

## 80. Photochemische Reaktionen

93. Mitteilung [1]

### Zur Photochemie konjugierter Epoxy-inone: die UV.-Bestrahlung von 5,6-Epoxy-5-isopropyl-6-methyl-hept-3-in-2-on

von Herbert Eichenberger, Hans Richard Wolf und Oskar Jeger

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

(8.II.77)

---

#### The Photochemistry of Conjugated Epoxy-Inones: Photolysis of 5,6-Epoxy-5-isopropyl-6-methyl-hept-3-in-2-on

##### Summary

This paper continues the series of investigations of the photochemistry of  $\alpha,\beta$ -unsaturated  $\gamma,\delta$ -epoxyketones by examining the hitherto unknown photochemical behaviour of  $\alpha,\beta$ -acetylenic- $\gamma,\delta$ -epoxy-ketones. As model compound, the aliphatic epoxy-ynone **7** (thermally stable at 180°) was synthesized (*Scheme 1*). It can be converted with  $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  in good yields to the 1,5-diketone **8**, the yne-1,4-diketone **49** and in small amounts to the fluorhydrine **50** (*Scheme 14*).

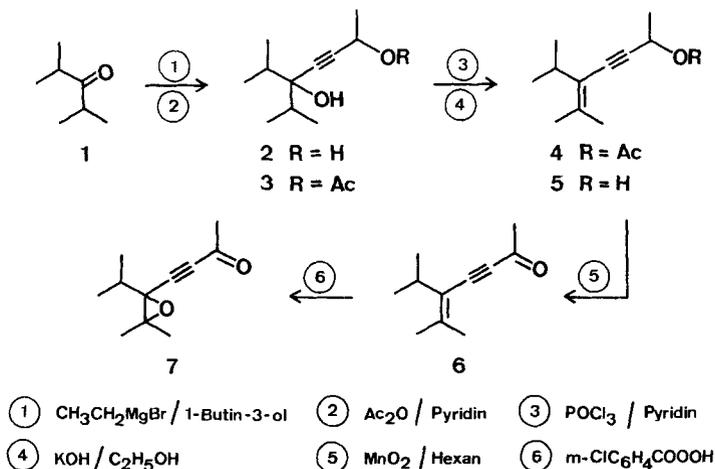
On  $n,\pi^*$ - or  $\pi,\pi^*$ -excitation, **7** shows mainly cleavage of the C( $\gamma$ )-O-bond to give a diradical **a** (*Scheme 11*), whose ultimate fate is strongly solvent dependent. In acetonitrile **a** mainly rearranges to the 1,5-diketone **8** and, to a smaller extent, shows fragmentation to acetone and formation of polymers. Except for small amounts of the dimeric products **9A**, **9B** and biphenyl, the same compounds are obtained in benzene. In cyclopentane, however, **a** gives only little of **8**, and mainly a plethora of compounds formed by a radical process like H-abstraction from solvent, incorporation of cyclopentylradicals, dimerization and fragmentation reactions (**9A**, **9B**, **11-20**) (*Scheme 3*). Irradiation of **7** in propan-2-ol or in dioxane yields products of analogous radical processes as well of photoreduction (*Scheme 4*). However, the analogous epoxyenone **32** gives mainly products of photoisomerizations without interference by the solvent [6].

On photochemical excitation in acetonitrile, the 1,5-diketone **8** shows unspecific decomposition, but in cyclopentane it yields the reduction products **12**, **26A**, **26B**, **27**, **28** plus cyclopentylcyclopentane (**15**) (*Scheme 6*).

---

**1. Einführung.** - Im Rahmen unserer Versuchsreihe zur Photochemie  $\alpha,\beta$ -unge-sättigter  $\gamma,\delta$ -Epoxy-ketone [2-6] schien es reizvoll, das Reaktionsverhalten dieser Verbindungsklasse mit dem der unseres Wissens noch nicht untersuchten analogen Epoxy-inone zu vergleichen.

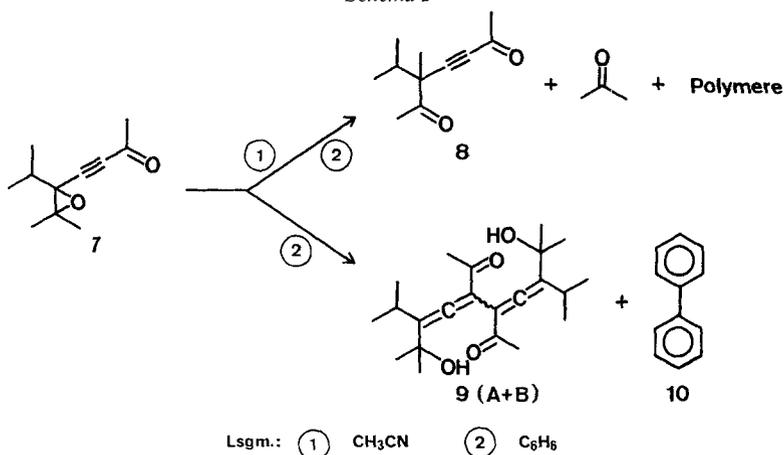
Schema 1



Als Modellverbindung wählten wir das Epoxy-inon 7 (s. Schema 1). Ausgehend von Diisopropylketon (1) war die noch unbekannte Verbindung 7 über sechs Syntheseschritte in einer Gesamtausbeute von 60% gut erhältlich. Das Epoxid erwies sich thermisch als relativ stabil. Bei einstündigem Erhitzen in Cyclopentan auf  $180^\circ$  wurde 7 nicht nachweisbar verändert und konnte gas-chromatographisch ohne Zersetzung (11% QF-1,  $175^\circ$ ) isoliert werden.

**2. Bestrahlungsversuche.** - 2.1. *Photolysen von 7.* Der Epoxyinon-Chromophor von 7 zeigt  $\pi, \pi^*$ -Absorption mit einem Maximum bei 227 nm ( $\epsilon = 8380$ ) und, getrennt davon,  $n, \pi^*$ -Absorption mit einem Maximum bei 312 nm ( $\epsilon = 28$ ). Bei den Photolysen strahlte man daher selektiv in je einen dieser Absorptionsbereiche ein

Schema 2

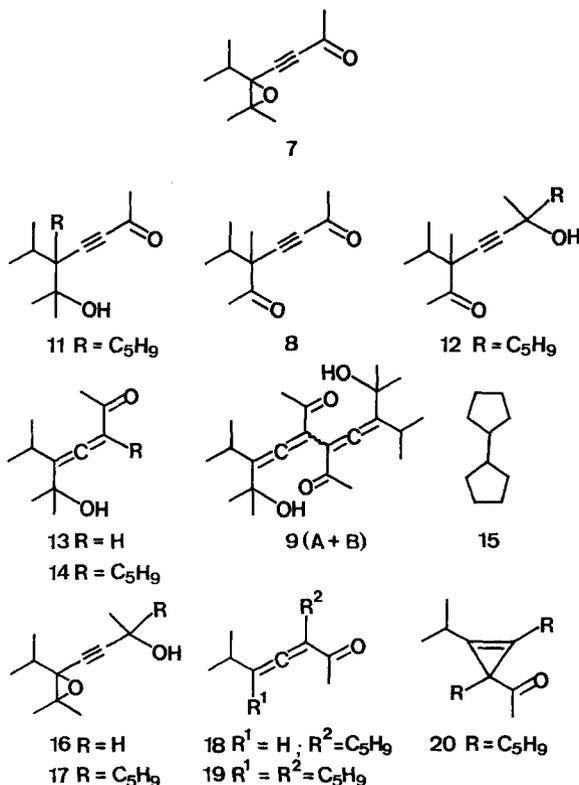


(Lösungsmittel: Acetonitril, Benzol bzw. Cyclopentan), erhielt jedoch in beiden Gebieten stets die gleiche Produktenverteilung. Die Beschreibung dieser Bestrahlungsversuche beschränkt sich daher auf die Ergebnisse der  $n, \pi^*$ -Carbonylanregung.

In Acetonitril- $d_3$  bzw. in Acetonitril (Schema 2): Eine ca. 10proz. Lösung von **7** in Acetonitril- $d_3$  wurde im  $^1\text{H-NMR}$ -Messrohr bestrahlt und der Photolyseverlauf  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt. Bei einem Eduktumsatz von 80% zeigte die Photolyselösung unter Vernachlässigung der Eduktsignale ein Mischspektrum von Aceton ( $\delta$  bei 2,1 ppm, 15%) mit dem Diketon **8** (60%). Die Integration über das gesamte Spektrum deutet zudem auf das Vorliegen eines durch **7** und **8** verdeckten Produktengemisches hin. Parallel zu diesem Versuch wurde in einem präparativen Ansatz eine 1proz. Lösung von **7** in Acetonitril bis zu einem Eduktumsatz von 82% bestrahlt. Aus dem eingegangenen Rohprodukt konnten als Photoprodukte lediglich das Diketon **8** (54%) und ein Gemisch hochmolekularer, nicht untersuchter Verbindungen (32%) erhalten werden.

In  $\text{C}_6\text{D}_6$  bzw.  $\text{C}_6\text{H}_6$  (Schema 2): Die Bestrahlung einer ca. 19proz. Lösung von **7** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  erfolgte unter  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischer Kontrolle und führte bei 70proz.

Schema 3



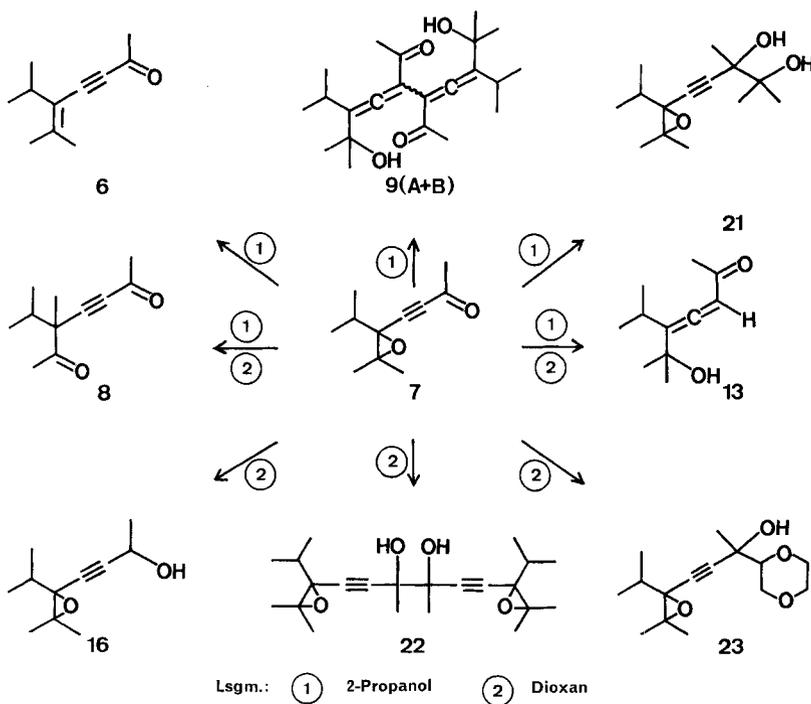
Lsgm.: Cyclopentan

Eduktumsatz zu einem Gemisch, das, abzüglich Edukt **7**, zu 65% das Diketon **8** und zu 15% Aceton enthielt. Die Integration über alle  $^1\text{H-NMR}$ -Signale zeigt, dass **7** und **8** auch hier weitere Produkte (*ca.* 20%) überdecken. In Ergänzung zu diesem Versuch wurde eine 1proz. Benzollösung von **7** bis zu einem Eduktumsatz von 64% bestrahlt. Bei der Aufarbeitung konnten als Photoproducte isoliert werden: das Diketon **8** (68%), ein Dimer **9A** (2%), ein Dimer **9B** (1%), Biphenyl (**10**) (1%) sowie ein komplexes Gemisch hochmolekularer, nicht untersuchter Verbindungen (10%).

*In Cyclopentan (Schema 3):* Im präparativen Maßstab wurde eine *ca.* 1proz. Lösung von **7** in Cyclopentan bis zu einem Eduktumsatz von 86% bestrahlt. Es wurden folgende Photoproducte erhalten: das Diketon **8** (6%), die Dimeren **9A** (13%) und **9B** (4%), die tertiären Alkohole **11** (3%) und **12** (< 1%), die Hydroxyallenketone **13** (4%) [6] und **14** (21%), Cyclopentylcyclopentan (**15**) (9%) [7], die Epoxyalkohole **16** (2%) und **17** (6%), die Allenketone **18** (2%) und **19** (1%) sowie eine Verbindung  $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}$  der vermutlichen Struktur **20** (3%). Ein Anteil von 22% des Photolyserohproduktes konnte analytisch nicht erfasst werden und stellt ein Gemisch von Polymeren dar.

*In 2-Propanol (Schema 4):* Eine *ca.* 1proz. Lösung von **7** in 2-Propanol wurde mit Licht von  $\lambda = 254 \text{ nm}^1$  bis zu einem Eduktumsatz von 81% bestrahlt. Bei der Auftrennung des Rohproduktes konnten in reiner Form isoliert werden: das Desoxy-

Schema 4

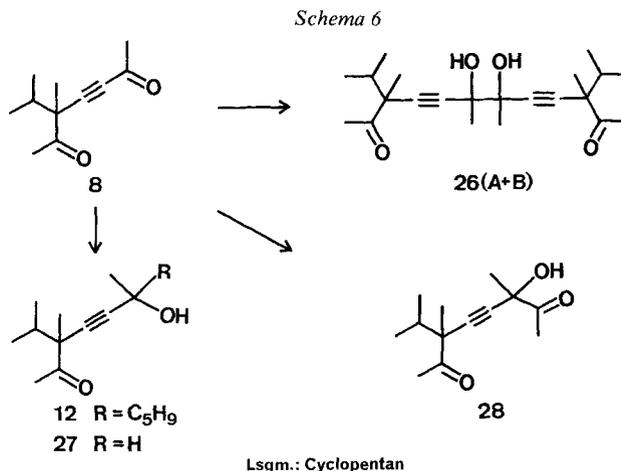


<sup>1)</sup> Die Photolyse mit Licht von  $\lambda \geq 280 \text{ nm}$  verlief der GC-, IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse zufolge analog.

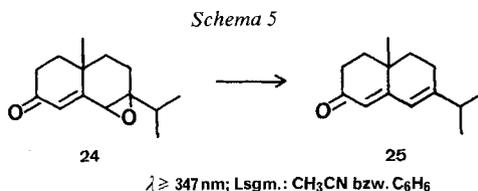
genierungsprodukt **6**<sup>2)</sup> (12%), das Diketon **8** (3%), die Dimeren **9A** (18%) und **9B** (13%), das Hydroxylallenketon **13** (2%) sowie das Isopropylalkohol-Addukt **21** (5%); 47% des Rohproduktes stellten komplexe, nicht untersuchte Gemische dar.

*In Dioxan (Schema 4):* Wegen der Eigenabsorption von Dioxan bei  $\lambda = 254 \text{ nm}$  [10] wurde die Photolyse nur mit Licht von  $\lambda \geq 280 \text{ nm}$  durchgeführt. Man bestrahlte hierbei eine ca. 1proz. Lösung von **7** bis zu einem Edukturnsatz von 92%. In reiner Form konnten als Photoprodukte isoliert werden: das Diketon **8** (1%), die Allenverbindung **13** (2%), der Alkohol **16** (2%), das Pinakol  $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_4$  **22** (6%) und das Dioxan-Addukt **23** (17%). Der Hauptteil des Photolyserohproduktes erwies sich als Gemisch hochmolekularer, stark polarer Verbindungen, die nicht untersucht wurden (u. a. vermutlich Zersetzungsprodukte von Dioxan, s. [11]).

2.2. *Nachbestrahlungen von 8.* 1,5-Diketone vom Typus **8**, die neben dem Chromophor eines  $\alpha, \beta$ -konjugierten Inons zugleich dasjenige eines  $\beta, \gamma$ -ungesättigten Inons aufweisen, stellen unseres Wissens eine für Bestrahlungsversuche neuartige Substratklasse dar<sup>3)</sup>. Die Verbindung **8** zeigt im UV.-Spektrum (Pentan)  $\pi, \pi^*$ -Absorption mit Maxima bei 221 nm ( $\epsilon = 7715$ ) und 227 nm ( $\epsilon = 7628$ ) und



2) Die Verbindung **6** war der GC.- und <sup>1</sup>H-NMR.-Analyse zufolge *nicht* im Photolyseprodukt **7** enthalten. Eine zu **7** → **6** analoge lichtinduzierte Desoxygenierung zeigt, wie wir unabhängig fanden [8], das Epoxy-enon **24**: mit Licht von  $\lambda \geq 347 \text{ nm}$  ergibt es in Acetonitril wie auch in 2-Propanol neben Polymeren als einziges Photoprodukt das Dienon **25** [9] (s. *Schema 5*).



