

2. *Photolysis of 1 and 2.* A mixture of **1** and **2** (94:6)⁴) (150 mg), was dissolved in 10 ml of benzene and irradiated in a quartz tube with a Philips HPK 125 W mercury medium pressure lamp. The reaction tube was cooled in an air stream to keep the temperature below 40°. The reaction was monitored by GC.-analysis of the solution. A sample withdrawn at the same time was pyrolyzed at 110° and analyzed as above.

The peak with the same retention time as **5** was isolated by preparative GC. and identified as 6-butyl-1,4-cycloheptadiene by comparison of the NMR. spectra.

BIBLIOGRAPHY

- [1] G. Ohloff & W. Pickenhagen, *Helv.* **52**, 880 (1969).
 [2] a) R. E. Moore, J. A. Pettus Jr. & M. S. Doty, *Tetrahedron Letters* **1968**, 4787; b) J. A. Pettus Jr. & R. E. Moore, *Chem. Comm.* **1970**, 1093; c) J. A. Pettus Jr. & R. E. Moore, *J. Amer. chem. Soc.* **93**, 3087 (1971); d) P. Roller, K. Au & R. E. Moore, *Chem. Comm.* **1971**, 503; e) R. E. Moore, *Chem. Comm.* **1971**, 1168; f) R. E. Moore, J. Mistysyn & J. A. Pettus Jr., *Chem. Comm.* **1972**, 326.
 [3] D. G. Müller & L. Jaenicke, M. Donike & T. Akintobi, *Science* **171**, 815 (1971).
 [4] R. B. Woodward & R. Hoffmann 'The Conservation of Orbital Symmetry', Academic Press Inc., London-New York 1970.
 [5] Dissertation R. Sundermann, Universität Köln, 1966.
 [6] a) M. Arai & R. J. Crawford, *Can. J. Chem.* **50**, 2158 (1972); b) T. Sasaki, S. Eguchi & M. Ohno, *J. org. Chemistry* **37**, 466 (1972); c) C. Ullenius, P. W. Ford & John E. Baldwin, *J. Amer. chem. Soc.* **94**, 5910 (1972).
 [7] R. Hoffmann & W. D. Stohrer, *J. Amer. chem. Soc.* **93**, 6941 (1971).
 [8] W. von E. Doering & W. R. Roth, *Tetrahedron* **19**, 715 (1963).
 [9] F. T. Smith, *J. chem. Physics* **29**, 235 (1958).
 [10] a) E. W. Valyocsik & P. Sigal, *J. org. Chemistry* **36**, 66 (1971); b) G. W. Griffin, J. Covell, R. C. Petterson, R. M. Dodson & G. Klose, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 1410 (1965); c) G. S. Hammond, P. Wyatt, C. D. De Boer & N. J. Turro, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 2532 (1964); d) G. W. Griffin, E. J. O'Connell & H. A. Hammond, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 1001 (1963).
 [11] J. M. Brown, B. T. Golding & J. J. Stojko jr., *Chem. Comm.* **1973**, 319.
- ⁴) UV. spectra of the mixture: λ_{\max} 210 μm , $\epsilon = 4360$ (ethanol).

194. Circular dichroismus

62. Mitteilung¹⁾

Chiroptische Eigenschaften einiger Trimethylcyclohexen-Derivate: Die Jonone, Irone und Abszisinsäuren

von Günther Ohloff*), Eberhard Otto**), Valentin Rautenstrauch*)
und Günther Snatzke**) ²⁾

Firmenich SA, Forschungslaboratorium, Genf*)
Organisch-chemisches Institut der Universität Bonn**)

(14. VI. 73)

Summary. The absolute configuration of (+)- α -ionone **3** (*R*), the absolute configurations at C(6) of (+)-*cis*- α -irone **5** (6*S*) and (-)-*trans*- α -irone **6** (6*R*), and the absolute configurations of (+)-*cis*-abscisic acid **10** (*S*) and (+)-*trans*-abscisic acid **11** (*S*) are deduced from the CD.-spectra.

¹⁾ Teil 61 dieser Reihe der Bonner Autoren siehe [1].

²⁾ Neue Anschrift: Lehrstuhl für Strukturchemie, Ruhruniversität Bochum.

These show strong exciton coupling due to chiral interactions between the transition moments of the chromophores in the ring and in the side chain, which occurs in conformers with a quasiaxial arrangement of the side chains.

The reasons for the failure of *Mills'* rule in predicting the absolute configurations of diols **12** and **13**, derived from the abscisic acid **10**, are discussed.

Da vor wenigen Jahren die absolute Konfiguration der Jonone, Irone und der Abszisinsäuren noch unbekannt war, hatten wir versucht, diese mit Hilfe chiroptischer Methoden zu bestimmen [2]. In der Zwischenzeit sind zu diesem Thema Arbeiten verschiedener Arbeitsgruppen erschienen (Jonone [3], Irone [4], Abszisinsäuren [5–11a]), wobei sowohl chemische als chiroptische Methoden verwendet wurden. Im folgenden möchten wir über die Ergebnisse unserer Untersuchungen zusammenfassend berichten.

