

- [6] *D. J. Brown & S. F. Mason*, J. chem. Soc. 1956, 3443.
 [7] *J. Davoll & D. D. Evans*, J. chem. Soc. 1960, 5041.
 [8] *R. Beach & G. W. E. Plaut*, Tetrahedron Letters 1969, 3489; *R. M. Cresswell, T. Neilson & H. C. S. Wood*, J. chem. Soc. 1960, 4776.
 [9] *T. Masuda, T. Kishi & M. Asai*, Chem. pharmaceut. Bull. 6, 291 (1958).
 [10] *A. Suzuki, T. Miyagawa & M. Goto*, Bull. chem. Soc. Japan 45, 2198 (1972).
 [11] *W. Pfeleiderer*, Liebigs Ann. Chem. 747, 111 (1971).
 [12] *W. Pfeleiderer & D. Söll*, J. heterocycl. Chemistry 1, 23 (1964).
 [13] *R. Rieker*, Diplomarbeit, Universität Zürich 1970.
 [14] *E. Wiesenberger*, Mikrochemie 33, 51 (1948).
 [15] *R. Kuhn, K. Reinemund, F. Weygand & R. Ströbele*, Ber. deutsch. chem. Ges. 68, 1765 (1935).
 [16] *G. F. Maley & G. E. E. Plaut*, J. biol. Chemistry 234, 641 (1959).
 [17] *T. Masuda, T. Kishi, M. Asai & S. Kuwada*, Chem. pharmaceut. Bull. Japan 7, 366 (1959).
 [18] *A. Suzuki & M. Goto*, Bull. chem. Soc. Japan 44, 1869 (1971).
 [19] *C. H. Winestock, T. Aogaichi & G. W. E. Plaut*, J. biol. Chemistry 238, 2866 (1963); *W. Pfeleiderer*, Chem. Ber. 90, 2631 (1957).

21. Synthetische Übergänge von der Jonon- in die Damasconreihe

von **K. H. Schulte-Elte**, **B. L. Müller** und **Günter Ohloff**

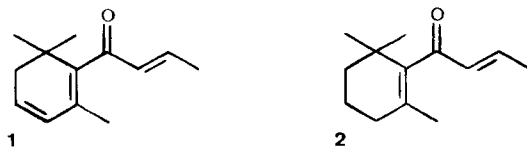
Firmenich & Cie, Forschungslaboratorium, Genf

(29. 11. 72)

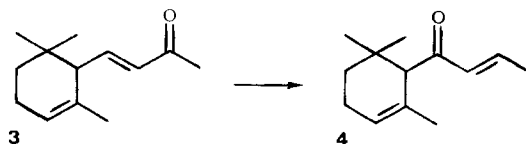
Summary. New preparative routes to the isomeric damascones (**2**, **4** and **9**) and β -damascenone (**1**) starting from the readily accessible ionone isoxazoles [11] are described. γ -Damascone (**9**) was prepared from **10** following the *Büchi-Vedéras* transformation [11], while α - and β -damascone (**4** and **2**) were obtained as the end products of the reaction sequence: β -aminodamascones [11] \rightarrow β -ketodihydrodamascones (**20** and **21**) \rightarrow β -hydroxydihydrodamascones (**24** and **25**). β -Damasconone (**1**), however, is formed from the epoxides of β -ionone isoxazole (**14**) by *Birch* reduction followed by treatment with acid.

The unusual behaviour towards metal hydrides of the crotonyl group in the damascones and damascenones is described.

Mit der Entdeckung [1] von β -Damasconon (**1**) [1] [2] [3] und β -Damascon (**2**) [3] in ätherischen Ölen setzten gleichzeitig Versuche zur präparativen Darstellung dieser für die Riechstoffchemie wichtigen Verbindungsklasse ein [1] [4] [5] [6] [7]. Ihre



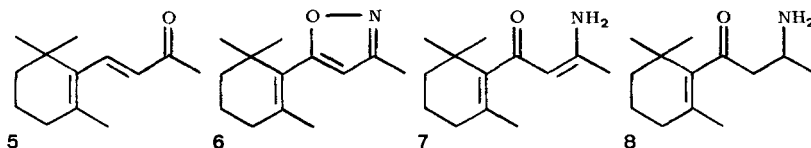
unmittelbare strukturelle Verwandtschaft mit den Jononen ebenso wie biogenetische Überlegungen hatten unser Laboratorium zu experimentellen Untersuchungen ange-



regt, mit dem Ziel, eine direkte Umkehrung des α,β -ungesättigten Carbonylchromophors (z. B. **3** \rightarrow **4**) auf chemischem Wege zu bewerkstelligen.

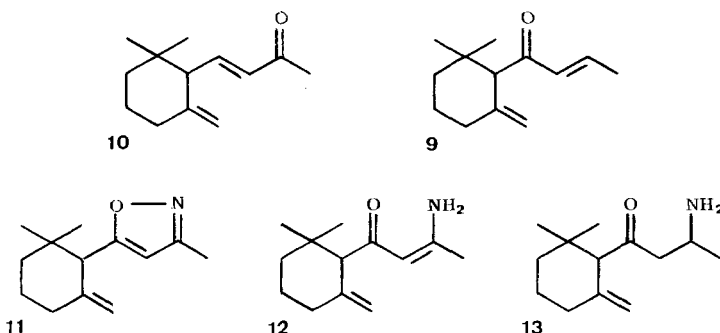
Die *Wharton-Reaktion* [8] erschien als die hierzu geeignete Methode. Ihre Anwendung auf die 7,8-Epoxyderivate¹⁾ des α - und γ -Jonons (**3** bzw. **10**) führte allerdings nur in geringer Ausbeute zu dem erwarteten α - bzw. γ -Damascon [4] [6]. Mit gleicher Zielsetzung untersuchte später *Rautenstrauch* [10] die *Meisenheimer-Umlagerung* des vom α -Jonol abgeleiteten N,N-Dimethylaminoxids zum α -Damascon (**4**). Auch in diesem Falle war die Umwandlung der funktionellen Gruppe prinzipiell möglich, allerdings blieben die Ausbeuten wegen der als Konkurrenz-Reaktion ablaufenden *Cope-Eliminierung* ebenfalls unter der Erwartung.

Büchi & Vederas [11] haben das Problem der Verschiebung der Carbonylgruppe von der 9- in die 7-Stellung¹⁾ auf die bisher eleganteste Weise gelöst. Das Isoxazol-derivat **6**, welches sich durch eine neuartige Oxydationsmethode aus dem Oxim

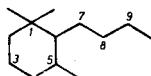


des β -Jonons (**5**) in 91proz. Ausbeute darstellen liess, konnte durch *Birch-Reduktion* direkt oder durch katalytische Hydrierung auf dem Umwege über das Enamin **7** glatt in das 9-Aminoketon **8** überführt werden. β -Damascon (**2**) entstand in ausgezeichneter Ausbeute, wenn man **8** mit Säuren behandelte oder einer Thermolyse aussetzte. Auf diese Weise wurden auch α -Damascon (**4**) und verschiedene ihrer methylhomologen Verbindungen dargestellt [11].

