

Summary

The photochemistry of the α, β -unsaturated γ, δ -epoxy-enones **1-3** is determined by: (i) C(γ)-O-scission of the epoxide (vinylogous β -cleavage of *Type A*); (ii) C(γ)-C(δ)-cleavage of the oxirane (vinylogous β -cleavage of *Type B*); (iii) (*E/Z*)-isomerization of the enone chromophore. In contrast, **4** with tertiary C(δ) shows no *Type B* cleavage.

Type A cleavage is induced both by n, π^* - and π, π^* -excitation and arises probably from the T_1 -state, but *Type B* cleavage is observed only on π, π^* -excitation and represents presumably a S_2 -reaction.

On *Type A* cleavage **1-4** undergo 1,2-alkyl-shifts to 1,5-dicarbonyl compounds (**15-18**, **25-28**, **34** and **35**) or rearrange to dihydrofuranes (**7** and **30**). The isomerization **1** \rightarrow **7** proceeds by a stereoselective [1,3]-sigmatropic shift.

On *Type B* cleavage **1-3** isomerize to a bicyclic enol-ether (**8**, **29**) or to a monocyclic enol-ether (**9**; product of a homosigmatropic [1,5]-shift) or undergo fragmentation to isomers such as allenes **10**, **22** and **31** or cyclopropenes **11** and **21**.

The non-isolated, unstable (*Z*)-epoxy-enones **14**, **19**, **24** and **38** isomerize by fragmentation to the furanes **12**, **23**, **33** and **39** respectively, on contact with traces of acid or by heating. However, for **19** and **4**, *Type B* cleavage may lead to the furanes **23** and **39**.

On UV. irradiation of the epoxy-enone **4** the initially formed (*E/Z*)-isomers **34** and **35** yield on π, π^* -excitation the enones **37** and **40** by a vinylogous β -fragmentation. In addition, on n, π^* -excitation **34** isomerizes to **35**, which decarbonylates exclusively to the enone **37**.

The reactions of **1-4** with $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ were also studied (see appendix). The epoxy-enones **1** and **2** isomerize by an 1,2-alkyl shift in good yield to the 1,4-

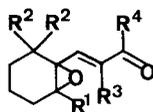
¹⁾ Auszugsweise vorgetragen von B. Frei an der Herbstversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Bern am 7. Oktober 1977.

dicarbonyl compounds **79** and **81**, whereas **3** gives the 1,4-diketone **83**, and in small amounts the 1,5-diketone **84**. On the other hand, **4** is converted to the fluoro-hydroxy-enone **85** and to the 1,5-dicarbonyl product **34**, the only isomer in this series which is identical with one of the photoproducts.

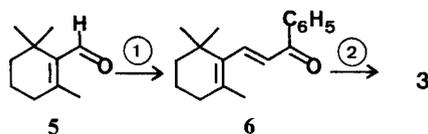
1. Einführung. - Die vorliegende Untersuchung setzt eine Versuchsreihe fort, die sich mit dem Studium photochemisch induzierter vinyloger β -Spaltungen bei konjugierten Epoxy-enonen befasst. In früheren Arbeiten wurden Modellverbindungen mit starrem tetracyclischem Steroidgerüst [2] [3], das homoannulare γ, δ -Epoxy-eucarvon [4] sowie das aliphatische Epoxy-enon (*E*)-5-Isopropyl-6-methyl-5,6-epoxy-3-hepten-2-on [5] bestrahlt.

Es soll im folgenden über die Ergebnisse von Photolysen vinyloger Epoxyketone der Jononreihe berichtet werden. Diese Verbindungen verkörpern einen Modelltypus, bei dem die (C-C)-Bindung des Oxirans Teil eines carbocyclischen Sechsrings ist und der Enon-Rest des Chromophors als Seitenkette vorliegt. Als Substrate wurden die leicht zugänglichen Epoxy-enone **1** [6]²⁾, **2** [7]²⁾, **3** und **4** gewählt (s. *Schema 1*).

Schema 1



- 1** $R^1 = R^2 = R^4 = \text{CH}_3$; $R^3 = \text{H}$
2 $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = \text{CH}_3$
3 $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$; $R^3 = \text{H}$; $R^4 = \text{C}_6\text{H}_5$
4 $R^1 = R^2 = R^3 = \text{H}$; $R^4 = \text{CH}_3$

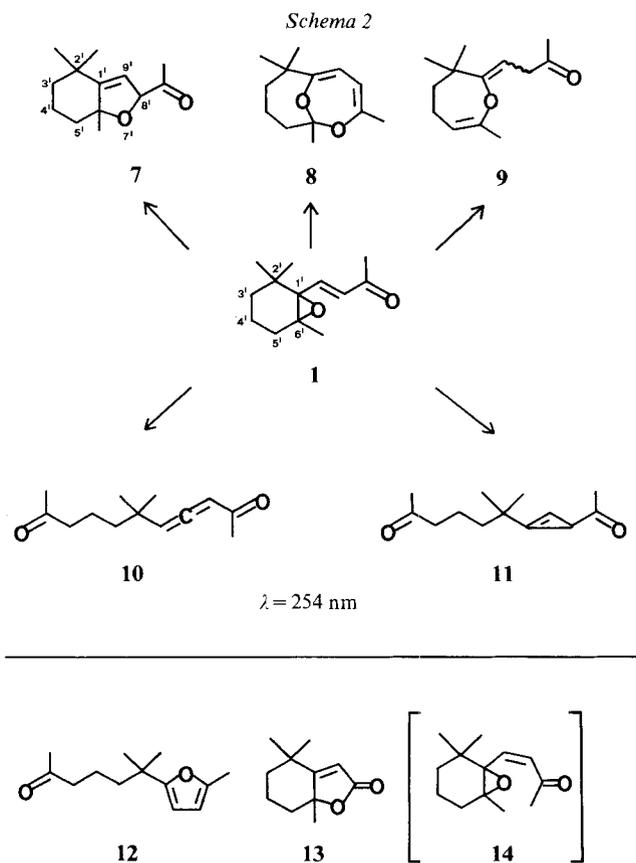


⊙ $\text{NaH}/\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$ ⊗ $m\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CO}_3\text{H}$

Die Verbindung **3** wurde aus β -Cyclocitral (**5**) durch Kondensation mit Acetophenon und nachfolgende Epoxydierung des Dienons **6** in einer Gesamtausbeute von 59% erhalten. Die Epoxydierung von (*E*)-4-(1-Cyclohexen-1-yl)-3-buten-2-on [8] [9] lieferte das Epoxy-enon **4** in einer Ausbeute von 70%. Die Modellverbindungen **1-4** erwiesen sich als thermisch stabil (180–200°) und wurden gas-chromatographisch (11proz. QF-1 bzw. 5proz. SE-30) ohne Zersetzung isoliert.

²⁾ Über vorläufige Ergebnisse der Photochemie von **1** und **2** wurde in dieser Zeitschrift bereits berichtet [6] [7].

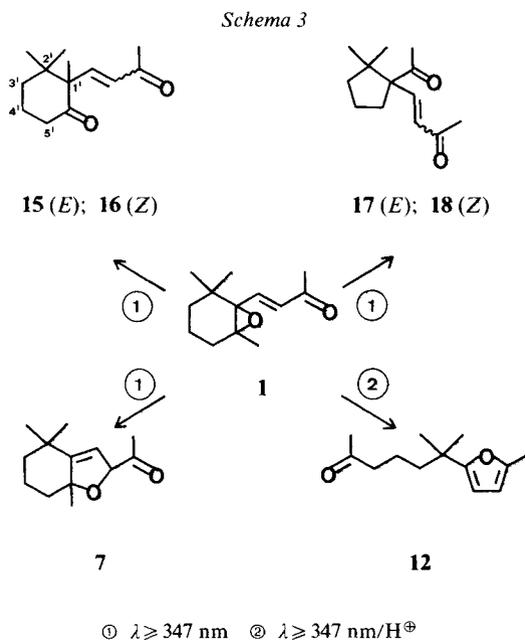
2. Bestrahlungsversuche. 2.1. *Photolysen von 1* (s. *Schemata 2 und 3*). 500 ml einer ca. 1proz. Lösung von **1** in Pentan wurden mit Licht von $\lambda = 254$ nm bis zu einem Eduktumsatz von 91% bestrahlt. Bei der Aufarbeitung wurden 11% Dihydrofuran **7**³⁾, ca. 1% bicyclischer Enoläther **8**⁴⁾, 7% Enoläther **9**⁴⁾, 13% Allenketon **10** [6], 7% Cyclopropenketon **11**, 30% Furan **12**⁵⁾ [6] [12] und ca. 32% eines komplexen Gemisches unbekannter Produkte (u. a. vermutlich Polymere) isoliert. Dieses Produktenbild wurde anhand der ¹H-NMR.-spektroskopischen Kontrolle des Photolyseverlaufes einer ca. 25proz. Lösung von **1** in Acetonitril-d₃ bestätigt.



- ³⁾ **7** konnte nur unter völligem Sauerstoffausschluss isoliert werden; Spuren von Sauerstoff verursachten rasche Autooxydation von **7** zu **13**, dem Naturstoff Dihydro-actinidiolid [10] [11].
- ⁴⁾ **8** und **9** erwiesen sich als instabil und wurden nur in einer Reinheit von ca. 80 bzw. 90% erhalten (vgl. exper. Teil).
- ⁵⁾ **12** ist ein Produkt des Aufarbeitungsprozesses und konnte im Rohprodukt weder IR.- noch ¹H-NMR.-spektroskopisch nachgewiesen werden (s. exper. Teil). Die Spektren des Rohproduktes erlaubten jedoch wegen ihrer Komplexizität keine Aussage über die Natur des Vorläufers von **12**. Wie weiter unten anhand von ähnlichen Beispielen gezeigt wird, ist **12** wahrscheinlich ein Produkt des instabilen (*Z*)-Epoxy-enons **14**.

Beim Übergang von kurzwelligem zu längerwelligem UV.-Licht ($\pi, \pi^* \rightarrow n, \pi^*$ -Anregung) änderte sich das Produktbild der Photolyse von **1** enorm (s. *Schema 3*). Die Photolyse von 230 ml einer ca. 1proz. Lösung von **1** in Pentan ($\lambda \geq 347$ nm) ergab die folgenden Produkte (Eduktumsatz: 85%): 49% Dihydrofuran **7**³), 5% Furan **12**⁵), 7% Lacton **13**³), 10% (*E*)-Enon **15**, 12% (*Z*)-Enon **16**, 6% (*E*)-Enon **17**, 5% (*Z*)-Enon **18** und 6% Gemisch, das nicht aufgetrennt und analysiert werden konnte. Das gleiche Produktbild wurde bei der Bestrahlung von 10 ml einer ca. 0,5proz. Benzollösung von **1** bei einem Eduktumsatz von 85% erhalten. Die Bestrahlung ($\lambda \geq 347$ nm) von 220 ml einer ca. 1proz. Lösung von **1** in Acetonitril ergab hingegen bei einem Eduktumsatz von 85% eine etwas unterschiedliche Produktverteilung: 31% Dihydrofuran **7**³), 5% Furan **12**⁵), 8% Lacton **13**³), 20% (*E*)-Enon **15**, 17% (*Z*)-Enon **16**, 6% (*E*-Enon **17**, 6% (*Z*)-Enon **18** und 7% komplexes Gemisch von unbekanntenen Produkten. Die gleiche Verteilung wurde bei der Photolyse einer ca. 20proz. Lösung von **1** unter ¹H-NMR.-spektroskopischer Kontrolle in Acetonitril-d₃ sowie auch bei der Bestrahlung von **1** in Methanol-d₄, in 2-Propanol bzw. in Aceton-d₆ ($\lambda \geq 347$ nm) erhalten.

Die Bildung des Furans **12**⁵) aus **1** legte den Versuch nahe, das Epoxy-enon in Gegenwart von Säure zu bestrahlen. Die Photolyse einer ca. 20proz. Lösung von **1** in Essigsäure-d₄ ($\lambda \geq 347$ nm, NMR.-Messrohr) ergab bei einem Eduktumsatz von 20% als einziges Produkt das Furan **12**⁶). In Ergänzung hierzu wurden 10 ml einer 0,5proz. Ätherlösung von **1** unter Zusatz von wenig *p*-Toluolsulfonsäure bestrahlt ($\lambda \geq 347$ nm), wobei **1** quantitativ in **12** umgewandelt wurde⁶).

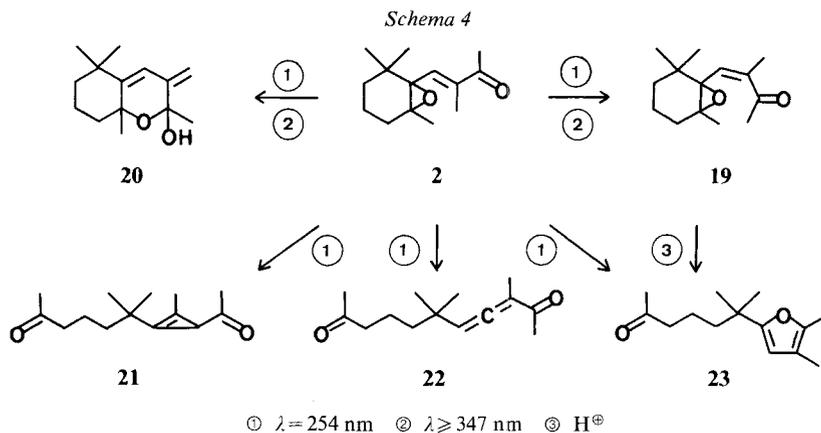


⁶) Wurde die Eduktlösung parallel zur Photolyse im Dunkeln aufbewahrt, so trat keine Reaktion ein.

Der Nachweis der Säurekatalyse bei der Isomerisierung **1** → **12** führte zur Überprüfung der Photolyse in Gegenwart von Radikalen. Hierzu wurde **1** zusammen mit einem grossen Überschuss von Tributylzinnhydrid, einem starken photochemischen Radikaldonor, bis zu einem Umsatz von 85% bestrahlt. Das Photolyse-Rohprodukt zeigte jedoch eine Zusammensetzung, die derjenigen der Bestrahlung in reinem Acetonitril entsprach.

Zur Abklärung der Multiplizität der Photoreaktionen von **1** wurde das Epoxy-enon in Gegenwart von Benzophenon (Triplettsensibilisierung; $\lambda \geq 347$ nm), von 1-Methylnaphthalin (Singulettensibilisierung sowie Triplettenenergielöschung [13], $\lambda \geq 280$ nm) und der Triplettenenergielöcher Naphthalin und *cis*-Piperylen bestrahlt ($\lambda \geq 347$ nm)⁷). Bei diesen Versuchen wurden durchwegs Produktbilder erhalten, die mit denjenigen der Photolyse von **1** allein übereinstimmten. Effekte, die eindeutig auf eine Photosensibilisierung oder eine Löschung von Triplettenenergie zurückzuführen sind, liessen sich nicht nachweisen.

Schliesslich wurden 10 ml einer 1proz. Pentanlösung des Epoxy-enons **1** parallel zu je 10 ml einer 1proz. Pentanlösung des Allenketons **10**, des Cyclopropenketons **11** sowie des Furans **12** hinter Quarz mit Licht von $\lambda = 254$ nm bestrahlt. Bei einem ca. 50proz. Umsatz von **1** lagen die Verbindungen **10**, **11** und **12** nahezu unverändert vor. Dieser Versuch schliesst somit die Möglichkeit einer sekundären Photoisomerisierung von **12** zu **10** und **11** unter den für die Bestrahlung von **1** gewählten Reaktionszeiten aus⁸).



2.2. *Photolysen von 2* (s. Schema 4). 500 ml einer ca. 0,7proz. Lösung von **2** in Pentan wurden mit Licht von $\lambda = 254$ nm bis zu einem Umsatz von 75% bestrahlt. Bei der Aufarbeitung wurden 10% Alkohol **20**, 12% Cyclopropenketon **21**, 10%

7) Bei der Photolyse ($\lambda \geq 347$ nm) von **1** unter Zugabe des 3,3,4,4-Tetramethyl-1,2-diazetin-1,2-dioxid [14] trat neben den üblichen Produkten (vgl. oben) bevorzugt Umwandlung von **1** zum Furan **12** auf (¹H-NMR.-spektroskopische Kontrolle des Reaktionsverlaufes; s. exper. Teil). Offenbar zersetzte sich der Triplettenenergielöcher im UV.-Licht geringfügig zu Produkten, die die Umwandlung von **1** → **12** katalysierten.

8) Zur Photoisomerisierung von Furanen vgl. [15].

Allenketon **22** und 46% Furan **23** isoliert⁹⁾. Bei der Bestrahlung ($\lambda = 254$ nm) von 500 ml einer ca. 0,4proz. Acetonitrillösung von **2** bis zu einem Eduktumsatz von 80% wurden die gleichen Produkte in etwas verschiedener Verteilung erhalten¹⁰⁾: 5% Alkohol **20**, 26% Cyclopropenketon **21**, 13% Allenketon **22**, 26% Furan **23**, wobei 30% des Produktengemisches analytisch nicht erfasst wurden.

Wie das (*E*)-Epoxy-enon **1** zeigte auch **2** bei der n, π^* -Anregung ($\lambda \geq 347$ nm) ein Reaktionsverhalten, das sich stark von demjenigen der π, π^* -Anregung ($\lambda = 254$ nm) unterscheidet¹¹⁾. Der ¹H-NMR.-spektroskopischen Kontrolle des Photolyseverlaufes zufolge isomerisierte sich **2** zunächst zum (*Z*)-Epoxy-enon **19**, das bei einem Eduktumsatz von 65% in maximaler Konzentration (33%) vorlag. Hierauf bildete sich unter gleichzeitiger Abnahme von **2** und **19** als einziges Produkt der Alkohol **20** (90%). Wurde die Photolyse von **2** in absolutem Äther (16proz. Lösung) durchgeführt, in den zuvor Spuren von HCl-Gas eingeleitet worden waren, so wurde neben dem Edukt **2** (32%) als einziges Produkt das Furan **23** (66%) erhalten¹²⁾. Schliesslich wurden der Alkohol **20** und das Furan **23** mit Licht von $\lambda = 254$ nm nachbestrahlt, wobei nur Polymerenbildung auftrat.

2.3. *Photolysen von 3* (s. Schema 5). 200 ml einer ca. 0,6proz. Pentanlösung von **3** wurden mit Licht von $\lambda = 254$ nm bis zu einem Umsatz von 80% bestrahlt. Nach der Aufarbeitung wurde eine Verteilung von 10% Lacton **13**, 4% (*E*)-Enon **25**, 5% (*Z*)-Enon **26**, 2% (*E*)-Enon **27**, 2% (*Z*)-Enon **28**, 3% bicyclischer Enoläther **29**, 12% Dihydrofuran **30**, 3% Allenketon **31**, 22% Triketon **32**, 17% Furan **33** und 20% Gemische nicht untersuchter Produkte ermittelt¹³⁾. Wurde die Bestrahlung von 230 ml einer 0,8proz. Pentanlösung mit längerwelligem Licht ($\lambda \geq 347$ nm, n, π^* -Anregung) durchgeführt, so bildeten sich bei einem Eduktumsatz von 70% ausser dem bicyclischen Enoläther **29** und dem Allenketon **31** die gleichen Produkte: 10% Lacton **13**¹³⁾, 8% (*E*)-Enon **25**, 7% (*Z*)-Enon **26**, 3% (*E*)-Enon **27**, 3% (*Z*)-Enon **28**, 22% Dihydrofuran **30**, 8% Triketon **32**¹³⁾ und 20% Furan **33**¹³⁾.

2.4. *Photolysen von 4* (s. Schema 6). 800 ml einer ca. 0,8proz. Pentanlösung von **4** wurden mit Licht von $\lambda = 254$ nm (π, π^* -Anregung) bis zu einem Eduktumsatz von 88% bestrahlt. Die ¹H-NMR.-Analyse des Photolyseproduktes ergab 12% (*E*)-Enon **34**, 4% (*Z*)-Enon **35**¹⁴⁾, 17% (*Z*)-Epoxy-enon **38**¹⁵⁾ und 19% Furan **39**.

⁹⁾ Diese Produktverteilung konnte nicht anhand des ¹H-NMR.-Spektrums des Rohproduktes überprüft werden, da die Methylsignale von **21** von denjenigen der anderen Produkte verdeckt sind. Das ¹H-NMR.-Spektrum erlaubt jedoch den eindeutigen Nachweis des Alkohols **20** [7], des (*Z*)-Epoxy-enons **19** [7], des Allenketons **22** und des Furans **23** [7] [12] im Verhältnis von ca. 2:1:1:1. Die (*Z*)-Verbindung **19** wurde bei der Isolierung vollständig in das Furan **23** umgewandelt.

¹⁰⁾ Der ¹H-NMR.-Analyse zufolge lagen im Rohprodukt der Alkohol **20**, das (*Z*)-Epoxy-enon **19**, das Allenketon **22** und das Furan **23** im Verhältnis von ca. 1:3:2:1 vor (**21** nicht nachweisbar, vgl. ⁹⁾).

¹¹⁾ Bzgl. der Photolysen von **2** mit Licht von $\lambda \geq 347$ nm s. [7].

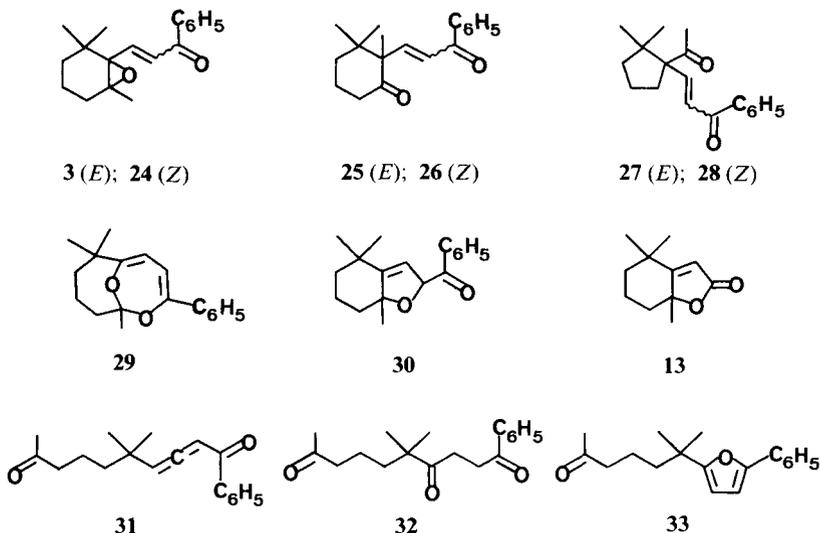
¹²⁾ Es sei erwähnt, dass **2** bei der Photolyse in Gegenwart von 3,3,4,4-Tetramethyl-1,2-diazetin-1,2-dioxid als einziges Produkt **23** ergab (vgl. auch⁷⁾).

¹³⁾ Der ¹H-NMR.-Analyse zufolge stellte das Photolyse-Rohprodukt ein komplexes Gemisch dar, in dem neben dem Edukt **3** nur das Dihydrofuran **30** eindeutig nachgewiesen werden konnte. Die Produktverteilung wurde daher allein durch die Auswaage der Chromatographiefraktionen und deren ¹H-NMR.-Analyse bestimmt. Hierbei zeigte es sich, dass **13**, **32** und **33** Produkte des Aufarbeitungsprozesses sind.

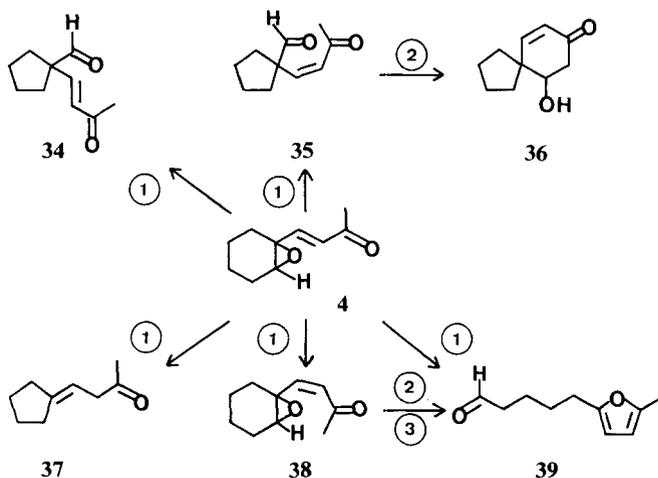
¹⁴⁾ **35** cyclisierte sich bei der Chromatographie zur spirocyclischen Verbindung **36**.

¹⁵⁾ **38** erwies sich als instabil und konnte nicht ohne Umwandlung zum Furan **39** isoliert werden. Wurde das Photolyse-Rohprodukt auf 150° erhitzt, so wurde **38** quantitativ in **39** übergeführt.

