

Lichtinduzierte Reaktionen, IX¹⁾

Die Stereospezifität der lichtinduzierten Cyclobutanon/Tetrahydrofuryliden-Isomerisierung und ihre mechanistische Konsequenz²⁾

Gerhard Quinkert* und Peter Jacobs³⁾

Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/Main, Laboratorium Niederrad, D-6000 Frankfurt/M. 70, Theodor-Stern-Kai 7

Eingegangen am 28. Februar 1974

In der homologen Reihe elektronenangeregter Cyclanone nehmen Vierring-Ketone eine Sonderstellung ein: sie isomerisieren stereospezifisch zu cyclischen Oxacarbenen der nächst höheren Ringgliederzahl (zu Tetrahydrofurylidenen). 1,4-Alkyl/Acyl-Biradikale können bei dieser Ringerweiterung als Zwischenverbindungen nur dann mit im Spiel sein, wenn sie als Folge einer Wechselwirkung zwischen den „radikalischen“ Elektronen über die Einfachbindungen hinweg während ihrer Lebensdauer die von den Ketonen übernommene stereochemische Information beibehalten. Nichtkonjugierte Methylencyclobutanone sind geeignetere Testverbindungen, da bei den korrespondierenden Allyl/Acyl-Biradikalen die through bond-Wechselwirkung von der Allylkonjugation überkompensiert wird. **6** bzw. **16** werden aus **1** bzw. **8** dargestellt; die Konfigurationsbestimmung dieser vier Cyclobutanon-Derivate erfolgt nicht-empirisch durch Zuordnung zu den Symmetriepunktgruppen C_2 bzw. C_s und C_{2h} bzw. C_{2v} . In Methanol findet Photo-Umwandlung von **6** in **18** und von **16** in **20** und **21** statt. Da hierbei das wandernde C-Atom seine jeweilige Konfiguration beibehält, sind intermediäre Biradikale als photochemische Primärprodukte auszuschließen.

Light-Induced Reactions, IX¹⁾

Stereospecificity of the Light-Induced Cyclanone/Tetrahydrofurylidene Isomerization and its Mechanistic Consequence²⁾

Four-membered cyclic ketones play an exceptional role in the homologous series of cyclanones: they isomerize stereospecifically to cyclic oxacarbenes of the next higher number of ring members (tetrahydrofurylidenes). 1,4-Alkyl/acyl biradicals can be involved as intermediates only if they retain the configurational information which they have obtained from their preceding ketones by through-bond interaction. Non-conjugated methylenecyclobutanones are more appropriate test compounds since allyl conjugation in their corresponding allyl/acyl biradicals overcompensates through bond interaction. **6** and **16** are obtained from **1** and **8**, respectively; the configuration of these four cyclobutanone derivatives is determined non-empirically by their assignment to the corresponding point symmetry groups C_2 or C_s and C_{2h} or C_{2v} . In methanol **6** photoreacts to **18** and **16** to **20** and **21**. As the migrating carbon center in each case retains its configuration intermediate biradicals can be excluded as primary photochemical products.

¹⁾ VIII. Mittel.: G. Quinkert, G. Buhr, G. Cimbollek, F.-G. von der Haar, H.-G. Heine, K. Schulze, C.-H. Röder und U.-A. Schaper, Liebigs Ann. Chem., in Vorbereitung.

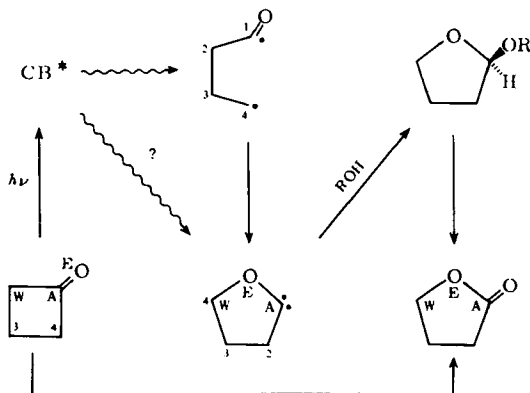
²⁾ Ein Teil der Ergebnisse wurde in einer Kurzmitteil. erwähnt: G. Quinkert, P. Jacobs und W.-D. Stohrer, Angew. Chem. **86**, 197 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 197 (1974).

³⁾ Dissertation, Technische Univ. Braunschweig 1973.

1. Einleitung

Cyclobutanon-Derivate photoisomerisieren stereospezifisch⁴⁾ zu Tetrahydrofuryli-
den-Derivaten^{1,5-7)}, die in alkoholischen Solventien als Acetale abgefangen werden⁸⁾.

W = wandernde Gruppe
A = Anfang } der Wanderung
E = Ende }



Tatsache und Richtung der Stereospezifität (Erhaltung der Konfiguration am wan-
dernden Zentrum W) folgen aus der Beobachtung, daß dieselben Lactone, die durch
Oxidation im sauren Medium aus den Acetalen erhältlich sind, auch durch *Baeyer/*
*Villiger-Reaktion*¹⁰⁾ aus den Ketonen entstehen^{1,5-7)}.

Will man die Stereospezifität als Kriterium dafür verwenden, daß die lichtinduzierte
Cyclanon/Tetrahydrofuryli-Isomerisierung nicht über 1,4-Alkyl/Acyl-Biradikale
verläuft¹¹⁾, hat man zuvor auszuschließen, daß diese bifunktionellen Zwischenver-
bindungen – anders als ihre höheren Homologen¹²⁾ – ihre ursprüngliche, von den
ketonischen Edukten her übernommene stereochemische Information bewahren.
Diese Vorsicht ist für 1,4-Biradikale geboten, da sich die *Hoffmanns*che Konzeption
der „through bond-Wechselwirkung“¹³⁾ für eine erhöhte Rotationsbarriere um die
C-3/C-4-Bindung¹⁴⁾ und damit für eine gesteigerte Konfigurationsstabilität an C-4
stark macht.

⁴⁾ Der Begriff „stereospezifisch“ wird hier im Sinne von *H. E. Zimmermann* verwendet; s.
E. L. Eliel, *Stereochemistry of Carbon Compounds*, S. 436, McGraw-Hill Comp., New
York 1962. – In der vorliegenden Arbeit erwähnte chirale Verbindungen kommen aus-
schließlich als Racemate vor; die für sie benutzten Stereoformeln wollen daher nur über
die relative Konfiguration informieren.

⁵⁾ *G. Quinkert, G. Cimbollek und G. Buhr*, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 4573.

⁶⁾ *N. J. Turro und M. D. McDaniel*, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 5727 (1970).

⁷⁾ *D. M. McDaniel und N. J. Turro*, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 3035.

⁸⁾ Die lichtinduzierte Umwandlung von Cyclanonon in ringerweiterte Acetale ist erstmals
von *Yates* und Mitarb.⁹⁾ beschrieben und als primäre Photo-Isomerisierung der cyclischen
Ketone zu cyclischen Oxocarbenen der nächst höheren Ringgliederzahl und sekundäre
Insertion der kinetisch instabilen Zwischenverbindung in die RO–H-Bindung anwesender
Alkohole interpretiert worden.

^{9a)} *P. Yates und L. Kilmurry*, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 1739. – ^{9b)} *J. Amer. Chem. Soc.*
88, 1563 (1966). – ^{9c)} *P. Yates*, *Pure Appl. Chem.* **16**, 93 (1968).

3-Methylencyclobutanon-Derivate sind bessere Testobjekte als Cyclobutanon-Derivate, wenn es darum geht, sich für oder wider intermediäre 1,4-Biradikale zu entscheiden: Bei den im ersten Fall resultierenden Allyl/Acyl-Biradikalen wird die konfigurationsbewahrende Tendenz der through bond-Kopplung durch die konfigurationsverändernde Neigung der Allylkonjugation überkompensiert¹⁵⁾.

In der vorliegenden Arbeit wird die Photo-Ringerweiterung der konfigurationsisomeren 2,4-Dimethyl-2,4-diphenyl-3-methylen-1-cyclobutanone untersucht und eine eindeutige stereochemische Verknüpfung zwischen diesen Edukten und ihren in alkoholischer Lösung gebildeten acetalischen Produkten hergestellt. Zuvor werden die Darstellung sowie die nicht-empirische Konfigurationsbestimmung der bislang unbekannt, nicht-konjugierten ungesättigten Vierring-Ketone beschrieben.

2. Darstellung und Konfigurationsbestimmung der Methylencyclobutanone 6 und 16

Wir entschieden uns für eine detaillierte Untersuchung der konfigurationsisomeren Methylencyclobutanone 6 (s. Tab. 1) und 16 (s. Tab. 2), weil diese Verbindungen für NMR-spektroskopische Untersuchungen hervorragend geeignet und durch partielle Wittig-Reaktion aus den konfigurationsisomeren 1,3-Cyclobutandionen 1 (s. Tab. 1) und 8 (s. Tab. 2) bequem zugänglich sein sollten. Das Problem, die Konfiguration von 6 und 16 eindeutig festzulegen, ließe sich dann auf die Konfigurationsbestimmung von 1 und 8 zurückführen. Diese stereochemische Aufgabe ist durch eine Analyse geeigneter Folgeprodukte¹⁶⁾ aus 1 und 8 narrensicher lösbar: durch Verifizierung ihrer maximalen Isomerenzahlen und/oder durch NMR-spektroskopische Unterscheidung zwischen äquivalenten oder enantiotopen und diastereotopen Protonengruppen der gleichen Konstitution¹⁷⁾.