γ -Jonon (**10**) \rightarrow γ -Damascon (**9**). Ergänzend zu den Untersuchungen von *Büchi & Vederas* [11] berichten wir hier u.a. über die erfolgreiche Anwendung ihrer Methode zur Darstellung des γ -Damascons (**9**) [6] aus γ -Jonon (**10**), welche über die analogen Zwischenverbindungen **11**, **12** und **13** mit einer Gesamtausbeute von etwa 25% verläuft (vgl. dazu exp. Teil).

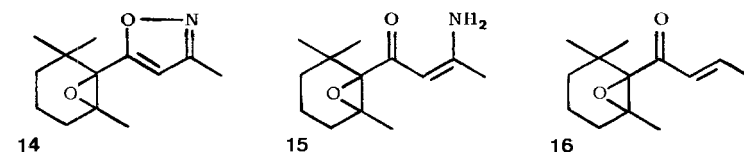


¹⁾ Es wird in dieser Arbeit die IUPAC-Nomenklatur angewendet [9].



Die Leichtigkeit der Hydrogenolyse der O-N-Bindung erlaubt auch hierbei eine einheitliche Überführung des Isoxazols **11** in das Aminodamascon **12** durch katalytische Hydrierung ohne nennenswerte Absättigung der semicyclischen Doppelbindung.

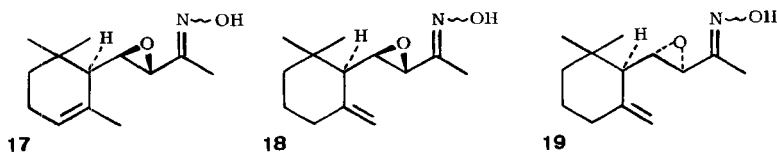
β -Jononisoxazol (6) \rightarrow β -Damasconon (1). Die Überführung des 3,4-Dihydro- β -jonons in β -Damasconon (**1**) mittels der *Büchi*-Umwandlung [11] stellt nicht allein wegen der in diesem Verfahren auftretenden *Birch*-Reduktionsstufe ein unüberwindliches Problem dar. In einer nur mässigen Ausbeute ($\leq 5\%$) hatte man stets die durch gleichzeitigen Angriff auf das 1,3-Diensystem gebildeten Damascone **2** und **4** im Verhältnis 5:1 erhalten [11]. Diese Schwierigkeiten lassen sich umgehen, wenn man die Reaktion über das in 90proz. Ausbeute aus **6** mit Persäuren darstellbare 5,6-Epoxyisoxazol **14** führt. Durch katalytische Hydrierung mittels *Raney*-Nickel in Gegenwart von etwas KOH bildete sich daraus quantitativ das Enaminoketon **15**.



Die weitere Reduktion von **15** mit Natrium in Ammoniak lieferte dann bei destillativer Aufarbeitung oberhalb 100° direkt und in ca. 50proz. Ausbeute das früher beschriebene 5,6-Epoxydihydro- β -damascon (**16**) [7], dessen Umwandlung in β -Damasconon (**1**) nach bekannter Verfahrensweise in 85proz. Ausbeute möglich ist. Hierbei ist als Vorstufe zu **16** das nicht gefasste Epoxid von **8** anzunehmen.

Beim Versuch einer direkten Überführung von **14** in **16** unter *Birch*-Bedingungen erhielt man dagegen Ausbeuten von nur 25–30% d. Th.

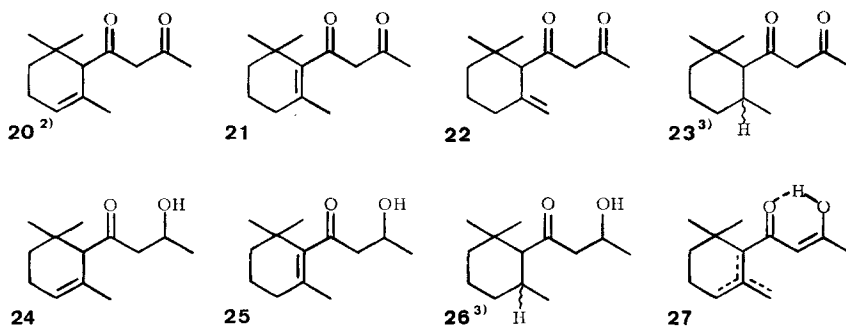
α , β -Epoxyjonone \rightarrow Jononisoxazole. Als eine Alternative zu *Büchis* Isoxazol-Synthese bot sich im Falle des α - und γ -Jonons (**3** bzw. **10**) ein Weg über ihre 7,8-Epoxyderivate¹⁾ [6] [12] an. Nach dieser bereits bekannten Methode [13] [14] war eine direkte Bildung der Jononisoxazole durch Säurebehandlung der Epoxyoxime **17**, **18** oder **19** zu erwarten. Dies war der Fall und konnte bereits durch Erhitzen mit katalytischen Mengen *p*-Toluolsulfonsäure in Benzol in einfacher Weise erreicht werden. Die Ausbeuten betragen 70% d. Th. und mehr. **11** wird bei diesem Ver-



fahren unabhängig von der Stereochemie der Ausgangsverbindungen **18** oder **19** in gleichem Masse gebildet.

Jonone \rightarrow 9-Ketodihydrodamascon \rightarrow Damascon. Die vermutliche biogenetische Beziehung der Damasconen zu den Jononen veranlasste uns, die chemische

Umwandlung der drei 1,3-Diketone **20–22**²⁾ in die entsprechenden Damascone zu untersuchen.



Alle drei Diketone wurden erwartungsgemäss aus ihren entsprechenden Enamin-ketonen (wie z. B. **7** und **12**) durch saure Hydrolyse in praktisch quantitativer Ausbeute erhalten. Sie liegen nach spektroskopischen Untersuchungen vollständig in der Enolform, wahrscheinlich als **27**, vor.

Die Verbindungen **20** und **21** konnten mit *Raney*-Nickel unter Normal- oder schwach erhöhtem Druck (≤ 5 Atm. H_2) in Ausbeuten über 72 bzw. 95% selektiv in die entsprechenden 9-Hydroxydihydrodamascone **24** bzw. **25** reduziert werden. Eine Absättigung der Ringdoppelbindungen erfolgt dabei nicht; sie tritt erst oberhalb von ~ 5 Atm. H_2 auf.

Das γ -Derivat **22** wird dagegen unter gleichen Hydrierungsbedingungen bevorzugt an der semicyclischen Doppelbindung angegriffen und liefert entweder das gesättigte Diketon **23**⁴⁾ oder, bei verlängerter Einwirkung von katalytisch angeregtem Wasserstoff, dessen Hydroxyketon **26**.

Eine Reduktion der 7-Ketogruppe wird dabei auch bei Anwendung von hohem Druck (~ 100 Atm. H_2) in keinem Fall beobachtet. Nach Modellbetrachtungen ist die Ursache hierfür hauptsächlich die starke sterische Abschirmung der 7-Stellung durch die drei Ringmethylgruppen.