Schema 5



Schema 6



① $\lambda = 254 \text{ nm} / \lambda \geq 347 \text{ nm}$ ② $\text{SiO}_2/\text{Laufmittelgemisch}$ ③ H^{\oplus} bzw. ΔT

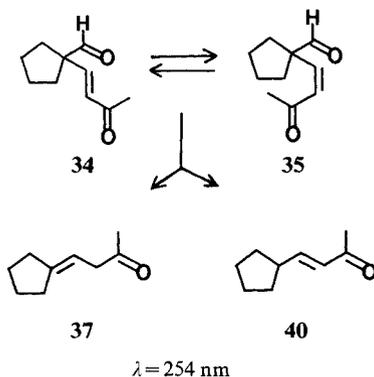
Bei der Chromatographie des Reaktionsgutes wurden 10% (*E*)-Enon **34**, 2% spirocyclisches Hydroxyketon **36**¹⁴, 1% Keton **37**, 36% Furan **39**¹⁵ und 8% eines Dimerengemisches ($\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_4$) unbekannter Struktur erhalten; 44% des Photolyse-Rohproduktes stellten Polymere und Gemische unbekannter Zersetzungsprodukte dar.

Das $^1\text{H-NMR}$ -analytisch ermittelte Produktbild wurde durch die Bestrahlung einer ca. 15proz. Lösung von **4** in Acetonitril- d_3 im NMR.-Messrohr bestätigt (Eduktumsatz: 90%; bzgl. des Photolyseverlaufes s. exper. Teil).

Mit längerwelligem Licht ($\lambda \geq 347$ nm, n, π^* -Anregung) bildeten sich die gleichen Produkte, jedoch in einer anderen Verteilung. So führte die Bestrahlung einer ca. 20proz. Lösung von **4** in Acetonitril- d_3 bei einem 80proz. Eduktumsatz zu einem Gemisch (abzüglich Edukt **4**) aus 22% (*E*)-Enon **34**, 32% (*Z*)-Enon **35**, 18% (*Z*)-Epoxy-enon **38**¹⁵) und ca. 6% Furan **39** (bzgl. des Photolyseverlaufes s. exper. Teil). Aus der Photolyse von 600 ml einer ca. 0,8proz. Pentanlösung von **4** wurden bei einem Eduktumsatz von 80% nach der Aufarbeitung 28% (*E*)-Enon **34**, 21% spirocyclisches Enon **36**¹⁴), 1% Keton **37** und 28% Furan **39** sowie 29% eines komplexen Gemisches unbekannter Verbindungen isoliert.

Schliesslich wurde nachgewiesen, dass das β, γ -ungesättigte Keton **37** ein Photodecarbonylierungsprodukt der Formyl-enone **34** und **35** darstellt: die Bestrahlung von 50 ml einer ca. 1proz. Pentanlösung von **34** mit Licht von $\lambda = 254$ nm (π, π^* -Anregung), ergab bei 92proz. Eduktumsatz nebst dem (*Z*)-Isomeren **35** (12%) die Decarbonylierungsprodukte **37** (15%) und **40** (8%)¹⁶). Von Interesse ist die Beobachtung, dass bei der Bestrahlung ($\lambda \geq 347$ nm; n, π^* -Anregung) einer ca. 1proz. Pentanlösung von **34** (Eduktumsatz: 95%) neben dem (*Z*)-Isomer **35** (35%) nur das β, γ -ungesättigte Keton **37** (26%) gebildet wurde. Ähnliches Verhalten zeigte **34** bei der Photolyse mit Licht von $\lambda \geq 280$ nm (s. Tabelle, exper. Teil S. 3003).

Schema 7



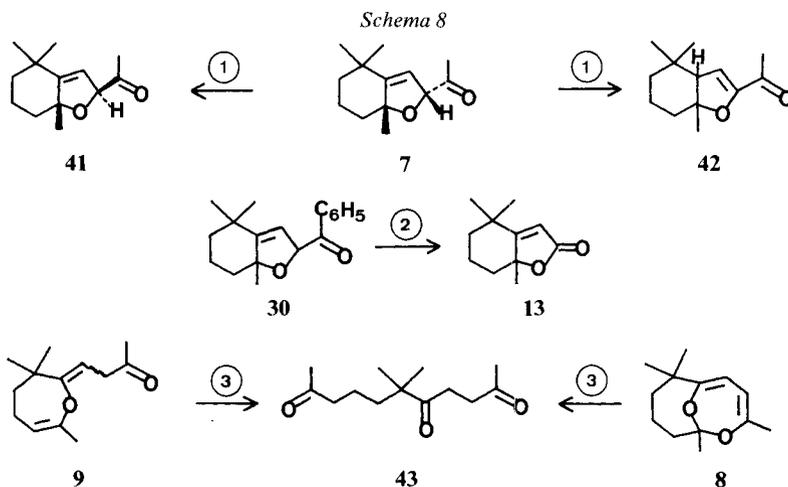
Die Nachbestrahlung des (*Z*)-Formyl-enons **35** zeigte, dass die Decarbonylierung bei der n, π^* -Anregung ($\lambda \geq 280$ nm) ohne vorgelagerte (*Z/E*)-Isomerisierung (**35** → **34**) selektiv aus **35** erfolgt und ausschliesslich **37** ergibt. Wurde **35** jedoch unter π, π^* -Anregung ($\lambda = 254$ nm) bestrahlt, so bildeten sich bei 60proz. Eduktumsatz neben dem (*E*)-Isomeren **34** (15%) beide Decarbonylierungsprodukte **37** (21%) und **40** (11%). Zur Überprüfung der Möglichkeit einer Photoisomerisierung **40** → **37** wurde **40** in Pentan mit Licht von $\lambda = 254$ nm und mit Licht von $\lambda \geq 280$ nm nachbestrahlt. Bei einem Eduktumsatz von 68% bzw. 74% wurden jedoch nur Spuren von **37** neben einem unspezifischen Gemisch nachgewiesen.

3. Struktur der Produkte. - 3.1. Dihydrofurane **7** und **30** (s. Schemata 2, 5 und 8). Hinweise zur Struktur der Photoprodukte **7** und **30** geben vor allem die NMR.-Da-

¹⁶) **40** wurde bei den Photolysen von **4** nicht nachgewiesen.

ten. Bei ähnlicher chemischer Verschiebung zeigen beide Verbindungen im ^{13}C -NMR.-Spektrum Dublette für das zur Carbonylgruppe α -ständige tertiäre C(8')-Atom (88,73 bzw. 89,15 ppm) sowie das tertiäre olefinische C(9') (114,51 bzw. 114,71 ppm). Des weiteren zeigen **7** und **30** für das quaternäre, zum Äthersauerstoffatom α -ständige C(6') ein Singulett bei 89,76 bzw. 89,15 ppm und für das quaternäre olefinische C(1')-Atom ein Singulett bei 155,13 bzw. 155,12 ppm. Schliesslich erscheinen bei beiden Verbindungen im ^1H -NMR.-Spektrum die Wasserstoffatome am C(8') und C(9') mit vergleichbarer chemischer Verschiebung als Dublette (s. exper. Teil). Die Dihydrofurane **7** und **30** stellen ihren NMR.-Spektren zufolge sterisch einheitliche Verbindungen unbestimmter Konfiguration dar. Die im *Schema 8* getroffene Konfigurationszuordnung beruht allein auf der Annahme, dass **7** und **30** Produkte einer [1,3]-sigmatropen Photoreaktion der (*E*)-Epoxy-enone **1** und **3** darstellen (s. auch Diskussion). Ein Beleg dafür, dass das Dihydrofuran **7** sterisch einheitlich ist, wurde durch dessen Epimerisierung erbracht: nach 20 Std. Rühren von **7** zusammen mit neutralem Al_2O_3 (*Woelm*, Akt. III) in nicht entgastem Äther unter Argon wurden 17% Edukt **7**, 37% C(8')-Epimere **41**, 18% zu **7** isomeres, konjugiertes Enon **42** und 23% Lacton **13** (Autooxydationsprodukt) isoliert. Das Epimere **41** unterscheidet sich von **7** nur geringfügig bzgl. der IR.- und Massenspektren. Im ^1H -NMR.-Spektrum zeigt **41** das gleiche Signalmuster wie **7**, doch treten die Signale z. T. mit verschiedener chemischer Verschiebung auf (s. exper. Teil). Die Struktur des zu **7** isomeren Enons **42** kann eindeutig aus den Daten der Instrumentalanalyse abgeleitet werden. Es sei hier nur erwähnt, dass **42** im IR.-Spektrum typische Enonbanden bei 1700 und 1619 cm^{-1} zeigt und im ^1H -NMR.-Spektrum strukturbelegend Dublette für das H-Atom an C(9') und an C(1') bei 5,70 bzw. 2,47 ppm aufweist.

Wie schon erwähnt³⁾ reagierten **7** und **30** an der Luft unter Autooxydation. Wurde z. B. **30** in Äther unter Sauerstoff gerührt, so bildete sich quantitativ das Lacton **13**, wobei Benzoesäure nachgewiesen wurde.



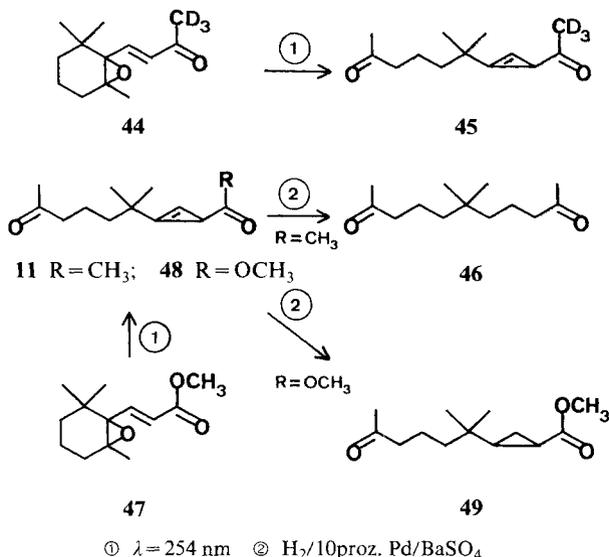
3.2. *Enoläther 8, 9 und 29* (s. *Schemata 8 und 5*). Diese Verbindungen erwiesen sich bei der Isolierung als instabil und wurden wie erwähnt nur in 80-90proz. Reinheit in geringen Ausbeuten abgetrennt. So hydrolysierten sich **8** und **9** teilweise unter Bildung des bekannten Triketons **43** [16] (*Schema 8*). Dementsprechend wurde bei der Isolierung von **29** aus dem Gemisch der Photolyse von **3** das zu **43** analoge Triketon **32** (20%) erhalten (s. *Schema 5*). Neben diesen chemischen Strukturhinweisen liefern die Spektren Daten, die mit Struktur **8** und **29** vereinbar sind und im Falle von **9** als Strukturbeleg gelten dürfen. Als gemeinsames Merkmal weisen **8, 9** und **29** in den IR.-Spektren starke Enolätherbanden bei $1640-1680\text{ cm}^{-1}$ auf. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigen für die bicyclischen Enoläther **8** und **29**, die zugleich bicyclische Acetale darstellen, für die Methylgruppe am Acetal-Kohlenstoffatom ein Singulett bei 1,55 bzw. 1,64 ppm. Beim Enoläther **9** tritt das Signal der entsprechenden olefinischen Methylgruppe bei tieferem Feld (1,85 ppm) auf. Weiterhin zeigt **9** bei 2,08 ppm das Singulett eines Methylketons, ein Befund, der im IR.-Spektrum durch das Auftreten einer Carbonylbande bei 1720 cm^{-1} bestätigt wird. Schliesslich wird im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **9** für die zur Carbonylgruppe wie auch zum Enoläther-System α -ständige Methylengruppe ein Dublett bei 3,05 ppm ($J=7\text{ Hz}$) und für das zur Carbonylgruppe β -ständige Wasserstoffatom ein Triplett bei 5,07 ppm ($J=7\text{ Hz}$) beobachtet, während das Ring-Vinylwasserstoffatom als triplettartiges Signal bei 4,36-4,56 ppm erscheint.

3.3. *Allen-diketone 22 und 31* (*Schemata 4 und 5*). Die Konstitution des Photoproduktes **22** ergibt sich zwanglos aus dem Vergleich der Spektraldaten mit denjenigen des nicht methylierten Allen-diketons **10** [6], das durch Hydrierung in das gesättigte symmetrische Diketon **46** übergeführt werden kann (s. [6]). Im Unterschied zu **10** zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **22** anstelle des *AB*-Systems der Allenylwasserstoffatome für den Methylsubstituenten am Allen-Teil ein Dublett bei 1,76 ppm ($J=3\text{ Hz}$) und für das Allenylwasserstoffatom ein Quartett bei 5,38 ppm ($J=3\text{ Hz}$).

Im Gegensatz zu **10** und **22** wurde das Allenketon **31** nicht rein erhalten, es lag stets im Gemisch mit Lacton **13** vor. Strukturbelegend für das Vorliegen eines Allens erscheint im IR.-Spektrum eine Bande bei 1955 cm^{-1} . In Analogie zu **10** weist **31** im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für die Allenylwasserstoffatome ein *AB*-System mit der charakteristischen Kopplung von $J=6\text{ Hz}$ [17] auf. Da sich nur Spuren von angereichertem **31** isolieren liessen, musste auf einen chemischen Strukturbeleg von **31** verzichtet werden.

3.4. *Cyclopropenketone 11 und 21* (s. *Schemata 2, 4 und 9*). Der Strukturvorschlag für **11** stützt sich primär auf die spektroskopischen Daten. So zeigt das IR.-Spektrum bei 3150, 1792 und 1690 cm^{-1} Banden, die für Cyclopropenketone dieses Typs charakteristisch sind [18-20]. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **11** werden die beiden Acetylgruppen durch Singulette bei 1,94 und 2,08 ppm belegt. Eine Differenzierung der beiden Signale erlaubt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des spezifisch deuterierten Cyclopropenketons **45**, das aus der Photolyse des Epoxy-enons **44** erhalten wurde (s. *Schema 9*); bei **45** ist das Methylsignal bei 1,94 ppm nicht sichtbar. Das zur Carbonylgruppe α -ständige Cyclopropenwasserstoffatom erscheint bei **11** wie auch bei **45** als Dublett bei 2,30 ppm ($J=1,5\text{ Hz}$). Sein Kopp-

Schema 9



lungspartner ist ein Vinylproton, dessen Dublett bei 6,33 ppm dem olefinischen Cyclopropenylproton zugeschrieben werden kann [18].

Zur chemischen Strukturableitung von **11** wurde vergeblich versucht, das Cyclopropenketon in die entsprechende Cyclopropanverbindung überzuführen. So lieferte die Hydrierung von **11** über 10proz. Pd/BaSO₄ lediglich das symmetrische, gesättigte Diketone **46** [7]. In diesem Zusammenhang ist der Befund wichtig, dass die zu **11** strukturanaloge Cyclopropenverbindung **48**, ein Photoprodukt des α, β -ungesättigten γ, δ -Epoxy-esters **47** [21], unter den für **11** angewandten Reaktionsbedingungen zum Cyclopropan **49** reduziert wurde [21] (s. *Schema 9*).

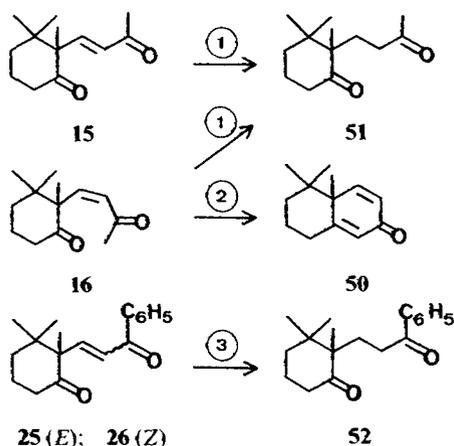
Auch die Struktur von **21** lässt sich aus den spektroskopischen Daten ableiten. Im Unterschied zu **11** zeigt **21** im ¹H-NMR.-Spektrum für das zur Carbonylgruppe α -ständige Cyclopropenwasserstoffatom ein Singulett bei 2,21 ppm und anstelle des Dubletts eines olefinischen H-Atoms das Singulett einer olefinischen Methylgruppe ($\delta = 1,92$ ppm). Die chemische Verschiebung des Cyclopropenwasserstoffatoms ist in Übereinstimmung mit Daten für ähnliche Verbindungen [18] [20]. Schliesslich sei noch auf das ¹³C-NMR.-Spektrum von **21** verwiesen, das für das tertiäre, zur Carbonylgruppe α -ständige Cyclopropen-Kohlenstoffatom bei 13,72 ppm ein Dublett aufweist, wogegen die beiden quaternären Cyclopropenring-Kohlenstoffatome als Singulette bei 102,59 bzw. 115,18 ppm auftreten.

3.5. *Furane 33 und 39*. Die Struktur dieser Verbindungen ergibt sich zweifelsfrei aus dem Vergleich der spektroskopischen Daten mit denjenigen der bekannten Furane **12** und **23** (s. *exper. Teil* und [6] [7]).

3.6. *Enone 15-18, 25-28, 34-37 und 40* (s. *Schemata 10, 3 und 5-7*). Die (*E/Z*)-Isomeren **15** und **16** zeigen in den MS. übereinstimmend u. a. die Abspaltungen $M^+ - 15$, $M^+ - 43$, $M^+ - 69$ und $M^+ - 15 - 68$ und weisen als Basispektrale Fragmente m/e 98 auf. Das Vorliegen eines gesättigten Sechsrings-Ketons und die Konfiguration

der Enon-Seitenkette ergibt sich zwingend aus den IR.- und $^1\text{H-NMR}$ -Daten (s. exper. Teil). Im Falle des (*Z*)-Enons **16** wurde die Konfiguration der Seitenkette zudem chemisch belegt, indem sich **16** unter Basen-Katalyse zu **50** cyclisierte (s. Schema 10). Das kreuzkonjugierte Dienon **50** zeigt im UV.-Spektrum ein Absorptionsmaximum bei 232 nm ($\epsilon = 12\,500$). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erscheinen bei 0,78, 1,11 und 1,27 ppm Singulette, die den drei aliphatischen Methylgruppen zugeordnet werden müssen. In Ergänzung hierzu zeigt das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **50** für die drei olefinischen tertiären C-Atome Dublette bei 125,52, 128,23 und 154,47 sowie für das quaternäre olefinische C-Atom ein Singulett bei 167,06 ppm. Schliesslich wurde **15** wie auch **16** durch katalytische Hydrierung in das gesättigte 1,5-Diketon **51** übergeführt, dessen Struktur sich zwanglos aus den Spektraldaten ableiten lässt (s. exper. Teil).

Schema 10



① $\text{H}_2/10\text{proz. Pd/BaSO}_4$ ② $\text{NaOCH}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ ③ $\text{H}_2/10\text{proz. Pd/C}$

Die Konstitution der Photoprodukte **17** und **18** (Schema 3) ergibt sich zwingend aus den Spektraldaten. Beide Verbindungen zeigen im MS. aus dem Molekularion starke Acetylabsplattung ($M^+ - 43$), welcher dann Methylabsplattung zum Basispektr m/e 151 folgt. In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren weisen **17** und **18** neben den Singuletten von zwei aliphatischen Methylgruppen je zwei Singulette von Acetylgruppen auf. Die Konfiguration der Seitenkette der (*E/Z*)-Isomere **17** und **18** wird wie folgt belegt: das (*E*)-Enon **17** zeigt im IR.-Spektrum eine (*E*)-Enon-Bande bei 1680 cm^{-1} , im UV.-Spektrum ein Absorptionsmaximum bei 232 nm ($\epsilon = 9500$) und im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für die Olefinwasserstoffatome ein *AB*-System bei 6,48 ppm mit einer für (*E*)-Enone typischen Kopplungskonstante von $J = 16\text{ Hz}$. Für die (*Z*)-Verbindung **18** erscheint im IR.-Spektrum die Enon-Bande bei 1700 cm^{-1} und das UV.-Absorptionsmaximum des (*Z*)-Enons kurzweilig verschoben bei 227 nm ($\epsilon = 5900$). Schliesslich ergeben die olefinischen H-Atome von **18** bei 7,16 ppm ein *AB*-System, das gegenüber demjenigen von **17** eine kleinere Kopplungskonstante ($J = 12\text{ Hz}$) aufweist.

Die Bestrahlungsprodukte **25-28** (*Schema 5*) wurden nur in geringer Ausbeute gebildet und nicht rein isoliert. Die Struktur der (*E/Z*)-Isomeren **25** und **26** stützt sich auf den Befund, dass beide Verbindungen bei der katalytischen Hydrierung das gleiche, rein isolierbare Produkt ergaben; seine Spektraldaten weisen auf das Vorliegen eines 1,5-Diketons der Struktur **52** hin (*Schema 10*; s. exper. Teil).

Die Konstitution der (*E/Z*)-Isomeren **27** und **28** wurde aus dem Vergleich ihrer ¹H-NMR.-Daten mit denjenigen der strukturverwandten Enone **17** und **18** abgeleitet. So weist das (*E*)-Enon **27** bei 2,12 ppm das Singulett einer Acetylgruppe und bei 5,05 ppm ein *AB*-System mit $J=16$ Hz für die olefinischen H-Atome auf. Die (*Z*)-Verbindung **28** hingegen zeigt die entsprechenden Signale bei 2,13 ppm und 6,66 ppm ($J=12$ Hz).

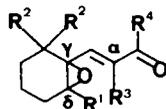
Bei den Photoprodukten **34** und **35** (*Schema 6*) weisen die IR.-Banden bei 2715 bzw. 2720 cm^{-1} und 1732 bzw. 1730 cm^{-1} auf das Vorliegen einer Aldehydfunktion, welche durch die ¹H-NMR.-Spektren belegt wird (Singulett bei 9,36 bzw. 9,32 ppm für CHO). Die Spektraldaten von **34** und **35** legen zudem eindeutig die Konfiguration der (*E/Z*)-Isomeren fest (s. exper. Teil). Als Ergänzung hierzu belegt die säurekatalysierte Cyclisierung von **35** zum Hydroxyketon **36** die Struktur des (*Z*)-Enons **35**¹⁴). Die Verbindung **36** zeigt im MS. aus dem Molekularion starke Wasserabspaltung und weist im IR.-Spektrum Hydroxylbanden bei 3630 und 3440 cm^{-1} auf. Das Vorliegen eines Enon-Chromophors wird durch die IR.-Bande bei 1680 cm^{-1} und durch das UV.-Absorptionsmaximum bei 224 nm ($\epsilon=6600$) bestätigt. Im ¹H-NMR.-Spektrum von **36** erscheinen die olefinischen H-Atome als *AB*-System bei 6,21 ppm ($J=10$ Hz). Das zur Hydroxylgruppe geminale H-Atom tritt bei 3,81-4,06 ppm als Multiplett auf, das bei der Zugabe von D₂O Vereinfachung zu einem 4-Linien-Signal erfährt.

Der Strukturvorschlag für die Photodecarbonylierungsprodukte **37** und **40** (*Schema 7*) stützt sich weitgehend auf die ¹H-NMR.-Daten. So zeigt das β,γ -unge-sättigte Keton **37** für die Acetylgruppe ein Singulett bei 2,08 ppm, für die zur Carbonylgruppe α -ständigen Methylen-H-Atome ein dublettartiges Signal ($J=7$ Hz) bei 2,86-3,08 ppm und für das olefinische H-Atom ein Multiplett bei 5,24-5,50 ppm (allylische Kopplung mit vier H-Atomen des Cyclopentylrestes, $J=2$ Hz). Im UV.-Spektrum von **37** erscheint das Absorptionsmaximum bei 288 nm mit einer für homokonjugierte Ketone typischen Extinktion (ϵ) von 110. Während **37** im IR.-Spektrum eine Carbonylabsorption bei 1720 cm^{-1} aufweist, tritt beim konjugierten Enon **40** dieselbe als Doppelbande bei 1700 und 1678 cm^{-1} auf. Weiterhin zeigt **40** im UV.-Spektrum eine Enon-Absorption bei 221 nm ($\epsilon=15300$). Von den strukturbelegenden ¹H-NMR.-Daten des (*E*)-Enons **40** sei nur angeführt, dass die olefinischen H-Atome als *AB*-System bei 6,29 ppm mit $J=16$ Hz erscheinen, wobei der *A*-Teil durch allylische ($J=1$ Hz) und der *B*-Teil durch vicinale Kopplung ($J=8$ Hz) mit dem zur Carbonylgruppe γ -ständigen Wasserstoffatom zusätzlich aufgespalten ist.

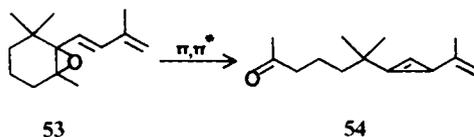
4. Diskussion. - Die in Kap. 2 aufgeführten Bestrahlungsergebnisse lassen sich für die Diskussion zunächst in einfacher Weise zusammenfassen. Wie später noch im einzelnen nachgewiesen wird, liegen der beobachteten Produktenvielfalt lediglich drei primäre Photoreaktionen zugrunde: konjugierte, am Oxiran tetrasubstituierte Epoxy-enone vom Typus **1-3** können neben der (*E/Z*)-Isomerisierung der Enon-

Seitenkette C(γ).O-Epoxidspaltung (vinyloge β -Spaltung vom Typus A) bzw. C(γ).C(δ)-Bindungsbruch am Oxiran (vinyloge β -Spaltung vom Typus B) erfahren. Weist das α,β -ungesättigte γ,δ -Epoxyketon wie die Modellverbindung **4** ein H-C(δ) auf, so tritt neben der (*E/Z*)-Isomerisierung als Primärreaktion offenbar *nur* die vinyloge β -Spaltung vom Typ A auf; Produkte einer C(γ).C(δ)-Spaltung wurden hier nicht nachgewiesen¹⁷).

