

159. Synthese von 5,6-Epimino-5,6-dihydro- β -jonon

von Ernst Peter Müller

Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Innsbruck, Innrain 52a,
A-6020 Innsbruck

(7. V. 82)

Synthesis of 5,6-Epimino-5,6-dihydro- β -ionone

Summary

In order to synthesize the title compound **5** the 2-azidoalcohols **3** and **4** were treated with various nucleophilic phosphorus compounds. It was found that the course of the reaction depends strongly upon the kind of nucleophilic phosphorus derivative used.

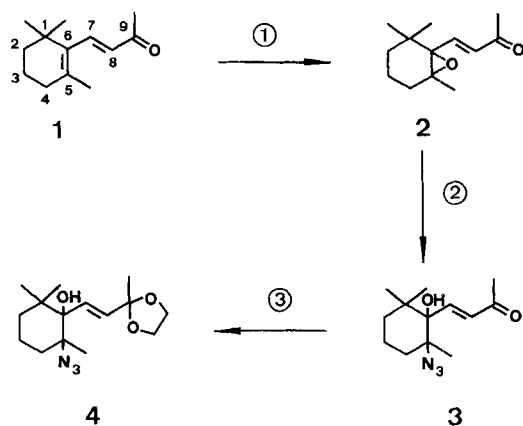
1. Einleitung. – Die Synthese von 5,6-Epimino-5,6-dihydro- β -jonon¹⁾ wurde aus mehreren Gründen in Angriff genommen: 1) Durch Einführung einer Stickstofffunktion in β -Jonon wird ein Zugang zu unnatürlichen N-haltigen Jononen und Carotinoiden eröffnet; 2) aufgrund der Aziridin-Teilstruktur ist biologische Aktivität nicht auszuschliessen [1]; 3) Untersuchungen über den Einfluss des N-Atoms auf das thermische und photochemische Verhalten im Vergleich zu den bereits untersuchten O- und C-analogen Verbindungen [2] werden ermöglicht; 4) unseres Wissens ist bislang noch kein α,β -ungesättigtes γ,δ -Epimino-enon beschrieben.

2. Herstellung. – Zunächst wurde daran gedacht, mit Hilfe einer der bekannten einstufigen Aziridinsynthesen von β -Jonon (**1**) ausgehend die Zielverbindung **5** zu erstellen. Da in orientierenden Versuchen weder mit Diphenylsulfimid [3] noch mit Azidoameisensäureester [4], vermutlich aufgrund sterischer Hinderung, eine direkte Einführung der Epiminogruppierung gelang, wurde folgender Synthesepplan entwickelt: An dem durch Epoxydierung von β -Jonon (**1**) leicht erhältlichen 5,6-Epoxy-5,6-dihydro- β -jonon (**2**) [5] sollte zuerst mit einem N-Nucleophil der Epoxidring geöffnet werden; das N-haltige Zwischenprodukt sollte dann direkt oder über weitere Stufen in die Zielverbindung übergeführt werden.

Zuerst wurde versucht, **2** zu einem 2-Aminoalkohol umzusetzen; da tetrasubstituierte Epoxide aus sterischen Gründen nur sehr schwer von Aminen angegriffen werden [6], war es nicht weiter überraschend, dass eine Reaktion im gewünschten Sinne zwischen **2** und Benzylamin nicht gelang. Mit dem weniger raumbeanspru-

¹⁾ Alle Jonon-Derivate werden nach der Carotinoid-Nomenklatur numeriert. Systematische Namen sind im *Exper. Teil* angegeben.

Schema 1



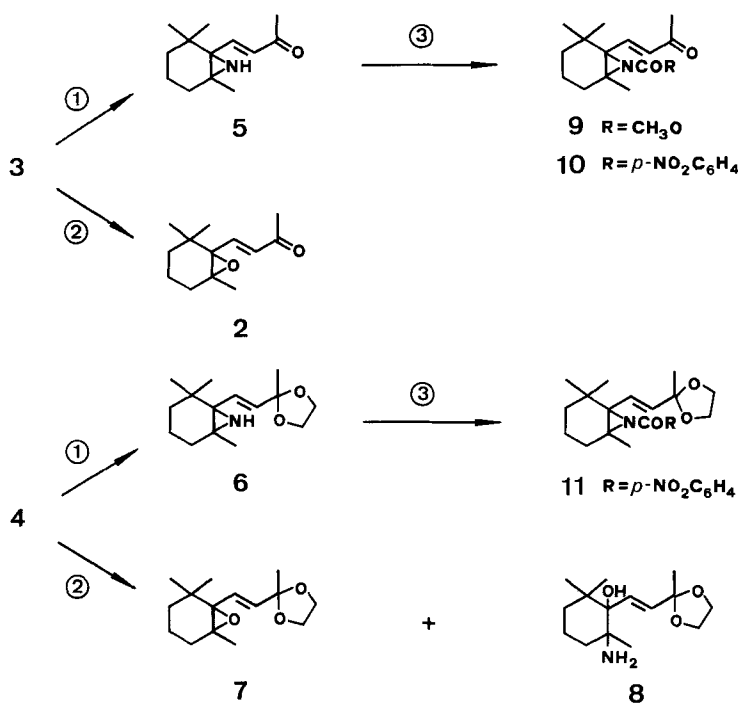
- ① $m\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CO}_3\text{H}$; 98% ② a) $\text{NaN}_3/\text{MgCl}_2$; 41% b) $\text{NaN}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$; 36%
 ③ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}/\text{H}^+$; 85%

chenden, guten Nucleophil Azid-Ion konnte hingegen der Epoxidring leicht zum Azidhydrin 3 geöffnet werden. Letzteres und das daraus unter den üblichen Bedingungen hergestellte Acetal 4 wurden den Bedingungen der modifizierten *Staudinger-Reaktion* – Umsetzung eines 2-Azidoalkohols mit dreibindigen Phosphorverbindungen [7] – unterworfen. Dabei zeigte sich, dass der Reaktionsverlauf je nach Art der verwendeten nucleophilen P-Verbindung unterschiedlich ist: während mit Trimethylphosphit oder Triäthylphosphit Bildung der Aziridine 5 bzw. 6 in hoher Ausbeute erfolgte, wurden mit Tributylphosphin oder mit Triphenylphosphin komplexe, *aziridin-freie* Gemische erhalten. Aus den durch Umsetzung von 3 mit Phosphinen entstandenen Gemischen wurde nach Säulenchromatographie als einzige definierte Verbindung 5,6-Epoxy-5,6-dihydro- β -jonon (2) isoliert; die in geringer Menge gebildeten basischen Verbindungen erwiesen sich vermutlich als Folge intermolekularer Kondensationsprozesse als zu instabil, um isoliert werden zu können. Die Reaktion von 4 mit Phosphinen führte unter gleichen Bedingungen zum 5,6-Epoxy-5,6-dihydro- β -jonon-acetal (7) und zum Aminohydroxyacetal 8.

3. Strukturbelege. – Anhand der instrumentalanalytischen Daten (s. *Exper. Teil*) können die Strukturen der Verbindungen 3–8 als weitgehend gesichert angesehen werden. Zusätzlich durchgeführte strukturbelegende Reaktionen sind im folgenden beschrieben.

