

KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht
Es werden auch Manuskripte aus dem Auslande angenommen

Fluoreszenzlöschung von Stilben*

Summary

The quenching of the fluorescence of *trans*-stilbene in solution has been investigated. The quantum yield decreases strongly with increasing concentration of the solute (concentration quenching). On the other hand, the quenching effect of *cis*-stilbene and 1,1-diphenyl-ethylene is very small. These results lead to the suggestion that a dimerization in the first excited singlet state (cf.³) competes with the fluorescence emission.

An Lösungen von *trans*-Stilben läßt sich bereits bei Raumtemperatur eine strukturierte Fluoreszenzbande mit Schwerpunkt bei $\bar{\nu} = 28,65$ kK nachweisen, deren Intensität mit abnehmender Temperatur stark zunimmt¹. Die *cis*-Form zeigt erst in glasig erstarrten Lösungen bei tieferen Temperaturen eine Fluoreszenz²; bei Raumtemperatur tritt keine Emission auf, sicherlich als Folge der starken Verdrillung des Moleküls. – Mit der Fluoreszenz konkurrieren die photochemische $trans \rightleftharpoons cis$ -Isomerisation und die Photo-Dimerisation des *trans*-Stilbens. Um Aufschlüsse über den Mechanismus der letzten Reaktion (vgl. dazu die folgende Mitteilung³) zu erhalten, wurde die Fluoreszenzlöschung beim *trans*-Stilben untersucht. Als Apparatur diente der Fluoreszenzzusatz ZFM4 zum Spektralphotometer PMQ II von Zeiß.

Konzentrationslöschung. Die Konzentrationsabhängigkeit der Fluoreszenzintensität I wurde aus Gründen der Löslichkeit in Benzol untersucht. Die Anregung erfolgte bei 15°C mit der Hg-Linie 3132 Å unter 30° zur Normalen der Küvettenoberfläche, die Messung der Fluoreszenz unter 60° dazu am Fluoreszenzmaximum bei $\bar{\nu} = 28,65$ kK gegen β -Naphthol als Standard.

Man beobachtet eine starke Löschung mit zunehmender Konzentration (Abb.1, Kurve A). Nach hohen Konzentrationen ist die Kurve durch die Sättigungskonzentration begrenzt. Die Halbwertskonzentration beträgt $c_{1/2} = 0,38$ Mol/l. In dem gemessenen Bereich läßt sich der Verlauf der experimentell ermittelten Kurve sowohl durch die hyperbolische (I) als auch die exponentielle (II) Lösformel⁴ noch gut wiedergeben:

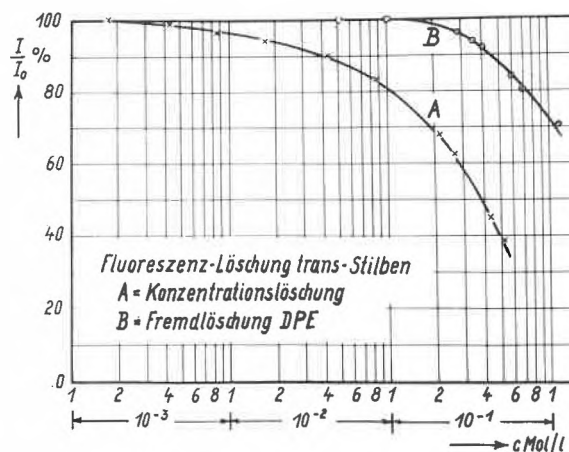


Abb. 1. Fluoreszenzlöschung von *trans*-Stilben in Benzol. Kurve A: Konzentrationslöschung; Kurve B: Fremdlöschung durch Zusatz von 1,1-Diphenyl-äthylen

$$(I) \quad I = \frac{I_0}{1 + 2,6 \cdot c_1} \quad (II) \quad I = I_0 e^{-1,8 \cdot c_1}$$

Die Form des Fluoreszenzspektrums ändert sich nicht mit der Konzentration, selbst wenn die Konzentration des *trans*-Stilbens c_1 über zweieinhalb Zehnerpotenzen variiert wird. Da sich auch in dem der Messung zugänglichen Konzentrationsbereich das Absorptionsspektrum als konzentrationsunabhängig erweist (vgl. auch SMAKULA⁵), dürfte für die Konzentrationslöschung des *trans*-Stilbens ein dynamischer Lösmechanismus verantwortlich sein.

Fremdlöschung, *cis*-Stilben. Für das photochemische Verhalten des Stilbens erschien die Klärung der Frage wichtig, ob analog zur Konzentrationslöschung des *trans*-Stilbens auch die fluoreszenzunfähigen *cis*-Moleküle löschen. Die Aufnahmetechnik war die gleiche wie oben. Die Konzentration der *trans*-Form wurde mit $c_1 = 1,68 \cdot 10^{-3}$ Mol/l konstant gehalten; dies entspricht einem Wert, bei dem noch keine Konzentrationslöschung auftritt (vgl. Abb.1, Kurve A). Die Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der Konzentration des zugesetzten *cis*-Stilbens c_c zeigt Abb. 2 (ausgezogene Kurve). Die ermittelte Kurve $I/I_0 = f(c)$ stellt keine Löschkurve im eigentlichen Sinne dar, da *cis*-Stilben selbst das Er-

* Eingegangen am 20. August 1965.

¹ R. H. DYCK und D. S. McCLURE, *J. Chem. Physics* 36 (1962) 2336.

² H. STEGEMEYER und H.-H. PERKAMPUS, *Z. physik. Chem.* 39 (1963) 125; F. AURICH, M. HAUSER, E. LIPPERT und H. STEGEMEYER, *ibid.* 42 (1964) 123.

³ H. STEGEMEYER, *Chimia* 19 (1965) 536.

⁴ T. FÖRSTER, *Fluoreszenz Organischer Verbindungen*, Göttingen 1951, S. 197.

⁵ A. SMAKULA, *Z. physik. Chem. B* 25 (1934) 90.

regerlicht absorbiert und dadurch eine optische Filterwirkung ausübt. Man kann jedoch eine Beziehung ableiten⁶, welche die Abnahme der relativen Fluoreszenzintensität I/I_0 infolge der Filterwirkung des *cis*-Stilbens wiedergibt:

$$\frac{I}{I_0} = \frac{1}{1 + \frac{\epsilon_c}{\epsilon_t c_t} \cdot c_c}$$

Die ermittelte Formel ist identisch mit der für den Fall einer Löschung infolge Bildung von Doppelmolekülen abgeleiteten Beziehung⁷ und gleicht der hyperbolischen Löschformel. Die mit dem Extinktionskoeffizienten für 3132 Å $\epsilon_c = 2680$, $\epsilon_t = 19090 \text{ Mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ und $c_t = 1,68 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$ berechnete Kurve $I/I_0 = f(c_c)$ ist als gebrochene Linie in Abb. 2 dargestellt. Die experimentell ermittelte, ausgezogene Kurve ist etwas mehr abgeflacht, folgt aber in großen Zügen dem berechneten Verlauf.