Schema 11



- 1** $R^1 = R^2 = R^4 = \text{CH}_3$; $R^3 = \text{H}$
2 $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = \text{CH}_3$
3 $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$; $R^3 = \text{H}$; $R^4 = \text{C}_6\text{H}_5$
4 $R^1 = R^2 = R^3 = \text{H}$; $R^4 = \text{CH}_3$



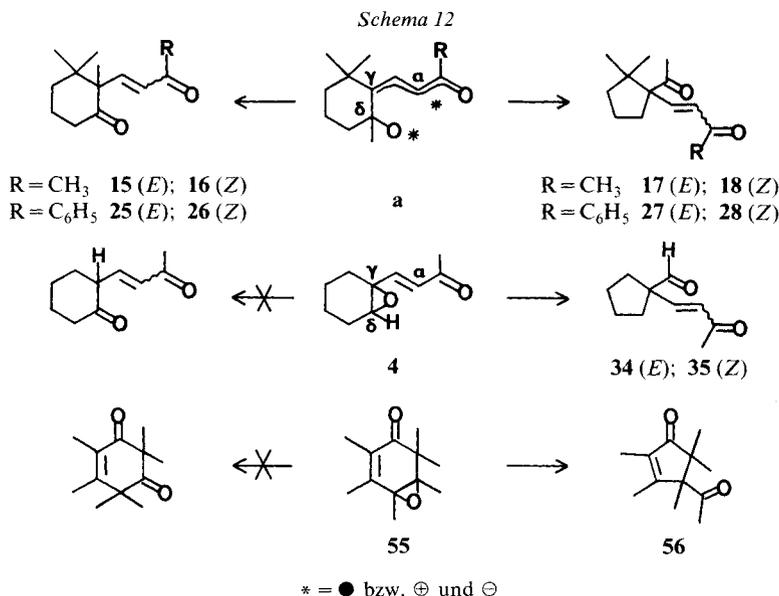
Durch das Vorliegen eines Enon-Chromophors war bei den α,β -ungesättigten γ,δ -Epoxy-methylketonen **1**, **2** und **4** von vornherein eine Differenzierung zwischen der n,π^* - und der π,π^* -Anregung gegeben. Diese erlaubte den Nachweis, dass die vinyloge β -Spaltung vom Typ B im Gegensatz zur Enon-(*E/Z*)-Isomerisierung wie auch zur vinylogen β -Spaltung vom Typ A offensichtlich nur bei der π,π^* -Anregung des Epoxy-enon-Chromophors ausgelöst wird. In diesem Zusammenhang interessant ist das Verhalten des konjugierten Epoxydiens **53**, das bei der direkten Bestrahlung (ausschliesslich π,π^* -Anregung) als einziges Photoprodukt unter C(γ).C(δ)-Bindungsbruch das Cyclopropen **54** lieferte [21] (s. *Schema 11*). Diese Isomerisierung stellt aller Wahrscheinlichkeit nach einen Singulettprozess dar [21]. Beim Bestrahlen von **53** in Aceton trat unter Sensibilisierung vinyloge β -Spaltung vom Typ A (C(γ).O-Bindungsbruch) auf; dagegen wurden keine Produkte einer C(γ).C(δ)-Spaltung des Oxirans nachgewiesen. Dieser Befund gibt Anlass zur Hypothese, dass auch bei den Epoxy-enonen **1-4** die C(γ).C(δ)-Oxiranspaltung aus einem angeregten Singulett- und die C(γ).O-Epoxidspaltung aus einem angeregten Triplettzustand erfolgt.

Im folgenden werden Wege zur Bildung der Produkte diskutiert, die aus einer C(γ).O-Epoxidspaltung bzw. einem C(γ).C(δ)-Bindungsbruch der Epoxy-enone abgeleitet werden können.

Produkte einer vinylogen β -Spaltung vom Typus A (C(γ)-O-Bindungsbruch). Die Verbindungen **15-18** und **25-28** stellen vermutlich Produkte einer Zwischenstufe **a**

¹⁷⁾ Zur Abklärung des Einflusses von C(δ)-Substituenten auf die vinyloge β -Spaltung vom Typ B sind weitere Versuche im Gange.

(aus **1** und **3**) dar, die sich unter Verschiebung eines C(δ)-Alkylrestes stabilisiert (s. *Schema 12*). Bemerkenswert ist hierbei die Beobachtung, dass das ein H-C(δ) aufweisende Epoxy-enon **4** im Gegensatz zu den am Oxiran tetrasubstituierten Analoga **1** und **3** in der Zwischenstufe vom Typ **a** nur C(δ), C(γ)-Alkylwanderung unter Ringverengung zu **34** bzw. **35** zeigt. In diesem Zusammenhang erscheint der Befund von *Hart & Shih* [22] von Interesse, dass das in der Substitution am Oxiran mit **1** und **3** übereinstimmende, konjugierte Sechsring-Epoxy-enon **55** bei der Photolyse¹⁸⁾ lediglich Ringverengung zum Isomeren **56** erfährt.

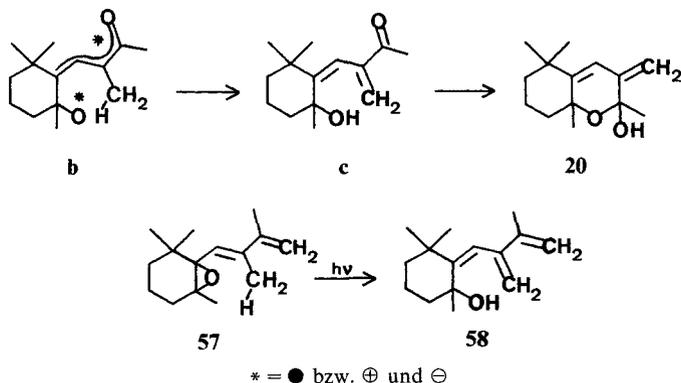


Eine offenbar substratspezifische Alternative zur Alkylverschiebung als Stabilisierungsmöglichkeit von Zwischenstufen wie **a** zeigt das α -methylierte, α, β -ungesättigte γ, δ -Epoxy-enon **2**, das als Produkt der C(γ), O-Bindungsspaltung **2** \rightarrow **b** den Alkohol **20** liefert. In einer früheren Arbeit hatten wir mögliche Mechanismen zur Bildung von **20** aus **b** diskutiert [6]. Die inzwischen nachgewiesene Photoisomerisierung des zu **2** strukturanalogen, konjugierten Epoxydiens **57** zum Trienol **58** erlaubt nun eine etwas besser fundierte Ableitung des Bildungsweges von **20** aus **b** (s. *Schema 13*): **b** dürfte sich unter intramolekularer Abstraktion eines H-Atoms der C(α)-Methylgruppe zum Hydroxyketon **c** stabilisieren, das sich spontan zum Halbacetal **20** cyclisiert.

In die Reihe der Folgeprodukte eines C(γ), O-Bindungsbruches dürfen formal schliesslich noch die Dihydrofuranverbindung **7** und dessen Phenylanalogon **30** eingeordnet werden. Dihydrofurane dieses Typs wurden offenbar nur bei der Photolyse der Epoxy-enone **1** und **3** gebildet, nicht aber im Falle von **2** und **4**. Die Frage nach den Voraussetzungen für das Auftreten dieser Photoisomerisierung ist

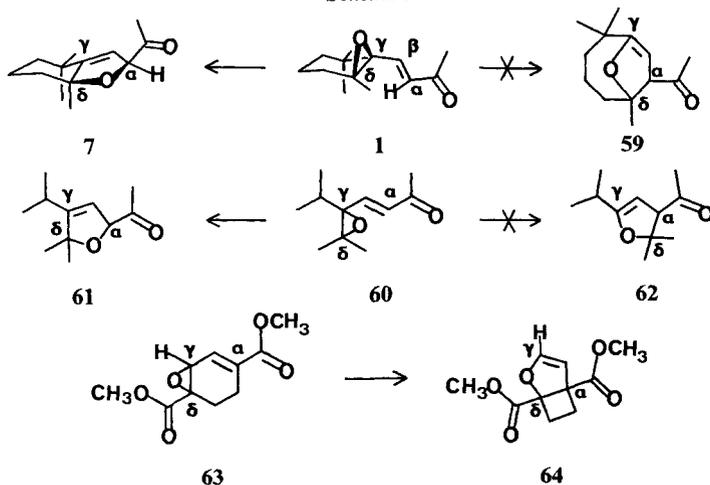
¹⁸⁾ Es wurde mit Licht von $\lambda \geq 280$ nm (Pyrexfilter) bestrahlt [22].

Schema 13

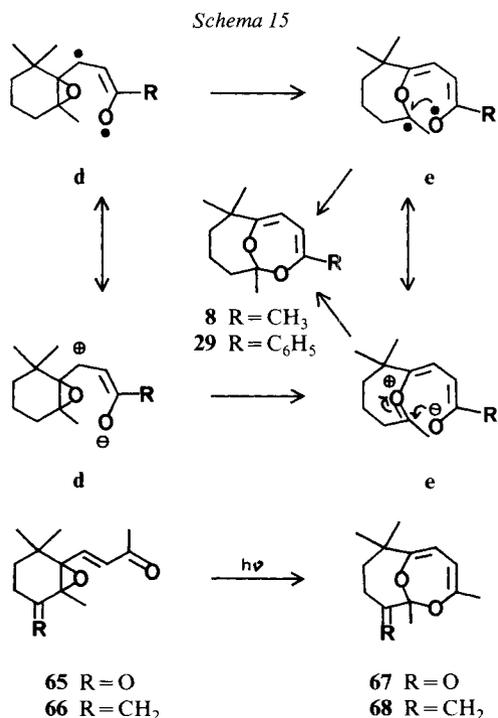


noch nicht abgeklärt und bedarf weiterer Experimente. Für die mechanistische Diskussion ist der Nachweis von Interesse, dass die Photoisomerisierung $1 \rightarrow 7$ streng stereoselektiv verläuft. Diese Reaktion dürfte daher nicht über ein Spaltprodukt wie **a** (s. Schema 12), sondern als $[1s, 3s]$ -sigmatrope Umlagerung ablaufen (s. Schema 14). In diesem Zusammenhange sei auf eine zu $1 \rightarrow 7$ und $3 \rightarrow 30$ alternative Dihydrofuranbildung verwiesen, die vor kurzem von Eberbach & Carré bei der Photolyse des konformativ unbeweglichen α, β -ungesättigten γ, δ -Epoxy-esters **63** gefunden wurde [23]. Die Autoren isolierten als einziges Photoprodukt das Dihydrofuran **64** und zeigten, dass **63** als Photoprimärprozess anscheinend nur $C(\gamma), C(\delta)$ -Bindungsbruch des Oxirans erfährt. Im Falle von **1** und **3** scheint die Bildung des zu **64** analogen Dihydrofurans vom Typus **59** aus sterischen Gründen wenig wahrscheinlich, doch sollte dieser Reaktionsweg bei der Photolyse des acyclischen Enons **60** im Sinne von $60 \rightarrow 62$ möglich sein. Wie wir zeigten [5], tritt diese Reaktion jedoch auch hier nicht auf, es wird lediglich die $[1s, 3s]$ -sigmatrope Umlagerung zu **61** beobachtet.

Schema 14



Produkte einer vinylogen β -Spaltung vom Typus B ($C(\gamma)$, $C(\delta)$ -Bindungsbruch). Die bicyclischen Enoläther **8** und **29** stellen zwei Vertreter dieser Klasse von Bestrahlungsprodukten dar. Wie gezeigt wurde, fallen **8** und **29** nur bei der π, π^* -Anregung der Epoxy-enone **1** bzw. **3** an. Dieser Befund führt zur Frage, welche Faktoren diesen Typus der Photoisomerisierung konjugierter Epoxy-enone begünstigen. Die Epoxy-enone **1** und **3** dürften bei der π, π^* -Anregung die Elektronenverteilung einer Spezies **d** aufweisen und unter $C(\gamma)$, $C(\delta)$ -Bindungsbruch in eine Zwischenstufe **e** übergehen, aus der dann Cyclisierung zu **8** bzw. **29** erfolgt (s. Schema 15). Trägt das Epoxy-enon an $C(\delta)$ aber statt einer Methylgruppe ein H-Atom, wie im Falle von **4**, so entfällt in **e** der vermutlich stabilisierende Einfluss der Methylgruppe auf das Zentrum $C(\delta)$, so dass hier offenbar keine Zwischenstufe vom Typ **e** gebildet wird. Das Epoxy-enon **2** jedoch sollte sich diesbezüglich wie **1** und **3** verhalten; es kann gegenwärtig keine Erklärung für das Fehlen dieses Typus der Photoisomerisierung bei **2** gegeben werden.

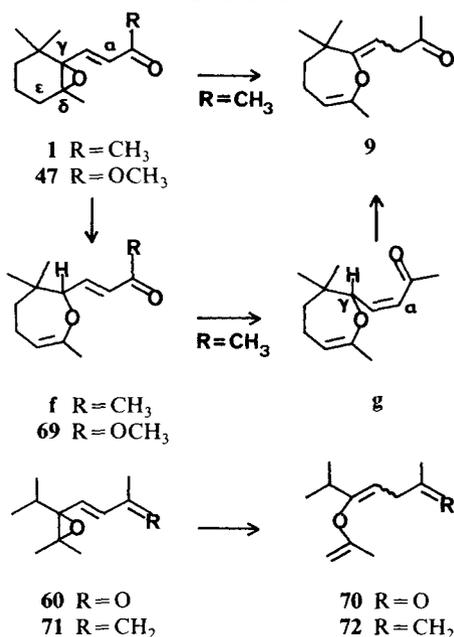


Im Zusammenhang mit dieser Problematik wurden in einer weiteren Versuchsreihe die konjugierten Epoxy-enone **65** und **66** bestrahlt, die wie **1-4** ein Jonongerüst, doch im Sechsring an $C(\epsilon)$ anstelle der sp^3 - eine sp^2 -Hybridisierung aufweisen. Unter n, π^* -Anregung ($\lambda \geq 347$ nm) erfuhren **65** und **66** als photochemische Hauptreaktion Isomerisierung zu den bicyclischen Enoläthern **67** (35%) bzw. **68** (75%) [24]. Hiermit ist gezeigt, dass die für die Isomerisierungen **1** \rightarrow **8** und **3** \rightarrow **29** beobachtete Wellenlängenabhängigkeit (spez. π, π^* -Prozess) nicht all-

gemein für diesen Reaktionsmodus von konjugierten Epoxy-enonen gilt. Die bevorzugte Bildung von **67** und **68** aus **65** bzw. **66** deutet jedoch darauf hin, dass bei diesen Reaktionen tatsächlich Zwischenstufen vom Typ **e** auftreten, die hier durch zusätzliche Konjugation mit der benachbarten Carbonyl- bzw. Methylidengruppe eine ausgeprägte Stabilisierung erfahren. Schliesslich sei auf die Möglichkeit verwiesen, dass die bicyclischen Enoläther **8**, **29**, **67** und **68** in einer electrocyclischen Reaktion aus dem (*Z*)-Epoxy-enon **14**, bzw. den (*Z*)-Isomeren von **3**, **65** und **66** gebildet werden könnten.

Zu den Photoprodukten einer vinylogenen β -Spaltung vom Typus B zählt des weiteren der Enoläther **9**, ein Produkt der π, π^* -Anregung von **1**. Die Umwandlung **1** \rightarrow **9** kann als homosigmatrope 1,5-Umlagerung unter *antarafacialer* Verschiebung eines H-Atoms von C(ϵ) im Cyclohexanring an C(α) der Seitenkette gedeutet werden [25] (s. *Schema 16*). In Alternative hierzu ist es denkbar, dass sich **9** über eine [1,3]-sigmatrope H-Verschiebung (\rightarrow **f**) gefolgt von (*E/Z*)-Photoisomerisierung (\rightarrow **g**) und photochemischer γ -H-Abstraktion bildet. Die Reaktionsvariante **1** \rightarrow **f** \rightarrow **g** \rightarrow **9** muss der [1,5]-homosigmatropen Umlagerung **1** \rightarrow **9** gegenübergestellt werden, da im Falle des zu **1** analogen Epoxy-esters **47** das Produkt der [1,3]-homosigmatropen Umlagerung, der Ester **69**, isoliert wurde [21]. Schliesslich sei bemerkt, dass die Photoisomerisierung vom Typ **1** \rightarrow **9**, die in der vorliegenden Versuchsreihe nur bei **1** beobachtet wurde, im Falle des acyclischen α, β -ungesättigten Epoxy-enons **60** bei der π, π^* -Anregung die photochemische Hauptreaktion darstellte und unter n, π^* -Anregung nicht auftrat [5]. Des weiteren wurde ein analoger Modus der Photoisomerisierung bei der Photolyse des konjugierten Epoxydiens **71** beob-

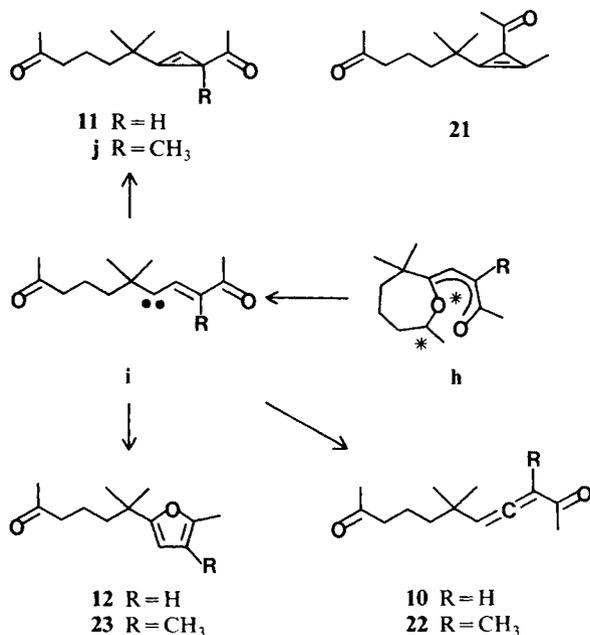
Schema 16



achtet, das vermutlich unter [1,5]-homosigmatroper Umlagerung den Enoläther **72** lieferte [21 b].

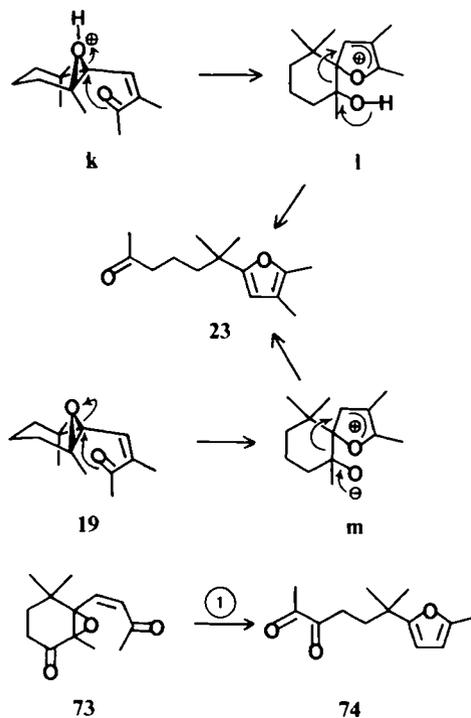
Wie gezeigt wurde, trat bei der π, π^* -Anregung von **1-3** im Unterschied zu **4** Photofragmentierung und Isomerisierung zu den Allenverbindungen **10, 22** bzw. **31** sowie den Cyclopropenprodukten **11** und **21** auf. Die Bildung dieser Produkte sei am Beispiel von **1** und **2** diskutiert. Zunächst sei nochmals betont, dass sich **1** und **2** unter n, π^* -Anregung ausschliesslich zu Produkten isomerisieren, bei denen die C(γ), C(δ)-Bindung des Eduktes erhalten bleibt, d. h. es bilden sich nur Produkte, die auf eine (*E/Z*)-Isomerisierung im Enon und/oder eine vinyloge β -Spaltung vom Typus A (C(γ), O-Bindungsbruch) zurückzuführen sind. Diese Beobachtung führt zur Annahme, dass die bei der π, π^* -Anregung unter Fragmentierung verlaufenden Isomerisierungen photochemisch primär durch eine vinyloge β -Spaltung vom Typus B (C(γ), C(δ)-Bindungsbruch) ausgelöst werden (s. *Schema 17*). Hierbei wird angenommen, dass sich das Spaltprodukt **h** zu einer Zwischenstufe **i** fragmentiert. Carbenoide dieser Art können der Literatur zufolge [20] [26-28] unter Cyclisierung Cyclopropene, Furane und unter [1,2]-H-Verschiebung Allene (im Sinne von **i** \rightarrow **11**; **i** \rightarrow **12** bzw. **23** und **i** \rightarrow **10** bzw. **22**) ausbilden. Demnach ist für das Epoxy-enon **2** ein Cyclopropenketon der Struktur **j** zu erwarten (s. *Schema 17*), jedoch wurde die Verbindung **j** nicht nachgewiesen. Statt **j** wurde das dazu isomere Cyclopropenketon **21** erhalten, das formal das Produkt einer 1,2-Acylverschiebung in **j** darstellt. Die Frage nach dem Mechanismus der Photoisomerisierung **2** \rightarrow **21** ist zur Zeit nicht abgeklärt und bedarf weiterer Untersuchungen.

Schema 17



Bei der $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Überprüfung des Verlaufes der π, π^* -Photolysen von **1-4** (Bestrahlung im NMR.-Messrohr; Quarz, $\lambda = 254 \text{ nm}$) wurden nur im Falle von **2** und **4** in der PhotolyseLösung Furane nachgewiesen. Unter der Annahme einer Nachweisgrenze von 5% wird deutlich, dass die nach der Aufarbeitung in Ausbeuten von 20-40% auftretenden Furane **12**, **23**, **33** und **39** z. T. Produkte von Dunkelreaktionen darstellen müssen (s. auch Fussnoten ⁵, ⁹, ¹³) und ¹⁵). So wurde im Falle von **23** gezeigt [6] (s. *Schema 18*), dass das Furan auch ein Produkt der säurekatalysierten Isomerisierung des (*Z*)-Epoxy-enons **19** sein kann. Dieser Befund wird durch die säurekatalysierte sowie durch die thermische Isomerisierung des (*Z*)-Epoxy-enons **73** zum Furan **74** [24] ergänzt (s. *Schema 18*). Ein möglicher Mechanismus der säurekatalysierten und der thermischen Umwandlung (*Z*)-Epoxy-enon \rightarrow Furan ist am Beispiel von **19** im *Schema 18* aufgezeigt ($\mathbf{19} + \text{H}^+ \rightarrow \mathbf{k} \rightarrow \mathbf{l} \rightarrow \mathbf{23}$ bzw. $\mathbf{19} \rightarrow \mathbf{m} \rightarrow \mathbf{23}$).

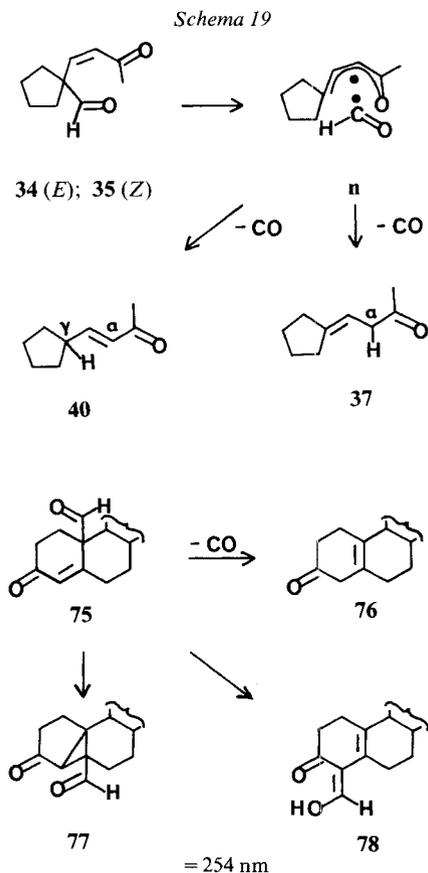
Schema 18



⊙ H^{\oplus} bzw. 150°

Zum Abschluss der Diskussion sei noch auf die photochemische vinyloge β -Spaltung der Formyl-enone **34** und **35** verwiesen (s. *Schemata 7* und *19*). Bei der π, π^* -Anregung bildet sich zwischen **34** und **35** ein photostationäres Gleichgewicht aus, gefolgt von $\text{C}(\gamma), \text{C}(\delta)$ -Bindungsbruch und Decarbonylierung zu den Enonen **37** und **40** ($\mathbf{34}$ bzw. $\mathbf{35} \rightarrow \mathbf{n} \rightarrow \mathbf{37}$ bzw. $\mathbf{40}$). Eine Parallele zu diesen Fragmentierungen wurde früher in unserem Laboratorium bei der π, π^* -Anregung des Formyl-enons

75 beobachtet, das sich zu **76** fragmentiert und im Gegensatz zu **34** und **35** als weitere Photoreaktion die 1,2-Acylwanderung (Oxa-di- π -Methan-Umlagerung) **75** \rightarrow **77** und die 1,3-Acyverschiebung mit nachfolgender Enolisierung **75** \rightarrow **78** zeigt [29]. Von Interesse ist die Tatsache, dass **40** nur unter π, π^* -Anregung von **34** und **35** gebildet wird und bei der Photolyse mit Licht von $\lambda \geq 280$ nm nicht nachgewiesen werden kann. Hierbei kommt, Nachbestrahlungsversuchen zufolge, der Möglichkeit keine Bedeutung zu, dass **40** (*E/Z*)-Isomerisierung erfährt und sich unter intramolekularer γ -H-Abstraktion photochemisch zum β, γ -ungesättigten Keton **37** isomerisiert.



