

$^1\text{H-NMR}$.-Spektren entnommen werden kann [6] [7], weicht stark von Eins ab. Daher lassen sich die Signale der Konformeren im $^{13}\text{C-NMR}$.-Spektrum gut unterscheiden. Mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$.-Spektren können ferner die Strukturen zugeordnet werden. Verbindung **8** liegt nur zu *ca.* 11% vor, weswegen die Signale mit Ausnahme desjenigen von C(7) nicht zuverlässig dem $^{13}\text{C-NMR}$.-Spektrum entnommen werden konnten. Die Tabelle enthält ausserdem die Daten der 1-Indanon-oxime **9** und **10**, die den acylierten Indolinen strukturell ähnlich sind. **9** und **10** wurden chromatographisch (Silicagel; Petroläther/Äther) getrennt und ihre Strukturen aufgrund der $^1\text{H-NMR}$.-Spektren zugeordnet (vgl. [8]). Zu Vergleichszwecken wurden zusätzlich die $^{13}\text{C-NMR}$.-Spektren der acylierten Tetrahydrochinoline **11–13** aufgenommen. Das **13** entsprechende *endo*-Isomere liegt nur zu *ca.* 4% im Gemisch vor [6]. Daher konnten seine Signale neben denjenigen der Hauptkomponente **13** nicht beobachtet werden. Der Vollständigkeit halber sind in die Tabelle auch die Daten der nicht acylierten Verbindungen Indolin (**14**) und 1,2,3,4-Tetrahydrochinolin (**15**) sowie diejenigen von Oxindol (**16**) aufgenommen.

In *Schema 2* sind die Differenzen der chemischen Verschiebung von C(7) der dort jeweils einander gegenübergestellten Verbindungen wiedergegeben. Im *endo*-Isomeren der *N*-Formylindoline absorbiert C(7) bei um *ca.* 7 ppm tieferem Feld als im *exo*-Isomeren, während die Verschiebungen der übrigen C-Atome eher gering sind (vgl. Tabelle). Da der Substituent (CHO) in beiden Konformeren gleich ist, ist auch sein elektronischer Einfluss über die Bindungen auf die Abschirmung der Aromaten-C-Atome gleich und spielt beim Vergleich der chemischen Verschiebungen der beiden Konformeren keine Rolle. Daher muss die Tieffeldverschiebung von C(7) durch die räumliche Nähe der Carbonylgruppe verursacht sein. Der Wert von *ca.* 7 ppm ist bedeutend grösser als z.B. jener für *synaxiale* Anordnungen von C-Atom und δ -ständiger OH-Gruppe: so beträgt der Unterschied der chemischen Verschiebung der Methylgruppe in 2-*endo*-Hydroxy- und 2-*exo*-Hydroxy-6-*endo*-methylbornan nur 2,5 ppm [3].

Die Tieffeldverschiebung in der *endo*-Anordnung (*Schema 1*) ist nicht auf die Carbonylgruppe beschränkt, wie das *syn/anti*-Paar des 1-Indanon-oxims (**9/10**) mit einer Verschiebung von 7,7, ppm zeigt. Derselbe Effekt tritt ferner beim *endo/exo*-Paar des *N*-Formyl-tetrahydrochinolins (**11/12**) in Erscheinung, jedoch beträgt hier die Differenz nur 5,3 ppm.

