

## 17. Photochemische Reaktionen

49. Mitteilung [1]

**Spezifisch  $\pi \rightarrow \pi^*$ -induzierte Keton-Photoreaktionen:  
Die Doppelbindungsverschiebung von O-Acetyl-10 $\alpha$ -testosteron –  
Protonisierung der Doppelbindung seines  $\Delta^5$ -Isomeren**

von **S. Kuwata**<sup>1)</sup> und **K. Schaffner**

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

(3. XII. 68)

*Summary.* The  $\alpha, \beta$ -unsaturated ketone 10 $\alpha$ -testosterone has been reported previously [6] to photoisomerize in *t*-butanol solution to the  $\beta, \gamma$ -unsaturated ketone. The irradiation had been carried out using a high-pressure mercury lamp in a quartz vessel. For structural reasons this double bond shift cannot proceed through a photoenolization mechanism involving an intramolecular hydrogen transfer from the  $\gamma$ -position to the enone oxygen as has been suggested to operate in several formally analogous cases of aliphatic enone isomerizations. In the present reinvestigation, O-acetyl 10 $\alpha$ -testosterone (**1**) was used, employing selectively either excitation of its  $n \rightarrow \pi^*$  (with wavelengths  $> 300$  nm) or its  $\pi \rightarrow \pi^*$  absorption band (with 253,7 nm).

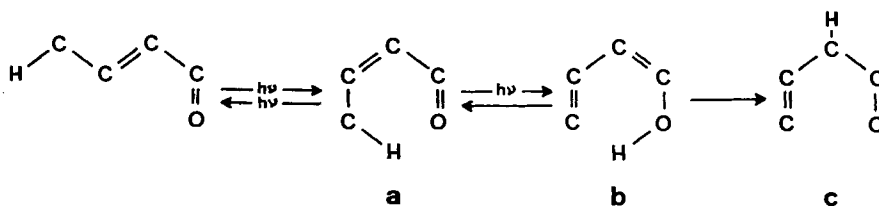
In *t*-butanol solution the double bond shift **1**  $\rightarrow$  **2** could be effected with  $\pi \rightarrow \pi^*$  excitation only. Experiments in deuterated solvent (*t*-BuOD) resulted in deuterium incorporation in both the  $\Delta^5$ -ketone (in the C(4)-position, *cf.* **3**) and in the conjugated ketone. These results indicate that the reaction is initiated either in the  $S_{\pi, \pi^*}$  state or in a high vibrational mode of the  $S_0$  or  $T_{\pi, \pi^*}$  state.  $n \rightarrow \pi^*$  Excitation of **1** in *t*-butanol gave essentially no over-all chemical change, while in benzene solution it resulted again in a double bond isomerization (**1**  $\rightarrow$  **2**). In analogy to results with similar enones [28] under identical conditions the deconjugation in benzene may be the consequence of an intermolecular hydrogen abstraction of the  $T_{n, \pi^*}$  excited state of the enone.

Another specifically  $\pi \rightarrow \pi^*$  induced photoreaction was observed on irradiation of the  $\beta, \gamma$ -unsaturated ketone **2** in *t*-BuOD with 253,7 nm. The olefinic hydrogen at C-6 of **2** was exchanged with deuterium and, to a small extent, isomerization to the conjugated ketone **1** with concomitant deuterium incorporation occurred. It is concluded that from the higher excited state of the  $\beta, \gamma$ -unsaturated ketone, but not from its  $S_{n, \pi^*}$  state, an activation mode of the double bond is accessible to effect  $D^+$  addition at C-6 followed by deprotonation to **4** and to deuterated **1**, respectively.

Für diverse  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Carbonylverbindungen ist eine photochemisch ausgelöste Verschiebung der Doppelbindung in die  $\beta, \gamma$ -Stellung beobachtet worden. In einfach konjugierten Ketonen sind solche Isomerisierungen durch selektive Anregung einer der beiden getrennten Absorptionsbanden mittels 253,7-nm-Licht ( $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang) bzw. längerwelligem Licht ( $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang) erzielt worden. Die Mehrzahl der untersuchten aliphatischen Verbindungen besitzt in der *cis*-Doppelbindungsform, die durch die Einstellung eines vorgelagerten photostationären Gleichgewichts auch aus dem *trans*-Isomeren zugänglich ist, ein durch den Carbonylsauerstoff sterisch erreichbares  $\gamma$ -Wasserstoffatom. YANG & JORGENSEN [2] wiesen für die Umwandlung von 5-Methyl-3-hexen-2-on in das  $\Delta^4$ -Isomere das entsprechende Dienol als Zwischenprodukt (primäres Photoprodukt) nach, indem die Doppelbindungsverschiebung in

<sup>1)</sup> Ständige Adresse: Konan-Universität, Okamoto, Higashinada, Kobe, Japan.

CH<sub>3</sub>OD-Lösung unter Einbau eines Deuteriums in  $\alpha$ -Stellung erfolgte<sup>2)</sup>. Für die Reaktion wurde dann auch verschiedentlich eine «Photoenolisierung» unter intramolekularer  $\gamma$ -Wasserstoffabstraktion gemäss **a**  $\rightarrow$  **b**  $\rightarrow$  **c** als möglicher Reaktionsmechanismus in Betracht gezogen [2] [4]<sup>3)</sup>.



In einer früheren Mitteilung (WEHRLI, WENGER, SCHAFFNER & JEGER [6]) hatten wir berichtet, dass sich 10 $\alpha$ -Testosteron (Desacetyl-**1**; Formelschema 1) in *t*-Butanol-lösung bei der Bestrahlung mit dem vollen Licht eines Quecksilber-Hochdruckbrenners zum  $\Delta^5$ -Keton (Desacetyl-**2**) isomerisiert. Dieses Ergebnis erweckte speziell deshalb besonderes Interesse, da hier im Gegensatz zu den eingangs erwähnten Fällen die lichtinduzierte Doppelbindungswanderung aus strukturellen Gründen nicht durch eine intramolekulare  $\gamma$ -Wasserstoffverschiebung nach dem Schema **a**  $\rightarrow$  **b** ausgelöst werden kann. Im folgenden beschreiben wir neue Resultate, die bei der Weiteruntersuchung dieser Reaktion an O-Acetyl-10 $\alpha$ -testosteron (**1**) erzielt wurden, sowie Beobachtungen über die Photoreaktivität des dabei entstehenden  $\beta,\gamma$ -ungesättigten Ketons **2**.

**Resultate.** – Die bereits am 10 $\alpha$ -Testosteron mit dem ungefilterten Licht eines Quecksilber-Hochdruckbrenners erzielte Photoisomerisierung [6] stellte sich auch mit dem *O*-Acetylderivat **1** ein, wenn in *t*-BuOH in Abweichung der früheren Bestrahlungsbedingungen [6] selektiv der  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang mit weitgehend monochromatischem Licht der Wellenlänge 253,7 nm (Quecksilber-Niederdruckbrenner) angeregt wurde (vgl. dazu Fig. 1). Es entstand das  $\Delta^5$ -Isomere **2**, das auch durch Acetylierung der 17-Hydroxyverbindung [6] in der Kälte hergestellt werden kann. In *t*-BuOD erfolgte die Doppelbindungsverschiebung, wiederum bei der Einwirkung von 253,7-nm-Licht, unter Einbau von vorwiegend einem Deuteriumatom (vgl. 3). Zur Analyse gelangten Präparate, die durch wiederholte Chromatographie an Kieselgel isoliert und mehrfach umkristallisiert worden waren. Deuteriumsverluste im Verlauf dieser Reinigungsoperationen waren unbedeutend. In der Tabelle (Versuch Nr. 2) ist das Resultat der massenspektrometrischen Analyse eines repräsentativen Bestrahlungsversuchs aufgeführt<sup>5)</sup>. Die Auswertung des NMR.-Spektrums einer Probe von  $\Delta^5$ -Keton, die in einem zweiten Versuch auf diesem Weg erhalten worden war, ergab, dass der Deute-

<sup>2)</sup> Derselben Arbeitsgruppe gelang es auch, das aus dem angeregten Triplett von *o*-Methylbenzophenon gebildete Enol mittels einer DIELS-ALDER-Addition abzufangen [3].

<sup>3)</sup> Der Nachweis dieses Mechanismus ist laut kürzlichen Mitteilungen [5] sowohl von BARLTROP als auch von JORGENSEN<sup>4)</sup> für die Doppelbindungsverschiebung in Crotonsäureestern erbracht worden. Die Reaktion erfolgt demzufolge spezifisch in den *cis*-Konformeren im angeregten Singlettzustand, dem die  $^1(n, \pi^*)$ -Konfiguration zugeschrieben wird.

