

Bernd Zeeh¹⁾, Geraint Jones²⁾ und Carl Djerassi

Massenspektrometrie und ihre Anwendung auf strukturelle und stereochemische Probleme, CXXXV³⁾

Fragmentierungsverhalten und Synthese von α -Hydrindanonen und deuterierten Analoga

Aus dem Department of Chemistry, Stanford University, California, USA

(Eingegangen am 11. April 1967)



Das massenspektrometrische Fragmentierungsverhalten von α -Hydrindanonen mit und ohne angularer Methylgruppe wird durch Deuterium-Markierung sowie hochauflösende Massenspektrometrie untersucht. Dabei zeigt sich eine weitgehende Übereinstimmung mit den Fragmentierungen der im Ring C und D analog gebauten 17-Ketosteroide.



In früheren Publikationen wurde das massenspektrometrische Fragmentierungsverhalten von α -Decalonen⁴⁾, β -Decalonen⁵⁾ und β -Hydrindanonen⁶⁾ diskutiert, die als Modelle für das Studium der Fragmentierungen polycyclischer Ketone wie Steroide dienten. Als fehlendes Glied in dieser Kette bleiben noch die α -Hydrindanone als einfache Analoga der wichtigen 17-Ketosteroide zu untersuchen.

Diskussion der Massenspektren

α - und β -Hydrindanone⁶⁾ unterscheiden sich beträchtlich in ihrem Fragmentierungsverhalten. Gleiches gilt auch in der α - und β -Decalonen-Serie^{4,5)}. Dagegen zeigen die Massenspektren von α -Hydrindanonen verglichen mit α -Decalonen⁴⁾ eine weitgehende Übereinstimmung. Es treten die gleichen Hauptfragmente auf, lediglich die Intensitäten der Peaks differieren teilweise. Die Stellung der Carbonylgruppe zum ankondensierten Ring (α - oder β -) scheint also von größerer Bedeutung für die Bruchstückbildung zu sein als die Ringgröße (Fünf- oder Sechsring) selbst.

1) 1966/67 Stipendiat der Stiftung Volkswagenwerk. Jetzige Anschrift: Chemisches Institut der Univ. Tübingen.

2) Unterstützt durch ein Fulbright Travel Grant der U. S. Educational Commission in the United Kingdom.

3) CXXXIV. Mitteil.: R. L. N. Harris, F. Komitsky und C. Djerassi, J. Amer. chem. Soc., im Druck.

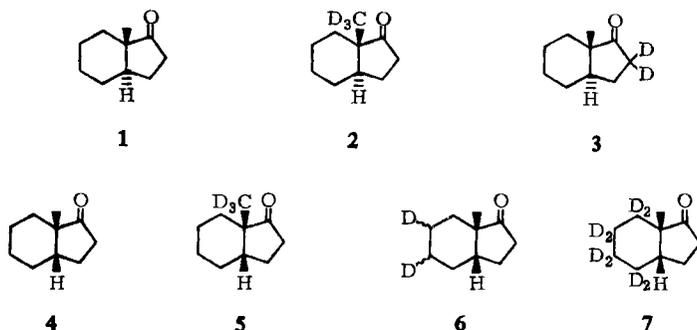
4) E. Lund, H. Budzikiewicz, J. M. Wilson und C. Djerassi, J. Amer. chem. Soc. **85**, 941 (1963).

5) E. Lund, H. Budzikiewicz, J. M. Wilson und C. Djerassi, J. Amer. chem. Soc. **85**, 1528 (1963).

6) J. Karliner, H. Budzikiewicz und C. Djerassi, J. Amer. chem. Soc. **87**, 580 (1965).

1. Angular substituierte α -Hydrindanone der *trans*- und *cis*-Reihe

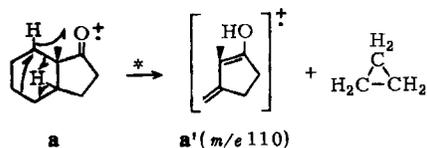
Um eine ausreichend zuverlässige Deutung der Massenspektren zu gewährleisten, wurden die Verbindungen 1 bis 7 dargestellt. Die durch Deuterierung auftretenden Massenverschiebungen sind in Tab. 1 zusammengefaßt; die sehr zahlreich auftretenden metastabilen Peaks von 1 finden sich in Tab. 4. (S. 3213).



Ein Vergleich der Massenspektren von *trans*- (1)_A und *cis*-8-Methylhydrindanon-(4) (Abbild. 1 und 2) zeigt, daß die Stereochemie der Ringverknüpfung praktisch keinen Einfluß auf die Bruchstückbildung hat. Lediglich bei zwei Fragmenten wird eine Beeinflussung der Intensität der Peaks beobachtet [$M-42$ (m/e 110) und $M-44$ (m/e 108)].

