

725 cm^{-1} . – ^1H -NMR. (CCl_4 , 60 MHz): $\delta = 7,03$ ppm/ AB -Spektrum ($J_{AB} = 15,5$ Hz)/2P:
 $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ -\text{CO}-\text{C}=\text{C}-\text{CO}- \end{array}$; 2,32 ppm/s und t / zusammen 5P: CH_3-CO und $-\text{COCH}_2-\text{CH}_2-$; 2,03 ppm/s/
 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$ 3P: CH_3-CO ; $\sim 1,4$ ppm/m/4P: $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$; 1,16 ppm/s/6P: $-\text{C}-\text{CH}_3$. – ^{13}C -NMR. (CDCl_3 ,
 100 MHz): $\delta = 208,4$ ppm: $-\text{C}=\text{O}$; 204,3 ppm und 198,3 ppm: zwei $-\text{C}-\text{C}=\text{O}$; 137,6 ppm und
 $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ -\text{C}=\text{C}- \end{array}$ 133,0 ppm: $-\text{C}-\text{C}-$; 47,2 ppm: $-\text{C}-$; 43,7 ppm, 38,6 ppm; 29,9 ppm und 29,0 ppm: zwei
 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$ $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$; 23,8 ppm: $-\text{C}-\text{CH}_3$; 18,9 ppm: $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$. – MS.: 224 (M^+ , <1), 43 (100),
 69 (70), 98 (64), 109 (46), 41 (29), 99 (14,4), 71 (14,4), 127 (12,6), 55 (12,2), 70 (9,3), 97 (5,3),
 27 (5,1), 125 (4,6), 123 (4,2), 67 (3,0), 110 (2,8), 29 (2,8), 95 (2,3), 56 (2,3). – UV. ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$):
 $\lambda_{\text{max}} = 233$ nm ($\epsilon = 12500$), $\lambda_{\text{max}} = 345$ nm ($\epsilon = 80$).

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (224,29) Ber. C 69,61 H 8,99% Gef. C 69,69 H 9,03%

Die Hydrierung von **7** in Äthanol in Gegenwart von Pd/C (10%) führte zu einem Gemisch. Durch Säulenchromatographie (Kieselgel G nach Stahl, Cyclohexan/Essigester 5:1 (v/v , 1 atm) wurde Trion **6** in 43% Ausbeute isoliert (identifiziert durch IR., MS., n_D^{20}). Die Nebenprodukte wurden nicht untersucht.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. Karrer & H. Stürzinger, Helv. 29, 1829 (1946).
- [2] D. L. Roberts, US-Patent 3.400.158 vom 3.9.1968 [Chem. Abstr. 69, 96916 b (1968)].
- [3] S. Tamura & M. Nagao, Agric. biol. Chemistry 33, 1357 (1969).
- [4] a) B. R. von Wartburg, H. R. Wolf & O. Jeger, Helv. 56, 1948 (1973); b) W. Skorianetz & G. Ohloff, Helv. im Druck.
- [5] G. Ohloff & W. Giersch, Angew. Chem. 85, 401 (1973).
- [6] H. E. Zimmerman & J. English, J. Amer. chem. Soc. 76, 2285 (1954).
- [7] R. Hollenstein & W. von Philipsborn, Helv. 55, 2030 (1972).

211. Oxydative Umsetzungen in der Damascon-Reihe.

$^1\text{A}_g\text{O}_2$ - und SeO_2 -Oxydation von β -Damasconen

von Karl H. Schulte-Elte, Marcel Gadola und Günther Ohloff

Firmenich SA, Forschungslaboratorium, Genf

Herrn Professor Dr. G. O. Schenck zum 60. Geburtstag gewidmet

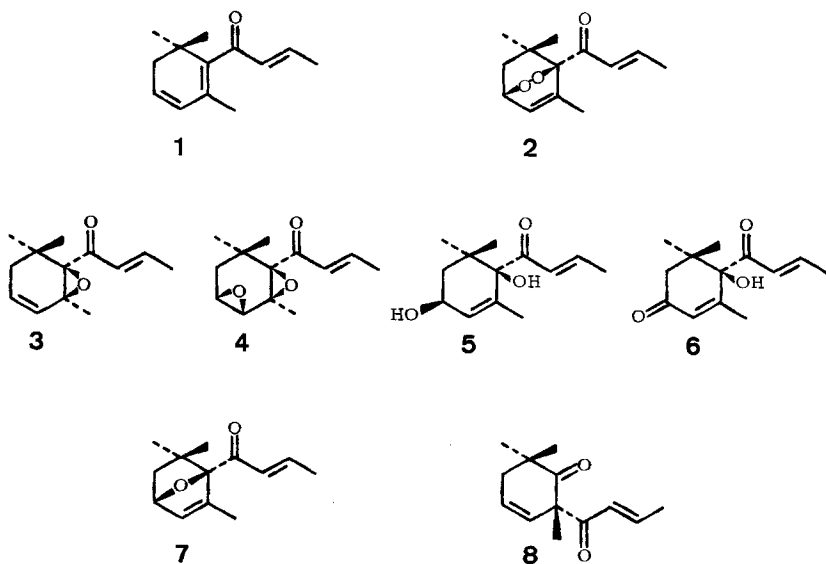
(18. VI. 73)

Summary. Photooxygenation of β -damasconone (**1**) leads to the 3,6-*endo*-peroxide (**2**) which has been converted to various oxygenated derivatives in the damascone series. Introduction of oxygen specifically into the 2-position of β -damasconone (**1**) occurs by selenium dioxide oxidation. A series of reduction products of 2-oxo- β -damascone (**9**) is described.

