

BIBLIOGRAPHY

- [1] P. W. Brian, P. J. Curtis, H. G. Hemming & G. L. F. Norris, *Trans. Brit. Mycol. Soc.* **40**, 365 (1957); J. MacMillan, A. E. Vanstone & S. K. Yeboah, *Chem. Commun.* 613 (1968).
 [2] J. Breen, J. C. Dacre, H. Raistrick & G. Smith, *Biochem. J.* **60**, 618 (1955); S. Shibata, T. Murakami, O. Tanaka, G. Chihara & M. Suminoto, *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)* **3**, 274 (1955); S. Shibata, T. Murakami & M. Takido, *ibid.* **4**, 303 (1956).
 [3] J. Atherton, B. W. Bycroft, J. C. Roberts, P. Roffey & M. E. Wilcox, *J. chem. Soc. C* **1968**, 2560.
 [4] G. Büchi, J. D. White & C. N. Wogan, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 3484 (1965).
 [5] R. Locci, L. Merlini, G. Nasini & J. Rogers Locci, *Giorn. Microbiol.* **15**, 93 (1967).
 [6] W. B. Whalley, *Pure and Appl. Chem.* **7**, 365 (1963).
 [7] K. Mislow, M. A. W. Glass, H. B. Hopps, E. Simon & G. H. Wahl Jr, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 1729 (1964).

13. Photochemische Reaktionen

71. Mitteilung [1]

Die Photoisomerisierung eines spirocyclischen α,β -Epoxyketons¹⁾von H. J. Wüthrich^{2a)}, A. Siewinski^{2b)}, H. Schaffner und Oskar JegerOrganisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, 8006 Zürich
und Département de Chimie Organique, Université de Genève, 1211 Genève 4

(6. XI. 72)

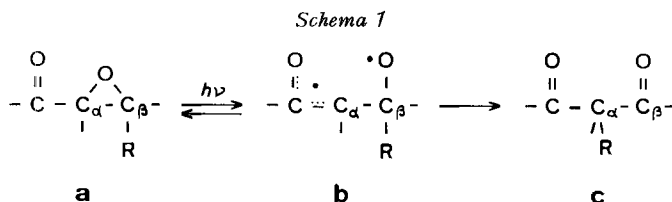
Summary. On direct UV. irradiation and on triplet sensitization with acetophenone the spirocyclic epoxyketone (*R*)-(–)-**9** undergoes racemization ($\Phi^{313/334}$ 0.014, Φ^{Sens} 0.0060) and rearrangement to the enantiomeric spiro- β -diketones (*R*)-(+)–**14** ($\Phi^{313/334}$ 0.068, Φ^{Sens} 0.0037) and (*S*)-(–)-**14** ($\Phi^{313/334}$ 0.024, Φ^{Sens} 0.0023). The quantum yield data show that triplet reaction due to intersystem crossing is unimportant on direct irradiation, and they exclude that one common diradical intermediate of type **d** (Scheme 8) for the three reaction paths is involved in both the singlet and the triplet reaction. The postulate of photolytic C_α –O epoxide cleavage to intermediates of type **d** for the rearrangement requires that the rate of rearrangement is greater than the rate of rotation around the C_α – C_β bond in a given **d**, and that the rate difference is greater in singlet-generated **d** than in the triplet analogue. Reclosure of diradicals **d** and/or photolytic C_α – C_β cleavage to diradical **e** and reclosure can account for the racemization of **9**.

The optically active spiro- β -diketone **14** was found to racemize also on direct irradiation and on triplet sensitization. Furthermore, both **14** and the isomeric β -diketone **20**, which was obtained by UV. irradiation of the homocyclic epoxyketone **19**, photochemically isomerize to the enol lactones **23** and **21**, respectively.

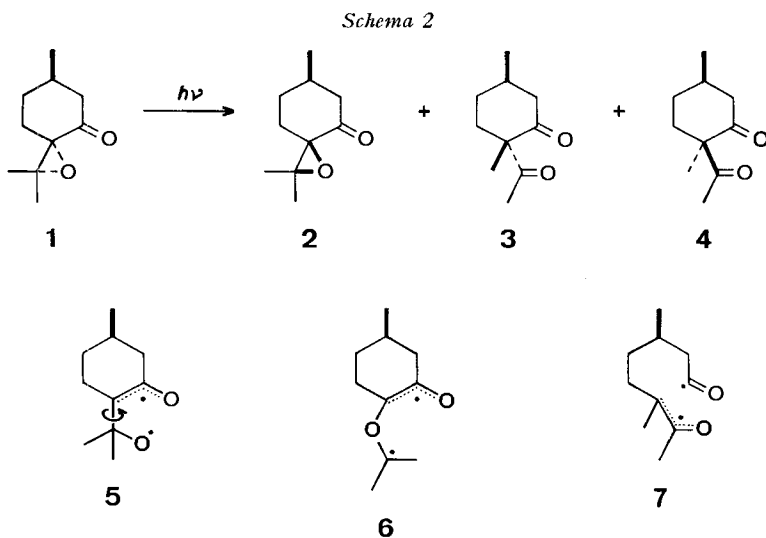
Einführung. Auf Grund der bisherigen Untersuchungen der Photoisomerisierung von gesättigten α,β -Epoxyketonen (**a** \rightarrow **c**) an Steroiden [3] [4] sowie aliphatischen und monocyclischen Epoxyketonen [5]–[7] wurde eine zweistufige Reaktionsfolge postuliert: eine reversible homolytische C_α -O-Spaltung im photolytischen Primär-

¹⁾ Ein Teil der Resultate wurde bereits in Vortragsreferaten erwähnt [2].

²⁾ a) Auszugsweise der Dissertation von H.-J. Wüthrich entnommen (ETH Zürich, 1972). –
 b) Gegenwärtige Adresse: Landwirtschaftliche Hochschule, Wrocław (Polen).



schritt (**a** → **b**) mit anschliessender ($\beta \rightarrow \alpha$)-Umlagerung (**b** → **c**)³). Ein direkter Nachweis der vorgeschlagenen photolytischen Primärreaktion **a** → **b** ist bisher nicht in befriedigender Weise erbracht worden. *Reusch* [6a] beobachtete bei der Bestrahlung des Pulegonepoxids **1** die gleichzeitige Epimerisierung zu **2** und Bildung von **3** und **4**. Dieses Resultat kann als Folge der teilweise reversiblen Bildung eines um die $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$ -Bindung drehbaren Primärproduktes vom Typus **b** (vgl. **5**) gedeutet werden. Auf eine Korrelation der Stereoisomerisierung von **1** und Umlagerung zu den β -Diketonen war vorerst infolge der grossen Photolabilität von **3** und **4** verzichtet worden⁴). Als alternative Interpretationsmöglichkeiten verblieben Beiträge durch reversible photochemische Spaltreaktionen vom Typus **1**, **2** → **6** und **3**, **4** → **7** zur Stereoisomerisierung der Epoxyketone bzw. β -Diketone.



Wir berichten im folgenden über die photochemische Umlagerung des spirocyclischen Epoxyketons **9**¹). Die hinsichtlich der Umwandlung in das Spiro- β -diketon **14** massgebende Teilstruktur der enantiomeren Formen von **9** ist mit derjenigen der

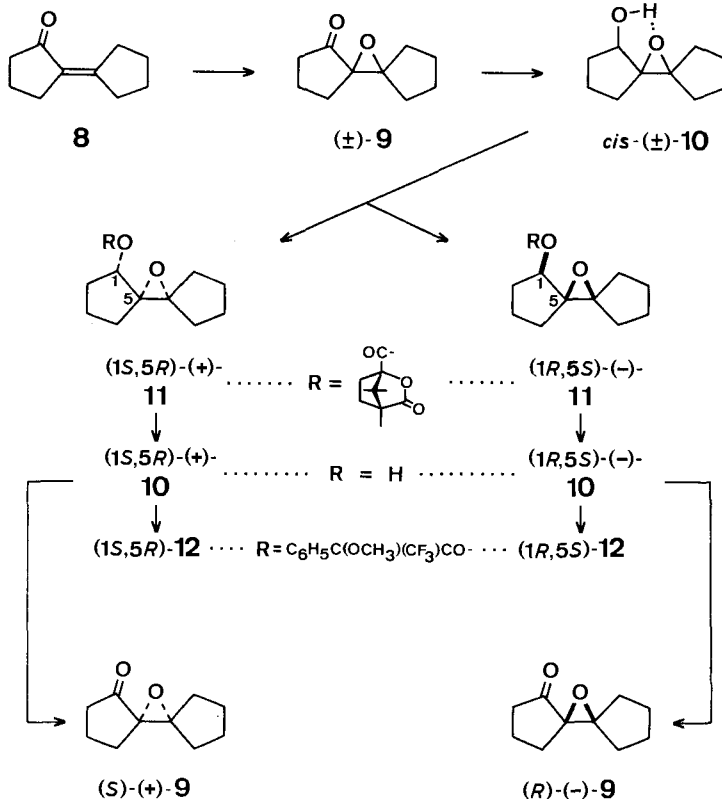
³) Das Schema **a** → **c** gilt auch für die Photoisomerisierung von heteroannularen, α, β -ungesättigten γ, δ -Epoxyketonen, doch kann hier die ($\delta \rightarrow \gamma$)-Umlagerung in Konkurrenz zur allgemein bevorzugt einstufig ablaufenden Variante **b** → **c** auch zweistufig über Diradikal-Zwischenprodukte erfolgen [8] (vgl. dazu auch [6b]).

⁴) Die Nacharbeitung der Photoepimerisierung und Photoumlagerung von **1** ergab, dass beide ungefähr gleich schnell ablaufen und dass die stereospezifische Umlagerung **1** → **3** überwiegt (wir danken Prof. *W. Reusch*, Michigan State University, für diese Mitteilung).

Pulegonepoxyde vergleichbar. Der saubere Reaktionsverlauf und die hinreichende konstitutionelle Photostabilität des Produktes ermöglichte aber im vorliegenden Fall eine Analyse der photochemischen Teilprozesse, d. h. der Racemisierung von Epoxyketon und β -Diketon sowie des stereochemischen Verlaufs der Umlagerung **9** \rightarrow **14**.

Synthese, Racemat-Trennung und Chiralitätsbestimmung der Verbindungen 9 und 14 (Schemata 3 und 4). Das racemische Epoxyketon **9** wurde durch Oxydation von **8** [9] mit *p*-Nitrobenzopersäure hergestellt. Die Racemat-Trennung gelang durch eine Kombination von fraktionierter Kristallisation und chromatographischer Auftrennung der diastereomeren Ester von (–)-Camphansäure [10] mit dem (\pm)-Epoxyalkohol **10**, der stereoselektiv bei der Reduktion von **9** mit Natriumborhydrid entstand. Die *cis*-Anordnung der beiden sauerstoffhaltigen Funktionen von **10** folgt aus einer IR.-Bande der Hydroxylgruppe bei 3500 cm^{-1} , welche im Konzentrationsbereich 0,02–10% (in CCl_4) unverändert blieb und somit eine intramolekulare Hydro-

Schema 3. Synthese und Racemat-Trennung des Epoxyketons **9**



xyl-Wasserstoffbrücke zum Oxidsauerstoff belegt. Der durch diese Wasserstoff-Brückenbindung erschwerte Protonenaustausch wird ferner durch eine vicinale Spin- kopplung des Hydroxylprotons von 5 Hz (2,23 δ in CDCl_3) dokumentiert. Die Hydro- lyse der dünn-schichtchromatographisch differenzierbaren und einheitlichen diastereo-

meren Ester (+)-**11** und (–)-**11** in einem Zweiphasensystem aus wässriger Kaliumhydroxyldlösung und Pentan lieferte die nicht kristallinen Epoxyalkohole (+)-**10** bzw. (–)-**10**. Die optische Reinheit dieser Enantiomeren ($[\alpha]_D = +$ bzw. -44° , in CHCl_3)