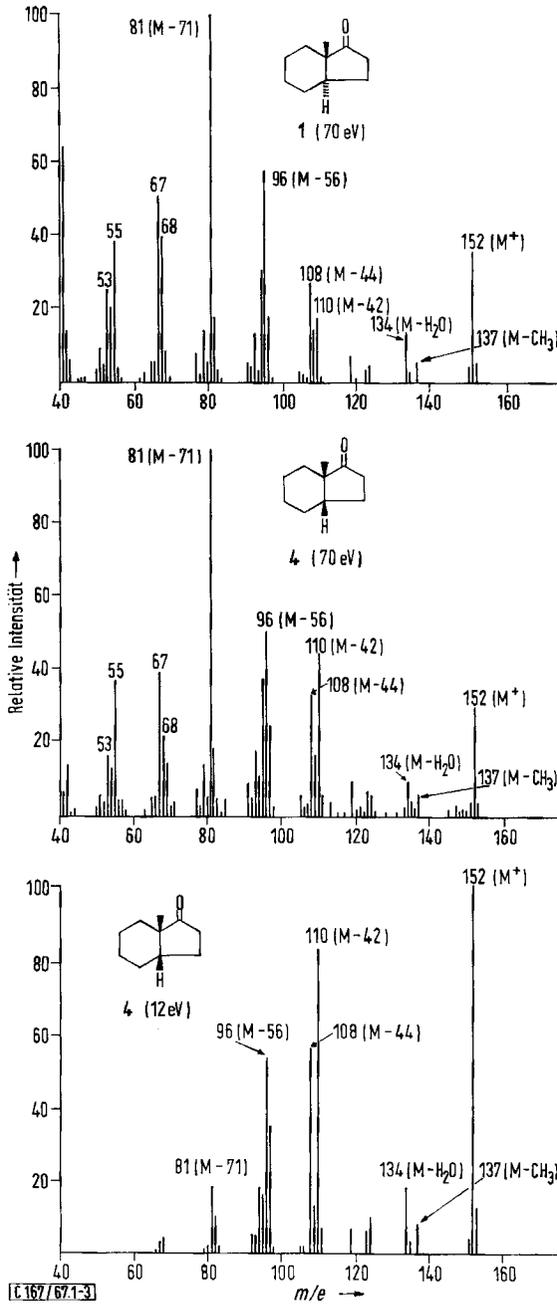
Der Verlust einer Methylgruppe ($M-15$), eines Wassermoleküls ($M-18$) sowie beider zusammen $M-(15+18)$ ist durch relativ schwache Peaks angezeigt. Die Methylgruppe wird vorwiegend aus der angularen Stellung abgespalten, während beim Verlust des Wassers der dazu benötigte Wasserstoff aus nahezu allen Stellungen abstrahiert wird, wie aus den Markierungsversuchen hervorgeht (Tab. 1). Für alle drei Prozesse werden metastabile Peaks beobachtet (Tab. 4).

Peak $M-42$ (m/e 110): Die Verschiebungen dieses Peaks in den deuterierten Analoga (Tab. 1) lassen vermuten, daß er sich aus mehreren Species zusammensetzt. Hochauflösung zeigt zu 75% einen sauerstoffhaltigen Anteil $C_7H_{10}O$ und zu 25% eine Zusammensetzung von C_8H_{14} . Das sauerstoffhaltige Bruchstück wird im wesentlichen durch den Verlust eines C_3H_6 -Fragmentes aus dem Sechsring gebildet, da Deuterium im 5,6- d_2 -Derivat 6 verloren geht. Im d_3 -Derivat 7 werden nur fünf Deuterium-Atome abstrahiert, weshalb man eine doppelte Wasserstoff-Verschiebung annehmen muß: z. B. die Verschiebung eines D-Atoms von C-7 zum Fünfring und von diesem Rückübertragung eines Wasserstoffes. Eine ganz analoge Fragmentierung wurde bereits beim α -Decalon⁴⁾ gefunden und kann hier gleichermaßen formuliert werden:



Für diesen Zerfallsprozeß wird ein metastabiler Peak beobachtet⁷⁾.

⁷⁾ In den Fragmentierungsgleichungen ist das Auftreten eines metastabilen Peaks durch einen Stern * über dem Reaktionspfeil angezeigt.