Seit der Entdeckung von 3-Hydroxy- β -damascon und seinem Dihydro-Derivat im ätherischen Öl des Manila Tabaks [1] kann man annehmen, dass oxygenierte Verbindungen dieses Typs in ähnlicher Vielzahl in der Natur angetroffen werden können

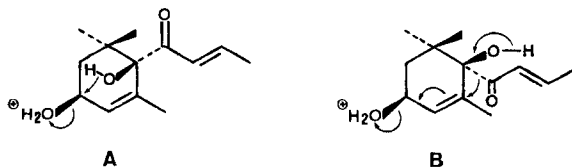
wie dies aus der Jonon-Reihe bekannt ist [2]. Um das Auffinden weiterer Oxydationsprodukte mit der Grundstruktur des Damascons aus Naturstoffgemischen zu erleichtern, beschäftigen wir uns in der folgenden Untersuchung mit der gezielten Einführung von Sauerstoff in β -Damasconen (**1**) [3] unter biomimetischen Aspekten.

Photooxygenierung von β -Damasconen (1**).** – Molekularer Sauerstoff im ersten angeregten Singulett-Zustand nach dem *Kautsky-Schenck*-Prinzip [4] dargestellt, reagiert mit dem 1,3-Diensystem von **1** ausschliesslich unter [4+2]-Cycloaddition, wobei in 70proz. Ausbeute das kristalline *endo*-Peroxid **2** gefasst werden konnte. Somit verhält sich **1** bei der Photooxygenierung ebenso wie das bekannte 3,4-Didehydro- β -jonon [5] oder verwandte Verbindungen [6]. Das *endo*-Peroxid **2** bewies eine bemerkenswerte thermische Stabilität. Erst oberhalb von ca. 100° konnte Zersetzung beobachtet werden. In der Gasphase bei Temperaturen um 150° ging **2** in etwa 60proz. Ausbeute in das isomere Diepoxid **4** über. Daneben entstand in geringer Menge der Diketoalkohol **6**. Diese durch eine *Kornblum-De la Mare*-Reaktion [7] entstandene Verbindung wird zum Hauptprodukt, sobald man auf **2** Alkali einwirken lässt, wie etwa basisches Al_2O_3 in Toluol bei ungefähr 60°. In Gegenwart von Thioharnstoff [8] entsteht aus dem *endo*-Peroxid **2** bei Raumtemperatur in einer exothermen Reaktion das erwartete Dihydroxyketon **5** (75proz. Ausbeute). Unter Anwendung von Triphenylphosphin als Reduktionsmittel [9] wurde dagegen keine O-Extrusion zum 1,4-Epoxid **7** beobachtet, sondern nahezu ausschliesslich die Bildung des 5,6-Epoxy- δ -damascons **3**. Somit zeigt **2** ein verwandtes chemisches Verhalten gegenüber Triphenylphosphin wie Ascaridol [10]. Das gewünschte 1,4-*epi*-Epoxid **7** lässt sich jedoch



durch intramolekulare Dehydratisierung aus dem Dihydroxyketon **5** darstellen, wenn man darauf Filtrol in siedendem Dioxan einwirken lässt. Ausserdem entsteht bei dieser Reaktion im gleichen Verhältnis ein Diketon der Formel **8**, das als Produkt einer vinylogenen Pinakolinumlagerung von **5** anzusehen ist. Die Bildungsweise von **7** und **8**

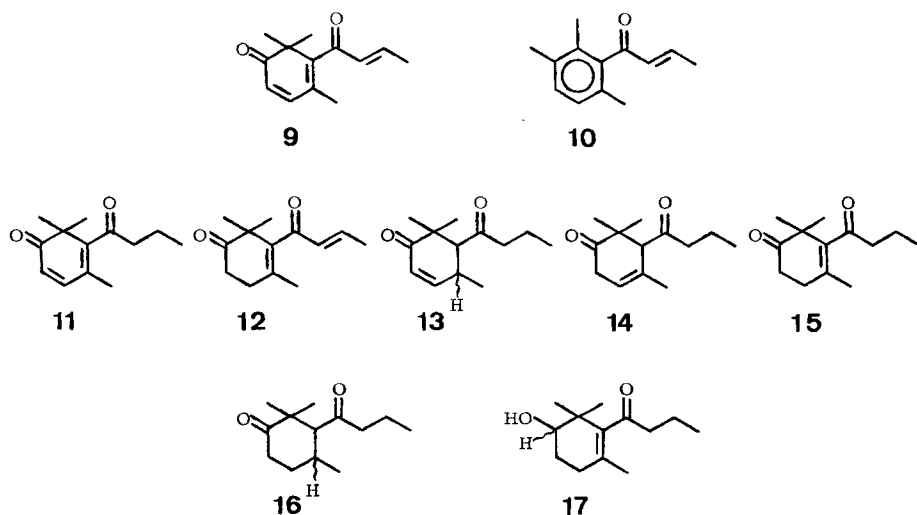
unter den beschriebenen Bedingungen wird zunächst durch Protonierung der 3-Hydroxygruppe **5** eingeleitet. Die anschliessende Deprotonierung erfolgt in beiden Fällen



am Wasserstoff der *cis*-ständigen *tert.* Hydroxylgruppe entweder direkt unter transannularer Ätherbildung zu **7** [Fall A] oder vinyllog unter Einbeziehung des Allylsystems und gleichzeitiger 1,2-Verschiebung der Crotonylgruppe [Fall B] zu **8**. Dehydratationsprodukte, die durch einen einleitenden Angriff auf die tertiäre Hydroxylgruppe entstehen könnten, sind nicht beobachtet worden.

