

- [18] H. C. BROWN, «Hydroboration», Benjamin Inc., New York 1962, p. 192 et suiv.
[19] E. E. VAN TAMELEN & M. SHAMMA, J. Amer. chem. Soc. **76**, 2315 (1954); J. KLEIN, *ibid.* **81**, 3611 (1959).
[20] H. B. HENBEST & R. A. L. WILSON, J. chem. Soc. **1957**, 1958; M. MOUSSERON-CANET & J. C. GUILLEUX, Bull. Soc. chim. France **1966**, 3853.
[21] H. KWART & D. M. HOFFMAN, J. org. Chemistry **31**, 419 (1966).
[22] D. SWERN, «Organic Reactions», Vol. 7, John Wiley & Sons, New-York 1953, p. 388.
[23] W. HERZ & L. A. GLICK, J. org. Chemistry **28**, 2970 (1963).
[24] M. STOLL, P. BOLLE & L. RUZICKA, Helv. **33**, 1510 (1950).
[25] G. OHLOFF & G. SCHADE, Chem. Ber. **91**, 2017 (1958).
[26] M. MOUSSERON-CANET, J. C. MANI & J. L. OLIVÉ, C.r. hebd. Séances Acad. Sci. **262**, 1725 (1966).
[27] N. KORNBLUM & H. E. DE LA MARE, J. Amer. chem. Soc. **73**, 880 (1951).
[28] J. W. CORNFORTH, B. V. MILBORROW & G. RYBACK, Nature **206**, 715 (1965); M. MOUSSERON-CANET, J. C. MANI, J. P. DALLE & J. L. OLIVÉ, Bull. Soc. chim. France **1966**, 3874.
[29] J. W. CORNFORTH, B. V. MILBORROW, G. RYBACK & P. F. WAREING, Nature **205**, 1269 (1965).
[30] D. C. NECKERS, «Mechanistic Organic Photochemistry», pp. 67–68, Reinhold, New-York 1967.
[31] R. C. COOKSON, T. A. CRABB, J. J. FRANKEL & J. HUDEC, Tetrahedron, Suppl. N° 7, p. 355 (1966).
[32] L. F. FIESER & M. FIESER, «Steroids», pp. 15–24, Reinhold, New-York 1959.
[33] A. NICKON & W. L. MENDELSON, J. Amer. chem. Soc. **87**, 3921 (1965).
[34] N. H. CROMWELL & G. V. HUDSON, J. Amer. chem. Soc. **75**, 872 (1953); W. G. DAUBEN & G. H. BEREZIN, *ibid.* **89**, 3449 (1967).
[35] A. BOWERS, T. G. HALSALL, E. R. H. JONES & A. J. LEMIN, J. chem. Soc. **1953**, 2548.
[36] J. ATTENBURROW, A. F. B. CAMERON, J. H. CHAPMAN, R. M. EVANS, B. A. HEMS, A. B. A. JANSEN & T. WALKER, J. chem. Soc. **1952**, 1094.
[37] W. S. JOHNSON, J. S. BELEW, L. J. CHINN & R. H. HUNT, J. Amer. chem. Soc. **75**, 4995 (1953).

56. Über En-Synthesen mit Singulett-Sauerstoff

Die Farbstoff-sensibilisierte Photooxygenierung von (–)-Caryophyllen und (–)-iso-Caryophyllen und die Stereochemie der dargestellten Caryophylladienole

von **K. H. Schulte-Elte** und **G. Ohloff**

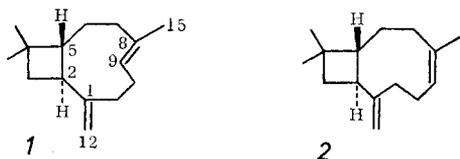
FIRMENICH & CIE, Laboratoires d'Études des Procédés, La Plaine-Genève

(23. II. 68)

Summary. The dye-sensitized photooxygenation leads in the case of (–)-caryophyllene (**1**) to 4 allylhydroperoxides, and with (–)-iso-caryophyllene (**2**) additionally to 2 tertiary compounds of this kind. The stereochemistry of the isolated 6 caryophylladienols derivatives **6–11** is elucidated. By that way an interpretation of the reaction mechanism is possible.

Aus mehreren Gründen erschien es uns interessant, die Photooxygenierungsreaktion [1] an (–)-Caryophyllen (**1**) [2] und (–)-iso-Caryophyllen (**2**) [3] zu untersuchen. Mechanistische Betrachtungen zum Reaktionsverlauf standen dabei im Vordergrund. Mit der unterschiedlichen sterischen Anordnung der endocyclischen Doppelbindung in **1** und **2** sowie ihrem verschiedenen thermodynamischen Verhalten boten sich zwei vergleichbare Akzeptorsysteme an, die bisher in den Bereich der Untersuchung von

En-Synthesen mit $^{14}_g$ -Sauerstoff ebensowenig einbezogen worden waren, wie entsprechende Verbindungen aus der Reihe der mittleren Ringe überhaupt¹⁾.



Ausserdem beanspruchen die Caryophylladienole als die zu erwartenden Folgeprodukte der Photooxygenierung von **1** und **2** wegen ihrer definierten Struktur ein gewisses Interesse als Naturstoffe. Es besteht nämlich Unsicherheit über die Konstitution der in den ätherischen Ölen von *Betula lenta* L. [5] und *Betula alba* L. [6] aufgefundenen Betulenole, die als sesquiterpenoide Allylalkohole vom Caryophyllen-Typus angesprochen werden.

Ergebnisse. – Sowohl (–)-Caryophyllen (**1**) als auch (–)-iso-Caryophyllen (**2**) nahmen bei der Photooxygenierungsreaktion in einem Lösungsmittelgemisch aus Methanol-Benzol in Gegenwart von Rose Bengale als Photosensibilisator und unter Einsatz eines Hg-Hochdruckbrenners (Pyrex-Filter) als Strahlenquelle glatt 1 Mol-Äqu. Sauerstoff auf¹⁾.

Die Oxygenierbarkeit von (–)-Caryophyllen (**1**) unter diesen Bedingungen hatte der eine von uns (G. OHLOFF) bereits 1962 zusammen mit Dr. E. KLEIN am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abteilung Strahlenchemie, Mülheim-Ruhr, festgestellt²⁾. Der als Hauptprodukt entstehende sek. Allylalkohol ($d_4^{20} = 0,9737$; $n_D^{20} = 1,512$; $\alpha_D^{20} = +27,3^\circ$) konnte damals über sein *p*-Nitrobenzoat: Smp. 94–95° isoliert werden und liess sich auf Grund seiner IR.-spektroskopischen Daten (z. B. zeigte die quantitative Vermessung der Oberschwingung der Methylen-Valenzschwingung im NIR. bei $6,17 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ [8] die doppelte Intensität der entsprechenden Banden im Ausgangsprodukt **1** als Verbindung **8** identifizieren, wobei uns allerdings die Chiralität des sauerstofftragenden C-Atoms unbekannt geblieben war. Einen weiteren Anhaltspunkt für die Struktur **8** erhielten wir aus dem Produkt der CrO_3 -Oxydation. Es wurde nämlich ein Keton erhalten, dessen eine der beiden semicyclischen Doppelbindungen (NIR.-Messung) in Konjugation zur Carbonylgruppe angeordnet sein musste und für welche die folgenden Konstanten ermittelt wurden: $d_4^{20} = 0,966$; $n_D^{20} = 1,5079$; $\alpha_D^{20} = +30,6^\circ$; $\lambda_{\text{max}} 219 \text{ nm}$ ($\epsilon = 37500$) und $\lambda_{\text{max}} 310 \text{ nm}$ ($\epsilon = 36500$); Semicarbazon: Smp. 200–202°; 2,4-Dinitrophenylhydrazon: Smp. 127,5°.