Abbild. 1. Massenspektrum von *trans*-8-Methyl-hydrindanon-(1) (1) bei 70 eV

Abbild. 2 und 3. Massenspektren von *cis*-8-Methyl-hydrindanon-(1) (4) bei 70 und 12 eV

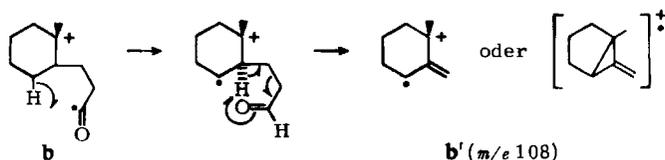
Tab. 1. Fragmentierungen von 8-Methyl-hydrindanon-(1) (**1**) und deuterierten Analoga

Verbindung	Deuterium-Gehalt (%)	M	M-CH ₃	M-H ₂ O	M-42	M-44	M-56	M-71
	1 d ₀ 100	152	137	134	110	108	96	81
	2 d ₃ >99	155	137	137 (~60%) 136 (~40%)	113	111	99	84 (~55%) 81 (~45%)
	3 d ₂ 84 d ₁ 15	154	139	136 (~80%) 135 (~20%)	110 ^{a)} 111 112	108	96	81
	6 d ₂ 83 d ₁ 13 d ₃ 4	154	139	136	110 ^{a)} 111 112	110	98	83 (~70%) 82 (~30%)
	7 d ₈ 82 d ₇ 12 d ₉ 6	160	145	142 (~60%) 141 (~40%)	118 (~60%) 113 (~40%)	115	104	89 (~40%) 87 (~30%) 86 (~30%)

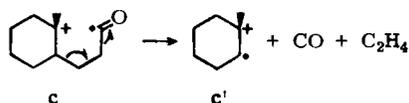
^{a)} Eine Angabe quantitativer Werte ist nicht sinnvoll, da sich das Fragment aus verschiedenen Species zusammensetzt.

Die Intensität des Peaks M-42 ist im *cis*- α -Hydrindanon **4** stärker ausgeprägt als in der *trans*-Verbindung **1** (Abbild. 1 und 2). Da der an der Ringverknüpfung befindliche Wasserstoff bei der Bruchstückbildung höchstwahrscheinlich wandert, ist es nicht erstaunlich, daß seine Stereochemie die Intensität des Peaks beeinflusst.

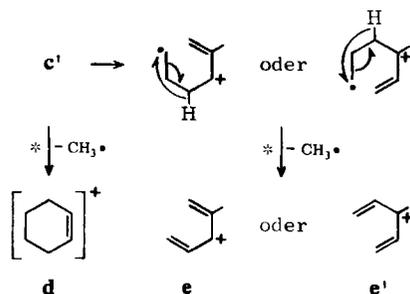
Peak M-44 (*m/e* 108) besteht zu 100% aus C₈H₁₂, wie seine Hochauflösung zeigt. Die Markierungsversuche (Tab. 1) demonstrieren den Verlust von C-1 und C-2, wobei Acetaldehyd bzw. ein Fragment der Formel C₂H₄O eliminiert wird. Dies erfordert die Übertragung von zwei Wasserstoffatomen aus dem restlichen Molekül. Im d₈-Derivat **7** wird neben einem Wasserstoff ein Deuterium übertragen, das nur von C-4 oder C-7 her rühren kann, wie ein Vergleich mit **6** zeigt (kein D-Transfer im 5,6-d₂-Derivat **6**). Da auch hier die Intensität des Peaks von der Stereochemie der Ringverknüpfung abhängt, dürfte der zweite Wasserstoff von C-9 kommen. Ein metastabiler Peak wird hier nicht beobachtet.



Wie in der analog fragmentierenden α -Decalon-Serie⁴⁾ kann also auch hier die Intensität der M-42- und M-44-Bruchstücke als Kriterium der Ringverknüpfung benutzt werden (Abbild. 1 und 2). Peak M-56 (m/e 96) wird durch den Verlust des Fünfringes (Äthylen und Kohlenmonoxid) hervorgerufen, z. B. nach $c \rightarrow c'$.



Peak M-71 (m/e 81) ist der Hauptpeak im 70-eV-Spektrum von **1** und **4**. Ein metastabiler Peak (Tab. 4) deutet darauf hin, daß dieses Ion aus c' (m/e 96) durch Verlust eines Methyl-Radikals entsteht. Wie die Markierungen (Tab. 1) zeigen, wird dabei nicht nur die in c' schon vorhandene Methylgruppe eliminiert, sondern auch CH₃ \cdot aus dem Sechsring abgespalten, z. B. $c' \rightarrow e$, e' :



Die gleiche Erscheinung wurde bereits bei den α -Decalonen⁴⁾ beobachtet (M-85).

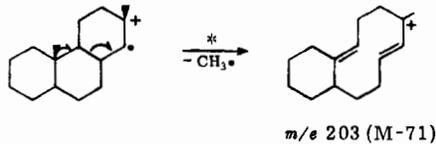
Verkleinert man die Anregungsenergie auf 12 eV, so nimmt die Intensität des Peaks m/e 81 erwartungsgemäß stark ab (Abbild. 3), da dieser Fragmentierungsprozeß verglichen mit der Bildung der Vorstufe m/e 96 ($c \rightarrow c'$) einen relativ hohen Energieaufwand erfordert.

