

REFERENCES

- [1] R. O. Sauer, J. Amer. chem. Soc. *66*, 1707 (1944).
 [2] M. F. Shostakovkii, D. A. Kochkin, I. A. Shikhiev & V. M. Vlasov, Ž. Obšč. Chim. *25*, 622 (1955).
 [3] D. C. Bradley & I. M. Thomas, J. chem. Soc. (London) *1959*, 3404.
 [4] W. Noll, 'Chemie und Technologie der Silicone' 2nd ed., Verlag Chemie, Weinheim 1968.
 [5] V. Bažant, V. Chvalovský & J. Rathouský, 'Organosilicon Compounds' Acad. Press, New York 1965.
 [6] C. L. Smith & R. J. Gooden, J. organomet. Chemistry *81*, 33 (1974).
 [7] J. L. Speier, R. Zimmermann & J. Webster, J. Amer. chem. Soc. *78*, 2278 (1956); J. L. Speier, J. Webster & G. H. Barucs, *ibid.* *79*, 974 (1957).
 [8] T. Tagikuchi, J. Amer. chem. Soc. *81*, 2359 (1959).
 [9] L. Birkofer, A. Ritter & M. Dickopp, Chem. Ber. *96*, 1473 (1963).
 [10] D. Bryce-Smith & G. Cox, J. chem. Soc. (London) *1958*, 1050.

75. Photochemische Reaktionen

88. Mitteilung [1]

Zur Photochemie des Iso-methyl- β , (*E*)-jonon-epoxids¹⁾

von Beat Rudolf von Wartburg, Hans Richard Wolf und Oskar Jeger

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule,
CH-8006 Zürich

(22. I. 76)

Photolysis of iso-methyl- β , (*E*)-ionone-epoxide. — Summary. On n, π^* -excitation ($\lambda \geq 347$ nm) the title compound **7** isomerizes to the (*Z*)-enone-epoxide **8**, which yields the bicyclic alcohol **9** in a second photochemical step. The photoisomerization **8** \rightarrow **9** is a further example for the influence of a methyl substituent at C(α) of an enone-chromophore on the nature of the photochemical processes.

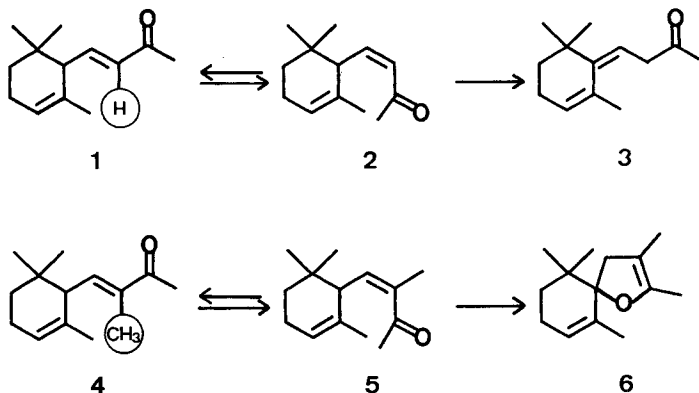
On UV. irradiation in the presence of traces of hydrochloric acid **7** gives quantitatively the furane **10**.

1. Einführung. — Wie wir kürzlich am Beispiel des Iso-methyl- α , (*E*)-jonons (**4**) zeigten [2], kann das photochemische Verhalten α, β -ungesättigter Ketone durch den Ersatz des C(α)-Wasserstoffatoms des Enon-chromophors durch eine Methylgruppe stark verändert werden (siehe *Schema 1*). Wird bei der Bestrahlung des α , (*E*)-Jonons (**1**) zunächst reversible (*E/Z*)-Isomerisierung (**1** \rightleftharpoons **2**) und dann irreversible Photoisomerisierung des α , (*Z*)-Jonons (**2**) unter Abstraktion des H-C(γ) zum Keton **3** beobachtet, so findet man für das Isomethyl- α , (*E*)-jonon (**4**) zwar in einem ersten Photoprocess ebenfalls reversible (*E/Z*)-Isomerisierung (**4** \rightleftharpoons **5**), bei fortgesetzter Bestrahlung jedoch die irreversible Photoisomerisierung des Iso-methyl- α , (*Z*)-jonons (**5**) zum Dihydrofuran **6**.

Im Rahmen von Versuchen zur Photochemie vinyloger Epoxyketone des Jonontypus [3–5] schien es von Interesse zu überprüfen, ob ein ähnlicher Methylgruppeneffekt bei der Bestrahlung des Iso-methyl- β , (*E*)-jonon-epoxids (**7**) [4] beobachtet

1) Für den systematischen Namen dieser Verbindung s. Tabelle 1, S. 734.

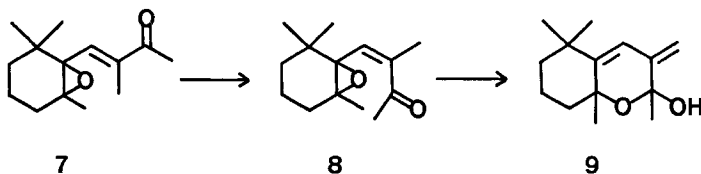
Schema 1



werden kann. In den folgenden Ausführungen berichten wir über das Verhalten von **7** bei der Bestrahlung mit Licht von $\lambda \geq 347$ nm (n, π^* -Anregung)²⁾.

2. Bestrahlungsversuche. – 2.1. *Photolyse von 7 in neutraler Lösung* (siehe *Schema 2* und Fig. 1). Je nach Bestrahlungsdauer und Konzentration zeigt **7** in Lösungsmitteln wie *n*-Pentan, Diäthyläther, Acetonitril- d_3 , Methylchlorid- d_2 und

Schema 2



Methylchlorid das gleiche Reaktionsverhalten. Ein für diese Photolysen repräsentativer Verlauf ist in Fig. 1 dargestellt, die die Ergebnisse der Bestrahlung einer 21proz. Lösung von **7** in Acetonitril- d_3 wiedergibt. Die Photolyse wurde im $^1\text{H-NMR}$ -Messrohr durchgeführt, wobei zu der angegebenen jeweiligen Bestrahlungsdauer die Produktanteile aus der Integration über die $^1\text{H-NMR}$ -Signale der olefinischen Wasserstoffatome ermittelt wurden (siehe exper. Teil 1.1.1.). Dem Kurvenverlauf zufolge tritt das *cis*-Enon-epoxid **8** bei einem Eduktumsatz von 65% in maximaler Konzentration (33%) auf und reagiert dann bei fortgesetzter Bestrahlung unter Bildung des Alkohols **9** weiter. Dieses Bild wird durch das Ergebnis der Bestrahlung einer 30proz. Lösung von **7** in *n*-Pentan bei völligem Umsatz von **7** und **8** ergänzt: das Photorohprodukt enthielt der $^1\text{H-NMR}$ -Analyse zufolge zu über 90% den Alkohol **9** und lieferte bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung als einziges Produkt **9** (89%). Die Zugabe von 7% des Triplettenergiewerbers Naphthalin³⁾ zu einer 17proz.