Das Ergebnis zeigt, daß zumindest keine starke Fremdlöschung durch *cis*-Stilben verursacht wird. Es läßt sich

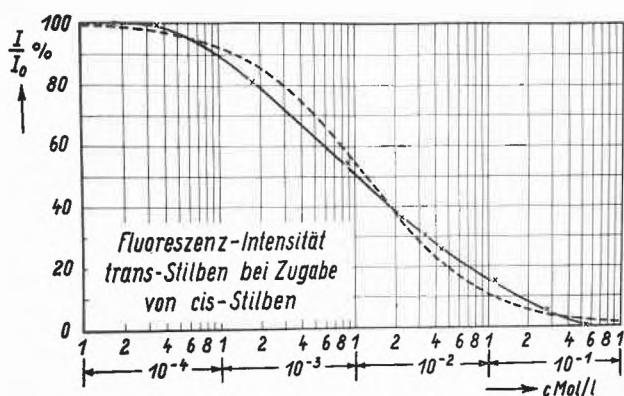


Abb. 2. Fluoreszenzintensität von *trans*-Stilben als Funktion der Konzentration von zugesetztem *cis*-Stilben

⁶ H. STEGEMEYER, Dissertation, Hannover 1961.

⁷ Vgl. Zitat 4, S. 246.

nicht sicher entscheiden, ob bei hohen Konzentrationen an *cis*-Stilben eine Löschung eintritt, da mit zunehmender Konzentration die gemessenen Lichtströme sehr klein und damit der relative Fehler groß wird.

Die Form des Fluoreszenzspektrums wird durch Zusatz von *cis*-Stilben nicht verändert.

Fremdlöschung, 1,1-Diphenyl-äthylen. Da diese Verbindung bei 3132 Å praktisch nicht absorbiert, ergibt sich die Möglichkeit, die Fremdlöschung von *trans*-Stilben durch eine in ihrer Elektronenstruktur ähnliche Verbindung zu untersuchen.

Meßtechnisch wurde genau so vorgegangen wie bei den Untersuchungen mit *cis*-Stilben. c_t blieb mit $1,68 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$ konstant. Die Konzentration an 1,1-Diphenyl-äthylen wurde von 0,05 bis 1,14 Mol/l variiert. Die ermittelte Löschkurve zeigt Abb. 1, Kurve B. Erst ab etwa 0,3 Mol/l tritt ein gewisser Abfall der Fluoreszenzintensität ein. Nähert man die experimentelle Kurve durch die hyperbolische Löschformel an, so ergibt sich die Konstante zu $k = 0,33$. Die Halbwertskonzentration ermittelt sich daraus zu $c_{1/2} = 3,0 \text{ Mol/l}$. Wenn man bedenkt, daß sich für die homogene, flüssige Phase beim 1,1-Diphenyl-äthylen formell eine Konzentration von 5,7 Mol/l ergibt, so sieht man, daß der beobachtete Löscheffekt bereits zur Lösungsmittel-Löschung zu zählen ist. Auch bei höchsten Konzentrationen an 1,1-Diphenyl-äthylen wird die Gestalt des Fluoreszenzspektrums vom *trans*-Stilben nicht geändert.

Die Fluoreszenzlöschung von *trans*-Stilben kommt nach diesen Ergebnissen offenbar durch Stoßwechselwirkung eines angeregten Moleküls mit einem anderen (nicht angeregten) *trans*-Molekül zustande, so daß die photochemische Bildung eines stabilen Stilben-Dimeren über den angeregten Singulettzustand verlaufen könnte.

H. STEGEMEYER

II. Physikalisch-chemisches Institut der Technischen Universität Berlin, Berlin (DDR)

Zur Photo-Dimerisation des Stilbens*

Summary

Formation of 1.2.3.4-tetraphenyl-cyclobutane by photochemical dimerization of stilbene only occurs when starting from the *trans*-form. It has been shown that the absence of dimerization of the *cis*-isomer even in the pure liquid phase is caused by the very small lifetime of this molecule in the first excited singlet state. In the crystal state *trans*-stilbene in contrast to *trans*-cinnamic acid does not formate a photo-

dimer for the distance between the ethylene bonds of two molecules in the unit cell exceeds the critical value of 4.0 Å.

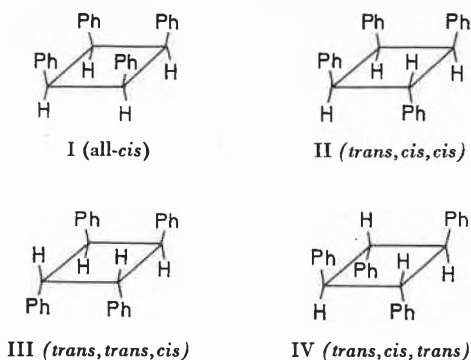
I

Das als 1,2,3,4-Tetraphenyl-cyclobutan identifizierete^{1,2} Photo-Dimere des Stilbens kann prinzipiell in vier Raumisomeren vorliegen (Ph = Phenylrest):

¹ J. D. FULTON, *Brit. J. Pharmacol.* 3 (1948) 75; J. D. FULTON und J. D. DUNITZ, *Nature* 160 (1947) 161.

² M. PAILER und U. MÜLLER, *Mh. Chem.* 79 (1948) 615.

* Eingegangen am 20. August 1965.



An Hand von Dreiding-Stereomodellen³ ist ersichtlich, daß nur die Konfigurationen III und IV sterisch möglich sind. In I und II treten in jeder möglichen Stellung der Phenylringe zueinander stets Abstände zwischen irgendwelchen nichtgebundenen Atomen auf, die geringer sind als die Summe der Van-der-Waals-Radien der beteiligten Atome. III bildet sich als Hauptprodukt (F 163°C) bei der UV-Bestrahlung in Benzollösung, wie röntgenographisch gezeigt worden ist¹. Das gleichzeitig in geringer Menge anfallende Isomere vom F 149°C besitzt möglicherweise die Konfiguration IV¹.

II

Seit langer Zeit ist bekannt, daß sich das Dimere des Stilbens bei Bestrahlung der *trans*-Form in Lösung bildet. Die Frage, ob auch die *cis*-Form zur Photo-Dimerisation fähig ist, dürfte im Hinblick auf den Reaktionsmechanismus von Interesse sein. Es zeigte sich⁴, daß *cis*-Stilben selbst in reiner, flüssiger Phase (entsprechend einer maximal erreichbaren Konzentration von 5,7 Mol/l) im Temperaturbereich von 25 bis 100°C selbst bei extrem langen Bestrahlungszeiten kein Dimeres bildet. Erst nachdem *trans*-Stilben in größerer Konzentration entstanden war, trat eine Dimerisation ein, wie im IR-Spektrum am Auftreten der aliphatischen C-H-Valenzschwingung des Vierrings bei 2890 k beobachtet werden konnte.

