

- [14] E. C. TAYLOR JR. & N. W. KALENDA, J. Amer. chem. Soc. *76*, 1699 (1954).  
 [15] Vgl. E. BOURGEOIS & P. HUBER, Bull. Soc. chim. France *9*, 944 (1911); J. D. LOUDON & T. D. ROBSON, J. chem. Soc. *1937*, 242; R. H. B. GALT & J. D. LOUDON, *ibid.* *1959*, 885.  
 [16] Org. Synth., Coll. Vol. *II*, 445 (1944).  
 [17] F. HUNZIKER, F. KÜNZLE & J. SCHMUTZ, Helv. *46*, 2337 (1963).  
 [18] C. L. HEWETT, L. J. LERMIT, H. T. OPENSHAW, A. R. TODD, A. H. WILLIAMS & F. N. WOODWARD, J. chem. Soc. *1948*, 292; K. MISLOW, A. ZIMMERMANN & J. T. MELILLO, J. Amer. chem. Soc. *85*, 594 (1963).  
 [19] W. D. ZÄHLER & R. HUISGEN, Chem. Ber. *96*, 765 (1963).  
 [20] R. STROEMER & H. FINCKE, Ber. dtsch. chem. Ges. *42*, 3115 (1909).  
 [21] H. HART & J. R. KOSAK, J. org. Chemistry *27*, 116 (1962).  
 [22] W. C. LOTHROP & P. A. GOODWIN, J. Amer. chem. Soc. *65*, 363 (1943).  
 [23] L. H. STERNBACH, R. I. FRYER, W. METLESICS, G. SACH & A. STEMPEL, J. org. Chemistry *27*, 3781 (1962).  
 [24] W. SIEFKEN, Liebigs Ann. Chem. *561*, 75 (1949).  
 [25] J. SOVA, A. SEKERA & C. VRBO, Chem. Listy *51*, 2339 (1957); Chem. Abstr. *52*, 6249a (1958).  
 [26] A. BURGER & J. L. STANMYER JR., J. org. Chemistry *21*, 1382 (1956).

### 39. Circular dichroische Messungen an gesättigten und $\alpha, \beta$ -ungesättigten Cyclopropyl-ketonen<sup>1)</sup>

von K. Schaffner und G. Snatzke

(12. I. 65)

In den letzten Jahren wurden – mehrheitlich im Rahmen von photochemischen Arbeiten mit  $\alpha, \beta$ - und  $\alpha, \beta; \alpha', \beta'$ -ungesättigten Sechsringketonen – zahlreiche neue Ringketone zugänglich, die entweder spiranartig in  $\beta$ -Lage (vgl. Abschnitt 1) oder vicinal in  $\alpha, \beta$ -Lage zur Carbonylgruppe (vgl. Abschnitte 2 und 3) mit Dreiringen verknüpft sind. Circular dichroische Untersuchungen sind bisher erst im Fall der zweitgenannten Verbindungsklasse anhand weniger Beispiele bekannt geworden [2] [3]<sup>2)</sup>. Es schien deshalb angezeigt, solche Messungen auf die sich nun anbietende, wesentlich breitere und zum Teil neuartige Substanzbasis auszudehnen.

#### 1. 4-Spiro[4.2]heptanon-(1)- und 4-Spiro[4.2]hepten-2-on-(1)-Derivate (Formelschema 1 und Tab. 1)

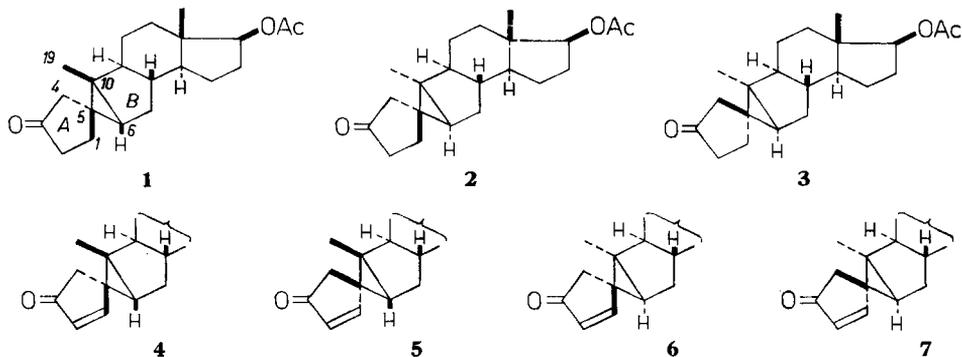
Die Cyclopentanon-Verbindungen 1–3 sind Dihydroderivate von drei der ungesättigten Ketone 4–7 mit 1(10  $\rightarrow$  5)abeo-6,10-cyclo-Androstan-Gerüst [4], die sich ihrerseits lediglich durch den sterischen Aufbau an den Kohlenstoffatomen 5, 6 und 10 unterscheiden.

In DREIDING-Modellen der *gesättigten Vertreter* dieser Reihe, 1–3, nehmen die Kohlenstoffatome des Ringes A infolge der spiranartigen Verknüpfung mit einem Dreiring zwanglos eine planare Anordnung ein. Nach einer früher gegebenen Defini-

<sup>1)</sup> Circular dichroismus – XVI. Mitteilung. XV. Mitt.: [1].

<sup>2)</sup> Nach Abfassung dieses Manuskripts erhielten wir Kenntnis einer Arbeit von DJERASSI, KLYNE, NORIN, OHLOFF und KLEIN [33], in welcher die Autoren auf Grund von Messungen der optischen Rotationsdispersion von zahlreichen gesättigten Cyclopropyl- und Epoxyketonen zu denselben allgemeinen Ergebnissen gelangten wie wir.

## Formelschema 1



tion [5] sind in dieser Konformation mit ebenem Fünfring A die erste (Chromophor), zweite (Fünfring A) und dritte Sphäre (Dreiring) symmetrisch angeordnet (für **1** vgl. A, Fig. 1); von der vierten Sphäre liegt nur die Methylgruppe 19 asymmetrisch, der Fünfring B hingegen wieder symmetrisch zur  $(y, z)$ -Ebene. Eine solche Anordnung würde auf Grund der Oktantenprojektion [6] bei **1** und **3** zu Vorzeichen des Circular-dichroismus (CD) führen, die den tatsächlich beobachteten [**1**: (-), (Fig. 2); **3**: (+)] entgegengesetzt sind. Auch bei **2** wäre der relativ grosse  $\Delta\epsilon$ -Wert von  $-2,83$  nicht gut mit einer derartigen Konformation vereinbar.

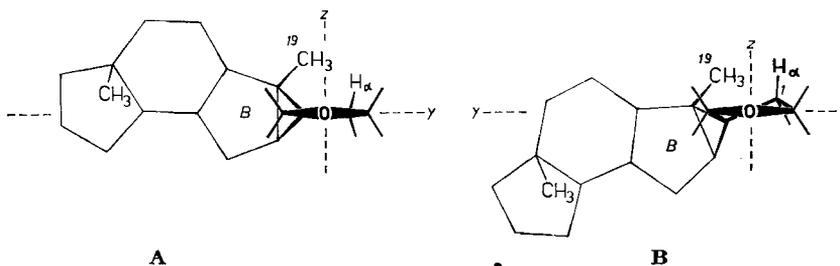


Fig. 1. Projektion von **1** mit planavem (A) und nichtplanavem Fünfring A (B)

Auf Grund der Modellbetrachtung ist aber damit zu rechnen, dass nichtklassische Wechselwirkungen der Methylenwasserstoffatome an C-1 und C-4 der planaren Konformation des Ringes A entgegenwirken. Insbesondere gilt dies z. B. bei **1** für die sterische Wechselwirkung zwischen dem  $\alpha$ -Wasserstoffatom an C-1 und der Methylgruppe 19 (Fig. 1). Die letztere wird dann geringer, wenn der Ring A in diejenige der beiden möglichen «twist»-Formen übergeführt wird, die nach KLYNE [7] zu einem negativen CD führen muss (vgl. B). Bei dieser Verdrillung des Fünfrings, deren Richtung durch die gegenseitige Lage der beiden Zentren  $\text{CH}_2$ -1 und  $\text{CH}_3$ -19 bestimmt wird, verändert sich gleichzeitig die relative Anordnung des Dreirings zum Cyclopentanon-System. Der dadurch zu erwartende Beitrag zum CD hat das gleiche Vorzeichen. Die Anwendung derselben Überlegung auf die Verbindungen **2** und **3** führt auch hier zu den beobachteten Vorzeichen. Die Verschiedenheit der Absolutbeträge der Elliptizität geht auf den unterschiedlichen Einfluss der Atome in weiter entfernten Sphären zurück.

