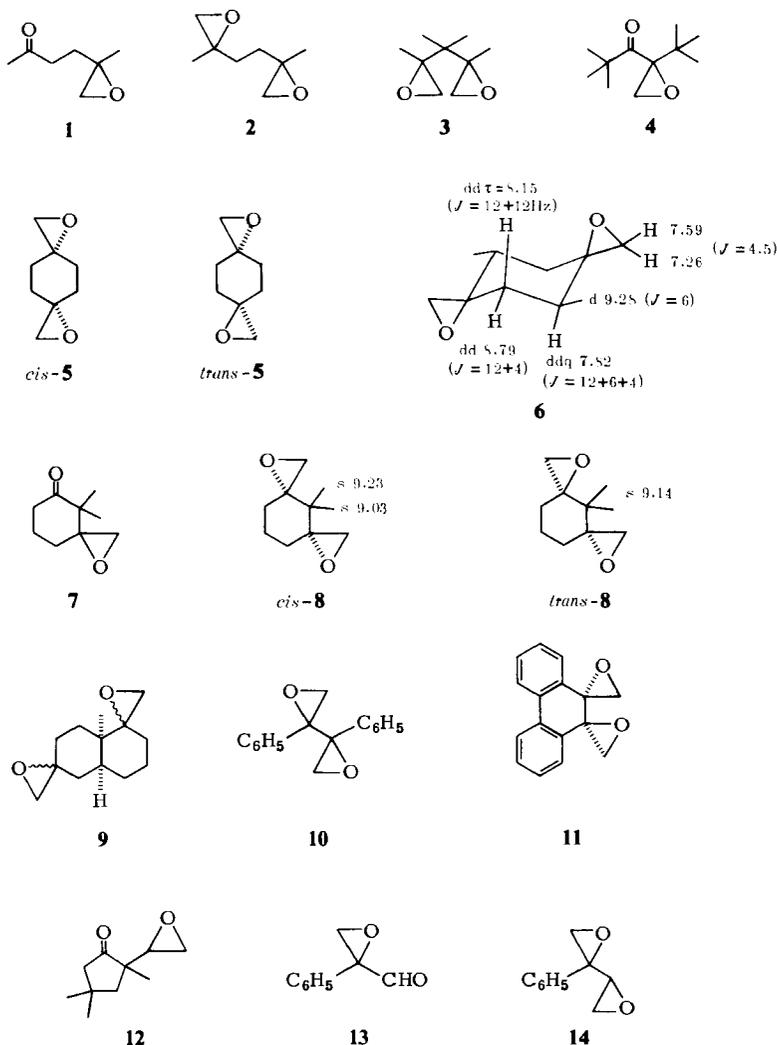




Nach Verfahren A sind in einigen Fällen Bis-epoxide erhalten worden<sup>3)</sup>, die Reaktion versagte jedoch bei 1,2-Diketonen, und 1,3-Diketone wurden nicht eingesetzt. Methode B ist bisher nicht zur Synthese von Bis-epoxiden herangezogen worden.

Wir haben die Darstellbarkeit von Bis-epoxiden aus Dicarbonylverbindungen an einer Reihe von typischen Beispielen untersucht, wobei wir die einfachere und meist bessere Ausbeuten liefernde Methode B anwendeten. Offenkettige, cyclische und aromatische Diketone unterscheiden sich dabei nicht grundsätzlich in ihrem Reaktionsverhalten. Ebenso scheint es unerheblich zu sein, ob ein 1,2-, 1,3- oder 1,4-Diketon eingesetzt wird, sofern eine wesentliche Enolisierung ausgeschlossen wird.



<sup>3)</sup> C. W. Schimmelpfenig und J. A. Reeder, J. Chem. Eng. Data **14**, 133 (1969).