Die in der vorstehenden Arbeit⁵ beschriebene, starke Konzentrationslöschung der Fluoreszenz des *trans*-Stilbens legt den Schluß nahe, daß eine Dimerisation unter Beteiligung des ersten angeregten Singulettzustandes S_1^* als Konkurrenzreaktion zur Fluoreszenzemission erfolgt, wie dies für Anthracen gezeigt worden ist⁶. Auf Grund neuerer Erkenntnisse über den Mechanismus der photochemischen *cis-trans*-Umlagerung^{7,8,9} ist eine Dimerisation in einem Triplettzustand auszuschließen: Anderenfalls müßte auch von der *cis*-Form ausgehend

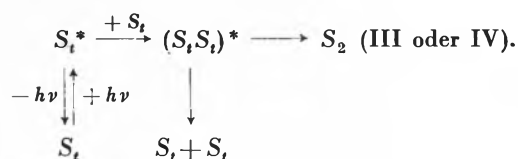
das gleiche Dimere gebildet werden, da beide Isomere einen einheitlichen Triplettzustand besitzen oder sich in diesem Zustand zumindest sehr schnell ineinander umwandeln.

Sterische Gründe können allein nicht bestimmend sein für das Fehlen einer Dimerisierung der *cis*-Form, da sich aus zwei *cis*-Molekülen unter Erhaltung der räumlichen Anordnung ihrer Phenylringe im angeregten Singulettzustand auch die stabile Konfiguration III bilden kann. Das unterschiedliche Verhalten der beiden Stilben-Isomeren läßt sich aber durch die verschiedene Lebensdauer im ersten angeregten Singulettzustand wie folgt erklären.

Die mittlere Lebensdauer eines fluoreszenzfähigen Moleküls in Lösung beträgt im ersten angeregten Singulettzustand S_1^* im allgemeinen $\tau = 10^{-8}$ sec¹³. Da beim *trans*-Stilben als Konkurrenzreaktion noch die Photo-Isomerisation als S_1^* angreift, ist τ für dieses Molekül etwas kleiner anzusetzen, etwa mit 10^{-9} sec. Während dieser Lebensdauer kann ein angeregtes *trans*-Molekül in Lösung nach der Smoluchowski-Gleichung¹⁰

$$\overline{\Delta x} = \sqrt{2D\tau}$$

im Mittel einen Weg von $\overline{\Delta x} = 14 \text{ \AA}$ zurücklegen, wenn man den Diffusionskoeffizienten zu $D = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ annimmt¹⁰. Der berechnete Weg fällt in die Größenordnung des mittleren Abstandes zweier *trans*-Moleküle in konzentrierten Lösungen (bei 0,1 Mol/l etwa 20 Å). Also besitzt ein angeregtes Molekül eine reelle Chance, während seiner Lebensdauer mit einem andern, nicht angeregten Stilbenmolekül zusammenzustößen und nach dem bekannten Schema⁶ ein stabiles Cyclobutan-Derivat (S_2) zu bilden:



Beim *cis*-Stilben ist die Lebensdauer τ des ersten angeregten Singulettzustandes S_1^* bei Raumtemperatur gegenüber der der *trans*-Form erheblich verkürzt. Das folgt daraus, daß das Elektronenabsorptionsspektrum der *cis*-Form keine Schwingungsfeinstruktur besitzt und eine Fluoreszenz erst bei sehr tiefen Temperaturen auftritt¹¹. Ferner ist beim Stilben und seinen Derivaten die Quantenausbeute der Photo-Isomerisation für die *cis* → *trans*-Richtung im Gegensatz zur *trans* → *cis*-Umlagerung unabhängig von der Polarität des Lösungsmittels¹². Die Lebensdauer von S_1^* muß also kleiner sein als die

³ Hersteller: W. Büchi, Glasapparatefabrik, Flawil (Schweiz).

⁴ H. STEGEMEYER, Dissertation, Hannover 1961.

⁵ H. STEGEMEYER, *Chimia* 19 (1965) 535.

⁶ T. FÖRSTER, *Z. Elektrochem.* 56 (1952) 716.

⁷ H. STEGEMEYER, *J. Physic. Chem.* 66 (1962) 2555.

⁸ S. MALKIN und ERNST FISCHER, *J. Physic. Chem.* 66 (1962) 2482, 68 (1964) 1153.

⁹ G. S. HAMMOND und Mitarbeiter, *J. Amer. Chem. Soc.* 86 (1964) 3197.

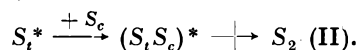
¹⁰ Vgl. z. B. W. JOST, *Diffusion in Solids, Liquids, Gases*, Academic Press, New York 1951, S. 25, 27.

¹¹ H. STEGEMEYER und H.-H. PERKAMPUS, *Z. physik. Chem.* 39 (1963) 125; F. AURICH, M. HAUSER, E. LIPPERT und H. STEGEMEYER, *ibid.* 42 (1964) 123.

¹² D. SCHULTE-FROHLINDE, H. BLUME und H. GÜSTEN, *J. Physic. Chem.* 66 (1962) 2486.

Relaxationszeit für eine Dipolorientierung, deren untere Grenze für die untersuchten Lösungsmittel¹² bei Raumtemperatur etwas oberhalb 10^{-12} sec liegt (z. B. Methanol $1,3 \cdot 10^{-12}$ sec¹³). Setzt man daher als obere Grenze der Lebensdauer $\tau = 10^{-12}$ sec, so folgt nach der Smoluchowski-Gleichung $\bar{\Delta x} = 0,5 \text{ \AA}$. Der Weg, den ein angeregtes *cis*-Molekül im Mittel vor seiner Desaktivierung zurücklegen kann, ist also um wenigstens eine Zehnerpotenz kleiner als der mittlere Molekülabstand von 5 \AA , den man für flüssiges *cis*-Stilben bei Raumtemperatur berechnet. Man kann somit schließen, daß ein Ausbleiben der Photo-Dimerisation beim *cis*-Stilben eine Folge der verkürzten Lebensdauer im ersten angeregten Singulettzustand ist.

