

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

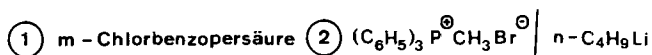
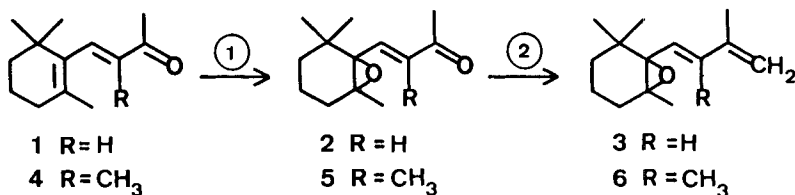
(30. I. 76)

Photolysis of conjugated epoxy-dienes. – Summary. UV-irradiation ($\lambda = 254$ nm) of (E), β -ionylidene-epoxide (**3**) in *n*-pentane gives the isomeric cyclopropenone **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-

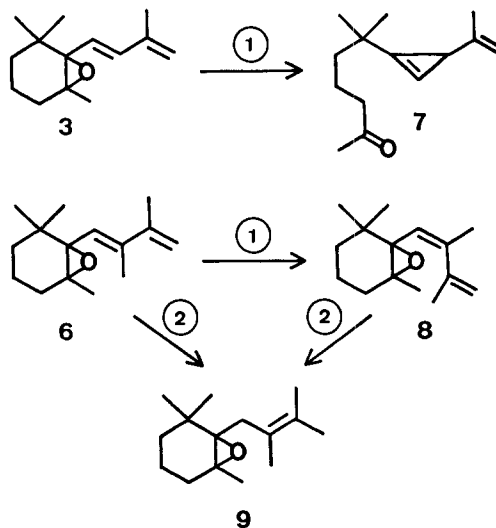
methyl-(*E*), β -jonon (**4**)¹⁾ mit 90proz. *m*-Chlorperbenzoesäure im biphasischen, schwach alkalischen Medium [5] wurden die Epoxide **2** [6] und **5** [7] erhalten. Ihre Olefinierung mit Methylidentriphenylphosphoran [8] [9] lieferte in hoher Ausbeute die Epoxydiene **3** und **6** (siehe *Schema 1*).

Schema 1



Die Photolyse der (*E*), β -Jonyliden-epoxide **3** und **6** erfolgte mit Licht der Wellenlänge 254 nm (siehe *Schema 2*). Zunächst bestrahlte man in einem ¹H-NMR.-Messrohr, das oberhalb $\lambda = 245$ nm 100proz. UV.-Lichtdurchlässigkeit aufwies, eine 25proz. Lösung von **3** in Acetonitril-d₃ und kontrollierte den Verlauf der Photolyse ¹H-NMR.-

Schema 2



1) Der systematische Name dieser Verbindung lautet: (*E*)-3-Methyl-4-(2',6',6'-trimethyl-cyclohex-1'-en-1'-yl)-but-3-en-2-on.

spektroskopisch: bei 35proz. Eduktumsatz sieht man neben den Signalen des Eduktes *nur* die Signale *einer* Verbindung, der die Struktur **7** zugeordnet werden kann. Die Ausbeute von **7** beträgt, unter Annahme einer 10proz. Nachweisgrenze der $^1\text{H-NMR}$ -Analyse, 90%. In einem präparativen Versuch wurde eine 1proz. *n*-Pentanlösung von **3** bis zu einem Eduktumsatz von 70% bestrahlt. Das Rohprodukt enthielt der $^1\text{H-NMR}$ -Analyse zufolge abzüglich des Edukanteiles zu 90% **7**. Nach der Säulenchromatographie des Gemisches wurde **7** jedoch nur in einer Ausbeute von 49% isoliert.

Die Bestrahlung einer 1proz. *n*-Pentanlösung der zu **3** methylhomologen Verbindung **6** lieferte hingegen das Doppelbindungsisomere **8**. Bei einem Eduktumsatz von 64% betrug die Ausbeute 91%²⁾.