²⁾ Im Gegensatz zur n, π^* -Anregung führte die π, π^* -Anregung ($\lambda = 254$ nm) von **7** zu einem komplexen Produktbild. Über die Ergebnisse dieser Versuche soll später berichtet werden [6].

³⁾ Infolge der Instabilität von **8** und **9** bei der GC.-Analyse konnte der Verlauf der Bestrahlung nur $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch anhand der Signale der olefinischen Wasserstoffatome verfolgt werden, ein Umstand, der die Verwendung eines Aromaten als Triplettenergiewerbers nahelegte.

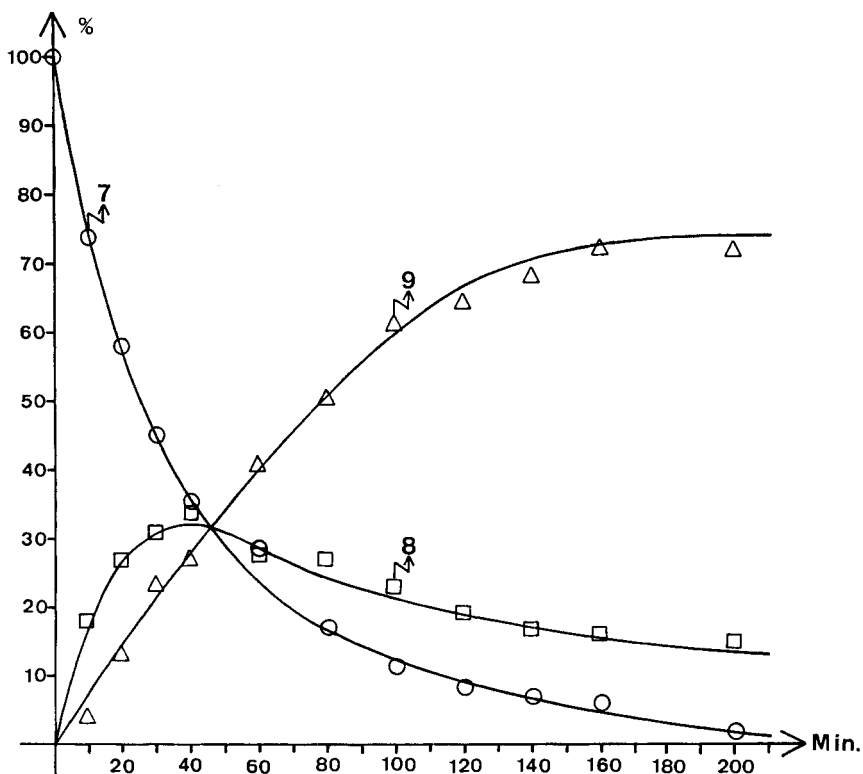
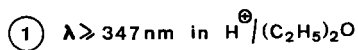
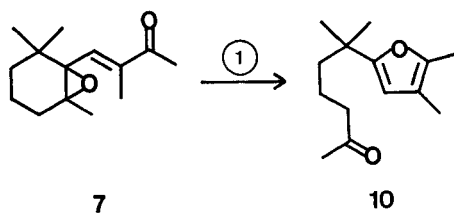


Fig. 1. Verlauf der Photolyse von Iso-methyl- β -(E)-jonon-epoxid (7) mit Licht von $\lambda \geq 347$ nm in Acetonitril- d_3

Lösung von 7 in Acetonitril- d_3 beeinflusste den Verlauf der Photoisomerisierungen 7 \rightarrow 8 \rightarrow 9 nicht.

2.2. Photolyse von 7 in saurer Lösung (siehe Schema 3). Bei der Bestrahlung einer 16proz. Lösung von 7 in absolutem Äther, in den zuvor Spuren von HCl-Gas einge-

Schema 3



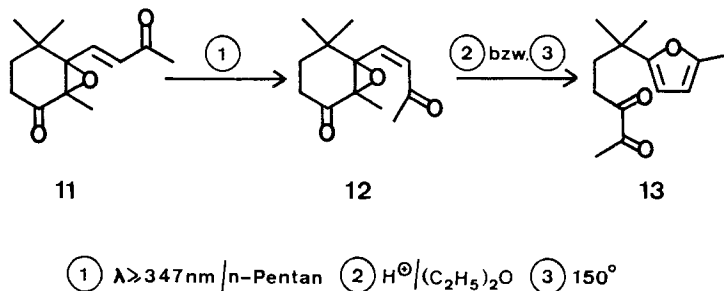
leitet worden waren, wurde der $^1\text{H-NMR}$ -Analyse zufolge ein Gemisch aus 32% Edukt **7** und 66% Furan **10**⁴⁾ erhalten⁵⁾.

3. Belege zur Struktur der Photoprodukte. – 3.1. *cis*-Enon-epoxid **8**. Die Verbindung **8** wurde nur spektroskopisch im Gemisch mit **7** und **9** nachgewiesen. So kann man im IR.-Spektrum **8** eine für *cis*-Enone typisch kurzweilig verschobene Carbonylschwingung⁶⁾ bei 1700 cm^{-1} zuordnen. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Dreikomponentengemisches sieht man für **8** neben den drei Singulett der aliphatischen Methylgruppen (1,00, 1,12, 1,16 ppm) ein Multiplett der olefinischen Methylgruppe bei 1,75–1,95 ppm und ein Singulett der Acetylgruppe bei 2,16 ppm. Des weiteren erscheint das Wasserstoffatom des *cis*-Enon-Systems von **8** als Multiplett bei 5,40–5,58 ppm; es ist gegenüber dem entsprechenden Signal des *trans*-Enon-epoxids **7** (6,50–6,60 ppm) in typischer Weise nach hohem Feld verschoben.

Das Photoprodukt **8** konnte infolge seiner Labilität nicht isoliert werden. Beim Versuch zur säulenchromatographischen Abtrennung trat schon bei Verwendung von neutralem Al_2O_3 der Aktivitätsstufe III im Laufmittelgemisch Äther/Pentan völlige Isomerisierung von **8** zum Furan **10** auf. Erhitzte man das Gemisch aus **7**, **8** und **9** auf 150° ⁷⁾, so beobachtete man ebenfalls quantitative Umwandlung von **8** zum Furan **10**.

Parallel zur vorliegenden Arbeit wurde von *Frei et al.* [6] die Verbindung **11** in Acetonitril mit Licht von $\lambda \geq 347\text{ nm}$ bestrahlt und ein Produktgemisch erhalten, aus dem mittels fraktionierter Kristallisation das zu **8** analoge *cis*-Enon **12** in reiner Form abgetrennt werden konnte.

Schema 4



Löste man **12** in absolutem Äther, in den zuvor Spuren von HCl-Gas eingeleitet worden waren, so trat sofort vollständige Isomerisierung zum Furan **13** ein. Wie **8** erwies sich auch **12** als thermolabil und ging beim Erwärmen auf 150° quantitativ in **13** über.

4) Die Verbindung **10** wurde schon früher von *Skorianetz & Ohloff* bei der farbstoffsensibilisierten Bestrahlung von **7** in Methylenechlorid (Lichtfilter: Pyrex, Lichtquelle: Hg-Hochdruckbrenner HPK 125 W (Philips), Farbstoff: Methylenblau, Säulenchromatographie des Rohproduktes auf Kieselgel G in Cyclohexan|Essstgester 8:2) in einer Ausbeute von 65% erhalten [4].

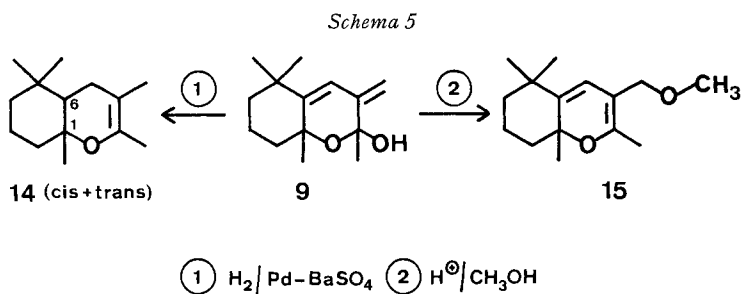
5) Bewahrte man die Eduktlösung parallel zur Photolyse im Dunkeln auf, so trat keine Reaktion ein. Des weiteren wurde gezeigt, dass der Alkohol **9** photochemisch in HCl-haltigem Äther nicht zum Furan **10** isomerisiert wird (siehe exper. Teil, 1.2.3. und 1.2.4.).

6) Für das *trans*-Enon **7** [4] findet man $\nu(\text{C}=\text{O})$ bei 1680 cm^{-1} .

7) Die Pyrolyse wurde in einem Pyrexglasrohr durchgeführt, das mit einer Natriumcarbonatlösung und dann mit destilliertem Wasser gewaschen worden war.

3.2. *Alkohol 9* (siehe *Schema 5*). Der in reiner Form isolierte Alkohol **9** zeigt im UV.-Spektrum Dien-Absorption bei 240 nm ($\epsilon = 12490$). Auf das Vorliegen eines Alkohols deutet im MS. das Fragment $m/e = M^+ - 18$, im IR.-Spektrum das Auftreten von Banden bei 3590 und 3450 cm^{-1} sowie im $^1\text{H-NMR}$.-Spektrum ein Singulett bei 3,04 ppm, das bei der Zugabe von D_2O gelöscht wird. Für die beiden exocyclischen Methylidenwasserstoffatome findet man je ein Multiplett bei 4,82–4,88 und 5,04–5,10 ppm, das endocyclische olefinische Wasserstoffatom hingegen erscheint als Singulett bei 5,90 ppm. Schliesslich beobachtet man für die aliphatischen Methylgruppen vier Singulette (1,12, 1,18, 1,50, 1,53 ppm). Das $^{13}\text{C-NMR}$.-Spektrum belegt das Vorliegen von vier Methylgruppen, drei aliphatischen Methylen- und einer Methylidengruppe, eines tertiären olefinischen C-Atoms sowie von fünf quarternären C-Atomen. Sowohl das $^1\text{H-NMR}$.- wie auch das $^{13}\text{C-NMR}$.-Spektrum geben Hinweise, dass **9** als (19:1)-Gemisch zweier Diastereomeren vorliegt.

Zur chemischen Strukturbelegung (siehe *Schema 5*) wurde der Alkohol **9** in Äthanol an 10proz. Pd/BaSO₄-Katalysator hydriert, wobei quantitativ ein (1:1)-Gemisch

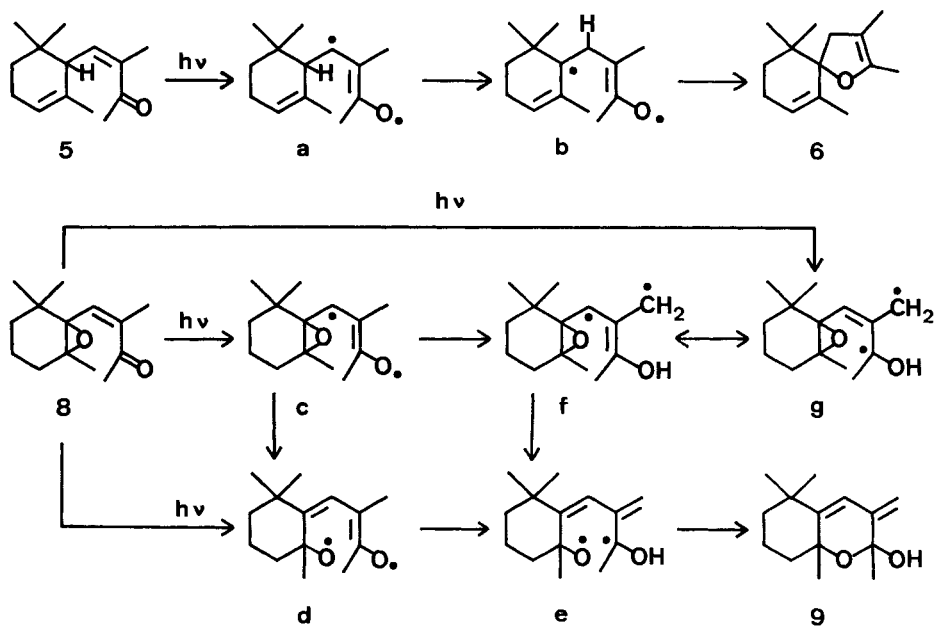


(GC.-Analyse) der diastereomeren Enoläther der Struktur **14** anfiel. Aus den Spektral-daten konnte die Konfiguration der gas-chromatographisch abgetrennten Diastereo-meren (Isomer A und Isomer B) nicht abgeleitet werden. Die Isomere A und B weisen in den IR.-Spektren eine starke Enolätherbande bei 1698 bzw. 1690 cm^{-1} auf. In den $^1\text{H-NMR}$.-Spektren sieht man keine Signale olefinischer Wasserstoffatome, man findet jedoch neben je drei aliphatischen Methylsingulettten je zwei Singulette olefinischer Methylgruppen. Strukturbelegend weisen die Äther **14** in den $^{13}\text{C-NMR}$.-Spektren für das C(6)-Atom ein Dublett (Isomer A: 45,16 ppm, Isomer B: 48,95 ppm) sowie je fünf Quartette, vier Triplette und vier Singulette auf.

Schliesslich wurde der Alkohol **9** unter Zusatz von Spuren *p*-Toluolsulfonsäure in absolutem Methanol unter Allylumlagerung und Verätherung in das Pyran **15** (68%) übergeführt. Die Struktur von **15** ergibt sich eindeutig aus den Spektral-daten. So zeigt **15** im UV.-Spektrum ein für derartige Pyrane typisches Maximum [7] bei 286 nm ($\epsilon = 4600$) und im IR.-Spektrum eine starke Enolätherbande bei 1669 cm^{-1} . Im $^1\text{H-NMR}$.-Spektrum erscheinen zusätzlich zu drei aliphatischen Methylsingulettten (1,10, 1,18, 1,31 ppm) bei 1,80 ppm das Singulett einer olefinischen Methylgruppe, bei 3,17 ppm das Singulett eines Methyläthers und schliesslich für die Methylidengruppe am C(4) sowie für das olefinische C(5)-Wasserstoffatom ein Singulett bei 3,82 bzw. 5,60 ppm.

4. Diskussion. – Die bei der Photoisomerisierung des Enons **8** zum Alkohol **9** beobachtete Umwandlung des C(α)-Methylsubstituenten in eine exocyclische Methylen-Gruppe *bestätigt* das dieser Arbeit zugrunde liegende Postulat eines *Methylgruppeneffektes*. Es ist daher naheliegend, bei der mechanistischen Betrachtung dieser Umwandlung Vergleiche zur Enon-Photoreaktion **5** \rightarrow **6** zu ziehen (siehe *Schema 6*). Die Bildung des spirocyclischen Dihydrofurans **6** aus **5** lässt sich über eine 1,2-Verschiebung des C(γ)-Wasserstoffatoms von **5** plausibel erklären und unterstützt die Annahme, dass C(α)-methylierte Enone im Photoprimärschritt 1,4-Diradikale vom Typus **a** ausbilden können. In der Folge wäre beim Enon **8** als Photo-

Schema 6



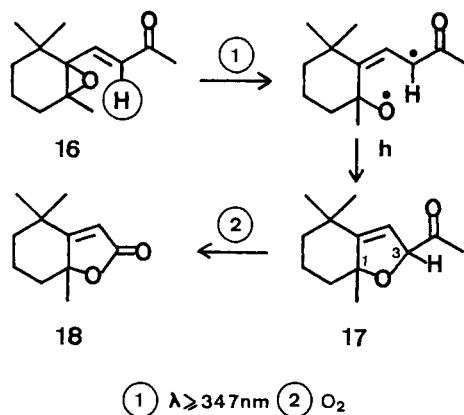
primärschritt die Bildung des zu **a** analogen 1,4-Diradikals **c** zu erwarten; **c** würde dann einerseits in einem Dunkelprozess unter Epoxidöffnung in die Radikalzwischenstufe **d** und unter nachfolgender [1,4]-H-Verschiebung in **e** übergehen; andererseits wäre es denkbar, dass ebenfalls in einem Dunkelprozess schon in **c** eine [1,4]-H-Verschiebung unter Bildung von **f** auftritt, das dann unter thermischer Epoxidöffnung zu **e** weiterreagieren würde. Alternativ zur Reaktion **8** \rightarrow **c** könnte **8** schon bei der Anregung in einem primären Schritt der Epoxidspaltung **8** \rightarrow **d** unterliegen, welcher in einem Dunkelprozess eine [1,4]-H-Verschiebung (**d** \rightarrow **e**) folgen würde. Der bicyclische Alkohol **9** dürfte sich sodann durch Cyclisierung der Diradikalstufe **e** bilden. Schliesslich sei noch auf die Möglichkeit verwiesen, dass im Photoprimärschritt der n, π^* -angeregte Carbonylchromophor von **8** unter Abstraktion von H-C(β)⁸ ein

⁸) Photochemische Abstraktionen von H-C(β), bei denen resonanzstabilisierte 1,3-Diradikale auftreten, wurden kürzlich von *Agosta et al.* an α -Methyliden-ketonen untersucht [8].

1,3-Diradikal vom Typus **g** ausbilden könnte, dessen mesomere Form das Diradikal **f** ist.

Zur Dokumentation des bei der Photolyse von Iso-methyl- β , (*E*)-jonon-epoxid (**7**) beobachteten Methylgruppeneffektes sei noch kurz auf Ergebnisse verwiesen, die die Bestrahlung des *nicht* C(α)-methylierten β , (*E*)-Jonon-epoxids (**16**) [3] mit Licht von $\lambda \geq 347$ nm in *n*-Pentan ergaben [6]. Im Vergleich zu **7** zeigte **16** ein völlig verschiedenes Reaktionsbild (siehe *Schema 7*). Als Hauptreaktion trat hier unter Epoxidspaltung (**16** \rightarrow **h**) und nachfolgender Cyclisierung (**h** \rightarrow **17**) die Bildung des Acetyldihydrofurans **17** (52%) ein [MS.(*m/e*): 208, 193, 165, 147, 137, 109, 108, 95 (100),

Schema 7



81, 69, 55, 43; IR. (CCl_4): 3000 (Schulter), 1720, 1645, 1388, 1372, 1355, 1130, 1090, 1040 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$. (CCl_4): 1,12, 1,18, 1,40 und 2,09 (Methylsingulette); 4,82 und 5,23, Dublette ($J = 2$ Hz) von H-C(3) und H-C(4); **17** stellt der $^1\text{H-NMR}$ -Analyse zufolge ein Gemisch von Diastereomeren dar]. **17** erwies sich als äusserst sauerstoffempfindlich: rührte man eine Pentanlösung von **17** unter O_2 -Atmosphäre, so trat rasch quantitative Umwandlung zum Dihydroactinodioid **18**⁹⁾ [3] ein.

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. [9]. Bei den Bestrahlungen kamen die folgenden Versuchsanordnungen zur Anwendung: *Versuchsanordnung I*: die Substratlösungen wurden in verschlossenen $^1\text{H-NMR}$ -Messröhrchen (100proz. UV.-Transmission oberhalb $\lambda = 300$ nm) bestrahlt, die direkt an einem wassergekühlten Lampenschacht mit Filtermantel aufgeklebt waren. Als Lichtquelle diente ein zentral im Lampenschacht angebrachter 250 W Hg-Mitteldruckbrenner Philips. Als Lichtfilter wurde die Lösung von 750 g Natriumbromid und 8 g Bleinitrat in 1 l Wasser [10] ($\lambda \geq 347$ nm) verwendet. *Versuchsanordnung II*: die Lichtquelle, ein 125 W Hg-Mitteldruckbrenner Philips, befand sich in einem wassergekühlten Lampenschacht mit Filter-

⁹⁾ Das Laktone **18** wurde kürzlich aus dem komplexen Photoproduktengemisch der Bestrahlung von **16** mit Licht von $\lambda = 254$ nm (π, π^* -Anregung) in *n*-Pentan isoliert [3]. Die von uns geäusserte Vermutung, dass **18** ein Sekundärprodukt darstellen könnte, wurde nun mit der Isolierung von **17** und dessen Oxydation zu **18** bestätigt.

lösung (siehe *Versuchsordnung* I, $\lambda \geq 347$ nm), der zentral in die Photolyse gelöst wurde. Während der Bestrahlung wurde mit Hilfe eines Magnetkerns gerührt. Die Konzentration der Photolyselösungen ist jeweils in Gewichtsprozenten der Substanz angegeben. Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Kontrolle des Verlaufes der Photolysen wurde mit einem *Varian* T-60 NMR-Spektrometer (60 MHz) durchgeführt.

1. Photolysen. – 1.1. Umsetzung von **7**. – 1.1.1. Bestrahlung einer 21proz. Lösung von **7** [4] in Acetonitril- d_3 (Eduktumsatz: 88%). 106,6 mg (0,48 mmol) **7** wurden in 403 mg CD_3CN in der *Versuchsordnung* I bestrahlt. Die Reaktion wurde $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt. Die Integration über die Signale der olefinischen Wasserstoffe ergibt zur angegebenen Bestrahlungsdauer die folgende Produktenverteilung:

Tabelle 1. Produkte der Photolyse von (E)-3-Methyl-4-(2',6',6'-trimethyl-1',2'-epoxy-cyclohex-1'-yl)-but-3-en-2-on (**7**) mit Licht von $\lambda \geq 347$ nm in CD_3CN und ihre Ausbeute in Funktion der Reaktionsdauer

Reaktionsdauer [min]	10	20	30	40	60	80	100	120	140	160	200
Ausbeute [%]											
7	74	59	45	35	29	17	11	8	7	6	2
8	18	27	31	33	28	27	23	19	17	16	15
9	3	13	23	27	41	50	61	64	68	72	72

1.1.2. Bestrahlung einer 19proz. Lösung von **7** in CD_2Cl_2 (Eduktumsatz: 85%). 152,8 mg (0,68 mmol) **7** wurden in 650 mg CD_2Cl_2 wie unter 1.1.1. bestrahlt. Die $^1\text{H-NMR}$ -Analyse zeigt den folgenden Reaktionsverlauf:

Tabelle 2. Produkte der Photolyse von **7** mit Licht von $\lambda \geq 347$ nm CD_2Cl_2 und ihre Ausbeute in Funktion der Reaktionsdauer

Reaktionsdauer [min]	30	90	150
Ausbeute [%]			
7	66	30	15
8	20	30	28
9	13	35	51

1.1.3. Bestrahlung einer 1,3proz. Lösung von **7** in *n*-Pentan (Eduktumsatz: 85%). Die Lösung von 3,01 g (13,56 mmol) **7** in 220 ml *n*-Pentan wurde 14 Std. in der *Versuchsordnung* II bestrahlt. Man dampfte im Wasserstrahlvakuum ein und erhielt 3,07 g eines Öls, das sich dem IR.-Spektrum (CCl_4) zufolge aus dem Alkohol **9** (OH: 3695, 3480 cm^{-1}), einer Carbonylverbindung, vermutlich dem *cis*-Enon-epoxid **8** (C=O: 1705 cm^{-1}) und dem Edukt **7** (C=O: 1680 cm^{-1}) zusammensetzte. Das Gemisch wurde an Al_2O_3 -neutral (*Merck-DC*-Platten F-254 (Typ E)) in Pentan/Äther 4:1 in zwei Komponenten aufgetrennt, wobei **7** und **8** den gleichen, **9** jedoch einen kleineren Rf-Wert aufwiesen. Die DC. des Gemisches auf SiO_2 (*Merck-DC*-Fertigplatten F-254) führte stets zu Zersetzungsprodukten. Die Säulenchromatographie an Al_2O_3 -neutral (*Woelm*) der Aktivitätsstufe III in Pentan/Äther 4:1 lieferte in der angegebenen Reihenfolge: 447 mg (15%) Furan **10** [4], 150 mg (5%) Mischfraktion aus **7** und **10**, 453 mg (15%) Edukt **7** und 1,5 g (50%) Alkohol **9**. Abzüglich der wiedergewonnenen Eduktmenge betrug die Ausbeute an **10** 18% und an **9** 59%.

1.1.4. Bestrahlung einer 30proz. Lösung von **7** in *n*-Pentan bei 100proz. Umsatz von **7** und **8**. 178 mg (0,8 mmol) **7** wurden in 357 mg *n*-Pentan 11,5 Std. in der *Versuchsordnung* I bestrahlt. Beim Eindampfen im Wasserstrahlvakuum fiel ein Öl an, das dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zufolge zu 90% Alkohol **9** enthielt. Die Chromatographie an Al_2O_3 -neutral (*Woelm*) der Aktivitätsstufe III in Pentan/Äther 4:1 lieferte 159,3 mg (89%) **9**.

1.1.5. *Bestrahlung einer 17proz. Lösung von 7 in CD₃CN bei Zusatz von 7,3% Naphthalin*. 36,5 mg (0,28 mmol) Naphthalin wurden zusammen mit 85,5 mg (0,38 mmol) Epoxid **7** in 373 mg CD₃CN in der *Versuchsordnung* I bestrahlt. Nach 40 Min. zeigte die ¹H-NMR.-Analyse 69% Edukt **7**, 21% *cis*-Enon-epoxid **8** und 9% Alkohol **9**. Parallel zu diesem Versuch wurden 106 mg (0,47 mmol) Epoxid **7** in 312 mg CD₃CN bestrahlt (25proz. Lösung) und die folgende Produktenverteilung (¹H-NMR.) erhalten: 71% **7**, 19% **8** und 9% **9**.

1.2. *Nachweise einer Säurenkatalyse der Bildung des Furans 10 bei der Photolyse von 7* – 1.2.1. 73,5 mg (0,33 mmol) **7** wurden in 416 mg abs. Äther (15proz. Lösung) 30 Min. in der *Versuchs-anordnung* I bestrahlt. Man entfernte das Lösungsmittel im Argongasstrom und nahm den Rückstand in CCl₄ auf. Der ¹H-NMR.-Analyse zufolge enthielt das Gemisch 39% Edukt **7**, 29% *cis*-Enon-epoxid **8** und 31% Alkohol **9**.

1.2.2. 77,7 mg (0,35 mmol) **7** wurden in 477 mg abs. Äther gelöst, in den man zuvor eine Spur HCl-Gas eingeleitet hatte. Die 15,7proz. Lösung wurde wie unter 1.2.1. bestrahlt, die Photolyse-lösung über Al₂O₃-basisch (*Woelm*) der Aktivitätsstufe I filtriert, im Wasserstrahlvakuum eingedampft und der Rückstand in CCl₄ aufgenommen. ¹H-NMR.-Analyse: 32% Edukt **7** und 66% Furan **10** [4].

1.2.3. 71,3 mg (0,32 mmol) **7** wurden in 452 mg abs. Äther gelöst, in den zuvor Spuren von HCl-Gas eingeleitet worden waren. Die 14proz. Lösung wurde 1 Std. im Dunkeln aufbewahrt und dann wie unter 1.2.2. aufgearbeitet. Man isolierte nur unverändertes Edukt **7**.

1.2.4. 33,5 mg (0,15 mmol) Alkohol **9** wurden in 388 mg abs. Äther gelöst, in den zuvor HCl-Gas eingeleitet worden war. Die 8proz. Lösung wurde wie unter 1.2.2. bestrahlt und aufgearbeitet. Als Rohprodukt erhielt man ein Harz, das weder **9** noch **10** enthielt (¹H-NMR.).

1.3. *Eigenschaften der Photoprodukte*. – 1.3.1. *3-Hydroxy-1,3,7,7-tetramethyl-4-methyliden-2-oxa-bicyclo[4.4.0]dec-5-en (9)*. Sdp. 100°/0,03 Torr. – MS. (*m/e*): 222 (6, M⁺, C₁₄H₂₂O₂), 207 (8), 204 (59), 189 (56), 180 (10), 179 (23), 161 (31), 149 (18), 148 (23), 147 (31), 137 (66), 135 (61), 134 (33), 133 (30), 123 (20), 122 (13), 121 (25), 119 (28), 117 (10), 109 (36), 108 (15), 107 (23), 106 (20), 105 (33), 95 (18), 93 (23), 91 (56), 81 (23), 79 (31), 77 (31), 69 (75), 67 (20), 65 (18), 55 (31), 53 (18), 43 (100), 41 (51). – IR. (CCl₄): 3600 *w* (S), 3590 *m*, 3450 *w* (br.), 3090 *w*, 3040 *w*, 3000 *s* (S), 2980 *s* (S), 2960 *s*, 2938 *s*, 2870 *s*, 2850 *m*, 1640 *w*, 1605 *w*, 1465 *m*, 1450 *m* (S), 1421 *w*, 1385 *s*, 1370 *s*, 1290 *m*, 1275 *m*, 1258 *w*, 1212 *m*, 1175 *m*, 1150 *m* (S), 1138 *s*, 1105 *s*, 1090 *s*, 1060 *m*, 1025 *m*, 1008 *w*, 995 *s*, 980 *w*, 975 *w*, 960 *s*, 920 *s*, 905 *m*, 893 *s*, 881 *m*, 861 *w*, 850 *w*, 681 *w*, 661 *w*. – ¹H-NMR. (CCl₄): 1,12, 1,18 (2 *s*, 2 H₃C–C(7)); 1,50, 1,53 (2 *s*, H₃C–C(1) und H₃C–C(3)); 1,20–1,90 (*m*, 2 H–C(8), 2 H–C(9), 2 H–C(10)); 2,29 (*s*, HO–C(3)); 4,82–4,88 (*m*, *w*_{1/2} = 2, HC=C(4)); 5,04–5,10 (singulettartiges *m*, *w*_{1/2} = 2, HC=C(4)); 5,90 (*s*, H–C(5)). Verschiebungsversuch [18,6 mg **9** und 4,36 mg Eu(dpm)₃]: 1,14, 1,21 (2 *s*, 2 H₃C–C(7)); 1,61, 1,68 (2 *s*, H₃C–C(1) und H₃C–C(3)); 3,04 (*s*, HO–C(3)); 4,92, 5,21 (2 singulettartige *m*, 2 HC=C(4)), 5,98 (*s*, H–C(5)). **9** lag dem Spektrum zufolge in einer Reinheit von 95% vor; die Verunreinigung von 5% stellt vermutlich das Diastereomere von **9** dar: 1,23, 1,29 (*s*, 2 H₃C–C(7)). – ¹³C-NMR. (CDCl₃): 28,39, 29,23, 30,59, 30,82 (4 *q*, 2 H₃C–C(7), H₃C–C(1), H₃C–C(3)); 18,95 (*t*, C(9)); 40,77 (2 *t*, überlagert, C(8), C(10)); 110,57 (*t*, H₂C=C(4)); 117,84 (*d*, C(5)); 35,78 (*s*, C(7)); 74,84, 96,08 (2 *s*, C(1), C(3)). Die Signale sind z.T. von Banden geringer Intensität begleitet, die vermutlich auf die 5proz. Verunreinigung durch das Diastereomere von **9** zurückzuführen sind: 29,79, 28,66, 28,86, 29,13 (vermutlich 4 *q*): 19,68, 41,10, 41,61, 109,26 (vermutlich 4 *t*), 36,32, 76,22, 145,76, 151,13 (vermutlich 4 *s*). – UV. (*n*-Pentan): 240 (12490).

C₁₄H₂₂O₂ (222) Ber. C 75,63 H 9,97% Gef. C 75,52 H 9,83%

1.3.2. *(Z)-3-Methyl-4-(2',6',6'-trimethyl-1',2'-epoxy-cyclohex-1'-yl)-but-3-en-2-on (8)*. Das *cis*-Enon-epoxid **8** erwies sich als thermo- und säurelabil. Es wurde daher nur im Gemisch mit **7** und **9** IR.-spektroskopisch anhand der Carbonylbande bei 1700 cm⁻¹ und ¹H-NMR.-spektroskopisch anhand der folgenden Signale nachgewiesen: ¹H-NMR. (CCl₄): 1,00, 1,12, 1,16 (3 *s*, 2 H₃C–C(6'), H₃C–C(2')); 1,75–1,95 (*m*, H₃C–C(3)); 2,16 (*s*, 3 H–C(1)); 5,40–5,58 (singulettartiges *m*, *w*_{1/2} = 10, H–C(4)).

2. *Pyrolyseversuche*. – 2.1. *Pyrolyse von 7 bei 180°*. 70 mg (0,31 mmol) **7** wurden in einem neutral gewaschenen Pyrexrohr unter Argon eingeschmolzen und 1 Std. auf 180° erhitzt, wobei **7** unverändert blieb (¹H-NMR.-Analyse).

2.2. *Pyrolyse von 9 bei 180°*. 73,1 mg (0,33 mmol) **9** wurden analog zu 2.1. 1 Std. erhitzt, wobei unter völligem Eduktumsatz Harzbildung auftrat.

2.3. *Pyrolyse eines Gemisches aus 7, 8 und 9 bei 180°*. 101,2 mg (0,456 mmol) **7** wurden in 450 mg *n*-Pentan (18,3proz. Lösung) 1 Std. in der *Versuchsanordnung* I bestrahlt. Das Lösungsmittel wurde mit Argon ausgeblasen und der Rückstand in CCl₄ aufgenommen. ¹H-NMR.-Analyse: 30% Edukt **7**, 22% *cis*-Enon-epoxid **8** und 45% Alkohol **9**. 52 mg des Rückstandes der ¹H-NMR.-Lösung wurden 1 Std. auf 180° erhitzt, wobei sich das Gemisch dunkelbraun verfärbte und teilweise verharzte. Das Pyrolyseprodukt konnte nur z.T. in CCl₄ gelöst werden und zeigte in der Lösung (¹H-NMR.-Analyse) als Hauptkomponente das Furan **10** [4].

2.4 *Pyrolyse eines Gemisches aus 7, 8 und 9 bei 150°*. 200 mg (0,9 mmol) **7** wurden in 800 mg *n*-Pentan (20proz. Lösung) 30 Min. in der *Versuchsanordnung* I bestrahlt. Das Lösungsmittel wurde mit Argon ausgeblasen, 48,1 mg des Rückstandes in CCl₄ gelöst und ¹H-NMR.-spektroskopisch untersucht: 40% Edukt **7**, 30% *cis*-Enon-epoxid **8** und 28% Alkohol **9**. 150 mg dieses Rohproduktes wurden 1 Std. auf 150° erhitzt. Das nur leicht gelbe Pyrolyseprodukt, gelöst in CCl₄, zeigte im IR.-Spektrum Alkoholbanden bei 3600, 3400 (breit) und 1045 cm⁻¹ und eine Carbonylbande bei 1720 cm⁻¹ (Furan **10** [4]) sowie bei 1679 cm⁻¹ (Edukt **7**); die im IR.-Spektrum (CCl₄) des für die Pyrolyse verwendeten Gemisches beobachtete starke Carbonylbande bei 1700 cm⁻¹ (*cis*-Enon-epoxid **8**) tritt hier nicht auf. Die Integration über die ¹H-NMR.-Signale der olefinischen Wasserstoffatome des Pyrolyseproduktes ergibt folgende Analyse: 40% *trans*-Enon-epoxid **7** [3], 30% eines Gemisches des Alkohols **9** mit dessen nicht identifiziertem Pyrolyseprodukt sowie 30% Furan **10** [4].

3. Strukturbelege zu 9. – 3.1. *Hydrierung von 9*. 442,2 mg (1,99 mmol) **9** wurden mit 468 mg 10proz. Pd/BaSO₄-Katalysator (*Fluka*) in 5 ml Äthanol über Nacht bei 20° unter H₂-Atmosphäre gerührt. Man filtrierte über *Celite* vom Katalysator ab und dampfte das Filtrat im Wasserstrahlvakuum ein. Das Rohprodukt, dem ¹H-NMR.- und IR.-Spektrum zufolge ein Diastereomerengemisch, lieferte bei der Destillation (65°/0,03 Torr) 438,2 mg (99%) Produkt **14**, dessen Auftrennung in die Isomeren A und B gas-chromatographisch erfolgte (Säule: 10proz. SE 30 auf Chromosorb G (60/80, AW/DMCS), T = 190°).

1,3,4,7,7-Pentamethyl-2-oxa-bicyclo[4.4.0]dec-3-en (**14**). *Isomer A*. – MS. (*m/e*): 208 (19, M⁺, C₁₄H₂₄O), 193 (1), 175 (2), 165 (1), 137 (6), 124 (34), 123 (17), 110 (10), 109 (100), 85 (32), 81 (10), 67 (11), 55 (10), 43 (23), 41 (19). – IR. (CCl₄): 2990s, 2950s (S), 2915s, 2895s (S), 2870s, 2839s, 1698s, 1468m, 1453s, 1439m, 1388s, 1380m, 1370s, 1368s, 1360w, 1355w (S), 1330w, 1305w, 1293m, 1280w (S), 1250s, 1222s, 1198w, 1188m, 1162s, 1122m, 1109s, 1062w, 1058w, 1040m, 1025s, 1002w, 992w, 970w, 950m, 930w, 899w, 862w, 840w, 705w, 645w. – ¹H-NMR. (CDCl₃): 0,78, 0,88 (2 s, 2 H₃C–C(7)); 1,20–2,38 (m, 2 H–C(5), H–C(6), 2 H–C(8), 2 H–C(9), 2 H–C(10)); 1,56–1,62 und 1,64–1,72 (s mit w_{1/2} = 2 und singulettartiges m mit Feinaufspaltung und w_{1/2} = 4; H₃C–C(3), H₃C–C(4)). – ¹³C-NMR. (CDCl₃): 16,57, 17,56, 21,13, 26,64, 32,47 (5 q, 2 H₃C–C(7), H₃C–C(1), H₃C–C(4), H₃C–C(3)); 18,12, 26,45, 39,50, 41,78, (4 t, C(9), C(5), C(8), C(10)); 45,16 (d, C(6)); 33,84 (s, C(7)); 73,53, 99,47, 141,97 (3 s, C(1), C(3) und C(4)). – UV. (*n*-Pentan): Endabsorption bis 240 nm.

C₁₄H₂₄O (208) Ber. C 80,71 H 11,61% Gef. C 80,73 H 11,68%

Isomer B. – MS. (*m/e*): 208 (14, M⁺, C₁₄H₂₄O), 193 (1), 175 (2), 165 (2), 149 (2), 137 (4), 124 (27), 123 (15), 110 (10), 109 (100), 85 (25), 81 (10), 77 (36), 67 (11), 55 (10), 43 (22), 41 (23). – IR. (CCl₄): 3000s, 2980s (S), 2955s (S), 2937s, 2862s, 2840s, 1690s, 1470m, 1460s, 1440m (S), 1390s, 1378s, 1368m, 1350w (S), 1338w, 1320w, 1300w, 1280m, 1240m (S), 1235s, 1208s, 1170s, 1150s, 1130m, 1102s, 1095m (S), 1055w, 1040s, 1018w, 1005w, 968w, 952m, 940w, 871m, 852w, 705w, 632w. – ¹H-NMR. (CDCl₃): 0,82, 0,92 (2 s, 2 H₃C–C(7)); 1,12 (s, H₃C–C(1)); 1,08–2,0 (m, H–C(6), 2 H–C(8), 2 H–C(9) und 2 H–C(10)); 1,57–1,66 und 1,68–1,76 (singulettartiges m mit w_{1/2} = 3 und singulettartiges m mit w_{1/2} = 4, H₃C–C(4) und H₃C–C(3)). – ¹³C-NMR. (CDCl₃): 16,62, 17,91, 19,20, 20,59, 32,16 (5 q, 2 H₃C–C(7), H₃C–C(4), H₃C–C(1), H₃C–C(3)); 19,80, 25,65, 39,85, 41,64 (4 t, C(9), C(5), C(8), C(10)); 48,95 (d, C(6)); 33,05 (s, C(7)); 75,30, 100,52, 141,18 (3 s, C(1), C(3) und C(4)). – UV. (*n*-Pentan): Endabsorption bis 240.

