

234. Photochemische Reaktionen

82. Mitteilung [1]

Zur Photochemie der α,β -Epoxyketone: γ -Wasserstoffabstraktion versus Epoxyketon-Umlagerung

von Ernst Peter Müller und Oskar Jeger

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

(25. VIII. 75)

Photochemistry of α,β -epoxyketones: γ -H-abstraction versus epoxyketone-rearrangement. *Summary.* The photochemical behaviour of conformationally mobile α,β -epoxyketones that could undergo competing reactions has been studied. The UV.-irradiation of **5** yields the stereoisomeric cyclobutanols **9** and **10** as well as the fragmentation product **11**. Irradiation of **6** gives only the cyclobutanols **12** and **13**, whereas **4** and **8** in inert solvents yielded only intractable gums. The non-occurrence of the typical isomerization of α,β -epoxyketones to the corresponding β -diketones is attributed to steric factors.

1. Einleitung. – Im Rahmen systematischer Untersuchungen des Einflusses der konformativen Beweglichkeit auf das photochemische Verhalten α,β -ungesättigter γ,δ -Epoxyketone wurden kürzlich am β , (*E*)-Jonon-epoxid neuartige Photoreaktionen entdeckt [2] [3]. Die früher an vinylogenen Epoxyketonen der Steroidreihe beobachteten Gerüstumlagerungen [4] [5] zu isomeren α,β -ungesättigten 1,5-Diketonen konnten hingegen nicht nachgewiesen werden. In diesem Zusammenhang war es von Interesse zu untersuchen, inwieweit das photochemische Verhalten von α,β -Epoxyketonen durch die konformative Beweglichkeit beeinflusst wird.

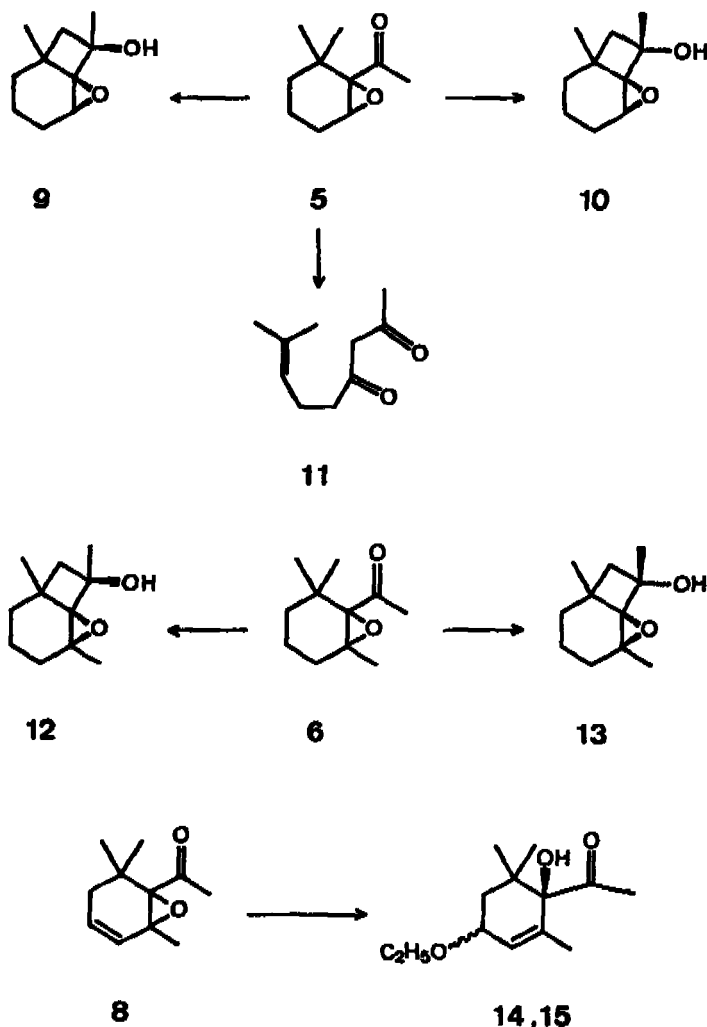
Wie aus unseren früheren Arbeiten bekannt ist, entstehen bei Bestrahlung von α,β -Epoxyketonen mit starrem Steroidgerüst nur 1,3-Diketone [6]. Die Umlagerungen von offenkettigen α,β -Epoxyketonen [7] [8] wie auch von α,β -Epoxycyclohexanonen [8] wurden in anderen Laboratorien festgestellt.

In der vorliegenden Arbeit wurden in Analogie zum β , (*E*)-Jonon-epoxid als Modellverbindungen 1-Acetyl-1,2-epoxy-cyclohexane gewählt, die in 2 und/oder 6-Stellung durch Methylgruppen substituiert sind. Die sterischen Interaktionen und das grosse Angebot an γ -ständigen Wasserstoffatomen liessen hier von vornherein zumindest Konkurrenzreaktionen zur Epoxyketon-Umlagerung erwarten.

2. Herstellung der Edukte. – Als Ausgangsmaterialien zur Synthese der α,β -Epoxyketone dienten die bekannten Acetylcyclohexene **1** [9], **2** [10], **3** [11] und das Dienon **7** [12]. Während **1** und **2** nach den Literaturangaben erhalten wurden, erfolgte die Darstellung von **3** und **7** in einer von der Literatur abweichenden Reaktionssequenz. Die durch Oxydation von β -Cyclocitral mit molekularem Sauerstoff leicht erhältliche β -Cyclogeraniumsäure [13] liess sich quantitativ mittels Thionylchlorid/Pyridin in das Säurechlorid überführen, das durch *inverse Grignard*-Reaktion

ausschliesslich die diastereomeren Cyclobutanole **12** und **13** gebildet, ein 1,3-Diketon konnte nicht nachgewiesen werden. Bei der Photolyse von **8** in Pentan oder Acetonitril fielen lediglich harzartige Produkte an; die Bestrahlung in Äthanol hingegen führte zu den Diastereomeren **14** und **15**. Ein Einbau von Äthanol wurde auch dann beobachtet, wenn es frisch über K_2CO_3 destilliert und das Bestrahlungsgefäss zuvor mit 2N Natronlauge gespült worden war; bei Zusatz von $NaHCO_3$ unterblieb die Reaktion $8 \rightarrow 14 + 15$ ebenso wie bei Ausschluss von UV.-Licht.

Schema 2

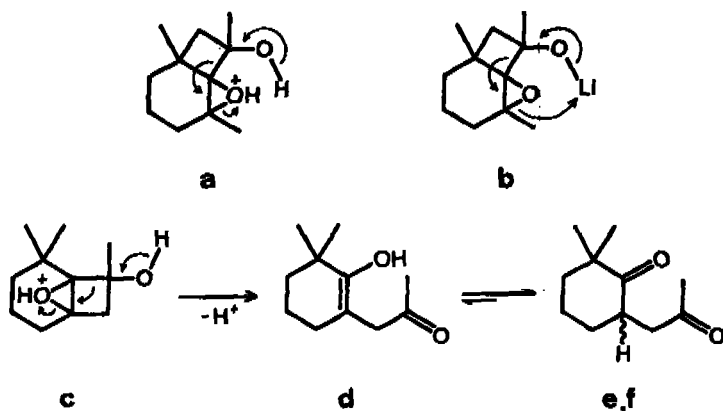


4. Struktur der Photoprodukte. – Anhand der instrumentalanalytischen Daten konnten die Strukturen des offenkettigen 1,3-Diketons **11** und der monocyclischen diastereomeren Ketole **14** und **15** eindeutig festgelegt werden. Die Struktur der diastereomeren Cyclobutanole **12** und **13** wurde durch chemische Reaktionen bewie-

sen; aufgrund der Ähnlichkeit der Spektraldaten mit jenen der Verbindungen **12** und **13** wurden den Diastereomeren **9** und **10** analoge Strukturen zugeordnet.

Hinweise auf das Vorliegen von Cyclobutanolen sind im IR.-Spektrum (Fehlen einer Carbonylstreckschwingung; OH-Streckschwingung bei 3600 bzw. 3620 cm^{-1}) und im ^1H -NMR.-Spektrum (Signale für 3 Methylgruppen, AB-System bei 1,76 bzw. 1,88 ppm mit einer für Cyclobutane typischen Kopplung von 11 bzw. 10 Hz) von **12** und **13** vorhanden. Durch Einwirkung von Trifluoressigsäure in Chloroform auf **12** bzw. **13** wurden die beiden³⁾ 1,4-Diketone **16** und **17** erhalten⁴⁾ 5).

Schema 3



Die Strukturzuordnung zu **16** und **17** erfolgte gemäss dem ^1H -NMR.-Spektrum: das Signal der C(2)-Methylgruppe, deren bevorzugte Lage nach Modellbetrachtungen in **16** äquatorial und in **17** axial sein sollte, erscheint bei 1,20 bzw. 1,04 ppm, das AB-System der C(1')-Methylengruppe liegt bei 2,50 bzw. 2,70 ppm; dies steht im Einklang damit, dass äquatoriale Substituenten stärker entschirmt werden als axiale.

Zur weiteren Stützung der Strukturen von **12** bzw. **13** und zur Aufklärung der relativen sterischen Lage von Hydroxylfunktion und Epoxidring in diesen Photo Produkten wurde versucht, den Oxiranring mit Lithium in Äthylendiamin [17] reduktiv zu öffnen⁶⁾. Aus **13** wurde neben wenig **18** als Hauptprodukt das Cyclobutan-1,2-*trans*-diol **19** erhalten; **12** hingegen lieferte unter C-C-Spaltung ausschliesslich die

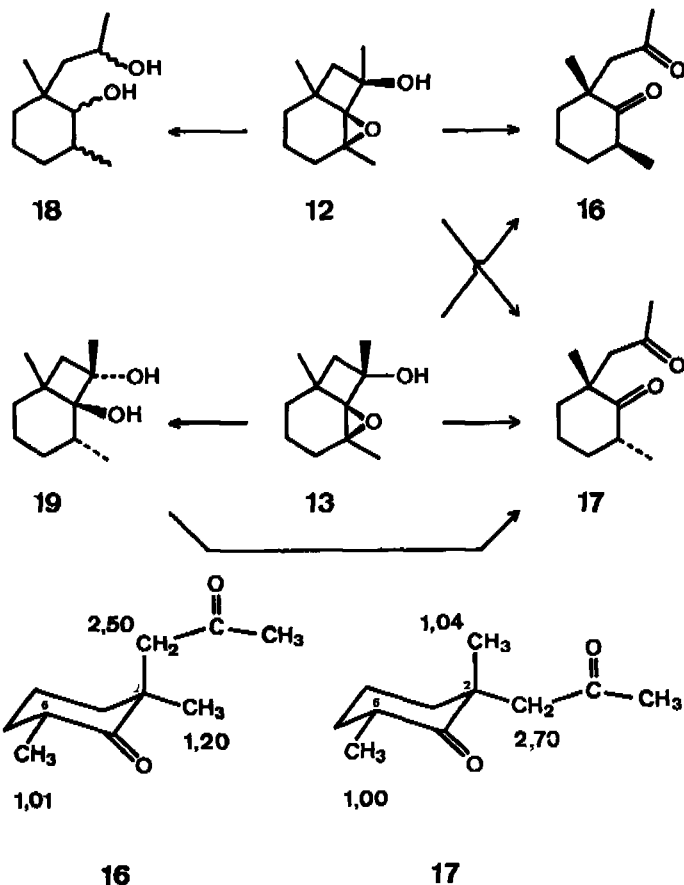
3) Das bei der Isolierung aufgefundene Verhältnis **16**:**17** = 4:1 entspricht dem Gleichgewichtsverhältnis in saurem Milieu, wie durch Nachbehandlung der getrennten Diastereomeren mit Trifluoressigsäure in Chloroform gezeigt werden konnte.