Auch für die ungesättigten Ketone 4–7 legt das DREIDING-Modell einen ebenen Ring A nahe. Bei 4 und 7 sind 1  $\alpha$ -H und  $\text{CH}_3$ -19 zu weit voneinander entfernt, um eine Gerüstverdrillung zu bewirken, so dass denn auch in diesen beiden Fällen der den Chromophor enthaltende Ring planar aufgebaut sein dürfte. Nach der Oktantenprojektion ist der Beitrag der Methylgruppe 19 für 4 positiv (vgl. C, Fig. 3), und auch die Atome der sechsten und weiter entfernten Sphären liegen weitgehend im selben Oktanten. Für diese Verbindung (4) lässt sich daher ein schwach positiver COTTON-

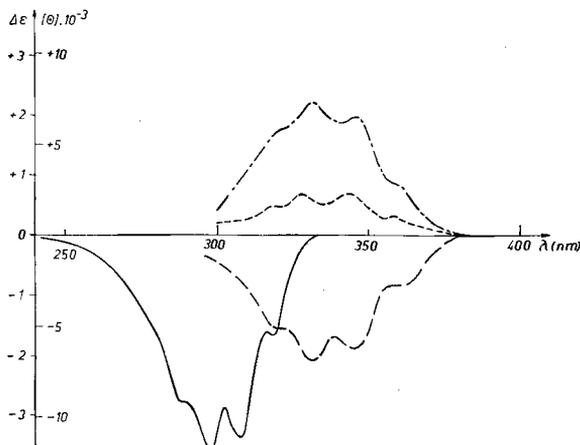


Fig. 2. CD der Verbindungen 1, 4, 5 und 6

————— 1      - - - - - 4      - · - · - 5      ······ 6

Effekt voraussagen (vgl. Fig. 2), was mit dem gemessenen Wert von  $\Delta\epsilon = +0,69$  gut übereinstimmt. Analog kann die schwach negative Elliptizität ( $\Delta\epsilon = -0,40$ ) von 7 erklärt werden.

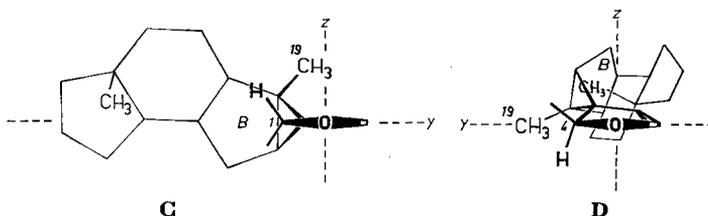


Fig. 3. Projektion von 4 mit planarem (C) und von 5 mit nichtplanarem Chromophor (D)

Bei 5 und 6 sind hingegen Methylengruppe 4 und Methylgruppe 19 auf derselben Seite der Dreiringebene angeordnet, wodurch wie bei den gesättigten Analogen dem Ring A eine nichtplanare Konformation aufgezwungen wird. Dies bewirkt eine Disymmetrie der ersten Sphäre, was ein deutlich grösseres  $\Delta\epsilon$  zur Folge hat (5:  $-2,08$ , 6:  $+2,20$ ). Für 5 liegt die Doppelbindung in einem negativen Oktanten (vgl. D) und gibt nach den allgemeinen Regeln über nichtplanare Cyclopentenone [5] Anlass zu einem negativen COTTON-Effekt. Bei der Verbindung 6 wird analog ein positiver CD erwartet, und tatsächlich sind die beiden Kurven (Fig. 2) auch vom enantiomeren Typ.

Tabelle 1. 4-Spiro[4.2]heptanon-(1)- und 4-Spiro[4.2]hepten-2-on-(1)-Derivate<sup>3)</sup>

Ver- bindung	Konz. <i>c</i>	Maxima und Schnittpunkte mit der $\lambda$ -Achse $\lambda(\Delta\epsilon)$					
<b>1</b>	0,98	335 (0), 288 (-2,75),	318 (-1,69), 239 (0).	307 (-3,34),	297 (-3,33),		
<b>2</b>	0,99	355 (0), 306 (-2,63),	339 (+0,04), 296,5 (-2,83),	330 (0), 289 <i>i</i> (-2,23),	318 (-1,30), 245 (0).		
<b>3</b>	1,40	343 (0), 290 <i>i</i> (+1,68),	318 (+1,10), 239 (0).	307 (+2,09),	297 (+2,17),		
<b>4</b>	1,70	383 (0), 318,5 (+0,47).	358,5 (+0,31),	343,5 (+0,67),	329,5 (+0,69),		
<b>5</b>	0,67	380 (0), 320 (-1,53).	360 (-0,82),	345 (-1,89),	331 (-2,08),		
<b>6</b>	1,20	385 (0), 322,5 <i>i</i> (+1,77).	360 <i>i</i> (+0,89),	346 (+1,96),	331,5 (+2,20),		
<b>7</b>	1,77	375 (0), 316 (-0,24).	359 (-0,18),	343 (-0,41),	327,5 (-0,39),		

## 2. Bicyclo[4.1.0]heptanon-(1)- und Bicyclo[4.1.0]hepten-2-on-(1)-Derivate (Formelschema 2 und Tab. 2)

Nach der Literatur bestimmt bei  $\alpha,\beta$ -Epoxy- [2] [8]<sup>2)</sup> und  $\alpha,\beta$ -Cyclopropyl-cycloalkanonen [2] [3]<sup>2)</sup> die Absolutkonfiguration des Dreirings das Vorzeichen des COTTON-Effekts, und zwar gilt für diese Verbindungstypen eine «inverse» Oktantenregel, wenn man das zusätzliche Sauerstoff- und Kohlenstoffatom als axialen Substituenten ansieht (Fig. 4). Bei den im Abschnitt 3 besprochenen Bicyclo[3.1.0]hexanonen ist der Fünfring planar, und der Dreiring steht seitlich senkrecht zu dieser Ringebene. In den Bicyclo[4.1.0]heptanonen ist der Dreiring dagegen nicht mehr so stark aus der  $C_\alpha-CO-C_\alpha$ -Ebene herausgedreht, so dass sein Einfluss kleiner wird und im

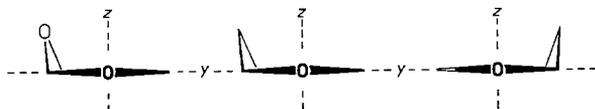


Fig. 4. Absolutkonfigurationen, die einen negativen CD ergeben

Extremfall einer symmetrischen Anordnung zu dieser Ebene sogar verschwinden kann. So gehorchen das Literaturbeispiel **8** [3] und die Verbindung **9** [9], **10** [9]<sup>4)</sup> und **11** [10]<sup>5)</sup> dieser «inversen» Oktantenregel. Das Lanosterinderivat **12** [11], das sich von dem einen negativen CD aufweisenden Keton **11** ( $\Delta\epsilon = -1,17$ ) u. a. durch den Mehrgehalt einer angulären Methylgruppe in Stellung 14 unterscheidet, zeigt hingegen einen positiven CD ( $\Delta\epsilon = +1,05$ ). Eine Erklärung für dieses abweichende Verhalten von **12** kann in der Annahme gefunden werden, dass die zusätzliche Methylgruppe an

