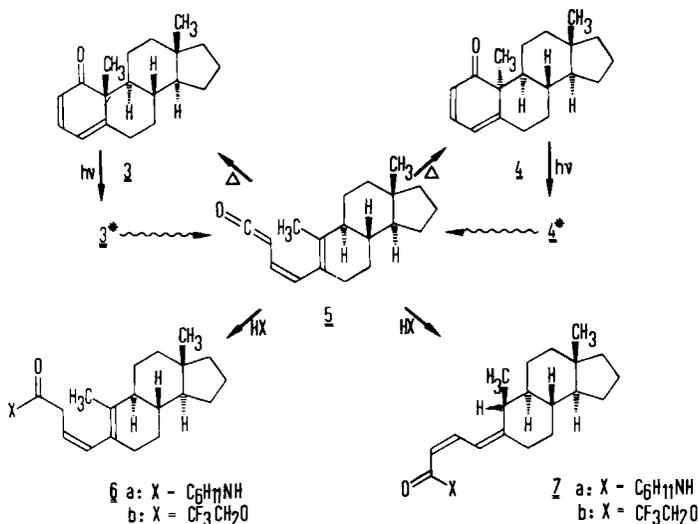


Ein weiterer Fall ist für diejenigen 2,4-Cyclohexadienone vorauszusehen, die außer dem tetraedrischen Ringzentrum noch ein weiteres asymmetrisches Kohlenstoffatom aufweisen. 2,4-Androstadien-1-on (**3**) erfüllt diese strukturelle Voraussetzung und sollte bei angemessener Belichtung über das intermediäre Dienylketen **5** zu 10 α -Androsta-2,4-dien-1-on (**4**) isomerisieren. Es ist zu erwarten, daß sich **3** und **4** in ihren chiroptischen Eigenschaften deutlich voneinander unterscheiden. Damit könnte man die Bedingungen studieren, die aus einem 2,4-Cyclohexadienon vorübergehend ein Dienylketen erzeugen. Was besonders dann wertvoll wäre, wenn andere Nachweismethoden für Dienylketene versagen oder Schwierigkeiten machen.



Formelschema 2

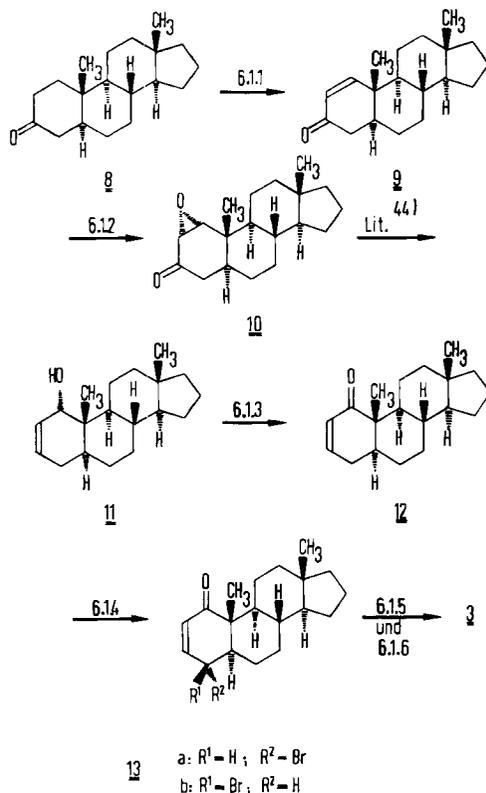
In dieser Mitteilung berichten wir über die Bedeutung von **5** als Drehscheibe zu den Produktkomponenten **3**, **4**, **6** und **7** und die sich daraus für die lichtinduzierte Ringöffnung linear-konjugierter Cyclohexadienone allgemein ergebenden Folgerungen. Die zufällig gemachte Beobachtung, daß je nach der Konzentration an Cyclohexylamin die konstitutionsisomeren Amide **7a** und/oder **6a** entstehen, läßt Schlüsse darüber zu, in welcher Weise sich protische Nucleophile an die Ketengruppierung addieren.

2. Darstellung der Konfigurationsisomeren **3** und **4**

Steroide mit linear-konjugiertem Dienonsystem im Ring A sind bereits beschrieben worden⁷⁾; sie weisen sämtlich die 10 β -Konfiguration auf. Die Darstellung der bislang noch unbekanntem Verbindung **3** aus **8** geschah durch eine Serie wohl bekannter Einzelschritte. Formelschema 3 ist ein Wegweiser zu den entsprechenden Versuchsbeschreibungen im experimentellen Teil.

4 wurde präparativ dadurch gewonnen, daß man **3** bei Raumtemperatur in wasserfreiem Ether mit dem von Duranglas durchgelassenen Licht von Quecksilberhochdrucklampen bestrahlte (vgl. Abschnitt 6.2.1.1). Die beiden Konfigurationsisomeren **3** und **4** ließen sich durch Chromatographie an Kieselgel (bei Rotlicht¹¹⁾) voneinander trennen.

Die Isolierung von **4** ist mühsam, da **3** im photostationären Zustand bei weitem überwiegt.



Formelschema 3

Die Epimeren **3** und **4** zeigen ähnliche Elektronenabsorptionseigenschaften (s. Abb. 1). In *n*-Hexan sind die beiden charakteristischen Absorptionsgebiete jeweils leicht nebeneinander auszumachen: der relativ hoch-intensive π^*,π -Bereich bei niederen Wellenlängen und der durch Schwingungsfeinstruktur gekennzeichnete, relativ niedrig-intensive π^*,n -Bereich, der bis ins Sichtbare hineinragt. Schreitet man in der Reihe *n*-Hexan/Methanol/2,2,2-Trifluorethanol fort, rücken die beiden Absorptionsgebiete mehr und mehr aufeinander zu (s. Abb. 2 für **3** sowie Abb. 3 für **4**).

Wie erwartet, sind die chiroptischen Eigenschaften von **3** und **4** sehr verschieden. Die Werte der optischen Drehung eignen sich, besonders bei kleinen Wellenlängen, für die genaue Analyse eines Gemisches aus beiden Konfigurationsisomeren (vgl. Abschnitt 6.2.2). Die CD-Spektren von **3** und **4** (s. Abb. 4 sowie Abschnitte 6.1.5 und 6.2.1.1) sind sowohl im π^*,π - als auch im π^*,n -Bereich spiegelbildähnlich. Mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels (Dioxan oder Acetonitril statt *n*-Hexan)

- beginnt die Schwingungsfineinstruktur im π^* ,n-Bereich auszubleichen,
- rücken die beiden optisch aktiven Absorptionsbanden näher aufeinander zu, so daß die CD-Kurve von **3** im langwelligen Teil bisignat wird (in n-Hexan) oder der π^* ,n-Bereich separat nicht mehr zu erkennen ist (in 2,2,2-Trifluorethanol)^{1,2)}.