5. Anhang. Im Zusammenhang mit der Photochemie von **1-4** wurde überprüft, inwiefern die bei den Bestrahlungsversuchen isolierten Produkte auch aus der Dunkelreaktion von **1-4** mit der Lewissäure Bortrifluorid-äthylätherat (in Benzol bei RT.) gebildet werden. Es zeigte sich, dass sich nur im Falle des Epoxy-enones **4** eine mit einem der Photoprodukte identische Verbindung, das 1,5-Dicarbonylprodukt **34**, isolieren lässt (s. *Schema 20*). Wie wir schon früher nachwiesen [5], liefert **1** bei Wanderung des Alkylrestes von C(γ) an C(δ) unter Ringverengung

Experimenteller Teil

1. Allgemeine Bedingungen. - Vgl. [34]. Wenn nicht anders erwähnt, wurden die IR.- und H-NMR.-Spektren in CCl_4 , die ^{13}C -NMR.-Spektren in CDCl_3 aufgenommen. Bei den Bestrahlungen kamen als Lichtquellen zur Anwendung: Hg-Niederdruckbrenner TNM 15132 (*Lampe A*) der Quarzlampen *GmbH*, Hanau, oder 125W bzw. 250W Hg-Mitteldruckbrenner (*Lampen B*) von *Philips*. Es wurde unter den folgenden Bestrahlungsanordnungen gearbeitet: *Versuchsanordnung I*: die Lampe befand sich in einem wassergekühlten Lampenschacht, der nach Bedarf von einem Mantel mit Filterlösung umgeben war. Der Lampenschacht wurde zentral in die Photolyselösung getaucht, die intern mit Hilfe eines Magnetkerns gerührt wurde. *Versuchsanordnung II*: zentrale Anordnung der Lichtquelle wie bei Anordnung I; das Reaktionsgut wurde bei geringer Schichtdicke im Umlauf an der Lampe vorbeigeführt. *Versuchsanordnung III*: bei äquidistanter Anordnung wurde in Ampullen bestrahlt, wobei die Lösungen mit Hilfe eines Magnetkerns gerührt wurden. *Versuchsanordnung IV*: es wurde in einem NMR.-Messrohr (aus Quarz bzw. aus Pyrex-Glas mit 100proz. UV-Transmission oberhalb $\lambda = 300$ nm) bestrahlt, das direkt an einem wassergekühlten Lampenschacht aufgeklebt war. Als *Filterlösung A* wurde die Lösung von 750 g Natriumbromid und 8 g Bleinitrat in 1 L Wasser ($\lambda \geq 347$ nm) verwendet. Die Photolysen wurden unter Argon durchgeführt, wobei der Bestrahlungsverlauf gas-chromatographisch (GC.-Analyse: 11% QF-1 bzw. 5% SE-30) bzw. dünnstichtchromatographisch (DC.) verfolgt wurde. Zur ^1H -NMR.-spektroskopischen Kontrolle der Photolysen wurde ein *Varian T-60* NMR.-Spektrometer verwendet. *Abkürzungen* (s. auch [34]): i.V. = im Wasserstrahlpumpen-Vakuum; *qa* = Quartett; *qi* = Quintett; Sch. = Schulter.

2. (E)-4-(2',2',6'-Trimethyl-1',6'-epoxy-1'-cyclohexyl)-3-buten-2-on (1) [6].

2.1. ^{13}C -NMR.-Daten von **1**: 20,72, 25,82, 27,71, (*qa*, *2qa* überlagert bei 25,82, *qa* $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6')$, $2 \text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$, $\text{C}(1)$); 16,92, 29,79 und 35,54 (*3t*, $\text{C}(5')$, $\text{C}(4')$ und $\text{C}(3')$); 132,64 und 142,35 (*2d*, $\text{C}(3)$ und $\text{C}(4)$); 33,46, 65,48 und 70,19 (*3s*, $\text{C}(2')$, $\text{C}(1')$ und $\text{C}(6')$); 196,49 (*s*, $\text{C}(2)$).

2.2. *Photolysen von 1*. 2.2.1. *Photolyse mit Licht von $\lambda = 254$ nm*. 2.2.1.1. *In Pentan*. - Eine Lösung von 4,471 g (21,49 mmol) **1** in 500 ml Pentan wurde in der Versuchsanordnung I (Quarz; Lampe A) bestrahlt (Umsatz von **1**: 91%). Das Lösungsmittel wurde über eine *Vigreux*-Kolonne abdestilliert und der Lösungsmittelrest mit Argon ausgeblasen, wobei 4,465 g Rohprodukt anfielen. Dem ^1H -NMR.- und IR.-Spektrum zufolge stellte das Rohprodukt ein komplexes Gemisch dar, das kein Hauptprodukt aufwies. Zur Analytik wurden 1,13 g Gemisch an Kieselgel 60 (*Merck*, Fertigsäule) in Essigester/Benzol/Cyclohexan 4:4:1 chromatographiert. Die Fraktionen wurden *rasch* eingedampft und unter Argon aufbewahrt. Die Auswaage ergab in Verbindung mit der ^1H -NMR.-spektroskopischen Analyse die folgende Produktverteilung: 11% Dihydrofuran **7**, *ca.* 1% **8**²⁰⁾, 7% Enoläther **9**⁴⁾, 13% Allen-diketon **10** [7], 7% Cyclopropen-diketon **11** und 30% Furan **12** [7]²¹⁾, wobei *ca.* 32% des komplexen Gemisches nicht erfasst wurden. Zur Isolierung präparativer Mengen an **8-11** wurde die Photolyse mehrmals wiederholt, wobei die einzelnen Produkte erst nach mehrfacher Säulenchromatographie in Verbindung mit Gas-Chromatographie rein erhalten wurden. *6-Methyl-6-(5'-methyl-2'-furyl)-heptan-2-on (12)* [7]. - ^{13}C -NMR.: 13,4, 26,9 und 29,5 (*qa*, *2qa* überlagert bei 26,9, *qa*, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(5')$, $\text{C}(7)$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$ und $\text{C}(1)$); 19,4, 41,6 und 44,0 (*3t*, $\text{C}(4)$, $\text{C}(5)$ und $\text{C}(3)$); 104,1 und 105,7 (*2d*, $\text{C}(2')$ und $\text{C}(3')$); 35,6, 149,8, 160,7 und 207,7 (*4s*, $\text{C}(6)$, $\text{C}(5')$, $\text{C}(2')$ und $\text{C}(2)$).

²⁰⁾ **8** konnte im Gegensatz zu **7** und **9-11** *nicht eindeutig* im Photolyse-Rohprodukt (IR., ^1H -NMR.) nachgewiesen werden. Es sei bzgl. **8** vermerkt, dass bei der Bestrahlung der mit **1** strukturverwandten Epoxy-enone **65** und **66** die zu **8** analogen Äther **67** und **68** als Hauptprodukte erhalten wurden [24].

²¹⁾ Im ^1H -NMR.-Spektrum des Photolyse-Rohproduktes wurden für **12** die charakteristischen Methyl-Singulette bei 2,02 und 2,26 ppm und das Singulett der olefinischen Wasserstoffatome bei 5,73 ppm *nicht beobachtet*. Bei einer ^1H -NMR.-spektroskopischen Nachweisgrenze von 5% stellen somit mindestens 25% des isolierten Furans **12** ein Produkt des Aufarbeitungsprozesses dar. In gleicher Ausbeute wurde **12** bei der Chromatographie des Rohproduktes an basischem Al_2O_3 der Aktivität III (*Woelm*) wie auch an *Floristil* erhalten; bei der gas-chromatographischen Auftrennung (5proz. SE-30, 190°) des Rohproduktes wurde ebenfalls als Hauptkomponente **12** isoliert. Wurden 132 mg Rohprodukt 30 Min. auf 165° erhitzt, so bildete sich der ^1H -NMR.-Analyse zufolge **12** mit einem Produktanteil von etwa 20%.

4-(3',7',7'-Trimethyl-2'-oxa-3'-cyclohepten-1'-yliden)-2-butanon (**9**). **9** erwies sich bei der Säulen-chromatographie auf Kieselgel oder Al_2O_3 als instabil (Hydrolyse zum Triketon **43** [16]) und wurde nur in 85proz. Reinheit isoliert. - IR.: 3040w, 1720s, 1678m, 1631m, 1107m, 1084m, 1053m, 1021m, 980m, 964m, 844m, 670m. - $^1\text{H-NMR.}$: 1,17 (s, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(7')$); 1,25-2,30 (m, 2 $\text{H}-\text{C}(5')$, 2 $\text{H}-\text{C}(6')$); 1,85 (s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3')$); 2,08 (s, 3 $\text{H}-\text{C}(1)$); 3,05 (d, 2 $\text{H}-\text{C}(3)$, $J=7$); 4,36-4,54 (t-artiges m, $\text{H}-\text{C}(4)$, $J=6$); 5,07 (t, $\text{H}-\text{C}(4)$, $J=7$). - MS.: 208 (M^+ , $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2$, 5), 192 (2), 180 (4), 165 (10), 123 (24), 109 (30), 43 (100).

(2',2',6'-Trimethyl-7'-oxa-9'-bicyclo[4.3.0]nonen-8'-yl)-methylketon (**7**)²²). Sdp. 80°/0,01 Torr. - IR.: 2995m s, 2965s, 2935s, 2865m, 2845m s, 1715s, 1626w, 1460m, 1445w, 1418w, 1385m, 1370s, 1351s, 1312w, 1300w, 1219m, 1192m, 1175m, 1160w, 1129s, 1090s, 1040s, 1015w, 990w, 970w, 950w, 935w, 905w, 875m, 865m, 848w, 832m, 660w. - $^1\text{H-NMR.}$: 1,10, 1,18 (s, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2')$); 1,48 (s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6')$); 2,12 (s, $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$); 1,2-2,1 (m, 2 $\text{H}-\text{C}(3')$, $-\text{C}(4')$, $-\text{C}(5')$); 4,74 (d, $J=2$, $\text{H}-\text{C}(8')$); 5,27 (d, $J=2$, $\text{H}-\text{C}(9')$). - $^{13}\text{C-NMR.}$: 25,30, 25,46, 27,43 und 30,43 (4 qa, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2')$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6')$ und $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$); 20,47, 41,21 und 41,75 (3t, $\text{C}(3')$, $\text{C}(4')$ und $\text{C}(5')$); 88,73 (d, $\text{C}(8')$); 114,51 (d, $\text{C}(9')$); 35,07 (s, $\text{C}(2')$); 89,76 (s, $\text{C}(6')$); 155,13 (s, $\text{C}(1')$); 209,58 (s, $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$). - MS.: 208 (M^+ , $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2$, 1), 193 (3), 181 (8), 180 (4), 166 (12), 165 (100), 147 (9), 123 (29), 111 (12), 109 (19), 107 (12), 95 (69), 69 (12), 55 (10), 43 (38), 41 (10).

Zu **41**: Die Verbindung wurde im (7:3)-Gemisch mit **7** erhalten. Eine vollständige Abtrennung von **41** wurde nicht erreicht, Sdp. 100°/0,2 Torr. - IR.: von den schwachen Banden bei 1300, 1220, 880 und 870 abgesehen, ist das Spektrum mit demjenigen von **7** identisch. - $^1\text{H-NMR.}$: 1,12, 1,18 (s, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2')$); 1,40 (s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6')$); 2,09 (s, $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$); 4,82 (d, $J=1$, $\text{H}-\text{C}(8')$); 5,23 (d, $J=1$, $\text{H}-\text{C}(9')$). - MS.: 208 (M^+ , $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2$, 5), 193 (6), 165 (80), 147 (11), 137 (25), 123 (10), 109 (25), 107 (20), 95 (100).

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (208,29) Ber. C 74,96 H 9,68% Gef. C 74,60 H 9,62%

6-(3'-Acetyl-1'-cyclopropen-1'-yl)-6-methyl-2-heptanon (**11**). - UV. (1,717 mg in 10 ml $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): 266 (581). - IR.: 3150w, 3010w s, 2970s, 2940s, 2910m s, 2870m s, 1792w, 1723s, 1690s, 1470m, 1460m, 1451m, 1420m, 1410m, 1385m, 1362s s, 1354s, 1260m s, 1238m, 1178s, 1155m s, 1080w, 1025m, 960m, 945m, 705m. - $^1\text{H-NMR.}$: 1,16 und 1,18 (s, 3 $\text{H}-\text{C}(7)$ und $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$); 1,20-1,75 (m, 2 $\text{H}-\text{C}(4)$ und $-\text{C}(5)$); 1,94 (s, $\text{H}_3\text{CCO}-\text{C}(3')$); 2,30 (d, $J=1,5$, $\text{H}-\text{C}(3')$); 2,36 (t-artiges m, $J=5$, 2 $\text{H}-\text{C}(3)$); 6,23 (d, $J=1,5$, $\text{H}-\text{C}(2')$). - $^{13}\text{C-NMR.}$ (breitbandenkoppelt): 19,0, 25,8, 26,1, 26,4, 29,8, 30,0, 35,0, 40,4 und 43,8 ($\text{C}(4)$, $\text{C}(7)$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$, $\text{H}_3\text{CCO}-\text{C}(3')$, $\text{C}(1)$, $\text{C}(3)$, $\text{C}(6)$, $\text{C}(5)$ und $\text{C}(3)$); 94,6 ($\text{C}(2')$); 124,3 ($\text{C}(1')$); 207,6 und 213,3 ($\text{C}(2)$ und $\text{H}_3\text{CCO}-\text{C}(1')$). - MS.: 208 (M^+ , $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2$, noch sichtbar), 193 (6), 166 (14), 165 (92), 135 (11), 123 (39), 107 (52), 105 (17), 95 (11), 91 (38), 85 (13), 83 (21), 81 (12), 79 (35), 71 (11), 69 (13), 67 (10), 55 (13), 43 (100), 41 (21).

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (208,29) Ber. C 74,96 H 9,68% Gef. C 74,69 H 9,78%

1,3,7,7-Tetramethyl-2,11-dioxa-3,5-bicyclo[4.4.1]undecadien (**8**). **8** wurde in geringen Mengen gas-chromatographisch (5proz. SE-30, 190°) in ca. 90proz. Reinheit ($^1\text{H-NMR.}$ -Analyse) isoliert. - UV. (0,222 mg in 10 ml Pentan): 265 (5900). - IR.: u.a. Banden bei 1660m s, 1642s s, 1637s, 1198s, 1161m, 1127s, 1118m, 1081m, 1070s, 1028m, 1017m, 858m, 841m. - $^1\text{H-NMR.}$: 1,08 und 1,11 (2s, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(7)$); 1,20-2,20 (m, 2 $\text{H}-\text{C}(8)$, $-\text{C}(9)$, $-\text{C}(10)$); 1,55 (s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1)$); 1,84 (s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3)$); 4,48 (d, $J=7$, $\text{H}-\text{C}(4)$); 5,20 (d, $J=7$, $\text{H}-\text{C}(5)$). - MS.: 208 (M^+ , $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2$, 6), 193 (3), 177 (8), 135 (11), 123 (100).

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (208,29) Ber. C 74,96 H 9,68% Gef. C 74,96 H 9,56%

2.2.1.2. $^1\text{H-NMR.}$ -spektroskopische Kontrolle der Photolyse in CD_3CN . 5 ml 25proz. Lösung von **1** in CD_3CN wurden in der Versuchsanordnung IV (Quarz; Lampe B) bis zu einem Eduktumsatz von ca. 80% bestrahlt, wobei die $^1\text{H-NMR.}$ -Analyse des Photolysegemisches eine zum Rohprodukt des Versuchs 2.2.1.1. analoge Produktverteilung ergab.

2.2.2. Photolysen mit Licht von $\lambda \geq 347 \text{ nm}$. 2.2.2.1. In Pentan. 2 g (9,6 mmol) **1** wurden in 230 ml

²²⁾ **7** wurde durch rasche Chromatographie an Kieselgel isoliert und nach der Destillation sofort eingeschmolzen. Beim Stehen an der Luft trat rasch Umwandlung zum Lacton **13** ein. Wurde **7** an neutralem Al_2O_3 der Aktivität III (*Woelm*) chromatographiert, so trat z.T. Umwandlung zu **41** ein, das an der Luft ebenfalls zu **13** weiterreagierte.

Pentan in der Versuchsanordnung I bestrahlt (Lampe B, 125 Watt; Filter A; Umsatz von **1**: 85%). Das Reaktionsgut wurde i.V. eingedampft und der Rückstand *rasch* an Kieselgel (desaktiviert mit 5% Wasser) in Äther/Hexan 2:1 in sechs Fraktionen aufgetrennt. Die Auswaage der Fraktionen ergab zusammen mit ihrer ¹H-NMR.-Analyse 49% Dihydrofuran **7**, 5% Furan **12**, 7% Lacton **13**, 10% (*E*)-Enon **15**, 12% (*Z*)-Enon **16**, 6% (*E*)-Enon **17**, 5% (*Z*)-Enon **18**, wobei 6% des Gemisches nicht erfasst wurden²³). Die Isolierung grösserer Mengen an **15–18** konnte jedoch erst durch wiederholte Säulen-chromatographie, z.T. in Verbindung mit der Gas-Chromatographie, erreicht werden. (*E*)-4-(1',2',2'-Trimethyl-6'-oxo-1'-cyclohexyl)-3-buten-2-on (**15**). Sdp. 90°/0,01 Torr. – UV. (0,1382 mg in 5 ml Pentan): 215 (10750), 232 Sch. (7200), 297 (675). – IR.: 3040w S, 3000m S, 2970s, 2950s S, 2920s, 2880m, 1710s, 1682s, 1463m, 1430m, 1393w, 1375m, 1370m, 1358s, 1312w, 1292m, 1275m, 1252s, 1240m S, 1200w, 1170m, 1075m, 1020w, 982m, 931m, 915w. – ¹H-NMR.: 0,92, 1,00 und 1,18 (3s, 2 H₃C–C(2') und H₃C–C(1')); 2,22 (s, 3 H–C(1)); 1,20–2,70 (m, 2 H–C(3'), –C(4'), –C(5')); 6,50 (*AB*-System, *J* = 16, *v*_A = 5,93, H–C(3), *v*_B = 7,16, H–C(4)). – ¹³C-NMR.: 16,00, 24,10, 24,94 und 27,62, (4*qa*, H₃C–C(1'), 2 H₃C–C(2') und C(1)); 21,95, 35,68 und 37,76 (3*t*, C(3'), C(4') und C(5')); 130,97 und 148,09 (2*d*, C(3) und C(4)); 40,98 und 58,45 (2*s*, C(1') und C(2')); 197,29 und 211,43 (2*s*, C(2), C(6')). – MS.: 208 (*M*⁺, C₁₃H₂₀O₂, 20), 193 (3), 165 (20), 125 (26), 123 (14), 109 (20), 98 (100), 97 (37), 96 (10), 95 (18), 81 (10), 69 (18), 55 (21), 43 (60), 41 (27).

C₁₃H₂₀O₂ (208,29) Ber. C 74,96 H 9,68% Gef. C 74,67 H 9,75%

(*Z*)-4-(1',2',2'-Trimethyl-6'-oxo-1'-cyclohexyl)-3-buten-2-on (**16**). Sdp. 95°/0,01 Torr. – UV. (0,1944 mg in 5 ml Pentan): 222 (5650), 260 Sch. (952), 285 Sch. (524), Endabsorption bis 370. – IR.: 3030w, 2970s S, 2945s, 2920s, 2875m, 1715s, 1705s, 1602m, 1460m, 1450m, 1432m, 1415m, 1392s, 1370s, 1341s, 1308m, 1275w, 1235w, 1200w S, 1175s, 1095m, 1068m, 1045w, 1018w, 985w S, 970m, 950w S, 932w, 920w, 875w, 700w S, 680m. – ¹H-NMR.: 0,86, 1,00 und 1,16 (3s, 2 H₃C–C(2') und H₃C–C(1')); 2,11 (s, 3 H–C(1)); 1,25–2,45 (m, 2 H–C(3'), –C(4') und –C(5')); 6,10 (s, H–C(3), –C(4)). – ¹³C-NMR.: 15,69, 22,60, 24,16 und 30,78 (4*qa*, H₃C–C(1'), 2 H₃C–C(2') und C(1)); 23,24, 36,28 und 38,11 (3*t*, C(3'), C(4') und C(5')); 128,11 und 146,14 (2*d*, C(3) und C(4)); 42,33 und 57,91 (2*s*, C(1') und C(2')); 198,24 und 209,17 (2*s*, C(2) und C(6')). – MS.: 208 (*M*⁺, C₁₃H₂₀O₂, 23), 193 (4), 165 (25), 139 (10), 125 (29), 123 (20), 109 (20), 107 (11), 98 (100), 97 (39), 96 (15), 95 (22), 81 (12), 69 (19), 55 (20), 43 (63), 41 (29).

C₁₃H₂₀O₂ (208,29) Ber. C 74,96 H 9,68% Gef. C 74,65 H 9,71%

(*E*)-4-(1'-Acetyl-2',2'-dimethyl-1'-cyclopentyl)-3-buten-2-on (**17**). Sdp. 80°/0,01 Torr. – UV. (0,1282 mg in 5 ml Pentan): 216 Sch. (7400), 232 (9500), 295 (500). – IR.: 3040w S, 3000w S, 2960s, 2870m, 1705s, 1680s, 1616s, 1460m, 1421m, 1385w, 1365m, 1355s, 1315w, 1292m, 1280w, 1250m, 1235m, 1188m, 1175m, 1108w, 1020w, 990m, 955w. – ¹H-NMR.: 1,00 und 1,03 (2s, 2 H₃C–C(2')); 2,08 und 2,20 (2s, 3 H–C(1) und H₃CCO–C(1')); 1,0–2,55 (m, 2 H–C(3'), –C(4') und –C(5')); 6,48 (*AB*-System, *J* = 16, *v*_A = 5,96, H–C(3), *v*_B = 7,00, H–C(4)). – MS.: 208 (*M*⁺, C₁₃H₂₀O₂, noch sichtbar), 193 (1), 166 (77), 151 (100), 139 (17), 97 (13), 95 (17), 93 (11), 55 (10), 43 (92), 41 (11).

C₁₃H₂₀O₂ (208,29) Ber. C 74,96 H 9,68% Gef. C 74,80 H 9,74%

(*Z*)-4-(1'-Acetyl-2',2'-dimethyl-1'-cyclopentyl)-3-buten-2-on (**18**). Sdp. 80°/0,006 Torr. – UV. (0,1296 mg in 5 ml Pentan): 227 (5900), Endabsorption bis 339. – IR.: 3030w S, 2965s, 2880m, 1700s, 1605m, 1465w, 1458w, 1420w, 1410w, 1385w, 1370m, 1351s, 1285w, 1270w, 1225w S, 1180s, 1122w, 1095w, 1062w, 1020w, 990w, 970w, 930w, 690w. – ¹H-NMR.: 0,92 und 1,03 (2s, 2 H₃C–C(2')); 1,40–2,80 (m, 2 H–C(3'), –C(4') und –C(5')); 2,06 und 2,12 (s, 3 H–C(1) und H₃CCO–C(1')); 7,16 (*AB*-System, *J* = 12, *v*_A = 7,10, H–C(3), *v*_B = 7,26, H–C(4)). – MS.: 208 (*M*⁺, C₁₃H₂₀O₂, noch sichtbar), 166 (79), 163 (16), 152 (11), 151 (100), 95 (22), 93 (12), 43 (70), 41 (12).

C₁₃H₂₀O₂ (208,29) Ber. C 74,96 H 9,68% Gef. C 74,43 H 9,64%

²³) Die Verbindungen **7** und **15–18** liessen sich im ¹H-NMR.-Spektrum des Photolyse-Rohproduktes nachweisen. Dagegen wurden für das Furan **12** und das Lacton **13** weder im ¹H-NMR.- noch im IR.-Spektrum des Rohproduktes Hinweise gefunden.

2.2.2.2. In CH_3CN . 2 g (9,6 mmol) **1** wurden in 220 ml Acetonitril (*Uvasol, Merck*) wie in 2.2.2.1. bestrahlt (Umsatz von **1**: 85%) und analog aufgearbeitet. Die 1H -NMR.-Analyse in Verbindung mit der Auswaage der Chromatographiefractionen ergab als Produktverteilung 31% Dihydrofuran **7**, ca. 5% Furan **12**, 8% Lacton **13**, 20% (*E*)-Enon **15**, 17% (*Z*)-Enon **16**, 6% (*E*)-Enon **17** und 6% (*Z*)-Enon **18**, wobei 7% des Gemisches nicht erfasst wurden.