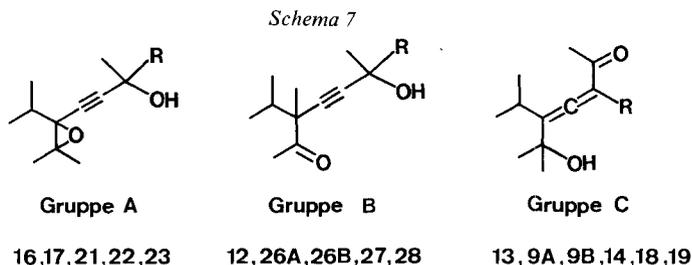
3) Die Photochemie der entsprechenden Enone ist Gegenstand einer Versuchsreihe (vgl. [6] sowie später folgende Mitteilungen).

$n, \pi^*$ -Absorption mit Maxima bei 280 nm ( $\epsilon = 200$ ) und 287 nm ( $\epsilon = 197$ ) sowie mit Schultern bei 297 nm ( $\epsilon = 150$ ), 305 nm ( $\epsilon = 113$ ) und 316 nm ( $\epsilon = 67$ ).

In Acetonitril bzw. in Acetonitril- $d_3$ : Die Bestrahlung einer ca. 1proz. Acetonitrillösung von **8** führte mit Licht von  $\lambda = 254$  nm wie auch von  $\lambda \geq 280$  nm bei einem Umsatz von 80% nur zu unspezifischer Produktenbildung. Dies wurde durch die  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Kontrolle der Photolyse von **8** in Acetonitril- $d_3$  bestätigt.

In Cyclopentan (Schema 6): Eine ca. 1proz. Cyclopentanlösung von **8** wurde bis zu einem Eduktumsatz von 90% bestrahlt. Bei der Aufarbeitung der Photolyse-lösung wurden nunmehr als Produkte isoliert: der tertiäre Cyclopentylalkohol **12** (20%) sowie der sekundäre Alkohol **27** (8%), Cyclopentylcyclopentan (**15**) (8%), die Pinakole  $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_4$  **26A** (6%) und **26B** (8%) sowie das Hydroxyketon  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3$  **28** (4%); 45% des Rohproduktes bestanden aus einem Gemisch von Verbindungen, das nicht aufgetrennt werden konnte.

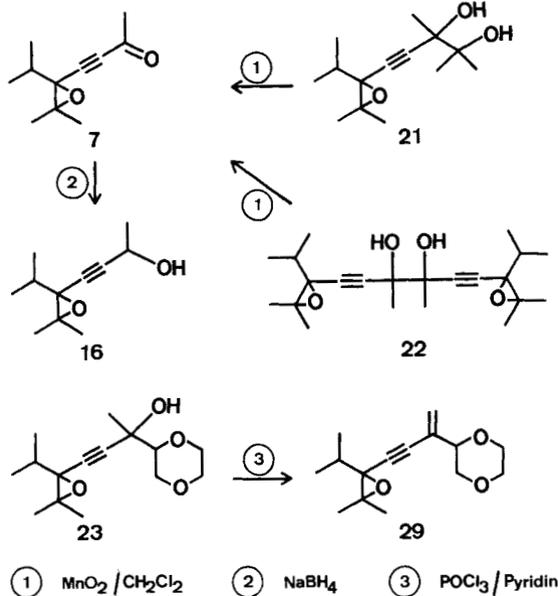
**3. Struktur der Produkte.** - In der Vielfalt der neuen Produkte weisen die Verbindungen **16**, **17**, **21**, **22** und **23** (Gruppe A) das intakte Epoxy-in-System von **7** auf, die Produkte **12**, **26 (A + B)**, **27** und **28** (Gruppe B) enthalten gemeinsam als Teilstruktur das Kohlenstoffgerüst des 1,5-Diketons **8**, wogegen die Substrate **9 (A + B)**, **13**, **14**, **18** und **19** (Gruppe C) alle ein konjugiertes Allenketonsystem enthalten (s. Schema 7). Die Verbindungen **11** und **20** lassen sich in keine dieser drei Gruppen einordnen und werden getrennt diskutiert.



Gruppe A. Die Gegenüberstellung der  $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten der Verbindungen **16**, **17** und **22** mit denjenigen von **7** (s. exper. Teil S. 765, Schema 16 und Tab. 1) belegt das Vorliegen einer gemeinsamen Teilstruktur mit dem Kohlenstoffgerüst von **7**. Die weiteren Strukturelemente ergeben sich eindeutig aus den übrigen, im exper. Teil aufgeführten analytischen Daten. Zur zusätzlichen Stützung der abgeleiteten Strukturen (Schema 8) wurden die Diole **21** und **22** mit  $\text{MnO}_2$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zum Edukt **7** abgebaut. Weiterhin wurde das Photoprodukt **16** durch Reduktion von **7** mit  $\text{NaBH}_4$  gewonnen. Aus der Dehydratisierung des Alkohols **23** wurde eine Verbindung **29** erhalten, deren konjugiertes (Epoxy-in-en)-Chromophor im UV.-Spektrum ein Absorptionsmaximum bei  $\lambda = 237$  nm ( $\epsilon = 12700$ ) aufweist. Das Vorliegen endständiger Methyliden-H-Atome in **29** wird im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum durch zwei Multiplette bei 5,44–5,51 und 5,55–5,63 ppm belegt.

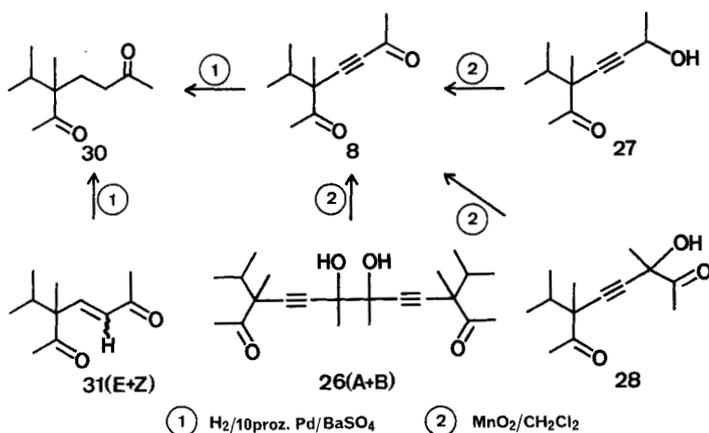
Gruppe B. Die Konstitution von **8** ergibt sich eindeutig aus den Spektraldaten wie auch aus der Beobachtung, dass **8** und das bekannte Diketon **31** [6] das gleiche

Schema 8



Hydrierungsprodukt **30** liefern (s. *Schema 9*). Vergleicht man die  $^{13}\text{C}$ -NMR.-Daten von **8** mit denjenigen von **12**, **26A** und **26B** (s. exper. Teil S. 765, *Schema 17* und *Tab. 2*), so wird deutlich, dass diese Verbindungen als Teilstruktur das Kohlenstoffgerüst von **8** enthalten müssen. Die Photoprodukte **12**, **26A** und **26B** weisen wie **8** die gleiche  $\beta, \gamma$ -ungesättigte Carbonylgruppe auf, doch wurde bei ihnen die Sauerstofffunktion der ursprünglichen  $\alpha, \beta$ -konjugierten Inongruppe in eine tertiäre Hydroxylgruppe umgewandelt. Eine Bestätigung der so abgeleiteten Struktur gibt die Beobachtung, dass **26A** und **26B** bei der  $\text{MnO}_2$ -Behandlung in das 1,5-Diketon

Schema 9



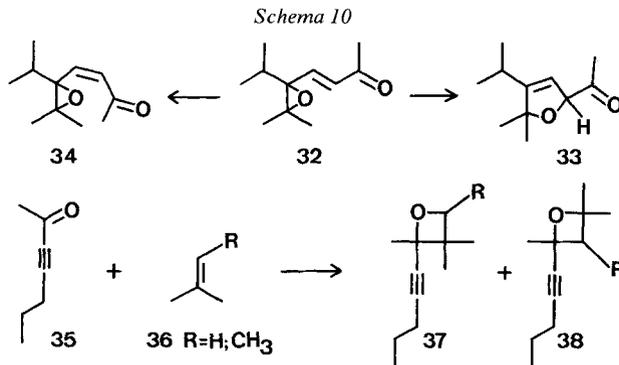
**8** übergehen. Weiterhin fällt **8** auch bei der  $\text{MnO}_2$ -Oxydation von **27** sowie des Hydroxyketons **28** an. Die Struktur von **28** ist ebenfalls durch die Spektraldaten gesichert. So beobachtet man im IR.-Spektrum neben der Hydroxylschwingung bei  $3610$  und  $3475\text{ cm}^{-1}$  eine Acetylenbande bei  $2230\text{ cm}^{-1}$  sowie eine Carbonylbande bei  $1720\text{ cm}^{-1}$ . Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt für die geminalen Methylgruppen Dublette bei  $0,90$  und  $0,94\text{ ppm}$ , die beiden tertiären Methylgruppen erscheinen bei  $1,22$  und  $1,58\text{ ppm}$ , wogegen die Acetylgruppen bei  $2,26$  und  $2,34\text{ ppm}$  auftreten.

*Gruppe C.* Die Hydroxyallenketone **9A**, **9B** und **14** zeigen beim Vergleich ihrer  $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten (s. exper. Teil S. 766, *Schema 18* und *Tab. 3*) als gemeinsames Strukturelement das Gerüst der bekannten Verbindung **13** [6], wobei bei **9A**, **9B** und **14** das zur Carbonylgruppe  $\alpha$ -ständige Allenwasserstoffatom substituiert ist. Während für **14** sich die Struktur aus den übrigen analytischen Daten eindeutig ergibt, bleibt bei den Dimeren **9A** und **9B** die Frage nach der Geometrie offen. Der  $^{13}\text{C-NMR}$ -Datenvergleich zeigt lediglich, dass **9A** und **9B** das gleiche Gerüst aufweisen müssen. Versuche, **9A** und **9B** durch Hydrierung der Allendoppelbindungen experimentell zu verknüpfen, sind nicht gelungen. Im Gegensatz zu **9A**, **9B**, **13** und **14**, enthalten die Allenketone **18** und **19** (*Schema 3*) keine tertiäre Hydroxylgruppe an C(6). Das konjugierte Allenketonsystem in **18** wird im IR.-Spektrum durch eine Allenbande bei  $1940\text{ cm}^{-1}$  und durch Enonbanden bei  $1688$  und  $1675\text{ cm}^{-1}$  dokumentiert. Ferner sieht man für das Allenwasserstoffatom im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein Doppeldublett bei  $5,55\text{ ppm}$  ( $J_1 = 7, J_2 = 2\text{ Hz}$ ), hervorgerufen durch Kopplung von H-C(5) mit dem  $\alpha$ -ständigen Isopropylwasserstoffatom sowie durch weitreichende Kopplung mit dem tertiären H-Atom des Cyclopentylsubstituenten am C(3). Das Photoprodukt **19** unterscheidet sich von **18** durch die Substitution des C(5)-Allenwasserstoffatoms durch einen Cyclopentylrest; die Struktur von **19** ist wie die von **18** durch die analytischen Daten eindeutig belegt.

*Verbindungen 11 und 20* (s. *Schema 3*). Das Photoprodukt **11** konnte nur in geringen Mengen gas-chromatographisch erhalten werden, so dass sich seine Struktur lediglich auf die MS-, IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -Daten stützt. Hiervon sei erwähnt, dass im IR.-Spektrum bei  $3580\text{ cm}^{-1}$  die Hydroxylbande eines Alkohols, bei  $2198\text{ cm}^{-1}$  eine starke Acetylenbande und bei  $1678\text{ cm}^{-1}$  die Bande eines Ions beobachtet wird. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum findet man für die Isopropylgruppe am C(5) ein Dublett bei  $1,16\text{ ppm}$ , für die geminalen Methylgruppen in  $\alpha$ -Stellung zur Hydroxylgruppe Singulette bei  $1,31$  und  $1,35\text{ ppm}$  und für die H-Atome der Acetylgruppe ein Singulett bei  $2,29\text{ ppm}$ . Wie **11** wurde auch die Verbindung **20** nur in geringen Mengen isoliert. Im Gegensatz zu **11** zeigt **20** Spektraldaten, die keine eindeutige Strukturzuordnung erlauben, doch geben sie gewichtige Argumente für den Strukturvorschlag **20**. Zunächst beweist das  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum die Existenz einer Isopropyl- und einer Acetylgruppe sowie zweier Cyclopentylreste. Des weiteren sieht man im Off-Resonance-Spektrum neben dem Singulett eines Carbonyl-C-Atoms bei  $210,87\text{ ppm}$  die Singulette dreier quarternärer C-Atome bei  $59,31, 78,91$  und  $92,44\text{ ppm}$ . Ausschlaggebend für die Struktur **20** ist im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum das Fehlen von Signalen olefinischer H-Atome, wogegen aus den  $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten sich das Vorliegen einer Doppelbindung aufdrängt. Schliesslich belegen das IR.-Spektrum mit dem Auftreten einer Carbonylbande bei  $1705\text{ cm}^{-1}$  und das UV.-

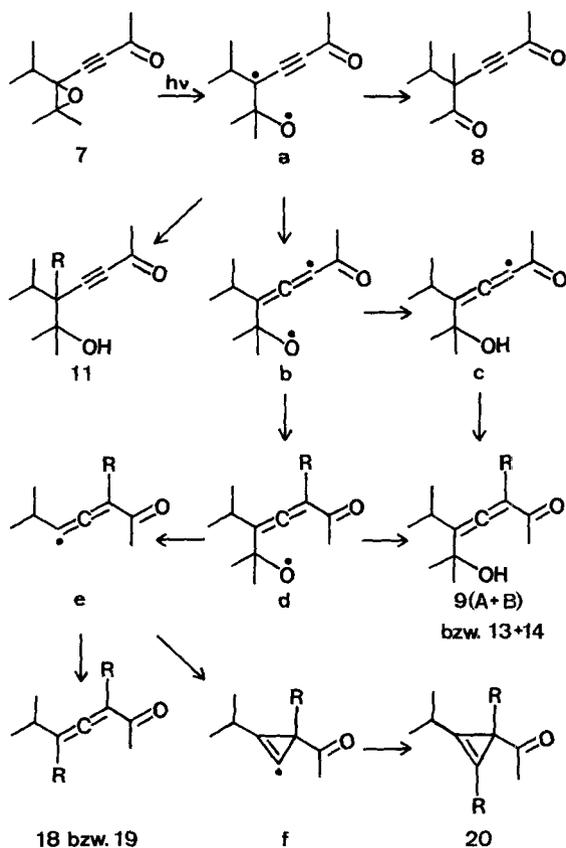
Spektrum mit einem Absorptionsmaximum bei  $\lambda = 283$  nm ( $\epsilon = 88$ ) den Ketoncharakter der Verbindung **20**.

**4. Diskussion.** - Die vorliegende Arbeit wurde in der Folge der Untersuchungen über die Photochemie des Epoxyenons **32** [6] in Angriff genommen (*Schema 10*).