Die Strukturableitung stützt sich im Falle der bei 20° instabilen Verbindung **7** *nur* auf die Spektraldatenanalyse. So findet man im IR.-Spektrum von **7** bei 1765 cm^{-1} eine mittelstarke $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Bande, deren Lage für eine *Monosubstitution* an der *Cyclopropen*-Doppelbindung charakteristisch ist [10] [11]. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt für die *vicinalen* Cyclopropenwasserstoffatome Dublette bei 2,14 und 6,52 ppm ($J = 1,5$ Hz). Die Methylidenwasserstoffatome erscheinen als *AB*-System bei 4,64 ppm ($J_{AB} = 2$ Hz) und sind durch eine Allylkopplung mit der olefinischen Methylgruppe zusätzlich aufgespalten. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum treten für das quaternäre Cyclopropen-C-Atom ein Singulett (131,6 ppm) und für die beiden tertiären C-Atome Dublette (25,8 und 99,8 ppm) auf.

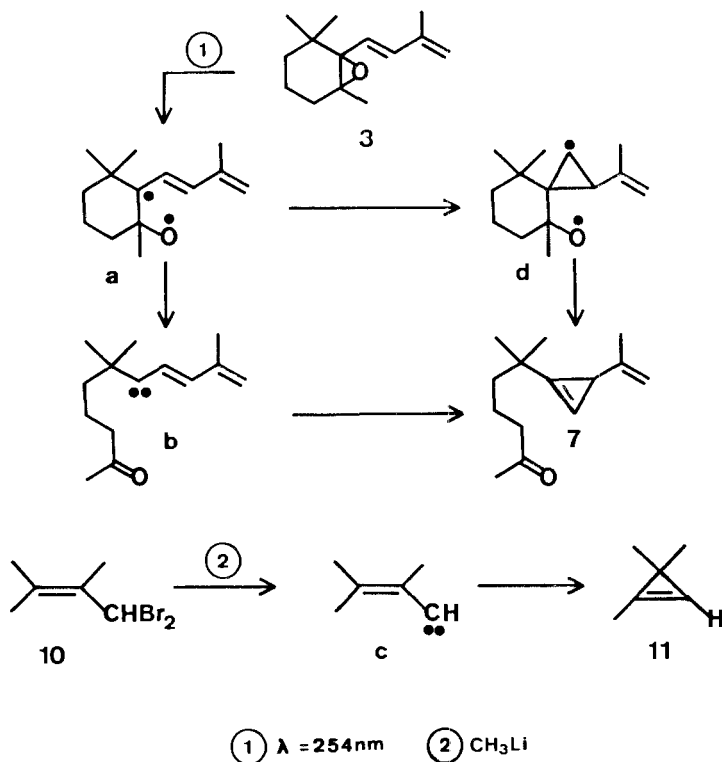
Die Struktur des (*Z*)-Epoxy-diens **8** wurde zunächst aus den Spektraldaten abgeleitet. **8** zeigt bei der $^1\text{H-NMR}$ -Analyse das Spektrum einer einheitlichen Verbindung³⁾. Ähnlich wie beim Epoxid **6** sieht man im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **8** Signalgruppen zweier Methylidenwasserstoffatome (*AB*-System bei 4,69 ppm), eines olefinischen Wasserstoffatoms (Quartett bei 5,28 ppm), jedoch im Gegensatz zu **6** für die beiden geminalen Methylgruppen zwei getrennte Singulette (0,99 und 1,06 ppm). In den IR.-Spektren unterscheiden sich **6** und **8** deutlich in der Lage der Dien-Doppelbindungsbanden. So findet man bei **6** eine scharfe Absorption bei 1610 cm^{-1} , bei **8** hingegen tritt diese Bande verbreitert bei 1630 cm^{-1} auf. Diesem Effekt entsprechend beobachtet man beim Vergleich der UV.-Spektren eine starke hypsochrome Verschiebung des Dien-Absorptionsmaximums: während **6** ein Maximum bei 234 nm ($\epsilon = 24900$) aufweist, sieht man bei **8** lediglich eine Endabsorption oberhalb 210 nm. Anhand von Modellbetrachtungen lassen sich diese Unterschiede vermutlich auf eine sterische Behinderung der Konjugation des Dien-Chromophors zurückführen. **6** und **8** wurden schliesslich durch Hydrierung miteinander verknüpft; das Reduktionsprodukt **9** weist den NMR.-Daten zufolge neben einer tetrasubstituierten Doppelbindung zwei *geminale*, allylische Methylenwasserstoffatome auf (siehe exper. Teil).