Azidhydrin 3. Die instrumentalanalytischen Daten lassen keine Aussage darüber zu, ob das 5-Azido-6-hydroxy-5,6-dihydro- β -jonon (3) oder das isomere 6-Azido-5-hydroxy-5,6-dihydro- β -jonon vorliegt. Bei der Umsetzung mit Mesylchlorid/Triäthylamin nach [8] oder mit Mesylchlorid/Pyridin nach [9] sollte 3 nicht reagieren, während die isomere Verbindung sowohl mesyliert wie auch dehydratisiert werden sollte (vgl. [10]). In beiden Fällen wurde eingesetztes Azidhydrin quantitativ unverändert wiedergewonnen, wodurch die Struktur von 3 gesichert ist. Sie entspricht im übrigen auch der Erwartung, dass der Angriff des Azid-Ions am sterisch weniger gehinderten C(5)-Atom erfolgt.

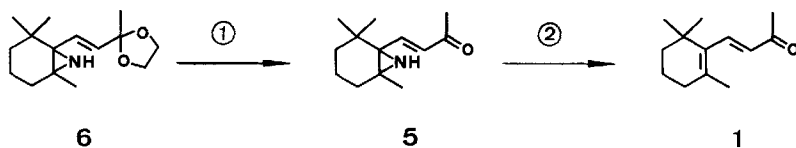
Schema 2



① P(OR)₃ ② PR₃ ③ RCOCl/K₂CO₃

Epimino-enon 5. Das Vorliegen eines Aziridinringes in 5 wird durch die charakteristische (N–H)-Streckschwingung (3300 cm⁻¹) bzw. die typische Lage des ¹H-NMR.-Signals von NH (< 1 ppm) bestätigt, ferner durch Überführung von 5 in das Urethan 9 und das *p*-Nitrobenzamid 10, deren analytische Daten strukturelegend sind²⁾. Die Erhaltung des Jonon-Kohlenstoffgerüsts wird durch die Desaminierung von 5 zu β-Jonon (1) im System Isopentylnitrit/Triäthylamin [11] belegt.

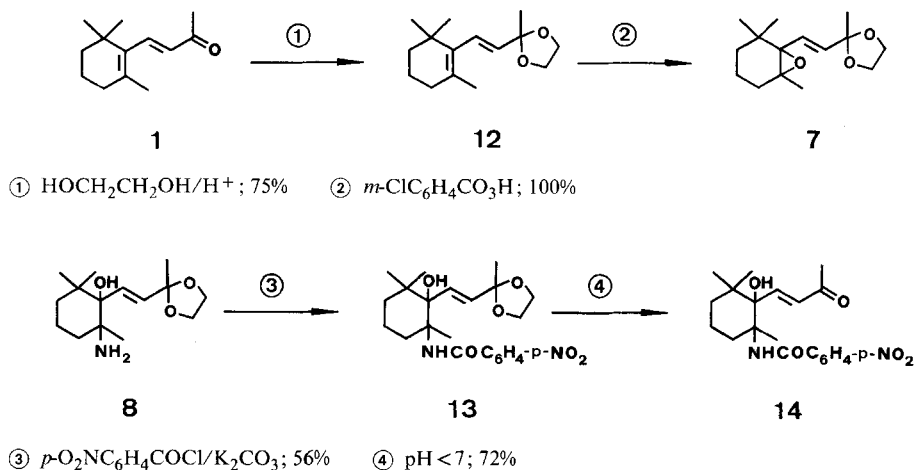
Schema 3



① H⁺/H₂O; 98% ② Isopentylnitrit/Et₃N; 43%

²⁾ *N*-Methylierung mittels Methyljodid/K₂CO₃ oder Methansulfonsäure-methylester/K₂CO₃ gelang vermutlich aufgrund sterischer Hinderung ebensowenig wie eine Addition von Acrylonitril oder Acrylsäure-methylester. Das Epimino-enon 5 wurde aus allen Ansätzen unverändert wiedergewonnen.

Schema 4



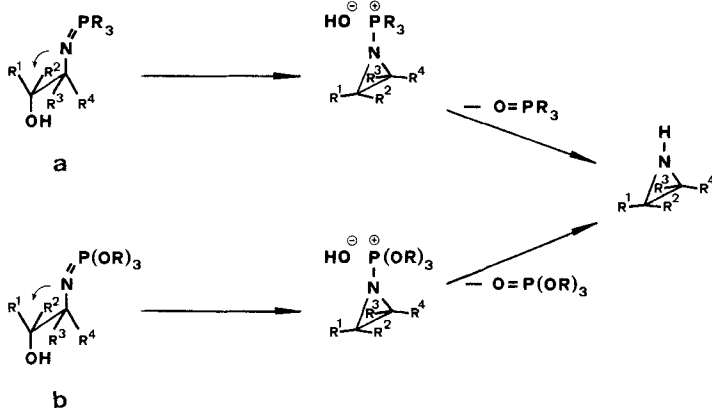
Epimino-acetal 6. Die Struktur von 6 wird durch die Hydrolyse zu 5 und durch die analytischen Daten des Acylierungsproduktes 11 zusätzlich gesichert.

Epoxy-acetal 7. Zur Sicherstellung der Struktur wurde 7 auf unabhängigem Weg hergestellt. Die Epoxydierung des aus β -Jonon (1) und Äthylenglycol unter den üblichen Bedingungen erhaltenen Acetals 12 erfolgte erwartungsgemäss an der höher substituierten Doppelbindung unter Bildung von 7. Letzteres erwies sich nach DC-, IR.- und ^1H -NMR.-Spektrum als identisch mit der nach Umsetzung von 4 mit Phosphinen erhaltenen Substanz.

Aminohydroxyacetal 8. Zur weiteren Stützung der Struktur wurde 8 in die *p*-Nitrobenzamide 13 bzw. 14 übergeführt, deren instrumentalanalytische Daten das Vorliegen des aus 4 im Sinne der *Staudinger*-Reaktion entstandenen 8 bestätigen.

4. Diskussion. – Azidhydrine wurden von *Blum et al.* [7] sowohl mit Phosphinen wie auch mit Phosphiten erfolgreich zu 9,10-Epimino-9,10-dihydrophenanthren umgesetzt. Unsere Untersuchungen an den von Jononen abgeleiteten 2-Azidoalkoholen und weiteren aliphatischen Azidhydrinen [12] zeigen im Gegensatz dazu eine starke Abhängigkeit des Reaktionsverlaufes von den verwendeten nucleophilen P-Verbindungen. Mögliche Gründe für dieses unterschiedliche Verhalten seien im folgenden angeführt: aus Untersuchungen zum Mechanismus der *Staudinger*-Reaktion ist bekannt, dass nach N_2 -Abspaltung aus dem Primäraddukt ein Iminophosphoran gebildet wird; durch nucleophile Substitution der Hydroxygruppe in den aus Phosphinen und 2-Azidoalkoholen erhaltenen 2-Hydroxyalkanimino-phosphoranen **a** entstehen Aziridinyl-phosphoniumhydroxide, die Phosphinoxid abspalten und in Aziridine übergehen [7]. Ein ganz ähnlicher Reaktionsverlauf über einen 2-Hydroxy-alkanimidophosphorsäureester **b** kann auch für die Umsetzung eines Azidhydrins mit Trialkylphosphit angenommen werden (vgl. [13]); nach Ringschluss zum Aziridinyl(trialkoxy)-phosphoniumhydroxid wird durch Abspaltung von Trialkylphosphat das Aziridin erhalten.

