

PHOTO-UMLAGERUNG VON 2.4.6-TRIPHENYL-o-CHINOLACETAT

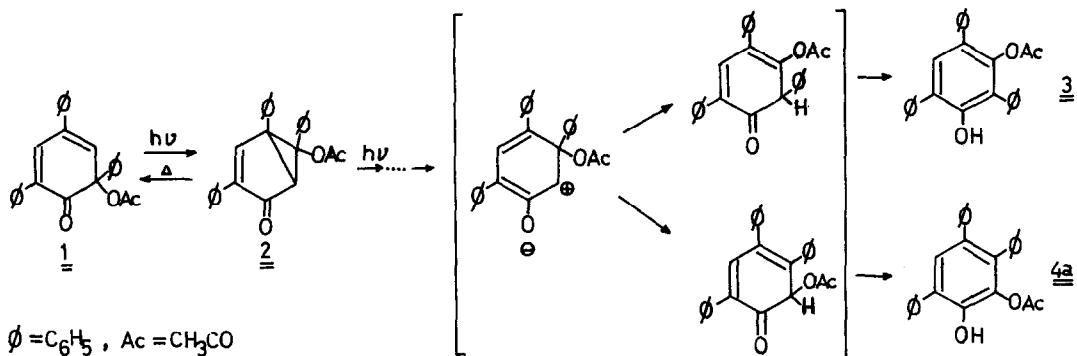
H. Perst

Unter Mitarbeit von W. Sprenger

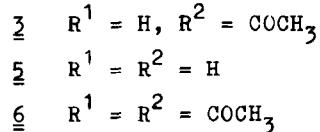
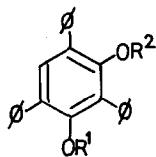
Institut für Organische Chemie der Universität Marburg (Lahn)

(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 2¹⁾. Bei kurzzeitiger (60-90 Min) UV-Belichtung²⁾ von 10^{-2} M Lösungen von 1 in Benzol entsteht praktisch ausschließlich 2. Bei längerer Belichtungsduer (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 ist³⁾.



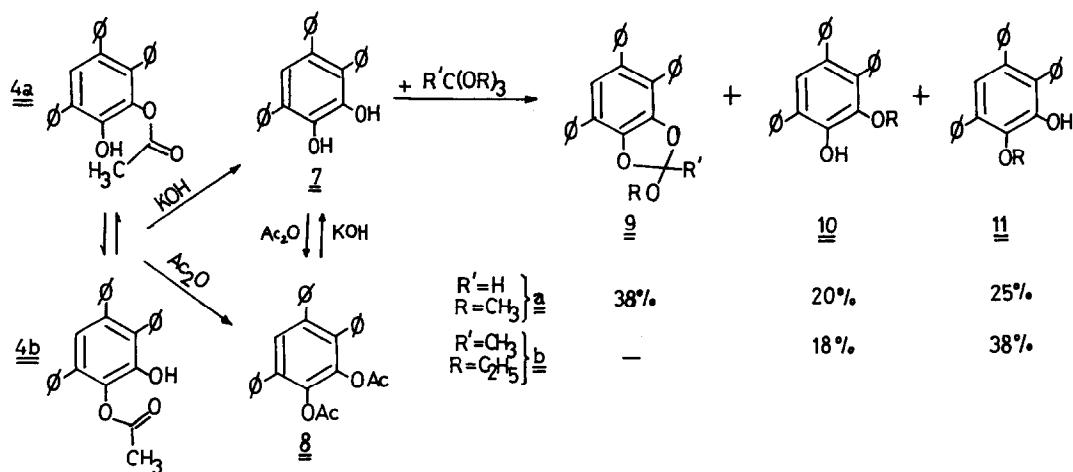
3 konnte nur als farbloses, erstarrtes Öl (25% Ausb.) erhalten werden, erwies sich jedoch chromatographisch und NMR-spektroskopisch als einheitlich (IR ν_{CO} 1755 cm^{-1} in KBr, ν_{OH} 3543 cm^{-1} in CCl_4). Nach C,H-Analyse und Massenspektrum ($M = 380$; $M-42 = 338$; 42 = H_2CCO) kommt ihm dieselbe Summenformel, $C_{26}H_{20}O_3$, 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°⁴, 167-8°⁵) und durch Acetylierung 82% 2.4.6-Triphenyl-resorcindiacetat 6 (Fp 157-60°; Lit.: 150-60°⁵).