2) Wie wir kürzlich zeigten [1], gibt ein ähnlicher Methylgruppeneffekt bei der n, π^* -Anregung der **3** und **6** entsprechenden, α, β -ungesättigten γ, δ -Epoxy-ketone **2** und **5** ebenfalls zu verschiedenartigem Reaktionsverhalten Anlass.

3) Im Gegensatz zu **8** weist das Edukt **6** im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum teilweise verbreiterte Signale auf, was auf das Vorliegen eines Konformerengemisches hindeutet. Dies zeigt sich besonders ausgeprägt im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **6**, wo die C-Atome der Seitenkette als stark verbreiterte Signale, bzw. als Doppelbanden erscheinen. Beim Erwärmen auf 50° erfolgt Koaleszenz der Signale (siehe exper. Teil).

Soweit uns bekannt ist die Photochemie konjugierter Epoxy-diene wenig untersucht⁴⁾⁵⁾. Die folgende Diskussion der Photoisomerisierung **3** → **7** weist daher wegen des Mangels an Vergleichsbeispielen nur hypothetischen Charakter auf und bedarf noch experimenteller Belege. Es sollen deshalb auch nur zwei Reaktionswege in Betracht gezogen werden (siehe *Schema 3*), welche beide als Photoprimärschritt eine

Schema 3



Epidöffnung im Sinne von **3** → **a** postulieren. Einerseits würde **a** dann unter Fragmentierung in eine carbenartige Zwischenstufe **b** übergehen, aus der unter Cyclisierung **7** gebildet wird. Literaturbeispiele wie die baseninduzierte Cyclopropenbildung **10** → **c** → **11** [15] deuten darauf hin, dass das Cyclopropen **7** ein intramolekulares Abfangprodukt einer Carbenzwischenstufe darstellen könnte. Andererseits wäre es denkbar, dass sich **a** zum 1,4-Diradikal **d** cyclisiert, dessen Fragmentierung zum

4) Es scheint, dass bisher einzig das homoannulare Epoxy-dien 8-Oxabicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien bestrahlt wurde. Wie *Schiess & Wisson* zeigten [12], liefert die Photolyse in Äther mit Licht von $\lambda = 254 \text{ nm}$ unter Photoisomerisierung ein Gemisch aus stereoisomeren 2,4,6-Heptatrienaldehyden, 3,5-Cycloheptadienon, 3-Oxatricyclo[4.2.0.0^{2,4}]oct-7-en und Spuren von Benzaldehyd.

5) Über Photolysen konjugierter Epoxy-ene in Aceton wurde kürzlich von *Paulson et al.* berichtet [13] [14].

Cyclopropen **7** plausibel erscheint. Zur mechanistischen Aufklärung der Photoisomerisierung **3** → **7** sowie zur Photochemie weiterer Epoxy-diene sind Versuche im Gange.

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

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. – Vgl. [16]; dazu folgende Präzisionen: Für die Gas-Chromatographie (GC.) wurde als Füllung Chromosorb W (60/80) AW-DMCS, beschichtet mit 11% Fluoro-Silicone QF-1, verwendet. Die Säulentemperatur betrug, falls nicht besonders vermerkt, 160°. UV.-Spektren: *n*-Pentan-Lösungen; Perkin-Elmer-Spektrophotometer Modell 402 (falls nicht anders erwähnt). ¹³C-NMR.-Spektren: 25 MHz (Varian Modell XL-100) und CDCl₃-Lösungen.

Bei den Bestrahlungen wurde ein Hg-Niederdruckbrenner NK 6/20 der Quarzlampen GmbH, Hanau, verwendet.