Schema 5



Im Falle der Umsetzungen von **3** und **4** scheint im Zwischenprodukt **b** das N-Atom hinreichend nucleophil zu sein, die Reaktion nach **5** bzw. **6** zu ermöglichen, während in **2** diese Nucleophilie zu gering ist, so dass andere Reaktionswege beschritten werden (Bildung von **2** bzw. **7**, **8** u. a.). Dass die in der Literatur beschriebenen Umsetzungen von 2-Azidoalkoholen mit Phosphinen Aziridine ergaben, könnte auch darin begründet sein, dass die Alkoholfunktion primär oder sekundär und damit im Vergleich zu den hier beschriebenen tertiären Alkoholen leichter zu substituieren war. Eine genauere Festlegung der den Reaktionsverlauf bestimmenden Parameter scheint jedoch erst nach eingehenderen Untersuchungen möglich.

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der ETHZ und die NMR- und Massenspektren in der Instrumentalabteilung der ETHZ ausgeführt. Herrn D. Manser (Elementaranalysen), Fr. B. Brandenberg und den Herrn K. Hiltbrunner und F. Bangerter (NMR.) sowie Frau L. Golgowski und Prof. J. Seibl (MS.) sei dafür herzlich gedankt.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Die Schmelzpunkte (Smp.) wurden auf einem Reichert-Mikroskop mit Kofler-Mikroheiztisch bestimmt und sind nicht korrigiert. – Bei Kugelrohrdestillation ist die Ofentemperatur, ansonsten der intern gemessene Siedebereich als Siedepunkt (Sdp.) angegeben. – Für die Dünnschichtchromatographie (DC.) wurden Macherey-Nagel-POLYGRAM SIL G/UV₂₅₄ Kunststoff-Plättchen benützt. Nachweis der Substanzflecken: UV.-Licht, Einwirkung von Joddämpfen, Besprühen mit konz. H₂SO₄ und anschliessendes Erhitzen auf 140° oder Besprühen mit 1proz. wässr. KMnO₄-Lösung. – Für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel Merck (Korngrösse 0,063–0,2 mm), für die Mitteldrucksäulenchromatographie Kieselgel Merck (Korngrösse 0,04–0,063 mm) verwendet. – Die UV.-Spektren wurden mit einem Gilford Spektrophotometer 250 aufgenommen. Angabe von λ_{max} (ε) in nm (S=Schulter). – Die IR.-Spektren wurden als ca. 5proz. Lösungen, falls nicht anders vermerkt, in CCl₄ mit einem Beckmann Acuculab 2 aufgenommen. Angaben in Wellenzahlen (cm⁻¹); s=stark, m=mittel, w=schwach, br.=breit, S=Schulter. – Die ¹H-NMR.-Spektren wurden in CDCl₃ (Ausnahmen sind erwähnt) mit einem JEOL JNM-PMX 60- oder einem Varian-HA-100-Gerät gemessen. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm bezüglich TMS (=0 ppm) als internem Standard angegeben; s=Singulett, d=Dublett, t=Triplett,

qa = Quadruplett, m = Multiplett, $br.$ = breites, undeutlich strukturiertes Signal, J = Kopplungskonstante in Hz, $w_{1/2}$ = Signalbreite in Hz auf halber Höhe. Die durch elektronische Integration bestimmte Protonenanzahl stimmt mit der getroffenen Zuordnung überein. – Die ^{13}C -NMR.-Spektren wurden mit einem Varian-XL-100- oder einem Bruker WM-300-Gerät in $CDCl_3$ als Lösungsmittel aufgenommen (Ausnahmen sind erwähnt). Die Linienfrequenzen sind den 1H -breitband-entkoppelten und die Multiplizität der Signale den 1H -off-resonance-entkoppelten Spektren entnommen. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm bzgl. TMS (= 0 ppm) als internem Standard angegeben. Abkürzungen: s. 1H -NMR. Die Massenspektren (MS.) wurden auf einem Hitachi-Perkin-Elmer RMU-6M aufgenommen; Angabe von (m/z) , in Klammern die Intensität in % bzgl. des Basispiks (100%). In der Regel sind Pike mit < 10% nicht angeführt.

Synthese von 5-Azido-6-hydroxy-5,6-dihydro- β -jonon (= (3E)-4-(2-Azido-1-hydroxy-2,6,6-trimethylcyclohexyl)-3-buten-2-on; **3**). – a) Eine Mischung aus 20,8 g (0,1 mol) 5,6-Epoxy-5,6-dihydro- β -jonon (**2**) [5], 30,5 g (0,15 mol) $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ und 26,0 g (0,4 mol) NaN_3 wird in 150 ml Methanol unter Rühren und Rückfluss erhitzt (N_2 -Atmosphäre). Nach 5 Tagen wird das ausgefallene $Mg(OH)_2$ über Celite abfiltriert, das Filtrat i. V. eingengt, mit ges. NaCl-Lösung verdünnt und mit Essigester extrahiert. Die org. Phase wird über $MgSO_4$ getrocknet und i. V. eingedampft und der kristalline Rückstand aus Toluol/Petroläther umkristallisiert: 10,3 g (41%) **3**.

b) Eine Mischung aus 20,8 g (0,1 mol) **2**, 21,2 g (0,4 mol) NH_4Cl und 26,0 g (0,4 mol) NaN_3 wird in 300 ml 80proz. Äthanol 5 Tage unter Rückfluss erhitzt. Die dunkel gefärbte Lösung wird mit ges. NaCl-Lösung verdünnt und mit Essigester extrahiert. Die org. Phase wird wie unter a) beschrieben aufgearbeitet: 9,0 g (36%) **3** als farblose Kristalle, Smp. 124° . – UV. (0,565 mg in 20 ml Pentan): 221 (13'000). – IR. ($CHCl_3$): 3620m, 3500m br., 3040w s, 3000m, 2950s, 2880m, 2100s, 1670s, 1645m, 1625m, 1455m, 1420m s, 1385m s, 1375m s, 1360s, 1250s, 1200s s, 1180m, 1105m, 1055m, 985s, 895w. – 1H -NMR.: 0,81, 1,21, 1,22 (3 s, 2 $H_3C-C(1)$ und $H_3C-C(5)$); 1,10–1,95 (br. m, $H_2C(2)$, $H_2C(3)$ und $H_2C(4)$); 1,81 (s, D_2O -Austausch, $HO-C(6)$); 2,28 (s, $H_3C-C(9)$); 6,29 (d, $J=16$, $H-C(8)$); 7,09 (d, $J=16$, $H-C(7)$). – ^{13}C -NMR.: 18,07 (t, C(3)); 22,44, 24,76, 26,72, 27,21 (4 qa, 2 $CH_3-C(1)$, $CH_3-C(5)$ und $CH_3-C(9)$); 32,42 (t, C(4)); 35,82 (t, C(2)); 38,67 (s, C(1)); 65,89 (s, C(5)); 78,82 (s, C(6)); 131,61 (d, C(8)); 148,20 (d, C(7)); 198,40 (s, C(9)). – MS.: 251 (2, M^+ , $C_{13}H_{21}N_3O_2$), 223 (12), 208 (19), 205 (17), 190 (19), 180 (37), 167 (19), 162 (16), 152 (21), 140 (23), 139 (30), 138 (21), 126 (56), 125 (68), 124 (23), 123 (25), 122 (12), 112 (14), 111 (30), 110 (34), 109 (34), 107 (14), 99 (14), 98 (70), 97 (65), 96 (31), 95 (34), 94 (12), 93 (12), 85 (14), 84 (28), 83 (25), 82 (21), 81 (21), 79 (16), 77 (16), 71 (21), 70 (62), 69 (93), 68 (25), 67 (19), 58 (25), 57 (56), 56 (20), 55 (77), 53 (19), 43 (100), 42 (44), 41 (75), 39 (23).

