

201. Photochemische Reaktionen

73. Mitteilung [1]

Neuartige Photoreaktionen des (\pm)-*trans*- β -Jonon-epoxids

von Beat R. von Wartburg, Hans R. Wolf und Oskar Jeger

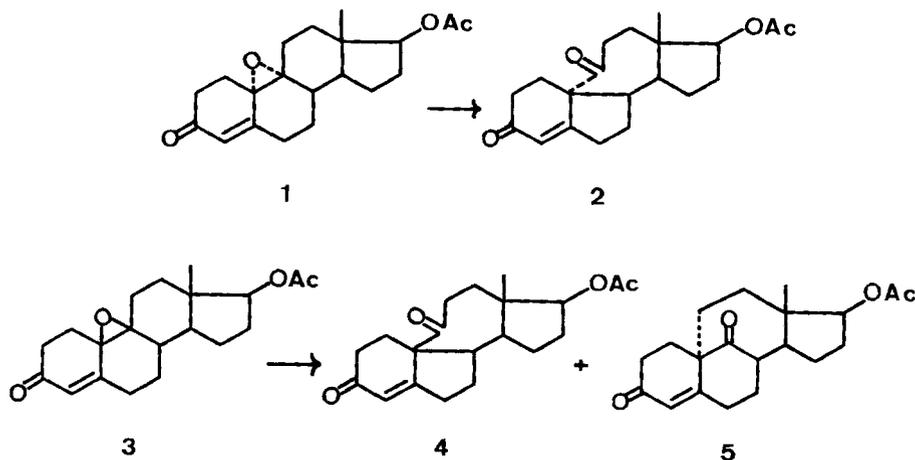
Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, 8006 Zürich

(22. VI. 73)

Summary. The racemic *trans*- β -ionone-epoxide (**7**) upon irradiation with light of wavelength 254 nm (in pentane solution) gives rise to novel photochemical processes and formation of compounds **12**, **13**, **14**, and **15**.

In früheren Arbeiten beschrieben wir das photochemische Verhalten vinyloger Epoxycarbonylverbindungen mit starrem Kohlenstoffgerüst [2] [3]. Es wurde gezeigt, dass α,β -ungesättigte γ,δ -Epoxyketone der Steroidreihe bei Bestrahlung unter Gerüstumlagerung zu isomeren α,β -ungesättigten 1,5-Diketonen umgewandelt werden, z. B. **1** \rightarrow **2** und **3** \rightarrow **4** + **5**.

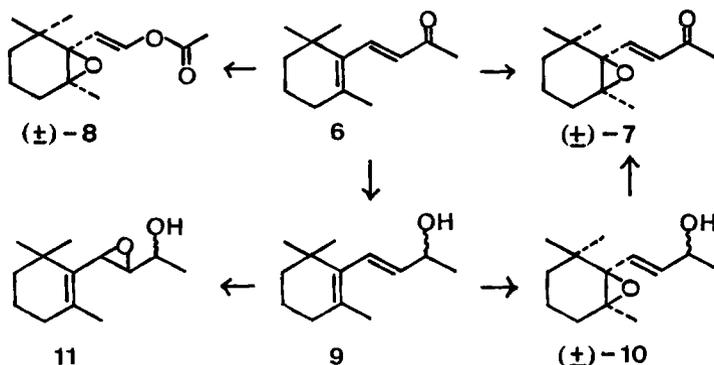
Schema 1



Mechanistische Betrachtungen zum Verlauf dieser Reaktionen führten zur plausiblen Annahme, dass der starre Aufbau der untersuchten Molekeln die Selektivität der Photoisomerisierungen beeinflusst. Es sollte nun geprüft werden, ob sich diese Reaktionen auch auf Substrate mit grösserer konformativer Beweglichkeit übertragen lassen. Als Modellverbindung wählten wir das bekannte, leicht zugängliche (\pm)-*trans*- β -Jonon-epoxid (**7**) [4].