4) Die Entstehung der 1,4-Diketone weist vermutlich auf eine säurekatalysierte Fragmentierung im Sinne des Mechanismus **a** hin. Eine analoge basenkatalysierte Fragmentierung (vgl. [16]) scheint der weiter unten erwähnten Bildung der 1,4-Diole **18** im System Lithium/Äthylendiamin vorauszu gehen (Mechanismus **b**).

5) Diese Fragmentierungen erlaubten eine eindeutige Unterscheidung zwischen **12** bzw. **13** und Verbindungen der photochemisch plausiblen, den spektroskopischen Daten zufolge nicht auszuschliessenden [4.2.1]-Oxapropellanstruktur **c**; aus **c** sollten jedoch bei gleichem Reaktionsverlauf *via* **d** die 1,4-Diketone **e** und **f** entstehen (s. Schema 3).

6) Dieses reduktive System wurde angewandt, weil **13** nach 14 Std. mit LiAlH_4 in abs. Äther nicht reagiert hatte.

Schema 4



diastereomeren 1,4-Diole **18**⁷⁾. Strukturbelegend konnte das 1,2-Diol **19** mit Blei-(IV)acetat in Pyridin [19] zum isomerenfreien 1,4-Diketon **17** oxydiert werden.

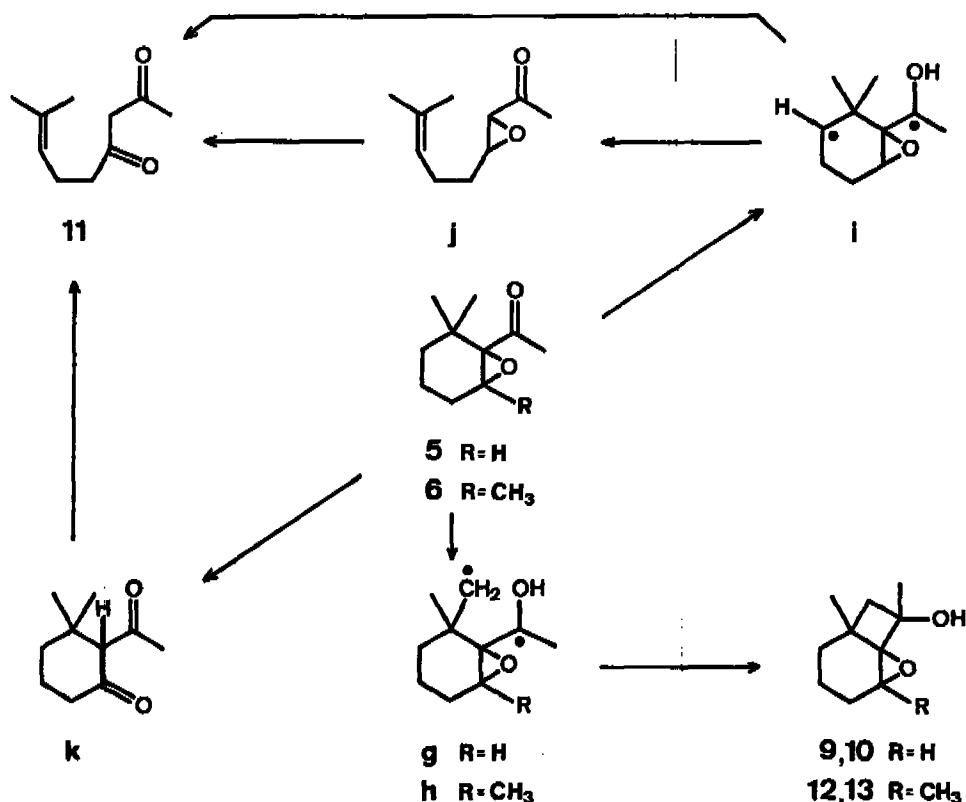
Die Annahme, dass in **19** ein Cyclobutan-1,2-*trans*-diol und folglich im Photoprodukt **13** eine *trans*-Anordnung von Hydroxylgruppe und Oxiranring vorliegen⁸⁾, wird durch IR.- und ¹H-NMR.-Daten gestützt. So fehlt im IR.-Spektrum von **19** die für 1,2-*cis*-Diole typische starke Absorptionsbande bei 3550 cm⁻¹, die für freie OH-Gruppen charakteristische Streckschwingung bei 3620 cm⁻¹ tritt hingegen auf [21]; des weiteren lässt die konzentrationsabhängige Lage der Signale der Hydroxylprotonen im ¹H-NMR.-Spektrum auf das Fehlen intramolekularer Wasserstoffbrücken und damit ebenfalls auf eine *trans*-Lage der Hydroxylgruppen in **19** schliessen.

⁷⁾ Das unterschiedliche Verhalten von **12** und **13** könnte u.a. auf stereoelektronische Effekte [18] zurückzuführen sein, die die postulierte Fragmentierung (s. Fussnote ⁴⁾) von **12** begünstigen. Durch Reduktion von **9** unter den gleichen Bedingungen wurden ebenfalls nur die monocyclischen, diastereomeren 1,4-Diole **24** und **25** erhalten (s. Schema 8).

⁸⁾ Die gleiche Zuordnung konnte aus ¹H-NMR.-Messungen mit Eu(fod)₃-Verschiebungsmessungen getroffen werden. Wir danken Herrn Prof. Dr. J. F. M. Oth für seine Hilfe, Herrn R. Kirchen für die Messungen und Herrn Dr. J. Heinzer für die Auswertung der Ergebnisse des LISDATA-Programmes [20].

5. Diskussion. – Die Entstehung der Produkte **9**, **10**, **12** und **13** darf im Sinne des für photochemische Cyclobutanolbildungen [22] vorgeschlagenen Zweistufenmechanismus gedeutet werden (**5** $\rightarrow$ **g** $\rightarrow$ **9**, **10** bzw. **6** $\rightarrow$ **h** $\rightarrow$ **12**, **13**). Vergleicht man die Produktverteilungen, so fällt auf, dass aus **5** ($R = H$) bevorzugt **9** entsteht, in welchem Epoxidring und Hydroxylfunktion *cis*-ständig sind; im Gegensatz dazu liefert die Bestrahlung von **6** ($R = CH_3$) überwiegend die Verbindung **13**, worin die Sauerstofffunktionen *trans*-ständig angeordnet sind. Dieser Effekt ist wahrscheinlich auf die in **6** zusätzlich vorhandene C(2)-Methylgruppe zurückzuführen. Modellen zufolge liegt **6** im Grundzustand dann in der Konformation mit den geringsten sterischen Wechselwirkungen vor, wenn die Carbonylgruppe in axialer Richtung *trans* zum Epoxid liegt. Bei **5** hingegen scheint die günstigste Konformation in einer *cis*-Anordnung der beiden Funktionen gegeben zu sein.

Schema 5



Für die Bildung des 1,3-Diketons **11** können verschiedene Reaktionswege angenommen werden. Einerseits kann durch Abstraktion eines zur Carbonylgruppe γ -ständigen Wasserstoffatoms aus dem Ring das 1,4-Biradikal **i** gebildet werden, das sich unter Fragmentierung und 1,2-Wasserstoffverschiebung zu **11** stabilisiert; es ist dabei nicht auszuschliessen, dass ein offenkettiges α,β -Epoxyketon der Struktur **j** als Zwischenprodukt auftritt und erst nach einer neuerlichen n,π^* -Anregung in **11** übergeht. Andererseits kann **5** unter 1,2-Wasserstoffverschiebung entsprechend der be-

kannten α,β -Epoxyketon-Umlagerung [6–8] in das cyclische 1,3-Diketon **k** übergehen, das anschliessend in einer *Norrish-II*-Photoreaktion zu **11** fragmentiert wird. Produkte der Struktur **j** und **k** waren allerdings auch während der Photolyse weder dünn-schicht- noch gas-chromatographisch nachweisbar. Eine Entscheidung für einen der denkbaren Reaktionsverläufe ist jedoch anhand der vorliegenden experimentellen Befunde nicht möglich.

Wie eingehende Untersuchungen zum Verlauf photochemischer Umlagerungen der α,β -Epoxyketone zeigen, wird im Primärschritt die Bindung zwischen C(α) und dem Äthersauerstoff gespalten. Eine derartige Reaktion ist anscheinend dann begünstigt, wenn das π^* -Orbital der Carbonylgruppe mit der Ätherbindung des Oxirans überlappen kann [23]. Diese Wechselwirkung scheint zumindest bei diesen 1-Acetyl-1,2-epoxy-cyclohexanen, die an C(2) methylsubstituiert sind, so gering zu sein, dass die Öffnung der C–O-Bindung und damit die Epoxyketon-Umlagerung unterbleiben; in diesen Verbindungen treten nur die für Ketone typischen Photoreaktionen wie z.B. α -Spaltung und γ -Wasserstoffabstraktion auf. Ein analoges Verhalten würde auch bei der an C(2) unsubstituierten Verbindung **5** vorliegen, wenn die Photoprimärprodukte die beiden 1,4-Biradikale **g** und **i** wären. Würde jedoch intermediär das 1,3-Diketon **k** auftreten, so liesse sich daraus ableiten, dass in **5** eine Wechselwirkung des π^* -Orbitals der Carbonylgruppe mit der Oxiran-Ätherbindung möglich ist; die Cyclobutanolbildung wäre dann die Folge einer konkurrenzierenden γ -Wasserstoffabstraktion.