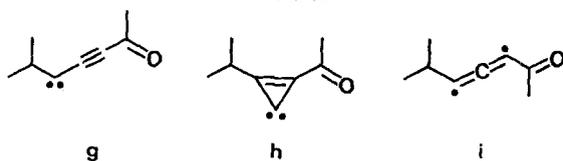
Beim Übergang vom Enon **32** zum Inon **7** durfte man ein einfacheres Reaktionsbild erwarten, da Reaktionen vom Typus **32**  $\rightarrow$  **33** bzw. **32**  $\rightarrow$  **34 entfallen sollten. Aufgrund der Pionierarbeit von *Jørgenson* [12], eine der wenigen Veröffentlichungen zur Photochemie konjugierter Inone, war weiterhin bekannt, dass Acetylenketone vom Typus **35** gegenüber Olefinen wie **36** nicht die für  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Carbonylverbindungen typische Cycloaddition an der C-C-Doppelbindung eingehen, sondern ausschliesslich wie gesättigte Alkanone unter Bildung von Oxetanen wie **37** und **38** reagieren. Dieser Befund liess es als fraglich erscheinen, ob konjugierte Epoxy-inone wie **7** bei der elektronischen Anregung einen C( $\gamma$ )-O-Bindungsbruch im Oxiran erfahren und in Analogie zur Reaktion **32**  $\rightarrow$  **31** [6] (*Schema 9*) ein Diketon **8** ausbilden. Andererseits durfte man beim Ausbleiben eines solchen Prozesses für das Inon ein für Alkanone typisches Verhalten, wie z. B. die Photoreduktion der Carbonylgruppe erwarten. Die Ergebnisse der Bestrahlungen von **7** zeigen aber, dass bei der UV.-Anregung im  $n, \pi^*$ - wie auch im  $\pi, \pi^*$ -Absorptionsbereich gleich bevorzugt Spaltung der C( $\gamma$ )-O-Epoxidbindung auftritt. Das Spaltprodukt **a** (s. *Schema 11*) kann sich als Diradikal intramolekular über eine 1, 2-Methylgruppenwanderung zum 1, 5-Diketon **8** oder intermolekular durch Lösungsmiteleinbau im Sinne **a**  $\rightarrow$  **11** absättigen. In Konkurrenz hierzu wandelt sich **a** offenbar auch in ein Diradikal **b** um, das sich seinerseits unter H-Abstraktion über die Radikalzwischenstufe **c** zu **9A** und **9B** dimerisiert oder sich unter Addition von Wasserstoff- bzw. Lösungsmittelradikalen in **13** bzw. **14** umwandelt. Als Alternative zum Schritt **b**  $\rightarrow$  **c** dürfte im Sinne **b**  $\rightarrow$  **d** zunächst Absättigung des zum Carbonyl  $\alpha$ -ständigen Radikals auftreten, worauf das Alkoxyradikal **d** unter H-Abstraktion **9**, **13** und **14** ausbilden könnte. Erwägt man als weitere Reaktionsmöglichkeit für **d** die Abspaltung von Aceton, so fände man im Fragmentierungsprodukt **e** eine plausible Vorstufe der Allenketone **18** und **19**. Als Carbenoid dürfte **e** unter Ringschluss **f** bilden und über **f** zur Bildung von **20** beitragen.**

Schema 11



Das Auftreten der Photoprodukte **9A**, **9B**, **13**, **14** und **18** ist nur in Gegenwart von H-Donatoren möglich. Die Bildung dieser Produkte wurde in Acetonitril, das kaum H-Atome auf **a** bzw. **b** übertragen kann, nicht beobachtet. Die  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Kontrolle der Photolyse von **7** zeigte neben der Bildung von Aceton nur die Photoisomerisierung von **7** zu **8**. Es ist denkbar, dass die Acetonabspaltung bei **a** und **b** auftritt. Man darf in der Folge die Bildung eines carbenoiden Zwischenproduktes der möglichen Strukturen **g**, **h** bzw. **i** [13] (s. *Schema 12*) annehmen, das in Acetonitril unspezifisch weiterreagiert. Durch die Zugabe von Abfange-

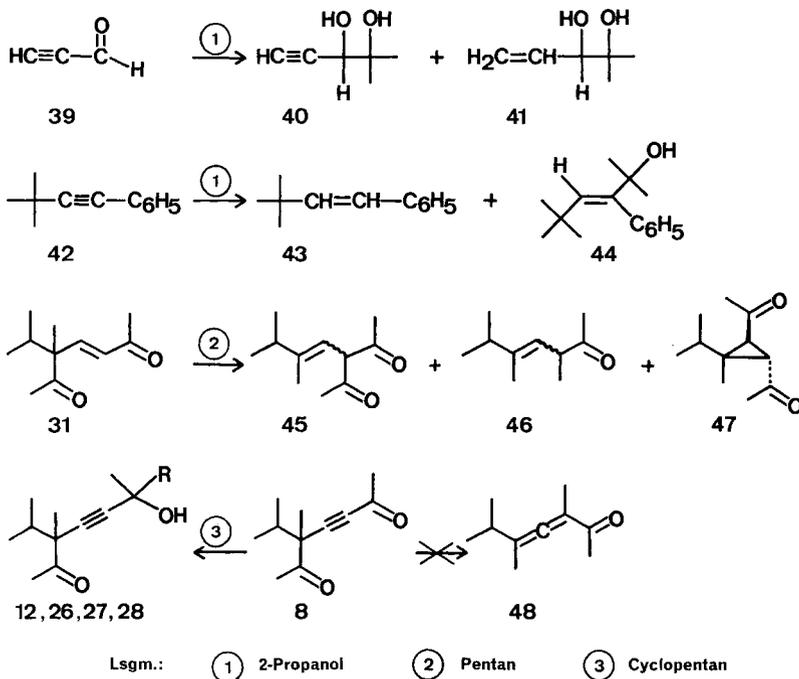
Schema 12



reagentien wie Acetylendicarbonsäuredimethylester bzw. Tetramethyläthen [14] konnte dieses Carbenoid jedoch nicht nachgewiesen werden<sup>4)</sup>.

Offensichtlich treten bei der Photolyse von **7** Zwischenstufen von solch ausgeprägtem Radikalcharakter auf, dass sogar Benzol, ein gegenüber 2-Propanol  $10^{-4}$ -mal schwächerer H-Donator [15], ein H-Atom verliert und zu Biphenyl reagiert. In guten Wasserstoffdonatoren wie 2-Propanol und Dioxan wird die Bildung von **8** zurückgedrängt. So beobachtet man in 2-Propanol u. a. Desoxygenierung von **7** zum En-inon **6**. Photochemische Desoxygenierung von Epoxyden wurde bisher unseres Wissens nur bei Arenoxiden [16] sowie bei phenylsubstituierten Oxiranen [17] gefunden. Bei der Photolyse des bicyclischen Epoxyenons **24** (s. *Schema 5*) konnten wir jedoch eine zweite, zu **7** → **6** analoge Desoxygenierung (**24** → **25**) nachweisen. Da zur Photochemie von **24** weitere Untersuchungen [8] im Gange sind, erscheint uns eine mechanistische Erörterung dieses seltenen Reaktionstyps an dieser Stelle als verfrüht. Neben dem Auftreten der Desoxygenierung von **7** ist die Beobachtung von Interesse, dass in 2-Propanol und in Dioxan die Bildung von Photoreduktionsprodukten wie **16**, **21**, **22** und **23** die Fähigkeit von **7** belegen, ausgeprägt als Alkanon zu reagieren.

Schema 13

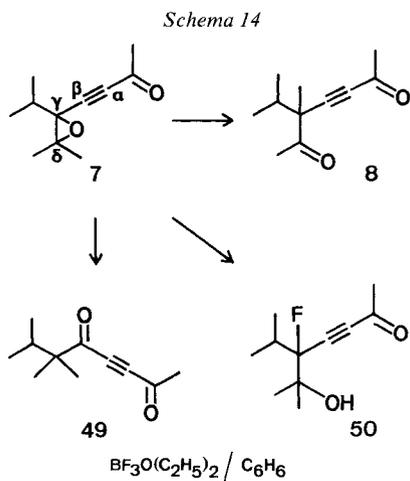


<sup>4)</sup> Die Photolyse von **7** in Acetonitril- $d_3$  in Gegenwart von Acetylendicarbonsäuredimethylester ergab das gleiche Produktbild wie in reiner Acetonitril- $d_3$ -Lösung ( $^1H$ -NMR.-Kontrolle). Die Bestrahlung von **7** in Tetramethyläthen führte hingegen zu einem komplexen Produktbild. Die gaschromatographische Analyse zeigt, dass das Olefin u. a. mit **7** ein Oxetan bildete wie auch über seine olefinischen Methylgruppen als starker H-Donator ins Reaktionsgeschehen eingriff.

Die Photoreduktion von Inonen scheint wenig untersucht. Die bisher bekannt gewordene Photoreduktion des Propargylaldehyds (**39**) in 2-Propanol zu **40** und **41** [18] wie auch die Ergebnisse der Bestrahlung des Phenylacetylens **42** in 2-Propanol (**42** → **43** + **44**) [19] lassen die Tatsache interessant erscheinen, dass bei der Photolyse von **7** in 2-Propanol keine Produkte isoliert werden konnten, bei denen eine Reduktion der Dreifachbindung erfolgte.

Abschliessend sei noch kurz das Resultat der Nachbestrahlung des 1,5-Diketons **8**, des Photoisomeren von **7**, diskutiert. In Analogie zum verwandten 1,5-Diketon **31**, das als  $\beta, \gamma$ -ungesättigtes Keton zu **45**, **46** und **47** reagiert [6], durfte man für **8** eine Decarboxylierung zu **48** erwarten (s. *Schema 13*). Bei der Bestrahlung von **8** in Cyclopentan wurden sowohl bei der  $\pi, \pi^*$ - wie auch der  $n, \pi^*$ -Anregung des Diketons jedoch ausschliesslich Produkte der Photoreduktion der Inoncarbonylgruppe (**12**, **26A**, **26B**, **27** und **28**<sup>5</sup>) erhalten.

**5. Anhang.** - *Behandlung von 7 mit Bortrifluorid-äthylätherat (Schema 14).* Die Photoisomerisierung **7** → **8** legte den Versuch nahe, **7** auch säurekatalytisch in **8** überzuführen. Die Behandlung von **7** mit Bortrifluorid-äthylätherat lieferte in Benzol ein Gemisch aus dem 1,5-Diketon **8** (32%), dem 1,4-Diketon **49** (46%) und dem Fluorhydrin **50** (8%)<sup>6</sup>.



<sup>5</sup>) **28** stellt vermutlich ein Abbauprodukt der Pinakole **26** dar.

<sup>6</sup>) Eine Analogie zu den Umwandlungen **7** → **49** und **7** → **50** fanden wir kürzlich in den durch Bortrifluorid-äthylätherat ausgelösten Reaktionen **32** → **51** (Ausbeute ca. 100%) [6] und **52** → **53** (Ausbeute: 44%) [20] (*Schema 15*); Beispiele zu verwandten Fluorhydrinbildungen aus Epoxiden finden sich u. a. in [21].

*Schema 15*



Zur Diskussion der Struktur des 1,4-Diketons **49** sei auf die analytischen Daten (exper. Teil) verwiesen, deren Eindeutigkeit nur die Struktur **49** zulässt. Es seien hier die unseres Erachtens interessanten UV.-Daten von **49** angeführt, da UV.-Spektrien von In-1,4-diketonen offenbar wenig untersucht sind. Die Verbindung **49** zeigt im  $\pi, \pi^*$ -Absorptionsbereich ausgeprägte Feinstruktur mit Maxima bei 212 nm ( $\epsilon = 3826$ ), 221 nm ( $\epsilon = 4162$ ), 230 nm ( $\epsilon = 4637$ ), 240 nm ( $\epsilon = 3352$ ), wogegen im  $n, \pi^*$ -Absorptionsgebiet ein unstrukturiertes Maximum bei  $\lambda = 310$  nm ( $\epsilon = 79$ ) beobachtet wird.

Beim Strukturvorschlag **50** kann auf die IR.- und UV.-Daten verwiesen werden (s. exper. Teil), die die Existenz des Inons und der Hydroxylgruppe belegen. Zudem weist **50** bzgl. des Inon-Strukturelements nahezu die gleichen  $^{13}\text{C}$ -NMR.-Werte wie die Inone **7** und **8** auf. Weiterhin ist für **50** das Vorliegen der Isopropylgruppe sowie der geminalen Methylgruppen am C(6) aufgrund der NMR.-Daten eindeutig bewiesen. Zur Diskussion steht beim Strukturvorschlag **50** allein noch die Frage, ob die relative Lage der Fluorid- und der Hydroxylgruppe als gesichert gelten kann. Eine Antwort hierauf wird dadurch erschwert, dass im  $^{13}\text{C}$ -NMR.-Spektrum das C(5)-Atom zwar bei 98,49 ppm mit einer Fluorkopplung von  $J = 176$  Hz erscheint, jedoch das tertiäre C-Atom der Isopropylgruppe wie auch das C(4)-Atom keine Fluorkopplungen zeigen. Hingegen spalten die Signale der Methyl-C-Atome des Isopropylrestes infolge der Fluorkopplung geringfügig auf ( $J = 2,1$  bzw. 4,4 Hz). Eine weitere Fluorkopplung mit  $J = 22,5$  Hz beobachtet man für das C(6)-Atom bei 78,34 ppm sowie mit  $J = 7,6$  Hz für die C-Atome der Methylgruppen am C(6). Diese letzteren Fluorkopplungen weisen darauf hin, dass das Fluor nicht direkt mit C(6) verknüpft ist, da man in einem solchen Falle für die Methylgruppen am C(6) wesentlich höhere Kopplungswerte erwarten müsste. Die Zuordnung der Methylgruppen am C(6) erfolgte gegenüber denjenigen der Isopropylgruppe für **50** anhand der chemischen Verschiebung im  $^1\text{H}$ -NMR.-Spektrum (s. exper. Teil). Für die Lage des Fluorsubstituenten am C(5) spricht zudem der beobachtete Kopplungseffekt ( $^{13}\text{C}$ -NMR.) bzgl. der Methyl-C-Atome der Isopropylgruppe, die bei der alternativen C(6)-F-Verknüpfung nicht mehr so ausgeprägt sein dürfte [22].

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

### Experimenteller Teil

**Allgemeine Bedingungen.** - (Vgl. [23]). Bei den Bestrahlungen kamen folgende Lichtquellen zur Anwendung: *Lampe A*: Hg-Niederdruckbrenner TNM 15132 der Quarzlampen GmbH, Hanau; *Lampe B*: 125 W Hg-Mitteldruckbrenner (Philips). *Versuchsanordnung I*: Die Proben wurden in Ampullen in äquidistanter Anordnung zur Lichtquelle bestrahlt, wobei mit Hilfe eines Magnetkerns gerührt wurde; *Versuchsanordnung II*: Die Lampe befand sich in einem wassergekühlten Lampenschacht, der zentral in die Photolyselösung getaucht wurde; *Versuchsanordnung III*: Die Substratlösung wurde in einem NMR.-Messrohr (100proz. UV.-Transmission oberhalb  $\lambda = 248$  nm) in äquidistanter Anordnung zur Lampe A bestrahlt; *Versuchsanordnung IV*: Die Photolyselösung wurde in einem NMR.-Messrohr

(100proz. UV.-Transmission oberhalb  $\lambda = 300$  nm) bestrahlt, das direkt an einem wassergekühlten Lampenschacht (Lampe B) aufgeklebt war. Als *Lichtfilter A* wurde verwendet: eine Lösung von 2,2 g Kaliumphthalat in 1 l Wasser ( $\lambda \geq 310$  nm). Der Verlauf der Photolysen wurde gas-chromatographisch (GC.; 11% QF-1, 175°) sowie dünnschichtchromatographisch (DC.) verfolgt. Bei der  $^1\text{H-NMR.}$ -spektroskopischen Kontrolle der Bestrahlung wurde ein *Varian T-60 NMR.-Spektrometer* (60 MHz.) verwendet. Die *Produktausbeuten* sind in % bzgl. der umgesetzten Mole Edukt angegeben.

**1. Herstellung des Epoxyinons 7.** - 1.1. *5-Isopropyl-6-methyl-hept-3-in-2,5-diol (2)*. Zur Vorlage von 21 g (0,88 mol) Magnesiumspäne in 300 ml abs. Äther wurden unter Argon und Rühren langsam 95,6 g (0,88 mol) Äthylbromid zugetropft. Das Gemisch wurde 10 Min. unter Rückfluss erhitzt und 1 Std. bei RT. gerührt. Danach wurde vorsichtig eine Lösung von 30,8 g (0,44 mol) 1-Butin-3-ol in 400 ml abs. Äther zugetropft, 10 Min. bei RT. gerührt und eine weitere Std. unter Rückfluss gekocht. Das Gemisch wurde auf RT. abgekühlt, mit einer Lösung von 10 g (0,88 mol) Diisopropylketon (**1**) in 200 ml abs. Äther versetzt, über Nacht unter Rückfluss gekocht, mit 300 ml einer 20proz. Ammoniumchloridlösung versetzt und über Celite filtriert. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, 2mal mit Äther extrahiert und die vereinigten Ätherphasen aufgearbeitet. Reste von Butinol wurden mit Toluol azeotrop abdestilliert. Als Rohprodukt fiel ein hellbrauner Festkörper an, der, aus Pentan/Äther kristallisiert, 15,54 g (95%) weisse Kristalle vom Diol **2** lieferte, Smp. 79–80° (sublimieren bei 100°/0,03 Torr). - IR.: 3620m, 3440w br., 2970s, 2935m, 2915m s, 2880m, 1470m, 1385m, 1370m, 1350m s, 1325m s, 1305w, 1285w s, 1250w, 1170w, 1150m, 1121m, 1098m, 1055m, 990s s, 980s, 962m, 910w, 882w. -  $^1\text{H-NMR.}$ : 0,94 und 0,98 ( $d, J = 7$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}(5)$ ); 1,43 ( $d, J = 7$ , 3 H-C(1)); 1,98 (2 überlagerte *Septette*,  $J = 7$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}(5)$ , H-C(6)); 2,43 und 3,15 (br. s, HO-C(2) und HO-C(5)); 4,48 ( $q, J = 7$ , H-C(2)). - MS.:  $m/e = 151$  (3,  $M^+ - 33$ ), 149 (4), 142 (16), 141 (100), 123 (60), 95 (53), 81 (46), 71 (11), 69 (23), 67 (43), 55 (20), 53 (10), 43 (90), 41 (23).