- 10) Diese Reaktion erfolgt ausnahmslos mit Retention der Konfiguration am wandernden Kohlenstoffzentrum; siehe Literaturangaben bei *H. O. House*, *Modern Synthetic Reactions*, II. Edit., W. A. Benjamin, Menlo Park 1972.
- 11) Ungeachtet unserer, wenn auch negativ formulierten Feststellung, daß wegen der Stereospezifität der Photo-Ringerweiterung von Cyclobutanon-Derivaten „freie“ 1,4-Alkyl/Acyl-Biradikale nicht beteiligt sein können⁵⁾, hält sich in der Literatur die ursprüngliche Ansicht⁹⁾, daß das elektronenangeregte Edukt eine primäre α -Spaltung zu einem 1,4-Alkyl/Acyl-Biradikal erfährt; s. *D. R. Morton* und *N. J. Turro*, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 3947 (1973), dort weitere Literaturangaben.
- 12) Daß die aus Cyclopentanon- bzw. aus Cyclohexanon-Derivaten isolierten Photo-Isomerisierungsprodukte kein „Erinnerungsvermögen“ mehr an die Konfiguration des jeweiligen ketonischen Edukts besitzen, entspricht der Konfigurationsinstabilität intermediär auftretender 1,5- bzw. 1,6-Alkyl/Acyl-Biradikale (s. l. c.¹¹⁾).
- 13) *R. Hoffmann*, *A. Imamura* und *W. J. Hehre*, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 1499 (1968).
- 14) ^{14a)} *R. Hoffmann*, *Accounts Chem. Res.* **4**, 1 (1971). — ^{14b)} *L. M. Stephenson* und *T. A. Gibson*, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 4599 (1972).
- 15) EH-Modellrechnungen machen je nach benutzten Bindungslängen das allylstabilisierte Biradikal um 0.7 bis 0.8 eV stabiler als das through bond-gekoppelte Biradikal²⁾.
- 16) Zur nicht-empirischen Konfigurationsbestimmung mit Hilfe geeigneter Folgeprodukte in anderen Fällen siehe: *G. Quinkert*, *K. Opitz*, *W.-W. Wiersdorff* und *M. Finke*, *Liebigs Ann. Chem.* **693**, 44 (1966); *G. Quinkert*, *H.-P. Lorenz* und *W.-W. Wiersdorff*, *Chem. Ber.* **102**, 1597 (1969).
- 17) Zur Nomenklatur stereoisomerer Beziehungen zwischen konstitutionell gleichartigen Gruppen in einem und demselben Molekül siehe *K. Mislow* und *M. Raban*, *Topics in Stereochemistry*, Vol. 1, Ed. *N. L. Allinger* und *E. L. Eliel*, Interscience Publ., New York 1967.

Tab. 1. Zur Umwandlung von **1** in **6** und Konfigurationsbestimmung von **1** und **6**. Die Ziffern an den Pfeilen geben die jeweilige Stelle im experimentellen Teil an

Isochronie- Charakter spezif. Protonenarten	Genetischer Stammbaum und Symmetriepunktgruppen- Zugehörigkeit der sich von 1 ableitenden Vierring-Verbindungen	Isochronie- Charakter spezif. Protonenarten
Isochrone Methylprotonen		Isochrone Hydroxylprotonen Methinprotonen Anisochrone Methylprotonen
Isochrone Hydroxylprotonen Methinprotonen Methylprotonen		Anisochrone Methylprotonen
Anisochrone Methylprotonen Methylenprotonen		Isochrone Methylprotonen Methylenprotonen
Anisochrone Methylprotonen Methylenprotonen		

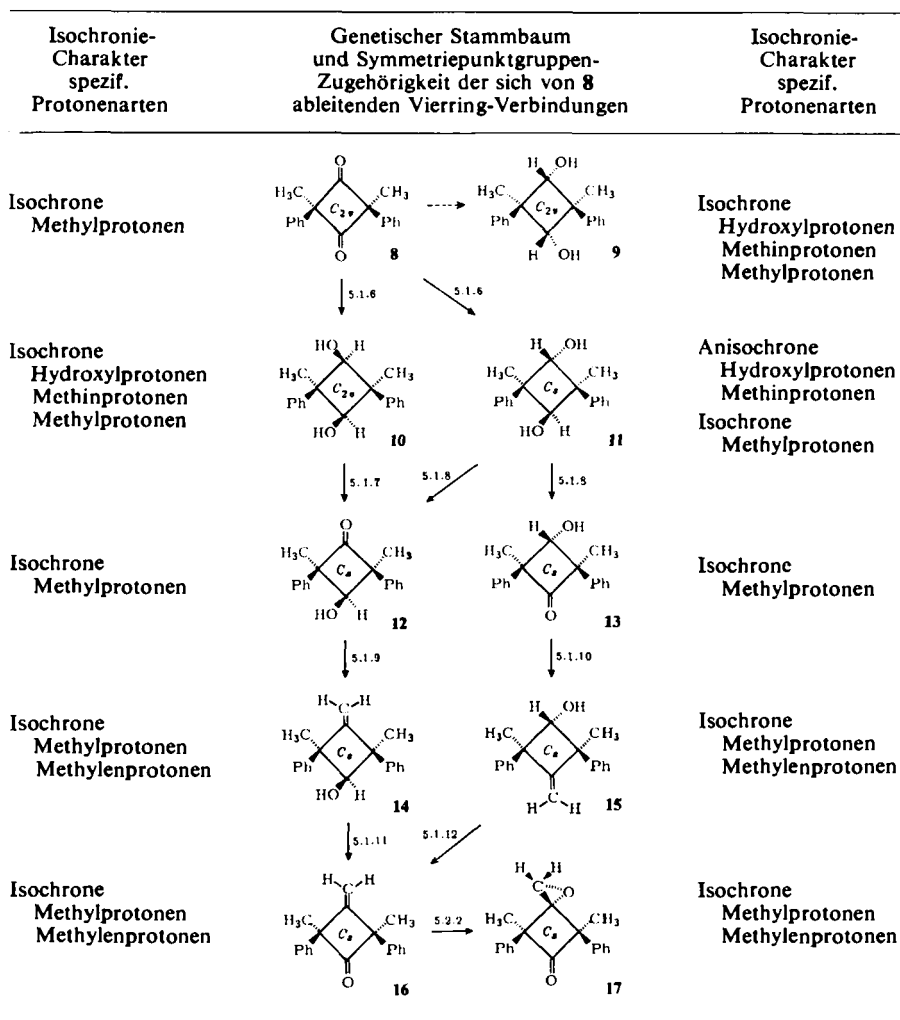
2.1. Die konfigurationsisomeren Dimeren des Methylphenylketens

Die Dimerisierung des Methylphenylketens ist bereits 1911 von *Staudinger* und *Ruzicka*¹⁸⁾ und erst kürzlich wieder von *Dehmlow*¹⁹⁾ beschrieben worden. Die ersten Autoren isolierten ein Dimeres vom Schmp. 161.5–162.5°C, dem sie die Konstitution eines 1,3-Cyclobutandions zuschrieben; sie diskutierten weder seine Konfiguration, noch zeigten sie sich überrascht, daß das mögliche zweite Konfigurationsisomere nicht beobachtet worden war. *Dehmlow* fand ebenfalls nur ein einziges, und zwar das gleiche Dimere vom Schmp. 161.5–162.5°C, obwohl er nach dem zweiten Konfigurationsisomeren suchte; auf Grund des Dipolmoments schrieb er dem isolierten 1,3-Cyclobutandion-Derivat die *cis*-Konfiguration **8** mit C_{2v} -Symmetrie zu. Unter den von uns benutzten Bedingungen (s. 5.1.1) tritt neben dem bereits bekannten Dimeren (Schmp. 162.5°C) untergeordnet auch das andere Konfigurationsisomere vom Schmp. 69.5 bis 70°C auf; die beiden Verbindungen lassen sich durch eine Kombination von fraktionierter Kristallisation und Chromatographie bequem voneinander trennen. Daß sie

¹⁸⁾ H. *Staudinger* und L. *Ruzicka*, *Liebigs Ann. Chem.* **380**, 278 (1911).

¹⁹⁾ E. V. *Dehmlow*, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 2573.

Tab. 2. Zur Umwandlung von **8** in **16** und Konfigurationsbestimmung von **8** und **16**. Die Ziffern an den Pfeilen geben die jeweilige Stelle im experimentellen Teil an



von gleicher Konstitution sind, geht aus ihren spektroskopischen Eigenschaften (s. 5.1.1) sowie aus der Natur ihrer Folgeprodukte (s. Tab. 1 und 2) hervor; bei der Bestimmung ihrer Konfiguration kommen wir allerdings zu einer der *Dehmlo*wschen Festlegung entgegengesetzten Zuordnung.

Die konfigurationsisomeren 2,4-Dimethyl-2,4-diphenyl-1,3-cyclobutandione gehören verschiedenen Symmetriepunktgruppen an: **1** besitzt C_{2h} , **8** dagegen C_{2v} -Symmetrie²⁰. Dieser Unterschied gestattet eine eindeutige, nicht-empirische Bestimmung der räum-

²⁰ Es genügt, daß die Vierring-Verbindungen im zeitlichen Mittel diesen Symmetriepunktgruppen angehören; die Methyl- und Phenylgruppen werden als Pseudoatome betrachtet.

lichen Anordnung der Substituenten an den Zentren C-2 und C-4. Wandelt man die Diketone **1** und **8**, z. B. durch Einwirkung überschüssigen Lithiumalanats, in die zugehörigen Diole um, so hat man evtl. das anstehende Problem bereits gelöst; aus dem C_{2h} -Dimeren **1** können maximal zwei Diole (**2** mit C_s - und **3** mit C_i -Symmetrie; s. Tab. 1) und aus dem C_{2v} -Dimeren **8** maximal drei Diole (**9** und **10** jeweils mit C_{2v} - und **11** mit C_s -Symmetrie; s. Tab. 2) entstehen. Aus den Reduktionsprodukten von **1** oder **8** haben wir in jedem Fall nur jeweils zwei Diol-Komponenten isolieren können. Damit entfällt die Prämisse zur sicheren Konfigurationszuordnung alleine aus der Zahl resultierender Diole.