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

Experimenteller Teil

Allgemeines. Nach der Aufarbeitung wurde die organische Phase mit ges. NaCl-Lösung neutralgewaschen, über MgSO_4 getrocknet und im Wasserstrahlvakuum im Rotationsverdampfer (RV.) eingedampft. Für die *Säulenchromatographie* (SC.) wurde Kieselgel *Merck* (Korngrösse 0,05–0,2 mm), Aluminiumoxid *Woelm* basisch oder *Florisil Fluka* in Stufensäulen verwendet. Für die *Dünnschichtchromatographie* (DC.) wurden *Merck*-DC.-Fertigplatten Kieselgel F_{254} benützt. Der Nachweis der Substanzflecken erfolgte entweder unter UV.-Licht oder durch Einwirkung von Joddämpfen oder durch Besprühen mit konz. H_2SO_4 und anschliessendem Erhitzen auf 140° . Zur *Gas-Chromatographie* (GC.) wurden die *Varian*-Geräte A 90-P3 und 90-P (Wärmeleitfähigkeitsdetektor) verwendet. Als Trägergas diente Helium mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 120–150 ml/Min. Es kamen folgende präparativen Säulen ($10' \times 3,8''$) zur Anwendung: 5% Silicone Gum Rubber SE-30 (Methyl) auf Chromosorb G (80–100) AW/DMCS (Säule I) und 10% Fluoro-Silicone FS 1265 QF-1 auf Chromosorb W (60–80) AW/DMCS (Säule II). Die *Smp.* wurden in offenen Kapillaren im Ölbad oder auf einem *Reichert*-Mikroskop mit *Kofler*-Mikroheiztisch bestimmt und sind nicht korrigiert. Für Kugelrohrdestillationen kleiner Substanzmengen ist die Ofentemperatur, für Destillationen über kurze *Vigreux*-Kolonnen der intern gemessene Siedebereich als *Sdp.* angegeben. Die *Massenspektren* (MS.) wurden auf den Spektrographen *Hitachi-Perkin-Elmer* RMU-6A, RMU-6M und RMU-6D aufgenommen; in Klammern sind die relativen Intensitäten in % bzgl. des Basispiks (100%) angegeben. In der Regel sind keine Pike aufgeführt, deren Intensität weniger als 10% betrug. Die *Infrarot-Spektren* (IR.) wurden als 2–4proz. Lösungen in CCl_4 mit einem *Perkin-Elmer*-Spektrophotometer (Modell 257) aufgenommen. Die Lage der Absorptionsbanden ist in Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben; die Signale sind wie folgt charakterisiert: *s* = stark, *m* = mittel, *w* = schwach, *br.* = breit, *S* = Schulter. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden in CCl_4 (Ausnahmen sind im Text erwähnt) mit einem *Varian* Gerät HA-100 oder XL-100 gemessen. Die Lage der Signale ist in δ -Werten (ppm) bezüglich Tetramethylsilan ($\delta = 0$) als

internem Standard angegeben; s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = 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 Protonenzahl stimmt mit der getroffenen Zuordnung überein. *Ultraviolett-Spektren* (UV.) wurden mit *Perkin-Elmer* Geräten (Modell 137 und 402) aufgenommen. $\lambda_{\max}$ -Werte sind in nm und ϵ -Werte in Klammern angegeben.

Bei den *Bestrahlungen* kamen folgende Lichtquellen zur Anwendung: 125 W Quecksilber-Mitteldruckbrenner QM 125 (Lampe A) und 250 W Quecksilber-Mitteldruckbrenner QM 250 (Lampe B) der *Meda-Licht AG*, Basel.

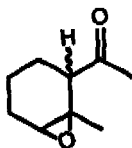
(1,2-Epoxy-2-methylcyclohex-1-yl)-methyl-keton (4). 25 g ($\sim 0,18$ mol) eines Gemisches aus 1 Teil 2-Methylcyclohex-1-en-1-yl-methylketon 1 und 2 Teilen 1-Methylcyclohex-1-en-6-yl-methylketon [9] werden in 250 ml Äther gelöst und eine Lösung von 45 g (0,22 mol) *m*-Chlorperbenzoesäure (85proz.) in 250 ml Äther innerhalb 1 Std. bei 25° unter Rühren zugegeben. Nach 48stdg. Rühren wird mit 300 ml 2N Natronlauge extrahiert. Das Rohprodukt (20,6 g, 74%) wird in 2 Portionen an der 100fachen Menge Kieselgel (Laufmittel Methylenchlorid/Essigester 9:1) chromatographiert. Erhalten: 2,58 g (10%) Edukt, 7,37 g (80%, bezogen auf 33% des Eduktes) 4 und 5,55 g (30% bezogen auf 67% des Eduktes) eines durch GC. (Säule I) trennbaren Gemisches der diastereomeren 1,2-Epoxy-1-methylcyclohex-6-yl-methylketone 20 und 21.

(1,2-Epoxy-2-methylcyclohex-1-yl)-methyl-keton (4). Farbloses Öl, Sdp. 90°/9 Torr.

$C_9H_{14}O_2$ (154,20) Ber. C 70,10 H 9,15% Gef. C 69,88 H 9,23%

MS.: m/e = 154 (2, $M^+ / C_9H_{14}O_2$), 112 (72), 111 (23), 97 (33), 84 (25), 83 (21), 71 (13), 69 (28), 55 (56), 43 (100), 41 (31), 39 (15). - IR.: 3000 *m*, 2950 *s*, 2920 *s* (S), 2890 *m*, 2870 *m*, 1715 *s*, 1450 *m*, 1440 *m*, 1420 *m*, 1410 *m*, 1385 *m*, 1355 *m*, 1290 *w*, 1285 *w*, 1240 *m*, 1205 *m*, 1180 *m*, 1165 *m*, 1120 *m*, 1095 *w*, 1075 *m*, 1030 *m*, 990 *w*, 960 *w*, 930 *m*, 905 *m*, 880 *m*, 875 *m*, 850 *m*, 690 *m*, 640 *w*. - 1H -NMR.: 1,22/*s*, C(2)-CH₃; 2,12/*s*, C(O)-CH₃; 1,1-2,3/*m*, 2 H-C(3) + 2 H-C(4) + 2 H-C(5) + 2 H-C(6). - UV. (Pentan): 294 (31).

Schema 6



20, 21

(1,2-Epoxy-1-methylcyclohex-6-yl)-methyl-keton. Isomer 20. Farbloses Öl, Sdp. 92°/9 Torr.

$C_9H_{14}O_2$ (154,20) Ber. C 70,10 H 9,15% Gef. C 69,73 H 9,14%

MS.: m/e = 154 (gerade noch sichtbar, $M^+ / C_9H_{14}O_2$), 111 (13), 98 (10), 67 (10), 55 (22), 43 (100), 41 (19). - IR.: 2990 *m* (S), 2940 *s*, 2900 *m*, 2880 *m*, 2850 *w*, 1715 *s*, 1450 *m*, 1440 *m*, 1425 *m* (S), 1380 *s*, 1370 *s*, 1310 *w*, 1285 *m*, 1265 *m*, 1220 *m*, 1180 *m*, 1160 *s*, 1120 *m*, 1090 *m*, 1025 *m*, 1010 *w*, 935 *m*, 915 *w*, 885 *m*, 875 *w*, 850 *w*, 840 *m*. - 1H -NMR.: 1,21/*s*, H₃C-C(1); 2,18/*s*, H₃C-C(O); 1,1-2,1/*m*, 2 H-C(3) + H-C(4) + 2 H-C(5); 2,90/*t*, $J = 2$, 3,02/ $d \times d$, $J_1 = 5$, $J_2 = 6$, H-C(2) + H-C(6).

Isomer 21. Farbloses Öl, Sdp. 98°/9 Torr.

$C_9H_{14}O_2$ (154,20) Ber. C 70,10 H 9,15% Gef. C 69,90 H 9,30%

MS.: m/e = 154 (gerade noch sichtbar, $M^+ / C_9H_{14}O_2$), 111 (32), 98 (21), 97 (25), 94 (29), 93 (22), 84 (26), 83 (21), 81 (10), 79 (60), 77 (15), 69 (21), 67 (29), 57 (10), 55 (54), 53 (12), 43 (100), 41 (47), 39 (26). - IR.: 2990 *m*, 2950 *s*, 2870 *m*, 2850 *w*, 1715 *s*, 1450 *m*, 1440 *m*, 1385 *m*, 1360 *s*, 1300 *m*, 1260 *w*, 1235 *m*, 1230 *m*, 1215 *m*, 1195 *m*, 1180 *m*, 1160 *w*, 1110 *w*, 1100 *w*, 1075 *m*, 1060 *w*, 1045 *w*, 1035 *w*, 1005 *w*, 990 *w*, 940 *w*, 925 *w*, 900 *w*, 890 *m*, 885 *m*, 860 *w*, 840 *m*, 700 *m*. - 1H -NMR.: 1,33/*s*, H₃C-C(1); 2,16/*s*, H₃C-C(O); 1,0-2,0/*m*, 2H-C(3) + 2 H-C(4) + 2 H-C(5); 2,50/ $d \times d$, $J_1 = 8$, $J_2 = 5$, 2,84/*t*, $J = 3$, H-C(2) + H-C(6).

1,2-Epoxy-6,6-dimethylcyclohex-1-yl-methyl-ke-ton (5). 10,7 g 6,6-Dimethylcyclohex-1-en-1-yl-methylketon (2) (ca. 75proz. Rohprodukt) [10] werden in 200 ml Methanol gelöst und unter Rühren und Eiskühlung zuerst 22 ml 30proz. H_2O_2 und dann 18 ml 2N Natronlauge zugetropft. Die Mischung wird 1 Woche bei RT. stehen gelassen und nach Zugabe von 300 ml ges. NaCl-Lösung 4mal mit je 50 ml Methylenchlorid extrahiert. Das Rohprodukt (11,0 g) wird an 1250 g Kieselgel (Laufmittel Pentan/Äther 8:2) chromatographiert: 6,1 g (69%, bezogen auf 75proz. Eduk.) farbloses Öl, Sdp. 81°/9 Torr.

$C_{10}H_{18}O_2$ (168,23) Ber. C 71,39 H 9,59% Gef. C 71,33 H 9,60%

MS.: m/e = 168 (6, $M^+/C_{10}H_{18}O_2$), 126 (11), 125 (10), 111 (30), 97 (66), 70 (25), 69 (19), 55 (100), 43 (88), 41 (33), 39 (15). - IR.: 2970 s (S), 2960 s, 2930 s (S), 2880 m, 1715 s, 1480 m, 1465 s, 1440 m, 1420 m, 1390 m, 1370 s, 1360 s, 1315 w, 1275 m, 1225 m, 1175 w, 1145 w, 1015 w, 1085 w, 1060 w, 1050 w, 1020 w, 990 w, 955 w, 930 m, 885 s, 860 m, 840 w, 660 w. - 1H -NMR.: 1,06/s, 1,25/s, 2 $H_3C-C(6)$; 0,8-2,0/m, 2 $H-C(3)+2 H-C(4)+2 H-C(5)$; 2,00/s, $H_3C-C(O)$; 3,12/t, $H-C(2)$, J = 2,5. - UV. (Pentan): 298 (28).