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$  (184,27) Ber. C 71,69 H 10,94% Gef. C 71,55 H 10,90%

1.2. *2-Acetoxy-5-isopropyl-6-methyl-hept-3-in-5-ol (3)*. 15,54 g (0,084 mol) Diol **2** wurden zusammen mit 180 ml Essigsäureanhydrid und 180 ml Pyridin über Nacht bei RT. gerührt. Nach dem Einengen durch azeotrope Destillation mit Toluol ergab die Destillation des Rohproduktes (Sdp. 65°/0,008 Torr) 18,5 g (97%) **3** als farbloses Öl. - IR.: 3625m, 3510w br., 2970s, 2935s, 2915m s, 2878m, 1645s, 1470m, 1455m, 1385m, 1371s, 1340m, 1320m s, 1318m, 1230s, 1171m, 1150m, 1131m, 1095m, 1050s, 1011s, 978s, 953m, 945m, 899w, 850w, 668w. -  $^1\text{H-NMR.}$ : 0,93 und 0,96 ( $d, J = 7$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}(5)$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$  und 3H-C(7)); 1,46 ( $d, J = 7$ , 3H-C(1)); 1,87 (zwei *Septette*,  $J = 7$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}(5)$ , H-C(6)); 2,02 (s,  $\text{H}_3\text{COCO}-\text{C}(2)$ ); 2,08 (s, HO-C(5)); 5,36 ( $q, J = 7$ , H-C(2)). - MS.:  $m/e = 183$  (51,  $M^+ - 43$ ), 166 (5), 141 (38), 124 (10), 123 (100), 95 (33), 93 (10), 81 (24), 71 (14), 69 (13), 67 (45), 55 (24), 53 (16), 43 (81), 41 (21).

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_3$  (226,31) Ber. C 68,99 H 9,80% Gef. C 68,98 H 9,72%

1.3. *5-Isopropyl-6-methyl-hept-3-in-5-en-2-yl-acetat (4)*. Unter Rühren und Eiskühlung wurden zu einer Lösung von 16,26 g (0,072 mol) Acetat **3** in 100 ml Pyridin 20 ml (0,218 mol) Phosphoroxchlorid getropft. Das Gemisch wurde über Nacht bei 80° gerührt, dann auf Eis gegossen, mit Äther extrahiert, die organische Phase 2mal mit 2N HCl gewaschen und aufgearbeitet. Reste von Pyridin wurden azeotrop mit Toluol entfernt. Die Destillation des Rohproduktes (Sdp. 48°/0,2 Torr) lieferte 12,01 g **4** (80%). Bei der säulen- wie auch bei der gas-chromatographischen Reinigung einer Probe von **4** trat teilweise Zersetzung ein. Gemäss der  $^1\text{H-NMR.}$ -Analyse betrug die Reinheit von **4** ca. 90%. - IR.: 2215w, 1742s, 1625w, 1230s, 1051s, 1015s. -  $^1\text{H-NMR.}$ : 1,01 ( $d, J = 7$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}(5)$ ); 1,50 ( $d, J = 7$ , 3H-C(1)); 1,78 und 1,90 (s,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$  und 3H-C(7)); 2,01 (s,  $\text{H}_3\text{COCO}-\text{C}(2)$ ); 2,71 (*Septett*,  $J = 7$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}(5)$ ); 5,52 ( $q, J = 7$ , H-C(2)). - MS.:  $m/e = 208$  (36,  $M^+$ ,  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2$ ), 151 (80), 133 (43), 124 (60), 123 (21), 109 (43), 43 (100).

1.4. *5-Isopropyl-6-methyl-hept-3-in-5-en-2-ol (5)*. 10,02 g (~0,048 mol) des aus Versuch 1.3. erhaltenen Acetates **4** wurden mit 500 ml einer 0,5N alkoholischen KOH-Lösung versetzt und 5 Std. bei RT. gerührt. Aufarbeitung nach Neutralisation mit 1N HCl. Das Rohprodukt wurde i. HV. destilliert: 6,92 g (96%, bezogen auf 90proz. Edukt **4**) Alkohol **5**; Sdp.: 90°/0,1 Torr. - UV. (0,2162 mg in 25 ml Pentan): 233 (15260). - IR.: 3620m, 3470w br., 2985s s, 2970s, 2930s, 2910m s, 2870m, 2855m s, 2200m, 1628w, 1468m, 1455m, 1446m, 1380m s, 1372m, 1361m, 1355m s, 1322m, 1248m, 1197w, 1170w, 1110m, 1088m, 1060m, 1004m, 940m, 892m, 858w. -  $^1\text{H-NMR.}$ : 1,00 ( $d, J = 7$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}(5)$ ); 1,45 ( $d, J = 6$ ,

3H-C(1)); 1,77 und 1,89 (*s*, H<sub>3</sub>C-C(6) und 3H-C(7)); 2,04-2,25 (br. *s*, HO-C(2)); 2,71 (*Quintett*, *J* = 7, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-C(5)); 4,59 (*q*, *J* = 6, H-C(2)). - MS.: *m/e* = 166 (54, M<sup>+</sup>, C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O), 151 (100), 133 (11), 123 (32), 109 (30), 107 (4), 105 (15), 91 (23), 81 (29), 79 (16), 77 (15), 67 (14), 55 (13), 43 (98), 41 (34).

1.5. 5-Isopropyl-6-methyl-hept-3-in-5-en-2-on (6). 5,57 g (0,034 mol) 5 wurden zusammen mit 55 g aktiviertem MnO<sub>2</sub> [24] 2½ Std. bei RT. in Hexan gerührt. Das Gemisch wurde über *Celite* filtriert; das Filtrat lieferte bei der Destillation (Sdp. 50°/0,5 Torr) 4,58 g (82%) 6. 6 erwies sich als sauerstoffempfindlich: nach 3 Tagen an der Luft lag ein (2:1)-Gemisch von 6 und 8 vor (GC.-Analyse). - UV. (0,1888 mg in 20 ml Pentan): 218 (6080), 267 (Schulter, 11990), 275 (14600), 286 (11990); (1,5 mg in 5 ml Pentan): Endabsorption bis 390. - IR.: 3000m S, 2965s, 2930m, 2910m S, 2870m, 2850w S, 2210w, 2170s, 1670s, 1615m, 1465w, 1455w, 1435w, 1420w, 1385w, 1372w, 1365m S, 1355s, 1320w, 1292s, 1225s, 1179m, 1149m, 1089w, 1042w, 1015w, 969m, 920w. - <sup>1</sup>H-NMR.: 2,06 (*d*, *J* = 7, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-C(5)); 1,87 und 2,02 (*s*, H<sub>3</sub>C-C(6) und 3H-C(7)); 2,29 (*s*, 3H-C(1)); 2,78 (*Septett*, *J* = 7, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-C(5)). - MS.: *m/e* = 164 (45, M<sup>+</sup>, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O), 150 (10), 149 (96), 121 (14), 107 (22), 105 (18), 91 (25), 79 (27), 77 (33), 65 (13), 63 (12), 53 (16), 51 (18), 43 (100), 41 (36).

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O (164,24) Ber. C 80,44 H 9,83% Gef. C 80,33 H 9,94%

1.6. 5,6-Epoxy-5-isopropyl-6-methyl-hept-3-in-2-on (7). Zur eisgekühlten Vorlage von 4,58 g (0,028 mol) 6 in 160 ml Methylenchlorid und 80 ml 0,5M Natriumhydrogencarbonatlösung wurde unter starkem Rühren die Lösung von 6,0 g (0,031 mol) 90proz. *m*-Chlorperbenzoesäure in 120 ml Methylenchlorid getropft. Nach 60 Min. entfernte man das Eisbad und rührte eine Std. bei RT. Die organische Phase wurde abgetrennt, 2mal mit 2N NaOH gewaschen und aufgearbeitet. Die SC. des Rohproduktes an Kieselgel in Pentan/Äther 9:1 ergab 4,69 g (92%) reines 7 (Sdp. 40°/0,03 Torr). - UV. (0,1278 mg in 5 ml Pentan): 221 (Schulter, 7750), 227 (8380); (11,1 mg in 5 ml Pentan): 312 (28). - IR.: 3002m, 2970s, 2935m, 2875w, 2210s, 2180w S, 1688s S, 1681s, 1465w, 1450w S, 1420w, 1388m, 1378m, 1368m, 1358m, 1318w, 1298w, 1265s, 1230s, 1190s, 1165w S, 1120m, 1078m, 1038m, 1018w, 982w, 970w, 925w, 890m, 865m, 709w. - <sup>1</sup>H-NMR.: 1,05 und 1,14 (*d*, *J* = 7, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-C(5)); 1,35 und 1,47 (*s*, H<sub>3</sub>C-C(6) und 3H-C(7)); 1,70 (septettartiges Signal, überlagert von *s* bei 1,47, *J* = 7, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-C(5)); 2,29 (*s*, 3H-C(1)). - <sup>13</sup>C-NMR.: 18,41, 19,10, 23,17, 32,67 (*q*, zwei *q* überlagert bei 18,41, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-C(5), C(1), H<sub>3</sub>C-C(6), C(7)); 30,98 (*d*, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-C(5)); 64,18, 64,92 (*s*, C(5), C(6)); 84,78, 88,01 (*s*, C(3), C(4)); 182,88 (*s*, C(2)). - MS.: *m/e* = 180 (1, M<sup>+</sup>, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>), 165 (12), 138 (7), 122 (7), 109 (11), 107 (100), 79 (10), 77 (22), 43 (29).

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (180,24) Ber. C 73,30 H 8,95% Gef. C 73,28 H 8,85%

2. Photolysen. - 2.1. Photolyse von 7 in Acetonitril bzw. Acetonitril-*d*<sub>3</sub>. - 2.1.1. Photolyse mit Licht von λ = 254 nm (Versuchsordnung II, Quarz). 2 g (11 mmol) 7 wurden in 200 ml Acetonitril gelöst und 17 Std. mit der Lampe A unter Argon bis zu einem Eduktumsatz von 82% bestrahlt. Beim Einengen des Reaktionsgutes (*Vigreux*-Kolonnen, i. V.) fiel als Rückstand ein gelbes Öl an, das gemäss <sup>1</sup>H-NMR.-Analysen zu ca. 50% Diketon 8 und zu ca. 20% Edukt 7 enthielt. Die SC. an Kieselgel in Hexan/Pentan/Äther 1:1:1 lieferte 890 mg (54%) Diketon 8. Die restlichen 32% des Eluates stellten nicht auftrennbare Gemische unbekannter Produkte (vermutlich Dimere und Polymere) dar.

5-Isopropyl-5-methyl-hept-3-in-2,6-dion (8); Sdp. 50°/0,01 Torr. - UV. (0,5162 mg in 25 ml Pentan): 221 (7715), 227 (7628); (3,1 mg in 5 ml Pentan): 280 (200), 287 (197), 297 (Schulter, 150), 305 (Schulter, 113), 316 (Schulter, 67), Endabsorption bis 360. - IR. 3000m S, 2970s, 2935m, 2875m, 2200s, 2180w S, 1722s, 1680s, 1460m, 1450m, 1418s, 1390m, 1365s, 1355s, 1325m, 1239s, 1202s, 1181s, 1132w, 1110w, 1095m, 1060w, 1048w, 1030w, 1015w, 978w, 960w, 955w S, 938m, 900w. - <sup>1</sup>H-NMR.: 0,94 und 0,98 (*d*, *J* = 7, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-C(5)); 1,28 (*s*, H<sub>3</sub>C-C(5)); 2,00-2,45 (septettartiges Signal, überlagert von zwei *s* bei 2,28 und 2,32, *J* = 7, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-C(5)); 2,28 und 2,32 (*s*, 3H-C(1) und 3H-C(7)). <sup>13</sup>C-NMR.: 17,17, 18,86, 20,75, 27,61, 32,74 (*q*, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-C(5), H<sub>3</sub>C-C(5), C(1), C(7)); 34,71 (*d*, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-C(5)); 53,38 (*s*, C(5)); 85,40, 92,92 (*s*, C(3), C(4)); 183,47, 205,82 (*s*, C(2), C(6)). - MS.: *m/e* = 165 (noch sichtbar, M<sup>+</sup> - 15), 138 (74), 123 (100), 95 (16), 43 (100), 41 (10).

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (180,24) Ber. C 73,30 H 8,96% Gef. C 73,30 H 9,02%

2.1.2. Bestrahlung einer 7,5proz. Lösung von 7 in Acetonitril-*d*<sub>3</sub> mit Licht von λ = 254 nm (Versuchsordnung III). 32 mg (0,18 mmol) 7 wurden in 400 mg Acetonitril-*d*<sub>3</sub> gelöst und 10 Std. unter Argon bestrahlt (Eduktumsatz: 80%). Das <sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum zeigt neben Eduktsignalen und Signalen von 8 ein Singulett bei 2,1 ppm, dessen Amplitude bei der Zugabe von 3 µl Aceton vervielfacht wurde. Die Integration über dieses Signal ergab vor der Acetonzugabe einen Produktanteil von ca. 25%, diejenige über die Signale von 8 einen Anteil von ca. 50%. Das <sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum der Photolyselösung weist neben den Signalen von 7, 8

und Aceton keine Produktsignale auf, doch zeigt die Integration, dass die Signale von **7** und **8** Signale eines unbekanntes Produktengemisches (Produktanteil: ca. 25%) überlagern müssen.

2.1.3. *Bestrahlung von 7 in Acetonitril- $d_3$  mit Licht von  $\lambda \geq 310$  nm* (Versuchsordnung IV, Filter A). 86 mg (0,48 mmol) **7** wurden in 397 mg  $CD_3CN$  gelöst und die 17,8proz. Lösung 42 Std. unter Argon bestrahlt (Eduktumsatz: 80%). Die Integration über das  $^1H$ -NMR.-Spektrum ergab abzüglich des Eduktanteils als Produktverteilung: 60% Diketon **8**, 15% Aceton und 25% eines unbekanntes Produktengemisches (vermutlich Dimere und Polymere).

2.2. *Photolysen von 7 in Benzol bzw. Benzol- $d_6$*  - 2.2.1. *Photolyse mit Licht von  $\lambda \geq 280$  nm in Benzol* (Versuchsordnung II, Pyrex). 4 g (22 mmol) **7** wurden in 300 ml Benzol mit der Lampe B 13 Std. unter Argon bestrahlt (Eduktumsatz: 64%). Nach dem Einengen (*Vigreux*-Kolonnen, Wasserstrahlvakuum) wurde das Rohprodukt an Kieselgel in Hexan/Äther 2:1 in 10 Fraktionen aufgetrennt. Die Auswaage und GC.-Analyse der Mischfraktionen ergab folgende Produktverteilung: 68% Diketon **8**, 1,5% Dimer **9A**, 1% Dimer **9B**, 1% Biphenyl **10** und 10% eines komplexen, nicht identifizierten Gemisches.