Ein zweiter Anlauf zur Lösung des Konfigurationsproblems von **1** und **8** beginnt mit der Symmetriepunktgruppen-Zugehörigkeit der Diole, die sich von **1** oder **8** ableiten lassen. In der aus **2** und **3** (s. Tab. 1) bzw. der aus **9**, **10** und **11** (s. Tab. 2) bestehenden Diolgruppe existiert jeweils ein Diol (**2** zu **1** gehörig und **11** zu **8** gehörig) mit C_s -Symmetrie. Da die Symmetrieebene in **2** räumlich anders orientiert ist als die Symmetrieebene in **11**, sind diese beiden Diole eindeutig voneinander sowie von den übrigen Diolen (**3** sowie **9** und **10**) zu unterscheiden: Von den insgesamt fünf Diolen (**2**, **3**, **9**, **10** und **11**) weist nur **2** anisochrone Methylprotonen und lediglich **11** anisochrone Hydroxyl- bzw. Methinprotonen auf.

Da eines der beiden vom höher schmelzenden Dion abstammenden Diole (nämlich **2**, s. 5.1.2) zwei verschiedene Singulets für Methylprotonen und eines der beiden nach Reduktion des niedriger schmelzenden Dions isolierten Diole (nämlich **11**, s. 5.1.6) jeweils zwei getrennte Signale für Hydroxyl- wie für Methinprotonen aufweist, besitzt das 1,3-Cyclobutandion-Derivat vom Schmp. 162.5°C eindeutig C_{2h} -Symmetrie (**1**) und das vom Schmp. 69.5–70°C eindeutig C_{2v} -Symmetrie (**8**).

2.2. Die konfigurationsisomeren Methylencyclobutanone **6** und **16**

Die direkte Umwandlung von **1** in **6** (s. Tab. 1) bzw. von **8** in **16** (s. Tab. 2) durch partielle Wittig-Reaktion schied nach den am Tetramethyl-1,3-cyclobutandion gemachten Erfahrungen²¹⁾ aus. Die beiden Tabellen markieren die zwar an Stufen, dafür auch an Erfolg reicheren Reaktionswege; analoge Umwandlungen waren im Fall der stereochemisch weniger komplexen, mit Tetramethyl-1,3-cyclobutandion beginnenden Reihe vorgezeichnet²²⁾. Da die diolischen Reduktionsprodukte aus **1** wie aus **8** wegen der bereits beschriebenen Konfigurationsanalyse (s. 2.1) sowieso zur Verfügung standen, wurden sie als willkommene Edukte verwendet und durch partielle Oxidation in die entsprechenden Ketole und diese – nach vorübergehender Tetrahydropyranyläther-Bildung – in die zugehörigen Methylencyclobutanole umgewandelt, deren Oxidation die gewünschten Methylencyclobutanone **6** und **16** ergab.

Obwohl die symmetrischen Methylencyclobutanone **6** und **16** (in achiralen Medien) durch nicht-empirische NMR-Analyse nicht ohne weiteres festzulegen sind, ist ihre jeweilige Konfiguration über jeden Zweifel erhaben: Während dem C_2 -Methylencyclobutanon **6** das C_1 -Methylencyclobutanol **5** vorausgeht und das C_1 -Epoxid **7** nachfolgt (s. Tab. 1), liegt das C_s -Methylencyclobutanon **16** zwischen den C_s -Methylen-

²¹⁾ E. A. Lalancette, J. Org. Chem. **29**, 2957 (1964).

²²⁾ C. Burridge und D. P. G. Hammon, J.C.S. Chem. Commun. **1968**, 206; D. P. G. Hammon, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 4513 (1968).

cyclobutanolen **14** bzw. **15** und einem C_5 -Epoxid²³⁾ (s. Tab. 2). Dementsprechend zeigt innerhalb der Gruppe der Methylencyclobutanele **5**, **14** und **15** nur **5** (s. 5.1.4) und innerhalb der Gruppe der Epoxide **7** und **17**²³⁾ nur **7** (s. 5.2.1) jeweils zwei getrennte Protonen-Resonanzsignale für die beiden diastereotopen Methylgruppen wie für die beiden diastereotopen Methylenprotonen.

2.3. Weitere stereochemische Zuordnungen

Bei der bisherigen Erörterung der Konfiguration der 1,3-Cyclobutandion-Derivate **1** und **8** (s. 2.1) sowie der Methylencyclobutanon-Derivate **6** und **16** (s. 2.2) ist auf zwei Isomerenpaare zurückgegriffen worden, deren detaillierte stereochemische Behandlung z. T. noch aussteht: auf die Methylencyclobutanele **14** und **15** sowie auf die 1,3-Cyclobutandiole **10** und **11** (s. Tab. 2). Die Frage nach der individuellen Konfiguration von **14** und **15** hängt unmittelbar mit der individuellen Konfigurationszuordnung von **10** und **11** zusammen und damit implizit mit der Entscheidung, welches der beiden C_{2v} -Diole – **9** oder **10** – neben dem bereits bestimmten C_5 -Diol **11** (s. 2.1) aus dem Reduktionsprodukt von **8** isoliert werden konnte.

Der Nachweis, welchem der beiden C_5 -Methylencyclobutanele die Konfiguration **14** und welchem die Konfiguration **15** zuzuschreiben ist, kann nicht-empirisch durch NMR-Spektroskopie nicht erbracht werden. Mit Hilfe paramagnetischer Verschie-

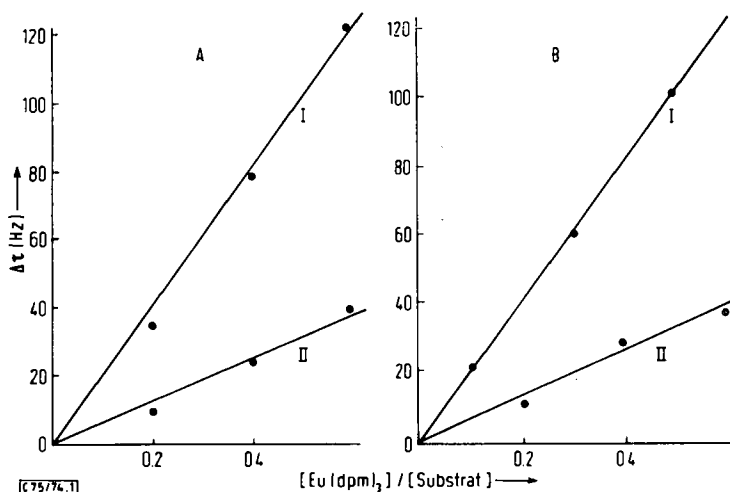


Abb. Mit steigender Konzentration des Lanthanoiden-Verschiebungsreagenzes [Tris(dipivaloylmethanato)europium(III)] zunehmende Tieffeldsdrift der chemischen Verschiebung; A: der Protonen der beiden diastereotopen Methylgruppen im C_1 -Methylen-cyclobutanol **5** (Kurve I für die zur Hydroxylgruppe *cis*-ständige Methylgruppe; Kurve II für die zur Hydroxylgruppe *trans*-ständige Methylgruppe); B: der Protonen der beiden enantiotopen Methylgruppen im nichtkristallinen C_5 -Methylen-cyclobutanol **15** (Kurve I) bzw. im C_5 -Methylen-cyclobutanol vom Schmp. 103.5°C (**14**) (Kurve II)

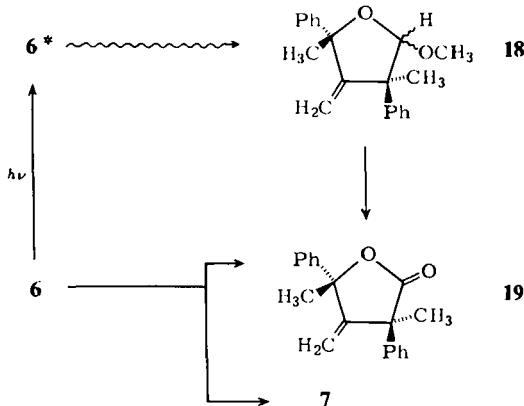
²³⁾ Beim Angriff der Persäure auf **16** isolierten wir von den beiden möglichen C_5 -Epoxiden nur ein Konfigurationsisomeres; wir schreiben ihm Konfiguration **17** zu. Ähnlich entsteht bei der Umsetzung von **8** mit Lithiumalanat von den beiden möglichen C_{2v} -Diole stereoselektiv auch nur dasjenige Reaktionsprodukt, das dem Angriff des Reagenzes von der weniger behinderten Seite entspricht.

bungsreagenzien²⁴⁾ sollte sich jedoch herausfinden lassen, ob sich die jeweils zu-einander *cis*-orientierten Methylgruppen auf derselben Molekülseite wie die basische Hydroxylgruppe befinden oder nicht. Die in der Abb. zusammengefaßten und in der zugehörigen Legende interpretierten Beobachtungen zeigen, daß eine plausible Konfigurationszuordnung für **14** und **15** gelingt.

Da **14** über **12** aus dem isolierten C_{2v} -Diol erhalten worden ist, kommt der letzten Verbindung die Konfiguration **10** und nicht **9** zu.

3. Die Photo-Ringerweiterung der Methylencyclobutanone **6** und **16**; Produkte und Stereochemie

Bei der in Methanol vorgenommenen UV-Bestrahlung von **6** (s. 5.3.1) tritt als Hauptkomponente ein acetalisches Reaktionsprodukt auf; NMR-Spektrum und Elementarzusammensetzung belegen, daß es sich um ein Isomerenmisch handelt, das unter den angewendeten Bedingungen nicht zu trennen war. Die im sauren Medium durchgeführte Oxidation (s. 5.3.1) ausschließlich zum Lacton **19**, das neben dem bereits erwähnten Epoxid **7** (s. Tab. 1) auch bei der *Baeyer/Villiger*-Reaktion aus **6** entsteht (s. 5.2.1), beweist, daß das acetalische Photoprodukt aus den beiden Konfigurationsisomeren der Konstitution **18** besteht und daß die Photoreaktion von **6** zu **18** unter Erhaltung der Konfiguration am wandernden Zentrum stattfindet.