<sup>4)</sup> Wir danken Dr. M. J. JORGENSEN für zusätzliche Privatmitteilungen und Diskussionsbeiträge.

<sup>5)</sup> Die Aufnahme und Auswertung der Massenspektren verdanken wir Herrn PD Dr. J. SEIBL.

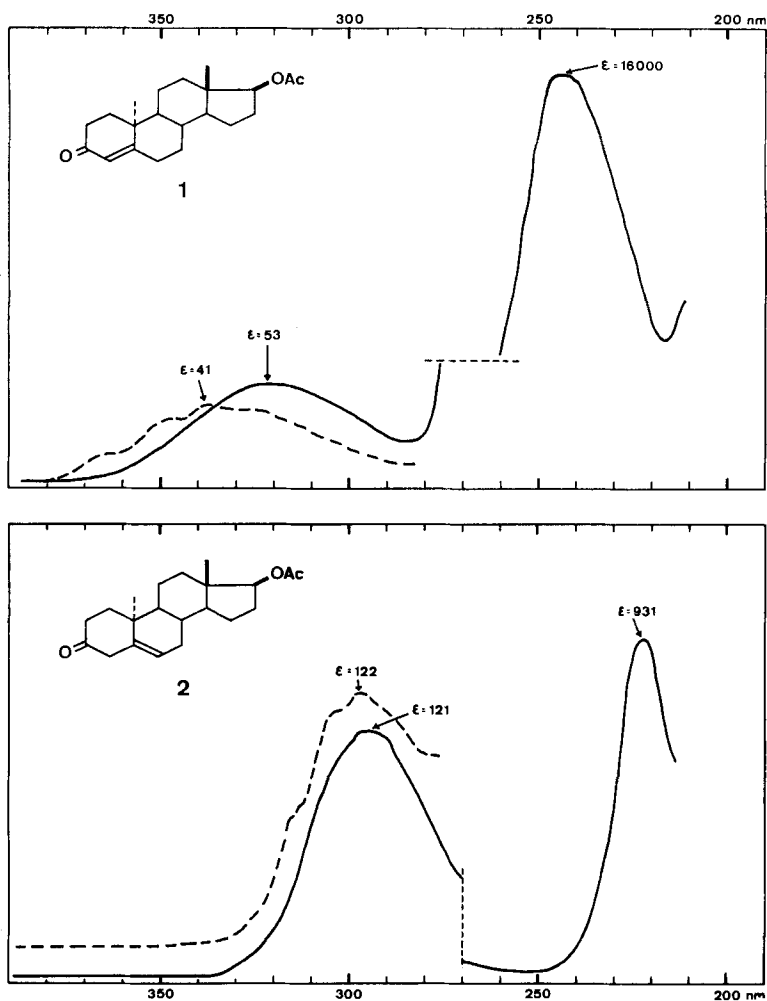


Fig. 1  
 UV.-Absorptionsspektren von *O*-Acetyl-10 $\alpha$ -testosteron (**1**) und 3-Oxo-17 $\beta$ -acetoxy- $\Delta^5$ -10 $\alpha$ -androsten (**2**)  
 ——— in *t*-Butanol      - - - - - in Benzol

riumeinbau fast ausschliesslich und stereoselektiv in der C(4)-Stellung erfolgt war (siehe Figur 2: **3**)<sup>6)</sup>.

<sup>6)</sup> An Modellen der Verbindung **2** mit sesselförmigem Ring A ist ersichtlich, dass der C(4 $\alpha$ )-Wasserstoff axial und der C(4 $\beta$ )-Wasserstoff äquatorial gebunden ist. Der letztere (C-4 $\beta$ ) liegt ungefähr im Schnittpunkt der O=C- und der C=C-Bindungsebenen. Die vermutlich entgegengesetzten Anisotropieeffekte der beiden  $\pi$ -Systeme (Carbonyl: [7], Doppelbindung: [8]) auf benachbarte Protonen macht eine Signalzuordnung auf Grund der unterschiedlichen chemischen Verschiebungen von CH<sub>2</sub>-4 (Figur 2: 2,80 und 3,34  $\delta$ ) unsicher. Auch die allylische Kopplung der beiden Protonen mit CH-6 gestattet keine Zuordnung. Die Spin-Entkopplung mittels Doppelresonanz (Einstrahlung im Frequenzbereich von CH-6) resultierte zwar in einer Vereinfachung der Feinstrukturierung des CH<sub>2</sub>(4)-*AB*-Systems. Die unterschiedlichen Linienbreiten der beiden Dublette blieb jedoch erhalten und dürfte demnach auf eine zusätzliche «long range»-Kopplung mit den Methylenprotonen an C-2 zurückzuführen sein.

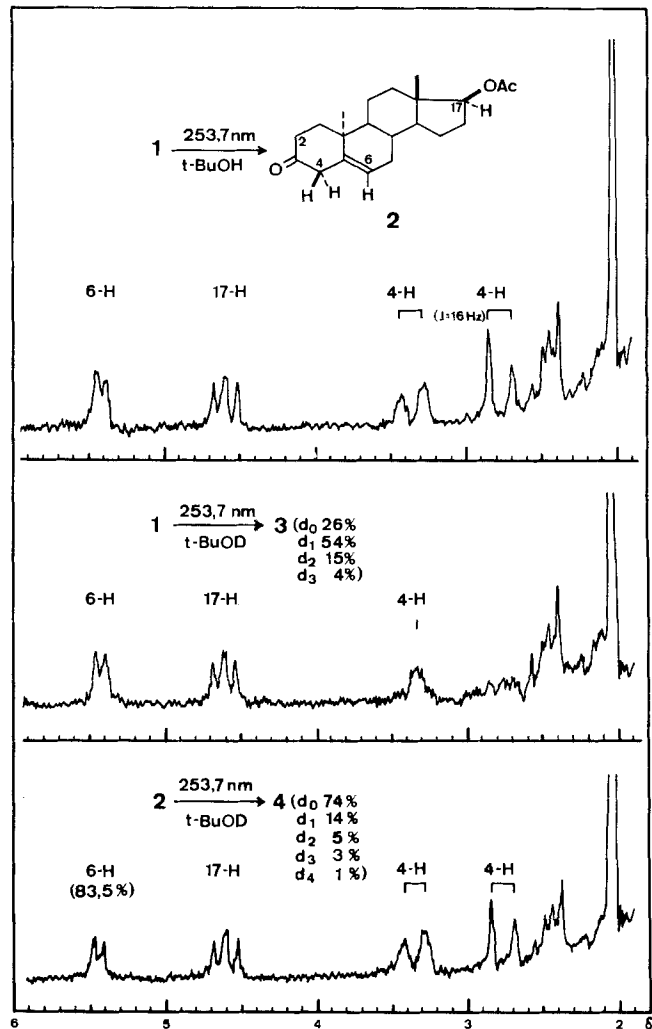
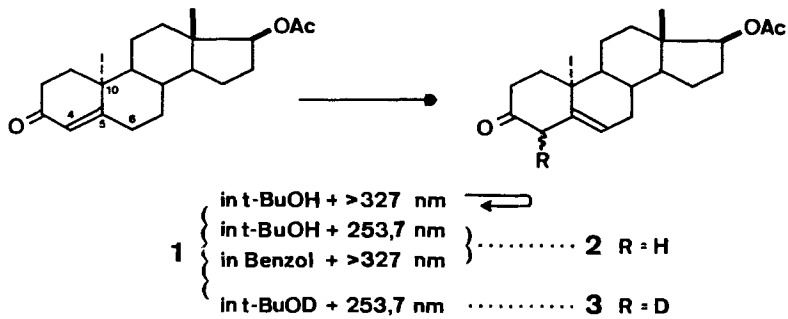
Formelschema 1. UV.-Bestrahlung von *O*-Acetyl-10 $\alpha$ -testosteron (**1**)

Fig. 2. UV.-Bestrahlung der Verbindungen **1** und **2** mit 253,7-nm-Licht: NMR.-Spektren der  $\Delta^5$ -Ketone aus Versuchen in *t*-BuOH und *t*-BuOD

Wenn anstelle der  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung im längerwelligen Bereich der  $n \rightarrow \pi^*$ -Absorptionsbande von **1** (Quecksilber-Hochdruckbrenner mit Pyrex/Aceton-Filter) eingestrahlt wurde, blieb hingegen die Verbindung **1** in *t*-Butanol selbst bei sehr langen Belichtungszeiten praktisch unverändert; insbesondere liessen sich mittels Dünnschichtchromatographie weder eine Isomerisierung von **1** zu **2** noch die Ausbildung von Reduktions- oder Umlagerungsprodukten feststellen<sup>7)</sup>. Wurde jedoch das alkoholische Lösungsmittel durch Benzol ersetzt, resultierte die  $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung von **1** (Quecksilber-Hochdruckbrenner mit Pyrex/Aceton-Filter) wiederum in einer Isomerisierung zu **2**.