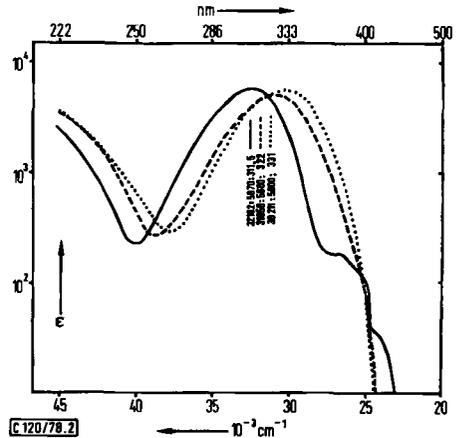
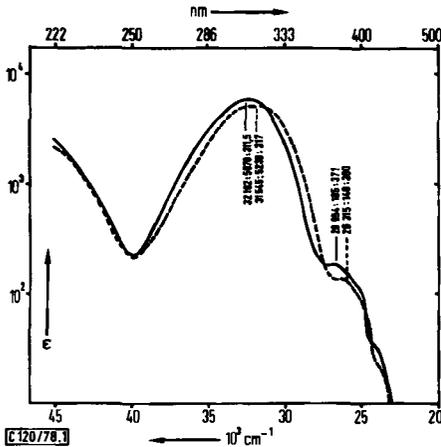


Abb. 1. Elektronenabsorptionsspektren von **3** (—) und **4** (---) in n-Hexan bei Raumtemp. (vgl. Abschnitt 6.1.5 und 6.2.1.1)

Abb. 2. Elektronenabsorptionsspektren von **3** in n-Hexan (—), Methanol (---) und 2,2,2-Trifluorethanol (····) bei Raumtemp. (vgl. Abschnitt 6.1.5)

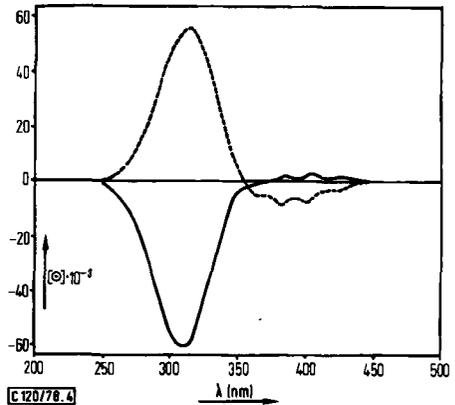
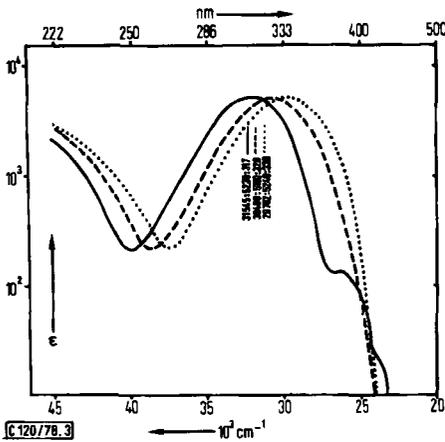


Abb. 3. Elektronenabsorptionsspektren von **4** in n-Hexan (—), Methanol (---) und 2,2,2-Trifluorethanol (····) bei Raumtemp. (vgl. Abschnitt 6.2.1.1)

Abb. 4. CD-Spektren von **3** (—) und **4** (---) in n-Hexan bei Raumtemp. (vgl. Abschnitte 6.1.5 und 6.2.1.1)

3. Zur wechselseitigen Photoisomerisierung von 3 und 4

Es wurde bereits erwähnt, daß 4 durch Einwirkung von UV-Licht auf 3 dargestellt werden kann (vgl. Abschnitte 2 und 6.2.1.1). Selbstverständlich läuft die stereochemische Modifizierung auch in umgekehrter Richtung ab (vgl. Abschnitt 6.2.1.2). Sofern die beiden Photoisomerisierungen lange genug betrieben werden, gelangt man zu einem photostationären Zustand^{1,3)}. Wie aus den Tab. 1 und 2 hervorgeht, hängt die Zusammensetzung von der Wellenlänge des eingestrahlenen Lichts und von der Art des verwendeten Lösungsmittels ab.

Tab. 1. Wellenlängenabhängiger Prozentgehalt an 3 und 4 im photostationären Zustand, der von 3 oder 4 ausgehend in n-Hexanlösung erreicht wurde (vgl. Abschnitt 6.2.2.1)

EDUKT PRODUKT	Bestrahlung von			
	4 mit		3 mit	
	313 nm	365 nm	313 nm	365 nm
$[\alpha]_{365}^{20}$	-2376°	-2677°	-2403°	-2703°
4%	23.8	21.4	23.6	21.2
3%	76.2	78.6	76.4	78.8

[C 120/78 Tab.1]

Tab. 2. Solvensabhängige Prozentanteile von 3 und 4 im photostationären Zustand, der von 3 oder 4 ausgehend mit 365-nm-Licht erreicht wurde

- a) vgl. Abschnitt 6.2.2.1
 b) vgl. Abschnitt 6.2.2.2
 c) vgl. Abschnitt 6.4.2.1

EDUKT PRODUKT	n-Hexan a)		Acetonitril b)		2.2.2-Trifluor-ethanol c)	
	3	4	3	4	3	4
3	78.8	21.2	86.5	13.5	86.6	13.4
4	78.6	21.4	87.5	12.5	86.6	13.4

[C 120/78 Tab.2]

Der Einfluß der Wellenlänge geht auf die Absorptionsunterschiede zurück, die 3 und 4 fast durchweg im fraglichen Gebiet aufweisen (s. Abb. 1–3). Stärker jedoch als die Extinktionsdifferenz wirkt sich aus, daß die Umwandlung von 4 nach 3 ($\Phi_4^F = 0.22$) mit einer viel größeren Quantenausbeute verläuft als der Übergang von 3 nach 4 ($\Phi_3^F = 0.06$) (vgl. Abschnitt 6.2.3).

Abgesehen davon, daß das an der Photoepimerisierung zwangsläufig beteiligte Dienylketen 5 durch Addition von Cyclohexylamin als Amid abgefangen und somit mittelbar belegt werden kann (vgl. Formelschema 2 sowie Abschnitte 4 und 6.4.1), gibt es Beweise für die Mitwirkung des bei Raumtemperatur kinetisch instabilen Transienten.

So beobachtet man während der Bestrahlung von **3** (vgl. Abschnitt 6.3.1.1) oder **4** (vgl. Abschnitt 6.3.1.2) bei -76°C mit 313-nm-Licht in n-Hexan, daß in einer spektroskopisch einheitlichen Reaktion¹⁴⁾ (jeweils lineares ED-Diagramm der Abb. 16 und 17 in Abschnitt 6.3.1) die charakteristische Absorption des betreffenden Edukts verschwindet und stattdessen die Absorption eines Photoprodukts auftritt (s. Abb. 5). Erwärmt man die bestrahlte Probe anschließend auf Raumtemperatur, so bildet sich in jedem Fall das Eduktspektrum wieder zurück. Dünnschichtchromatographisch läßt sich bestätigen, daß bei der wärmeinduzierten Cyclo-Isomerisierung von **5** hauptsächlich **3**, daneben aber auch **4** entsteht (vgl. hierzu Formelschema 2).