(1,2-Epoxy-2,6,6-trimethylcyclohex-1-yl)-methyl-ke-ton (6): - 1. 2,6,6-Trimethylcyclohex-1-en-1-carbonsäurechlorid. Zu einer Lösung von 16,8 g (0,1 mol) 2,6,6-Trimethylcyclohex-1-en-1-carbonsäure [13] und 9,5 g (0,12 mol) abs. Pyridin in 60 ml abs. Äther wird eine Lösung von 13,1 g (0,11 mol) Thionylchlorid in abs. Äther unter Rühren und Eiskühlung getropft. Die Mischung wird 4 Std. bei RT. gerührt. Nach dem Abfiltrieren des Pyridin. HCl wird die Lösung i.V. eingedampft: 18,6 g (100%) farbloses Öl.

2. **(2,6,6-Trimethylcyclohex-1-en-1-yl)-methyl-ke-ton** (3). Aus 3,6 g (0,15 g-Atome) Magnesium und 21,3 g (0,15 mol) Methyljodid werden unter Argon 100 ml einer ätherischen Grignard-Lösung bereitet. Diese Lösung wird unter Rühren und Eiskühlung zu einer Lösung von 18,6 g (0,1 mol) 2,6,6-Trimethylcyclohex-1-en-1-carbonsäurechlorid in 100 ml Äther getropft (Argon-Atmosphäre). Nach 1stdg. Rühren bei RT. wird ges. NH_4Cl -Lösung zugegeben. Die Ätherphase wird abgetrennt, die wässrige Phase wird noch 2mal mit Äther extrahiert. Das Rohprodukt wird im Wasserstrahlvakuum destilliert: 8,8 g (53%) farbloses Öl, Sdp. 82°/11 Torr.

$C_{11}H_{18}O$ (166,25) Ber. C 79,46 H 10,92% Gef. C 79,49 H 10,94%

MS.: m/e = 166 (31, $M^+/C_{11}H_{18}O$), 152 (10), 151 (71), 129 (13), 124 (10), 123 (94), 109 (28), 107 (15), 95 (12), 93 (10), 91 (11), 81 (55), 79 (13), 77 (12), 67 (16), 57 (10), 55 (13), 53 (10), 43 (100), 41 (25), 39 (14). - IR.: 2960 s, 2930 s, 2920 s (S), 2870 s, 2850 m, 2830 m, 1695 s, 1650 w, 1460 m, 1440 m, 1430 m, 1385 m, 1380 m, 1365 s, 1350 s, 1290 m, 1270 m, 1215 s, 1185 w, 1170 w, 1125 w, 1060 w, 1025 w, 1010 w, 940 w. - 1H -NMR.: 1,04/s, 2 $H_3C-C(6)$; 1,58/s, $H_3C-C(2)$; 1,25-1,85/br. m, 2 $H-C(4)+2 H-C(5)$; 1,95/triplettoides m, 2 $H-C(3)$; 2,18/s, $H_3C-C(O)$. - UV. (Pentan): 236 (1938), 311 (80). Lit. [11]: Sdp. 87-90°/16 Torr; IR.: 1693 (C=O), 1650 (C=C); UV. (Äthanol): 243 (1400), 305 (90).

3. **(1,2-Epoxy-2,6,6-trimethylcyclohex-1-yl)-methyl-ke-ton** (6). 11,2 g (55 mmol) 85proz. *m*-Chlorperbenzoesäure werden in 200 ml Methylenchlorid gelöst und bei 25° unter Rühren zu einer Lösung von 8,3 g (50 mmol) 3 in 100 ml Methylenchlorid getropft. Nach 6stdg. Rühren wird mit 100 ml 2N Natronlauge extrahiert. Das Rohprodukt wird im Wasserstrahlvakuum destilliert: 8,3 g (91%) farbloses Öl, Sdp. 80°/11 Torr.

Zur Erlangung UV.-spektroskopischer Reinheit wurde die Substanz an der 100fachen Menge Kieselgel chromatographiert (Laufmittel Pentan/Äther 9:1).

$C_{11}H_{18}O_2$ (182,25) Ber. C 72,49 H 9,96% Gef. C 72,40 H 9,99%

MS.: m/e = 182 (1, $M^+/C_{11}H_{18}O_2$), 140 (28), 139 (29), 136 (22), 125 (70), 121 (19), 112 (10), 111 (47), 109 (14), 97 (13), 96 (23), 95 (14), 84 (15), 81 (15), 71 (10), 70 (13), 69 (100), 55 (33), 43 (36), 41 (35), 39 (21). - IR.: 2980 m (S), 2960 s (S), 2940 s, 2920 s (S), 2870 m, 2850 m (S), 1715 s, 1475 m (S), 1460 m, 1445 m, 1435 m, 1420 m, 1395 m, 1390 s, 1380 s, 1365 s, 1350 s, 1290 w, 1270 m, 1220 m, 1170 w, 1140 w, 1075 m, 1055 w, 1030 m, 1000 w, 940 m, 900 s, 860 m, 840 w, 700 w. - 1H -NMR.: 1,05/s, 1,08/s, 1,14/s, 2 $H_3C-C(6)+H_3C-C(2)$; 1,2-2,0/br. m, 2 $H-C(3)+2 H-C(4)+2 H-C(5)$; 2,12/s, $H_3C-C(O)$. - UV. (Pentan): 297 (36).

(1,2-Epoxy-2,6,6-trimethylcyclohex-3-en-1-yl)-methyl-ke-ton (8). - 1. **(3-Brom-2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)-methyl-ke-ton**. 6,64 g (0,04 mol) 3 werden mit 8,55 g (0,048 mol) NBS (aus der 10fachen Menge H_2O umkrist., über P_2O_5 i.HV. getrocknet) in 120 ml Tetrachlorkohlenstoff

unter Rühren erwärmt, bis die Reaktion beginnt. Nach beendetem Umsatz wird die Mischung abgekühlt und mit 100 ml Pentan versetzt. Das ausgefallene Succinimid wird abfiltriert, mit Pentan gewaschen und das Filtrat i.V. eingedampft: 10,0 g (100%) gelbliches Öl. – MS.: m/e = 244 (1, $M^+/\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{BrO}$), 165 (37), 137 (16), 123 (21), 122 (15), 121 (53), 107 (15), 105 (13), 91 (14), 79 (10), 43 (100), 41 (10). – IR.: 2960 s, 2930 s, 2900 m (S), 2870 m, 2850 m, 1695 s, 1640 w, 1465 m, 1450 m, 1435 m, 1385 m, 1380 m, 1365 s, 1350 s, 1340 m, 1290 m, 1235 m, 1220 s, 1205 m, 1190 s, 1180 m, 1170 s, 1115 w, 1060 w, 1020 w, 995 w, 975 w, 940 m, 925 w, 890 w, 705 w, 665 m. – $^1\text{H-NMR}$.: 1,09/s, 1,11/s, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$; 1,75/s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$; 2,23/s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{O})$; 1,2–2,4/m, 2 $\text{H}-\text{C}(4)$ + 2 $\text{H}-\text{C}(5)$; 4,52/triplettoides m, $\text{H}-\text{C}(3)$, $w_{1/2} = 6$.

2. (2,6,6-Trimethylcyclohex-1,3-dien-1-yl)-methyl-ke-ton 7. Eine Lösung von 10,0 g (3-Brom-2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)-methyl-ke-ton in 100 ml DMF wird mit je 10 g LiCl und Li_2CO_3 versetzt und unter Rühren auf 130–140° erhitzt, bis die CO_2 -Entwicklung beendet ist. Nach dem Abkühlen wird die Mischung auf 500 g Eis gegossen, mit NaCl gesättigt und 5mal mit Pentan extrahiert. Das Rohprodukt wird i.V. destilliert: 6,07 g (92,5%) farbloses Öl, Sdp. 88°/10 mm.

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$ (164,24) Ber. C 80,44 H 9,83% Gef. C 80,28 H 9,73%

MS.: m/e = 164 (7, $M^+/\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$), 121 (54), 105 (27), 91 (20), 79 (12), 77 (18), 43 (100), 41 (10), 39 (13). – IR.: 3050 m, 2970 s, 2940 s (S), 2930 s, 2900 m (S), 2880 s, 2820 m, 1690 s, 1650 w, 1590 w, 1465 s, 1445 m, 1425 m, 1400 m, 1385 s, 1365 s, 1350 s, 1325 w, 1290 s, 1245 m, 1210 s, 1165 w, 1125 w, 1060 w, 1030 w, 1015 w, 1000 w, 970 w, 950 w, 930 m, 910 w, 880 w, 710 s, 670 m. – $^1\text{H-NMR}$.: 1,08/s, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$; 1,74/s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$; 2,08/m, 2 $\text{H}-\text{C}(5)$, $w_{1/2} = 4$; 2,24/s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{O})$; 5,76/singulettoides m, $\text{H}-\text{C}(3)$ + $\text{H}-\text{C}(4)$. – UV. (Pentan): 277 (4200).

Lit. [12]: keine Angaben.

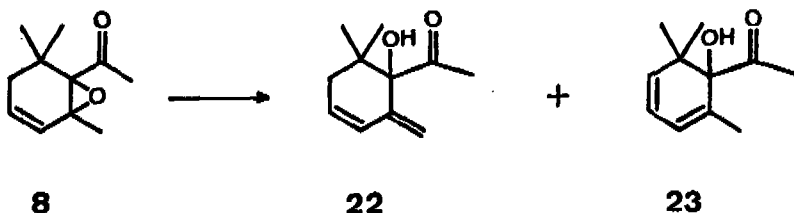
3. (1,2-Epoxy-2,6,6-trimethylcyclohex-3-en-1-yl)-methyl-ke-ton (8). Zu einem Zweiphasengemisch aus 250 ml 0,5 M NaHCO_3 -Lösung und einer Lösung von 9,85 g (0,006 mol) 7 in 50 ml Methylenchlorid wird unter Rühren bei 25° eine Lösung von 13,0 g (0,066 mol) 87,5proz. *m*-Chlorperbenzoesäure in 200 ml Methylenchlorid getropft. Wenn im DC. kein Edukt mehr nachweisbar ist, werden die Phasen getrennt; die organische Phase wird noch 2mal mit 2 N Natronlauge extrahiert. Das Produkt wird i.H.V. destilliert: 9,6 g (89%) farbloses Öl, Sdp. 27°/0,01 Torr.

