

PHOTO-UMLAGERUNG VON 2.4.6-TRIPHENYL-o-CHINOLACETAT

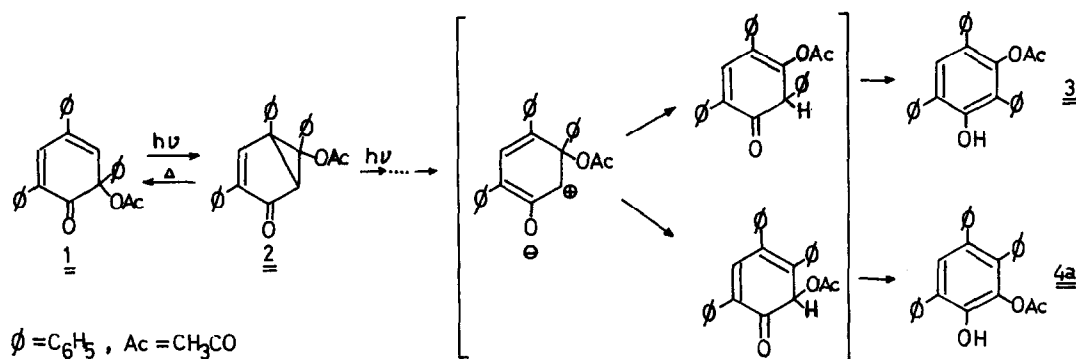
H. Perst

Unter Mitarbeit von W. Sprenger

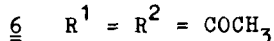
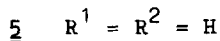
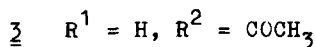
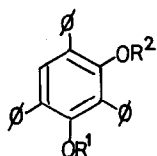
Institut für Organische Chemie der Universität Marburg (Lahn)

(Received in Germany 17 July 1970; received in UK for publication 30 July 1970)

Vor einiger Zeit berichteten wir über die thermisch reversible Photo-Umlagerung von 2.4.6-Triphenyl-o-chinolacetat 1 zu dem Bicyclo[3.1.0]hexenon-Derivat 2<sup>1)</sup>. Bei kurzzeitiger (60-90 Min) UV-Belichtung<sup>2)</sup> von 10<sup>-2</sup>M Lösungen von 1 in Benzol entsteht praktisch ausschließlich 2. Bei längerer Belichtungsdauer (5-7 Stunden) sind hingegen im NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches außer 2 noch drei weitere Substanzen nachweisbar. Diese gehen aus dem Bicyclohexenon 2 hervor, wie durch Belichtung von reinem 2 bewiesen werden konnte. Bei chromatographischer Aufarbeitung des Reaktionsgemisches von 2 nach 7-stündiger Belichtung ließen sich 2.4.6-Triphenyl-resorcinmonoacetat 3 und 3.4.6-Triphenylbrenzcatechin-2-acetat 4a isolieren. 3 und 4a dürften aus 2 nach folgendem Schema entstanden sein, das auch für andere Bicyclo[3.1.0]hexenone gültig ist<sup>3)</sup>.



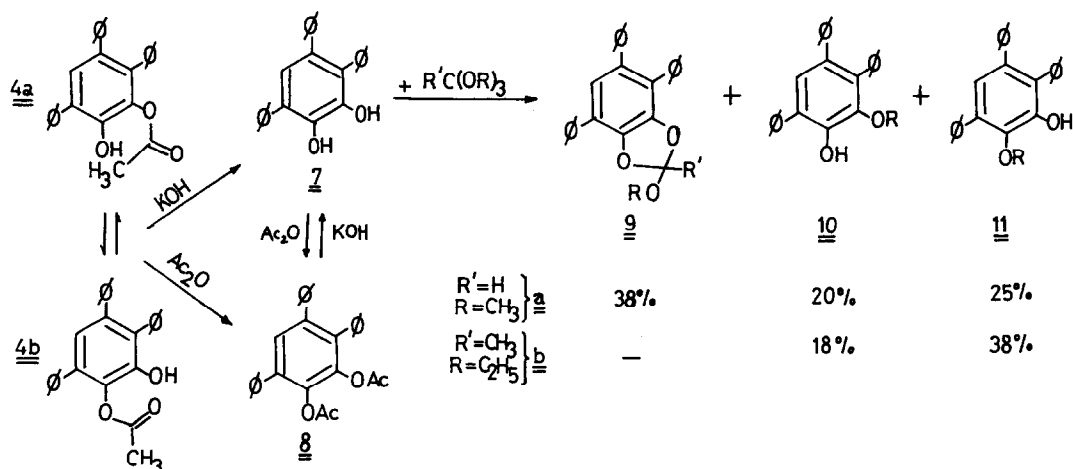
3 konnte nur als farbloses, erstarrtes Öl (25% Ausb.) erhalten werden, erwies sich jedoch chromatographisch und NMR-spektroskopisch als einheitlich (IR  $\nu_{\text{CO}}$  1755  $\text{cm}^{-1}$  in KBr,  $\nu_{\text{OH}}$  3543  $\text{cm}^{-1}$  in  $\text{CCl}_4$ ). Nach C,H-Analyse und Massenspektrum ( $M = 380$ ;  $M-42 = 338$ ;  $42 = \text{H}_2\text{CCO}$ ) kommt ihm dieselbe Summenformel,  $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_3$ , wie 2 zu. Beim Erwärmen mit KOH in Äthanol werden aus dem Öl 66% 2.4.6-Triphenyl-resorcin 5 erhalten (Fp 164-5°; Lit.: 163° <sup>4</sup>), 167-8° <sup>5</sup>) und durch Acetylierung 82% 2.4.6-Triphenyl-resorcindiacetat 6 (Fp 157-60°; Lit.: 150-60° <sup>5</sup>).