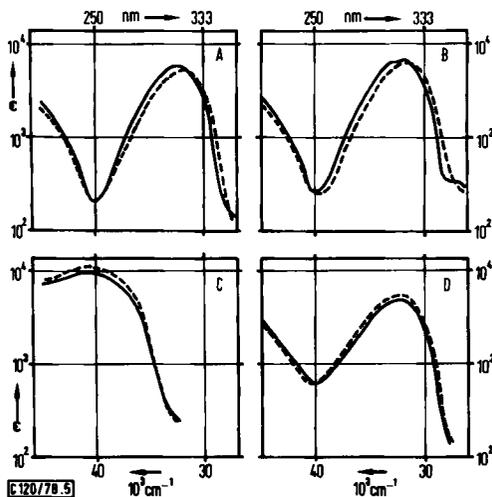


Abb. 5. Elektronenabsorptionsspektroskopischer Nachweis der thermoreversiblen Photoisomerisierung von **3** (—) bzw. **4** (---) in n-Hexan. A: Ausschnitt aus den Spektren bei Raumtemp.; B: bei -76°C vor, C: bei -76°C nach der Bestrahlung mit 313-nm-Licht; D: nach Erwärmen der bestrahlten Probe auf Raumtemp. (vgl. Abschnitt 6.3.1)

Verfolgt man IR-spektroskopisch, was jeweils während der Bestrahlung von **3** (vgl. Abschnitt 6.3.2.3.2) oder von **4** bei ca. -190°C (vgl. Abschnitt 6.3.2.3.1) passiert, so erfährt man, daß

- **3** viel langsamer seco-isomerisiert als **4**;
- in jedem Fall ein ketenischer Transient auszumachen ist, der wärmeinduziert zu **3** und **4** reagiert;
- der ketenische Transient ein Gemisch von Stereoisomeren umfaßt (s. Abb. 6).

Daß Dienylketene auf diese Art nachgewiesen werden können, ist bekannt^{6, 17)}. Weiterhin weiß man, daß bei der lichtinduzierten Seco-Isomerisierung geeigneter Carbonylverbindungen vier Ketenbanden auftreten, wenn nur die Temperatur der bestrahlten Probe tief genug ist¹⁸⁾. Den einzelnen Banden bestimmte Ketenrotamere zuzuordnen, ist plausibel. Abb. 6 enthält Ausschnitte aus den IR-Spektren einer bei -190°C belichteten Probe von **4** (vgl. Abschnitt 6.3.2.3.1). Bei der relativ hohen Temperatur kommen für die beiden beobachteten Ketenbanden wohl nur die thermodynamisch stabilsten Rotameren

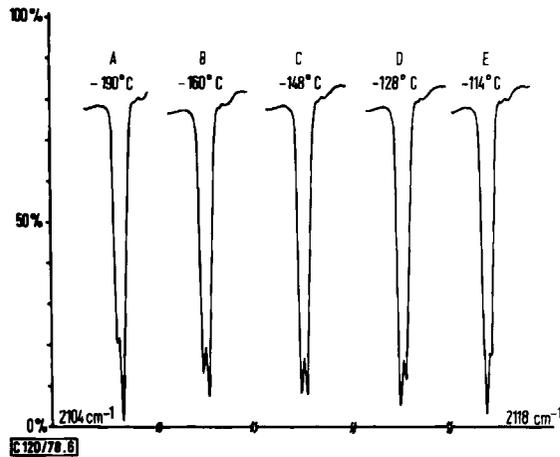
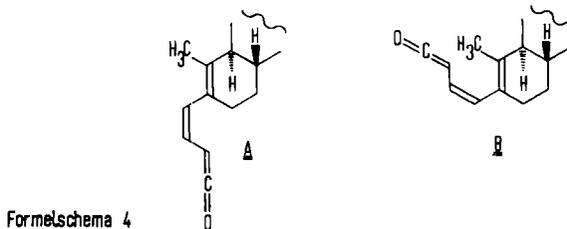


Abb. 6. IR-Spektroskopischer Nachweis vom Aufbau zweier Ketenbanden nach der Bestrahlung von **4** bei -190°C (wegen Details s. Abschnitt 6.3.2.3.1)

A und **B** von Formelschema 4 in Betracht. Es überrascht nicht, daß unter diesen Bedingungen nur zwei Ketenbanden (bei 2118 und 2104 cm^{-1}) zu sehen sind; eher schon, daß sie überhaupt noch beide auftreten. Bei Temperaturerhöhung bleibt zunächst nur die Ketenbande bei 2118 cm^{-1} übrig, bis auch diese verschwindet. Von der erforderlichen längeren Bestrahlungsdauer abgesehen, verhält sich **3** analog zu **4** (vgl. Abschnitt 6.3.2.3.2).



4. Zur Reaktion des Dienylketens **5** mit protischen Nucleophilen

Die formalkinetische Reaktionsanalyse¹⁴⁾ der UV-Bestrahlungen von **3** oder **4** in Gegenwart von Cyclohexylamin, die sich auf Extinktionsdifferenzendiagramme (ED-Diagramme) oder die ihnen zugrunde liegenden Scharen von Absorptionskurven stützt (vgl. Abb. 7–12), kündigt bereits eine Überraschung an. Variiert man als Reaktionsparameter die Wellenlänge des eingestrahlten Lichts (365 oder 313 nm) und/oder den Faktor des jeweiligen Überschusses an Cyclohexylamin (mehr als 1000 bzw. weniger als 100 Äquivalente, bezogen auf 1 Äquivalent Dienon), so beobachtet man, daß

– sich die beiden Konfigurationsisomeren **3** und **4** unter übereinstimmenden Bedingungen gleichartig verhalten (vgl. hierzu die Abb. 7 mit 8, 9 mit 11 sowie 10 mit 12), was nicht erstaunt;

– der UV-Absorption zufolge bei unterschiedlich großem Überschuß an Cyclohexylamin jeweils verschiedenartige Reaktionsprodukte auftreten (vgl. hierzu Abb. 7 mit 9 bzw. 10 sowie 8 mit 11 bzw. 12), was ohne weiteres nicht verständlich ist;

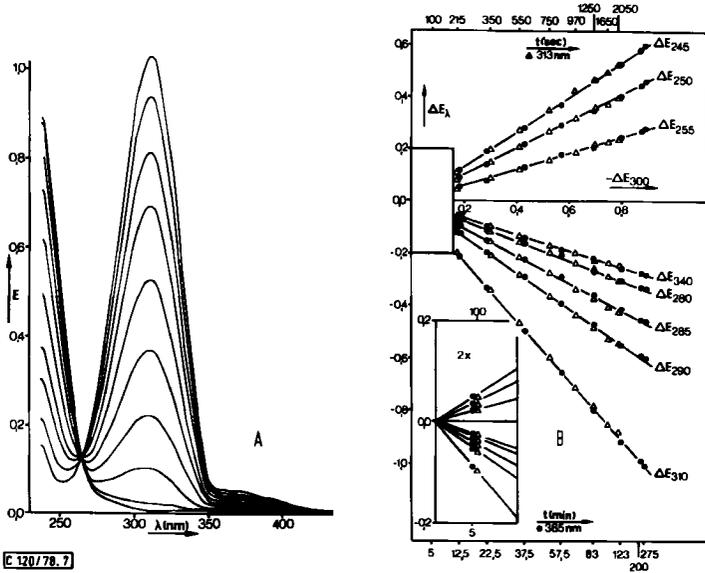


Abb. 7. Bestrahlung von 3 bei Raumtemp. in Gegenwart relativ hoher Konzentration an Cyclohexylamin. A: Kurvenschar mit isobestischem Punkt bei 264 nm ($\epsilon = 600$) für 365-nm-Licht; B: lineares ED-Diagramm für 365-(\bullet) oder 313-nm-Licht (Δ) (vgl. Abschnitt 6.4.1.1.2.1)

