

KETENBILDUNG DURCH INTRAMOLEKULARE DISPROPORTIONIERUNG

PHOTOCHEMISCH ERZEUGTER ALKYL/ACYL-RADIKALPAARE AUS CYCLISCHEN KETONEN

G. Quinkert, B. Wegemund und E. Blanke

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Braunschweig

(Received 23 February 1962)

BEKANNTLICH^{1a-f} liefern gesättigte cyclische Ketone bei der Bestrahlung mit U.V.-Licht der Wellenlänge um 300 m μ in wasserhaltigen Solventien Carbonsäuren mit unveränderter Anzahl von C-Atomen. Zur Untersuchung des Anwendungsbereichs, des Reaktionsmechanismus und der Stereochemie dieser photochemischen Reaktion sind die in der Tabelle 1 aufgeführten nicht-konjuguierten Steroid- und Monoterpen-Ketone belichtet worden.* Die Steroid-Ketone ergeben die zugehörigen Carbonsäuren in Ausbeuten zwischen 20 und 70%. Sowohl aus Androst-5-en-3 β -ol-17-on-acetat (I; R = CH₃CO; R' = R'' = H) als auch aus dem in reversibler² Photoepimerizierung^{3a-h} aus I (R = CH₃CO; R' = R'' = H) erhältlichen 13 α -Epimeren II (R = CH₃CO)⁴ entsteht bei länger

^{1a} G. Ciamician und P. Silber, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36, 1582 (1903);
^b 40, 2419 (1907); ^c 41, 1071 (1908); ^d 42, 1510 (1909); ^e D. Arigoni, D.H.R. Barton, R. Bernasconi, G. Djerassi, J.S. Mills und R.E. Wolff, Proc. Chem. Soc. 306 (1959); J. Chem. Soc. 1900 (1960); ^f J. Krepinsky, M. Romanuk, V. Herout und F. Sorm, Tetrahedron Letters No. 7, 9 (1960).

² H. Wehrli und K. Schaffner, Helv. Chim. Acta im Druck.**

^{3a} A. Butenandt et al., Ber. Dtsch. Chem. Ges. 72, 112 (1939); ^b 73, 893 (1940); ^c 73, 1308 (1941); ^d 73, 1931 (1942); ^{e,f} 77, 392; 394 (1944); ^g J.R. Billeter und K. Miescher, Helv. Chim. Acta 34, 2053 (1951); ^h D.H.R. Barton, A. da Campos-Neves und A.I. Scott, J. Chem. Soc. 2698 (1957).

⁴ J.P.L. Bots, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 77, 1010 (1958).

* Sämtliche in dieser Mitteilung beschriebenen bisher unbekannten Verbindungen sowie die auf neuem Wege erhaltenen bereits bekannten Verbindungen sind durch zufriedenstellende Elementaranalysen belegt.

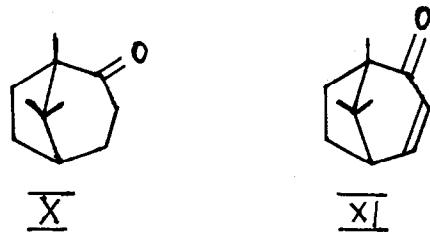
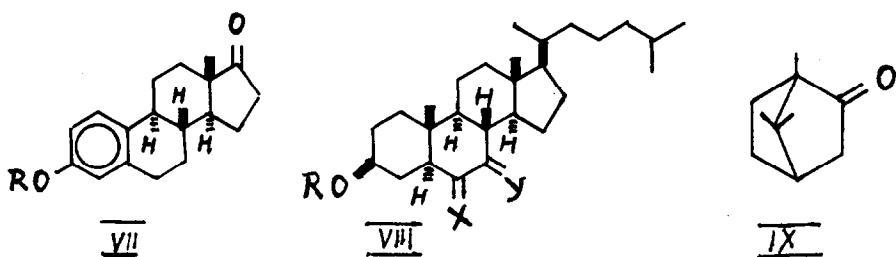
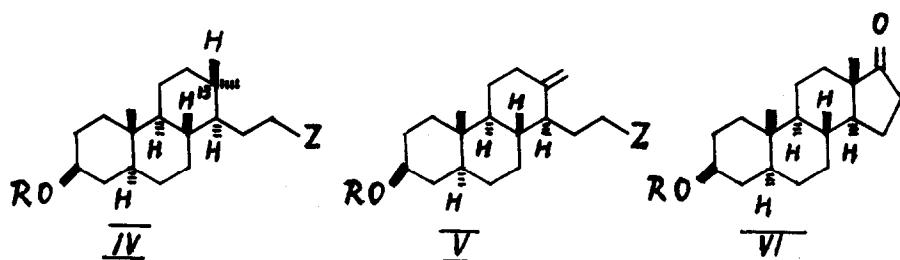
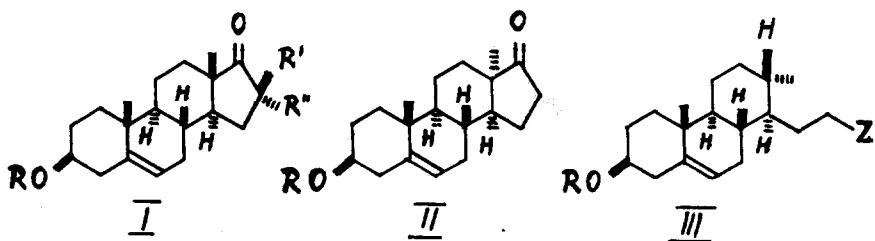
** Herrn Prof. Dr. O. Jeger danken wir für die Übersendung des Manuskripts vor der Drucklegung.