Die Methylprotonen der Acetoxygruppe von 3 haben eine sehr ähnliche chemische Umgebung wie in 6; daher findet man im NMR-Spektrum für sie in 3 und 6 dieselbe chemische Verschiebung, vgl. Tabelle 1.

Außer 3 werden bei Belichtung von 2 neben 20% unumgesetztem 2 40% eines kristallinen Produkts isoliert, das sich chromatographisch als einheitlich, im NMR-Spektrum jedoch als Gemisch von zwei Substanzen erwies. Eine von diesen, 4a (Fp 190-2°; IR:  $\nu_{\text{CO}}$  1736  $\text{cm}^{-1}$  in KBr,  $\nu_{\text{OH}}$  3555  $\text{cm}^{-1}$  in  $\text{CCl}_4$ ) konnte durch fraktioniertes Umkristallisieren aus Äthanol rein erhalten werden. Die andere Substanz, 4b, fiel stets nur im Gemisch mit 4a an. Sie ist allerdings kein Photo-Umlagerungsprodukt von 2, denn 4b bildet sich auch unter Lichtausschluß aus reinem 4a bereits bei Raumtemperatur. In Benzol liegt bei 50° ein Gleichgewichtsgemisch von 45% 4a und 55% 4b vor, das sich nach etwa 10 Minuten aus 4a einstellt. Die Umlagerung ist NMR-spektroskopisch anhand der Methylsignale (Tab. 1) zu verfolgen. Die Zusammensetzung des Umlagerungsgemisches ändert sich zwischen 30° und 170° (in Hexachlorbutadien) praktisch nicht. In  $\text{CDCl}_3$  lagert sich 4a in einem Tage nur zu etwa 10% um.

Aus reinem 4a oder aus dem Gemisch von 4a mit 4b werden mit KOH in Äthanol unter Luftausschluß 87% 3.4.6-Triphenyl-brenzcatechin 7 (Fp 134-5°; IR:  $\nu_{\text{OH}}$  3549  $\text{cm}^{-1}$  in  $\text{CCl}_4$ ) erhalten; das Diacetat 8 entsteht durch Acetylierung von reinem 4a oder von 4a/4b-Gemisch zu 95% (Fp 148-9°; IR:  $\nu_{\text{CO}}$  1767, 1772  $\text{cm}^{-1}$  in KBr). 4a und 4b sind demnach isomere Brenzcatechin-monoacetate.



Die beiden Phenylkerne in 3- und 6-Stellung der Brenzcatechin-Derivate sind unterschiedlich verdrillt. Deshalb sind die Methylprotonen der beiden Acetoxygruppen in 8 im NMR-Spektrum nicht äquivalent und liefern 2 Signale mit ähnlicher Lage wie in 4a und 4b, Tab. 1. Es ist anzunehmen, daß die Methylpro-