5,6-Diacetyl-3,8-disopropyl-2,9-dimethyldeca-3,4,6,7-tetraen-2,9-diol (**9**). *Isomer A*: Smp. 98-99° (aus Äther/Hexan. - UV. (0,2639 mg in 25 ml  $C_2H_5OH$ ): 245 (18175). - IR.: 3460m, 2970s, 2930m, 2870m, 1943m, 1680s s, 1671s, 1460m, 1420w, 1410w, 1390m, 1370m s, 1361s, 1355s, 1310w, 1295w, 1270w, 1225s, 1200m, 1190m, 1165m, 1135m, 1125w, 1108w, 1071w, 1018w, 991w, 965m, 945w, 885w, 850w; bei 500facher Verdünnung blieb die Intensität der Bande bei 3460 (asoziierte OH) nahezu gleich. -  $^1H$ -NMR.: 1,05 und 1,18 (vier  $d, J = 7$ ,  $(CH_3)_2CH-C(3)$  und  $(CH_3)_2CH-C(8)$ ); 1,39, 1,40, 1,41 und 1,42 (s, 3H-C(1),  $H_3C-C(2)$ ,  $H_3C-C(9)$  und 3H-C(10)); 2,28 (zwei s,  $H_3CCO-C(5)$  und  $H_3CCO-C(6)$ ); 2,02-2,46 (septettartiges Signal,  $J = 7$ , überlagert durch s bei 2,28,  $(CH_3)_2CH-C(3)$  und  $(CH_3)_2CH-C(8)$ ); 4,32 (zwei s, HO-C(2) und HO-C(9)). -  $^{13}C$ -NMR.: jedes Signal des Spektrums entspricht je zwei überlagerten Signalen der jeweils gleichen Multiplizität; 23,97, 24,05, 26,76, 27,96 und 29,14 ( $q$ , das Signal bei 29,14 ist von einem  $d$  überlagert, C(1),  $H_3C-C(2)$ ,  $(CH_3)_2CH-C(3)$ ,  $H_3CCO-C(5)$ ,  $H_3CCO-C(6)$ ,  $(CH_3)_2CH-C(8)$ ,  $H_3C-C(9)$  und C(10)); 29,14 ( $d$ , überlagert durch  $q$ ,  $(CH_3)_2CH-C(3)$  und  $(CH_3)_2CH-C(8)$ ); 71,52 (s, C(2) und C(9)); 106,46 und 125,45 (s, C(3), C(5), C(6) und C(8)); 197,46 (s,  $H_3CCO-C(5)$  und  $H_3CCO-C(6)$ ); 210,27 (s, C(4) und C(7)). - MS.:  $m/e = 362$  (noch sichtbar,  $M^+$ ,  $C_{22}H_{34}O_4$ ), 347 (4), 344 (5), 330 (15), 329 (64), 287 (17), 286 (10), 272 (21), 271 (100), 261 (14), 247 (10), 246 (10), 245 (10), 231 (24), 229 (21), 203 (20), 201 (10), 189 (10), 59 (22), 55 (10), 43 (84), 41 (10).

$C_{22}H_{34}O_4$  (362,49) Ber. C 72,89 H 9,45% Gef. C 73,06 H 9,41%

*Isomer B*: Smp. 94-95° (aus Äther/Hexan). - UV. (0,1822 mg in 20 ml  $C_2H_5OH$ ): 243 (18875). - IR.: 3608w, 3455m br., 2965s, 2930s, 2910m s, 2870m, 1940m, 1685s s, 1671s, 1460m, 1420w, 1381m, 1365s, 1355s, 1315w, 1251m, 1220s, 1200s s, 1185m, 1160m, 1135m, 1100w s, 1075w, 1025w s, 1015m, 992m, 965m s, 945m, 881m, 848w, 703w; bei 500facher Verdünnung nahm die Intensität der Bande bei 3455 (asoziierte OH) um 4% ab, diejenige der Bande bei 3608 (freie OH) um etwa 16% zu. -  $^1H$ -NMR.: jedes Signal des Spektrums entspricht je zwei überlagerten Signalen der jeweils gleichen Multiplizität; 1,16 und 1,24 ( $d, J = 7$ ,  $(CH_3)_2CH-C(3)$  und  $(CH_3)_2CH-C(8)$ ); 1,38 (zwei s, 3H-C(1),  $H_3C-C(2)$ ,  $H_3C-C(9)$  und 3H-C(10)); 2,24 (s,  $H_3CCO-C(5)$  und  $H_3CCO-C(6)$ ); 2,42 (Septett,  $J = 7$ ,  $(CH_3)_2CH-C(3)$  und  $(CH_3)_2CH-C(8)$ ); 3,10 (s, HO-C(2) und HO-C(9)). -  $^{13}C$ -NMR.: jedes Signal des Spektrums entspricht je zwei überlagerten Signalen der jeweils gleichen Multiplizität; 23,61, 24,07, 26,76, 29,01 und 29,41 ( $q$ , C(1),  $H_3C-C(2)$ ,  $(CH_3)_2CH-C(3)$ ,  $H_3CCO-C(5)$ ,  $H_3CCO-C(6)$ ,  $(CH_3)_2CH-C(8)$ ,  $H_3C-C(9)$  und C(10)); 28,81 ( $d$ ,  $(CH_3)_2CH-C(3)$  und  $(CH_3)_2CH-C(8)$ ); 71,81 (s, C(2) und C(9)); 107,34 und 124,08, (s, C(3), C(5), C(6) und C(8)); 197,09 (s,  $H_3CCO-C(5)$  und  $H_3CCO-C(6)$ ); 209,30 (s, C(4) und C(7)). - MS.:  $m/e = 362$  (noch sichtbar,  $M^+$ ,  $C_{22}H_{34}O_4$ ), 347 (6), 344 (6), 330 (10), 329 (51), 319 (10), 288 (17), 287 (31), 286 (20), 272 (10), 271 (63), 261 (17), 247 (10), 231 (23), 229 (17), 221 (24), 203 (17), 59 (15), 55 (15), 43 (100), 41 (10).

$C_{22}H_{34}O_4$  (362,49) Ber. C 72,89 H 9,45% Gef. C 72,99 H 9,49%

2.2.2. *Bestrahlung von 7 in Benzol- $d_6$  mit Licht von  $\lambda \geq 280$  nm* (Versuchsordnung IV). 106 mg (0,59 mmol) **7** wurden in 438 mg  $C_6D_6$  gelöst und die 19,5proz. Lösung 26 Std. unter Argon bestrahlt (Eduktumsatz: 70%). Das  $^1H$ -NMR.-Spektrum der Photolyselösung zeigt lediglich Signale von **7** und **8** sowie ein einzelnes Acetylsingulett bei 2,1 ppm (vermutlich Aceton; bei der Zugabe von 5  $\mu$ l Aceton wurde die Amplitude dieses Singulett vervielfacht). Die Integration über das Spektrum ergab bezüglich des umgesetzten Eduktes 65% Diketon **8**, 15% Aceton und 20% eines Produktengemisches, dessen Vorliegen nur anhand der Integration nachgewiesen werden konnte. Die DC. der  $^1H$ -NMR.-Photolyselösung zeigte neben **7** und **8** noch 2 Produkte, die Dimere **9A** und **9B**.

2.3. *Photolysen von 7 in Cyclopentan*<sup>7)</sup>. - 2.3.1. *Photolyse mit Licht von  $\lambda \geq 280$  nm* (Versuchsanordnung II). 4 g (22 mmol) Epoxid **7** wurden in 300 ml Cyclopentan (*Merck*, Uvasol) aufgenommen und unter Argon hinter Pyrex mit der Lampe B bestrahlt. Nach 4 Std. (Eduktumsatz: 86%) wurde die Lösung eingeeengt (*Vigreux*-Kolonne, Normaldruck) und das Rohprodukt an Kieselgel in Hexan/Pentan/Äther in 12 Fraktionen aufgetrennt (während der Chromatographie wurde die Polarität des Laufmittel-Gemisches kontinuierlich erhöht). Nach wiederholter SC. wurde anhand der Auswaage und GC-Analyse der einzelnen Mischfraktionen folgende Produktverteilung ermittelt: 6% Diketon **8**, 13% Dimer **9A**, 4% Dimer **9B**, 3% Alkohol **11**, < 1% Alkohol **12**, 4% Allen **13** [6], 21% Allen **14**, 9% Cyclopentylcyclopentan (**15**) [7], 2% Epoxid **16**, 6% Epoxid **17**, 2% Allen **18**, 1% Allen **19** und 3% Cyclopropen **20**. Die restlichen 22% des Eluates enthielten Gemische unbekannter Produkte.

5-Cyclopentyl-6-hydroxy-5-isopropyl-6-methyl-hept-3-in-2-on (**11**). GC-isoliert. - UV. (0,1559 mg in 10 ml Pentan): 223 (10180); 230 (Schulter, 8500). - IR.: 3580w, 2970s, 2920m s, 2870m, 2198s, 1678s, 1465w, 1450w, 1418w, 1385m, 1370m, 1352m, 1331m, 1290w, 1223s, 1182m, 1155m, 1140w s, 1115w, 1015w, 970w, 945w. - <sup>1</sup>H-NMR.: 1,16 (*d, J* = 7, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-C(5)); 1,31, 1,35 (*s*, H<sub>3</sub>C-C(6), 3H-C(7)); 1,42-2,40 (*m*, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-C(5), H<sub>9</sub>C<sub>5</sub>-C(5)); 1,88 (*s*, HO-C(6)); 2,29 (*s*, 3H-C(1)). - MS.: *m/e* = 250 (noch sichtbar, M<sup>+</sup>, C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>), 235 (1), 221 (noch sichtbar), 207 (noch sichtbar), 193 (11), 192 (59), 191 (16), 177 (27), 175 (11), 164 (25), 150 (16), 149 (100), 123 (50), 109 (11), 107 (10), 81 (10), 79 (10), 67 (10), 59 (50), 43 (68), 41 (18).

6-Cyclopentyl-6-hydroxy-3-isopropyl-3-methyl-hept-4-in-2-on (**12**); Sdp. 95°/0,01 Torr. - IR.: 3620m, 3460w br., 2962s, 2910m s, 2870s, 2230w, 1720s, 1460m s, 1450m, 1418w, 1391w, 1385w, 1372s, 1355s, 1325m, 1228w s, 1205m, 1182w, 1125m, 1095m, 1052m, 960w s, 945w, 908w, 890m. - <sup>1</sup>H-NMR.: 0,89 und 0,92 (*d, J* = 7, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-C(3)); 1,19 und 1,42 (*s*, H<sub>3</sub>C-C(3) und 3H-C(7)); 1,35-1,90 (*m*, kaum strukturiert, Cyclopentyl an C(6)); 2,08 (*Septett, J* = 7, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-C(3)); 2,19 (*s*, HO-C(6)); 2,26 (*s*, 3H-C(1)). - <sup>13</sup>C-NMR.: 17,28, 18,89, 21,63, 27,58 und 29,41 (*q*, C(1), H<sub>3</sub>C-C(3), (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-C(3) und C(7)); 26,25, 28,00 und 28,90 (vier *t*, zwei *t* überlagert bei 26,25, H<sub>2</sub>C des Cyclopentylsubstituenten an C(6)); 34,61 (*d*, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-C(3)); 51,31 (*d*, HC des Cyclopentylsubstituenten an C(6)); 52,98 (*s*, C(3)); 71,03 (*s*, C(6)); 84,15 und 88,80 (*s*, C(4) und C(5)); 209,19 (*s*, C(2)). - MS.: *m/e* = 235 (noch sichtbar, M<sup>+</sup> - 15), 207 (noch sichtbar, M<sup>+</sup> - 43), 190 (14), 181 (20), 175 (12), 147 (13), 139 (34), 138 (74), 123 (40), 95 (16), 69 (16), 43 (100), 41 (20).  
C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> (250,37) Ber. C 76,75 H 10,47% Gef. C 76,69 H 10,40%

6-Hydroxy-5-isopropyl-6-methyl-hepta-3,4-dien-2-on (**13**) [6]; Sdp. 85°/0,02 Torr. - <sup>13</sup>C-NMR.: 23,92 und 24,03 (*q*, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-C(5)); 26,44, 29,45 und 29,36 (*q*, C(1), H<sub>3</sub>C-C(6) und C(7)); 27,85 (*d*, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH-C(5)); 101,75 (*d*, C(3)); 71,39, 123,79 (*s*, C(5), C(6)); 199,67, 209,86 (*s*, C(2), C(4)).

3-Cyclopentyl-6-hydroxy-5-isopropyl-6-methyl-hepta-3,4-dien-2-on (**14**). Sdp. 100°/0,03 Torr. - UV. (0,0792 mg in 5 ml Pentan): 235 (13810). - IR.: 3610w, 3480w br., 2960s, 2930s s, 2910m s, 2870m, 1935m, 1678s, 1465m s, 1452m, 1425w, 1380m, 1365m, 1355m, 1315w, 1231s, 1178m s, 1160m, 1110w, 1038w, 1025w, 1011w, 940m, 881w. - <sup>1</sup>H-NMR.: 1,14 und 1,18 (*d, J* = 7, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-C(5)); 1,39 (zwei *s*, 3H-C(7) und H<sub>3</sub>C-C(6)); 1,46-2,12 und 2,40-3,00 (*m*, H<sub>9</sub>C<sub>5</sub>-C(3) und (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-C(5)); 2,05 (*s*, HO-C(6)); 2,18 (*s*, 3H-C(1)). - <sup>13</sup>C-NMR.: 23,84, 24,76, 27,24, 29,62 und 29,91 (*q*, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-C(5), H<sub>3</sub>C-C(6), C(1) und C(7)); 25,22, 32,12 und 32,73 (*t*, zwei *t* überlagert bei 25,22, H<sub>2</sub>C des Cyclopentylrestes an C(3)); 28,07 und 37,13 (*d*, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-C(5), HC des Cyclopentylrestes an C(3)); 71,76 (*s*, C(6)); 118,63 und 124,26 (*s*, C(3) und C(5)); 199,54 und 206,51 (*s*, C(2) und C(4)). - MS.: *m/e* = 250 (noch sichtbar, M<sup>+</sup>, C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>), 235 (16), 207 (14), 192 (53), 177 (30), 149 (30), 107 (14), 105 (10), 93 (14), 91 (12), 79 (10), 69 (10), 67 (10), 59 (42), 43 (100), 41 (20).

C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> (250,37) Ber. C 76,75 H 10,47% Gef. C 77,27 H 10,66%

5,6-Epoxy-5-isopropyl-6-methyl-hept-3-in-2-ol (**16**); Sdp. 80°/0,07 Torr. - IR.: 3620m, 3440w br., 3000m s, 2965s, 2930s, 2905m s, 2870m, 1467m, 1457m, 1390m s, 1385s, 1375s, 1365s, 1355m s, 1325m s, 1315m, 1300m, 1258m, 1220m, 1170m, 1120s, 1075s, 1065s s, 1010m, 975w, 958w, 942w, 935w, 925w, 891w s, 881s, 861m. - <sup>1</sup>H-NMR.: 1,00 und 1,10 (*d, J* = 7, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-C(5)); 1,32 und 1,44 (*s*, 3H-C(7) und H<sub>3</sub>C-C(6)); 1,42 (*d, J* = 7, 3H-C(1)); 1,52 (*Septett, J* = 7, teilweise überdeckt durch *s* bei 1,44 und *d* bei 1,42, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-C(5)); 3,10 (*s*, HO-C(2)); 4,47 (*q, J* = 7, H-C(2)). - <sup>13</sup>C-NMR.: 18,45, 18,55,

<sup>7)</sup> Die Bestrahlung von **7** in Pentan ergab ein zu 2.3. analoges Produktenbild. Im Gegensatz zur Photolyse in Cyclopentan wurden hier jedoch Produkte erhalten, die sehr komplexe NMR-Spektren aufweisen und eine eindeutige Strukturzuordnung erschweren.

19,10, 23,12 und 24,46 (*q*, C(1), (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-C(5)), H<sub>3</sub>C-C(6) und C(7)); 31,09 (*d*, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-C(5)); 57,61 (*d*, C(2)); 64,41 und 65,13 (*s*, C(5) und C(6)); 79,11 und 88,68 (*s*, C(3) und C(4)). - MS.: *m/e* = 182 (noch sichtbar, M<sup>+</sup>, C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>), 167 (3), 138 (8), 124 (14), 109 (100), 94 (16), 91 (12), 81 (32), 79 (20), 53 (12), 43 (75), 41 (17).

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (182,25) Ber. C 72,49 H 9,96% Gef. C 72,38 H 10,06%

2-Cyclopentyl-5,6-epoxy-5-isopropyl-6-methyl-hept-3-in-2-ol (17). Sdp. 95°/0,02 Torr. - IR.: 3610*m*, 3450*w* br., 3000*m* S, 2960*s*, 2935*s* S, 2910*m* S, 2870*s*, 1465*m*, 1455*m* S, 1448*m*, 1385*m* S, 1381*m*, 1371*m*, 1361*m*, 1350*w*, 1315*m*, 1295*m*, 1258*w*, 1220*m*, 1215*m* S, 1180*w*, 1165*w*, 1118*m*, 1075*m*, 1055*m*, 1028*m*, 960*w*, 942*m* S, 931*m*, 898*m*, 882*m*, 863*m*, 705*w*. - <sup>1</sup>H-NMR.: 0,99, 1,10 (*d*, *J* = 7, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-C(5)); 1,31 und 1,42 (drei *s*, zwei *s*, überlagert bei 1,42, 3H-C(1), H<sub>3</sub>C-C(6) und 3H-C(7)); 1,20-1,90 und 1,90-2,30 (*m*, H<sub>9</sub>C<sub>5</sub>-C(2) und (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-C(5)); 2,06 (*s*, HO-C(2)). - <sup>13</sup>C-NMR.: 18,55, 18,65, 19,15, 23,26 und 29,25 (*q*, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-C(5), H<sub>3</sub>C-C(6), C(7) und C(1)); 26,12, 27,83 und 28,78 (vier *t*, zwei *t* überlagert bei 26,12, 4 H<sub>2</sub>C des Cyclopentylrestes an C(2)); 31,15 (*d*, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-C(5)); 51,05 (*d*, HC des Cyclopentylrestes an C(2)); 64,17 und 64,98 (*s*, C(5) und C(6)); 71,08, 79,54 und 89,29 (*s*, C(2), C(3) und C(4)). - MS.: *m/e* = 250 (noch sichtbar, M<sup>+</sup>, C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>), 235 (noch sichtbar), 217 (noch sichtbar), 207 (2), 192 (10), 177 (30), 149 (13), 124 (10), 123 (38), 107 (12), 95 (10), 93 (12), 81 (10), 79 (10), 69 (15), 67 (12), 55 (10), 43 (100), 41 (25).