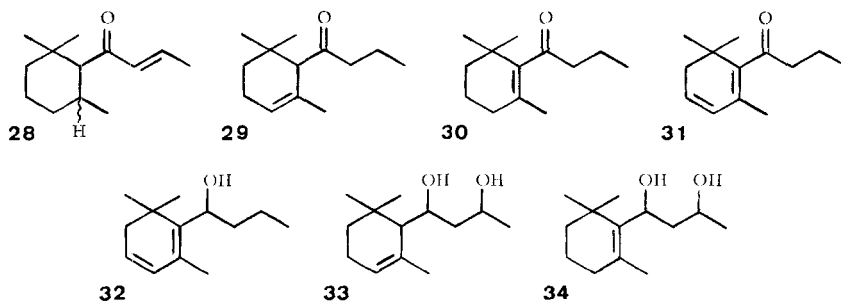
Ein etwas anderes Bild bietet dagegen der Verlauf der Reduktion von **20–23** mit $LiAlH_4$ oder $NaBH_4$. Neben den nur bei kurzer Einwirkungsdauer dieser Hydride fassbaren 9-Hydroxydamasconen **24–26** lassen sich im Reaktionsgemisch immer die Dihydroxyverbindungen und zusätzlich – besonders bei Einsatz von $NaBH_4$ – die Ketone **29** und **30** nachweisen. Von den gebildeten Diolen haben wir **33** und **34** als Diastereomereingemische rein isoliert. Sie werden mit überschüssigem $LiAlH_4$ leicht als die alleinigen Reaktionsprodukte erhalten. Dies ist insofern überraschend, als wir bei parallel angestellten Reduktionsversuchen mit β -Damasconen und den Damasconen auch bei längerer Einwirkung von $LiAlH_4$ in siedendem Diäthyläther keinerlei

²⁾ Das Diketon **20** war bereits früher bei der Untersuchung der α,β -Epoxyketon- \rightarrow Alkinon-Fragmentierung durch eine neuartige Umlagerung des 7,8-Epoxy- α -dihydrojonons dargestellt worden [15].

³⁾ Die stereochemische Zuordnung dieser und anderer 5,6-Dihydroverbindungen in der Damascon-Reihe soll Gegenstand einer weiteren Mitteilung sein.

⁴⁾ Ein 7-Oxotetrahydrojonon dieser Struktur, jedoch unbekannter Stereochemie, ist in einem anderen Zusammenhang von *Prelog & Frick* [16] beschrieben worden.

Damascolbildung feststellen konnten. Nach rasch erfolgter Absättigung der 8,9-Doppelbindung blieb unter diesen Bedingungen die Reaktion jeweils auf der Stufe des 8,9-Dihydrodamascenons (**31**) bzw. der 8,9-Dihydrodamascone **29** bzw. **30** stehen. Erst in Tetrahydrofuran trat bei 60° langsame Reduktion der 7-Ketogruppe unter Bildung der entsprechenden Alkohole ein. Ein Angriff auf die Ringdoppelbindungen wurde dabei nicht beobachtet. Das 8,9-Dihydro- β -damascenol (**32**) entstand z. B. auf diese Weise aus **1** oder **31** als praktisch alleiniges Reduktionsprodukt.



Das oben erwähnte, besonders bei Einsatz von NaBH_4 in Äthanol zu beobachtende Auftreten der Ketone **29** bzw. **30** unter den Reduktionsprodukten der Diketone lässt sich nach diesen Befunden dadurch erklären, dass die zunächst reduktiv gebildeten Hydroxyketone vom Aldoltyp unter den stark basischen Reaktionsbedingungen Wasser abspalten und anschliessend an der entstandenen 8,9-Doppelbindung hydriert werden.

Die Leichtigkeit der Dehydratation der 9-Hydroxyketone **24–26**, die sowohl mit basischen als auch sauren Reagentien festzustellen war, erlaubte auch ihre einfache und präparativ ergiebige Umwandlung in die gewünschten Damascone **4** bzw. **2**, die z. B. bei Anwendung von katalytischen Mengen *p*-Toluolsulfonsäure in siedendem Benzol mit Ausbeuten von mehr als 90% erfolgte. Dieses chemische Verhalten der Hydroxyketone wurde ebenfalls an Verbindungen der Damascon- und Damascenon-Reihe, die sich nur durch die Lage der Doppelbindung voneinander unterscheiden, von *K. Subrahmania Ayyar*, *R. C. Cookson* und *D. A. Kagi* beobachtet⁵⁾.

Wir danken Herrn Professor *G. Büchi* für die im Zusammenhang mit dieser Arbeit geführten Diskussionen sowie die Überlassung des Manuskriptes [11] vor seiner Drucklegung.

Experimenteller Teil

(unter Mitarbeit von Herrn *H. Moser*)

Allgemeines. Die gas-chromatographischen Trennungen der Substanzgemische erfolgten sowohl analytisch als auch präparativ an Carbowax-Glaskolonnen (15% auf Chromosorb 20M) in einem *Aerograph* Gas-Chromatographen der Fa. *Varian*. Trägergas: Helium. Für die Aufnahme der IR-, NMR- und Massenspektren s. [7]. Die NMR.-Spektren nahm man in CCl_4 -Lösung in Gegenwart von $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ (= 0 ppm) als internen Standard auf. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben, die Multiplizitäten wurden in Klammern gesetzt (*s* = Singulett, *d* = Dublett, *t* = Triplett, *m* = Multiplett).

⁵⁾ Wir danken Herrn Professor *R. C. Cookson* für die Bekanntgabe dieser Ergebnisse vor ihrer Publikation.

In den Massenspektren gaben wir jeweils das stärkste Signal einer Fragmentgruppe an; die in Klammern gesetzten Werte entsprechen dabei den relativen Intensitäten in % des Hauptsignals.

Die Schmelzpunkte (Smp.) wurden auf dem *Kofler*-Block bestimmt; sie sind nicht korrigiert. Die CH-Bestimmungen führte unser Mikrolaboratorium (Leitung: Dr. *F. Gautschi*) aus.

Ausgangsverbindungen. Von den als Ausgangsmaterial eingesetzten Jononen waren das α - und β -Isomere **3** bzw. **5** aus käuflichen Produkten rein dargestellt worden, während γ -Jonon (**10**) durch Cyclisation von Pseudojonon unter speziellen Bedingungen (vgl. [17]) erhalten wurde⁶⁾. Die α, β -Epoxide des α - und γ -Jonons wurden nach bekannten Methoden [6] [12], die Isoxazole des α - und β -Jonons nach den Angaben von *Büchi & Vederas* [11] dargestellt.

Beschreibung der Versuche

1. *γ -Jononoxim*. 30 g γ -Jonon wurden in 75 ml Äthanol zu einer Mischung von 12 g $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ und 22 g CH_3COONa in 30 ml Wasser gegeben und 30 Min. gerührt. Dann dampfte man das Äthanol weitgehend ab, fügte 30 ml H_2O und 60 ml Äther hinzu, rührte 90 Min. nach und extrahierte mit Petroläther. Die organische Phase wurde getrocknet und destilliert: 31,2 g praktisch reines γ -Jononoxim (*syn: anti* = $\sim 80:20$), Sdp. $120\text{--}130^\circ/10^{-2}$ Torr; $n_D^{20} = 1,5294$; $d_4^{20} = 0,970$.