**Tabelle 1** NMR-Spektren (in  $\text{CDCl}_3$ ;  $\delta$  in ppm, TMS = 0)

Verbindung <sup>a)</sup>	$\text{CH}_3$	OH	Andere
<u>2</u>	1,70 (s, 3)	5,3 (s, 1)	—
<u>6</u>	1,70 (s, 3) <sup>1)</sup>	—	—
<u>4a</u>	1,98 (s, 3)	5,35 (s, 1)	—
<u>4b</u> <sup>b)</sup>	2,19 (s, 3)	5,20 (s, 1)	—
<u>8</u>	1,96 (s, 3); 2,10 (s, 3)	—	—
<u>9a</u>	3,49 (s, 3)	—	CH 6,98 (s, 1) <sup>e)</sup>
<u>10a</u> <sup>c)</sup>	3,36 (s, 3)	6,20 (s, 1)	—
<u>11a</u> <sup>c)</sup>	3,54 (s, 3)	6,05 (s, 1)	—
<u>10b</u> <sup>d)</sup>	1,05 (t, 3)	6,20 (s, 1)	$\text{CH}_2$ 3,69 (q, 2)
<u>10b</u> <sup>d)</sup>	1,17 (t, 3)	6,05 (s, 1)	$\text{CH}_2$ 3,48 (q, 2)

a) Alle Substanzen bzw. Isomerengemische gaben befriedigende C,H-Analysen.

b) Im Gemisch mit 45% 4a. c) Gemisch 10a : 11a = 4 : 5. d) Gemisch 10b : 11b = 1 : 2. e) Bei 2-Äthoxy-4.5-benzo-1.3-dioxol wird  $\delta_{\text{CH}}$  6.85 ppm gefunden<sup>7b)</sup>.

nen der zum stärker verdrillten Phenylkern orthoständigen Acetoxygruppe im NMR-Spektrum bei höherem Feld auftreten (4a), entsprechend für die Acetoxygruppe in ortho-Stellung zum schwächer verdrillten Phenylkern bei tieferem Feld, 4b. 7 gibt mit  $\text{FeCl}_3$  in Äthanol eine tiefviolette Färbung wie das isomere 3.4.5-Triphenyl-brenzcatechin <sup>6)</sup>. Aus 7 wird mit Trimethylorthoformiat ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}' = \text{H}$ ) in der Hitze als Umesterungsprodukt <sup>7a)</sup> das Benzodioxol-Derivat <sup>7b,c)</sup> 9a (Fp  $154-6^\circ$ ) in 38% Ausb. isoliert; daneben werden 45% eines kristallinen Gemisches von 2 isomeren Monomethyläthern 10a und 11a (im Verhältnis 4:5) als Alkylierungsprodukte <sup>8)</sup> von 7 mit dem Orthoester erhalten. Mit Triäthylorthoacetat ( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{R}' = \text{CH}_3$ ) konnte bislang - wahrscheinlich wegen der stärkeren sterischen Hinderung - kein Benzodioxol (9b) gefaßt werden, sondern nur das Alkylierungsgemisch aus 10b und 11b (56%, etwa im Verhältnis 1:2) als Öl. In allen Gemischen überwiegen stets die Isomeren, deren Alkyl- bzw. Acylgruppe im NMR-Spektrum bei tieferem Feld auftritt: das sind nach der obigen Zuordnung gerade die Isomeren, bei denen die sterisch leichter zugängliche OH-Gruppe reagiert hat.

#### Literatur und Anmerkungen

1. H. Perst und K. Dimroth, Tetrahedron 24, 5385 (1968).
2. Alle Belichtungen wurden mit einem 70 W Quecksilber-Hochdruckbrenner, Hannau TQ 81, durch Pyrex-Glas bei  $25^\circ$  unter Reinststickstoff vorgenommen.
3. a) H. E. Zimmermann, Angew. Chem. 81, 45 (1969); Angew. Chem. Internat. Edit. English 8, 1 (1969); b) K. Schaffner in W. A. Noyes, Jr., G. S. Hammond und J. N. Pitts, Jr. (Ed.): Adv. Photochemistry Bd. 4, S. 96; Interscience Publ., New York 1966; c) P. J. Kropp in O. L. Chapman (Ed.): Organic Photochemistry Bd. 1, S. 39; M. Dekker, Inc., New York 1967; d) T. Matsura und K. Ogura, Tetrahedron 24, 6157 (1968); e) H. Dürr und P. Heitkamp, Liebigs Ann. Chem. 716, 212 (1968), H. Dürr, Tetrahedron Letters 1966, 5829.
4. H. Güsten, G. Kirsch und D. Schulte-Frohlinde, Tetrahedron 24, 4393 (1968).
5. K. Schlömer, Dissertation, Univ. Marburg 1959.
6. B. Eistert und E.-A. Heckmann, Liebigs Ann. Chem. 657, 120 (1962).
7. a) H. Meerwein in Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. VI/3, Sauerstoffverbind. I, S. 308; Thieme, Stuttgart 1965; b) C. P. Heinrich, Dissertation, Univ. Marburg 1966; c) K. Dimroth, P. Heinrich und K. Schromm, Angew. Chem. 77, 863 (1965).
8. H. Meerwein, l.c. 7a, S. 70.