Ausgehend von der Reaktionsführung nach *Cainelli*<sup>2)</sup> (Zutropfen von Butyllithium zu einem Gemisch von Carbonylverbindung und Dibrommethan bei  $-78^{\circ}\text{C}$  in THF) haben wir mit Acetonylacetone zahlreiche Varianten untersucht. Am günstigsten ist es, mit etwa 30% Butyllithium-Überschuß bei  $-80^{\circ}\text{C}$  reagieren zu lassen und noch kurze Zeit bei Raumtemperatur zu rühren. So wurde ein Gemisch von 18% Mono-epoxid **1** und 38% Bis-epoxid **2** erhalten. Größerer Überschuß Butyllithium bzw. längere Reaktionszeit bei Raumtemperatur begünstigen Nebenprodukte, besonders Alkohole. Ersatz des Butyllithiums durch Lithium-Dispersion gibt nur geringe Ausbeuten.

3,3-Dimethyl-2,4-pentandion liefert das Bis-epoxid **3** als *meso-racem*-Gemisch (2 AB-Systeme im NMR-Spektrum), das nicht getrennt werden konnte.

Aus dem sterisch gehinderten Bipivaloyl konnte kein Bis-epoxid, sondern in hohen Ausbeuten nur das Mono-epoxid **4** erhalten werden.

Während aus 1,4-Cyclohexandion ein leicht trennbares 1:1-Gemisch der beiden Bis-epoxide *cis*- bzw. *trans*-**5** gebildet wurde, ließ sich aus 2,5-Dimethyl-1,4-cyclohexandion lediglich das Bis-epoxid **6** isolieren, bei dem die O-Atome *trans*-ständig zueinander und *cis*-ständig zur benachbarten Methylgruppe stehen. Die Zuordnung wurde an Hand der NMR-Daten getroffen: Die Oxiran-Protonen ergeben nur ein AB-System, die Methylgruppen nur ein Dublett. Die Ringprotonen liefern 3 Signale, die durch chemische Verschiebung und Kopplungskonstanten eindeutig zuzuordnen sind. Die tiefe Lage der axialen Protonen der  $\text{CH}_2$ -Gruppen zeigt die Beeinflussung durch die O-Atome.

2,2-Dimethyl-1,3-cyclohexandion ergibt ein trennbares Gemisch des Mono-epoxids **7** und der beiden Bis-epoxide *cis*- und *trans*-**8**. Die nichtäquivalenten  $\text{CH}_3$ -Gruppen von *cis*-**8** liefern im NMR-Spektrum zwei Singulets, während *trans*-**8** nur ein Singulett für beide  $\text{CH}_3$ -Gruppen zeigt.

Das durch Hydrierung von *Wieland-Miescher*-Keton erhältliche 9-Methyl-*cis*-decalin-1,6-dion<sup>4)</sup> ergibt das Bis-epoxid **9**, bei dem die Stereochemie der Oxiranringe nicht geklärt ist.

Die aromatischen Diketone Benzil und Phenanthrenchinon zeigen ein ähnliches Verhalten. Es werden die jeweiligen Bis-epoxide **10** bzw. **11** isoliert, wobei **10** als auch chromatographisch nicht trennbares *meso-racem*-Gemisch auftritt, während bei **11** nur ein Isomeres erscheint, dem wir aus sterischen und elektronischen Gründen die *trans*-Konfiguration zuordnen.

Bei Keto-aldehyden erscheint interessant, ob die Aldehydgruppe bevorzugt reagiert. Das leicht zugängliche 2-Formyl-2,4,4-trimethylcyclopentanone liefert in guten Ausbeuten durch Reaktion der Aldehydgruppe das Mono-epoxid **12**. Das Bis-epoxid läßt sich auch in Spuren nicht nachweisen. Beim Phenylglyoxal hingegen ist die Ketogruppe aktiviert, und es werden nebeneinander das Mono-epoxid **13** und Bis-epoxid **14** gebildet.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

<sup>4)</sup> C. H. Heathcock, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 2042.