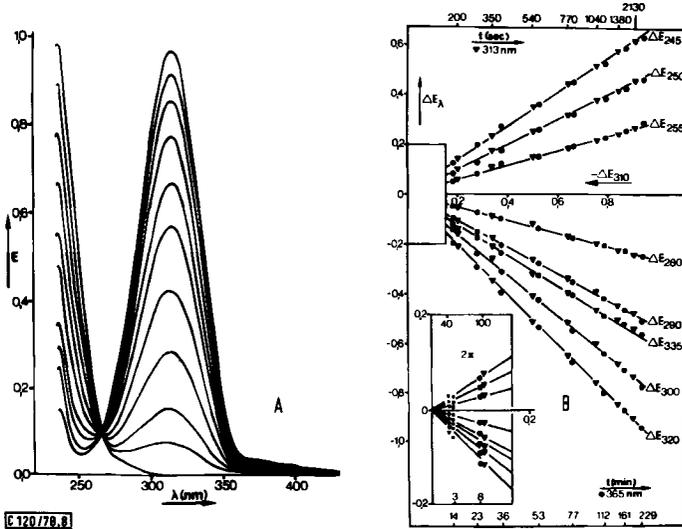


Abb. 8. Bestrahlung von 4 bei Raumtemp. in Gegenwart relativ hoher Konzentration an Cyclohexylamin. A: Kurvenschar mit isobestischem Punkt bei 266.5 nm ($\epsilon = 500$) für 365-nm-Licht; B: lineares ED-Diagramm für 365-(\bullet) oder 313-nm-Licht (\blacktriangledown) (vgl. Abschnitt 6.4.1.1.2.2)

– durch den Wechsel der Wellenlänge des eingestrahlt Lichts von 365 nach 313 nm, bei relativ niedrigem Überschuß an Cyclohexylamin, die Komplexität der lichtinduzierten Amidbildung zunimmt (vgl. hierzu Abb. 9 mit 10 sowie 11 mit 12), was zwanglos auf sekundäre Photoumsetzungen zurückzuführen ist.

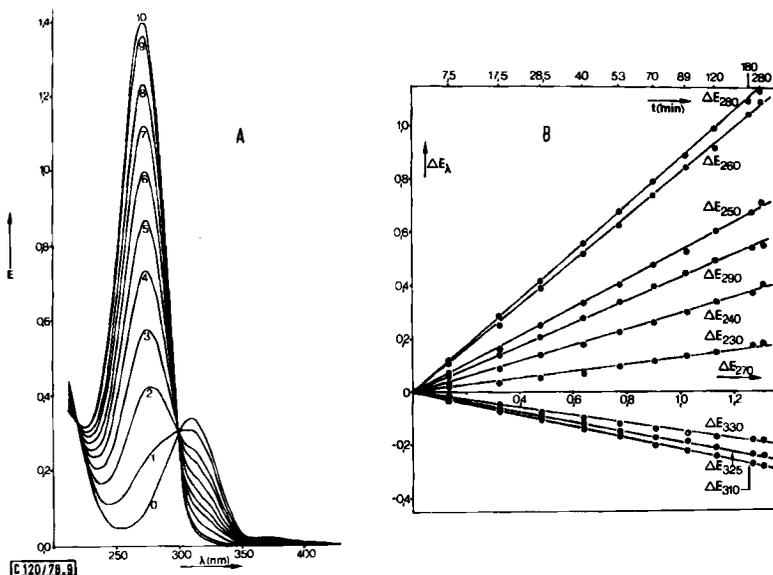


Abb. 9. Bestrahlung von **3** bei Raumtemp. in Gegenwart relativ niedriger Konzentration an Cyclohexylamin mit 365-nm-Licht. A: Kurvenschar mit isobestischen Punkten bei 218 nm ($\epsilon = 3300$) und 299.5 nm ($\epsilon = 5250$); B: lineares ED-Diagramm (vgl. Abschnitt 6.4.1.2.1.2.1)

Bestrahlt man etherische Lösungen von **3** (vgl. Abschnitt 6.4.1.2.2.1) oder **4** (vgl. Abschnitt 6.4.1.2.2.2), denen ein mehr als hundertfacher molarer Überschuß an Cyclohexylamin zugefügt worden war, im präparativen Maßstab mit dem Duranglas durchdringenden Licht von Quecksilberhochdrucklampen, so isoliert man (3*Z*,5(10)*E*)-*N*-Cyclohexyl-1,10-*seco*-3,5(10)-androstadien-1-säure-amid (**6a**). Die Umwandlung von **3** oder **4** in **6a** ist in mehrfacher Hinsicht ein Idealfall einer Photoreaktion: Das Bestrahlungsprodukt absorbiert bei erheblich kürzeren Wellenlängen (s. Abb. 13) als das Edukt (vgl. Abschnitt 6.4.1.1.2), so daß sekundäre Photoisomerisierungen nicht zu befürchten sind; ferner erreicht die chemische Ausbeute fast den theoretisch möglichen Grenzwert, und die Quantenausbeute (vgl. Abschnitt 6.4.1.2.4.3) ist noch erträglich.

Die niedrig-intensive Absorption von **6a** bei verhältnismäßig kleinen Wellenlängen schließt ein coplanar konjugiertes Dienylsystem aus und ist daher zwanglos mit der durch **6** ausgedrückten Konstitution und Konfiguration vereinbar. Die im IR-Spektrum von **6a** bei ca. 975 cm^{-1} fehlende Bande spricht, ebenso wie die Kopplungskonstante ($J = 11.4\text{ Hz}$) der beiden olefinischen Protonen im NMR-Spektrum von **6a** für die *Z*-Orientierung der Liganden an der zweifach substituierten 3,4-Doppelbindung. Die 5(10)-Position der anderen CC-Doppelbindung wird NMR-spektroskopisch dadurch belegt, daß weitere Signale olefinischer Protonen fehlen, wohl aber ein Signal für allylische Methylprotonen auftritt. Im übrigen ist **6a** das „normale“ 1,2-Addukt¹⁹⁾ eines protischen Nucleophils (hier Cyclohexylamin) an den Transienten **5**.

