

203. Die farbstoffsensibilisierte Photo-Oxygenierung von β -Damascol. Ein einfaches Verfahren zur Darstellung von β -Damascenon

von K. H. Schulte-Elte, B. L. Müller und G. Ohloff

Firmenich & Cie, Forschungslaboratorium, Genf

Herrn Dr. Roger Firmenich zum 65. Geburtstag gewidmet

(4. IX. 71)

Summary. The oxirane derivative **2a** of β -damascone which appears as the main product in the photo-oxygenation of β -damascol (**1a**), besides the α -hydroxy-hydroperoxides **B** and **C**, can easily be transformed into β -damascenone (**8**) [1] by a sequence of acid catalyzed reactions.

The structure and stereochemistry of the photo-oxygenation products of **1a** and its derivatives **1b** and **1c** are determined. The epoxyketone **2** is a secondary product of the unstable allyl-hydroperoxide **A**, while ketones **12** and **13** result from an α -hydroxy-hydroperoxide fragmentation of **B** and **C**, respectively.

Das einer Allylalkoholgruppierung angehörende Akzeptorsystem des Pulegols verhält sich gegenüber $O_2(^1A_g)$ prinzipiell ähnlich wie eine olefinische Doppelbindung [2]. Biogenetische und mechanistische Überlegungen sowie präparatives Interesse führten zur Erweiterung unserer Untersuchungen auf die drei β -Damascole **1a-c** mit vergleichbarem Akzeptorsystem.

Eine methanolische Lösung dieser Damascole nahm während der Belichtung in Gegenwart von Rose Bengale bei 15° Sauerstoff mit einer maximalen Quantenausbeute von ca. 0,13–0,15 E/Mol auf¹⁾. Die O_2 -Aufnahmegeschwindigkeit sank in allen drei Fällen gegen Ende der Reaktion stark ab.

Während die Dihydroverbindung **1c** nach Absorption von 1 Mol Sauerstoff vollständig umgesetzt war, benötigten die Lösungen der beiden Dienole **1a** und **1b** dazu insgesamt 1,25 bzw. 1,15 Mol.Äqu. O_2 .

Der Mehrverbrauch an Sauerstoff liess sich durch Zusatz von Radikalinhhibitoren wie Hydrochinon weitgehend reduzieren, deren Gegenwart in der Reaktionslösung verminderte jedoch gleichzeitig die Geschwindigkeit der Photo-Oxygenierung²⁾ ohne allerdings zu einer merklichen Erhöhung der Ausbeute oder Veränderung der Produktzusammensetzung zu führen. Das bei den Belichtungen ausserdem zu beobachtende Ausbleichen des verwendeten Rose Bengale konnte durch Zugabe von basisch reagierenden Salzen wie Na-Acetat oder Na-Hydrogencarbonat weitgehend unterbunden werden. Eine Beeinflussung des Reaktionsablaufes trat dadurch nicht ein.

Die aus **1a-c** nach vollständigem Umsatz anfallenden Oxygenierungsgemische enthielten jeweils die α,β -Epoxiketone **2a-c** in Ausbeuten zwischen 40 und 50% neben 30–40% der thermisch labilen Hydroxy-Hydroperoxide **B** und **C**.

Letztere liessen sich durch reduktive Aufarbeitung der Belichtungsansätze unterhalb 15° als Gemische der diastereomeren 1,2-Diole **3-5**, **a-c** (vgl. Tab. 1) abfangen.

1) Diese Werte wurden durch Vergleich mit dem gut untersuchten 2,5-Dimethylfuran [3] abgeschätzt, das sich bekanntlich bei der Photo-Oxygenierung unter gleichen Bedingungen mit einer Quantenausbeute von $\sim 0,8$ E/Mol umsetzt [4].

2) Zum Verhalten von Hydrochinon gegenüber $O_2(^1A_g)$ vgl. [5].

Die Bildung von Ketonen wurde nur im Falle von **1a** gas-chromatographisch nachgewiesen, das zu $\sim 1\%$ in β -Damascon (**14**) [1] überging.

Der Verlauf dieser Photo-Oxygenierungsreaktion ist am Beispiel des β -Damascols (**1a**) in Schema 1 wiedergegeben.

Schema 1. Reaktionsprodukte der Photo-Oxygenierung von β -Damascol (**1a**) nach Behandlung mit Natriumsulfit unterhalb 15°

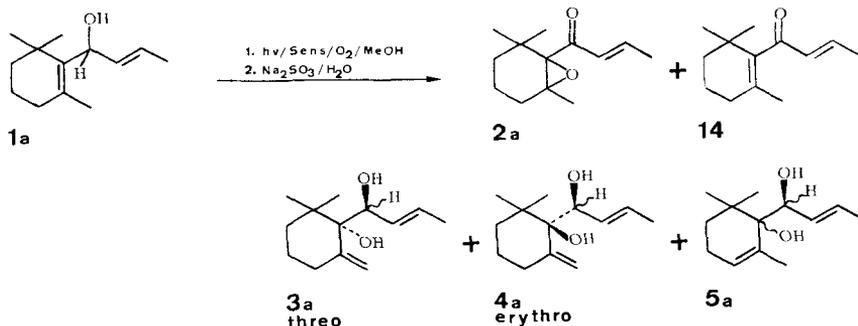


Tabelle 1. Prozentuale Zusammensetzung der Photo-Oxygenierungsprodukte aus den β -Damascolen **1a-c** nach reduktiver Aufarbeitung unterhalb 15°

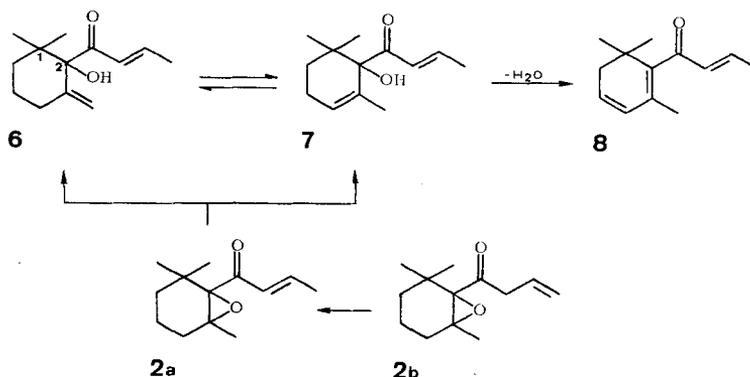
1	2	3	4	5
a : R =	48%	30%	6%	4%
b : R =	42%	25%	8%	3%
c : R =	50%	27%	4%	5%

Erhitzen des unbehandelten Photo-Oxygenierungsgemisches auf über ca. 40° führte zur Bildung der Ketone **12** bzw. **13** ebenso wie zu Crotonaldehyd bzw. Propionaldehyd (Formelschema 3).

Durch Oxidation mit aktiviertem MnO_2 gehen die Diole **3a** und **4a** in etwa 80-proz. Ausbeute in 2-Hydroxy- γ -damascon (**6**) über, während Diol **5a** unter gleichen Bedingungen 2-Hydroxy- α -damascon (**7**) ergab (Schema 2).

Eine andere Darstellungsweise von **6** und **7** bestand in der Behandlung der Epoxyketone **2a** und **2b** mit sauren Reagentien wie HCl oder aktivierter Diatomeenerde («Filtrol») in Dioxan bei $60-70^\circ$, die die beiden Hydroxyketone in Ausbeuten über 90% und einem Bildungsverhältnis von ca. 1:9 lieferte. Erhöhte man dabei die Temperaturen auf 100° , so verlief die Reaktion weiter unter glatter Dehydratation von **7** zum β -Damasconen (**8**), das auf diese Weise in ca. 80-proz. Ausbeute direkt aus **2a** oder **2b** dargestellt werden kann.