## Experimenteller Teil

Die IR- und NMR-Spektren wurden in  $\text{CCl}_4$  aufgenommen. Apparative Ausrüstung: PE 257 und PE 225, Varian A-60 D und HA-100 (TMS als innerer Standard), Varian M-66 (Massenspektren, 70 eV), Perkin-Elmer-Fraktometer F-7 (analyt. GC, Glassäule 28 S 557, Trägergas  $\text{N}_2$ ), Mettler FP-1 (Schmp., unkorrigiert).

Die Analysen verdanken wir unserer mikroanalytischen Abteilung unter Leitung von Frau Dr. U. Faass.

Säulenchromatographie: Kieselgel (Korngröße 0.15–0.30 mm), Benzin (30–60°C)/Äther-Gemische.

### Umsetzung von Dicarbonylverbindungen mit $\text{CH}_2\text{Br}_2/\text{BuLi}$

**Allgemeine Vorschrift:** Der Lösung von 25 mmol Dicarbonylverbindung und 11 g (64 mmol)  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  in 60 ml THF werden bei  $-80^\circ\text{C}$  unter  $\text{N}_2$  30 ml einer 20proz. BuLi-Lösung in Hexan (65 mmol) unter Rühren so zugetropft, daß die Reaktionstemp. nicht über  $-70^\circ\text{C}$  steigt. Danach wird noch 1 h bei  $-80^\circ\text{C}$  gerührt, auf Raumtemp. erwärmen lassen und noch weitere 3 h gerührt, auf Eiswasser gegossen, ausgeäthert und mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach Abziehen der Lösungsmittel verbleibt ein Rohprodukt, das, wie im einzelnen angegeben, gereinigt wird.

**5,6-Epoxy-5-methyl-2-hexanon (1) und 1,2;5,6-Diepoxy-2,5-dimethylhexan (2):** Aus 2.8 g Acetonyl-aceton werden im Siedebereich 65–120°C/6 Torr 2.24 g Rohprodukt erhalten, die säulenchromatographiert werden (Benzin/Äther, 6:4). Die einzelnen Fraktionen werden nach GC entsprechend zusammengefaßt.

1. Fraktion: 1.34 g (38%) **2**, Sdp. 70–78°C/7 Torr (Lit.<sup>5)</sup> 78–80°C/13 Torr. – NMR:  $\tau = 8.72$  (s, 2 $\text{CH}_3$ ), 8.41 (s, 2 $\text{CH}_2$ ), 7.54 (s, 2 $\text{CH}_2\text{O}$ ). – MS:  $m/e = 142$  (82%,  $\text{M}^\oplus$ ), 111 (100), 72 (68), 71 (52), 69 (80).

2. Fraktion: 0.58 g (18%) **1**, Sdp. 105–115°C/6 Torr. – IR: 1715  $\text{cm}^{-1}$  (CO). – NMR:  $\tau = 8.74$  (s,  $\text{CH}_3$ ), 8.1–8.8 (m,  $\text{CH}_2$ ), 7.91 (s,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ), 7.4–7.8 (m,  $\text{CH}_2\text{CO}$ ), 7.56 (s,  $\text{CH}_2\text{O}$ ).

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$  (128.2) Ber. C 65.60 H 9.44 Gef. C 65.71 H 9.39

**1,2;4,5-Diepoxy-2,3,3,4-tetramethylpentan (3) (meso/racem-Gemisch):** Aus 3.2 g 3,3-Dimethyl-2,4-pentandion (dargestellt nach Lit.<sup>5)</sup>) werden 3.9 g Rohprodukt erhalten, die chromatographiert werden (Benzin/Äther, 95:5). 500 mg (13%) farblose Kristalle vom Schmp. 53°C (aus Benzin). meso-: racem-**3** = 60:40 (nach NMR-Integral). – NMR: meso-**3**:  $\tau = 9.20$  (s, 3- $\text{CH}_3$ ), 9.15 (s, 3- $\text{CH}_3$ ), 8.70 (s, angespalten, 2- bzw. 4- $\text{CH}_3$ ), 7.66, 7.33 (AB-Spektrum,  $J = 5$  Hz, B-Teil angespalten,  $\text{CH}_2\text{O}$ ). racem-**3**:  $\tau = 9.18$  (s, 2 3- $\text{CH}_3$ ), 8.71 (s, angespalten, 2- bzw. 4- $\text{CH}_3$ ), 7.73, 7.40 (AB-Spektrum,  $J = 5$  Hz, B-Teil angespalten,  $\text{CH}_2\text{O}$ ). – MS:  $m/e = 156$  (0.4%,  $\text{M}^\oplus$ ), 141 (1.6), 111 (100), 84 (44), 83 (86).

