

- [18] a) *G. Heller*, Ber. deutsch. chem. Ges. *45*, 423 (1912); *48*, 1286 (1915); b) *H. Leuchs & R. Sperling*, *ibid.* *48*, 151 (1915); c) *K. Hoesch*, *ibid.* *48*, 1129 (1915); d) *R. Robinson & K. Venkataraman*, J. chem. Soc. *1926*, 2347; e) *A. Sonn & K. Winzer*, Ber. deutsch. chem. Ges. *61*, 2303 (1928); f) *Org. Syntheses* *15*, 70 (1935), Coll. Vol. II, 522 (1943); g) *F. W. Canter, F. H. Curd & A. Robertson*, J. chem. Soc. *1931*, 1245; h) *H. P. Howells & J. G. Little*, J. Amer. chem. Soc. *54*, 2451 (1932); i) *T. Kariyone & I. Inagaki*, J. pharm. Soc. Japan *69*, 431 (1949); *Chem. Abstr.* *1950*, 3457; k) *P. Price & S. S. Israelstam*, J. org. Chemistry *29*, 2800 (1964); l) *F. H. Curd & A. Robertson*, J. chem. Soc. *1933*, 437 (bes. 443); m) *idem*, *ibid.* *1933*, 1173 (bes. 1178); n) *H. Brockmann & K. Maier*, Liebigs Ann. Chem. *535*, 149 (bes. 169) (1938); o) *L. L. Andersen*, Finnish Patent 36700 (1968).
- [19] *W. J. Hooker*, *Species Filicum* *4*, 125 und Tab. 218 (London 1857); reprint 1970. Verl. Cramer 3301 Lehre.
- [20] a) *R. Kürsten*, Arch. Pharm. *229*, 258 (1891); b) *R. Boehm*, Arch. exp. Path. & Pharmakol. *35*, 1 (1896); c) *A. Heffter*, *ibid.* *38*, 458 (1897).
- [21] a) *I. Manton*, 'Problems of Cytology and Evolution in the Pteridophyta' p. 293–299, Cambridge University Press 1950; b) *I. Manton*, Cytological Information on the ferns of West-Tropical Africa in *A. H. G. Alston*, The ferns and fern allies of West-Tropical Africa, p. 75–81 (bes. p. 80), London 1959; c) *S. K. Roy & I. Manton*, New Phytol. *64*, 286 (1965).

## 228. Farbstoffsensibilisierte Photoreaktionen von vinylogenen Epoxy-carbonylverbindungen

von **Werner Skorianetz** und **Günther Ohloff**

*Firmenich SA*, Forschungslaboratorium, 1211 Genf 8

(25. 6. 73)

*Summary.* On irradiation in the presence of dye sensitizers, vinylogous epoxy carbonyl compounds undergo a novel photofragmentation reaction, to give furyl ketones in good yields. The fragmentation process is probably preceded by *trans-cis* isomerization of the double bond; in one case the *cis*-isomer could be isolated. In a side reaction epoxyenone **10** gives the cyclopentanone derivatives **13** and **14** by a [1, 2] shift of a methyl group.

Similar dye sensitized photolysis of the *endo*-peroxide **2** also gives the corresponding furyl ketone **4**, and the corresponding vinylogous epoxyketone **C** is probably an intermediate in this transformation.

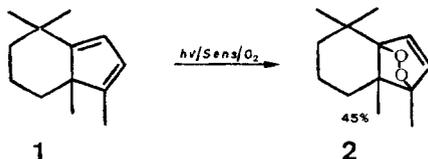
The finding that dyes of relatively low triplet energies ( $\sim 30$  kcal/mol) efficiently sensitize these reactions, and a certain wave length dependence suggest that the usual triplet mechanism cannot be involved.

Im weiteren Verlauf der in unserem Laboratorium unternommenen Untersuchungen [1] über 1,2-Dioxolan-Umlagerungen stiessen wir auf das tricyclische 1,2-Epidioxid **2**, das in 45proz. Ausbeute bei der Reaktion von Singulett-Sauerstoff ( $^1\Delta_g\text{O}_2$ ) mit dem Cyclopentadienderivat **1** [2] als eine bei 110° (0,01 Torr) unzersetzt destillierbare Flüssigkeit entsteht<sup>1)</sup>.

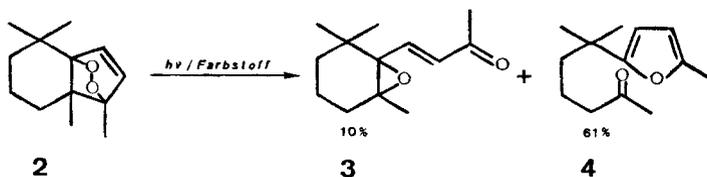
1,2-Dioxolane sind bis auf einige phenylsubstituierte Derivate [3] als thermisch ausserordentlich labile Verbindungen bekannt. So lagert sich einer der einfachsten Vertreter dieser Reihe, das *endo*-Peroxid des Cyclopentadiens [4], bereits um  $-20^\circ$  hauptsächlich in 4,5-Epoxy-

<sup>1)</sup> Daneben wurden peroxidfreie Isomerisationsprodukte gefasst, über die in einem anderen Zusammenhang später berichtet werden soll.

*cis*-pentalen um [1a]. Bei der sensibilisierten Photooxygenierung des 6,6-Dimethylfulvens wurden bisher nur die thermischen Umwandlungsprodukte des intermediär gebildeten *endo*-Peroxids isoliert [1b].



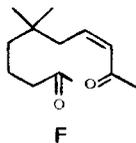
Wie wir nun fanden, erleidet das Peroxid **2** beim Bestrahlen in Lösung mit einem Hochdruckbrenner in Gegenwart eines Farbstoffes (d.h. unter den Bedingungen der sensibilisierten Photooxygenierung aber in Abwesenheit von Sauerstoff) eine langsame Isomerisierung. Neben 10% *trans*- $\beta$ -Jonon-5,6-epoxid (**3**) bildet sich dabei in 61proz. Ausbeute das Furylketon **4**. Die direkte Bestrahlung von **2** in einer Pyrex-

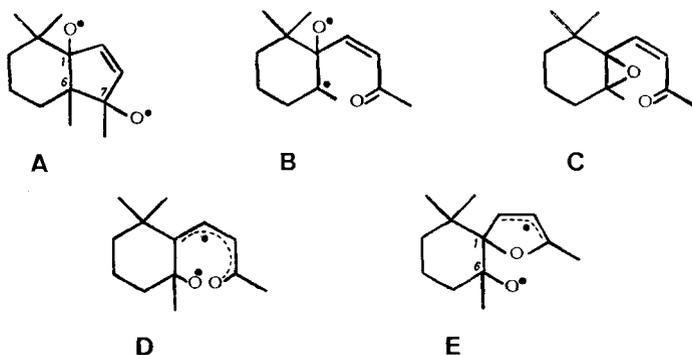


Glasapparatur liefert dagegen ein äusserst komplexes Reaktionsgemisch, das nicht weiter untersucht wurde.

Als ersten Schritt dieser Reaktion kann man die Homolyse der Peroxidbindung in **2** unter Bildung des Diradikals **A** annehmen. Aufspaltung der Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen 6 und 7 in **A** führt unter Ausbildung eines  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylsystems über Diradikal **B** zu *cis*- $\beta$ -Jonon-5,6-epoxid (**C**). Zwischenprodukt **C** kann nun weitere photochemische Reaktionen eingehen, wie etwa reversible *cis-trans*-Isomerisierung zum *trans*-Isomer **3** (in 10proz. Ausbeute isoliert) oder aber eine Homolyse des Epoxidringes zum resonanzstabilisierten Diradikal **D**<sup>2)</sup>. Cyclisierung von **D** liefert das 1,4-Diradikal **E**, aus dem sich schliesslich durch Fragmentierung der Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen 1 und 6 das Furylketon **4** bilden kann. Diese mechanistische Schlussfolgerung zeichnete den weiteren Weg unserer Untersuchungen vor, nach der wir *trans*- $\beta$ -Jonon-5,6-epoxid (**3**) den Bedingungen der farbstoffsensibilisierten Photolyse zu unterwerfen hatten. Tatsächlich entsteht **4** in über 60proz. Ausbeute, wenn man eine verdünnte Lösung der vinylogenen Epoxy-carbonyl-

<sup>2)</sup> Ein alternativer Mechanismus wäre die Bildung einer Ketocarbenzzwischenstufe (wie z. B. **F**). Bekanntlich unterliegen *vic*-Diaryloxirane bei der Photolyse einer Cycloelimierung und gehen dabei in Arylcarbene und Carbonylverbindungen über [5].





verbindung **3**<sup>3)</sup> unter den oben erwähnten Bedingungen bestrahlt<sup>4)</sup>. Die Anwendungsbreite dieser neuen Photoreaktion wurde an vier weiteren vinylogenen Epoxy-carbonylverbindungen untersucht<sup>5)</sup>. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt worden. Die Strukturen der Furylketonderivate gehen aus ihren spektroskopischen Daten hervor, welche im experimentellen Teil dieser Arbeit ausführlich diskutiert werden.

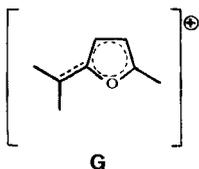
Die vinylogenen Epoxy-carbonylverbindungen **5**, **7** und **9** mit Jonongerüst verhalten sich bei der Belichtung analog dem *trans*- $\beta$ -Jonon-5,6-epoxid (**3**) und gehen mit ähnlichen Ausbeuten in die entsprechenden Furylketone über. Belichtungsexperimente mit dem *trans*-Aldehyd **7** ergaben einen wichtigen mechanistischen Hinweis. Bestrahlt man nämlich **7** in Gegenwart von Hämatorporphyrin (HP), so beobachtet man ledig-

<sup>3)</sup> Vinyloge Epoxy-carbonylssysteme mit starrem Kohlenstoffgerüst wurden bereits früher auf ihr photochemisches Verhalten in Abwesenheit von Farbstoffen untersucht, wobei grundsätzlich unterschiedliche Resultate erzielt wurden [6].

<sup>4)</sup> Die Photolyse von **3** und **12** in Abwesenheit von Farbstoffen wurde gleichzeitig mit der vorliegenden Arbeit von B. R. v. Wartburg, H. R. Wolf & O. Jeger eingehend untersucht und in dieser Zeitschrift publiziert [7]. Wir danken Herrn Prof. O. Jeger für diese Information vor Drucklegung der Ergebnisse.

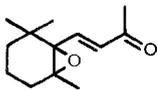
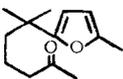
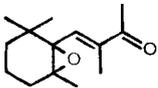
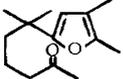
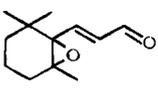
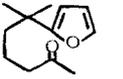
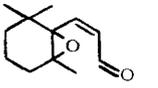
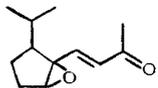
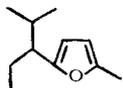
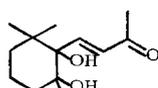
Anmerkung der Redaktion: Aus redaktionellen Gründen war die Veröffentlichung dieser Arbeit zusammen mit der Arbeit von B. R. v. Wartburg et al., Helv. 56, 1948 (1973) im Heft 6 nicht möglich. Die in der letztgenannten Arbeit zitierte Literatur [11] ist durch die folgende zu ersetzen: W. Skorianetz & G. Ohloff, Helv. 56, 2151 (1973).

<sup>5)</sup> In diesem Zusammenhang soll auf eine mögliche Analogie zwischen den Primärschritten der Photoisomerisierung vinylogener Epoxy-carbonylverbindungen und der Umlagerung dieser Verbindungsklasse im Massenspektrometer hingewiesen werden. Die Massenspektren der vinylogenen Epoxy-carbonylverbindungen **3**, **5**, **7**, **9** und **10** sind denen der Furylketone **4**, **6**, **8** und **11** auffallend ähnlich. Sie unterscheiden sich nur durch das Fehlen des Molekularpikts und durch stärkere Fragmentierung (vgl. Fig. 1–6 im exp. Teil). Alle weisen das Schlüsselbruchstück **G** auf, das bei den Verbindungen **3**, **5**, **7** und **9** bzw. **4**, **6** und **8** mit einem tertiären C-Atom in  $\alpha$ -Stellung zum Oxiran- bzw. Furanring immer als intensivstes Fragment erscheint. In den Spektren von **10** und **11** (mit einem sekundären  $\alpha$ -C-Atom) findet sich **G** erwartungsgemäss mit einer wesentlich geringeren Intensität (5–10%). Man kann annehmen, dass die vinylogenen Epoxy-carbonylverbindungen sich bei Elektronenbeschuss zunächst weitgehend in die korrespondierenden Furylketone umlagern, um dann anschliessend als solche fragmentiert zu werden.



lich eine *cis/trans*-Isomerisierung der Doppelbindung. **9** lässt sich dabei in guter Ausbeute als kristalline Substanz gewinnen. Die Belichtung von *cis*-Aldehyd **9** in Gegenwart von Dinaphthylthiophen (DNT), das eine höhere Triplettenergie als Hämatoporphyrin aufweist, führt jedoch zu einem Gemisch von Furylketon **8** und *trans*-Aldehyd **7** im Verhältnis von 1:1. **7** selbst wird in Gegenwart von Dinaphthylthiophen

Tabelle 1. Umsatz und Ausbeuten der Photoisomerisierung von vinylogenen Epoxy-carbonylverbindungen

Ausgangsprodukt	Photoprodukt	Farbstoff	Umsatz <sup>a)</sup>	Ausbeute (%)
		HP MB	60 70	64 <sup>b)</sup> 63 <sup>b)</sup>
		MB	60	65 <sup>b)</sup>
		DNT	45	51 <sup>a)</sup>
	<b>8</b>	DNT	69	42 <sup>a)</sup>
		HP	68	38 <sup>b)</sup>
	<b>4</b>	HP	80	80 <sup>b)</sup>

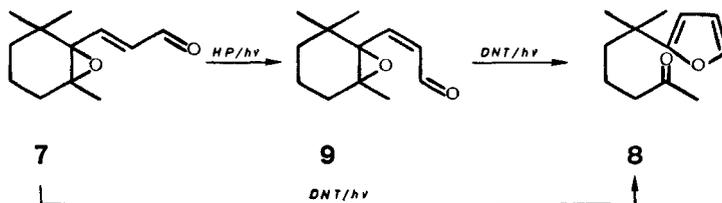
HP: Hämatoporphyrin MB: Metylenblau DNT: Dinaphthylthiophen

<sup>a)</sup> gas-chromatographisch bestimmt.

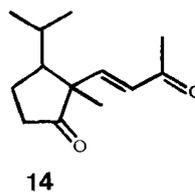
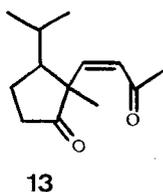
<sup>b)</sup> Ausbeute an isolierter Substanz, unter Berücksichtigung von zurückgewonnenem Ausgangsmaterial.

<sup>c)</sup> Nach einer unveröffentlichten Arbeit wurde das Racemat von **11** erstmals von K. H. Schulte-Elte & M. Gadola aus 6,6-Dimethyldodecan-2,5,9-trion durch Einwirkung von Säure erhalten und seine Struktur aufgeklärt.

direkt in **8** überführt. In diesem System gelingt es also, die oben postulierte *cis*-konfigurierte vinyloge Epoxy-carbonylverbindung zu fassen!

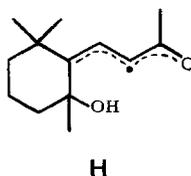


Wie die Bildung von Furylketon **11** als Hauptreaktionsprodukt bei der Photoisomerisierung von **10** zeigt, ist diese Reaktion nicht nur auf Verbindungen vom Jonontyp beschränkt. Allerdings wurden dabei zwei weitere isomere Verbindungen gebildet (ca. 30%), denen auf Grund ihrer spektroskopischen Daten die Strukturen **13** bzw. **14** zukommen. Ihre Entstehung aus **10** verdanken sie einer 1,2-Methylver-



schiebung. Die analoge Umlagerung eines vinylogen Epoxyketons der Steroidreihe unter Alkylwanderung wurde vor kurzem beschrieben [6b].

Weiterhin fanden wir, dass das durch Hydratisierung aus *trans*- $\beta$ -Jonon-5,6-epoxid (**3**) dargestellte *trans*-5,6-Dihydroxy-5,6-dihydro- $\beta$ -jonon (**12**) [8] beim Bestrahlen in Gegenwart von Hämatorporphyrin in 80proz. Ausbeute das gleiche Furylketon **4** wie Epoxyketon **3** liefert. Bei dieser Reaktion wird wahrscheinlich zunächst die allylständige Hydroxylgruppe als Hydroxylradikal unter Bildung von **H** abgelöst. Anschliessende Dehydrierung der Hydroxylgruppe in 5-Stellung führt dann zur bereits diskutierten Zwischenstufe **D**.



Über die Rolle der Farbstoffe während dieser Photoreaktion können wir uns noch kein genaues Bild machen. Die geringen Triplettenergien (um 30 kcal/mol) der verwendeten Farbstoffe sowie der Befund, dass Licht einer Wellenlänge über 340 nm (Natriumbromid-Bleinitrat-Filter) die Umlagerung nicht mehr bewirkt, schliessen einen einfachen Triplett-Sensibilisierungsmechanismus aus.

Wir danken Herrn Prof. K. Schaffner, Universität Genf, sowie Herrn Dr. V. Rautenstrauch für anregende Diskussionen und Herrn T. Umiker für seine geschickte Mitarbeit im Laboratorium.

## Experimenteller Teil

**1. Allgemeine Bemerkungen.** – Die gas-chromatographischen Arbeiten wurden mit den Modellen A 700 und 1700 der Firma *Varian-Aerograph* durchgeführt (3 m-Säulen, gefüllt mit SE 30 [10%] bzw. Carbowax [10%]).

Für die Säulenchromatographie wurden 1 m lange Säulen mit einem Durchmesser von 2,8 cm verwendet. Als Adsorbens diente Kieselgel G der Firma *Merck*. Es wurde mit 1 atü (Pressluft) chromatographiert. Die so erreichten Trennungen entsprachen denen der Dünnschichtchromatographie. Für die Dünnschichtchromatographie wurden DC.-Fertigplatten (Kieselgel F<sub>254</sub>) der Firma *Merck* verwendet.

Die Belichtungen und Photooxygenierungsreaktionen wurden in einer normalen, 500 ml fassenden Bestrahlungsapparatur mit einem zentral in die Belichtungslösung eintauchenden, wassergekühlten Lampenschacht (Pyrex) durchgeführt [9], Schichtdicke der Lösung ~1,6 cm. Die Lösung wurde während der Belichtung gerührt (Magnetrührer). Als Lampe diente der Quecksilberhochdruckbrenner HPK 125 W (*Philips*). Vor der Belichtung spülte man während 15 Min. mit Stickstoff. Das als Lösungsmittel verwendete Methylenchlorid wurde durch basisches Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe I) der Firma *M. Woelm* filtriert. Sensibilisatoren: Hämatoporphyrin erhielt man durch Extraktion (Soxhlet, Methylenchlorid) eines käuflichen Präparates der Firma *Schuchardt*, München; Methylenblau Ph. H. V.: Präparat der Firma *Siegfried*, Zofingen; 1,8-Dinaphthylenthiophen: Präparat der Firma *Columbia Organic Chemicals, Co., Inc.*

Abkürzungen: HP: Hämatoporphyrin, MB: Methylenblau, DNT: Dinaphthylenthiophen.

Die physikalischen und spektroskopischen Daten der dargestellten Verbindungen sind am Schluss des exp. Teils zusammengestellt.

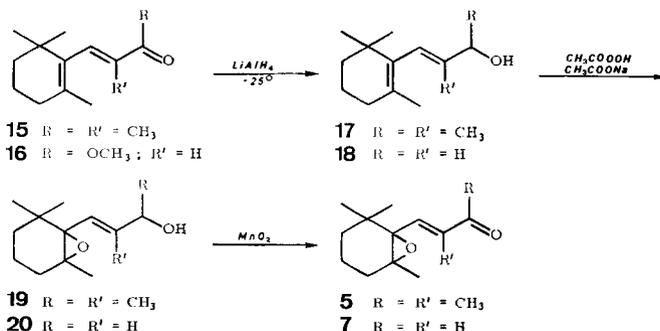
## 2. Beschreibung der Versuche

**2.1. Darstellung und sensibilisierte Photoisomerisierung von 2,2,6,7-Tetramethyl-1,7-epidioxycyclo[4,3,0]non-8-en (2).** – a) *Sensibilisierte Photooxygenierung von 2,2,6,7-Tetramethylbicyclo[4,3,0]nona-7,9-dien (1)* (s. Formelschema S. 2): Eine Lösung von 24 g (0,136 mol) **1** [2], 100 mg Hämatoporphyrin und 100 mg Hydrochinon in 350 ml Methylenchlorid wurden bei 10° in Gegenwart von Sauerstoff bestrahlt. Sauerstoffaufnahme: 3400 ml (104% d. Th.), Aufnahmegeschwindigkeit: ~60 ml/Min. Anschliessend dampfte man die braune Reaktionslösung ein (15 Torr, 25°). 28 g braunes Öl (98,5% Rohausbeute), das durch Säulenchromatographie (Cyclohexan/Essigester 8:2 (v/v) 1 atü) aufgetrennt wurde. Ausbeute 12,8 g (45%) Peroxid **2**<sup>1</sup>, das im Kugelrohr bei 110°/0,1 Torr ohne Zersetzung destilliert wurde.

b) *Sensibilisierte Photoisomerisierung von 2* (s. Formelschema S. 3): 2,797 g (7,44 mmol) **2** und 100 g Hämatoporphyrin in 400 ml Methylenchlorid wurden bei ca. 10° bestrahlt. Die Reaktion wurde dünn-schicht- und gas-chromatographisch verfolgt. Im Gas-Chromatogramm verschwand das typische Bild der thermischen Zersetzung von **2** (3 Pike) unter Bildung eines Hauptpiks, sowie von vier Nebenkomponenten (je < 10%). Verwendete Säulen: 3 m SE 30 (15%) und 3 m Carbowax 20M (15%) bei 180°. Nach 3 Std. war praktisch kein Ausgangsprodukt mehr nachweisbar. Nach Eindampfen im Vakuum trug man das Reaktionsgemisch auf eine 1 m lange Säule auf und chromatographierte unter einem Überdruck von 1 atm (Cyclohexan/Essigester 8:2 (v/v)). Es wurden eluiert: 1,7 g (61%) **4** und 0,3 g (10%) **3** neben 0,8 g (28%) nicht weiter untersuchte Zwischenfraktionen.

**2.2. Darstellung der vinylogenen Epoxy-carbonylverbindungen.** – a) *trans-β-Jonon-5,6-epoxid (3) und trans-5,6-Dihydroxy-5,6-dihydro-β-jonon (12)* vgl. [8].

b) *8-Methyl-trans-β-jonon-5,6-epoxid (5) und 2-(1,2-Epoxy-2,6,6-trimethyl-cyclohex-1-yl)-prop-2(trans)-enal (7)*: Die als Zwischenprodukte gebildeten Allyl- und Epoxyallylalkohole **17**, **18**, **19** und **20** wurden ohne weitere Reinigung direkt zu den vinylogenen Epoxy-carbonylverbindungen **5** und **7** weiterverarbeitet. Der Umweg über die Allyl- bzw. Epoxyallylalkohole wurde beschritten, um zu reineren Endprodukten zu gelangen. Als Beispiel soll die Synthese des Epoxyaldehyds **7** ausführlich beschrieben werden:



**2-(1,2-Epoxy-2,6,6-trimethyl-cyclohex-1-yl)-prop-2(trans)-enal (7)**: Eine Lösung von 8,0 g (0,0385 mol) (2,6,6-Trimethyl-cyclohex-1-en-1-yl)-acrylsäure-methylester<sup>6)</sup> (**16**) [10] in 150 ml absolutem Äther versetzte man bei  $-25^{\circ}$  portionsweise mit 0,95 g (0,024 mol) Lithiumaluminiumhydrid, hielt die Temperatur noch 2 Std. auf  $-25^{\circ}$  und liess dann nach Entfernen des Kältebades auf Zimmertemperatur aufwärmen. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man 6,6 g (96%) Alkohol **18**.

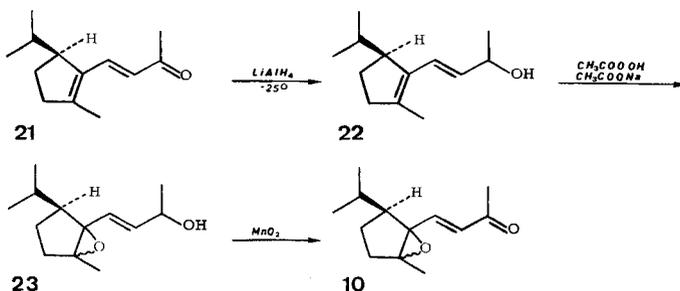
6,5 g (0,036 mol) **18** wurden in 100 ml Methylenchlorid gelöst und mit 3,65 g wasserfreiem Natriumacetat versetzt. Zu dieser Mischung tropfte man 6,4 g 51proz. Peressigsäure, die mit 0,2 g wasserfreiem Natriumacetat gepuffert waren. Die Reaktionstemperatur hielt man unter  $25^{\circ}$ . Nach 1 Std. war die Reaktion beendet. Nach Aufarbeitung erhielt man 6,3 g (95%) Epoxyalkohol **20**, der im Kugelrohr bei  $110^{\circ}/0,5$  Torr destilliert wurde.

5,0 g (0,025 mol) **20** wurden in 100 ml Methylenchlorid gelöst und mit 50 g aktiviertem Braunstein oxidiert. Nach 1 Std. wurde abfiltriert und eingedampft. 4,6 g (93%) Epoxyaldehyd **7**, der durch Säulenchromatographie (Kieselgel G, Cyclohexan/Essigester 8:2 (v/v) 1 atü) gereinigt wurde.

**8-Methyl-trans- $\beta$ -jonon-5,6-epoxid (5)**: 5,93 g (0,029 mol) 8-Methyl-trans- $\beta$ -ionon (**15**<sup>7)</sup> in 150 ml absolutem Äther wurden bei  $-25^{\circ}$  mit 0,3 g (0,0079 mol) Lithiumaluminiumhydrid reduziert. Nach Aufarbeiten erhielt man 5,6 g (94%) Allylalkohol **17**, den man in Gegenwart von 3,3 g wssfr. Natriumacetat mit 5,6 g (0,0295 mol) 40proz. Peressigsäure (gepuffert mit 0,2 g Natriumacetat) in 100 ml Methylenchlorid epoxidierte. Ausbeute: 5,3 g (93%) **19**.

5,0 g (0,022 mol) **19** wurden mit 50 g aktiviertem Braunstein in 100 ml Methylenchlorid während 24 Std. gerührt. Nach Abdampfen destillierte man im Kugelrohr bei  $120^{\circ}/0,3$  Torr. Ausbeute: 4,6 g (91%) **5**.

**4-(1,2-Epoxy-2-methyl-5-isopropyl-cyclopent-1-yl)-but-3-en-2-on (10)**: Das  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -ungesättigte Keton **21** erhielt man aus (+)-Limonen nach [12] bzw. [13]. 8,0 g (0,041 mol) **21** wurden in 200 ml



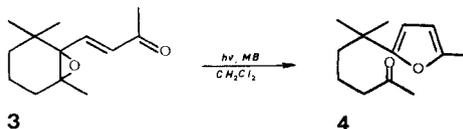
<sup>6)</sup> Durch Veresterung der Säure mit Methanol in Gegenwart von  $\text{BF}_3$  in 95-proz. Ausbeute hergestellt [11].

<sup>7)</sup> Erhalten durch Isomerisierung von 8-Methyl-trans- $\alpha$ -ionon mit 86-proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei ca.  $25^{\circ}$  während 10 Min. Wir danken Herrn J. Becker für die Vorschrift.

abs. Äther mit 0,6 g (0,015 mol) Lithiumaluminiumhydrid bei  $-25^{\circ}$  reduziert. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man 7,8 g (96%) **22**. 7,4 g (0,038 mol) **22** in 125 ml Methylenchlorid wurden in Gegenwart von 4,68 g (0,057 mol) wasserfreiem Natriumacetat mit 7,85 g (0,0417 mol) 40proz. Peressigsäure (gepuffert mit 0,2 g Natriumacetat) bei  $25^{\circ}$  epoxidiert. Nach Aufarbeitung 7,5 g (94%) **23**, die direkt mit Braunstein (80 g) in 150 ml Methylenchlorid zu **10** oxidiert wurden. Ausbeute: 5,5 g (74%) **10**. Absolute Konfiguration an C(1) und C(2) ist unbekannt, an C(5): S.

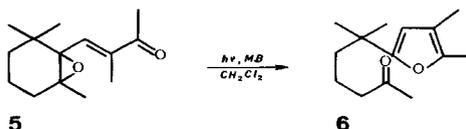
2.3. Photoisomerisierungen der vinylogenen Epoxy-carbonylverbindungen. – a) *Allgemeine Vorschrift* (siehe auch unter 1. Allgemeine Bemerkungen): Die Farbstoffe (100–300 mg) wurden in 300 ml Methylenchlorid<sup>8)</sup> gelöst (0,2–1 mmol Farbstoff für ca. 10 mmol vinylogene Epoxy-carbonylverbindung). Zu der filtrierten Lösung fügte man 1–3 g der vinylogenen Epoxy-carbonylverbindung, liess während 15 Min. Stickstoff durch die Lösung perlen und schaltete dann Rührung und Lampe ein. Die Reaktionen wurden gas- und dünn-schichtchromatographisch verfolgt. Die Furane **4** und **6** kommen sowohl im Gas- als auch im Dünn-schicht-Chromatogramm (Entwickler: Anisaldehyd (5 ml), konz. Schwefelsäure (5 ml), Äthanol (90 ml)) früher als **3** bzw. **5**. Nach 20–40 Std. brach man die Bestrahlungen ab. Die Lösungen wurden im Rotationsverdampfer eingedampft. Bei Verwendung von MB oder DNT nahm man in Cyclohexan auf, filtrierte vom ausgefallenen Farbstoff ab, dampfte erneut ein und trug den Rückstand auf eine Säule (Kieselgel G, Cyclohexan/Essigester 8:2 (v/v) 1 atü) auf.

b) 6-Methyl-6-(5-methylfur-2-yl)-heptan-2-on (**4**) aus trans- $\beta$ -Jonon-5,6-epoxid (**3**): 2,128 g (10,22 mmol) **3**, in 350 ml Methylenchlorid gelöst, wurden in Gegenwart von 250 mg Methylen-



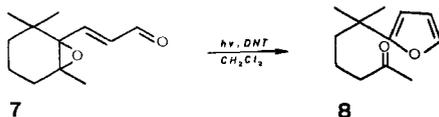
blau unter Stickstoff während 22 Std. bestrahlt. Die blaue Lösung färbte sich dabei langsam grün. Danach dampfte man sie im Vakuum ein. Der grünschwarte Rückstand wurde in Cyclohexan/Essigester 8:2 (v/v) aufgenommen und der ausgefallene Farbstoff (260 mg) abfiltriert. Nach erneutem Eindampfen trug man den grünen Rückstand (2,253 g) auf eine 1 m lange Säule (Kieselgel G nach Stahl) auf und chromatographierte unter Druck (1 atü, Elutionsmittel: Cyclohexan/Essigester 8:2 (v/v)). Man erhielt 1,047 g Furan **4** (63% unter Berücksichtigung von zurückgewonnenem **3**), sowie 0,468 g **3**. 0,613 g (28%) unbekannte Substanz wurden nicht eluiert.

c) 6-Methyl-6-(4,5-dimethylfur-2-yl)-heptan-2-on (**6**) aus 8-Methyl-trans- $\beta$ -jonon-5,6-epoxid (**5**): 2 g (9 mmol) **5** und 200 mg Methylenblau wurden in 350 ml Methylenchlorid während 22 Std.



bestrahlt. Nach Abdampfen, Filtrieren und erneutem Einengen wurde das Reaktionsprodukt säulenchromatographisch aufgetrennt (Kieselgel G, Cyclohexan/Essigester 8:2 (v/v) 1 atü). Es wurden 0,850 g (65%) **6** und 0,700 g **5** eluiert. 0,450 g (22%) unbekannte Substanz verblieben auf der Säule.

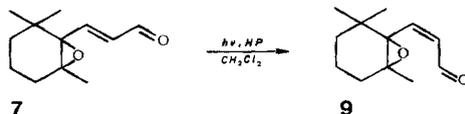
d) 6-Methyl-6-(fur-2-yl)-heptan-2-on (**8**) aus 2-(1,2-Epoxy-2,6,6-trimethyl-cyclohex-1-yl)-prop-2(trans)-enal (**7**): 1,69 g (8,7 mmol) **7** wurden in Gegenwart von 150 mg DNT in 350 ml Methylen-



<sup>8)</sup> Die Reaktion **3**  $\rightarrow$  **4** wurde auch in Benzol mit DNT durchgeführt. Ausbeute an **4**: 55%.

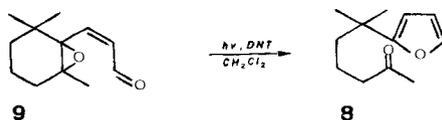
chlorid während 24 Std. bestrahlt. Nach Abdampfen nahm man den orangegefärbten, teilweise kristallinen Rückstand in Cyclohexan auf, filtrierte vom ausgefallenen DNT ab und dampfte erneut ein: 1,7 g rotbraunes Öl. Das Furan **8** und der Epoxyaldehyd **7** erscheinen im Dünnschichtchromatogramm (Cyclohexan/Essigester 8:2 (*v/v*)) als ein Fleck, doch sind beide Verbindungen im Gas-Chromatogramm (3 m Carbowax, 170°) gut getrennt. Dünnschicht- und Gas-Chromatogramm zeigten die Anwesenheit von mehreren Nebenprodukten, die nicht weiter untersucht wurden. Von diesen konnten **7** und **8** durch Säulenchromatographie (Cyclohexan/Essigester 8:2 (*v/v*)) leicht abgetrennt werden. Man erhielt 1,2 g eines Gemisches aus **7** und **8** (nach dem Gas-Chromatogramm 43% **8** und 57% **7**). Berechnete Ausbeute an **8**: 516 mg (50%). **8** wurde durch präparative Gas-Chromatographie isoliert und anschliessend charakterisiert.

e) 2-(1,2-Epoxy-2,6,6-trimethyl-cyclohex-1-yl)-prop-2(cis)-enal (**9**) aus der *trans*-Verbindung **7**: Eine Lösung von 1,24 g (6,4 mmol) **7** in 350 ml Methylenchlorid wurde in Gegenwart von 100 mg



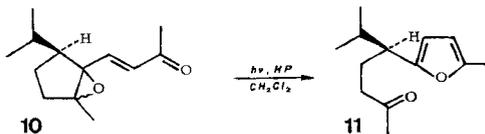
Hämatorporphyrin während 22 Std. bestrahlt. Im Dünnschichtchromatogramm (Cyclohexan/Essigester 8:2 (*v/v*)) erschien direkt über dem *trans*-Aldehyd eine neue Verbindung. Nach Eindampfen der Lösung wurden die beiden Aldehyde durch Säulenchromatographie (Cyclohexan/Essigester 8:2 (*v/v*)) aufgetrennt. Man erhielt 338 mg (27%) *cis*-Aldehyd **9**, 353 mg (28,5%) eines Gemisches von **7** und **9**, sowie 426 mg (34,5%) *trans*-Aldehyd **7**, insgesamt wurden so 1117 mg (90%) Aldehyd zurückgewonnen. Der *cis*-Aldehyd **9** erstarrt langsam beim Stehen zu farblosen Kristallen, die, aus Petroläther umkristallisiert, bei 30° schmelzen.

f) 6-Methyl-6-(*fur*-2-yl)-heptan-2-on (**8**) aus 2-(1,2-Epoxy-2,6,6-trimethyl-cyclohex-1-yl)-prop-2(cis)-enal (**9**): 870 mg (4,49 mmol) **9** und 150 mg DNT wurden in 400 ml Methylenchlorid während



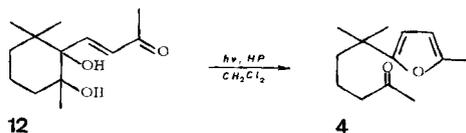
24 Std. bestrahlt. Nach Abdampfen, Aufnehmen in Cyclohexan, Filtrieren (120 mg DNT) und erneutem Eindampfen erhielt man 920 mg rotbraunes Öl, das nach dem Gas-Chromatogramm aus zwei Hauptkomponenten sowie mehreren unbekanntem Nebenprodukten bestand (praktisch gleich wie bei Reaktion **7** → **8**). Durch Säulenchromatographie (Cyclohexan/Essigester, 8:2 (*v/v*)) erhielt man 500 mg eines 1:1-Gemisches aus **8** und **7**, daneben noch 20 mg *cis*-Aldehyd **9**. Nach Abtrennen im Gas-Chromatograph wurden **8** und **7** durch IR., NMR. und  $n_D^{20}$  identifiziert. Berechnete Ausbeute für **8**: 250 mg (42%).

g) 6-Methyl-5-(5-methylfuran-2-yl)-heptan-2-on (**11**) aus 4-(1,2-Epoxy-2-methyl-5-isopropyl-cyclopent-1-yl)-but-3-en-2-on (**10**): 2,0 g (9,6 mmol) **10** wurden wie oben beschrieben in Gegenwart von



100 mg HP in 350 ml Methylenchlorid während 24 Std. bestrahlt. Nach Eindampfen trennte man das Reaktionsgemisch durch Säulenchromatographie auf (Kieselgel G nach Stahl, Cyclohexan/Essigester 8:2 (*v/v*)) 1 atü). In der folgenden Reihenfolge wurden eluiert: 590 mg **11** (38%), 440 mg Ausgangsprodukt **10** sowie 500 mg (32%) Gemisch der Cyclopentanonderivate **13** und **14** (Verhältnis etwa 1:1). **13** und **14** wurden durch präparative Gas-Chromatographie (3 m SOMB (15%), 200°) isoliert.

h) 6-Methyl-6-(5-methylfur-2-yl)-heptan-2-on (**4**) aus trans-5,6-Dihydroxy-5,6-dihydro- $\beta$ -jonon (**12**): 2,5 g (11,1 mmol) Diol **12** [8] wurden in 400 ml Methylenchlorid gelöst und in Gegenwart von



100 mg Hämatoporphyrin während 40 Std. bestrahlt. Danach wurde abgedampft und im Kugelrohr destilliert (bis 130°, 0,1 Torr). 2,175 g (87% Rohausbeute). Durch Säulenchromatographie erhielt man 1,99 g (80%) **4**, neben 150 mg 6,6-Dimethylundecan-2,7,10-trion (durch Hydratisierung aus **4** entstanden).

**3. Physikalische und spektroskopische Daten.** – 1. *Allgemeine Bemerkungen.* Die Elementaranalysen wurden in unserem mikroanalytischen Laboratorium (Leitung Dr. F. Gautschi) ausgeführt. Die Smp. sind nicht korrigiert. Die Brechungsindizes wurden mit Hilfe eines auf 20,0° thermostatierten Zeiss-Refraktometers (System Abbé) bestimmt.

Die IR.-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer Spektralphotometer, Modell A 21, Kochsalz Optik, aufgenommen; feste Substanzen mittels KBr-Pressetechnik, Flüssigkeiten zwischen NaCl-Platten. Charakterisierung der IR.-Absorptionen: s = stark, m = mittel, w = schwach.

Die NMR.-Spektren der Tab. 3 wurden mit einem Varian A 60, die der Tab. 4 mit einem Bruker HSX 90 aufgenommen; Lösungsmittel: CCl<sub>4</sub> bzw. CDCl<sub>3</sub>; interner Standard: Tetramethylsilan. Es bedeuten: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, d × d = Doppeldublett, m = Multipllett.

Die Massenspektren wurden mit Hilfe eines Atlas-CH4-Gerätes angefertigt. Einlassteiltemperatur 150°, Ionenquellen-Temperatur ca. 250°, Elektronenenergie 70 V. Ionenbeschleunigungsspannung 3000 V. In den Darstellungen der Spektren sind die Signale in % des stärksten Signals angegeben.

Die NMR.- und Massen-Spektren wurden im Laboratorium von Herrn Dr. B. Willhalm aufgenommen.

Zur Aufnahme der UV.-Spektren diente ein Unicam-Spektralphotometer (SP 700 A). Lösungsmittel: Äthanol.

2,2,6,7-Tetramethyl-1,7-epidioxo-bicyclo[4,3,0]non-8-en (**2**):  $n_D^{20} = 1,4881$ ;  $d_4^{20} = 1,035$  g/cm<sup>3</sup>. IR. (flüssig): 3080 w, 2920 s, 1645 w, 1460/1450 s Dublett, 1380 s, 1365 w, 1342 m, 1310 w, 1260 w, 1200 w, 1168 m, 1132 w, 1100 m, 1063 m, 1040 w, 1012 w, 972 m, 942 w, 911 w, 889 s, 843 s, 802 w, 776 w, 732 s, 697 m, 678 s cm<sup>-1</sup>. – NMR. (CCl<sub>4</sub>, 60 MHz):  $\delta = 6,12$  ppm/AB-Signal ( $J_{AB} = 5,5$  Hz)/

2P: ; um 1,5 ppm/m, breit/~6P: ; 1,24 ppm/s/3P: ; 1,01 ppm/s/6P: ; 0,92 ppm/s/3P: . – MS.: 208 (M<sup>+</sup>, 9,5), 123 (100), 43 (44), 151

(28), 41 (26), 95 (20), 109 (14,2), 69 (14,2), 55 (14,2), 81 (13,3), 124 (9,5), 67 (8,5), 39 (8,5), 27 (7,6), 166 (6,2), 134 (6,2), 29 (6,2), 53 (5,7), 135 (5,2), 107 (4,7), 125 (3,8), 98 (3,8), 79 (3,8), 111 (3,3), 92 (3,3), 78 (3,3), 93 (2,8), 193 (1,9). – UV.: Endabsorption  $\lambda \sim 206$  nm; Schulter bei  $\lambda = 224$  nm ( $\epsilon = 342$ ) und  $\lambda = 246$  nm ( $\epsilon = 205$ ).

C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> (208,29) Ber. C 74,96 H 9,68% Gef. C 75,33 H 9,65%

trans- $\beta$ -Jonon-5,6-epoxid (**3**) [8]: IR. (flüssig, 50°): 2920 s, 1695 (Schulter) w, 1680 s, 1630 s, 1460/1450 s, 1430 m, 1380/1360 s, 1300 w, 1282 w, 1250 s, 1170 m, 1148 w, 1123 w, 1078 w, 1063 w, 1043 m, 982 s, 939 w, 908 m, 894 w, 879 w, 863 w, 832 w, 786 w, 728 w, 690 m cm<sup>-1</sup>. – UV.:  $\lambda_{\max} = 235$  nm ( $\epsilon = 11000$ ),  $\lambda_{\max} = 315$  nm ( $\epsilon = 55$ ). – NMR. vgl. Tab. 3, MS. vgl. Fig. 1. Physik. Daten vgl. Tab. 2.

8-Methyl-trans- $\beta$ -jonon-5,6-epoxid (**5**): IR. (flüssig): 2920 s, 1680 s, 1645 (Schulter) w, 1450 s, 1430 s, 1380/1360 s, 1250 s, 1235 (Schulter) w, 1205 w, 1190 w, 1170 w, 1150 w, 1138 w, 1105 m, 1063 m, 1045 m, 1010 m, 998 m, 972 m, 930 m, 909 m, 890 s, 857 w, 833 w, 810 w, 722 m, 718 w,

690  $\text{cm}^{-1}$ . – UV.:  $\lambda_{\text{max}} = 232 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 12700$ ),  $\lambda_{\text{max}} = 313 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 60$ ). – NMR. vgl. Tab. 3, MS. vgl. Fig. 3. Physik. Daten vgl. Tab. 2.

2-(1,2-Epoxy-2,6,6-trimethyl-cyclohex-1-yl)-prop-2(trans)-enal (**7**): IR. (flüssig): 2920 s, 2720 w, 1685 s, 1630 w, 1460/1450 s, 1380/1360 s, 1300/1290 w, 1222 m, 1120 s, 1075 w, 1060 m, 1043 m, 1004 w, 978 s, 938 w, 900 s, 830 w, 785 w, 735 w, 690  $\text{cm}^{-1}$ . – UV.:  $\lambda_{\text{max}} = 233 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 12900$ ),  $\lambda_{\text{max}} = 322 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 71$ ). – NMR. vgl. Tab. 3, MS. vgl. Fig. 5. Physik. Daten vgl. Tab. 2.

2-(1,2-Epoxy-2,6,6-trimethyl-cyclohex-1-yl)-prop-2(cis)-enal (**9**): IR. (flüssig) 2920 s, 1680 s, 1625 w, 1460 s, 1410 w, 1380 s, 1355 s, 1287 w, 1268 w, 1215 m, 1189 w, 1170 w, 1142 w, 1112 s,

Tabelle 2. Physikalische Daten der vinylogenen Epoxy-carbonylverbindungen und Furylketone

Verbin- dung	Elementar- formel	Molekular- gewicht	Elementaranalyse		Smp. °	$[\alpha]_{\text{D}}^{20 \text{ a}}$	$n_{\text{D}}^{20}$	$d_{4}^{20}$ g/cm <sup>3</sup>
			C ber. gef.	H ber. gef.				
<b>3</b> <sup>b)</sup>	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	208,29	74,96	9,68	46			
<b>5</b>	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	222,32	75,63 75,51	9,97 10,13			1,4910	0,9893
<b>7</b>	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	194,26	74,19 74,01	9,34 9,27	c)		1,4959	1,006
<b>9</b>	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	194,26	74,19 74,00	9,34 9,42	30			
<b>4</b>	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	208,29	74,96 75,04	9,68 9,98			1,4710	0,9610
<b>6</b>	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	222,32	75,63 75,67	9,97 10,07			1,4734	0,9552
<b>8</b>	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	194,26	74,19 74,07	9,34 9,56			1,4699	0,9683
<b>10</b>	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	208,29	74,96 74,93	9,68 9,83	42	– 79,9 ( $\pm 5^\circ$ )		
<b>11</b>	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	208,29	74,96 74,89	9,68 9,68		– 10,6 ( $\pm 5^\circ$ )	1,4696	0,9552

a) 10proz. Lösung in Chloroform.

b) *trans*- $\beta$ -Jonon-5,6-epoxid, erstmals von *Karrer & Stürzinger* [8] dargestellt, ist der Vollständigkeit halber nochmals angeführt.

c) Kristallisiert in der Kälte ( $-20^\circ$ ).

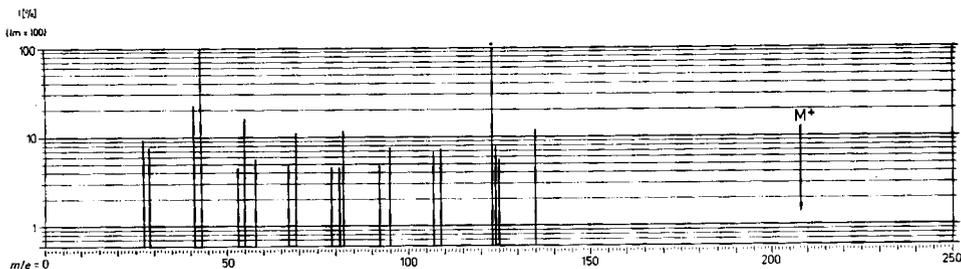


Fig. 1. Massenspektrum des *trans*- $\beta$ -Jonon-5,6-epoxids (**3**)

1058 s, 1043 m, 1004 w, 986 m, 972 m, 949 m, 905 s, 882 s, 830 m, 810 w, 749 s, 738 s, 678 s  $\text{cm}^{-1}$ . – UV.:  $\lambda_{\text{max}} = 235 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 8360$ ). – NMR. vgl. Tab. 3, MS. ist identisch mit dem von 7, Fig. 5. Physik. Daten vgl. Tab. 2.

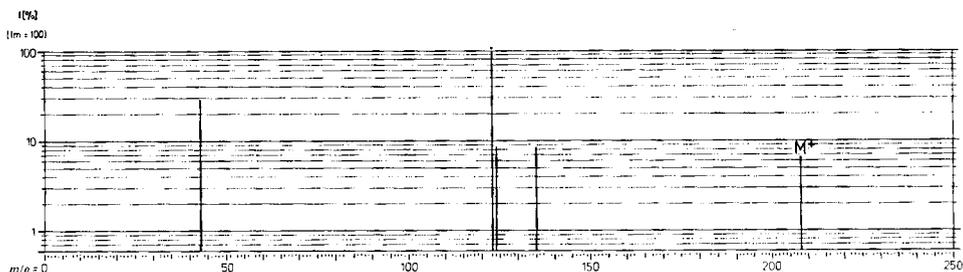


Fig. 2. Massenspektrum des 6-Methyl-6-(5-methylfur-2-yl)-heptan-2-ols (4)

6-Methyl-6-(5-methylfur-2-yl)-heptan-2-on (4): IR. (flüssig): 3090 w, 2930 s, 1710 s, 1612 m, 1560 m, 1450 s, 1379 w, 1355 s, 1316 w, 1264 w, 1215 s, 1190/80 w, 1158 m, 1117 m, 1019 s, 952 m, 933 m, 780 s, 725 m, 694 w  $\text{cm}^{-1}$ . – UV.:  $\lambda_{\text{max}} = 220 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 9560$ ),  $\lambda_{\text{max}} = 276 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 28$ ). – NMR. vgl. Tab. 4, MS. vgl. Fig. 2. Physik. Daten vgl. Tab. 2.

6-Methyl-6-(4,5-dimethylfur-2-yl)-heptan-2-on (6): IR. (flüssig): 2920 s, 1715 s, 1640 w, 1565 m, 1450 s, 1382 w, 1352 s, 1320 w, 1276 w, 1222 s, 1158 s, 1092 m, 979 w, 940 s, 798 s, 737 w, 724 w, 694 w  $\text{cm}^{-1}$ . – UV.:  $\lambda_{\text{max}} = 223 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 8960$ ),  $\lambda_{\text{max}} = 277 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 32$ ). – NMR. vgl. Tab. 4, MS. vgl. Fig. 4. Physik. Daten vgl. Tab. 2.

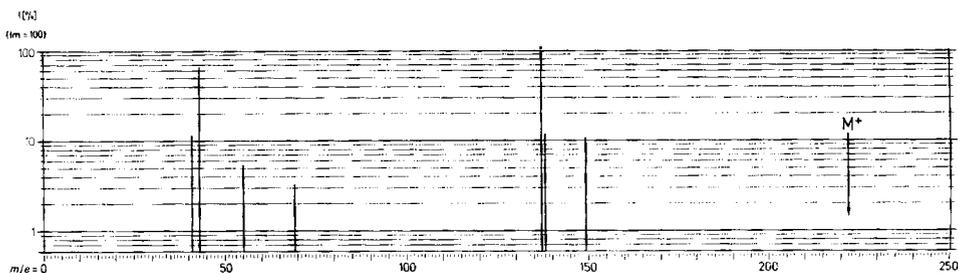


Fig. 3. Massenspektrum des 8-Methyl-trans- $\beta$ -jonon-5,6-epoxids (5).

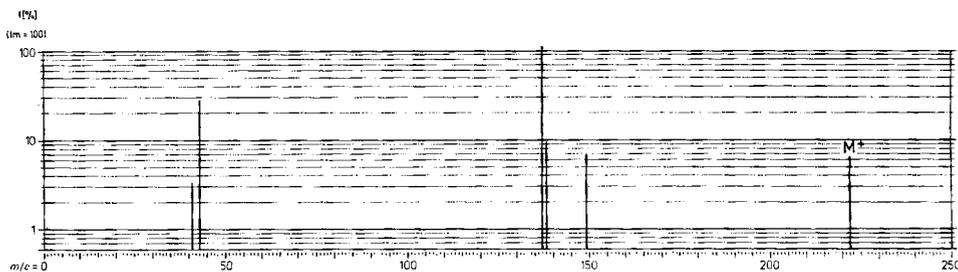


Fig. 4. Massenspektrum des 6-Methyl-6-(4,5-dimethylfur-2-yl)-heptan-2-ols (6).

6-(Fur-2-yl)-6-methyl-heptan-2-on (8): IR. (flüssig): 3110 w, 2930 s, 1710 s, 1585 m, 1503 m, 1460 m, 1409 m, 1360 s, 1317 w, 1368 m, 1224 w, 1156 s, 1104 w, 1075 m, 1010 s, 918 s, 882 s, 799 s, 730 s, 695 m  $\text{cm}^{-1}$ . UV.:  $\lambda_{\text{max}} = 217 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 8250$ ),  $\lambda_{\text{max}} = 276 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 30$ ). – NMR. vgl. Tab. 4, MS. vgl. Fig. 6. Physik. Daten vgl. Tab. 2.

**4-(1,2-Epoxy-2-methyl-5-isopropyl-cyclopent-1-yl)-but-3-en-2-on (10)**: IR. (flüssig, 40°): 2900 s, 1695 (Schulter) w, 1675 s, 1628 s, 1465 s, 1355 s, 1290 s, 1265/1250 s, 1162 s, 1110 m, 1076 m, 1042 w, 1010 m, 976 s, 920 m, 882/870 m, 820 w, 752 m, 733 m, 688 m  $\text{cm}^{-1}$ . – MS.: 208 ( $M^+$ , fehlt), 43 (100), 165 (32), 150 (31), 123 (28), 41 (11,2), 95 (8,7), 137 (5,3), 55 (4,6), 107 (4,4), 27 (3,9), 81 (2,9), 79 (2,9), 77 (1,9). UV.:  $\lambda_{\text{max}} = 245 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 10710$ ),  $\lambda_{\text{max}} = 312 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 71$ ). – NMR. vgl. Tab. 3. Physik. Daten vgl. Tab. 2.

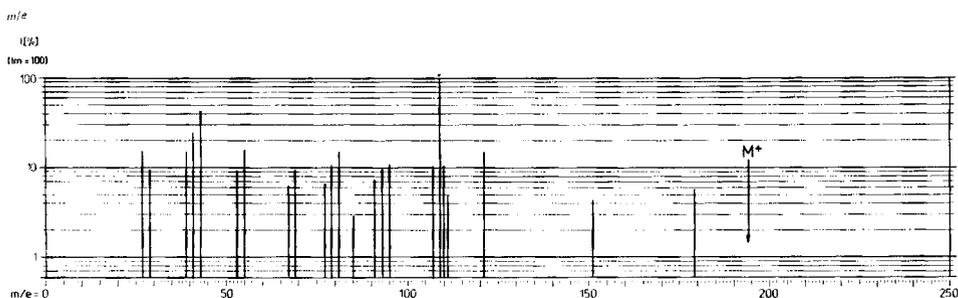


Fig. 5. Massenspektrum des (1,2-Epoxy-2,6,6-trimethyl-cyclohex-1-yl)-prop-2(trans)-enals (7).

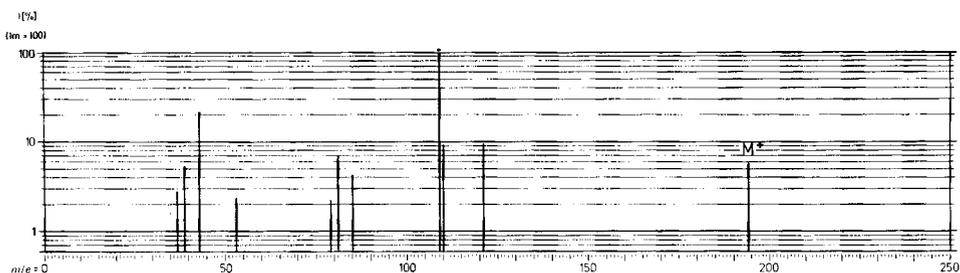
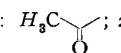


Fig. 6. Massenspektrum des 6-(Fur-2-yl)-6-methyl-heptan-2-ons (8).

**6-Methyl-5-(5-methylfur-2-yl)-heptan-2-on (11)**: IR. (flüssig): 3100 w, 2920 s, 1710 s, 1612 w, 1560 m, 1450 m, 1360 s, 1215 s, 1300 w, 1215 s, 1158 s, 1015 s, 990 w, 951 m, 940 w, 780 s  $\text{cm}^{-1}$ . – MS.: 208 ( $M^+$ , 6,7), 43 (100), 150 (72), 165 (45), 123 (41), 95 (8,7), 137 (8,2), 107 (7,7), 135 (5,3), 151 (4,8), 40 (4,8), 77 (3,8), 79 (3,4), 81 (3,4), 55 (2,9), 27 (2,9). UV.:  $\lambda_{\text{max}} = 220 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 8880$ ),  $\lambda_{\text{max}} = 294 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 110$ ). – NMR. vgl. Tab. 4. Absolute Konfiguration an C(5): S. Physik. Daten vgl. Tab. 2.

**4-(1-Methyl-5-isopropyl-2-oxo-cyclopent-1-yl)-but-3(cis)-en-2-on (13)**:  $n_D^{20} = 1,4922$ ;  $d^{24} = 1,010 \text{ g/cm}^3$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +150^\circ$  ( $\pm 5^\circ$ ) (11,2%,  $\text{CHCl}_3$ ). – IR. (flüssig): 1740 (s)  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C}=\text{O}$ , 5-Ring), 1690 (s)  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C}=\text{O}$ ,  $\alpha,\beta$ -ungesättigt), 1602 (s), 728 (s) und 702 (m)  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C}=\text{C}$ , cis); weitere Absorptionen: 3450 w, 2920 s, 1465 s, 1410 s, 1368/1350 s, 1281 s, 1178 s, 1126 w, 1090 m, 1064 s, 1030 m, 1018 w, 875/962 m, 879 w, 833 m, 818 m, 682 m  $\text{cm}^{-1}$ . – NMR. ( $\text{CDCl}_3$ , 90 MHz) um 6,1

ppm AB-Signal: 6,24 ppm/d ( $J_{AB} = 10 \text{ Hz}$ ) und 5,96 ppm/d ( $J_{AB} = 10 \text{ Hz}$ )/2P: 

2,1–2,8 ppm, breites m mit s bei 2,19 ppm:  zusammen  $\sim 6\text{P}$ ;  $\sim 1,6 \text{ ppm/m}/3\text{P}$ ; 1,10 ppm/s/3P:  0,94 ppm/d ( $J = 7,4 \text{ Hz}$ ) und 0,85 ppm/d ( $J = 7 \text{ Hz}$ )/6P: .

MS.: 208 ( $M^+$ , 6,1), 43 (100), 123 (75), 153 (39), 109 (38), 166 (31), 95 (31), 41 (31), 165 (23), 137 (19,3), 55 (18,3), 97 (16,0), 122 (15,5), 93 (15,0), 81 (14,6), 27 (14,1), 107 (12,7), 69 (12,2),

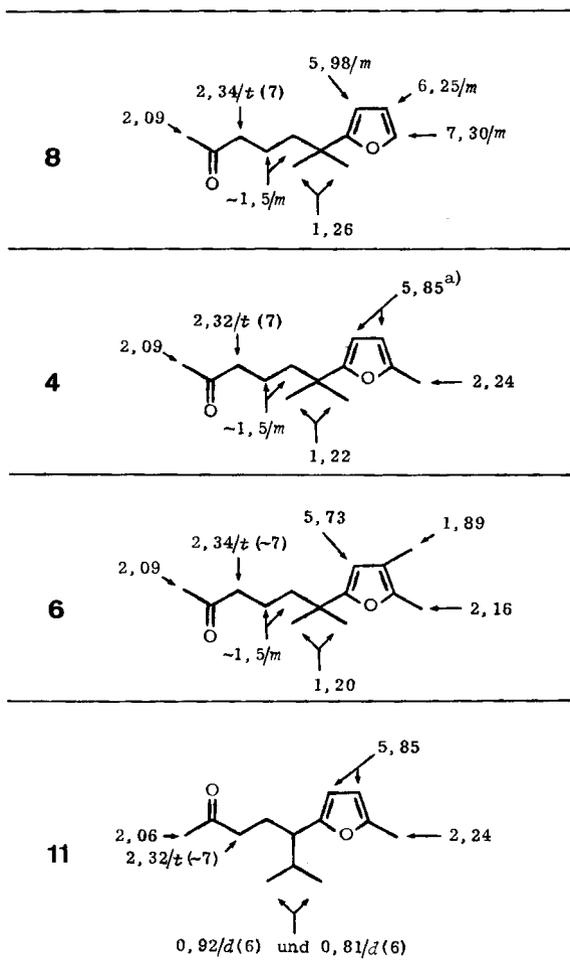
Tabelle 3. Chemische Verschiebungen (ppm) und Kopplungskonstanten (Hz) der vinylogenen Epoxy-carbonylverbindungen (Lösungsmittel:  $\text{CCl}_4$ )

<b>3</b>	<p>0,92/1,12</p>
<b>5</b>	<p>1,00/1,04</p>
<b>7</b>	<p>0,96/1,15</p>
<b>9</b>	<p>1,03/1,11</p>
<b>10</b>	<p>0,95/d(7) und 0,80/d(7)</p>

53 (12,2), 79 (10,8), 67 (10,8), 77 (10,3). – UV.:  $\lambda_{\text{max}} = 230 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 5220$ ), Schulter bei  $\lambda = 284 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 880$ ).

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2$  (208,29) Ber. C 74,96 H 9,68% Gef. C 74,75 H 9,72%

4-(1-Methyl-5-isopropyl-2-oxo-cyclopent-1-yl)-but-3(trans)-en-2-on (**14**):  $n_{\text{D}}^{20} = 1,4971$ ;  $d_{\text{D}}^{20} = 1,001 \text{ g/cm}^3$ ;  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -87^\circ (\pm 5^\circ)$  (10,4%,  $\text{CHCl}_3$ ). – IR. (flüssig):  $1740 \text{ (s) cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C=O}$ , 5-Ring),  $1675 \text{ (s) cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C=O}$ ,  $\alpha,\beta$ -ungesättigt),  $1620 \text{ (s)}$  und  $976 \text{ (s) cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C=C}$ , trans); weitere Absorptio-

Tabelle 4. Chemische Verschiebungen (ppm) und Kopplungskonstanten (Hz) der Furylketone (Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$ )


<sup>a)</sup> Wird bei Zusatz von  $\text{Eu}(\text{Fod})_3$  zu einem  $AB$ -Spektrum ( $J_{AB} \sim 2,8$  Hz), der  $B$ -Teil (höheres Feld) ist mit der Methylgruppe ( $\delta = 2,24$  ppm) gekoppelt.

nen: 3450 w, 2920 s, 1465 s, 1370/1358 s, 1253 s, 1210 w, 1180 s, 1130 w, 1088 m, 1058 m, 1033 w, 976 s, 878 m, 850 w, 816 m, 780 m, 721  $\text{m cm}^{-1}$ . – NMR. ( $\text{CDCl}_3$ , 90 MHz): um 6,44 ppm  $AB$ -

Signal: 6,70 ppm/ $d$  ( $J_{AB} = 16$  Hz) und 6,17 ppm/ $d$  ( $J_{AB} = 16$  Hz)/2P: ; 2,1–2,6 ppm

breites  $m$  mit  $s$  bei 2,29 ppm:  $\text{H}_3\text{C}$  , zusammen ca. 5P; um 1,7 ppm/ $m$ , breit ca. 4P; 1,13

ppm/ $s$ /3P: ; 0,99 ppm/ $d$  ( $J = 7$  Hz) und 0,87/ $d$  ( $J = 7$  Hz)/6P: . – MS. ist

identisch mit MS. von **11**. – UV.:  $\lambda_{\text{max}} = 240$  nm ( $\epsilon = 10200$ ),  $\lambda_{\text{max}} = 286$  nm ( $\epsilon = 208$ ).

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2$  (208,29) Ber. C 74,96 H 9,68% Gef. C 74,78 H 9,73%

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) *K. H. Schulte-Elte, B. Willhalm & G. Ohloff*, *Angew. Chem.* *81*, 1045 (1969); b) *W. Skorianetz, K. H. Schulte-Elte & G. Ohloff*, *Helv.* *54*, 1913 (1971).
- [2] *G. Uhde & G. Ohloff*, *Helv.* *53*, 531 (1970).
- [3] *G. O. Schenck, W. Müller & H. Pfennig*, *Naturwiss.* *41*, 374 (1954); *C. Dufraisse, G. Rio & W. A. Burris*, *C.r. hebd. Séances Acad. Sci.* *244*, 2674 (1957); *G. Rio & M. Charifi*, *ibid.* *268*, 1960 (1969); *J. J. Basselier & J. P. Le Roux*, *ibid.* *268*, 970 (1969); *J. Aubry*, *Dissertation*, Paris, 1957; *G. Rio & M. Charifi*, *Bull. Soc. chim. France* *1970*, 3585, 3593, 3598.
- [4] *G. O. Schenk & E. D. Dunlap*, *Angew. Chem.* *68*, 248 (1956).
- [5] *G. W. Griffin & N. R. Bertoniere* in «Carbenes», Vol. 1, S. 318, herausgegeben von M. Jones jr. & R. A. Moss, John Wiley & Sons, New York 1973, und dort angegebene Literatur.
- [6] a) *J. A. Saboz, T. Iizuka, H. Wehrli, K. Schaffner & O. Jeger*, *Helv.* *51*, 1362 (1968); b) *D. Bauer, T. Iizuka, K. Schaffner & O. Jeger*, *Helv.* *55*, 852 (1972).
- [7] *B. R. v. Wartburg, H. R. Wolf & O. Jeger*, *Helv.* *56*, 1948 (1973).
- [8] *P. Karrer & H. Stürzinger*, *Helv.* *29*, 1829 (1946).
- [9] *G. O. Schenck*, *Dechema Monographien* *24*, 105 (1955).
- [10] *P. de Tribolet & H. Schinz*, *Helv.* *37*, 1798 (1954).
- [11] *J. L. Marshall, K. C. Erickson & T. K. Folsom*, *Tetrahedron Letters* *1970*, 4011.
- [12] *J. Wolinsky, M. R. Slabaugh & T. Gibson*, *J. org. Chemistry* *29*, 3740 (1964).
- [13] *M. Yamasaki*, *Chem. Commun.* *1972*, 606.

## 229. 3-Chlor-4,5-dihydrofuran - ein nützlicher Synthesebaustein<sup>1)</sup>

von **Manfred Schlosser, Bruno Schaub, Bojana Spahic**

Institut de Chimie Organique de l'Université, CH-1005 Lausanne

und **Giancarlo Sleiter**

Istituto di Chimica Organica dell'Università, I-00100 Roma

(9. VII. 73)

*Summary.* 3-Chloro-4,5-dihydrofuran can be easily substituted in the 2-position by metalation with butyllithium followed by treatment with an electrophilic reagent. The resulting derivatives may be dehalogenated to give compounds where the original ring structure is either retained or opened. In the latter case alk-3-yne-1-ols, and 1-hydroxy-4-alkanones are formed.

Ringspannung und elektronegative Substitution erleichtern beide die Bildung von Carbanionen sowie ihrer organometallischen Derivate. Deshalb lassen sich schon Cyclopenten [1] und erst recht Dihydrofuran [2] mit Butyl- oder Pentyllithium metallieren. Für die olefinische, von zwei Heteroatomen flankierte CH-Gruppe des 3-Chlor-4,5-dihydrofurans (1) durfte man eine weitere Aciditätssteigerung erwarten. In der Tat konnten wir aus 1 mit Butyllithium bereits bei  $-78^\circ$  quantitativ 3-Chlor-4,5-dihydro-2-furyl-lithium (2) herstellen. Diese Organometall-Verbindung ist auch noch in siedendem Äther beständig – eine Tatsache, die nicht zu verwundern braucht, da selbst 2-Brom-1-cyclopentenyl-lithium [3] unter gleichen Bedingungen nur langsam Lithiumhalogenid abspaltet.

<sup>1)</sup> Diese Arbeit ist im organisch-chemischen Institut der Universität Heidelberg (Deutschland) begonnen worden.