C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> (250,37) Ber. C 76,75 H 10,47% Gef. C 76,64 H 10,36%

3-Cyclopentyl-6-methyl-hepta-3,4-dien-2-on (18). GC.-isoliert. - UV. (0,4419 mg in 20 ml Pentan): 232 (9515). - IR.: 2960*s*, 2910*m* S, 2870*s*, 1940*m*, 1688*s* S, 1675*s*, 1460*m*, 1452*m*, 1430*w*, 1420*w*, 1398*w*, 1380*w*, 1365*m*, 1355*m*, 1318*w*, 1293*w*, 1231*s*, 1160*w*, 1110*w*, 1100*w* S, 1080*w*, 1040*w*, 1018*w*, 965*w*. - <sup>1</sup>H-NMR.: 1,11 (*d*, *J* = 7, H<sub>3</sub>C-C(6) und 3H-C(7)); 1,40-2,04 (*m*, 4 H<sub>2</sub>C des Cyclopentylsubstituenten); 2,05-2,60 (stark strukturiertes *m*, H-C(6)); 2,60-3,00 (triplettartiges *m*, *J*<sub>1</sub> = 7, *J*<sub>2</sub> = 2, HC des Cyclopentylsubstituenten); 5,55 (*d* × *d*, *J*<sub>1</sub> = 6, *J*<sub>2</sub> = 2, H-C(5)); strahlt man im *d* × *d* bei 5,55 ein, so wird *J*<sub>2</sub> im *m* bei 2,60-3,00 gelöscht sowie das *m* bei 2,05-2,60 vereinfacht; die Einstrahlung bei 2,05-2,60 führt das *d* × *d* in ein singulettartiges *m* mit *J* = 2 als Feinaufspaltung über; strahlt man beim *m* bei 2,60-3,00 ein, so wird das *d* × *d* in ein *d* (*J* = 6) umgewandelt. - MS.: *m/e* = 192 (21, M<sup>+</sup>, C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O), 177 (25), 149 (30), 121 (10), 109 (11), 107 (21), 105 (10), 93 (30), 91 (18), 81 (18), 79 (20), 77 (14), 69 (15), 67 (15), 55 (15), 43 (100), 41 (25).

3,5-Dicyclopentyl-6-methyl-hepta-3,4-dien-2-on (19). Sdp. 95°/0,2 Torr. - UV. (0,1982 mg in 10 ml Pentan): 234 (15545). - IR.: 2960*s*, 2915*m* S, 2870*s*, 1935*m*, 1678*s* S, 1672*s*, 1460*w* S, 1450*m*, 1425*w* S, 1380*w*, 1365*w*, 1351*m*, 1290*w*, 1232*s*, 1020*w*. - <sup>1</sup>H-NMR.: 1,12 (*d*, *J* = 7, H<sub>3</sub>C-C(6) und 3H-C(7)); 1,40-2,05 und 2,10-2,95 (*m*, H<sub>9</sub>C<sub>5</sub>-C(3), H<sub>9</sub>C<sub>5</sub>-C(5) und H-C(6)); 2,11 (*s*, 3H-C(1)). - MS.: *m/e* = 260 (36, M<sup>+</sup>, C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>O), 245 (11), 231 (6), 218 (18), 217 (93), 193 (11), 192 (14), 191 (43), 175 (10), 161 (18), 149 (34), 135 (34), 123 (12), 121 (18), 109 (18), 107 (23), 105 (16), 95 (36), 93 (32), 91 (27), 81 (34), 79 (35), 77 (18), 69 (43), 67 (50), 55 (25), 43 (100), 41 (68).

C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>O (260,40) Ber. C 83,02 H 10,84% Gef. C 82,91 H 10,73%

1,3-Dicyclopentyl-2-isopropyl-cycloprop-1-en-3-yl-acetat (20); Sdp. 95°/0,2 Torr. - UV. (10,0 mg in 5 ml Pentan): 283 (88). - IR.: 2960*s*, 2915*m* S, 2870*s*, 1768*w*, 1705*s*, 1465*w* S, 1450*m*, 1412*m*, 1380*w*, 1360*w* S, 1350*s*, 1320*m*, 1187*m*, 1160*m*, 1100*w*, 895*w*. - <sup>1</sup>H-NMR.: 1,21 (*d*, *J* = 7, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-C(2)); 1,20-1,90 und 1,90-2,30 (*m*, H<sub>9</sub>C<sub>5</sub>-C(1) und H<sub>9</sub>C<sub>5</sub>-C(3)); 2,24 (*s*, H<sub>3</sub>CCO-C(3)); 2,62 (*Septett*, *J* = 7, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-C(2)). - <sup>13</sup>C-NMR.: 23,49 (zwei *q*, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-C(2)); 31,71 (*q*, H<sub>3</sub>CCO-C(3)); 24,98, 25,39, 28,78 und 29,03 (jeweils zwei *t* überlagert, H<sub>2</sub>C der Cyclopentylreste); 20,80 (*d*, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-C(2)); 48,04 (2*d*, HC der Cyclopentylreste); 59,31 (*s*, C(3)); 78,91 und 92,44 (*s*, C(1) und C(2)); 210,87 (*s*, H<sub>3</sub>CCO-C(3)). - MS.: *m/e* = 260 (5, M<sup>+</sup>, C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>O), 245 (10), 231 (3), 218 (19), 217 (100), 192 (18), 191 (15), 177 (10), 175 (25), 161 (47), 149 (44), 147 (17), 135 (60), 133 (16), 123 (12), 121 (36), 119 (13), 109 (26), 107 (37), 105 (21), 95 (43), 93 (45), 91 (31), 83 (13), 81 (39), 79 (34), 77 (15), 69 (54), 67 (47), 55 (23), 43 (60), 41 (52).

C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>O (260,40) Ber. C 83,02 H 10,84% Gef. C 83,45 H 10,86%

2.3.2. Photolyse mit Licht von  $\lambda = 254$  nm (Versuchsordnung I, Quarz). 50 mg (0,27 mmol) 7 wurden in 5 ml Cyclopentan gelöst und 5 Std. mit der Lampe A unter Argon bestrahlt (Eduktumsatz: 80%).

Die GC., DC. sowie die spektroskopische Analyse des Rohproduktes ergaben ein zum Versuch 2.3.1. analoges Produktenbild.

2.3.3. *Photolyse mit Licht von  $\lambda \geq 310$  nm* (Versuchsordnung I, Pyrex, Filter A). 50 mg (0,27 mmol) **7** wurden in 5 ml Cyclopentan gelöst und 130 Min. mit der Lampe B unter Argon bestrahlt (Eduktumsatz: 80%). Die Analyse des Rohproduktes gab eine zum Versuch 2.3.1. analoge Produktzusammensetzung.

2.4. *Photolyse von 7 in 2-Propanol*. - 2.4.1. *Photolyse mit Licht von  $\lambda = 254$  nm* (Versuchsordnung II, Quarz). 1,5 g (8,3 mmol) **8** wurden in 150 ml 2-Propanol gelöst und unter Argon mit der Lampe A bis zu einem Eduktumsatz von 81% bestrahlt. Die Photolyse wurde i. RV. und i. V. eingengt und das Rohprodukt an Kieselgel in Hexan/Äther 1:4 chromatographiert. Die Auswaage und GC.-Analyse der Fraktionen ergab: 12% Keton **6**, 3% Diketon **8**, 18% Dimer **9A**, 13% Dimer **9B**, 2% Allen **13** und 5% Diol **21**. 47% des Eluates enthielten komplexe, nicht untersuchte Produktgemische.

6,7-Epoxy-6-isopropyl-2,3,7-trimethyl-oct-4-in-2,3-diol (**21**). GC.-isoliert. - IR.: 3620w, 3565m, 3430m br., 2972s, 2930m, 2905m s, 2870m, 1460m, 1385s, 1370s, 1335m, 1315m s, 1295w, 1260w, 1215m, 1170s, 1120s, 1075m, 1065m, 1030m, 955m s, 950m, 945m, 935m, 910m, 881s, 875m s, 862m, 695w. - <sup>1</sup>H-NMR.: 1,01, 1,11 (*d*, *J* = 7, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-C(6)); 1,21, 1,32, 1,42 und 1,45 (*s*, zwei *s* überlagert bei 1,32, 3H-C(1), H<sub>3</sub>C-C(2), H<sub>3</sub>C-C(3), H<sub>3</sub>C-C(7) und 3H-C(8)); 1,57 (*Septett*, *J* = 7, überlagert von *s* bei 1,42 und 1,45, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-C(6)); 2,33 und 2,87 (br. *s*, HO-C(2) und HO-C(3)). - MS.: *m/e* = 207 (3, M<sup>+</sup> - 33), 167 (13), 164 (15), 149 (32), 123 (10), 121 (15), 109 (39), 105 (11), 91 (22), 81 (10), 59 (83), 43 (100), 41 (14).

2.4.2. *Photolyse mit Licht von  $\lambda \geq 280$  nm* (Versuchsordnung II, Pyrex, Lampe B). 50 mg (0,27 mmol) **7** wurden in 5 ml 2-Propanol gelöst und unter Argon 60 Min. (Eduktumsatz: 90%) bestrahlt. Die Analyse des Rohproduktes ergab ein zu 2.4.1. analoges Produktenbild.

2.5. *Photolyse von 7 in Dioxan*. 2.5.1. *Photolyse mit Licht von  $\lambda \geq 280$  nm* (Versuchsordnung II, Pyrex). 3 g (17 mmol) **7** wurden in 200 ml Dioxan gelöst und 18 Std. unter Argon mit der Lampe B bestrahlt (Eduktumsatz: 92%). Nach dem Einengen (*Vigreux*-Kolonnen, i. V.) wurde das Rohprodukt an Kieselgel in Hexan/Pentan/Äther (während der SC. wurde die Polarität des Laufmittelgemisches erhöht) in 11 Fraktionen aufgetrennt. Durch wiederholte SC. und GC. einzelner Fraktionen konnten folgende Produkte isoliert werden: 1% Diketon **8**, 2% Allen **13**, 2% Alkohol **16**, 6% Pinakol **22** und 17% Alkohol **23**. Die übrigen 69% des Eluates enthielten stark polare, schwer trennbare Gemische unbekannter Produkte (z. T. Dioxanzersetzungsprodukte s. auch [11], Dioxanaddukte etc.).

2,3,10,11-Diepoxy-3,10-diisopropyl-2,6,7,11-tetramethyl-dodec-4,8-dien-6,7-diol (**22**). Smp. 118-121° (aus Hexan/Äther). - IR.: 3610w s, 3570m, 3420w br., 3000m, 2970s, 2930m, 2920m s, 2875m, 2230w, 1465m s, 1460m, 1450m, 1390m s, 1385m s, 1378s, 1365m, 1338s, 1318m, 1300w, 1261m, 1221m, 1180w, 1160w, 1140w s, 1120s, 1070m, 1035w s, 1025m, 978w, 955w s, 945w, 935w, 919w, 881m, 861m, 705w, 650w. - <sup>1</sup>H-NMR.: Jedes Signal des Spektrums entspricht je zwei überlagerten Signalen der jeweils gleichen Multiplizität; 1,01 und 1,10 (*d*, *J* = 7, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-C(3) und (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-C(10)); 1,31, 1,45 und 1,48 (*s*, 3H-C(1), H<sub>3</sub>C-C(2), H<sub>3</sub>C-C(6), H<sub>3</sub>C-C(7), H<sub>3</sub>C-C(11) und 3H-C(12)); 1,56 (*Septett*, überlagert durch *s* bei 1,45 und 1,48 *J* = 7, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-C(3) und (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-C(10)); 2,92 (*s*, HO-C(6) und HO-C(7)). - <sup>13</sup>C-NMR.: Im breitbandenkoppelten Spektrum werden für die C-Atome der Methylgruppen an C(6) und C(7) getrennte Signale beobachtet; für die übrigen C-Atome tritt jeweils nur ein Signal auf, das je zwei überlagerten Signalen der jeweils gleichen Multiplizität entspricht; 18,66, 19,13 und 23,63 (*q*, 2*q* überlagert bei 18,66, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-C(3), (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-C(10), C(1), C(12), H<sub>3</sub>C-C(2) und H<sub>3</sub>C-C(11)); 23,30 und 23,39 (*q*, H<sub>3</sub>C-C(6) und H<sub>3</sub>C-C(7)); 31,21 (*d*, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-C(3) und (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-C(10)); 64,37 und 64,82 (*s*, C(2), C(3), C(10) und C(11)); 73,55 (*s*, C(6) und C(7)); 81,30 und 87,67 (*s*, C(4), C(5), C(8) und C(9)). - MS.: *m/e* = 344 (1, M<sup>+</sup> - 18), 328 (3), 301 (3), 287 (2), 271 (3), 213 (10), 165 (10), 164 (28), 149 (18), 139 (12), 124 (15), 123 (35), 109 (21), 43 (100).

C<sub>22</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub> (362,49) Ber. C 72,89 H 9,45% Gef. C 73,06 H 9,39%

5,6-Epoxy-5-isopropyl-6-methyl-2-(1',4'-dioxacyclohex-2'-yl)hept-3-in-2-ol (**23**). Sdp. 150°/0,03 Torr. - IR.: 3615w, 3575m, 3450w br., 3000m s, 2970s, 2930m, 2915m, 2860s, 1465m s, 1459m s, 1450m, 1390m s, 1378s, 1365s, 1355s, 1330m, 1300m, 1288w, 1268m, 1228m, 1170w, 1140m s, 1121s, 1102s, 1080m, 1050w, 1030w, 990w, 957w, 930w s, 921s, 912m, 908m, 895m, 885s s, 878s, 865m, 710w. - <sup>1</sup>H-NMR.: es liegt ein Stereoisomerenmisch vor; für die H-Atome von 3H-C(1) und HO-C(2) sieht man je zwei Singulette; die Integration über diese Signale ergibt ein Isomerenverhältnis von

2:3; 1,02 und 1,12 ( $d, J = 7$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}(5)$ ); 1,30 und 1,44 ( $s$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$  und  $3\text{H}-\text{C}(7)$ ); 1,38 und 1,42 ( $s$ ,  $3\text{H}-\text{C}(1)$ ); 1,55 (*Septett*,  $J = 7$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}(5)$ ); 2,74 und 2,89 ( $s$ ,  $\text{HO}-\text{C}(2)$ ); 3,24-3,97 (stark strukturiertes  $m$ ,  $\text{H}-\text{C}(2')$ ,  $2\text{H}-\text{C}(3')$ ,  $2\text{H}-\text{C}(5')$  und  $2\text{H}-\text{C}(6')$ ). -  $^{13}\text{C}$ -NMR.: Dem Spektrum zufolge liegt ein Stereoisomerengemisch vor; im breitbandenkoppelten Spektrum beobachtet man Aufspaltung der Signale für C(1): ( $q$  bei 25,90, 25,98, 26,09 und 26,17); für  $\text{H}_2\text{C}-\text{C}(3')$  des 1,4-Dioxacyclohexylsubstituenten an C(2): ( $t$ , bei 66,02, 66,11); für C(2'): ( $d$  bei 80,00 und 80,35); für C(2): ( $s$  bei 67,67 und 67,92); für C(3) bzw. C(4): ( $s$  bei 80,35 und 80,65 bzw. 86,84, 87,42); 18,50, 18,59, 19,08 und 23,18 ( $q$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}(5)$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$  und C(7)); 66,95 und 67,38 ( $t$ , C(5') und C(6')); 31,09 ( $d$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}(5)$ ); 64,18 und 64,75 ( $s$ , C(5) und C(6)). - MS.:  $m/e = 268$  (noch sichtbar,  $M^+$ ,  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_4$ ), 253 (1), 225 (1), 210 (3), 195 (4), 182 (5), 181 (5), 167 (7), 165 (7), 151 (7), 149 (10), 137 (15), 124 (10), 123 (36), 109 (23), 95 (13), 87 (37), 73 (24), 45 (10), 43 (100), 41 (10).