Die restlichen Ionen des unteren Massenbereiches (MZ 68, 67, 55, 53) entstehen durch weiteren Abbau des Sechsrings zu den Spaltstücken C₅H₈, C₅H₇, C₄H₇ und C₄H₅, was durch Hochauflösung bestätigt wird. Sie entsprechen in Intensität und Massenzahl den in der α -Decalon-Serie⁴⁾ beobachteten Fragmenten. Erwartungsgemäß sind diese Ionen sekundärer Spaltprozesse bei tieferer Anregungsenergie (12 eV; Abbild. 3) praktisch verschwunden.

Vergleicht man die eben diskutierten Fragmentierungen des 8-Methyl-hydrindanon (**1**) mit denen eines analog gebauten Steroides, d. h. in diesem Falle mit Androstanon-(17)⁸⁾, so stellt man weitgehende Übereinstimmung fest. Alle bei **1** auftretenden Bruchstücke werden auch beim Androstanon-(17) beobachtet und sind dort in gleicher Weise

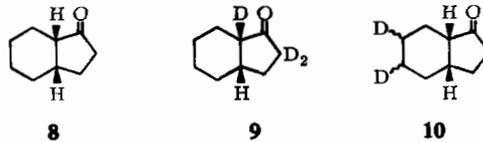
⁸⁾ L. G. Tökés, R. T. LaLonde und C. Djerassi, J. org. Chemistry **32**, 1012 (1967).

gedeutet worden⁸⁾. Als einziger feststellbarer Unterschied bleibt der Peak $M-71$ anzuführen, der im 8-Trideuteromethyl-hydrindanon **2** in zwei Species aufspaltet ($c' \rightarrow d, e, e'$), im analog C-18-deutierten Androstanon-(17) jedoch nicht. Bei letzterem verschiebt sich der entsprechende Peak unter Erhalt des Deuteriums von m/e 203 nach 206⁸⁾. Der Grund liegt wahrscheinlich in der relativ leicht eintretenden Eliminierung des C-19-Methyls, wobei ein stabiles Carbonium-Ion gebildet werden kann:

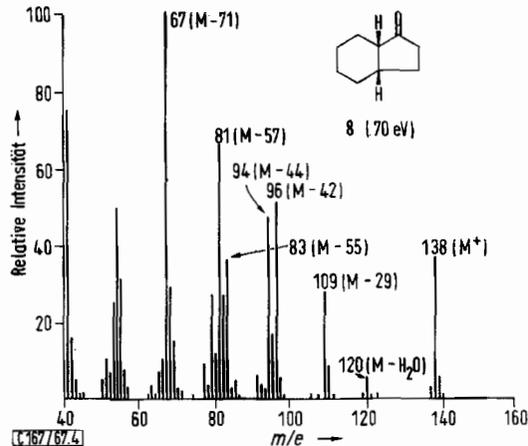


2. Das Massenspektrum von Hydrindanon-(1) (8–10)

Ein Vergleich der Massenspektren von α -Hydrindanon (Abbild. 4) und α -Decalon⁴⁾ zeigt weitgehende Übereinstimmung im Fragmentierungsverhalten, wie schon bei den angular methylierten Derivaten festgestellt wurde.

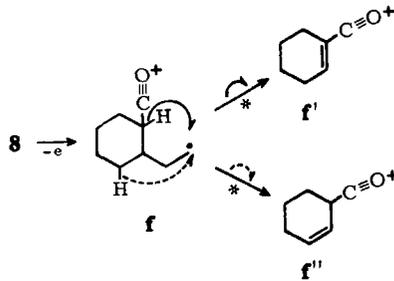


Lediglich ein $M-43$ -Fragment fehlt. Dieses wird beim α -Decalon durch den Verlust des sauerstoffhaltigen Sechsrings unter Erhalt der Carbonylgruppe am Molekülrest



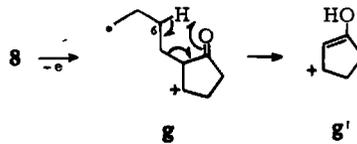
Abbild. 4. Massenspektrum von Hydrindanon-(1) (**8**) bei 70 eV

gebildet, wobei ein Wasserstoff wandert⁴⁾. Im α -Hydrindanon entspricht dies der Sequenz $f \rightarrow f', f''$ und das entstehende Ion f' bzw. f'' trägt deshalb zum $M-29$ -Peak bei. Aus Tab. 2 ist ersichtlich, daß darüber hinaus noch weitere Fragmentierungen zu einem Ion $M-29$ führen. Nach Hochoauflösung besteht dieses Fragment zu 75% aus C_7H_9O ($M-C_2H_5$) und zu 25% aus C_8H_{13} ($M-CHO$).