Das Isomer **6** bleibt unter diesen Bedingungen weitgehend stabil. Es lässt sich jedoch durch Erhitzen in Toluol auf 120° und Gegenwart von katalytischen Mengen Jod gleichfalls über **6** in **8** umwandeln. Obwohl die Ausbeuten dabei wegen zahlreicher

Schema 2. Überführung von 2-Hydroxy- γ -damascon (6) und 2-Hydroxy- α -damascon (7) sowie der α , β -Epoxyketone 2a und 2b in β -Damasconen (8)


Nebenreaktionen noch wenig befriedigend sind, erreicht die Totalausbeute der Darstellung von β -Damasconen (**8**) aus **1a** bzw. **1b** über die Photo-Oxygenierungsprodukte **2a–5a** bzw. **2b–5b** bei Berücksichtigung dieser zusätzlichen Bildungsmöglichkeit ca. 50% d. Th.

Die Entstehung von β -Damasconen nach einem ähnlichen Muster in der Pflanze ist nicht ohne weiteres auszuschliessen, zumal man in letzter Zeit enzymatisch erzeugte Allylhydroperoxide als Zwischenprodukte der Biogenese annimmt.

Zur Strukturauflärung der bei der Photo-Oxygenierung erhaltenen Diole **3–5** wählte man die allgemein unter *cis*-Addition zur OH-Gruppe verlaufende Peroxysäure-Epoxydation von Allylalkoholen [6].

Sie führte bei Anwendung auf die Allylalkohole **1a–c** in Ausbeuten bis 95% stereospezifisch zu einem der beiden diastereomeren Epoxyalkohole, während die Umsetzung mit den zugehörigen Acetaten die entsprechenden Epoxyacetate in einem annähernd ausgeglichenen Bildungsverhältnis lieferte (vgl. Tab. 2).

 Tabelle 2. Prozentuale Bildungsverhältnisse der Epoxide aus den β -Damascolen **1a–c** bzw. ihren Acetaten **1b'** und **1c'**

	→		+		
1		10		11	
a: R = , R' = H ;					95%
b: R = , R' = H ;		17%			83%
b': R = , R' = Ac ;		59%			41%
c: R = , R' = H ;		11%			89%
c': R = , R' = Ac ;		66%			34%

Diese hohe Stereospezifität lässt im Zusammenhang mit Modellbetrachtungen darauf schliessen, dass bei der diastereomeren Serie **10** die *threo*- und bei derjenigen

von **11** die *erythro*-Konfiguration vorliegt. Einerseits ging Epoxyalkohol **11a** beim Behandeln mit Aluminiumisopropylat in 45-proz. Ausbeute in das Photo-Oxygenierungsprodukt **4a** über. Andererseits konnten die *threo*-Epoxyacetate **10b'** und **10c'** in die *threo*-Diole **3b** und **3c**, und die *erythro*-Epoxyacetate **11b'** und **11c'** in die entsprechenden *erythro*-Diole **4b** und **4c** überführt werden. Dazu liess man auf die Epoxyacetate zunächst katalytische Mengen HCl in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur einwirken und verseifte anschliessend mit Kalilauge.

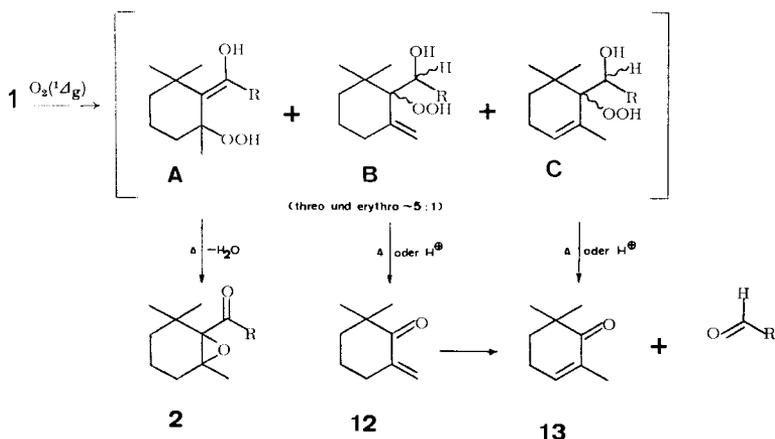
Da wir annehmen müssen, dass die Öffnung des Oxiranringes unter Retention der Konfiguration verläuft, ist den Diolen **3** die *threo*- und entsprechend den Diolen **4** die *erythro*-Struktur im Sinne der angegebenen Formeln zuzuordnen.

Die Strukturen der als Hauptprodukte der Photo-Oxygenierungen anfallenden Epoxyketone **2a–c** ergaben sich auch aus ihrer Bildung bei der CrO₃-Oxydation der entsprechenden Epoxyalkohole **10** und **11**, die in allen Fällen mit guten bis sehr guten Ausbeuten erfolgte.

Die mit der strukturellen Zuordnung in allen Fällen übereinstimmenden spektralen Eigenschaften der Verbindungen **2–13** werden im experimentellen Teil beschrieben.

Diskussion. Das Vorliegen der Epoxyketone **2** und der isomeren Diole **3–5** in den nach reduktiver Aufarbeitung der Belichtungsansätze von **1** erhaltenen Gemischen setzt die Bildung der Allylhydroperoxide **A–C** bei der Photo-Oxygenierungsreaktion (Schema 3) voraus³⁾.

Schema 3. Photo-Oxygenierungsablauf an den β -Damascolen **1**



Während davon **A** offensichtlich durch spontane Dehydratation direkt aus der Enolform heraus⁴⁾ in Epoxyketon **2** übergeht, stellen **B** und **C** unter Bildungsbedingungen stabile Verbindungen dar. Sie zerfallen erst über 40° in der für α -Hydroxy-Hydroperoxide charakteristischen Weise [8] in die Ketone **12** bzw. **13** und Crotonaldehyd bzw. Propionaldehyd. Das nicht stabile

³⁾ Folgeprodukte einer ebenfalls denkbaren Dioxetanbildung [7] der Akzeptoren **1** mit $O_2(^1\Delta_g)$ wurden nicht gefasst.

⁴⁾ Diese Deutung ist umso wahrscheinlicher als Deuterierungsversuche mit α -Damascon zeigten, dass ein Austausch mit dem zur Carbonylgruppe α -ständigen Cyclohexanwasserstoff nicht stattfindet.

Wir danken Herrn Professor G. Büchi für die persönliche Mitteilung dieser Beobachtung.

Keton **12** kann bei Ausführung der thermischen Spaltung in Gegenwart von Säure als Isomerisierungsprodukt **13** abgefangen werden.

Singulett-Sauerstoff ist demnach in der Lage, sich an beide C-Atome der tetra-substituierten Doppelbindung von **1** anzulagern und den für die Ausbildung der Hydroperoxide **A–C** abzulösenden Wasserstoff aus allen drei Allylpositionen zu entnehmen. Dabei stellt die zu **A** führende Abstraktion des Carbinolwasserstoffs die Hauptreaktion dar. Dies ist überraschend, da nach Modellbetrachtungen die für den cyclischen Additionsprozess [9] notwendige axiale Einstellung [10] dieses H-Atoms sterisch stark behindert erscheint und somit eher eine geringere Reaktionsbeteiligung zu erwarten gewesen wäre.

Allerdings ist auch die damit konkurrierende Bildung der Hydroperoxide **B** und **C** durch die sterische Abschirmung des C-2 erschwert⁵⁾, so dass aus dem Bildungsverhältnis von **A** zu **B** und **C** allein noch keine Aussagen über die Beeinflussung der Additionsrichtung von O₂ (¹Δ_g) an das C-2 oder C-3 durch allylständige Hydroxylgruppen möglich erscheinen.

Andrerseits lässt das in allen Fällen festgestellte starke Überwiegen der *threo*-Form des Hydroxy-Hydroperoxids **B** jedoch den Schluss zu, dass von den beiden, bevorzugt axial zur Doppelbindung eingestellten Substituenten am α-C-Atom der Seitenkette die polare OH-Gruppe einen erheblich stärkeren Abschirmeffekt gegenüber O₂ (¹Δ_g) ausübt als die räumlich zwar grössere jedoch unpolare Propyl- bzw. Propenyl-Gruppe.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Die zur Aufnahme der IR-, NMR- und M.-Spektren verwendeten Spektralphotometer sind bereits früher beschrieben worden [11]. Die Smp. wurden auf dem *Kofler*-Block bestimmt; sie sind nicht korrigiert.