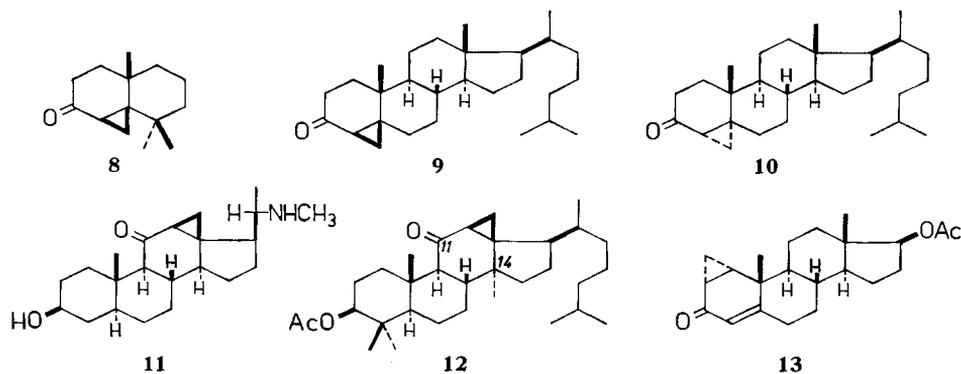
<sup>3)</sup> *c* in mg/g,  $\lambda$  in nm. Inflexionen sind durch ein *i* gekennzeichnet. Die molare Elliptizität  $[\Theta]$  ergibt sich aus  $\Delta\epsilon$  durch Multiplikation mit 3300,2.

<sup>4)</sup> Wir danken Herrn Prof. W. G. DAUBEN, Berkeley, sehr für die freundliche Überlassung der beiden Ketone **9** und **10** und deren Rotationsdispersionskurven, die natürlich dieselben Aussagen gestatten wie die hier wiedergegebenen CD-Daten.

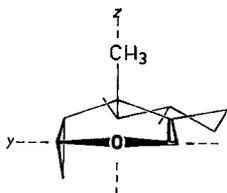
<sup>5)</sup> Wir danken Herrn Dr. J. F. KERWIN, Philadelphia, sehr für das uns zur Verfügung gestellte Präparat **11**.

C-14 den Dreiring so weit in die symmetrische Lage drückt, dass der übliche positive COTTON-Effekt eines derartigen 11-Ketons [12] gefunden wird<sup>6)</sup>.

## Formelschema 2



Im  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Keton **13** [14] liegt der  $\alpha', \beta'$ -ständige Dreiring praktisch symmetrisch zur ( $y, z$ )-Ebene der Carbonylgruppe. Er sollte also keinen direkten Einfluss auf den CD ausüben, sondern nur mittelbar durch Fixierung einer Konformation mit einem Winkel von fast  $30^\circ$  zwischen C=O- und C=C-Doppelbindung wirken. Der gemessene positive CD entspricht denn auch der Regel<sup>7)</sup>, die für den in Fig. 5 wiedergegebenen Schraubungssinn des Enon-Chromophors von **13** gilt.

Fig. 5. Projektion der Verbindung **13**Tabelle 2. Bicyclo[4.1.0]heptanon-(1)- und Bicyclo[4.1.0]hepten-2-on-(1)-Derivate<sup>3)</sup>

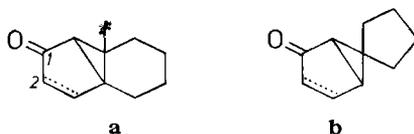
Verbindung	Konz. c	Maxima und Schnittpunkte mit der $\lambda$ -Achse $\lambda(\Delta\epsilon)$				
<b>9</b>	1,65	338 (0),	315i (+0,92),	305i (+1,95),	295 (+2,35),	
		286i (+1,73),	237 (0),	kurzwelliger: negativer CD.		
<b>10</b>	1,45	327 (0),	316i (-0,56),	305i (-1,51),	290 (-2,39),	
		245 (0),	kurzwelliger: positiver CD.			
<b>11</b>	0,54	338 (0),	325i (-0,63),	315 (-1,12),	306 (-1,17),	
		260 (0).				
<b>12</b>	1,33	345 (0),	321i (+0,47),	311 (+0,90),	301,5 (+1,05),	
		293,5 (+0,91),	283i (+0,65).			
<b>13</b>	1,29	382 (0),	325 (+4,39),	259 (0).		

<sup>6)</sup> In diesem Zusammenhang sei auch an die bekannte Tatsache erinnert, dass der Dreiring ebenfalls nicht mehr für den COTTON-Effekt determinierend ist, wenn er nur das  $\alpha$ -Kohlenstoffatom mit dem Cyclohexanon gemeinsam hat. Für einige Beispiele vgl. [2] [13].

<sup>7)</sup> Zum Vorzeichen des COTTON-Effekts der R-Bande nichtebener konjugierter Cyclohexenone vgl. [5] [15].

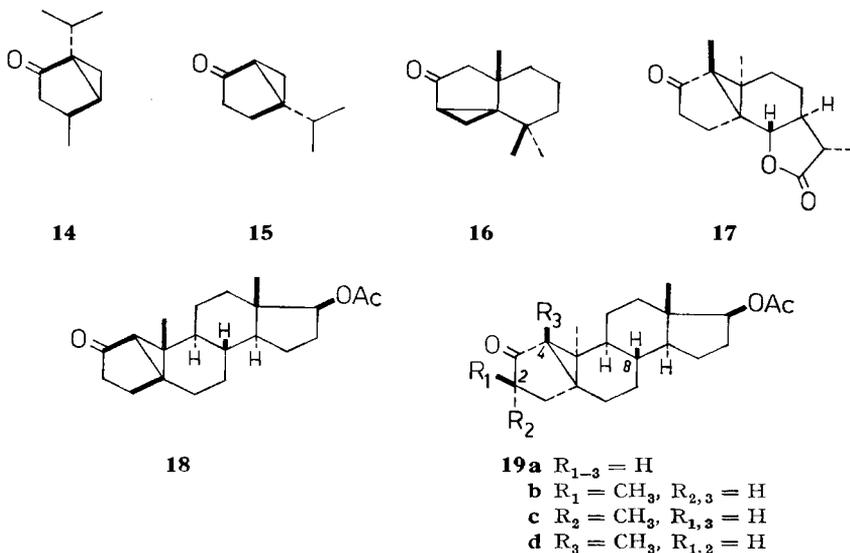
### 3. Bicyclo[3.1.0]hexanon-(1)- und Bicyclo[3.1.0]hexen-2-on-(1)-Derivate

Die Bicyclo[3.1.0]hexanon-(1)-Partialstruktur bzw. ihr  $\Delta^2$ -Analogon ist in den Monoterpenen Sabinaketon (**15**), Umbellulon (**20**), dessen Dihydroderivat **14** sowie dem Keton **16** enthalten. Ferner steht eine grössere Zahl weiterer Ketone mit diesem Chromophortypus zur Verfügung, die durch photochemische Isomerisierung von gekreuzt konjugierten Cyclohexadienonen der Terpen- und Steroidreihe zugänglich sind. Sie können in eine Verbindungsgruppe mit vicinaler Verknüpfung des Dreirings mit einem Sechsring (allgemeiner Typus **a**: vgl. **17–19**, **23–27**) und in eine solche mit spiranartiger Verknüpfung des Dreirings mit einem Fünfring des restlichen Ring-systems (allgemeiner Typus **b**: vgl. **30–35**) unterteilt werden.