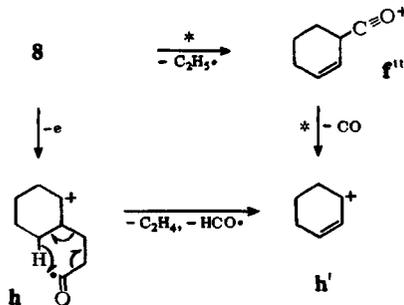
Die Peaks M-42 und M-44 (m/e 96 und 94) entsprechen vollkommen den bei den angular methylierten α -Hydrindanonon diskutierten Spaltungen $a \rightarrow a'$ und $b \rightarrow b'$, was durch die deuterierten Derivate **9** und **10** (Tab. 2) belegt wird.

Peak M-55 (m/e 83) besteht zufolge Hochauflösung zum überwiegenden Teil (85%) aus C_5H_7O sowie zu 15% aus C_6H_{11} . Deuterium-Markierung an C-2 und C-8 bleibt erhalten (Tab. 2). Es liegt nahe, den Verlust des Sechsrings anzunehmen, wobei ein Wasserstoff wandern muß. In Analogie zum α -Decalon⁴⁾ kann dies als McLafferty-

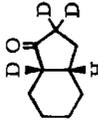
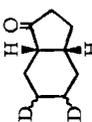


Umlagerung formuliert werden ($g \rightarrow g'$). Damit steht in Übereinstimmung, daß bei tieferen Anregungsenergien (15 und 12 eV) die Intensität dieses Peaks stark zunimmt. Obwohl in **10** die Stellung 6 markiert ist, kann aus dem Massenspektrum die Wasserstoffübertragung nicht eindeutig abgelesen werden, da die entsprechenden Peaks m/e 83 und 84 von einer anderen Spaltung (M-57) überlagert werden (Tab. 2).

Peak M-57 (m/e 81) setzt sich vorwiegend aus C_6H_9 (>95%) zusammen, wie seine Hochauflösung zeigt. Das Ion entsteht formal durch den Verlust von C_3H_5O aus dem Fünfring (Verschiebung nach m/e 82 in **9**). Dabei wird ein Wasserstoff vom Sechsring übernommen, der seinen Ursprung nur an C-4 oder C-7 haben kann, da im 5.6-d₂-Derivat **10** kein Deuterium wandert (Tab. 2). Die Fragmentierung wäre auf zwei Wegen formulierbar, wenn man C-4 als wahrscheinlichste Wasserstoff-Quelle annimmt:

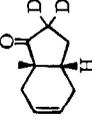


Tab. 2. Fragmentierungen von Hydrindanon-(1) (8) und deuterierten Analoga

Verbindung	Deuterium-Gehalt (%)	M	M-H ₂ O	M-29	M-42	M-44	M-55	M-57	M-71
	d ₀ 100	138	120	109	96	94	83	81	67
	d ₃ 87 d ₂ 10 d ₁ 3	141	a)	a)	99	95	86	82 (~75%) 81 (~25%)	68 (~60%) 67 (~40%)
	d ₂ 82 d ₁ 18	140	122	111 (~70%) 110 (~30%)	96	96	83 84	83	69b) 68, 67

a) Starke Aufspaltung; keine Zuordnung möglich. b) Hauptfragment.

Tab. 3. Massenspektrum von *cis*-8-Methyl-4.7.8.9-tetrahydro-indanon-(1) (11) und deuterierten Analoga

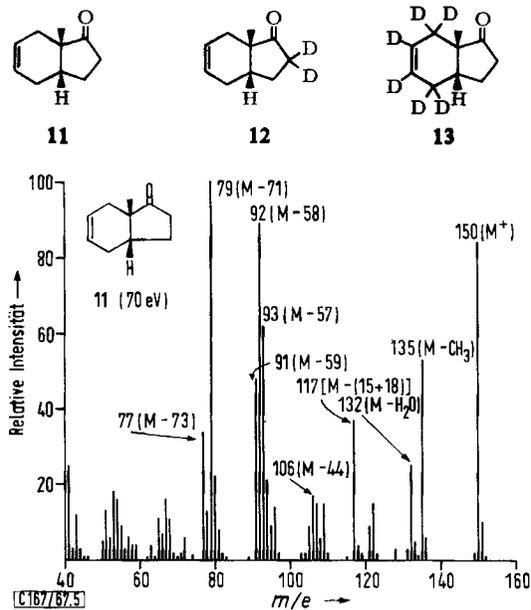
Verbindung	Deuterium-Gehalt (%)	M	M-CH ₃	M-H ₂ O	M-(15+18)	M-44	M-57	M-58	M-59	M-71	M-73
	d ₀ 100	150	135	132	117	106	93	92	91	79	77
	d ₂ 88 d ₁ 12	152	137	134	119	106	93	92	91	79	77
	d ₅ 4 d ₆ 93 d ₇ 3	156	141	137	121 122	111	96	97	98	85	83 82 81

Es wird kein metastabiler Peak für den direkten Übergang $M^+ \rightarrow h'$ (m/e 81) beobachtet (vgl. Tab. 4), dagegen treten solche für den zweistufigen Prozeß $M^+ \rightarrow f'' \rightarrow h'$ auf. Obwohl damit der Weg $M^+ \rightarrow h \rightarrow h'$ nicht ausgeschlossen ist, erscheint die Sequenz $M^+ \rightarrow f \rightarrow f'' \rightarrow h'$ als die plausibelste.