2. *γ -Jononisoaxazol (11)*. a) Aus γ -Jononoxim. 8,5 g des vorstehend erhaltenen γ -Jononoxims wurden in 150 ml Tetrahydrofuran zu einer Mischung von 23,5 g KJ, 13,6 g NaHCO_3 und 10,9 g Jod gegeben und 4 Std. lang unter Lichtausschluss am Rückfluss gekocht. Durch Extraktion der erkalteten Lösung mit Petroläther wurden 8,4 g Rohprodukt erhalten. Kugelrohrdestillation (Sdp. $70\text{--}78^\circ/10^{-2}$ Torr) ergab 6,0 g gelbliches Öl, das neben **11** ($\sim 80\%$) eine bisher nicht untersuchte zweite Komponente ($\sim 20\%$) enthielt. Gas-chromatographisch gereinigtes **11** zeigte: $n_D^{20} = 1,5025$; $d_4^{20} = 1,005$.

$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NO}$ (205,3) Ber. C 76,05 H 9,33% Gef. C 76,02 H 9,50%

IR.-Spektrum: 890 (1790), 1640 und 3080 cm^{-1} (semicycl. Doppelbindung). NMR.-Spektrum:

$\text{>C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$, 0,92 ppm (2s; 6H); $\text{--N}=\overset{|}{\text{C}}\text{--CH}_3$, 2,21 ppm (s; 3H); $\text{--}\overset{|}{\text{C}}=\overset{|}{\text{C}}\text{--CH--}\overset{|}{\text{C}}\text{--}\overset{|}{\text{C}}\text{--}$, 3,3 ppm (s; H); $\text{>C}=\text{CH}_2$, 4,58 und 4,76 ppm (je 1 m; 2H); $\text{>C}=\overset{|}{\text{C}}\text{H}$, 5,75 ppm (s; 1H). MS.: M^+ 205 (23); m/e : 190 (13), 177 (25), 162 (8), 149 (10), 137 (100), 122 (10), 108 (15), 97 (13), 82 (15), 69 (63), 55 (13), 41 (50), 27 (38).

b) Aus den 7,8-Epoxydihydro- γ -jononoximen **18** und **19**. Je 2 g der weiter unten beschriebenen rohen Oxime **18** oder **19** wurden in 50 ml Benzol unter Zusatz von 0,5 g Toluolsulfonsäure am Wasserabscheider erhitzt. Nach ca. 3–4 Std. zeigte die Kontrolle einer entnommenen Probe vollständigen Umsatz an. Man wusch mit NaHCO_3 -Lösung neutral, trocknete mit Na_2SO_4 und destillierte. Es gingen in beiden Fällen 1,5 g (76% d. Th.) praktisch reines, vorstehend beschriebenes Isoxazol **11** über (Sdp. $72\text{--}74^\circ/10^{-2}$ Torr).

3. 9-Amino- γ -damascon (**12**). 4,1 g reines Isoxazol **11** wurden zusammen mit etwas Raney-Nickel und 0,2 g KOH bei $10\text{--}12^\circ$ in 50 ml Äthanol unter H_2 geschüttelt. Nach Aufnahme von 460 ml H_2 ($\sim 95\%$ d. Th.) wurde vom Katalysator filtriert, neutral gewaschen und im Kugelrohr bei 10^{-2} Torr destilliert. Man erhielt so 3,8 g praktisch reines **12**. Eine gas-chromatographisch weiter gereinigte Probe wies: $n_D^{20} = 1,5448$ und $d_4^{20} = 1,009$ auf.

$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{NO}$ (207,3) Ber. C 75,31 H 10,21% Gef. C 75,88 H 9,91%

IR.-Spektrum: 3400 cm^{-1} (breite Bande der Aminogruppe); 1620 cm^{-1} (Carbonylkonjugation); 888 (1790) cm^{-1} (semicyclische Doppelbindung). MS.: M^+ 207 (3); m/e : 163 (1), 150 (1), 136 (2), 123 (2), 109 (3), 93 (3), 84 (100), 69 (8), 55 (3), 41 (9), 29 (2).

4. 9-Amino-8,9-dihydro- γ -damascon (**13**). Zu einer bei -40° bereiteten Mischung von 30 ml Tetrahydrofuran, 200 ml Ammoniak, 3 g *t*-Butanol und 2,6 g Isoxazol **11** gab man portionsweise Natrium, bis die blaue Farbe der Lösung erhalten blieb (ca. 1,5 g Na). Dann wurden 3 g NH_4Cl zugefügt und das Ammoniak abgedampft. Aus dem Rückstand liessen sich mit Äther/Chloroform (2:3) 3 g Öl extrahieren. Kugelrohrdestillation (10^{-2} Torr) lieferte 2,4 g fast reines **13**: $n_D^{20} = 1,5019$; $d_4^{20} = 0,9672$.

$\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{NO}$ (209,3) Ber. C 74,59 H 11,08% Gef. C 74,19 H 11,08%

⁶⁾ Wir danken Herrn *J. Becker* in unserem Hause für die Bereitstellung des Ausgangsmaterials.

IR.-Spektrum: 3200 cm^{-1} (Aminogruppe); 1710 cm^{-1} (Carbonylbande); 890 (1790) und 1635 cm^{-1} (semicyclische Doppelbindung). NMR.-Spektrum: $\text{>C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$, 0,86 und 0,96 ppm (je 1 s; 6H); >CH-CH_3 , 1,12 ppm (*d*; $J = 6$ cps; 3H); >C-CHCO , 2,95 ppm (s; 1H); >C=CH_2 , 4,7 und 4,8 ppm (je 1 *m*; 2H). MS.: M^+ 209 (0,2); m/e : 192 (8), 177 (7), 166 (3), 149 (7), 137 (12), 123 (20), 109 (37), 93 (15), 81 (30), 69 (90), 57 (35), 41 (58), 27 (15).

Wendete man dieses Reduktionsverfahren auf das Enamin **12** an, erhielt man ebenfalls die Aminoverbindung **13** in vergleichbaren Ausbeuten.

5. γ -Damascon (**9**). 5 g Aminoketon **13** wurden in 75 ml Toluol zusammen mit 1,5 g Toluol-sulfonsäure 2 Std. am Rückfluss erhitzt. Dann wusch man neutral und destillierte. Es wurden 3,4 g Produkt erhalten, das nach seiner gas-chromatographischen Analyse zu ca. 80% aus γ -Damascon bestand. Seine Identifikation erfolgte nach Reindarstellung durch Spektrenvergleich mit authentischem Material [6].

6. 5,6-Epoxydihydro- β -jononisoaxazol (**14**). Zu einer Mischung von 30,5 g Isoxazol **6**, 15 g wasserfreiem CH_3COONa und 35 ml CH_2Cl_2 gab man unter Rühren und Aussenkühlung tropfenweise 21 g 40proz. Peressigsäure, der man zuvor 1 g wasserfreies CH_3COONa zugesetzt hatte, in dem Masse hinzu, dass die Innentemperatur nicht über 20° stieg. Man rührte 20 Std. nach und arbeitete wie üblich durch Wasserzugabe und Extraktion mit Äther auf. Es wurden 20 g ($\sim 90\%$ d. Th.) kristallines Epoxid **14** erhalten. Smp. 43–45° (Petroläther).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{NO}_2$ (221,1) Ber. C 70,55 H 8,65% Gef. C 70,94 H 8,6%

IR.-Spektrum: 1605 und 1680 cm^{-1} (Isoxazol-Banden). NMR.-Spektrum: $\text{>C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$, 0,95 und 1,05 ppm (je 1 s; 6H); $\text{>C} \begin{matrix} \text{O} \\ | \\ \text{C} \end{matrix} \text{-CH}_3$, 1,07 ppm (s; 3H); -N=C-CH_3 , 2,25 ppm (s; 3H); >C=CH , 5,9 ppm (s; 1H). MS.: M^+ 221 (8); m/e : 206 (5), 190 (13), 178 (34), 164 (22), 152 (52), 136 (10), 123 (20), 111 (32), 95 (33), 82 (28), 69 (22), 55 (32), 43 (73), 27 (34).