In Analogie zur Vorschrift von *Karrer et al.* [4] erhielten wir das racemische Epoxyketon **7** in guter Ausbeute durch direkte Epoxidierung des *trans*- β -Jonons (**6**) mit 3-Chlor-benzopersäure. Bereits bei Verwendung eines kleinen Überschusses an Persäure (1,05 mol) wurde in geringen

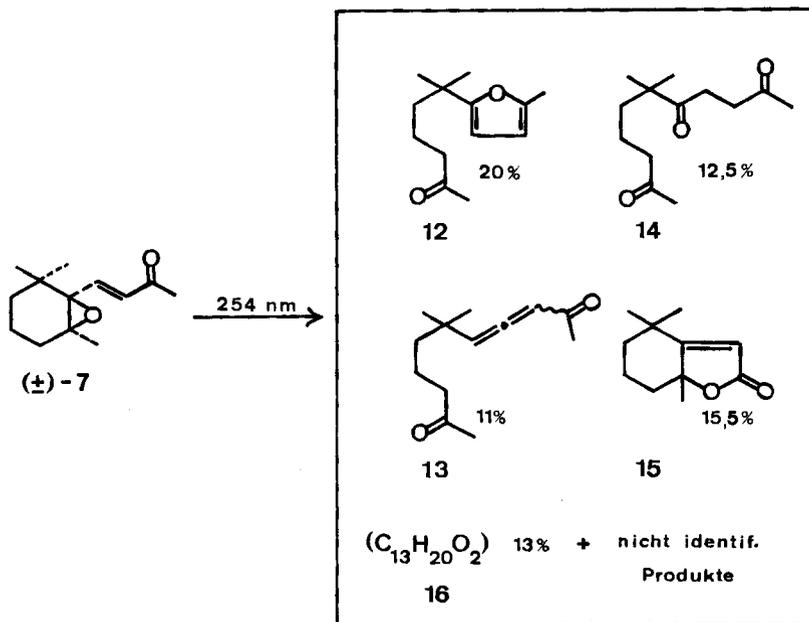
Schema 2



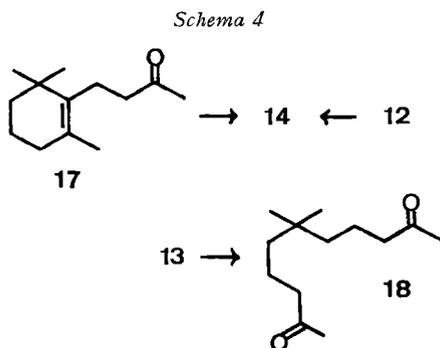
Mengen das Enol-acetat **8** gebildet, das *Isoe et al.* bei der Epoxidierung des β -Jonons mit zwei mol Benzopersäure als Hauptprodukt erhalten hatten [5]. Ein alternativer Weg zur Herstellung von **7** ergab sich aus dem überraschenden Befund, dass das bekannte *trans*- β -Jonol (**9**) [6] mit 3-Chlorbenzopersäure ausschliesslich und ohne Bildung des isomeren Produktes **11** zum Epoxy-allylalkohol **10** oxydiert werden konnte. Bei der nachfolgenden Behandlung von **10** mit $\text{CrO}_3/\text{Pyridin}$ in Methylchlorid wurde in guter Ausbeute **7** erhalten.

Die Ergebnisse der Bestrahlung von racemischem Epoxyketon **7** sind im *Schema 3* zusammengefasst. Bei den dort angeführten Prozentzahlen handelt es sich um Werte, die durch Signalfächenintegration der Gas-Chromatogramme der Bestrahlungsgemische ermittelt wurden.

Schema 3



Bei der Bestrahlung einer 0,015M nicht entgasten Pentanlösung des Epoxyketons **7** mit nahezu monochromatischem Licht der Wellenlänge 254 nm fiel ein komplexes Gemisch von Photoprodukten an. Wie im *Schema 3* gezeigt wird, konnten bisher die mit dem Ausgangsmaterial isomeren Produkte **12**, **13** und **16** ($C_{13}H_{20}O_2$), das Triketon **14** ($C_{13}H_{22}O_3$) und das Laktone **15** ($C_{11}H_{16}O_2$) isoliert werden. Für die Verbindungen **12**, **13**, **14** und **15** wurden anhand ihrer analytischen Daten (vgl. Exp. Teil) Strukturzuordnungen getroffen. Weitere Aufschlüsse zur Struktur ergaben sich aus den folgenden Versuchen:



Bei der Säurehydrolyse des Furfurylketons **12** wurde in hoher Ausbeute das Triketon **14** erhalten, das auch direkt durch Ozonolyse von Dihydro-β-jonon (**17**) (hergestellt nach [7]) gewonnen wurde. Bei der Hydrierung des Allenketons **13** wurden zwei mol Wasserstoff aufgenommen und quantitativ das Diketone **18** gebildet. Das Laktone **15** wurde als das bekannte Dihydroactinidiolid [8] identifiziert.