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (180,24) Ber. C 73,30 H 8,95% Gef. C 73,06 H 8,89%

MS.: m/e = 180 (8, $M^+/\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$), 138 (59), 137 (100), 123 (92), 122 (39), 121 (11), 109 (22), 107 (11), 95 (33), 93 (12), 91 (14), 82 (21), 77 (17), 70 (11), 67 (18), 43 (74), 41 (20), 39 (15). – IR.: 3080 w (S), 3060 m, 3000 m, 2980 s, 2940 s, 2920 m, 2880 m, 2850 w, 1720 s, 1650 w, 1475 m, 1470 m, 1430 m, 1420 m, 1400 s, 1390 m, 1370 s, 1360 s, 1280 s, 1260 m, 1210 m, 1175 w, 1140 w, 1085 s, 1050 w, 1030 w, 1000 w, 970 w, 955 w, 935 w, 910 m, 900 m, 870 s, 660 m. – $^1\text{H-NMR}$.: 1,10/s, 1,30/s, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$ + $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$; 2,16/s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{O})$; 1,84/AB-System, 2 $\text{H}-\text{C}(5)$, durch Kopplung mit $\text{H}-\text{C}(3)$ und $\text{H}-\text{C}(4)$ weiter aufgespalten, $\nu_A = 1,58$ und $\nu_B = 2,14$, $J = 16$; 5,70/stark strukturiertes m, $\text{H}-\text{C}(3)$ + $\text{H}-\text{C}(4)$. – UV. (5,3 mg/5 ml Pentan): Endabsorption bis 340; 300 (49).

Durch SC. an Kieselgel, Aluminiumoxid (Akt. III) oder Florisil wird 8 zu den Ketolen 22 und 23 isomerisiert. Die beiden Isomeren können durch erneute SC. (Laufmittel Pentan/Äther 2:1) getrennt werden.

Schema 7



(1-Hydroxy-6,6-dimethyl-2-methyliden-cyclohex-3-en-1-yl)-methyl-ke-ton (22). Farbloses Glas, Smp. 50–70° (subl.).

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (180,24) Ber. C 73,30 H 8,95% Gef. C 73,25 H 8,97%

MS.: $m/e = 180$ (15, $M^+/\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$), 137 (42), 95 (44), 43 (100). - IR.: 3600 w, 3440 s, 3100 w, 3020 m, 2990 m, 2960 s, 2950 s (S), 2930 m, 2910 m (S), 2890 m, 2870 m, 2840 m, 1820 w, 1715 m (S), 1695 s, 1640 w, 1600 w, 1470 m (S), 1460 m, 1450 m (S), 1415 m, 1385 s, 1375 s, 1365 s, 1355 s, 1330 m, 1300 m, 1250 w, 1230 w, 1200 m (S), 1185 s, 1155 m, 1130 w, 1105 s, 1060 w, 1020 w, 1000 m, 980 m, 965 m, 910 s, 900 m, 845 w, 640 w. - $^1\text{H-NMR}$.: 0,84/s, 0,98/s, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$; 2,20/s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{O})$; 1,95-2,60/m, 2 $\text{H}-\text{C}(5)$; 4,14/s, wird bei Zugabe von D_2O gelöscht, $\text{HO}-\text{C}(1)$; 5,09/s, 5,34/singuletoides m, $\text{H}_3\text{C}=\text{C}(2)$; 5,74/m, $\text{H}-\text{C}(4)$; 6,30/m, $\text{H}-\text{C}(3)$. - UV. (Pentan): 232 (17400).

(1-Hydroxy-2,6,6-trimethylcyclohexa-2,4-dien-1-yl)-methyl-eton (23). Farbloses Glas, Smp. 60-70° (subl.).

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (180,24) Ber. C 73,30 H 8,95% Gef. C 73,15 H 8,83%

MS.: $m/e = 180$ (2, $M^+/\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$), 147 (17), 138 (11), 137 (91), 123 (13), 122 (38), 121 (10), 119 (17), 109 (20), 107 (13), 95 (10), 93 (13), 91 (19), 82 (28), 79 (10), 77 (24), 70 (11), 67 (17), 65 (10), 55 (11), 53 (13), 51 (11), 43 (100), 41 (30), 39 (28). - IR.: 3440 s, 3060 w (S), 3020 m, 2980 m (S), 2960 s, 2940 m, 2930 m (S), 2900 m, 2870 m, 2840 w (S), 1695 s, 1650 w, 1595 w, 1465 m, 1445 s, 1430 m, 1400 w, 1380 s (S), 1375 s (S), 1360 s, 1325 m, 1255 w, 1210 m, 1185 s, 1115 s, 1060 w, 1040 m, 1010 w, 960 w, 950 w, 940 w, 930 w, 915 w, 860 w, 840 w, 720 w, 645 w. - $^1\text{H-NMR}$.: 0,87/s, 1,11/s, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$; 1,6/d, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$, $J = 1$; 2,38/s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{O})$; 4,04/s, wird bei Zugabe von D_2O gelöscht, $\text{HO}-\text{C}(1)$; 5,47-5,88/m, $\text{H}-\text{C}(3) + \text{H}-\text{C}(4) + \text{H}-\text{C}(5)$. - UV. (Pentan): 224 (3000), 268 (3700), 315 (2000).

Photolysen von (1,2-Epoxy-2-methylcyclohex-1-yl)-methyl-eton (4) mit Licht der Wellenlängen $> 280 \text{ nm}$ (Pyrexfilter). - 1. 1,0 g (6,5 mmol) 4 wurden in 100 ml Pentan gelöst und mit Lampe B bestrahlt. Der Verlauf der Photolyse wurde durch GC. verfolgt. Nach 32 Std. wurde die Bestrahlung bei einem Eduktumsatz von 84% abgebrochen. Weder im GC. noch im DC. waren Produkte in nennenswerter Ausbeute nachweisbar. Nach dem Verdampfen des Pentans wurde versucht, den viskosen, braunen Rückstand i.H.V. zu destillieren: bis 150°/0,02 mm fielen 150 mg eines Gemisches an, das im wesentlichen das Edukt 4 enthielt.

2. 1,0 g (6,5 mmol) 4 wurde in 100 ml Äthanol gelöst und mit Lampe B bestrahlt. Nach 37 Std. wurde die Bestrahlung bei einem durch GC. festgestellten Eduktumsatz von 79% abgebrochen. Das Ergebnis entsprach demjenigen der Bestrahlung von 4 in Pentan.

Photolysen von (1,2-Epoxy-6,6-dimethylcyclohex-1-yl)-methyl-eton (5) mit Licht der Wellenlängen $> 280 \text{ nm}$ (Pyrexfilter). - 1. 1,73 (10,3 mmol) 5 wurden in 170 ml Pentan gelöst und mit Lampe A bestrahlt. Der Verlauf der Photolyse wurde durch GC. und DC. verfolgt. Nach 30 Std. wurde die Bestrahlung bei einem Eduktumsatz von 83% abgebrochen. Die GC.-Analyse der eingedampften Photolyselösung ergab folgende Ausbeuten: 38% Edukt 5, 24% Cyclobutanole 9 und 10 und 9% 1,3-Diketon 11. Der Rest (29%) entfällt auf mindestens 11 nicht identifizierte Produkte. Das Photolysegemisch wurde durch SC. an 200 g Kieselgel (mit 5% H_2O desaktiviert; Laufmittel Methylchlorid/Essigester 4:3) aufgetrennt: aus Fraktion 1 (580 mg, 34%), die nach GC. aus 70% Edukt 5, 12% 1,3-Diketon 11 und 18% nicht identifizierten Produkten bestand, wurden die reinen Verbindungen 5 und 11 durch präp. GC. (Säule I) erhalten; Fraktion 2 enthielt 20 mg (1%) 10 und Fraktion 3 150 mg (9%) 9; 56% des Bestrahlungsgemisches stellen vermutlich Polymere dar, die im GC. nicht erfasst wurden.

2. 3,52 g (21 mmol) 5 wurden in 350 ml Äthanol 30 Std. mit Lampe A bestrahlt (Eduktumsatz 80%). Der Verlauf der Photolyse wurde durch GC. und DC. verfolgt. Die GC.-Analyse der eingedampften Photolyselösung ergab folgende Ausbeuten: 23% Edukt 5, 23% Cyclobutanole 9 und 10 und 29% 1,3-Diketon 11. Der Rest (25%) entfällt auf mindestens 10 nicht identifizierte Produkte. Das Photolysegemisch wurde durch SC. an 240 g Kieselgel (mit 5% H_2O destiviert; Laufmittel Methylchlorid/Essigester 4:3) in 3 Fraktionen aufgetrennt: Fraktion 1 (725 mg, 21%) bestand nach GC. aus 40% Edukt 5 und 60% 1,3-Diketon 11; die reinen Verbindungen wurden durch präp. GC. (Säule I) erhalten. Fraktion 2 enthielt 97 mg (3%) 10 und Fraktion 3 859 mg (24%) 9; 52% des Bestrahlungsgemisches stellen vermutlich Polymere dar, die im GC. nicht erfasst wurden.

(±)-5β,6β-Epoxy-1β,7α-dimethyl-bicyclo[4.2.0]octan-7β-ol (9). Farbloses Öl, Sdp. 65°/0,01 Torr.

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (168,23) Ber. C 71,39 H 9,59% Gef. C 71,25 H 9,54%

MS.: $m/e = 168$ (13, $M^+/\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$), 135 (10, 125 (14), 111 (53), 110 (45), 109 (12), 107 (19), 97 (33), 95 (31), 93 (16), 91 (11), 83 (13), 82 (21), 81 (17), 79 (16), 69 (25), 67 (39), 55 (51), 43 (100),

41 (38), 39 (22). – IR.: 3600 *m*, 3460 *br. m*, 2980 *s* (S), 2960 *s*, 2940 *s*, 2870 *m*, 2850 *m*, 2840 *w*, 1490 *w* (S), 1480 *m*, 1465 *s*, 1455 *s*, 1445 *m*, 1430 *w*, 1375 *s*, 1350 *w*, 1330 *w*, 1315 *w*, 1285 *w*, 1270 *w*, 1245 *w*, 1230 *w*, 1200 *s*, 1170 *w*, 1125 *w*, 1100 *m* (S), 1095 *s*, 1075 *m*, 1060 *m*, 1045 *m*, 990 *m*, 975 *w*, 960 *m*, 935 *s*, 925 *s*, 905 *s*, 865 *w*, 855 *m*, 835 *w*, 635 *m*. – ¹H-NMR.: 1,20/*s*, 1,30/*s*, H₃C–C(1)+H₃C–C(7); 1,0–2,2/*br. m*, 2 H–C(2)+2 H–C(3)+2 H–C(4); 1,80/*AB*-System, 2 H–C(8), $\nu_A = 1,61$ und $\nu_B = 2,00$, *J* = 12; 2,61/*br. s*, wird durch Zugabe von D₂O gelöst, HO–C(7), 3,15/*doubletoides m*, H–C(5).