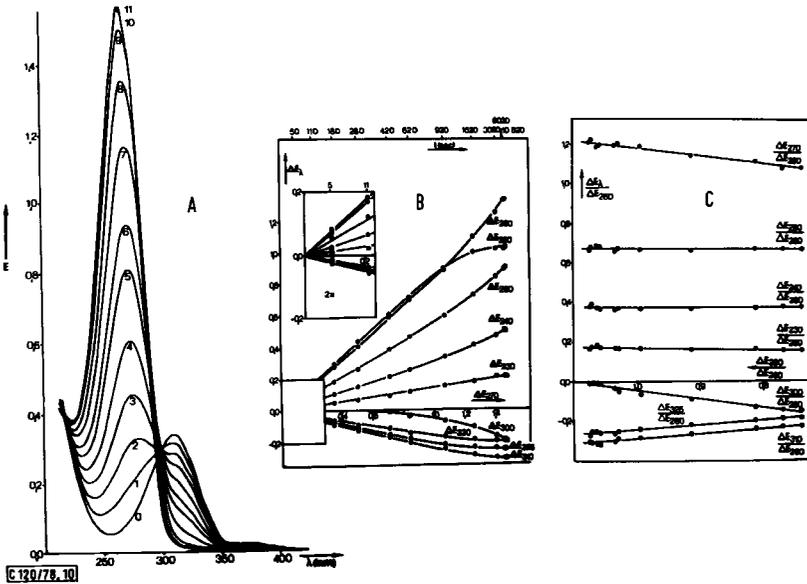


Abb. 10. Bestrahlung von 3 bei Raumtemp. in Gegenwart relativ niedriger Konzentration an Cyclohexylamin mit 313-nm-Licht. A: Kurvenschar ohne isobestischen Punkt; B: nichtlineares ED-Diagramm; C: lineares EDQ-Diagramm (vgl. Abschnitt 6.4.1.2.1.2.2)

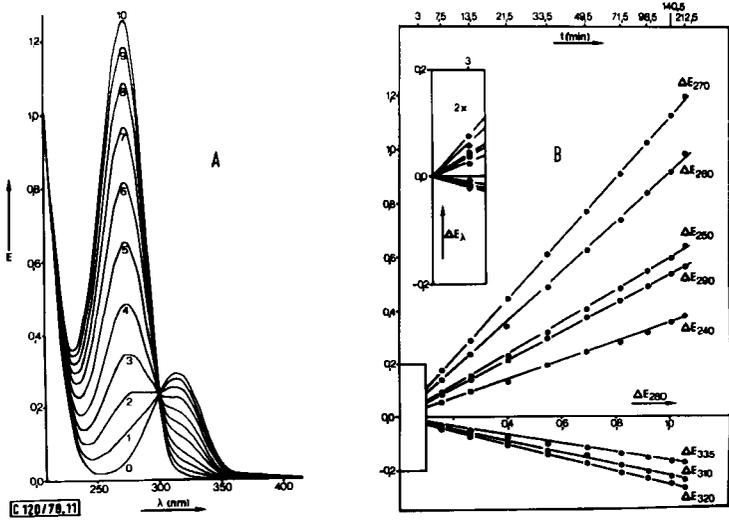


Abb. 11. Bestrahlung von 4 bei Raumtemp. in Gegenwart relativ niedriger Konzentration an Cyclohexylamin mit 365-nm-Licht. A: Kurvenschar mit isobestischem Punkt bei 301 nm ($\epsilon = 4200$); B: lineares ED-Diagramm (vgl. Abschnitt 6.4.1.2.1.2.3)

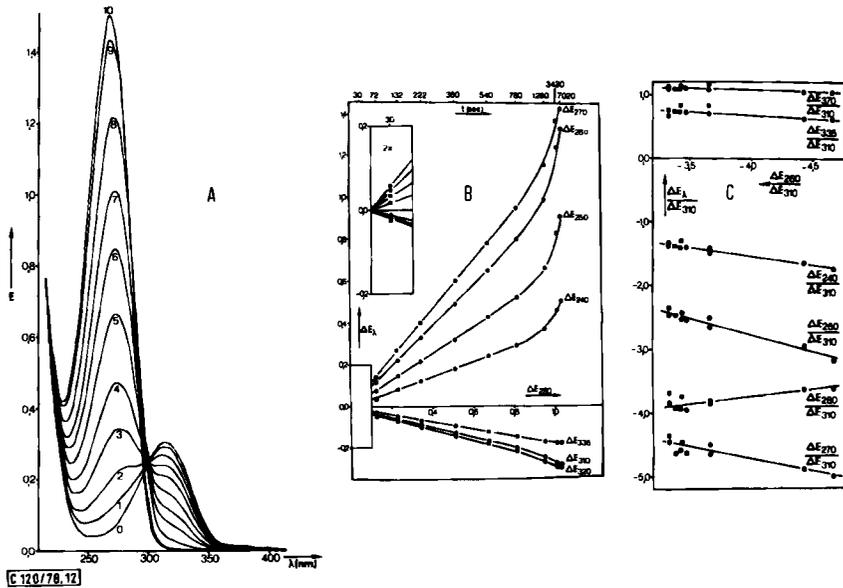


Abb. 12. Bestrahlung von **4** bei Raumtemp. in Gegenwart relativ niedriger Konzentration an Cyclohexylamin mit 313-nm-Licht. A: Kurvenschar ohne isobestischen Punkt; B: nichtlineares ED-Diagramm; C: lineares EDQ-Diagramm (vgl. Abschnitt 6.4.1.2.1.2.4)

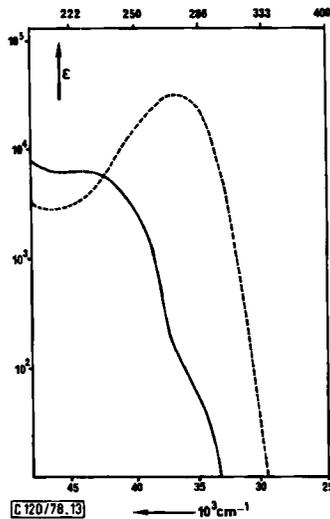
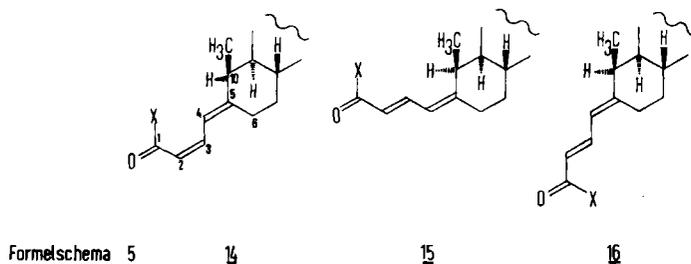


Abb. 13. Elektronenabsorptionsspektren von **6a** (—) und **7a** (---) bei Raumtemp. in Ether (vgl. Abschnitte 6.4.1.1.2.1 und 6.4.1.2.2.1)

Überraschenderweise tritt **6a** nur noch untergeordnet, neben hauptsächlich (2Z,4Z)-*N*-Cyclohexyl-1,10-seco-2,4-androstadien-1-säure-amid (**7a**), im Bestrahlungsprodukt auf, nachdem etherische Lösungen von **3** (vgl. Abschnitt 6.4.1.2.2.1) oder **4** (vgl. Abschnitt

6.4.1.2.2.2), denen ein nur anderthalb- bis zweieinhalbfacher molarer Überschuß an Cyclohexylamin zugefügt worden war, mit Licht der Wellenlänge > 340 nm bestrahlt worden sind. Das Verhältnis der Produktkomponenten **6a** und **7a** verschiebt sich weiter zugunsten des letzteren Amids, wenn man das schon spärlich bemessene Cyclohexylamin nicht auf einmal vor, sondern portionsweise während der Reaktion zugibt. Da **7a** (Elektronenabsorptionsspektrum s. Abb. 13) durch Licht der Wellenlängen < 340 nm in den vollständigen Satz der zueinander gehörenden Konfigurationsisomeren (**7a**, **14**, **15** und **16**) umgewandelt wird (vgl. Abschnitt 6.4.1.2.2.3), führt die Bestrahlung von **3** oder **4** unter diesen Bedingungen zu einem höchst komplexen Bestrahlungsprodukt.