Wie Nachbestrahlungsversuche zeigten, sind die Ketone **12** und **13** unter den gewählten Photolysebedingungen stabil. Führt man die Bestrahlung von **7** mit längerwelligem Licht unter Verwendung eines Acetonfilters ($\lambda \geq 327$ nm) durch, so wurde zunächst allein das Furfurylketone **12** gebildet. Bei längerer Bestrahlung reagierte es unselektiv zu einem komplexen Gemisch weiter. **12** und **13** stellen offensichtlich direkte Photoprodukte dar. Ebenso muss aufgrund der erwähnten Nachbestrahlungsexperimente geschlossen werden, dass auch **14** nicht etwa durch feuchtigkeitsbedingte Hydrolyse von **12** während der Photolyse entstand¹⁾.

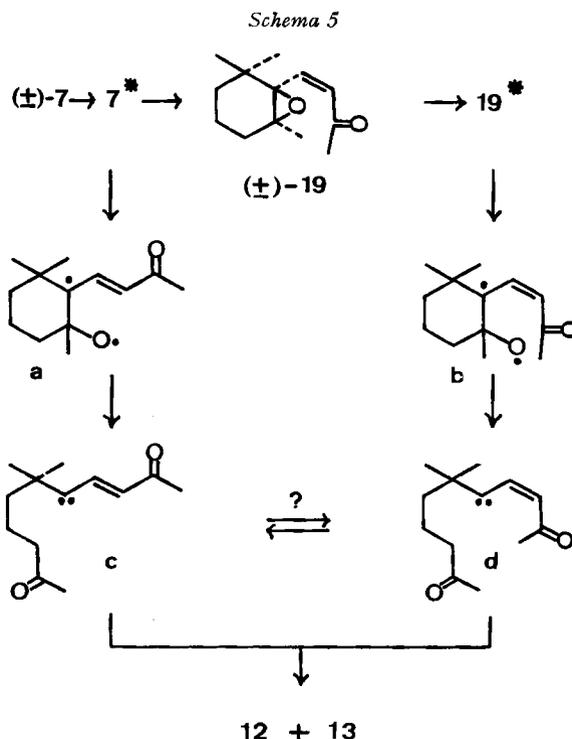
Zur Bildung des Laktone **15**, das auch durch farbstoffsensibilisierte Photooxygenierung von *trans*-β-Jonon (**6**) [9] und von β-Carotin [10] entsteht, galt es abzuklären, ob **15** während der Photolyse durch Beteiligung von sensibilisiertem Sauerstoff gebildet wurde. Bestrahlte man das Epoxyketone **7** unter strengem Sauerstoffausschluss in entgaster Pentanlösung oder unter Argon, so wurde stets das gleiche Reaktionsbild erhalten wie bei der Photolyse in sauerstoffgesättigter Pentanlösung. Die Bildung des Laktone **15** konnte somit auch bei Ausschluss von Sauerstoff nicht unterbunden werden.

Bei der Bestrahlung des Epoxyketone **7** unter den gleichen Bedingungen in methanolischer Lösung wurden die Verbindungen **12**, **15** und **16** neben noch nicht auf-

¹⁾ Reines Furfurylketone **12** wurde dem Aufarbeitungsprozess, der bei der Analyse des Photolysegemisches zur Anwendung kam, unterworfen. Es konnte jedoch auch dann keine Hydrolyse zum Triketone **14** beobachtet werden.

geklärten Produkten erhalten. Das Triketon **14** und die Allenverbindung **13** hingegen konnten nicht nachgewiesen werden. In einer späteren Arbeit werden wir auf das Problem der Bildung des Triketons **14** zurückkommen.

Für die lichtinduzierte Isomerisierung von α,β -ungesättigten γ,δ -Epoxyketonen der Steroidreihe zu vinylhomologen β -Dicarbonylverbindungen nahmen wir eine Spaltung der Epoxidbindung zwischen dem γ -ständigen Kohlenstoffatom und dem Epoxid-Sauerstoff als primären photochemischen Schritt an. Anschliessend müsste im Grundzustand eine 1,2-Wasserstoffverschiebung unter Erhaltung des Kohlenstoffgerüsts oder eine 1,2-Umlagerung des letzteren [2] [3] erfolgen. Die Ergebnisse der Bestrahlung von **7** entsprechen interessanterweise nicht unmittelbar einer derartigen Schrittfolge. Zur Bildung der hier beobachteten, z. T. neuartigen Typen von Photoprodukten **12**, **13** und **15** tragen Reaktionen bei, die teilweise mit überraschenden Umwandlungen der funktionellen Gruppen verbunden sind. Man darf wohl vorläufig annehmen, dass der Bildung von **12** und **13** ein verwandter Mechanismus zugrunde liegt. Die Bestrahlung des Epoxyketons **7** im Absorptionsbereich des Enonchromophors