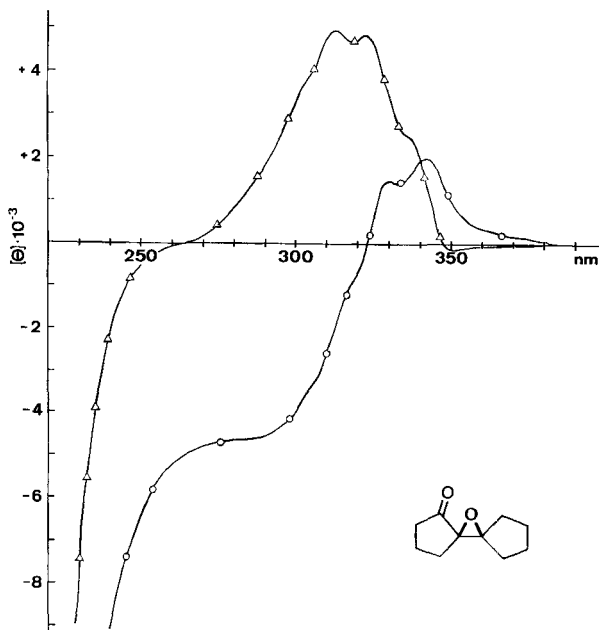


Fig. 1. ORD.- und CD.-Spektren von (R)-(-)-Dispiro[4.0.4.1]-11-oxa-undecan-1-on (**9**)⁶⁾

—○— ORD. bei $+26^\circ$

—△— CD. bei $+26^\circ$

$c = 0,2$ in 2-Methyltetrahydrofuran

wurde noch weiterhin durch Veresterung mit Methoxy-phenyl-trifluormethylessäurechlorid (hergestellt aus der entsprechenden (+)-Säure [**11**]) überprüft. In den ^{19}F -NMR.-Spektren der rohen diastereomeren Ester war ausschliesslich je ein Trifluormethyl-Signal bei $+89,90 \delta$ [(1*S*, 5*R*)-**12**] und $+90,15 \delta$ [(1*R*, 5*S*)-**12**] vertreten was einer Reinheit von $> 95\%$ entspricht⁵⁾. Die Chiralitätsbestimmung wurde am (–)-Epoxyalkohol **10** nach der Methode von Horeau [12] vorgenommen. Die Veresterung mit zwei Mol-Äqu. α -Phenylbuttersäureanhydrid lieferte die überschüssige α -Phenylbuttersäure in einer optischen Ausbeute von 40% an (*S*)-(+)-Enantiomeren. Aus diesem Resultat kann die (1*R*)-Chiralität und damit *implicite* auch die (5*S*)-Anordnung von (–)-**10** abgeleitet werden. Die Oxydation der (–)- und (+)-Epoxyalkohole **10** zu den entsprechenden Ketonen (*R*)-(-)-**9** und (*S*)-(+)-**9** erfolgte mit Pyridinium/Chrom(VI)oxid-Komplex in Methylenechlorid. Die Verbindung (–)-**9**

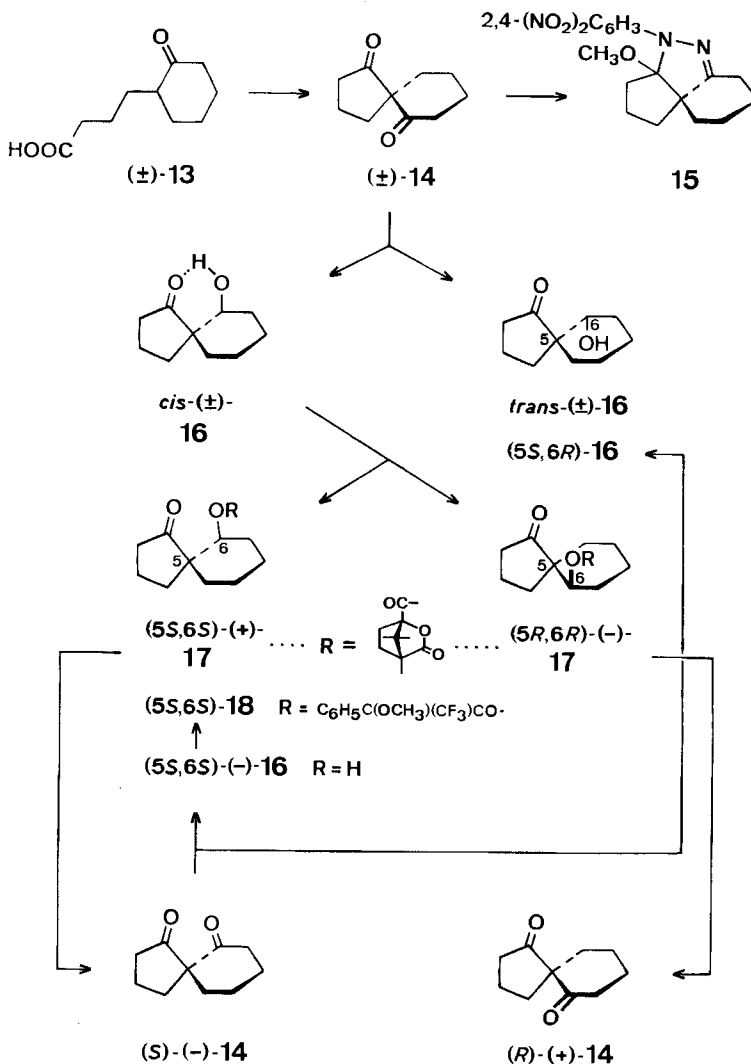
⁵⁾ Wir verdanken diese Aufnahmen auf einem Varian XL-100-Spektrometer Herrn Dr. U. Burger, Universität Genf. Die chemischen Verschiebungen der ^{19}F -Signale beziehen sich auf internes Hexafluorbenzol: $\delta[\text{ppm}] = (H_{\text{beob}} - H_{\text{CF}_6})/94,1$ MHz.

⁶⁾ Wir danken den Herren Prof. G. Snatzke, Universität Bonn, und H. Maurer, Kontron Technik AG, Zürich, für die CD.- und ORD.-Messungen.

zeigte eine spez. Drehung von $[\alpha]_D = -82^\circ$ (CHCl_3) und wies im Circular dichro-gramm bei 324 nm einen Cotton-Effekt von $\Delta\epsilon = +1,01$ (Isooctan) auf^e) (vgl. Fig. 1).

Die analog zu Gerlach's Synthese von Spiro[4,4]nonan-1,6-dion [10] durchgeführte Cyclisation von **13** in Polyphosphorsäure lieferte das racemische Spirodiketon **14** in 33proz. Ausbeute. Das Diketon **14** kondensierte in salzsaurer methanolischer Lösung

Schema 4. Synthese und Racemat-Trennung des Spirodiketons **14**



mit je einer Molekel 2,4-Dinitrophenylhydrazin und Methanol zu einem Carbonyl-freien Derivat $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_5$, dem wir auf Grund der Spektraldaten und von Stereo-modellbetrachtungen die Konstitutionsformel **15** zuordnen. Mit Natriumborhydrid in Tetrahydrofuran/Wasser wurde weitgehend selektiv die Sechsring-Ketogruppe von

14 reduziert und in etwa 70proz. Ausbeute ein ca. 3,5:1-Gemisch der *cis*- und *trans*-Ketoalkohole **16** gebildet [IR. (CCl₄) von *cis*-**16**: 1722, 3500 cm⁻¹; *trans*-**16**: 1730, 3500, 3620 cm⁻¹]. Die relative Konfigurationszuordnung der beiden sauerstoffhaltigen Funktionen stützt sich auf den Nachweis einer intramolekularen Hydroxyl-Wasserstoffbrücke zum Ketonsauerstoff in einem der stereoisomeren Ketoalkohole. So blieb die relative Intensität der OH-Schwingung bei 3500 cm⁻¹ im IR.-Spektrum des Hauptproduktes (*cis*-**16**) im Konzentrationsbereich 0,02–10% (CCl₄) unverändert, während sich die entsprechende Bande von *trans*-**16** mit zunehmender Verdünnung selektiv verkürzte. Die Veresterung von *cis*-**16** mit (–)-Camphansäurechlorid ergab zwei chromatographisch trennbare, diastereomere Ester, (+)- und (–)-**17**, welche je mit Lithiumaluminiumhydrid reduziert wurden. Die Oxydation der beiden Rohgemische mit Chrom(VI)-oxid nach Jones ergab schliesslich die enantiomeren Spirodiketone (–)-**14** bzw. (+)-**14** ($[\alpha]_D = 185^\circ$, in CHCl₃).

Auch hier wurde die optische Reinheit der enantiomeren Präparate **14** noch zusätzlich mittels ¹⁹F-NMR.-Spektroskopie überprüft. Zu diesem Zweck wurde ein (–)-Diketonpräparat, das gemäss des Resultats der Enantiomeren-Trennungen (+)-**17** → (–)-**14** und (–)-**17** → (+)-**14** von nur 47proz. optischer Reinheit war, mit Natriumborhydrid partiell reduziert. Es resultierte ein 3:1-Gemisch der (5*S*,6*S*)-*cis*- und (5*S*,6*R*)-*trans*-Ketoalkohole **16**. Das *cis*-Diastereomere wurde mit Methoxyphenyl-trifluormethylsigsäurechlorid (hergestellt aus der (+)-Säure [11]) verestert. Im ¹⁹F-NMR.-Spektrum des rohen Esters (vgl. **18**) zeigten sich zwei Trifluormethyl-Signale bei +90,61 und +90,85 δ im 1:2,45-Intensitätsverhältnis⁵), wodurch die 47proz. optische Reinheit (¹⁹F-NMR.: 42 ± 5%) des eingesetzten Diketons und somit *implicite* auch die enantiomere Einheitlichkeit der Diketone **14** mit $[\alpha]_D = 185^\circ$ hinreichend bestätigt war. Die Rückoxydation des *trans*-Ketoalkohols **16** lieferte wiederum (–)-Spirodiketon **14** von 47proz. optischer Reinheit und schloss damit eine resultatverfälschende partielle Racemisierung bei der Natriumborhydrid-Reduktion von **14** aus.

Zurzeit liegen keine direkten Beweise für die absolute Konfiguration der enantiomeren Diketone **14** vor. Die im Schema 4 getroffene Chiralitätszuordnung, (S)-(–)- und (R)-(+)-**14**, stützt sich auf reaktionsmechanistische Argumente, welche die vorwiegend stereospezifische Umlagerung (R)-(–)-**9** + hν → (+)-**14** betreffen und in der nachfolgenden Diskussion der photochemischen Resultate erörtert werden. Diese Zuordnung ergibt zudem eine Übereinstimmung der Vorzeichen von spezifischer Drehung und Cotton-Effekten⁶) im Wellenlängenbereich > 300 nm mit denjenigen der von Gerlach [10] bestimmten (R)-(+)- und (S)-(–)-Spiro[4,4]-nonan-1,6-dione. Es ist in diesem Zusammenhang allerdings zu vermerken, dass sich die Circular dichroismen von **14** und von Gerlach's Spiroonandion bei kürzeren Wellenlängen wesentlich unterscheiden. Bei einer Temperaturstudie des Circular dichroismus von (+)-**14** im Bereich –152° bis +100° ergab sich nur eine leichte Änderung des Kurvenverlaufs (vgl. Fig. 2).