$C_{13}H_{21}N_3O_2$ (251,33) Ber. C 62,12 H 8,42 N 16,86% Gef. C 62,20 H 8,45 N 16,76%

Synthese von 5-Azido-6-hydroxy-5,6-dihydro- β -jonon-äthylencetal (= (3E)-4-(2-Azido-1-hydroxy-2,6,6-trimethylcyclohexyl)-3-buten-2-on-äthylencetal; **4**). Eine Lösung von 5,02 g (0,02 mol) **3**, 6,2 g (0,1 mol) Äthylenglycol und 50 mg (0,26 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure in 150 ml Benzol wird am Wasserabscheider 12 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit ges. $NaHCO_3$ -Lösung neutralgewaschen, die org. Phase über $MgSO_4$ getrocknet und i. V. eingedampft. Der kristalline Rückstand wird aus Pentan umkristallisiert: 5,0 g (85%) **4** als farblose Kristalle, Smp. 76° (Pentan). – IR.: 3620m, 3530m br., 3340w, 2990s s, 2940s, 2880s, 2670w, 2520w, 2090s, 1670w, 1470m, 1450m, 1380m s, 1370s, 1335w, 1260s, 1205s, 1175s, 1110m, 1090s, 1050m s, 1035s, 975s, 945m, 890w, 860m. – 1H -NMR.: 0,78, 1,16, 1,18 (3 s, 2 $H_3C-C(1)$ und $H_3C-C(5)$); 1,47 (s, $H_3C-C(9)$); 1,00–2,00 (br. m, $H_2C(2)$, $H_2C(3)$, $H_2C(4)$ und $HO-C(6)$, D_2O -Austausch); 3,92 (m, OCH_2CH_2O); 5,62 (d, $J=16$, $H-C(7)$); 6,15 (d, $J=16$, $H-C(8)$). – ^{13}C -NMR.: 18,18 (t, C(3)); 22,07, 24,72, 25,32, 26,69 (4 qa, 2 $CH_3-C(1)$, $CH_3-C(5)$ und $CH_3-C(9)$); 32,89 (t, C(4)); 35,91 (t, C(2)); 38,26 (s, C(1)); 64,50 (2 t, OCH_2CH_2O); 65,73 (s, C(5)); 78,15 (s, C(6)); 107,61 (s, C(9)); 130,87, 131,77 (2 d, C(7) und C(8)). – MS.: 295 (gerade noch sichtbar, M^+ , $C_{15}H_{25}N_3O_3$), 211 (10), 169 (10), 149 (16), 142 (37), 141 (21), 126 (58), 113 (11), 111 (10), 109 (12), 99 (10), 98 (30), 97 (21), 95 (11), 87 (100), 84 (18), 83 (19), 73 (63), 71 (12), 70 (32), 69 (56), 58 (19), 57 (60), 55 (32), 53 (10), 45 (16), 43 (61), 42 (16), 41 (30).

$C_{15}H_{25}N_3O_3$ (295,38) Ber. C 60,99 H 8,53 N 14,23% Gef. C 61,02 H 8,71 N 14,08%

Synthese von 5,6-Epimino-5,6-dihydro- β -jonon (= (3E)-4-(1,2-Epimino-2,6,6-trimethylcyclohexyl)-3-buten-2-on; **5**). Eine Lösung von 5,02 g (0,02 mol) **3** in 100 ml abs. Methylenchlorid wird mit 6,64 g (0,04 mol) Triäthylphosphit versetzt und 24 Std. unter schwachem Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird 4mal mit verd. Essigsäure extrahiert, die wässrige Phase durch Zugabe von ges. Na_2CO_3 -Lösung ba-

sisch gestellt und mit Methylenchlorid extrahiert. Das nach Trocknen über MgSO_4 und Verdampfen der org. Phase i. V. zurückbleibende gelbliche Öl wird i. HV. destilliert: 3,1 g (75%) **5** farblose Kristalle, Smp. 35° , Sdp. $65^\circ/0,05$ Torr. – UV. (0,764 mg in 20 ml Pentan): 217 (9'100), 254 (5'800). UV. (5,833 mg in 5 ml Pentan): 328 (57), Endabsorption bis 400. – IR.: 3370w, 3300m, 3030m S, 2950s, 2920s S, 2860s, 1685s, 1670s, 1615s, 1455s, 1375s, 1350s, 1300m, 1260s S, 1245s, 1210m, 1165m, 1080m, 1050m, 1020m, 970s, 925m, 855m, 845m. – $^1\text{H-NMR}$.: 0,74 (br. s, D_2O -Austausch, HN); 0,90, 1,06, 1,14 (3 s, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1)$ und $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(5)$); 1,10–1,90 (br. m, $\text{H}_2\text{C}(2)$, $\text{H}_2\text{C}(3)$ und $\text{H}_2\text{C}(4)$); 2,23 (s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(9)$); 6,18 (d, $J=16$, $\text{H}-\text{C}(8)$); 7,08 (d, $J=16$, $\text{H}-\text{C}(7)$). – $^{13}\text{C-NMR}$.: 17,11 (t, C(3)); 23,26, 26,24, 27,08, 27,52 (4 qa, 2 $\text{CH}_3-\text{C}(1)$, $\text{CH}_3-\text{C}(5)$ und $\text{CH}_3-\text{C}(9)$); 29,88 (t, C(4)); 32,98 (s, C(1)); 35,43 (t, C(2)); 43,06 (s, C(5)); 52,33 (s, C(6)); 132,64 (d, C(8)); 146,22 (d, C(7)); 196,71 (s, C(9)). – MS.: 207 (16, M^+ , $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{NO}$), 192 (12), 189 (20), 174 (43), 165 (13), 164 (100), 150 (18), 149 (14), 136 (13), 135 (14), 134 (13), 123 (36), 122 (34), 108 (19), 107 (17), 94 (11), 91 (14), 79 (21), 77 (10), 70 (16), 55 (12), 53 (12), 43 (28), 42 (13), 41 (27), 39 (15).

$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{NO}$ (207,32) Ber. C 73,69 H 10,01 N 6,56%³ Gef. C 73,88 H 10,10 N 6,40%

Synthese von 5,6-Methoxycarbonylepimino-5,6-dihydro- β -jonon (= (3E)-4-(1,2-Methoxycarbonylepimino-2,6,6-trimethylcyclohexyl)-3-buten-2-on; **9**). In einem Dreiphasensystem (10 ml Äther, 5 Tropfen Wasser, 1,5 g K_2CO_3) werden 0,7 g (3,4 mmol) **5** bei 0° unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 0,5 g (5,3 mmol) Chlorameisensäure-methylester in 2 ml Äther versetzt. Nach 5 Std. wird mit Wasser verdünnt, die org. Phase abgetrennt, über MgSO_4 getrocknet und i. V. eingedampft. Das zurückbleibende Öl wird im Kugelrohr destilliert: 0,77 g (86%) **9**, farblose, glasige Substanz, Sdp. $110^\circ/0,05$ Torr. – UV. (0,721 mg in 10 ml Pentan): 220 (10'400), 331 (55). – IR.: 3030w S, 2950s, 2860s, 1710s, 1675s, 1620m, 1440m S, 1430s, 1390m S, 1375m, 1355s, 1260s, 1200m, 1160m, 1135w, 1105m, 1065w S, 1030m, 980m, 960w S. – $^1\text{H-NMR}$.: 1,00, 1,08, 1,16 (3 s, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1)$ und $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(5)$); 1,20–2,20 (br. m, $\text{H}_2\text{C}(2)$, $\text{H}_2\text{C}(3)$ und $\text{H}_2\text{C}(4)$); 2,24 (s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(9)$); 3,67 (s, H_3CO); 6,21 (d, $J=17$, $\text{H}-\text{C}(8)$); 7,01 (d, $J=17$, $\text{H}-\text{C}(7)$). – $^{13}\text{C-NMR}$.: 16,39 (t, C(3)); 21,53, 24,93, 26,78, 27,07 (4 qa, 2 $\text{CH}_3-\text{C}(1)$, $\text{CH}_3-\text{C}(5)$ und $\text{CH}_3-\text{C}(9)$); 27,92 (t, C(4)); 33,89 (s, C(1)); 34,28 (t, C(2)); 52,03 (qa, COOCH_3); 46,96 (s, C(5)); 55,30 (s, C(6)); 134,70 (d, C(8)); 139,42 (d, C(7)); 158,75 (s, COOCH_3); 196,78 (s, C(9)). – MS.: 265 (9, M^+ , $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{NO}_3$), 222 (27), 209 (17), 208 (34), 207 (100), 194 (21), 192 (42), 180 (37), 167 (13), 166 (65), 152 (54), 150 (18), 148 (16), 147 (29), 134 (11), 133 (24), 128 (13), 121 (11), 108 (13), 107 (25), 105 (12), 96 (11), 93 (11), 91 (15), 81 (13), 79 (18), 77 (13), 67 (14), 66 (14), 59 (18), 56 (48), 55 (23), 54 (17), 53 (21), 43 (62), 42 (14), 41 (37).

