

Photochemie von Prävitamin D₃ bei 92 K; Bildung eines instabilen Tachysterin₃-Rotamers**

Von Paul A. Maessen, Harry J. C. Jacobs*, Jan Cornelisse und Egbert Havinga

Professor Günther O. Schenck zum 70. Geburtstag gewidmet

Das Prinzip der Nicht-Äquilibrierung angeregter Rotamere (NEER)^[2] sagt voraus, daß bei Bestrahlung von Prävitamin D₃ (P) (mindestens) zwei Spezies entstehen – tZc-P* und cZc-P* – von denen jede spezifische Photoproducte ergibt. Durch *cis-trans*-Isomerisierung sollten sich dabei die tEc- bzw. cEc-Rotamere von Tachysterin₃ (T) bilden (Fig. 1+2).

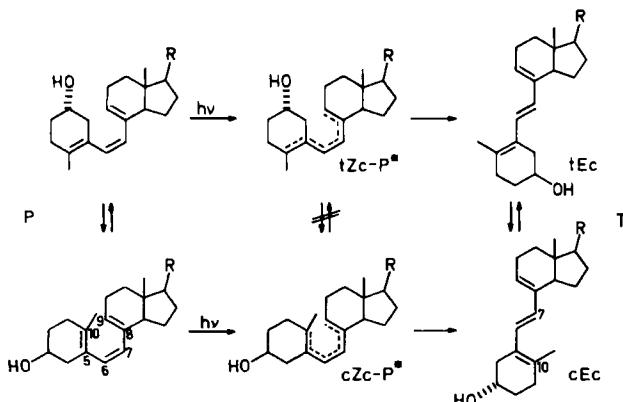


Fig. 1+2 (Auszug). Nicht-Äquilibrierung von angeregten Rotameren (P*) und photochemische *cis-trans*-Isomerisierung von Prävitamin D₃ (P) zu Tachysterin₃ (T). R = CH(CH₃)(CH₂)₃CH(CH₃)₂.

Das cEc-Rotamer, das durch sterische Wechselwirkung zwischen 10-CH₃ und 7-H destabilisiert ist, kann nur beobachtet werden, wenn die Umwandlung zu den stabileren Rotameren tEc und tEt unterbunden wird. Wir haben daher bei niedriger Temperatur bestrahlt; die Reaktion wurde durch UV- und CD-Spektroskopie verfolgt.

Bei Bestrahlung von Prävitamin D₃ bei Raumtemperatur gibt sich die schnelle Bildung von Tachysterin₃ durch charakteristische UV-^[3] und CD-Absorptionspektren zu erkennen. Bis 125 K bleibt das Ergebnis im wesentlichen gleich. Bei 92 K verhält sich das Prävitamin jedoch anders: Bestrahlung in Ether/Isopentan/Alkohol 5:5:1 (EPA) (Fig. 4) führt zu einer Spezies, deren breite, fast unstrukturierte Absorptionsbande gegenüber der Absorption von Prävitamin D₃ und Tachysterin₃ rotverschoben ist. Der Cotton-Effekt ist groß und negativ.

Die Spektren bleiben erhalten, solange die Lösung bei 92 K im Dunkeln aufbewahrt wird. Bringt man die Probe im Dunkeln auf 100–105 K, so gehen die Spektren langsam in die von Tachysterin₃ über, wie sie durch Bestrahlung bei 125 K entstehen. Bestrahlung bei 92 K im weniger viskosen Methylcyclohexan/Isopentan 1:5 (MIP) hat ähnliche Wirkung, doch ist die intermediäre Spezies weniger beständig und wandelt sich im Dunkeln bei 92 K langsam in Tachysterin₃ um. Aus der Geschwindigkeit ihres Abbaus

läßt sich eine Freie Aktivierungsenergie von 27 kJ mol⁻¹ (6.5 kcal mol⁻¹) ± 10% für den Zerfallsprozeß errechnen.