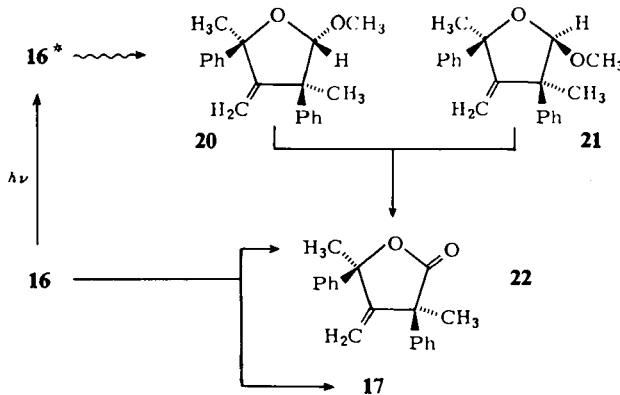
Analog reagiert **16** zu den diesmal trennbaren Konfigurationsisomeren **20** und **21** (s. 5.3.2).

Unter der Annahme, daß die Komplexierung des Lanthanoiden-Verschiebungsreagenzes in beiden Fällen vom basischen Zentrum der Methoxygruppierung bewirkt wird, gelingt die empirische Zuordnung, daß dem aus **16** gewonnenen Acetal vom Schmp. 72.5°C Konfiguration **20** und seinem Stereoisomeren vom Schmp. 77°C Konfiguration **21** zukommt. Auf Zugabe von $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ zur CDCl_3 -Lösung des ersteren Konfigurationsisomeren tritt — wie für einen Äther nicht anders zu erwarten — eine geringere Verschiebung der Resonanzlinien der ringständigen Methylgruppen ein als zuvor im Fall der untersuchten Alkohole (s. 2.3). Sie ist aber noch groß genug, um für beide Methylsignale eine lineare Abhängigkeit von der Kon-

²⁴⁾ C. C. Hinckley, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 5160 (1969); Übersichtsartikel: B. C. Mayo, Chem. Soc. Revs. **2**, 49 (1973).

zentration der paramagnetischen Verbindung zu offenbaren. Beim höherschmelzenden Acetal wurde unter gleichen Bedingungen nur das eine der beiden Methylsignale geringfügig verschoben.

Die beiden Acetale **20** und **21** unterscheiden sich also durch ihre Konfiguration am anomeren Zentrum und liefern dementsprechend bei der Oxidation im sauren Medium übereinstimmend das Lacton **22** (s. 5.3.2), das auch durch *Baeyer/Villiger*-Reaktion [neben dem zuvor beschriebenen Epoxid **17** (s. Tab. 2)] aus **16** zugänglich ist (s. 5.2.2).



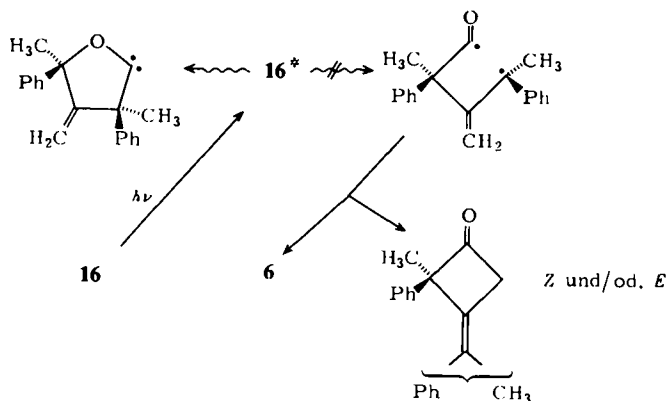
4. Zum Mechanismus der lichtinduzierten Cyclobutanon/Tetrahydrofuryliden-Isomerisierung

Die in der Einleitung erwähnte Stereospezifität der lichtinduzierten Isomerisierung von Cyclobutanon-Derivaten zu Derivaten des Tetrahydrofurylidens, die in alkoholischer Lösung zu Acetalen abgefangen werden, trifft auch für den viel aufschlußreicheren Testfall der hier untersuchten Methylencyclobutanon-Derivate zu: Weder kommt es — wie nachstehend am Beispiel des C₅-Methylencyclobutanons **16** illustriert — zur Ausbildung des Konfigurationsisomeren, noch tritt das mögliche Konstitutionsisomere²⁵⁾ (in der *Z*- und/oder *E*-Konformation) auf.

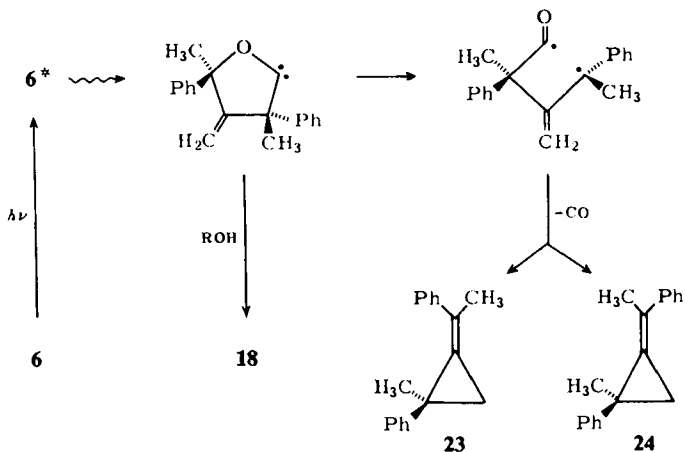
Man registriert somit einen Bruch im photochemischen Verhalten homologer Cyclanone: Während die elektronenangeregten Ketone gewöhnlicher Ringgröße (Ringgliederanzahl $m = 5-7$) normalerweise im photochemischen Primärprozeß zu 1,*m*-Alkyl/Acyl-Biradikalen ringöffnen²⁾, reagieren elektronenangeregte Vierring-Ketone ($m = 4$) im Regelfall unter Ringerweiterung zu isomeren Tetrahydrofurylidenen als den photochemischen Primärprodukten. Da wir die „abartige“ Neigung von Cyclobutanon-Derivaten zur stereospezifischen Ringerweiterung kürzlich eingehend analysiert haben²⁶⁾, brauchen wir hier nicht weiter auf das sonderbare Verhalten elektronenangeregter Vierring-Ketone einzugehen.

²⁵⁾ Zu Isomerisierungen, die evtl. über ein 1,4-Biradikal zu deuten sind, s. R. C. Cookson, A. G. Edwards, J. Hudec und M. Kingsland, J.C.S. Chem. Commun. **1965**, 98; P. Dowd, G. Sengupta und K. Sachdev, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 5726 (1970).

²⁶⁾ W.-D. Stohrer, P. Jacobs, K. H. Kaiser, G. Wiech und G. Quinkert, Fortschr. Chem. Forsch. **46**, 181 (1974).



Bei der UV-Bestrahlung von **6** oder **16** wird — in alkoholischer Lösung neben den Acetalen (s. 5.3.1 und 5.3.2), in Cyclohexan-Lösung (s. 5.3.3 und 5.3.4) ausschließlich — ein Photo-Decarbonylierungsprodukt gebildet, das seiner Elementarzusammensetzung und seinem NMR-Spektrum zufolge aus den beiden Stereoisomeren **23** und **24** besteht. Die Konstitution der Produktkomponenten zeugt von einer voraufgegangenen Gerüstumlagerung und läßt einen mehrstufigen Prozeß vermuten. Mehrstufig und stereo-unspezifisch verläuft auch die Photo-Decarbonylierung von 2-Indanon-Derivaten²⁷⁾, bei der 1,5-Triphenylmethyl/Acyl-Biradikale als primäre Zwischenverbindung auftreten. Wir nehmen an, daß bei der Photo-Decarbonylierung von **6** bzw. **16** 1,4-Allyl/Acyl-Biradikale mit im Spiel sind, die allerdings nicht primär aus den elektronenangeregten Ketonen, sondern sekundär aus den isomeren Tetrahydrofurylidinen zustande kommen^{26,28)}, sofern die Oxacarbene nicht vorher als Acetale abgefangen worden sind.



²⁷⁾ G. Quinkert, J. Palmowski, H.-P. Lorenz, W.-W. Wiersdorff und M. Finke, *Angew. Chem.* **83**, 210 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 198 (1971).

²⁸⁾ J. C. Hemminger, C. F. Rusbult und E. K. C. Lee, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 1867 (1971); H. A. Carless, J. Metcalfe und E. K. C. Lee, *ibid.* **94**, 7221 (1972); A. M. Foster und W. C. Agosta, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 5777 (1972); **95**, 133 (1973).

Herrn Dozent Dr. *W.-D. Stohrer* danken wir für EH-Modellrechnungen¹⁵⁾ sowie für eine äußerst enge Kooperation²⁶⁾. — Die Arbeit wurde von der *Farbwerke Hoechst AG*, der *BASF Aktiengesellschaft*, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* großzügig unterstützt. — P. J. verdankt der *Schering AG* ein Stipendium. Den genannten Institutionen gebührt unser Dank.

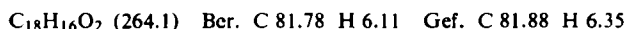
Experimenteller Teil

Schmp. wurden unter dem Heitztischmikroskop nach *Kofler* bestimmt und nicht korrigiert. UV: Leitz/Unicam SP 800 A oder Cary 15; IR: Perkin Elmer 257; NMR: Varian T 60, in CDCl₃, TMS als Standard; MS: Varian SM 1B. Dünnschichtchromatographie (DSC): Kieselgel G, Merck; 1 h bei 140°C aktiviert; die Chromatogramme wurden im Fluotest-Gerät (Quarzlampenges.) oder durch Joddampf sichtbar gemacht. Präparative Schichtchromatographie (PSC): Kieselgel HF₂₅₄₊₃₆₆, Merck; Plattengröße 1 m × 20 cm; Schichtdicke 1 mm; 4 h bei 140°C aktiviert. Säulenchromatographie: Kieselgel (0.02–0.5 mm) Woelm. Analytische Gaschromatographie: F&M 810 mit Dual Flame Detector; 10% Carbowax 20 M auf Chromosorb W-AW DMCS.