Zu diskutieren bleibt noch eine gemischte Dimerisation. In einem Gemisch aus *cis*- und *trans*-Stilben, das sich bei der Bestrahlung in Lösung sehr rasch bildet, könnte ein nicht angeregtes *cis*-Molekül (S_c) die Rolle des Stoßpartners eines angeregten *trans*-Moleküls (S_t^*) übernehmen:



Wie in der vorstehenden Arbeit⁵ gezeigt worden ist, wird die Fluoreszenz von *trans*-Stilben sehr wahrscheinlich nicht oder zumindest nicht stark durch Zusatz von *cis*-Stilben gelöscht, so daß die Bildung eines angeregten Dimeren ($S_t S_c$)* nicht erheblich mit der Fluoreszenzemission der *trans*-Form konkurriert. Darüber hinaus ist die Stabilisierung von ($S_t S_c$)* zu einem Cyclobutan-Derivat aus folgendem Grunde auszuschließen: Da eine Isomerisation im angeregten Singulettzustand S^* wegen der hohen Potentialschwelle von 40 kcal/Mol ¹⁴ nicht stattfinden kann, dürfte die räumliche Anordnung der Phenylringe beider Stoßpartner während des Stoßprozesses ungeändert bleiben. Also käme bei einer gemischten Dimerisation nur die Ausbildung eines Vierlings mit einer *trans, cis, cis*-Anordnung der Phenylringe in Frage (Konfiguration II), die aber aus sterischen Gründen nicht stabil ist.

III

Bestrahlt man einen dünnen Kristallfilm von *trans*-Stilben mit UV-Licht, so ist auch nach sehr langen Be-

strahlungszeiten kein Photo-Dimeres mit Hilfe der IR-Spektroskopie nachweisbar. Weiterhin tritt im Kristallzustand eine photochemische Umlagerung in die *cis*-Form nicht ein.

Um das Ausbleiben der Photo-Dimerisation im festen Zustand zu verstehen, sei die Kristallstrukturanalyse des *trans*-Stilbens von ROBERTSON und WOODWARD¹⁵ herangezogen. Von den vier Molekülen in der Einheitszelle liegen je zwei (an den Gitterplätzen 000 und $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ bzw. $00 \frac{1}{2}$ und $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$) sterisch günstig, d. h. ihre Molekülebenen und die Achsen ihrer Äthylenbindungen liegen parallel zueinander, so daß eine Dimerisation ohne vorherige Molekülrotation erfolgen könnte. Den zwischenmolekularen Abstand der Schwerpunkte der Äthylenbindungen berechnet man aus den Abmessungen der Elementarzelle zu $6,80 \text{ \AA}$. Da der Wirkungsradius eines C-Atoms in Äthylenbindung senkrecht zur Bindungsebene $1,6 \text{ \AA}$ beträgt¹⁶, ist ersichtlich, daß der Abstand zweier nächster Nachbarn im Gitter viel zu groß für eine Wechselwirkung auch im angeregten Zustand ist.

Im Kristallgitter der α -*trans*-Zimtsäure beträgt der Abstand zweier benachbarter Äthylenbindungen dagegen nur $3,50 \text{ \AA}$ ¹⁷. Diese Verbindung bildet auch im Kristallzustand ein Photo-Dimeres (α -Truxillsäure). In neuerer Zeit konnte COHEN¹⁸ durch Kristallstrukturanalysen einer Reihe von *trans*-Zimtsäure-Derivaten nachweisen, daß nur dann eine Photo-Dimerisation im festen Zustand eintritt, wenn der Abstand der Äthylenbindungen im Gitter kleiner als $4,0 \text{ \AA}$ ist. Die Beobachtung am *trans*-Stilben paßt sich gut in diesen Rahmen ein.

H. STEGEMEYER

II. Physikalisch-chemisches Institut der Technischen Universität Berlin, Berlin (D BR)

¹³ ERICH FISCHER, *Z. Naturforsch.* 4a (1949) 707.

¹⁴ R. H. DYCK und D. S. McCLURE, *J. Chem. Physics* 36 (1962) 2326.

¹⁵ J. M. ROBERTSON und I. WOODWARD, *Proc. Roy. Soc. (London)* A 162 (1937) 568.

¹⁶ H. A. STUART, *Die Struktur des freien Moleküls*, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1952, S. 99.

¹⁷ E. D. EANES und G. DONNAY, *Z. Kristallogr.* 111 (1959) 368.

¹⁸ M. D. COHEN, *Invited Lecture of the International Symposium on Organic Photochemistry, Strasbourg 1964*, Butterworth & Co., London, to be published.

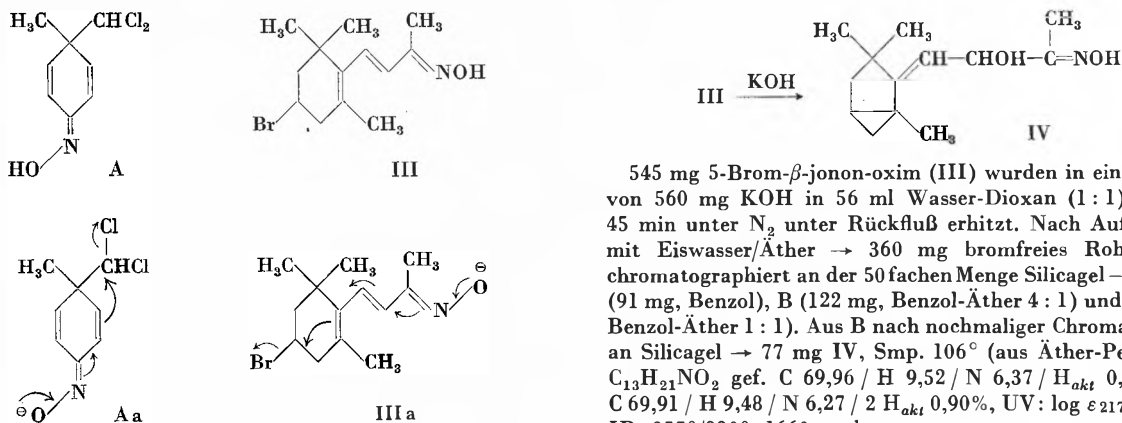
Alkali-induzierte Elimination von HBr in 5-Brom- β -jonon-Derivaten*

Vor mehreren Jahren hatten wir mit der Umwandlung des 4-Dichlormethyl-4-methyl-2,5-cyclohexadienonoxims (A) in 4-Methyltropon-oxim ein Beispiel einer intramolekularen SN-Alkylierung der β -Stellung eines konjugiert-ungesättigten Enon-Systems via dessen Oxim beschrieben¹. Damit war auf einen für synthetische

Zwecke sehr nützlichen Unterschied in der nucleophilen Reaktivität der β -Stellung in α, β -ungesättigten Enon-Systemen und den entsprechenden Oximen hingewiesen worden. Während die Dichlormethyl-Gruppierung des 4-Dichlormethyl-4-methyl-2,5-cyclohexadienons unter milden alkalischen Bedingungen solvolytisch praktisch inert ist, läuft im entsprechenden Oxim A eine Reaktionsfolge ab, deren Auslösung im Sinne des Formelbildes Aa zu interpretieren ist.

* Eingegangen am 7. September 1965.

¹ J. SCHREIBER, M. PESARO, W. LEIMGRUBER und A. ESCHENMOSER, *Helv. Chim. Acta* 41 (1958) 2103.