Aus den Mutterlaugen der *p*-Nitrobenzoylierung isolierte man einen zweiten Allylalkohol (~20% d.Th.), dem auf Grund seines IR.- und NIR.-spektroskopischen Verhaltens bereits die Struktur **10** oder **11** zugeschrieben²⁾ werden konnte.

Im folgenden werden nun die in der Zwischenzeit gewonnenen Ergebnisse mitgeteilt, die es uns erlauben, ein genaues Bild über den stereochemischen Verlauf der Oxygenierungsreaktionen von (–)-Caryophyllen (**1**) und des zusätzlich untersuchten (–)-iso-Caryophyllens (**2**) zu vermitteln.

1) Nach Abfassung dieses Manuskripts erhielten wir Kenntnis von einer durch NICKON & KANE ausgeführten Untersuchung, nach der diese unabhängig von uns erkannt haben, dass sich Singulett-Sauerstoff an die trisubstituierte Doppelbindung von **1** und **2** zu addieren vermag. Dabei wurde ebenfalls die unterschiedliche Reaktivität der *cis/trans*-Isomeren festgestellt [4] Wir danken Herrn Professor NICKON für den Hinweis auf diese unveröffentlichte Beobachtung.

2) Aus dem gleichen Institut erschien nun soeben eine Tetrahedron-Letters-Zuschrift [7], in der man dieser Konzeption folgend die Umsetzung von **1** nachvollzogen hat und dabei praktisch zum gleichen Ergebnis kam. Die dort gemachten mechanistischen Aussagen entbehren teilweise der experimentellen Grundlage.

Die zu Beginn der photosensibilisierten Sauerstoffaddition registrierte maximale O_2 -Aufnahmegeschwindigkeit lag für den Akzeptor **1** doppelt so hoch wie für **2**. Im Vergleich zu 2,5-Dimethylfuran, dessen Quantenausbeute Q bei dieser O_2 -Anlagerungsreaktion zu $\sim 0,76$ Einstein bestimmt worden war³⁾, liess sich für **1** ein $Q_{max} \sim 0,6$ E und für **2** ein $Q_{max} \sim 0,31$ E abschätzen.

Die erhaltenen Oxydationsprodukte reagierten in der für Hydroperoxide charakteristischen Weise exotherm und unter Retention der Konfiguration [10] mit einer Natriumsulfit-Lösung [11] und führten im Falle von **1** in über 90-proz. Ausbeute zu einem Gemisch von 4 sekundären Allylalkoholen, deren Struktur durch Synthese auf

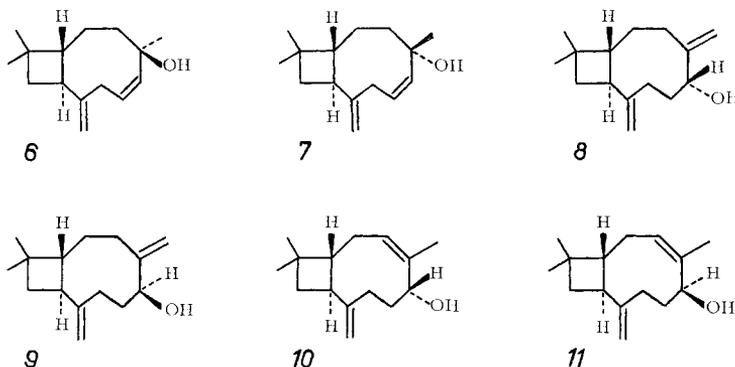


Tabelle 1. Zusammenstellung der Reaktionsprodukte und ihrer analytischen Daten

Reaktionsprodukte	6	7	8	9	10	11	unbekannte bzw. nicht identifizierte Verbindungen
R_t (Min. ^{a)})	14,0	14,2	20	20	21,5	24	
$[\alpha]_D^{20}$ ($c = 10/\text{CHCl}_3$)	-72°	+165°	+24°	+44°	-54°	+125°	
Smp. (Substanz)	128°	81-82°	-	-	-	86-88°	
Smp. (<i>p</i> -Nitrobenz.)	-	-	94°	84°	-	-	
Ausgangsverbindungen							
1	b)	b)	68%	13%	4%	10%	5% ^{c)}
2	19%	21%	18%	20%	13%	3%	6%
3	b)	-	58%	-	8%	-	Ausgangsverbindungen
4	-	6%	58%	-	5%	-	Ketone etc.: 34%
5	b)	-	-	50%	-	40%	" 31%
							" 10%

a) Bedingungen vgl. experimenteller Teil; Caryophyllen (**1**) zeigt unter diesen Bedingungen $R_t = 4$ Min.; iso-Caryophyllen (**2**) $R_t = 3,7$ Min.

b) Analytisch nicht beobachtet.

c) Zu ca. 3% liess sich Caryophyllen-epoxid (**3**) durch Vergleich der R_t (9,2 Min.) nachweisen.

³⁾ Die Quantenausbeute Q gibt hier den Ausnutzungsgrad der photochemisch erzeugten Rose-Bengale-Triplets zur Bildung von Hydroperoxid an [9].

einem hiervon unabhängigen Wege sowie durch ihre spektroskopischen Daten als die der Formeln **8–11** festgelegt werden konnte. Die quantitative Zusammensetzung der Oxygenierungsprodukte aus **1** ergab sich aus der gas-chromatographischen Analyse und teilweise im Zusammenhang mit der Auswertung ihrer NMR.-Spektren. In Tabelle 1 sind Ausgangs- und Umsetzungsprodukte sowie ihre prozentualen Anteile zusammengestellt.

Das auf gleiche Weise aus (–)-iso-Caryophyllen (**2**) gewonnene Reaktionsgemisch enthielt ebenfalls die 4 möglichen, sekundären Allylkohole **8–11**, allerdings in einem anderen, ebenfalls in Tabelle 1 aufgeführten Produktverhältnis.

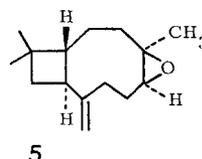
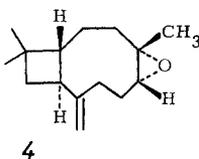
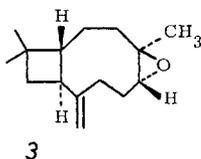
Daneben hatten sich jedoch hierbei zusätzlich die beiden tertiären Allylkohole **6** und **7** als weitere Hauptreaktionsprodukte in gleichen Anteilen gebildet. Die Gesamtausbeute der alkoholischen Produkte aus **2** erreichte 88% der Theorie.

Weder aus **1** noch aus **2** konnten bisher Oxydationsprodukte erhalten werden, die unter Einbeziehung der semicyclischen Doppelbindung hätten entstanden sein können. Ebensovienig wurde eine Umwandlung der isomeren Caryophyllene **1** und **2** ineinander während der Belichtungsdauer beobachtet. Demgegenüber fanden wir als Nebenprodukt der Oxygenierung von **1** stets geringe Mengen der Epoxy-Verbindung **3**.

Isolierung und Strukturermittlung der Caryophylladienole 6–11. – Die aus den Caryophyllenen **1** und **2** jeweils in untergeordneten Mengen gebildeten Epimeren **10** und **11** liessen sich aus den Reaktionsgemischen nach destillativer Anreicherung leicht durch präparative Gas-Chromatographie in reiner Form isolieren. Der als Hauptprodukt entstandene Allylkohol **8** bildete dagegen zusammen mit seinem Epimeren **9** ein auf diese Weise nicht weiter auftrennbares Gemisch. Ihre Reindarstellung gelang entweder – wie oben erwähnt – durch *p*-Nitrobenzoylierung des reduzierten Oxygenierungsgemisches oder direkt über die Mono-epoxy-Verbindungen **3** und **4**, was weiter unten näher ausgeführt wird.

Die aus **2** gebildeten, gut kristallisierenden Alkohole **6** und **7** konnten durch fraktionierte Kristallisation voneinander getrennt werden.

Die Bestimmung der Struktur aller erhaltenen Caryophylladienole **6–11** gelang ohne Schwierigkeiten durch Auswertung ihrer spektroskopischen Daten, während eine Zuordnung der Konfiguration am neu gebildeten Chiralitätszentrum in allen Fällen durch Verknüpfung mit den in ihrer Stereochemie festgelegten Epoxiden **3–5** möglich war. Wir fanden nämlich, dass die beiden Epoxide **3** [12] und **4** [13] mit bekannter 9*R*-Chiralität [14] durch Behandlung mit Butyllithium [15] – ausser zu dem bereits beschriebenen Allylkohol **8** [16] – in den Alkohol **10** mit endocyclischer Doppelbindung umgelagert werden⁴⁾. Da bei dieser nucleophilen Öffnung des Oxiraninges die Konfiguration erhalten bleibt, kommt diesen Alkoholen ebenfalls die 9*R*-Chiralität zu.



⁴⁾ Zu einem Gemisch von Caryophylladienolen mit der vermutlichen Struktur **8** oder **9** bzw. **10** oder **11** ist man durch Umsetzung von **3** mit Pyridinium-hydrobromid gekommen [6].

Damit übereinstimmend bildeten sich aus dem zweiten aus (–)-iso-Caryophyllen erhältlichen Epoxid **5** [13] [16] bei gleicher Umsetzung ausschliesslich die entsprechenden, zu **8** und **10** epimeren Allylalkohole **9** und **11**. Die beiden Alkoholgemische liessen sich gas-chromatographisch leicht in ihre Komponenten zerlegen, so dass die aus den Oxydationsgemischen der O₂-Anlagerungsreaktion nicht trennbaren Epimeren **8** und **9** auf diese Weise rein erhalten werden konnten.

8 und **9** wiesen nach den Spektren die für ihre Struktur charakteristischen Merkmale auf. In ihren NMR.-Spektren traten jeweils die typischen Signale für die Vinylprotonen zweier semicyclischer Doppelbindungen im Bereich von 4,5–5 ppm auf, während in den IR.-Spektren entsprechend starke Banden bei 3070 cm⁻¹, 1635 cm⁻¹ und 885 cm⁻¹ beobachtet werden.

Im Unterschied dazu erkannte man in den NMR.-Spektren von **10** und **11** nur je zwei Vinylprotonen entsprechend einer semicyclischen Doppelbindung als Singulett bzw. Dublett um 4,79 ppm bzw. 4,42 ppm und 4,67 ppm. Dafür tritt zwischen 5,2 ppm und 5,6 ppm jeweils ein verbreitertes Multipllett auf, das durch den Wasserstoff an der trisubstituierten Doppelbindung verursacht wird.

Ebenso konnten die beiden durch O₂-Addition an **2** gebildeten Verbindungen mit der niedrigsten Retentionszeit als die tertiären Allylalkohole **6** und **7** erkannt werden⁵⁾. Ihre sehr ähnlichen NMR.-Spektren, denen die Carbinolprotonen fehlen, zeigen beide neben den Singulett für die geminalen C-4-Methylgruppen bei 0,98 und 1,01 ppm ein weiteres Singulett für das tertiäre Methyl am C-8 bei 1,27 ppm. Daneben weisen die beiden um 4,52 und 4,7 ppm zentrierten Multiplette auf die Vinylprotonen der semicyclischen Doppelbindung hin, während eine weitere Signalgruppe zwischen 5,0 und 5,65 ppm die Protonen an der disubstituierten Doppelbindung anzeigt. Hierbei ist das Dublett bei 5,42 ppm und 5,64 ppm des am C-9 befindlichen Protons für das Vorliegen einer cis-Doppelbindung charakteristisch.

Nach den physikalischen Daten [5] [6] [17] und der vorliegenden Beschreibung der IR.-Spektren [5] [6] war nicht auszuschliessen, dass es sich bei den in der Natur aufgefundenen Betulenolen um mehr oder weniger starke Gemische der von uns aufgeklärten Caryophylladienole der Formeln **8–11** handelt. Eine Analyse des ätherischen Öles von *Betula alba* L. ($d_4^{20} = 0,9743$; $n_D^{20} = 1,5032$; $\alpha_D^{20} = -7,8^\circ$) mit Hilfe der kombinierten G.C.-M.S.-Methode zeigte jedoch, dass keiner der sechs beschriebenen Allylalkohole **6–11** mit den Naturprodukten identisch war. Hierüber werden wir noch zu gegebener Zeit explizite berichten.

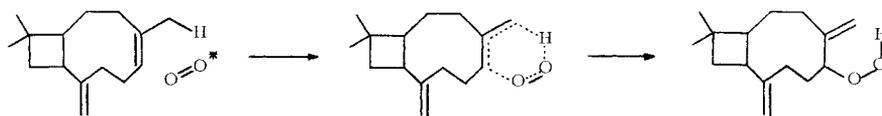
Die Chiralität der tertiären Alkohole **6** und **7** liess sich ebenfalls auf die der Epoxyverbindungen zurückführen. So bildete sich bei der basenkatalysierten Isomerisierung von **4** in geringer Menge ein Alkohol, der in allen Konstanten mit dem aus **2** erhaltenen tertiären Alkohol **7** vom Smp. 81–82° übereinstimmte. Ihm kommt also die 8S-Chiralität zu, und dem zweiten bei 128° schmelzenden Alkohol ist folglich die 8R-Chiralität gemäss Formel **6** zuzuordnen⁵⁾.

Zum Reaktionsmechanismus. – Der Ablauf der photochemischen Oxygenierungsreaktion an **1** und **2** weist bemerkenswerte Unterschiede sowohl in der Produktverteilung der gebildeten Allylhydroperoxide als auch in der Reaktionsgeschwindigkeit

⁵⁾ Die tert. Alkohole **6** und **7** wurden als Reaktionsprodukte aus **2** in der in Fussnote ²⁾ erwähnten Arbeit [7] gefasst. Angaben über die Stereochemie am C-8-Atom konnten dort nicht vorgenommen werden.

keit der O_2 -Anlagerung auf. Die ausschliesslich an der trisubstituierten Doppelbindung stattfindende Reaktion führt im Falle von **1** nur zur Ausbildung von sekundären Allylhydroperoxiden, während in **2** ausserdem zu 42% eine Addition des Sauerstoffes am methyl-substituierten C-Atom (C-8) der Doppelbindung erfolgt. Das aus **1** gebildete Verhältnis der 9 *R*-Isomeren **8** und **10** zu ihren 9 *S*-Diastereomeren **9** und **11** von 3,2:1 liegt im Alkoholgemisch aus **2** mit 1,3:1 weit ausgeglichener vor. Die bei der Reaktion mit **1** noch deutlich ausgeprägte Selektivität ist also im Falle seines *cis*-Isomeren **2** stark verringert.

Dies steht nach Modellbetrachtungen im Einklang mit den konformativen Gegebenheiten in beiden Caryophyllenen einerseits und den heutigen mechanistischen Vorstellungen von der einstufig cyclisch ablaufenden Anlagerungsreaktion [18] einer O_2 -Molekel im Singulett-Zustand [19] andererseits. Der Vorgang der Photooxygenierung kann durch das nachfolgende Formelbild schematisch wiedergegeben werden.



Dieser Mechanismus verlangt, dass sich der abzulösende Allylwasserstoff weitgehend axial zur Doppelbindungsebene einstellen lässt, so dass zusammen mit der angreifenden Sauerstoffmolekel und den drei C-Atomen ein möglichst planarer, spannungsloser 6-Zentren-Übergangszustand ausgebildet werden kann.

Diese notwendigen Voraussetzungen lassen sich im stark gespannten und konformativ überwiegend einseitig fixierten Caryophyllen nur mit den H-Atomen am C-15 und C-7 erfüllen, was eindeutig aus dem DREIDING-Modell hervorgeht. Andererseits zeigen die Kalotten-Modelle, dass die Allylwasserstoff-Atome am C-10 nicht ohne Erzeugung erheblicher Gerüstspannung aus ihrer quasi äquatorialen Lage herausgedreht und daher auch nicht zur Reaktion benutzt werden können.

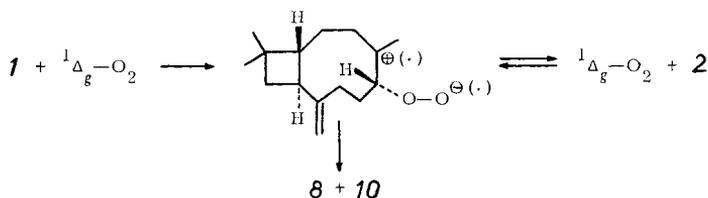
Im iso-Caryophyllen dagegen ist der vorliegende Cyclononenring genügend flexibel bzw. durchschwingbar, um sowohl den ungehinderten Zutritt der Sauerstoff-Molekel von beiden Seiten der Doppelbindung zu ermöglichen als auch alle zur Doppelbindung allylständigen H-Atome in eine zur Reaktion günstige Stellung gelangen zu lassen. Wie das Ergebnis der Umsetzung zeigt, werden tatsächlich fast alle Allyl-H-Atome ungefähr gleich häufig abgelöst.

Unser Befund, dass **1** trotz der sterisch ungünstigeren Voraussetzungen bei dieser O_2 -En-Reaktion etwa doppelt so schnell umgesetzt wird wie **2** scheint daher allein im höheren Energieinhalt der *trans*-Doppelbindung des Cyclononenringes begründet zu liegen.

Die trisubstituierte Doppelbindung in **1** ist als Akzeptorsystem für die ALDERSche En-Synthese [20] bekannt. So geht **1** mit Maleinsäureanhydrid unter indirekt substituierender Addition [21] in das 9-Bernsteinsäureanhydrid-Derivat mit einer zweiten semicyclischen Doppelbindung über [22].

Der gefundene Verlauf der O_2 -Anlagerungsreaktion unterstützt ausserdem die Vorstellungen von einem simultanen Additionsvorgang [18] und spricht gegen einen alternativ möglichen, zwei- oder mehrstufigen Mechanismus über zwitterionische [23] oder biradikalische Zwischenstufen.

Ein solcher Mechanismus sollte z. B. zu einem gleichen Bildungsverhältnis der isomeren 9*R*-Caryophylladienole **8** und **10** aus beiden Caryophyllen führen, da dann sowohl aus **1** als auch aus **2** identische Zwischenstufen erreicht würden, die im folgenden Reaktionsschritt wegen der aufgehobenen Ringspannung zwanglos zu dem gleichen Gemisch der Allylhydroperoxide weiter reagieren könnten. Das nachfolgende Formelschema deutet diese Möglichkeit an.



Wie aus der Tabelle 1 ersichtlich, unterscheiden sich die gefundenen Verhältnisse von **8** und **10** mit 68:4 aus Caryophyllen (**1**) und mit 18:13 aus iso-Caryophyllen (**2**) jedoch entscheidend voneinander.

Weiterhin könnte erwartet werden, dass solche biradikalischen oder zwitterionischen Zwischenstufen u. a. wieder in die Ausgangskomponenten zerfallen, wobei dann ausschliesslich das energetisch günstigere iso-Caryophyllen (**2**) gebildet werden müsste. Dies liess sich jedoch nach keiner der ausgeführten Umsetzungen von **1** auch nur spurenweise nachweisen⁶⁾.

Eine mehrstufige Reaktionsfolge hätte in nachweisbarer Menge zu Reaktionsprodukten führen müssen, die entweder durch einen transannularen Cyclisationsprozess [24] oder durch Addition von einer Molekel des als Lösungsmittel verwendeten Methanols [25] gebildet würden. Verbindungen dieser Art wurden jedoch nicht gefasst.

Interessant erscheint ferner noch ein Vergleich der beobachteten Produktverteilung der photosensibilisierten O_2 -Addition mit der Selektivität der durch Persäuren bewirkten Epoxydation von **1** und **2**. Während aus **1** bei der Einwirkung von Peressigsäure oder Perbenzoesäure stereoselektiv das Epoxid **3** [12] mit 9*R*-Konfiguration gefunden wird, treten unter den Produkten der Oxygenierungsreaktion neben den 9*R*-Allylalkoholen (ca. 72%) die entsprechenden 9*S*-Verbindungen in Ausbeuten von ca. 23% auf. Die Spezifität der Epoxydationsreaktion wird also von der photosensibilisierten O_2 -Anlagerungsreaktion, d. h. der En-Synthese mit einer Sauerstoffmolekel im ersten angeregten Singulett-Zustand, nicht erreicht.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Das eingesetzte (–)-Caryophyllen (**1**) wurde aus den Kohlenwasserstoffanteilen des Nelkenöls destillativ rein gewonnen (Sdp. 120°/11 Torr; $\alpha_D = -13^\circ$; $n_D = 1,4990$; $d_{20} = 0,9025$). (–)-iso-Caryophyllen (**2**) (Sdp. 118°/11 Torr; $\alpha_D = -23^\circ$; $n_D = 1,4973$; $d_{20} = 0,9082$) stellten wir aus **1** durch Isomerisierung mit photochemisch aus Diphenyldisulfid erzeugten Thiylradikalen her. Eine genaue Beschreibung dieser Darstellungsmethode findet sich in dieser Zeitschrift [26].

Apparative Bedingungen. – Zur Ausführung der O_2 -Anlagerungsreaktionen verwendeten wir eine der üblichen Belichtungsapparaturen aus Pyrex-Glas mit zentrisch angeordnetem, wassergekühltem Lampenschacht. Fassungsvermögen: 200–350 ml Reaktionslösung. Strahlenquelle: Hg-Hochdruckbrenner, Typ PHILIPS HPK 125 Watt.

⁶⁾ Die gleiche Beobachtung wurde von NICKON & LITT [4] (vgl. auch Fussnote 1) gemacht.

Der Sauerstoff wurde einer kalibrierten Vorratsbürette entnommen und mittels einer Membranpumpe im Kreislauf gehalten. Die automatisch registrierten Volumina sind auf Normaldruck reduziert. Die Smp. bestimmte man auf dem KOFLER-Block; sie sind nicht korrigiert.

Die präparativen gas-chromatographischen Trennungen von Substanzgemischen sowie ihre quantitativen Analysen erfolgten einheitlich mit einem Aerograph-Gas-Chromatographen der Firma WILKENS, Modell A-700, an einer 5 m Glaskolonne (\varnothing 4 mm). Stationäre Phase: 30% Carbowachs auf Chromosorb 20 M; Trägergas: Helium.

Alle im Text näher angegebenen Retentionszeiten (R_t) sind, wenn nicht anders vermerkt, an dieser Kolonne bei 215° und einer Trägergasgeschwindigkeit von 165 ml He/Min. ermittelt worden. Für (-)-Caryophyllen wurde $R_t = 4$ Min., für iso-Caryophyllen $R_t = 3,7$ Min. gemessen.

Die IR.-Spektren wurden mit einem PERKIN-ELMER-Spektralphotometer, Modell A-21, Kochsalz-Optik, aufgenommen.

Die Kernresonanz-Spektren (NMR.-) nahm man mit einem VARIAN-A-60-Spektrometer (60 MHz) in CCl_4 -Lösung mit Tetramethylsilan (= 0 ppm) als internem Standard auf. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben, die Multiplizitäten in Klammern gesetzt (s = Singulett; d = Dublett; m = Multiplett).

Zur Anfertigung der Massenspektren (MS.-) diente ein ATLAS-CH-4-Gerät. Einlassteil-Temperatur 150°, Ionenquellen-Temperatur ca. 250°; Elektronenenergie 70 V, Ionenbeschleunigungsspannung 3000 V. Es wird jeweils nur das stärkste Signal einer Fragmentgruppe angegeben. Die hinter den Massenzahlen in Klammern angeführten Werte entsprechen den relativen Intensitäten in % des stärksten Signals.

Die CH-Analysen führte unser mikroanalytisches Laboratorium (Leitung: Dr. E. PALLUY) aus.

Die optischen Drehungen wurden, wenn nicht anders vermerkt, in Substanz ($[\alpha]_D^{20}$) oder in 10-proz. Lösungen in CHCl_3 ($[\alpha]_D^{20}$) gemessen.

Wir danken Herrn Dr. WILLHALM für seine Hilfe bei der Interpretation der NMR.- und MS.-Spektren, und Herrn Dr. PALLUY für die Ausführung einiger gas-chromatographischer Trennungen.

1. *Photooxygenierung von (-)-Caryophyllen (I)*. Eine Lösung von 20,4 g (0,1 Mol) **1** und 300 mg Rose Bengale (FLUKA) in 125 ml Benzol und 125 ml Methanol wurde bei 17–20° in der oben genannten Apparatur unter O_2 belichtet. Die ersten 900 ml O_2 wurden dabei mit praktisch konstanter Geschwindigkeit von 38 ml/Min. absorbiert. Dann fiel die Aufnahmegeschwindigkeit langsam bis zur Gesamtaufnahme von 2280 ml O_2 gegen Null ab.

2,5-Dimethylfuran, dessen Quantenausbeute³⁾ Q bei dieser Reaktion zu $\sim 0,76$ E bestimmt worden war, nahm unter gleichen apparativen Bedingungen und Konzentrationen maximal 49 ml O_2 /Min. auf. Für **1** lässt sich somit ein $Q_{max} \sim 0,6$ E abschätzen.

Die Belichtungslösung hat man zur Reduktion der gebildeten Hydroperoxide mit einer stark gerührten Lösung von 30 g Na_2SO_3 , 7 H_2O in 300 ml Wasser vermischt und so 5 Std. lang bei 35 bis 45° gehalten. Eine Probe auf Peroxide mit KJ/Eisessig-Lösung verlief dann negativ.

2. *Reindarstellung der Allylalkohole **10** und **11***. Die anschliessende, übliche Aufarbeitung der reduzierten Photooxygenierungsprodukte ergab 20 g zähflüssiges Öl, das bei der Destillation an einer Drehbandkolonne neben einem Vorlauf (1,5 g) als Hauptfraktion insgesamt 17,5 g (Sdp. 115–125°/1 Torr) eines Gemisches von Alkoholen lieferte. Im Vorlauf wurden durch Vergleich der R_t neben Ausgangsverbindung **1** (0,5 g) das Epoxid **3** (0,6 g, $R_t = 9,3$ Min.) nachgewiesen. Die Hauptmenge liess sich gas-chromatographisch unter den oben erwähnten Bedingungen nur in folgende 3 auf diese Weise nicht weiter zerlegbare Fraktionen auftrennen.

a) *Gemisch der Alkohole **8** und **9***; 81% des Destillates; $R_t = 20$ Min. Nach seinem NMR.-Spektrum (Integralvergleich der spezifischen Signale bei 4,75 ppm für **8** und bei 4,62 ppm für **9**) liegen **8** und **9** im Verhältnis von ~ 80 : ~ 20 vor. Ihre Reindarstellung erfolgte auf einem anderen Wege und wird weiter unten zusammen mit den analytischen Daten näher beschrieben werden.

b) (2S, 5R, 9R)-Caryophylla-1 (12), 7-dien-9-ol (**10**); 4% des Destillates; $R_t = 21,5$ Min. Zähflüssiges Öl mit $[\alpha]_D^{20} = -54^\circ$; $n_D = 1,5128$; $d_{20} = 0,9742$. IR.-Spektrum: 1640 cm^{-1} , 3100 cm^{-1} und 888 cm^{-1} (semicyclische Doppelbindung); 3350 cm^{-1} (OH-Valenzschwingung). – NMR.-

Spektrum: $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} = 0,98 \text{ und } 1,01 \text{ ppm (2 s)}; \begin{array}{c} | \\ \text{C}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \end{array} = 1,63 \text{ ppm (s)}; \begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ -\text{C}-\text{H} \end{array} = \text{um } 4,5 \text{ ppm}$

zentriertes Multipllett; $\text{>C=CH}_2 = 4,79$ ppm (s; 2H); $\text{>C=C-H} =$ Multipllett zwischen 5,18 und 5,5 ppm bei 5,34 ppm zentriert. - MS.-Spektrum: $M^+ 220$ (2); m/e : 205 (8), 187 (43), 177 (10), 159 (25), 149 (30), 136 (48), 121 (40), 105 (60), 93 (70), 79 (62), 69 (65), 55 (60), 41 (100), 29 (30).

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$ (220,3) Ber. C 81,76 H 10,98% Gef. C 81,74 H 11,01%

c) (2S, 5R, 9S)-*Caryophylla-1(12)-7-dien-9-ol* (**11**); 10% des Destillates; $R_t = 24$ Min., Smp. 86-88° (Nadeln aus Petroläther), $[\alpha]_D^{20} = +125^\circ$. IR.-Spektrum: 1630 cm^{-1} ; 3090 cm^{-1} (semicyclische Doppelbindung); 804 cm^{-1} (trisubst. Doppelbindung); 3350 cm^{-1} (assoz. OH-Valenzschwingung). - NMR.-Spektrum: $\text{>C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} = 0,98$ ppm und 1,03 ppm (2 s); $\text{>C=C-CH}_3 =$

$\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{-C-H} \end{array} =$ um 4,55 ppm zentriertes Multipllett; $\text{>C=CH}_2 = 4,42$ ppm und 4,67 ppm (2 m); $\text{>C=C-H} =$ Tripllett um 5,45 ppm zentriert ($J = 7,5$ cps). - MS.-Spektrum: $M^+ 220$ (2); m/e : 202 (11), 187 (20), 177 (13), 159 (23), 149 (35), 136 (52), 121 (42), 109 (60), 93 (80), 79 (64), 69 (61), 55 (61), 41 (100), 29 (30).

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$ (220,3) Ber. C 81,76 H 10,98% Gef. C 81,62 H 10,91%

3. *Photooxygenierung von (-)-iso-Caryophyllen* (**2**). 20,4 g (0,1 Mol) **2** wurden zusammen mit 300 mg Rose Bengale (FLUKA) in 125 ml Benzol und 125 ml Methanol bei 18-20° in der vorstehend beschriebenen Weise mit O_2 umgesetzt. In den ersten 10 Min. wurde der Sauerstoff mit praktisch konstanter Geschwindigkeit von 22 ml/Min. aufgenommen. Dann sank die Aufnahmegeschwindigkeit langsam bis zur Gesamtaufnahme von 2200 ml auf den Wert Null ab. Verglichen mit 2,5-Dimethylfuran ($Q \sim 0,76$ E) ergibt sich für **2** ein $Q_{max} \sim 0,31$ E.

Die Reaktionslösung hat man langsam unter Kühlung und starkem Rühren zu einem Gemisch von 30 g Na_2SO_3 , 7 H_2O und 300 ml Wasser getropft und die Mischung 5 Std. auf 40-45° erwärmt. Die Lösung schied dann kein Jod aus KJ/Eisessig-Lösung mehr ab. Anschliessende Aufarbeitung ergab 20 g öligen Rückstand, aus dem bei 1 Torr 19,4 g farbloses Öl mit Sdp. 118-125° destillierten. Seine präparative gas-chromatographische Trennung unter oben angegebenen Bedingungen lieferte:

a) *Gemisch der t-Caryophylladienole* **6** ($R_t = 14$ Min.) und **7** ($R_t = 14,2$ Min.), die nach dem Gas-Chromatogramm in 19% bzw. 21% Ausbeute entstanden waren. Sie wurden durch fraktionierte Kristallisation aus Petroläther getrennt.

b) (2S, 5R, 8R)-*Caryophylla-1(12),9-dien-8-ol* (**6**); $[\alpha]_D^{20} = -72^\circ$; Nadeln mit Smp. 128° (Petroläther; schwerer löslich als **7**). IR.-Spektrum: 3250 cm^{-1} (assoz. OH-Valenzschwingung); 3080 cm^{-1} ; 1635 cm^{-1} und 895 cm^{-1} (semicyclische Doppelbindung); 1630 cm^{-1} ; 755 bzw. 792 cm^{-1} (*cis*-Doppelbindung), keine Banden für eine *trans*-Doppelbindung um 980 cm^{-1} erkennbar. -

NMR.-Spektrum: $\text{>C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} = 0,98$ ppm (2 zusammenfallende s); $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{-C-CH}_3 \end{array} = 1,27$ ppm (s);

$\text{>C=CH}_2 = 4,57$ ppm und 4,75 ppm (2 verbreit. s); $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C=C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} =$ Signalgruppe zwischen 5,05 ppm und 5,65 ppm; Dublett des C-8-Protons: 5,54 ppm ($J = 11$ cps). - MS.-Spektrum: $M^+ 220$ (1); m/e : 205 (4), 187 (11), 177 (6), 159 (29), 145 (16), 131 (43), 119 (29), 106 (50), 91 (63), 79 (37), 69 (36), 55 (38), 43 (100), 29 (16).

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$ (220,3) Ber. C 81,76 H 10,98% Gef. C 81,75 H 10,90%

c) (2S, 5R, 8S)-*Caryophylla-1(12),9-dien-8-ol* (**7**); $[\alpha]_D^{20} = +165^\circ$; feine Nadeln mit Smp. 81-82° (Petroläther; leichter löslich als **6**). IR.-Spektrum: 3300 cm^{-1} (assoz. OH-Valenzschwingung); 3080 cm^{-1} ; 1635 cm^{-1} ; 890 cm^{-1} (semicyclische Doppelbindung); 1640 cm^{-1} , 760 cm^{-1} bzw. 788 cm^{-1} (*cis*-Doppelbindung); keine Absorptionen für eine *trans*-Doppelbindung um 980 cm^{-1} . -

NMR.-Spektrum: $\text{>C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} = 0,98$ ppm und 1,02 ppm (2 s); $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{-C-CH}_3 \end{array} = 1,28$ ppm (s); >C=CH_2
 $= 4,52$ ppm und 4,7 ppm (2 m); $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C=C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} =$ Signalgruppe zwischen 5,0 ppm und 5,65 ppm;

Dublett des C-8-Protons: 5,51 ppm ($J = 11,0$ cps). – MS.-Spektrum: $M^+ 220$ (2): m/e : praktisch identisch mit dem MS.-Spektrum von **6**.

$C_{16}H_{24}O$ (220,3) Ber. C 81,76 H 10,98% Gef. C 81,77 H 10,81%

d) Gemisch der isomeren Alkohole **8** und **9**; 37% des Destillates; $R_t = 20$ Min.; $[\alpha]_D^{20} = +32^\circ$. Aus dem NMR.-Spektrum liess sich ihr Verhältnis anhand der Signalintegrale bei 4,75 ppm für **8** und bei 4,62 ppm für **9** zu $\sim 46:54$ abschätzen. Darstellung und Beschreibung der reinen Alkohole s. unten.

e) (2S, 5R, 9R)-Caryophylla-1(12),7-dien-9-ol (**10**); 13% des Destillates; $[\alpha]_D^{20} = -48,7^\circ$; nach allen Daten identisch mit dem aus **1**, **2**, **3** und **4** erhaltenen Alkohol mit gleichem R_t .

f) (2S, 5R, 9S)-Caryophylla-1(12),7-dien-9-ol (**11**); 3% des Destillates; $[\alpha]_D^{20} = +117^\circ$; identisch nach allen Daten mit dem aus **1**, **2** und **5** erhaltenen Alkohol mit gleichem R_t .

4. Umlagerungen der Caryophyllenepoxide mit Butyllithium: Darstellung von **8** und **10** aus (–)-Caryophyllenepoxid **3**. Zu einer Lösung von 40 g **3** [7] (Smp. 62° ; $[\alpha]_D^{20} = -59^\circ$) in 320 ml absolutem Äther gab man unter Stickstoff und gutem Rühren bei 0° tropfenweise 110 g einer 15-proz. handelsüblichen Lösung von Butyllithium in Benzin, rührte 1 Std. nach und erwärmte noch 3 Std. auf 35° . Dann wurde durch Zugabe von Eis vorsichtig zersetzt und mit Wasser nachgewaschen. Aus der organischen Phase erhielt man 40 g Öl, aus dem durch präparative Gas-Chromatographie neben 34% einer nicht näher untersuchten Fraktion (möglicherweise Ketone und nicht umgesetztes Epoxid) die Alkohole **8** (58%) und **10** (8%) abgetrennt werden konnten. (Tertiäre Alkohole waren praktisch nicht nachweisbar.)

a) (2S, 5R, 9R)-Caryophylla-1(12),8(15)-dien-9-ol (**8**); $R_t = 20$ Min. Nach Reinigung über sein *p*-Nitrobenzoat vom Smp. 94° (Platten aus Äthanol $[\alpha]_D^{20} = +20^\circ$) zeigte es die Daten: $[\alpha]_D^{20} = +24^\circ$ (Literatur [11]: $[\alpha]_D = +20,8^\circ$); $n_D = 1,5118$; $d_{20} = 0,9736$. IR.-Spektrum: 3400 cm^{-1} (asso. OH-Valenzschwingung); 3070 cm^{-1} ; 1635 cm^{-1} , 1640 cm^{-1} und 890 cm^{-1} (Absorptionen

entsprechend 2 semicyclischen Doppelbindungen). – NMR.-Spektrum: $\text{>C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} = 1,0\text{ ppm}$

(2 zusammenfallende s); $\begin{matrix} \text{OH} \\ | \\ \text{>C-H} \end{matrix} = \text{Multipllett zwischen } 3,82\text{ ppm und } 4,17\text{ ppm um } 3,98\text{ ppm zentriert}$; >C=CH_2 (C-12) = 4,74 ppm (s); >C=CH_2 (C-15) = 4,88 ppm und 4,99 ppm (2 m). – MS.-Spektrum: $M^+ 220$ (1): m/e : 205 (2), 187 (5), 177 (5), 159 (12), 149 (12), 136 (100), 121 (17), 109 (30), 91 (40), 79 (40), 69 (65), 55 (33), 41 (78), 29 (15).

$C_{15}H_{24}O$ (220,3) Ber. C 81,76 H 10,98% Gef. C 81,69 H 10,80%

b) (2S, 5R, 9R)-Caryophylla-1(12),7-dien-9-ol (**10**); $R_t = 21,5$ Min. $[\alpha]_D = -38,2^\circ$. Der Alkohol war nach seinen spektroskopischen Daten identisch mit dem aus **1** und unter 3e) aus **2** erhaltenen Produkt mit gleichem R_t .

5. Darstellung von **6**, **8** und **10** aus iso-Caryophyllenepoxid (**4**). Das zu dieser Umsetzung eingesetzte flüssige Epoxid **4** des iso-Caryophyllens bildet sich bei der Epoxydation von **2** mit Persäuren zusammen mit dem isomeren kristallinen Epoxid **5** zu etwa gleichen Teilen [13]. Es wurde durch Auskristallisation von **5** weitgehend gereinigt. Das so erhaltene **4** zeigte die Daten: $[\alpha]_D^{20} = +18,2^\circ$; $n_D = 1,4912$; $d_{20} = 0,9748$.

45 g **4** wurden in 350 ml absol. Äther unter Stickstoff bei 0° langsam mit 120 g einer 15-proz. Lösung von Butyllithium in Benzin versetzt. Man rührte noch 3 Std. bei 35° nach und arbeitete wie vorstehend beschrieben auf. Das erhaltene Produkt enthielt nach seiner im präparativen Massstab ausgeführten gas-chromatographischen Analyse neben ca. 20% nicht näher untersuchten, tiefersiedenden Verbindungen den tertiären Alkohol **6** zu $\sim 6\%$ und die sekundären Alkohole **8** und **10** zu 58% bzw. zu 5%. Ihre Identifizierung geschah durch Spektrenvergleich mit den vorstehend beschriebenen reinen Verbindungen.

Daneben beobachteten wir im Reaktionsgemisch die Alkohole **9** (6%) und **11** (5%), die aus dem zuvor nicht vollständig abgetrennten Epoxid **5** gebildet worden waren. Ihre Reindarstellung beschreiben wir im folgenden.

6. *Darstellung der Allylalkohole 9 und 11 aus iso-Caryophyllenepoxid (5)*. 22 g gereinigtes Epoxid **5** (Smp. 75°, $[\alpha]_D^{20} = -4^\circ$) hat man, wie vorstehend ausgeführt, in 200 ml Äther mit 60 g 15-proz. Butyllithium-Lösung umgesetzt. Das Reaktionsprodukt (18,7 g) bestand nach seiner gas-chromatographischen Analyse zu ~90% aus den beiden sekundären Alkoholen **9** und **11**, die durch präparative Gas-Chromatographie unter unseren weiter vorn angegebenen Standardbedingungen leicht rein darstellbar waren.

a) (2S, 5R, 9S)-Caryophylla-1 (12), 8 (15)-dien-9-ol (**9**): 50% d. Th.; $R_t = 20$ Min. Nach Reinigung über sein *p*-Nitrobenzoat (Schuppen, aus Äthanol, mit Smp. 84°, $[\alpha]_D^{20} = +48,9^\circ$) zeigte es die Daten: $[\alpha]_D^{20} = +44^\circ$; $n_D = 1,5105$; $d_{20} = 0,9728$. IR.-Spektrum: 3320 cm^{-1} (asso. OH-Valenzschwingung); 3070 cm^{-1} , 1635 cm^{-1} und 885 cm^{-1} (Absorptionen für zwei semicyclische Doppelbindungen). – NMR.-Spektrum: $\text{>C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} = 1,0$ ppm (2 zusammenfallende s); $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{C}-\text{H} \\ | \end{array} =$ Multiplett zwischen 3,8 und 4,14 ppm mit Zentrum um 3,92 ppm; $\text{>C}=\text{CH}_2$ (C-12) = 4,57 ppm und 4,65 ppm (2 m); $\text{>C}=\text{CH}_2$ (C 15) = 4,98 ppm (zusammenfallende m). – MS.-Spektrum: M^+ 220; praktisch identisch mit dem MS.-Spektrum seiner epimeren Verbindung **8**.

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$ (220,3) Ber. C 81,76 H 10,98% Gef. C 81,67 H 10,78%

Das zweite aus **5** erhaltene Hauptprodukt (40% des Destillates, $[\alpha]_D^{20} = +120^\circ$; Smp. 86–88°) stellte nach Spektrenvergleich den Allylalkohol **11** dar.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. O. SCHENCK, *Naturwissenschaften* **35**, 28 (1948); *Angew. Chem.* **69**, 579 (1957).
- [2] D. H. R. BARTON & A. NICKON, *J. chem. Soc.* **1954**, 4665; J. M. ROBERTSON & G. TODD, *Chemistry & Ind.* **1953**, 437; *J. chem. Soc.* **1955**, 1254.
- [3] A. AEBI, D. H. R. BARTON & A. S. LINDSEY, *Chemistry & Ind.* **1953**, 487; *J. chem. Soc.* **1953**, 3124.
- [4] A. NICKON & F. A. LITT, Referat am International Oxidation Symposium, San Francisco, vom 28. 8.–1. 9. 1967.
- [5] W. TREIBS & G. LOSSNER, *Liebigs Ann. Chem.* **634**, 124 (1960).
- [6] M. HOLUB, V. HEROUT, M. HORAK & F. ŠORM, *Coll. czech. chem. Comm.* **24**, 3730 (1959).
- [7] K. GOLLNICK & G. SCHADE, *Tetrahedron Letters* **1968**, 689.
- [8] R. F. GODDU, *Analyt. Chemistry* **29**, 1790 (1957).
- [9] K. GOLLNICK, Dissertation, Göttingen 1963.
- [10] G. O. SCHENCK, K. GOLLNICK, G. BUCHWALD, S. SCHROETER & G. OHLOFF, *Liebigs Ann. Chem.* **674**, 93 (1964).
- [11] H. HOCK & S. LANG, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **75**, 300 (1942).
- [12] W. TREIBS, *Chem. Ber.* **80**, 56 (1947); A. AEBI, D. H. R. BARTON, A. W. BURGSTRÄHLER & A. S. LINDSEY, *J. chem. Soc.* **1954**, 4659.
- [13] G. R. RAMAGE & R. WHITEHEAD, *J. chem. Soc.* **1954**, 4336.
- [14] D. ROGERS & MAZHAR-UL-HAQUE, *Proc. chem. Soc.* **1963**, 371.
- [15] R. L. LETSINGER, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 399 (1952); J. K. CRANDALL & L.-H. CHANG, *J. org. Chemistry* **32**, 435, 532 (1967).
- [16] E. W. WARNHOFF, *Canad. J. Chemistry* **42**, 1664 (1964); E. W. WARNHOFF & V. SHRINIVASAN, *ibid.* **44**, 2259 (1966).
- [17] H. SODEN & F. ELZE, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **38**, 1636 (1905); F. W. SEMMLER, K. G. JONAS & W. RICHTER, *ibid.* **51**, 417 (1918); W. TREIBS, *ibid.* **69**, 41 (1936); **71**, 612 (1938).
- [18] A. NICKON & J. F. BAGLI, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 6330 (1959).
- [19] C. S. FOOTE & S. WEXLER, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 3879 (1964); E. J. COREY & W. C. TAYLOR, *ibid.* **86**, 3881 (1964).
- [20] L. RUZICKA & W. ZIMMERMANN, *Helv.* **18**, 221 (1935); L. RUZICKA, PL. A. PLATTNER & G. BALLA, *Helv.* **24**, 1219 (1941); L. RUZICKA, PL. A. PLATTNER & L. WERNER, *Helv.* **26**, 966 (1943); PL. A. PLATTNER & L. WERNER, *Helv.* **27**, 1010 (1944).

- [21] K. ALDER, F. PASCHER & A. SCHMITZ, Ber. deutsch. chem. Ges. 76, 27 (1943); K. ALDER & H. SÖLL, Liebigs Ann. Chem. 565, 57 (1949); K. ALDER, H. SÖLL & H. SOLL, *ibid.* 565, 73 (1949).
 [22] A. NICKON, J. Amer. chem. Soc. 77, 1190 (1955).
 [23] D. B. SHARP, Abstracts of Papers, 138. Meeting Amer. chem. Soc., Sept. 1960.
 [24] D. H. R. BARTON, T. BRUUN & A. S. LINDSEY, J. chem. Soc. 1952, 2210; J. M. ROBERTS & G. TODD, J. chem. Soc. 1955, 1254.
 [25] P. KROPP, J. Amer. chem. Soc. 88, 4091, 4093 (1966).
 [26] K. H. SCHULTE-ELTE & G. OHLOFF, Helv. 51, 548 (1968).

57. Über die sterische Anordnung von Chrom(III)- und Kobalt(III)-1:2-Azofarbstoff-Komplexen mit annellierten 5/5- und 5/6-Chelatringen, gebildet mit Azofarbstoffen aus 4,5-Diphenylimidazol als Kupplungskomponente

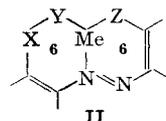
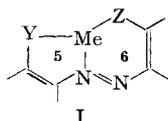
von G. Schetty

Wissenschaftliche Laboratorien der J. R. GEIGY AG., Basel

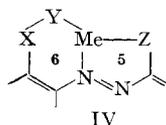
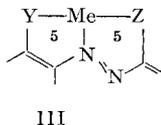
(23. II. 68)

Summary. On coupling 4,5-diphenylimidazole with a diazotised *o*-aminophenol or with a diazotised anthranilic acid, tridentate ligands are produced which, on co-ordination with the metal atom, form *ortho*-condensed 5/5- or 5/6-membered rings. Both ligand systems can form 1:2 chromium (III) and 1:2 cobalt (III) complexes having the DREW-PFITZNER arrangement. The dimensions of the *o*-carboxyazo dyestuff fit well, those of the *o*-hydroxyazo dyestuff fit badly into the octahedral crystal lattice. In the same way, on co-ordination one dyestuff is not deformed but the other is very greatly deformed, as can be concluded from a comparison of the electron spectra of the metal-free dyestuff with those of the complexes.

Bis jetzt sind die sterischen Verhältnisse von solchen Cr^{III}- und Co^{III}-1:2-Azofarbstoff-Komplexen untersucht worden, in welchen annellierte 5/6- oder 6/6-Chelatringe ausgebildet sind [1]. Diese Chelatsysteme werden durch die Formeln I und II dargestellt; die zwei Azostickstoffatome sind darin jeweils in einem Sechsring enthalten:



Die Atome Y und Z tragen vor der Metallisierung je ein Proton. X steht für ein Brückenatom wie C oder S. In unseren Untersuchungen fehlen bis jetzt 5/5-Ringsysteme III, aber auch 6/5-Ringsysteme IV, in welchen letzteren im Gegensatz zu I der



Sechsring nur 1 Azostickstoffatom enthält. Durch Kuppeln von Imidazolen mit geeigneten Diazoniumverbindungen entstehen Azofarbstoffe, die durch Metallisieren