(±)-5β,6β-Epoxy-1β,7β-dimethyl-bicyclo[4.2.0]octan-7α-ol (10). Farbloses Öl, Sdp. 65°/0,02 Torr. – MS.: *m/e* = 168 (gerade noch sichtbar, M⁺/C₁₀H₁₈O₂), 111 (14), 110 (14), 97 (12), 95 (11), 82 (10), 81 (10), 69 (19), 67 (26), 55 (31), 43 (100), 41 (32), 39 (19). – IR.: 3620 *m*, 3480 *br. m*, 2990 *m* (S), 2970 *s*, 2940 *s*, 2880 *s*, 1465 *m*, 1450 *m*, 1440 *w*, 1425 *m*, 1410 *w*, 1380 *s*, 1290 *w*, 1270 *w*, 1200 *s*, 1140 *m*, 1100 *m*, 1045 *w*, 1015 *w*, 985 *w*, 960 *s*, 940 *s*, 930 *m*, 915 *w*, 845 *w*, 665 *w*, 640 *w*. – ¹H-NMR.: 1,22/*s*, 1,50/*s*, H₃C–C(1)+H₃C–C(7); 1,0–2,3/*br. m*, 2 H–C(2)+2 H–C(3)+2 H–C(4); 1,99/*AB*-System, 2 H–C(8), $\nu_A = 1,89$ und $\nu_B = 2,08$, *J* = 9; 1,70/*br. s*, wird bei Zugabe von D₂O gelöst, HO–C(7); 3,44/*m*, H–C(5).

8-Methyl-non-7-en-2,4-dion (11). Farbloses Öl, Sdp. 50°/0,02 Torr.

C₁₀H₁₈O₂ (168,23) Ber. C 71,39 H 9,59% Gef. C 71,43 H 9,47%

MS.: *m/e* = 168 (20, M⁺/C₁₀H₁₈O₂), 111 (11), 110 (14), 100 (32), 85 (100), 82 (38), 69 (55), 67 (15), 55 (18), 43 (74), 41 (52), 39 (16). – IR.: 2960 *s*, 2920 *s* (S), 2910 *s*, 2850 *m*, 1730 *m*, 1700 *m*, 1610 *br. s*, 1450 *br. s*, 1380 *m*, 1375 *m*, 1360 *m*, 1295 *m*, 1280 *m*, 1265 *m*, 1255 *m*, 1235 *m*, 1155 *w* (S), 1130 *w*, 1105 *w*, 1030 *w*, 995 *w*, 980 *w*, 950 *w*, 920 *w*, 870 *w*. – ¹H-NMR.: 1,64/*s*, 1,70/*s*, (H₃C)₂=C(7); 2,03/*s*, H₃C–C(O); 2,14–2,50/*m*, 2 H–C(5)+2 H–C(6); 5,06/*br. m*, H–C(7); 5,38/*s*, H–C(3); 15,35/*br. s*, wird durch Zugabe von D₂O gelöst, enolisches OH. – UV.: 274 (12500) in Pentan, 275 (9300) in Äthanol. – FeCl₃-Reaktion: violett (Äthanol).

Photolyse von (1,2-Epoxy-2,6,6-trimethylcyclohex-1-yl)-methyl-keton (6) mit Licht der Wellenlängen > 280 nm (Pyrexfilter). – 1. 3,51 g (19 mmol) 6 wurden in 350 ml Pentan gelöst und mit Lampe A bestrahlt. Der Verlauf der Photolyse wurde durch GC. und DC. verfolgt. Nach 24 Std. wurde die Bestrahlung bei einem Eduktumsatz von 90% abgebrochen. Die GC.-Analyse der eingedampften Photolyse-Lösung ergab folgende Ausbeuten: 11% Edukt 6, 70% Cyclobutanole 12 und 13 und 19% nicht untersuchte Produkte mit kurzer Retentionszeit. Nach der SC. des Photolysegemisches an 240 g Kieselgel (mit 5% H₂O desaktiviert; Laufmittel Äther/Pentan 7:3) fielen 510 mg (15%) Edukt 6, 97 mg (2,7%) 12 und 859 mg (24,5%) 13 an; 500 mg (14%) entfallen auf nicht identifizierte Verbindungen, die restlichen 44% stellen vermutlich Polymere dar, die im GC. nicht erfasst wurden.

2. 1 g (5,5 mmol) 6 wurde in 100 ml Äthanol mit Lampe A 24 Std. bestrahlt. Der Verlauf der Photolyse und die durch GC.-Analyse und SC. festgestellten Ausbeuten entsprachen vollkommen denjenigen der Bestrahlung von 6 in Pentan.

(±)-5β,6β-Epoxy-1β,5α,7α-trimethyl-bicyclo[4.2.0]octan-7β-ol (12). Farblose Kristalle, Smp. 121° (aus Pentan).

C₁₁H₁₈O₂ (182,25) Ber. C 72,49 H 9,96% Gef. C 72,38 H 9,90%

MS.: *m/e* = 182 (12, M⁺/C₁₁H₁₈O₂), 125 (36), 124 (53), 111 (10), 109 (15), 96 (11), 82 (10), 81 (21), 69 (24), 55 (23), 43 (100), 41 (23). – IR.: 3600 *m*, 3450 *br. m*, 3000 *m*, 2960 *s*, 2930 *s*, 2910 *s*, 2860 *m*, 2840 *m*, 2830 *m* (S), 1465 *s*, 1455 *s*, 1430 *w*, 1415 *m*, 1380 *s*, 1370 *s*, 1355 *m*, 1300 *w*, 1270 *m*, 1205 *s*, 1180 *m*, 1130 *m*, 1090 *m*, 1060 *s*, 1030 *m*, 985 *m*, 960 *w*, 950 *s*, 925 *w*, 915 *s*, 885 *s*, 875 *m*, 830 *w*, 690 *m*. – ¹H-NMR.: 1,29/*br. s*, 1,41/*s*, H₃C–C(1)+H₃C–C(5)+H₃C–C(7); 1,0–2,1/*m*, 2 H–C(2)+2 H–C(3)+2 H–C(4); 1,76/*AB*-System, 2 H–C(8), $\nu_A = 1,57$ und $\nu_B = 1,95$, *J* = 11; 2,63/*s*, HO–C(7), wird bei Zugabe von D₂O gelöst.

(±)-5β,6β-Epoxy-1β,5α,7β-trimethyl-bicyclo[4.2.0]octan-7α-ol (13). Farblose Kristalle, Smp. 86–87° (Pentan).

C₁₁H₁₈O₂ (182,25) Ber. C 72,49 H 9,96% Gef. C 72,29 H 10,03%

MS.: *m/e* = 182 (3, M⁺/C₁₁H₁₈O₂), 125 (27), 124 (57), 109 (23), 81 (24), 69 (23), 55 (23), 43 (100), 41 (28), 39 (11). – IR.: 3620 *m*, 3480 *br. w*, 2960 *s*, 2930 *s*, 2870 *m*, 2850 *m*, 2830 *w* (S), 1480 *m*,

1470 *m*, 1460 *m* (S), 1455 *s*, 1440 *m* (S), 1420 *m*, 1380 *s*, 1355 *m*, 1330 *w*, 1260 *m*, 1220 *s*, 1200 *m*, 1190 *m*, 1160 *w*, 1130 *m*, 1100 *m*, 1065 *s*, 1050 *w*, 1030 *m*, 990 *m*, 975 *m*, 960 *s*, 930 *s*, 910 *m*, 885 *m*, 870 *m*, 690 *m*. - $^1\text{H-NMR}$: 1,09/*s*, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1)$; 1,42/*s*, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(5) + \text{H}_3\text{C}-\text{C}(7)$; 1,1-2,0/*m*, 2 $\text{H}-\text{C}(2) + 2 \text{H}-\text{C}(3) + 2 \text{H}-\text{C}(4)$; 1,72/*s*, wird bei Zugabe von D_2O gelöscht, $\text{HO}-\text{C}(7)$; 1,88/*AB*-System, 2 $\text{H}-\text{C}(8)$, $\nu_A = 1,79$ und $\nu_B = 1,98$, $J = 10$.

Photolysen von (1,2-Epoxy-2,6,6-trimethylcyclohex-3-en-1-yl)-methyl-ke-ton (8) mit Licht der Wellenlängen $\geq 280 \text{ nm}$ (Pyrexfilter). - 1. 1,0 g (5,5 mmol) **8** wurde in 100 ml Pentan gelöst und mit Lampe **B** bestrahlt. Der Verlauf der Photolyse wurde durch DC. verfolgt. Nach 36 Std. wurde die Bestrahlung abgebrochen, da im DC. mit Ausnahme stark polarer Substanzen, die am Startpunkt blieben, keine Produkte nachweisbar waren. Im IR.- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Photolysegemisches konnten neben dem Edukt **8** keine Produkte festgestellt werden.

2. 1,0 g (5,5 mmol) **8** wurde in 100 ml Acetonitril 36 Std. mit Lampe **B** bestrahlt. Der Verlauf und das Ergebnis entsprachen denjenigen der Bestrahlung von **8** in Pentan.

3. 1,0 g (5,5 mmol) **8** wurde in 100 ml Äthanol mit Lampe **A** bestrahlt. Es bildeten sich 2 Produkte unter gleichzeitiger Abnahme des Eduktes. Nach 3 Std. wurde die Bestrahlung abgebrochen, das Edukt **8** war im DC. nicht mehr nachweisbar. Die PhotolyseLösung wurde i.V. eingedampft und der Rückstand i.V. destilliert: 760 mg (76%) gelbes Öl, Sdp. 60-100°/0,02 Torr. Nach SC. an 110 g Kieselgel (Laufmittel Pentan/Äther 8:2) wurden 540 mg (43%) **14** und 115 mg (9%) **15** erhalten.

(4-Äthoxy-1-hydroxy-2,6,6-trimethylcyclohex-2-en-1-yl)-methyl-ke-ton. Isomer **14**. Farbloses Öl, Sdp. 60°/0,03 Torr.

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (226,31) Ber. C 68,99 H 9,80% Gef. C 68,90 H 9,89%

MS.: $m/e = 183$ (100, $M^+ - 43$), 137 (56), 123 (11), 109 (75), 95 (44), 69 (12), 67 (17), 55 (13), 43 (94), 41 (23). - IR.: 3450 *s*, 3030 *w* (S), 2970 *s*, 2920 *s*, 2860 *s*, 2840 *m* (S), 1700 *s*, 1670 *w*, 1470 *m*, 1460 *m* (S), 1445 *m*, 1430 *m*, 1400 *m*, 1385 *m*, 1380 *s*, 1365 *s*, 1355 *s*, 1340 *s* (S), 1320 *m* (S), 1300 *w*, 1230 *w*, 1200 *m*, 1170 *s*, 1100 *s*, 1080 *s*, 1020 *m*, 900 *m*, 965 *w*, 950 *w*, 920 *w*, 870 *w*, 835 *w*, 685 *w*, 635 *w*. - $^1\text{H-NMR}$: 0,77/*s*, 1,01/*s*, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$; 1,20/*t*, 3,53/*q*, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(4)$, $J = 7$; 1,53/*t*, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$, $J = 2$; 1,90/dublettoides *m*, 2 $\text{H}-\text{C}(5)$; 2,30/*s*, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{O})$; 3,99/*m*, $\text{H}-\text{C}(4)$; 4,10/*s*, wird durch Zugabe von D_2O gelöscht, $\text{HO}-\text{C}(1)$; 5,76/*m*, $\text{H}-\text{C}(3)$.