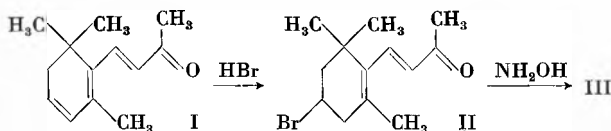
In der vorliegenden Kurzzusammenfassung möchten wir einige in diesen Zusammenhang gehörende Erfahrungen nachtragen, die wir bei dem zu (A) analogen Fall des 5-Brom- β -jonon-oxims III gemacht hatten. Das Verhalten dieser Verbindung unter Bedingungen der alkalisch induzierten Elimination von HBr (vgl. III a) hatte uns im Zusammenhang mit den hier beschriebenen Versuchen zur Darstellung bizyklischer Jonon-Isomere des Typs X interessiert². Die bereits mehrere Jahre zurückliegenden Versuche haben insofern orientierenden Charakter, als verschiedene der dabei aufgetretenen Probleme, wie die Optimierung von Reaktionsbedingungen und Trennoperationen, sowie vor allem die zahlreichen stereochemischen Fragen ununtersucht geblieben sind.

545 mg 5-Brom- β -jonon-oxim (III) wurden in einer Lösung von 560 mg KOH in 56 ml Wasser-Dioxan (1 : 1) während 45 min unter N_2 unter Rückfluß erhitzt. Nach Aufarbeitung mit Eiswasser/Äther \rightarrow 360 mg bromfreies Rohprodukt⁴, chromatographiert an der 50fachen Menge Silicagel \rightarrow Eluate A (91 mg, Benzol), B (122 mg, Benzol-Äther 4 : 1) und C (49 mg, Benzol-Äther 1 : 1). Aus B nach nochmaliger Chromatographie an Silicagel \rightarrow 77 mg IV, Smp. 106° (aus Äther-Petroläther) $C_{13}H_{21}NO_2$ gef. C 69,96 / H 9,52 / N 6,37 / H_{akt} 0,88%; ber. C 69,91 / H 9,48 / N 6,27 / $2 H_{akt}$ 0,90%, UV: $\log \epsilon_{217 m\mu} = 4,0$; IR: 3570/3300, 1660 cm^{-1} .

Aus Eluat A eines analog durchgeführten Ansatzes wurde in etwa 7% Ausbeute (bez. III) ein Destillat mit den Eigenschaften des erst in einer späteren Stufe rein isolierten Aldehydgemisches VII (vgl. unten) erhalten [Sdp._{0,03 Torr} $\sim 70^\circ$; $\lambda_{max} = 266 m\mu$ (4,0); $\bar{\nu}$ (C=O/C=C) 1675/1635 cm^{-1}].

Aus einem Teil des Eluates C des oben beschriebenen Ansatzes wurden nach Sublimation bei 60° / 0,001 Torr geringe Mengen eines kristallisierten (Smp. 90°), in Lösung sehr zersetzlichen Produktes isoliert (λ_{max} 312 $m\mu$ (3,6); IR: keine OH-Bande; u. a. 1588 und 1512 cm^{-1}), das nicht weiter untersucht wurde.

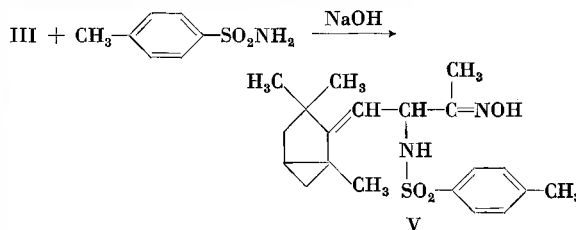
Die zum Vergleich durchgeführte alkalische Behandlung des 5-Brom- β -jonons (II) unter gleichen Reaktionsbedingungen führte zu einem in 80% Ausbeute isolierten Reaktionsprodukt mit dem UV-Spektrum des 4,5-Dehydro- β -jonons: $\lambda_{max} = 346 m\mu$ (4,0), 226 $m\mu$ (3,8). Behandlung des Oxims III mit KOH in H_2O /Dioxan bei Raumtemperatur während 16 h ergab hauptsächlich Ausgangsmaterial.



10,0 g 4,5-Dehydro- β -jonon (I)³ in 90 ml Eisessig wurden in einem Guß bei 15° mit 200 ml 33prozentigem HBr/ CH_3COOH versetzt, das Gemisch genau 3,5 min im Eisbad stehen gelassen, dann auf etwa 1 Liter Eiswasser gegossen und mit Pentan geschüttelt \rightarrow 13,0 g Rohprodukt, kristallisiert aus Pentan \rightarrow 5,82 g 5-Brom- β -jonon (II), Smp. 53°; $C_{13}H_{18}OBr$ gef. C 57,46 / H 6,91 / Br 29,36%; ber. C 57,57 / H 7,06 / Br 29,47%; UV: $\lambda_{max} = 291 m\mu$ (4,0); 220 $m\mu$ (3,9); IR: 1610, 1670, 1685^{Sch} cm^{-1} . Sehr leicht zersetzlich bei Raumtemperatur, haltbar bei -10°.

5-Brom- β -jonon-oxim (III): Durch Umsetzung von II mit Hydroxylaminacetat in Äthanol bei Raumtemperatur \rightarrow 90% III, Smp. 123° (aus Äther-Petroläther), $C_{13}H_{20}NOBr$ gef. C 54,42 / H 7,15 / N 4,88 / Br 28,08%; ber. C 54,55 / H 7,04 / N 4,90 / Br 27,92%; UV: $\lambda_{max} = 266 m\mu$ (4,1), 233^{Sch} $m\mu$ (4,0); IR: 3610/3200-3300, 1610-1640 cm^{-1} .

UV-Vergleichswerte: β -Jonon: $\lambda_{max} = 296 m\mu$ (4,0), 220 $m\mu$ (3,8); β -Jonon-Oxim: 270 $m\mu$ (4,0), 229 $m\mu$ (3,9).