$\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{NO}_3$ (265,33) Ber. C 67,90 H 8,74 N 5,28% Gef. C 67,84 H 8,84 N 5,20%

Synthese von 5,6-(p-Nitrobenzoyl)epimino-5,6-dihydro- β -jonon (= 3E)-4-(2,2,6-Trimethyl-1,6-(p-nitrobenzoyl)epimino)cyclohexyl)-3-buten-2-on; **10**). Analog zur Herstellung von **9** werden 0,56 g (2,7 mmol) **5** mit 0,8 g (4,3 mmol) p-Nitrobenzoylchlorid umgesetzt und aufgearbeitet: 0,8 g (83%) **10**, gelbliche Kristalle, Smp. 105° (Methanol). – UV. (1,016 mg in 20 ml Äthanol): 218 (18'300), 261 (16'000). – IR.: 3100w, 3050w, 2960s, 2940s, 2870m, 1690m S, 1655s, 1620m, 1600m, 1520s, 1450m, 1400m, 1370s, 1355s, 1335s, 1275s, 1240s, 1160m, 1120m, 1005w, 975m, 920w, 860w, 840m. – $^1\text{H-NMR}$.: 0,99, 1,07, 1,21 (3 s, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1)$ und $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(5)$); 1,10–2,20 (br. m, $\text{H}_2\text{C}(2)$, $\text{H}_2\text{C}(3)$ und $\text{H}_2\text{C}(4)$); 2,29 (s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(9)$); 6,19 (d, $J=17$, $\text{H}-\text{C}(8)$); 7,35 (d, $J=17$, $\text{H}-\text{C}(7)$); 7,95, 8,23 (intensive Linien, $AA'XX'$ -System, $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}$). – $^{13}\text{C-NMR}$.: 16,58 (t, C(3)); 23,40, 25,71, 26,97, 28,08 (4 qa, 2 $\text{CH}_3-\text{C}(1)$, $\text{CH}_3-\text{C}(5)$ und $\text{CH}_3-\text{C}(9)$); 28,70 (t, C(4)); 34,61 (t, C(2)); 34,73 (s, C(1)); 50,85 (s, C(5)); 55,56 (s, C(6)); 135,24 (d, C(8)); 139,24 (d, C(7)); 123,68, 129,21 (2 d), 141,39, 149,81 (2 s, arom. C); 172,65 (s, ArCO); 197,62 (s, C(9)). – MS.: 356 (3, M^+ , $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$), 207 (15), 206 (100), 164 (11), 163 (44), 150 (17), 149 (11), 148 (27), 123 (31), 122 (24), 104 (19), 76 (14), 70 (11), 43 (50), 41 (15).

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$ (356,42) Ber. C 67,40 H 6,79 N 7,86% Gef. C 67,49 H 6,88 N 7,86%

Synthese von 5,6-Epimino-5,6-dihydro- β -jonon-äthylenacetal (= (3E)-4-(1,2-Epimino-2,6,6-trimethylcyclohexyl)-3-buten-2-on-äthylenacetal; **6**). Eine Lösung von 4,8 g (16,3 mmol) **4** in 100 ml abs. Methylenchlorid wird mit 5,4 g (33 mmol) Triäthylphosphit versetzt und 40 Std. unter schwachem Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird analog zur Herstellung von **5** aufgearbeitet: 2,4 g (59%) **6**, farbloses Öl, Sdp. $100^\circ/0,04$ Torr. – IR.: 3020w S, 2960s S, 2920s, 2860s, 1660w, 1450w, 1395w, 1365s, 1350m S, 1335w, 1300m S, 1255m, 1210s, 1190s, 1145m, 1080m, 1025s, 965m, 930m, 850s. – $^1\text{H-NMR}$. (CCl_4): 0,15 (br. s, D_2O -Austausch, HN); 0,87, 1,03, 1,07 (3 s, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1)$ und $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(5)$); 1,35 (s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(9)$); 0,80–2,20

³) Die Analysensubstanz enthielt ca. 0,1 mol Kohlensäure; die berechneten Werte wurden dahingehend korrigiert.

(br. *m*, $\text{H}_2\text{C}(2)$, $\text{H}_2\text{C}(3)$ und $\text{H}_3\text{C}(4)$); 3,80 (*m*, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 5,32 (*d*, $J=16$, $\text{H}-\text{C}(7)$); 6,05 (*d*, $J=16$, $\text{H}-\text{C}(8)$). – MS.⁴⁾: 251 (8, M^+ , $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{NO}_2$), 206 (15), 164 (30), 163 (16), 148 (10), 94 (25), 87 (50), 86 (32), 79 (12), 70 (18), 69 (12), 43 (100), 42 (30), 41 (37).

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{NO}_2$ (251,37) Ber. C 70,41 H 9,86 N 5,44%⁵⁾ Gef. C 70,38 H 9,48 N 5,63%