Peak $M-71$ (m/e 67) ist bei einer Anregungsenergie von 70 eV der Hauptpeak des Spektrums und besitzt zu 100% die Zusammensetzung C_5H_7 , wie durch Hochauflösung gefunden wird. Analog zum α -Decalon⁴⁾ handelt es sich hierbei um ein Spaltstück des Sechsrings, das durch mehrere Fragmentierungsprozesse entsteht und deshalb in den markierten Derivaten aufspaltet (Tab. 2).

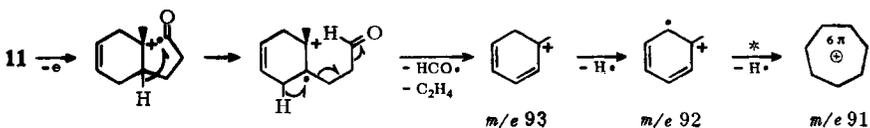
3. Das Massenspektrum von *cis*-8-Methyl-4.7.8.9-tetrahydro-indanon-(1) (11) (Abbild. 5)

Die ungesättigten *cis*-8-Methyl-4.7.8.9-tetrahydro-indanone (11–13) zeigen alle Hauptfragmentierungen, die auch für gesättigte 8-Methyl-hydrindanone charakteristisch sind. Signifikante Unterschiede treten nur im Massenbereich m/e 91–94 auf,



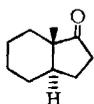
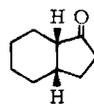
Abbild. 5. Massenspektrum von *cis*-8-Methyl-4.7.8.9-tetrahydro-indanon-(1) (11) bei 70 eV

weshalb die Diskussion hierauf beschränkt werden soll. Während die gesättigten α -Hydrindanone (Abbild. 1 und 2) in diesem Bereich 56 Masseneinheiten verlieren unter Bildung des Ions c' (MZ 96), wird bei dem ungesättigten Analogon 11 der intensivste Peak bei m/e 92 beobachtet sowie schwächere Peaks bei m/e 91 und 93. Die Doppelbindung scheint eine Aromatisierung des Sechsrings auszulösen, was wie folgt formuliert werden kann:



Metastabile Peaks treten auf für die Übergänge vom Molekül-Ion nach m/e 92 (beob. 56.3, ber. 56.4) sowie von m/e 92 nach m/e 91 (beob. und ber. 90.0). In Übereinstimmung mit der obigen Formulierung wird m/e 92 im d_6 -Derivat **13** nach m/e 97 verschoben (Tab. 3).

Tab. 4. Beobachtete und berechnete^{a)} metastabile Peaks im Massenspektrum von *trans*-8-Methyl-hydrindanon-(1) (**1**) und Hydrindanon-(1) (**8**)

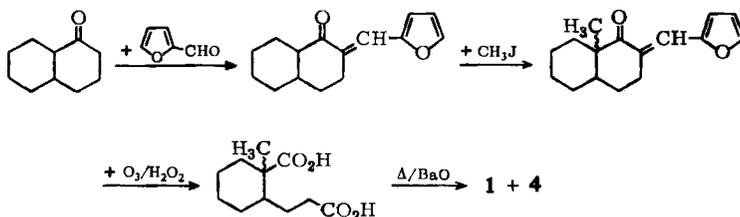
**1****8**

Beob.	Ber.	Fragmentierung	Beob.	Ber.	Fragmentierung
123.5	123.48	152 → 137	86.2	86.09	138 → 109
118.2	118.13	152 → 134	78.1	78.07	80 → 79
105.8	105.68	134 → 119	68.4	68.34	96 → 81
103.6	keine Zuordnung gefunden		66.4	66.39	94 → 79
99.1	keine Zuordnung gefunden		60.2	60.19	109 → 81
79.6	79.60	152 → 110	54.8	54.74	82 → 67
77.1	77.05	81 → 79	37.2	37.35	81 → 55
68.4	68.34	96 → 81			
66.3	66.39	94 → 79			
59.6	59.65	110 → 81			
54.8	54.90	108 → 77			
51.1	51.07	55 → 53			
47.4	47.53	152 → 85			
37.1	36.91	79 → 54			
24.4	24.40	124 → 55			

^{a)} Die Berechnung erfolgte mit Hilfe eines Computer-Programmes bei einem Toleranzfaktor von ± 0.2 Masseneinheiten.

Darstellung der Verbindungen

trans- und *cis*-8-Methyl-hydrindanon-(1) (**1** und **4**) können nach der von Johnson⁹⁾ beschriebenen Methode ausgehend von α -Decalon dargestellt werden:

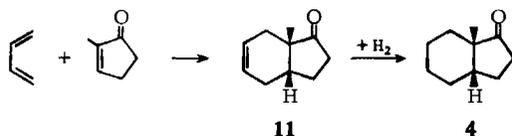


⁹⁾ W. S. Johnson, J. Amer. chem. Soc. **66**, 215 (1944); W. S. Johnson, B. Bannister und R. Pappo, ebenda **78**, 6331 (1956); C. Djerassi, R. Riniker und B. Riniker, ebenda **78**, 6362 (1956).

Das entstehende Isomerengemisch (**1** und **4**) ist gaschromatographisch leicht trennbar, z. B. an einer Carbowachs- oder PDEAS-Säule (Länge 4 m) bei 160°.

Zur Synthese von *trans*- und *cis*-8-[d₃-Methyl]-hydrindanon-(1) (**2** und **5**) wird im Methylierungsschritt Methyljodid-d₃ verwendet. Hydrindanon-(1) **8**¹⁰ wurde ausgehend von α -Decalon nach der gleichen Sequenz wie oben, aber unter Auslassung des Methylierungsschrittes, dargestellt.

Um acht Deuteriumatome in den sechsgliedrigen Ring des Hydrindan-Systems einzuführen, wurde eine einfache Synthese ausgehend von Butadien-(1,3)-d₆ angestrebt. Die Diels-Alder-Reaktion von Butadien-(1,3) mit 1-Methyl- Δ^1 -cyclopentenon-(5) eröffnet eine solche Möglichkeit:



Frühere Autoren¹¹) waren jedoch nicht in der Lage, aus der resultierenden Reaktionsmischung destillativ *cis*-8-Methyl-4.7.8.9-tetrahydro-indanon-(1) (**11**) abzutrennen, was auf eine sehr geringe Ausbeute schließen läßt. Trotzdem zogen wir die Darstellung von **13** über die Diels-Alder-Reaktion mittels Butadien-d₆ ihrer Einfachheit wegen der Ringkontraktionsmethode nach *Johnson*⁹) vor.

Die Diels-Alder-Reaktion ergibt **11** bzw. **13** mit 4,5% isolierbarer Ausbeute bei einer Reaktionsdauer von 48 Stunden und 200°, wenn Dien und Dienophil im Verhältnis 1:1 eingesetzt werden. Diese Bedingungen sind in bezug auf die Umsetzung von Dien optimal. Bei tieferen Temperaturen nimmt die Ausbeute ab.

Die katalytische Hydrierung von **11** über Palladium/Aktivkohle ergibt *cis*-8-Methylhydrindanon-(1) (**4**) in quantitativer Ausbeute. Eine analoge Deuterierung von **11** oder **13** führt dagegen nicht zu befriedigenden Isotopenreinheiten. Deuterierungen der 5,6-Doppelbindung wurden deshalb mit einem homogenen Rhodium-Katalysator¹²) in Methanol-OD/Benzol-Lösung ausgeführt, wobei hohe Isotopenreinheit erzielt wird. Auf diese Weise wurde auch das 5,6-d₂-Derivat **10** aus *cis*-4.7.8.9-Tetrahydroindanon-(1)¹³) erhalten.

Wir danken den Herren *N. Garcia*, *R. G. Ross* und *Dr. A. M. Duffield* für die Aufnahme der Massenspektren, der *Stiftung Volkswagenwerk* sowie den *National Institutes of Health* (CA-07195 und GM-06840), *U. S. Public Health Service*, für finanzielle Förderung.

¹⁰) *A. Windaus*, *W. Hückel* und *G. Reverey*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **56**, 97 (1923); es handelt sich hierbei um die stabilere *cis*-Verbindung, vgl. *W. Hückel*, *M. Sachs*, *J. Yantschulewitz* und *F. Nerdel*, *Liebigs Ann. Chem.* **518**, 155 (1935).

¹¹) *E. Dane*, *J. Schmidt* und *C. Rautenstrauch*, *Liebigs Ann. Chem.* **532**, 29 (1937).

¹²) *C. Djerassi* und *J. Gützwiller*, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 4537 (1966); *A. J. Birch* und *K. A. M. Walker*, *Tetrahedron Letters* [London] **1966**, 4939; *J.-F. Biellmann* und *H. Liesenfelt*, *Bull. Soc. chim. France* **1966**, 4029.

¹³) *E. Dane* und *K. Eder*, *Liebigs Ann. Chem.* **539**, 207 (1939).

