

Diss. ETH Nr. 7679

**ZUR PHOTOCHEMIE VON  
 $\alpha, \beta$ -UNGESÄTTIGTEN  $\delta, \epsilon$ -EPOXYKETONEN  
UND KONJUGIERTEN DIENONEN DER JONONREIHE**

**ABHANDLUNG**

zur Erlangung des Titels eines  
Doktors der Technischen Wissenschaften  
der  
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE  
ZÜRICH

vorgelegt von  
**PETER MATHIES**  
Mag. rer. nat. Univ. Innsbruck  
geboren am 4. Juni 1957

Angenommen auf Antrag von  
Prof. Dr. O. Jeger, Referent  
Prof. Dr. W. Keller-Schierlein, Korreferent

Zürich 1985

## C. KURZFASSUNG

---

1. 4,5-Epoxy- $\alpha$ -jonon ((E)-1) reagiert bei der  $n,\pi^*$ - wie bei der  $\pi,\pi^*$ -Anregung unter (E/Z)-Isomerisierung und  $\gamma$ -H-Abstraktion zu den 4-Hydroxy- $\beta$ -jononen (E/Z)-9. Die Verbindungen (E/Z)-9 zeigen analoges photochemisches Verhalten wie die  $\beta$ -Jonone (E/Z)-12. So isomerisiert (Z)-9 thermisch oder photochemisch zu den 2H-Pyranen 33A+B und (E)-9 photochemisch unter 1,5-sigmatroper Wasserstoffverschiebung zu 4-Hydroxy-retro- $\gamma$ -jonon (32). Die Pyrane 33A+B erfahren einen elektrocyclischen Ringschluss zu den tricyclischen Oxetanen 34A+B.

2. 4,5-Epoxy-8-methyl- $\alpha$ -jonon ((E)-2) zeigt ein zu (E)-1 analoges photochemisches Verhalten. So werden als Produkte die entsprechenden (E/Z)-4-Hydroxy- $\beta$ -jonone (E/Z)-10, die 2H-Pyrane 47A+B und die 4-Hydroxy-retro- $\gamma$ -jonone 48A+B erhalten. Als Folgeprodukte von 48A+B fallen unter 1,3-Acyloverschiebung die Hydroxyketone 49A+B an. Zudem werden in kleinen Ausbeuten die Cyclopropane 46A+B mit intakter Epoxidfunktion erhalten.

3. 4,5-Epoxy-7-methyl- $\alpha$ -jonon ((E)-3) zeigt wiederum photochemisch induzierte  $\gamma$ -H-Abstraktion und Umlagerung zu den (Z)-4-Hydroxy- $\beta$ -jononen, die als 2 trennbare Konformere (Z)-11A+B isoliert werden konnten. Zusätzlich wird unter  $\gamma$ -H-Abstraktion aus der Methylgruppe am C(7) das dekonjugierte Enon 59 erhalten. Bedingt durch die sterische Wechselwirkung zwischen der Methylgruppe an C(7) und den Methylgruppen am Cyclohexenring gehen (Z)-11A+B, im Unterschied zu (Z)-9 und (Z)-10, keinen Ringschluss zu den 2H-Pyranen 60A+B ein.

4. Das von (E)-1 abgeleitete 6,7-Epoxy-1,3-dien (E)-7 reagiert unter (E/Z)-Isomerisierung und nachfolgend wird vermutlich in einer 1,5-sigmatropen Wasserstoffverschiebung das nicht isolierte 5,6-Epoxy-1,3-dien (Z)-8 gebildet. Unter den Bestrahlungsbedingungen isomerisiert (Z)-8 zum homokonjugierten Cyclohexanon 69, das eine 1,3-Acyerverschiebung zu den Ketonen 67A+B eingeht. Diese beiden Verbindungen werden auch bei der Bestrahlung des  $\gamma,\delta$ - $\epsilon,\zeta$ -ungesättigten Ketons (E)-70 erhalten.

5. Das photochemische Verhalten von 7-Methyl- $\beta$ -jonon ((E)-18) zeigt eine starke Wellenlängenabhängigkeit. Während bei der Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge  $\lambda > 347$  nm der tricyclische Enolether 19 als einziges Produkt isoliert wird, werden bei der Bestrahlung mit kürzerwelligem Licht ( $\lambda > 280$  nm bzw.  $\lambda = 254$  nm) das Dihydrofuran 71, die retro- $\gamma$ -Jonone (E/Z)-73 sowie das Produkt einer  $\gamma$ -H-Abstraktion aus der 7-Methylgruppe, das Ketodien 74, gebildet. Als photochemische Folgereaktionen werden die Cyclisierung von (Z)-73 zum bicyclischen Carbinol 76 sowie eine 1,5-Acyerverschiebung zum Ketodien 75 beobachtet. Das Dihydrofuran 71 erwies sich als extrem säurelabil und zeigt Reaktion zu den zwei Carbinolen 77 und 78.