Synthese von 5,6-(*p*-Nitrobenzoyl)epimino-5,6-dihydro- β -jonon-äthylencacetal (= (3*E*)-4-(2,2,6-Trimethyl-1,6-(*p*-nitrobenzoyl)epimino-cyclohexyl)-3-buten-2-on-äthylencacetal; **11).** Analog zur Herstellung von **9** werden 1,43 g (5,7 mmol) **6** mit 1,2 g (6,5 mmol) *p*-Nitrobenzoylchlorid umgesetzt und aufgearbeitet: 1,95 g (86%) **11**, gelbliche Kristalle, Smp. 124° (Zers., Methanol). – IR.: 3100_w, 3050_w, 2940_s, 2870_m, 1655_s, 1595_m, 1520_s, 1450_m, 1400_m, 1380_m S, 1370_s, 1335_s, 1305_m S, 1275_s, 1250_m S, 1185_m, 1120_m, 1090_m, 1030_s, 970_w, 860_m, 840_m. – ¹H-NMR.: 0,97, 1,04, 1,15 (3 *s*, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1)$ und $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(5)$); 1,44 (*s*, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(9)$); 0,80–2,30 (br. *m*, $\text{H}_2\text{C}(2)$, $\text{H}_2\text{C}(3)$ und $\text{H}_2\text{C}(4)$); 3,90 (*m*, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 5,61 (*d*, $J=16$, $\text{H}-\text{C}(7)$); 6,37 (*d*, $J=16$, $\text{H}-\text{C}(8)$); 7,93, 8,21 (intensive Linien, $AA'XX'$ -System, $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}$). – ¹³C-NMR.: 16,67 (*t*, $\text{C}(3)$); 23,62, 24,90, 25,80, 28,07 (4 *qa*, 2 $\text{CH}_3-\text{C}(1)$, $\text{CH}_3-\text{C}(5)$ und $\text{CH}_3-\text{C}(9)$); 28,92 (*t*, $\text{C}(4)$); 34,43 (*s*, $\text{C}(1)$); 34,70 (*t*, $\text{C}(2)$); 49,96 (*s*, $\text{C}(5)$); 55,62 (*s*, $\text{C}(6)$); 64,54, 64,65 (2 *t*, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 107,10 (*s*, $\text{C}(9)$); 123,13 (*d*, $\text{C}(7)$); 136,34 (*d*, $\text{C}(8)$); 123,65, 129,09 (2 *d*), 142,20, 149,75 (2 *s*, arom. C); 172,73 (*s*, ArCO). – MS.: 400 (6, M^+ , $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_5$), 251 (17), 250 (100), 178 (13), 164 (12), 150 (16), 104 (15), 87 (83), 43 (26).

$\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_5$ (400,48) Ber. C 65,98 H 7,05 N 6,99% Gef. C 66,10 H 7,09 N 7,17%

Umsetzung von 3 mit Triphenylphosphin. Unter Stickstoff und in Gegenwart von Molekularsieben 3 Å werden 50 mg (0,2 mmol) **3** mit 52 mg (0,2 mmol) Triphenylphosphin in 5 ml abs. Acetonitril unter Rückfluss erhitzt, bis kein Ausgangsmaterial mehr nachweisbar ist (ca. 48 Std., DC-Kontrolle). Der Eindampfrückstand, der eine Vielzahl von Verbindungen, aber kein **5** enthält, wird an der 100fachen Menge Kieselgel (Laufmittel Methylenchlorid) chromatographiert; als einheitliche Substanz fallen 10 mg (25%) 5,6-Epoxy-5,6-dihydro- β -jonon (**2**) an. Die Substanz ist aufgrund des DC-Verhaltens, des IR. und ¹H-NMR. identisch mit der nach [5] hergestellten Verbindung.

Umsetzung von 3 mit Tributylphosphin. Eine Lösung von 1,25 g (5 mmol) **3** in 20 ml abs. Lösungsmittel (CHCl_3 , THF oder CH_3CN) wird mit 1,5 g (7,5 mmol) frisch destilliertem Tributylphosphin versetzt und bei RT. gerührt (N_2 -Atmosphäre). Nach ca. 2 Std. ist im DC. kein Ausgangsmaterial mehr nachweisbar. Das Lösungsmittel wird i. V. bei RT. verdampft und der Rückstand zwischen CH_2Cl_2 und verd. Essigsäure verteilt. Unter den in der org. Phase enthaltenen Verbindungen werden Tributylphosphin, Tributylphosphinoxid und **2** [5] im DC. identifiziert. Aus der basisch gestellten wässrigen Phase werden durch Extraktion mit CH_2Cl_2 0,6 g eines sich rasch verändernden Basengemisches erhalten; das Vorliegen von **5** im Basengemisch kann aufgrund der DC.-Befunde ausgeschlossen werden.

Umsetzung von 4 mit Triphenylphosphin. In 10 ml abs. THF werden 0,5 g (1,7 mmol) **4** mit 1,0 g (3,8 mmol) Triphenylphosphin unter Rückfluss erhitzt (N_2 -Atmosphäre), bis kein Ausgangsmaterial mehr nachweisbar ist (ca. 4 Tage, DC-Kontrolle). Der eine Vielzahl von Verbindungen enthaltende Eindampfrückstand wird an der 100fachen Menge Kieselgel mit CH_2Cl_2 /Essigester 9:1 chromatographiert; als einheitliche Substanz fallen 50 mg (12%) 5,6-Epoxy-5,6-dihydro- β -jonon-äthylencacetal (**7**) an. Die Substanz entspricht im DC., und ¹H-NMR. der durch Epoxydierung von β -Jonon-äthylencacetal (**12**) erhaltenen Verbindungen (s. unten).

Umsetzung von 4 mit Tributylphosphin. Eine Lösung von 2,95 g (0,01 mol) **4** in 50 ml abs. Acetonitril (bzw. THF) wird mit 2,4 g (0,012 mol) frisch destilliertem Tributylphosphin versetzt und bei 80° (Acetonitril) bzw. 50° (THF) gehalten (N_2 -Atmosphäre) bis kein Ausgangsmaterial mehr vorhanden ist (ca. 2 Std., DC-Kontrolle). Dann wird das Lösungsmittel i. V. verdampft. Unter den zahlreichen Verbindungen des Rückstandes lässt sich im DC. kein **6** feststellen. Der Rückstand wird an 250 g Kieselgel Mitteldruck-chromatographiert; als Laufmittel dient vorerst Petroläther/Äther, dann werden wachsende Anteile Essigester und schliesslich Äthanol bis zur Zusammensetzung Essigester/Äthanol 9:1 zugesetzt. Ergebnis: 100 mg (4%) **7** und 3,4 g Gemisch aus **8** und Tributylphosphinoxid; durch Aufarbeitung auf Basen können daraus 0,6 g (22%) **8** erhalten werden. Die Substanz **7** entspricht im DC., IR. und ¹H-NMR. der aus **12** erhaltenen Verbindung (s. unten).

⁴⁾ Für die Aufnahme auf einem Varian MAT 44 S sei Herrn Dr. K.-H. Ongania herzlich gedankt.

⁵⁾ Die Analysensubstanz enthielt ca. 0,1 mol Kohlensäure; die berechneten Werte wurden dahingehend korrigiert. Für die Elementaranalyse sei Herrn Dr. D. Scholz herzlich gedankt.

5-Amino-6-hydroxy-5,6-dihydro- β -jonon- α -thylenacetal (= (3E)-4-(2-Amino-1-hydroxy-2,6,6-trimethylcyclohexyl)-3-buten-2-on- α -thylenacetal; **8**): farbloses Öl, erstarrt unter Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft. – IR. (CHCl₃)⁶⁾: 3280 *m* br., 2980 *s*, 2940 *s*, 2880 *m*, 1750 *m*, S 1720 *m* S, 1690 *m*, 1625 *m*, 1550 *s*, 1450 *m*, 1400 *s*, 1365 *m* S, 1325 *w*, 1250 *m*, 1120 *w*, 1080 *w*, 1025 *m*, 975 *m*. – ¹H-NMR.⁶⁾: 1,00, 1,12, 1,43, 1,55 (4 *s*, 2 H₃C–C(1), H₃C–C(1), H₃C–C(5) und H₃C–C(9)); 1,00–2,00 (br. *m*, H₂C(2), H₂C(3) und H₂C(4)); 3,93 (br. *s*, OCH₂CH₂O); 5,87 (*d*, *J* = 15, H–C(7)); 6,28 (*d*, *J* = 15, H–C(8)); 6,20 (*s*, D₂O-Austausch, HO–C(6), H₂N–C(5), Kohlensäure).