2-Oxo-Derivate des β -Damasconens (1). Nach neuesten Untersuchungen besteht ein beträchtlicher Anteil der Pigmente aus der Grünalge *Trentepohlia iolithus* (L.) aus 2-Hydroxycarotininen [11]. Da ausserdem angenommen wird, dass Verbindungen der Damascon-Reihe aus dem Carotin-Stoffwechsel stammen [12–13], hat man ebenfalls mit dem Auftreten von in 2-Stellung oxydierten Damascon-Derivaten in der Natur zu rechnen.

Wie wir nun fanden, besteht ein sehr einfacher Zugang zu diesen Oxydationsprodukten durch Behandlung von β -Damasconon (**1**) mit SeO_2 in Dioxan bei 60°. In



65proz. Ausbeute fällt dabei das unbekannte 2-Oxo- β -damasconon (**9**) als eine bei 66–67° schmelzende Verbindung an. Daneben bildet sich als Nebenprodukt (ca. 14proz. Ausbeute) eine aromatische Carbonylverbindung, die als 2,3,6-Trimethyl-1-crotonylbenzol (**10**)¹⁾ identifiziert wurde. Am Beispiel der SeO_2 -Oxydation von α -Safransäure-

¹⁾ **10** bildet sich auch durch Umsetzung von *pseudo*-Cumol mit Crotonylchlorid in Gegenwart von *Friedel-Crafts*-Katalysatoren [14].

äthylester konnten Büchi et al. [15]²⁾ zeigen, dass die Einführung von Sauerstoff ebenfalls dann in 2-Stellung erfolgt, wenn das Doppelbindungssystem in dieser Verbindungsklasse eine α -ständige Anordnung besitzt.

2-Oxo- β -damascenon (9) konnte weiterhin durch katalytische Hydrierung in eine Reihe entsprechender Verbindungen mit niedriger Oxydationsstufe überführt werden. Ein durch Altern desaktiviertes Raney-Nickel lieferte nach langsamer Aufnahme von etwa 1,5 mol Wasserstoff als Hauptprodukte 2-Oxo-8,9-dihydro- β -damascenon (11) (43proz. Ausbeute) und 2-Oxo- β -damascon (12) (37proz. Ausbeute). Setzt man die Hydrierung dieses Gemisches nach Zugabe von frischem Raney-Nickel fort, so bilden sich die drei Tetrahydroverbindungen 13–15 neben der vollständig gesättigten Verbindung 16 und dem 2-Hydroxy-Derivat 17.

Die Verbindungen 13 und 16 lagen dabei als Diastereoisomeren-Gemische vor, mit deren Trennung wir uns hier nicht beschäftigt haben. Die Strukturen der in dieser Arbeit erhaltenen neuen Damascon-Derivate wurden aus den in allen Fällen eindeutigen spektralen Daten abgeleitet und sind im experimentellen Teil näher beschrieben. Besonders die unter Zuhilfenahme der Europium-Komplexierungsmethode³⁾ aufgenommenen NMR.-Spektren bei 90 MHz erlaubten wegen der praktisch vollständigen Freilegung der einzelnen Signalgruppen eine nahezu vollständige Zuordnung aller strukturellen Details.

Experimenteller Teil

(Unter Mitarbeit von Herrn A. Schacher)

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

Alle gas-chromatographischen Trennungen der Substanzgemische erfolgten an Carbowax-Glaskolonnen (15% auf Chromosorb 20M) in einem Aerograph Gas-Chromatographen der Fa. Varian, Trägergas: Helium. Die zur Aufnahme der IR., NMR.- und Massenspektren eingesetzten Spektralphotometer wurden früher [16] beschrieben. Die NMR.-Spektren³⁾ nahm man in CCl₄-Lösungen in Gegenwart von Si(CH₃)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* = Multipllett).

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

Die Photo-Oxygenierungen hat man in einer der üblichen Belichtungsapparaturen [17] aus Pyrex-Glas unter reinem Sauerstoff ausgeführt. Als Lichtquelle wurde eine zentral angeordnete, wassergekühlte Philips HPK 125 Watt-Lampe verwendet.

Das zu den Versuchen eingesetzte β -Damascenon (1) war nach einem bereits mitgeteilten Verfahren [18] dargestellt worden.

1. 3,6-Peroxy- α -damascon (2). Eine Lösung von 19 g β -Damascenon (1; ca. 90% rein) und 150 mg Rose Bengale nahm bei der Belichtung in der eingangs erwähnten Apparatur bei ca. 15° unter Durchleiten von reinem Sauerstoff zu Beginn 30 ml O₂/Min. auf. Die registrierte O₂-Aufnahmegeschwindigkeit⁴⁾ blieb bis zur Absorption von ca. 1600 ml O₂ annähernd konstant, fiel dann ab

²⁾ Wir danken Herrn Professor G. Büchi für die Einsichtnahme in das Manuskript dieser Arbeit [15] vor der Drucklegung.

