

- [18] H. J. Shine, 'Aromatic Rearrangements', Elsevier Publ. Comp., Amsterdam 1967, p. 126ff.
 [19] a) G. Wittig, W. Joos & P. Rathfelder, Liebigs Ann. Chem. 670, 180 (1957); b) G. Wittig, P. Börzel, F. Neumann & G. Klar, *ibid.* 691, 109 (1966).
 [20] M. Georgarakis, Th. Doppler, M. Märky, H.-J. Hansen & H. Schmid, Helv. 54, 2916 (1971); Th. Doppler, H.-J. Hansen & H. Schmid, Helv. 55, 1730 (1972).
 [21] P. G. Gassman & R. L. Cryberg, J. Amer. chem. Soc. 91, 5176 (1969); P. G. Gassman, Acc. chem. Res. 3, 26 (1970).
 [22] M. Hesse, W. Vetter & H. Schmid, Helv. 48, 674 (1965).
 [23] M. Schmid, H.-J. Hansen & H. Schmid, Helv. 56, 105 (1973).
 [24] K. H. Pausacker, J. chem. Soc. 1950, 621.
 [25] C. Bedall & O. Fischer, Ber. deutsch. chem. Ges. 14, 2570 (1881); J. Tröger & Fr. Krückeberg, J. prakt. Chem. [2] 114, 249 (1926).

102. Ein neuer, ergiebiger Zugang zu Dihydroactinodiolid und α -substituierten Furanderivaten

von Beat R. von Wartburg und Hans R. Wolf

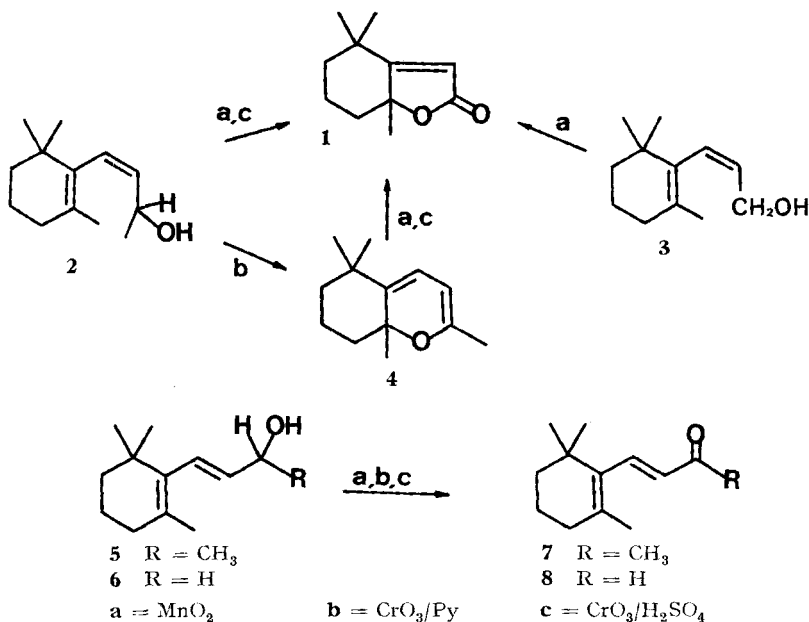
Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, 8006 Zürich

(18. III. 74)

Summary. Dihydroactinodiolid **1** is formed in high yields by oxidation of the alcohols **2** and **3** and the ether **4**. Furthermore, the oxidation of the epoxy-alcohols **13** and **14** gives rise to the formation of furancompounds (**15** and **16**, respectively).

Die Darstellung von Dihydroactinodiolid (**1**), einem Aromastoff des Schwarztees [1] und des Tabaks [2], war in jüngster Zeit Ziel einer Reihe synthetischer Arbeiten [3–9].