A. Herstellung der Epoxy-diene 3 und 6. – 1. *Epoxy-dien 3.* – 1.1. *Epoxidierung von (E),β-Jonon (1)* nach der Vorschrift [5]. Zur eisgekühlten Vorlage von 7,680 g (40,0 mmol) **1** in 300 ml CH₂Cl₂ und 100 ml 0,5 M Natriumhydrogencarbonatlösung tropfte man 8,053 g (42,0 mmol) 90proz. *m*-Chlorperbenzoesäure in 150 ml CH₂Cl₂. Nach einer Std. entfernte man das Eisbad und rührte 6 Std. bei 20°. Die organische Phase wurde abgetrennt, je 2mal mit 2 N NaOH und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Säulenchromatographie des Rohproduktes an Kieselgel in *n*-Hexan/Äther/Cyclohexan 3:2:1 ergab 7,654 g (92%) (*E*),β-Jonon-epoxid (**2**) [6], Sdp. 63–64°/0,1 Torr; **2** kristallisiert aus der Schmelze, Smp. 39–42°.

1.2. *Olefinierung von 2.* Zu einer nach [8] zubereiteten Methylidentriphenylphosphoran-Lösung [10,72 g (30,0 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid in 150 ml abs. Äther wurden bei ca. 15° unter Argon mit 15 ml einer 20proz. Lösung von *n*-Butyl-lithium in Hexan versetzt] tropfte man nach 4 Std. bei RT. 4,160 g (20,0 mmol) (*E*),β-Jonon-epoxid (**2**) in 200 ml abs. Äther und rührte kräftig 15 Std. bei RT. Darauf wurde das Gemisch mit 150 ml Wasser versetzt, 2mal mit *n*-Pentan extrahiert und aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde durch 80 g Kieselgel (Eluiermittel: *n*-Hexan/Äther/Cyclohexan 3:2:1) filtriert. Man erhielt 3,733 g (91%) (*E*)-2-Methyl-4-(2',6',6'-trimethyl-1',2'-epoxycyclohex-1'-yl)-buta-1,3-dien (**3**) [4], Sdp. 52–53°/0,15 Torr. – MS. (*m/e*): 206 (7, M⁺/C₁₄H₂₂O), 191 (14), 178 (2), 173 (3), 163 (15), 149 (3), 133 (34), 123 (100), 121 (44), 107 (24), 105 (26), 95 (13), 93 (14), 91 (16), 79 (10), 69 (14), 43 (31), 41 (18). – ¹H-NMR.: 0,93 s (H₃C-C(6')); 1,10 + 1,12/2 s (H₃C-C(2') + H₃C-C(6')); 0,80–2,00/m (2 H-C(3') + 2 H-C(4') + 2 H-C(5')); 1,96/doublettartiges *m*, Feinaufspaltung von 1,0 Hz, *w*_{1/2} = 2,0 (H₃C-C(2)); 4,84–5,04/singlettartiges *m*, *w*_{1/2} = 6,0 (2 H-C(1)); 5,99/AB-System, *A*-Teil bei 5,75 und *B*-Teil bei 6,23, *J*_{AB} = 16,0 (H-C(3) + H-C(4)). – ¹³C-NMR.⁶⁾: 18,6 + 21,0 + 25,9 + 25,9/4 q (H₃C-C(2) + H₃C-C(2') + 2 H₃C-C(6')); 17,2 + 30,2 + 35,9 + 116,2/4 t (C(4') + C(3') + C(5') + C(1)); 125,0 + 135,4/2 d (C(3) + C(4)); 33,7 + 64,9 + 70,6 + 140,8/4 s (C(6') + C(2') + C(1') + C(2)). – UV.: 233,5 (25000).

C₁₄H₂₂O (206,32) Ber. C 81,50 H 10,75% Gef. C 81,60 H 10,78%

2. *Epoxy-dien 6.* 2.1. *Epoxidierung von Iso-methyl-(E),β-jonon (4)*¹⁾. 8,240 g (40,0 mmol) Iso-methyl-(*E*),β-jonon (**4**) wurden in Analogie zur Herstellung von **2** mit 8,820 g (46,0 mmol) 90proz. *m*-Chlorperbenzoesäure umgesetzt. Man erhielt 7,851 g (89%) des Epoxids **5** [7], Sdp. 64–65°/0,05 Torr.