zum angeregten Epoxyketon **7*** löst vermutlich zwei unterschiedliche photochemische Primärreaktionen aus: entweder wird die Epoxidbindung geöffnet und die Zwischenstufe **a** gebildet oder **7*** geht in das *cis*- β -Jonon-epoxid (**19**) über. Letzteres erleidet im angeregten Zustand **19*** Spaltung der Epoxidbindung und gelangt hierbei zur Zwischenstufe **b**. Aus der Struktur der Photoprodukte **12** und **13** folgt, dass **a** und/oder **b** sich ein zweites Mal fragmentieren, diesmal zwischen den zum Carbonyl des Ausgangs-

materials **7** γ - und δ -ständigen Kohlenstoffatomen (\rightarrow c bzw. d). Von hier aus kann durch eine 1,2-Wasserstoffverschiebung das Allenketon **13**, und durch einen Ätheringschluss die Furylverbindung **12** gebildet werden. Ob das Lakton **15** infolge des gleichen primären photochemischen Schrittes wie **12** oder **13** entsteht ist ungewiss. Abschliessend noch ein Hinweis: sollte in der Tat der Abbau von **7** zum Lakton **15** ohne Beteiligung von externem Sauerstoff erfolgen, so gewänne die Bestrahlung des (\pm)-Epoxy- β -jonons(**7**) zusätzliches theoretisches Interesse.

Nach dem Abschluss dieser Versuche erhielten wir von parallel ausgeführten Arbeiten Kenntnis, die *Skorianetz & Ohloff* zur Photochemie vinyloger Epoxy-carbonylverbindungen in Gegenwart von Farbstoffsensibilisatoren durchführten²⁾. Die Ergebnisse dieser Versuche werden gleichzeitig in dieser Zeitschrift veröffentlicht [11].

Dem *Schweiz. Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* sowie der *CIBA-GEIGY AG*, Basel, danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Nach der Aufarbeitung wurde die organische Phase mit $MgSO_4$ getrocknet und das Reaktionsgut im Wasserstrahlvakuum eingedampft. Für die präparative *Säulenchromatographie* wurde Kieselgel *Merck* (Korngrösse 0,05–0,2 mm) in Stufensäulen verwendet. Bei der *Dünnschichtchromatographie* (DC.) wurden *Merck*-DC-Fertigplatten Kieselgel F₂₅₄ benützt. Der Nachweis der Substanzflecken erfolgte entweder unter UV.-Licht oder durch Einwirkung von Joddämpfen oder durch Besprühen mit konz. H_2SO_4 und anschliessendem Erhitzen auf etwa 140°. Zur *Gaschromatographie* (GC.) diente ein *Varian*-Aerograph Modell A-90-P3 (Wärmeleitfähigkeitsdetektor). Als Trägergas verwendete man Helium mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 120 ml/Min. bei Einsatz von präparativen Säulen (10' \times 3/8"). Als Säulenmaterial kam zur Anwendung: Chromosorb G (80–100) AW-DMCS mit 5% Silicone Gum Rubber SE-30 (Methyl). Die Arbeitstemperatur der Säule betrug 190°. Die *Sdp.* und *Smp.* sind nicht korrigiert. Für Kugelrohrdestillationen kleiner Substanzmengen ist die Ofentemperatur, und für Destillationen über *Vigreux*-kolonnen der intern gemessene Siedebereich angegeben. Die *Smp.* wurden in offenen Kapillaren im Ölbad bestimmt. *UV.-Spektren:* λ_{max} in nm und ϵ -Werte in Klammern. *IR.-Spektren:* *Perkin-Elmer* Modell 257 Spektrophotometer; CCl_4 -Lösungen (falls nicht anders erwähnt); ν_{max} in cm^{-1} . Für die Angabe der Intensitäten wurden folgende Abkürzungen verwendet: s = stark, m = mittel, w = schwach. *NMR.-Spektren:* 100 MHz (*Varian* Modell HA-100) und CCl_4 -Lösungen (falls nicht anders erwähnt). Die Lage der Signale ist in δ -Werten (ppm) angegeben, bezogen auf internes Tetramethylsilan ($\delta = 0$); s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quadruplett, m = Multiplett, br. = breites undeutlich strukturiertes Signal, J = Kopplungskonstante in Hz. Die integrierte Protonenzahl für die einzelnen Signale stimmt mit den jeweils angefügten Zuordnungen überein. Die *Massenspektren* (MS.) wurden an einem Massenspektrometer *Hitachi-Perkin-Elmer* RMU-A6 oder RMU-6D aufgenommen; in Klammern sind die relativen Intensitäten in % bzgl. des Basispik (100%) angegeben.