Eine Lösung von 4,70 g (16,5 m Mol) 5-Brom- β -jonon-oxim (III), 28,2 g (177 m Mol) *p*-Toluolsulfonamid und 159 ml 1-N NaOH in 305 ml Dioxan wurde während 1/4 h unter N_2 am Rückfluß erhitzt. Hierauf wurde auf 1 kg Eiswasser gegossen, je zweimal mit Petroläther und Äther ausgeschüttelt, die beiden Auszüge je zweimal mit eiskalter 1-N NaOH und dann mit H_2O gewaschen \rightarrow 3,74 g Ätherauszug + 1,52 g Petrolätherauszug. Aus ersterem durch Kristallisation aus Äther-Petrolätherauszug \rightarrow 1,72 g farblos kristallisiertes Material Smp. 134-135°, umkristallisiert \rightarrow 1,24 g, Smp. 140-141° (a) und 141 mg, Smp. 151-153° (b) aus Mutterlauge; analysiert und charakterisiert nach je zweimaliger Umkristallisation aus Äther-Petroläther: a: Smp. 141-142°; $C_{20}H_{28}O_3N_2S$ gef. C 63,96 / H 7,62 / N 7,31 / S 8,55%; ber. C 63,81 / H 7,50 / N 7,44 / S 8,52%; UV: $\lambda_{max} = 226 m\mu$ (4,2), 265 $m\mu$ (2,7); IR: u. a. 3590, 3200-3400, 1660, 1600, 1160 cm^{-1} . b: Smp. 160-161°, gef. C 63,57 / H 7,46 / N 7,54 / S 8,57%; UV- und IR-Spektrum nicht signifikant verschieden von den Spektren von Kristalliat a; Smp. der Mischprobe mit Kristalliat a: $> 141^\circ$.

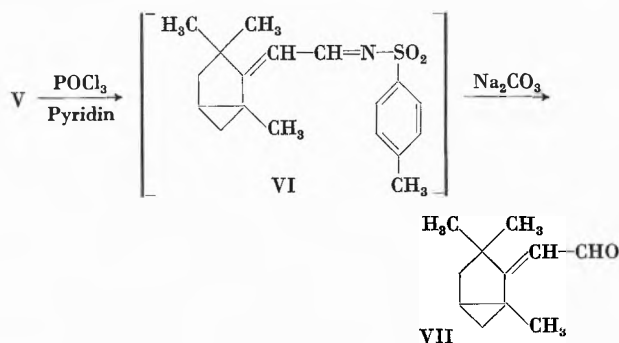
² Vgl. DOROTHEE FELIX, Diss. ETH 1959; R. DARMS, Diplomarbeit ETH, 1959.

³ Dargestellt nach H. B. HENBEST (J. Chem. Soc. 1951, 1074) durch Bromierung von β -Jonon mit N-Brom-succinimid, Behandlung mit Diäthylamin, Überführung in das Phenylsemicarbazon (Smp. 145°) und Rückspaltung mit Brenztraubensäure; Sdp._{0,06 Torr} = 86-88°, $n_D^{23} = 1,5510$, $\lambda_{max} = 347 m\mu$ (3,9), 226 $m\mu$ (3,7).

⁴ UV: flaches Absorptionsmaximum um 280 $m\mu$ ($\sim 3,5$), $\log \epsilon_{220 m\mu} \sim 3,8$. Zum Vergleich: 4,5-Dehydro- β -jonon-oxim $\lambda_{max} = 310 m\mu$ (3,9), 237 $m\mu$ (3,9), praktisch unverändert nach Behandlung unter den bei III \rightarrow IV angewandten Reaktionsbedingungen.

Die Mutterlauge des Ätherauszugs wurde an der 60fachen Menge Silicagel chromatographiert; Benzol-Äther (9 : 1) eluierte 670 mg kristallisiertes V a, b - Gemisch. Durch Chromatographie des Petrolätherauszugs an Silicagel ließen sich keine kristallisierenden oder einheitlichen Fraktionen gewinnen.

Die Versuche der alkalischen Behandlung von III in Gegenwart von *p*-Toluolsulfonamid sind im Hinblick auf die Möglichkeit durchgeführt worden, daß letztere Verbindung mit der Nitrosogruppe der als Primärprodukt der alkalisch induzierten HBr-Elimination (vgl. III a) anzunehmenden Nitroso-Verbindung kondensiert. Die aus einer solchen Kondensation erwarteten Folgeprodukte konnten nicht nachgewiesen werden. Die Konstitution V der stereoisomeren Reaktionsprodukte a und b folgt aus der nachfolgend beschriebenen Überführung in den Aldehyd VII.



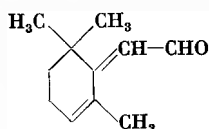
1,40 g Kristalliat Va (4,3 m Mol; Smp. 141°) wurden mit 1,02 ml (12,1 m Mol) POCl_3 in 95 ml Pyridin während 45 h bei etwa 4° stehen gelassen. Die Aufarbeitung mit Eiswasser/Äther lieferte 1,072 g Rohprodukt, welches an der 60fachen Menge Silicagel chromatographiert wurde. Petroläther-Benzol (1 : 1 und 3 : 7) eluierten 862 mg flüssiges Fragmentierungsprodukt VI ($\lambda_{\text{max}} = 304 \text{ m}\mu$ (4,3), $222 \text{ m}\mu$ (4,0); IR: keine Bande in der OH/NH-Region, Banden u. a. bei 1615, 1565, 1155, 1090 cm^{-1}), das man direkt der Hydrolyse unterwarf. Hiezu wurde in 170 ml Dioxan gelöst, mit 70 ml einer Sodalösung von pH 8 versetzt und 3 h unter N_2 am Rückfluß erhitzt. Aufarbeitung mit Eiswasser/Petroläther lieferte 383 mg eines farblosen Destillats mit folgenden Eigenschaften: Sdp._{0,05 Torr} $\sim 70^\circ$, $n_D^{19} = 1,5090$, Retentionsindizes⁵ $I_{190}^A = 1239/1314$ (im Verhältnis 4 : 1); $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}$ gef. C 80,34 / H 9,61%; ber. C 80,44 / H 9,83%; UV⁶: $\lambda_{\text{max}} = 266 \text{ m}\mu$ (4,1); IR: $\bar{\nu}$ (C=O/C=C) $1670/1630 \text{ cm}^{-1}$.

Phenylsemicarbazon: Smp. 176° aus Äther-Petroläther; $\lambda_{\text{max}} = 237 \text{ m}\mu$ (4,2), $294 \text{ m}\mu$ (4,6); $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{ON}_3$ gef. C 72,56 / H 7,99 / N 14,16%; ber. C 72,69 / H 7,80 / N 14,13%.

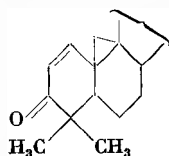
Ein nach Abschluß der Arbeit aufgenommenes NMR-Spektrum des Aldehyds bestätigte dessen Konstitution VII und das Vorliegen der beiden möglichen geometrischen Isomeren im Verhältnis von etwa 4 : 1; $\delta = 0,5$ bis $0,7$ (m/l Cyclopropyl-H),

⁵ E. Kováts, *Helv. Chim. Acta* 41 (1958) 1915; *Z. anal. Chem.* 181 (1961) 351.

⁶ UV-Vergleichswerte:

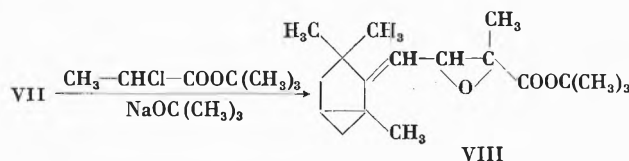


$\lambda_{\text{max}} = 278 \text{ m}\mu$ (4,2);
O. ISLER, M. MONTAVON, R. RUEGG
und P. ZELLER, *Helv. Chim. Acta* 39
(1956) 259.