5.1. Darstellung der konfigurationsisomeren Methylencyclobutanone 6 und 16

5.1.1. *Dimerisierung von Methylphenylketen zu 2r,4t-Dimethyl-2,4c-diphenyl-1,3-cyclobutan-dion (1) und 2r,4c-Dimethyl-2,4t-diphenyl-1,3-cyclobutan-dion (8)*: Die Darstellung von Methylphenylketen folgte der Vorschrift zur Bereitung von Diphenylketen²⁹⁾: Zur Lösung von 52.3 g (0.31 mol) 2-Phenylpropionylchlorid in 200 ml wasserfreiem Äther tropfte man in einer Stickstoffatmosphäre unter Rühren und Eiskühlung die Lösung von 39 ml (0.31 mol) Triäthylamin in 60 ml wasserfreiem Äther; die Lösung färbte sich gelb und schied Triäthylaminhydrochlorid ab. Nach 3 h Rühren bei 0°C wurde über Nacht stehengelassen. Zur Aufarbeitung filtrierte man unter Stickstoff vom Hydrochlorid ab und wusch den Rückstand mit wasserfreiem Äther. Die vereinigten Filter- und Waschlösungen wurden im Rotationsverdampfer eingengt. Bei der anschließenden Destillation (43°C/3 Torr) gewann man gelb gefärbtes Methylphenylketen (33.2 g, 81%). — IR (als Öl): 2105 cm⁻¹ (Ketengruppierung). — NMR: τ = 8.40 (s, allylische Methylprotonen), 3.4–2.7 (m, C₆H₅).

Die Vorschrift zur Dimerisierung von Methylphenylketen¹⁸⁾ wurde in folgender Weise abgeändert: 33.2 g Methylphenylketen hielt man in einer Stickstoffatmosphäre und unter Feuchtigkeitsausschluß 6 Tage auf 100°C. Der entstandene gelbliche Kristallbrei wurde dreimal mit je 100 ml Petroläther (< 40°C) ausgekocht. Aus dem kristallinen Rückstand (16.8 g) erhielt man nach Umkristallisieren aus Essigester/Äther **1** vom Schmp. 162.5°C (12.9 g). Die Mutterlauge vereinigte man mit den Petrolätherauszügen und unterwarf den vom Lösungsmittel befreiten Rückstand der PSC (viermaliges Entwickeln mit Cyclohexan/Essigester an 40 Platten). In einer oberen Zone befanden sich weitere 2.5 g **1** (Gesamtausb. 46%) mit folgenden weiteren Eigenschaften: UV (Äthanol): λ_{\max} (ϵ) = 352 (74), 343 (74), 313 (125), 300 nm (100); Schulter bei 309 nm (112). — IR (CHCl₃): 1744 cm⁻¹ (Vierring-Keton). — NMR: τ = 8.47 (s, 6H, CH₃), 2.9–2.3 (kompl. m, 10H, C₆H₅).



Aus einer unteren Zone erhielt man 3.5 g (10%) **8** vom Schmp. 69.5–70°C (Petroläther < 40°C): UV (Äthanol): λ_{\max} (ϵ) = 341 (153), 315.5 (1170), 301 nm (530); Schulter bei 312

²⁹⁾ E. C. Taylor, A. Mc Killop und G. H. Hawks, zitiert in L. F. Fieser und M. Fieser, Reagents for Organic Synthesis, Bd. 1, S. 344, John Wiley, New York 1967.

nm (900). -- IR (CHCl₃): 1742 cm⁻¹ (Vierring-Keton). — NMR: τ = 8.30 (s, 6H, CH₃), 3.0–2.6 (m, 10H, C₆H₅).

C₁₈H₁₆O₂ (264.1) Ber. C 81.78 H 6.11 Gef. C 81.80 H 6.32

5.1.2. *2c,4t-Dimethyl-2t,4c-diphenyl-1r,3c-cyclobutandiol (2) und 2c,4t-Dimethyl-2t,4c-diphenyl-1r,3r-cyclobutandiol (3)*: Unter Rühren und Eiskühlung wurden zur Lösung von 67.0 g **1** in 1.5 Liter wasserfreiem Äther (über Lithiumalanat dest.) portionsweise 14.8 g Lithiumalanat (dreifacher Überschuß) gegeben. Man rührte anschließend noch 3 h unter Eiskühlung und ließ über Nacht stehen. Dann wurden unter Eiskühlung und Rühren zunächst 600 ml Wasser und danach 200 ml halbkonz. wäbr. Salzsäure zugetropft. Nach üblicher Weiteraufarbeitung erhielt man ein kristallines Produkt (66.8 g), das laut DSC (zweimaliges Entwickeln mit Cyclohexan/Essigester 9:1) neben Spuren von **1** zwei Hauptkomponenten enthielt. Für den weiteren Synthesegang erübrigt sich eine Auftrennung; zur Bestimmung der charakteristischen Daten der beiden Reduktions-Komponenten wurde eine Probe von 300 mg durch PSC (dreimaliges Entwickeln mit Cyclohexan/Essigester 9:1 an zwei Platten) in zwei Substanzen zonen getrennt. Aus der oberen Zone eluierte man 151 mg **2** vom Schmp. 137.5°C (Äther/Petroläther < 40°C). — IR (CHCl₃): 3575 (scharf) u. 3435 (breit) (OH). — NMR: τ = 8.85 (s, 3H, CH₃), 8.58 (s, 3H, CH₃), 7.63 (d, *J* = 8 Hz, 2 OH; das Signal verschwindet nach Zugabe von D₂O), 5.73 (d, *J* = 8 Hz, 2 CH), 3.0–2.0 (m, 10H, C₆H₅).

C₁₈H₂₀O₂ (268.1) Ber. C 80.55 H 7.52 Gef. C 80.70 H 7.44

Aus der unteren Zone eluierte man 143 mg **3** vom Schmp. 148°C (Äther/Petroläther < 40°C). — IR (CHCl₃): 3581 (scharf) u. 3450 (breit) (OH). — NMR: τ = 8.82 (s, 6H, CH₃), 8.08 (d, *J* = 7 Hz, 2 OH; das Signal verschwindet nach Zugabe von D₂O), 5.26 (d, *J* = 7 Hz, 2 CH), 2.62 (m, 10H, C₆H₅).

C₁₈H₂₀O₂ (268.1) Ber. C 80.55 H 7.52 Gef. C 80.30 H 7.36

5.1.3. (\pm)-3c-Hydroxy-2r,4t-dimethyl-2,4c-diphenyl-1-cyclobutanon (**4**): Zur Lösung von 66.0 g (0.247 mol) des Rohgemisches aus **2** und **3** (s. 5.1.2) in 2 Liter Äther tropfte man in 1 h unter Rühren und Eiskühlung 150 ml einer Chromsäure-Standardlösung³⁰⁾ (30.0 g Natriumdichromat-dihydrat in einem Gemisch aus 100 ml Wasser und 22.5 ml 96proz. Schwefelsäure gelöst und mit Wasser auf 150 ml aufgefüllt). Nachdem noch 1 weitere h unter Eiskühlung gerührt worden war, arbeitete man in üblicher Weise auf und erhielt einen kristallinen Rückstand (65 g), aus dem nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äther/Petroläther < 40°C) 41 g **4** vom Schmp. 129°C anfielen.

UV (Cyclohexan): λ_{\max} (ϵ) = 318 (60), 309 (58), 268 (312), 264 (420), 258.5 (524), 252.5 (439), 248 nm (366). — IR (CHCl₃): 3575 (scharf) u. 3430 (breit) (OH), 1775 cm⁻¹ (Vierring-Keton). — NMR: τ = 8.65 (s, 3H, CH₃), 8.53 (s, 3H, CH₃), 8.20 (d, *J* = 8 Hz, OH; das Signal verschwindet auf Zugabe von D₂O), 5.35 (d, *J* = 8 Hz, CH), 2.61 (m, 10H, C₆H₅).

C₁₈H₁₈O₂ (266.1) Ber. C 81.16 H 6.82 Gef. C 81.06 H 6.81

5.1.4. (\pm)-2c,4t-Dimethyl-3-methylen-2t,4c-diphenyl-1r-cyclobutanol (**5**): Die Lösung von 2.85 g (10.7 mmol) **4** in 50 ml wasserfreiem Benzol wurde mit wenigen Kristallen *p*-Toluolsulfonsäure und 1.9 ml (doppelt molare Menge) frisch über Kaliumhydroxid dest. 3,4-Dihydro-2H-pyran versetzt und 1 h bei 50°C gehalten. Anschließend zog man Benzol und überschüss. Dihydropyran im Rotationsverdampfer ab. Der Rückstand wurde in 100 ml wasserfreiem Äther aufgenommen und die Lösung, nach Zugabe einer Spatelspitze wasserfreien Natriumcarbonats und kräftigem Durchschütteln, filtriert. Das nach üblicher Aufarbeitung hinterbliebene Produkt zeigte laut DSC (Petroläther/Aceton 95:5) nur noch eine Spur an Edukt und laut IR-Spektrum (als Film) praktisch keine HO-Valenzschwingung.

³⁰⁾ H. C. Brown und C. P. Garg, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 2952 (1961).

Zur Suspension von 5.7 g (16 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid in 100 ml wasserfreiem Äther gab man unter Stickstoffatmosphäre und unter Rühren 14 ml (16 mmol) 1.14 M ätherischer $\text{Li}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ -Lösung³¹⁾ und rührte 45 min, bis eine klare Lösung entstanden war. Sodann wurde die Lösung des rohen Tetrahydropyranyläther-Gemisches in 100 ml wasserfreiem Äther eingetropfelt. Nach 70 h Rühren bei Raumtemp. filtrierte man vom ausgefallenen Triphenylphosphinoxid ab und wusch den Rückstand mit wasserfreiem Äther. Die vereinigten Filter- und Waschlösungen wurden in üblicher Weise aufgearbeitet und ergaben ein öliges Rohprodukt (4.8 g), das zur Tetrahydropyranyläther-Spaltung zusammen mit 200 mg *p*-Toluolsulfonsäure in 100 ml Methanol 1 h unter Rückfluß gekocht wurde. Nach Abziehen des Lösungsmittels hinterblieb ein öliges Rückstand, der in der DSC (zweimaliges Entwickeln mit Petroläther/Aceton 95:5) neben wenig 4 ein neues Hauptprodukt erkennen ließ. Die Trennung geschah durch PSC (dreimaliges Entwickeln mit Petroläther/Aceton 95:5 an 10 Platten 100×20 cm, Schichtdicke 1 mm) und lieferte 4 (0.31 g) zurück sowie 1.9 g (67%) 5, das bei 185°C/0.02 Torr im Kugelrohr destillierte.