7. 9-Amino-5,6-epoxydihydro- β -damascon (**15**). 4,4 g Epoxyisoxazol **14** in 50 ml Äthanol nahmen in Gegenwart von etwas Raney-Nickel und 0,2 g KOH beim Schütteln in einer H_2 -Atmosphäre in 10 Std. ca. 440 ml H_2 auf. Die Lösung wurde filtriert und eingedampft. Aus dem Rückstand extrahierte man mit Äther 4,4 g kristallines **15**. Smp. 133–134° (Hexan).

$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{NO}_2$ (223,3) Ber. C 69,92 H 9,48% Gef. C 70,24 H 9,57%

IR.-Spektrum: 3280 und 3140 cm^{-1} (Aminogruppe); 1615 und 1530 cm^{-1} (Keto-Enamin-System). NMR.-Spektrum: $\text{>C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$, 1,02 und 1,14 ppm (je 1 s; 6H); >C=C-CH_3 , 1,94 ppm (1 s; 3H); >C=CH , 5,23 ppm (s; 1H). MS.: M^+ 223 (2); m/e : 208 (2), 190 (1), 175 (1), 162 (0,5), 150 (1), 135 (1), 122 (0,5), 107 (0,1), 95 (1), 84 (100), 69 (2), 55 (3), 43 (25).

8. 5,6-Epoxydihydro- β -damascon (**16**). Zu einem durch Aussenkühlung auf -40° gehaltenen Gemisch aus 2,8 g Aminoketon **15**, 40 ml Tetrahydrofuran, 2,8 g *t*-Butanol und 200 ml Ammoniak wurden unter Rühren portionsweise ca. 1,4 g Na solange eingetragen, bis die Lösung blau blieb. Dann fügte man ca. 1,0 g NH_4Cl hinzu und vertrieb das NH_3 durch Einblasen von N_2 . Aus dem Rückstand liess sich nach Ätherextraktion 2,3 g öliges Produkt destillieren (Kugelrohr; 10^{-2} Torr), in dem nach seiner gas-chromatographischen Analyse das Epoxyketon **16** zu 55% neben einem weiteren, bisher nicht eindeutig identifizierten Nebenprodukt (35%) vorlag. **16** wurde durch Spektrenvergleich mit der authentischen Verbindung [7] identifiziert.

9. 7,8-Epoxydihydro- α -jononoxim (**17**). Zu einer Lösung von 35 g CH_3COONa in 50 ml warmem Wasser gab man 20 g $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ und fügte unter Rühren langsam 50 g 7,8-Epoxydihydro- α -jonon [12] in 140 ml Äthanol hinzu. Die Lösung wurde 12 Std. nachgerührt und im Vakuum weitgehend eingedampft. Man verdünnte mit 100 ml Wasser und extrahierte mit Petroläther. Destillation ergab 53,6 g **17**; viskoses Öl vom Sdp. 120–130°/ 10^{-2} Torr; $n_D^{20} = 1,5101$; $d_4^{20} = 1,012$.

$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{NO}_2$ (223,3) Ber. C 69,92 H 9,48 N 6,27% Gef. C 69,52 H 9,30 N 6,72%

IR.-Spektrum: 3250 cm^{-1} (verbreiterte OH-Valenzschwingung). NMR.-Spektrum: $\text{>C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$, 0,94 und 1,1 ppm (je 1 s; 6H); -N=C-CH_3 , 1,68 ppm (s; 3H); >C=C-CH_3 , 1,7 ppm (s; 3H);

$\begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ | \quad | \\ -\text{CH}-\text{CH}- \end{array}$, 2,75 und 3,32 ppm (2H); $\text{>C}=\overset{|}{\text{C}}\text{H}$, 5,45 ppm (*m*; 1H). MS.: M^+ 223 (0,1); *m/e*: 205 (8), 192 (2), 177 (2), 149 (34), 137 (34), 123 (83), 109 (46), 93 (34), 81 (80), 67 (36), 55 (34), 43 (100), 27 (40).

Die Behandlung des Oxims **17** mit Toluolsulfonsäure in siedendem Benzol wie für **18** unter 2b) beschrieben, lieferte glatt in 71proz. Ausbeute das bekannte α -Jononisoaxazol [11] als praktisch einziges destillierbares Reaktionsprodukt. Es wurde durch Spektrenvergleich identifiziert.

10. *threo*-7,8-Epoxydihydro- γ -jononoxim (**18**). Die wie vorstehend ausgeführte Oximierung von 2 g *threo*-7,8-Epoxydihydro- γ -jonon ($n_D^{20} = 1,4890$; $d_4^{20} = 0,9972$; vgl. [6]) mit 0,8 g $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ergab 2,1 g rohes Oxim **18**, das sich wegen Zersetzungserscheinungen durch Destillation oder Gas-Chromatographie nicht weiter reinigen liess. Es war nach einem Test auf der Dünnschichtplatte praktisch einheitlich und lag als zähflüssiges Öl vor ($n_D^{20} = 1,5187$; $d_4^{20} = 1,108$).

11. *erythro*-7,8-Epoxydihydro- γ -jononoxim (**19**). Nach der vorstehend für **17** beschriebenen Oximierungsmethode wurden 2 g *erythro*-7,8-Epoxydihydro- γ -jonon (Smp. 43° [6]) mit 0,8 g $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ und 1,6 g CH_3COONa umgesetzt und 2,2 g rohes, thermisch labiles Oxim **19** erhalten. Es stellt ein hochviskoses Öl dar ($n_D^{20} = 1,5200$; $d_4^{20} = 1,090$), erwies sich in der Dünnschichtchromatographie als einheitlich und wurde wie **18** direkt mit Säure behandelt (vgl. unter 2b)).

12. 9-Ketodihydro- α -damascon (**20**). 20,5 g des von Büchi & Vedevras [11] beschriebenen 9-Amino- α -damascons wurden in 250 ml Methanol zusammen mit 170 ml 10proz. H_3PO_4 unter N_2 bei Raumtemperatur 15 Std. lang gerührt, die Lösung hierauf 4mal mit je 100 ml Petroläther ausgezogen, die vereinigten Auszüge neutral gewaschen und destilliert: 21,2 g (98% d. Th.) farbloses Öl, das praktisch reines Diketon **20** darstellte. Sdp. $62\text{--}65^\circ/10^{-2}$ Torr; $n_D^{20} = 1,5079$; $d_4^{20} = 0,9883$. IR.-Spektrum: 1610 cm^{-1} (verbreiterte Carbonylbande); 2900 cm^{-1} (OH-Valenzschwingung). NMR.-Spektrum: $\text{>C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ | \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$, 0,9 und 0,94 ppm (je 1 s; 6H); $\text{>C}=\overset{|}{\text{C}}-\text{CH}_3$, 1,6 ppm (verbreitertes s; 3H); OCCCH_3 , 2,02 ppm (s; 3H); $\text{HO}-\overset{|}{\text{C}}=\overset{|}{\text{C}}\text{H}$, 5,4 ppm (s; 1H); $\text{>C}=\overset{|}{\text{C}}\text{H}$, 5,52 ppm (*m*; 1H); (Spektrum war identisch mit dem der früher erwähnten authentischen Verbindung [15]). MS.: M^+ 208 (6); *m/e*: 175 (0,1), 150 (3), 135 (1), 124 (8), 109 (18), 85 (100), 69 (3), 55 (3), 43 (25), 27 (18).