Synthese von 6-Hydroxy-5-(*p*-nitrobenzamido)-5,6-dihydro- β -jonon- α -thylenacetal (= (3E)-4-(1-Hydroxy-2,2,6-trimethyl-6-(*p*-nitrobenzamido)cyclohexyl)-3-buten-2-on- α -thylenacetal; **13**). Analog zur Herstellung von **9** werden 0,6 g (2,2 mmol) **8** mit 0,5 g (2,7 mmol) *p*-Nitrobenzoylchlorid umgesetzt und aufgearbeitet: 0,52 g (56%) **13**, gelbliche Kristalle, Smp. 185° (Methanol). – UV. (0,499 mg in 5 ml Pentan): 213 (9'600), 269 (11'700). – IR. (CHCl₃): 3420 *m*, 3300 *m* br., 3020 *m* S, 2980 *s*, 2940 *s*, 2880 *m*, 1655 *s*, 1600 *s*, 1515 *s*, 1475 *m*, 1455 *m* S, 1365 *m*, 1340 *m*, 1310 *m*, 1290 *m*, 1100 *w*, 1085 *w*, 1030 *m*, 975 *m*, 855 *m*, 840 *m*. – ¹H-NMR.: 0,87, 1,15, 1,19 (3 *s*, 2 H₃C–C(1) und H₃C–C(5)); 1,68 (*s*, H₃C–C(9)); 1,20–2,10 (br. *m*, H₂C(2), H₂C(3) und H₂C(4)); 3,74 (stark strukturiertes *m*, OCH₂CH₂O); 5,66 (*s*, D₂O-Austausch, HO–C(6)); 6,03 (br. *s*, langsamer D₂O-Austausch, HN–C(5)); 5,79 (*d*, *J* = 15, H–C(7)); 6,15 (*d*, *J* = 15, H–C(8)); 7,84, 8,28 (intensive Linien, AA'XX'-System, *p*-NO₂C₆H₄CO). – ¹³C-NMR.: 18,38 (*t*, C(3)); 21,90, 32,87, 25,42, 29,31 (4 *qa*, 2 CH₃–C(1), CH₃–C(5) und CH₃–C(9)); 37,30, 38,38 (2 *t*, C(2) und C(4)); 38,63 (*s*, C(1)); 63,74 (*s*, C(5)); 64,28, 64,58 (2 *t*, OCH₂CH₂O); 80,40 (*s*, C(6)); 107,61 (*s*, C(9)); 129,28, 132,75 (2 *d*, C(7) und C(8)); 123,74, 128,21 (2 *d*), 140,50, 149,69 (2 *s*, arom. C); 166,41 (*s*, ArCO). – MS.: 418 (10, M⁺, C₂₂H₃₀N₂O₆), 356 (21), 303 (12), 298 (33), 273 (10), 252 (12), 219 (12), 207 (12), 206 (12), 191 (10), 190 (38), 189 (12), 186 (32), 183 (10), 151 (10), 150 (100), 149 (12), 124 (24), 123 (61), 120 (19), 115 (76), 109 (21), 104 (38), 87 (56), 76 (15), 71 (27), 70 (19), 69 (22), 55 (10), 43 (36), 42 (10), 41 (16).

C₂₂H₃₀N₂O₆ (418,49) Ber. C 63,14 H 7,23 N 6,69% Gef. C 63,20 H 7,30 N 6,61%

Acylierung von **8 unter gleichzeitiger Entacetalisierung**. In einem Dreiphasensystem (50 ml Äther, 5 Tropfen Wasser, 1,0 g K₂CO₃) werden 2,3 g (8,6 mmol) **8** bei 0° unter Rühren tropfenweise mit einer ätherischen Lösung von 1,7 g (9,2 mmol) *p*-Nitrobenzoylchlorid versetzt. Nach ca. 2 Std. ist kein Ausgangsmaterial mehr vorhanden, der pH ist < 7. Die Aufarbeitung analog zur Herstellung von **9** ergibt 2,3 g (72%) **6-Hydroxy-5-(*p*-nitrobenzamido)-5,6-dihydro- β -jonon** (= (3E)-4-(1-Hydroxy-2,2,6-trimethyl-6-(*p*-nitrobenzamido)cyclohexyl)-3-buten-2-on; **14**), gelbliche Kristalle, Smp. 205° (Äthanol). – UV. (0,285 mg in 5 ml Äthanol): 219 (16'600), 234 (16'200), 267 (12'600). – IR. (CHCl₃): 3420 *m*, 3300 *m* br., 3020 *w*, 3000 *m*, 2940 *s*, 2860 *m*, 1680 *s*, 1645 *s*, 1615 *s*, 1600 *s*, 1520 *s*, 1475 *m*, 1455 *m*, 1410 *w*, 1375 *w*, 1340 *s*, 1310 *m*, 1290 *m*, 1270 *m*, 1095 *w*, 980 *m*, 840 *m*. – ¹H-NMR.: 0,84, 1,16 (2 *s*, 2 H₃C–C(1)); 1,69 (*s*, H₃C–C(5)); 2,09 (*s*, H₃C–C(9)); 1,30–2,15 (br. *m*, H₂C(2), H₂C(3) und H₂C(4)); 6,05 (br. *s*, D₂O-Austausch, HN–C(5)); 6,13 (*s*, D₂O-Austausch, HO–C(6)); 6,53 (*d*, *J* = 15, H–C(8)); 7,21 (*d*, *J* = 15, H–C(7)); 7,73, 8,16 (intensive Linien, AA'XX'-System, *p*-NO₂C₆H₄CO). – ¹³C-NMR. (CDCl₃/DMSO-*d*₆): 17,76 (*t*, C(3)); 21,74, 23,87, 27,32, 28,90 (4 *qa*, 2 CH₃–C(1), CH₃–C(5) und CH₃–C(9)); 36,63, 36,84 (2 *t*, C(2) und C(4)); 38,49 (*s*, C(1)); 63,05 (*s*, C(5)); 80,99 (*s*, C(6)); 127,57 (*d*, C(8)); 151,17 (*d*, C(7)); 123,25, 128,80 (2 *d*), 140,69, 149,13 (2 *s*, arom. C); 167,88 (*s*, ArCO); 198,25 (*s*, C(9)). – MS.: 374 (1, M⁺, C₂₀H₂₆N₂O₅), 276 (11), 233 (10), 224 (17), 220 (19), 219 (16), 208 (24), 207 (10), 206 (15), 196 (12), 193 (11), 190 (31), 151 (15), 150 (100), 149 (38), 142 (63), 139 (23), 134 (14), 125 (16), 124 (16), 123 (34), 120 (28), 109 (22), 104 (59), 97 (14), 95 (13), 92 (20), 84 (14), 76 (31), 71 (15), 70 (31), 69 (72), 57 (21), 55 (18), 43 (69), 43 (22), 41 (34).