Isomer 15. Farbloses Öl, Sdp. 80°/0,02 Torr. - MS.: $m/e = 183$ (60, $M^+ - 43$), 137 (44), 123 (12), 109 (70), 95 (35), 69 (11), 67 (17), 55 (11), 43 (100), 41 (18). - IR.: 3610 *w*, 3460 *m*, 3040 *w* (S), 2980 *s*, 2960 *s*, 2930 *s*, 2870 *s*, 2850 *m* (S), 1705 *s*, 1670 *w*, 1470 *m*, 1450 *m*, 1440 *m*, 1405 *m*, 1395 *m*, 1385 *s*, 1375 *s*, 1360 *s*, 1350 *s* (S), 1325 *m*, 1230 *w*, 1205 *w* (S), 1180 *s*, 1150 *m*, 1135 *m*, 1110 *s* (S), 1105 *s*, 1080 *s*, 1035 *m* (S), 1030 *m*, 1005 *w*, 975 *w*, 965 *m*, 950 *w* (S), 920 *w*, 880 *w*, 660 *w*. - $^1\text{H-NMR}$: 0,86/*s*, 1,01/*s*, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$; 1,19/*t*, 3,50/*q*, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(4)$, $J = 7$; 1,61/*t*, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$, $J = 1$; 1,82/dublettoides *m*, 2 $\text{H}-\text{C}(5)$; 2,17/*s*, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{O})$; 3,70/*br*. Signal, wird durch Zugabe von D_2O gelöscht, $\text{HO}-\text{C}(1)$; 3,72-3,96/*br*. *m*, $\text{H}-\text{C}(4)$; 5,74/*m*, $\text{H}-\text{C}(3)$.

Eine Aussage bezüglich der sterischen Anordnung von Hydroxyl- und Äthoxygruppe in **14** und **15** kann anhand dieser spektroskopischen Daten nicht gemacht werden.

Fragmentierung von 13 mit Trifluoressigsäure: 362 mg (2 mmol) **13** werden in 30 ml trockenem Chloroform gelöst und nach Zugabe von 155 μl (2 mmol) Trifluoressigsäure 15 Std. bei RT. gerührt. Die Lösung wird mit ges. NaHCO_3 -Lösung extrahiert, das Rohprodukt wird durch SC. an 35 g Kieselgel aufgetrennt (Laufmittel Methylchlorid/Essigester 4:3). Man erhält 180 mg (50%) eines Gemisches aus **16** und **17**. Durch erneute SC. über Kieselgel (Laufmittel Äther/Pentan 7:3) können 133 mg (37%) **16** und 36 mg (10%) **17** isoliert werden.

cis-2,6-Dimethyl-2-(2-oxoprop-1-yl)-cyclohexan-1-on (**16**). Farbloses Öl, Sdp. 110°/0,01 Torr. - MS.: $m/e = 182$ (22, $M^+/\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$), 125 (40), 124 (37), 111 (16), 96 (10), 82 (13), 81 (16), 69 (31), 55 (28), 43 (100), 41 (23), 39 (10). - IR.: 2970 *s*, 2940 *s*, 2900 *m*, 2870 *s*, 1725 *s*, 1710 *s*, 1460 *m*, 1450 *m*, 1420 *w*, 1395 *m*, 1380 *m*, 1360 *s*, 1340 *w* (S), 1315 *w*, 1300 *w*, 1235 *w*, 1195 *w*, 1165 *m*, 1140 *m*, 1120 *m*, 1055 *w*, 1020 *m*, 1000 *m*, 980 *w*, 955 *w*, 850 *w*, 845 *w*. - $^1\text{H-NMR}$: 1,01/*d*, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$, $J = 7$; 1,20/*s*, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$; 1,2-2,1/*m*, 2 $\text{H}-\text{C}(3) + 2 \text{H}-\text{C}(4) + 2 \text{H}-\text{C}(5)$; 2,11/*s*, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{O})$; 2,16-2,60/*m*, $\text{H}-\text{C}(6)$; 2,50/*AB*-System, 2 $\text{H}-\text{C}(1')$, $\nu_A = 2,25$ und $\nu_B = 2,75$, $J = 17$.

trans-2,6-Dimethyl-2-(2-oxoprop-1-yl)-cyclohexan-1-on (17). Farbloses Öl, Sdp. 110°/0,01 Torr. - MS.: $m/e = 182$ (13, $M^+/\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$), 125 (34), 124 (39), 111 (14), 82 (13), 81 (14), 69 (29), 55 (25), 43 (100), 41 (22). - IR.: 2980 s, 2940 s, 2870 s, 2860 m (S), 1725 s, 1715 s, 1460 m, 1455 m, 1420 w, 1395 m, 1380 m, 1360 s, 1315 w, 1290 w, 1240 w, 1200 w, 1170 m, 1150 w, 1140 w, 1125 m, 1055 w, 1040 w, 1015 m, 980 w, 955 w, 855 w. - $^1\text{H-NMR.}$: 1,01/d, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$, $J = 7$; 1,04/s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$; 1,1-2,2/m, 2 $\text{H}-\text{C}(3) + 2 \text{H}-\text{C}(4) + 2 \text{H}-\text{C}(5)$; 2,07/s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(O)$; 2,44-2,86/m, $\text{H}-\text{C}(6)$; 2,72/AB-System, 2 $\text{H}-\text{C}(1)$, $\nu_A = 2,64$ und $\nu_B = 2,80$, $J = 16$.

Die Summenformel wurde durch die Analysenresultate des Diastereomergemisches der Ketone 16 und 17 bestätigt.

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (182,25) Ber. C 72,49 H 9,96% Gef. C 72,23 H 10,05%

Fragmentierung von 12 mit Trifluoressigsäure. Analog zum voranstehenden Versuch wurden 91 mg (0,5 mmol) 12 in 10 ml trockenem Chloroform mit 40 μl (0,5 mmol) Trifluoressigsäure umgesetzt. Man erhielt 36 mg (40%) 16 und 10 mg (11%) 17.

Die Identität der Produkte mit den nach Säurebehandlung von 13 isolierten Verbindungen wurde durch den Vergleich der spektroskopischen Daten (MS., IR., $^1\text{H-NMR.}$) sichergestellt.

Reduktion von 13 mit Lithium in Äthylendiamin. In eine Lösung von 200 mg (1,1 mmol) 13 in 5 ml wasserfreiem Äthylendiamin wird metallisches Lithium portionsweise unter Rühren solange eingetragen, bis die tiefblaue Farbe bestehen bleibt (Argon-Atmosphäre). Die Temp. wird bei 40-50° gehalten. Nach beendeter Reaktion wird Eiswasser zugegeben und 3mal mit je 10 ml Äther extrahiert. Das Rohprodukt wird durch SC. an Kieselgel (Laufmittel Äther/Pentan 7:3) aufgetrennt. Man erhält 62 mg (31%) 19 und 44 mg (22%) 18.

2,6-Dimethyl-2-(2-hydroxyprop-1-yl)-cyclohexan-1-ol (18). Farbloses Öl, Sdp. 70°/0,03 Torr. MS.: $m/e = 186$ (gerade noch sichtbar, $M^+/\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$), 168 (10), 153 (20), 142 (19), 135 (14), 126 (39), 125 (10), 124 (15), 121 (13), 111 (19), 110 (46), 109 (100), 108 (19), 107 (17), 98 (21), 97 (37), 96 (14), 95 (72), 93 (17), 85 (21), 84 (39), 83 (37), 82 (93), 81 (57), 79 (12), 71 (26), 70 (19), 69 (100), 68 (74), 67 (48), 58 (12), 57 (22), 56 (31), 55 (93), 53 (16), 45 (45), 44 (15), 43 (84), 42 (12), 41 (94), 39 (29). - IR.: 3640 w, 3620 w, 3330 br. s, 2970 s, 2950 s (S), 2930 s, 2900 s (S), 2870 s, 2850 s, 1465 s, 1450 m (S), 1375 m, 1340 w, 1290 w, 1170 w, 1130 m, 1090 m, 1060 s, 1045 s, 990 w, 980 w, 960 m, 950 w, 920 w, 885 w, 840 w. - $^1\text{H-NMR.}$ (CDCl_3): 0,97/verbreitertes d $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$, $J = 7$; 1,10/s und 1,12/s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}$; 1,19/d, $J = 6$ und 1,22/d, $J = 7$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2')$; 1,0-2,2/m, 2 $\text{H}-\text{C}(3) + 2 \text{H}-\text{C}(4) + 2 \text{H}-\text{C}(5) + \text{H}-\text{C}(6) + \text{H}_2-\text{C}(1')$; 2,85/d, $J = 10$ und 2,88/d, $\text{H}-\text{C}(1)$, $J = 9$; 3,5/br. s, wird durch Zugabe von D_2O gelöscht $\text{HO}-\text{C}(1) + \text{HO}-\text{C}(2')$; 3,85-4,25/m, $\text{H}-\text{C}(2')$.

Dem $^1\text{H-NMR.}$ -Spektrum zufolge ist 18 ein Gemisch zweier diastereomerer Verbindungen.

(±)-2 α ,6 β ,8 β -Trimethyl-bicyclo[4.2.0]octan-1 β ,8 α -diol (19). Farblose Kristalle, Smp. 93° (aus Pentan).

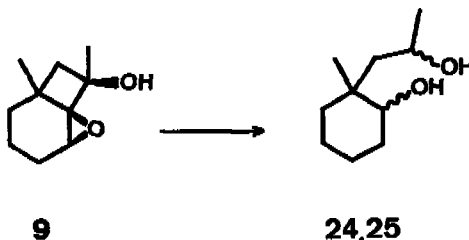
$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (184,27) Ber. C 71,69 H 10,94% Gef. C 71,49 H 10,89%

MS.: $m/e = 184$ (2, $M^+/\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$), 126 (100), 123 (10), 111 (66), 101 (21), 98 (19), 97 (20), 84 (35), 83 (11), 69 (11), 55 (15), 43 (55), 41 (16). - IR.: 3630 s, 3500 br. w, 2960 s, 2930 s, 2870 s, 1460 s, 1450 m (S), 1435 m, 1380 s, 1370 m, 1330 w, 1295 w, 1230 s, 1205 w, 1170 m, 1145 m, 1100 m, 1065 s, 1030 m, 1010 m, 980 m, 970 m, 940 m, 905 w, 880 w. - $^1\text{H-NMR.}$: 0,93/d, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$, $J = 7$; 1,06/s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$; 1,37/s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(8)$; 1,1-1,65/br. m, 2 $\text{H}-\text{C}(3) + 2 \text{H}-\text{C}(4) + 2 \text{H}-\text{C}(5)$; 1,31/s, 1,43/s, wird bei Zugabe von D_2O gelöscht, $\text{HO}-\text{C}(1) + \text{HO}-\text{C}(8)$; 1,70/s, 2 $\text{H}-\text{C}(7)$; 1,95-2,45/m, $\text{H}-\text{C}(2)$.