Beschreibung der Versuche

Die Massenspektren wurden mit dem Massenspektrometer No. 21-103 C der Fa. Consolidated Electrodynamics Corp. aufgenommen. Das gläserne Einlaßsystem wurde auf 200° erhitzt, die Ionisierungsenergie auf 70 eV und der Ionisierungsstrom auf 50 μ A eingestellt. Hochauflösungen sowie Messungen bei verschiedenen Ionisierungsenergien (70, 15, 12 eV) wurden mit dem Massenspektrometer MS-9 der Fa. Associated Electrical Industries ausgeführt. Für die Gaschromatographie verwendeten wir den Aerographen der Fa. Wilkens Instruments Inc. Den Deuteriumgehalt der Verbindungen ermittelte man massenspektrometrisch.

trans-8-Methyl-hydrindanon-(1)-2.2-d₂ (3): 50 mg *trans*-8-Methyl-hydrindanon-(1) (1) werden in 10 ccm einer alkalischen Methanol-OD-Lösung¹⁴⁾ 7 Stdn. gekocht. Anschließend wird mit Äther extrahiert, die organische Phase eingeengt und der Rückstand gaschromatographiert (4-m-Säule mit 15% Carbowachs auf Chromosorb, 165°). d-Gehalt: 84% d₂, 15% d₁.

Hydrindanon-(1)-2.2.8-d₃ (9): Aus Hydrindanon-(1) (8) wie 3 hergestellt und aufgearbeitet. d-Gehalt: 87% d₃, 10% d₂, 3% d₁.

cis-8-Methyl-4.7.8.9-tetrahydro-indanon-(1)-2.2-d₂ (12): Aus *cis*-8-Methyl-4.7.8.9-tetrahydro-indanon-(1) (11) wie 3 hergestellt und aufgearbeitet. d-Gehalt: 88% d₂, 12% d₁.

cis-8-Methyl-4.7.8.9-tetrahydro-indanon-(1) (11): 1.64 g Butadien-(1.3) und 3.6 g 1-Methyl- Δ^1 -cyclopentenon-(5)¹⁵⁾ werden im Bombenrohr 48 Stdn. auf 200° erhitzt. Anschließend Vakuumdestillation ergibt 1.7 g einer bei 30–50°/2 Torr übergehenden Fraktion. Präparative Gaschromatographie dieser Mischung (4-m-PDEAS-Säule, 165°) führt zu 1.2 g Ausgangsprodukt sowie 0.24 g (4.5%) 11.

IR (Film): 1750/cm (C=O). NMR (CCl₄): τ = 8.93 (s, CH₃), 4.33 (m, 2 olefin. Protonen).

C₁₀H₁₄O (150.1) Ber. C 80.0 H 9.3 Gef. C 79.7 H 9.1

2.4-Dinitro-phenylhydrazon von 11: Schmp. 164–166° (aus Methanol).

C₁₆H₁₈N₄O₄ (330.3) Ber. C 58.17 H 5.49 N 16.96

Gef. C 58.31 H 5.63 N 17.12

cis-8-Methyl-4.7.8.9-tetrahydro-indanon-(1)-4.4.5.6.7.7-d₆ (13): Hergestellt unter Verwendung von Butadien-(1.3)-d₆ (mindestens 98% isotopenrein, Volk Radiochemical Comp., Burbank, Calif.) wie 11.

cis-8-Methyl-hydrindanon-(1) (4) durch Hydrierung: 50 mg 11 werden in 5 ccm Cyclohexan über Palladium/Kohle (5proz.) hydriert. Danach wird die Suspension filtriert, eingeengt und gaschromatographiert (4-m-PDEAS-Säule, 165°). Ausb. 45 mg.

cis-8-Methyl-hydrindanon-(1)-5.6-d₂ (6): 220 mg 11 in 100 ccm einer 0.005 m Katalysatorlösung, hergestellt nach Djerassi und Gützwiller¹²⁾ unter Verwendung von Methanol-OD, werden 12 Stdn. bei Raumtemp. unter Deuterium-Gas gerührt. Das Lösungsmittel wird dann durch eine Vigreux-Kolonnen abdestilliert, der Rückstand an Aluminiumoxid mit Petroläther chromatographiert, wieder eingeengt und gaschromatographiert (4-m-PDEAS-Säule, 165°). Isolierbare Ausb. ca. 100 mg. d-Gehalt: 83% d₂, 13% d₁, 4% d₃.

cis-8-Methyl-hydrindanon-(1)-4.4.5.5.6.6.7.7-d₈ (7): Aus 13 wie 6 hergestellt und aufgearbeitet. d-Gehalt: 82% d₈, 12% d₇, 6% d₉.

cis-Hydrindanon-(1)-5.6-d₂ (10): 100 mg *cis*-4.7.8.9-Tetrahydro-indanon-(1)¹³⁾ werden wie 6 deuteriert und aufgearbeitet. Isolierbare Ausb. ca. 50 mg. d-Gehalt: 82% d₂, 18% d₁.

¹⁴⁾ Hergestellt aus 10 ccm Methanol-OD, 0.8 g Natrium und 20 ccm D₂O.

¹⁵⁾ G. Singh, J. Amer. chem. Soc. 78, 6109 (1956).