IR (Film): breite Absorption bei 3550 u. 3440 (OH), 1668 u. 893 cm^{-1} (Vinylidengruppierung). – NMR: $\tau = 8.76$ (s, 3H, CH_3), 8.47 (s, 3H, CH_3), 8.35 (m, OH, verschwindet auf Zusatz von D_2O), 5.75 (m, CH), 4.70 sowie 4.58 (je 1 s der diastereotopen CH_2 -Protonen, $J = 0$ Hz), 3.0–2.4 (m, 10H, C_6H_5).

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}$ (264.2) Ber. C 86.31 H 7.63 Gef. C 86.36 H 7.73

5.1.5. (\pm)-2*r*,4*t*-Dimethyl-3-methylen-2,4*c*-diphenyl-1-cyclobutanon (6): 9.73 g (36.9 mmol) 5 wurden in 40 ml Dimethylformamid unter Eiskühlung und Rühren tropfenweise mit 4 ml konz. Schwefelsäure und anschließend – innerhalb 1 h – mit der Lösung von 4.4 g Natriumdichromat-dihydrat in 40 ml Dimethylformamid versetzt. Zur sich sofort grün färbenden Lösung gab man anschließend 500 ml Wasser und extrahierte mit Äther. Nach üblicher Weiterbehandlung des äther. Auszugs wurden 10 g eines gelblichen Öls erhalten, das z.T. kristallisierte. Laut DSC (Petroläther/Aceton 95:5) war neben 5 eine rascher laufende Komponente zu erkennen. Die präparative Trennung geschah durch Säulenchromatographie (300 g Kieselgel). Petroläther/Aceton (95:5) eluierte 4.3 g unverändertes Edukt 5, nachdem zunächst 4.1 g 6 (43%) vom Schmp. 92°C (Äther/Petroläther < 40°C) isoliert worden waren.

UV (Cyclohexan): λ_{max} (ϵ) = 329 (103), 318 (131), 266.5 (417), 260 (566), 254 nm (511); Schulter bei 308 nm (105). – IR (CHCl_3): 1792 (Vierring-Keton), 1671 u. 909 cm^{-1} (Vinylidengruppierung). – NMR: $\tau = 8.46$ (s, 6H, CH_3), 4.36 (s, äquivalente Vinylidenprotonen), 2.3–2.9 (m, 10H, C_6H_5).

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}$ (262.1) Ber. C 86.98 H 6.92 Gef. C 87.30 H 6.81

Mol.-Masse Ber. 262.1358 Gef. 262.1352 (massenspektrometr.)

5.1.6. 2*t*,4*t*-Dimethyl-2*c*,4*c*-diphenyl-1*r*,3*c*-cyclobutandiol (10) und 2*c*,4*c*-Dimethyl-2*t*,4*t*-diphenyl-1*r*,3*t*-cyclobutandiol (11): Analog zur Reduktion von 1 (s. 5.1.2) setzte man 17.2 g (65.2 mmol) 8 (s. 5.1.1) in 500 ml Äther mit 3.8 g Lithiumalanat um und arbeitete entsprechend auf. Das kristalline Rohprodukt (17 g) ließ in der DSC (fünfmaliges Entwickeln mit Petroläther/Aceton 9:1) nur 2 Flecken erkennen. Die Auftrennung gelang durch PSC (Cyclohexan/Essigester 9:1); aus der oberen Zone isolierte man 10.7 g (61%) 10 vom Schmp. 162°C (Äther/Petroläther < 40°C). – IR (CHCl_3): 3560 (scharf) u. 3455 cm^{-1} (breit) (OH). – NMR: $\tau = 8.36$ (s, 6H, CH_3), 8.08 (d, $J = 7$ Hz, 2 OH; das Signal verschwindet auf Zugabe von D_2O), 5.77 (d, $J = 7$ Hz, 2 CH; auf Zugabe von D_2O wird aus dem d ein s), 3.0–2.4 (m, 10H, C_6H_5).

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (268.1) Ber. C 80.55 H 7.52 Gef. C 80.31 H 7.47

³¹⁾ R. G. Jones und H. Gilman, Org. Reactions 6, 352 (1951).

Die untere Zone führte zu 3.8 g (21%) **11** vom Schmp. 136.5°C (Äther/Petroläther < 40°C). – IR (CHCl₃): scharfe Banden bei 3600 u. 3565, breites Absorptionsgebiet um 3440 cm⁻¹. – NMR: τ = 8.72 (d, *J* = 7 Hz, OH, verschwindet auf Zusatz von D₂O), 8.46 (s, 6H, CH₃), 7.83 („s“, OH, verschwindet auf Zusatz von D₂O), 5.80 (d, *J* = 7 Hz, CH, vereinfacht sich auf Zusatz von D₂O zu einem s), 4.78 („s“, CH), 2.70 (m, 10H, C₆H₅).

C₁₈H₂₀O₂ (268.1) Ber. C 80.55 H 7.52 Gef. C 80.48 H 7.68

5.1.7. *3t-Hydroxy-2r,4c-dimethyl-2,4t-diphenyl-1-cyclobutanon* (**12**) (aus **10**): Analog zur Darstellung von **4** (s. 5.1.3) gab man 24 ml Chromsäure-Standardlösung zur Lösung von 10.7 g (40 mmol) **10** (s. 5.1.6) und arbeitete, wie dort beschrieben, auf. Das Rohprodukt enthielt laut DSC (zweimaliges Entwickeln mit Petroläther/Aceton 9:1) in der Reihenfolge wachsender Laufstrecken wenig Edukt (**10**), partielles Oxidationsprodukt **12** sowie Spuren einer nicht identifizierten Verbindung und schließlich **8**. Durch PSC (viermaliges Entwickeln mit Petroläther/Aceton 9:1 an 20 Platten) erhielt man neben 1.4 g unverändertem **10** 8.8 g (82%) **12** vom Schmp. 80.5°C (Äther/Petroläther < 40°C).

UV (Cyclohexan): λ_{max} (ε) = 320 (59), 269 (325), 265 (452), 259 (560), 253 nm (490); Schultern bei 333 (41), 310 (50), 262 nm (490). – IR (CHCl₃): 3555 (scharf) u. 3400 (breit) (OH), 1773 cm⁻¹ (Vierring-Keton). – NMR: τ = 8.85 (d, *J* = 11 Hz, OH, verschwindet auf Zugabe von D₂O), 8.31 (s, 6H, CH₃), 5.61 (d, *J* = 11 Hz, CH, geht auf Zugabe von D₂O in ein s über), 2.74 (m, 10H, C₆H₅).

C₁₈H₁₈O₂ (266.1) Ber. C 81.16 H 6.82 Gef. C 81.30 H 6.68

5.1.8. **12** und *3c-Hydroxy-2r,4c-dimethyl-2,4t-diphenyl-1-cyclobutanon* (**13**) (aus **11**): Durch Zutropfen von 8.4 ml Chromsäure-Standardlösung zur Lösung von 3.77 g (14.05 mmol) **11** (s. 5.1.6) erhielt man analog zur Darstellung von **5** (s. 5.1.4) bzw. zur Oxidation von **10** (s. 5.1.7) 3.8 g Rohprodukt, das laut DSC (zweimaliges Entwickeln mit Cyclohexan/Essigester 9:1) in der Reihenfolge wachsender Laufstrecken das Edukt (**11**), das bislang unbekanntes Ketol **13**, das Ketol **12** (s. 5.1.7) und schließlich eine Spur von **8** enthielt. Durch PSC (viermaliges Entwickeln mit Cyclohexan/Essigester 9:1 an 10 Platten) erhielt man der Reihe nach: 1.70 g unverändertes **11**, 0.21 g **12**, das in allen untersuchten Eigenschaften mit dem aus **10** gewonnenen **12** übereinstimmte, und schließlich 1.78 g **13** vom Schmp. 111°C (Äther/Petroläther < 40°C).

UV (Cyclohexan): λ_{max}(ε) = 328 (117), 318 (153), 270 (305), 265.5 (390), 260 (500), 254 nm (425); Schultern bei 309 (133), 263 nm (450). – IR (CHCl₃): 3600 (scharf) u. 3400 (breit) (OH), 1768 cm⁻¹ (Vierring-Keton). – NMR: τ = 8.38 (s, 6H, CH₃), 7.38 (d, *J* = 6 Hz, OH, verschwindet auf Zugabe von D₂O), 4.95 (d, *J* = 6 Hz, CH, wird auf Zusatz von D₂O zu einem s), 3.76 (m, 10H, C₆H₅).