Eine Betrachtung der Verschiebungsunterschiede für **8** und **2** sowie **13** und **12** (*Schema 2*) gibt einen Hinweis auf die Herkunft des oben beschriebenen Effektes. Die Differenzen stellen nämlich den δ -Effekt der *endo*-ständigen Methylgruppe auf C(7) dar. Der δ -Effekt der Methylgruppe im Tetrahydrochinolin **13** ist grösser (7,7 ppm) als derjenige im Indolin **8** (4,6 ppm), da der Abstand zwischen Methylgruppe und C(7) im ersteren kleiner ist. Dies ist im Einklang mit bisherigen Beobachtungen [3] [4] und mit der Interpretation des Effektes als *van der Waals*-Wechselwirkung [5]. Ein Vergleich der Werte für **1/2** (7,1 ppm) bzw. **7/2** (7,3 ppm) und **11/12** (4,6 ppm) zeigt jedoch, dass in diesen Fällen die grössere Differenz von derjenigen Carbonylgruppe hervorgerufen wird, die in der *endo*-Anordnung den grösseren Abstand zu C(7) aufweist, nämlich derjenigen im Indolin-System. Eine Betrachtung von *Dreiding*-Modellen zeigt, dass der Amid-Dipol in den beiden Verbindungspaaren **1/2** und **11/12** eine unterschiedliche Lage relativ zum Gerüst des aromatischen Rings einnimmt. Dies legt nahe, dass der Einfluss der