2.2.2.3. In CD_3CN unter 1H -NMR.-spektroskopischer Kontrolle. 125 mg (0,60 mmol) **1** wurden in 0,5 ml CD_3CN in der Versuchsanordnung IV (Lampe B, 125 Watt; Filter A) bestrahlt und der Reaktionsverlauf 1H -NMR.-spektroskopisch verfolgt. Unter kontinuierlicher Produktzunahme zeigte die Lösung bei einem 85proz. Umsatz von **1** das gleiche Produktbild wie das Rohprodukt in 2.2.2.2.

2.2.2.4. In *Benzol*. 50,1 mg (0,24 mmol) **1** wurden in 10 ml abs. Benzol in der Versuchsanordnung III (Lampe B, 250 Watt; Filter A) bestrahlt. Bei einem ca. 85proz. Umsatz von **1** wurde die Photolyse-lösung i.V. eingedampft. Das Rohprodukt zeigte nahezu das gleiche Produktbild wie dasjenige in 2.2.2.1. (1H -NMR.-Analyse).

2.2.2.5. In CD_3OD . 75 mg (0,36 mmol) **1** wurden zusammen mit einer Spatelspitze Na_2CO_3 in 0,5 ml Methanol- d_4 in der Versuchsanordnung IV (Lampe B, 250 Watt; Filter A) bestrahlt. Bei einem ca. 80proz. Umsatz von **1** zeigte das 1H -NMR.-Spektrum der Lösung nahezu das gleiche Produktbild wie das Rohprodukt in 2.2.2.2.

2.2.2.6. In 2-Propanol. 50,8 mg (0,24 mmol) **1** wurden in 10 ml 2-Propanol wie in 2.2.2.4. bestrahlt und aufgearbeitet. Das Rohprodukt zeigte das gleiche Produktbild wie in 2.2.2.2. (1H -NMR.-Analyse).

2.2.2.7. Photolyse in *Aceton- d_6* und anschließende Thermolyse des Rohproduktes. 125 mg (0,60 mmol) **1** wurden in 0,5 ml Aceton- d_6 in der Versuchsanordnung IV (Lampe B, 125 Watt; Filter A) bestrahlt. Bei einem 85proz. Umsatz von **1** zeigte das 1H -NMR.-Spektrum der Lösung das gleiche Produktbild wie in 2.2.2.2. Das Reaktionsgut wurde i.V. eingedampft und das Rohprodukt unter Argon im Ölbad 30 Min. auf 120° und dann 60 Min. auf 150° erwärmt. Hierbei traten im 1H -NMR.-Spektrum des Rohproduktes neu das Singulett der beiden olefinischen H-Atome von **12** auf (Produktanteil von **12**: ca. 10%).

2.2.3. Sonstige Photolysen von **1**. 2.2.3.1. Bestrahlung von **1** in CD_3CN mit Licht von $\lambda = 280$ nm und Säurebehandlung der Photolyse-lösung. 50,5 mg (0,24 mmol) **1** wurden in 0,5 ml CD_3CN in der Versuchsanordnung IV (Lampe B, 250 Watt; Pyrex) bestrahlt. Bei einem 75proz. Umsatz von **1** zeigte das 1H -NMR.-Spektrum der Lösung das gleiche Produktbild wie das Rohprodukt in 2.2.2.2. 30 Min. nach der Zugabe von 1 Tropfen CF_3COOH zeigte das 1H -NMR.-Spektrum der Lösung im olefinischen Bereich nebst den Signalen der Photoprodukte **7** und **15-18** ein neues Signal, welches dem Singulett der beiden Furan-Wasserstoffatome von **12** entspricht.

2.2.3.2. Photolyse von **1** in säurehaltigem Äther. 51,2 mg (0,25 mmol) **1** wurden zusammen mit 6,8 mg (0,04 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure in 10 ml Äther (*Uvasol, Merck*) 1 Std. in der Versuchsanordnung III (Lampe B, 250 Watt; Filter A) bestrahlt. Die Photolyse-lösung wurde über 10 g Kieselgel (reinst) filtriert und i.V. eingedampft. Das 1H -NMR.-Spektrum des Rohproduktes zeigte bei vollständigem Umsatz von **1** quantitative Bildung des Furans **12**.

Parallel dazu wurden 49,0 mg (0,24 mmol) **1** mit 5,2 mg (0,03 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure in 10 ml Äther im Dunkeln gerührt. Nach 1 Std. wurde wie oben aufgearbeitet, wobei quantitativ das Edukt **1** zurückgehalten wurde.

2.2.3.3. Photolyse von **1** in Essigsäure- d_4 mit Licht von $\lambda \geq 347$ nm. 128 mg (0,62 mmol) **1** wurden in 0,5 ml CD_3COOD in der Versuchsanordnung IV (Lampe B, 125 Watt; Filter A) 2 Std. bestrahlt. Dem 1H -NMR.-Spektrum zufolge enthielt das Reaktionsgut neben 80% **1** zu etwa 15% das Furan **12**. Parallel zu diesem Versuch wurden 85,3 mg **1** in 0,5 ml CD_3COOD im Dunkeln aufbewahrt. Nach 2 Std. lag **1** unverändert vor.

2.2.3.4. Photolyse von **1** mit Licht von $\lambda \geq 347$ nm in Pentan unter Zusatz von Benzophenon. Eine Lösung von 108 mg (0,52 mmol) **1** und 200 mg (1,1 mmol) Benzophenon in 10 ml Pentan (Lösung 1) wurde parallel zu einer Lösung von 99,8 mg (0,48 mmol) **1** in 10 ml Pentan (Lösung 2) 1 Std. in der Versuchsanordnung III (Lampe B, 250 Watt; Filter A) bestrahlt. Die GC.-Analyse (5% SE-30, 190°) zeigte für **1** in der Lösung 1 nur geringfügigen Umsatz (ca. 15%), in der Lösung 2 dagegen 60% Umsatz.

2.2.3.5. Bestrahlung von **1** in CD_3CN unter Zusatz von 1-Methylnaphthalin mit Licht von $\lambda \geq 280$ nm. 53,1 mg (0,26 mmol) **1** und 72,5 mg (0,51 mmol) 1-Methylnaphthalin wurden in 0,5 ml CD_3CN in der Versuchsanordnung IV (Lampe B, 250 Watt; Pyrex) bestrahlt. Bei einem ca. 80proz. Umsatz von **1** zeigte die Lösung das gleiche Produktbild wie das Rohprodukt in 2.2.2.2.

2.2.3.6. Photolysen von **1** in CH_3CN in Gegenwart von 3,3,4,4-Tetramethyl-1,2-diazetin-1,2-dioxyd

mit Licht von $\lambda \geq 347$ nm. Allgemeines Vorgehen: je 10 ml 0,024M Acetonitrillösung von **1** wurden mit Tetramethyl-diazetin-dioxid versetzt und 80 Min. in der Versuchsanordnung III (Lampe B, 250 Watt; Filter A) bestrahlt. Hierauf wurde das Lösungsmittel mit Argon abgeblasen, der Rückstand mit CCl_4 versetzt und das Reaktionsgut heftig gerührt, wobei einzig Tetramethyl-diazetin-dioxid nicht in Lösung ging. Es wurde vom Niederschlag abpipettiert, mit CCl_4 nachgewaschen und die CCl_4 -Lösungen i.V. eingedampft. Die Zugabe von Tetramethyl-diazetin-dioxid zu **1** betrug: a) 35,0 mg (0,24 mmol), b) 174,9 mg (1,21 mmol), c) 347,9 mg (2,41 mmol) und d) 487,3 mg (3,38 mmol). Die vier Proben zeigten bei der Bestrahlung jeweils ca. 85proz. Umsatz von **1** ($^1\text{H-NMR}$ -Analyse) unter Bildung der Photoprodukte **7** und **15-18**, die ungefähr im selben Verhältnis wie im Rohprodukt von 2.2.2.2. auftraten. Zusätzlich wurde das Furan **12** mit folgenden Produktanteilen nachgewiesen: a) 21%, b) 28%, c) 27% und d) 30%.

2.2.3.7. *Photolyse von 1 in CD_3CN unter Zusatz von Naphthalin mit Licht von $\lambda \geq 347$ nm.* 50,0 mg (0,24 mmol) **1** und 62,9 mg (0,49 mmol) Naphthalin in 0,5 ml CD_3CN wurden zusammen in der Versuchsanordnung IV (Lampe B, 250 Watt; Filter A) bestrahlt. Bei einem 85proz. Umsatz von **1** zeigte die Lösung das gleiche Produktbild wie in 2.2.2.2.

2.2.3.8. *Photolyse von 1 mit Licht von $\lambda \geq 347$ nm in Pentan unter Zusatz von cis-Piperylen.* 2 g (9,6 mmol) **1** wurden zusammen mit 1,4 g (20,6 mmol) cis-Piperylen in 230 ml Pentan wie in 2.2.2.1. bis zu einem 87proz. Umsatz von **1** bestrahlt. Es wurde wie in 2.2.2.1. aufgearbeitet und die gleiche Produktverteilung ($^1\text{H-NMR}$ -Analyse in Verbindung mit der Auswaage der Chromatographiefraktionen) wie in 2.2.2.1. erhalten.

2.2.3.9. *Photolyse von 1 mit Licht von $\lambda \geq 347$ nm in Acetonitril unter Zusatz von Tributyl-zinnhydrid.* 10 ml 0,024M Acetonitrillösung von **1** wurden mit 214 mg (0,82 mmol) Tributyl-zinnhydrid versetzt und in der Versuchsanordnung III (Lampe B, 250 Watt; Filter A) bestrahlt. Nach 80 Min. wurde das Gemisch i.V. eingedampft und der Rückstand an 10 g Kieselgel (reinst) mit Pentan und dann mit Äther eluiert. Das Rohprodukt (Umsatz von **1**: ca. 85%) zeigte der $^1\text{H-NMR}$ -Analyse zufolge das gleiche Produktbild wie in 2.2.2.2.

2.2.4. *Nachbestrahlung von 10-12 in Pentan mit Licht von $\lambda = 254$ nm.* Je 10 ml 1proz. Pentanlösung von **1** und **10-12** wurden in der Versuchsanordnung III (Quarz; Lampe A) bestrahlt. Bei einem ca. 50proz. Umsatz von **1** (GC-Kontrolle) wurden die Photolysen abgebrochen, wobei in den übrigen Lösungen **10, 11** bzw. **12** nahezu unverändert vorlagen.

2.3. *Versuche zum Strukturbeleg der Photoprodukte 7-9, 11, 15 und 16.* - 2.3.1. *Hydrolyse des Enoläthers 9 zum Triketon 43.* 23 mg (0,11 mmol) **9** wurden in 5 ml einer alkoholischen Schwefelsäurelösung (10 ml konz. H_2SO_4 , 40 ml H_2O und 150 ml Äthanol) aufgenommen und 3 Std. unter Rückfluss gekocht. Die Aufarbeitung lieferte als einziges Produkt das Triketon **43** [16].

2.3.2. *Hydrolyse des Äthers 8 zum Triketon 43.* 20 mg (0,096 mmol) **8** wurden in 4 ml einer alkoholischen Schwefelsäurelösung 3 Std. unter Rückfluss gekocht (vgl. 2.3.1). Die Aufarbeitung ergab quantitativ das Triketon **43** [16].

2.3.3. *Isomerisierung von 7 zu 41.* 97 mg (0,47 mmol) **7** wurden rasch an 30 g neutralem Al_2O_3 der Aktivität III (*Woelm*) in Äther/Hexan 2:1 chromatographiert. Dabei wurden 80 mg eines (3:7)-Gemisches von **7** und **41** ($^1\text{H-NMR}$ -Analyse) eluiert.

2.3.4. *Isomerisierung von 7 zu 41 und 42 unter anschliessender Oxydation zum Lacton 13.* 84 mg (0,40 mmol) **7** wurden zusammen mit 500 mg neutralem Al_2O_3 der Aktivität III (*Woelm*) in 5 ml Äther unter Argon gerührt. Nach 20 Std. wurde über Watte abfiltriert und i.V. eingedampft. Das Rohprodukt stellte der $^1\text{H-NMR}$ -Analyse zufolge ein Gemisch von 17% **7**, 23% Lacton **13**, 37% **41** und 18% Enon **42** sowie 5% unbekannter Verbindungen dar. Zur Analytik wurde **42** gas-chromatographisch (5proz. SE-30, 190°) abgetrennt. Der Rest des Gemisches wurde in 5 ml Äther gelöst und unter Sauerstoff 24 Std. bei 25° gerührt. Es wurde über 1 g basisches Al_2O_3 (*Woelm*) filtriert. Eindampfen des Filtrates ergab 54 mg Lacton **13** [10] [11].

(2',2',6'-Trimethyl-7'-oxa-8'-bicyclo[4.3.0]nonen-8'-yl)-methylketon (**42**). Sdp. 85°/0,01 Torr. - UV. (0,292 mg in 5 ml Pentan): 283 (4523). - IR.: 2980s S, 2940s, 2910s S, 2870m, 2850m S, 2820w, 1700s, 1619s, 1458m, 1412w, 1390m, 1381m, 1372m S, 1368s, 1360s, 1350w, 1315w, 1300m, 1275w, 1255s, 1238s, 1220w S, 1185w, 1161w, 1145m, 1105s, 1098s S, 1085w, 1065w, 1005w, 970m, 960m, 915w, 902w, 890m, 852s. - $^1\text{H-NMR}$.: 0,98 (s, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2')$); 1,46 (s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6')$); 2,14 (s, $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$); 1,15-2,0 (m, 2 $\text{H}-\text{C}(3')$); $-\text{C}(4')$ und $-\text{C}(5')$; 2,47 (d, $J=3$, $\text{H}-\text{C}(1')$); 5,70 (d, $J=3$, $\text{H}-\text{C}(9')$). - MS.: 208 (M^+ , $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2$, 14), 193 (noch sichtbar), 165 (10), 137 (14), 125 (40), 123 (15), 111 (22), 109 (30), 107 (11), 95 (22), 81 (24), 71 (24), 67 (12), 69 (32), 55 (10), 43 (100), 41 (30).

2.3.5. *Herstellung von (E)-1-Trideutero-4-(2',2',6'-trimethyl-1',6'-epoxy-1'-cyclohexyl)-3-buten-2-on (44)*. 3,0 g (15,6 mmol) β -Jonon wurden über Nacht mit 10 ml 40proz. NaOD/D₂O-Lösung unter Rückfluss gekocht. Nach der Aufarbeitung wurde das Rohprodukt mit 3-Chlorperbenzoesäure epoxydiert (vgl. Herstellung von **1** [6]). Die Chromatographie des Rohproduktes an Kieselgel in Hexan/Aceton 15:1 lieferte 2,7 g (82%) **44**.

2.3.6. *Herstellung von 45 durch Bestrahlen von 44 in Pentan mit Licht von $\lambda=254$ nm* (Versuchs-anordnung II, Quarz, Lampe A). 1,1 g (5,3 mmol) **44** wurden in 550 ml Pentan bis zu einem Eduktumsatz von ca. 95% bestrahlt. Aus dem Rohprodukt wurde durch kombinierte Säulen- und Gas-Chromatographie reines **45** abgetrennt und spektralanalytisch untersucht. - IR.: identisch mit demjenigen von **11** bis auf die Banden: 1408 m , 1255 m , 1185 s , 1000 w , wobei die Bande bei 970 w von **11** fehlt. - ¹H-NMR.: Singulett bei 1,96 fehlt, sonst gleiches Spektrum wie **11**. - ¹³C-NMR.: 25,7, 26,0, 29,8 (3 qa , H₃C-C(6), C(7), C(1)); 18,8, 40,2, 43,7 (3 t , C(4), C(3), C(5)); 30,1, 94,3 (2 d , C(3'); C(2')); 34,8, 124,1, 208,2, 213,3 (4 s , C(6), C(1'), C(2), H₃CCO-C(3')); das Signal der deuterierten Methylgruppe (undeutert bei 26,4, (qa)) wird wie erwartet nicht beobachtet. - MS.: $d_3=28\%$, $d_2=31\%$, $d_1=23\%$, $d_0=18\%$; 196 (M^+-15 , noch sichtbar), 165 (M^+-COCD_3 , 72), 127 (14), 126 (13), 109 (31), 107 (29), 91 (20), 85 (10), 79 (20), 71 (10), 69 (14), 67 (10), 55 (10), 46 (16), 45 (23), 44 (12), 43 (100).

2.3.7. *Hydrierung von 15 und 16*. 17 mg (0,082 mmol) **15** in 3 ml Äthanol wurden mit einer Spatel-spitze 10proz. Pd/BaSO₄ versetzt und 20 Std. unter Wasserstoff gerührt. Es wurde über *Celite* abfiltriert und eingedampft. Als Rohprodukt fielen 17 mg (99%) **51** an. Parallel dazu wurden in analoger Weise 46 mg (0,22 mmol) **16** in 5 ml Äthanol hydriert: 45 mg (97%) 4-(1',2',2'-Trimethyl-6'-oxo-1'-cyclohexyl)-2-butanon (**51**), Sdp. 90°/0,01 Torr. - IR.: 2970 s , 2950 s , 2920 s , 2875 m , 1720 s , 1704 s , 1465 m , 1455 m , 1445 w S, 1428 m , 1415 w S, 1393 m , 1378 s , 1365 s , 1355 s , 1315 m , 1290 m , 1275 m , 1230 w , 1161 s , 1110 w , 1075 m , 1050 w , 1030 w , 940 w S, 930 m . - ¹H-NMR. (CDCl₃): 0,86, 0,94 und 0,96 (3 s , H₃C-C(1') und 2 H₃C-C(2')); 2,11 (s , 3 H-C(1)); 1,30-2,45 (m , 2 H-C(3), -C(4), -C(3'), -C(4') und -C(5')). - MS.: 210 (M^+ , C₁₃H₂₂O₂, 1), 167 (1), 153 (11), 140 (17), 125 (20), 111 (10), 97 (17), 83 (14), 69 (28), 55 (28), 43 (100), 41 (48).

C₁₃H₂₂O₂ (210,31) Ber. C 74,24 H 10,54% Gef. C 74,24 H 10,66%

2.3.8. *Cyclisierung von 16 zu 50*. 190 mg (0,91 mmol) **16** und 600 mg Natriummethylat wurden in 15 ml abs. Methanol 8 Std. unter Rückfluss gekocht. Es wurde eingedampft, ges. (NH₄)₂SO₄-Lösung (5 ml) zugegeben und mit Äther aufgearbeitet. Chromatographie des Rohproduktes an 20 g Kieselgel in Äther/Hexan 2:1 ergab 108 mg (62%) 6,7,7-Trimethyl-1,4-bicyclo[4.4.0]decadien-3-on (**50**), Smp. 85° (aus Pentan). - UV. (0,108 mg in 5 ml Pentan): 232 (12500). - IR.: 3045 w , 2970 s , 2945 s , 2920 s S, 2900 m S, 2875 m , 2860 m , 1665 s , 1631 s , 1608 m , 1465 m S, 1460 m S, 1450 m , 1440 m , 1402 m , 1390 s , 1372 m , 1368 m , 1352 w , 1346 w , 1292 s , 1273 m , 1240 m , 1205 w , 1163 w , 1140 w , 1130 w , 1090 w , 1055 w , 1045 w , 985 w , 945 w , 935 w , 910 w , 890 s , 856 w , 847 w S, 702 w , 685 w . - ¹H-NMR. (CDCl₃): 0,78, 1,11 und 1,27 (3 s , H₃C-C(6) und 2 H₃C-C(7)); 1,1-2,1 und 2,3-2,54 (m , 2 H-C(8), -C(9) und -C(10)); 6,09-6,16 (m , $w_{1/2}=5$, H-C(2)); 6,61 (AB -System, $J_{AB}=11$, $\nu_A=6,24$, $J=2$, H-C(4), $\nu_B=6,98$, H-C(5)); Einstrahlen im m bei 2,3-2,54 vereinfachte das m bei 6,09-6,16 (Hinweis auf eine weitreichende Kopplung zwischen 2 H-C(10) und H-C(2)). - ¹³C-NMR.: 20,98, 23,32 und 24,75 (3 qa , H₃C-C(6) und 2 H₃C-C(7)); 23,32, 32,72 und 35,84 (3 t , C(8), C(9) und C(10)); 125,52, 128,23 und 154,47 (3 d , C(4), C(5) und C(2)); 39,40 und 47,09 (2 s , C(7) und C(6)); 167,06 und 186,02 (2 s , C(1) und C(3)).

C₁₃H₁₈O (190,27) Ber. C 82,06 H 9,54% Gef. C 81,88 H 9,37%

3. (E)-3-Methyl-4-(2',2',6'-trimethyl-1',6'-epoxy-1'-cyclohexyl)-3-buten-2-on (**2**) [12]. - ¹³C-NMR.: Das bei RT. aufgenommene, breitbandenkoppelte Spektrum zeigt u.a. stark verbreiterte Signale geringer Intensität bei 13,04-13,37 (qa , H₃C-C(3)); 62,8 (s , kaum sichtbar, vermutlich C(1')); 140,39-140,93 (s , C(3)). Bei Erwärmen der Probe auf 80° entfällt diese Signalverbreiterung durch Koaleszenz: 13,33, 21,97, 25,53, 26,33 (2 qa , 2 qa überlagert bei 25,53, qa , H₃C-C(3), C(1), 2 H₃C-C(2') und H₃C-C(6')); 17,21, 29,91 und 35,73 (3 t , C(5'), C(4') und C(3')); 136,53 (d , C(4)); 35,17 (s , C(2')); 63,90 und 69,90 (2 s , C(1') und C(6')); 140,79 (s , C(3)); 198,14 (s , C(2)).

3.1. Photolysen von **2**. 3.1.1. Photolysen von **2** mit Licht von $\lambda=254$ nm. 3.1.1.1. In Pentan. 3,507 g (15,7 mmol) **2** wurden in 500 ml Pentan in der Versuchsanordnung II (Quarz, Lampe A) bis zu einem Umsatz von 75% (GC.-Analyse) bestrahlt. Das Lösungsmittel wurde über eine *Vigreux*-Kolonnen abdestilliert und der Rest des Pentans im Argonstrom entfernt. 1,25 g des Photolyse-Rohproduktes

wurden an Kieselgel (*Merck*, Fertigsäule) in Essigester/Benzol/Cyclohexan 4:4:1 chromatographiert. Die Auswaage der Fraktionen ergab in Verbindung mit der $^1\text{H-NMR}$ -Analyse als Produktverteilung (abzüglich 2^9): 10% Alkohol **20**, 12% Cyclopropen-diketon **21**, 10% Allen-diketon **22** und 46% Furan **23**⁹). Die Verbindungen **20-23** wurden bei der Re-Chromatographie der Mischfraktionen in reiner Form isoliert.

Die Säulenchromatographie der restlichen 2,12 g des Photolyse-Rohproduktes an neutralem Al_2O_3 der Aktivität III (*Woelm*) in Pentan/Äther 4:1 lieferte als *reine* Fraktionen: 342 mg (16%) Edukt **2**, 242 mg (11%) Allenketon **22** und 363 mg (17%) Furan **23**. Die Auswaage der Fraktionen ergibt zusammen mit der $^1\text{H-NMR}$ -Analyse als Produktverteilung (abzüglich **2**): 10% Alkohol **20**, 16% Allenketon **22** und 24% Furan **23**, wobei unter Berücksichtigung von 17% Substanzverlust der Anteil unbekannter Produkte 33% betrug. Das Cyclopropen-diketon **21** konnte hier in den Chromatographiefraktionen nicht mehr nachgewiesen werden. *6-Methyl-6-(4',5'-dimethyl-2'-furyl)-2-heptanon (23)* [12]. - $^{13}\text{C-NMR}$: 9,84, 11,15, 26,83 und 29,40 (*2qa*, *2qa* überlagert bei 26,83, *qa*, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(4')$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(5')$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$, $\text{C}(7)$ und $\text{C}(1)$); 19,25, 41,39 und 43,84 (*3t*, $\text{C}(3)$, $\text{C}(4)$ und $\text{C}(5)$); 106,63 (*d*, $\text{C}(3')$); 35,37 (*s*, $\text{C}(6)$); 113,61, 144,74 und 159,18 (*3s*, $\text{C}(2')$, $\text{C}(4')$ und $\text{C}(5')$); 207,55 (*s*, $\text{C}(2)$).