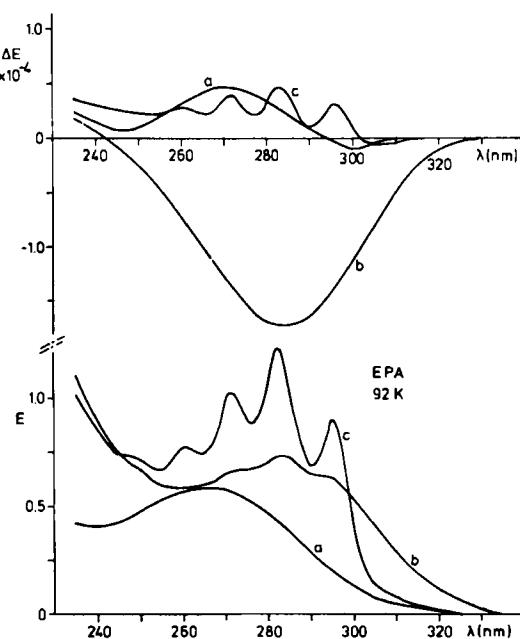


Fig. 4. UV- und CD-Spektren von Prävitamin D₃ in EPA bei 92 K: a) Vor der Bestrahlung; b) nach 1 bis 3 min Bestrahlung; c) nach 1 bis 3 min Bestrahlung wird auf 105 K erwärmt und auf 92 K abgekühlt.

Intensität und Lage der Maxima in den UV- und CD-Spektren deuten auf ein konjugiertes Trien; die zentrale Doppelbindung muß *trans*-konfiguriert sein, da die Zwischenstufe nur durch eine kleine Energiebarriere vom *E*-Trien Tachysterin₃ getrennt ist. Wir identifizieren die Zwischenstufe als das höherenergetische cEc-Rotamer von Tachysterin₃. Die Aktivierungsenergie enthält einen viskositätsabhängigen Anteil; ihr Wert ist somit eine obere Grenze der inneren Barriere für die Verdrillung um eine Einfachbindung. Der Wert liegt in der gleichen Größenordnung wie die Energiebarriere zwischen s-cis- und s-trans-Butadien (3.9 kcal mol⁻¹)^[9]. Ähnlich entspricht die Differenz der UV-Absorptionskurven b und c (Fig. 4) den Änderungen bei der Umwandlung von s-cis- in s-trans-Butadien^[9].

Wir stellen fest, daß die *cis-trans*-Isomerisierung neben der Cyclisierung anscheinend ein wichtiger Weg für die Relaxation eines angeregten cZc-Triens ist. Darüber hinaus illustriert die Bildung des cEc-Rotamers als primäres Photoprodukt bei der *cis-trans*-Isomerisierung sehr gut, welche Auswirkungen das NEER-Prinzip bei der Photochemie konjugierter Polyene haben kann.

Eingegangen am 2. Mai,
in veränderter Fassung am 1. August 1983 [Z 371]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 994–1004

- [1] H. J. C. Jacobs, J. W. J. Gielen, E. Havinga, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 4013.
- [2] E. Havinga, J. L. M. A. Schlatmann, *Tetrahedron* 16 (1961) 146; H. J. C. Jacobs, E. Havinga, *Adv. Photochem.* 11 (1979) 305.
- [3] R. J. de Kock, G. van der Kuip, A. Verloop, E. Havinga, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 80 (1961) 20; E. Havinga, R. J. de Kock, M. P. Rappoldt, *Tetrahedron* 11 (1960) 276.
- [9] M. E. Squillacote, R. S. Sheridan, O. L. Chapman, F. A. L. Anet, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 3657.

[*] Dr. H. J. C. Jacobs, Dr. P. A. Maessen, Prof. Dr. J. Cornelisse, Prof. Dr. E. Havinga
State University at Leiden, Department of Chemistry
Gorlaeus Laboratories
P.O. Box 9502, NL-2300 RA Leiden (Niederlande)

[**] Untersuchungen an Vitamin D und verwandten Verbindungen, 30. Mitteilung. – 29. Mitteilung: [1].