2.2. *Olefinierung von 5.* Zu einer nach [8] zubereiteten Methylidentriphenylphosphoran-Lösung (30,0 mmol) tropfte man 4,440 g (20,0 mmol) Iso-methyl-(*E*),β-jonon-epoxid (**5**) in 200 ml abs. Äther und rührte 15 Std. bei RT. Nach der Aufarbeitung und Filtration des Rohprodukts durch Kieselgel wurden 4,064 g (92%) (*E*)-2,3-Dimethyl-4-(2',6',6'-trimethyl-1',2'-epoxycyclohex-1'-yl)-buta-1,3-dien (**6**) erhalten, Sdp. 80–85°/0,1 Torr. – MS. (*m/e*): 220 (3, M⁺/C₁₅H₂₄O), 205 (3), 192 (2), 177 (3), 149 (5), 147 (9), 137 (100), 135 (31), 121 (12), 119 (17), 109 (10), 107 (9), 105 (9), 93 (7), 91 (10), 81 (7), 79 (7), 77 (6), 69 (11), 55 (7), 43 (23), 41 (17). – IR.: 3095 *w*, 2995 *m* S.

⁶⁾ Die Zuordnung der Signale erfolgte anhand der Vergleichsdaten von Modellverbindungen des gleichen Strukturtypus. Eine zusammenfassende Gegenüberstellung dieser Ergebnisse ist einer späteren Veröffentlichung vorbehalten.

2965 s, 2925 s, 2870 m, 2850 m, 1610 m, 1465 m, 1450 m, 1385 m, 1375 s, 1360 m, 1285 w, 1235 w, 1195 w, 1170 w, 1155 w, 1145 w, 1080 w, 1065 w, 1050 m, 985 w, 975 w, 945 w, 930 m, 910 m, 890 s, 875 w, 860 w, 695 w. – $^1\text{H-NMR}$: s bei 1,0 (6 H) + 1,15 (3 H) ($2 \text{H}_3\text{C}-\text{C}(6') + \text{H}_3\text{C}-\text{C}(2')$); 0,80–2,00/m ($2 \text{H}-\text{C}(3') + 2 \text{H}-\text{C}(4') + 2 \text{H}-\text{C}(5')$); Signalgruppe bei 1,6–2,0 durch br. s bei 1,95 überlagert ($\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2) + \text{H}_3\text{C}-\text{C}(3)$); 4,80–4,93/singlettartiges m, $w_{1/2} = 5,0$ sowie 5,01/br. s, $w_{1/2} = 4,0$ ($2 \text{H}-\text{C}(1)$); 5,62/br. s, $w_{1/2} = 4,0$ ($\text{H}-\text{C}(4)$). – $^{13}\text{C-NMR}$: Das bei RT. aufgenommene Spektrum zeigt für die C-Atome der Seitenkette Doppelbanden. Die übrigen Signale treten z.T. stark verbreitert auf. Koaleszenz der Doppelsignale erreichte man bereits durch Erwärmen der Probe auf 50°. Beim Abkühlen auf 20° wurde das Ausgangsspektrum zurückerhalten. Spektrum bei 50°: 16,3 + 21,0 + 22,4 + 25,5 + 26,5/5 q ($\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3)$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2')$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$, $2 \text{H}_3\text{C}-\text{C}(6')$); 17,4 + 30,2 + 35,8 + 112,0/4 t ($\text{C}(4') + \text{C}(3') + \text{C}(5') + \text{C}(1)$), 123,8/d ($\text{C}(4)$); 35,6 + 64,4 + 70,4, 138,5 + 144,1/5 s ($\text{C}(6') + \text{C}(2') + \text{C}(1')$, $\text{C}(2)$ sowie $\text{C}(3)$). – UV.: 234 (24900).