Bei den *Bestrahlungen* kamen folgende Lichtquellen zur Anwendung: Lampe A: Hg-Niederdruckbrenner (254 nm) TNN 15/32 der *Quarzlampen GmbH*, Hanau; Lampe B: Hg-Hochdruckbrenner HP-T 250 der *Philips AG*, Eindhoven.

(\pm)-trans-3-(1',2'-Epoxy-2',6',6'-trimethylcyclohex-1'-yl)-but-3-en-2-ol (**10**). 500 mg (2,58 mmol) trans- β -Ionol (**9**) [6] wurden in 2 ml Methylenchlorid aufgenommen, und die Lösung rasch zu 580 mg (2,7 mmol) 3-Chlorbenzopersäure in 3 ml Methylenchlorid getropft. Man rührte das Reaktionsgut 48 Std. bei Raumtemp. und verdünnte sodann mit 30 ml Methylenchlorid. Nach dem Waschen mit ges. wässriger Kaliumjodid- und Natriumthiosulfatlösung wurde wie üblich aufgearbeitet. Das eingeeigte Reaktionsgut wurde an Kieselgel mit dem Lösungsmittelgemisch Methylenchlorid/Essigester 15:1 chromatographiert. Man erhielt 485 mg eines einheitlichen Öles (Sdp.: 111°/0,3 Torr), das der NMR.-Analyse zufolge zu gleichen Teilen aus dem Gemisch zweier

²⁾ Wir danken Herrn Dr. G. Ohloff für diese Information vor der Drucklegung der Ergebnisse.

Stereoisomeren bestand. Die Ausbeute an Epoxyalkohol **10** betrug 90%. MS.: $m/e = 210$ (2, $M^+/\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2$), 192 (9), 177 (16), 165 (24), 149 (40), 135 (10), 125 (20), 109 (36), 95 (36), 83 (20), 69 (50), 55 (38), 43 (100), 28 (67). – NMR.: 0,92/s, $\frac{1}{2}$ CH₃; 0,94/s, $\frac{1}{2}$ CH₃; 0,8–2,0/m, C(3')–H₂, C(4')–H₂, C(5')–H₂; 1,08/s, CH₃; 1,11/s, $\frac{1}{2}$ CH₃; 1,14/s, $\frac{1}{2}$ CH₃; 1,22/d, C(1)–H₃, $J = 6,5$; 2,30/s, C(2)–OH, wird bei Zugabe von D₂O gelöscht; 4,1–4,4/m, C(2)–H; 5,5–5,9/m, C(3)–H und C(4)–H. – IR.: 3630 m, 3500 w (breit), 2975 s, 2940 m, 1478 w, 1467 m, 1455 m, 1440 w, 1390 m, 1382 m, 1368 m, 1250 w, 1140 m, 1085 w, 1070 w, 1050 m, 981 m, 950 m, 910 m. – UV.: leer oberhalb 220 nm.

(±)-trans-3-(1',2'-Epoxy-2',6',6'-trimethylcyclohex-1'-yl)-but-3-en-2-on (**7**). a) Zur Lösung von 1,31 ml Pyridin und 20 ml Methylenchlorid wurden unter starkem Rühren 0,78 g Chromtrioxid gegeben. Nach wenigen Min. tropfte man zu der rotbraunen Suspension rasch eine Lösung von 274 mg (1,31 mmol) des Epoxyalkohols **10** in 2 ml Methylenchlorid. Bei der Zugabe des Alkohols bildete sich spontan ein schwarzer Bodenkörper. Man rührte das Reaktionsgut 1 Std. bei Raumtemp., verdünnte mit 50 ml Äther und filtrierte das Reaktionsgemisch über Celit ab. Nach dem üblichen Aufarbeiten wurde das Rohprodukt an Kieselgel mit dem Lösungsmittelgemisch Hexan/Aceton 15:1 chromatographisch gereinigt. Man isolierte 258 mg des kristallinen Epoxids **7** vom Smp. 46° (Ausbeute: 95%); seine spektralanalytischen Daten stimmen mit den in der Literatur beschriebenen voll überein [4] [12].

b) In Analogie zu bekannten Verfahren [4] [5] konnte das Epoxyketon **7** in Ausbeuten bis zu 90% durch direkte Oxydation von trans-β-Ionon (**6**) mit 3-Chlorbenzopersäure erhalten werden. Bei der Reinigung des Rohproduktes (Säulenchromatographie an Kieselgel; Laufmittel: Hexan/Aceton 15:1) fiel als Nebenprodukt das von Isoe *et al.* beschriebene Enolacetat **8** an [5].