*UV.-Bestrahlung der Verbindungen 1 und 2 in t-BuOD<sup>a)</sup>: massenspektrometrische Analyse*

Versuch Nr.	Ausgangs- keton	Eingestrahlte Wellenlänge(n)	Isotopenzusammensetzung der Kompo- nenten des Bestrahlungsgemisches <sup>b)</sup>	
			$\Delta^4$ -Keton (vgl. <b>1</b> )	$\Delta^5$ -Keton (vgl. <b>2-4</b> )
1	<b>1</b>	— <sup>c)</sup>	$d_0$ 100 %	—
2	<b>1</b>	253,7 nm	$d_0$ 78,4% $d_1$ 14,5% $d_2$ 5,5% $d_3$ 1,4%	$d_0$ 28 % $d_1$ 61,5% $d_2$ 6,5% $d_3$ 4 %
3	<b>2</b>	— <sup>c)</sup>	—	$d_0$ 100 %
4	<b>2</b>	253,7 nm	$d_0$ 18 % <sup>d)</sup> $d_1$ 42 % $d_2$ 26 % $d_3$ 9 % $d_4$ 2,6%	$d_0$ 62 % $d_1$ 26,5% $d_2$ 8,5% $d_3$ 2 % $d_4$ 1 %
5 <sup>e)</sup>	<b>2</b>	> 327 nm	—	$d_0$ 97 % $d_1$ 2,5%
6 <sup>f)</sup>	<b>2</b>	> 300 nm	$d_0$ 22,7% <sup>d)</sup> $d_1$ 51,3% $d_2$ 19,2%	$d_0$ 95 % $d_1$ 3,5% $d_2$ 1,5%

a) Die isotopische Reinheit des verwendeten *t*-BuOD (Herstellung siehe exper. Teil) wurde nicht überprüft.

b) Natürliche Isotopenzusammensetzung als Basiswert der Berechnung. Fehlergrenze  $\pm 1,5\%$ .

c) Dunkelversuche.

d) Der Anteil an  $\Delta^4$ -Keton im Reaktionsgemisch des Versuchs Nr. 4 betrug max. 2–3% und in dem von Nr. 6 noch bedeutend weniger. Die Identifikation der  $\Delta^4$ -Proben erfolgte mittels Dünnschichtchromatographie und Massenspektren sowie im Versuch Nr. 4 mittels IR.-Spektrum.

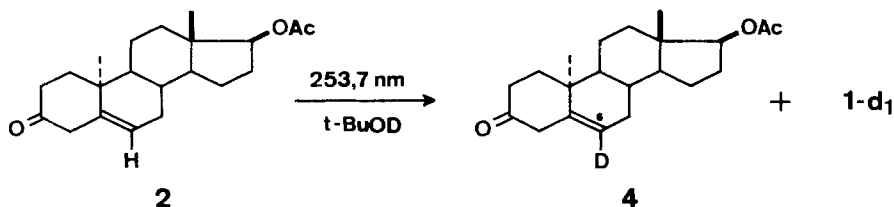
e) Bestrahlungsdauer: 15 Std.

f) Bestrahlungsdauer: 120 Std.

Die Bestrahlung des  $\Delta^5$ -Ketons **2** in *t*-BuOH in den Wellenlängenbereichen des  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs mit Licht über 300 oder 327 nm und der zweiten Absorptionsbande mit 253,7-nm-Licht (vgl. dazu Fig. 1) ergab laut dünn-schichtchromatographischer

7) Diese spezifische Abhängigkeit der Reaktion **1**  $\rightarrow$  **2** von der Wahl der Anregungsbande wurde erstmals in der Dissertation von WENGER [9] beschrieben.

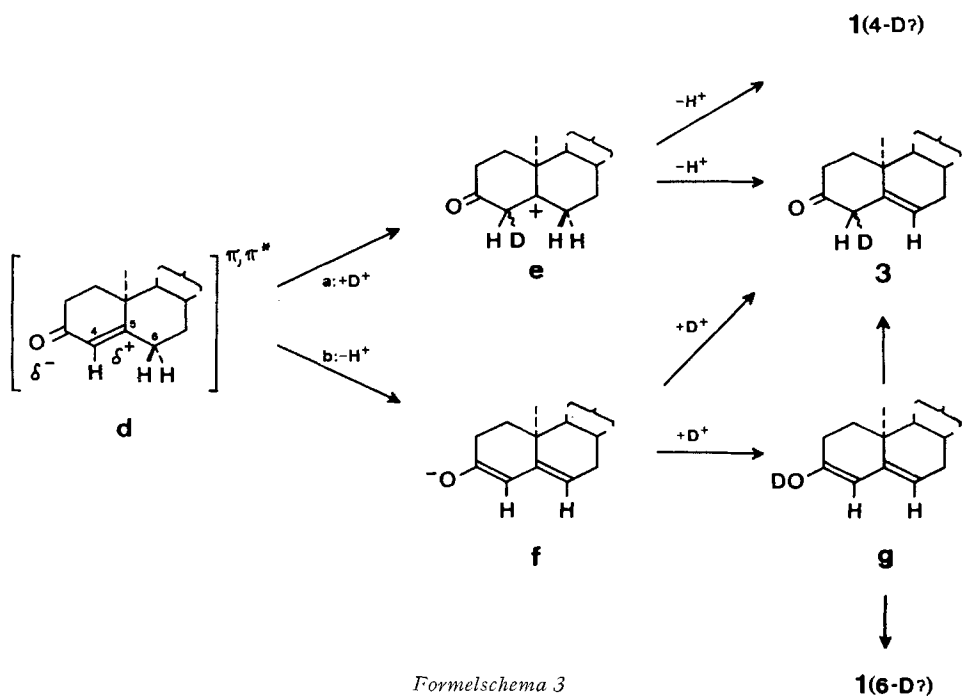
Analyse erst nach verhältnismässig langen Reaktionszeiten eine nur geringfügige Produktenbildung, u. a. die Ausbildung des konjugierten Ketons **1** (Formelschema 2).



Formelschema 2. UV.-Bestrahlung von 3-Oxo-17 $\beta$ -acetoxy- $\Delta^5$ -10 $\alpha$ -androsten (**2**)

In *t*-BuOD wurde jedoch unter der Einwirkung von 253,7-nm-Licht wiederum vorwiegend ein Deuteriumatom eingebaut ( $\rightarrow$  **4**; Tabelle: Nr.4). Aus dem NMR.-Spektrum des  $\Delta^5$ -Ketons (**4**) eines solchen Versuchs geht hervor, dass die Deuteriumeinführung an der Doppelbindung (C-6) erfolgte (siehe Figur 2). Zusätzlich wurde in kleiner Menge auch  $\Delta^4$ -Keton **1** gebildet. Das in den Versuchen Nr. 4 und 6 isolierte Keton **1** (nach der Bestrahlung in der kurz- und langwelligen Bande von **2**) wies einen höheren Grad an vorwiegend  $d_1$ -Gehalt als das zurückgewonnene  $\Delta^5$ -Keton auf. Insbesondere liessen die Massenspektren von  $\Delta^5$ -Ketonproben nach der Bestrahlung in der  $n \rightarrow \pi^*$ -Bande einen innerhalb der Messgenauigkeit nur knapp feststellbaren Mehrgehalt an Deuterium erkennen (Versuche Nr. 5 und 6).