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$ (220,34) Ber. C 81,76 H 10,98% Gef. C 81,78 H 10,92%

B. Photolysen. – 1. *Bestrahlung von 3*. Die Lösung von 1,92 g (9,3 mmol) Epoxy-dien **3** in 200 ml *n*-Pentan wurde mit Licht der Wellenlänge 254 nm bestrahlt. Man verfolgte den Photolyseverlauf mittels GC. und brach nach einem Edukturnsatz von ca. 70% (nach 12 Std.) die Bestrahlung ab. Das eingengte Photolysegemisch wurde an Kieselgel chromatographiert (*n*-Hexan/Cyclohexan/Aceton 5:2:1). Nach der Eluierung von 412 mg (27%) Edukt **3** und 347 mg (23%) Mischfraktionen unbekannter Zersetzungsprodukte isolierte man 524 mg (49% umgesetztem Edukt) *6-Methyl-6-(3'-isopropenyl-cycloprop-1'-en-1'-yl)-heptan-2-on (7)*, Sdp. 75–80°/0,05 Torr. – MS. (*m/e*): 206 (4, $M^+/\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}$), 191 (3), 173 (4), 163 (4), 148 (7), 133 (37), 121 (76), 107 (23), 105 (43), 93 (18), 91 (28), 79 (18), 77 (15), 69 (22), 55 (15), 43 (100), 41 (43). – IR.: 3080 w, 3010 w s, 2970 s, 2940 s, 2920 s, 2875 m, 2855 m s, 1765 m, 1720 s, 1635 m, 1470 m, 1450 m, 1430 m, 1410 m, 1390 m, 1375 m, 1365 m, 1325 w, 1290 w, 1270–1250 w br., 1235 w, 1205 w, 1180 m, 1160 m, 1145 w s, 1030 m, 1010 w, 970 m, 895 w s, 880 s, 720 m. – $^1\text{H-NMR}$: 1,14 + 1,16/2 s ($3 \text{H}-\text{C}(7) + \text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$ oder *vice-versa*); 1,0–1,85/m ($2 \text{H}-\text{C}(4) + 2 \text{H}-\text{C}(5)$); 1,48/m mit Feinstruktur, $w_{1/2} = 3,0$ (H_3C der Isopropenylgruppe); 2,07/s ($3 \text{H}-\text{C}(1)$); 2,14/d, $J = 1,5$ ($\text{H}-\text{C}(3')$); 2,33/t, $J = 6,5$ ($2 \text{H}-\text{C}(3)$); 4,64/*AB*-System, *A*-Teil bei 4,60 (ausgeprägte Feinstruktur durch Allylkopplung) und *B*-Teil bei 4,68 (schwache Feinstruktur), $J_{AB} = 2,0$ (Methylenwasserstoffatome); 6,52/d, $J = 1,5$ ($\text{H}-\text{C}(2')$). – $^{13}\text{C-NMR}$: 20,0 + 26,0 + 26,4 + 29,8/4 q (H_3C der Isopropenylgruppe + $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6) + \text{C}(7) + \text{C}(1)$); 19,1 + 40,7 + 44,1 + 106,9/4 t ($\text{C}(4)$, $\text{C}(3) + \text{C}(5)$ und terminales C-Atom der Methylidengruppe); 25,8 + 99,8/2 d ($\text{C}(3') + \text{C}(2')$); 34,8 + 131,6 + 150,5 + 208,4/4 s ($\text{C}(6) + \text{C}(1') +$ zentrales C-Atom der Isopropenylgruppe + $\text{C}(2)$). – UV. (0,9358 mg **7** in 40 ml *n*-Pentan; aufgenommen mit *Varian*-Spektrophotometer *Cary 14*): Endabsorption bis 250 nm [210 (8200), 220 (4060), 230 (2470), 240 (1410), 250 (440)]; n, π^* -Bande durch Endabsorption des Olefinchromophors verdeckt (12,0 mg in 10 ml *n*-Pentan).

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}$ (206,32) Ber. C 81,50 H 10,75% Gef. C 81,58 H 10,71%

1.1. *Spektroskopische Kontrolle des Photolyseverlaufs von 3*. Eine Lösung von 130 mg (0,6 mmol) Epoxy-dien **3** in 0,4 ml CD_3CN wurde in einem Quarzröhrchen bei 254 nm bestrahlt. Die Reaktion verfolgte man durch Aufnahme von $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (60 MHz) des Gemisches. Hierbei wurde bei beständiger Eduktabnahme nur eine konstante Zunahme von **7** festgestellt (Bestrahlungsdauer: 17 Std.; Edukturnsatz 35%).