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2$ Ber. C 74,96 H 9,68% Gef. C 74,74 H 9,62%

Bestrahlung von (±)-trans-3-(1',2'-Epoxy-2',6',6'-trimethylcyclohex-1'-yl)-but-3-en-2-on (**7**) in *n*-Pentan. 2,4 g (11,5 mmol) **7** wurden in 800 ml *n*-Pentan gelöst und mit Licht der Wellenlänge 254 nm bestrahlt (Lampe A). Der Verlauf der Photolyse wurde am Gas-Chromatographen verfolgt. Nach einem Umsatz von 90% (nach 30 Std.) wurde die Bestrahlung abgebrochen, und das Pentan abgedampft. Das Reaktionsgut wurde an Kieselgel chromatographiert (Benzol/Essigester/Cyclohexan 4:4:1). Es wurden acht verschiedene Mischfraktionen erhalten, von denen die IR.-Spektren aufgenommen wurden:

Fraktion	Gewicht (mg)	Darin vorhandene Produkte						
		12	13	14	15	16	Div. b)	Edukt
1	95	×					×	
2	560	×			×		×	×
3	408	×			×		×	×
4	249				×		×	×
5	141		×			×	×	
6	193		×			×	×	
7	211		×	×		×	×	
8	343			×		×	×	
Total in % ^{a)}		20	11	12,5	15,5	13	28	

a) Bezogen auf umgesetztes Edukt.

b) Verschiedene, nicht identifizierte Produkte.

Aus den einzelnen Fraktionen wurden gas-chromatographisch die Produkte **12**, **13**, **14**, **15**, **16** und Edukt **7** isoliert. Aufgrund des Vergleichs mit den Spektren der Mischfraktionen konnte ausgeschlossen werden, dass die isolierten Verbindungen Sekundärprodukte der Gas-Chromatographie darstellen.

6-Methyl-6-(5'-methylfuryl-2')-heptan-2-on (**12**): MS.: $m/e = 208$ (12, $M^+/\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2$), 193 (1), 165 (1), 135 (8), 123 (100), 95 (3), 73 (m^*), 43 (23). – IR. (CHCl₃): 3100 w, 3005 m, 2972 s, 2910 s,

2885 m, 1710 s, 1608 w, 1560 m, 1470 m, 1465 m, 1450 m, 1405 m, 1385 s, 1362 s, 1215 m, 1160 m, 1118 m, 1072 w, 1021 s, 960 m, 939 m. – NMR.: 1,0–2,0/m, C(4)–H₂ und C(5)–H₂; 1,24/s, C(6)–CH₃, C(7)–H₃; 2,02/s, C(2)–CH₃; 2,26/t, C(3)–H₂ überlagert von 2,26/s, C(5')–CH₃; 5,72/singulettoides m, C(3')–H und C(4')–H. – UV. (Äthanol): 231(5200).

6-Methyl-6-(2'-keto-3', 4'-dieno-pentyl-5')-heptan-2-on (13). MS.: *m/e* = 208 (10, *M*⁺/C₁₃H₂₀O₂), 193 (25), 175 (6), 165 (52), 151 (23), 135 (19), 123 (80), 109 (54), 93 (17), 85 (19), 81 (35), 69 (33), 58 (7), 55 (11), 43 (100). – NMR.: 1,0–1,8/br. *m*, C(4)–H₂ + C(5)–H₂; 1,13/s, C(6)–CH₃, C(7)–H₃; 2,08/s, C(1)–H₃; 2,16/s, C(1')–H₃; 2,38/t, *J* = 7, C(3)–H₂; 5,49/d, *J* = 6, C(5')–H; 5,68/d, *J* = 6, C(3')–H³).

IR.: 3000 w (Schulter), 2960 s, 2900 m (Schulter), 2865 m, 2840 w, 1943 s (Allen-Bande), 1720 s, 1683 s, 1612 w, 1469 m, 1420 m, 1410 m, 1356 s, 1227 s, 1169 m, 1158 m, 1017 w, 991 w, 882 m. – UV.-(EtOH): 229 nm (13000).