**Diskussion.** - Die Ausbildung von 4-deuteriertem  $\Delta^5$ -Keton (**3**) und deuteriertem  $\Delta^4$ -Keton (vgl. **1**) bei der Bestrahlung von **1** in *t*-BuOD eliminiert die Möglichkeit einer



Formelschema 3

(C-6  $\rightarrow$  C-4)-1,3-sigmatropen Wasserstoffverschiebung. Sie weist vielmehr die Elimination von  $H^+$  aus der Stellung C-6 und den Einbau von  $D^+$  bzw.  $H^+$  aus dem Lösungsmittel an C-4 nach. Die Reihenfolge dieser Einzelschritte ist dabei nicht zum vornherein festlegbar. Im Formelschema 3 sind formell mögliche Sequenzen zusammengestellt. Auf Grund der vorliegenden Ergebnisse kann diese Auswahl nicht definitiv eingeschränkt werden. Als photochemische Primärprozesse kommen eine  $D^+$ -Addition an das  $\alpha$ -ständige Kohlenstoffatom 4 ( $a: \mathbf{d} \rightarrow \mathbf{e}$ ) und eine  $H^+$ -Elimination aus der Stellung 6 ( $b: \mathbf{d} \rightarrow \mathbf{f}$ ) in Frage<sup>8)</sup>. Die Beobachtung an  $10\beta$ -Steroiden [10], dass Dien-enolat-Anionen vom Typus  $\mathbf{f}$  vorzugsweise an C-4 und Dienole vom Typus  $\mathbf{g}$  an C-6 protonisiert werden, erfordert eine speziell kritische Überprüfung von Dunkelprozessen wie  $\mathbf{f} \rightarrow \mathbf{g}$  und  $\mathbf{g} \rightarrow \mathbf{3}$ . Hingegen würde ein lichtinduzierter Übergang  $\mathbf{g} \xrightarrow{h\nu} \mathbf{3}$ , der einen unter den angewandten Bestrahlungsbedingungen möglichen schrittweisen Zweiphotonenprozess für  $\mathbf{1} \rightarrow \mathbf{3}$  voraussetzen würde, entsprechende Analogien finden [11]. Die Protonelimination ( $\mathbf{b}$ ) ist bereits früher von HAMMOND & TURRO [12] vorgeschlagen worden. Die Autoren gingen dabei von der Voraussetzung aus, dass die Ausbildung von  $\mathbf{f}$  aus einem  $\pi, \pi^*$ -Anregungszustand von  $\mathbf{1}$  erfolgt, der auf dem  $\beta$ -Kohlenstoff (C-5 in  $\mathbf{d}$ )  $\delta^+$ -polarisiert ist<sup>9)</sup>. Mit dem hier beschriebenen Resultat – der selektiven Reaktionsauslösung durch  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung des Enonchromophors – ist erstmals<sup>7)</sup> gezeigt, dass die Reaktionsanfordernisse mit diesem Anregungskonzept konform sind. Allerdings wird dadurch die Reaktionsvariante  $a$  nicht *a priori* ausgeschlossen. Darüber hinaus ist aus diesem Befund aber auch unmittelbar ersichtlich, dass es sich beim Reaktivzustand der Verbindung  $\mathbf{1}$  nicht um die energetisch tiefstliegende Triplettkonfiguration handeln kann. Die Spin-Multiplizitätserfordernisse der Reaktion in *t*-BuOH sind experimentell bisher nicht untersucht worden. Zudem ist die Natur des tiefstliegenden Triplets von  $\mathbf{1}$  unbekannt<sup>10)</sup>. Es erscheint aber unwahrscheinlich, dass ein thermisch äquilibriertes hochliegendes  $\pi, \pi^*$ -Triplet, das vom  $S_{\pi, \pi^*}$ -Niveau durch isoenergetische  $S \rightarrow T$ -Umwandlung nicht zugänglich sein dürfte, in Frage kommt. Die  $S_{\pi, \pi^*}$ - $T_{\pi, \pi^*}$ -Energieaufspaltung ist erfahrungsgemäss in  $\alpha, \beta$ -unge-

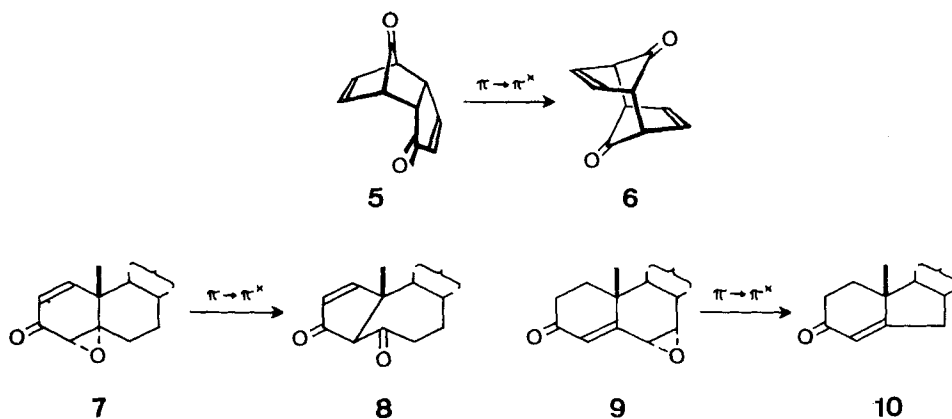
<sup>8)</sup> Eine dritte Variante besteht in der  $D^+$ -Addition an den Sauerstoff. Dabei ist aber zu beachten, dass nach RINGOLD [10] die  $H^+$ -Elimination aus dem resultierenden Kation in Gegenwart von schwachen Säuren oder starken Basen bevorzugt aus C-2 erfolgt. Die hier für  $\mathbf{1} \rightarrow \mathbf{3}$  notwendige Elimination aus C-6 unter Ausbildung von  $\mathbf{g}$  wird nur durch starke Säuren (z. B. Salzsäure) katalysiert.

<sup>9)</sup> Diese Polarisierung ( $\delta^-$  auf dem Sauerstoff und  $\delta^+$  auf dem  $\beta$ -Kohlenstoffatom des Enons) dürfte besonders für den  $S_{\pi, \pi^*}$ -Zustand zutreffen, währenddem die  $n, \pi^*$ -Konfigurationen entgegenesetzt polarisiert sind [13]. LCAO-MO-Berechnungen unter Berücksichtigung von Konfigurationswechselwirkungen lassen erwarten, dass die Formulierung  ${}^+C_{\beta}-C=C-O^-$  für  $S_{\pi, \pi^*}$  adäquat ist und die  $\beta$ -Elektronendichte im  $T_{\pi, \pi^*}$ -Zustand eine Mittelstellung zwischen derjenigen im  $S_0$  und im  $S_{\pi, \pi^*}$  einnimmt [14].

<sup>10)</sup> Im Gegensatz zu einer grossen Zahl verschiedener  $\alpha, \beta$ -ungesättigter Steroidketone (vgl. [15–17]) lässt  $\mathbf{1}$  in organischem Glas bei 77 °K keine Phosphoreszenz erkennen (Anregung in beiden Absorptionsbanden). Hingegen fand Triplettenenergie-Übertragung von  $\mathbf{1}$  ( $0,5 \cdot 10^{-3} M$ ) auf Naphtalin ( $0,5 M$  in EPA, 77 K; Naphtalin-Phosphoreszenz durch Anregung bei 366 nm; Beginn des Anregungsspektrums der Naphtalin-Emission bei ca. 390 nm) statt. Im Fall eines weiteren  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Steroidketons, das unter den gleichen Bedingungen weder direkte Triplettemission noch Energieübertragung auf Naphtalin zeigte, wurde dafür u. a. ein intramolekularer chemischer Desaktivierungsprozess in Betracht gezogen (möglicherweise eine reversible Dreieröffnung in O-Acetyl- $6\beta, 7\beta$ -metylen-testosteron) [18].

sättigten Ketonen [16] [17] genügend gross, dass der vibratorisch äquilibrierte  $T_{\pi, \pi^*}$ -Zustand energetisch unter dem  $S_{n, \pi^*}$ -Niveau liegt und daher durch die Anregung des langwelligen  $n \rightarrow \pi$ -Übergangs ebenfalls ausgebildet wird. Als reaktionsauslösende Spezies der Isomerisierung  $1 \rightarrow 2$  in *t*-Butanol kommen demzufolge das  $\pi, \pi^*$ -Singlett in Frage oder vibratorisch angeregte Zustände (Grundzustand oder  $\pi, \pi^*$ -Triplet), die durch isoenergetische «internal conversion» ( $\rightarrow {}^mS_0$ ) bzw. «intersystem crossing» ( $\rightarrow {}^mT_{\pi, \pi^*}$ ) primär aus der  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung resultieren können<sup>11)</sup> 12).