TABELLE 1

Bestrahlte Verbindung	Eigenschaften der isolierten Säure		Eigenschaften der isolierten Cyclohexylamids	
	Schmp.	$[\alpha]_D$ (Athanol)	Schmp.	$[\alpha]_D$ (Athanol)
I ($R=CH_3CO$; $R'=R''=H$)	124-126°	-78°	138-140°	-72°
I ($R=R'=R''=H$)	193-196°	-66°	-	-
I ($R=CH_3$; $R'=R''=H$)	113-115°	-69°	-	-
II ($R=CH_3CO$)	124-126°	-78°	-	-
VI ($R=CH_3CO$)	158-160°	-1,5°	-	-
VII ($R=H$)	215-217°	+17°	-	-
VII ($R=CH_3$)	116-118°	+80°	-	-
VIII ($R=CH_3CO$; $X=2H$; $Y=O$)	202-205° *	+19° *	168-169,5°	+11°
VIII ($R=CH_3CO$; $X=O$; $Y=2H$)	192-195° *	+29° *	180-182° *	+20° *
IX	-	-	121,5-122°	-
X	-	-	51-55°	-

* Das bestrahlte Produkt wurde vor der Isolierung hydrolysiert.

dauernder Bestrahlung strukturspezifisch und stereoselektiv nur eine und dieselbe Carbonsäure III ($R = CH_3CO$; $Z = COOH$). Ihre primäre Natur ergibt sich aus der unter milden Bedingungen erzielbaren vollständigen Hydrolyse des durch Einwirkung von Diazomethan auf III ($R = CH_3CO$; $Z = COOH$) gewonnenen Methylesters und geht ferner aus der Tatsache hervor, dass im Phenylketon III ($R = CH_3$; $Z = COC_6H_5$), Schmp. 70-72°; $[\alpha]_D -64°$, erhältlich durch Umsetzung von III ($R = CH_3$; $Z = COOH$) mit Lithiumphenyl, 2 H-Atome leicht durch NaOD in Glykoldimethyläther/ D_2O gegen 2 D-Atome ausgetauscht werden können. Für die α -Konfiguration der CH_3 -Gruppe an C_{13} in IV ($R = H$; $Z = CH_2OH$), Schmp. 157,5-159°; $[\alpha]_D -11°$, zugänglich durch aufeinanderfolgende Einwirkung von Diazomethan auf IV ($R = H$; $Z = COOH$) und



LiAlH_4 -Reduktion des erzielten Reaktionsprodukts, spricht die Identität von IV ($R = H$; $Z = \text{CH}_2\text{OH}$) mit dem Reaktionsprodukt, das nach Einwirkung von LiAlH_4 auf V ($R = H$; $Z = \text{COOH}$)^{5*} zu V ($R = H$; $Z = \text{CH}_2\text{OH}$), Schmp. 154-155°; $[\alpha]_D -20^\circ$, und Umsetzung des intermediär gebildeten Bistetrahydropyranylethers mit Lithium/Äthylendiamin erhalten worden ist. Bekanntlich^{7,8} lassen sich endständige C-C-Doppelbindungen chemisch glatt reduzieren; die Reduktion einer am Cyclohexanring angeordneten Vinyliden-Gruppierung liefert erfahrungsgemäß⁸ ganz bevorzugt das Produkt mit der CH_3 -Gruppe in der thermodynamisch stabileren Anordnung.