Die Photo-Oxygenierungen führten wir in einer der bei uns gebräuchlichen Belichtungsapparaturen [12] aus Pyrex-Glas unter reinem Sauerstoff durch. Lichtquelle: Hg-Hochdruckbrenner. Typ *Philips* HPK 125 Watt. Die angegebenen Gasvolumina sind auf Normaldruck reduziert. Die CH-Analysen führte unser mikroanalytisches Laboratorium (Leitung Dr. F. Gauschi) aus.

Die gas-chromatographischen Trennungen erfolgten sowohl analytisch als auch im präparativen Maßstab an Carbowax-Glaskolonen (15% auf Chromosorb 20M) in einem *Aerograph*-Gas-Chromatographen der Fa. *Varian*. Trägergas: Helium.

Die NMR.-Spektren nahm man, wenn nicht anders angegeben, in CCl₄-Lösung zusammen mit Tetramethylsilan (= 0 ppm) als internen Standard auf. Alle chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben; die Multiplizitäten wurden in Klammern gesetzt (*s* = Singulett; *d* = Dublett; *m* = Multiplett). Bei den Massenspektren (MS.) geben wir jeweils das stärkste Signal einer Fragmentgruppe an; die in Klammern angeführten Werte entsprechen den relativen Intensitäten in % des Hauptsignals.

Ausgangsmaterial: Die eingesetzten Carbinole **1a** und **1b** sind nach der von *Demole et al.* [1] angegebenen Verfahrensweise hergestellt und durch fraktionierte Destillation rein gewonnen worden. **1a** enthielt noch ca. 5% seiner *cis*-Verbindung.

Die Dihydroverbindung **1c** haben wir durch partielle katalytische Hydrierung aus **1b** mit Hilfe von *Raney*-Nickel unter 1 at H₂ in Äthanol dargestellt. Ausbeute: 94% d. Th. mit $n_D^{20} = 1,4891$; $d_4^{20} = 0,9285$. – IR.: 3450 cm⁻¹ (OH-Valenz). – NMR.: $\text{>C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$, je 1 s bei 0,94 ppm und 1,08 ppm (6H); $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, 1,02 ppm (*t*; 3H); $\text{>C}=\overset{|}{\text{C}}-\text{CH}_3$, 1,77 ppm (*s*; 3H); $\text{HO}-\overset{|}{\text{C}}-\text{H}$,

⁵⁾ Die allgemeine Erschwerung der O₂(¹Δ_g)-Anlagerung an **1a–c** drückt sich in der für tetra-substituierte Doppelbindungen ungewöhnlich niedrigen Quantenausbeute von ca. 0,13–0,15 E/Mol¹) aus, die vergleichsweise 4mal kleiner ist als beim *cis*-Pulegol [2].

4,18 ppm (*m*; 1H). – MS.: M^+ 196 (3); m/e : 178 (4), 163 (14), 153 (100), 135 (6), 123 (18), 109 (39), 95 (26), 81 (19), 69 (24), 55 (21), 43 (33), 29 (10).

1. *Photo-Oxygenierung von 2-(1-Hydroxybut-2-en-1-yl)-1,1,3-trimethyl-cyclohex-2-en (1a)*. Eine Lösung von 20,5 g **1a** (92% rein), 0,2 g Rose Bengale und 1 g wasserfreiem Na-Acetat in 160 ml Methanol wurde in vorstehend beschriebener Belichtungsapparatur unter reinem O_2 bei $\sim 15^\circ$ belichtet. Aufnahmegeschwindigkeit zu Beginn: 12 ml O_2 /Min., die langsam abfiel. Gegen Ende der Belichtung begann der Farbstoff auszubleichen und wurde zu 0,2 g nachgeliefert. Nach 6 Std. Belichtung waren 2850 ml O_2 aufgenommen und eine gas-chromatographische Kontrolle zeigte praktisch vollständigen Umsatz von **1a**. Die belichtete Lösung wurde halbiert und wie folgt reduziert bzw. säurekatalytisch isomerisiert.

α) Zur *Reduktion* tropfte man 95 ml der Lösung unter Eiskühlung zu einer gut gerührten Mischung von 5 g Na_2SO_3 in 200 ml Wasser, hielt 2 Std. bei 40° , extrahierte dann wiederholt mit Äther und erhielt durch Destillation im Kugelrohr 9,5 g Öl, aus dem gas-chromatographisch unter eingangs erwähnten Bedingungen folgende Verbindungen abgetrennt werden konnten:

a) 2-trans-Crotonyl-2,3-epoxy-1,1,3-trimethyl-cyclohexan (**2a**). Ausbeute 48%; Sdp. $80^\circ/0,5$ Torr; $n_D^{20} = 1,4861$; $d_4^{20} = 0,9849$. – IR.: 968 cm^{-1} (*trans*-Doppelbindung); 1620 cm^{-1} bis 1700 cm^{-1} (sich überlagernde, starke Banden des α, β -ungesättigten Carbonylsystems). – NMR.: $\begin{matrix} & CH_3 \\ & \diagdown \\ >C & \\ & \diagup \\ & CH_3 \end{matrix}$, 1,0 ppm und $\begin{matrix} & O \\ & \diagdown \\ >C & \\ & \diagup \\ & H \end{matrix}$, 1,06 ppm (2s; 6H); $\begin{matrix} & H \\ & | \\ >C & - C - CH_3 \\ & | \\ & H \end{matrix}$, 1,08 ppm (s; 3H); $\begin{matrix} & H \\ & | \\ >C = C - CH_3 \\ & | \\ & H \end{matrix}$, 1,92 ppm (*d*; $J = 7\text{ Hz}$; 3H); $\begin{matrix} & H \\ & | \\ C = C \\ & | \\ & H \end{matrix}$, 6,1 bis 7,2 ppm (*m*; 2H). – MS.: M^+ 208 (0,1); m/e : 193 (0,1), 151 (5), 139 (12), 125 (14), 111 (64), 95 (5), 82 (12), 69 (100), 55 (80), 41 (62), 29 (8).

$C_{13}H_{20}O_2$ (208,3) Ber. C 74,96 H 9,68% Gef. C 75,02 H 9,64%

b) threo-2-Hydroxy-2-(1-hydroxybut-2-en-1-yl)-1,1-dimethyl-3-methylen-cyclohexan (**3a**). Ausbeute 30%; zähes Öl mit $n_D^{20} = 1,4890$; $d_4^{20} = 0,9854$. – IR.: 3600 cm^{-1} und 3600 cm^{-1} (Banden der freien OH-Valenzschwingung, deren Lage sich bei der Verdünnung in CCl_4 nicht veränderte); 970 cm^{-1} (*trans*-Doppelbindung); $890\text{ (1800)}\text{ cm}^{-1}$ (semicyclische Doppelbindung). – NMR.: $\begin{matrix} & CH_2 \\ & \diagdown \\ >C & \\ & \diagup \\ & CH_3 \end{matrix}$, 0,86 und 1,0 ppm (je 1s; 6H); $\begin{matrix} & H \\ & | \\ >C = CH - CH_3 \\ & | \\ & H \end{matrix}$, 1,69 ppm (*d*; $J = 5\text{ Hz}$; 3H); $HO - \begin{matrix} & H \\ & | \\ C - H \\ & | \\ & H \end{matrix}$, 4,23 ppm (*m*; 1H); $\begin{matrix} & H \\ & | \\ >C = CH_2 \\ & | \\ & H \end{matrix}$, 4,82 ppm (*m*; 2H); $\begin{matrix} & H \\ & | \\ -C = C - \\ & | \\ & H \end{matrix}$, 5,5 ppm (*m*; 2H). – MS.: M^+ 210 (0,1); m/e : 192 (1), 177 (0,5), 139 (18), 125 (9), 99 (4), 95 (30), 82 (10), 69 (11), 55 (12), 43 (100), 27 (6). $C_{13}H_{22}O_2$ (210,3) Ber. C 74,24 H 10,54% Gef. C 74,06 H 10,46%

c) erythro-2-Hydroxy-2-(1-hydroxybut-2-en-1-yl)-1,1-dimethyl-3-methylen-cyclohexan (**4a**). Ausbeute 6%; Smp. 86° (Hexan). – IR.: 3550 cm^{-1} und 3616 cm^{-1} (OH-Valenz; Banden in CCl_4); 970 cm^{-1} (*trans*-Doppelbindung); $890\text{ (1800)}\text{ cm}^{-1}$ (semicyclische Doppelbindung). – NMR.: $\begin{matrix} & CH_3 \\ & \diagdown \\ >C & \\ & \diagup \\ & CH_3 \end{matrix}$, 0,84 und 0,99 ppm (je 1s; 6H); $\begin{matrix} & H \\ & | \\ >C = C - CH_3 \\ & | \\ & H \end{matrix}$, 1,65 ppm (*d*; $J = 6\text{ Hz}$; 3H); $HO - \begin{matrix} & H \\ & | \\ C - H \\ & | \\ & H \end{matrix}$, 4,28 ppm (*m*; 1H); $\begin{matrix} & H \\ & | \\ >C = C < \begin{matrix} H \\ | \\ H \end{matrix} \\ & | \\ & H \end{matrix}$, je 1 *m* bei 4,72 und 5,0 ppm (2H); $\begin{matrix} & H \\ & | \\ -C = C \\ & | \\ & H \end{matrix}$, 5,5 ppm (*m*; 2H). – MS.: M^+ 210 (0,1); m/e : 192 (1), 149 (2), 139 (25), 125 (7), 109 (3), 95 (25), 82 (20), 69 (10), 55 (12), 43 (100), 27 (12).

$C_{13}H_{22}O_2$ (210,3) Ber. C 74,24 H 10,54% Gef. C 73,72 H 10,52%

d) Das *Diol 5a* mit unbekannter Diastereoisomerie liess sich im Gemisch nicht direkt gas-chromatographisch erkennen. Sein Vorliegen zu ca. 4% ergab sich jedoch aus dem weiter unten beschriebenen Ergebnis der MnO_2 -Oxydation des Gesamtgemisches, die u. a. zu **7** führte. Ausser **2a–5a** waren noch mindestens 3 weitere, bisher nicht identifizierte Verbindungen (zusammen 8%) entstanden.

β -Damascon [1] wurde zu ca. 1% gas-chromatographisch nachgewiesen.

β) Zur säurekatalytischen Isomerisierung der Hydroxy-Hydroperoxide wurden 95 ml der Belichtungslösung (enthaltend 10,5 g Produkte) zu einer siedenden Mischung von 10 ml konz. HCl und 100 ml Tetrahydrofuran getropft und 3 Std. bei 60° nachgerührt. Dann hat man mit Soda neutralisiert, im Vakuum eingeeengt und mit Äther extrahiert. Die Destillation ergab 5,6 g Flüssigkeit, in der nach gas-chromatographischer Analyse vorlagen:

1,1,3-Trimethyl-3-cyclohexen-2-on (**13**) [13]. Ausbeute 16%; $n_D^{20} = 1,4729$; $d_4^{20} = 0,9272$. – IR.: 1680 cm^{-1} (α, β -ungesättigte Carbonylgruppe). – NMR.: $\text{>C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$, 1,06 ppm (2 zusammenfallende s; 6H); $\text{>C}=\overset{|}{\text{C}}-\text{CH}_3$, 1,7 ppm (m; 3H); $\text{>C}=\overset{|}{\text{C}}-\overset{|}{\text{C}}\text{H}_2 = 2,24$ ppm (m; 2H); $\text{>C}=\overset{|}{\text{C}}-\text{H} = 6,5$ ppm (m; 1H). – MS.: M^+ 138 (15); m/e : 123 (1), 110 (1), 95 (3), 82 (100), 67 (3), 54 (25), 39 (10).

Neben **13** beobachteten wir gas-chromatographisch eine Verbindung mit fast gleicher Retentionszeit, die bei der HCl-Behandlung in **13** übergang und sich beim Versuch der Isolierung polymerisierte, was für das Vorliegen des erwarteten Ketons **12** spricht. Ausserdem lagen Crotonaldehyd, Epoxyketon **2a** (40% Ausbeute) und dessen saure Isomerisierungsprodukte **6** und **7** (zusammen 8%) vor, die weiter unten näher beschrieben werden.

Bei der Durchführung eines Photo-Oxygenierungsansatzes von **1a** unter gleichen, vorstehenden Bedingungen, jedoch ohne Zusatz von Na-Acetat, musste bis zum vollständigen Umsatz von **1a** wegen Ausbleichens insgesamt 0,8 g Rose Bengale nachgeliefert werden. Ausbeute und Produktverhältnis blieben praktisch gleich.

Belichtete man einen Ansatz von 20 g **1a**, 0,2 g Rose Bengale und 1 g Na-Acetat in 160 ml Methanol, wie vorstehend angegeben, jedoch zusammen mit 150 mg Hydrochinon, so betrug die maximale O₂-Aufnahmegeschwindigkeit ~ 6 ml/Min. Insgesamt wurden 2280 ml O₂ aufgenommen. Das nach Reduktion unter 15°, destillativ gewonnene Gemisch (18 g) enthielt nach gas-chromatographischem Vergleich die oben erhaltenen Verbindungen **2a–5a** in praktisch gleichem Verhältnis. **14** war dagegen nicht nachweisbar.

2. Photo-Oxygenierung von 2-(1-Hydroxybut-3-en-1-yl)-1,1,3-trimethyl-2-cyclohexen (**1b**). Eine Lösung von 19,6 g **1b**, 0,2 g Rose Bengale und 0,5 g wasserfreiem Na-Acetat in 160 ml Methanol nahm bei der Photo-Oxygenierung unter den oben beschriebenen Bedingungen in 7 Std. 2580 ml O₂ auf. O₂-Aufnahmegeschwindigkeit zu Beginn: 10 ml/Min. Nach ca. 70% Umsatz mussten wegen Ausbleichens 0,2 g Rose Bengale nachgegeben werden.

Die belichtete Lösung wurde zu einer stark gerührten und unter 15° gehaltenen Mischung von 10 g Na₂SO₃ in 100 ml Wasser getropft, anschliessend wurde 3 Std. bei $\sim 20^\circ$ nachgerührt. Dann hat man mit Äther ausgeschüttelt und über eine Brücke destilliert. Mit Sdp. 40°–120°/10^{–2} Torr destillierten insgesamt 17,6 g Flüssigkeit, aus der gas-chromatographisch abgetrennt wurden:

a) 1,1,3-Trimethyl-2,3-epoxy-2-(1-oxobut-3-en-1-yl)-cyclohexan (**2b**). Ausbeute 42%; $n_D^{20} = 1,4721$; $d_4^{20} = 0,9781$. – IR.: 915, 990 (1820), 1640 und 3080 cm^{-1} (Vinyl-Doppelbindung);

1700 cm^{-1} (Carbonylgruppe). – NMR.: $\text{>C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$, 1,02 und 1,05 ppm (2s; 6H); $\text{>C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{C} \end{array} \text{C}-\text{CH}_3$,

1,1 ppm (s; 3H); $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}=\text{C}$, 3,2 ppm (m; 2H); $-\text{CH}=\text{CH}_2$, 4,8 und 6,2 ppm (ABX-Spektrum; 3H). – MS.: M^+ 200 (0,1); m/e : 193 (1), 177 (1), 151 (15), 135 (2), 123 (8), 111 (4), 95 (3), 81 (2), 69 (100), 55 (18), 41 (29).

C₁₃H₂₀O₂ (208,3) Ber. C 74,96 H 9,68% Gef. C 74,60 H 9,72%

b) threo-2-Hydroxy-2-(1-hydroxybut-3-en-1-yl)-1,1-dimethyl-3-methylen-cyclohexan (**3b**). Ausbeute 25%; $n_D^{20} = 1,5049$; $d_4^{20} = 1,007$. – IR.: 3623 und 3572 cm^{-1} (OH-Valenz; Banden in CCl₄); 890 (1800) und 1640 cm^{-1} (semicyclische Doppelbindung); 910 und 990 (1820); 1645 und 3085 cm^{-1} (Vinyl-doppelbindung). – NMR.: $\text{>C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$, 0,86 und 1,08 ppm (2s; 6H); HO– $\overset{|}{\text{C}}-\text{H}$, 3,7 ppm (m; 1H); $-\text{CH}=\text{CH}_2$, 4,7–6,1 ppm (ABX-Spektrum; 3H); $\text{>C}=\text{CH}_2$, 4,82 und 5,0 ppm (2m; 2H); – MS.: M^+ 210 (0,1); m/e : 192 (s), 169 (3), 151 (2), 140 (25), 125 (27), 107 (5), 95 (38), 81 (10), 69 (15), 55 (12), 43 (100), 27 (8).

C₁₃H₂₂O₂ (210,3) Ber. C 74,24 H 10,54% Gef. C 74,58 H 10,50%

c) erythro-2-Hydroxy-2-(1-hydroxybut-3-en-1-yl)-1,1-dimethyl-3-methylen-cyclohexan (**4b**). Ausbeute 8%; $n_D^{20} = 1,5029$; $d_4^{20} = 0,9954$. – IR.: 3620 und 3565 cm^{-1} (OH-Valenz; Banden in CCl_4); 898 (1800), 1640 und 3080 cm^{-1} (semicyclische Doppelbindung); 910, 990 (1815), 1645 und 3080 cm^{-1} (Vinyl-doppelbindung). – NMR.: $\text{>C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$, 0,88 und 1,05 ppm (je 1 s; 6H); $\text{HO}-\dot{\text{C}}-\text{H}$, 4,02 ppm (*m*; 1H); $-\text{CH}-\text{CH}_2$, 4,8–6,2 ppm (ABX-Spektrum; 3H); $\text{>C}=\text{CH}_2 = 4,86$ und 5,02 ppm (je 1 *m*; 2H). – MS.: M^+ 210 (0,1); *m/e*: 192 (1), 169 (12), 151 (3), 140 (15), 113 (15), 125 (18), 109 (8), 95 (40), 81 (15), 69 (33), 55 (20), 43 (100), 27 (8).

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (210,3) Ber. C 74,24 H 10,54% Gef. C 74,63 H 10,31%

Unter den destillierbaren Photo-Oxygenierungsprodukten fanden sich noch 4 weitere, bisher nicht näher untersuchte Nebenprodukte in zusammen 5% Ausbeute. Dagegen konnte das zu erwartende Diol **5b** nicht isoliert werden. Sein Vorliegen zu ca. 3% ergab sich jedoch aus der Bildung des weiter unten beschriebenen Diols **5c** bei der katalytischen Hydrierung der gesamten Oxygenierungsprodukte aus **1b**.

3. Photo-Oxygenierung von 2-(1-Hydroxybut-1-yl)-1,1,3-trimethyl-2-cyclohexen-2 (**1c**). 19,8 g **1c** nahmen bei der Belichtung in 160 ml MeOH zusammen mit 0,2 g Rose Bengale und 0,5 g wasserfreiem Na-Acetat unter den vorstehend beschriebenen Bedingungen in 6 Std. 250 ml O_2 auf. Aufnahme-geschwindigkeit zu Beginn: 9 ml O_2 /Min. Wegen Ausbleichen des Farbstoffes nach ca. 75% Umsatz mussten 0,3 g davon nachgeliefert werden. Die Oxydationslösung wurde zur Reduktion langsam unter Kühlung und starkem Rühren zu einer Lösung von 10 g Na_2SO_3 in 200 ml Wasser getropft und 3 Std. bei 20° nachgerührt. Dann hat man mit Äther erschöpfend extrahiert und durch Destillation über eine kurze Brücke 18 g Flüssigkeit erhalten (Sdp. 40°–120°/10⁻² Torr). Ihre gas-chromatographische Auftrennung ergab:

a) 1,1,3-Trimethyl-2,3-epoxy-2-(1-oxobut-1-yl)-cyclohexan (**2c**). Ausbeute 50%; $n_D^{20} = 1,4619$; $d_4^{20} = 0,9618$. – IR.: 1710 cm^{-1} (Carbonylgruppe); keine Anzeichen für Doppelbindungen. –

NMR.: $\text{>C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$, 1,02 und 1,04 ppm (je 1 s; 6H); $\text{>C} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{C} \end{matrix} -\text{CH}_3$, 1,08 ppm (*s*; 3H). – MS.: 210 (0,1); *m/e*: 203 (0,5), 167 (3), 153 (3), 140 (3), 140 (30), 125 (46), 111 (22), 95 (7), 84 (13), 69 (44), 55 (43), 43 (100), 27 (10).

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (210,3) Ber. C 74,24 H 10,54% Gef. C 74,96 H 10,64%

Epoxiketon **2c** bildete sich ebenfalls, als **2a** in Äther bei 20° mit LiAlH_4 oder NaBH_4 behandelt wurde; Ausbeute: 82%. Die Carbonylgruppe reagierte hierbei nicht.

b) threo-2-Hydroxy-2-(1-hydroxybut-1-yl)-1,1-dimethyl-3-methylen-cyclohexan (**3c**). Ausbeute 27%; Smp. 64° (Hexan). – IR.: 3623 und 3565 cm^{-1} (OH-Valenzbanden in CCl_4 -Lösung); 895 (1800); 1640 und 3080 cm^{-1} (Banden der semicyclischen Doppelbindungen). – NMR.: $\text{>C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$, 0,87 und 1,08 ppm (je 1 s; 6H); $\text{HO}-\dot{\text{C}}-\text{H}$, 3,87 ppm (*m*; 1H); $\text{>C}=\text{CH}_2$, 4,75 ppm (*m*; 2H). – MS.: M^+ 212 (1); *m/e*: 194 (1), 179 (1), 151 (3), 140 (33), 125 (50), 109 (7), 95 (35), 84 (12), 69 (18), 55 (25), 43 (100), 29 (10).

$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_2$ (212,3) Ber. C 73,53 H 11,39% Gef. C 73,05 H 11,39%

Wir erhielten Diol **3c** annähernd quantitativ ebenfalls bei der katalytischen Normaldruckhydrierung von **3a** oder **3b** mit Raney-Ni.

c) erythro-2-Hydroxy-2-(1-hydroxybut-1-yl)-1,1-dimethyl-3-methylen-cyclohexan (**4c**). Ausbeute 4%; Smp. 56° (Hexan). – IR.: 3629 und 3558 cm^{-1} (OH-Valenzschwingungen in CCl_4 -Lösung); 898 (1810); 1645 und 3085 cm^{-1} (semicyclische Doppelbindung). – NMR.: $\text{>O} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$, 0,84 und 1,01 ppm (je 1 s; 6H); $\text{HO}-\dot{\text{C}}-\text{H}$, 3,88 ppm (*m*; 1H); $\text{>C}=\text{CH}_2$, 4,72 und 5,0 ppm (je 1 *m*; 2H). – MS.: M^+ 212 (1); *m/e*: 194 (1), 165 (3), 151 (7), 140 (30), 125 (45), 95 (40), 84 (10), 69 (26), 55 (33), 43 (100), 29 (10).

$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_2$ (212,3) Ber. C 73,53 H 11,39% Gef. C 73,08 H 11,27%

Diol **4c** wurde auch durch partielle Normaldruckhydrierung der Dienole **4a** und **4b** mittels Raney-Ni in Methanol erhalten; die semicyclische Doppelbindung blieb dabei unangegriffen.

Ein weiterer Darstellungsweg, der **3c** zusammen mit **4c** im Verhältnis 60:40 lieferte, bestand in der Reduktion des weiter unten beschriebenen Ketoalkohols **6** durch 5stündiges Kochen mit LiAlH_4 in Tetrahydrofuran; (Ausbeute 82%).

d) Ausserdem wurden im Gemisch gas-chromatographisch das weiter unten beschriebene Diol **5c** (~5%) mit noch unbestimmter Diastereomerie und 3 weitere, bisher nicht identifizierte Verbindungen in zusammen 6% Ausbeute nachgewiesen.

Liesst man zu Beginn der Reduktion der belichteten Lösung die Temperatur über ~20° steigen, fanden sich zusätzlich die Verbindungen **12**, **13** und Propionaldehyd unter den Produkten.

4. Die *Epoxycarbinole 10* und *11a-c* und *Epoxyacetate 10-11, b'-c'*. Die Überführung der Carbinole **1a-c** und der Acetate **1b'** und **1c'** in die diastereomeren Epoxycarbinole und Epoxyacetate erfolgte einheitlich dadurch, dass man zu dem gerührten Gemisch von 0,1 Mol Carbinol oder Acetat und 12 g wasserfreiem Na-Acetat in 30 ml Methylenechlorid bei 15° 21 g 40-proz. Peroxyessigsäure tropfte, der man zuvor 0,5 g Na-Acetat zugefügt hatte.

Zur Aufarbeitung wurde die 3 Std. nachgeführte Mischung nacheinander mit Wasser, Hydrogencarbonatlösung und wieder Wasser neutral gewaschen und eingedampft. Aus dem durch Destillation des Rückstands erhaltenen Gemisch der Epoxide wurden gas-chromatographisch an Carbowax-Kolonnen die reinen Diastereomeren abgetrennt. Es wurden erhalten:

a) erythro-2,3-Epoxy-2-(1-hydroxybut-2-en-1-yl)-1,1,3-trimethyl-cyclohexan (**11a**). ~80% Ausbeute aus **1a**; $n_D^{20} = 1,4814$; $d_4^{20} = 0,9933$. – IR.: 3616 cm^{-1} (freie OH-Valenz in CCl_4); 3552 cm^{-1}

(asso. OH-Valenz); 965 cm^{-1} (*trans*-Doppelbindung). – NMR.: $\text{>C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$, 1,02 ppm (2 zusammenfallende s; 6H); $\text{>C} \begin{matrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$, 1,34 ppm (s; 3H); $\text{>C} = \begin{matrix} \text{H} \\ \text{C} \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ = 1,7 ppm (*d*; $J = 5 \text{ cps}$; 3H); $-\text{C} \begin{matrix} \text{H} \\ | \\ \text{OH} \end{matrix}$, 2,7 ppm (*m*; 1H); $\text{HO} - \text{C} \begin{matrix} \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{matrix}$, 4,36 ppm (*m*; 1H); $-\text{C} = \text{C} \begin{matrix} \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{matrix}$, 5,55 ppm (*m*; 2H). – MS.: M^+ 210 (0,1); m/e : 168 (1), 149 (10), 140 (39), 125 (93), 109 (16), 95 (14), 84 (24), 69 (49), 55 (50), 43 (100), 29 (14).

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (210,3) Ber. C 74,24 H 10,54% Gef. C 73,67 H 10,4%

Das zu **11a** diastereomere Epoxid **10a** wurde nicht beobachtet. **11a** nahm bei der katalytischen Hydrierung (Raney-Ni/1 at H_2) in Methanol 1 Mol H_2 auf, unter Bildung des weiter unten beschriebenen Epoxycarbinols **11c**.

b) threo-2,3-Epoxy-2-(1-hydroxybuten-3-yl-1)-1,1,3-trimethyl-cyclohexan (**10b**). 16% Ausbeute aus **1b**; $n_D^{20} = 1,4839$; $d_4^{20} = 0,9945$. IR.: 3623 cm^{-1} (freie OH-Valenz in CCl_4 -Lösung); 3510 cm^{-1} (asso. OH-Valenz); 910, 990 (1820); 1635 und 3080 cm^{-1} (Vinyl-doppelbindung). – NMR.:

$\text{>C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$, 1,0 und 1,18 ppm (je 1s; 6H); $-\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$, 1,33 ppm (s; 3H); $\text{H} - \text{C} \begin{matrix} \text{H} \\ | \\ \text{OH} \end{matrix}$, 3,0 ppm (*m*; 1H); $\text{HO} - \text{C} \begin{matrix} \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{matrix}$, 3,9 ppm (*m*; 1H); $-\text{CH} = \text{CH}_2$, 4,8–6,2 ppm (*ABX*-Spektrum; 3H). – MS.: M^+ 210 (0,1); m/e : 192 (0,1), 169 (1), 149 (3), 140 (2), 119 (60), 109 (34), 95 (13), 83 (25), 69 (47), 55 (42), 43 (100), 27 (13).

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (210,3) Ber. C 74,24 H 10,54% Gef. C 74,46 H 10,51%

10b lieferte bei der Hydrierung (Raney-Ni/1 at H_2) unter Aufnahme von 1 Mol-Äqu. H_2 Epoxycarbinol **10c** in über 90% Ausbeute.

c) erythro-2,3-Epoxy-2-(1-hydroxybut-3-en-1-yl)-1,1,3-trimethyl-cyclohexan (**11b**). 81% Ausbeute aus **1b**; $n_D^{20} = 1,4781$; $d_4^{20} = 0,9772$. – IR.: 3510 cm^{-1} (asso. OH-Valenz; keine freie OH-Valenzbande in CCl_4); 910, 990 (1875); 1640 und 3080 cm^{-1} (Vinyl-doppelbindung). – NMR.:

$\text{>C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$, 1,0 und 1,02 ppm (je 1s; 6H); $\text{>C} \begin{matrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$, 1,43 ppm (s; 3H); $\text{HO} - \text{C} \begin{matrix} \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{matrix}$, 3,91 ppm (*t*; $J = 6 \text{ Hz}$; 1H); $-\text{CH} = \text{CH}_2$, 4,8–6,2 ppm (typisches *ABX*-Spektrum; 3H). – MS.: M^+ 210 (0,1); m/e : 192 (0,1), 169 (2), 149 (5), 140 (3), 125 (22), 109 (28), 95 (12), 83 (23), 69 (40), 55 (37), 43 (100), 27 (12).

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (210,3) Ber. C 74,24 H 10,54% Gef. C 74,06 H 10,64%

Das bei der katalytischen Hydrierung von **11b** mit Raney-Ni unter 1 at H₂ praktisch quantitativ erhaltene Epoxycarbinol war mit **11c** identisch.

d) threo-2,3-Epoxy-2-(1-hydroxybutyl-1)-1,1,3-trimethyl-cyclohexan (**10c**). ~10% Ausbeute aus **1c**; $n_D^{20} = 1,4760$; $d_4^{20} = 0,9819$. - IR.: 3637 cm⁻¹ (freie OH-Valenz in CCl₄); 3510 cm⁻¹ (assoz. OH-Valenz-Bande, die beim Verdünnen stark zurückging). - NMR.: $\text{>C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$, 1,04 und 1,18 ppm (je 1 s; 6 H); -CH₂-CH₃, 0,98 ppm (t; J = 6 Hz, 3H); $\text{>C} \begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ -CH₃, 1,33 ppm (s; 3H); H-C-OH, 3,46 ppm (m; 1H); HO-C-H, 3,9 ppm (m; 1H). - MS.: M⁺ 212 (0,1); m/e: 183 (1), 165 (3), 151 (5), 140 (4), 128 (45), 109 (12), 95 (10), 85 (30), 71 (40), 55 (50), 43 (100), 29 (15).

C₁₃H₂₄O₂ (212,3) Ber. C 73,53 H 11,39% Gef. C 73,45 H 11,57%

e) erythro-2,3-Epoxy-2-(1-hydroxybut-1-yl)-1,1,3-trimethyl-cyclohexan (**11c**). 86% Ausbeute aus **1c**; $n_D^{20} = 1,4687$; $d_4^{20} = 0,9705$. - 3510 cm⁻¹ (assoz. OH-Valenz-Bande in CCl₄; keine Aufspaltung beim Verdünnen). - NMR.: $\text{>C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$, 1,0 ppm (2 zusammenfallende s; 6H); -CH₂-CH₃, 0,96 ppm (t; J = 6 Hz; 3H); $\text{>C} \begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ -CH₃, 1,4 ppm (s; 3H); H-C-OH, 2,55 ppm (m; 1H); HO-C-H, 3,72 ppm (m; 1H). - MS.: M⁺ 212 (0,1); m/e: 183 (1), 165 (3), 151 (7), 140 (3), 128 (42), 109 (15), 95 (12), 85 (20), 71 (35), 55 (40), 43 (100), 29 (15).

C₁₃H₂₄O₂ (212,3) Ber. C 73,53 H 11,39% Gef. C 73,52 H 11,49%

5. Die Epoxyacetate **10-11**, **b'-c'**. Die eingesetzten Acetate **1b'** und **1c'** wurden durch Veresterung von **1b** bzw. **1c** nach üblichem Verfahren [14] mit Acetylchlorid in Dimethylanilin in Ausbeuten über 95% erhalten. Sie zeigten folgende Daten:

Acetat **1b**: Sdp. 63°/0,1 Torr; $n_D^{20} = 1,4720$; $d_4^{20} = 0,9401$. - IR.: 1740 cm⁻¹ (Acetylcarbonyl).

Acetat **1c**: Sdp. 65°/0,1 Torr; $n_D^{20} = 1,4810$; $d_4^{20} = 0,9521$. - IR.: 1738 cm⁻¹ (Acetylcarbonyl).

Die Darstellung der Epoxyacetate erfolgte, wie vorstehend für die Epoxycarbinole beschrieben, durch Umsetzung mit Na-Acetat-gepufferter Peroxyessigsäure in Methylenchlorid. Man erhielt auf diese Weise:

a) threo-2-(1-Acetoxybut-3-en-1-yl)-2,3-epoxy-1,1,3-trimethyl-cyclohexan (**10b'**). 59% Ausbeute aus **10b**; Smp. 37-38. - IR.: 1745 cm⁻¹ (Acetylcarbonyl). - NMR.: $\text{>C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$, 1,08 ppm (zusammenfallende s; 6H); $\text{>C} \begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ -CH₃, 1,38 ppm (d; 3H); -CO-CH₃, 1,92 ppm (s; 3H); AcO-C-H, 5,1 ppm (m; 1H); -CH=CH₂, 4,8-6,2 ppm (ABX-Spektrum; 3H).

10b' ergab bei der Verseifung mit KOH in Methanol glatt Epoxycarbinol **10b**.

b) erythro-2-(1-Acetoxybut-3-en-1-yl)-2,3-epoxy-1,1,3-trimethyl-cyclohexan (**11b'**). 41% Ausbeute aus **11b**; $n_D^{20} = 1,4685$; $d_4^{20} = 1,009$. - IR.: 1740 cm⁻¹ (Acetylcarbonyl); 910, 990 (1820); 1638 und 3080 cm⁻¹ (Vinyl-Doppelbindung). - NMR.: $\text{>C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$, 0,98 ppm und 1,02 ppm (je 1 s; 6H); $\text{>C} \begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ -CH₃, 1,38 ppm (s; 3H); -CO-CH₃, 1,93 ppm (s; 3H); -CH=CH₂, 4,8 ppm-6,2 ppm (ABX-Spektrum; 3H); Ac-O-C-H, 4,96 ppm (m, 1H).

Durch Behandlung von **11b'** mit heisser KOH-Methanol bildete sich nur **11b**.

c) threo-2-(1-Acetoxybut-1-yl)-2,3-epoxy-1,1,3-trimethyl-cyclohexan (**10c'**). 66% Ausbeute aus **1c**; $n_D^{20} = 1,4653$; $d_4^{20} = 0,9959$. - IR.: 1745 cm⁻¹ (Acetylcarbonyl). - NMR.: $\text{>C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$, 0,97 und 1,03 ppm (je 1 s; 6H); -CH₂-CH₃, 0,96 ppm (t; J = 6 Hz; 3H); $\text{>C} \begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ -CH₃, 1,37 ppm (s; 3H); -C(=O)-CH₃, 1,97 ppm (s; 3H); AcO-C-H, 5,37 ppm (m; 1H).

Die Verseifung von **10c'** mit NaOH/Methanol lieferte glatt Epoxycarbinol **10c**.

d) erythro-2-(1-Acetoxybut-1-yl)-2,3-epoxy-1,1,3-trimethyl-cyclohexan (**11c'**). 34% Ausbeute aus **1c**; $n_D^{20} = 1,4631$; $d_4^{20} = 1,000$. - IR.: 1745 cm^{-1} (Acetylcarbonyl). - NMR.: $\text{>C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$, 1,08 ppm (zusammenfallende s; 6H); $\begin{matrix} \text{O} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{C}-\text{CH}_3 \end{matrix}$, 1,36 ppm (s; 3H); $-\text{CO}-\text{CH}_3$, 1,94 ppm (s; 3H); $\text{AcOC}-\text{H}$, 5,0 ppm (m; 1H).

Aus **11c'** entstand beim Erhitzen mit KOH-Methanol ausschliesslich **11c**.

6. Darstellung der Diole **3-5** durch Isomerisierung der Epoxycarbinole **10** und **11**. Die Epoxycarbinole **10** und **11** konnten alle bis auf **11a** durch Einwirkung katalytischer Mengen HCl in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur u. a. in die entsprechenden diastereomeren Diole mit γ - bzw. α -Doppelbindung umgelagert werden. Beim Rühren von 5 g Epoxycarbinol und 5 ml 20-proz. HCl in 25 ml Tetrahydrofuran war der Umsatz nach ~ 3 Std. vollständig und man erhielt die Diole in allen Fällen in Ausbeuten um 40-60% d. Th.

Das säureempfindliche **11a** wurde durch Kochen mit der doppelten Menge Aluminiumisopropylat in Isopropanol u. a. in das Diol **4a** überführt. Ausbeute: 45%.

Die Identifizierung mit den vorstehend unter 1)-3) beschriebenen Diolen **3** bzw. **4** erfolgte durch IR.-Vergleich.

7. Darstellung der Ketoalkohole **6** und **7**. - a) Durch MnO_2 -Oxydation der Photo-Oxygenierungsprodukte aus **1a**. 7,2 g der aus **1a** erhaltenen Photo-Oxygenierungsprodukte, die zu ca. 40% aus den Diolen **3a**, **4a** und **5a** bestanden, wurden mit 40 g frisch aktiviertem MnO_2 in 200 ml Petroläther 24 Std. lang unter N_2 geschüttelt. Dann waren nach gas-chromatographischer Kontrolle die Diole vollständig umgesetzt. Man filtrierte vom MnO_2 ab und erhielt durch Destillation im Kugelrohr 6,1 g Gemisch, in dem laut Gas-Chromatogramm die Ketoalkohole **6** und **7** in Anteilen von 35% bzw. 5% vorlagen. Die rein isolierten Verbindungen zeigten folgende Eigenschaften:

2-Hydroxy-1,1-dimethyl-3-methylen-2-(1-oxobut-2-en-1-yl)-cyclohexan (**6**). Smp. 70-71° (Nadeln aus Hexan). - IR.: 3500 cm^{-1} (OH-Valenz); 1690 cm^{-1} (konj. Carbonylgruppe); 1620 cm^{-1} (trans-Doppelbindung); 885 cm^{-1} und 1810 cm^{-1} (semicyclische Doppelbindung). - NMR.: $\text{>C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$, 0,88 und 0,98 ppm (je 1s); $\begin{matrix} \text{O} & \text{H} & \text{H} \\ || & | & | \\ \text{C} & - & \text{C} = \text{C} - \text{CH}_3 \end{matrix}$, 1,86 ppm (d; J = 5 Hz); $\text{>C}-\text{OH}$, 3,22 ppm (schmales m); $\text{>C} = \text{C} \begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix}$, 4,94 und 5,13 ppm (je 1 m); $\begin{matrix} \text{O} & \text{H} \\ || & | \\ \text{C} & = \text{C} - \end{matrix}$ = 6,79 ppm (m). - MS.: M^+ 208 (6); m/e: 193 (3), 175 (0,1), 165 (0,1), 152 (0,1), 139 (22), 123 (0,3), 111 (0,5), 95 (40), 81 (1), 69 (25), 55 (9), 43 (100), 27 (2).

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (208,3) Ber. C 74,96 H 9,68% Gef. C 74,04 H 9,54%

2-Hydroxy-1,1,3-trimethyl-2-(1-oxobut-2-en-1-yl)-cyclohex-3-en (**7**). $n_D^{20} = 1,5049$; $d_4^{20} = 1,018$. - IR.: 3090 cm^{-1} (OH-Valenz); 1620 cm^{-1} und 970 cm^{-1} (trans-Doppelbindung konj.); 1675 cm^{-1} (C=O-Valenz konj.). - NMR.: $\text{>C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$, 0,72 und 0,97 ppm (je 1s); $\text{>C} = \text{C} - \text{CH}_3$, 1,45 ppm (m); $\text{>C} = \text{C} - \text{CH}_3$, 1,92 ppm (d; J = 7,5 Hz); $\text{>C}-\text{OH}$, 4,07 ppm (m); $\text{C} = \text{C} - \text{H}$, 5,7 (m); $\begin{matrix} \text{O} & \text{H} \\ || & | \\ \text{C} & - \text{C} = \end{matrix}$, 6,35-7,2 ppm (m). - MS.: M^+ 208 (0,1); m/e: 190 (0,1), 175 (0,1), 165 (0,1), 152 (0,1), 139 (49), 121 (3), 109 (2), 95 (33), 82 (3), 69 (28), 55 (7), 43 (100), 27 (5).

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (208,3) Ber. C 74,96 H 9,68% Gef. C 74,68 H 9,69%

b) Durch Isomerisierung der Epoxyketone **2a** und **2b**. 10,4 g **2a** oder **2b** wurden mit 5 ml 1N HCl in 50 ml Dioxan solange auf ca. 65° gehalten, bis die gas-chromatographische Kontrolle vollständigen Umsatz von **2a** bzw. **2b** anzeigte. Nach Neutralisation mit Hydrogencarbonatlösung isolierte man jeweils 9,7 g Gemisch, in dem 8,2 g der Hydroxyketone **6** und **7** im Verhältnis 1:9 vorlagen. Ihre Identifizierung erfolgte durch Spektrenvergleich. Ausserdem waren bereits 0,8 g des anschliessend beschriebenen β -Damascenons (**8**) entstanden.

8. Darstellung von β -Damascenon (**8**) aus **6**. 6 g des vorstehend erhaltenen Gemisches der Hydroxyketone **6** und **7** wurden mit 1,5 g Filtrol 13 (Produkt der Filtrol Inc. Los Angeles, USA)

in 30 ml Dioxan auf 105° erhitzt und der Verlauf der Dehydratation gas-chromatographisch kontrolliert. Nach ca. 3 Std. war **7** vollständig umgesetzt. **6** reagierte dabei nicht. Das durch Destillation isolierte Gemisch (5,8 g) bestand zu ca. 85% aus β -Damascenon. Seine Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit einer authentischen Probe [1].

9. *Darstellung der Epoxyketone 2a–c durch CrO₃-Oxydation der Epoxyalkohole 10 und 11.* 10 g der Gemische der aus den Alkoholen **1a–c** erhaltenen diastereomeren Epoxyalkohole **10** und **11**, in je 50 ml Benzol gelöst, tropfte man bei 0° unter starkem Rühren zu einer Mischung von 6,8 g Na₂Cr₂O₇, 20 g konz. H₂SO₄ und 60 ml Wasser, rührte über Nacht bei Raumtemperatur und arbeitete wie üblich auf.

11a lieferte so 30% **2a** mit Sdp. 80°/0,5 Torr; $n_D^{20} = 1,4868$; $d_4^{20} = 0,9850$.

10b und **11b** führten je zu 60% **2b** mit Sdp. 78°/0,4 Torr; $n_D^{20} = 1,4720$; $d_4^{20} = 0,9780$, während **10c** und **11c** je 88% Epoxyketon **2c** mit Sdp. 75°/0,4 Torr; $n_D^{20} = 1,4610$; $d_4^{20} = 0,9620$ ergaben.

Die Epoxyketone wurden mit den unter 1)–3) durch Photo-Oxygenierung erhaltenen Verbindungen durch Vergleich ihrer Spektren identifiziert.

10. *Isomerisierung von 6 in 7.* 5 g Hydroxyketon **6** wurden mit 0,5 g Jod in 30 ml Toluol unter N₂ 4 Std. unter Rückfluss gekocht. Darauf wurde mit Na₂S₂O₃-Lösung reduziert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Im Kugelrohr destillierten 4 g Gemisch, das nach gas-chromatographischer Analyse neben 25% Ausgangsverbindung 15% **8**, 30% **7** und 30% unbekannte Verbindungen enthält.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. Demole, P. Enggist, H. Säuberli, M. Stoll† & E. sz. Kováts, *Helv.* **53**, 541 (1970).
- [2] K. H. Schulte-Elte, M. Gadola & B. L. Müller, *Helv.* **54**, 1870 (1971).
- [3] G. O. Schenck & K. Gollnick, *Forsch.-Ber. Land Nordrhein-Westfalen*, Nr. 1256 (1963).
- [4] K. Gollnick, T. Franken, G. Schade & G. Dörhöfer, *Anal. New York Acad. Sci.* **171**, 89 (1970).
- [5] C. S. Foote, R. W. Denny, L. Weaver, Y. Chang & J. Peters, *Anal. New York Acad. Sci.* **171**, 139 (1970).
- [6] H. B. Henbest & R. A. L. Wilson, *J. chem. Soc.* **1957**, 1958; P. Chamberlain, M. L. Roberts & G. H. Whitham, *ibid.* (B) **1970**, 1374; J. Pierre, P. Chautemps & P. Arnaud, *Bull. Soc. chim. France*, **1969**, 1317.
- [7] P. D. Bartlett & A. P. Schaap, *J. Amer. chem. Soc.* **92**, 4223 (1970); S. Mazur & C. S. Foote, *ibid.* **92**, 3225 (1970); D. R. Kearns, W. Fenical & P. Radlick, *Anal. New York Acad. Sci.* **171**, 34 (1970).
- [8] H. Takeshita, T. Sato, T. Murvi & S. Itô, *Tetrahedron Letters* **1969**, 3095; R. D. Temple, *J. org. Chemistry* **35**, 1275, 1279 (1970); R. D. Rapp & J. J. Borowitz, *Chem. Commun* **1969**, 1202.
- [9] A. Nickon & J. F. Bagli, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 6330 (1959); F. A. Litt & A. Nickon, *Advan. Chemistry Ser.* **77** (III) 118 (1968).
- [10] K. Gollnick, *Advan. Photochemistry* **6**, 1 (1968).
- [11] K. H. Schulte-Elte & G. Ohloff, *Helv.* **51**, 494 (1968).
- [12] G. O. Schenck in A. Schönberg, «Präparative organische Photochemie», S. 210, Springer-Verlag, Berlin 1958.
- [13] J. Meinwald & C. C. Cornwall, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 5991 (1955).
- [14] H. Henecka in *Houben-Weyl*, Sauerstoffverbdg. III, Bd. 8, S. 503.