C₁₈H₁₈O₂ (266.1) Ber. C 81.16 H 6.82 Gef. C 81.34 H 6.86

5.1.9. *2t,4t-Dimethyl-3-methylen-2c,4c-diphenyl-1r-cyclobutanol* (**14**): Analog zur Darstellung von **5** aus **4** (s. 5.1.4) führte man 4.82 g (18.2 mmol) **12** (s. 5.1.7) in das nicht aufgetrennte Gemisch diastereomerer Tetrahydropyranyläther über. Ihre Lösung in 200 ml wasserfreiem Äther wurde in eine Lösung von Methyltriphenylphosphoran (dargestellt durch Zugabe von 20 ml einer äther. 1.18 M Li(CH₂)₃CH₃-Lösung, 23.7 mmol, zur Suspension von 8.4 g, 23.7 mmol, Methyltriphenylphosphoniumbromid in 300 ml wasserfreiem Äther) getropft. Das entsprechend der Parallel-Vorschrift erhaltene Rohprodukt filtrierte man mit wasserfreiem Äther über Kieselgel (30 g) und gewann 5.7 g eines gelblichen Öls, das der Ätherspaltung (s. 5.1.4) unterworfen wurde. Die DSC (Petroläther/Aceton 95:5) des resultierenden Rohprodukts zeigte neben **12** das gewünschte Reaktionsprodukt **14**. Die weitere Trennung erfolgte durch PSC (mit Cyclohexan/Essigester 9:1 an 10 Platten); neben 1.7 g **12** isolierte man 2.3 g **14** vom Schmp. 103.5°C (Äther/Petroläther < 40°C).

IR (CHCl₃): 3560 (scharf; OH), 1668 u. 903 cm⁻¹ (Vinylidengruppierung). — NMR: τ = 9.08 (d, J = 13 Hz, OH, verschwindet auf Zusatz von D₂O), 8.36 (s, 6H, CH₃), 5.77 (d, J = 13 Hz, CH, wird auf Zusatz von D₂O zu einem s), 4.46 (s, CH₂), 2.5–3.0 (m, 10H, C₆H₅).
C₁₉H₂₀O (264.2) Ber. C 86.31 H 7.63 Gef. C 86.26 H 7.51

5.1.10. *2c,4c-Dimethyl-3-methylen-2t,4t-diphenyl-1r-cyclobutanol (15)*: Das rohe Diastereomeren-Gemisch der aus 1.09 g (4.10 mmol) **13** (s. 5.1.8) gewonnenen Tetrahydropyranyl-äther (s. analog zu 5.1.4 bzw. 5.1.9) in 40 ml wasserfreiem Äther wurde zur Lösung von Methyltriphenylphosphoran (dargestellt aus 1.9 g, 5.3 mmol, Methyltriphenylphosphoniumbromid und 5.6 ml, 5.3 mmol, einer äther. 0.95 M Li(CH₂)₃CH₃-Lösung) gegeben. Nach der Tetrahydropyranyläther-Spaltung des Rohprodukts der Wittig-Reaktion — die DSC (Petroläther/Aceton 95:5) zeigte Flecken für **13** (untergeordnet) und **15** (hauptsächlich) — erfolgte die Reinigung von **15** durch PSC (zweimaliges Entwickeln mit Petroläther/Aceton 9:1); neben 0.15 g kristallinem **13** isolierte man 0.78 g öliges **15**, das bei 160°C/3 · 10⁻² Torr im Kugelrohr destillierte.

IR (Film): 3560, 3425 (OH), 1668 u. 895 cm⁻¹ (Vinylidengruppierung). — NMR: τ = 8.40 (s, 6H, CH₃), 7.81 („s“, OH, verschwindet auf Zusatz von D₂O), 5.47 („s“, CH, geht auf Zusatz von D₂O in ein scharfes s über), 4.62 (s, CH₂), 2.5–3.0 (m, 10H, C₆H₅).
C₁₉H₂₀O (264.2) Ber. C 86.31 H 7.63 Gef. C 86.13 H 7.34

5.1.11. *2r,4c-Dimethyl-3-methylen-2,4t-diphenyl-1-cyclobutanon 16 (aus 14)*: Analog zur Oxidation von **5** (s. 5.1.5) erhielt man durch Umsetzung von 1.90 g (7.19 mmol) **14** (s. 5.1.9) in 15 ml Dimethylformamid mit der Lösung von 1.1 g Natriumdichromat-dihydrat und 1.2 ml konz. Schwefelsäure in 12 ml Dimethylformamid ein kristallines Rohprodukt (1.9 g), das laut DSC (Petroläther/Aceton 95:5) wenig **14** und hauptsächlich **16** enthielt. Durch PSC (zweimaliges Entwickeln mit Cyclohexan/Essigester 95:5 an fünf Platten) wurden 0.13 g **14** unverändert zurückerhalten und 1.60 g **16** vom Schmp. 79.5°C (Äther/Petroläther < 40°C) gewonnen; **16** sublimiert bei 60°C/10⁻² Torr.

UV (Cyclohexan): λ_{\max} (ϵ) = 332 (365), 319 (390), 260 nm (513); Schultern bei 308 (261), 267 nm (391). — IR (CHCl₃): 1787 (Vierring-Keton), 1668 u. 908 cm⁻¹ (Vinylidengruppierung). — NMR: τ = 8.35 (s, 6H, CH₃), 4.28 (s, CH₂), 2.5–3.1 (m, 10H, C₆H₅).

C₁₉H₁₈O (262.1) Ber. C 86.98 H 6.92 Gef. C 86.90 H 6.92

Mol.-Masse Ber. 262.1358 Gef. 262.1350 (massenspektrometr.)

5.1.12. **16 aus 15**: Wie vorstehend bzw. analog 5.1.5. Aus 0.74 g (2.8 mmol) **15** (s. 5.1.10) in 4 ml Dimethylformamid erhielt man mit 0.1 ml konz. Schwefelsäure und 0.42 g Natriumdichromat-dihydrat in 4 ml Dimethylformamid ein Rohprodukt, aus dem durch PSC (zweimaliges Entwickeln mit Petroläther/Aceton 95:5 an zwei Platten) 0.19 g Edukt (**15**) und 0.48 g **16** gewonnen wurden. Das Oxidationsprodukt ist auf Grund seiner Eigenschaften (s. 5.1.11) identisch mit dem aus **14** erzielten Oxidationsprodukt.

5.2. Baeyer/Villiger-Reaktion der Methylencyclobutanone **6** und **16**

5.2.1. (\pm)-*4c,6t-Dimethyl-4t,6c-diphenyl-(3rO)-1-oxaspiro[2.3]hexan-5-on (7)* und (*2RS*:*4SR*)-*2-Methyl-3-methylen-2,4-diphenyl- γ -valerolacton (19)* aus **6**: Die Lösung von 1.00 g (3.82 mmol) **6** (s. 5.1.5) in 10 ml Chloroform versetzte man mit 1 ml 40proz. Peressigsäure³²⁾, zu der man 40 mg Natriumacetat³³⁾ gegeben hatte. Nach kräftigem Schütteln wurde 11 Tage

³²⁾ D. Swern, Org. Reactions 7, 378 (1953).

³³⁾ G. B. Payne, Tetrahedron 18, 763 (1962).

bei Raumtemp. stehengelassen. Nach üblicher Aufarbeitung trennte man das Rohprodukt durch PSC (dreimaliges Entwickeln mit Cyclohexan/Essigester 95:5 an vier Platten) in drei Fraktionen. Aus der am raschesten laufenden Zone isolierte man 750 mg unverändertes **6** zurück; aus der mittleren Zone wurden 28 mg **7** vom Schmp. 112°C (Äther/Petroläther < 40°C) gewonnen.

UV (Cyclohexan): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 319(91), 265(330), 259.5(466), 253.5\text{ nm}(413)$; Schultern 330(65), 310 nm(79). — IR (CHCl₃): 1787 cm⁻¹ (Vierring-Keton). — NMR (CDCl₃): $\tau = 8.50$ (s, 3H, CH₃), 8.46 (s, 3H, CH₃), 7.06 (dd, $\Delta\tau = 12$ Hz, $J = 5$ Hz, $J:\Delta\tau = 0.45$, CH₂), 2.68 u. 2.63 (m mit 2 scharfen Signalen, 10H, C₆H₅).

C₁₉H₁₈O₂ (278.1) Ber. C 81.97 H 6.52 Gef. C 82.19 H 6.39

Die unterste Zone lieferte 120 mg **19** vom Schmp. 142.5°C (Äther/Petroläther < 40°C). — IR (CHCl₃): 1770 (γ-Lacton), 1666 u. 917 cm⁻¹ (Vinylidengruppierung). — NMR (CDCl₃): $\tau = 8.42$ (s, 3H, CH₃), 8.19 (s, 3H, CH₃), 4.88 u. 4.68 (jeweils „s“, $J = 0$ Hz, CH₂), 2.3–2.8 (m, 10H, C₆H₅).

C₁₉H₁₈O₂ (278.1) Ber. C 81.97 H 6.52 Gef. C 82.25 H 6.45

5.2.2. *4c,6c-Dimethyl-4t,6t-diphenyl-(3rO)-1-oxaspiro[2.3]hexan-5-on (17) und (2RS:4RS)-2-Methyl-3-methylen-2,4-diphenyl-γ-valerolacton (22) aus 16*: Analog zur *Baeyer/Villiger*-Reaktion von **6** (s. 5.2.1) wurde 1.00 g **16** umgesetzt. Die schichtchromatographische Trennung des Rohprodukts lieferte 760 mg **16** zurück, 82 mg **17** vom Schmp. 90°C (Äther/Petroläther < 40°C). — UV (Cyclohexan): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 331(136), 319.5(166), 260(458), 255\text{ nm}(417)$; Schultern 310(138), 269(301), 266(348). — IR (CHCl₃): 1781 cm⁻¹ (Vierring-Keton). — NMR (CDCl₃): $\tau = 8.30$ (s, 6H, CH₃), 6.99 (s, CH₂), 2.88 (m, 10H, C₆H₅).

C₁₉H₁₈O₂ (278.1) Ber. C 81.97 H 6.52 Gef. C 81.91 H 6.64

sowie 43 mg **22** vom Schmp. 100°C (Äther/Petroläther < 40°C). — IR (CHCl₃): 1768 (γ-Lacton), 1667 u. 917 cm⁻¹ (Vinylidengruppierung). — NMR (CDCl₃): $\tau = 8.29$ (s, 3H, CH₃), 8.10 (s, 3H, CH₃), 4.56 u. 4.31 (jeweils „s“, CH₂, $J = 0$ Hz), 2.6–3.1 (m, 10H, C₆H₅).