Bisher sind Reaktionen von  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Ketonen, die wie  $1 \rightarrow 2$  in *t*-Butanol ebenfalls spezifisch oder bevorzugt durch  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung eintreten, nur in vereinzelten Fällen beobachtet worden. Nach Untersuchungen in unserem Laboratorium bleiben konjugierte Epoxyketone vom Typus **7** bei der Bestrahlung im  $n \rightarrow \pi^*$ -Absorptionsbereich stabil und werden erst durch  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung zu  $\beta$ -Diketonen (**8**) umgelagert [21] (Formelschema 4). Die durch  $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung auslösbaren Reaktionen der Enone **5** [22] und **9** [15b] werden durch die andersartigen  $\pi \rightarrow \pi^*$ -induzierten



Formelschema 4

Prozesse  $5 \rightarrow 6$  bzw.  $9 \rightarrow 10$  konkurrenziert. Zudem lassen sich die  $n \rightarrow \pi^*$ -Reaktionen von **5** und **9**, nicht aber die Umwandlungen in **6** bzw. **10**, durch Triplettenenergie-Transfer von Acetophenon sensibilisieren. Im Hinblick auf die noch sehr beschränkte Zahl solcher  $\pi \rightarrow \pi^*$ -induzierter Umsetzungen dürfte es verfrüht sein, daraus Zusammenhänge zwischen strukturellen und mechanistischen Kriterien abzuleiten. Es sei daher lediglich darauf verwiesen, dass es sich bei den vorliegenden Beispielen durch-

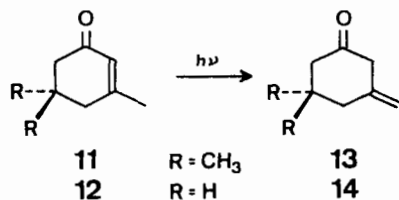
<sup>11)</sup> Im allgemeinen werden thermisch mit der Lösung nicht äquilibrierte Molekeln rasch durch Kollisionen desaktiviert. Damit konkurrierende chemische Reaktionen sind aber *a priori* nicht ohne weiteres auszuschliessen. Für diesbezügliche, teilweise divergierende Ansichten vgl. z. B. die Diskussionen bei [19].

<sup>12)</sup> Verschiedentlich ist eine Photoaddition von Wasser bzw. Alkoholen an konjugierte Enongruppierungen nach dem Schema  $ROH + C_{\beta} = C - C = O \rightarrow RO - C_{\beta} - CH - C = O$  beobachtet worden. RAMEY & GARDNER [20] zeigten für 1-Acetyl-cyclohexen, dass diese Reaktion sowohl mit  $n \rightarrow \pi^*$ - und mit  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung als auch mit Acetophenon-Sensibilisierung erzielt werden kann und dass sie über ein Enol-Zwischenprodukt ( $RO - C_{\beta} - C = C - OH$ ) abläuft. Diese spezifisch unterschiedlichen Merkmale betr. Anregung schliessen eine Übereinstimmung der photochemischen Primärprozesse für die Alkoholaddition und für die Doppelbindungsverschiebung aus.



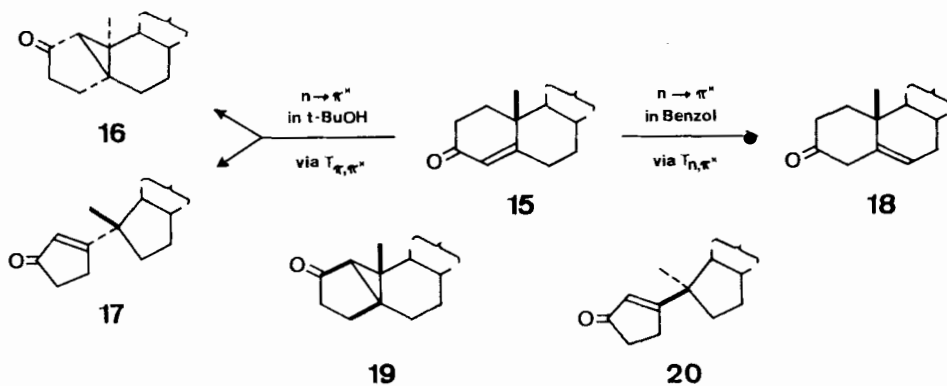
wegs um cyclische Enone handelt und die fraglichen Reaktionen Spaltprozesse von allylischen Einfachbindungen umfassen<sup>13)</sup> 14).

In der Literatur sind nebst der 10 $\alpha$ -Testosteronreihe [6] noch zwei weitere Fälle von photochemischen Doppelbindungsverschiebungen in  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen (1-Acetyl-cyclohexen [23] und den Cyclohexenonen **11** [24] und **12** [25], Formelschema 5) beschrieben, in welchen ähnlich wie in **1** eine intramolekulare  $\gamma$ -Wasserstoffab-



Formelschema 5

straktion durch den Ketonsauerstoff und «Photoenolisierung» aus strukturellen Gründen ausgeschlossen ist. Die für die Isomerisierungen **11**  $\rightarrow$  **13** und **12**  $\rightarrow$  **14** angewandten Reaktionsbedingungen (Quarzgefässe und volles Emissionsspektrum von Hg-Hochdruckbrennern, Pentan- bzw. Benzollösungen) gestatten jedoch keinen abschliessenden Vergleich mit dem Verhalten von **1** (siehe dazu auch den nachfolgenden Hinweis auf die Isomerisierungen von **1** und **15** in Benzol). Die Doppelbindungsverschiebung von 1-Acetyl-cyclohexen konnte zudem bei einem späteren Versuch der Nacharbeitung durch JORGENSEN & YANG [26] nicht reproduziert werden, selbst wenn in Cyclohexanlösung mit 253,7-nm-Licht bestrahlt wurde<sup>4)</sup>.



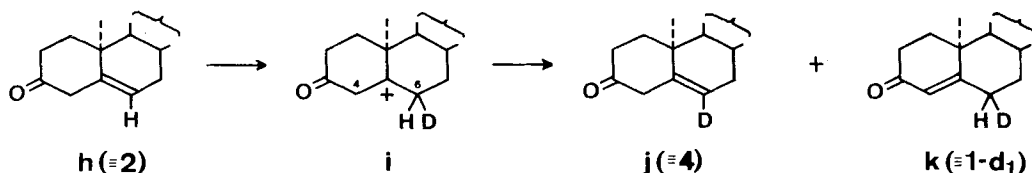
Formelschema 6

<sup>13)</sup> Speziell in den Umwandlungen **7**  $\rightarrow$  **8** und **9**  $\rightarrow$  **10** ist allerdings der primäre photochemische Reaktionsmodus ambivalent bzw. unklar, so dass die Frage einer spezifischen Reaktivität in den hier diskutierten  $\pi \rightarrow \pi^*$ -induzierten Umsetzungen von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen noch einer besonders eingehenden Abklärung bedarf.

<sup>14)</sup> Zusatz bei der Korrektur: Nach unveröffentlichten Ergebnissen von G. BERSCHIED in unserem Laboratorium zeigt das  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Keton O-Acetyl-jervin ebenfalls spezifisch  $\pi \rightarrow \pi^*$ -induzierte Photoreaktionen. Die diversen Abbauprozesse dieser Verbindung, welche mit 253,7-nm-Licht erzielt wurden [35], treten nicht ein, wenn in Dioxan- oder Benzollösung selektiv die  $n \rightarrow \pi^*$ -Absorptionsbande ( $\epsilon_{max}^{369} = 50$  in  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) mit Wellenlängen  $> 310$  nm angeregt wird.

Mit dem Lösungsmittelwechsel von *t*-Butanol auf Benzol ist ein höchst bemerkenswerter Wechsel der Photoreaktivität von **1** verbunden, indem im aromatischen Lösungsmittel die Isomerisierung zu **2** nun auch glatt eintritt, wenn in der  $n \rightarrow \pi^*$ -Absorptionsbande eingestrahlt wird. Die Reaktion wurde hier nicht näher untersucht, doch findet sich in den Befunden der  $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung von **1** in den beiden Lösungsmitteln eine Parallele zu entsprechenden Resultaten mit dem  $10\beta$ -Isomeren O-Acetyltestosteron (**15**) (Formelschema 6). In vorangehenden Arbeiten [27] wurde gezeigt, dass **15** in *t*-Butanol zu den Produkten **16** und **17** umlagert, während in Benzol in Analogie zum Fall von **1** eine Doppelbindungsverschiebung zum  $\Delta^5$ -Keton **18** eintritt [28]. Beide Reaktionsvarianten erfolgen aus angeregten Triplettzuständen von **15**, welchen die  $^3(\pi, \pi^*)$ -Konfiguration für  $15 \rightarrow 16 + 17$  und die  $^3(n, \pi^*)$ -Konfiguration für  $15 \rightarrow 18$  zugeordnet wird [28]. Für die Doppelbindungsverschiebung  $15 \rightarrow 18$  ist eine intermolekulare Wasserstoffabstraktion experimentell nachgewiesen. Es ist naheliegend, auf Grund dieser Unterlagen auch die  $n \rightarrow \pi^*$ -induzierte Isomerisierung  $1 \rightarrow 2$  in Benzol einer intermolekularen Wasserstoffabstraktion des  $n, \pi^*$ -Triplets von **1** zuzuschreiben und zu postulieren, dass in *t*-Butanol die weitgehende Stabilität im gleichen Wellenlängenbereich durch die Unterwanderung des  $T_{n, \pi^*}$  durch das  $T_{\pi, \pi^*}$ -Energieniveau bedingt ist. Es fällt schwer, unmittelbar überzeugende Gründe für das Ausbleiben einer  $T_{n, \pi^*}$ -Umlagerung von **1** in *t*-Butanol in die mit **16** und **17** stereoisomeren Verbindungen **19** [29] und **20** [30] zu finden. Möglicherweise sind dafür sterische Hinderungsgründe verantwortlich, die einen rascheren strahlungslosen<sup>10)</sup> Abbau des Anregungszustandes zum elektronischen Grundzustand des Ausgangsketons begünstigen.

Der wiederum  $\pi \rightarrow \pi^*$ -induzierte Austausch des C(6)-Protons von **2** durch  $D^{+15)}$  und die parallel ablaufende Doppelbindungsverschiebung unter  $D^+$ -Einbau zu **1-d<sub>1</sub>** in *t*-BuOD lässt sich anhand des Schemas **h**  $\rightarrow$  **i**  $\rightarrow$  **j** + **k** (Formelschema 7) rationali-

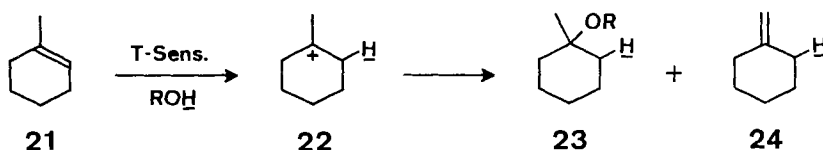


Formelschema 7

sieren. Dieses sieht eine  $D^+$ -Anlagerung<sup>15)</sup> an die Doppelbindung vor. Die Stabilisierung des resultierenden Kations **i** kann durch Deprotonisierung in zwei Richtungen erfolgen. Die Elimination eines Protons von C-4 führt zum deuterierten konjugierten Keton **k**. Es ist in diesem Fall zu beachten, dass die Deuterium-Haftstelle in den  $\Delta^4$ -Ketonproben (Versuche Nr. 4 und 6) infolge der minimalen Mengen, die jeweils isoliert werden konnten, nicht bestimmt wurde. Durch Elimination von der alternativen Stellung C-6 aus, bei der vorzugsweise  $H^+$  abgespalten werden dürfte, resultiert ferner das deuterierte  $\Delta^5$ -Keton **j**. Dieser postulierte Reaktionsablauf erinnert formell unmittelbar an die kürzlichen Beobachtungen von KROPP und von MARSHALL [31], dass

<sup>15)</sup> Die Herkunft des Deuteriums in der Umwandlung  $2 \rightarrow 4 + 1-d_1$  bietet unseres Erachtens genügend Gewähr, dass  $D^+$  und nicht  $D^+$  eingebaut wird.

u. a. 1-alkylierte Cyclohexene bei der photosensibilisierten Umsetzung in Alkohol nach dem im Formelschema 8 gezeigten Beispiel eine Lösungsmittelmolekel anlagern bzw. zum exocyclischen Olefin isomerisiert werden. In der Interpretation dieser Umwand-



Formelschema 8

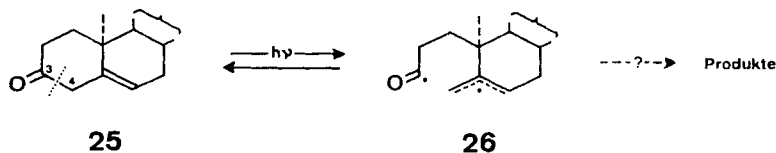
lungen [31] wird postuliert, dass die Protonisierung der Doppelbindung ( $21 \rightarrow 22$ ) entweder direkt im verdrehten  $\pi, \pi^*$ -Triplettzustand oder in einem daraus zugänglichen elektronischen Grundzustand erfolgt, dessen Geometrie von der stabilen planaren *cis*-Form abweicht und daher besonders reaktiv ist. Eine eingehende Diskussion der Protonisierung der Doppelbindung von **2** wird durch die Unsicherheit in der Kenntnis der Natur der angeregten Zustände von  $\beta, \gamma$ -ungesättigten Ketonchromophoren erheblich erschwert. In Anbetracht dessen, dass die Anregung der zweiten Absorptionsbande erforderlich ist, müssen *a priori* diverse Möglichkeiten in Betracht gezogen werden; so z. B.:

1. Protonaddition im zweiten angeregten Singlettzustand von **2**. Nach LABHART & WAGNIÈRE [32] ist der Übergang bei 223 nm mindestens zum Teil mit einem Ladungstransfer verbunden. Die dabei zu erwartende Verteilung der Elektronendichten dürften an der C=C-Doppelbindung ungeeignet für eine Protonisierung sein. Hingegen ist es an sich denkbar, dass die  $\pi, \pi^*$ -Komponente in diesem Anregungsbereich als  $H^+$ -Akzeptor dient.

2. Lokalisierung der Aktivierungsenergie in der Doppelbindung unter Ausbildung entweder eines  $\pi, \pi^*$ -Triplets oder eines vibratorisch angeregten Grundzustands der Doppelbindung, die zur  $H^+$ -Addition befähigt sind. Beide Fälle setzen jedoch voraus, dass der  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang nicht ausreicht, um denselben Anregungszustand in vergleichbarem Ausmass anzureichern.

Nach langer Bestrahlung von **2** in *t*-BuOD mit langwelligem Licht konnte eine sehr geringe Menge an  $\Delta^4$ -Keton isoliert werden, dessen Deuteriumgehalt (vorwiegend  $d_1$ ) beträchtlich höher als derjenige des regenerierten  $\Delta^5$ -Ketons war (Tab.: Versuch Nr. 6). Es ist nicht auszuschliessen, dass dieses Resultat ein Anzeichen für einen (z. B. aus energetischen Gründen) wesentlich weniger leistungsfähigen Weg der Aktivierung der Doppelbindung ist.

Abschliessend sei darauf hingewiesen, dass zum vornherein mit einer  $\alpha$ -Spaltung der 3,4-Bindung von **2** als photochemischer Primärprozess zu rechnen war. Diese Reaktion müsste hier durch die  $\beta, \gamma$ -ständige Doppelbindung stark begünstigt sein,



indem dabei ein resonanzstabilisiertes Acyl-Allyldiradikal resultieren würde (siehe **25** -  $h\nu \rightarrow$  **26**). In der Literatur sind diverse photolytische Umsetzungen von  $\beta,\gamma$ -ungesättigten Ketonen bekanntgeworden, die durch eine solche  $\alpha$ -Spaltung ausgelöst werden; für ein naheliegendes Beispiel der Steroidreihe vgl. [33]. Die bestenfalls minimale Tendenz von **2** zu einer Produktenbildung infolge  $\alpha$ -Spaltung beruht möglicherweise lediglich auf der bevorzugten Rekombination des primären Diradikals (vgl. **26**  $\rightarrow$  **25**).

Die Ausführung dieser Arbeit wurde durch die Unterstützung seitens des SCHWEIZ. NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG (Projekte Nr. 3816 und 4700) sowie der J. R. GEIGY A.G., Basel, ermöglicht.

### Experimenteller Teil

Für die *präparative Säulenchromatographie* wurde Kieselgel reinst MERCK (Korngrösse 0,05 bis 0,2 mm) eingesetzt. Für die *Dünnschicht-Chromatographie* (DS.) dienten MERCK-DC-Fertigplatten F<sub>254</sub>; Fließmittelsystem: Benzol-Äthylacetat (4:1); Nachweis der Substanzflecke: unter UV.-Licht und durch Besprühen der getrockneten Kieselgelschicht mit 50-proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und anschliessendes Erhitzen der Platten.

Die *Smp.* wurden in offenen Kapillaren im Ölbad bestimmt und sind nicht korrigiert.

*NMR.-Spektren:* CDCl<sub>3</sub>-Lösung; 100 MHz. Die Lage der Signale ist in  $\delta$ -Werten angegeben, bezogen auf internes (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Si ( $\delta = 0$ ). Abkürzungen: *s* (Singlett), *d* (Dublett), *t* (Triplet), *b* (breites, undeutlich strukturiertes Signal), *J* (Kopplungskonstante in Hz). Die durch elektronische Integration ermittelte Protonenzahl für die einzelnen Signale stimmt mit den jeweils angefügten Zuordnungen überein.

*3-Oxo-17 $\beta$ -acetoxy- $\Delta^5$ -10 $\alpha$ -androsten (2).* 36 mg 3-Oxo-17 $\beta$ -hydroxy- $\Delta^5$ -10 $\alpha$ -androsten [6] wurden über Nacht in je 1 ml Acetanhydrid und Pyridin bei  $-25^\circ$  acetyliert, darauf wurde in der Kälte C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH zugegeben und das Gemisch im Vakuum mehrmals zusammen mit Benzol eingedampft. Der Rückstand wurde in Benzol aufgenommen, rasch durch neutrales Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Akt. IV) filtriert und darauf chromatographiert: 14 mg **2**, *Smp.* 154–155° nach Krist. aus Aceton-H<sub>2</sub>O.  $[\alpha]_D^{25} = -147^\circ$  ( $c = 0,38$  in CHCl<sub>3</sub>); extrapoliert aus den im 5-cm-Rohr gemessenen spez. Drehwerten bei 365, 405, 436, 546 und 578 nm). UV.:  $\lambda_{max} = 223$  ( $\epsilon = 931$ ) und 295 nm ( $\epsilon = 121$ ) in C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 298 nm ( $\epsilon = 122$ ) in Benzol (vgl. Figur 1). IR.:  $\nu_{max} = 1255, 1710-1730$  cm<sup>-1</sup> (breit, asym.) in CHCl<sub>3</sub>. NMR.: 0,84/*s* CH<sub>3</sub>-18; 1,32/*s* CH<sub>3</sub>-19; 2,06/*s* 17-OCOCH<sub>3</sub>; 2,80/*d|J* = 16 Hz + 3,34/*bd|J* = 16 Hz, CH<sub>2</sub>-4; ca. 4,6/*bt* CH-17; ca. 5,4/*bd* CH-6. MS.:  $M^+ = 330$ .

C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 76,32 H 9,15% Gef. C 76,41 H 9,06%

*Stabilität von 2 an Kieselgel.* Eine Probe von **2** wurde in Benzol-Äthylacetat-(4:1) an eine Kolonne aus Kieselgel adsorbiert. Nach 16 Std. Stehen bei Zimmertemp. ergab die anschliessende Elution mit Benzol-CH<sub>3</sub>OH-(1:1) und DS.-Analyse keine Veränderung des eingesetzten Materials; im speziellen war keine Isomerisierung von **1** nachweisbar.

**UV.-Bestrahlungen.** - *Lichtquellen:* Hg-Niederdruckbrenner NK 6/20 (20 W; relative spektrale Energieverteilung u. a. 253,7 nm: 100, 297 nm: 0,6, 302 nm: 0,4, 313 nm: 2,8) und Hg-Hochdruckbrenner Q81 (70 W), beide QUARZLAMPEN GMBH, Hanau. Die Brenner waren in doppelwandigen Fingern (Schichtdicke 8 mm) montiert, die je nach den spektralen Erfordernissen mit H<sub>2</sub>O (NK 6/20; Quarzfinger) oder einer Filterflüssigkeit (Q81; Pyrexfinger) gekühlt wurden. Durch die zu bestrahlenden Lösungen wurde vorerst mittels einer Kapillare N<sub>2</sub> während ca. 15 Min. geblasen, dann wurden die Versuche unter N<sub>2</sub> bei Zimmertemp. durchgeführt.

*O-Acetyl-10 $\alpha$ -testosteron (1)* [34]. - a) In Benzol + Licht  $> 327$  nm. Sechs Pyrexröhrchen zu je 40 mg **1** in 10 ml Benzol wurden 14 Std. in exzentrischer Anordnung um den Hochdruckbrenner (Filterflüssigkeit: Aceton) bestrahlt, die kombinierten Lösungen darauf im Vakuum eingedampft und der Eindampfrückstand, der im DS. ausser **1** und **2** nur Spuren anderer Flecke zeigte, chromatographiert mit Benzol-Äthylacetat-(4:1): 188 mg **2**, *Smp.* 154–155° nach Krist. aus Äther-Petroläther (158 mg). Identifikation durch DS., IR. und Misch-Smp.

b) *In t-BuOH + Licht* > 327 nm. 20 mg **1** in 5 ml *t*-BuOH wurden in einem Pyrexröhrchen mit dem Hochdruckbrenner (Filterflüssigkeit: Aceton) 37 Std. bestrahlt. Nach DS. zeigte sich keine Veränderung des eingesetzten Materials; im speziellen war auch kein **2** entstanden.

c) *In t-BuOH + 253,7-nm-Licht*. 160 mg **1** in 40 ml *t*-BuOH wurden 5½ Std. mit dem zentral in der Lösung angeordneten Niederdruckbrenner unter magnet. Rührung bestrahlt. Nach DS. enthielt das Rohgemisch hauptsächlich **1** und **2**. Das Produkt **2** (ca. 12%) wurde durch dreifach hintereinander gestaffelte Chromatographie mit Benzol-Äthylacetat-(4:1/20:1/100:17) gereinigt. Smp. 151–152°. Identifikation durch Misch-Smp. und NMR. (siehe Fig. 2).

d) *Dunkelversuch in t-BuOD* (Tabelle: Versuch Nr. 1). 40 mg **1** wurden bei Zimmertemp. 24 Std. in 10 ml *t*-BuOD<sup>16)</sup> gehalten und die Lösung darauf im Vakuum eingedampft. Nach DS. lag ausschliesslich **1** vor. Zur Identifikation mittels Misch-Smp. und IR. wurde aus Äther-Petroläther krist. MS.: siehe Tabelle.

e) *In t-BuOD + 253,7-nm-Licht* (Tabelle: Versuch Nr. 2). Drei Quarzröhrchen zu je 40 mg **1** in 10 ml *t*-BuOD wurden 19 Std. in exzentrischer Anordnung um den Niederdruckbrenner und unter magnet. Rührung bestrahlt. Chromatographie der kombinierten Eindampfrückstände mit Benzol-Äther-(20:1): 29,5 mg *3-Oxo-4ξ-deutero-17β-acetoxy-Δ<sup>5</sup>-10α-androsten* (**3**) + 35 mg *A<sup>4</sup>-Keton* (vgl. **1**) (Identifikation mittels DS., Smp., Misch-Probe und IR.; MS.: siehe Tabelle). Zur weiteren Reinigung wurde die erstere Fraktion (**3**) mit Benzol-Äthylacetat-(100:1) rechromatographiert: 6,4 mg **3**, Smp. 151–152° (krist. aus Äther-Petroläther). NMR.: kein Signal für CH-4 bei 2,80 sichtbar; ca. 3,35/b CH-4 (90 ± 10%); ca. 4,6/bt CH-17 (Bezugsbasis der Integration = 100%); ca. 5,4/bd CH-6 (90 ± 10%) (vgl. Fig. 2). MS.: siehe Tabelle.

*3-Oxo-17β-acetoxy-Δ<sup>5</sup>-10α-androsten* (**2**). – a) *In t-BuOH*. Testversuche mit **2** in *t*-BuOH unter Verwendung sowohl des Niederdruck- als auch des Hochdruckbrenners (Filterflüssigkeit: Aceton) zeigten im DS. keine nennenswerten Produktbildungen. Erst nach tagelanger Bestrahlung waren schwache Produktflecke im DS. nachzuweisen.

b) *Dunkelversuch in t-BuOD* (Tabelle: Versuch Nr. 3). 10 mg **2** wurden bei Zimmertemp. 15 Std. in 2,5 ml *t*-BuOD gehalten und darauf die Lösung im Vakuum eingedampft. Nach DS. lag ausschliesslich **2** vor. Zur Identifikation mittels Misch-Smp. und IR. wurde aus Äther-Petroläther krist. (Smp. 151–152°). MS.: siehe Tabelle.

c) *In t-BuOD + 253,7-nm-Licht* (Tabelle: Versuch Nr. 4). 20 mg **2** in 5 ml *t*-BuOD wurden in einem Quarzröhrchen 15 Std. unter magnet. Rührung mit dem Niederdruckbrenner bestrahlt. Chromatographie des Rohproduktes, das nach DS. hauptsächlich *A<sup>4</sup>*- und *A<sup>5</sup>*-Ketone enthielt, an 0,5 g Kieselgel mit Benzol-Äthylacetat-(100:1) gab 6,4 mg *3-Oxo-6-deutero-17β-acetoxy-Δ<sup>5</sup>-10α-androsten* (**4**): Identifikation mittels DS., Smp. und Misch-Smp.; MS.: siehe Tabelle. – NMR.: im Vergleich zum Spektrum von **2** zeigte nur das CH-6-Signal bei ca. 5,4 einen Mindergehalt von 83,5% H (Bezugsbasis: CH-17-Signal bei ca. 4,6 = 100%) (vgl. Fig. 2). In einem Parallelversuch wurden 40 mg **2** in 10 ml *t*-BuOD bestrahlt. Chromatographie mit Benzol-Äthylacetat-(10:1): eine Fraktion von *A<sup>4</sup>-Keton* (vgl. **1**; weniger als 1 mg), die auf einer DS.-Platte mit Benzol-Äthylacetat-(4:1) weiter gereinigt wurde. Identifikation durch IR. (CHCl<sub>3</sub>-Lösung in Mikrozelle) und UV. ( $\lambda_{max}$  = 245 nm;  $\epsilon$  nicht gemessen). MS.: siehe Tabelle.