3.1. *Gesättigte Vertreter des Typus a (Formelschema 3 und Tab. 3)*. Die optische Rotationsdispersion von Dihydrumbellulon (**14**) [3] [16], Sabinaketon (**15**) [3] und des Ketons **16** [3] ist bereits früher vermessen und daraus die «inverse» Oktantenregel für solche Systeme abgeleitet worden [3]. Die hier untersuchten Beispiele bestätigen diesen Zusammenhang (vgl. Fig. 4). Ersetzt man den Dreiring formal durch eine Doppelbindung, so entspricht das Bicyclo[4.1.0]-heptanon-(1)-System einem Cyclohexenon, und das Bicyclo[3.1.0]hexanon-(1)-System einem Cyclopentenon mit nicht-ebener Anordnung von Doppelbindung und Carbonylgruppe. Während aber der Übergang vom fünf- zum sechsgliedrigen Ring bei gleichem Schraubungssinn des C=C–C=O-Chromophors mit einem Vorzeichenwechsel des COTTON-Effekts verbunden ist [5],

Formelschema 3



trifft dies für die Cyclopropylketone nicht zu. Auch dies zeigt wieder deutlich den Unterschied zwischen den Systemen  $C=C-C=O$  und  $\begin{matrix} C \\ | \\ C-C=O \end{matrix}$  (8).

Während das Vorzeichen des CD der Ketone **17–19** nach Fig. 4 jeweils richtig vorausgesagt wird, ist eine Abschätzung der Grösse des COTTON-Effekts anhand von Modellprojektionen dieser Verbindungen nur in sehr beschränktem Umfang möglich. Ein Vergleich der Projektionen von **18** [18] [19] (vgl. **E**, Fig. 6) und **19a** [20]<sup>9)</sup> (vgl. **F**,  $R_{1-3} = H$ ) zeigt z. B., dass die Beiträge der Ringe B, C und D zum CD etwa gleich gross sein sollten; dennoch betragen die  $\Delta\epsilon$ -Werte  $-2,21$  bzw.  $+5,09$ . Offenbar treten auch in diesen gespannten Systemen gewisse Verzerrungen des den Chromophor enthaltenden Ringes durch nichtklassische Wechselwirkungen, z. B. zwischen Methylgruppen und Ringgerüst, ein. Bei den Methylhomologen von **19a** sind solche Effekte leicht deutbar. Die Methylgruppe an C-2 von **19b** [22] (vgl. **F**,  $R_1 = CH_3$ ,  $R_{2,3} = H$ ) liegt in einem negativen Oktanten, und der positive CD wird erwartungsgemäss etwas kleiner ( $\Delta\epsilon = +4,04$ ) als im unsubstituierten Keton **19a**. Das an C-2 Epimere **19c** [22] hingegen sollte auf Grund der Projektion **F** ( $R_2 = CH_3$ ,  $R_{1,3} = H$ ) einen stärker positiven CD geben. Infolge der starken sterischen Wechselwirkung zwischen den räumlich sehr nahen Methylgruppen **19** und  $R_2$  dürfte hier aber mit hoher Wahrscheinlichkeit eine Ringverzerrung eintreten und für das Absinken des  $\Delta\epsilon$ -Wertes auf  $+3,22$  verantwortlich sein. Auch beim 4-Methylderivat **19d** [21]<sup>9)</sup> sollte der COTTON-Effekt ( $\Delta\epsilon = +4,20$ ) der Projektion **F** ( $R_3 = CH_3$ ,  $R_{1,2} = H$ ) zufolge positiver sein als bei **19a**. Hier dürfte aber der kleine Abstand zwischen der Methylgruppe an C-4 und dem  $8\beta$ -Wasserstoffatom ebenfalls eine Konformationsänderung erzwingen. Der CD von Dihydro-lumisantonin (**17**) [23]<sup>9)</sup> stimmt denn auch quantitativ gut mit demjenigen von **19d** überein.

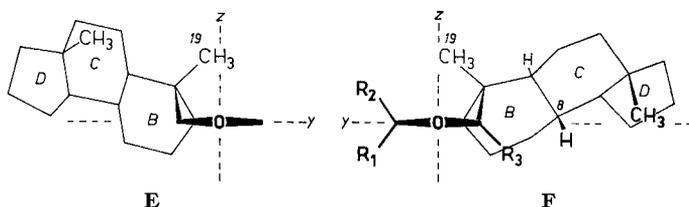


Fig. 6. Projektion der Verbindungen **18** (**E**) und **19** (**F**)

3.2. *Bicyclo[3.1.0]hexen-2-on-(1)-Derivate des Typus a* (Formelschema 4 und Tab. 3). Verbindungen mit dem chromophoren System des Umbellulons (**20**) zeigen im UV.-Spektrum drei Absorptionsbanden [17] [24]. Die langwelligste dieser Banden entspricht der Carbonyl- $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung, die beiden anderen wurden als charakteristisch für das gekreuzt konjugierte System  $\begin{matrix} C \\ | \\ C-C-C=C \\ || \\ O \end{matrix}$  angesehen [17] oder mit

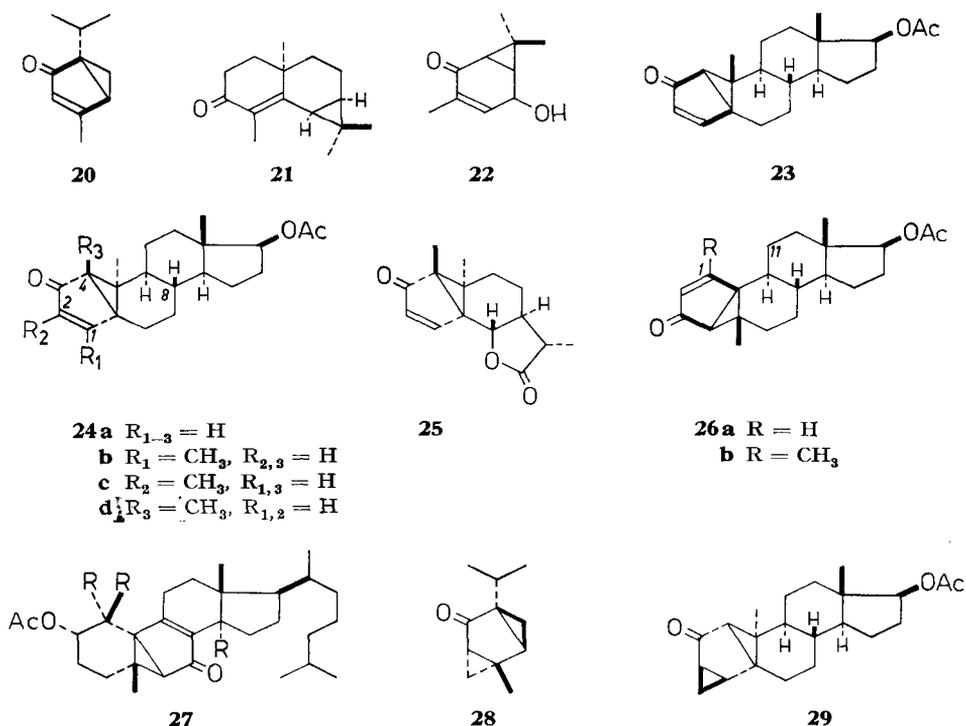
der Absorption eines linear konjugierten Dienon-Chromophors verglichen, da der «endständige» Dreiring konjugationsverlängernd wirken kann. Im Produkt **21** [25]

<sup>8)</sup> Vgl. dazu z. B. die Diskussion bei GILLAM & WEST [17].

<sup>9)</sup> Die optischen Rotationsdispersionskurven von **17** und **19d** wurden bereits von WEINBERG *et al.* [21], und diejenige von **19a** von DUTLER *et al.* [20] wiedergegeben.

bringt der zusätzliche Dreiring aber z.B. nur eine bathochrome Verschiebung von 13 nm. Die beiden kurzwelligen Absorptionsbanden liegen in den hier untersuchten Verbindungen (**20**, **23–26**, **33–35**) um etwa 240 und 270 nm (Äthanollösung), wobei die letztere meist nur als Schulter ausgebildet ist. Ein Vergleich mit den Ketonen **13** und **22** [26], die nur ein einziges Maximum im Absorptionsbereich des zugrunde liegenden Enons bei 239 bzw. 229 nm aufweisen, legt den Schluss nahe, dass die erwähnte 240-nm-Bande von der  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung des C=C-C=O-Partialchromophors stammt, während die 270-nm-Bande dem völlig «konjugierten» Bicyclo[3.1.0]hexenon-(1)-Chromophor zugehört. Die gekreuzt konjugierte Anordnung allein [17] genügt also nicht, um diese zusätzliche Bande auftreten zu lassen.

## Formelschema 4



Umbellulon (**20**) selbst zeigt im Bereich der langwelligsten Absorptionsbande einen positiven COTTON-Effekt [16]. Im CD konnten wir ausserdem noch durch die Absorption bei 260 nm messen und dafür eine stark negative Elliptizität finden<sup>10)</sup>. Auch in den übrigen Beispielen besitzt der CD dieser Bande immer das entgegengesetzte Vorzeichen zu demjenigen der  $n \rightarrow \pi^*$ -Absorption. Der COTTON-Effekt der kurzwelligsten Bande, die nur an zwei Beispielen (**23**, **24d**) vollständig ausgemessen werden konnte, deren Anstieg sich aber aus den meisten anderen Dichrogrammen

<sup>10)</sup> Vgl. dazu auch die erst nach Abschluss dieser Arbeit erschienene Diskussion der optischen Rotationsdispersion des Umbellulons (**20**) von DJERASSI [27].

noch zu erkennen gibt, hat wieder dasselbe Vorzeichen wie derjenige der langwelligen Vorbande. Bei nichtebenen Cyclohexenonen haben dagegen *R*- und *K*-Bande COTTON-Effekte mit verschiedenen Vorzeichen [15] [28]. Bedingt durch den starren Chromophor des Bicyclo[3.1.0]hexenon-2-on-(1)-Systems ist die Elliptizität der *R*-Bande dieser Verbindungen bereits recht gross, diejenige der mittleren Bande steigt etwa auf das Doppelte, und die *K*-Bande weist einen ungefähr dreimal so grossen  $\Delta\epsilon$ -Wert auf. Im folgenden wird im allgemeinen nur die  $n \rightarrow \pi^*$ -Absorption diskutiert; in Dioxanlösung liegen die drei circulardichroitischen Banden im Bereich von 235, 280 und 350 nm.

Das Vorzeichen des CD ergibt sich aus der Oktantenprojektion nach Fig. 4. Es ist also für ein Bicyclo[3.1.0]hexanon-(1) und für dessen ungesättigtes Analogon immer entgegengesetzt. Das ungesättigte Paar **23** [18] [19] und **24a** [20] (Fig. 7) entspricht den gesättigten Dihydroderivaten **18** und **19a**, und wie dort ist der CD beim  $10\beta$ -Methyl-Produkt (**23**:  $\Delta\epsilon = +5,70$ ) deutlich grösser als bei der  $10\alpha$ -Methyl-Verbindung (**24a**:  $\Delta\epsilon = -3,77$ ). Für die mittlere Bande sind die Verhältnisse jedoch gerade umgekehrt (**23**:  $\Delta\epsilon = -7,6$ , **24a**:  $\Delta\epsilon = +10,3$ ). Die Einführung einer zusätzlichen Methylgruppe in Stellung 2 von **24** (vgl. **24c** [22]) ändert den CD ( $\Delta\epsilon = -3,91$ ) praktisch nicht, da diese Methylgruppe in der (*y*, *z*)-Knotenebene liegt. Der relativ hohe  $\Delta\epsilon$ -Wert von  $-5,50$  des Homologen **24b** [18] [19], dessen zusätzliche Methylgruppe in Stellung 1 ebenfalls in der (*y*, *z*)-Ebene liegt, mag durch eine Konformationsänderung infolge sterischer Wechselwirkung zwischen dieser Methylgruppe und der Methylengruppe 6 hervorgerufen werden. Beim 4-Methylderivat **24d** [21] (Fig. 7) hätte man wegen der zwischen der zusätzlichen Methylgruppe und dem  $8\beta$ -Wasserstoffatom bestehenden nichtklassischen Spannung eine deutliche Abweichung im CD erwartet, aber weder die mittlere noch die *R*-Bande zeigen ein wesentlich verändertes  $\Delta\epsilon$  ( $= +9,5$  bzw.  $-3,62$ ). Das analog gebaute Lumisantonin (**25**) [23] weist erwartungsgemäss einen ähnlichen Verlauf der CD-Kurve auf wie die Steroidverbindung **24d**. Der CD der *R*-Bande von **26a** [19]<sup>11)</sup> ist von der gleichen Grösse ( $\Delta\epsilon = -4,38$ ) wie derjenige der übrigen Beispiele. Für die mittlere Bande fanden wir jedoch einen ungewöhnlich hohen  $\Delta\epsilon$ -Wert von ca.  $+17$ . Die Einführung einer Methylgruppe in Stellung 1 von **26** (vgl. **26b** [19]) sollte formal wieder ohne Einfluss bleiben, doch wird dadurch eine Wechselwirkung mit der Methylengruppe 11 hervorgerufen, was sich in einer gewissen Vergrösserung des CD der *R*-Bande ( $\Delta\epsilon = -4,81$ ) und einer Reduktion jenes der mittleren Bande ( $\Delta\epsilon = +7,7$ ) auf die übliche Grösse manifestiert. Zwei Verbindungen vom Typus **27** (*R* = H bzw.  $\text{CH}_3$ ), deren optische Rotationsdispersionskurven vor einigen Jahren publiziert worden waren [29], passen gut in das gegebene Schema.

Eine Stellung zwischen gesättigten und ungesättigten Verbindungen vom Typus **a** nehmen die beiden Dicyclopropyl-pentanone **28** [3] [16] und **29** [14] [19] (Fig. 7) ein. Dieser Chromophor besitzt nicht mehr die Eigenschaften eines gekreuzt konjugierten Systems [24], und der COTTON-Effekt (für **28** vgl. Rotationsdispersion bei [3] [16]) folgt den allgemeinen Regeln (Fig. 4). So muss das zusätzliche Cyclopropylmethyl

<sup>11)</sup> Für die Postulierung der Strukturen von **26a** und **26b** liegen nur spektroskopische Daten und reaktionsmechanistische Argumente vor, welche die Bildungsweise und Weiterisomerisierung dieser Verbindungen in bekannte Produkte betreffen [19]. Der sterische Aufbau des chromophoren Systems von **26** wurde auf Grund der CD-Messungen bestätigt.

in **29** einen positiven Beitrag geben, und tatsächlich ist  $\Delta\epsilon$  um etwa eine Einheit ( $= +6,39$ ) grösser als beim Vergleichsprodukt **19a**.

3.3. *Bicyclo[3.1.0]hexanon-(1)-Derivate des Typus b* (Formelschema 5 und Tab. 4). Die gesättigten Vertreter der allgemeinen Partialformel **b** (vgl. **30-35**) sind konstitutionell bewiesen [18] [19] [20], währenddem die Konfiguration ihrer Cyclopropyl-

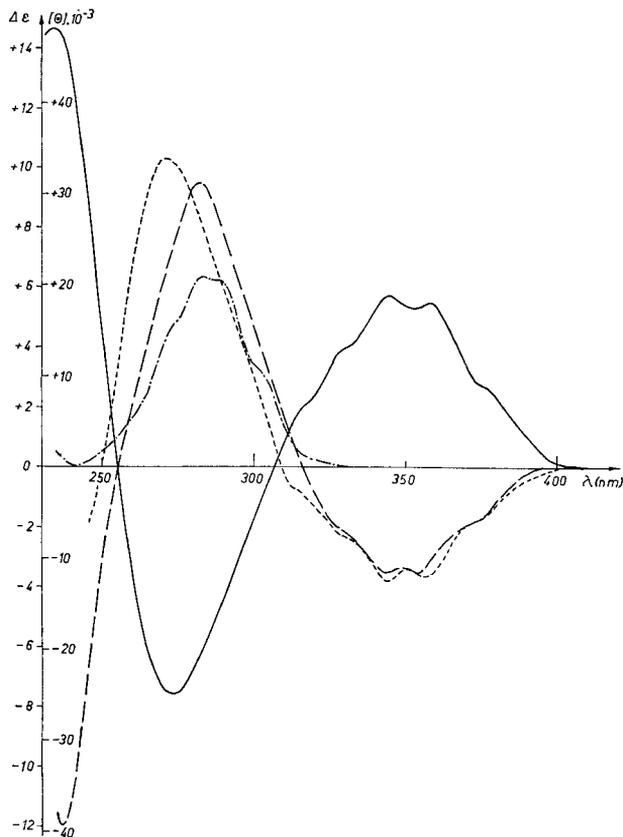


Fig. 7. CD der Verbindungen **23**, **24a**, **24d** und **29**

————— **23**      - - - - - **24a**      - · - · - **24d**      ······ **29**

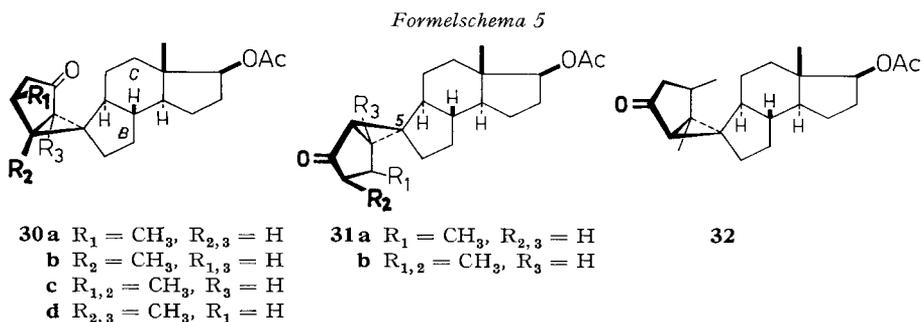


Tabelle 3. Gesättigte und  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Derivate des Typus **a**<sup>3)</sup>

Verbindung	Konz. <i>c</i>	Maxima und Schnittpunkte mit der $\lambda$ -Achse $\lambda(\Delta\epsilon)$				
<b>17</b>	1,15	227 (0),	309,5 (+2,93),	299,5 (+4,79),	291 (+4,33),	
		282 (+2,78),	250 (0).			
<b>18</b>	1,75	350 (0),	340 (+0,01),	332 (0),	314 (-1,33),	
		303,5 (-2,21),	294 (-2,02),	284i (-1,28),	252 (0).	
<b>19a</b>	0,87	335 (0),	310i (+2,96),	301 (+5,09),	292 (+5,09),	
		282i (+4,27),	240 (0).			
<b>19b</b>	1,11	360 (0),	310i (+2,54),	300 (+4,04),	293 (+3,84),	
		283i (+2,76),	243 (0).			
<b>19c</b>	1,60	360 (0),	315i (+1,00),	302i (+2,68),	290 (+3,09),	
<b>19d</b>	0,65	345 (0),	311 (+2,60),	301 (+4,20),	292 (+3,72),	
		283i (+2,42),	255 (0).			
<b>20</b>	0,57	385 (0),	359i (+2,22),	341 (+4,31),	331 (+4,18),	
		317,5i (+2,73),	298 (0),			
<b>23</b>	0,008	260 (-9,7),	239 (0).			
		412 (0),	377,5i (+2,64),	358,5 (+5,46),	345,5 (+5,70),	
<b>24a</b>	0,83	331i (+3,99),	318i (+2,03),	306,5 (0),		
		274 (-7,6),	255 (0),	235 (+14,5).		
<b>24a</b>	1,08	403 (0),	375i (-1,82),	357,5 (-3,71),	344,5 (-3,77),	
		331i (-2,41),	314i (-0,74),	309 (0),		
<b>24b</b>	0,054	272 (+10,3),	250 (0),	kurzwelliger: negativer CD.		
		390 (0),	365i (-2,73),	347 (-5,50),	334 (-5,40),	
<b>24c</b>	0,059	319,5 (-3,34),	300 (0),	kurzwelliger: negativer CD.		
		269 (+11,0),	245,5 (0),	351,5 (-3,88),	340 (-3,91),	
<b>24c</b>	0,89	395 (0),	370i (-1,84),	kurzwelliger: positiver CD.		
		325i (-2,40),	309,5 (0),			
<b>24d</b>	1,13	396 (0),	375i (-1,79),	355 (-3,62),	343 (-3,50),	
		327i (-2,00),	316 (0),			
<b>25</b>	0,060	284 (+9,5),	255,5 (0),	238 (-12,0).		
		400 (0),	371i (-2,07),	355,5 (-4,13),	342 (-4,21),	
<b>26a</b>	0,62	328,5i (-2,84),	309,5 (0),	kurzwelliger: negativer CD.		
		275 (+11,1),	251 (0),	357 (-4,27),	344 (-4,38),	
<b>26a</b>	0,57	399 (0),	375i (-2,04),	308 (0),		
		330i (-2,97),	315i (-1,08),			
<b>26b</b>	0,011	276 (+17).				
		389 (0),	365i (-2,23),	348 (-4,66),	335 (-4,81),	
<b>26b</b>	1,14	323i (-3,46),	297 (0),			
		272 (+7,7).				
<b>29</b>	0,006	335 (0),	302i (+3,29),	290 (+6,20),	284,5 (+6,39),	
		275i (+4,80),	241 (0).			

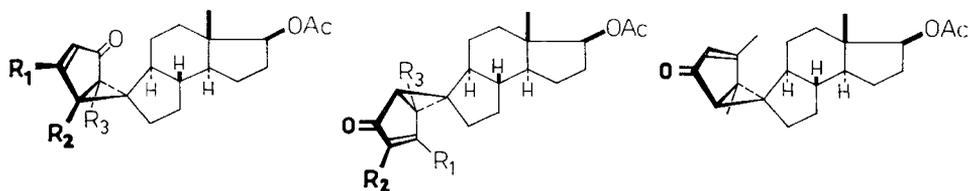
Kohlenstoffatome auf chemischem Weg bisher noch nicht festgelegt werden konnte. Die Anwendung der an Verbindungen bekannter Struktur vom Typus **a** (vgl. **14–20**, **23–25**) bewährten Regeln zur Deutung des CD gestattete es hingegen, einen Einblick in den sterischen Aufbau des Bicyclo[3.1.0]hexanon-(1)- bzw. -hexen-2-on-(1)-Teils dieser spiranartig aufgebauten Ketone zu gewinnen. Dabei konnte die Auswahl von ursprünglich jeweils vier möglichen diastereomeren Formeln auf deren zwei eingeschränkt werden. Von den letzteren sind hier nur jene Varianten (**30–35**) wiedergegeben, die auf Grund mechanistischer Betrachtungen der photochemischen Umlage-

rungsprozesse, welche grossteils aus bekannten Vorläufern über die Verbindungen **30–35** zu ebenfalls bekannten Folgeprodukten führen, vorgezogen werden [19].

Wegen der beträchtlichen Verzerrung des Cyclopentanons, die infolge sterischer Wechselwirkungen des Methyl-bicyclo[3.1.0]hexanon-(1)-Systems mit den Ringen B und C z. B. in der Verbindung **30a** [19] vorliegen muss, ist die Grösse der Elliptizität nicht in einfacher Weise zur verschiedenartigen Methylsubstitution in **30a** und **30b–d** [19] in Beziehung zu setzen. In den beiden Spiranen **31a** [19] [20] und **31b** [19] mit nach «unten» geklapptem Cyclopentanon ist die langwellige Vorbande mit ganz geringer Elliptizität auffällig ( $\Delta\epsilon_{335} = +0,07$  bzw.  $\Delta\epsilon_{340} = +0,04$ ). Möglicherweise kommt ihr eine diagnostische Bedeutung zur Unterscheidung der an der spiranartigen Verknüpfungsstelle C-5 diastereomeren, gesättigten Ketone vom Typus **b** zu. Da auf Grund der Modelle für **31a** und **31b** eine relativ geringere nichtklassische Wechselwirkung anzunehmen ist, dürfte die Vergrösserung des negativen CD, welche bei der Einführung einer zusätzlichen, in einem negativen Oktanten liegenden Methylgruppe resultiert (**31a**:  $-2,10$ ; **31b**:  $-2,59$ ), den Erwartungen entsprechen.

3.4. *Bicyclo[3.1.0]hexen-2-on-(1)-Derivate des Typus b (Formelschema 6 und Tab. 4).* Bei den  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Verbindungen **33a–d** [18] [19], **34a–c** [18] [19] [20] und **35** [19] treten wie bei den im Abschnitt 3.2 besprochenen Substanzen wieder drei circulardichroitische Banden auf. Die mittlere ist jetzt aber meist nicht mehr etwa doppelt so gross wie die langwellige, gelegentlich sogar kleiner. Auch bei den Produkten **33–35** ist mit zum Teil sehr starken sterischen Wechselwirkungen zu rechnen; ein einfacher Zusammenhang zwischen Methylsubstitution des Bicyclo[3.1.0]hexenon-Systems und der Grösse von  $\Delta\epsilon$  konnte anhand der bisher vermessenen Beispiele hier ebenfalls noch nicht gefunden werden.

Formelschema 6



**33a**  $R_1 = \text{CH}_3, R_{2,3} = \text{H}$   
**b**  $R_2 = \text{CH}_3, R_{1,3} = \text{H}$   
**c**  $R_{1,2} = \text{CH}_3, R_3 = \text{H}$   
**d**  $R_{2,3} = \text{CH}_3, R_1 = \text{H}$

**34a**  $R_1 = \text{CH}_3, R_{2,3} = \text{H}$   
**b**  $R_{1,2} = \text{CH}_3, R_3 = \text{H}$   
**c**  $R_{1,3} = \text{CH}_3, R_2 = \text{H}$

**35**

3.5. *Bandenlage und Anordnung der Methylsubstituenten am Bicyclo[3.1.0]hexen-2-on-(1)-System.* Der Einfluss von Substituenten an der Doppelbindung auf die Lage der  $n \rightarrow \pi^*$ -Bande ist bei einigen aliphatischen [30] und alicyclischen [31]  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen untersucht worden. Bei den letzteren wurde für einen olefinisch gebundenen Alkylsubstituenten in  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Stellung eine hypsochrome Verschiebung von etwa 6 nm gefunden. Substitution von Testosteron an C-4 ( $\alpha$ -Stellung zur Carbonylgruppe) ergab dagegen eine bathochrome Verschiebung um etwa 0,5–1,5 nm [32]. Die Auswertung der in dieser Arbeit vermessenen Dichrogramme (Dioxanlösung) ergibt die in Tab. 5 zusammengestellten  $\Delta\lambda$ -Inkrementen für die Methylsubstitution der

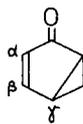
Tabelle 4. *Gesättigte und  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Bicyclo[3.1.0]hexanon-(1)-Derivate des Typus b<sup>3</sup>*

Ver- bindung	Konz. <i>c</i>	Maxima und Schnittpunkte mit der $\lambda$ -Achse $\lambda(\Delta\epsilon)$				
<b>30a</b>	~1,1	329 (0), 284 <i>i</i> (-0,9),	313,5 <i>i</i> (-1,0), 264 (0).	304 (-1,6),	295 (-1,5),	
<b>30b</b>	~2,5	330 (0), 285 <i>i</i> (-2,6),	315 <i>i</i> (-1,9), 250 (0).	303 (-3,6),	295 (-3,6),	
<b>30c</b>	~1,4	330 (0), 285 <i>i</i> (-1,4),	315 <i>i</i> (-1,3), 258 (0).	302,5 (-2,2),	295 (-2,1),	
<b>30d</b>	2,34	325 (0), 283 <i>i</i> (-0,67),	311 <i>i</i> (-0,75), 264 (0).	301 (-1,24),	293,5 (-1,14),	
<b>31a</b>	1,46	380 (0), 301 (-2,30),	335 (+0,07), 293 (-2,10),	324,5 (0), 283 <i>i</i> (-1,36),	310,5 <i>i</i> (-1,44), 255 (0).	
<b>31b</b>	1,52	370 (0), 304,5 (-2,59),	340 (+0,04), 296,5 (-2,32),	326,5 (0), 286 <i>i</i> (-1,45),	315 <i>i</i> (-1,53), 256 (0).	
<b>32</b>	0,57	329 (0), 285 <i>i</i> (+2,31),	314,5 (+1,96), 245 (0).	303,5 (+3,43),	294 (+3,32),	
<b>33a</b>	0,96	393 (0), 320 <i>i</i> (+5,17),	362,5 <i>i</i> (+3,87), 295 (0),	346 (+7,57),	333,5 (+7,57),	
<b>33b</b>	0,038 ~2,0	264 (-7,0), 415 (0), 328 <i>i</i> (+1,0),	245 (0), 375 <i>i</i> (+0,7), 314 <i>i</i> (+0,4),	kurzwelliger: positiver CD. 355,5 (+1,4), 342,5 (+1,5), 304 (0), kurzwelliger:		
<b>33c</b>	0,71	395 (0), 321 <i>i</i> (+4,69),	365 <i>i</i> (+3,45), 300 (0),	346,5 (+7,04),	334,5 (+7,03),	
<b>33d</b>	0,043 ~1,5	270 (-9,0), 396 (0), 322 <i>i</i> (+0,9),	250 (0), 372 <i>i</i> (+1,3), 313,5 (0),	kurzwelliger: positiver CD. 353,5 (+2,3), 340 (+2,0),		
<b>34a</b>	0,062 0,90	281 (-2,7), 400 (0), 319,5 <i>i</i> (+4,07),	254 (0), 361 <i>i</i> (+3,24), 293 (0),	kurzwelliger: positiver CD. 346,5 (+6,21), 333,5 (+6,21),		
<b>34b</b>	0,023 0,55	262 (-3,5), 380 (0), 318 <i>i</i> (+6,19),	249 (0), 355 <i>i</i> (+4,72), 299 (0),	kurzwelliger: positiver CD. 341,5 (+8,96), 330 (+9,02),		
<b>34c</b>	0,029 0,63	271 (-9,0), 394 (0), 323 <i>i</i> (+5,52),	248 (0), 364 <i>i</i> (+4,27), 298 (0),	kurzwelliger: positiver CD. 347 (+8,07), 334 (+7,88),		
<b>35</b>	0,021 0,75 0,03	268 (-8,0), 390 (0), 316 <i>i</i> (-4,71),	247 (0), 360 <i>i</i> (-3,95), 294,5 (0),	kurzwelliger: positiver CD. 343 (-7,66), 331,5 (-7,64), kurzwelliger: negativer CD.		

Tabelle 5.  $\Delta\lambda$ -Inkrementen der Methylsubstitution für die beiden Maxima um 344 und 355 nm von Bicyclo[3.1.0]hexanon

	$\Delta\lambda$ [nm]	
	Grundwert 343–344 nm	Grundwert 355–356,5 nm
CH <sub>3</sub> in $\alpha$ -Stellung	-3,5 bis -4,5	-4,5 bis -6,0
CH <sub>3</sub> in $\beta$ -Stellung	-9,0 bis -10,5	-9,0 bis -10,5
CH <sub>3</sub> in $\gamma$ -Stellung	-2,0 bis +1,5	-3,0 bis +2,5

$\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Stellungen des Bicyclo[3.1.0]hexenon-Systems (vgl. c). Die aufgeführten Werte sind durchwegs additiv.



c

**Experimentelles.** – Die CD-Messungen wurden mit einem Dichrographen von ROUSSEL-JOUAN bei 20° und einer Schichtdicke von 2,0 cm in Dioxanlösung gemessen.