UV.-Bestrahlung. Diskussion. Das *racemische* Epoxyketon **9** wurde photochemisch (Bestrahlung einer 0,02M Pentanlösung bei Zimmertemp. mit Wellenlängen > 3400 Å) in das Spiroketon **14** umgelagert. Unter präparativ optimal verwertbaren Bedingungen lagen im Reaktionsgemisch z. B. nach 53proz. Umsatz 40% Produkt **14**

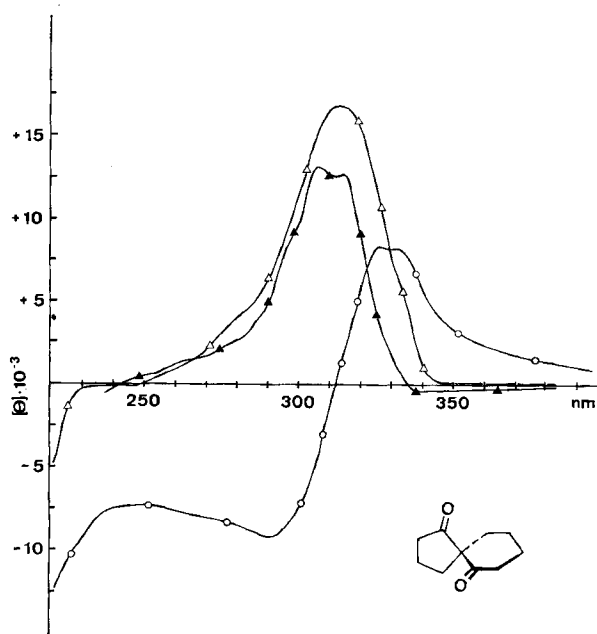


Fig. 2. ORD.- und CD.-Spektren von (+)-Spiro[4,5]decan-1,6-dion (**14**)⁶⁾

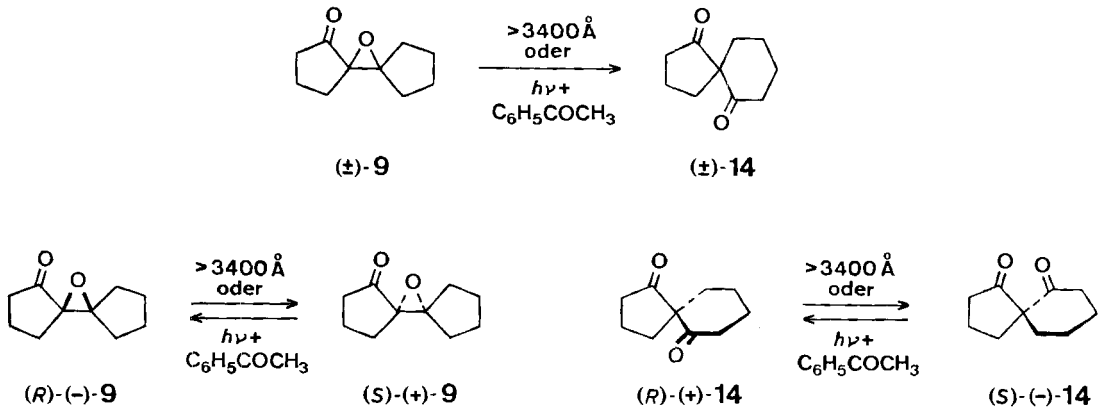
-○- ORD. bei +26°
 -△- CD. bei +26° und +100°
 -▲- CD. bei -152°
c = 0,1 in 2-Methyltetrahydrofuran

vor, das durch Chromatographie und anschliessender Destillation in einer Ausbeute von 29% (nebst 38% Ausgangsmaterial) isoliert werden konnte⁷⁾. Ferner liessen sich bei der analogen Bestrahlung der *Enantiomeren* (-)-**9** und (+)-**14** Photoracemisierungsprozesse feststellen. So konnten jeweils nach 30 Std. Bestrahlung (> 3400 Å) von 0,02M Pentanlösung und Reinigung mittels Chromatographie und Destillation 38% **9** bzw. 50% **14** zurückgewonnen werden, die teilweise racemisiert waren.

Diese Photoreaktionen von **9** und **14** (Umlagerung und Racemisierungen) konnten auch durch Triplettensensibilisierung mit Acetophenon in Acetonitril-Lösung erzielt

⁷⁾ Der Versuch, aus dem Epoxyketon **19** einen weiteren photochemischen Zugang zum Spirodiketon **14** zu erschliessen, schlug fehl, indem praktisch ausschliesslich die für dieses System alternative Umlagerungsvariante - Wanderung der Methylengruppe C(5) anstelle von C(4) in **19** - eintrat (Bestrahlung mit ≥ 3130 Å). Dabei erwies sich das resultierende symmetrische Spirodiketon **20** [14] als so photolabil, dass die Weiterisomerisierung zum Enollacton **21** stark dominierte. Die Struktur von **21** ist durch IR.-Banden bei 1703 und 1760 cm^{-1} und das Fehlen von olefinischen Protonensignalen im NMR.-Spektrum belegt. Ferner lieferte die alkalische Hydrolyse von **21** eine Ketocarbonsäure [**22**; IR.: $\nu_{\text{CO}} = 1705$ cm^{-1} (breit)], die massenspektrometrisch u. a. in die Fragmente *m/e* = 69 (C_5H_9^+ ; Basisspitze) und 115 ($\cdot\text{CO}(\text{C}_3\text{H}_6)\text{-COOH}^+$) zerfiel, wodurch die Lage der Ketogruppe in der Carbonsäure-Seitenkette lokalisiert wird. Auch das Spirodiketon **14** lagerte unter analogen Bestrahlungsbedingungen langsam um, wobei selektiv das Enollacton **23** (IR.: $\nu = 1700, 1760$ cm^{-1}) ausgebildet wurde. Die Struktur **23** wurde mit der alkalischen Hydrolyse zur Ketocarbonsäure **13** belegt.

Fortsetzung →

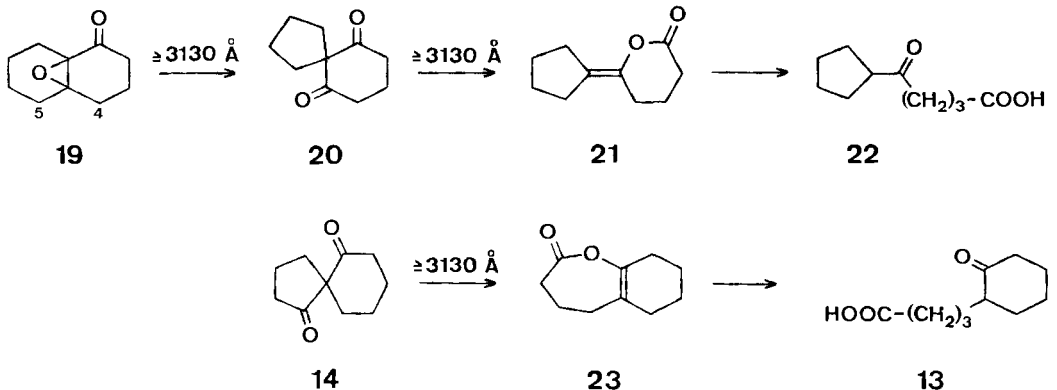
Schema 6. Photoisomerisierung von **9** und **14** bei direkter Bestrahlung und Sensibilisierung

werden. Die Quantenausbeuten des Epoxyketon-Umsatzes (zu **14** u. a. m.⁸⁾) betragen $0,100 \pm 0,020$ bei direkter Anregung mit 3130 und 3340 Å (Umsatz 10%) und $0,006 \pm 0,001$ bei der Sensibilisierung mit Acetophenon/2537 Å (0,005 M **9**, Umsatz 10%). Die bedeutend kleinere Quantenausbeute des sensibilisierten Umsatzes zeigt bereits, dass die Umlagerung **9** → **14** bei direkter Lichtanregung zu *mindestens* 93% aus dem angeregten Singulettzustand von **9** erfolgt und dass der Triplettanteil hier daher vernachlässigbar klein ist. Triplettlöschversuche der Umlagerung von (-)-**9** mit 0,5 M 1,3-Cyclohexadien verliefen deshalb negativ. Auch die Racemisierung von (-)-**9** wurde in diesen Versuchen nicht beeinträchtigt. Allerdings würde der volle Löscheffekt im Extremfall einer höchstmöglichen Quantenausbeute für den Singulett-

7) (Fortsetzung)

Die Umwandlungen **14** → **23** und **20** → **21** sind offenbar weitere Beispiele der photo-lytischen α -Spaltung von 1,3-Diketonen mit nachfolgender Cyclisation des Zwischenproduktes in einer Enoxyl/Acyl-Diradikalfarm (vgl. dazu f' sowie [15]).

Schema 5

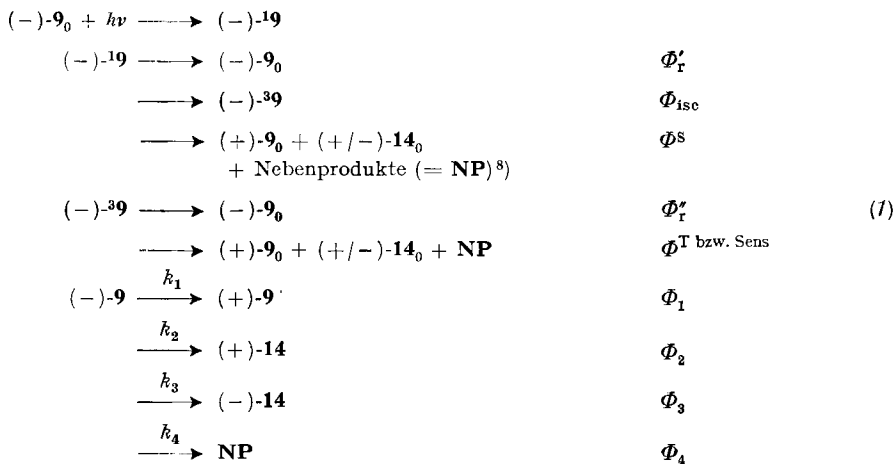


⁸⁾ Z. B. auch «Nebenprodukt»-Bildungen wie **23**⁷⁾, die in diesen Versuchen allerdings wenig ins Gewicht fallen.

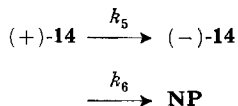
Triplet-Übergang ($\Phi_{isc} = 0,896$) eine Erhöhung der spez. Drehung von zurückgewonnenem $(-)\text{-9}$ um nur ca. 7° bewirkten, die nur knapp über der Fehlergrenze der Drehungsbestimmung ($\pm 5^\circ$) liegen (die dafür relevanten Quantenausbeuten sind $\Phi_1^{(*)313/334} = 0,0087$, $\Phi_1^{(*)T} = 0,0060$, siehe Schema 7).

Der positive Triplettensensibilisierungs-Befund für $9 \rightarrow 14$ steht im Gegensatz zu der Beobachtung von *Reusch* [6b], dass sich die Umlagerung von Isophoron-epoxid mit Acetophenon nicht sensibilisieren liess.