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_4$  (268,34) Ber. C 67,13 H 9,02% Gef. C 67,75 H 9,11%

2.6. Orientierende Bestrahlungsversuche. 2.6.1. Photolyse von **7** in Gegenwart von Acetyldicarbonsäuredimethylester (Versuchsordnung I, Quarz). 5 ml einer Acetonitrillösung, 0,055 m an **7** und 0,11 m an Acetyldicarbonsäuredimethylester, wurden unter Argon mit der Lampe A 9 Std. bestrahlt. Die  $^1\text{H}$ -NMR.- und GC.-Analyse der i.RV. eingeeengten Photolyseelösung zeigte bei einem Eduktumsatz von 80% ein zu Versuch 2.1. analoges Produktbild.

2.6.2. Photolyse von **7** in 2,3-Dimethyl-2-buten (Versuchsordnung I, Quarz). 50 mg (0,27 mmol) **7** wurden in 5 ml 2,3-Dimethyl-2-buten gelöst und 11 Std. unter Argon mit der Lampe A bis zu einem Eduktumsatz von ca. 80% bestrahlt. Das Rohprodukt stellt der  $^1\text{H}$ -NMR.-, GC.- und DC.-Analyse zufolge ein komplexes Produktengemisch dar, das u.a. vermutlich Methylidenverbindungen enthält. (IR.:  $3090\text{ cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$ -NMR.: Signale bei 4,9 ppm). Neben den Dimeren **9A** und **9B** konnte ferner ein Oxetan (IR.:  $3000s$ ,  $2970s$ ,  $2930s$ ,  $1392s$ ,  $1373s$ ,  $1070s$ ,  $881s$ ; MS.:  $m/e = 264$  (1.  $M^+$ ,  $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_2$ ), 249 (9), 191 (92), 84 (100), 69 (70), 43 (58)) nachgewiesen werden.

2.7. Photolyse des Diketons **8**. 2.7.1. Photolyse von **8** in Acetonitril mit Licht von  $\lambda = 254\text{ nm}$ . (Versuchsordnung I, Quarz). 50 mg (0,27 mmol) **8** wurden in 5 ml Acetonitril gelöst und 30 Std. mit der Lampe A unter Argon bestrahlt. Unter unspezifischer Produktenbildung betrug die Eduktabnahme 85%. Das gleiche Verhalten wurde bei der Photolyse von **8** in  $\text{CD}_3\text{CN}$  im NMR.-Messrohr beobachtet.

2.7.2. Photolyse von **8** in Acetonitril mit Licht von  $\lambda \geq 280\text{ nm}$  (Versuchsordnung I, Pyrex). 50 mg (0,27 mmol) **8** wurden in 5 ml Acetonitril gelöst und 10 Std. unter Argon mit der Lampe B bestrahlt. Unter unspezifischer Produktenbildung betrug die Eduktabnahme 80%. Das gleiche Verhalten wurde bei der Photolyse von **8** in Acetonitril- $d_3$  im NMR.-Messrohr beobachtet.

2.7.3. Photolyse von **8** in Cyclopentan mit Licht von  $\lambda \geq 280\text{ nm}$  (Versuchsordnung II, Pyrex). 1,9 g (10,6 mmol) **8** wurden 2 Std. in 190 ml Cyclopentan gelöst und unter Argon mit der Lampe B bestrahlt (Eduktumsatz: 90%). Die Lösung wurde eingeeengt (*Vigreux*-Kolonnen, Normaldruck) und das Rohprodukt an Kieselgel in Hexan/Pentan/Äther in 19 Fraktionen aufgetrennt (die Polarität des Laufmittelgemisches wurde während des SC. kontinuierlich erhöht). Durch erneute SC. und GC. einzelner Fraktionen konnten folgende Produkte isoliert und deren prozentuale Anteile aus der Auswaage und GC.-Analyse abgeschätzt werden: 20% Alkohol **12**, 8% Cyclopentylcyclopentan (**15**), 6% Dimer **26A**, 8% Dimer **26B**, 8% Alkohol **27** und 4% Alkohol **28**. 45% des Eluates enthielten nicht aufgetrennte Gemische unbekannter Produkte.

6,7-Dihydroxy-3,10-diisopropyl-3,6,7,10-tetramethyldodec-4,8-diin-2,11-dion (**26**). - Dimer A: Sdp.  $160^\circ/0,015\text{ Torr}$ . - IR.:  $3565m$ ,  $3440m$  br.,  $2990m$  s,  $2970s$ ,  $2940m$ ,  $2910m$  s,  $2880m$ ,  $2230w$ ,  $1715s$ ,  $1460m$ ,  $1445m$ ,  $1415w$ ,  $1385m$  s,  $1375s$  s,  $1371s$ ,  $1352s$ ,  $1335s$ ,  $1230w$  s,  $1205m$ ,  $1170w$ ,  $1135m$  s,  $1118s$ ,  $1100m$ ,  $1060s$ ,  $1045m$  s,  $965w$ ,  $945w$  s,  $920m$ ,  $900w$ . -  $^1\text{H}$ -NMR.: jedes Signal des Spektrums entspricht je zwei überlagerten Signalen der jeweils gleichen Multiplizität; 0,90 und 0,94 ( $d, J = 7$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}(3)$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}(10)$ ); 1,20 ( $s$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3)$  und  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(10)$ ); 1,49 ( $s$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$  und  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(7)$ ); 2,08 (*Septett*,  $J = 7$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}(3)$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}(10)$ ); 2,26 ( $s$ ,  $3\text{H}-\text{C}(1)$  und  $3\text{H}-\text{C}(12)$ ); 3,10-3,35 (br., unstrukturiertes Signal,  $\text{HO}-\text{C}(6)$  und  $\text{HO}-\text{C}(7)$ ). -  $^{13}\text{C}$ -NMR.: Im breitbandenkoppelten Spektrum werden für die C-Atome  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(7)$ , C(5) und C(8) getrennte Signale beobachtet; für die übrigen C-Atome tritt nur ein Signal auf, das je zwei überlagerten Signalen der jeweils gleichen Multiplizität entspricht; 17,32, 18,94, 21,14 und 23,72 ( $q$ , C(1), C(12),  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3)$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(10)$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}(3)$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}(10)$ ); 27,16 und 27,28 ( $q$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$  und  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(7)$ ); 34,62 ( $d$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}(3)$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}(10)$ ); 53,16 und 73,66 ( $s$ , C(3), C(6), C(7) und C(10)); 85,68

(s, C(4) und C(9)); 87,51 und 87,60 (s, C(5) und C(8)); 208,63 (s, C(2) und C(11)). - MS.:  $m/e = 329$  (noch sichtbar,  $M^+ - 33$ ), 319 (noch sichtbar,  $M^+ - 43$ ), 301 (2), 287 (5), 259 (5), 217 (4), 181 (10), 167 (6), 139 (93), 123 (11), 43 (100).

$C_{22}H_{34}O_4$  (362,49) Ber. C 72,89 H 9,45% Gef. C 73,03 H 9,34%

*Dimer B*. Sdp. 165°/0,02 Torr. - IR.: 3620w, 3565m, 3445w br. 3000s S, 2975s, 2940m, 2910m S, 2880m, 2240w, 1720s, 1460m, 1450m, 1415m, 1390m S, 1385m, 1370s, 1355s, 1335m, 1325m S, 1225m S, 1205s, 1120s, 1092m, 1060m, 965w, 926m, 892w. -  $^1H$ -NMR.: jedes Signal des Spektrums entspricht je zwei überlagerten Signalen der jeweils gleichen Multiplizität; 0,90 und 0,95 ( $d, J = 7$ ,  $(CH_3)_2CH-C(3)$  und  $(CH_3)_2CH-C(10)$ ); 1,22 (s,  $H_3C-C(3)$  und  $H_3C-C(10)$ ); 1,58 (s,  $H_3C-C(6)$  und  $H_3C-C(7)$ ); 2,09 (Septett,  $J = 7$ ,  $(CH_3)_2CH-C(3)$  und  $(CH_3)_2CH-C(10)$ ); 2,28 (s,  $3H-C(1)$  und  $3H-C(12)$ ); 3,31 (br. s,  $HO-C(6)$  und  $HO-C(7)$ ). -  $^{13}C$ -NMR.: bis auf die Signale der C-Atome  $H_3C-C(6)$ ,  $H_3C-C(7)$ , C(5) und C(8), die getrennte Signale ergeben, entspricht jedes Signal des Spektrums je zwei überlagerten Signalen der jeweils gleichen Multiplizität; 17,29, 18,95, 21,28 und 25,28 (q, C(1), C(12),  $H_3C-C(3)$ ,  $H_3C-C(10)$ ,  $(CH_3)_2CH-C(3)$  und  $(CH_3)_2CH-C(10)$ ); 27,30 und 27,41 (q,  $H_3C-C(6)$  und  $H_3C-C(7)$ ); 34,62 (d,  $(CH_3)_2CH-C(3)$  und  $(CH_3)_2CH-C(10)$ ); 53,17 und 73,61 (s, C(3), C(6), C(7) und C(10)); 86,01 und 86,12 (s, C(5) und C(8)); 86,61 (s, C(4) und C(9)); 208,78 (s, C(2) und C(11)). - MS.:  $m/e = 329$  (1,  $M^+ - 33$ ), 319 (0,5,  $M^+ - 43$ ), 301 (3), 287 (8), 259 (9), 217 (5), 181 (18), 167 (10), 140 (14), 139 (100), 123 (16), 97 (8), 43 (95).

*6-Hydroxy-3-isopropyl-3-methyl-hept-4-in-2-on (27)*; Sdp. 90-95°/0,005 Torr. - IR.: 3620m, 3450m, 2970s, 2940s, 2910m S, 2880s, 2230w, 1715s, 1460m, 1450m, 1415m, 1390m, 1385m, 1371s, 1352s, 1328m, 1250w, 1205s, 1175w S, 1120s, 1095m, 1080m, 1065m, 1052m, 1032m, 995w, 965w, 950w, 925w, 910w, 880w. -  $^1H$ -NMR.: 0,88 und 0,92 ( $d, J = 7$ ,  $(CH_3)_2CH-C(3)$ ); 1,20 (s,  $H_3C-C(3)$ ); 1,43 ( $d, J = 7$ ,  $3H-C(7)$ ); 2,08 (Septett,  $J = 7$ ,  $(CH_3)_2CH-C(3)$ ); 2,27 (s,  $3H-C(1)$ ); 2,72 (s,  $HO-C(6)$ ); 4,48 (q,  $J = 7$ ,  $H-C(6)$ ). - MS.:  $m/e = 167$  (1,  $M^+ - 15$ ), 149 (1,  $M^+ - 15 - 18$ ), 138 (42), 123 (44), 122 (10), 107 (45), 91 (12), 79 (10), 43 (100), 41 (15).

$C_{11}H_{18}O_2$  (182,25) Ber. C 72,49 H 9,96% Gef. C 72,41 H 9,96%

*3-Hydroxy-6-isopropyl-3,6-dimethyl-oct-4-in-2,7-dion (28)*. GC.-isoliert. - IR.: 3610w, 3475m, 2970s, 2935m, 2910m S, 2878m, 2230w, 1720s, 1460m, 1448m, 1418m, 1392m, 1388m, 1371s, 1355s, 1325m, 1230s S, 1208s, 1160s, 1115s, 1095m S, 1075m, 1062m, 1045w, 1032w, 1010w, 1000w S, 962m, 918w, 900w. -  $^1H$ -NMR.: 0,90 und 0,94 ( $d, J = 7$ ,  $(CH_3)_2CH-C(6)$ ); 1,22 (s,  $H_3C-C(6)$ ); 1,58 (s,  $H_3C-C(3)$ ); 2,12 (Septett,  $J = 7$ ,  $(CH_3)_2CH-C(6)$ ); 2,26 und 2,34 (s,  $3H-C(1)$  und  $3H-C(8)$ ); 3,84 (s,  $HO-C(3)$ ). - MS.:  $m/e = 209$  (noch sichtbar,  $M^+ - 15$ ), 181 (19), 164 (2), 163 (1), 149 (6), 139 (20), 123 (6), 121 (7), 97 (7), 43 (100), 41 (4).

$C_{13}H_{20}O_3$  (224,29) Ber. C 69,61 H 8,99% Gef. C 69,59 H 8,99%

**3. Versuche zum Strukturbeleg der Photoprodukte 8, 21, 22, 23, 26 (A+B), 27 und 28.** - 3.1. *Hydrierung von 8*. 123 mg (0,68 mmol) **8** wurden in 2 ml Äthanol aufgenommen und mit ca. 20 mg 10proz. Pd/BaSO<sub>4</sub> versetzt. Man rührte das Gemisch über Nacht unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre. Nachdem der Katalysator durch Abnutschen über *Celite* abgetrennt worden war, wurde das Lösungsmittel abdestilliert. Als Produkt erhielt man quantitativ das Diketon **30**; Sdp. 65°/0,07 Torr.

*3-Isopropyl-3-methyl-hepta-2,6-dion (30)*. - IR.: 2970s, 2945m S, 2900w S, 2880w, 1720s, 1702s, 1465m, 1458m, 1442m, 1415m, 1392m, 1378m S, 1355s, 1282w, 1242w, 1210w, 1190w S, 1160m, 1112w, 1090w, 1065w, 965w. -  $^1H$ -NMR.: 0,78 und 0,88 ( $d, J = 7$ ,  $(CH_3)_2CH-C(3)$ ); 0,90 (s,  $H_3C-C(3)$ ); 1,52-1,85 und 1,85-2,38 (m,  $2H-C(4)$ ,  $2H-C(5)$  und  $(CH_3)_2CH-C(3)$ ); 2,00 und 2,05 (s,  $3H-C(1)$  und  $3H-C(7)$ ). -  $^{13}C$ -NMR.: 14,97, 16,93, 18,01, 25,59 und 29,81 (q, C(1), C(7),  $H_3C-C(3)$  und  $(CH_3)_2CH-C(3)$ ); 29,46 und 38,70 (t, C(4) und C(5)); 33,65 (d,  $(CH_3)_2CH-C(3)$ ); 53,73 (s, C(3)); 207,32 und 212,74 (s, C(2) und C(6)). - MS.:  $m/e = 185$  (1,  $M^+ + 1$ ), 141 (9), 124 (24), 123 (45), 85 (10), 84 (11), 83 (56), 72 (10), 71 (11), 69 (10), 58 (11), 55 (18), 43 (100), 41 (14).

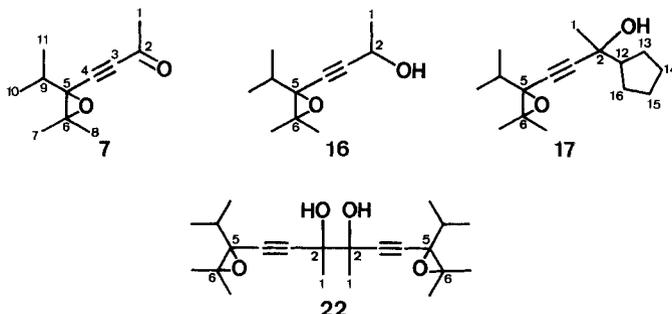
$C_{11}H_{20}O_2$  (184,27) Ber. C 71,27 H 11,09% Gef. C 71,69 H 10,94%

3.2. *Hydrierung eines E/Z-(1:1)-Gemisches von 31*. 19 mg (0,104 mmol) des Gemisches **31** wurden in 1 ml Äthanol analog der Vorschrift 3.1. hydriert. Als Produkt erhielt man quantitativ **30**.

3.3. *Dehydratisierung von 23*. Unter Rühren und Eiskühlung wurden zu einer Lösung von 58 mg (0,22 mmol) **23** in 5 ml Pyridin 50  $\mu$ l (0,55 mmol) Phosphoroxychlorid getropft. Das Gemisch wurde 48 Std. bei RT. gerührt und dann auf Eis gegossen. Man extrahierte mit Äther, wusch die organische Phase 2mal mit verd. Salzsäure und arbeitete auf. Das DC. des Rohproduktes wies neben Edukt **23** noch 2 weitere Produkte auf. Durch präparative GC. erhielt man reines Epoxid **29** (Produktanteil laut GC.: 55%).