2,5,10-Triketo-6,6-dimethyl-undekan (14). MS.: *m/e* = 226 (< 1, *M*⁺/C₁₃H₂₂O₃), 208 (2), 193 (1), 165 (1), 142 (12), 127 (20), 123 (4), 109 (60), 99 (100), 81 (< 1), 71 (25), 69 (53), 55 (7), 43 (90). – NMR.: 1,14/s, C(6)–(CH₃)₂; 1,3–1,6/br. *m*, C(7)–H₂ + C(8)–H₂; 2,08/s, C(11)–H₃; 2,18/s, C(1)–H₃; 2,35/t, *J* = 6, C(9)–H₂; 2,45–2,80/br. *m*, C(4)–H₂ + C(3)–H₂. Entkopplungsversuch: Die Einstrahlung bei 2,35 vereinfacht den Signalhaufen bei 1,3–1,6, das Multipllett wird singulettoid. – IR.: 2960 m, 2900 m (breite Schulter), 1720 s, 1705 s, 1470 m, 1408 m, 1360 m, 1160 m, 1082 m.

2,2,6-Trimethyl-7-oxa-8-keto-bicyclo[4,3,0]non-9-en (15).

C₁₁H₁₆O₂ Ber. C 73,30 H 8,95% Gef. C 73,18 H 8,99%

MS.: *m/e* = 180 (34, *M*⁺/C₁₁H₁₆O₂), 165 (9), 152 (12), 137 (42), 124 (16), 111 (100), 95 (16), 81 (15), 67 (30), 55 (12). – NMR.: 1,0–2,4/br. *m*, C(3)–H₂, C(4)–H₂, C(5)–H₂; 1,24/s, C(2)–CH₃; 1,29/s, C(2)–CH₃; 1,54/s, C(6)–CH₃; 5,51/s, C(9)–H. – IR.: 3000 m, 2960 s, 2935 s, 2865 m, 1759 s, 1630 m, 1461 m, 1391 m, 1379 m, 1331 w, 1295 w, 1256 m, 1226 m, 1190 m, 1153 m, 1126 m, 1032 m, 994 m, 960 s, 944 m, 911 m, 888 m, 867 m. – UV. (Äthanol): 216 (13000).

Diese Daten stimmen mit den in der Literatur [8] für das *Dihydroactinidiolid (15)* erwähnten Werten überein.

Produkt 16. MS.: *m/e* = 208 (7), 193 (3), 181 (2), 165 (12), 149 (19), 135 (9), 123 (62), 109 (17), 95 (13), 79 (12), 69 (14), 55 (17), 43 (100). – NMR.: 1,16/s; 0,8–1,7/m; 2,09/s; 2,24/s; 2,0–2,5/m; 6,36/4-Liniensystem: *J*' = 30, *J*" = 12. – IR.: 2980 s, 2940 s, 2875 s, 1720 s (breit), 1611 w, 1388 m, 1362 m, 1180 m, 1170 m, 1125 m, 1078 m. – UV. (Äthanol): leer oberhalb 210 nm.

Bestrahlung von (±)-trans-3-(1',2'-Epoxy-2',6',6'-trimethylcyclohex-1'-yl)-but-3-en-2-on (7) hinter Acetonfilter. 1,09 g (5,03 mmol) **7** wurden in 500 ml *n*-Pentan gelöst und mit der Lampe B hinter einem Acetonfilter⁴) bis zu einem Umsatz von 25% bestrahlt (40 Min.). Die gas-chromatographische Analyse zeigte als einziges Produkt das Keton **12**, das sich bei fortgesetzter Bestrahlung zu einem komplexen Produktgemisch zersetzte.

Herstellung von 2,5,10-Triketo-6,6-dimethyl-undekan (14). a) 40 mg (0,192 mmol) **12** wurden in 10 ml einer alkoholischen Schwefelsäurelösung (10 ml konc. H₂SO₄, 40 ml H₂O und 150 ml Äthanol) gelöst und während 1 Std. am Rückfluss gekocht. Die Reaktionslösung wurde über Nacht stehen gelassen und anschliessend wie üblich aufgearbeitet. Man erhielt 40 mg des Triketons **14** (Ausbeute: 93%).

b) 1,0 g (5 mmol) Dihydro-β-ionon (**17**) [7] wurden in 35 ml Methylenchlorid gelöst. Man leitete während 2 Std. unter Isopropylalkohol/Trockeneis-Kühlung Ozon in die Reaktionslösung ein (Generatorleistung: 3,5 g O₃/Std.). Das kalte Reaktionsgut wurde vorsichtig mit einer Lösung von 30 ml 30proz. Wasserstoffperoxid und 30 ml Ameisensäure versetzt und über Nacht bei Raum-

³) Die für C(3')–H und C(5')–H getroffenen Zuordnungen stehen in Übereinstimmung mit den in der Literatur [13] [14] erwähnten Verschiebungen analoger Allenprotonen.