Für das Photoreaktionsschema von **9** kommen demnach folgende Teilprozesse in Betracht:



Ferner gilt für die photochemischen Folgereaktionen aus **14**:



Für die gemessenen Quantenausbeuten Φ_{beob}^λ des Epoxyketonumsatzes gelten die Beziehungen (2) und (5)

$$\Phi_{beob}^\lambda = \Phi_2^\lambda + \Phi_3^\lambda + \Phi_4^\lambda \quad (2)$$

und für die Quantenausbeuten Φ_i^λ des i-ten photochemischen Teilprozesses ergibt sich mit (3) die Gleichung (4) und somit (5):

$$\Phi^\lambda = 1 - \Phi_r^\lambda \quad (3)$$

$$\Phi_i^\lambda = \frac{k_1}{k_1 + k_2 + k_3 + k_4} \Phi^\lambda \quad (4)$$

$$\Phi_{beob}^\lambda = \left(1 - \frac{k_1}{k_1 + k_2 + k_3 + k_4} \right) \Phi^\lambda \quad (5)$$

Um mit Gleichung (5) die Quantenausbeute Φ^λ und weiter mit (4) die gesuchten Φ_i^λ -Werte zu ermitteln, galt es zunächst, die einzelnen Reaktionsgeschwindigkeits-

konstanten k_1 zu berechnen. Bei der Bestrahlung des Diketons **14** führte der gaschromatographisch bestimmte Umsatz mittels Gl. (6) zu k_6 und die Messung der spez. Drehung $[\alpha]^{14}(t)$ des zurückgewonnenen Diketons mittels Gl. (8) zu k_5 .

$$\frac{d[(+)\text{-14}](t)}{dt} = (k_5 + k_6) [(+)\text{-14}]_{-k_5} [(-)\text{-14}];$$

$$\frac{d[(-)\text{-14}](t)}{dt} = (k_5 + k_6) [(-)\text{-14}]_{-k_5} [(+)\text{-14}]$$

$$[(\pm)\text{-14}](t) = [(+)\text{-14}]_0 \{\exp - k_6 t\} \quad (6)$$

$$\frac{[\alpha]^{14}(t)}{[\alpha_0]^{14}} = \frac{[(+)\text{-14}](t) - [(-)\text{-14}](t)}{[(\pm)\text{-14}](t)} \quad (7)$$

$$\frac{[\alpha]^{14}(t)}{[\alpha_0]^{14}} = \frac{[\alpha_0]^{14}}{[\alpha_0]^{14}} \{\exp - 2k_5 t\} \quad \begin{array}{l} [\alpha]_0 = \text{spez. Drehung der opt.} \\ \text{reinen Verbindung} \end{array} \quad (8)$$

$[\alpha_0] = [\alpha](t), t = 0.$

Mittels der zu (6) und (8) analogen Gleichungen (9) und (10) erhielt man bei der Bestrahlung des Epoxyketons **9** Werte für k ($= k_2 + k_3 + k_4$) bzw. k_1 .

$$[(\pm)\text{-9}](t) = [(-)\text{-9}]_0 \{\exp - kt\} \quad (9)$$

$$\frac{[\alpha](t)}{[\alpha_0]^9} = \frac{[\alpha_0]^9}{[\alpha_0]^9} \{\exp - 2k_1 t\}. \quad (10)$$

Die gleichzeitig auch mittels Gaschromatographie verfolgte Bildung des Diketons **14** ermöglichte, mittels Gl. (11), $k_2 + k_3$ zu errechnen (die Differenz zu dem nach (9) berechneten k ergab k_4).

(8) eingesetzt in

$$\frac{d[(\pm)\text{-14}](t)}{dt} = (k_2 + k_3) [(\pm)\text{-9}] - k_6 [(\pm)\text{-14}]$$

führt zu

$$d[(\pm)\text{-14}] + k_6 [(\pm)\text{-14}] dt = (k_2 + k_3) [(-)\text{-14}]_0 \{\exp - kt\} dt$$

und ergibt, integriert,

$$[(\pm)\text{-14}](t) = \frac{[(-)\text{-9}]_0 (k_2 + k_3)}{k - k_6} (\{\exp - k_6 t\} - \{\exp - kt\}) \quad (11)$$

Durch Einsetzen der spez. Drehung $[\alpha]^{14}$ des entstandenen Diketons **14** und der bis dahin ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_1 , $k_2 + k_3$, k_4 , k_5 und k_6 in Gleichung (13) ergibt sich ein Wert für $k_2 - k_3$, welcher mit $k_2 + k_3$ die Werte für k_2 und k_3 liefert.

$$\frac{d[(+)\text{-14}](t)}{dt} = k_5 [(-)\text{-14}] + k_3 [(+)\text{-9}] + k_2 [(-)\text{-9}] - (k_5 + k_6) [(+)\text{-14}]$$

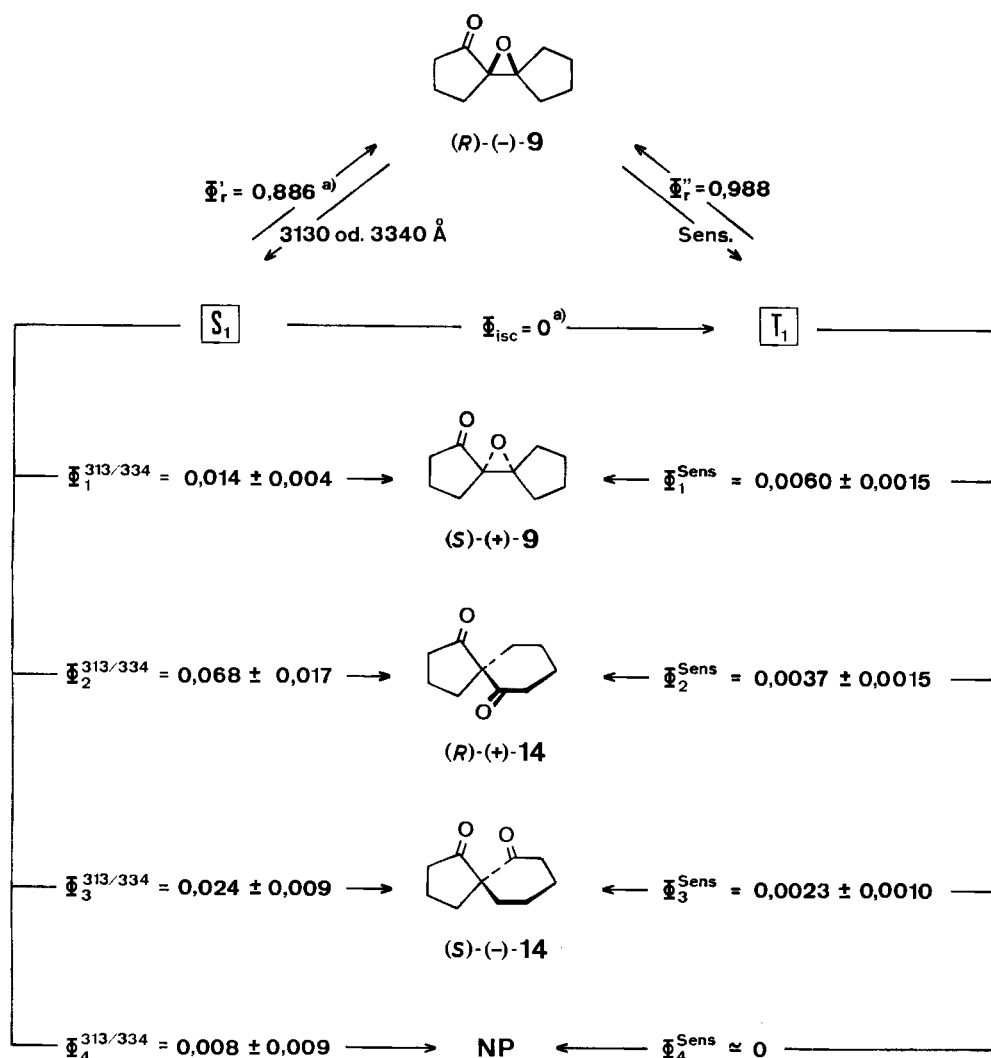
$$\frac{d[(-)\text{-14}](t)}{dt} = k_5 [(+)\text{-14}] + k_3 [(-)\text{-9}] + k_2 [(+)\text{-9}] - (k_5 + k_6) [(-)\text{-14}]$$

$$d[(+)\text{-14}] - [(-)\text{-14}] + (2k_5 + k_6) ([(+)\text{-14}] - [(-)\text{-14}]) dt = (k_2 - k_3) [(-)\text{-9}]_0 \{\exp - (2k_1 + k) t\} dt$$

ergibt, integriert,

$$[(+)\text{-14}](t) - [(-)\text{-14}](t) = \frac{[(-)\text{-9}]_0 (k_2 - k_3)}{(2k_5 + k_6 - 2k_1 - k)} (\{\exp - (2k_1 + k) t\} - \{\exp - (2k_5 + k_6) t\}) \quad (12)$$

Schema 7. Berechnete Quantenausbeuten der direkten Bestrahlung ($\Phi_i^{313/334}$) und der Sensibilisierung (Φ_i^{Sens}) bei +25° a)



a) Unter der Voraussetzung, dass $\Phi_{isc} = 0$, ergeben sich die im Schema aufgeführten $\Phi_i^{313/334}$ Werte. Im alternativen Extremfall mit $\Phi_r' = 0$ muss Φ_{isc} den Wert 0,896 annehmen (und damit $\Phi_1^{(*)313/334} = 0,0087$, $\Phi_2^{(*)313/334} = 0,065$, $\Phi_3^{(*)313/334} = 0,022$, $\Phi_4^{(*)313/334} = 0,008$). Dies geht aus den folgenden Bedingungen hervor: $\Phi_{isc} = \sum_i \Phi_i^{(*)T} + \Phi_r^{(*)s}$, wobei $\Phi_r^s / \Phi_i^{\text{Sens}} = \Phi_r^{(*)s} / \Phi_i^{(*)T}$, $\Phi_i^{(*)T} + \Phi_i^{(*)s} = \Phi_i^{313/334}$ und $\sum_i \Phi_i^{(*)313/334} + \Phi_{isc} = 1$.

Einsetzung der Gl. (11) und (12) in (7) ergibt:

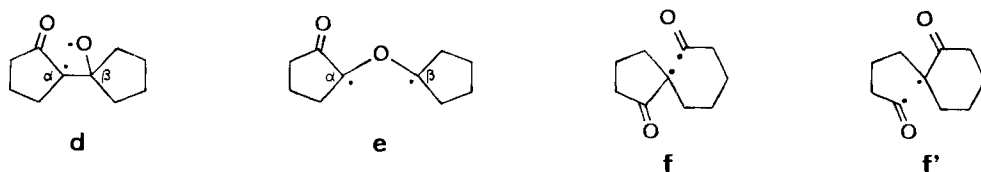
$$\frac{[\alpha]^{14}(t)}{[\alpha_0]^{14}} = \frac{[\alpha]_0^{14} (k_2 - k_3) (k - k_6)}{(k_2 + k_3) (2k_5 + k_6 - 2k_1 - k)} \cdot \frac{\{\exp - (2k_1 + k) t\} - \{\exp - (2k_5 + k_6) t\}}{\{\exp - k_6 t\} - \{\exp - kt\}} \quad (13)$$

Die auf dieser Basis ermittelten Φ_1^2 -Werte sind im Schema 4 zusammengestellt. (vgl. dazu auch die Tab.).

Die unterschiedlichen relativen Anteile der Φ_{1-3} -Werte an der chemischen Desaktivierung der Singulett- und Triplett-Anregungszustände von **9** dokumentieren, dass die drei Reaktionswege $(-)\text{-9} \rightarrow (+)\text{-9}$, $(+)\text{-}$ und $(-)\text{-14}$ – mindestens nicht ausschliesslich über ein Zwischenprodukt **d** (Schema 8, **d** entspricht **b** und **5** in den Schemata 1 und 2) ablaufen, das für beide Spin-Multiplizitäten identisch ist. Ferner gibt es aber auch jetzt noch keine Anhaltspunkte dafür, ob für die Racemisierung des Epoxyketons die $C_\alpha\text{-O}$ -Spaltung (vgl. **d**), welche für die Umlagerung notwendig ist, oder aber (eventuell nur zusätzlich) eine $C_\alpha\text{-C}_\beta$ -Spaltung (vgl. **e**; entspricht **6** im Schema 3) mit jeweiliger Recyclisation verantwortlich ist.

Die vorliegenden Resultate lassen aber die Möglichkeit offen, dass die Racemisierung von **9** und die Umlagerung zu **14** in der Singulett- und Triplettreaktion *zum Teil* über ein gemeinsames Zwischenprodukt vom Typ **d** erfolgen. Wenn man von der vereinfachenden Annahme ausgeht, dass **d** durch rasche Rotation um die $C_\alpha\text{-C}_\beta$ -Bindung ausschliesslich racemische Produkte (**9** und **14**) liefert, müssten noch zusätzlich parallele, stereospezifische Umlagerungen $[(-)\text{-9} \rightarrow (+)\text{-14}]$ aus dem singulett-angeregten Epoxyketon leichter ($\sim 48\%$ von $\Phi_{2+3}^{313/334}$) als im triplett-angeregten Fall ($\sim 23\%$ von Φ_{2+3}^{Sens}) eintreten. Realistischer dürfte aber die Interpretation sein, dass in einem gegebenen Diradical **d** die Umlagerung zu **14** schneller erfolgt als die Rotation um die $C_\alpha\text{-C}_\beta$ -Achse, und dass die Geschwindigkeitsdifferenz zugunsten der Umlagerung grösser ist in dem aus der Singulettreaktion erzeugten Zwischenprodukt **d** als im Triplettprodukt.