C₁₉H₁₈O₂ (278.1) Ber. C 81.97 H 6.52 Gef. C 82.20 H 6.41

Mol.-Masse Ber. 278.1307 Gef. 278.1310 (massenspektrometr.)

5.3. UV-Bestrahlung der Methylenecyclobutanone **6** und **16**

5.3.1. *UV-Bestrahlung von 6 in Methanol: (±)-5c-Methoxy- und (±)-5t-Methoxy-2r,4t-dimethyl-3-methylen-2,4c-diphenyltetrahydrofuran (18)*: Durch die Lösung von 1.00 g (3.82 mmol) **6** (s. 5.1.5) in 200 ml Methanol, die sich in einer wassergekühlten Duranglasapparatur befand, leitete man sauerstofffreien Stickstoff und bestrahlte bei Raumtemp. im Rayonet Reactor (Southern New England Ultraviolet Co., Middletown, Conn., USA) mit dem Lampensatz 3100 A. Den Reaktionsfortschritt verfolgte man durch DSC (zweimaliges Entwickeln mit Cyclohexan/Essigester 95:5) und Gaschromatographie; Säulentemp. 188°C. Nach 43 h war kein Edukt mehr nachzuweisen; die Lösung wurde einrotiert. Im hinterbliebenen öligen Rückstand (1.05 g) ließ sich neben den Kohlenwasserstoffen **23** und **24** (s. 5.3.3) ein Hauptprodukt feststellen. Durch PSC (zweimaliges Entwickeln mit Cyclohexan/Essigester 95:5 an vier Platten) gewann man 0.34 g des Gemisches aus **23** und **24** sowie 0.65 g eines nicht weiter getrennten Gemisches der **18**-Isomeren [laut NMR-Spektrum (s.u.) im Verhältnis von 3:1 bei (±)-5c-Methoxy- bzw. von 1:3 bei (±)-5t-Methoxy-].

IR (Film): 1658 u. 900 cm⁻¹ (Vinylidengruppierung). — NMR (CDCl₃): $\tau = 8.57$ u. 8.34 (je 1 s, 2mal 3H, CH₃), 6.76 (s, OCH₃), 4.86 u. 4.78 (je 1 „s“, CH₂, $J = 0$ Hz), 4.78 (s, CH), 2.2–2.9 (m, 10H, C₆H₅) = Hauptkomponente und $\tau = 8.53$ u. 8.13 (je 1 s, 2mal 3H, CH₃),

6.69 (s, OCH₃), 5.22 u. 5.10 (je 1 „s“, CH₂ mit $J = 0$ Hz), 4.78 (s, CH), 2.2–2.9 (m, 10 H, C₆H₅) = Nebenkomponente.

C₂₀H₂₂O₂ (294.2) Ber. C 81.58 H 7.54 Gef. C 81.82 H 7.79

Zur Lösung von 480 mg des Konfigurations-Isomerengemisches **18** in 20 ml Aceton [frisch von Chromsäure-Standardlösung (s.u.) abdestilliert] tropfte man unter Rühren und Eiskühlung 3.4 ml Chromsäure-Standardlösung³⁴⁾ (26.72 g Chrom(VI)-oxid in einem Gemisch aus 70 ml Wasser und 23 ml konz. Schwefelsäure gelöst und mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt). Nach 2 Tagen Rühren bei Raumtemp. wurde in der DSC (zweimaliges Entwickeln mit Cyclohexan/Essigester 95:5) noch Edukt nachgewiesen. Man setzte 1 ml der Standardlösung zu und rührte noch weitere 6 Tage. Das nach üblicher Aufarbeitung gewonnene Rohprodukt wurde durch PSC (Cyclohexan/Essigester 9:1 an zwei Platten) getrennt. Aus der oberen Zone isolierte man 215 mg **18**, aus der unteren Zone 175 mg **19** vom Schmp. 142.5°C; Misch-Schmp. mit authent. **19** (s. 5.2.1) ohne Depression, übereinstimmende Spektren.

5.3.2. UV-Bestrahlung von **16** in Methanol: (\pm)-5c-Methoxy- (**20**) und (\pm)-5t-Methoxy-2r,4c-dimethyl-3-methylen-2,4t-diphenyltetrahydrofuran (**21**): 1.00 g **16** (s. 5.1.12) wurden analog zur photochemischen Umwandlung von **6** (s. 5.3.1) bestrahlt. Nach 20 h war kein Edukt mehr festzustellen. Das Rohprodukt wurde durch PSC (zweimaliges Entwickeln mit Cyclohexan/Essigester 95:5 an zwei Platten) in drei Fraktionen zerlegt. In der Reihenfolge abnehmender Laufstrecken wurden gewonnen: 290 mg eines Gemisches aus **23** und **24** (s. 5.3.4), 670 mg **20** vom Schmp. 72.5°C (Petroläther < 40°C). — IR (CHCl₃): 1662 u. 902 cm⁻¹ (Vinylidengruppierung). — NMR (CDCl₃): $\tau = 8.53$ (s, 3 H, CH₃), 8.20 (s, 3 H, CH₃), 6.42 (s, OCH₃), 4.72 u. 4.64 (je 1 „s“, CH₂, $J = 0$ Hz), 4.43 (s, CH), 2.4–3.0 mit Peak bei 2.84 (m, 10 H, C₆H₅).

C₂₀H₂₂O₂ (294.2) Ber. C 81.58 H 7.54 Gef. C 81.56 H 7.28

sowie 44 mg **21** vom Schmp. 77°C (Petroläther < 40°C). — IR (CHCl₃): 1658 u. 907 cm⁻¹ (Vinylidengruppierung). — NMR (CDCl₃): $\tau = 8.30$ (s, 3 H, CH₃), 8.22 (s, 3 H, CH₃), 7.06 (s, OCH₃), 5.21 (s, CH), 4.85 u. 4.72 (je 1 „s“, CH₂, $J = 0$ Hz), 2.2–3.0 (m, 10 H, C₆H₅).

C₂₀H₂₂O₂ (294.2) Ber. C 81.58 H 7.54 Gef. C 81.70 H 7.25

470 mg **20** wurden analog zur Oxidation von **18** zu **19** (s. 5.3.1) mit 3.4 ml Jones-Reagenz³⁴⁾ umgesetzt und nach 4 Tagen Stehenlassen bei Raumtemp. aufgearbeitet. Das Rohprodukt zerlegte man durch PSC (zweimaliges Entwickeln mit Cyclohexan/Essigester 95:5 an drei Platten) in zwei Fraktionen. Aus der oberen Zone isolierte man 336 mg unverändertes **20**, die untere Zone lieferte 77.8 mg **22** vom Schmp. 100°C (Äther/Petroläther < 40°C). Misch-Schmp. mit authent. **22** (s. 5.2.2) ohne Depression, übereinstimmende Spektren.

27 mg **21** wurden wie vorstehend mit 0.34 ml Jones-Reagenz³⁴⁾ umgesetzt und nach 14 Tagen Stehenlassen bei Raumtemp. aufgearbeitet. Durch PSC (zweimaliges Entwickeln mit Cyclohexan/Essigester 95:5) erreichte man eine Auftrennung in zwei Zonen. Aus der oberen Zone wurden 10 mg unverändertes **21** und aus der unteren Zone 14 mg **22** vom Schmp. 100°C (Äther/Petroläther < 40°C) isoliert. Misch-Schmp., Spektrenvergleich.

5.3.3. 1-Methyl-2-(α -methylbenzyliden)-1-phenylcyclopropane **23** und **24** durch UV-Bestrahlung von **6** in Cyclohexan: 100 mg (0.38 mmol) **6** in 42 ml Cyclohexan wurden auf drei Duranröhrchen ($d = 1$ cm) verteilt. In einer Stickstoffatmosphäre bestrahlte man 5 h im Rayonet-Reactor mit dem Lampensatz 3100 A. Aus der Reaktionslösung, deren DSC (Cyclohexan) praktisch kein Edukt mehr enthielt, isolierte man ein gelbliches Öl, das durch PSC (zweimaliges Entwickeln mit Cyclohexan) gereinigt wurde (67 mg). Das NMR-Spektrum ließ zwei Verbindungen im Verhältnis 4:1 erkennen, die beide keine Vinylprotonen aufwiesen.

³⁴⁾ K. Bowden, J. M. Heilbron, E. R. H. Jones und B. C. L. Weedon, J. Chem. Soc. 1946, 39.

UV (Cyclohexan): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 220(19600), 258 \text{ nm}(207000)$; Schulter bei 270 nm (13500). – NMR (CDCl_3): $\tau = 8.57$ (s, allyl. CH_3), 8.25 (m, CH_2), 7.83 (m, vinyl. CH_3), 2.2–3.0 (m, 10H, C_6H_5) = Hauptkomponente; 8.65 (m, CH_2), 8.40 (s, allyl. CH_3), 7.72 (m, vinyl. CH_3), 2.2–3.0 (m, 10H, C_6H_5) = Nebenkompente. – Massenspektrum: $m/e = 234$ (M^+ , 26%), 219 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 41%), 204 ($\text{M}^+ - 2 \text{CH}_3$, 30%), 105 (100%).

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}$ (234.1) Ber. C 92.25 H 7.75 Gef. C 92.15 H 7.73

Mol.-Masse Ber. 234.14084 Gef. 234.14075 (massenspektrometr.)

5.3.4. **23** und **24** durch UV-Bestrahlung von **16** in Cyclohexan: 100 mg (0.38 mol) **16** in 116 ml Cyclohexan wurden auf sieben Duranröhrchen ($d = 1 \text{ cm}$) verteilt. Bestrahlung und Reinigung des Reaktionsprodukts (74 mg) geschahen analog zu 5.3.3. Die beiden Konfigurationsisomeren **23** und **24** lagen im Verhältnis von 1:1.2 (bzw. 1.2:1) vor. IR-, UV-, NMR- und Massenspektren stimmten mit denjenigen des unter 5.3.3 beschriebenen Bestrahlungsprodukts überein.

[75/74]