C₁₄H₂₄O (208) Ber. C 80,71 H 11,61% Gef. C 80,74 H 11,72%

3.2. Überführung von **9** in 1,3,7,7-Tetramethyl-4-methoxymethyl-2-oxa-bicyclo[4.4.0]deca-3,5-dien (**15**). Zu 225 mg (1,01 mmol) **9** in 5 ml abs. Methanol wurde bei -25° unter starkem Rühren eine Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure gegeben. Das Gemisch wurde 30 Min. bei -25° gerührt, die leicht rote Lösung mit festem Natriumcarbonat versetzt, über *Celite* filtriert und im Wasserstrahlvakuum eingedampft. Beim Aufnehmen des öligen Rückstandes in Äther bildete sich ein flockiger Niederschlag. Das Gemisch wurde im Kugelrohr destilliert, und das bei $100\text{--}110^\circ/0,01$ Torr erhaltene gelbe Öl (193 mg) an Al_2O_3 -neutral der Aktivitätsstufe III (*Woelm*) mit Pentan/Äther 9:1 in 15 mg eines nicht näher untersuchten Zweikomponentengemisches und 192 mg (68%) Äther **15** (Sdp. $100^\circ/0,01$ Torr) getrennt. – MS. (*m/e*): 252 (0,5, M^+ , $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_2$), 237 (1), 227 (100), 189 (3), 181 (2), 165 (2), 43 (9). – IR. (CCl_4): 3040 *w* (S), 2970 *s*, 2930 *s*, 2890 *s* (S), 2870 *s*, 2850 *s* (S), 2818 *m*, 1669 *s*, 1602 *w*, 1461 *s*, 1450 *m* (S), 1382 *m*, 1365 *s*, 1402 *m*, 1390 *w*, 1241 *m*, 1228 *m*, 1188 *m*, 1172 *w*, 1155 *m* (S), 1145 *m*, 1105 *s*, 1085 *s*, 1058 *m*, 1020 *m*, 1015 *m* (S), 1000 *w*, 980 *w*, 958 *w*, 945 *w*, 905 *m*, 900 *w*, 865 *m*. – $^1\text{H-NMR}$. (CCl_4): 1,10, 1,18 (2 *s*, 2 $\text{H}_3\text{C-C}(7)$); 1,31 (*s*, $\text{H}_3\text{C-C}(1)$); 1,80 (*s*, $\text{H}_3\text{C-C}(3)$); 1,20–2,00 (*m*, 2 $\text{H-C}(8)$), 2 $\text{H-C}(9)$), 2 $\text{H-C}(10)$); 3,17 (*s*, $\text{H}_3\text{C-O}$); 3,82 (*s*, $\text{H}_2\text{C-C}(4)$); 5,60 (*s*, $\text{H-C}(5)$). – $^{13}\text{C-NMR}$. (CDCl_3): 16,33, 24,16, 30,58, 30,98, 56,89 (5 *q*, 2 $\text{H}_3\text{C-C}(7)$, $\text{H}_3\text{C-C}(1)$, $\text{H}_3\text{C-O}$, $\text{H}_2\text{C-C}(3)$); 19,02, 39,48, 40,11, (3 *t*, $\text{C}(9)$, $\text{C}(10)$, $\text{C}(8)$); 70,79 (*t*, $\text{H}_2\text{C-C}(4)$); 116,81 (*d*, $\text{C}(5)$); 34,85 (*s*, $\text{C}(7)$); 77,54 (*s*, $\text{C}(1)$); 107,18, 139,70, 148,49 (3 *s*, $\text{C}(6)$, $\text{C}(4)$, $\text{C}(3)$). – UV. (*n*-Pentan): 286 (4606).

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium (Leitung: *W. Manser*) ausgeführt. Für die Aufnahme der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (100 MHz) und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. *J. F. M. Oth* danken wir Fr. *B. Brandenburg* und Herrn *K. Hillbrunner*. Die massenspektroskopischen Analysen verdanken wir Herrn Prof. Dr. *J. Seibl* und seinen Mitarbeitern.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *R. O. Duthaler & C. Ganter*, *Helv. 59*, 415 (1976).
- [2] *J. Becker, J. Ehrenfreund, O. Jeger, G. Ohloff & H. R. Wolf*, *Helv. 57*, 2679 (1974).
- [3] *B. R. von Wartburg, H. R. Wolf & O. Jeger*, *Helv. 56*, 1948 (1973).
- [4] *W. Skorianetz & G. Ohloff*, *Helv. 56*, 2151 (1973).
- [5] *J. Ehrenfreund, Y. Gaoni & O. Jeger*, *Helv. 57*, 2704 (1974).
- [6] *B. Frei, B. R. von Wartburg, H. R. Wolf & O. Jeger*, *Helv.*, in Vorbereitung.
- [7] *G. Büchi & N. C. Yang*, *J. Amer. chem. Soc. 79*, 2818 (1957).
- [8] *R. A. Cormier, W. L. Schreiber & W. C. Agosta*, *J. Amer. chem. Soc. 95*, 4873 (1973); *R. A. Cormier & W. C. Agosta*, *ibid.* 96, 618 (1974).
- [9] *M. P. Zink, H. R. Wolf, E. P. Müller, W. B. Schweizer & O. Jeger*, *Helv. 59*, 32 (1976).
- [10] *D. Belluš, D. R. Kearns & K. Schaffner*, *Helv. 52*, 971 (1969).

76. A Chemical Investigation of the Volatile Constituents of East Indian Sandalwood Oil (*Santalum album* L.)

by **Edouard Demole, Cécile Demole, and Paul Enggist**

Firmenich SA, Research Department, 1211 Geneva 8

(5. II. 76)

Summary. Distillation foreruns from East Indian sandalwood oil (*Santalum album* L.), representing 5–8% of the oil, have been investigated using fractional distillation, preparative column chromatography, gas liquid chromatography (GLC.), and chemical treatments. This allowed the isolation and characterization by their spectral data of 46 compounds. 32 of them were newly identified sandalwood oil constituents including 4 novel substances: santalone (**2**), 4-methylcyclohexa-1,3-dien-1-yl methyl ketone (**4**), 5,6-dimethyl-5-norbornen-*exo*-2-ol (**7**), and (*E*)-5-(2,3-dimethyl-3-nortricyclyl)-pent-3-en-2-one (**20**). The other constituents identified were 1-furfuryl-