Schema 8



Tiefemperaturversuche mit $(-)\text{-9}$ in Isopentan/Methylcyclohexan-Glas und in Propanlösung bei -190° erwiesen sich als wenig geeignet, diese Fragestellung zu beantworten. In beiden Versuchsanordnungen wurden dieselben Umsätze zu **14** (7% nach 46 Std. Bestrahlung) und Racemisierungen (siehe Tab.) festgestellt, welche für zuverlässige nähere Auswertungen ungenügend waren. Unter denselben Reaktionsbedingungen erwies sich das Spirodiketon $(+)\text{-14}$ als photostabil. Die bei Raumtemperatur zu beobachtende Racemisierung dieser Verbindung lässt sich mit einer photolytischen α -Spaltung zu Diradikalen – vgl. **f** und **f'** [welche auch mögliche Zwischenprodukte der photochemischen Enollacton-Bildung (**23**) sind⁹⁾] – und anschließender Rekombination formulieren⁹⁾. Das Ausbleiben der Stereoisomerisierung

⁹⁾ Für analoge photochemische Stereoisomerisierungen an C_α von Cycloalkanonen siehe z. B. [16].

Photoinduzierte Änderungen der opt. Reinheit von (-)-9 und (+)-14

	Direkte Bestrahlung von (-)-9 (bei +25°) a)			Sensibilisierung von (-)-9 (bei +25°) c)
	(-)-9 + 0,5M 1,3-Cyclohexadien (bei +25°) a)	(-)-9 (bei -190°) b)		
Opt. Reinheit von 9/14:				
1. Experiment	0,81/0,32	0,81/0,32	0,96/0,91	0,53/0,14
2. Experiment	0,80/0,30		0,96/0,91	0,64/0,17
berechnet nach Gl. (70/73)	0,81/0,31 ±0,05 ±0,01		0,96/0,91 ±0,05 ±0,01	0,58/0,16 ±0,05 ±0,02
	Direkte Bestrahlung von (+)-14 (bei +25°) a)			Sensibilisierung von (+)-14 (bei +25°) c)
	(+)-14 + 0,5M 1,3-Cyclohexadien (bei +25°) a)	(+)-14 (bei -190°) b)		
Opt. Reinheit von 14:				
1. Experiment	0,54	0,54	1,0	0,84
2. Experiment	0,56		1,0	0,85
berechnet nach Gl. (8)	0,55 ±0,01		1,0 ±0,01	0,84 ±0,02

a) > 3400 Å; Pentan; 30 Std.

b) > 3400 Å; Isopentan/Methylcyclohexan-(5:1)-Glas sowie Propanlösung; 46 Std.

c) 2537 Å; 5 · 10⁻³M 9 bzw. 14 + 7 · 10⁻²M Acetophenon in Acetonitril; 30 Std.

bei tiefer Temperatur mag auch hier mit der kleineren Entropie der Rekombination gegenüber der freien Rotation der Acylseitenkette in **f** und **f'** begründet sein.

Wir danken Herrn Prof. U. Wild, Physikalisch-chemisches Laboratorium ETH, Zürich, für wertvolle Diskussionsbeiträge.

Zur Ausführung dieser Arbeit standen Mittel des Schweiz. Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, der CIBA-GEIGY AG, Basel, und z. T. der Firmenich & Cie, Genf, zur Verfügung.

Experimenteller Teil

Ohne anderslautende Angaben gilt: Für die präparative Säulenchromatographie wurde Kieselgel Merck (Korngrösse 0,05–0,2 mm) in Stufensäulen verwendet. Zur Gaschromatographie (GC.) dienten Varian-Aerograph-Modelle A-90-P3 mit Hitzdrahtdetektor. Als Trägergas verwendete man Helium mit einer Geschwindigkeit von 120 ml/Min. für präparative (10' × 3/8") und 75 ml/Min. für analytische Säulen (5' × 1/4"); Säulenfüllungen: Chromosorb G (80–100) AW-DMCS mit 5–20% Silicone Gum Rubber SE-30 (Methyl) oder 5–15% Silicone (Fluoro) GF-1 (FS 1265). Die Sdp. und Smp. sind nicht korrigiert. Für Kugelrohrdestillationen kleiner Substanzmengen ist die Ofentemperatur und für Destillationen über Vigreuxkolonnen der intern gemessene Siedebereich angegeben. Die Smp. wurden in offenen Kapillaren im Ölbad bestimmt. Die [α]_D-Werte wurden in einem 5-cm-Rohr mit einem lichtelektrischen Zeiss-Polarimeter bzw. in einem 10-cm-Rohr mit einem Perkin-Elmer-Polarimeter Modell 141 als Mittelwerte von mindestens drei Messungen eruiert. UV.-Spektren: λ_{max} in nm und ε-Werte in Klammern angefügt. IR.-Spektren: ν_{max} in cm⁻¹. NMR.-Spektren: 60 oder 100 MHz; δ-Werte bezogen auf internes (CH₃)₄Si. Abkürzungen: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet) und q (Quadruplett) für Spektren erster Ordnung, m (Multiplet) für Signalgruppen höherer Ordnung, br (breites, undeutlich strukturiertes Signal), J (Kopplungs-

konstante in Hz). Die integrierte Protonenzahl für die einzelnen Signale stimmt mit den jeweils angefügten Zuordnungen überein. *Massenspektren* (MS.): Die höchste Massenzahl entspricht dem Molekellion, die *kursiv* geschriebene dem Fragment mit grösster Signalintensität.

Synthese von Dispiro[4.0.4.1]-11-oxaundecan-1-on (9) und Spiro[4.5]decan-1,6-dion (14). – (\pm)-*Dispiro[4.0.4.1]-11-oxaundecan-1-on* (9). 10 g (66 mMol) 2-Cyclopentylidencyclopentanon (8) [9] wurden in einer Suspension von 14 g (77 mMol) *p*-Nitrobenzopersäure in 500 ml CHCl_3 36 Std. bei Zimmertemp. gerührt, das Gemisch darauf filtriert und das Filtrat nacheinander mit wässriger KJ-, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -, NaCl- (ges.), NaOH- (10%) und NaCl-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen der organischen Phase über Na_2SO_4 wurde erst das Lösungsmittel und dann der Rückstand destilliert. Man erhielt 8,8 g einer Fraktion von Sdp. 66–67°/0,15 Torr, die nach zwei Krist. aus Pentan 7,0 g (\pm)-9, Smp. 40°, lieferten. UV. (Pentan): 314 (35). IR. (CCl_4): 1750, 1408, 1203, 1162, 960. NMR. (CDCl_3): ca. 1,6–1,9 (8H)/*br*; ca. 2,0–2,2 (4H) + ca. 2,3–2,5 (2H)/2 *m*. MS.: 166, 137, 110, 95, 67, 55, 42.

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ Ber. C 72,26 H 8,49% Gef. C 72,21 H 8,57%

cis-(\pm)-*Dispiro[4.0.4.1]-11-oxaundecan-1-ol* (10). 5 g (30 mMol) (\pm)-9 in 500 ml CH_3OH wurden mit 2,5 g (65 mMol) NaBH_4 in 50 ml H_2O versetzt. Nachdem die Lösung 20 Min. bei Zimmertemp. gerührt worden war, engte man sie im Vakuum auf ca. $\frac{1}{4}$ Vol. ein, fügte 200 ml Äther zu, wusch mit ges. wässriger NaCl-Lösung und trocknete über Na_2SO_4 . Die frakt. Destillation des Rohproduktes ergab 4,0 g *cis*-(\pm)-10, Sdp. 40°/0,06 Torr. $n_D^{25} = 1,6440$. IR. (CCl_4): 3510, 1434, 1092, 930. Die Intensität der OH-Schwingung bei 3510 cm^{-1} blieb unverändert bei Konzentrationen von 10% (Schichtdicke 0,1 mm), 1% (1 mm) und 0,02% (50 mm). NMR. (CDCl_3): ca. 1,8 (14H)/*br*; 2,23/*d*, $J = 5$, HO–C(1); 3,95/*br q*, $J = \text{ca. } 5$, H–C(1); ($\text{CDCl}_3 + \text{D}_2\text{O}$): 3,95/*br t*, $J = \text{ca. } 5$, H–C(1). MS.: 168, 150, 84, 67, 55, 41.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ Ber. C 71,39 H 9,59% Gef. C 71,15 H 9,45%

Racemattrennung von *cis*-(\pm)-10. Eine Lösung von 1,0 g (6,6 mMol) *cis*-(\pm)-10 in 3 ml CHCl_3 wurde mit 1,5 g (6,9 mMol) (–)-Camphansäurechlorid [10] in 3 ml CHCl_3 versetzt. Unter Eiskühlung tropfte man 3 ml Pyridin zu und liess über Nacht bei Zimmertemp. stehen. Nach der üblichen Aufarbeitung (2N HCl, ges. NaHCO_3 , ges. wässrige NaCl-Lösung, Na_2SO_4) wurde das Rohgemisch in Äther gelöst, worauf 650 mg (–)-Ester 11 auskristallisierten; Smp. 159° (Zers., 2× krist. aus Äther). $[\alpha]_D = -27 \pm 2^\circ$ ($c = 5$ in CHCl_3). IR. (CHCl_3): 1060, 1102, 1165, 1270, 1740, 1785, 3570 (C=O Oberton). NMR. (CDCl_3): 1,0 (3H) + 1,15 (6H)/2 *s*, H_α –C(*tert.*); 5,46/*br t*, H–C(1). MS.: 348 ($\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_5^+$), 136.

Durch Chromatographie der Mutterlauge an 95 g Kieselgel mit Benzol/Äther 5:1 wurden weitere 30 mg (–)-Ester 11 isoliert sowie 440 mg (+)-Ester 11; Smp. 135° (2× krist. aus Äther/Pentan). $[\alpha]_D = +12,6 \pm 0,5^\circ$ ($c = 5$ in CHCl_3). NMR. (CDCl_3): 1,0 + 1,11 + 1,16/3 *s*, H_β –C(*tert.*); 5,46/*br t*, H–C(1). IR.- und MS.-Spektren praktisch deckungsgleich mit denjenigen des (–)-Diastereomeren 11.

1,0 g des (–)-Esters 11 wurde 24 Std. bei Zimmertemp. in einem Gemisch von 30 ml Pentan und 20 ml 5proz. wässriger KOH-Lösung unter kräftigem Schütteln hydrolysiert. Die Aufarbeitung erfolgte durch Zugabe von Äther, Sättigung der wässrigen Phase mit NaCl und Neutralwaschen der organischen Phase mit ges. wässriger NaCl-Lösung. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 und Abdampfen des Lösungsmittels wurde bei 60–65°/0,2 Torr im Kugelrohr destilliert: 390 mg (1*R*, 5*S*)-(–)-*Dispiro[4.0.4.1]-11-oxaundecan-1-ol* (10); $[\alpha]_D = -44 \pm 2^\circ$ ($c = 0,2$ in CHCl_3). Ausgehend vom (+)-Ester 11 wurde in analoger Weise nach 15 Std. Reaktionsdauer (1*S*, 5*R*)-(+)-*Dispiro[4.0.4.1]-11-oxaundecan-1-ol* (10) erhalten; $[\alpha]_D = +44 \pm 2^\circ$ ($c = 0,2$ in CHCl_3). Beide Enantiomeren waren mittels IR. (CCl_4) und NMR. (CDCl_3) nicht von *cis*-(\pm)-10 unterscheidbar.