Frl. A. SCHMITZ, I. SCHÄFFER und M. BOEDER danken wir sehr für die sorgfältigen CD-Messungen.

G. S. dankt der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und K. S. dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG (Projekt Nr. 2839) für die Unterstützung dieser Arbeit.

#### SUMMARY

The circular dichroism (CD) of saturated and  $\alpha,\beta$ -unsaturated ketones containing three-membered rings has been measured and correlated with the configurations and conformations of these compounds.

The investigated material includes

a) Saturated and  $\alpha,\beta$ -unsaturated 4-spiro[4.2]heptanone-(1) systems (**1–7**), for which sign and size of the CD may be predicted from molecular models.

b) Saturated and  $\alpha,\beta$ -unsaturated bicyclo[4.1.0]heptanone-(1) (**8–13**) and bicyclo[3.1.0]hexanone-(1) systems (**14–20**, **23–29**). For the saturated compounds, the COTTON effect is positive if the three-membered ring extends into a negative octant, and *vice versa*. Introduction of a double bond in  $\alpha,\beta$ -position to the carbonyl group of these systems reverses the sign of the COTTON effect of the *R*-band. COTTON effects are observed for all three absorption bands in the UV.-spectrum of the bicyclo[3.1.0]hexen-2-one-(1) chromophore, with alternating signs. For this system, the increments  $\Delta\lambda$  of the (long wavelength) *R*-band on methyl substitution are listed and discussed.

Organisch-Chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich  
Organisch-Chemisches Institut  
der Universität Bonn

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. RIPPERGER, K. SCHREIBER & G. SNATZKE, *Tetrahedron* 21, im Druck (1965).
- [2] P. CRABBÉ, F. MCCAPRA, F. COMER & A. I. SCOTT, *Tetrahedron* 20, 2455 (1964).
- [3] T. NORIN, *Acta chem. scand.* 17, 738 (1963).
- [4] B. NANN, D. GRAVEL, R. SCHORTA, H. WEHRLI, K. SCHAFFNER & O. JEGER, *Helv.* 46, 2473 (1963). – B. NANN, K. SCHAFFNER & O. JEGER: unveröffentlicht; vgl. O. JEGER & K. SCHAFFNER, *Chem. Weekblad* 60, 389 (1964).
- [5] G. SNATZKE, *Tetrahedron* 21, 413, 421 (1965).
- [6] W. MOFFITT, R. B. WOODWARD, A. MOSCOWITZ, W. KLYNE & C. DJERASSI, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 4013 (1961).
- [7] W. KLYNE, *Tetrahedron* 13, 29 (1961).
- [8] M. LEGRAND, R. VIENNET & J. CAUMARTIN, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* 252, 2378 (1961).
- [9] W. G. DAUBEN, P. LANG & G. BEREZIN, I.U.P.A.C. Symposium on the Chemistry of Natural Products, Kyoto 1964.

- [10] V. GEORGIAN, J. F. KERWIN, M. E. WOLFF & F. F. OWINGS, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 3594 (1962).
- [11] E. ALTENBURGER, H. WEHRLI & K. SCHAFFNER, *Helv.* **48** (1965), in Vorbereitung.
- [12] Vgl. z. B. G. SNATZKE & D. BECHER, *Tetrahedron* **20**, 1921 (1964).
- [13] A. E. LIPPMAN, E. W. FOLTZ & C. DJERASSI, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 4364 (1955); H. WEHRLI, M. S. HELLER, K. SCHAFFNER & O. JEGER, *Helv.* **44**, 2162 (1961); P. CRABBÉ, M. PÉREZ & G. VERA, *Canad. J. Chemistry* **41**, 156 (1963).
- [14] K. KOCSIS, Diss. ETH, Zürich 1961.
- [15] W. B. WHALLEY, *Chemistry & Ind.* **1962**, 1024.
- [16] C. DJERASSI, R. RINIKER & B. RINIKER, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 6377 (1956).
- [17] A. E. GILLAM & T. F. WEST, *J. chem. Soc.* **1945**, 95.
- [18] Vgl. R. WENGER, K. SCHAFFNER & O. JEGER, *Chimia* **18**, 180 (1964).
- [19] J. FREI, C. GANTER, D. KÄGI, K. KOCSIS, M. MILJKOVIĆ, A. SEWINSKI, R. WENGER, K. SCHAFFNER & O. JEGER, *Helv.* **48** (1965), in Vorbereitung.
- [20] H. DUTLER, C. GANTER, H. RYF, E. C. UTZINGER, K. WEINBERG, K. SCHAFFNER, D. ARIGONI & O. JEGER, *Helv.* **45**, 2346 (1962).
- [21] K. WEINBERG, E. C. UTZINGER, D. ARIGONI & O. JEGER, *Helv.* **43**, 236 (1960).
- [22] C. GANTER, F. GREUTER, D. KÄGI, K. SCHAFFNER & O. JEGER, *Helv.* **47**, 627 (1964).
- [23] D. H. R. BARTON, P. DE MAYO & M. SHAFIQ, *Proc. chem. Soc.* **1957**, 205; *J. chem. Soc.* **1958**, 140; D. ARIGONI, H. BOSSHARD, H. BRUDERER, G. BÜCHI, O. JEGER & L. J. KREBAUM, *Helv.* **40**, 1732 (1957).
- [24] R. H. EASTMAN, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 4115 (1954).
- [25] R. B. BATES, G. BÜCHI, T. MATSUURA & R. R. SHAFER, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 2327 (1960).
- [26] E. J. COREY & H. J. BURKE, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 174 (1956).
- [27] C. DJERASSI, *Proc. chem. Soc.* **1964**, 314.
- [28] C. DJERASSI, R. RECORDS, E. BUNNENBERG, K. MISLOW & A. MOSCOWITZ, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 870 (1962).
- [29] D. H. R. BARTON, J. F. MCGHIE & M. ROSENBERGER, *J. chem. Soc.* **1961**, 1215.
- [30] Vgl. z. B. M. PESTEMER & D. BRÜCK in HOUBEN-WEYL, *Methoden der organischen Chemie*, III, Teil 2, S. 593. Ed.: E. MÜLLER, THIEME-Verlag, Stuttgart (1955).
- [31] R. C. COOKSON & S. H. DANDEGAONKER, *J. chem. Soc.* **1955**, 1651.
- [32] M. T. DAVIES & V. PETROW, *Tetrahedron* **19**, 1771 (1963).
- [33] C. DJERASSI, W. KLYNE, T. NORIN, G. OHLOFF & E. KLEIN, *Tetrahedron* **21**, 163 (1965).

## 40. Umwandlung eines Betacyans in ein Betaxanthin Synthese von Indicaxanthin aus Betanin<sup>1)</sup>

von H. Wyler, M. E. Wilcox und André S. Dreiding

(13. I. 65)

Vor kurzem haben PIATELLI, MINALE & PROTA [1] in einer schönen Arbeit die Isolierung des Pigments *Indicaxanthin*<sup>2)</sup> aus der gelben Kaktusfrucht von *Opuntia ficus indica* MILL. beschrieben. Es gelang ihnen auch, durch Abbau und einen Vergleich des Protonenresonanzspektrums mit demjenigen des *Betanidins* für *Indicaxanthin* die Struktur I abzuleiten. Damit wurde zum ersten Male ein Vertreter jener gelben

<sup>1)</sup> Von A.S.D. im Rahmen von 2 Vorträgen an der Universität Göttingen und am «Symposium on Recent Advances of Plant Phenolics» in New Delhi am 24. 9. und 5. 10. 64 bekannt gegeben.

<sup>2)</sup> Dieser für gewisse Kaktusarten charakteristische gelbe Farbstoff wurde bisher nur analytisch erkannt [3] [4] [5] und nach seiner elektrophoretischen Wanderungstendenz als *Betaxanthin-1,7* bezeichnet.