³⁾ Wir danken den Herren Dr. B. Willhalm und A. Thommen für die Aufnahme und Interpretation dieser Spektren.

⁴⁾ Als Mass für die Reaktivität des β -Damascenons gegenüber ¹A_gO₂ geben wir die Quantenausbeute Φ an, die sich durch Vergleich mit dem gut vermessenen 2,5-Dimethylfuran ($\Phi \sim 0,8$ mol/E [19]) zu maximal 0,4 abschätzen liess. Sie liegt damit in der für solche cyclischen 1,3-Diene charakteristischen Grössenordnung [20].

und war nach Aufnahme von 1950 ml O₂ praktisch abgeschlossen. Man unterbrach die Belichtung und dampfte das Methanol im Vakuum vollständig ab. Aus dem Reaktionsrückstand kristallisierten in der Kälte 14 g Peroxid **2** mit Smp. 88–90° (Hexan). **2** oxydierte KJ in Eisessig erst beim Erwärmen und veränderte sich langsam in siedendem Toluol.

C₁₃H₁₈O₃ (222,3) Ber. C 70,24 H 8,16% Gef. C 70,52 H 8,38%

IR. (KBr): 970 cm⁻¹ (*trans*-Doppelbindung); 1620 und 1690 cm⁻¹ (Crotonylgruppe). – NMR.: $\text{>C} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$, 1,0 und 1,14 (je 1s; 6H); $\text{>C}=\text{C}-\text{CH}_3$, 1,81 (d; J = 2 Hz; 3H); $-\text{O}-\text{C}-\text{H}$, 4,38 (m; 1H); $\text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}$, 6,19 (m; 1H); $\text{OCC}=\text{CHCH}_3$, 1,91 (d; J = 7 Hz; 3H); 6,47 (d/m; J = 16 Hz und 1 Hz; 1H) und 6,94 (d/m; J = 14 Hz und 6 Hz; 1H). – MS.: M⁺ 222 (0,1); m/e: 207 (0,1), 125 (13), 109 (6), 98 (14), 83 (7), 69 (100), 55 (10), 43 (50), 29 (8).

2. 5,6-Epoxy-5,6-dihydro-β-damascenon (**3**). 4 g Peroxid **2** wurden mit 5,1 g Triphenylphosphin in 50 ml Toluol 5 Std. auf ca. 90° erhitzt und anschliessend im Vakuum eingedampft. Aus dem Rückstand destillierten im Kugelrohr bei 100–110°/10⁻² Torr 3,6 g praktisch reines Epoxid **3**. Eine gas-chromatographisch vollständig gereinigte Probe zeigte: n_D²⁰ = 1,4961; d₄²⁰ = 1,004. – IR.: 1625 und 1695 cm⁻¹ (Crotonylgruppe); 708 und 752 cm⁻¹ (*cis*-Doppelbindung). – NMR.: $\text{>C} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$, 1,01 und 1,09 (je 1s; 6H); $-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3$, 1,21 (s; 3H); $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CHCH}_3$, 1,91 (d; J = 7 Hz; 3H); 6,4 ppm (d/m; J = 16 Hz und 1 Hz; 1H) und 6,95 (d/m; J = 15 Hz und 5 Hz; 1H); $-\text{CH}=\text{CH}-$, 5,7 (m; 2H). – MS.: M⁺ 206; m/e: 191 (0,1), 137 (47), 122 (22), 107 (14), 95 (7), 77 (6), 69 (100), 55 (7), 41 (40).

Die NMR.-Spektren des Peroxids **2** und des Oxids **3** wurden ausserdem unter Zusatz von Eu(fod)₃ [21] aufgenommen. Die dadurch erzielte Verschiebung legte alle zitierten Signalgruppen eindeutig erkennbar frei.

3. 3,4,5,6-*cis*-Diepoxy-3,4,5,6-tetrahydro-β-damascenon (**4**). 1,2 g des Peroxids **2** in 5 ml Aceton wurden durch portionsweises Eingeben in eine auf 200° geheizte Glaskolonnen (Ø 0,5 cm) im Heliumstrom (50 ml/Min.) pyrolysiert. Das in einer Falle aufgefangene Produktgemisch (~1 g) enthielt das Diepoxid **4** als Hauptisomerisierungsprodukt (ca. 70%) neben dem weiter unten beschriebenen Diketoalkohol **6** (ca. 20%) und weiteren, nicht identifizierten Verbindungen (ca. 10%). Das durch präparative Gas-Chromatographie vollständig gereinigte Diepoxid **4** stellt eine farblose Flüssigkeit dar. – IR.: 970 cm⁻¹ (*trans*-Doppelbindung); 1622, 1652 und 1688 cm⁻¹

(Crotonylgruppe). – NMR.: $\text{>C} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$, 0,91 und 1,2 (je 1s; 6H); $\text{>C}=\text{C}-\text{CH}_3$, 1,39 (s; 3H); >CH_2 , 1,46 (d; J = 6 Hz; 2H); $-\text{CH}-\text{CH}-$, 2,88 (m; 2H); $\text{OCC}=\text{CHCH}_3$, 1,9 (d; J = 7,5 Hz; 3H), 6,34 (d/m; J = 16 Hz und 1 Hz; 1H) und 6,92 (d/m; J = 15 Hz und 7 Hz; 1H). – MS.: 222 (0,1); m/e: 207 (0,1, praktisch identisch mit dem MS. von **2**.)