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (222,32) Ber. C 75,63 H 9,97% Gef. C 75,73 H 9,93%

3,6,6-Trimethyl-3,4-undecadien-2,10-dion (22). Sdp. $88^\circ/0,02$ Torr. - UV. (0,564 mg in 20 ml $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): 235 (11769). - IR.: 2960s, 2930m, 2900m S, 2870m, 2850m S, 1951m, 1724s, 1682s, 1470m S, 1464m, 1453m, 1430m, 1410m, 1387m, 1358s, 1310w, 1255s, 1170m, 1096m, 981m. - $^1\text{H-NMR}$: 1,12 (*s*, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$); 1,20-1,80 (*m*, 2 $\text{H}-\text{C}(7)$ und $-\text{C}(8)$); 1,76 (*d*, $J=3$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3)$); 2,08 und 2,20 (*s*, 3 $\text{H}-\text{C}(4)$ und $-\text{C}(11)$); 2,34 (*m*, aufgespalten zu einem 4-Linien-Signal, $J=6$, 2 $\text{H}-\text{C}(9)$); 5,38 (*qa*, $J=3$, $\text{H}-\text{C}(5)$). - $^{13}\text{C-NMR}$: 13,60, 26,48, 27,67 und 29,76 (*2qa*, *2qa* überlagert bei 27,67, *qa*, $\text{C}(1)$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3)$, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$ und $\text{C}(11)$); 19,14, 42,52 und 43,71 (*3t*, $\text{C}(7)$, $\text{C}(8)$ und $\text{C}(9)$); 104,08 (*d*, $\text{C}(5)$); 36,20 (*s*, $\text{C}(6)$); 105,98 (*s*, $\text{C}(3)$); 198,36, 207,60 und 210,42 (*3s*, $\text{C}(3)$, $\text{C}(2)$ und $\text{C}(10)$). - MS.: 222 (M^+ , $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2$, 4), 207 (7), 180 (9), 179 (11), 137 (33), 123 (18), 121 (11), 109 (17), 95 (21), 93 (12), 69 (18), 43 (100), 41 (12).

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (222,32) Ber. C 75,63 H 9,97% Gef. C 75,46 H 10,00%

6-(3'-Acetyl-2'-methyl-1'-cyclopropen-1'-yl)-6-methyl-2-heptanon (21). - UV. (1,508 mg in 50 ml $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): 270 (368). - IR.: 3005w S, 2970s, 2925m, 2870s, 2850m S, 1900w, 1722s, 1690s, 1602w, 1470m, 1450m, 1440m, 1432m, 1410m, 1395m, 1385m, 1362s, 1355s, 1235m, 1179s, 1160m S, 1118m, 1077m, 1023w, 970w, 950w. - $^1\text{H-NMR}$: 1,12 und 1,13 (*2s*, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$ und 3 $\text{H}-\text{C}(7)$); 1,20-1,70 (*m*, 2 $\text{H}-\text{C}(4)$ und $-\text{C}(5)$); 1,92, 2,08 und 2,11 (*3s*, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2')$, $\text{H}_3\text{CCO}-\text{C}(3')$ und 3 $\text{H}-\text{C}(1)$); 2,21 (*s*, $\text{H}-\text{C}(3')$); 2,20-2,40 (*m*, 2 $\text{H}-\text{C}(3)$). - $^{13}\text{C-NMR}$: 10,03, 25,89, 26,12 und 29,84 (*qa*, *2qa* überlagert bei 25,89, *2qa*, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2')$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$, $\text{C}(7)$, $\text{H}_3\text{CCO}-\text{C}(3')$ und $\text{C}(1)$); 19,10, 40,50 und 43,77 (*3t*, $\text{C}(3)$, $\text{C}(4)$ und $\text{C}(5)$); 33,72 (*d*, $\text{C}(3')$); 34,90 (*s*, $\text{C}(6)$); 102,59 und 115,18 (*2s*, $\text{C}(1')$ und $\text{C}(2')$); 208,02 und 213,22 (*2s*, $\text{H}_3\text{CCO}-\text{C}(3')$ und $\text{C}(2)$). - MS: 222 (M^+ , $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2$, noch sichtbar), 207 (3), 179 (79), 137 (36), 121 (34), 109 (14), 105 (15), 95 (10), 93 (26), 91 (10), 85 (5), 81 (6), 79 (13), 77 (9), 69 (13), 67 (9), 55 (11), 43 (100), 41 (15).

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (222,32) Ber. C 75,63 H 9,97% Gef. C 75,60 H 9,97%

3.1.1.2. In Acetonitril. 2,12 g (9,55 mmol) **2** wurden in 500 ml Acetonitril in der Versuchsanordnung II (Quarz; Lampe A) bis zu einem Umsatz von 80% (GC.-Analyse) bestrahlt. Die Lösung wurde i.V. eingedampft und der Rückstand $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht. Unter Verwendung von **2** als Standard (Anteil am Gemisch laut GC.-Analyse 20%) ergab die Integration über den Signalbereich der olefinischen H-Atome (abzüglich Edukt **2**) angenähert 16% (*Z*)-Epoxy-enon **19**, 5% Alkohol **20**, 13% Allen-diketon **22**, 5% Furan **23** und 25% eines Gemisches unbekannter Verbindungen. Das Rohprodukt wurde an neutralem Al_2O_3 der Aktivität III (*Woelm*) in Hexan/Äther 1:1 chromatographiert. In Verbindung mit der $^1\text{H-NMR}$ -Analyse ergab die Auswaage der Chromatographiefraktionen als Produktbild (abzüglich Edukt **2**) 5% Alkohol **20**, 26% Cyclopropen-diketon **21**, 13% Allenketon **22** und 26% Furan **23**, wobei 30% des Gemisches nicht erfasst wurden (bzgl. Isolierung der Produkte s. Fussnoten 3-5).

3.1.2. Sonstige Bestrahlungen von **2**. 3.1.2.1. Bestrahlung in CD_3CN in Gegenwart von 3,3,4,4-methyl-1,2-diazetin-1,2-dioxid (Licht von $\lambda \geq 347$ nm). 50,9 mg (0,23 mmol) **2** wurden zusammen mit

32,4 mg (0,23 mmol) 3,3,4,4-Tetramethyl-1,2-diazetin-1,2-dioxid [14] in 0,5 ml CD_3CN in der Versuchsanordnung IV (Lampe B, 250 Watt; Filter A) bestrahlt und der Reaktionsverlauf $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmt. Dabei wurde unter kontinuierlicher Eduktabnahme einzig die Bildung des Furans **23** beobachtet.

3.1.2.2. *Bestrahlung in CD_3CN mit Licht von $\lambda \geq 280 \text{ nm}$ unter Zusatz von 1-Methylnaphthalin.* 43,3 mg (0,22 mmol) **2** und 63,0 g (0,44 mmol) 1-Methylnaphthalin wurden in 0,5 ml CD_3CN in der Versuchsanordnung IV (Lampe B, 250 Watt; Pyrex) bestrahlt. Bei einem ca. 90proz. Umsatz von **2** enthielt die Lösung zu ca. 15% das (*Z*)-Epoxy-enon **19** sowie zu ca. 70% den Alkohol **20** ($^1\text{H-NMR}$ -Analyse).

3.2. *Nachbestrahlungsversuche in Pentan mit Licht von $\lambda = 254 \text{ nm}$.* 3.2.1. *Photolyse von **23**.* a) *Herstellung von **23*** [7]. 2 g (8,9 mmol) **2** wurden in 200 ml abs. Diäthyläther bestrahlt, der zuvor mit HCl -Gas versetzt worden war (Versuchsanordnung I; Filter A; Lampe B, 125 Watt; Umsatz an **2**: 100%). Es wurde i.V. eingengt und das Rohprodukt, das der $^1\text{H-NMR}$ -Analyse gemäss zu 90% **23** enthielt, an Kieselgel in Hexan/Äther/Cyclohexan 3:2:1 chromatographiert: 1,12 g **23** (60%). Auf die Re-Chromatographie der verbleibenden 591 mg Mischfraktionen wurde verzichtet. b) *Bestrahlung von **23**.* 920 mg (4,14 mmol) **23** in 10 ml Pentan wurden in der Versuchsanordnung III (Quarz; Lampe A) 14 Std. bestrahlt, wobei bei einem Eduktumsatz von 20% (GC-Analyse) starke Polymerbildung auftrat. Neben Edukt **23** konnten keine weiteren Carbonylverbindungen (IR., $^1\text{H-NMR}$.) nachgewiesen werden.

3.2.2. *Photolyse von **20**.* 20 ml einer Lösung von 295,3 mg (13,28 mmol) **20** (hergestellt nach [7]) in 50 ml Pentan wurden 15 Std. in der Versuchsanordnung III bestrahlt. Der nach Eindampfen i.V. erhaltene Rückstand enthielt neben Edukt **20** nur Polymere ($^1\text{H-NMR}$., IR.).

4. **1-Phenyl-3-(2',6',6'-trimethyl-1'-cyclohexen-1'-yl)-2-propen-1-on (6)**. - 4.1. *Herstellung von **6**.* 1,54 g 50proz. NaH -Dispersion (320 mmol) wurden 3mal mit Pentan gewaschen und hierauf in 50 ml abs. Äther aufgenommen. Während 15 Min. wurde die Lösung von 3,2 g (26,6 mmol) Acetophenon in 50 ml abs. Äther zugetropft. Es wurde 1 Std. unter Rückfluss gekocht, abkühlen gelassen und während 20 Min. mit einer Lösung von 4,84 g (31,8 mmol) β -Cyclocitral (**5**; hergestellt nach [35]) in 20 ml abs. Äther versetzt. Das Gemisch wurde über Nacht bei 25° gerührt, mit 60 ml ges. Ammoniumsulfatlösung versetzt und mit Äther aufgearbeitet. Aus dem rotbraunen, öligen Rohprodukt wurde das überschüssige Acetophenon bei 50–70%/0,02 Torr abdestilliert, wobei als Rückstand 6,62 g (82%) 95proz. **6** ($^1\text{H-NMR}$ -Analyse) anfiel. Reines **6** wurde durch Chromatographie an Kieselgel in Hexan/Äther 4:1 erhalten, Sdp. $150^\circ/0,01 \text{ Torr}$. - UV. (0,1754 mg in 5 ml Pentan): 248 (10700), 309 (9500). - IR.: 3090w, 3065w, 3030w, 2970s, 2960s, 2950m, 2935s, 2925w, 2910s S, 1670s, 1605s, 1585s, 1465m, 1450s, 1425w, 1385w, 1375w, 1365m, 1342m, 1330m S, 1320s, 1310s S, 1295m, 1281s, 1265s, 1215s, 1179m, 1092w, 1070w, 1048m, 1015m S, 1008s, 980m, 870w, 691s. - $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 1,14 (s, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6')$); 1,88 (s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2')$); 1,40–1,49 sowie 2,0–2,25 (m sowie *t*-artiges m, 2 $\text{H}-\text{C}(3')$, $-\text{C}(4')$ und $-\text{C}(5')$); 7,24 (*AB*-System, $J = 16$, $\nu_A = 6,90$, $\text{H}-\text{C}(2)$, $\nu_B = 7,57$, $\text{H}-\text{C}(3)$); 7,30–7,60 und 7,84–8,02 (m, 5 arom. H-Atome). - $^{13}\text{C-NMR}$.: 21,76 und 28,82 (*qa*, 2 *qa* überlagert bei 28,82, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2')$ und 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6')$); 18,90, 33,62 und 39,77 (3*t*, $\text{C}(3')$, $\text{C}(4')$ und $\text{C}(5')$); 125,94, 128,16, 128,26, 132,20 und 144,01 (*d*, je 2*d* überlagert bei 128,16 und 128,26, 2*d*, $\text{C}(2)$, $\text{C}(3)$ und 5 $\text{H}-\text{C}$ von C_6H_5); 34,10 (s, $\text{C}(6')$); 136,20, 136,55 und 138,28 (3*s*, $\text{C}(1)$, $\text{C}(2)$ und quaternäres C-Atom von C_6H_5); 189,89 (s, $\text{C}(1)$). - MS.: 254 (M^+ , $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}$, 11), 240 (171), 239 (100), 197 (10), 105 (51), 91 (11), 77 (32), 41 (10).

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}$ (254,36) Ber. C 84,99 H 8,72% Gef. C 84,32 H 8,71%

4.2. *Photolysen von **6**.* 4.2.1. *In Pentan mit Licht von $\lambda = 254 \text{ nm}$.* 1,538 g (6,05 mmol) **6** wurden in 300 ml Pentan in der Versuchsanordnung I (Quarz; Lampe A) 14 Std. bestrahlt. Die Photolyselösung wurde i.V. eingedampft. Der $^1\text{H-NMR}$ -Analyse des Rückstandes zufolge enthielt das Rohprodukt kein Edukt **6** mehr, als Hauptkomponente lag zu ca. 95% das Pyran **87** vor. Die Säulenchromatographie des Rohproduktes an Kieselgel in Hexan/Äther 3:1 lieferte als erste Fraktion 718 mg (46%) reines **87** sowie als Nachlauf 260 mg (16%) eines nicht weiter untersuchten Gemisches. **87** zersetzte sich bei der Destillation bei $150^\circ/0,02 \text{ Torr}$ teilweise; bei der Gas-Chromatographie (5proz. SE-30, 230°) wurde ebenfalls Zersetzung beobachtet. 1,7,7-Trimethyl-3-phenyl-2-oxabicyclo[4.4.0]deca-3,5-dien (**87**). - UV. (0,118 mg in 10 ml Pentan): 231 (10332), 335 (11410). - IR.: 3085w, 3055m, 3030w S, 2960s, 2935s, 2910s S, 2890s S, 2865s, 2850m, 1715m, 1642m, 1600w, 1570w, 1492s, 1458s, 1449s, 1382m, 1365s, 1350w, 1330m, 1320s, 1288m, 1220m, 1170m, 1160m, 1125m, 1081s, 1055w, 1045m, 1022s, 1008w, 982w,

970w, 935w, 925w, 910w, 885w, 875w, 865m, 710w, 691m, 662m, 640w. - $^1\text{H-NMR.}$: 1,13, 1,20 und 1,40 (3s, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(7)$ und $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1)$); 1,20-2,25 (m, 2 $\text{H}-\text{C}(8)$, $-\text{C}(9)$ und $-\text{C}(10)$); 5,78 (*AB*-System, $\nu_A = 5,73$, $\nu_B = 5,83$, $J = 6$, $\text{H}-\text{C}(4)$ und $-\text{C}(5)$); 7,10-7,35 und 7,35-7,52 (m, C_6H_5). - $^{13}\text{C-NMR.}$: 23,57, 30,50 und 31,00 (3*qa*, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1)$ und 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(7)$); 19,02, 39,32 und 40,15 (3*t*, $\text{C}(8)$, $\text{C}(9)$ und $\text{C}(10)$); 98,50 und 114,81 (2*d*, $\text{C}(4)$ und $\text{C}(5)$); 124,33, 127,65 und 127,83 (*d*, je zwei *d* überlagert bei 127,5 und 127,8 und 5 $\text{H}-\text{C}$ von C_6H_5); 35,00 (s, $\text{C}(7)$); 77,76 (s, $\text{C}(1)$); 135,00, 141,80 und 148,65 (3s, $\text{C}(3)$, $\text{C}(6)$ und quaternäres C -Atom von C_6H_5). - MS. : 254 (M^+ , $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}$, 16), 239 (100), 197 (10), 185 (14), 105 (38), 77 (24), 43 (10), 41 (10).

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}$ (254,36) Ber. C 84,99 H 8,72% Gef. C 84,75 H 8,89%

4.2.2. In Acetonitril- d_3 mit Licht von $\lambda = 254 \text{ nm}$ ($^1\text{H-NMR.}$ -Kontrolle des Photolyseverlaufes). 88 mg (0,35 mmol) **6** wurden in der Versuchsanordnung IV bis zu einem Umsatz von 90% bestrahlt. Die $^1\text{H-NMR.}$ -spektroskopische Kontrolle zeigte eine stetige Zunahme der Konzentration von **87** als einzigem Photoprodukt.

5. 1-Phenyl-3-(2',2',6'-trimethyl-1',6'-epoxy-1'-cyclohexyl)-2-propen-1-on (**3**). - 5.1. Herstellung von **3**. 429 mg (1,69 mmol) Dienon **6** wurden in 30 ml $\text{CH}_2\text{Cl}_2/1\text{M KHCO}_3$ 2:1 aufgenommen und bei 0° mit der Lösung von 382 mg (1,78 mmol) *m*-Chlorperbenzoesäure in 10 ml CH_2Cl_2 unter starkem Rühren versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde das Kühlbad entfernt und noch $1\frac{1}{2}$ Std. bei RT. gerührt. Hierauf wurde die organische Phase abgetrennt, mit 1N NaOH und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und aufgearbeitet. Die Chromatographie des Rohproduktes an Kieselgel in Pentan/Äther 10:1 lieferte 387 mg (72%) reines Epoxy-enon **3**. Sdp. $130^\circ/0,01 \text{ Torr.}$ - UV. (0,0458 mg in 5 ml Pentan): 258 (21500). - IR.: 3090w, 3060w, 3030w, 3000w S, 2962s, 2930s, 2915s S, 2880m, 1675s, 1660m S, 1628s, 1601m, 1582w, 1475w, 1465m, 1450s, 1381m, 1368m, 1340m S, 1330s, 1310s, 1300s, 1285s, 1265s, 1240w, 1210s, 1180m, 1148w, 1120m, 1080w, 1065w, 1048m, 1031w, 1015s, 1002m, 1000m S, 980s, 940w, 920w, 888w, 870w, 850w, 690s, 670w S, 635m. - $^1\text{H-NMR.}$ (CD_3CN): 0,96, 1,16, 1,17 (3s, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2')$ und $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6')$); 1,10-2,24 (m, 2 $\text{H}-\text{C}(3')$, $-(4')$ und $-\text{C}(5')$); 7,12 (*AB*-System, $\nu_A = 7,01$, $\nu_B = 7,23$, $J = 15$, $\text{H}-\text{C}(2)$ und $\text{H}-\text{C}(3)$); 7,35-7,72 und 7,8-8,02 (m, 5 H -Atome von C_6H_5). - $^{13}\text{C-NMR.}$: 20,76, 25,72 und 25,97 (3*qa*, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6')$ und 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2')$); 16,92, 29,78 und 35,02 (3*t*, $\text{C}(5')$, $\text{C}(4')$ und $\text{C}(3')$); 127,63, 128,43 und 132,67 (*d*, 4*d* überlagert bei 128,43, *d*, $\text{C}(2)$, $\text{C}(3)$ und 5 $\text{H}-\text{C}$ von C_6H_5); 33,51 (s, $\text{C}(2')$); 65,73 und 70,89 (2s, $\text{C}(1')$ und $\text{C}(6')$); 143,97 (s, quaternäres C -Atom von C_6H_5); 188,54 (s, $\text{C}(1)$). - MS. : 270 (M^+ , $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2$, 2), 255 (3), 197 (7), 186 (14), 185 (100), 105 (19), 77 (16), 43 (10).

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (270,36) Ber. C 79,96 H 8,20% Gef. C 79,70 H 8,24%

5.2. Photolysen von **3**. 5.2.1. In Pentan mit Licht von $\lambda = 254 \text{ nm}$. 1,2 g (4,4 mmol) **3** wurden in 200 ml Pentan in der Versuchsanordnung I (Lampe A; Quarz) bestrahlt. Bei einem ca. 80proz. Umsatz von **3** wurde i.V. eingedampft und der Rückstand an Kieselgel in Äther/Hexan 1:3 in 10 Fraktionen aufgetrennt. Aus der Auswaage der Fraktionen zusammen mit der $^1\text{H-NMR.}$ -Analyse wurde als Produktverteilung erhalten: 10% Lacton **13**, 4% (*E*)-Enon **25**, 5% (*Z*)-Enon **26**, ca. 2% (*E*)-Enon **27**, ca. 2% (*Z*)-Enon **28**, 3% bicyclischer Enoläther **29**, 12% Dihydrofuran **30**, ca. 3% Allenketon **31**, 22% Triketon **32**, sowie 17% Furan **33** und Benzoesäure, wobei ca. 20% des Gemisches nicht erfasst wurden²⁴). Die Verbindungen **25-28** und **31** wurden erst nach mehrmaliger Chromatographie in angereicherter Form isoliert²⁵). (2',2',6'-Trimethyl-7'-oxa-9'-bicyclo[4.3.0]nonen-8'-yl)-phenylketon (**30**). Smp. 97° (aus Pentan/Äther). - UV. (0,1238 mg in 5 ml Pentan): 342 (11232), 280 (934); (3,1 mg in 5 ml Pentan): 336 Sch. (109), 345 (117), 351 Sch. (96), 375 Sch. (35). - IR.: 3090w, 3060w, 3025w S, 2990m, 2962s, 2935s, 2920s S, 2865s, 2845m, 1708s, 1688s, 1600m, 1580w, 1460s, 1450s, 1385m, 1370s, 1362m, 1355w, 1325w, 1315w, 1286w, 1242m, 1215s, 1200m, 1179m, 1171m S, 1160w, 1155w, 1130s,

²⁴) Das Rohprodukt stellte der $^1\text{H-NMR.}$ -Analyse zufolge ein äusserst komplexes Gemisch dar. Neben dem *AB*-System des Eduktes liessen sich eindeutig nur $\text{H}-\text{C}(8')$ und $-\text{C}(9')$ des Dihydrofurans **30** (*d* bei 5,46 und 5,65 ppm) identifizieren. Für das Furan **33** konnten weder die Methylsingulette bei 1,31 und 1,98 ppm, noch die olefinischen Wasserstoffatome (*AB*-System bei 6,20 ppm) nachgewiesen werden.

²⁵) **25-28** und **31** konnten auch gas-chromatographisch nicht in reiner Form abgetrennt werden.

1100m, 1070m, 1050w, 1032m, 1025w, 1020w, 1010w, 1000w, 990w, 979m, 970w S, 950s, 945m S, 935w, 925m, 902w, 875s, 865s, 848m, 690s, 661w, 648m. - $^1\text{H-NMR.}$: 1,12, 1,22 und 1,32 (3s, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2')$ und $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6')$); 1,20-2,20 (m, 2 $\text{H}-\text{C}(3')$, $-\text{C}(4')$ und $-\text{C}(5')$); 5,46 (d, $J=2$, $\text{H}-\text{C}(8')$); 5,65 (d, $J=2$, $\text{H}-\text{C}(9')$); 7,20-7,60 und 7,85-8,14 (m, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{O}$). - $^{13}\text{C-NMR.}$: 25,55, 27,28 und 30,44 (3qa, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2')$ und $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6')$); 20,43, 41,47 und 41,57 (3t, $\text{C}(3')$, $\text{C}(4')$ und $\text{C}(5')$); 85,27 (d, $\text{C}(8')$); 114,71 (d, $\text{C}(9')$); 128,31, 128,47 und 132,83 (je zwei d überlagert bei 128,31 und 128,47, d, 5 $\text{H}-\text{C}$ von C_6H_5); 34,85 (s, $\text{C}(2')$); 89,15 (s, $\text{C}(6')$); 135,27 und 155,12 (2s, quaternäres C -Atom von C_6H_5 und $\text{C}(1')$); 197,74 (s, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$). - MS.: 270 (M^+ , $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2$, 12), 255 (16), 165 (100), 109 (10), 105 (25), 95 (47), 77 (16), 43 (10).

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (270,36) Ber. C 79,96 H 8,20% Gef. C 79,83 H 8,33%

1,7,7-Trimethyl-3-phenyl-2,11-dioxa-3,5-bicyclo[4.4.1]undecadien (29). Sdp. $110^\circ/0,02$ Torr. 29 wurde nur in 95proz. Reinheit ($^1\text{H-NMR.}$ -Analyse) erhalten. - UV. (Pentan): 304 (ca. 11000); Endabsorption bis 360. - IR.: 3082w, 3060m, 2960s, 2935s, 1648m, 1610s, 1495m, 1472m, 1455s S, 1448s, 1380s, 1362s, 1215s, 1200s, 1160s, 1130s, 1070s S, 1060s, 842s, 688s, 670m. - $^1\text{H-NMR.}$: 1,15, 1,16 (2s, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(7)$); 1,64 (s, überlagert durch m, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1)$); 1,20-2,40 (m, überlagert durch s bei 1,64, 2 $\text{H}-\text{C}(8)$, $-\text{C}(9)$ und $-\text{C}(10)$); 5,45 (s, $\text{H}-\text{C}(4)$ und $-\text{C}(5)$); 7,05-7,30 und 7,32-7,60 (m, C_6H_5). - MS.: 270 (M^+ , $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2$, 15), 255 (2), 197 (9), 185 (100), 105 (17), 77 (10), 43 (15).

(E)-1-Phenyl-3-(1',2',2'-trimethyl-6'-oxo-1'-cyclohexyl)-2-propen-1-on (25, im (1:1)-Gemisch mit 28). - $^1\text{H-NMR.}$: 7,11 (AB-System, $\nu_A=6,76$, $\nu_B=7,46$, $J=16$, $\text{H}-\text{C}(2)$, $-\text{C}(3)$); B-Teil z.T. durch das m von C_6H_5 verdeckt).

(Z)-1-Phenyl-3-(1'-acetyl-2',2'-dimethyl-1'-cyclopentyl)-2-propen-1-on (28, im (1:1)-Gemisch mit 25). - $^1\text{H-NMR.}$: 2,13 (s, CH_3CO); 6,66 (AB-System, $\nu_A=6,52$, $\nu_B=6,80$, $J=12$, $\text{H}-\text{C}(2)$, $-\text{C}(3)$).