13. 9-Ketodihydro- β -damascon (**21**). Aus 20 g des Aminodamascons **7** erhielt man durch Hydrolyse, wie vorstehend unter 12. ausgeführt, 18,5 g ($\sim 90\%$ d. Th.) Diketon **21** mit Sdp. $65\text{--}68^\circ/10^{-2}$ Torr; $n_D^{20} = 1,5141$; $d_4^{20} = 1,004$. IR.-Spektrum: Verbreiterte Bande der (assoz.) OH-Valenzschwingung mit Maximum um 2600 cm^{-1} . Bei 1600 cm^{-1} tritt eine breite Carbonylbande auf. NMR.-Spektrum: $\text{>C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ | \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$, 1,05 ppm (2 zusammenfallende s; 6H); $\text{>C}=\overset{|}{\text{C}}\text{CH}_3$, 1,63 ppm (s; 3H); $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_3$, 2,05 ppm (s; 3H); $\text{HO}\overset{|}{\text{C}}=\overset{|}{\text{C}}\text{H}$, 5,35 ppm (s; 1H). MS.: M^+ 208 (12); *m/e*: 193 (100), 175 (5), 165 (7), 150 (10), 135 (16), 123 (16), 109 (16), 91 (5), 85 (32), 69 (5), 55 (5), 43 (40), 27 (4).

14. 9-Ketodihydro- γ -damascon (**22**). Aus 1,02 g Aminoketon **12** erhielt man durch 10stdg. Rühren in 10 ml Methanol und 5 ml 10proz. HCl bei 20° und Aufarbeitung wie unter 12. beschrieben durch Destillation im Kugelrohr 0,95 g praktisch reines Diketon **22**. $n_D^{20} = 1,5058$; $d_4^{20} = 0,9790$. IR.-Spektrum: Verbreiterte OH-Valenzschwingung mit Maximum bei 2600 cm^{-1} ; Carbonylbande bei 1610 cm^{-1} . NMR.-Spektrum: $\text{>C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ | \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$, 0,9 und 0,98 ppm (je 1 s; 6H); OCCCH_3 , 1,96 ppm (s; 3H); $\text{>C}=\text{CH}_2$, 4,65 und 4,77 ppm (je 1 *m*; 2H); $\text{HO}\overset{|}{\text{C}}=\overset{|}{\text{C}}\text{H}$, 5,34 ppm (s; 1H). MS.: M^+ 208 (10); *m/e*: 193 (1), 165 (2), 150 (20), 135 (13), 123 (15), 109 (32), 95 (5), 85 (100), 69 (14), 55 (7), 43 (56), 27 (8).

15. 9-Ketotetrahydrodamascon (**23**). 1,0 g **22** in 50 ml Petroläther absorbierten beim Schütteln in einer H_2 -Atmosphäre und in Gegenwart von Pd/C-Katalysator 110 ml H_2 . Man erhielt so praktisch reines **23** [16], das als Isomerengemisch anfiel: $n_D^{20} = 1,4968$; $d_4^{20} = 0,9640$. IR.-Spektrum: 1605 cm^{-1} (breite Carbonylbande). NMR.-Spektrum: 0,82–1,03 ppm (sich überlagernde Signalgruppen für 9H); 2,0 ppm (s; 3H; Acetyl-); 5,32 ppm (s; 1H; Vinylproton). MS.: M^+ 210 (3); *m/e*: 192 (9), 85 (100).

16. 9-Hydroxydihydro- α -damascon (**24**). - a) Durch katalytische Hydrierung von **20**. 4,16 g Diketon **20** nahmen in 50 ml Methanol beim Schütteln in einer H_2 -Atmosphäre und in Gegenwart von Raney-Nickel in 20 Std. 450 ml H_2 auf. Man erhielt 3,9 g eines Öles, das laut Gas-Chromatogramm zu 90% reines **24** darstellte. Eine gereinigte Probe zeigte: $n_D^{20} = 1,4841$; $d_4^{20} = 0,9870$.

IR.-Spektrum: 3450 cm^{-1} (asso. OH-Valenzschwingung); 1705 cm^{-1} (Carbonylbande). NMR.-Spektrum: $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$, 0,9 ppm (2 zusammenfallende s; 6H); $\text{HO}\overset{|}{\text{C}}\text{HCH}_3$, 1,09 ppm (d ; $J = 7$ Hz; 3H); $\text{>C}=\overset{|}{\text{C}}\text{H}_3$, 1,6 ppm (d ; $J = 2$ Hz; 3H); $\text{HO}\overset{|}{\text{C}}\text{H}$, 4,0 ppm (m ; 1H); $\text{>C}=\overset{|}{\text{C}}\text{H}$, 5,5 ppm (m ; 1H). MS.: M^+ 210 (5); m/e : 192 (2), 166 (3), 151 (0,5), 135 (0,5), 123 (85), 109 (8), 87 (60), 69 (61), 55 (5), 43 (100), 29 (5).

b) Durch LiAlH_4 -Reduktion von **20**. 1,6 g Diketon **20** wurden in 50 ml abs. Äther unter Eiskühlung und N_2 portionsweise mit einer Aufschlemmung von 0,4 g LiAlH_4 in 30 ml Äther versetzt. Nach beendigter Zugabe (~ 5 Min.) fügte man Methanol hinzu und zersetzte durch Wasserzugabe. Die Ätherschicht lieferte 1,5 g Rohprodukt, in dem auf gas-chromatographischem Wege das Vorliegen von ca. 35% Hydroxyketon **24** neben dem weiter unten beschriebenen Diol **33** und geringe Mengen des Ketons **29** [1] nachgewiesen wurden. Die Verwendung von NaBH_4 zeigte ähnliche Ergebnisse.