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$  (156.2) Ber. C 69.19 H 10.32 Gef. C 69.27 H 10.13

**2-tert-Butyl-1,2-epoxy-4,4-dimethyl-3-pentanon (4):** Aus 1.7 g (10 mmol) Bipivaloyl (dargestellt nach Lit.<sup>6)</sup>) werden 1.7 g Rohprodukt erhalten, die chromatographiert werden (Benzin/Äther, 95:5). Ausb. 1.1 g (62%), Sdp. 50°C/6 Torr. – IR: 1695  $\text{cm}^{-1}$  (CO). – NMR:  $\tau = 9.00$  (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 8.86 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 7.52, 7.28 (AB-Spektrum,  $J = 4.5$  Hz,  $\text{CH}_2\text{O}$ ). – MS:  $m/e = 184$  (0.4%,  $\text{M}^\oplus$ ), 169 (8), 85 (32), 57 (100).

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$  (184.3) Ber. C 71.70 H 10.94 Gef. C 71.50 H 10.84

**cis- bzw. trans-1,7-Dioxadispiro[2,2,2,2]decan (cis- bzw. trans-5):** 2.8 g 1,4-Cyclohexandion liefern 3.5 g Rohprodukt, aus Benzin Ausb. 2.6 g (75%) cis-/trans-Gemisch (etwa 1:1 nach NMR). Zur Trennung wird chromatographiert (Benzin/Äther, 6:4).

<sup>5)</sup> E. P. Köhler und J. L. E. Erickson, J. Amer. Chem. Soc. **53**, 2307 (1931).

<sup>6)</sup> H. J. Backer, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **57**, 978 (1938).

1. Fraktion: *trans*-5, Schmp. 102°C (aus Benzin) (Lit.<sup>7)</sup> Schmp. 106–108°C). NMR-Spektrum identisch mit Lit.<sup>7)</sup>. – MS: *m/e* = 140 (4%, M<sup>+</sup>), 139 (20), 109 (24), 59 (57), 28 (100).

2. Fraktion: *cis*-5, Schmp. 82°C (aus Benzin) (Lit.<sup>7)</sup> Schmp. 79–81°C). – NMR:  $\tau$  = 8.3 (m, 4CH<sub>2</sub>), 7.51 (s, 2CH<sub>2</sub>O) (Lit.<sup>7)</sup>: 8.28 und 7.46).

4*c,9t*-Dimethyl-1*r,7t*-dioxadisp[ro[2,2,2,2]decan (6): 3.5 g *trans*-2,5-Dimethyl-1,4-cyclohexandion ergeben 3.65 g Rohprodukt, aus Pentan/Äther (1:1) Ausb. 2.45 g (59%), Schmp. 104°C. – MS: *m/e* = 168 (6%, M<sup>+</sup>), 153 (33), 137 (65), 123 (100), 107 (57), 93 (86).

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (168.2) Ber. C 71.39 H 9.59 Gef. C 71.26 H 9.78

4,4-Dimethyl-1-oxasp[ro[2,5]octan-5-on (7) und *cis*- bzw. *trans*-4,4-Dimethyl-1,6-dioxadisp[ro[2,1,2,3]decan (*cis*- bzw. *trans*-8): Aus 3.5 g 2,2-Dimethyl-1,3-cyclohexandion (dargestellt nach Lit.<sup>8)</sup>) werden bei 60–100°C/5 Torr 4.0 g Rohprodukt erhalten, die chromatographiert werden (Benzin/Äther, 85:15).