Gemische von je 42 mg (0,25 mMol) (–)-10 bzw. (+)-10 sowie 68 mg (0,25 mMol) Methoxyphenyl-trifluormethylsigssäurechlorid (hergestellt aus der (+)-Säure) wurden in je 0,2 ml CCl_4 gelöst und nach Zugabe von 0,1 ml Pyridin über Nacht bei Zimmertemp. stehengelassen. Nach der üblichen Aufarbeitung der beiden Ansätze erhielt man die entsprechenden diastereomeren Ester (1*R*, 5*S*)-12 [IR. (CCl_4): 1170, 1190, 1753. NMR. (CDCl_3) des Rohproduktes; ^1H : 1,4–2,1 (14H)/*m*; 3,65/leicht aufgespaltenes *s*, H_β –CO; 5,3/*br t*, H–C(1); 7,3–7,6/*br*, arom. H; $^{19}\text{F}^5$): +90,15/*s*. MS.: 384 ($\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{F}_3\text{O}_4^+$), 189] und Ester (1*S*, 5*R*)-12 [NMR. (CDCl_3) des Rohproduktes; ^1H : 1,4–2,1

(14H)/m; 3,55/leicht aufgespaltenes s, H₃-CO; 5,3/br t, H-C(1); 7,3-7,6/br, arom. H; ¹⁹F⁵): +89,90/s. IR. und MS. praktisch deckungsgleich mit denjenigen von (1R,5S)-12].

Bestimmung der abs. Konfiguration von (-)-10. Eine Lösung von 33,6 mg (0,2 mMol) (-)-10 und 124 mg (0,4 mMol) (±)-α-Phenylbuttersäureanhydrid in 1 ml Pyridin wurde über Nacht bei Zimmertemp. stehengelassen. Dann gab man bis zur leichten Trübung einige Tropfen H₂O zum und liess für weitere 2 Std. stehen. Das Gemisch wurde in Benzol aufgenommen und nacheinander mit wässrigen 2N HCl- und KOH-Lösungen geschüttelt. Die verbleibende organische Phase (Neutralteil) wurde mit H₂O neutral gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft. Das Produkt (O-α-Phenylbutyryl-(-)-10) besass [α]_D = -48,5° (c = 2 in Benzol). Der alkalische Extrakt ergab nach der Aufarbeitung (HCl/Benzol) und Destillation des Rohprodukts im Kugelrohr bei 90°/0,01 Torr 72 mg (0,44 mMol) α-Phenylbuttersäure; [α]_D = +12,5° (c = 2 in Benzol).

(R)-(-)- und (S)-(+)-Dispiro[4.0.4.1]-71-oxaundecan-1-one (9). Eine Lösung von 420 mg (2,5 mMol) (-)-10 in wenig CH₂Cl₂ wurde bei Zimmertemp. zu 4 g (50 mMol) Pyridin und 2,5 g (25 mMol) CrO₃ in 50 ml CH₂Cl₂ getropft (CH₂Cl₂ wurde erst durch basisches Al₂O₃, Akt. I, filtriert). Nach 30 Min. wurden 200 ml Äther zugefügt und nach weiteren 10 Min. durch Celit filtriert. Das Filtrat wurde im Vakuum eingedampft, der Rückstand in Äther aufgenommen und nach kurzem Ausschütteln mit 2N HCl und ges. wässriger NaHCO₃-Lösung mit H₂O neutral gewaschen. Chromatographie an der 200fachen Menge Kieselgel reinest mit Hexan/Äther 1:1 lieferte ein Präparat, das im Vakuum destilliert und bei -20° aus Pentan kristallisiert wurde: 230 mg (-)-9, Smp. 40°. [α]_D = -82 ± 5° (c = 0,2 in CHCl₃). CD. (Isooctan)⁶: Δε = -0,05 (349 nm), +0,51 (337), +1,01 (324), +1,00 (312), +0,73 (303), -4,39 (214); (CH₃CN): Δε = -0,01 (346 nm), +0,75 (Schulter, 333), +1,59 (311), +1,53 (309), -4,07 (213); (2-Methyltetrahydrofuran; vgl. Fig. 1): Δε = -0,05 (351 nm), +0,75 (337), +1,49 (323), +1,52 (313), +1,10 (302), -2,20 (230). ORD. (vgl. Fig. 1)⁶: [α] = +122° (365 nm), +1180° (341), +860° (330), -655° (317), -2840° (278), -5460° (240).

Das (-)-Epoxyketon 9 wurde in analoger Weise aus (+)-10 hergestellt; [α]_D = +82 ± 5° (c = 0,2 in CHCl₃) nach der Vakuumdestillation.

(±)-Spiro[4.5]decan-1,6-dion (14). 5 g 13 (Smp. 59–60°) [13] wurden 2 Std. in Polyphosphorsäure (hergestellt aus 25 ml Orthophosphorsäure + 25 g P₂O₅) auf 100° erhitzt. Das Gemisch wurde darauf auf Eis gegossen, mit Äther extrahiert und die organ. Phase mit wässriger NaHCO₃-Lösung und H₂O gewaschen. Chromatographie des Rohproduktes mit Hexan/Äther 2:1 an 200 g Kieselgel lieferte 1,5 g (±)-14; Sdp. 50°/0,03 Torr. UV. (Pentan): 310 (108); (C₂H₅OH): 299 (80). IR. (CCl₄): 1057, 1120, 1272, 1317, 1335, 1408, 1420, 1445, 1700, 1735. NMR. (CDCl₃): 1,4–2,9/m. MS.: 166, 138, 110, 95, 55.

C₁₀H₁₄O₂ Ber. C 72,26 H 8,49% Gef. C 72,16 H 8,50%

2,4-Dinitrophenylhydrazon-Derivat 15. Eine konz. Lösung von (±)-14 in CH₂OH wurde mit der 3fachen Menge einer ges. methanolischen Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Hydrochlorid versetzt. Die sofort ausgefallenen gelben Kristalle wurden mit CH₃OH gewaschen und aus CH₂Cl₂/CH₃OH umkristallisiert: Smp. 194–196°. IR. (CHCl₃): keine Carbonylbande. NMR. (CDCl₃): 3,20/s, H₃-CO; 7,40/d, (J = 8,5) + 8,30/dd, (J = 2,5/8,5) + 8,60/d, (J = 2,5), arom. H. MS.: 360, 329, 325, 311, 279, 195, 178, 163, 149, 121.

C₁₇H₂₀N₄O₅ Ber. C 56,66 H 5,59 N 15,55% Gef. C 56,60 H 5,62 N 15,57%

(±)-6-Hydroxy-spiro[4.5]decan-1-one cis-16 und trans-16. 2,6 g (15,7 mMol) (±)-14 in 150 ml Tetrahydrofuran wurden 45 Min. mit 210 mg (5,6 mMol) NaBH₄ in 20 ml H₂O bei Zimmertemp. reduziert. Das bei der üblichen Aufarbeitung resultierende Rohgemisch wurde in Hexan/Äther 1:2 an 440 g Kieselgel chromatographisch in zwei Fraktionen aufgetrennt, die nach der Kugelrohrdestillation bei je 85–90°/0,15 Torr aus 1,4 g (±)-cis-16 [IR. (CCl₄): 1047, 1163, 1722, 3500 (breit). NMR. (CDCl₃): 3,70/m, H-C(6). MS.: 168 (C₁₀H₁₆O₂⁺), 97] und 0,4 g (±)-trans-16 [IR. (CCl₄): 1015, 1060, 1167, 1730, 3500 (breit), 3620. NMR. (CDCl₃): 3,85/m, H-C(6). MS.: praktisch deckungsgleich mit demjenigen von cis-16] bestanden. Die Intensität der OH-Schwingung bei 3500 cm⁻¹ im IR.-Spektrum (CCl₄) von cis-16 blieb bei Konzentrationen von 10% (Schichtdicke 0,1 mm), 1% und 0,02% (50 mm) unverändert, während dem sich die 3500 cm⁻¹-Bande von trans-16 mit zunehmender Verdünnung verkürzte (bei praktisch gleichbleibender Intensität der 3620 cm⁻¹-Bande).

Racemaitrennung von (\pm)-cis-16. Eine Lösung von 1,35 g (8 mMol) (\pm)-cis-16 in 4 ml CHCl_3 wurde mit 2,0 g (9,2 mMol) (-)-Camphansäurechlorid in 4 ml CHCl_3 versetzt. Unter Eiskühlung tropfte man 4 ml Pyridin zu und liess über Nacht bei Zimmertemp. stehen. Nach sukzessivem Waschen mit 2N HCl, NaHCO_3 -Lösung und H_2O wurde über Na_2SO_4 getrocknet und der Eindampfrückstand mit Hexan/Äther 1:2 an 440 g Kieselgel in 1,0 g (-)-Ester 17 [Smp. 152° (2 \times krist. aus Äther). $[\alpha]_D = -18,5 \pm 0,5^\circ$ ($c = 5$ in CHCl_3). IR. (CCl_4): 1738, 1800. NMR. (CDCl_3): 1,0+1,09+1,13/3 s, drei $\text{H}_3\text{-C(tert.)}$; 5,0/m, H-C(6). MS.: 348 ($\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_5^+$), 150] und 1,2 g (+)-Ester 17 [Smp. 133° (2 \times krist. aus Äther). $[\alpha]_D = +5,8 \pm 0,2^\circ$ ($c = 5$ in CHCl_3). IR. (CCl_4): 1735, 1800. NMR. (CDCl_3): 0,97+1,08+1,13/3 s, drei $\text{H}_3\text{-C(tert.)}$; 5,0/m, H-C(6). MS.: praktisch deckungsgleich mit MS. von (-)-17] aufgetrennt.

(R)-(+)- und (S)-(-)-Spiro[4,5]decan-1,6-dione (14). 740 mg (2,1 mMol) (-)-17 wurden über Nacht in 80 ml sied. abs. Äther mit 1,2 g (31 mMol) LiAlH_4 reduziert. Die Aufarbeitung erfolgte durch Zugabe von etwas ges. wässriger NH_4Cl -Lösung, 2N H_2SO_4 , wasserfreiem MgSO_4 und Celit. Nach aufeinanderfolgender Filtration durch Celit und Kieselgel reinst dampfte man ein und löste den Rückstand in 30 ml Aceton. Bei -10° tropfte man 1,4 ml einer CrO_3 -Lösung (100 g CrO_3 in 100 ml konz. H_2SO_4 + 250 ml H_2O) zu, fügte nach 10 Min. Benzol hinzu und filtrierte durch Celit. Nach Eindampfen des Filtrats im Vakuum lieferte die Kugelrohrdestillation des Rohprodukts bei 63°/0,05 Torr 225 mg (R)-(+)-14. $[\alpha]_D = +185 \pm 5^\circ$ ($c = 0,2$ in CHCl_3), +230° ($c = 0,2$ in Isooctan). CD. (2-Methyltetrahydrofuran; Temp. +26° und +100°): $\Delta\epsilon = +1,81$ (333 nm), +5,15 (312), +1,19 (279), -1,53 (220); (Temp. -152°): $\Delta\epsilon = -0,13$ (339 nm), +0,57 (330), +3,85 (313), +4,00 (307), +2,60 (297), +1,25 (287), -0,14 (240) (vgl. Fig. 2). ORD. (2-Methyltetrahydrofuran): $[\alpha] = +1240^\circ$ (365 nm), +4900° (332), +4900° (327), -5580° (292), -4450° (247), -7700° (220) (vgl. Fig. 2).

Ausgehend von (+)-17 wurde in analoger Weise (S)-(-)-14 hergestellt. $[\alpha]_D = -185 \pm 5^\circ$ ($c = 0,2$ in CHCl_3), -230° ($c = 0,2$ in Isooctan).

NaBH_4 -Reduktion von (-)-14. 180 mg (1,1 mMol) (-)-14 von 47proz. opt. Reinheit wurde 1 Std. in 10 ml abs. Tetrahydrofuran mit 30 mg (0,8 mMol) NaBH_4 bei Zimmertemp. reduziert. Nach Zugabe von etwas Aceton und verd. H_2SO_4 wurde mit ges. wässriger NaCl -Lösung neutralgewaschen, über MgSO_4 getrocknet und eingedampft. Das Rohgemisch wurde chromatographisch an 35 g Kieselgel reinst mit Hexan/Äther 1:2 in zwei Fraktionen aufgetrennt, die nach Kugelrohrdestillation 30 mg (5S,6S)-16 ($[\alpha]_D = -3,55^\circ$, $c = 0,6$ in CHCl_3) und 10 mg (5S,6R)-16 lieferten.