17. 9-Hydroxydihydro- β -damascon (**25**). a) Durch katalytische Normaldruckhydrierung von **21**. 4,2 g **21** wurden in 75 ml Methanol zusammen mit etwas Raney-Nickel unter 1 at H_2 geschüttelt. Nach ca. 15 Std. waren 455 ml H_2 absorbiert. Das erhaltene ölige Produkt (4 g) stellte praktisch einheitliches Hydroxyketon **25** dar. Sdp. $75^\circ/10^{-2}$ Torr; $n_D^{20} = 1,4883$; $d_4^{20} = 0,9968$. IR.-Spektrum: 3450 cm^{-1} (asso. OH-Valenzschwingung); 1690 cm^{-1} (konj. Carbonylgruppe). NMR.-Spektrum: $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$, 1,07 ppm (2 zusammenfallende s; 6H); $\text{HO}\overset{|}{\text{C}}\text{HCH}_3$, 1,1 ppm (d ; $J = 7$ Hz; 3H); $\text{>C}=\overset{|}{\text{C}}\text{H}_3$, 1,56 ppm (s; 3H); $\text{HO}\overset{|}{\text{C}}\text{H}$, 4,1 ppm (m ; 1H). MS.: M^+ 210 (5); m/e : 192 (18), 177 (36), 166 (8), 171 (100), 135 (15), 123 (98), 109 (18), 91 (10), 81 (48), 69 (26), 55 (12), 43 (63), 29 (14). - Verlauf der Druckhydrierung von **21** vgl. 18b).

b) Durch LiAlH_4 -Reduktion. Die LiAlH_4 -Reduktion von **21** unter den gleichen wie oben für die Reduktion von **20** genannten Bedingungen lieferte ein Produktgemisch, in dem das Hydroxyketon **25** nur zu ca. 35% nachgewiesen werden konnte. Die daneben isolierten und identifizierten Verbindungen **30** und **34** beschreiben wir weiter unten.

18. 9-Hydroxytetrahydro-damascon (**26**). a) Durch Normaldruckhydrierung von **23**. 2,0 g Diketon **23** (Isomergemisch) in 50 ml Äthanol nahmen beim Schütteln mit etwas Raney-Nickel in einer H_2 -Atmosphäre 230 ml H_2 auf und ergaben 2,0 g praktisch reines Hydroxyketon **26** (Diastereomergemisch): $n_D^{20} = 1,5058$; $d_4^{20} = 0,9790$. IR.-Spektrum: 3400 cm^{-1} (OH-Valenzschwingung, die beim Verdünnen der Messlösung lagekonstant blieb); 1705 cm^{-1} (Carbonylabsorption). NMR.-Spektrum: 0,8–1,12 ppm (mehrere Signalgruppen für 12H); $\text{HO}\overset{|}{\text{C}}-\text{H}$, 4,03 ppm (m ; 1H). MS.: M^+ 212 (3); m/e : 194 (5), 69 (100).

b) Durch Hochdruckhydrierung der Hydroxyketone **24** und **25**. Die bei Normaldruck mittels Raney-Nickel praktisch nicht hydrierbaren α - bzw. β -Ringdoppelbindungen der Hydroxyketone **24** bzw. **25** reagierten dagegen leicht oberhalb ~ 5 Atm. H_2 -Druck unter sonst gleichen Bedingungen zu dem gesättigten Hydroxyketon **26**. Ausbeute: $> 95\%$ d. Th.

19. α - und β -Damascon (**4** und **2**). Die beiden Ketone **4** bzw. **2** entstanden leicht durch Erhitzen der entsprechenden Hydroxyketone **24** bzw. **25** mit katalytischen Mengen Toluolsulfonsäure in Benzol in Ausbeuten von jeweils um 90% d. Th. Ihre Identität wurde durch Spektrenvergleich mit authentischem Material [1] festgestellt.

20. 5,6-Dihydro- β -damascon (**28**). 3,2 g Hydroxyketon **26** hat man wie vorstehend beschrieben in 50 ml siedendem Benzol mit 0,2 g Toluolsulfonsäure behandelt. Nach ca. 1 Std. war **26** vollständig umgesetzt. Destillation ergab 2,65 g reines Keton **28** ($n_D^{20} = 1,4839$; $d_4^{20} = 0,9230$). IR.-Spektrum: 965 und 1625 cm^{-1} (carbonylkonjugierte *trans*-1,2-disubstituierte Doppelbindung); 1660 und 1670 cm^{-1} (Carbonylbanden). NMR.-Spektrum: >CHCH_3 , 0,76 ppm (d ; $J = 7$ Hz, 3H); $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$, 0,8 und 0,99 ppm (je 1 s; 6H); $\text{O}\overset{|}{\text{C}}\overset{|}{\text{C}}\text{H}$, 2,08 ppm (d ; $J = 4$ Hz; 1H); $\text{O}\overset{|}{\text{C}}\text{CH} = \text{CHCH}_3$, 1,89 ppm (d ; $J = 7$ Hz; 3H); 6 ppm (d/m ; $J = 16$ und 1 Hz) und 6,6 ppm (d/m ; $J = 16$ und 6,5 Hz; 1H). MS.: M^+ 194 (7); m/e : 179 (14), 151 (15), 138 (2), 125 (40), 111 (20), 95 (8), 69 (100), 55 (15), 41 (35), 29 (3).

21. Die 8,9-Dihydrodamascone **29** und **30** [1]. Je 1 g der Damascone **4** bzw. **2** wurden in 20 ml Diäthyläther unter N_2 mit 0,2 g LiAlH_4 3 Std. lang am Rückfluss gekocht. Dann zersetzte man

mit Eis und erhielt aus der organischen Phase die bekannten Ketone **29** bzw. **30** in 82- bzw. 90proz. Ausbeute.

Eine weitergehende Reduktion zu den entsprechenden 8,9-Dihydrodamascolen [1] trat hierbei nicht ein; sie erfolgte erst unter verlängerter Einwirkung von LiAlH_4 in siedendem Tetrahydrofuran.

22. *8,9-Dihydro- β -damascenon (31)*. Die nach vorstehender Methode durchgeführte Behandlung von **1** [1] mit LiAlH_4 in Äther (2 Std. bei 34°) ergab **31** in 90proz. Ausbeute als alleiniges Reaktionsprodukt ($n_D^{20} = 1,4890$; $d_4^{20} = 0,9380$). IR.-Spektrum: 1690 cm^{-1} (konjugierte Carbonylgruppe); 1585 und 1645 cm^{-1} (konjugierte Doppelbindung); 718 und 3020 cm^{-1} (*cis*-substituierte Doppelbindung). NMR.-Spektrum: $\text{>C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$, 1,03 ppm (2 zusammenfallende *s*; 6H); $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, 0,92 ppm (*t*; 3H); $\text{>C}=\overset{|}{\text{C}}\text{CH}_3$, 1,68 ppm (*s*; 3H); $-\text{CH}=\text{CH}-$, 5,72 ppm (*m*; 2H). MS.: M^+ 192 (24); m/e : 177 (2), 159 (5), 149 (90), 139 (7), 121 (100), 105 (40), 91 (25), 77 (15), 71 (74), 55 (7), 43 (80), 27 (18).

23. *8,9-Dihydro- β -damascenol (32)*. 1,85 g **31** ergaben nach 6 stdg. Kochen mit 0,5 g LiAlH_4 in 30 ml Tetrahydrofuran 1,55 g (84% d. Th.) Alkohol **32** ($n_D^{20} = 1,4979$; $d_4^{20} = 0,9344$). IR.-Spektrum: 3500 cm^{-1} (OH-Valenzschwingung); 722, 1645 und 3030 cm^{-1} (*cis*-substituierte Doppelbindung). NMR.-Spektrum: $\text{>C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$, 1,02 und 1,08 ppm (je 1 *s*; 6H); $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, 0,93 ppm (*t*; $J = 6$ Hz; 3H); $\text{>C}=\overset{|}{\text{C}}-\text{CH}_3$, 1,8 ppm (*s*; 3H); HCOH , 2,49 ppm (*m*); $-\text{CH}=\text{CH}-$, 5,6 ppm (*s*; 2H). MS.: M^+ 194 (25); m/e : 176 (22), 161 (28), 151 (68), 133 (27), 121 (75), 119 (88), 107 (100), 91 (55), 81 (32), 71 (45), 55 (65), 43 (73), 27 (22).