Jonone. – (+)- α -Jonon (**3**) ist chemisch mit (+)- α -Cyclocitral (**2**) und (+)- α -Cyclogeraniumsäure (**1**) verknüpft [3]³). **1** und **2** sind β,γ -ungesättigte Carbonylverbindungen, die bei geeigneter Geometrie sehr grosse Cotton-Effekte innerhalb der $n \rightarrow \pi^*$ -Bande zeigen, aus deren Vorzeichen ihre absolute Konfiguration eindeutig folgt (vgl. z.B. [12–14]). Aus dem positiven CD. bei 307 nm von **2**⁴) ($\Delta\epsilon_{\max} = +3,87$ [Äthanol], steigt bei Temperaturerniedrigung stark an) bzw. 219 nm von **1**⁴) ($\Delta\epsilon_{\max} = +9,29$ [Dioxan]) ergibt sich so ebenfalls die *R*-Konfiguration für **1** und **2** in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der chemischen Korrelation mit Manool [3].

(+)- α -Jonon (**3**) selbst gibt zwei gut ausmessbare Cotton-Effekte entgegengesetzten Vorzeichens, wobei aber das kürzerwellige CD.-Maximum (242 nm) nicht mit dem intensiven UV.-Maximum der K-Bande (228 nm) zusammenfällt. Ausserdem ist $\Delta\epsilon_{\max}$ für diese Bande (+15,54) viel zu gross für einen koplanaren konjugierten Enon-Chromophor. Beide Befunde weisen darauf hin, dass die 242 nm-Bande im CD.-Spektrum den längerwelligen Zweig eines positiven «Couplets» darstellt [15–16], das durch Exciton-Aufspaltung infolge einer chiralen Wechselwirkung der elektrischen Übergangsmomente des Enon- und des isolierten Olefin-Chromophors zustande kommt. Eine solche Wechselwirkung wird nur möglich, wenn die Konformation mit quasi-axialer Anordnung der Seitenkette im Konformationsgleichgewicht grösseren Anteil hat. Die Bevorzugung dieser Konformation ist ein bekanntes Phänomen; sie wird auf die sogenannte A^(1,2)-Spannung zurückgeführt [16a]. Aus dem Mikrowellenspektrum des α -Jonons lässt sich ebenfalls ableiten, dass diese quasi-axiale Anordnung der Seitenkette auch im Dampfzustand stabiler ist als die quasi-äquatoriale [17]. Aus dem NMR.-Spektrum folgt ferner [4], dass die Doppelbindung der Seitenkette *cis*-periplanar zum H an C(6)⁵) angeordnet ist.

Nach der Theorie der gekoppelten Oszillatoren (vgl. z.B. [15] [19] [20]) hat man aus dem Auftreten eines positiven Couplets auf eine «positive Chiralität» [20] (d.h.

³) *In praxi* wurde die chemische Korrelation an den Enantiomeren von **1**, **2** und **3** durchgeführt. Der Übersichtlichkeit wegen wird hier nur eine sterische Reihe besprochen, unabhängig davon, ob die (+)- oder (-)-Verbindungen tatsächlich korreliert oder vermessen wurden. Das Enantiomere von **X** wird dabei als **E-X** bezeichnet.

⁴) Herrn Professor Dr. C. H. Eugster, Zürich, danken wir auch hier sehr für die Überlassung von Substanzproben.

⁵) Numerierung nach: Tentative Rules for the Nomenclature of Carotenoids (IUPAC) [18], verschieden von der früher [4] benutzten.

auf einen positiven Torsionswinkel [21]) für die beiden Momente und damit auf die *R*-Konfiguration (Fig. 1A) zu schliessen, in Übereinstimmung mit der chemischen Korrelation [3].

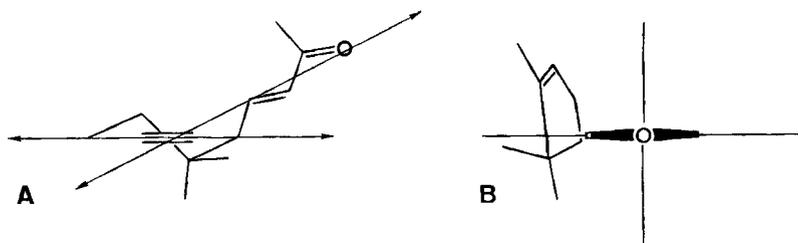


Fig. 1. Projektionen von (+)- α -Jonon (**3**)

A: Entlang der C_2 -Achse des Cyclohexenringes (Methyl an C(5) der Übersichtlichkeit wegen weggelassen). Die Pfeile geben die Richtungen der elektrischen Übergangsmomente [11] [22-23] an.
B: Entlang der O-C-Bindung.