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: ν_{CO} 1736 cm^{-1} in KBr, ν_{OH} 3555 cm^{-1} in 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 Methylen signale (Tab. 1) zu verfolgen. Die Zusammensetzung des Umlagerungsgemisches ändert sich zwischen 30° und 170° (in Hexachlorbutadien) praktisch nicht. In $CDCl_3$ 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: ν_{OH} 3549 cm^{-1} in CCl_4) erhalten; das Diacetat 8 entsteht durch Acetylierung von reinem 4a oder von 4a/4b-Gemisch zu 95% (Fp 148-9°; IR: ν_{CO} 1767, 1772 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 $\underline{8}$ im NMR-Spektrum nicht äquivalent und liefern 2 Signale mit ähnlicher Lage wie in $\underline{4a}$ und $\underline{4b}$, Tab. 1. Es ist anzunehmen, daß die Methylproto-

Tabelle 1 NMR-Spektren (in $CDCl_3$; δ in ppm, TMS = 0)

Verbindung ^{a)}	CH ₃	OH	Andere
$\underline{2}$	1,70 (s, 3)	5,3 (s, 1)	-
$\underline{6}$	1,70 (s, 3) ¹⁾	-	-
$\underline{4a}$	1,98 (s, 3)	5,35 (s, 1)	-
$\underline{4b}$ ^{b)}	2,19 (s, 3)	5,20 (s, 1)	-
$\underline{8}$	1,96 (s, 3); 2,10 (s, 3)	-	-
$\underline{9a}$	3,49 (s, 3)	-	CH 6,98 (s, 1) ^{e)}
$\underline{10a}$ ^{c)}	3,36 (s, 3)	6,20 (s, 1)	-
$\underline{11a}$ ^{c)}	3,54 (s, 3)	6,05 (s, 1)	-
$\underline{10b}$ ^{d)}	1,05 (t, 3)	6,20 (s, 1)	CH ₂ 3,69 (q, 2)
$\underline{10b}$ ^{d)}	1,17 (t, 3)	6,05 (s, 1)	CH ₂ 3,48 (q, 2)

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

b) Im Gemisch mit 45% $\underline{4a}$. c) Gemisch $\underline{10a} : \underline{11a} = 4 : 5$. d) Gemisch $\underline{10b} : \underline{11b} = 1 : 2$. e) Bei 2-Äthoxy-4,5-benzo-1,3-dioxol wird δ CH 6,85 ppm gefunden^{7b)}.

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 FeCl_3 in Äthanol eine tiefviolette Färbung wie das isomere 3.4.5-Triphenyl-brenzcatechin ⁶⁾. Aus 7 wird mit Trimethylorthoformiat ($R = \text{CH}_3$, $R' = \text{H}$) in der Hitze als Umesterungsprodukt ^{7a)} das Benzodioxol-Derivat ^{7b,c)} 9a ($F_p 154-6^\circ$) in 38% Ausb. isoliert; daneben werden 45% eines kristallinen Gemisches von 2 isomeren Monomethyläthern 10a und 11a (im Verhältnis 4:5) als Alkylierungsprodukte ⁸⁾ von 7 mit dem Orthoester erhalten. Mit Triäthylorthoacetat ($R = \text{C}_2\text{H}_5$, $R' = \text{CH}_3$) 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, Hanau TQ 81, durch Pyrex-Glas bei 25° 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. Matsumura und K. Ogura, Tetrahedron 24, 6157 (1968); e) H. Dürr und P. Heitkämper, 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.