Die spektroskopischen Daten der Amide **7a**, **14**, **15** und **16** belegen ihre Konstitution und Konfiguration (s. Tab. 3 und 4).

Tab. 3. Spektroskopische Daten zur Charakterisierung und Identifizierung der Amide **7a** und **14–16**

DATEN AMID	UV (Ether) λ max (e)	IR (KBr) CCH-Deform. ν max	$[\alpha]_D^{20}$ 365 (CHCl ₃)	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl ₃) J (2,3)
7a	273 nm (30300)	819 cm ⁻¹	- 950°	11,5 Hz
14	271 nm (31200)	820 cm ⁻¹	- 930°	11,4 Hz
15	270 nm (32400)	976 cm ⁻¹	- 395°	14,9 Hz
16	268 nm (39000)	975,970 cm ⁻¹	+ 178°	14,8 Hz

[C 120/78 Tab. 3]

Tab. 3 zeigt, wie Lage und Intensität der UV-Maxima von der Topologie der Stereoisomeren abhängen. Ein Vergleich mit entsprechenden Werten der konfigurationsisomeren 2,4-Hexadiensäuren und ihrer Methylester²¹⁾ stützt die angenommene Zuordnung. Doch sind UV-Daten alleine nicht zuverlässig genug, die Konfiguration in solch einem Fall festzulegen. Soweit freilich die Ligandenorientierung an der C-2/C-3-Doppelbindung in Frage steht, kann IR-spektroskopisch eine sichere Antwort gegeben werden. Die beiden Stereoisomeren (**15** und **16**) mit einer CCH-Deformationschwingung bei 975 cm⁻¹ sind an der zweifach substituierten CC-Doppelbindung sicherlich *E*-konfiguriert. In Analogie zu den vier konfigurationsisomeren 2,4-Hexadiensäuren

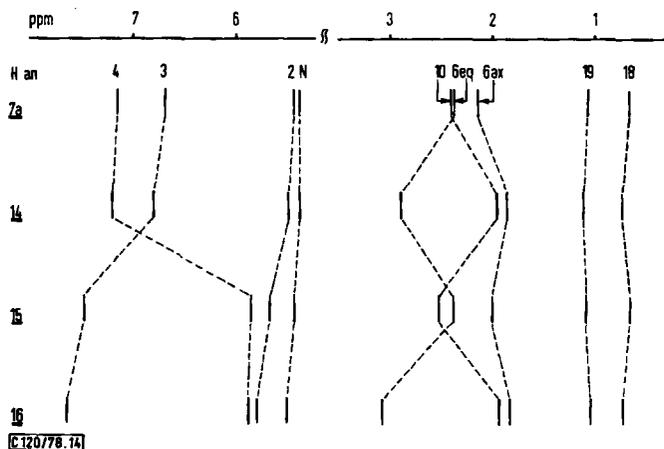
Tab. 4. ¹H-NMR-Spektroskopische Verschiebungen (ppm) und Kopplungskonstanten (Hz) der Amide **7a** und **14–16**

PROTON IM AMID	AN	C-2	C-3	C-4	C-10	C-6 eq	C-6 ax	C-18	C-19
		<i>J</i> (2,3) a)	<i>J</i> (3,4)		<i>J</i> (9,10 _{eq})				<i>J</i> (10,19)
7a		5.44	6.68 (11.8)	7.15	2.41	-2.40	-2.15	0.67	1.07(6.7)
14		5.48	6.80(11.4)	7.20	-1.95	2.89	-1.85	0.74	1.12(6.7)
15		5.68	7.48(11.7)	5.86	2.53(6.4)	-2.40	-2.05	0.67	1.09(6.7)
16		5.80	7.65(11.4)	5.89	-1.95	3.08	-1.85	0.74	1.05(6.7)

[C 120/78 Tab. 4]

a) s. Tab. 3.

und ihren Methylestern²²⁾ tritt im IR-Spektrum der noch verbleibenden Stereoisomeren (**7a** und **14**) stattdessen bei 820 cm^{-1} eine Bande auf. Die vicinale Kopplungskonstante der Protonen an C-2 und C-3 (s. Tab. 3) führt zum gleichen Schluß: **7a** und **14** kommt mit $J = 11.5$ bzw. 11.4 Hz Z-Konfiguration an der genannten Doppelbindung zu; **15** und **16** sind, mit $J = 14.9$ bzw. 14.8 Hz, dort E-konfiguriert. Das Proton an C-3 kommt bei **15** und **16** in den entschirmenden Bereich der Carbonylgruppe und absorbiert folglich bei tiefem Feld. Bei **7a** und **14** ist es das Proton an C-4, das sich entsprechend verhält. Das Proton an C-2 weist sich durch die annähernd konstante Lage seiner Resonanzabsorption aus (s. Tab. 4 und Abb. 14). Damit sind die Signale der olefinischen Protonen festgelegt. Zur Konfiguration an der C-4/C-5-Doppelbindung tragen sie nicht bei. Diese Zuordnung wie auch die Festlegung der Konfiguration an C-10 gelingt durch Doppelresonanzexperimente vornehmlich im Bereich der aliphatischen Protonen. Weitreichende Spin/Spin-Kopplungen werden besonders dann angetroffen, wenn die beteiligten CH- und CC-Bindungen sich einer möglichst auseinandergezogenen Zickzackkette anpassen.



[C 120/78 Tab. 14]

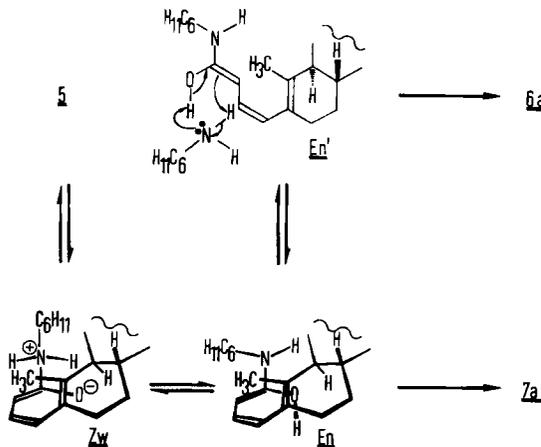
Abb. 14. Korrelationsdiagramm wesentlicher ¹H-NMR-Verschiebungen für die konfigurationsisomeren Amide **7a** und **14–16**

Bei **7a** und **15** kommt die Anordnung vom Proton an C-4 durch die Bindungen bis hin zum Proton an C-10 dieser Forderung einigermaßen nach. Strahlt man bei diesen Verbindungen zusätzlich in das Signal des Protons an C-4 ein, so offenbart sich die Resonanzabsorption für C-10;

kehrt man das Entkopplungsexperiment um, so vereinfacht sich die Resonanzabsorption für das Proton an C-4. Bei beiden Isomeren weist das Proton an C-10 von allen aliphatischen Protonen die tiefste Resonanzlage auf (s. Tab. 4 und Abb. 14). Dies ist nicht verwunderlich, da das erwähnte Proton am positiven Ende vom Ladungsdipol des konjugiert ungesättigten Carbonylsystems steht. Es kann im übrigen durch Doppelresonanzexperimente, welche die Protonen der Methylgruppe an C-10 mit einbeziehen, zweifelsfrei identifiziert werden.