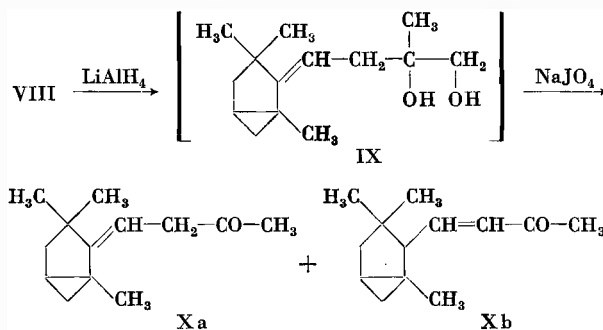
$\lambda_{\text{max}} = 269 \text{ m}\mu$ (3,9);
D. S. IRVINE, J. A. HENRY und
F. S. SPRING, *J. Chem. Soc.* 1955,
1316.

1,09/1,22/1,62 (3s/3CH₃, isomere CH₃-Singlette mit etwa 1/4 der Intensität bei $\delta = 1,31/1,37/1,45$), Multiplett-Untergrund 0,9 bis 2,3, entsprechend 4H, 5,64 ($d/J = 8 \text{ cps/C}=\text{CH}-$, isomeres Dublett bei $\delta = 5,77$ mit etwa 1/4 der Intensität), 10,16 ($d/J = 8 \text{ cps/-CH=O}$) (p.p.m. in CCl_4).



685 mg (4,18 m Mol) des Destillats VII wurden mit 1,503 g (9,95 m Mol) α -Chlor-propionsäure-tert.-butylester gemischt, auf -50° gekühlt und unter N_2 mit 840 mg (8,75 m Mol) Natrium-tert.-butylat versetzt. Innert 16 h ließ man auf 0° steigen, und anschließend erhitze man 1,5 h auf 90° . Aufarbeitung mit Eiswasser/Äther und Destillation des Rohprodukts am Hochvakuum lieferte 840 mg eines leicht gelblichen Destillats (VIII) mit folgenden Eigenschaften: Sdp._{0,1 Torr} $\sim 140^\circ$, UV: $\log \epsilon_{220 \text{ m}\mu} = 4,1$; IR: $\bar{\nu}$ (C=O) $1725 (1737^{\text{Sch}}) \text{ cm}^{-1}$, $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_3$ gef. C 73,88 / H 9,58%; ber. C 73,93 / H 9,65%.

Folgende Versuche, das Destillat VIII direkt in das Keton-gemisch X überzuführen, führten zu Verharzung: Pyrolyse bei 200° während 1 h, Erhitzen mit LiJ in sym.-Collidin auf 150° während 2 h.



660 mg (2,26 m Mol) des Destillats VIII wurden mit 520 mg (13,7 m Mol) LiAlH_4 in 10 ml Äther unter Rückfluß erhitzt. Aufarbeitung mit wässriger Seignette-Salz-Lösung lieferte \rightarrow 468 mg rohes Diol IX, das direkt zur Spaltung mit Natriumperjodat verwendet wurde. In einem anderen Ansatz war das Produkt zur Analyse destilliert worden: Sdp._{0,01 Torr} $\sim 140^\circ$; $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_2$ gef. C 74,95 / H 10,68%; ber. C 74,95 / H 10,78%; $\log \epsilon_{220 \text{ m}\mu} 3,6$; $\bar{\nu}$ (OH) $3580/3400 \text{ cm}^{-1}$.

Zu einer Lösung von 422 mg (1,88 m Mol) rohem Diol IX in 24 ml Äthanol wurde eine Lösung von 442 mg (2,07 m Mol) NaJO_4 in 4,1 ml H_2O zuge tropft \rightarrow Niederschlag von Natriumperjodat. Nach 16stündigem Stehenlassen bei Raumtemperatur wurde mit Wasser/Äther aufgearbeitet und das Rohprodukt (309 mg) bei 0,005 Torr destilliert \rightarrow 279 mg (78%) farbloses Destillat, Sdp._{0,005 Torr} $\sim 100^\circ$, UV: $\log \epsilon_{220 \text{ m}\mu} = 3,7$, $\lambda_{\text{Sch}} = 235 \text{ m}\mu$ (3,6); IR: $\bar{\nu}$ (C=O/C=C) $1708/1665/1620 \text{ cm}^{-1}$, keine Bande in der $\bar{\nu}$ (OH)-Region. Versuche zur Auftrennung dieses Gemisches von X a- und X b-Isomeren (Verhältnis etwa 2 : 1) durch Chromatographie an der 100fachen Menge Aluminiumoxid (neutral, Aktivität II) führte zu einer spektroskopisch ersichtlichen Anreicherung der α,β - bzw. β,γ -ungesättigten Isomeren, jedoch nicht zu einer sauberen Trennung.

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$ gef. C 81,06 / H 10,39%; ber. C 81,20 / H 10,48% (Analyse einer redestillierten Mischfraktion aus dem Chromatogramm).

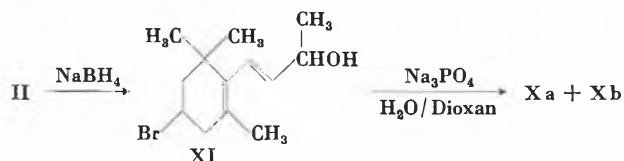
Nach folgenden Versuchen zur Isomerisation des Keton-gemisches wurden keine wesentlichen Verschiebungen der UV- und IR-spektroskopischen Daten des Keton-gemisches fest-

gestellt: $\text{CH}_3\text{-COOH} / \text{CH}_2\text{Cl}_2 / 2 \text{ h} / \text{Raumtemperatur}$; $\text{KOH} / \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} / 4 \text{ h} / \text{Raumtemperatur}$; Chromatographie an der 60fachen Menge alkalischen Aluminiumoxid (Akt. III); $\text{NaOC}_2\text{H}_5 / \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} / 6 \text{ h} / \text{Raumtemperatur}$.

Phenylsemicarbazone: 98 mg (0,51 m Mol) des Keton-gemisches X und 84,5 mg (0,56 m Mol) Phenylsemicarbazid wurden in 3 ml Äthanol 15 min auf 80° erhitzt. Nach Stehenlassen über Nacht \rightarrow 83 mg farblose Nadeln Smp. $139\text{--}141^\circ$; nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol \rightarrow 20 mg, Smp. $146\text{--}147^\circ$; $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{ON}_3$ gef. C 73,84 / H 8,49 / N 13,10%; ber. C 73,81 / H 8,36 / N 12,91% nach nochmaligem Umkristallisieren aus Methanol Smp. $149\text{--}150^\circ$; $\lambda_{\text{max}} = 249 \text{ m}\mu$ (4,4) (schwache Schulter bei etwa $280 \text{ m}\mu$, entsprechend einer etwa 5 prozentigen Beimengung eines α,β -ungesättigten Isomeren).