4. 3,6-Dihydroxy-α-damascon (**5**). 2,2 g Peroxid **2** in 50 ml Methanol wurden mit 1 g Thioharnstoff versetzt und bei Raumtemp. 8 Std. lang gerührt. Dann wurde im Vakuum eingedampft und der Rückstand mit 2mal ca. 30 ml Hexan heiss extrahiert. Beim Abkühlen kristallisierten 1,6 g Dihydroxyverbindung **5** (Smp. 109–110°).

C₁₃H₂₀O₃ (224,3) Ber. C 69,61 H 8,99% Gef. C 69,71 H 9,08%

IR. (KBr): 970 cm⁻¹ (*trans*-Doppelbindung); 1630, 1665 und 1695 cm⁻¹ (Crotonylgruppe); 3400 cm⁻¹ (OH-Gruppe). – NMR.: $\text{>C} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$, 0,86 und 0,95 (je 1s; 6H); $\text{>C}=\text{C}-\text{CH}_3$, 1,68 (s; 3H); HOCH, 4,1 (m; 1H); $\text{>C}=\text{CH}$, 5,78 (m; 1H); $\text{OCC}=\text{CHCH}_3$, 1,93 (d; J = 6 Hz; 3H), 6,38 (d/m; J = 16 Hz und 2 Hz; 1H) und 7,02 (d/m; J = 16 Hz und 6 Hz; 1H). – MS.: M⁺ 224 (0,1); m/e: 155 (92), 137 (30), 109 (60), 95 (55), 77 (7), 69 (60), 55 (14), 43 (100), 29 (36).

5. 3-Keto-6-hydroxy-α-damascon (**6**). 4,5 g Peroxid **2** wurden mit 5 g basischem Al₂O₃ (Woelm, Akt. I) in 50 ml Toluol unter Rühren 10 Std. auf 70° gehalten. Dann zeigte ein DC. praktisch vollständigen Umsatz von **2** an. Das nach Filtration und Eindampfen durch Kugelrohrdestillation

bei 10^{-1} Torr erhaltene Produkt (3,6 g) stellte zu 80% reinen Diketoalkohol **6** dar. Für eine gas-chromatographisch vollständig gereinigte Probe fanden wir: $n_D = 1,5237$; $d_{40} = 1,107$.

$C_{13}H_{18}O_3$ (222,3) Ber. C 70,24 H 8,16% Gef. C 69,53 H 8,15%

IR. 970 cm^{-1} (*trans*-Doppelbindung); 1625 und 1670 cm^{-1} (Doppelbindung und Carbonylgruppe); 3450 cm^{-1} (Hydroxylgruppe). – NMR.: $\text{>C} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$, 8,6 und 1,07 (je 1s; 6H); $\text{>C}=\text{CCH}_3$, 1,78 (s; 3H); >CH_2 , 2,42 (d; J = 12 Hz; 2H); $\text{>C}=\text{CH}$, 6,04 (m; 1H); $\text{OCC}H=\text{CHCH}_3$, 6,76 (d/m; J = 16 Hz und 1 Hz; 1H), 7,16 (d/m; J = 14 Hz und 6 Hz; 1H) und 1,96 (d; J = 6 Hz; 3H). – MS.: M^+ 222 (2); m/e: 154 (62), 139 (43), 125 (4), 111 (12), 95 (4), 69 (100), 55 (7), 41 (38), 29 (10).

6. 3,6-Epoxy- α -damascon (**7**) und 2,2,6-Trimethyl-5-crotonylcyclohexen-3-on-1 (**8**). 8 g Diol **5** wurden mit 4 g Filtrol⁵⁾ in 100 ml Dioxan 4 Std. auf 100° erhitzt. Dann war **5** vollständig umgesetzt. Destillation des Produktes im Kugelrohr (Sdp. 75–90°/10⁻² Torr) ergab 6,8 g Gemisch, in dem praktisch nur die Verbindungen **7** und **8** (ca. 90%; Verhältnis 45:55) neben einem nicht identifizierten dritten Körper (ca. 8%; Pik 1) vorlagen. Die präparative gas-chromatographische Trennung an einer 3 m Carbowax-Kolonne (200°; He) lieferte reines Epoxyketon **7** (Pik 2); $n_D = 1,5008$; $d_{40} = 1,029$.

$C_{13}H_{18}O_2$ (206,3) Ber. C 75,69 H 8,80% Gef. C 75,30 H 8,72%

IR.: 1680 cm^{-1} (CO-Absorption); 968 cm^{-1} (*trans*-Doppelbindung). – NMR.: $\text{>C} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$, 0,92 (2 zusammenfallende s; 6H); $\text{>C}=\text{C}-\text{CH}_3$, 1,71 (s; 3H); $-\text{O}-\text{CH}$, 4,52 (d x d; J = 5 Hz; 1H); $\text{OCC}H=\text{CHCH}_3$, 1,76 (d; J = 7 Hz; 3H); 5,67 (d/m; J = 16 Hz und 6 Hz; 1H); 5,72 (d/m; J = 15 Hz und 2 Hz; 1H); $\text{>C}=\text{CH}$, 6,85 (m; 1H). – MS.: M^+ 206 (0,1); m/e: 150 (22), 135 (55), 122 (36), 112 (18), 95 (100), 77 (14), 69 (90), 53 (20), 41 (68).