Der CD. innerhalb der *R*-Bande ist negativ und lässt sich mit Hilfe der «inversen Oktantenregel» für koplanare Enone [24] deuten. In derselben Konformation (Fig. 1B) des (+)- α -Jonons (**3**) dürften sich die Beiträge der gesättigten C-Atome weitgehend kompensieren; die stärker polarisierbare C=C-Bindung wird daher – ähnlich wie für den CD. der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande – für den Cotton-Effekt determinierend sein. Sie liegt im linken oberen hinteren Oktanten, der nach der Theorie [24] (im Gegensatz zum Fall der gesättigten Ketone) tatsächlich negatives Vorzeichen hat.

(+)- γ -Jonon (**4**)³ gibt einen schwach negativen CD. im Bereich der $n \rightarrow \pi^*$ -Bande und einen etwas stärkeren, positiven, bei kürzeren Wellenlängen. Da die Absolutwerte des CD. aber sehr gering sind, und die optische Reinheit des vermessenen Produkts unbekannt ist [3], werden diese Werte nicht für eine Bestimmung der absoluten Konfiguration mit herangezogen.

Irono. – (+)-cis- α -Iron (**5**). Wie beim entsprechenden (+)- α -Jonon (**3**) tritt im CD.-Spektrum eine negative *R*-Bande auf. Daneben findet man wieder den intensiven zusätzlichen positiven Cotton-Effekt bei 247 nm, dessen Ursprung wir genauso wie für **3** interpretieren. Im CD.-Spektrum von **5** ist fernerhin der zweite, negative Zweig des positiven Couplets zu sehen. Die zusätzliche Methylgruppe an C(2)⁵ wird allerdings die Konformation mit axialer Seitenkette etwas destabilisieren und/oder deren Torsionswinkel schwach verändern, und dementsprechend ist der langwellige Zweig des Couplets bei 247 nm von **5** um etwa 20% kleiner als der von **3**. Das geänderte Konformationsgleichgewicht wirkt sich noch stärker auf den CD. innerhalb der *R*-Bande aus, der für **5** wesentlich kleiner ist als der für **3**.

(-)-trans- α -Iron (**6**). Der CD. von **6** ist im Prinzip enantiomorph zu dem von **5**, obwohl es sich um Diastereomere handelt, und er ist fast genau spiegelbildlich zu dem von **3**. Auch die $[\alpha]_D$ -Werte von **6** (-420°) und **3** ($+420^\circ$) sind, dem Betrage nach, identisch [4]. Daraus folgt einerseits, dass die Methylgruppe an C(2) von **6** äquatorial angeordnet ist, da andernfalls das Konformationsgleichgewicht deutlich anders liegen müsste als bei **3**, andererseits muss die Chiralität an C(6) entgegengesetzt sein, um den Vorzeichenwechsel zu erklären. Die so abgeleitete absolute Konfiguration an C(2)

von **5** und **6** ist identisch mit der aus der direkten chemischen Korrelation mit Campher erhaltenen [4].

(+)-cis- γ -Iron (**7**). Der CD. von **7** ist deutlich kleiner als der von **5** oder **6**, ausserdem fallen hier CD.-Maximum (223 nm) und UV.-Maximum (226 nm) praktisch zusammen. Demnach liegt also sicher keine bedeutende chirale Kopplung zwischen den elektrischen Übergangsmomenten von Enon- und Olefin-Chromophor vor. Die Destabilisierung der Anordnung mit axialer Seitenkette ist natürlich bei **7** grösser als bei **5**, wo die Seitenkette quasi-axial steht. Tatsächlich sind die beiden Übergangsmomente für äquatoriale Anordnung der Seitenkette praktisch koplanar. Auch für **7** liegt auf Grund des NMR.-Spektrums [4] die Doppelbindung in der Seitenkette *cis*-periplanar zum (hier axialen) Wasserstoff an C(6). Die Regel über das Vorzeichen des Cotton-Effektes innerhalb der K-Bande [26] lässt sich dennoch nicht eindeutig auf den positiven CD. bei 223 nm anwenden, weil die allylständigen «Substituenten» zur Enon-(C=C)-Bindung [C(1) und C(5)] sehr ähnliche relative Anordnung haben. Sollte auch hierbei einem sp²-hybridisierten C-Atom ein grösserer Einfluss zukommen als einem sp³-hybridisierten, dann würde daraus tatsächlich ein positiver CD. folgen.

(+)- β -Iron (**8**). Der Anisotropiefaktor $g' \equiv \Delta\epsilon/\epsilon$ von **8** ist klein; man erkennt aber eine schwach positive CD.-Bande um 327 nm und eine negative um etwa 243 nm. Infolge Fehlens geeigneter Regeln können wir die Daten nicht für die Bestimmung der absoluten Konfiguration von **8** benutzen.