*5-Isopropyl-6-methyl-2-(1',4'-dioxo-cyclohex-2'-yl)hept-1-en-3-in-5,6-epoxid (29)*. GC.-isoliert. - UV.: (0,106 mg in 10 ml Pentan): 237 (12700). - IR.: 3000w S, 2970s, 2930m, 2915m, 2885m S, 2870m S, 2860s, 1610w, 1465w, 1448m, 1385m, 1375m, 1362m, 1350w, 1315w, 1295w, 1289w, 1278m, 1255w, 1230w S, 1225m, 1165w S, 1121s, 1105s, 1080m, 1050w, 960w, 940w S, 935w, 915m, 905s, 880m, 862w. -  $^1\text{H-NMR}$ .: 1,02 und 1,13 (*d*,  $J=7$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}(5)$ ); 1,34, 1,44 (*s*,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$  und  $3\text{H}-\text{C}(7)$ ); 1,62 (*Septett*,  $J=7$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}(5)$ ); 3,38-4,10 (*m*,  $\text{H}-\text{C}(2')$ ,  $2\text{H}-\text{C}(3')$ ,  $2\text{H}-\text{C}(5')$  und  $2\text{H}-\text{C}(6')$ ); 5,44-5,51 und 5,55-5,63 (*m*,  $w_{1/2}=5$ ,  $2\text{H}-\text{C}(1)$ ). - MS.:  $m/e=250$  (noch sichtbar,  $M^+$ ,  $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3$ ), 235 (1), 232 (noch sichtbar), 219 (14), 207 (10), 191 (10), 179 (6), 177 (10), 163 (10), 149 (16), 147 (36), 121 (10), 119 (12), 105 (14), 91 (15), 87 (100), 79 (10), 77 (12), 59 (10), 43 (48), 41 (18).

Schema 16

Tabelle 1.  $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten

C-Atom <sup>8)</sup>	7	16	17	22
1	32,67	24,46	29,25	23,30; 23,39
2	182,88	57,61	71,08	73,55
3	84,78	79,11	79,54	81,30
4	88,01	88,68	89,29	87,67
5	64,92; 64,18	65,13; 64,41	64,99; 64,17	64,82; 64,37
6	64,92; 64,18	65,13; 64,41	64,99; 64,17	64,82; 64,37
7	23,17; 19,10	23,12; 19,10	23,26; 19,15	23,63; 19,13
8	23,17; 19,10	23,12; 19,10	23,26; 19,15	23,63; 19,13
9	30,98	31,09	31,15	31,21
10	18,41	18,55; 18,45	18,65; 18,55	18,66
11	18,41	18,55; 18,45	18,65; 18,55	18,66
12	-	-	51,04	-
13	-	-	28,78; 27,83	-
14	-	-	26,12	-
15	-	-	26,12	-
16	-	-	28,78; 27,83	-

<sup>8)</sup> Die Numerierung der C-Atome stimmt nicht mit der aus der Nomenklatur hervorgehenden Numerierung überein, sondern bezieht sich auf diejenige der voranstehenden Schemata.

3.4. *Oxydation mit MnO<sub>2</sub>*. Allgemeine Vorschrift: die Substanz wurde in 5-10 ml Methylenchlorid gelöst und mit der 20fachen Gewichtsmenge (bzgl. Edukt) an aktiviertem MnO<sub>2</sub> [24] versetzt. Man rührte das Gemisch über Nacht bei RT., filtrierte über *Celite* ab und engte ein.

3.4.1. *Oxydation der Diole 21 und 22*. 2 mg (0,008 mmol) **21** bzw. 10 mg (0,028 mmol) **22** wurden nach 3.4. behandelt und lieferten als einziges Produkt **7**.

3.4.2. *Oxydation der Dimere 26 (A+B)*. 19 mg (0,052 mmol) **26A** bzw. 7 mg (0,019 mmol) **26B** wurden nach 3.4. behandelt und lieferten als einziges Produkt das Diketon **8**.

3.4.3. *Oxydation von 27 und 28*. 15 mg (0,082 mmol) **27** bzw. 13 mg (0,058 mmol) **28** wurden nach 3.4. behandelt und ergaben als einziges Produkt das Diketon **8**.

3.5. *Reduktion von 7*. Zur Vorlage von 500 mg (28 mmol) Epoxid **7** in 10 ml Methanol wurden langsam unter Rühren und Eiskühlung 2 ml einer Lösung von 500 mg NaBH<sub>4</sub> in 0,5 ml 2N NaOH und 4,5 ml Wasser getropft. Nach 30 Min. wurde das Reaktionsgut mit 50 ml Äther versetzt und mit Natriumchlorid gesättigt. Die Aufarbeitung ergab 482 mg (96%) reinen Alkohol **16**.

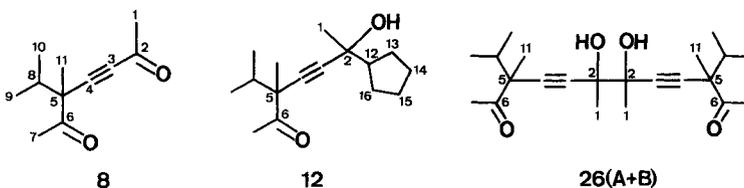
3.6. *Gegenüberstellung der <sup>13</sup>C-NMR.-Daten von 7, 16, 17, 22 bzw. 8, 12, 26(A+B) und 13, 14, 9(A+B)*.

4. *Weitere Versuche*. - 4.1. *Thermolyse von 7 bei 180°*. - 4.1.1. 20 mg (0,11 mmol) **7** wurden in einem neutralgewaschenen Pyrexrohr unter Argon im HV. eingeschmolzen und 1 Std. auf 180° erhitzt, wobei zu ca. 3% Zersetzung auftrat (DC.- und GC.-Analyse).

4.1.2. Analog zu 4.1.1. wurden 0,2 ml einer 0,55M Lösung von **7** in Cyclopentan 1 Std. auf 180° erhitzt, wobei **7** unverändert blieb.

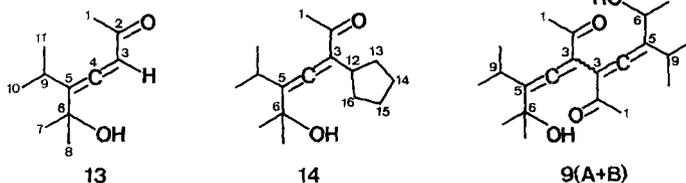
4.2. *Behandlung von 7 mit Bortrifluorid-äthylätherat*. Zur Vorlage von 2 g (11 mmol) **7** in 400 ml Benzol wurden bei RT. unter starkem Rühren 800 mg (5,6 mmol) Bortrifluoridäthylätherat gegeben. Man rührte 10 Min. und versetzte die orange-rote Lösung mit 50 ml Wasser. Das Reaktionsgut wurde

Schema 17


 Tabelle 2. <sup>13</sup>C-NMR.-Daten

C-Atom <sup>8)</sup>	<b>8</b>	<b>12</b>	<b>26A</b>	<b>26B</b>
1	32,74	29,41	27,28; 27,16	27,41; 27,30
2	183,47	71,04	73,66	73,61
3	92,92	88,80	87,51; 87,60	86,01; 86,12
4	85,40	84,15	85,68	86,61
5	53,38	52,98	53,16	53,17
6	205,81	209,19	208,63	208,78
7	27,61	27,58	23,72	25,28
8	34,71	34,61	34,62	34,62
9	18,86; 17,17	18,89; 17,28	18,94; 17,32	18,95; 17,29
10	18,86; 17,17	18,89; 17,28	18,94; 17,32	18,95; 17,29
11	20,75	21,63	21,14	21,28
12	-	51,31	-	-
13	-	28,78; 27,83	-	-
14	-	26,25	-	-
15	-	26,25	-	-
16	-	28,78; 27,83	-	-

Schema 18

Tabelle 3.  $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten

C-Atom <sup>8)</sup>	13	14	9A	9B
1	26,44	27,24	26,76	26,76
2	199,67	199,54	197,46	197,09
3	101,75	118,63	106,46	107,34
4	209,86	206,51	210,27	209,30
5	123,79	124,26	125,45	124,08
6	71,39	71,76	71,52	71,81
7	29,45; 29,36	29,91; 29,62	29,14; 27,96	29,41; 29,
8	29,45; 29,36	29,91; 29,62	29,14; 27,96	29,41; 29,
9	27,85	28,07	29,14	28,81
10	24,03; 23,92	24,76; 23,84	24,05; 23,97	24,07; 23,6
11	24,03; 23,92	24,76; 23,84	24,05; 23,97	24,07; 23,6
12	-	37,13	-	-
13	-	32,73; 32,12	-	-
14	-	25,22	-	-
15	-	25,22	-	-
16	-	32,73; 32,12	-	-

mit ges. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und die organische Phase aufgearbeitet. Die SC. des Rohproduktes im Hexan/Pentan/Äther 1:1:1 an Kieselgel lieferte 634 mg (32%) 1,5-Diketon **8**, 929 mg (46%) 1,4-Diketon **49** und 167 mg (8%) Fluorhydrin **50**.

6,6-Dimethyl-7-methyl-oct-3-in-2,5-dion (**49**). Sdp. 50°/0,03 Torr. - UV. (0,3222 mg in 10 ml Pentan): 212 (3826), 221 (4162), 230 (4637), 240 (3352); 3,4 mg in 5 ml Pentan: 310 (79). - IR.: 2970s, 2940m, 2920m S, 2880m, 2190w, 1690s S, 1680s, 1462m, 1445m S, 1413m, 1395m, 1382m, 1370m, 1358m, 1250m, 1195s, 1146w, 1104w S, 1078s, 1046s, 1016w, 994m, 970w, 888w. -  $^1\text{H-NMR}$ .: 0,89 (*d*,  $J=7$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(7)$  und  $3\text{H}-\text{C}(8)$ ); 1,09 (2s,  $(\text{CH}_3)_2-\text{C}(6)$ ); 2,12 (*Septett*,  $J=7$ ,  $\text{H}-\text{C}(7)$ ); 2,40 (*s*,  $3\text{H}-\text{C}(1)$ ). -  $^{13}\text{C-NMR}$ .: 17,34 (2*q*,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(7)$  und  $\text{C}(8)$ ); 19,73 (2*q*,  $(\text{CH}_3)_2-\text{C}(6)$ ); 32,36 (*q*,  $\text{C}(1)$ ); 33,60 (*d*,  $\text{C}(7)$ ); 51,61 (*s*,  $\text{C}(6)$ ); 83,14, 85,94 (*s*,  $\text{C}(3)$  und  $\text{C}(4)$ ); 182,37 und 192,57 (*s*,  $\text{C}(2)$  und  $\text{C}(5)$ ). - MS.: *m/e* = 180 (< 1,  $\text{M}^+$ ,  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$ ), 165 (2), 138 (9), 110 (11), 96 (100), 85 (68), 57 (14), 53 (12), 43 (100), 41 (23).

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$  (180,24) Ber. C 73,30 H 8,95% Gef. C 73,29 H 8,83%

5-Fluor-6-hydroxy-5-isopropyl-6-methyl-hept-3-in-2-on (**50**). Sdp. 65°/0,01 Torr. - UV. (0,2754 mg in 10 ml Pentan): 217 (8170), 225 (6750). - IR.: 3600m, 3590m, 3470m br., 3000s S, 2985s, 2965s, 2940m, 2920m S, 2880m, 2210s, 1680s, 1465m, 1458m S, 1450m S, 1415m, 1390m, 1382s, 1370s, 1355s, 1323m, 1304m, 1210s, 1169s, 1133m, 1120m S, 1040s, 1018s, 1000m S, 980m, 963m, 937m, 930m, 923m, 882w. -  $^1\text{H-NMR}$ .: 1,01-1,16 (8 Liniensystem,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}(5)$ ); 1,39 und 1,16 (*s*,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$  und  $3\text{H}-\text{C}(7)$ ); 2,05 (*Quintett*,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}(5)$ ); 2,32 (*s*,  $3\text{H}-\text{C}(1)$ ); 2,79 (br. *s*,  $\text{HO}-\text{C}(6)$ ). -  $^{13}\text{C-NMR}$ .: 18,36 und 18,93 (*q*, dublettiert durch Kopplung mit  $\text{F}-\text{C}(5)$ ,  $J=2,1$  und  $J=4,4$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}(5)$ ); 22,80 und 23,75 (*q*, dublettiert durch Kopplung mit  $\text{F}-\text{C}(5)$ ,  $J=7,6$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$  und  $\text{C}(7)$ ); 32,72 (*q*,  $\text{C}(1)$ ); 34,27 (*d*,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}(5)$ ); 78,34 (*s*, dublettiert durch Kopplung mit  $\text{F}-\text{C}(5)$ ,  $J=22,5$ ,  $\text{C}(6)$ ); 85,42 (*s*,  $\text{C}(3)$ ); 91,24 (*s*,  $\text{C}(4)$ ); 98,49 (*s*, dublettiert durch Kopplung mit  $\text{F}-\text{C}(5)$ ,  $J=176$ ,  $\text{C}(5)$ ); 184,16 (*s*,  $\text{C}(2)$ ). -

MS.:  $m/e = 185 (<1, M^+ - 15)$ , 165 (<1), 158 (11), 140 (34), 139 (20), 138 (25), 137 (10), 125 (17), 123 (11), 110 (38), 107 (10), 97 (13), 96 (11), 97 (17), 81 (10), 67 (10), 61 (18), 53 (13), 43 (100), 41 (26).

$C_{11}H_{17}O_2F$  (200,24) Ber. C 65,97 H 8,56 F 9,49% Gef. C 65,95 H 8,48 F 9,36%

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der ETHZ (Leitung: W. Manser) ausgeführt. Die Aufnahme der NMR.-Spektren verdanken wir Fr. B. Brandenberg 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 Hilfe bei der Herstellung des Epoxyins 7 danken wir Herrn K. Job.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 92. Mitt.: S. Iwasaki, *Helv.* 59, 2753 (1976).
- [2] B. R. von Wartburg, H. R. Wolf & O. Jeger, *Helv.* 56, 1948 (1973).
- [3] J. Ehrenfreund, Y. Gaoni & O. Jeger, *Helv.* 57, 2704 (1974).
- [4] A. P. Alder & H. R. Wolf, *Helv.* 58, 1048 (1975).
- [5] B. R. von Wartburg, H. R. Wolf & O. Jeger, *Helv.* 59, 727 (1976).
- [6] H. Eichenberger, H. R. Wolf & O. Jeger, *Helv.* 59, 1253 (1976).
- [7] *Beilsteins Handbuch der organischen Chemie*, Bd. 5/1 (4. Ergänzungsband), S. 308, Verlag Springer, Berlin 1976.
- [8] A. Dey, H. R. Wolf & O. Jeger, in Vorbereitung.
- [9] J. A. Marshall & H. Roebke, *J. org. Chemistry* 33, 840 (1968).
- [10] S. L. Murov, in «Handbook of Photochemistry», S. 88, Verlag Marcel Dekker Inc., New York 1973.
- [11] P. H. Mazzochi & M. W. Bowen, *J. org. Chemistry* 40, 2689 (1975).
- [12] M. J. Jørgensen, *Tetrahedron Letters* 1966, 5811.
- [13] W. J. Hehre, J. A. Pople, W. A. Lathan, L. Radom, E. Wasserman, *J. Amer. chem. Soc.* 98, 4378 (1976).
- [14] H. Dürr, in «Methoden der organischen Chemie» (Houben-Weyl), Bd. IV/5b, S. 1158ff., Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1975.
- [15] s. [10], S. 67.
- [16] S. B. Polovsky & R. W. Franck, *J. org. Chemistry* 39, 3010 (1974).
- [17] R. S. Becker, R. O. Bost, J. Kolc, N. R. Bertoniere, R. L. Smith & G. W. Griffin, *J. Amer. chem. Soc.* 92, 1302 (1970).
- [18] L. M. Kostochka, E. P. Serebryakov, V. F. Kucherov, *Z. Org. Chim* 1973, 1611.
- [19] H. E. Zimmermann & J. A. Pincock, *J. Amer. chem. Soc.* 95, 3246 (1973).
- [20] H. Eichenberger, H. R. Wolf & O. Jeger, in Vorbereitung.
- [21] I. G. Guest & B. A. Marples, *J. chem. Soc. (C)* 1970, 1626.
- [22] J. Th. Clerc, E. Pretsch, S. Sternhell in « $^{13}C$ -Kernresonanzspektroskopie», S. 188, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt/Main 1973.
- [23] M. P. Zink, H. R. Wolf, E. P. Müller, W. B. Schweizer & O. Jeger, *Helv.* 59, 32 (1976).
- [24] J. Attenburrow, A. F. B. Cameron, J. H. Chapman, R. M. Evans, B. A. Hems, A. B. A. Jensen & T. Walker, *J. chem. Soc.* 1952, 1094.