Schema 1



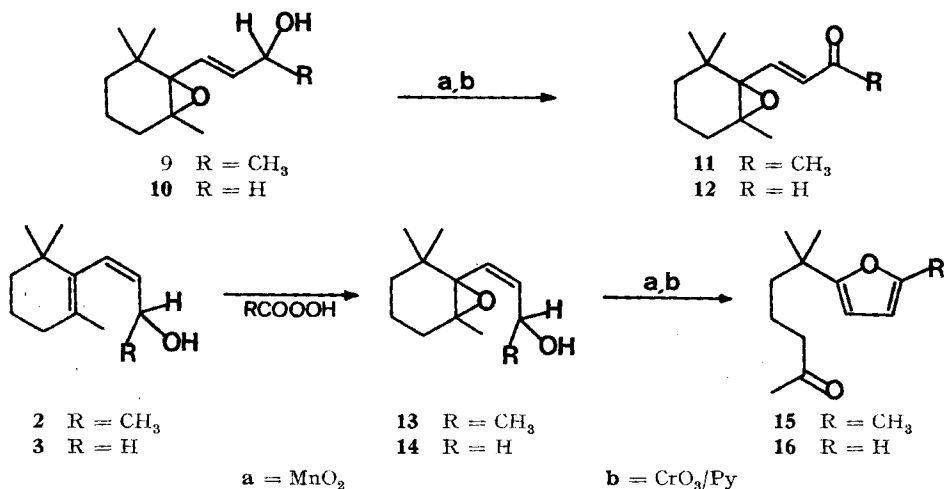
Ein im Vergleich zu den bekannten Verfahren überraschend einfacher und ergiebiger Zugang zu Dihydroactinodiolid (**1**) ergab sich bei der Oxydation der leicht zugänglichen, homologen Allylalkohole **2** und **3** [10].

Unterwirft man *cis*- β -Jonol (**2**) [10] einer *Collins*-Oxydation (Chromtrioxyd/Pyridin) [11], so fällt in hoher Ausbeute (89%) der bekannte Äther **4** [12] [13] an. Die Nachbehandlung von **4** mit aktiviertem Mangandioxid in Benzol [14] oder mit Chromsäure/Schwefelsäure nach *Jones* [15] lieferte nun in 90 bzw. 91proz. Ausbeute das Dihydroactinodiolid (**1**), welches mit einem authentischen Präparat verglichen wurde [5] [16].

Bei der direkten Oxydation des sekundären Allylalkohols **2** mit Mangandioxid [14] bzw. nach *Jones* [15] erhält man **1** ebenfalls in Ausbeuten von 86 bzw. 87%. Auch die Mangandioxid-Oxydation des primären Alkohols **3** lieferte quantitativ das Laktone **1**. Hingegen ergaben die Oxydationen von **3** nach *Collins* bzw. *Jones* unspezifische Produktengemische. Die bisherigen Resultate wurden mit Allylalkoholen erhalten, deren Doppelbindung in der Seitenkette *cis*-Konfiguration aufwies. Die entsprechenden *trans*-Alkohole **5** und **6** konnten dagegen nach den drei erwähnten Methoden lediglich zu den bekannten α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen **7** und **8** [17] oxydiert werden.

Der überraschende Befund, dass unter den Photoprodukten des *trans*- β -Jonon-epoxids (**11**) [16] auch das Dihydroactinodiolid (**1**) auftrat, gab Anlass zur Überprüfung des Verhaltens der beiden Epoxy-alkohole **9** und **10** unter verschiedenen Oxydationsbedingungen. In Übereinstimmung mit der Literatur wurde der *trans*-Allyl-alkohol **9** sowohl mit Mangandioxid [18] wie auch nach *Collins* zum Keton **11** oxydiert. Auch der primäre Alkohol **10** ergab sowohl bei der Mangandioxid- als auch bei der *Collins*-Oxydation den entsprechenden Aldehyd **12** [18].