2. *Bestrahlung von 6*. Die Lösung von 2,167 g (9,85 mmol) **6** in 200 ml *n*-Pentan wurde 24 Std. mit Licht der Wellenlänge 254 nm bestrahlt (Edukturnsatz: 64%). Am GC. wurde die Bildung von **8** (Ausbeute 91%, mit elektronischem Signalfächenintegrator bestimmt) beobachtet, das sich dünnschichtchromatographisch nicht vom Edukt trennen liess. (*Z*)-2,3-Dimethyl-4-(2',6',6'-trimethyl-1',2'-epoxycyclohex-1'-yl)-buta-1,3-dien (**8**) wurde deshalb gas-chromatographisch ($T = 145^\circ$) isoliert. – MS. (*m/e*): 220 (5, $M^+/\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$), 205 (2), 202 (3), 187 (6), 177 (3), 159 (5), 147 (7), 136 (16), 135 (100), 119 (18), 105 (14), 91 (20), 85 (7), 77 (14), 69 (16), 65 (6), 55 (10), 43 (27), 41 (15). – IR.: 3080 w, 2995 m s, 2965 s, 2940 s, 2925 s s, 2875 m, 2850 m, 1630 w, 1475 w, 1460 m, 1450 m, 1435 m, 1385 m, 1375 m, 1365 m, 1235 w, 1170 w, 1155 w, 1125 w, 1065 w, 1050 w, 1045 w s, 1015 w, 975 w, 940 w, 920 w, 905 m, 895 s, 850 w, 685 w. – $^1\text{H-NMR}$: 0,99 + 1,06 + 1,14/3 s ($\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2') + 2 \text{H}_3\text{C}-\text{C}(6')$); 0,85–1,90/m ($2 \text{H}-\text{C}(3') + 2 \text{H}-\text{C}(4') + 2 \text{H}-\text{C}(5')$); 1,70–1,90/m, $w_{1/2} = 5,0$ ($\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2) + \text{H}_3\text{C}-\text{C}(3)$); 4,69/*AB*-System, *A*-Teil bei 4,64 (br. s), *B*-Teil bei 4,74 (m, mit

Feinstruktur); Einstrahlung bei 1,84 (olefinische CH_3 -Gruppen) vereinfacht die Signalgruppe zu einem AB -System mit $J_{AB} = 2,0$ (2 H-C(1)); 5,28/g, $J = 1,0$ (H-C(4)). – ^{13}C -NMR.⁶: 21,3+21,9+25,2+26,2+26,7/5q ($\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2') + \text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$), $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3) + 2 \text{H}_3\text{C}-\text{C}(6')$; 17,0+30,0+35,7+111,0/4t (C(4') + C(3') + C(5') + C(1)); 120,1/d (C(4)), 34,0+63,3+70,3+141,1+146,8/5s (C(6') + C(2') + C(1'), C(2) + C(3)). – UV. (0,2660 mg **8** in 10 ml *n*-Pentan): Endabsorption bis 260 nm [210 (6700), 220 (5045), 230 (3550), 240 (2070), 250 (830)].

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$ (220,34) Ber. C 81,76 H 10,98% Gef. C 81,76 H 11,01%

C. Hydrierung der (E/Z)-isomeren Verbindungen 6 und 8. – 1. (E)-Epoxy-dien **6**. 80 mg (0,36 mmol) **6** in 2 ml Alkohol wurden mit einer Spatelspitze 10proz. Pd/BaSO₄-Katalysator versetzt. Nach 3 Std. Rühren unter H₂-Atmosphäre filtrierte man über *Celite* ab und engte ein. Als Hauptprodukt (60%) wurde das Mono-olefin **9** gas-chromatographisch ($T = 135^\circ$) aus dem Gemisch isoliert.

2. (Z)-Epoxy-dien **8**. 75 mg (0,34 mmol) **8** ergaben unter den gleichen Bedingungen ebenfalls das Mono-olefin **9** in 54proz. Ausbeute.