1. Fraktion: 128 mg (3%) *trans*-8, Sdp. 65°C/5 Torr. – NMR:  $\tau$  = 9.14 (s, 2CH<sub>3</sub>), 8.2–8.4 (m, 3CH<sub>2</sub>), 7.67, 7.33 (AB-Spektrum, *J* = 5 Hz, 2CH<sub>2</sub>O).

2. Fraktion: 975 mg (23%) *cis*-8, Sdp. 65°C/5 Torr. – NMR:  $\tau$  = 9.23 (s, CH<sub>3</sub>), 9.03 (s, CH<sub>3</sub>), 8.0 bis 8.7 (m, 3CH<sub>2</sub>), 7.71, 7.29 (AB-Spektrum, *J* = 5 Hz, 2CH<sub>2</sub>O). – MS: *m/e* = 168 (6%, M<sup>+</sup>), 153 (22), 137 (83), 123 (100), 93 (87).

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (168.2) Ber. C 71.39 H 9.59 Gef. C 71.21 H 9.65

3. Fraktion: 1.17 g (28%) 7, Sdp. 65°C/5 Torr. – IR: 1710 cm<sup>-1</sup> (CO). – NMR:  $\tau$  = 8.96 (s, 2CH<sub>3</sub>), 8.0–8.25 (m, 2CH<sub>2</sub>), 7.45–7.65 (m, CH<sub>2</sub>CO), 7.60, 7.30 (AB-Spektrum, *J* = 5 Hz, CH<sub>2</sub>O). – MS: *m/e* = 154 (10%, M<sup>+</sup>), 139 (4), 111 (70), 109 (52), 67 (100).

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (154.2) Ber. C 70.10 H 9.15 Gef. C 70.56 H 9.55

9'-Methyldisp[ro[oxiran-2,1'-*cis*-decalin-6',2''-oxiran] (9): Aus 4.5 g 9-Methyl-*cis*-decalin-1,6-dion<sup>4)</sup> werden beim Sdp. 70–85°C/0.04 Torr 5.0 g Rohprodukt erhalten, die chromatographiert werden (Benzin/Äther, 70:30). Ausb. 1.47 g (28%), Sdp. 75–80°C/0.04 Torr. – NMR:  $\tau$  = 8.93 (s, CH<sub>3</sub>), 7.9–8.8 (m, 6CH<sub>2</sub>), 7.82, 7.25 (AB-Spektrum, *J* = 5 Hz, CH<sub>2</sub>O), 7.53 (s, CH<sub>2</sub>O). – MS: *m/e* = 208 (2.6%, M<sup>+</sup>), 193 (75), 177 (43), 147 (70), 91 (100).

C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> (208.3) Ber. C 74.96 H 9.68 Gef. C 75.05 H 9.51

2,2'-Diphenyl-2,2'-bioxiranyl (10, *meso/race*m-Gemisch): Aus 5.2 g Benzil werden 5.8 g Rohprodukt erhalten, die chromatographiert werden (Benzin/Äther, 85:15). Ausb. 1.8 g (31%), Schmp. 73°C (aus Benzin/Äther). – NMR:  $\tau$  = 7.32, 6.92 (AB-Spektrum, *J* = 5.5 Hz, CH<sub>2</sub>O), 7.21, 6.87 (AB-Spektrum, *J* = 6 Hz, CH<sub>2</sub>O), 2.6–2.9 (m, 2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). – MS: *m/e* = 238 (4%, M<sup>+</sup>), 220 (55), 208 (31), 191 (36), 105 (100).