Bei **14** und **16** erscheint das Signal vom Proton an C-10, wiederum durch zusätzliche Einstrahlung in die Resonanzabsorption der vicinalen Methylprotonen leicht erkennbar, bei relativ hohem Feld (vgl. Abb. 14). Das nun bei tiefstem Feld zu beobachtende Signal eines aliphatischen Protons muß dem äquatorial orientierten Proton an C-6 zugeschrieben werden. Dafür sprechen Entkopplungsexperimente, die das Proton an C-4 mit einbeziehen und die weitreichende Spin/Spin-Kopplung zwischen den erwähnten Protonen berücksichtigen. Jetzt ist das positive Ende vom Ladungsdipol des konjugiert ungesättigten Carbonylsystems auf das äquatoriale Proton an C-6 gerichtet. Damit wird klar, warum sich die Protonen an C-10 und an C-6 (eq) bei jeweils zwei der vier Konfigurationsisomeren fast spiegelbildlich antagonistisch verhalten. Entgegengesetzt benehmen sich auch die äquatorial und axial orientierten Protonen an C-6 (vgl. Abb. 14); das Proton an C-6 (ax) liegt bereits in der abschirmenden Anisotropiesphäre des ungesättigten Systems.

Für die äquatoriale Anordnung der C(10)-H-Bindung bei **7a** und **15** sprechen die weitreichenden Spin/Spin-Kopplungen zwischen den Protonen an C-10 und C-4. Außerdem ist bei **15** das Proton an C-10 so weit vom restlichen Aliphaten teil des Spektrums abgesetzt (vgl. Abb. 14), daß aus dem Dublett, das nach Einstrahlen in die Resonanz der C(10)-Methylprotonen erscheint, eine Kopplung von der Größe $J(9,10) = 6.4$ Hz ermittelt werden kann (s. Tab. 4). Damit scheidet die axiale Stellung für das tertiäre Wasserstoffatom an C-10 sicher aus. Im Spektrum von **7a** liegt das Signal vom Proton an C-10 zu wenig abseits, als daß die Kopplungskonstante bestimmbar wäre; doch muß sie auch in diesem Fall deutlich kleiner als diejenige für eine *trans*-diaxiale Anordnung sein. Schließlich gilt, daß für alle vier Konfigurationsisomeren die chemische Verschiebung der Methylprotonen von C-19 annähernd konstant bleibt (s. Tab. 4 und Abb. 14). Daraus folgt für die Amide **7a** und **14** – **16** die axiale Stellung der Methylgruppe an C-10. Da **14** – **16** durch sekundäre Photoisomerisierung aus **7a** entstehen, hat die Stereoselektion (das Epimere von **7a** in bezug auf C-10 wurde nicht beobachtet) mit der Überführung von **5** in **7a** zu tun. Wie man sich **7a** und/oder **6a** als Komponenten des Primärprodukts entstanden denken kann²³⁾, formuliert Formelschema 6.



Formelschema 6

Entscheidend ist die Gabelung zweier Reaktionswege zu den konstitutionsisomeren Amiden **6a** oder **7a**, die hier in den Konformerbereich vom Enol des Amids lokalisiert wurde (s. Formelschema 6). Eine sigmatrope Umlagerung der Konformation **En** führt zu **7a**; daß die 1,7-Verschiebung auf der α -Seite stattfindet, ist nach Molekülmodellbetrachtungen auf die verhältnismäßig geringe Spannung im entsprechenden Übergangszustand zurückzuführen.

Durch eine baseninduzierte Protonenübertragung vom enolischen Sauerstoffatom der Konformation **En'** zum α -ständigen Kohlenstoffatom resultiert **6a**. Dieser Vorschlag erklärt einerseits den auffälligen Einfluß der Cyclohexylamin-Konzentration auf die Zusammensetzung des photochemischen Primärprodukts und schränkt andererseits die Beispiele „anomaler“ 1,6-Addition¹⁹⁾ protischer Nucleophile (hier Cyclohexylamin) an Dienylketene ein. Derartige Anlagerungen werden dann akut, wenn strukturelle Faktoren für eine nennenswerte Beteiligung der quasicyclischen Konformation **En** förderlich sind²⁷⁾. Wie man durch strukturelle Abänderungen am Dienonchromophor bestimmte Konformere des Dienylketens begünstigt, andere benachteiligt und damit die Art des jeweiligen Photoprodukts beeinflusst, soll in einer späteren Publikation dargelegt werden. Diese Mitteilung beschränkt sich auf die Erörterung von **3** oder **4** als Edukt und von **5** als dem beiden konfigurationsisomeren 2,4-Cyclohexadienonen gemeinsamen Transienten.

Starke Nucleophile in hoher Konzentration favorisieren nicht nur die 1,2- vor der 1,6-Addition (Bevorzugung von **6a** gegenüber **7a**), sondern fangen erfolgreich **5** ab, noch bevor es zu **3** und **4** cyclisieren kann (vgl. Formelschema 2). Dies läßt sich experimentell dadurch bestätigen, daß

- die Quantenausbeute der Eduktbeseitigung einen Grenzwert erreicht²⁸⁾, der bei weiterer Erhöhung der Nucleophil-Konzentration nicht überschritten werden kann (vgl. Abschnitt 6.4.1.2.4);
- die Photoepimerisierungen von **3** nach **4** und umgekehrt ausbleiben, wenn bei hinreichend hoher Konzentration des protischen Nucleophils das Edukt **3** oder **4** bewußt unvollständig zu **6a** umgesetzt wird (vgl. Abschnitt 6.4.1.1.3).

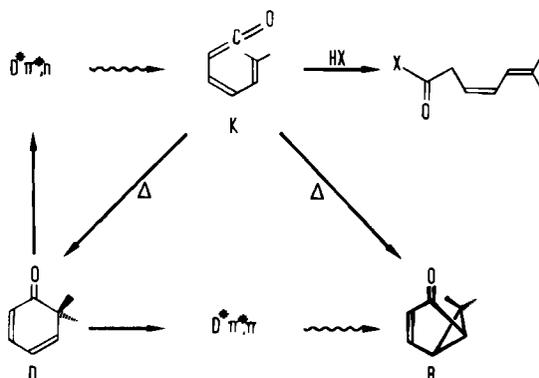
Schwache Nucleophile, selbst wenn sie als Lösungsmittel, d. h. in höchster Konzentration verwendet werden, addieren sich in einer angemessenen Zeitspanne so langsam an **5**, daß die Bildung eines Säurederivats mit der Cyclo-Isomerisierung des Transienten nicht Schritt hält. Dies folgt aus der Beobachtung, daß sich in Trifluorethanol die für den photo-stationären Zustand charakteristische Zusammensetzung von **3** und **4** bereits eingestellt hat, ehe der Trifluorethylester **6b** (evtl. auch **7b**) überhaupt nachgewiesen werden kann (vgl. Abschnitt 6.4.2.1).