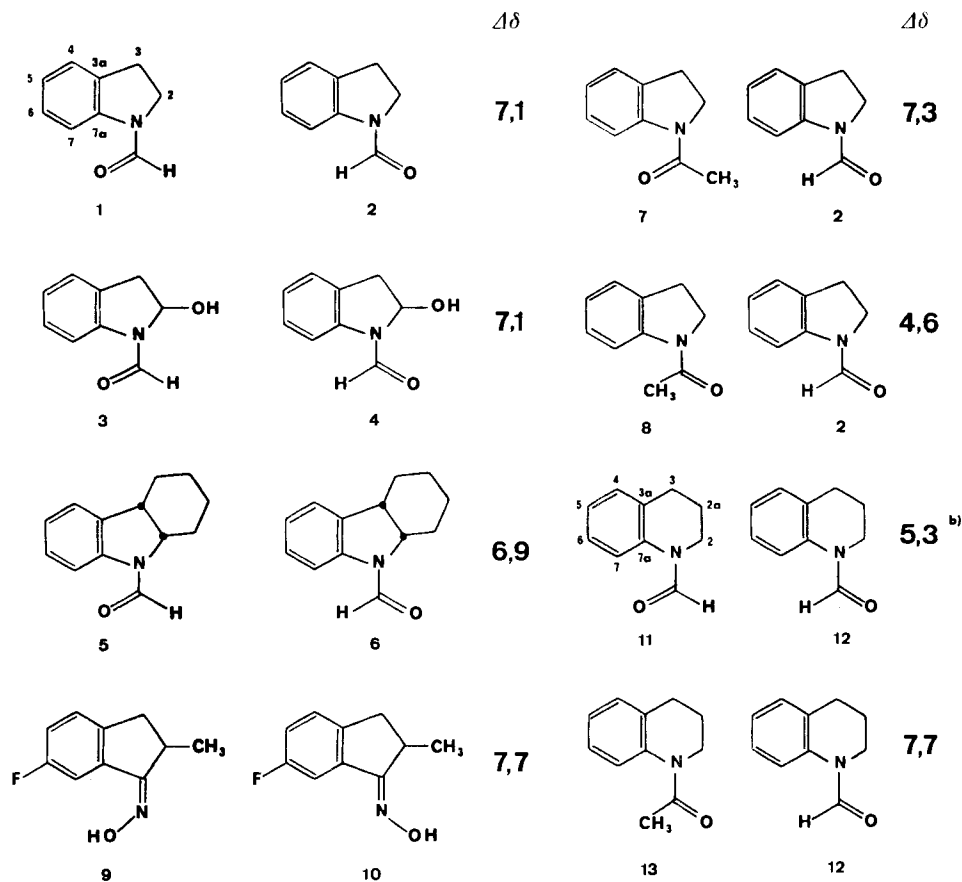
Tabelle. ¹³C-NMR.-Spektren (CDCl₃)^{a)}

Verbindung	CO	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	C(7)	C(7a)	C(3a)	übrige
1	159,3	46,9	27,7	124,8	124,4		116,5	141,3	132,1	
2	157,5	44,6	27,1	126,0	124,1	127,5	109,4	141,1	131,9	
3	161,0	83,5	38,0	125,0	124,8		116,3	139,5	129,1	
4	158,9	81,2	36,3	126,1	124,6	127,7	109,2	139,1	129,3	
5	158,9	59,7	39,9	123,0	124,7	127,5	117,3	140,8	134,8	CH ₂ : 29,7, 24,7, 21,7, 20,8
6	157,1	57,9	39,4	124,1	124,5	127,5	110,4	140,8	134,8	CH ₂ : 26,5, 24,1, 21,7, 20,8
7	168,5	48,6	27,8	123,4	124,5	127,3	116,7	142,9	131,3	CH ₃ : 24,0
8	-	-	-	-	-	-	114,0	-	-	-
9	-	37,1	37,4	126,3	118,3	161,7	116,1	134,4	142,9	C(1): 162,9 (2,4); CH ₃ : 19,7
				(8,2)	(23,8)	(243,7)	(24,6)	(10,1)	(1,9)	
10	-	35,0	37,7	127,0	118,0	162,5	108,4	137,2	142,4	C(1): 166,5 (3,4); CH ₃ : 18,2
				(8,2)	(23,5)	(244,8)	(22,8)	(8,7)	(2,4)	
11	161,5	46,1		129,2		126,1	122,2			C(2a): 23,0
11^{b)}	162,3	46,5		130,0	124,5	126,5	122,6			C(2a): 23,5
12	161,0	40,2	27,1	129,6	124,4	127,1	116,9	137,2	128,8	C(2a): 22,2
12^{b)}	161,2	40,5	27,6	130,2	124,7	127,7	117,6	138,3	129,2	C(2a): 22,8
13	169,8	43,3	26,8	128,4	125,0	126,0	124,6	139,3	132,8	C(2a): 23,1; CH ₃ : 24,0
14	-	47,1	29,7	124,4	118,3	127,1	109,2	151,6	129,1	
15	-	41,9	27,0	129,4	116,9	126,7	114,2	144,9	121,2	C(2a): 22,2
16^{c)}		178,7	36,3	124,4	122,2	127,9	110,0	143,0	125,4	

^{a)} Angaben der chemischen Verschiebungen in δ relativ zu TMS. Die Numerierung der C-Atome ist in *Schema 2* angegeben. Leere Felder bedeuten Signale der Nebenkomponente, die durch die Hauptkomponente verdeckt sind. Bei den Verbindungen **9** und **10** sind die C, F-Kopplungskonstanten in Klammern angegeben. Bei den Verbindungen **1-7** ist die Zuordnung von C(4) und C(5) unsicher.

^{b)} In Aceton-d₆.

^{c)} Vgl. [9].

Schema 2. Vergleich der chemischen Verschiebung von C(7)^{a)}

a) Angabe der Differenz $\delta(C(7)$ der links stehenden Verbindung) – $\delta(C(7)$ der rechts stehenden Verbindung). Positive Werte bezeichnen Verschiebungen nach tieferem Feld.

b) Das Tetrahydrochinolin wurde zu Vergleichszwecken abweichend vom normalen Gebrauch numeriert.

Carbonylgruppe auf einem elektrischen Feldeffekt beruht, der durch das permanente elektrische Feld des Amid-Dipols hervorgerufen wird.

Der beschriebene Einfluss der Carbonylgruppe stellt wegen seines grossen Betrages und seiner eindeutigen Abhängigkeit von der räumlichen Anordnung der Atome ein geeignetes Werkzeug für die Aufklärung der Konfiguration bzw. Konformation ähnlicher *endo/exo*-Systeme dar.