Das Material aus der Mutterlauge der obgenannten ersten Kristallisation wurde an Silicagel chromatographiert: Hexan-Benzol (1 : 1)-Eluat (31 mg) \rightarrow umkristallisiert aus Äthanol \rightarrow 10 mg, Smp. $190\text{--}191^\circ$, $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{ON}_3$ gef. C 73,91 / H 8,31%; $\lambda_{\text{max}} = 279 \text{ m}\mu$ (4,5), $238 \text{ m}\mu$ (4,2); (α,β -ungesättigtes Isomeres).

Das Benzol-Äther (9 : 1)-Eluat (36 mg) lieferte nach Umkristallisation aus Äthanol eine weitere Menge des β,γ -ungesättigten Isomeren.



3,0 g 5-Brom- β -jonon (II) wurden in 300 ml abs. Methanol mit 1,50 g Natriumborhydrid bei 0° reduziert. Nach 6 h goß man auf 1,5 Liter Eiswasser, sättigte mit Kochsalz und extrahierte mit Petroläther \rightarrow Kristallisation aus Pentan \rightarrow 2,39 g farblose Kristalle XI, Smp. 39° , nach zweimaligem Umkristallisieren aus Pentan: Smp. $40\text{--}41^\circ$; $\lambda_{\text{max}} = 225 \text{ m}\mu$ (3,8); $\bar{\nu}$ (OH) $3630/3480 \text{ cm}^{-1}$, keine $\bar{\nu}$ (C=O)-Bande; in kristallisierter Form beim Stehenlassen an der Luft sehr zersetzlich.

Eine Lösung von 8,0 g XI in 400 ml Dioxan wurde mit 400 ml einer bei Raumtemperatur gesättigten, wässrigen Natrium-tert.-phosphat-Lösung versetzt und unter N_2 während 2 h unter Rückfluß erhitzt. Aufarbeitung mit Eiswasser/Pentan \rightarrow 6,9 g Rohprodukt ($\lambda_{\text{max}} \sim 289 \text{ m}\mu$ (2,7), $\log \epsilon_{220 \text{ m}\mu} \sim 3,6$; $\bar{\nu}$ (OH) $\sim 3600 \text{ cm}^{-1}$, $\bar{\nu}$ (C=O) $\sim 1710 \text{ cm}^{-1}$, nach Eluierung mit Pentan aus der 60fachen Menge Silicagel \rightarrow 6,54 g (keine Trennung von Keton- und Alkohol-Komponenten), \rightarrow chromatographiert an der 60fachen Menge Aluminiumoxid (neutral: Akt. III): Eluierung mit Pentan-Äther (99 : 1) \rightarrow insgesamt 906 mg Keton-Fractionen, Eluierung mit Pentan-Äther (9 : 1) \rightarrow insgesamt 4,69 g Alkohol-Fractionen. Letztere erwiesen sich nach UV- und IR-Spektrum sowie Dünnschichtchromatogramm

als fast einheitliches Ausgangsmaterial (2,34 g davon aus Pentan kristallisiert, Smp. $37\text{--}39^\circ$). Die vereinigten Keton-Fractionen wurden destilliert (Sdp. $0,1 \text{ Torr} \sim 70^\circ$, zwei Komponenten im analytischen Gaschromatogramm im Verhältnis von etwa 4 : 1) und präparativgaschromatographisch (Emulphor-O, 190°) aufgetrennt.

Hauptkomponente Xa: 306 mg, $n_D^{20} = 1,4776$, Retentionsindizes⁵ $I_{190}^A = 1326$, $I_{190}^P = 1594$; $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$ gef. C 81,26 / H 10,42%; ber. C 81,20 / H 10,48%; UV: $\lambda_{\text{max}} = 292 \text{ m}\mu$ (2,4), $\log \epsilon_{220 \text{ m}\mu} = 3,6$; IR: $\bar{\nu}$ (C=O) 1716 cm^{-1} , $\bar{\nu}$ (C=C) 1672 cm^{-1} ; NMR: $\delta = 0,2$ bis $0,4$ (m/1 Cyclopropyl-H), $1,0/1,14/1,38/2,11$ ($4s/4 \text{ CH}_3$, mit Multipllett-Untergrund ab $0,8 \text{ p.p.m.}$ entsprechend 4 H), $3,19$ ($d/J = 7 \text{ cps} / = \text{C-CH}_2\text{-C=O}$), $5,20$ ($t/J = 7 \text{ cps} / = \text{CH}$) (p.p.m. in CCl_4).

Phenylsemicarbazon: Smp. 152° (aus Methanol), $\lambda_{\text{max}} = 250 \text{ m}\mu$ (4,4), nach Mischprobe, UV und IR-Spektrum identisch mit dem via IX gewonnenen Phenylsemicarbazon des β,γ -ungesättigten Isomeren Xa.

Nebenkomponente: 36 mg, höhere Retention, nach UV-, IR- und NMR-Spektrum vermutlich ein Gemisch eines zur Hauptkomponente stereoisomeren, β,γ -ungesättigten Ketons und eines α,β -ungesättigten Isomeren.

Das Ketongemisch X weist Veilchengeruch auf.

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. IR-Spektren: kristallisierte Substanzen in etwa 5 prozentiger Chloroformlösung, flüssige Substanzen ohne Lösungsmittel; UV-Spektren: in äthanolischer Lösung, die eingeklammerten Zahlen nach den Angaben der Absorptionsmaxima bedeuten $\log\epsilon$ -Werte, Sch = Schulter; NMR-Spektren: aufgenommen auf Varian Spektrometer A60, δ -Werte in p.p.m. bezogen auf internen Standard Tetramethylsilan $\delta_{\text{TMS}} = 0 \text{ p.p.m.}$, s = Singlett, d = Dublett, t = Triplet, m = Multipllett. Silicagel: Bender-Hobein, $\varnothing = 0,15$ bis $0,3 \text{ mm}$, mit Methanol ausgekocht, während 24 h bei 11 Torr auf 120° erhitzt, mit 15 Gewichtsprozent Wasser desaktiviert. Aluminiumoxid: vgl. H. BROCKMANN und H. SCHRODDER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 74 (1945) 73. Die Analysen wurden in der mikroanalytischen Abteilung der ETH (Leitung: W. MANSER) ausgeführt.

Wir danken der Firma Firmenich & Cie in Genf für die Unterstützung dieser Arbeit.

DOROTHEE FELIX, P. JAKOBER und A. ESCHENMOSER

Organisch-Chemisches Laboratorium
der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich