

24. Morpholid XIIe: Eine ähnliche Erscheinung beobachtet man bei der Einwirkung von Morpholin. Das blassgelb gefärbte dibenzoylierte Dichlorid geht schon in der Kälte ziemlich rasch in Lösung, während das Morpholin in gleichem Masse tiefblaue Farbe annimmt (Fig. 15–18; die Bilder wurden in ca. 3minütigem Abstand aufgenommen. Man beachte die zunehmende Korrosion gleicher Kristallindividuen).

Die Analysen wurden in unserer analytischen Abteilung von Herrn Dr. *H. Gubser* ausgeführt; die Photographien wurden im Mikrophoto-Labor (Herr *N. Bigler*) unserer Färberei aufgenommen.

### Zusammenfassung.

Es wird die Überführung von Oxyazofarbstoffsulfonsäuren in entsprechende Oxyazofarbstoffsulfonsäurechloride mit Hilfe von  $\text{POCl}_3$  oder  $\text{PCl}_5$  beschrieben.

1. Bei o-Monooxyazofarbstoffsulfonsäuren kann die Bildung der Sulfonsäurechloride unter geeigneten Bedingungen ohne besonderen Schutz der OH-Gruppe bewerkstelligt werden. Unter schärferen Reaktionsbedingungen ist neben der Sulfonsäurechloridbildung ein Ersatz der aromatisch gebundenen OH-Gruppe durch Chlor möglich.

2. Bei o,o'-Dioxyazofarbstoffsulfonsäuren ist vorgängig der Behandlung mit  $\text{PCl}_5$  ein Schutz der aromatisch gebundenen OH-Gruppen durch Acylierung angezeigt.

3. Auf dem beschriebenen Wege gelingt die Darstellung von o,o'-Dioxyazofarbstoffsulfonamiden, welche 1-Amino-2-naphtol-4-sulfonamide als Diazoest enthalten.

Wissenschaftliche Laboratorien des Farbendepartementes,  
*CIBA Aktiengesellschaft*, Basel.

## 160. Lichtkatalysierte organische Reaktionen.

3. Mitteilung<sup>1)</sup>.

### *Cis- $\alpha$ -Jonon*

von **G. Büchi** und **N. C. Yang**.

(28. VI. 55.)

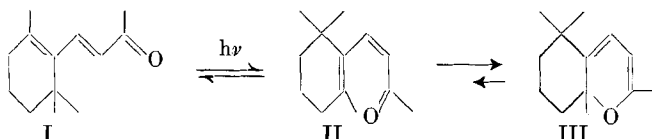
Kürzlich haben *P. de Tribolet & H. Schinz*<sup>2)</sup> die *trans*-Konfiguration des  $\alpha$ -Jonons mit Hilfe von chemischen Reaktionen eindeutig bewiesen. In einer Diskussion der UV.-Spektren des  $\beta$ -Jonons und seiner Derivate wurde schon früher die *trans*-Konfiguration der Seitenkette dieser Verbindung vorgeschlagen<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> 2. Mitteilung: *G. Büchi & N. C. Yang*, Chemistry and Ind., **1955**, 357.

<sup>2)</sup> Helv. **37**, 2184 (1954).

<sup>3)</sup> *E. A. Braude, E. R. H. Jones, H. P. Koch, R. W. Richardson, F. Sondheimer & J. B. Toogood*, J. chem. Soc. **1949**, 1890. — *Y. R. Naves & J. Lecomte*, Bull. Soc. chim. France **1953**, 112.

Wir haben versucht das Problem durch Synthese der beiden *cis*-Isomeren der Jonone zu lösen. Es ist seit langem bekannt, dass *cis-trans*-Isomere in vielen Fällen, in Gegenwart von UV.-Licht, gegenseitig überführbar sind. Wir konnten kürzlich zeigen, dass die Bestrahlung von  $\beta$ -Jonon (I) nicht zum *cis*-Isomeren II führt, da sich dieses spontan durch Cyclisation zum bicyclischen Pyran III stabilisiert<sup>1</sup>.



Das Pyran III kann durch Bestrahlung leicht wieder zum Gleichgewichtsgemisch von *trans*- $\beta$ -Jonon (I) und III übergeführt werden. Es war jedoch möglich, Semicarbazid an III zu addieren und so wenigstens das Semicarbazon des *cis*- $\beta$ -Jonons zu synthetisieren. Versuche, aus dem Semicarbazon das *cis*- $\beta$ -Jonon (II) durch Hydrolyse in Freiheit zu setzen, führten zur erneuten Bildung des Pyrans III.

Bei der Bestrahlung von  $\alpha$ -Jonon (IV) in alkoholischer Lösung, hingegen, bildet sich *cis*- $\alpha$ -Jonon (V), das durch sorgfältige fraktionierte Destillation vom unveränderten Ausgangsmaterial getrennt werden kann. Das von uns erhaltene Keton zeigte: Sdp. 72–72,5°/1 mm,  $n_D^{25} = 1,4890$  (IR.-Spektrum vgl. Fig. 1). Das UV.-Spektrum

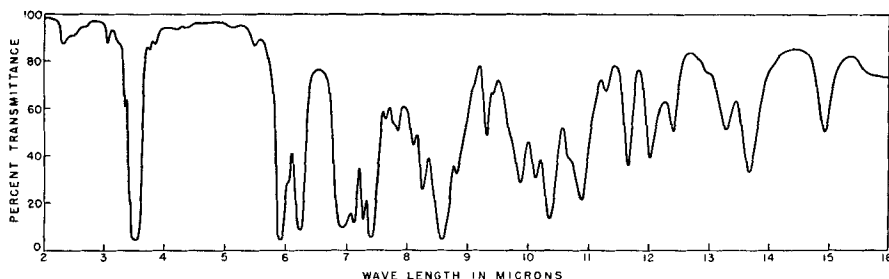


Fig. 1.

IR.-Spektrum von *cis*- $\alpha$ -Jonon (V).

(Fig. 2) weist ein Maximum auf bei 234  $m\mu$ ,  $\epsilon = 6550$ , (*trans*- $\alpha$ -Jonon,  $\lambda_{\max.} = 228 m\mu$ ,  $\epsilon = 16700$ ). Das Kalottenmodell des *cis*- $\alpha$ -Jonons zeigt, dass das konjugierte System infolge sterischer Hinderung durch die beiden benachbarten Methylgruppen nur in der *cis-cis*-Konfiguration existieren kann. Die niedrige Extinktion bestätigt die *cis*-Konfiguration des ungesättigten Systems<sup>2</sup>). Die nach längeren Wellenlängen verschobene Hauptabsorptionsbande des *cis*-Isomeren wurde schon früher bei anderen  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Ketonen beob-

<sup>1</sup>) G. Büchi & N. C. Yang, Chemistry and Ind., 1955, 357.

<sup>2</sup>) Für eine ausgezeichnete Diskussion der UV.-Spektren von *cis*- $\alpha, \beta$ -ungesättigten Ketonen siehe R. B. Turner & D. M. Voille, J. Amer. chem. Soc. 73, 1403 (1951).

achtet<sup>1)</sup>. Mit Semicarbazid-acetat in methanolischer Lösung erhielt man ein Semicarbazon vom Smp. 154–155°;  $\lambda_{\max.} = 264 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 3,70$ <sup>2)</sup>. Das Keton V wurde weiter durch ein Phenylsemicarbazon vom Smp. 166–167° charakterisiert.

Zur Strukturbestimmung des neuen Isomeren V haben wir folgende Reaktionen durchgeführt: a) Durch partielle Hydrierung in Feinspritzlösung in Gegenwart eines  $\text{W}_2\text{-Raney-Nickel-Katalysators}$  wurde Dihydro- $\alpha$ -jonon (VI) erhalten. b) Die Reduktion in Gegenwart eines Platin-Katalysators führte zum *cis*-Tetrahydro-jonon (VII). Es sei noch erwähnt, dass *cis*- $\alpha$ -Jonon (V) nicht identisch ist mit *d,l*-Parmon, einem Keton  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$ , das von *L. Ruzicka & H. Schinz*<sup>3)</sup> aus Veilchenblütenöl isoliert wurde. Der Geruch des *cis*- $\alpha$ -Jonons ist völlig verschieden von dem Veilchengeruch des *trans*-Isomeren und erinnert an Zedernholz<sup>4)</sup>.

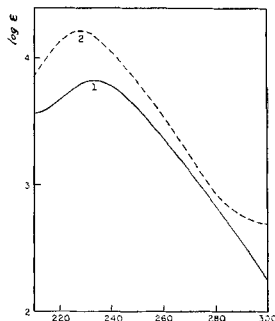
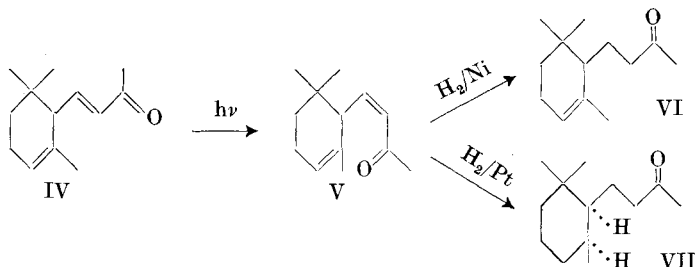


Fig. 2.

UV.-Spektren: 1 *cis*- $\alpha$ -Jonon;  
2 *trans*- $\alpha$ -Jonon.



Wir danken dem *Godfrey-L. Cabot-Fonds* für die Unterstützung dieser Arbeit. Publication No. 57, M.I.T. Solar Energy Conversion Project.

### Experimenteller Teil<sup>5)</sup>.

$\alpha$ -Jonon (IV): Käufliches  $\alpha$ -Jonon (*Givaudan-Delawanna Inc.*) wurde durch eine 1 m lange „spinning-band“-Kolonne destilliert: Sdp. 89,0–89,5°/11 mm;  $n_D^{25} = 1,4975$ ;  $\lambda_{\max.} = 228 \text{ m}\mu$ ,  $\epsilon = 16700$ .

Licht-katalysierte Isomerisierung von  $\alpha$ -Jonon: Eine Lösung von 25 g  $\alpha$ -Jonon in 625  $\text{cm}^3 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  wurde 72 Std. unter Stickstoff beleuchtet. Das Lösungsmittel

<sup>1)</sup> Z. B. V. Theus, W. Surber, L. Colombi & H. Schinz, *Helv.* **38**, 239 (1955): *trans*-Decen-(3)-on-(2),  $\lambda_{\max.} = 224 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,16$ ; *cis*-Decen-(3)-on-(2),  $\lambda_{\max.} = 228 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 3,94$ ; *trans*-Hepten-(3)-on-(2),  $\lambda_{\max.} = 222 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,09$ ; *cis*-Hepten-(3)-on-(2),  $\lambda_{\max.} = 226 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 3,83$ .

<sup>2)</sup> *trans*- $\alpha$ -Jonon-Semicarbazon, UV.-Spektrum  $\lambda_{\max.} = 263 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,48$ .

<sup>3)</sup> *Helv.* **25**, 760 (1942).

<sup>4)</sup> Für die geruchliche Beurteilung der Substanz möchten wir auch hier den Herren Drs. H. Schinz und M. Stoll danken.

<sup>5)</sup> Die Smp. wurden in einem Kupferblock bestimmt; Fadenkorrektur nicht berücksichtigt. Die UV.-Spektren wurden in alkoholischer Lösung gemessen.

wurde dann im Vakuum abgesaugt und der Rückstand aus einem *Hickman*-Kolben destilliert. Die Hauptfraktionen (Sdp. 35–37°/0,05 mm) von vier Ansätzen wurden vereinigt und das Material (74 g) durch eine 1-m., „spinning-band“-Kolonnen bei einem Druck von 1 mm destilliert, wobei folgende Fraktionen erhalten wurden: 1. Sdp. bis 71,5°; 6,4 g; 2. Sdp. 71,5–74°; 19,1 g; 3. Sdp. 74–84,5°; 7,5 g; 4. Sdp. 94,5–96°; 26,0 g; 5. Rückstand 12,0 g.

Fraktion 4 wurde mit Hilfe des IR.-Spektrums als  $\alpha$ -Jonon charakterisiert.

Fraktion 2 (*cis*- $\alpha$ -Jonon, V) wurde nochmals destilliert: Sdp. 72–72,5°/1 mm;  $n_D^{25} = 1,4890$ ;  $\lambda_{\max.} = 234 \text{ m}\mu$ ,  $\epsilon = 6550$ . IR.-Spektrum siehe Fig. 1. Ausbeute 23%.

$C_{13}H_{20}O$  Ber. C 81,19 H 10,48% Gef. C 81,06 H 10,51%.

Semicarbazon aus Methanol umkristallisiert, Smp. 154–155°;  $\lambda_{\max.} = 264 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 3,70$ .

$C_{14}H_{23}ON_3$  Ber. C 67,45 H 9,30 N 16,85%  
Gef. „ 67,18 „ 9,32 „ 16,78%

Phenylsemicarbazone: nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol, Smp. 166–167°.

$C_{20}H_{27}ON_3$  Ber. C 73,81 H 8,36 N 12,91%  
Gef. „ 74,09 „ 8,37 „ 13,10%

Reduktion von V zu VII: 400 mg *cis*- $\alpha$ -Jonon wurden in 5 cm<sup>3</sup> Eisessig in Gegenwart von 250 mg Pt-Katalysator (nach *Adams*) bis zur Aufnahme von 3 Mol H<sub>2</sub> (152 cm<sup>3</sup>) hydriert. Es wurde dann der Katalysator abfiltriert, mit 400 mg CrO<sub>3</sub> versetzt und die Lösung über Nacht stehengelassen.

Nach der üblichen Aufarbeitung wurde das Produkt destilliert, und man erhielt 200 mg eines Ketons, das ein Semicarbazon vom Smp. 177–179° lieferte; Misch-Smp. mit dem Semicarbazon des *cis*-Tetrahydro-jonons vom Smp. 179–180°<sup>1)</sup> ohne Depression.

Reduktion von V zu VI: 1 g *cis*- $\alpha$ -Jonon wurde in 10 cm<sup>3</sup> Feinsprit in Gegenwart von 500 mg W-2-*Raney*-Nickel bis zur Aufnahme von 1 Mol H<sub>2</sub> (72 cm<sup>3</sup>) hydriert. Die filtrierte Lösung wurde im Vakuum eingengt. Die Destillation des Rückstandes lieferte 900 mg eines Ketons, dessen IR.-Spektrum identisch war mit demjenigen des Dihydro- $\alpha$ -jonons<sup>2)</sup>. Das Semicarbazon hatte nach dreimaligem Umkristallisieren den Smp. 163–164°; Misch-Smp. mit dem Semicarbazon des Dihydro- $\alpha$ -jonons<sup>3)</sup> vom Smp. 160–160,5° ohne Depression. Auch die beiden IR.-Spektren waren identisch.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung Dr. S. M. Nagy) ausgeführt. Die IR.-Spektren wurden auf einem *Baird*-double-beam-Instrument aufgenommen.

### Zusammenfassung.

*cis*- $\alpha$ -Jonon wurde durch lichtkatalysierte Isomerisation aus *trans*- $\alpha$ -Jonon gewonnen. Die Spektren des neuen Isomeren bestätigen die schon früher vorgeschlagenen Stereoformeln der Jonone.

Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology  
Cambridge, USA.

<sup>1)</sup> Y. R. Naves & P. Bachmann, *Helv.* **26**, 2151 (1943); L. Colombi, A. Bosshard, H. Schinz & C. F. Seidel, *Helv.* **34**, 265 (1951).

<sup>2)</sup> Hs. H. Günthard & L. Ruzicka, *Helv.* **32**, 2125 (1949).

<sup>3)</sup> Y. R. Naves & P. Bachmann, *Helv.* **26**, 2151 (1943). Für die Überlassung einer Probe dieser Substanz danken wir Herrn Dr. Y. R. Naves (Genf) herzlichst.