Schema 2



Eine dramatische Veränderung im Reaktionsverhalten der zu oxydierenden Substrate trat dagegen mit der Konfigurationsänderung der Doppelbindung (*trans* $\rightarrow$ *cis*) ein. Überraschenderweise führte sowohl die Oxydation des sekundären Alkohols

13 wie auch des primären Alkohols **14** weder zu den entsprechenden Carbonylverbindungen noch zu Dihydroactinodiolid (**1**). Diesmal wurden in hohen Ausbeuten die in α -Stellung substituierten Furanderivate **15** bzw. **16** erhalten, die bekanntlich erstmals bei der Photolyse des *trans*-Epoxy-ketons **11** und des entsprechenden Aldehyds **12** gefunden wurden [16] [18] [19]. Für die früher beschriebenen Photoreaktionen, die zu **1** und **15** bzw. **16** führten, liessen sich verschiedene Mechanismen zur Diskussion stellen. In diesem Zusammenhang ist die Annahme reizvoll, dass den Photoprozessen wie auch den Oxydationsreaktionen ähnliche Mechanismen zugrunde liegen könnten.

Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen, vgl. [16].

1,3,7,7-Tetramethyl-2-oxa-bicyclo[4,4,0]-3,5-decadien (4). 1,0 g (5,15 mmol) **2** wurden in 5 ml Methylenchlorid gelöst und zu einer Suspension von 3,0 g CrO_3 in 70 ml Methylenchlorid und 5 ml Pyridin getropft. Die Lösung wurde 30 Min. bei Zimmertemp. gerührt, mit Äther verdünnt, durch Celit filtriert und mit Wasser gewaschen. Die Ätherphase wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingedampft. Das Rohprodukt wurde bei 80°/0,01 Torr destilliert und ergab 0,88 g des Äthers **4** [12] [13] (Ausbeute: 89%).

1,6,6-Trimethyl-2-oxa-3-oxo-bicyclo[4,3,0]-4-nonon (1). 1. Durch Oxydation von **4**. a) 200 mg (0,1 mmol) **4** wurden in 40 ml Benzol gelöst und mit 2,0 g aktiviertem MnO_2 [14] während 36 Stunden unter Rückfluss gekocht. Die erkaltete Reaktionslösung wurde über Celit filtriert, und das Benzol abgedampft. Die Destillation des Rohproduktes bei 95°/0,05 Torr ergab 169 mg des Laktons **1** (Ausbeute: 91%). Die Analysenresultate stimmen mit den in der Literatur [16] [5] für **1** erwähnten Daten völlig überein. b) Die Oxydation von **4** nach Jones [15] ergab in analoger Weise in 90proz. Ausbeute das Laktone **1**.

2. Durch Oxydation von ($\pm$)-*cis*- β -Jonol (**2**). a) 0,5 g (2,5 mmol) **2** wurden in 50 ml Benzol gelöst und zusammen mit 5,0 g MnO_2 [14] während 36 Std. unter Rückfluss gekocht. Die Aufarbeitung (vgl. oben) lieferte 400 mg des reinen Laktons **1** (Ausbeute: 86%). b) Durch Oxydation von 1,0 g (5,1 mmol) **2** nach Jones [15] konnte man 0,8 g rohes Laktone **1** erhalten (Ausbeute: 85%). Eine destillierte Probe war mit reinem Dihydroactinodiolid **1** identisch.

3. Durch Oxydation von **3**. 200 mg (1,1 mmol) des Alkohols **3** wurden zusammen mit 2,0 g MnO_2 [14] und 50 ml Benzol während 36 Std. unter Rückfluss gekocht und wie üblich aufgearbeitet. Der Umsatz zum Laktone **1** verlief quantitativ.

trans-4-(2',6',6'-Trimethylcyclohex-1'-en-1'-yl)-but-3-en-2-on (**7**) aus **5**. Je 500 mg (2,6 mmol) **5** wurden nach den drei oben beschriebenen Methoden (MnO_2 bzw. Collins bzw. Jones) oxydiert, wobei man stets *trans*- β -Jonon (**7**) [20] erhielt. (Ausbeuten nach der Destillation bei 90°/0,01 Torr: 80–85%).

trans-3-(2',6',6'-Trimethylcyclohex-1'-en-1'-yl)-prop-2-en-1-al (**8**). a) 500 mg (2,8 mmol) **6** wurden in 50 ml Benzol zusammen mit 5,0 g MnO_2 [14] während 100 Min. unter Rückfluss gekocht und anschliessend wie üblich aufgearbeitet. Nach der Destillation (95°/0,01 Torr) des Rohproduktes betrug die Ausbeute an Aldehyd **8** [17] 85%. b) Je 500 mg (2,8 mmol) **6** wurden nach Collins [11] bzw. Jones [15] oxydiert, wobei man in beiden Fällen **8** erhielt (Ausbeuten: 90% bzw. 85%).

trans-4-(1',2'-Epoxy-2',6',6'-trimethylcyclohex-1'-yl)-but-3-en-2-on (**11**). 274 mg (1,31 mmol) **9** wurden wie beschrieben nach Collins oxydiert, und das Reaktionsgemisch aufgearbeitet. Nach der Reinigung an Kieselgel (in Hexan/Aceton 15:1) konnten 258 mg reines **11** [10] isoliert werden (Ausbeute: 95%).

trans-3-(1',2'-Epoxy-2',6',6'-trimethylcyclohex-1'-yl)-prop-2-en-1-al (**12**). 500 mg (2,55 mmol) **10** wurden nach Collins oxydiert, und das Reaktionsgut wie beschrieben aufgearbeitet. Das Produkt war identisch mit dem bekannten **12** [17]. (Ausbeute: 91%).

cis-4-(1',2'-Epoxy-2',6',6'-trimethylcyclohex-1'-yl)-but-3-en-2-ol (**13**). 1,0 g (5,15 mmol) **2** wurden in 10 ml Methylenchlorid gelöst und langsam zu einer Suspension von 1,0 g (5,2 mmol) 3-Chlorbenzopersäure in 10 ml Methylenchlorid getropft. Nach 18 Std. Rühren bei Raumtemp. wurde mit Soda-, Kaliumjodid-, Natriumthiosulfat- und mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, die organische Phase getrocknet und eingedampft. Das Epoxid **13** wurde an Kieselgel in Methylenchlorid/Essigester 15:1 chromatographiert (Ausbeute: 92%).

$C_{13}H_{22}O_2$ Ber. C 74,24 H 10,54% Gef. C 74,16 H 10,62%

MS.: $m/e = 210(C_{13}H_{22}O/M^+6)$, 195(2), 192(4), 177(6), 164(2), 163(11), 149(68), 136(11), 126(100), 132(50), 121(23), 111(19), 109(77), 107(22), 95(11), 93(26), 81(15), 71(22), 70(16), 69(36), 55(20), 43(96). – NMR.: 0,80/s, C(6')–CH₃; 1,10/s, C(2')–CH₃; 1,15/s, C(6')–CH₃; 1,23/d, $J = 6$, C(1)–H₃; 1,90–1,0/br, C(3')–H₂, C(4')–H₂, C(5')–H₂, C(2)–OH; 4,79/q, $J = 6$, C(2)–H; 5,81/s, C(3)–H, C(4)–H. – IR.: 3625 m, 3400 w (breit), 3070 w, 2962 s (Schulter), 2930 s, 2865 m, 2844 m, 1640 w, 1480 m, 1455 m, 1430 w, 1385 m, 1369 s, 1351 s, 1302 w, 1280 w, 1218 w, 1187 m, 1118 m, 1079 s, 1064 s, 1049 s, 1026 m, 1002 m, 990 s, 980 m, 965 w, 930 m, 915 m, 899 m, 878 w, 865 m, 853 m, 701 m. – UV.: (EtOH) 208 (4180).

cis-3-(1',2'-Epoxy-2',6',6'-trimethylcyclohex-1'-yl)-prop-2-en-1-ol (**14**). 1,0 g (5,56 mmol) **3** wurden wie beschrieben epoxydiert, und das Reaktionsgut aufgearbeitet. Das in 85proz. Ausbeute angefallene Produkt **14** wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Äther/Pentan 1:1).

$C_{12}H_{20}O_2$ Ber. C 73,43 H 10,27% Gef. C 73,31 H 10,22%

MS.: $m/e = 178(M^+ - 18/18)$, 135(19), 122(60), 112(100), 109(93), 108(29), 107(16), 97(16), 95(29), 93(20), 81(28), 79(36), 69(32), 57(20), 55(27), 43(44). – NMR.: 0,78/s, C(6')–CH₃; 1,06/s, C(2')–CH₃; 1,12/s, C(6')–CH₃; 1,0–1,90 br. m, C(3')–H₂, C(4')–H₂, C(5')–H₂, C(1)–OH; 4,52/m, C(1)–H₂, $W_{1/2} = 4$; 5,75–6,0/m, C(2)–H, C(3)–H. – IR.: 3625 m, 3500 w (br), 3075 w, 2960 s (Schulter), 2930 s, 2870 s, 2840 s, 1640 w, 1480 w, 1455 m, 1426 w, 1382 m, 1365 m, 1358 m, 1347 m, 1185 m, 1150 w, 1110 m, 1062 s, 1025 m, 1000 m, 981 m, 964 w, 946 m, 923 m, 912 m, 875 w, 863 m, 696 s. – UV.: (EtOH) 206(5560).

6-Methyl-6-(5'-methylfur-2'-yl)-heptan-2-on (**15**). a) 1,0 g (4,76 mmol) **13** wurde wie oben beschrieben mit 10 g MnO₂ oxydiert, und das Reaktionsgut anschliessend wie üblich aufgearbeitet. Eine gas-chromatographisch gewonnene Probe war mit dem Furan **15** [16] [18] identisch (Ausbeute: 80%). b) 200 mg (0,95 mmol) **13** wurden nach Collins (CrO₃/Py) oxydiert, und das Reaktionsgut wie beschrieben aufgearbeitet. Die Ausbeute an **15** betrug 81%.

6-Methyl-6-(fur-2'-yl)-heptan-2-on (**16**). a) 0,5 g (2,54 mmol) **14** wurden zusammen mit 5 g MnO₂ in 50 ml Benzol während 18 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach dem üblichen Aufarbeiten konnte in nahezu quantitativer Ausbeute (92%) das Furan **16** [18] isoliert werden. b) 200 mg (1,02 mmol) **14** wurden nach Collins oxydiert, und wie üblich aufgearbeitet. Eine Probe (90°/0,02 Torr) des laut Gas-Chromatogramm, in 90proz. Ausbeute angefallenen Furans **16** wies die gleichen analytischen Daten auf, wie das aus der MnO₂-Oxydation angefallene Produkt **16**.

Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium der ETHZ (Leitung: W. Manser) ausgeführt. Die NMR.-Spektren wurden in unserer Instrumentalabteilung (Leitung für NMR.-Service: Professor J. F. M. Oth) von Frl. I. Buhrow und Frl. B. Brandenberger aufgenommen. Die massenspektroskopischen Analysen verdanken wir PD. Dr. J. Seibl.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] K. Ina, Y. Sakamoto & H. Fukami, Tetrahedron Letters 1968, 2777.
- [2] W. C. Bailey, A. K. Bose, R. M. Ikeda & R. H. Newman, J. org. Chemistry 33, 2819 (1968).
- [3] T. Sakan, S. Isoe & S. B. Hyeon, Tetrahedron Letters 1967, 1623.
- [4] M. Mousseron-Canet, J. C. Mami & J. P. Dalle, Bull. Soc. chim. France 1967, 608.
- [5] E. Demole & P. Enggist, Helv. 51, 481 (1968).
- [6] S. Isoe, S. B. Hyeon, H. Ichikawa, S. Katsumura & T. Sakan, Tetrahedron Letters 1968, 5561.
- [7] S. Kurata, Y. Inouye & H. Kakisawa, Tetrahedron Letters 1973, 5153.
- [8] K. Ina & H. Eto, Agr. Biol. Chemistry 6, 1091 (1972).
- [9] K. Ina, T. Tankano, Y. Imai & Y. Sakato, Agr. Biol. Chemistry 6, 1033 (1972).
- [10] V. Ramamurthy, Y. Butt, C. Yang & R. S. Liu, J. org. Chemistry 38, 1247 (1973).

- [11] R. Ratcliffe & R. Rodehorst, J. org. Chemistry 35, 4000 (1970).
 [12] G. Büchi & N. C. Yang, J. Amer. chem. Soc. 79, 2318 (1957).
 [13] E. N. Marvell, T. Chadwick, G. Caple, Th. Gosink & G. Zimmer, J. org. Chemistry 37, 2982 (1972).
 [14] J. Attenburrow et al., J. chem. Soc., 1952, 1104.
 [15] R. S. Monson, Advanced Organic Synthesis, Academic Press, N. Y. 1971, S. 3–4.
 [16] B. R. von Wartburg, H. R. Wolf & O. Jeger, Helv. 56, 1948 (1973).
 [17] M. P. Zink, J. Ehrenfreund & H. R. Wolf, Helv. 57, in Vorbereitung.
 [18] W. Skorianetz & G. Ohloff, Helv. 56, 2151 (1973).
 [19] B. R. von Wartburg, H. R. Wolf & O. Jeger, Helv. 56, 1956 (1973).
 [20] M. Mousseron-Canet & J. C. Mani, Bull. Soc. Chim. France 1966, 3285.

103. Photochemische Primärreaktionen α -verzweigter aliphatischer Ketone und Aldehyde in Lösung¹⁾

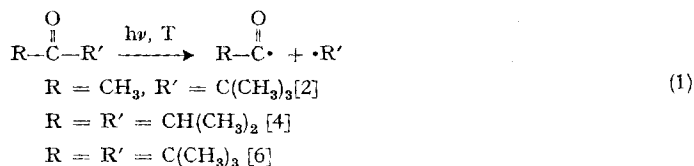
von Bernd Blank²⁾, Andreas Henne und Hanns Fischer

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich
 Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich

(28. I. 74)

Summary. UV-Irradiation of methyl *t*-butyl ketone, di-*t*-butyl ketone, pivalaldehyde and isobutyraldehyde in benzene solution leads to chemically induced dynamic nuclear polarization (CIDNP.) of the parent compounds and of various reaction products. CIDNP.-effects and product distributions establish type I α -cleavage predominantly of triplet state molecules as the major primary photochemical step for all the four α -branched carbonyl compounds. In chlorinated solvents singlet reactions interfere with the triplet processes.

1. Einleitung. – In den letzten Jahren haben wir und andere in einer Reihe von Arbeiten [1–9] die Analyse chemisch induzierter Kernpolarisationseffekte (CIDNP.) bei photochemischen Reaktionen aliphatischer Ketone und Aldehyde in Lösung zur Bestimmung der Primärprozesse herangezogen. Insbesondere ist durch CIDNP.-Untersuchungen in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen der Produktverteilungen [10] [11] gezeigt worden, dass die Anregung von Methyl-*t*-butylketon [2], Diisopropylketon [4] und Di-*t*-butylketon [6] im Bereich $250 \leq \lambda \leq 350$ nm zur α -Spaltung (Type I) vorwiegend aus einem Triplettzustand führt,



an die sich Sekundärprozesse der entstehenden Acyl- und Alkylradikale anschliessen. Bei photochemischen Reaktionen in Flüssigkeiten und in der Gasphase nachgewiesene Produkte [12–14] lassen erkennen, dass Gl. (1) auch für α -verzweigte rein ali-

¹⁾ 17. Mitt. über CIDNP; 16. Mitt., s. [1].

²⁾ Teil der Dissertation von B. Blank, Universität Zürich, Juli 1973.