24. *9-Hydroxydihydro- α -damascol (33)*. 1,18 g Diketon **20** wurden in 20 ml Äther mit 0,6 g LiAlH_4 wie oben 5 Std. am Rückfluss gekocht. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man 1,1 g öliges Gemisch der diastereomeren Diole **33**, das gas-chromatographisch einheitlich erschien und folgende Eigenschaften aufwies: $n_D^{20} = 1,4949$; $d_4^{20} = 0,9974$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_2$ (226,3) Ber. C 74,28 H 11,58% Gef. C 73,96 H 11,88%

IR.-Spektrum: 3400 cm^{-1} (breite assoz. OH-Valenzschwingung). NMR.-Spektrum: $\text{>C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$, 0,87 und 0,93 ppm (2 *s*; 6H); $\text{>C}=\overset{|}{\text{C}}\text{CH}_3$, 1,8 ppm (sich überlagernde *s*; 3H); HOCH , um 4,0 ppm (Signalgruppen; *m*; 1H); $\text{>C}=\overset{|}{\text{C}}\text{H}$, 5,5 ppm (*m*; 1H). MS.: M^+ 226 (0,1); m/e : 180 (0,1), 159 (5), 124 (33), 109 (100), 93 (10), 81 (22), 67 (19), 57 (30), 43 (55), 29 (22).

25. *9-Hydroxydihydro- β -damascol (34)*. Aus 1,7 g Diketon **21** und 0,7 g LiAlH_4 wurden nach 10 Std. Rückfluss in 50 ml Diäthyläther und üblicher Aufarbeitung 1,35 g Gemisch der diastereomeren Diole **34** erhalten, das nach seiner gas-chromatographischen Analyse praktisch keine weiteren Verbindungen enthält. Die Hauptkomponenten kristallisierten aus und wurden durch Umlösen aus Hexan gereinigt; 0,6 g vom Smp. 105–109°. IR.-Spektrum: 3400 cm^{-1} (asso. OH-Valenzschwingung); keine Carbonylbanden erkennbar. NMR.-Spektrum: $\text{>C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$, 0,98 und 1,13 ppm (je 1 *s*; 6H); HOCHCH_3 , 1,25 ppm (*d*; $J = 7$ Hz; 3H); $\text{>C}=\overset{|}{\text{C}}\text{CH}_3$, 1,86 ppm (*s*; 3H); HOCH , 4,15 ppm (*m*; 1H); $\text{>C}=\overset{|}{\text{C}}-\overset{|}{\text{C}}(\text{OH})\text{H}$, 4,6 und 4,75 ppm (je 1 *d*; $J = 3$ Hz; 1H für 2 Diastereomere). MS.: M^+ 226 (0,1); m/e : 212 (1), 194 (13), 179 (18), 161 (20), 153 (95), 135 (100), 123 (46), 109 (68), 93 (65), 81 (44), 69 (62), 55 (50), 43 (80), 29 (40).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. Demole, P. Enggist, U. Säuberli, M. Stoll & E. sz. Kováts, *Helv.* 53, 541 (1970).
- [2] M. Winter & P. Enggist, *Helv.* 54, 1891 (1971).
- [3] E. Demole & D. Berthet, *Helv.* 54, 681 (1971).
- [4] G. Ohloff & G. Uhde, *Helv.* 53, 531 (1970).
- [5] G. Büchi & H. Wüest, *Helv.* 54, 1767 (1971).
- [6] K. H. Schulte-Elte, V. Rautenstrauch & G. Ohloff, *Helv.* 54, 1805 (1971).
- [7] K. H. Schulte-Elte, B. L. Müller & G. Ohloff, *Helv.* 54, 1899 (1971).
- [8] P. S. Wharton & D. H. Bohlen, *J. org. Chemistry* 26, 3615 (1961).

- [9] O. Isler, «Carotenoids», Birkhäuser Verlag Basel-Stuttgart 1971, S. 851. Appendix. Tentative Rules for the Nomenclature of Carotenoids.
 [10] Publikation in Vorbereitung.
 [11] G. Büchi & J. C. Vederas, J. Amer. chem. Soc., im Druck.
 [12] P. Karrer & H. Stürzinger, Helv. 29, 1829 (1946).
 [13] H. Jörlander, Ber. deutsch. chem. Ges. 49, 2782 (1916).
 [14] L. J. Klímova & N. N. Suvorow, Khim. Prir. Svedin. 2, 325 (1966); Chem. Abstr. 67, 54332m (1967).
 [15] J. Schreiber, D. Felix, A. Eschenmoser et al., Helv. 50, 2101 (1967).
 [16] V. Prelog & H. Frick, Helv. 31, 2135 (1948).
 [17] G. Ohloff & G. Schade, Angew. Chem. 74, 944 (1962).

22. ^{13}C - and ^1H -NMR. Spectra of *ortho*-Benzoquinones¹⁾ On the Assignment Problem in ^{13}C Spectra

by R. Hollenstein and Wolfgang von Phillipsborn

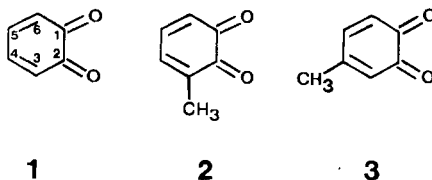
Institute of Organic Chemistry, University of Zurich, Rämistrasse 76, 8001 Zurich

Dedicated to Prof. Max Viscontini on the occasion of his 60th birthday

(30. XI. 72)

Summary. ^{13}C - and ^1H -NMR. spectra of *ortho*-benzoquinone **1** and its methyl derivatives have been analysed. By means of heteronuclear double resonance experiments it is shown that assignments given in the literature for the olefinic carbon resonances of **1** and of a series of substituted *ortho*-benzoquinones have to be inverted. ^{13}C -carbonyl frequencies of various six-membered cyclic ketones are presented.

The correct assignment of resonance lines is a major problem in ^{13}C -NMR. spectroscopy. It can often be solved by heteronuclear ^{13}C - ^1H double resonance experiments provided the proton spectrum has been analysed before. In the course of our investigations of the carbon [1] and proton [2] [3] spectra of cyclic unsaturated ketones we have now determined the spectral parameters of the thermally unstable *ortho*-benzoquinone and of its two monomethyl derivatives. The results of a recent analysis [4] of the ^{13}C spectra of *ortho*-benzoquinones agree neither with the sequence of chemical shifts we obtained on the basis of the known assignment of the proton resonances [5] [6] in this class of compounds nor with the sequence of ^{13}C chemical shifts which was found in cyclic unsaturated ketones [1].



The ^1H -NMR. data of **1**, **2** and **3** are summarized in table 1. They were extracted from 100 MHz single and double resonance spectra (decoupling of olefinic from methyl

¹⁾ ^{13}C -NMR. Spectroscopy, Part II. Part I see [1].