(+)-Tetrahydro-jonon (**9**). Der CD. dieser Verbindung wurde bereits früher [27] veröffentlicht und insbesondere der bei tiefer Temperatur erhaltene Wert im Lichte der Oktantenregel diskutiert. Auch diese Ergebnisse sind nur mit der angegebenen absoluten Konfiguration des (+)- α -Jonons (**3**) vereinbar.

Abszisinsäuren. – (+)-Abszisinsäure (**10**) und (+)-trans-Abszisinsäure (**11**). Die kürzlich [10–11] für **10** und **11** veröffentlichten CD.-Daten stimmen mit den von uns erhaltenen⁶) gut überein; das durch Kopplung der beiden elektrischen Übergangsmomente von Seitenkette (K-Bande) und Ring-Enon (K-Bande) entstehende CD.-Couplet wurde von *Koreeda et al.* [10] und *Harada* [11] diskutiert und – zusammen mit ähnlichen CD.-Daten einiger Abbauketone – zur Bestimmung der absoluten Konfiguration herangezogen. Der Beweisführung liegt die «Exciton-Chiralitäts-Methode» zugrunde, die wir in analoger Weise auf das (+)- α -Jonon (**3**) (s. oben) angewandt haben. Das Nichtauftreten eines solchen intensiven Couplets im CD.-Spektrum von Phaseinsäure (**14**), der die konjugierte Doppelbindung im Ring fehlt [28], beweist, dass erst die Kopplung beider Chromophore der Abszisinsäure der Grund für die ungewöhnliche Grösse der chiroptischen Daten ist.

Darüberhinaus lässt sich aber auch der CD. der $n \rightarrow \pi^*$ -Bande des Ring-Enon-Chromophors zur Konfigurationsbestimmung verwenden. Wie aus dem Auftreten des intensiven CD.-Couplets im Bereich der K-Banden hervorgeht [10–11], liegt ein beträchtlicher Teil der Molekeln in einer solchen Konformation vor, dass die Seitenkette quasi-axial steht, wodurch aber die Helizität des Enon-Systems eindeutig bestimmt wird. Aus dem negativen Vorzeichen des CD. um 325 nm folgt, dass der Torsionswinkel [21] um die Einfachbindung des Systems (C=C)-(C=O) positiv sein muss [29]. Dies legt die absolute Konfiguration erneut so fest, wie aus dem CD.-Couplet erschlossen [10–11].

Die *Abszisindiole* **12** und **13**. Beide Enantiomere der diastereoisomeren Diole **12** und **13** waren von *Cornforth et al.* [5] synthetisiert worden und der Unterschied der molaren Drehungen bei der Na-D-Linie wurde unter Zuhilfenahme der *Mills*-schen Regel [30] zur Bestimmung ihrer absoluten Konfiguration herangezogen. Nach *Mills* ist nämlich die Drehung eines Allylkohols der Partialstruktur **15** stärker negativ als die eines solchen vom Typ **16**. Der einzige Unterschied zwischen dem *cis*-Diol **12** und dem *trans*-Diol **13** besteht in der Konfiguration des sekundären allylischen Hydroxyls. Da das *cis*-Diol **12** aus (+)-Abszisinsäure (**10**) stärker linksdrehend ist als das *trans*-Diol **13**, wurde für ersteres die Partialstruktur **15**, für letzteres die von **16** angenommen, was zur unrichtigen Zuordnung der absoluten Konfiguration der Diole **12** und **13** und damit auch der (+)-Abszisinsäure (**10**) führte.

Uns standen die beiden aus (–)-Abszisinsäure (**E-10**) erhaltenen Diole **E-12** und **E-13** zur Messung des CD. zur Verfügung⁶⁾, woraus nicht nur die absolute Konfiguration für **12** und **13** abgeleitet werden konnte, sondern auch das scheinbare Versagen der *Mills*-schen Regel verständlich wird. Beide Diole geben einen stark negativen CD. um 268 nm; zusätzlich fanden wir für **E-12** einen negativen *Cotton*-Effekt um 205 nm, für **E-13** einen positiven um 201 nm. Die CD.-Bande um 268 nm im Bereich der starken $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorption des Dienester-Chromophors ist wiederum zu intensiv, als dass sie auf eine Chiralität der dritten Sphäre zurückführbar wäre. Da andererseits für eine Verdrillung dieser Seitenkette nach Molekelmodellen kein Grund vorliegt, so schreiben wir diesen CD. ebenfalls einer chiralen Kopplung, und zwar diesmal mit dem Olefinchromophor des Cyclohexenringes, zu. Der dafür in Frage kommende erlaubte Übergang des letzteren muss die in Richtung der C=C-Doppelbindung polarisierte [23] $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung sein. Dies erfordert erneut eine starke Beteiligung der Form mit quasi-axialer Anordnung der Seitenkette, und aus dem negativen Vorzeichen des langwelligen Zweiges des Couplets folgt [19–20] ein negativer Torsionswinkel zwischen den beiden Momenten. Dies legt die absolute Konfiguration von **E-12** und **E-13** eindeutig fest und damit auch die deren Enantiomeren **12** und **13**, so wie in den Formeln angegeben. Da diese Diole mit (+)-Abszisinsäure (**10**) verknüpft sind, ergibt sich damit ein weiterer, unabhängiger Beweis für die absolute Konfiguration dieser Verbindung. Da die Absorptionsmaxima beider gekoppelter Übergänge weit voneinander entfernt sind, unterscheiden sich λ_{\max} für die UV.- und die CD.-Absorption bei 268 nm nicht sehr voneinander; ferner bleibt der kurzwellige Zweig des Couplets unausmessbar.

Die CD.-Bande um 201–205 nm ordnen wir in Übereinstimmung mit theoretischen Betrachtungen [23] [31–32] einem verbotenen Übergang des Olefins zu, dessen elektrisches Übergangsmoment für eine Kopplung zu schwach ist. Das Vorzeichen dieses *Cotton*-Effekts, der bei einem einfachen Allylkohol der stärkste längstwellige ist, bestimmt im allgemeinen das Vorzeichen der Drehung bei der Na-D-Linie und bildet demnach die Grundlage der *Mills*-schen Regel [30] [33].

Beide OH-Gruppen werden natürlich einen Einfluss auf den *Cotton*-Effekt des Olefinchromophors haben, da diese aber – wie unten bewiesen – etwa additiv sind,

⁶⁾ Den Herren Professor Dr. *J. W. Cornforth* und Dr. *G. Ryback*, Sittingbourne, möchten wir auch hier sehr für die Überlassung von Proben der Substanzen **10**, **11**, **E-12** und **E-13** danken. Herrn Dr. *Dörffling*, Hamburg, danken wir für die Übersendung von Proben nativer Abszisinsäure (**10**).

so ist aus dem Unterschied der CD.-Kurven von **E-12** und **E-13** dennoch mit Sicherheit auf die Konfiguration der sekundären OH-Gruppe der Diole zu schliessen. Der Cotton-Effekt der Endiol-Gruppe des *cis*-Diols **E-12** ist negativ, der des *trans*-Diols **E-13** positiv, woraus für die Enantiomeren **12** und **13** folgt, dass der Anteil zur Drehung bei der Na-D-Linie, der vom Allylalkohol-Chromophor stammt, für das *cis*-Diol stärker positiv ist als für das *trans*-Diol.

Der Grund für die tatsächliche Umkehr der Verhältnisse ist nun, dass der starke längerwellige Cotton-Effekt bei 268 nm für die Drehung bei der Na-D-Linie bestimmend wird und den Beitrag des Cotton-Effekts um 203 nm überkompensiert⁷⁾. Eine Konformationsanalyse liefert auch eine Erklärung für die unterschiedlichen Rotationsstärken innerhalb dieser Bande um 268 nm. Beim *trans*-Diol **13** stabilisiert die sekundäre OH-Gruppe die Konformation mit pseudoaxialer Anordnung der Seitenkette, da sie selbst dabei pseudoäquatorial angeordnet ist, wohingegen im *cis*-Diol **12** eine Destabilisierung erfolgen muss. Der Anteil mit pseudo-axialer Konformation der Seitenkette wird daher im *trans*-Diol grösser sein als im *cis*-Diol, und da nur diese Anordnung zu

Tabelle. Circular dichroismus der untersuchten Verbindungen^{a)}

Substanz	$\lambda_{\max}(\Delta\epsilon)$	Lösungsmittel
(+)-Cyclogeraniumsäure (1)	219 (+ 9,29)	Dioxan
(+)-Cyclocitral (2)	334 sh (+ 1,42), 319 (+ 3,36), 310 (+ 3,73), 301 sh (+ 3,3), 220 (- 1,1)	Isooctan
(+)- α -Jonon (3)	315 (- 1,45), 242 (+ 15,54)	Äthanol
(+)- γ -Jonon (4)	372 sh (+ 0,002), 355 sh (+ 0,006), 329 (+ 0,01), 247 (- 0,34)	Isooctan
(+)- <i>cis</i> - α -Iron (5)	318 (- 0,23), 247 (+ 12,18), \sim 216 (- 4,0)	Äthanol
(-)- <i>trans</i> - α -Iron (6)	317 (+ 1,49), 244 (- 14,52)	Äthanol
(+)- <i>cis</i> - γ -Iron (7)	372 (+ 0,05), 354 (+ 0,15), 340 (+ 0,22), 326 (+ 0,21), 315 (+ 0,15), 223 (+ 3,86)	Isooctan
(+)- β -Iron (8)	327 (+ 0,26), \sim 243 (- 0,74)	Äthanol
(+)-Tetrahydrojonon (9) ^{b)}	295 sh (- 0,17), 285 (- 0,23), 275 sh (- 0,21)	Methylcyclohexan/ Isopentan 1:3
(+)- <i>cis</i> -Abszisisäure (10) ^{c)}	323 (- 2,8), 258 (+ 30,8) 230 (- 27,8)	Äthanol
(+)- <i>trans</i> -Abszisisäure (11)	325 (- 2,5), 260 (+ 32,7), 231 (- 33,4)	Äthanol
<i>cis</i> -Diol E-12 aus (-)- <i>trans</i> - Abszisisäure-methylester	268 (- 8,5), 205 (- 9,9)	Äthanol
<i>trans</i> -Diol E-13 aus (-)- <i>trans</i> - Abszisisäure-methylester	268 (- 24,6), 201 (+ 11,5)	Äthanol
Δ^4 -Cholesten-3 β ,6 β -diol (17)	203 (- 12,5)	Äthanol
Δ^4 -Cholesten-3 β ,6 α -diol (18)	197 (- 8,1)	Äthanol
Δ^4 -Cholesten-3 α ,6 β -diol (19)	201 (+ 2,2)	Äthanol
Δ^4 -Cholesten-3 β -ol (20)	198 (- 13,5)	Äthanol
Δ^4 -Cholesten-3 α -ol (21) ^{d)}	199 (+ 4,06)	Äthanol

a) Bei Verbindungen, die in nicht 100proz., aber bekannter optischer Reinheit vorlagen, wurde auf reines Enantiomeres umgerechnet.

b) Messung bei -179° .

c) Werte ungenau, da Konzentration aus ORD.-Kurve bestimmt.

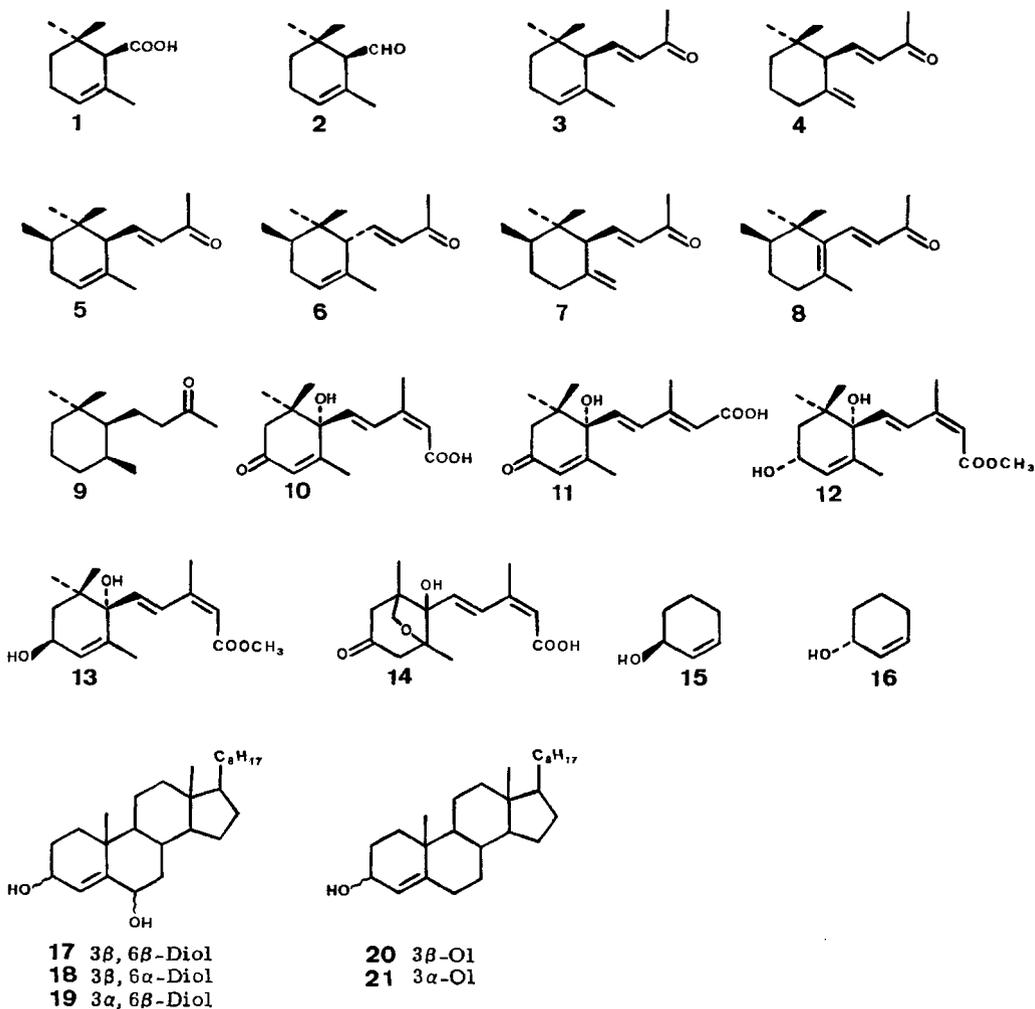
d) Wert entnommen der Lit. [33].

7) Diese Möglichkeit wurde von Cornforth et al. [5] diskutiert, aber als nicht genügend wahrscheinlich angesehen.

einer starken Kopplung der elektrischen Übergangsmomente führen kann, muss das entsprechende Couplet bei **13** stärker als bei **12** sein.

Ohne auf die Annahmen über die Ursache für das positive Vorzeichen von **16** bzw. das negative von **15** näher einzugehen [33–38], haben wir versucht, durch Vergleich der CD.-Spektren einiger Allylkohole der Steroidreihe empirisch diese Interpretation der *Millsschen* Regel auch quantitativ zu bestätigen. Gleichzeitig musste geprüft werden, dass für Endiole tatsächlich eine weitgehende Additivität der Beiträge der OH-Gruppen zum *Cotton*-Effekt der längstwelligsten Absorptionsbande des Olefinchromophors besteht. Nur in diesem Fall kann man nämlich die Beiträge der beiden OH-Gruppen unabhängig voneinander betrachten, wie dies oben bei den Abszisindiolen geschehen ist.

Der CD. für die drei Endiole **17–19** sowie für die Enole **20** und **21** ist in Tabelle 1 angegeben. Soweit dafür Literaturdaten bekannt waren, stimmen sie mit unseren



eigenen Messwerten sehr gut überein. Unter der Annahme, dass die 3 α -OH-Gruppe des 3 α ,6 β -Endiols **19** weitgehend in der quasi-axialen Lage vorliegt, sollte ihr chiraler Einfluss auf die Doppelbindung dem Betrag und dem Vorzeichen nach genau gleich sein wie der des 6 β -Hydroxyls. Für die 3 β - und 6 α -OH-Gruppen gilt dies hingegen nicht, da einmal eine *transoide*, einmal eine *cisoide* Anordnung des Enol-Systems vorhanden ist. Bestimmt man aus den CD.-Werten für die drei Endiole **17–19** die Beiträge dieser drei unterschiedlichen Enol-Anordnungen, so erhält man folgende Inkremente:

3 α - oder 6 β -OH:	je + 1,1
3 β -OH:	–13,6
6 α -OH:	+ 5,5.

Dies ist in bester Übereinstimmung mit den für 4-En-3-ole gefundenen Werten (s. Tab.), wodurch eine annähernde Additivität für den Einfluss der OH-Gruppen bewiesen ist.

G. S. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die grosszügige finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. Snatzke, F. Snatzke, A. L. Tóhé, M. Rákosi & R. Bognár, *Tetrahedron* **29**, 909 (1973).
- [2] E. Otto, Diplomarbeit, Bonn 1968.
- [3] C. H. Eugster, A. Buchecker, Ch. Tscharner, G. Uhde & G. Ohloff, *Helv.* **52**, 1729 (1969).
- [4] V. Rautenstrauch & G. Ohloff, *Helv.* **54**, 1776 (1971); Erratum: *ibid.* **55**, 2686 (1972).
- [5] J. W. Cornforth, W. Draber, B. V. Milborrow & G. Ryback, *Chem. Commun.* **1967**, 114.
- [6] R. S. Burden & H. F. Taylor, *Tetrahedron Letters* **1970**, 4071.
- [7] S. Isoe, S. B. Hyeon, S. Katsamura & T. Sakan, *Tetrahedron Letters* **1972**, 2517.
- [8] T. Oritani & K. Yamashita, *Tetrahedron Letters* **1972**, 2521.
- [9] G. Ryback, *Chem. Comm.* **1972**, 1190.
- [10] M. Koreeda, G. Weiss & K. Nakanishi, *J. Amer. chem. Soc.* **95**, 239 (1973).
- [11] N. Harada, *J. Amer. chem. Soc.* **95**, 240 (1973).
- [11a] K. Mori, *Tetrahedron Letters* **1973**, 2635.
- [12] A. Moscowitz, K. Mislow, M. A. W. Glass & C. Djerassi, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 1945 (1962); A. Moscowitz, A. E. Hansen, L. S. Forster & K. Rosenheck, *Biopolymers, Symposia* Nr. 1, 75 (1964); A. Moscowitz, *Proc. Roy. Soc. (London) Serie A* **297**, 40 (1967).
- [13] G. Snatzke, H. Schwang & P. Welzel, in 'Some Newer Physical Methods in Structural Chemistry', Edit.: R. Bonnett & J. G. Davis, United Trade Press, London 1967, S. 159.
- [14] G. Snatzke & K. Schaffner, *Helv.* **51**, 986 (1968).
- [15] J. A. Schellman, *Accounts Chem. Res.* **1**, 144 (1968).
- [16] G. Haas, P. B. Hulbert, W. Klyne, V. Prelog & G. Snatzke, *Helv.* **54**, 491 (1971).
- [16a] F. Johnson, *Chem. Rev.* **68**, 375 (1968).
- [17] E. B. Wilson & W. E. Steinmetz, Harvard University, Privatmitteilung.
- [18] O. Isler, *Carotenoids*, Birkhäuser Verlag, Basel 1971.
- [19] S. F. Madon, *Quart. Rev.* **17**, 20 (1968).
- [20] N. Harada & K. Nakanishi, *Accounts Chem. Res.* **5**, 257 (1972).
- [21] W. Klyne & V. Prelog, *Experientia* **16**, 521 (1960).
- [22] A. Yogev, J. Riboid, J. Marero & Y. Mazur, *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 4559 (1969).
- [23] A. Yogev, J. Sagio & Y. Mazur, *J. Amer. chem. Soc.* **94**, 5122 (1972).
- [24] K. Kuriyama, *Fussnote* S. 461 in Lit. [25].
- [25] W. Nagata & Y. Hayase, *J. chem. Soc. (London) C*, **1969**, 460.
- [26] A. W. Burgstahler & R. C. Barkhurst, *J. Amer. chem. Soc.* **92**, 7601 (1970).
- [27] G. Snatzke, *Angew. Chem.* **80**, 15 (1968).
- [28] B. V. Milborrow, *Chem. Commun.* **1969**, 966.

- [29] G. *Snatzke*, *Tetrahedron* **21**, 413, 421 (1965).
 [30] J. A. *Mills*, *J. Chem. Soc. (London)* **1952**, 4976.
 [31] Vgl. dazu auch die Anmerkung in G. *Snatzke* & F. *Snatzke*, 'Fundamental Aspects and Recent Developments in ORD and CD', Edit.: F. Ciardelli & P. Salvadori, Heyden & Son, London 1973, S. 189, 190.
 [32] R. Y. *Buenker*, S. D. *Peyerimhoff* & H. L. *Hsu*, *Chem. Phys. Letters* **11**, 65 (1971).
 [33] A. I. *Scott* & A. D. *Wrixon*, *Tetrahedron* **27**, 4787 (1971).
 [34] J. H. *Brewster*, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 5493 (1959).
 [35] M. *Legrand* & R. *Viennet*, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* **262**, 1290 (1966).
 [36] A. I. *Scott* & A. D. *Wrixon*, *Tetrahedron* **26**, 3695 (1970).
 [37] A. F. *Beecham*, A. McL. *Mathieson*, S. R. *Johns*, J. A. *Lamberton*, A. A. *Sioumis*, T. J. *Batterham* & I. G. *Young*, *Tetrahedron* **27**, 3725 (1971).
 [38] A. F. *Beecham*, *Tetrahedron* **27**, 5207 (1971).

195. Ein einfacher Zugang zu 4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanon (Furaneol), einem Aromabestandteil von Ananas und Erdbeere

von Luciano Re, Bruno Maurer und Günther Ohloff

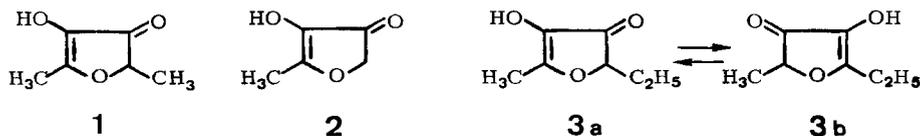
Firmenich SA, Forschungslaboratorium, 1211 Genf 8

(22. VI. 73)

Summary. Furaneol¹⁾ [4-hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanone (**1**)], a flavour component of pineapple and strawberry, has been prepared by a two-step synthesis starting with readily available 3-hexyne-2,5-diol.

By the same method 4-hydroxy-5-methyl-3(2H)-furanone (**2**) and 2-ethyl-4-hydroxy-5-methyl-3(2H)-furanone (**3a**) have been prepared from 2-pentyne-1,4-diol and 3-heptyne-2,5-diol, respectively.

Furaneol (**1**) [4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanon] ist in den flüchtigen Anteilen der Ananas [1] und Erdbeere [2] als Aroma-Spurenkomponente entdeckt worden. Ausserdem wurde der karamelartige Sinneseindruck gewisser thermisch behandelter Nahrungsmittel auf die Anwesenheit von Furaneol (**1**) zurückgeführt [3]. Modellversuche [4–7]²⁾ sowie theoretische Vorstellungen [9] [10] sind entwickelt worden, um die Entstehung der beiden Hydroxyfuranon-Derivate **1** und **2** aus entsprechenden Zuckern erklären zu können. Da Furaneol (**1**) wegen seiner vielseitigen organoleptischen



Eigenschaften [10–13] eine zentrale Stellung in der Aromenchemie einnimmt, hat es bisher nicht an Versuchen zu seiner Darstellung gefehlt [4] [12] [14]. Einen präparativ

¹⁾ Registered trade mark of *Firmenich SA*.

²⁾ Nach K. *Heyns* entsteht beim Erhitzen von D-Glucose auf 300° zusätzlich zu den bekannten Pyrolyseprodukten [8] Furaneol (**1**) in Spuren. Wir danken Herrn Prof. *Heyns* für diese private Mitteilung.