Das Präparat (5S,6R)-16 wurde direkt mit CrO_3 in Aceton/ H_2SO_4 / H_2O zu (-)-Diketon 14 zurückoxydiert, wobei wiederum eine opt. Reinheit von 47% gemessen wurde.

Das Hydroxyketon (5S,6S)-(-)-16 wurde in CCl_4 /Pyridin mit Methoxy-phenyl-trifluormethylsigsäurechlorid (hergestellt aus der (+)-Säure) zum Ester 18 umgesetzt. Nach 15 Std. Reaktionsdauer bei Zimmertemp. lieferte die Aufarbeitung ein Gemisch der diastereomeren Ester 18. IR. (CCl_4): 1171, 1188, 1743. MS.: 384 ($\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{F}_3\text{O}_4^+$), 189, 151. NMR. (CDCl_3) des Rohproduktes; ^1H : 1,1–2,4 (14H)/m; 3,46 (5S,6S-18) + 3,58 (5S,6S)/2 leicht aufgespaltene s, $\text{H}_3\text{-CO}$; 4,87 (5R,6R-18) + 4,97 (5R,6R-18)/2 dd, $J_{6,7} = 5$ und 9, H-C(6); 7,3–7,6/br, arom. H; ^{19}F : +90,61 (5R,6R-18) + +90,85 (5S,6S)/2 leicht aufgespaltene s; Signalintensitäten 5R,6R: 5S,6S = 1:2,45.

UV.-Bestrahlungen. – *Versuchsanordnungen:* A) Das Bestrahlungsgut wurde auf die erforderliche Anzahl kalibrierter Pyrexröhrchen (maximal 12 Proben; innerer Durchmesser 1,2 cm, Inhalt 15 ml) verteilt, die in einem Drehteller-Reaktor bei 25° unter magnetischer Rührung um den zentral angeordneten UV.-Brenner rotierten. Der Brenner (250-W-Hg-Hochdruckbrenner Philips) war in einem wassergekühlten, zylindrischen Pyrexfinger befestigt, welcher mit einem zusätzlichen äusseren Mantel von 0,8 cm Schichtdicke zur Aufnahme einer der folgenden Filterlösungen ausgerüstet war. Wellenlängenbereich $\geq 3130 \text{ \AA}$: wässrige 0,05proz. KH-Phthalatlösung [opt. Dichte: 1,5 (295 nm), 0,6 (300), 0,05 (310)]. $> 3400 \text{ \AA}$: 750 g NaBr + 7 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ pro Liter H_2O [opt. Dichte: 1,5 (340 nm), 0,6, (345), 0,03 (360)].

B) Sensibilisierungsversuche wurden ebenfalls im Drehteller-Reaktor ausgeführt, wobei als Lichtquelle jedoch zwei Hg-Niederdruckbrenner NK 6/20 Hanau (Hauptemission: 2537 Å) dienten. Die Lösungen wurden in kalibrierten Quarzröhrchen (innerer Durchmesser 1,4 cm, Inhalt 13 ml) in einem 3fachen Gefrier-Pump-Tau-Zyklus an einer Hg-Diffusionspumpe bei 10^{-5} Torr

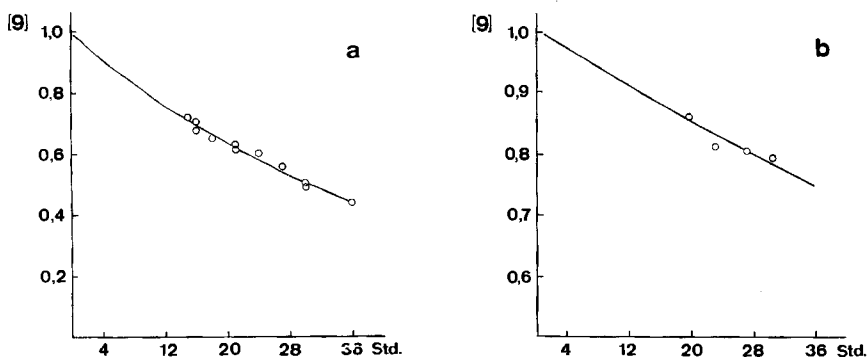
entgast und unter Vakuum eingeschmolzen. Für Versuche, die Probeentnahmen für GC. während der Bestrahlung erforderten, wurden Quarzröhrchen verwendet, die mit seitlichen, vakuumfesten Anschlüssen zum Einführen von Kolbenspritzen versehen waren, und die vor dem Abschmelzen mit Argon auf Normaldruck gebracht wurden.

C) Für Tieftemperaturversuche befand sich das Bestrahlungsgut in einem zylindrischen Gefäß mit zentral angeordnetem Brenner, der in einem wassergekühlten (+28°) Pyrexfinger befestigt war, welcher von einer Filterschicht (0,8 cm Schichtdicke) und zwecks Isolation von einer hochevakuierten äussersten Schicht umschlossen war. Für Brenner und Filterlösung (> 3400 Å) siehe A). Die Kühlung erfolgte von aussen mit flüssigem Stickstoff (ca. –190°).

Bestrahlungen des Epoxyketons 9. a) Die direkten Bestrahlungen von **9** bei 25° wurden in der Versuchsanordnung A mit $\lambda > 3400 \text{ \AA}$ und 0,02M Lösungen in Pentan durchgeführt. Zur quantitativen Erfassung der Umlagerung **9** → **14** (Fig. 3a) mittels GC. wurde $7 \cdot 10^{-4} \text{ M } n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$ als interner Standard zugefügt. Die spez. Drehungen von **9** und **14** wurden nach deren Reindarstellung durch Chromatographie an der 200fachen Menge Kieselgel reinst mit Hexan/Äther 2:1 und anschliessender Kugelrohrdestillation am Vakuum bestimmt. Aus einem Ansatz von 30stdg. Bestrahlung mit 150 mg (–)-**9** konnten so z. B. 57 mg (–)-**9** (opt. Reinheit 81%) und 44 mg (+)-**14** (opt. Reinheit 32%) gewonnen werden (GC.-Analyse des Reaktionsgemisches: 47% **9**, 40% **14**; siehe ferner Tab.).

Fig. 3. Umsatz des Epoxyketons **9**: direkte Bestrahlung (a) und Sensibilisierung (b)

Ausgezogene Linie: berechnet nach Gl. 9



b) Triplettlöschversuche wurden mit 0,02M **9** und 0,5M frisch dest. 1,3-Cyclohexadien in Pentan wie unter a) beschrieben (Chromatographie an der 700fachen Menge Kieselgel reinst bezüglich eingesetztem **9**) durchgeführt. Der Dienzusatz zeigte keinen Löscheffekt auf den Umsatz und Racemisierung von **9**. Nach einer 30stdg. Bestrahlung von 80 mg (–)-**9** wurden 18 mg (–)-**9** (opt. Reinheit 81%) und 23 mg (+)-**14** (opt. Reinheit 32%) isoliert.

c) $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ M } \mathbf{9}$ wurde 46 Std. einerseits in Isopentan/Methylcyclohexan-(5:1)-Glas und andererseits in Propanlösung (Epoxyketon vorerst in wenig Isopentan/Methylcyclohexan gelöst) in der Versuchsanordnung C bestrahlt. Laut GC.-Analyse (interner Standard: $5 \cdot 10^{-3} \text{ M } n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$) betrug der Umsatz von **9** in beiden Fällen 7%. Zur Aufarbeitung wurde jeweils eingedampft, an der 200fachen Menge Kieselgel reinst mit Hexan/Äther 2:1 chromatographiert und im Kugelrohr am Vakuum destilliert. Aus einem Ansatz mit 100 mg (–)-**9** wurden so z. B. 45 mg (–)-**9** (opt. Reinheit 95%) und 4 mg (+)-**14** (opt. Reinheit 91%) isoliert. Die Resultate für die Versuche im Glas und in Lösung waren identisch.

d) Zu Sensibilisierungszwecken wurden Lösungen von $5 \cdot 10^{-3} \text{ M } \mathbf{9}$, $7 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ Acetophenon und $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M } n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$ (interner GC.-Standard) in CH_3CN in der Versuchsanordnung B 30 Std. bei 25° bestrahlt. Zur quantitativen Erfassung des Umsatzes mittels GC. (Fig. 3b) wurden Proben von 300–400 μl im Vakuum eingedampft und in Ätherlösung eingespritzt. Nach 30stdg. Bestrahlung zeigte die GC.-Analyse 76% **9** und 21% **14**. Die spez. Drehungen wurden nach der Chromato-

graphic an der 700fachen Menge (bezüglich eingesetztem **9**) Kieselgel reinst mit Hexan/Äther 3:1 und Kugelrohrdestillation am Vakuum bestimmt. Aus 100 mg (-)-**9** konnten so z. B. 25 mg (-)-**9** (opt. Reinheit 64%) und 16 mg (+)-**14** (opt. Reinheit 17%) isoliert werden (siehe ferner Tab.).

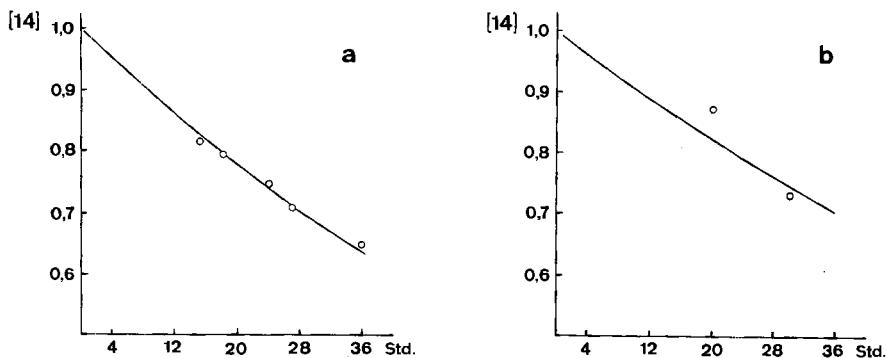
Bestrahlungen des Spirodiketons 14. a) Direkte Bestrahlungen von **14** bei 25° wurden in der Versuchsanordnung *A* mit $> 3400 \text{ \AA}$ und 0,02M Lösungen in Pentan (interner GC.-Standard: $10^{-3} \text{ M } n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$) durchgeführt (Fig. 4a). Die spez. Drehung von zurückgewonnenem **14** wurde nach Filtration durch Kieselgel reinst und nachfolgender Kugelrohrdestillation am Vakuum gemessen. In einem Ansatz von 10 mg (+)-**14** wurden so z. B. 5 mg (+)-**14** von 54proz. opt. Reinheit isoliert (GC.-Analyse des Reaktionsgemisches: 70% **14**; siehe ferner Tab.).

b) In einem Versuch mit 0,02M **14** und 0,5M frisch dest. 1,3-Cyclohexadien in Pentan (Versuchsanordnung *A*, $> 3400 \text{ \AA}$) wurde kein Triplettlöscheffekt beobachtet. Nach 30stdg. Bestrahlung von 20 mg (+)-**14** konnten 12 mg (+)-**14** von 54proz. opt. Reinheit zurückgewonnen werden.

c) Proben von je 14 mg ($1,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) (-)-**14** wurden in Isopentan/Methylcyclohexan-(5:1)-Glas und in Propanlösung in der Versuchsanordnung *C* bestrahlt. Die Resultate waren in beiden Fällen identisch: nach 46stdg. Bestrahlung war nach GC. kein Umsatz von **14** feststellbar und es konnten 9 mg (-)-**14** von 100proz. opt. Reinheit zurückgewonnen werden.

d) 30 mg (\pm)-**14** in 9 ml Pentan wurden 40 Std. bei 25° in der Versuchsanordnung *A* ($\geq 3130 \text{ \AA}$) bestrahlt. Nebst viel amorphem Niederschlag konnten chromatographisch nur 5 mg *Enollacton 23* isoliert werden. IR. (CCl_4): 1096, 1148, 1158, 1208, 1700, 1760. Das Produkt wurde direkt bei Zimmertemp. mit wässriger KOH-Lösung hydrolysiert. Nach dem Ausäthern der alkalischen Lösung und Ansäuern mit 2N H_2SO_4 wurde erneut mit Äther extrahiert, die zweite organische Phase mit ges. NaCl-Lösung neutral gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und der Eindampfrückstand im Kugelrohr destilliert. Das Destillat konnte mit einem Impfkristall der *Ketosäure 13* zur Kristallisation gebracht werden (Identifikation mittels IR.-Spektrn).