⁴) Verwendet wurde ein mehrwandiges Gefäss, in dessen innersten, die Lampe umschliessenden Mantel Wasser zur Kühlung und in den nächstfolgenden die Filterlösung (Aceton) eingefüllt werden kann.

temp. gerührt. Nach dem üblichen Aufarbeiten fiel 1,0 g eines rohen Ketons an. Das gas-chromatographisch gewonnene Produkt war mit dem aus der Photoreaktion angefallenen Triketon **14** identisch.

2,10-Diketo-6,6-dimethyl-undekan (**18**). 36 mg (0.173 mmol) **13** wurden in 10 ml Alkohol gelöst, mit 5 mg 10proz. Pd/BaSO₄-Katalysator versetzt und während 4 Std. unter Wasserstoff bei Raumtemp. gerührt. Man filtrierte über Celit ab und arbeitete wie üblich auf. Die aus dem Rohprodukt (36 mg) gas-chromatographisch gewonnene Probe wies folgende spektroskopische Daten auf: MS.: $m/e = 212(2, M^+/C_{13}H_{24}O_2)$, 197 (4), 179 (1), 167 (3), 161 (3), 153 (4), 137 (48), 121 (10), 109 (59), 97 (15), 85 (29), 81 (15), 71 (33), 69 (63), 58 (22), 55 (22), 43 (100). – NMR.: 0,9–1,7/br. m, C(4)–H₂, C(5)–H₂, C(7)–H₂ + C(8)–H₂; 0,88/s, C(6)–(CH₃)₂; 2,07/s, C(1)–H₃ + C(11)–H₃; 2,31/t, $J = 7$, C(3)–H₂ + C(9)–H₂. – IR.: 2855 s, 2890 s, 1720 s, 1468 m, 1408 m, 1385 m, 1360 m, 1258 m, 1225 m, 1170 m, 1157 m, 948 m.

Vergleichsstrahlungen zur Untersuchung einer eventuellen sauerstoffabhängigen Bildung von **15**. Aus einer 0,015 M *n*-Pentanlösung von **7** wurden die Proben 1–4 (je 10 ml) entnommen: Probe 1 wurde sorgfältig entgast und in Quarz eingeschmolzen. Die Proben 2 und 3 wurden mit Sauerstoff bzw. Argon gesättigt und in Quarzampullen eingeschmolzen. Probe 4 wurde ohne besondere Behandlung eingeschmolzen und zusammen mit den anderen Quarzampullen äquidistant zur Lichtquelle auf einem Drehteller mit Licht der Wellenlänge 254 nm (Lampe A) bestrahlt. Nach einem Eduktumsatz von ca. 80% wurde die Reaktion abgebrochen. Die gas-chromatographische Analyse zeigte für alle vier Proben eine identische Produktenverteilung.

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der ETH Zürich (Leitung: W. Manser) ausgeführt. Die NMR.-Spektren wurden in unserer Instrumentalabteilung (Leitung für NMR.-Service: Prof. J. F. M. Oth) aufgenommen. Die massenspektroskopischen Analysen verdanken wir Herrn PD Dr. J. Seibl.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 72. Mitt.: F. Marti, H. Wehrli & O. Jeger, *Helv. 56*, 1078 (1973).
- [2] D. Bauer, T. Iizuka, K. Schaffner & O. Jeger, *Helv. 55*, 852, (1972).
- [3] J. A. Saboz, T. Iizuka, H. Wehrli, K. Schaffner & O. Jeger, *Helv. 51*, 1362 (1968).
- [4] P. Karrer & H. Stürzinger, *Helv. 29*, 1829 (1946).
- [5] S. Isoe, Suong Be Hyeon, H. Ichikawa, S. Katsumura & T. Sakan, *Tetrahedron Letters 1968*, 5561.
- [6] M. Mousseron-Canel, M. Mousseron & P. Legendre, *Bull. Soc. chim. France, 1964*, 50.
- [7] H. R. Wolf & M. P. Zink, *Helv. 56*, 1062 (1973).
- [8] E. Demole & P. Enggist, *Helv. 51*, 481 (1968).
- [9] M. Mousseron-Canel, J. C. Mani & J. P. Dalle, *Bull. Soc. chim. France, 1967*, 608.
- [10] S. Isoe, Suong Be Hyeon, S. Katsumura & T. Sakan, *Tetrahedron Letters 1972*, 2517.
- [11] W. Skorianetz & G. Ohloff, *Helv. 56*, 2025 (1973).
- [12] K. Ina & H. Eto, *Agr. Biol. Chem. 36*, 1091 (1972).
- [13] J. Meinwald & L. Hendry, *Tetrahedron Letters 1969*, 1657.
- [14] R. Rossi & P. Diversi, *Synthesis 1972*, 25.