Diketon **8** (Pik 3); $n_D = 1,500$; $d_{40} = 1,009$.

$C_{13}H_{18}O_2$ (206,3) Ber. C 75,69 H 8,80% Gef. C 75,80 H 8,81%

IR. 962 cm^{-1} (*trans*-Doppelbindung); 1628, 1680 und 1705 cm^{-1} (Crotonylgruppe bzw. Keto-
gruppe). – NMR.: $\text{>C} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$, 1,08 (2 zusammenfallende s; 6H); $-\text{C}-\text{CH}_3$, 1,3 (s, 3H); >CH_2 , 2,26 (d; J = 4 Hz; 2H); $-\text{CH}=\text{CH}-$, 5,75 (m; 2H); $\text{OCC}H=\text{CHCH}_3$: 1,83 (d x d; J = 7 Hz bzw. 2 Hz; 3H); 6,12 (d/m; J = 16 Hz bzw. 2 Hz; 1H) und 6,8 (d/m; J = 14 Hz und 6 Hz; 1H). – MS.: M^+ 206 (0,1); m/e: 138 (6), 123 (4), 95 (1), 77 (1), 69 (100), 53 (1), 41 (22), 27 (1).

7. 2-Keto- β -damascenon (**9**) und 2,3,5-Trimethylcrotonylbenzol (**10**). 2,5 g **1** wurden in 50 ml reinem Dioxan zusammen mit 1,8 g SeO_2 (Fluka) unter N_2 45 Min. bei einer Temperatur von 60° gerührt. Dann stellte man durch gas-chromatographische Kontrolle praktischen vollständigen Umsatz von **1** fest. Die Lösung wurde im Vakuum eingedampft, der Reaktionsrückstand in 50 ml Essigester aufgenommen und zusammen mit 6 g Raney-Nickel bei Raumtemp. gerührt. Man filtrierte, dampfte ein und erhielt durch Destillation (Sdp. 100–110°/0,2 Torr) im Kugelrohr 2,4 g Produktgemisch. Sein Gas-Chromatogramm zeigte das Vorliegen von **9** und **10** zu 70% und 18% an. Die restlichen 12% verteilten sich auf Ausgangsmaterial (~5%) und mehrere kleine bisher nicht zugeordnete Pike.

2-Keto- β -damascenon **9** kristallisierte aus; Smp. 66–67° (Hexan); λ_{max} : 310 nm ($\epsilon = 5000$).

$C_{13}H_{16}O_2$ (204,3) Ber. C 76,44 H 7,90% Gef. C 76,65 H 7,78%

IR.: 1640 cm^{-1} und 1665 cm^{-1} (starke Banden der konj. Carbonylgruppe); 970 cm^{-1} (*trans*-Doppelbindung). – NMR. $\text{>C} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$, 1,18 (2 zusammenfallende s; 6H); $\text{>C}=\text{C}-\text{CH}_3$, 1,81 (s; 3H); $\text{>C}=\text{CH}-\text{CH}_3$: 1,95 (d; J = 7 Hz); $\text{OCC}-\text{CH}=\text{CH}-$ (*cis*), 5,9 bzw. 6,72 (je 1d; J = 10 Hz); $\text{OCC}-\text{CH}=\text{CH}-$ (*trans*), 6,2 und 6,4–6,9 (2m; 2H). – MS.: M^+ 204 (3); m/e: 136 (22), 121 (1), 107 (4), 91 (8), 79 (1), 69 (100), 53 (3), 41 (15), 28 (2).

Der zweite Pik (18% des Gemisches) mit kleinerer Retentionszeit an Carbowax-Kolonnen stellte nach Vergleich seines NMR.-Spektrums mit dem der authentischen Verbindung¹⁾ das Crotonylderivat der Formel **10** dar.

⁵⁾ Produkt der Fa. Filtrol-Corporation, Los Angeles.

IR.: 970 cm^{-1} (*trans*-Doppelbindung); 1660 cm^{-1} (konj. Carbonylgruppe). - NMR.: >C=CHCH_3 , 1,87 (*d*; $J = 6$ Hz; 3H); Ar-(CH_3)₃, 2,0, 2,06 und 2,19 (je 1s; 9H); —CH=CH— , 6,22 (*m*; 2H); Ar-(H)₂, 6,86 (*d*; $J = 3$ Hz; 2H). - MS.: M^+ 188 (37); m/e : 173 (100), 159 (33), 147 (24), 137 (18), 119 (28), 91 (20), 69 (34), 41 (36), 27 (35). Bei der SeO_2 -Oxydation mit grösseren Ansätzen verminderte sich die Ausbeute an Diketon 9 ($\sim 40\%$) bei gleichzeitigem Anstieg des Anteils von 10 ($\sim 30\%$).