2,3-Dimethyl-4-(2',6',6'-trimethyl-1',2'-epoxycyclohex-1'-yl)-but-2-en (**9**). – MS. (m/e): 222 (5, $M^+/\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$), 207 (4), 189 (5), 179 (4), 161 (4), 149 (16), 139 (24), 137 (32), 125 (36), 121 (33), 111 (100), 109 (26), 95 (43), 83 (60), 69 (80), 55 (96), 43 (100), 41 (90). – IR.: 2980 s S, 2930 s, 2870 s, 1470 m S, 1460 m, 1440 m S, 1385 m, 1375 m, 1362 m, 1230 w, 1157 w, 1143 w, 1129 w, 1092 w, 1075 w, 1063 w, 1048 w, 973 w, 938 w S, 925 w, 892 w, 672 w, 660 w. – ^1H -NMR.: 0,98+1,01/2s (2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6')$); 0,85-1,90/m (2 H-C(3') + 2 H-C(4') + 2 H-C(5')); 1,22/s ($\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2')$); 1,64/singlettartiges m ($\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$); 1,66/s (3 H-C(1) + $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3)$); 2,42/ AB -System, A -Teil bei 2,25 (br. d), B -Teil bei 2,59 (d); Einstrahlung bei 1,64 vereinfacht die Signalgruppe zu einem reinen AB -System mit $J_{AB} = 15$ (2 H-C(4)). – ^{13}C -NMR.⁶: 18,3+20,7+20,8+21,7+24,8+26,1/6q (C(1) + $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2) + \text{H}_3\text{C}-\text{C}(3)$), $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2') + 2 \text{H}_3\text{C}-\text{C}(6')$; 17,2+31,1+33,2+36,9/4t (C(4') + C(3'), C(4) + C(5')); 34,8+63,1+69,0+124,2+126,3/5s (C(6') + C(2') + C(1'), C(2) + C(3)). – UV. (0,33 mg in 10 ml *n*-Pentan): leer oberhalb 210 nm.

$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$ (222,36) Ber. C 81,02 H 11,79% Gef. C 81,07 H 11,81%

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der ETHZ (Leitung: W. Manser) ausgeführt. Die Aufnahme der NMR.-Spektren verdanken wir Fr. B. Brandenburg und Herrn K. Hiltbrunner (Leitung für NMR.-Service: Prof. Dr. J. F. M. Oth). Die Massenspektren wurden unter der Leitung von Prof. Dr. J. Seibl aufgenommen.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 88. Mitt.: B. R. von Wartburg, H. R. Wolf & O. Jeger, *Helv. 59*, 727 (1976).
- [2] B. Frei, B. R. von Wartburg, H. R. Wolf & O. Jeger, *Helv.*, in Vorbereitung.
- [3] H. Eichenberger, H. R. Wolf & O. Jeger, *Helv.*, in Vorbereitung.
- [4] F. Kienzle & R. E. Minder, *Helv. 58*, 27 (1975).
- [5] W. K. Anderson & T. Veysoglu, *J. org. Chemistry 38*, 2267 (1973).
- [6] P. Karrer & H. Stürzinger, *Helv. 29*, 1829 (1946).
- [7] W. Skorianetz & G. Ohloff, *Helv. 56*, 2151 (1973).
- [8] F. Näf, R. Decorzant, W. Thommen, B. Willhalm & G. Ohloff, *Helv. 58*, 1016 (1975).
- [9] G. Ohloff & M. Pawlak, *Helv. 56*, 1176 (1973).
- [10] G. L. Closs, 'Advances in Alicyclic Chemistry', Vol. I, Academic Press, New York and London 1966, S. 74.
- [11] H. Monti & M. Bertrand, *Tetrahedron Letters* 1969, 1235.
- [12] P. Schiess & M. Wisson, *Helv. 57*, 1692 (1974).
- [13] D. R. Paulson, G. Korngold & G. Jones, *Tetrahedron Letters* 1972, 1723.
- [14] D. R. Paulson, F. Y. N. Tang & R. B. Sloan, *J. org. Chemistry 38*, 3967 (1973).
- [15] G. L. Closs & L. E. Closs, *J. Amer. chem. Soc. 85*, 99 (1963).
- [16] M. P. Zink, H. R. Wolf, E. P. Müller, W. B. Schweizer & O. Jeger, *Helv. 59*, 32 (1976).