(Z)-1-Phenyl-3-(1',2',2'-trimethyl-6'-oxo-1'-cyclohexyl)-2-propen-1-on (26). Sdp. $140^\circ/0,03$ Torr. 26 wurde nur in 90proz. Reinheit isoliert. - IR. (u.a.): 3080w, 3060w, 3030w, 1712s, 1670s, 1600m, 1449s, 1225s, 1008s, 688s. - $^1\text{H-NMR.}$: 0,88, 1,06 und 1,10 (3s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1')$, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2')$); 1,20-2,00 und 2,00-2,70 (m, 2 $\text{H}-\text{C}(3')$, $-\text{C}(4')$ und $-\text{C}(5')$); 6,56 (AB-System, $\nu_A=6,44$, $\nu_B=6,68$, $J=12$, $\text{H}-\text{C}(2)$ und $-\text{C}(3)$); 7,10-7,58 und 7,66-7,96 (m, C_6H_5). - MS.: 270 (M^+ , $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2$, 33), 255 (4), 242 (7), 227 (9), 201 (19), 187 (30), 185 (25), 165 (25), 161 (15), 160 (100), 159 (27), 158 (13), 105 (75), 77 (32), 69 (11), 55 (18), 43 (32), 41 (34).

(E)-1-Phenyl-3-(1'-acetyl-2',2'-dimethyl-1'-cyclopentyl)-2-propen-1-on (27, im (2:1)-Gemisch mit dem Furan 33). - $^1\text{H-NMR.}$: 2,12 (s, CH_3CO); 5,05 (AB-System, $\nu_A=6,81$, $\nu_B=7,29$, $J=16$, $\text{H}-\text{C}(2)$, $-\text{C}(3)$); B-Teil z.T. überlagert durch das m von C_6H_5).

6-Methyl-6-(5'-phenyl-2'-furyl)-2-heptanon (33). Sdp. $140^\circ/0,03$ Torr. - UV. (0,0710 mg in 5 ml Pentan): 224 (6845), 229 (6085), 284 Sch. (16637), 289 (17778), 302 Sch. (11694); (3,3 mg in 5 ml Pentan): Endabsorption bis 325. - IR.: 3100w S, 3080w, 3060w, 3040w, 3020w, 2960s, 2940s S, 2910s S, 2870m, 2855m S, 1718s, 1680w, 1610m, 1590w, 1535w, 1485m, 1465m S, 1445m, 1405m, 1385m, 1360s, 1315w, 1300w, 1285m, 1265m, 1205m S, 1192m, 1180m, 1158s, 1140w S, 1118w, 1065w S, 1060m, 1020s, 995w, 950m S, 945m, 920m, 905m, 685s, 652w S, 648m. - $^1\text{H-NMR.}$: 1,31 (s, 3 $\text{H}-\text{C}(7)$ und $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$); 1,29-1,75 (m, 2 $\text{H}-\text{C}(4)$ und $-\text{C}(5)$); 1,98 (s, 3 $\text{H}-\text{C}(1)$); 2,16-2,37 (t-artiges m, 2 $\text{H}-\text{C}(3)$); 6,20 (AB-System, $\nu_A=5,97$, $\nu_B=6,44$, $J=3$, $\text{H}-\text{C}(3')$ und $-\text{C}(4')$); 7,00-7,36 und 7,42-7,60 (m, C_6H_5). - $^{13}\text{C-NMR.}$: 26,74 und 29,50 (2 qa überlagert bei 26,74, qa, $\text{C}(1)$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$ und $\text{C}(7)$); 19,11, 41,34 und 43,71 (3t, $\text{C}(3)$, $\text{C}(4)$ und $\text{C}(5)$); 105,31 und 105,50 (2d, $\text{C}(3')$ und $\text{C}(4')$); 123,09, 126,55 und 128,38 (d, je 2 d überlagert bei 123,09 und 128,38, 5 $\text{C}-\text{H}$ von C_6H_5); 35,76 (s, $\text{C}(6)$); 131,06 (s, quaternäres C -Atom von C_6H_5); 151,73 und 162,05 (2s, $\text{C}(1')$ und $\text{C}(5')$); 208,07 (s, $\text{C}(2)$). - MS.: 270 (M^+ , $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2$, 20), 255 (3), 197 (7), 186 (14), 185 (100), 105 (6), 77 (6), 43 (9).

5,5-Dimethyl-1-phenyl-2,3-decadien-1,9-dion (31, im (1:1)-Gemisch mit Dihydro-actinidiol (13) [10]). - IR.: 1955m, 1720s, 1655m. - $^1\text{H-NMR.}$ (60 MHz): 2,0 (s, 3 $\text{H}-\text{C}(10)$); 5,85 (AB-System, $\nu_A=5,42$, $\nu_B=6,28$, $J=6$, $\text{H}-\text{C}(2)$, $-\text{C}(4)$); A-Teil z.T. überlagert durch das s des olefinischen H -Atoms von 13).

5,5-Dimethyl-1-phenyl-1,4,9-decatrion (32). Sdp. $160^\circ/0,03$ Torr. - UV. (0,138 mg in 5 ml Pentan): 240 (12747), 246 Sch. (9717), 278 (1087), 287 (898); (3,9 mg in 5 ml Pentan): Endabsorption bis 355. - IR.: 3090w, 3065w, 3030w, 2965s, 2940m S, 2910m, 2880m S, 1720s, 1708s, 1690s, 1598m, 1581w, 1470m, 1448s, 1402m, 1385m, 1350s, 1325m, 1295w, 1260w S, 1242m S, 1232m, 1202m, 1175m, 1155m S, 1080w, 1070w, 1030w S, 1020m, 1000m, 948w, 712w, 688s. - $^1\text{H-NMR.}$: 1,15 (s, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(5)$); 1,22-1,65 (m, $w_{1/2}=6$, 2 $\text{H}-\text{C}(6)$ und $-\text{C}(7)$); 2,04 (s, 3 $\text{H}-\text{C}(10)$); 2,24-2,45 (t-artiges m, 2 $\text{H}-\text{C}(8)$); 2,70-2,92 und 3,00-3,28 (m, 2 $\text{H}-\text{C}(2)$ und $-\text{C}(3)$); 7,24-7,56 und 7,78-8,00 (m, C_6H_5). - MS.: 288 (M^+ ,

$C_{18}H_{24}O_3$, noch sichtbar), 204 (6), 185 (3), 162 (13), 161 (100), 133 (12), 127 (29), 109 (36), 105 (30), 77 (17), 69 (24), 43 (39), 41 (12).

$C_{18}H_{24}O_3$ (288,37) Ber. C 74,97 H 8,39% Gef. C 75,04 H 8,41%

5.2.2. In Pentan mit Licht von $\lambda \geq 347$ nm. 2,0 g (7,4 mmol) **3** wurden in 230 ml Pentan in der Versuchsordnung I (Lampe B, 125 Watt; Filter A; Umsatz von **3**: ca. 70%) bestrahlt. Nach Eindampfen i.V. wurde das Rohprodukt an Kieselgel in Äther/Hexan 1:3 in 10 Fraktionen aufgetrennt. Die Auswaage der Fraktionen ergab zusammen mit deren 1H -NMR.-Analyse als Produktverteilung: ca. 10% Lacton **13**, 8% (*E*)-Enon **25**, 7% (*Z*)-Enon **26**, ca. 3% (*E*)-Enon **27**, ca. 3% (*Z*)-Enon **28**, 22% Dihydrofuran **30**, 8% Triketon **32** und 20% Furan **33** sowie Benzoesäure, wobei etwa 20% des Gemisches nicht erfasst wurden.

5.3. Versuche zum Strukturbeleg der Photoprodukte **25**, **26** und **30**. 5.3.1. Hydrierung von **25** und **26**. 168 mg eines Gemisches **25/26** im Verhältnis 7:3 (1H -NMR.) wurden in 5 ml Äthanol mit einer Spatelspitze 5proz. Pd/C versetzt. Das Gemisch wurde 24 Std. unter Wasserstoff gerührt, über *Celite* abfiltriert und eingengt. Chromatographie des Rohproduktes an Kieselgel in Äther/Hexan 1:3 ergab 46 mg **52**.

Parallel dazu wurden in analoger Weise 152 mg (0,56 mmol) **26** 2 Std. unter Wasserstoff gerührt: 84 mg (55%) *1-Phenyl-3-(1',2',2'-trimethyl-6'-oxo-1'-cyclohexyl)-1-propanon* (**52**), Smp. 83–84° (Pentan/Äther). – UV. (0,098 in 5 ml Pentan): 240 (12780), 247 Sch. (9310), 279 (1112), 287 (917); (2,7 mg in 5 ml Pentan): 310 (77), Endabsorption bis 360. – IR.: 3090w, 3065w, 3030w, 3000m S, 2960s, 2920s, 2876m, 1708s S, 1700s, 1690s, 1600m, 1580w, 1468m, 1450s, 1428w, 1415w S, 1392m, 1375m, 1370m, 1361m, 1350w, 1315m, 1300m S, 1292m, 1275m S, 1255m S, 1233m, 1205m, 1179m, 1158w, 1112w S, 1098w, 1075m, 1050w, 1020w, 1000w, 980w, 935w, 920w S, 685s, 655w. – 1H -NMR.: 0,90, 0,99 und 1,02 (3s, $H_3C-C(1')$ und 2 $H_3C-C(2')$); 1,22–3,00 (m, 2 $H-C(2)$, $-C(3)$, $-C(3')$, $-C(4')$ und $-C(5')$); 7,22–7,58 und 7,78–7,98 (m, C_6H_5). – MS.: 272 (M^+ , $C_{18}H_{24}O_2$, 16), 257 (3), 254 (12), 244 (8), 187 (10), 167 (19), 159 (12), 153 (42), 152 (17), 140 (54), 133 (25), 125 (40), 120 (49), 111 (10), 109 (11), 105 (100), 97 (14), 77 (38), 69 (19), 55 (19), 43 (14), 41 (26).

$C_{18}H_{24}O_2$ (272,37) Ber. C 79,37 H 8,88% Gef. C 79,22 H 8,94%

5.3.2. Oxydation von **30**. 119 mg (0,44 mmol) Dihydrofuran **30** in 3 ml Äther wurden 4 Tage unter Sauerstoff gerührt. Eindampfen und Chromatographie des Rohproduktes an Kieselgel in Äther/Hexan 1:2 ergaben 55 mg **13** (69%) sowie 40 mg Benzoesäure (74%).

6. (*E*)-4-(1',2'-Epoxy-1'-cyclohexyl)-3-buten-2-on (**4**). – 6.1. Herstellung von **4**. Zur eisgekühlten Vorlage von 9,0 g (0,06 mol) (*E*)-4-(1'-Cyclohexen-1'-yl)-buten-2-on [8] [9] in 350 ml Methylenchlorid und 180 ml 0,5M Natriumhydrogencarbonatlösung wurde unter starkem Rühren die Lösung von 12,8 g (0,066 mol) 90proz. *m*-Chlorperbenzoesäure in 200 ml Methylenchlorid getropft. Nach 1 Std. wurde das Eisbad entfernt und noch 1 Std. bei RT. gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt, 2mal mit 2N NaOH gewaschen und aufgearbeitet. Die Säulenchromatographie an Kieselgel in Äther/Hexan/Pentan 2:1:1 ergab 6,9 g (69%) Epoxy-enon **4**, Sdp. 71°/0,1 Torr. – UV. (0,3654 mg in 100 ml Pentan): 229 (13700); (7,2 mg in 10 ml Pentan): 328 (38). – IR.: 3050w, 2970m, 2940s, 2920s S, 2860m, 1704s, 1684s, 1632s, 1459m, 1445m S, 1434m, 1425m S, 1358s, 1310m, 1297m, 1289m, 1270m, 1255s, 1228m, 1170m, 1100w, 1070w, 1060w, 1035w, 1019w, 1000w, 975s, 928m, 919m, 900w, 874w, 866w, 855w, 705w. – 1H -NMR.: 1,00–1,75 (m, 2 $H-C(4')$ und $-C(5')$); 1,80–2,10 (m, 2 $H-C(3')$ und $-C(6')$); 2,19 (s, 3 $H-C(1)$); 2,97 (t, $J=2$, 2 $H-C(2')$); 6,32 (*AB*-System, $\nu_A=6,12$, $\nu_B=6,50$, $J=16$, $H-C(3) -C(4)$). – ^{13}C -NMR.: 27,2 (*qa*, C(1)); 19,4 (*t*, C(4') und C(5')); 24,5 und 26,3 (*2t*, C(3') und C(6')); 61,3 (*d*, C(2')); 129,9, 148,1 (*2d*-artige *m*, Aufspaltung durch weitreichende Kopplung, C(3), C(4)). – MS.: 166 (M^+ , $C_{10}H_{14}O_2$, 7), 151 (2), 148 (29), 147 (32), 138 (18), 137 (12), 133 (12), 124 (11), 123 (28), 105 (13), 96 (12), 95 (100), 91 (15), 81 (12), 80 (10), 79 (18), 77 (15), 67 (24), 55 (10), 52 (12), 51 (11), 43 (100), 41 (23).

$C_{10}H_{14}O_2$ (166,21) Ber. C 72,26 H 8,49% Gef. C 72,08 H 8,26%

6.2. Photolysen von **4**. 6.2.1. In Pentan mit Licht von $\lambda=254$ nm (Versuchsordnung II, Lampe A). 6 g (36 mmol) **4** wurden in 800 ml Pentan 20 Std. bestrahlt (Eduktumsatz: 88%). An der Gefässwand

wurde starke Polymerenbildung beobachtet. Beim Eindampfen (*Vigreux*-Kolonne, Normaldruck) fiel ein rötliches Öl an, das sich beim Kontakt mit Kieselgel dunkelrot verfärbte. Die $^1\text{H-NMR}$ -Analyse (Integration über Olefin- und Aldehydwasserstoffatome) des Rohproduktes ergab abzüglich des Edukanteiles: 12% (*E*)-Enon **34**, 4% (*Z*)-Enon **35**, 17% (*Z*)-Epoxy-enon **38** und 19% Furan **39** sowie 8% eines (*E/Z*)-Dimerengemisches ($\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_4$) unbekannter Struktur. Die Säulenchromatographie an Kieselgel in Äther/Hexan/Pentan 2:1:1 lieferte 8 Mischfraktionen, die alle mit Furan **39** angereichert waren. Die Auswaage und die GC.- bzw. $^1\text{H-NMR}$ -Analyse dieser Fraktionen ergaben: 10% (*E*)-Enon **34**, 2% spirocyclisches Hydroxyketon **36**, ca. 1% Keton **37**, 36% Furan **39** und 8% (*E/Z*)-Dimerengemisch ($\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_4$) unbekannter Struktur; 44% des Rohproduktes stellten Polymere und Gemische unbekannter Zersetzungsprodukte dar, die nicht weiter untersucht wurden. (*Z*)-4-(1',2'-Epoxy-1'-cyclohexyl)-3-buten-2-on (**38**): **38** erwies sich als thermo- und säurelabil, liess sich nicht isolieren und wurde nur im Photolysegemisch $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachgewiesen. - $^1\text{H-NMR}$: 2,21 (*s*, 3 H-C(1)); 2,86 (*t*, H-C(2')); 6,09 (zum *s* entartetes *AB*-System, H-C(3) und -C(4)).

5-(5'-Methyl-2'-furyl)-pentanal (**39**). Sdp. 65°/0,5 Torr. - UV. (10 mg in 5 ml Pentan): 275 Sch. (63) 280 (66), 291 Sch. (55). - IR.: 3115*w*, 2990*w* S, 2950*s*, 2930*s*, 2895*m*, 2870*m*, 2820*m*, 2720*m*, 1732*s*, 1622*w*, 1570*m*, 1565*m* S, 1464*m* S, 1455*m*, 1436*m*, 1413*m*, 1388*m*, 1360*w*, 1220*m*, 1147*w*, 1075*w*, 1020*s*, 991*w*, 958*w*. - $^1\text{H-NMR}$: 1,45-1,88 (*m*, 2 H-C(3) und -C(4)); 2,24 (*s*, $\text{H}_3\text{C-C}(5')$); 2,26-2,47 und 2,47-2,72 (*m*, 2 H-C(2) und -C(5)); 5,64-5,80 (*s*-artiges *m*, $w_{1/2}=2$, H-C(3') und -C(4')); 9,62-9,69 (*m*, $w_{1/2}=5$, H-C(1)). - MS.: 166 (M^+ , $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$, 14), 138 (6), 95 (100), 43 (16).

(*E*)-4-(1'-Formyl-1'-cyclopentyl)-3-buten-2-on (**34**). Sdp. 75°/0,1 Torr. - UV. (0,4816 mg in 50 ml Pentan): 224 (10700); (2 mg in 5 ml Pentan): 302 (280). - IR.: 3045*w*, 3005*w* S, 2965*s*, 2920*m* S, 2875*m*, 2805*m*, 2715*m*, 2695*w* S, 1732*s*, 1705*s*, 1685*s*, 1622*s*, 1458*m*, 1430*m*, 1360*s*, 1310*w*, 1288*m*, 1254*s*, 1177*m*, 1020*w*, 980*s*, 898*w*, 879*w*. - $^1\text{H-NMR}$: 1,45-1,96 (*m*, H-C(2'), 2 H-C(3'), 2 H-C(4') und H-C(5')); 1,97-2,40 (*m*, überlagert durch *s* bei 2,22, H-C(2') und -C(5')); 2,22 (*s*, 3 H-C(1)); 6,38 (*AB*-System, $v_A=5,99$, $v_B=6,77$, $J=16$, H-C(3), -C(4); 9,36 (*s*, H-C=O). - MS.: 166 (M^+ , $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$, 1), 141 (4), 138 (19), 137 (22), 123 (16), 95 (37), 93 (10), 79 (13), 67 (21), 55 (15), 43 (100), 41 (17), 39 (11).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (166,21) Ber. C 72,26 H 8,49% Gef. C 71,97 H 8,60%

(*Z*)-4-(1'-Formyl-1'-cyclopentyl)-3-buten-2-on (**35**), GC.-isoliert. - UV. (0,2042 mg in 10 ml Pentan): 222 (9439); (2 mg in 5 ml Pentan): 270 (450). - IR.: 3025*m*, 2960*s*, 2920*m* S, 2875*m*, 2815*m*, 2720*m*, 2695*w*, 1730*s*, 1700*s*, 1610*s*, 1453*m*, 1428*m*, 1412*m*, 1383*m*, 1357*m*, 1180*s*, 1110*w*, 1020*m*, 974*m*, 910*w*, 695*m*. - $^1\text{H-NMR}$: 1,20-1,96 (*m*, H-C(2'), 2 H-C(3'), 2 H-C(4') und H-C(5')); 1,97-2,46 (*m*, überlagert durch *s* bei 2,18, H-C(2') und -C(5')); 2,18 (*s*, 3 H-C(1)); 6,09 (*AB*-System, $v_A=5,96$, $v_B=6,20$, $J=12$, H-C(3) und -C(4)); 9,32 (*s*, H-C=O). - MS.: 166 (M^+ , $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$, 3), 148 (13), 138 (14), 123 (6), 122 (30), 120 (20), 111 (14), 97 (25), 95 (33), 94 (28), 92 (17), 91 (25), 79 (22), 77 (15), 67 (18), 55 (29), 44 (15), 43 (100), 41 (28).

4-(Cyclopentyliden)-2-butanon (**37**), GC.-isoliert. - UV. (10,4 mg in 10 ml Pentan): 283 Sch. (106), 288 (110), 293 Sch. (104), 304 Sch. (77). - IR.: 3030*w* S, 2990*w* S, 2950*s*, 2915*m* S, 2885*m*, 2865*m*, 2830*m*, 1720*s*, 1680*w*, 1450*w*, 1431*m*, 1400*w* S, 1355*m*, 1314*w*, 1265*w*, 1230*w*, 1185*w* S, 1160*m*, 1140*w*, 1020*w*, 950*w*, 860*w*. - $^1\text{H-NMR}$: 1,40-1,90 (*m*, 2 H-C(3') und -C(4')); 1,90-2,50 (*m*, überlagert durch *s* bei 2,08, 2 H-C(2') und -C(5')); 2,08 (*s*, 3 H-C(1)); 2,86-3,08 (*d*-artig, 2 H-C(3)); 5,24-5,50 (*m*, H-C(4)). Einstrahlen bei 2,2: *d*-artiges Signal bei 2,86-3,08 $\rightarrow d$ ($J=7$), *m* bei 5,24-5,50 $\rightarrow t$ ($J=7$). Einstrahlen bei 3,0: (*m* bei 5,24-5,50 \rightarrow feinstrukturiertes *t* ($J=2$)). - MS.: 138 (M^+ , $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$, 18), 123 (2), 109 (2), 95 (100), 80 (24), 79 (15), 67 (45), 55 (20), 43 (91), 41 (35).

10-Hydroxy-spiro[4.5]dec-6-en-8-on (**36**), GC.-isoliert. - UV. (0,1959 mg in 10 ml Pentan): 224 (6600). - IR.: 3680*w* S, 3630*w*, 3440*s* br., 3030*w*, 2960*s*, 2920*m*, 2880*s*, 1680*s*, 1614*w*, 1455*m*, 1425*m* S, 1415*m*, 1395*m*, 1375*w*, 1302*w*, 1271*m*, 1248*m*, 1182*m*, 1140*m*, 1107*w*, 1073*m* S, 1063*m*, 1035*m*, 1008*w*, 948*w*, 928*w*, 908*w*, 883*w*, 860*w*. - $^1\text{H-NMR}$: 1,30-2,40 und 2,40-2,76 (*m*, 2 H-C(1), -C(2), -C(3), -C(4) und -C(9)); 3,66 (br.*s*, $w_{1/2}=10$, HO-C(10)); 3,81-4,06 (*m*, H-C(10), geht bei Zugabe von D_2O in ein 4-Liniensystem über); 6,21 (*AB*-System, $v_A=5,76$, $v_B=6,66$, $J=10$, H-C(6), -C(7)).

6.2.2. In Acetonitril- d_3 mit Licht von $\lambda=254$ nm (Versuchsordnung IV; Lampe A, Quarz). 99 mg (0,60 mmol) **4** in 0,5 ml Acetonitril- d_3 wurden 46 Std. bestrahlt (Eduktumsatz: 90%). Die Integration über die $^1\text{H-NMR}$ -Signale der Aldehyd- und Olefinprotonen ergab folgende Produktverteilung während der Reaktion:

Bestrahlungsdauer (Std.)	Produktanteil (%)				
	4	34	35	38	39
1	87	2	< 1	6	2
16	60	9	1	13	5
24	44	11	1,5	16	10
30	31	12	2	18	16
46	10	12	3	16	18

6.2.3. In Pentan mit Licht von $\lambda \geq 280$ nm (Versuchsordnung III, Lampe B, Pyrexfilter). 50 mg (0,30 mmol) **4** in 5 ml Pentan wurden 90 Min. bestrahlt (Eduktumsatz: 82%). Die GC.-Analyse des eingedampften Rohproduktes ergab: 25% (*E*)-Enon **34**, 18% (*Z*)-Enon **35**, 7% β,γ -unges. Keton **37**, 28%²⁶⁾ (*Z*)-Epoxy-enon **38** und Furan **39**.

6.2.4. In 2-Propanol mit Licht von $\lambda \geq 280$ nm (Versuchsordnung III, Lampe B, Pyrexfilter). 50 mg (0,30 mmol) **4** in 5 ml 2-Propanol wurden 150 Min. bestrahlt (Eduktumsatz: 80%). Die GC.-Analyse zeigte einen zu 6.2.3. analogen Reaktionsverlauf. Produktverteilung: 25% **34**, 20% **35** und 8% **37** sowie 25% **38** und **39**²⁶⁾.

6.2.5. In Pentan mit Licht von $\lambda \geq 347$ nm (Versuchsordnung I, Filter A, Lampe B). 5,2 g (31 mmol) **4** in 600 ml Pentan wurden 210 Min. bestrahlt (Eduktumsatz: 80%). GC.-Analyse der Lösung: 18% Edukt **4**, 26% **34**, 16% **35** und 2% **37** sowie 17% **38** und **39**. Nach dem Eindampfen (*Vigreux*-Kolonnen, Normaldruck) wurde das Rohprodukt an Kieselgel in Äther/Hexan/Pentan 2:1:1 in 13 Fraktionen aufgetrennt. Die Auswaage in Verbindung mit den GC.- und ¹H-NMR.-Analysen der Mischfraktionen ergab folgende Produktverteilung: 28% (*E*)-Enon **34**, 21% spirocyclisches Hydroxyketon **36**, ca. 1% β,γ -unges. Keton **37**, 22% Furan **39** und 29% eines komplexen, nicht untersuchten Gemisches.

6.2.6. In Acetonitril-d₃ mit Licht von $\lambda \geq 347$ nm (Filter A, Lampe B). 101 mg (0,61 mmol) **4** in 0,5 ml Acetonitril-d₃ wurden 300 Min. in der Versuchsordnung IV bestrahlt. Die ¹H-NMR.-Analyse zeigte folgenden Reaktionsverlauf:

Bestrahlungsdauer (Min.)	Produktanteil (%)				
	4	34	35	38	39
30	77	9	3	11	-
60	52	16	11	17	-
120	44	20	15	15	-
180	32	17	20	18	< 1
300	20	18	26	15	< 5

6.2.7. Sensibilisierungsversuch (Versuchsordnung III, Lampe B, Filter A). a) 5 ml 0,02M Pentanlösung von **4** zeigten nach 120 Min. einen Eduktumsatz von 84%. Produktverteilung (GC.-Analyse): 28% **34**, 23% **35** und 1% **37** sowie 24% **38** und **39**²⁶⁾. b) 5 ml Pentanlösung, 0,02M an **4** und 0,027M an Acetophenon, wiesen nach 150 Min. für **4** einen Umsatz von 77% auf. Die Produktverteilung war nahezu gleich wie bei a).