Experimenteller Teil

Die ¹³C-NMR.-Spektren wurden auf einem *Varian* XL-100 bei 32° gegen TMS intern gemessen. Die Verbindungen **5/6** sowie **14–16** sind Handelsprodukte. **1/2**, **7/8**, **11/12** und **13** wurden nach Standardmethoden aus den Aminen hergestellt. Die Darstellung von **3/4** ist in [10] beschrieben. **9** und **10** wurden durch Oximierung des entsprechenden Indanon [11] gewonnen.

Dr. U. Renner, Dr. A. Sallmann und Prof. J. Streith sind wir für die Überlassung von Substanzen zu Dank verpflichtet.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J. B. Stothers, 'Carbon-13 NMR. Spectroscopy', Academic Press, New York 1972.
 [2] E. L. Eliel, W. F. Bailey, L. D. Köpp, R. L. Willer, D. M. Grant, R. Beytrand, K. A. Christensen, D. K. Dalling, M. W. Duch, E. Wenkert, F. M. Schell & D. W. Cochran, J. Amer. chem. Soc. 97, 322 (1975).
 [3] S. H. Grover, J. P. Guthrie, J. B. Stothers & C. T. Tan, J. magn. Res. 10, 227 (1973).
 [4] S. H. Grover & J. B. Stothers, Canad. J. Chemistry 52, 870 (1974); T. Sato, T. Takemura & M. Kainosho, Chem. Commun. 1974, 97; J. W. Blunt, Austral. J. Chemistry 28, 1017 (1975); H. Pearson, Chem. Commun. 1975, 912.
 [5] J. G. Batchelor, J. magn. Res. 18, 212 (1975).
 [6] G. V. Garner, O. Meth-Cohn & H. Suschitzky, J. chem. Soc (C) 1971, 1234, und dort angegebene Literatur.
 [7] O. Buchardt, P. L. Kumler & C. Lohse, Acta chem. scand. 23, 1155 (1969).
 [8] I. Pejkovic-Tadic, M. Hranisavljevic-Jacovljevic, S. Nesic, C. Pascual & W. Simon, Helv. 48, 1157 (1965).
 [9] E. Wenkert, C. J. Chang, A. O. Clouse & D. W. Cochran, Chem. Commun. 1970, 961.
 [10] O. Buchardt, P. L. Kumler & C. Lohse, Acta chem. scand. 23, 159 (1969).
 [11] Merck & Co. Inc., Deutsch. Offen. 2039426 (1971).

93. Photochemische Reaktionen

89. Mitteilung [1]

Zur Photochemie konjugierter Epoxy-diene I.
 Versuche mit (*E*), β -Jonyliden-epoxiden

von Alex Peter Alder, Hans Richard Wolf und Oskar Jeger

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

(30. I. 76)

Photolysis of conjugated epoxy-dienes. – Summary. UV-irradiation ($\lambda = 254$ nm) of (*E*), β -ionylidene-epoxide (**3**) in *n*-pentane gives the isomeric cyclopropene-ketone **7** (90%) in a hitherto unreported type of photoreaction. The methylsubstituted (*E*), β -ionylidene-epoxide **6**, however, undergoes (*E/Z*)-photoisomerization to the (*Z*), β -ionylidene-epoxide **8** (91%).

Die Bestrahlung vinyloger Epoxy-carbonylverbindungen ergab bei der π,π^* -Anregung von Vertretern der Jononreihe des Typus **2** und **5** [2] sowie bei analog funktionalisierten offenkettigen Systemen [3] komplexe Produktgemische. Die strukturelle Vielfalt der isolierten Verbindungen beruht u. a. auf der Neigung der Carbonylgruppe der Photoprimärprodukte, intramolekulare Folgereaktionen einzugehen. In der vorliegenden Arbeit ersetzte man daher in **2** und **5** die Keto- durch eine Methylidengruppe. Hierbei erwies sich die Herstellung der (*E*), β -Jonyliden-epoxide **3** [4] und **6** als präparativ einfach und ergiebig. Durch Oxydation von (*E*), β -Jonon (**1**) und Iso-