8. Diketon 11–16 und Hydroxyketon 17 durch katalytische Hydrierung von 9. Zur partiellen Hydrierung wurden 50 g Diketon 9 in 500 ml Äthanol mit ca. 1 g gealtertem Raney-Nickel in einer H_2 -Atmosphäre bei Raumtemp. geschüttelt. Die H_2 -Aufnahme erfolgte langsam mit ca. 10 ml/Min. Nach Aufnahme von ca. 8 l H_2 (1,5 mol) lagen laut gas-chromatographischer Analyse die Diketone 11 und 12 als Hauptprodukte in Anteilen von 43 bzw. 37% vor. Setzte man die Hydrierung unter Zusatz von frischem Raney-Nickel fort, so bildeten sich zusätzlich die Verbindungen 13–17. In dem nach Aufnahme von ~ 10 l H_2 erhaltenen Gemisch (51 g) lagen 11–17 in einem Verhältnis von ca. 3:15:12:14:24:24:8 vor. Ihre Reindarstellung erfolgte nach destillativer Anreicherung an einer Drehbandkolonne (10^{-2} Torr) durch präparative Gas-Chromatographie. An einer 3m Carbowax-Glaskolonne bei 160° wurden folgende Verbindungen erhalten:

a) 2,6,6-Trimethyl-1-(1-ketobutyl-1)-cyclohexadien-1,3-on-5 (11; Pik 3); Flüssigkeit. IR.: 1575; 1640 und 1670 cm^{-1} (Banden des Cyclohexadienon-Ringes); 1695 cm^{-1} (Ketocarbonyl der Seitenkette). - NMR.: $\text{—CH}_2\text{—CH}_3$, 0,95 (*t*; $J = 6$ Hz; 3H); $\text{>C(CH}_3)_2$, 1,21 (2 zusammenfallende *s*; 6H); >C=CH—CH_3 , 1,85 (*s*; 3H); OC—CH=CH— , 5,91 und 6,72 (je 1*d*; $J = 10$ Hz; 2H). - MS.: M^+ 206 (0,1); m/e : 192 (1), 163 (3), 136 (100), 121 (10), 109 (18), 91 (19), 71 (26), 55 (5), 43 (41).
b) 2,6,6-Trimethyl-1-(1-ketobuten-2-yl-1)-cyclohexan-1-on-5 (12; Pik 5); Smp. 70–71° (Petroläther); λ_{max} : 227 nm ($\epsilon = 12800$).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (206,3) Ber. C 75,69 H 8,80% Gef. C 75,59 H 8,74%

IR.: 1710 cm^{-1} (freie Carbonylgruppe); 1670, 1640 und 1610 cm^{-1} (konj. Dienon-System); 965 cm^{-1} (*trans*-Doppelbindung). - NMR.: $\text{>C(CH}_3)_2$, 1,09 (2*s*; 6H); >C=CH—CH_3 , 1,62 (*s*; 3H); >C=CH—CH_3 , 1,9 (*d*; $J = 6$ Hz; 3H); $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$, 2,48 (*m*; 4H); —CH=CH— , 6,05 und 6,6 (2*m*; 2H). - MS.: M^+ 206 (12); m/e : 191 (10), 164 (65), 149 (63), 137 (33), 121 (60), 79 (14), 69 (100), 55 (20), 41 (73).

c) 2,6,6-Trimethyl-1-(1-ketobutyl-1)-cyclohexen-3-on-5 (13; Pik 6); Flüssigkeit.

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (208,3) Ber. C 74,96 H 9,68% Gef. C 73,98 H 9,25%

IR.: 1680 cm^{-1} (konj. Carbonylgruppe); 1710 cm^{-1} (unkonj. Carbonylgruppe). - NMR.: $\text{—CH}_2\text{CH}_3$, 0,88 (*t*; $J = 7$; 3H); $\text{>C(CH}_3)_2$, 0,98 und 1,12 (je 1*s*; 6H); —CH—CH_3 , 1,1 (*d*; $J = 6$; 3H); OC—CH=CH— , 5,75 und 6,26 (je 1*d*; $J = 11$; 2H). - MS.: M^+ 208 (7); m/e : 191 (0,1), 137 (12), 123 (19), 109 (13), 82 (100), 69 (19), 55 (9), 43 (34), 27 (10).

d) 2,6,6-Trimethyl-1-(1-ketobutyl-1)-cyclohexen-3-on-5 (14; Pik 1); Flüssigkeit. IR.: 1700 cm^{-1} (Carbonylgruppe); 825 cm^{-1} (trisubst. Doppelbindung); keine Anzeichen für weitere Doppelbindungen vorhanden. - NMR.: $\text{—CH}_2\text{CH}_3$, 0,9 (*t*; $J = 7$ Hz; 3H); $\text{>C(CH}_3)_2$, 0,94 und 1,1 (je 1*s*; 6H); —CH=CH—CH_3 , 1,8 (verbreitertes *s*; 3H); $\text{>C=CH—CH}_2\text{—CO—}$, 2,82 (*m*; 2H); >C=CH—CH—CO— , 3,08 (*s*; 1H); >C=CH— , 5,6 (*m*; 1H). - MS.: M^+ 208 (0,1); m/e : 165 (1), 137 (42), 119 (64), 109 (19), 95 (12), 82 (24), 71 (87), 43 (100), 27 (16).

e) 2,6,6-Trimethyl-1-(1-ketobutyl-1)-cyclohexen-1-on-5 (15; Pik 2); Flüssigkeit mit $n_D^{20} = 1,4837$; $d_4^{20} = 0,9988$.