C₂₀H₂₆N₂O₅ (374,44) Ber. C 64,16 H 7,00 N 7,48% Gef. C 64,09 H 7,10 N 7,39%

Synthese von 5,6-Epoxy-5,6-dihydro- β -jonon- α -thylenacetal (7**)**. – *a*) β -Jonon- α -thylenacetal (= (3E)-4-(2,6,6-Trimethyl-1(2)-cyclohexenyl)-3-buten-2-on- α -thylenacetal; **12**). Eine Lösung von 3,84 g (0,02 mol) β -Jonon (**1**), 2,5 g (0,04 mol) Äthylenglycol und 50 mg (0,26 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure in 150 ml Benzol wird unter dem Wasserabscheider 12 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit ges. NaHCO₃-Lösung neutralgewaschen, die org. Phase über MgSO₄ getrocknet und i. V. eingedampft. Der Rückstand wird i. HV. destilliert: 3,55 g (75%) **12**, farbloses Öl, Sdp. 65–9°/0,08 Torr. – IR.: 3030 *w* S, 2960 *s* S, 2940 *s*, 1640 *w* br., 1555 *m* S, 1540 *m*, 1370 *m*, 1350 *w* S, 1290 *w* S, 1270 *w*, S 1250 *m*, 1200 *s*, 1130 *w*, 1090 *m*, 1035 *s*, 970 *m*, 940 *w*, 855 *m*. – ¹H-NMR. (CCl₄): 0,98 (*s*, 2 H₃C–C(1)); 1,40 (*s*, H₃C–C(9)); 1,63 (*s*, H₃C–C(5)); 1,20–2,20 (br. *m*, H₂C(2), H₂C(3) und H₂C(4)); 3,83 (br. *s*, OCH₂CH₂O); 5,22 (*d*, *J* = 16, H–C(8)); 6,08 (*d* $\times$ *m*, *J* = 16, *w*_H = 4, H–C(7)).

⁶⁾ Aufnahme als Salz der Kohlensäure.

b) 5,6-Epoxy-5,6-dihydro- β -jonon-äthylenacetal (= (3E)-4-(1,2-Epoxy-2,6,6-trimethylcyclohexyl)-3-buten-2-on-äthylenacetal; 7). Zu einem Zweiphasengemisch aus 50 ml ges. NaHCO_3 -Lösung und einer Lösung von 2,20 g (9,3 mmol) **12** in 25 ml Methylenchlorid wird unter Rühren bei 25° eine Lösung von 2,0 g (10 mmol) 90proz. *m*-Chlorperbenzoesäure in 25 ml Methylenchlorid getropft. Wenn im DC. kein Ausgangsmaterial mehr nachweisbar ist, werden die Phasen getrennt. Die org. Phase wird mit eiskalter 2*N* NaOH extrahiert, über MgSO_4 getrocknet und i. V. eingedampft. Der Rückstand wird i. HV. destilliert: 2,34 g (100%) **7**, farblose Kristalle Smp. 34°, Sdp. 70°/0,05 Torr. – IR.: 3040 *w* S, 2990 *s* S, 2960 *s*, 2890 *s*, 2820 *w* S, 1660 *w* br., 1465 *m*, 1445 *m*, 1375 *s*, 1340 *w*, 1285 *w*, 1270 *m*, 1245 *s*, 1200 *s*, 1140 *m* S, 1115 *w*, 1090 *m*, 1035 *s*, 970 *m*, 935 *m*, 890 *m*, 860 *m*. – $^1\text{H-NMR}$. (CCl_4): 0,87, 1,03, 1,07 (3 *s*, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1)$ und $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(5)$); 1,34 (*s*, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(9)$); 0,70–2,10 (br. *m*, $\text{H}_2\text{C}(2)$, $\text{H}_2\text{C}(3)$ und $\text{H}_2\text{C}(4)$); 3,80 (stark strukturiertes *m*, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 5,50, 5,90 (2 *d*, $J=15$, $\text{H}-\text{C}(7)$ und $\text{H}-\text{C}(8)$). – $^{13}\text{C-NMR}$.: 17,09 (*t*, $\text{C}(3)$); 20,87, 25,19, 25,84 (4 *qa*, 2 *qa* überlagert bei 25,84, 2 $\text{CH}_3-\text{C}(1)$, $\text{CH}_3-\text{C}(5)$ und $\text{CH}_3-\text{C}(9)$); 29,91 (*t*, $\text{C}(4)$); 33,29 (*s*, $\text{C}(1)$); 35,62 (*t*, $\text{C}(2)$); 64,34, 64,44 (2 *t*, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 64,63, 70,01 (2 *s*, $\text{C}(5)$ und $\text{C}(6)$); 107, 26 (*s*, $\text{C}(9)$); 126,24, 134,19 (2 *d*, $\text{C}(7)$ und $\text{C}(8)$). – MS.: 252 (gerade noch sichtbar, M^+ , $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_3$), 135 (10), 124 (10), 123 (100), 109 (10), 107 (11), 87 (56), 69 (10), 43 (41), 41 (10).

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_3$ (252,35) Ber. C 71,39 H 9,59% Gef. C 70,88 H 9,57%

Entacetalisierung von **6**. In 6 ml wassergesättigtem Äther werden 150 mg (0,6 mmol) **6** mit 150 g (0,8 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure versetzt und 30 Min. bei RT. gerührt. Die ätherische Lösung wird durch Schütteln mit ges. NaHCO_3 -Lösung neutralgewaschen. Nach Trocknen über MgSO_4 wird i. V. eingedampft. Der einheitliche Rückstand (120 mg, 98%) ist nach IR., $^1\text{H-NMR}$. und DC. identisch mit **5** (s. oben).

Desaminierung von **5**. Bei 0° werden 0,6 g (2,9 mmol) **5** unter Rühren mit 3,4 g (2,9 mol) Isopentyl-nitrit und 1 ml Triäthylamin versetzt. Die gelbe Lösung wird nach 30 Min. mit 2 ml CCl_4 verdünnt und auf 80° erwärmt (lebhaft Gasentwicklung); nach weiteren 30 Min. wird die Mischung abgekühlt und zwischen Pentan und 2*N* Essigsäure verteilt. Die org. Phase wird über MgSO_4 getrocknet und i. V. eingedampft und der Rückstand i. HV. destilliert: 240 mg (43%) farbloses Öl, Sdp. 70°/0,01 Torr. Die Verbindung wird durch Vergleich des DC., IR. und $^1\text{H-NMR}$. mit denen einer authentischen Substanz als β -Jonon (**1**) identifiziert.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] U. Bicker & W. Fischer, *Nature* 249, 344 (1974).
- [2] B. Frei, H. Eichenberger, B. von Wartburg, H. R. Wolf & O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* 60, 2968 (1977) und nachfolgende Arbeiten; K. Ishii, H. R. Wolf & O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* 63, 1520 (1980) und nachfolgende Arbeiten.
- [3] N. Furukawa, T. Yoshimura, M. Ohtsu, T. Akasaka & S. Oae, *Tetrahedron* 36, 73 (1980).
- [4] W. Lwowski & T. W. Mattingly, jr., *J. Am. Chem. Soc.* 87, 1947 (1965).
- [5] B. von Wartburg, H. R. Wolf & O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* 56, 1948 (1973).
- [6] F. Möller, in «Methoden der Organischen Chemie», Houben-Weyl Band XI/1, 314, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1957.
- [7] Y. Ittah, Y. Sasson, I. Shahak, S. Tsaroom & J. Blum, *J. Org. Chem.* 43, 4271 (1978); M. Weitzberg, Z. Aizenshtat, P. Jerushalmy & J. Blum, *J. Org. Chem.* 45, 4252 (1980).
- [8] R. K. Crossland & K. L. Servis, *J. Org. Chem.* 35, 3195 (1970).
- [9] G. G. Hazen & D. W. Rosenberg, *J. Org. Chem.* 29, 1930 (1964).
- [10] W. Eschenmoser, P. Uebelhart & C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* 65, 353 (1982).
- [11] R. D. Clark & G. K. Helmkamp, *J. Org. Chem.* 29, 1316 (1964).
- [12] E. P. Müller, in Vorbereitung.
- [13] M. I. Kabachnik, V. A. Giljarov, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R. Otd. Khim. Nauk* 1956, 760; *Chem. Abstr.* 51, 1823 b (1957).