Unter Bedingungen, welche die Umwandlung von I ($R = \text{CH}_3$; $R' = R'' = H$) in III ($R = \text{CH}_3$; $Z = \text{COOH}$) bewirken, entsteht aus I ($R = R' = R'' = \text{CH}_3$) keine Säure. Beim Campher (IX) bleibt die Säurebildung fast völlig aus. Die recht allgemein anwendbare, von Ciamician entdeckte, lichtinduzierte Säurebildung aus nichtkonjugierten Ketonen, die nicht auf cyclische Verbindungen beschränkt ist,^{1a,b} kann weder durch Oxydation^{3g} noch durch "Mehrzentrentermination"⁹ des im primären photochemischen Prozesses gebildeten Alkyl/Acyl-Radikalpaars mit Wasser gedeutet werden.

Die Annahme einer intramolekularen Disproportionierung des Alkyl/Acyl-Radikalpaars erklärt dagegen sowohl die photochemische Säurebildung wie die experimentell aufgefunden Ausnahmen zu dieser Reaktion. Durch homolytische H-Übertragung aus der α -Stellung des Acyl-Radikals zur Alkyl-Radikalstelle entsteht ein Keten, das in Gegenwart von H_2O zur Säure

* V ($R = H$; $Z = \text{COOH}$) ist unmittelbar auf photochemischem Wege erhalten worden.⁶

⁵ R. Anliker, M. Müller, C. Wohlfahrt und H. Heusser, Helv. Chim. Acta **38**, 1404 (1955).

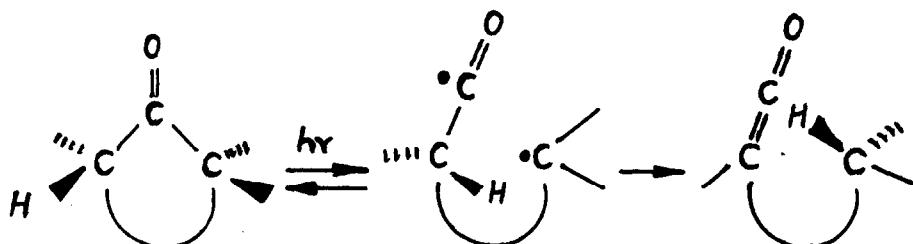
⁶ G. Quinkert und H. Heine, unveröffentlicht.

⁷ Siehe A.J. Birch und H. Smith, Quart. Rev. **12**, 17 (1958).

⁸ E.J. Corey und E.W. Cantrell, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 1745 (1959).

⁹ G.O. Schenck, Z. Elektrochem. **64**, 997 (1960).

reagiert. Wird die Bestrahlung der betreffenden Ketone in Anwesenheit eines primären Amins vorgenommen, so bilden sich erwartungsgemäß die zugehörigen Amide (siehe Tabelle 1). Einen unmittelbaren Nachweis für das Auftreten



von Ketenen als den eigentlichen photochemischen Reaktionsprodukten liefert die I.R.-spektroskopische Untersuchung belichteter, wasserfreier, benzo- lischer Keton-Lösungen. Schon nach kurzen Bestrahlungszeiten ist die für die Keten-Gruppierung charakteristische Absorptionsbande bei 2150 cm^{-1} festzustellen. Beendet man die Belichtung und fügt Cyclohexylamin zur Reaktionslösung, so verschwindet die Keten-Bande sofort, und nach chromatographischer Auf trennung des Reaktionsprodukts lässt sich das Säureamid isolieren.

Besitzt keines der beiden zur Carbonyl-Gruppe nachbarständigen C-Atome mindestens ein H-Atom, so entfällt zwangsläufig die zu einem Keten führende homolytische H-Verschiebung. Für die intramolekulare Natur dieses Prozesses spricht gerade die Ausnahmestellung von IX. Die in diesem Fall im Übergangszustand auftretende Ringspannung lässt die Keten-Bildung nahezu vollständig zurücktreten. Unter völlig gleichen Bedingungen entsteht das aus D,L-Campher (IX) resultierende Cyclohexylamid in einer Ausbeute von nicht höher als 1%; D,L-Homocampher (X), dargestellt durch Lithium/Äthylendiamin-Reduktion von 1,8,8-Trimethyl-4-hydroxy-bicyclo (3.2.1)-oct-3-en-2-on-Äthyläther (XI)¹⁰ liefert das zugehörige Amid in einer Ausbeute von über 15%.

¹⁰ H. Favre und B. Marinier, Canad. J. Chem. **35**, 278 (1957).