d) *In t-BuOD + Licht* > 327 und > 300 nm (Tabelle: Versuche Nr. 5 und 6). 20 mg **2** in 10 ml *t*-BuOD wurden in einem Pyrexröhrchen 15 Std. mit dem Hochdruckbrenner (Filterflüssigkeit: Aceton) bestrahlt, darauf die Lösung im Vakuum eingedampft und der Rückstand aus Aceton-Petroläther krist.: **2**, Smp. 149–151°. MS.: siehe Tabelle. Nach DS. des gesamten Rohproduktes lagen nur Spuren anderer Produkte vor (kein *A<sup>4</sup>-Keton*). In einem zweiten Versuch wurden 20 mg **2** in 5 ml *t*-BuOD in einem Pyrexröhrchen 120 Std. mit einem Hochdruckbrenner (Filterflüssigkeit: Benzol) bestrahlt. Nach DS. enthielt das Rohgemisch viel *A<sup>5</sup>-Keton*, wenig *A<sup>4</sup>-Keton* und Spuren unbekannter Verbindungen. Chromatographie an 2 g Kieselgel mit Benzol-Äthylacetat-(100:1) lieferte **2** (MS.: siehe Tabelle) und *A<sup>4</sup>-Keton* (vgl. **1**; weniger als 1 mg), das an einer DS.-Platte mit Benzol-Äthylacetat-(4:1) weiter gereinigt wurde. Identifikation durch IR. (CHCl<sub>3</sub>-Lösung in Mikrozelle). MS.: siehe Tabelle.

<sup>16)</sup> *t*-BuOD wurde aus 99,6-proz. D<sub>2</sub>O und *t*-BuOK unter trockenem N<sub>2</sub> hergestellt. Das Rohdestillat wurde jeweils vor Gebrauch noch zweimal hintereinander über Na destilliert.

Die Elementaranalyse wurde im mikroanalytischen Laboratorium der ETH (Leitung: W. MANSER) ausgeführt. Die Aufnahme der NMR.-Spektren erfolgte in unserer Instrumentalabteilung (Leitung: Prof. W. SIMON).

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 48. Mitt.: A. TUINMAN, S. IWASAKI, K. SCHAFFNER & O. JEGER, *Helv.* *51*, 1778 (1968).
- [2] N. C. YANG & M. J. JORGENSEN, *Tetrahedron Letters* *1964*, 1203.
- [3] N. C. YANG & C. RIVAS, *J. Amer. chem. Soc.* *83*, 2213 (1961); E. F. ZWICKER, L. I. GROSSWEINER & N. C. YANG, *ibid.* *85*, 2671 (1963).
- [4] M. MOUSSERON, *Pure appl. Chemistry* *9*, 481 (1964), und dortige Literaturreferenzen.
- [5] J. A. BARLTROP & J. WILLS, *Tetrahedron Letters* *1968*, 4987; M. J. JORGENSEN & L. GUNDEL, *ibid.* 4991.
- [6] H. WEHRLI, R. WENGER, K. SCHAFFNER & O. JEGER, *Helv.* *46*, 678 (1963).
- [7] G. J. KARABATSOS, G. C. SONNICHSEN, N. HSI & D. J. FENOGLIO, *J. Amer. chem. Soc.* *89*, 5067 (1967), und dortige Literaturhinweise.
- [8] L. M. JACKMAN, «Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry», S. 129, Pergamon Press, New York 1959.
- [9] R. WENGER, Dissertation ETH, S. 86, Zürich 1964.
- [10] S. K. MALHOTRA & H. J. RINGOLD, *J. Amer. chem. Soc.* *85*, 1538 (1963); *86*, 1997 (1964); *87*, 3228 (1965).
- [11] T. N. HUCKERBY, N. A. J. ROGERS & A. SATTAR, *Tetrahedron Letters* *1967*, 1113.
- [12] G. S. HAMMOND & N. J. TURRO, *Science* *142*, 1541 (1963).
- [13] J. W. SIDMAN, *J. chem. Physics* *27*, 429 (1957), und dortige Literaturreferenzen; J. SALTIEL in *Survey of Progress in Chemistry* *2*, 240, Ed. A. F. SCOTT, Academic Press, New York 1964.
- [14] H. E. ZIMMERMAN, R. W. BINKLEY, J. J. MCCULLOUGH & G. A. ZIMMERMAN, *J. Amer. Chem. Soc.* *89*, 6589 (1967).
- [15] a) E. PFENNINGER, D. E. POEL, C. BERSE, H. WEHRLI, K. SCHAFFNER & O. JEGER, *Helv.* *51*, 772 (1968); – b) J. A. SABOZ, T. IZUKA, H. WEHRLI, K. SCHAFFNER & O. JEGER, *ibid.* 1362; – c) Unveröffentlichte Daten von D. R. KEARNS & K. SCHAFFNER.
- [16] D. R. KEARNS, G. MARSH & K. SCHAFFNER, *J. chem. Physics*, *49*, 3316 (1968).
- [17] G. MARSH, D. R. KEARNS & K. SCHAFFNER, *Helv.* *51*, 1890 (1968).
- [18] J. PFISTER, H. WEHRLI & K. SCHAFFNER, *Helv.* *50*, 166 (1967).
- [19] H. E. ZIMMERMAN & J. W. WILSON, *J. Amer. chem. Soc.* *86*, 4036 (1964); E. F. ULLMAN & Wm. A. HENDERSON, JR., *ibid.* *88*, 4942 (1966); H. GÜSTEN & L. KLASINC, *Tetrahedron* *24*, 5499 (1968).
- [20] B. J. RAMEY & P. D. GARDNER, *J. Amer. chem. Soc.* *89*, 3949 (1967).
- [21] H. WEHRLI, C. LEHMANN, P. KELLER, J. J. BONET, K. SCHAFFNER & O. JEGER, *Helv.* *49*, 2218 (1966); H. WEHRLI, C. LEHMANN, T. IZUKA, K. SCHAFFNER & O. JEGER, *ibid.* *50*, 2403 (1967).
- [22] E. BAGGIOLINI, E. G. HERZOG, S. IWASAKI, R. SCHORTA & K. SCHAFFNER, *Helv.* *50*, 297 (1967).
- [23] R. Y. LEVINA, V. N. KOSTIN & P. A. GEMBITSKIĬ, *Ž. obšč. Chim.* *29*, 2456 (1959).
- [24] P. W. JENNINGS, Dissertation, University of Utah (1965).
- [25] Y. YAMADA, H. UDA & K. NAKANISHI, *Chem. Commun.* *1966*, 423.
- [26] M. J. JORGENSEN & N. C. YANG, *J. Amer. chem. Soc.* *85*, 1698 (1963).
- [27] B. NANN, D. GRAVEL, R. SCHORTA, H. WEHRLI, K. SCHAFFNER & O. JEGER, *Helv.* *46*, 2473 (1963); O. L. CHAPMAN, T. A. RETTIG, A. A. GRISWOLD, A. I. DUTTON & P. FITTON, *Tetrahedron Letters* *1963*, 2049.
- [28] D. BELLUŠ, D. R. KEARNS & K. SCHAFFNER, *Helv.* *52* (1969), in Vorbereitung.
- [29] J. FREI, C. GANTER, D. KÄGI, K. KOCSIS, M. MILJKOVIĆ, A. SIEWINSKI, R. WENGER, K. SCHAFFNER & O. JEGER, *Helv.* *49*, 1049 (1966).
- [30] B. NANN, H. WEHRLI, K. SCHAFFNER & O. JEGER, *Helv.* *48*, 1680 (1965).
- [31] a) P. J. KROPP & H. J. KRAUSS, *J. Amer. chem. Soc.* *89*, 5199 (1967); – b) J. A. MARSHALL & M. J. WURTH, *ibid.* 6788, sowie dortige Literaturreferenzen.
- [32] H. LABHART & G. WAGNIÈRE, *Helv.* *42*, 2219 (1959).
- [33] J. R. WILLIAMS & H. ZIFFER, *Chem. Commun.* *1967*, 469.
- [34] R. WENGER, H. DUTLER, H. WEHRLI, K. SCHAFFNER & O. JEGER, *Helv.* *45*, 2420 (1962).
- [35] G. BOZZATO, K. SCHAFFNER & O. JEGER, *Chimia* *20*, 114 (1966).