Reduktion von 12 mit Lithium in Äthylendiamin. Analog zum voranstehenden Versuch wurden 18 mg (0,1 mmol) 12 in 2 ml wasserfreiem Äthylendiamin mit metallischem Lithium umgesetzt. Im DC. wurde nur ein einziges Produkt nachgewiesen, das durch Vergleich der IR.-Spektren und des Verhaltens im DC. als 18 identifiziert wurde.

Reduktion von 9 mit Lithium in Äthylendiamin. Unter gleichen Bedingungen, wie bei der Reduktion von 13 beschrieben, wurden 113 mg (0,67 mmol) 9 umgesetzt. Nach SC. an 15 g Kieselgel (Laufmittel Methylchlorid/Essigester 4:3) wurden 30 mg (26%) des 1,4-Diols 24 und 10 mg (9%) des diastereomeren 1,4-Diols 25 isoliert.

Schema 8



2-Methyl-2-(2-hydroxyprop-1-yl)-cyclohexan-1-ol. Isomer 24. Farbloses Öl, Sdp. 70°/0,02 Torr.

$C_{10}H_{20}O_2$ (172,26) Ber. C 69,72 H 11,76% Gef. C 69,58 H 11,69%

MS.: m/e = 172 (gerade noch sichtbar, $M^+/C_{10}H_{20}O_2$), 128 (32), 121 (18), 112 (86), 111 (13), 110 (77), 108 (10), 107 (13), 97 (26), 96 (18), 95 (99), 93 (14), 85 (30), 84 (18), 83 (29), 82 (52), 81 (43), 79 (10), 71 (23), 70 (49), 69 (100), 68 (48), 67 (63), 57 (27), 56 (29), 55 (76), 53 (15), 45 (53), 44 (13), 43 (48), 41 (72), 39 (23). - IR.: 3630 w, 3370 br. s, 2970 s, 2940 s, 2910 s (s), 2870 s, 1475 m, 1455 s, 1435 m, 1410 m, 1380 m, 1340 m, 1330 m, 1300 w, 1250 w, 1230 w (s), 1215 w, 1190 w, 1150 w, 1130 w, 1120 w, 1085 m, 1065 s, 1050 s, 980 m, 945 w, 930 w, 910 w, 890 w, 855 w, 665 w. - 1H -NMR.: 0,88/s, C(2)-CH₃; 1,15/d, H₃C-C(2'), J = 6; 0,95-1,90/m, 2 H-C(3) + 2 H-C(4) + 2 H-C(5) + 2 H-C(6) + 2 H-C(1'); 3,56/d × d, H-C(1), J_1 = 10, J_2 = 5; 3,98/m, H-C(2'); 4,0/br. Signal, wird bei Zugabe von D₂O gelöscht, HO-C(1) + HO-C(2'); strahlt man bei 1,15 ein, so geht das m bei 3,98 in ein d über.

Isomer 25. Farbloses Öl, Sdp.: 75°/0,02 Torr. - MS.: m/e = 172 (gerade noch sichtbar, $M^+/C_{10}H_{20}O_2$), 139 (10), 136 (10), 128 (30), 121 (18), 112 (65), 111 (15), 110 (83), 107 (13), 97 (24), 96 (16), 95 (100), 93 (13), 85 (22), 84 (17), 83 (27), 82 (49), 81 (41), 79 (11), 71 (23), 70 (46), 69 (98), 68 (46), 67 (67), 66 (11), 57 (27), 56 (28), 55 (73), 53 (14), 45 (49), 44 (11), 43 (43), 41 (69), 39 (24). - IR.: 3620 w, 3330 br. s, 2980 s, 2940 s, 2870 s, 1475 m, 1455 m, 1380 m, 1365 m, 1350 m, 1335 w, 1305 w, 1205 w, 1165 w, 1150 w, 1125 m, 1080 m, 1070 m, 1045 s, 1000 w, 980 m, 960 w, 950 m, 935 w, 910 w, 890 w, 870 w, 840 w. - 1H -NMR. (CDCl₃): 0,93/s, H₃C-C(2); 1,20/d, H₃C-C(2'), J = 5; 1,0-1,9/m, 2 H-C(3) + 2 H-C(4) + 2 H-C(5) + 2 H-C(6) + 2 H-C(1'); 3,35/d × d, H-C(1), J_1 = 8, J_2 = 3; 4,00/m, H-C(2'); 4,0/br. Signal, wird durch Zugabe von D₂O gelöscht, HO-C(1) + HO-C(2'); strahlt man bei 1,20 ein, so geht das m bei 4,00 in ein d über.

Oxydation von 19 mit Blei(IV)acetat. 300 mg Blei(IV)acetat (i.H.V. getrocknet) werden in 20 ml abs. Pyridin gelöst und unter Rühren mit einer Lösung von 30 mg 19 in 10 ml abs. Pyridin versetzt. Nach 2stdg. Rühren wird die Mischung in eine Lösung von 500 mg Oxalsäure in 5 ml Wasser gegossen. Man schüttelt mit 100 ml Äther aus und extrahiert die Ätherphase mehrmals mit 2N Salzsäure und mit ges. NaHCO₃-Lösung: 27 mg (90%) eines nach DC. und GC. einheitlichen Öls, Sdp. 110°/0,01 Torr. - Die Substanz ist in den spektroskopischen Daten (MS., IR., 1H -NMR.) und im chromatographischen Verhalten (DC., GC.) identisch mit der nach Säurebehandlung von 13 isolierten Verbindung 17.

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der ETHZ (Leitung: W. Manser) ausgeführt. Die 1H -NMR.- und MS.-Spektren wurden in der Instrumentalabteilung der ETHZ (Leitung für 1H -NMR.-Service: Prof. J. F. M. Oth; Leitung für MS.-Service: Prof. J. Seibl) aufgenommen.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 81. Mitt.: A. P. Alder & H. R. Wolf, *Helv.* 58, 1048 (1975).
- [2] B. R. von Wartburg, H. R. Wolf & O. Jeger, *Helv.* 56, 1948 (1973), und weitere noch zu veröffentlichende Arbeiten.
- [3] W. Shorianatz & G. Ohloff, *Helv.* 56, 2151 (1973).
- [4] D. Bauer, T. Iizuka, K. Schaffner & O. Jeger, *Helv.* 55, 852 (1972).
- [5] J. A. Sabo, T. Iizuka, H. Wehrli, K. Schaffner & O. Jeger, *Helv.* 51, 1362 (1968).
- [6] H. Wehrli, C. Lehmann, T. Iizuka, K. Schaffner & O. Jeger, *Helv.* 50, 2403 (1967).
- [7] S. Bodfors, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 51, 214 (1918).
- [8] C. K. Johnson, B. Dominy & W. Reusch, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 3894 (1963).

- [9] H. O. House & W. F. Gilmore, J. Amer. chem. Soc. **83**, 3980 (1961).
 [10] J. D. Chanley, J. Amer. chem. Soc. **70**, 244 (1948).
 [11] H. B. Henbest & G. Woods, J. chem. Soc. **1952**, 1150.
 [12] K. S. Ayyar, R. C. Cookson & D. A. Kagi, J. chem. Soc. Chem. Commun. **1973**, 161.
 [13] G. Wendt, Ber. deutsch. chem. Ges. **74**, 1242 (1941).
 [14] E. Weitz & A. Scheffer, Ber. deutsch. chem. Ges. **54**, 2327 (1921).
 [15] W. K. Anderson & T. Veysoğlu, J. org. Chemistry **38**, 2267 (1973).
 [16] A. Padwa, J. Amer. chem. Soc. **87**, 4205 (1965).
 [17] H. C. Brown, S. Ikegami & J. H. Kawakami, J. org. Chemistry **35**, 3243 (1970).
 [18] C. A. Grob, Angew. Chemie **81**, 543 (1969).
 [19] H. R. Goldschmid & A. S. Perlin, Canad. J. Chemistry **38**, 2280 (1960).
 [20] Privatmitt. von J. F. M. Oth & J. Heinzer.
 [21] R. Criegee & K. Noll, Liebigs Ann. Chem. **627**, 1 (1959).
 [22] N. C. Yang & D. D. H. Yang, J. Amer. chem. Soc. **80**, 2913 (1958).
 [23] A. Padwa, Accounts Chem. Res. **4**, 48 (1971).

235. Contribution à la phytochimie du genre *Gentiana*, XIII¹⁾. Etude des composés flavoniques et xanthoniques dans les feuilles de *Gentiana campestris* L.

2^{ème} communication

par Maryse Kaldas, Kurt Hostettmann et André Jacot-Guillarmod

Institut de Chimie de l'Université, 51, avenue de Bellevaux, CH-2000 Neuchâtel

(29. IX. 75)

Phytochemistry of genus *Gentiana* XIII. Study of flavonic and xanthonic compounds in the leaves of *Gentiana campestris* L. 2nd communication. Summary. By means of column chromatography on polyamide, we have isolated from the leaves of *Gentiana campestris* L. a new xanthone-O-glucoside, the 3,4-dimethoxy-5,8-dihydroxy-xanthone-1-O- β -D-glucopyranoside (2) and its aglucone, the 3,4-dimethoxy-1,5,8-trihydroxy-xanthone (1). The C-glucosides mangiferin (3) and swertisin (4) have also been isolated and identified.

1. Introduction. - Dans une précédente communication[1], nous avons décrit quatre xanthonés isolées à partir de feuilles de *Gentiana campestris* L., substances dans le schéma de substitution 1, 3, 5, 8 correspond à celui de certaines xanthonés de *Gentiana bellidifolia* Hook [2], espèce néo-zélandaise du sous-genre *Gentianella*. Une nouvelle analogie du point de vue phytochimique est mise en évidence entre ces deux espèces, en raison de la présence dans *Gentiana campestris* L. de xanthonés penta-OR-substituées (R = H, CH₃, β -D-glucosyle) dont nous décrivons ci-après l'isolement et la détermination de structures. Il s'agit du diméthoxy-3,4-dihydroxy-5,8-xanthone-1-O- β -D-glucopyranoside (2), décrit pour la première fois et de son aglucone (1), la corymbiférine, rencontrée précédemment dans *Gentiana bellidifolia* Hook. Relevons enfin que nous avons identifié encore la mangiférine (3) et la swertisine (4).

2. Résultats. - 2.1. *Isolement des composés.* L'extraction à partir de feuilles et de tiges séchées a été réalisée comme décrit précédemment [1]. La fraction étherée, chromatographiée sur colonne de polyamide (élution: MeOH/H₂O/AcOH 90:5:5),

¹⁾ Partie XII, v. Phytochemistry, sous presse.