6.3. Photolysen von **34** und **35**. 6.3.1. Bestrahlung von **34** in Pentan mit Licht von $\lambda = 254$ nm (Versuchsordnung I, Quarz). 500 mg (3,01 mmol) **34** in 50 ml Pentan wurden mit der Lampe A bestrahlt. Nach 90 Min. wies die Lösung einen maximalen Anteil an **35** auf: 64% Edukt **34**, 14% **35**, 6% **36** und 4% **40** (GC.-Analyse). Nach 240 Min. (Eduktumsatz: 74%) setzte sichtbar Polymerenbildung ein. Bei fortschreitender Abnahme des Eduktes wurde keine Bildung einzelner Produkte mehr beobachtet. Die Photolyse wurde nach 10 Std. bei einem Eduktumsatz von 92% abgebrochen, die Lösung eingengt und gas-chromatographisch aufgetrennt. Produktverteilung: 12% (*Z*)-Enon **35**, 15% β,γ -unges. Keton **37** und 8% α,β -unges. Keton **40**. 4-(Cyclopentyl)-3-buten-2-on (**40**), GC.-isoliert. - UV. (0,0389 mg

²⁶⁾ **38** und **39** wurden gas-chromatographisch als ein einzelner Pik erfasst.

in 5 ml Pentan): 221 (15300). - IR.: 3030w S, 3010m, 2960s, 2920m, 2875m, 1700s, 1678s, 1640m S, 1627s, 1455m, 1428w, 1332m, 1311w, 1290w, 1256s, 1200w, 1180w, 1155w, 1105w, 1022w, 982s, 960w, 892w. - ¹H-NMR.: 1,20-2,00 (m, 2 H-C(2'), -C(3'), -C(4') und -C(5')); 2,17 (s, 3 H-C(1)); 2,42-2,76 (m, H-C(1')); 6,29 (AB-System, $v_A = 5,94$, $v_B = 6,64$, $J_{AB} = 16$, H-C(3) und -C(4); zusätzliche Aufspaltung des A-Teils mit $J = 1$ und des B-Teils mit $J = 8$ durch Kopplung mit H-C(1')). Einstrahlen bei 2,55: Signal bei 6,64 → d-artiges m, Löschung der Feinkopplung im A-Teil. - MS.: 138 (M⁺, C₉H₁₄O, 47), 123 (19), 109 (9), 95 (100), 80 (31), 67 (31), 55 (31), 43 (53).



6.3.2. *Bestrahlung von 34 in Pentan mit Licht von λ ≥ 280 nm* (Versuchsordnung III, Lampe B, Pyrexfilter). 50 mg (0,30 mmol) **34** in 5 ml Pentan wurden 300 Min. bestrahlt (Eduktumsatz: ca. 100%). Die gas-chromatographische Kontrolle während der Photolyse ergab folgende Produktverteilung:

Bestrahlungsdauer (Min.)	Produktanteil (%)			Bestrahlungsdauer (Min.)	Produktanteil (%)		
	34	35	37		34	35	37
15	74	24	-	150	11	17	50
30	49	40	5	180	7	14	58
45	37	43	12	210	4	12	66
60	30	38	18	240	0,5	10	70
90	25	33	30	270	-	8	72
120	19	27	43	300	-	6	71

6.3.3. *Bestrahlung von 34 in Pentan mit Licht von λ ≥ 347 nm* (Versuchsordnung III, Filter A, Lampe B). 50 mg (0,30 mmol) **34** in 5 ml Pentan wurden 12 Std. bis zu völligem Eduktumsatz bestrahlt, wobei nach 90 Min. (Umsatz: 61%) die Lösung einen maximalen Anteil an **35** (43%) aufwies. Nach 8 Std. betrug die Produktverteilung: 5% **34**, 35% **35** und 26% **37**. Bei fortgesetzter Bestrahlung trat starke Polymerenbildung auf. Unter Abnahme von **34** und **35** wurde kein zusätzliches **37** mehr gebildet. Produktverteilung (Eduktumsatz: 100%): 25% **35** und 22% **37**.

6.3.4. *Sensibilisierungsversuch* (Versuchsordnung IV, Filter A, Lampe B). Parallel zu 5 ml 0,024M Benzollösung von **34** wurden 5 ml Benzollösung, 0,024M an **34** und 0,03M an Acetophenon, 240 Min. bestrahlt. Bei einem Umsatz von **34** von je ca. 80% war das Produktbild der beiden Photolysen identisch.

6.3.5. *Bestrahlung von 35 in Pentan mit Licht von λ = 254 nm* (Versuchsordnung III, Quarz). 1,2 ml 0,060M Lösung von **35** in Pentan wurden 210 Min. mit der Lampe A bestrahlt. Nach 90 Min. (Eduktumsatz: 60%) setzte unter Abnahme aller Produkte starke Polymerenbildung ein. Produktenverteilung: 15% **34**, 21% **37** und 11% **40**.

6.3.6. *Bestrahlung von 35 in Pentan mit Licht von λ ≥ 280 nm*. (Versuchsordnung III, Pyrex, Lampe B). 1 ml 0,060M Lösung von **35** in Pentan wurde 60 Min. bestrahlt (Eduktumsatz: 75%). Als einziges Produkt fiel das Keton **37** (20%) an.

6.4. *Photolysen von 40*. 6.4.1. *Bestrahlung von 40 in Pentan mit Licht von λ = 254 nm* (Versuchsordnung III, Quarz, Lampe A). 2 ml 0,073M Pentanlösung von **40** wurden 60 Min. bis zu einem Eduktumsatz von 68% bestrahlt. Unter unspezifischer Produktenbildung wurde als einziges Photoprodukt **37** (ca. 5%) nachgewiesen.

6.4.2. *Bestrahlung von 40 in Pentan mit Licht von λ ≥ 280 nm* (Versuchsordnung III, Pyrex, Lampe B). 2 ml 0,073M Pentanlösung von **40** wurden 45 Min. bestrahlt (Eduktumsatz: 74%). Als einheitliches Photoprodukt wurden im unspezifischen Gemisch nur Spuren von **37** nachgewiesen.

6.5. *Weitere Versuche*. 6.5.1. *Thermolyse von 4*. 80 mg (0,48 mmol) **4** in 0,5 ml Benzol-d₆ wurden in einem neutralgewaschenen ¹H-NMR.-Messrohr²⁷) im HV. eingeschmolzen. Die Lösung wurde je 1 Std. auf 150, 200 und 250° erhitzt, wobei **4** unverändert blieb (¹H-NMR.-Analyse).

6.5.2. *Thermolyse eines Photolysegemisches aus 4*. 1 g (6,02 mmol) **4** in 140 ml Pentan wurden 270 Min. mit der Lampe A in der Versuchsordnung I bestrahlt. Das Lösungsmittel wurde unter Argon eingedampft. ¹H-NMR.-Analyse: 62% **4**, 5% **34**, Spuren von **35**, 22% **38** und 5% **39**. 80 mg

²⁷) Waschen mit 2N NaOH-Lösung und Wasser und Trocknen im HV.

Photolysegemisch wurden in einem neutralgewaschenen Pyrexrohr im HV. eingeschmolzen und 1 Std. auf 150° erhitzt, wobei das Gemisch dunkelrot wurde. ¹H-NMR.-Analyse: 60% **4**, 5% **34** und 26% **39**. **35** und **38** konnten nicht mehr nachgewiesen werden.

6.5.3. *Behandlung eines Photolysegemisches aus 4 mit Kieselgel.* 80 mg Photolysegemisch aus **4** (siehe 6.5.2.) wurden mit 200 mg Kieselgel in 5 ml Hexan/Penthan/Äther 1:1:1 1 Std. bei RT. gerührt. ¹H-NMR.-Analyse: 60% **4**, 5% **34** und 26% **39**.

7. Säurekatalysierte Umlagerungen. - 7.1. *Behandlung von 2 mit Bortrifluorid-äthylätherat.* Zur Vorlage von 998 mg (4,5 mmol) **2** in 200 ml Benzol wurden bei RT. rasch unter starkem Rühren 0,5 ml (3,96 mmol) Bortrifluorid-äthylätherat zugegeben. Nach 10 Min. Rühren wurde die orangefarbene Lösung mit 15 ml Wasser versetzt, mit ges. Kaliumhydrogencarbonatlösung gewaschen und die organische Phase aufgearbeitet. Chromatographie an Kieselgel in Äther/Hexan/Cyclohexan 1:1:1 ergab 903 mg (90%) (E)-3-Methyl-1-(1',2',2'-trimethyl-1'-cyclopentyl)-2-penten-1,4-dion (**81**), Sdp. 90°/0,04 Torr. - UV. (0,0946 mg in 5 ml Pentan): 242 (13748); (5,3 mg in 5 ml Pentan): 340 (71). - IR.: 2960s, 2935s, S, 2870s, 1680s, 1610m, 1460s, 1435m S, 1390m S, 1385m, 1375s S, 1365s, 1345m, 1308w, 1280w S, 1262m S, 1230s, 1210m S, 1180w, 1138w, 1095m, 1080w, 1065m, 990s, 978s, 965m S, 925w, 895w, 865m. - ¹H-NMR.: 0,86, 1,11 und 1,17 (3s, H₃C-C(1') und 2 H₃C-C(2')); 1,25-1,90 und 1,90-2,65 (m, 2 H-C(3'), -C(4') und -C(5')); 2,07 (d, J=1,5, H₃C-C(3)); 2,30 (s, 3 H-C(5)); 6,90-7,00 (s-artiges m mit Feinaufspaltung von J=1,5, w_{1/2}=3, H-C(2)). - ¹³C-NMR.: 13,30, 20,68, 24,45, 25,36 und 26,06 (5qa, C(5), H₃C-C(3), H₃C-C(1') und 2 H₃C-C(2')); 19,56, 34,34 und 40,41 (3t, C(3'), C(4') und C(5')); 131,56 (d, C(2)); 44,28 und 59,91 (2s, C(1') und C(2')); 145,76 (s, C(3)); 199,75 und 206,83 (2s, C(1) und C(4)). - MS.: 270 (M⁺, C₁₈H₂₂O₂, 4), 252 (2), 237 (3), 203 (4), 202 (3), 187 (4), 161 (10), 160 (100), 131 (10), 111 (40), 105 (58), 77 (31), 69 (61), 55 (34), 41 (21).

C₁₄H₂₂O₂ (222,32) Ber. C 75,63 H 9,97% Gef. C 75,76 H 10,17%

7.3. *Behandlung von 3 mit Bortrifluorid-äthylätherat.* Wie in 7.1. wurden 1,0 g (3,7 mmol) **3** mit 0,5 ml (3,96 mmol) Bortrifluorid-äthylätherat behandelt. Die Chromatographie des Rohproduktes an Kieselgel mit Äther/Hexan 1:3 ergab 749 mg (75%) **83** und 67 mg (7%) **84**. (E)-1-Phenyl-4-(1',2',2'-trimethyl-1'-cyclopentyl)-2-buten-1,4-dion (**83**), Sdp. 150°/0,04 Torr. - UV. (0,1078 mg in 5 ml Pentan): 250 Sch. (15028), 254 (15403), 260 Sch. (14276); (5,7 mg in 5 ml Pentan): 355 (332). - IR.: 3090w S, 3065w, 3030w, 2960s, 2940s S, 2875m, 1685m, 1665s, 1600m, 1580w, 1460m, 1450s, 1390w, 1378m, 1369m, 1338m S, 1320s, 1308s S, 1295s S, 1290s, 1270s S, 1240m S, 1205w, 1180m, 1158w S, 1140w S, 1095w S, 1080w S, 1065w S, 1050m S, 1040s, 1022s, 1002m, 972m, 930w, 710m, 685s, 645m. - ¹H-NMR.: 0,89, 1,13 und 1,22 (3s, H₃C-C(1') und 2 H₃C-C(2')); 1,30-2,04 und 2,25-2,68 (m, 2 H-C(3'), -C(4') und -C(5')); 7,54 (AB-System, v_A=7,35, v_B=7,73, J=15, H-C(2) und -C(3)); 7,30-7,60 und 7,86-8,10 (m, C₆H₅). - ¹³C-NMR.: 20,14, 24,44 und 25,34 (3qa, H₃C-C(1') und 2 H₃C-C(2')); 197,70, 34,28 und 40,36 (3t, C(3'), C(4') und C(5')); 128,55, 132,68, 133,33 und 136,85 (4d überlagert bei 128,55, 3d, 5 H-C von C₆H₅, C(2) und C(3)); 44,17 und 59,13 (s, C(2') und C(1')); 136,85 (s, quaternäres C-Atom von C₆H₅); 189,18 und 203,12 (2s, C(1) und C(4)). - MS.: 270 (M⁺, C₁₈H₂₂O₂, 4), 252 (2), 237 (3), 203 (4), 202 (3), 187 (4), 161 (10), 160 (100), 131 (10), 111 (40), 105 (58), 77 (31), 69 (61), 55 (34), 41 (21).

C₁₈H₂₂O₂ (270,36) Ber. C 79,96 H 8,20% Gef. C 80,15 H 8,35%

(E)-1-Phenyl-3-(1',3',3'-trimethyl-2'-oxo-1'-cyclohexyl)-2-propen-1-on (**84**). Sdp. 150°/0,05 Torr. - UV. (0,1174 mg in 5 ml Pentan): 258 (15314); (5,2 mg in 5 ml Pentan): 350 Sch. (104), 362 Sch. (93), 380 Sch. (65), 395 Sch. (28), Endabsorption bis 418. - IR.: 3090w, 3070w, 3040w S, 3030w, 2980s S, 2965s, 2935s, 2870m, 1700s, 1671s, 1655s S, 1611s, 1580m, 1470m, 1460s S, 1455s S, 1449s, 1412w, 1385m, 1371m, 1361m, 1328s, 1300s S, 1291s, 1271s, 1218s, 1210m S, 1178m, 1155w, 1145w S, 1112w, 1080w, 1070w S, 1053w, 1015s S, 1008s, 992s, 972s, 952m, 945w S, 922w, 875w, 860m, 840w, 690m. - ¹H-NMR.: 1,08 und 1,25 (2s überlagert bei 1,08, s, H₃C-C(1') und 2 H₃C-C(3')); 1,55-2,32 (m, 2 H-C(4'), -C(5') und -C(6')); 6,93 (AB-System, v_A=6,80, v_B=7,07, J=15, H-C(2) und -C(3)); 7,24-7,55 und 7,75-8,04 (m, C₆H₅). - MS.: 270 (M⁺, C₁₈H₂₂O₂, 8), 242 (31), 227 (3), 199 (8), 186 (11), 174 (14), 173 (90), 171 (35), 160 (19), 157 (17), 129 (13), 122 (39), 109 (12), 107 (14), 105 (100), 95 (18), 91 (11), 81 (35), 77 (47), 69 (11), 67 (13), 55 (16), 51 (11), 43 (19), 41 (27).

C₁₈H₂₂O₂ (270,36) Ber. C 79,96 H 8,20% Gef. C 79,85 H 8,10%

7.4. *Behandlung von 4 mit Bortrifluorid-äthyläther.* Zur Vorlage von 2 g (12 mmol) **4** in 450 ml Benzol wurden bei RT. rasch unter starkem Rühren 852 mg (6 mmol) Bortrifluorid-äthyläther gegeben. Nach 3 Min. Rühren wurde die Lösung mit 50 ml Wasser versetzt, mit ges. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und die organische Phase aufgearbeitet. Die Säulenchromatographie an Kieselgel in Hexan/Pentan/Äther 3:1:1 lieferte 561 mg (28%) Aldehyd **34** und 984 mg (44%) (E)-4-(1'-Fluor-2'-hydroxy-1'-cyclohexyl)-3-buten-2-on (**85**) als farblose Kristalle vom Smp. 94° (aus Pentan/Äther). - UV. (Äthanol): 222 (14800), 313 (45). - IR. (CHCl₃): 3385m, 3440w br., 3020w s, 2997m, 2940s, 2900m s, 2860m, 1696s, 1675s, 1631s, 1460w, 1449m, 1432m, 1422m s, 1385m, 1359s, 1303m, 1293m, 1172m, 1143m, 1105m, 1075s, 1057s, 1046m s, 1036m s, 1005m, 977s, 950m, 919w, 907w, 888m s, 877m. - ¹H-NMR.: 1,10-2,05 (m, 2 H-C(3'), -C(4'), -C(5') und -C(6')); 2,13 (d-artig, J=8, HO-C(2')); 2,31 (s, 3 H-C(1)); 3,35-3,81 (m, H-C(2')); 6,57 (AB-System, v_A=6,36, v_B=6,78, J_{AB}=16, H-C(4), -C(3)); B-Teil zusätzlich durch Kopplung (J=20) mit F-C(1') verdoppelt). Bei Zugabe von D₂O vereinfacht sich das m bei 3,35-3,81 zu einem d×d×d, J₁=24, J₂=10, J₃=4. - ¹³C-NMR.: 20,4 und 30,2 (2t, verdoppelt durch Kopplung (J=2) mit F-C(1'), C(3') und C(5')); 23,5 (t, C(4)); 27,8 (qa, C(1)); 34,3 (t, verdoppelt durch Kopplung (J=23) mit F-C(1'), C(6')); 72,6 (d, verdoppelt durch Kopplung (J=20) mit F-C(1'), C(2')); 96,3 (s, verdoppelt durch Kopplung (J=184) mit F-C(1'), C(1')); 129,5 (d-artiges m, verdoppelt durch Kopplung (J=9) mit F-C(1'), C(3)); 145,6 (d-artiges m, Kopplung (J=22) mit F-C(1'), C(4)); 198,3 (s, C(2)). - MS.: 186 (M⁺, C₁₀H₁₅FO₂, 32), 168 (3), 166 (3), 153 (6), 138 (14), 137 (21), 123 (14), 115 (59), 100 (11), 99 (14), 97 (24), 95 (65), 87 (24), 81 (12), 80 (12), 79 (12), 71 (18), 67 (25), 59 (17), 57 (10), 55 (13), 53 (10), 51 (12), 43 (100), 41 (24), 39 (17).

C₁₀H₁₅FO₂ (186,22) Ber. C 64,49 H 8,12 F 10,20% Gef. C 64,56 H 8,16 F 10,29%

7.5. *Photolyse von 85.* 100 mg (0,54 mmol) **85** in 10 ml Äther wurden 120 Min. in der Versuchsanordnung III mit Licht von λ ≥ 280 nm (Lampe B, Pyrex) unter völligem Umsatz bestrahlt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde als einziges Produkt quantitativ 6-Fluor-3-hydroxy-3-methyl-2-oxa-4-bicyclo[4.4.0]decen (**86**) vom Smp. 109-111° (Hexan/Äther) erhalten. - IR.: 3590m, 3400w br., 3040w, 2990m s, 2980m, 2940s, 2920m s, 2900m, 2870m, 1460w, 1450m, 1440m, 1404w, 1378m, 1370m s, 1346w, 1328m, 1285w, 1243w, 1208m, 1179m, 1152m, 1125s, 1106s, 1092s s, 1082s, 1070s, 965m, 959m, 938s, 924m, 915m, 873w, 850w, 650w. - ¹H-NMR.: 1,08-2,16 (m, überlagert durch s bei 1,60, 2 H-C(7), -C(8), -C(9) und -C(10)); 1,60 (s, H₃C-C(3)); 2,53 (s, HO-C(3)); 3,67-4,11 (d×t, J₁=24, J₂=7, H-C(1)); 5,88 (AB-System, v_A=5,81, v_B=5,96, J_{AB}=10, H-C(4), -C(5)); B-Teil zusätzlich aufgespalten durch Kopplung (J=3) mit F-C(6)). - MS.: 186 (M⁺, C₁₀H₁₅FO₂, 59), 171 (14), 138 (20), 137 (26), 153 (121), 123 (20), 115 (59), 97 (22), 95 (65), 87 (20), 80 (16), 79 (15), 67 (26), 59 (16), 43 (100), 41 (20).

C₁₀H₁₅FO₂ (186,22) Ber. C 64,49 H 8,12% Gef. C 64,39 H 8,14%

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der ETHZ (Leitung: W. 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 der Leitung von Prof. Dr. J. Seibl aufgenommen. Für die tatkräftige Mitarbeit bei der Herstellung der Epoxy-enone **1-4** danken wir Herrn K. Job.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 93. Mitt.: H. Eichenberger, H. R. Wolf & O. Jeger, *Helv.* 60, 743 (1977).
- [2] J. A. Saboz, T. Iizuka, H. Wehrli, K. Schaffner & O. Jeger, *Helv.* 51, 1362 (1968).
- [3] D. Bauer, T. Iizuka, K. Schaffner & O. Jeger, *Helv.* 55, 852 (1972).
- [4] A. P. Alder & H. R. Wolf, *Helv.* 59, 907 (1976).
- [5] H. Eichenberger, H. R. Wolf & O. Jeger, *Helv.* 59, 1253 (1976).
- [6] B. R. von Wartburg, H. R. Wolf & O. Jeger, *Helv.* 56, 1948 (1973).
- [7] B. R. von Wartburg, H. R. Wolf & O. Jeger, *Helv.* 59, 727 (1976).
- [8] I. Heilbron, E. R. H. Jones, R. W. Richardson & F. Sondheimer, *J. chem. Soc.* 1949, 737.

- [9] *T. Oritani, T. Matsunaga & K. Yamashita*, *Agric. biol. Chemistry* 37, 261 (1973).
- [10] *K. Ina, Y. Sakoto & H. Fukami*, *Tetrahedron Letters* 1968, 2777.
- [11] *W. C. Bailey, A. K. Bose, R. M. Ikeda & R. H. Newman*, *J. org. Chemistry* 33, 2819 (1968).
- [12] *W. Skorianetz & G. Ohloff*, *Helv.* 56, 2151 (1973).
- [13] *P. J. Wagner*, *Mol. Photochemistry* 3, 169 (1971).
- [14] *P. Singh & E. F. Ullman*, *J. Amer. chem. Soc.* 98, 3018 (1976).
- [15] *A. Lablache-Combier*, in 'Photochemistry of Heterocyclic Compounds', Herausgeber O. Buchardt, John Wiley & Sons, London 1976, S. 123.
- [16] *H. Etoh, K. Ina & M. Iguchi*, *Agric. biol. Chemistry* 37, 2241 (1973).
- [17] *M. Murray* in Houben-Weyl, «Methoden der organischen Chemie», Vol. V/2a, S. 968, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1977.
- [18] *H. Monti & M. Bertrand*, *Tetrahedron Letters* 1969, 1235.
- [19] *E. E. van Tamelen & T. H. Whitesides*, *J. Amer. chem. Soc.* 90, 3894 (1968).
- [20] *M. J. Jørgenson*, *J. Amer. chem. Soc.* 91, 6432 (1969).
- [21] a) *A. P. Alder, H. R. Wolf & O. Jeger*, *Helv.* 59, 907 (1976); b) *A. P. Alder, H. R. Wolf & O. Jeger*, in Vorbereitung.
- [22] *H. Hart & Eng-mu Shih*, *J. org. Chemistry* 41, 3377 (1976).
- [23] *W. Eberbach & J. C. Carré*, *Tetrahedron Letters* 1976, 3299.
- [24] *B. Frei, H. R. Wolf & O. Jeger*, in Vorbereitung.
- [25] *Nguyèn Trong Anh*, in «Die Woodward - Hoffmann-Regeln und ihre Anwendung», Verlag Chemie, Weinheim 1972, S. 80.
- [26] *T. Tsuchiya, H. Arai & H. Igeta*, *Tetrahedron* 29, 2747 (1973).
- [27] *K. B. Tomer, N. Harrit, J. Rosenthal, O. Buchardt, P. L. Kumler & D. Creed*, *J. Amer. chem. Soc.* 95, 7402 (1973).
- [28] *A. Balmain & G. Ourisson*, *Chem. Commun.* 1971, 268.
- [29] *E. Pfenninger, D. E. Poel, C. Berse, H. Wehrli, K. Schaffner & O. Jeger*, *Helv.* 51, 772 (1968).
- [30] *W. Skorianetz & G. Ohloff*, *Helv.* 57, 2439 (1974).
- [31] *K. L. Stevens, R. Lundin & D. L. Davis*, *Tetrahedron* 31, 2749 (1975).
- [32] *S. Kurata, T. Kusumi, Y. Inoue & H. Kakisawa*, *J. chem. Soc. Perkin I* 1976, 532.
- [33] *A. van Wageningen, H. Cerfontain & J. A. J. Geenevasen*, *J. chem. Soc. Perkin II* 1975, 1283.
- [34] *M. P. Zink, H. R. Wolf, E. P. Müller, W. B. Schweizer & O. Jeger*, *Helv.* 59, 32 (1976).
- [35] *R. N. Gedye, P. C. Arora & K. Deck*, *Canad. J. Chemistry* 49, 1764 (1971).