6. 4-Hydroxy-7-methyl- $\beta$ -jonon ((E)-11) zeigt analoges photochemisches Verhalten wie (E)-18. So werden bei der Photolyse ( $\lambda > 280$  nm) die tricyclischen Enolether 98A+B, das Dihydrofuran 99, die Carbinole 100A+B, die Ketodiene 101 und 102 sowie die Carbinole 103A+B, 104A+B und 105A+B erhalten.

7. Sowohl das  $\alpha,\beta$ -ungesättigte  $\gamma,\delta$ -Epoxyketon 110 als auch das 5,6-Epoxy-1,3-dien 111 reagieren bei der Bestrahlung ausschliesslich unter C,O-Bindungsbruch des Oxiranringes und unter 1,2-Alkylwanderung werden die spirocyclischen Verbindungen 122 bzw. 123 gebildet.

D. A B S T R A C T

---

1. 4,5-Epoxy- $\alpha$ -ionone ((E)-1) reacts on  $n,\pi^*$ - as well as on  $\pi,\pi^*$ -excitation via (E/Z)-isomerization and subsequent  $\gamma$ -H-abstraction to the 4-hydroxy- $\beta$ -ionones (E/Z)-9. Compounds (E/Z)-9 show photochemical behavior analogous to that of the  $\beta$ -ionones (E/Z)-12. Thus, (Z)-9 isomerizes photochemically or thermally to the 2H-pyrans 33A+B and (E)-9 photoisomerizes via a 1,5-sigmatropic H-shift to 4-Hydroxy-retro- $\gamma$ -ionone (32). Furthermore, the 2H-pyrans 33A+B undergo an electrocyclic reaction leading to the tricyclic oxetans 34A+B.

2. 4,5-Epoxy-8-methyl- $\alpha$ -ionone ((E)-2) shows photochemical behavior analogous to that of (E)-1. Thus, the 4-Hydroxy- $\beta$ -ionones (E/Z)-10, the 2H-pyrans 47A+B and the 4-hydroxy-retro- $\gamma$ -ionones 48A+B were obtained. The hydroxyketones 49A+B, formed via a 1,3-acyl shift from 48A+B, and the cyclopropanes 46A+B with an intact epoxide moiety, were isolated in low yield.

3. 4,5-Epoxy-7-methyl- $\alpha$ -ionone ((E)-3) shows photochemically induced  $\gamma$ -H-abstraction to form the 4-hydroxy- $\beta$ -ionones (Z)-11, which were isolated as two separable conformers (Z)-11A+B. In addition, via the alternative  $\gamma$ -H-abstraction from the 7-methyl group, the homoconjugated enone 59 was obtained. In contrast to (Z)-9 and (Z)-10, ring closure to the 2H-pyrans does not occur from (Z)-11A+B.

4. The 6,7-Epoxy-1,3-diene (E)-7, derived from (E)-1, reacts presumably via (E/Z)-isomerization and subsequent 1,5-sigmatropic H-shift leading to the 5,6-Epoxy-1,3-diene

(Z)-8. Under the photolysis conditions, (Z)-8 isomerizes further to the postulated cyclohexanone 69, which undergoes a 1,3-acyl shift leading to the ketones 67A+B. These compounds were also obtained on irradiation of the  $\gamma,\delta-\epsilon,\zeta$ -unsaturated ketone (E)-70.

5. The photochemical behavior of 7-methyl- $\beta$ -ionone ((E)-18) shows a marked wavelength dependence. Whereas the tricyclic enol ether 19 is the only product obtained on photolysis at  $\lambda > 347$  nm, irradiation at  $\lambda > 280$  nm and  $\lambda = 254$  nm, respectively, leads additionally to the dihydrofuran 71, the retro- $\gamma$ -ionones (E/Z)-73 and the ketodiene 74, the product of the alternative  $\gamma$ -H-abstraction. As secondary photoprocesses, (Z)-73 cyclizes to the bicyclic carbinol 76 and undergoes a 1,5-acyl shift to the ketodiene 75, respectively. The dihydrofuran 71 reacts rapidly with acid to form the carbinols 77 and 78.

6. 4-Hydroxy-7-methyl- $\beta$ -ionone ((E)-11) shows photochemical behavior analogous to that of 18. On irradiation ( $\lambda > 280$  nm), the tricyclic enol ethers 98A+B, the dihydrofuran 99, the carbinols 100A+B, the ketodienes 101 and 102 and the carbinols 103A+B, 104A+B and 105A+B were isolated.

7. On photolysis, the  $\alpha,\beta$ -unsaturated  $\gamma,\delta$ -epoxyketone 110 as well as the 5,6-epoxy-1,3-diene 111 react exclusively by cleavage of the C,O-bond of the oxirane followed by a 1,2-alkyl shift leading to the spirocyclic compounds 122 and 123, respectively.