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (238.3) Ber. C 80.65 H 5.92 Gef. C 80.80 H 5.84

Disp[ro[oxiran-2,9'(10'H)-phenanthren-10',2''-oxiran] (11): 2.08 g (10 mmol) Phenanthrenchinon in 80 ml THF werden gleichzeitig mit 15 ml (33 mmol) BuLi zu der auf –80°C gekühlten Lösung von 6.2 g (35 mmol) CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> in 25 ml THF getropft und nach der allg. Vorschrift umgesetzt, wobei das Diketon z. T. wieder ausfällt. Das Rohprodukt (2.0 g) wird chromatographiert (Benzin/Äther, 90:10). Ausb. 590 mg (25%), Sdp. 80°C/0.02 Torr. – NMR:  $\tau$  = 7.47, 6.78 (AB-Spektrum, *J* = 6.5 Hz, 2CH<sub>2</sub>O), 2.6–2.9 (m, arom. Protonen). – MS: *m/e* = 236 (1%, M<sup>+</sup>), 218 (27), 205 (11), 127 (34), 43 (100).

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (236.3) Ber. C 81.34 H 5.12 Gef. C 81.35 H 5.28

<sup>7)</sup> G. Causa, Hung Yu Chen, Sung Yong Ta'k und H. J. Harwood, J. Org. Chem. **38**, 1385 (1973).

<sup>8)</sup> H. Stetter und H. J. Sandhagen, Chem. Ber. **100**, 2839 (1967).

2,4,4-Trimethyl-2-(2-oxiranyl)cyclopentanon (**12**): Aus 3.85 g 2-Formyl-2,4,4-trimethylcyclopentanon (dargestellt nach Lit.<sup>9)</sup>) werden 4.1 g Rohprodukt erhalten, die chromatographiert werden (Benzin/Äther, 90 : 10). Ausb. 2.45 g (60%), Sdp. 73°C/4 Torr. — IR: 1735 cm<sup>-1</sup> (CO). — NMR:  $\tau$  = 8.92 (s, CH<sub>3</sub>), 8.89 (s, 2CH<sub>3</sub>), 8.76, 8.38 (AB-Spektrum,  $J$  = 12.5 Hz, CH<sub>2</sub>), 7.89 (s, CH<sub>2</sub>CO), 7.74, 7.45, 7.10 (ABC-Spektrum,  $J_{AB}$  = 5 Hz,  $J_{AC}$  = 4 Hz,  $J_{BC}$  = 2.5 Hz, Oxiranprotonen). — MS:  $m/e$  = 168 (2%, M<sup>+</sup>), 153 (3), 137 (10), 82 (35), 68 (100).

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (168.2) Ber. C 71.39 H 9.59 Gef. C 71.62 H 9.54

2-Phenyl-2-oxirancarbaldehyd (**13**) und 2-Phenyl-2,2'-bioxiranyl (**14**): Aus 3.35 g Phenylglyoxal werden 3.6 g Rohprodukt erhalten, die chromatographiert werden (Benzin/Äther, 85 : 15).

1. Fraktion: Ausb. 630 mg (16%) **14**. — NMR:  $\tau$  = 7.37 (d,  $J$  = 3 Hz, CH<sub>2</sub>O), 7.34, 6.99 (AB-Spektrum,  $J$  = 5.5 Hz, CH<sub>2</sub>O), 6.66 (t,  $J$  = 3 Hz, CHO), 2.6–2.8 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). — MS:  $m/e$  = 162 (1%, M<sup>+</sup>), 145 (12), 144 (100), 115 (60).

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> (162.2) Ber. C 74.06 H 6.21 Gef. C 73.91 H 6.13

2. Fraktion: Ausb. 290 mg (8%) **13**. — IR: 1735 cm<sup>-1</sup> (CO). — NMR:  $\tau$  = 6.96, 6.72 (AB-Spektrum,  $J$  = 6 Hz, CH<sub>2</sub>O), 2.55–2.75 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 0.93 (s, CHO). — MS:  $m/e$  = 148 (92%, M<sup>+</sup>), 119 (90), 105 (41), 92 (100).

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> (148.2) Ber. C 72.96 H 5.44 Gef. C 72.89 H 5.39

<sup>9)</sup> R. L. Wasson und H. O. House, Org. Synth., Coll. Vol. 4, 552 (1967); G. D. Ryerson, R. L. Wasson und H. O. House, ebenda 4, 957 (1967).