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (208,3) Ber. C 74,96 H 9,68% Gef. C 74,43 H 9,42%

IR.: 1695 und 1715 cm^{-1} (unkonj. und konj. Carbonylgruppe). - NMR.: $\text{—CH}_2\text{—CH}_3$, 0,94 (*t*; $J = 5$ Hz; 3H); $\text{>C(CH}_3)_2$, 1,16 (2 zusammenfallende *s*; 6H); >C=CH—CH_3 , 1,68 (*s*; 3H); $\text{OC—CH}_2\text{CH}_2\text{—C=CH—}$, 2,45 (*m*, 4H). - MS.: M^+ 208 (10); m/e : 165 (66), 137 (100), 123 (82), 109 (17), 95 (42), 71 (35), 55 (23), 43 (67), 27 (23).

f) 2,6,6-Trimethyl-1-(1-ketobutyl-1)-cyclohexanon-5 (**16**; Pik 4); Flüssigkeit mit $n_D^{20} = 1,4732$; $d_4^{20} = 0,9874$. $\lambda_{\max}$: 288 nm ($\epsilon = 81$).

$C_{13}H_{22}O_2$ (210,3) Ber. C 74,24 H 10,54% Gef. C 74,47 H 10,54%

IR.: 1710 cm^{-1} (Carbonylbände). – NMR.: $-CH_2CH_3$, 0,95 (t ; $d = 6$ Hz; 3H); $>C(CH_3)_2$, 0,87 und 1,2 (je 1s; 6H); $>CH-CO$, 2,78 (m ; 1H). – MS.: M^+ 210 (20); m/e : 182 (1), 167 (20), 139 (45), 127 (33), 97 (70), 71 (85), 55 (68), 43 (100), 27 (26).

g) 2,6,6-Trimethyl-1-(1-ketobutyl-1)-cyclohexen-1-ol-5 (**17**; Pik 7); Flüssigkeit.

$C_{13}H_{22}O_2$ (210,3) Ber. C 74,24 H 10,54% Gef. C 73,61 H 10,25%

IR.: 3450 cm^{-1} (starke OH-Valenzbände); 1690 cm^{-1} (konj. Carbonylgruppe). – NMR.: $-CH_2CH_3$, (0,96 t ; $J = 7$ Hz; 3H); $>C(CH_3)_2$, 1,03 und 1,06 (je 1s; 6H); $>C=CH_2$, 1,54 (s ; 3H); $HO-C-H$, 3,4 (t ; $J = 5$ Hz; 1H). – MS.: M^+ 210 (5); m/e : 192 (1), 167 (100), 149 (28), 121 (61), 93 (34), 79 (18), 71 (34), 55 (25), 43 (77).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. Kaneko & M. Harada, Agric. biol. Chemistry **36**, 168 (1972).
- [2] O. Isler 'Carotenoids', Birkhäuser-Verlag, Basel 1971; vgl. dort die einschlägige Literatur.
- [3] E. Demole, P. Enggist, U. Säuberli, M. Stoll & E. sz. Kováts, Helv. **53**, 541 (1970).
- [4] H. Kautsky, Biochem. Z. **291**, 271 (1937); G. O. Schenk, Ann. N.Y. Acad. Sci. **171**, 67 (1970) und dort zitierte Arbeiten.
- [5] M. Mousseron-Canet, J.-C. Mani & J.-L. Olivé, C. r. Acad. Sci. **262**, 1725 (1966); S. Isoe, S. B. Hyeon, H. Ichikawa, S. Katsumura & T. Sakan, Tetrahedron Letters **1968**, 5561.
- [6] M. Mousseron-Canet, J.-C. Mani, J.-P. Dalle & J.-L. Olivé, Bull. Soc. chim. France **1966**, 3874; E. Demole & P. Enggist, Helv. **51**, 481 (1968); J. W. Cornforth, B. V. Milborrow & G. Ryback, Nature **206**, 715 (1969).
- [7] M. Kornblum & H. E. De la Mare, J. Amer. chem. Soc. **73**, 880 (1951).
- [8] G. O. Schenk & E. D. Dunlap, Angew. Chem. **68**, 248 (1956).
- [9] L. Horner & W. Jurgeleit, Liebigs Ann. Chem. **591**, 138 (1955).
- [10] G. O. Pierson & O. A. Runquist, J. org. Chemistry **34**, 3654 (1969).
- [11] H. Kjosen, N. Arpin & S. Liaanen-Jensen, Acta chem. scand. **26**, 3053 (1972).
- [12] S. Isoe, S. Katsumura & T. Sakan, Helv. **56**, 1514 (1973).
- [13] G. Ohloff, V. Rautenstrauch & K. H. Schulte-Elte, Helv. **56**, 1503 (1973).
- [14] V. Rautenstrauch, unveröffentlichte Arbeit.
- [15] G. Büchi, W. Pickenhagen & H. Wüest, J. org. Chemistry **37**, 4192 (1972).
- [16] K. H. Schulte-Elte & G. Ohloff, Helv. **51**, 494 (1968).
- [17] G. O. Schenk in A. Schönberg 'Präparative organische Photochemie', Springer Verlag, Berlin 1958, S. 210.
- [18] K. H. Schulte-Elte, B. L. Müller & G. Ohloff, Helv. **54**, 1899 (1971).
- [19] K. Gollnick, T. Franken, G. Schade & G. Dörhöfer, Ann. New York Acad. Sci. **171**, 139 (1970).
- [20] G. O. Schenk & E. Koch, Z. Elektrochem. **64**, 170 (1960).
- [21] R. E. Rondeau & R. E. Sievers, J. Amer. chem. Soc. **93**, 1522 (1971).