Fig. 4. Umsatz des Spirodiketons **14**: direkte Bestrahlung (a) und Sensibilisierung (b)
Ausgezogene Linie: berechnet nach Gl. 6



c) Zu Sensibilisierungszwecken wurde das Spirodiketon **14** und Acetophenon wie oben für das Epoxyketon **9** unter d) beschrieben eingesetzt. Aus 20 mg (-)-**14** konnten so z. B. nach 30stdg. Bestrahlung 12 mg (-)-**14** von 85proz. opt. Reinheit zurückgewonnen werden (GC.-Analyse: 74% **14**; siehe ferner Tab.).

Quantenausbeuten des Epoxyketon-(9)-Umsatzes (Φ_{beob}). Als Lichtquelle diente ein Hg-Höchstdruckbrenner Osram HBO 500 W/2, dessen Gehäuse auf einer opt. Bank mit einem Gittermonochromator Bausch & Lomb, Typ 33-86-45 (500 mm Brennweite, 1200 Striche/mm), verbunden war. Der Lichtbogen wurde, unter zusätzlicher Reflektion eines hinter dem Brenner montierten sphärischen Spiegels, durch zwei Quarzlinen mit dazwischengeschalteter Wasserkühlung (Quarz-zelle von 3 cm Schichtdicke) auf dem Eingangsschlitz des Monochromators abgebildet.

Die Epoxyketonlösungen wurden bei +25° 4 Std. (3130 und 3340 \AA ; $0,1 \text{ M } \mathbf{9}$ in Pentan) bzw. 16 Std. (2537 \AA ; $5 \cdot 10^{-3} \text{ M } \mathbf{9} + 7 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ Acetophenon in entgastem CH_3CN) bis zu einem Umsatz

von 10% bestrahlt, der mittels GC. (interner Standard: $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$) ermittelt wurde. Die aktinometrischen Bestimmungen wurden nach *Hatchard & Parker* [17] mit $6 \cdot 10^{-9}\text{M}$ K-Ferrioxalat-lösungen vor, während und nach jeder Bestrahlung durchgeführt.

UV.-Bestrahlung von 9,10-Oxido-decalon-(1) (19) und Spiro[4.5]decan-6,10-dion (20). – a) 100 mg **19** [18] wurden in 30 ml Pentan 40 Std. mit $\geq 3130 \text{ \AA}$ in der Versuchsanordnung *A* bestrahlt. Es bildete sich eine grössere Menge eines amorphen Niederschlags sowie nach GC. (QF-1, 160°) zwei neue Produkte. Das lösliche Reaktionsgemisch wurde durch Chromatographie an 14 g Kieselgel reinst mit Hexan/Äther 2:1 in drei Fraktionen aufgetrennt, welche anschliessend destilliert wurden: 15 mg **19**, wenige mg *Spiro[4.5]decan-6,10-dion (20)* [15] und 20 mg $\delta\text{-Cyclopentyliden-}\delta\text{-valerolacton (21)}$; Sdp. $65\text{--}70^\circ/0,05 \text{ Torr}$. IR. (CCl_4): 1055, 1135, 1155, 1220, 1703, 1760. NMR. (CDCl_3): ca. $1,5\text{--}2,0/\text{br} + 2,1\text{--}2,6/\text{br}$; $1,86 + 2,60/2 t$, $J = 6$. MS.: 166 ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2^+$), 137, 110, 96, 67, 55.

b) 58 mg **20**, das quantitativ durch Umlagerung von **19** im GC. (SE-30) gewonnen wurde, bestrahlte man 40 Std. in 17 ml Pentan mit $\geq 3130 \text{ \AA}$ in der Versuchsanordnung *A*. Chromatographie des Rohgemisches an 5 g Kieselgel reinst mit Hexan/Äther 2:1 und anschliessende Destillation der angefallenen zwei Fraktionen lieferte wenige mg Ausgangsmaterial sowie 23 mg *Enol-lacton 21*.

Alkalische Hydrolyse von 21. Nach der Behandlung von **21** mit wässriger KOH-Lösung (5%) wurde bei Zimmertemp. das alkalische Reaktionsgut erst ausgeäthert, dann mit $2\text{N H}_2\text{SO}_4$ angesäuert und erneut mit Äther extrahiert. Die zweite Ätherphase wurde mit ges. NaCl-Lösung neutral gewaschen, über MgSO_4 getrocknet, eingedampft und der Rückstand im Kugelrohrdestilliert: $\delta\text{-Cyclopentyl-}\delta\text{-oxo-n-valeriansäure (22)}$; IR. (CHCl_3): 1708, 2300–3400 (breit), 3500. MS.: 184 ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3^+$), 143, 115, 97, 87, 69, 55, 41.

Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium der ETH Zürich (Leitung: *W. Manser*) ausgeführt. Herrn PD Dr. *J. Seibl* danken wir für die Aufnahme und Diskussion der Massenspektren.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 70. Mitt.: *H. Wolf, H.-U. Gonzenbach, K. Müller & K. Schaffner*, *Helv.* 55, 2919 (1972).
- [2] *K. Schaffner*, *Angew. Chem.* 83, 180 (1971); Intern. Ed. (English) 10, 201 (1971).
- [3] a) *C. Lehmann, K. Schaffner & O. Jeger*, *Helv.* 45, 1031 (1962); b) *H. Wehrli, C. Lehmann, P. Keller, J. J. Bonet, K. Schaffner & O. Jeger*, *ibid.* 49, 2218 (1966); c) *H. Wehrli, C. Lehmann, T. Iizuka, K. Schaffner & O. Jeger*, *ibid.* 50, 2403 (1967); d) *J. Pfister, C. Lehmann & H. Wehrli*, *ibid.* 51, 1505 (1968); e) siehe auch *O. Jeger, K. Schaffner & H. Wehrli*, *Pure Appl. Chem.* 9, 555 (1964), und *O. Jeger & K. Schaffner*, *ibid.* 21, 247 (1970).
- [4] *J. P. Pete & M. L. Viriot-Villaume*, *Bull. Soc. chim. France* 1971, 3699; 1971, 3709.
- [5] *S. Bodfors*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 51, 214 (1918).
- [6] a) *C. K. Johnson, B. Dominy & W. Reusch*, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 3894 (1963); b) *C. S. Markos & W. Reusch*, *ibid.* 89, 3363 (1967).
- [7] *H. E. Zimmermann, B. R. Cowley, C.-Y. Tseng & J. W. Wilson*, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 947 (1964).
- [8] *D. Bauer, T. Iizuka, K. Schaffner & O. Jeger*, *Helv.* 55, 852 (1972); *K. Schaffner*, *Pure Appl. Chem.*, Suppl. 1, 405 (1971).
- [9] *O. Wallach*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 29, 2964 (1896); vgl. *J. Plešek*, *Coll. Czech. Comm.* 21, 368 (1956).
- [10] *H. Gerlach*, *Helv.* 51, 1587 (1968), und dortige Literaturhinweise.
- [11] *J. A. Dale, D. L. Dull & H. S. Mosher*, *J. org. Chemistry* 34, 2543 (1969).
- [12] *A. Horeau*, *Tetrahedron Letters* 1961, 506; 1962, 965; *A. Horeau & H. Kagan*, *Tetrahedron* 20, 2431 (1964).
- [13] *W. Hüchel & H. Naab*, *Ann.* 502, 146 (1933); *J. W. Cook & C. A. Lawrence*, *J. chem. Soc.* 1937, 817; *I. H. Nazarov & M. S. Burmistrova*, *Zhur. Obschchei Khim.* 20, 1304 (1950); *W. Herz*, *J. org. Chemistry* 22, 630 (1957).
- [14] *M. S. Newman*, *J. org. Chemistry* 31, 2171 (1966).

- [15] *H. Nozaki, Z. Yamaguti & R. Noyori*, *Tetrahedron Letters* 1965, 37; *R. C. Cookson, A. G. Edwards, J. Hudec & M. Kingsland*, *Chem. Commun.* 1965, 98.
- [16] *A. Butenandt, A. Wolff & P. Karlson*, *Chem. Ber.* 74, 1308 (1941); *H. Wehrli & K. Schaffner*, *Helv.* 45, 385 (1962), und dortige Literaturhinweise; *R. J. Chambers & B. A. Marples*, *Tetrahedron Letters* 1971, 3747, 3751.
- [17] *C. G. Hatchard & C. A. Parker*, *Proc. Roy. Soc. A* 235, 518 (1956).
- [18] *M. Hanck, C. E. Harding & J. L. Deroque*, *Chem. Ber.* 105, 421 (1972).

14. ESR. Spectra of Radical Anions in the Cyclazine Series

by **Fabian Gerson**¹⁾, **Joanna Jachimowicz**¹⁾, **B. Kowert**¹⁾ and **D. Leaver**²⁾

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel, Klingelbergstrasse 80,
4056 Basel, Switzerland, and

Department of Chemistry, University of Edinburgh, West Mains Road,
Edinburgh EH9 3JJ, Scotland

(13. IX. 72)

Summary. The ESR. spectra of the radical anions of three cyclazines are described. Their π -spin distributions are discussed in terms of simple MO theory and compared with those of structurally related species.

In this paper we report the results of ESR. studies on the radical anions of 6-azacycl[3,2,2]azine (I), 6-nitrocycl[3,2,2]azine (II) and cyclopenta[h]cycl[4,2,2]-azine (III)³⁾. These three compounds have been recently synthesized by *Jessep & Leaver* [1].

Experimental part. The radical anions I^{•-}, II^{•-} and III^{•-} can be prepared by both chemical and electrolytical methods. Electrolysis [N,N-dimethylformamide (DMF) as solvent and tetraethylammonium perchlorate as supporting salt] is, however, preferable to reaction with an alkali metal [potassium or sodium in 1,2-dimethoxyethane (DME)] for two reasons:

a) Controlled potential electrolysis inhibits the formation of diamagnetic dianions I²⁻, II²⁻, or III²⁻, if the applied voltage remains sufficiently low. In contrast, it is difficult to limit the alkali metal reduction to the uptake of only a single electron. This is particularly true for the cyclazines I and III, where the reaction with sodium or potassium favours the formation of the dianions.

b) The use of a relatively polar solvent (DMF) and bulky cations [(C₂H₅)₄N⁺] for electrolysis prevents the radical anions from closely associating with their gegenions. Such an association, which is known to complicate the ESR. spectra [2a], occurs when I^{•-}, II^{•-} and III^{•-} are produced by alkali metal reduction in nonpolar ethers (DME) with Na⁺ or K⁺ as gegenions.

The radical anions I^{•-} and II^{•-} are sufficiently stable to be conveniently studied at room temperature. On the other hand, the halflife of III^{•-} is only a few minutes at +25°, making low temperature studies desirable.

Results. Figs. 1, 2 and 3 show the ESR. spectra of the electrolytically generated radical anions I^{•-}, II^{•-} and III^{•-}, along with the computer-simulated derivative curves.

1) Universität Basel.

2) University of Edinburgh.

3) For the sake of continuity the nomenclature and numbering of the parent compound IV [6] has been retained. To conform with the IUPAC rules: IV becomes pyridino[6,1,2-*cd*]pyrrolizine; hence I is pyrazino[6,1,2-*cd*]pyrrolizine, II is 6-nitro-pyridino[6,1,2-*cd*]pyrrolizine and III is cyclopenta[4,5]azepino[7,1,2-*cd*]pyrrolizine.