Für elektronenangeregte 2,4-Cyclohexadienone, die in Trifluorethanol keine Ester liefern, ist ein Reaktionsweg diskutiert worden, der nicht über die zugehörigen Seco-Isomeren führt. Neben Epimerisierung und Bildung von Carbonsäuren oder ihren Derivaten gibt es für 2,4-Cyclohexadienone als weitere Bruttoumsetzung noch die Photoisomerisierung zu den entsprechenden Bicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-on-Derivaten²⁹⁾. Während die beiden erstgenannten Reaktionen auf jeden Fall über die in Frage stehenden Dienylketene verlaufen, wird die letzte Reaktion nicht für alle aufgefundenen Beispiele in gleicher Weise interpretiert. Einmal sollen auch hier dienylketenische Transienten mitbeteiligt

sein³⁰⁾, ein andermal gelten sie als ausgeschlossen³¹⁾. Zur Zeit wird angenommen³²⁾ (vgl. Formelschema 7), daß

– die bicyclischen Ketone B sowohl durch wärmeinduzierte Cyclisierung der Dienylketene K als auch unmittelbar aus den elektronenangeregten 2,4-Cyclohexadienonen entstehen;

– Trifluorethanol als Lösungsmittel für die direkte Photoisomerisierung von D zu B besonders geeignet ist, weil in seiner Gegenwart das Elektronenisomere vornehmlich mit π^*,π -Charakter³³⁾ zum photoreaktiven Cyclohexadienon werden soll.



Formelschema 7

Wegen der großen Neigung von Trifluorethanol, bei tiefen Temperaturen zu kristallisieren (Schmp. -45°C), sind gängige spektroskopische Untersuchungen unter diesen Bedingungen schwierig. Also kommt die Blitzlichtspektroskopie in Betracht, in einem bestimmten Fall gar bei Raumtemperatur zu entscheiden, ob in diesem Solvens ketenische Transienten auftreten. Beim chiralen Edukt 3 oder 4 gibt es wegen der erwähnten Photoepimerisierung (vgl. Abschnitt 6.4.2.1) zwar keinen Zweifel, daß 5 mit im Spiel ist. Gerade deshalb sind Lösungen der konfigurationsisomeren Steroide in Trifluorethanol geblitzt worden (vgl. Abschnitt 6.4.2.2.3): um die Tauglichkeit der Methode zu demonstrieren.

Man erhält jeweils ein Absorptionsdifferenzenspektrum (s. Abb. 21), das für 5 charakteristisch ist. Da das Absorptionsmaximum des Ketens (s. Abschnitt 6.3.1.1) der Endabsorption des betreffenden Edukts nahe kommt, wurde darauf verzichtet, seine genaue Lage zu bestimmen. Durch kinetische Spektrophotometrie (vgl. Abschnitt 6.4.2.2.3.2) erfährt man, daß der ketenische Transient

– entsteht, aber zu rasch, als daß seine Bildung bei der gegebenen Auflösung (10 μs) quantitativ erfaßt werden könnte;

– bei Raumtemperatur eine Halbwertszeit von $\tau = 0.07$ s aufweist und in einer Reaktion 1. Ordnung zu 3 und 4 thermocyclisiert (vgl. Abb. 15).

Welche Konsequenzen der blitzlichtspektroskopische Nachweis von Dienylketenen für das Zustandekommen von Bicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-on-Derivaten (s. B. in Formelschema 7) hat, wird in einer späteren Publikation erörtert werden.

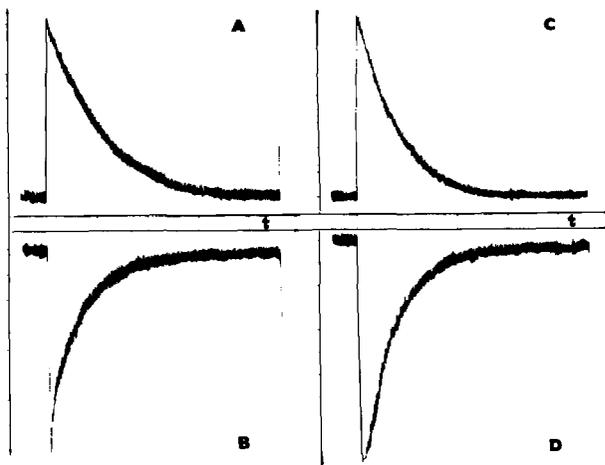


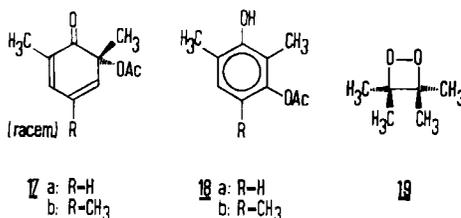
Abb. 15. Meßkurven der Blitzlichtphotolyse (≈ 300 J elektr. Energie pro Blitz) von **3** ($4.10 \cdot 10^{-5}$ M) oder **4** ($3.4 \cdot 10^{-5}$ M) in 2,2,2-Trifluorethanol bei Raumtemp.; A: $\lambda = 250$ nm: Zerfall ($k_{-5} = 15 \pm 1$ s $^{-1}$) des aus **3** gebildeten Ketens **5**; B: $\lambda = 340$ nm: Bildung ($k = k_3 + k_4 = 15 \pm 1$ s $^{-1}$) der Epimeren **3** und **4** aus dem ursprünglich aus **3** erhaltenen Ketens **5**; C: $\lambda = 250$ nm: Zerfall ($k_{-5} = 13 \pm 1$ s $^{-1}$) des aus **4** gebildeten Ketens **5**; D: $\lambda = 340$ nm: Bildung ($k = k_3 + k_4 = 15 \pm 1$ s $^{-1}$) der Epimeren **3** und **4** aus dem ursprünglich aus **4** erhaltenen Ketens **5** (vgl. Abschnitt 6.4.2.2.3.2)

5. Zur Frage der sensibilisierbaren Seco-Isomerisierungen der Cyclo-Isomeren **3** oder **4**

Der Wunsch, Näheres über die Elektronenstruktur des photoreaktiven **3*** oder **4*** kennenzulernen, brachte uns dazu, die Übertragung von Elektronenenergie zu studieren. Löschexperimente, bei denen angeregte 2,4-Cyclohexadienone auf konjugierte Diene als geeignete Akzeptoren Elektronenenergie transferieren, sind bislang negativ verlaufen^{30,35}. Mit einer Ausnahme konnte auch umgekehrt Elektronenenergie nicht von angeregten Donatoren auf linear-konjugierte Cyclohexadienone übertragen werden³⁰.

Der Sonderfall betrifft 2,4-Cyclohexadienone mit einer Acetoxygruppe an C-6: Bis zu einer Triplettenergie von 42 kcal/mol hinab sind Sensibilisatoren (z. B. Anthracen) in der Lage, 6-Acetoxy-2,4,6-trimethyl-2,4-cyclohexadien-1-on (**17b**) zum Acetoxymesitol **18b** zu isomerisieren³⁶. Die Absorptionseigenschaften der hier diskutierten Dione stehen einer sauberen Durchführung von Photosensibilisierungen im Wege. Es ist nämlich schwierig, experimentelle Bedingungen zu finden, unter denen der Sensibilisator alles und der mögliche Elektronenenergieakzeptor nichts vom eingestrahlt Licht absorbiert. Benutzt man dagegen den thermolabilen „Depotsensibilisator“ 3,3,4,4-Tetramethyl-1,2-dioxetan (**19**)³⁷, hat man klare Verhältnisse. Wird dementsprechend die wärmeinduzierte Fragmentierung von **19** im Beisein von **17a** oder **17b** vorgenommen, tritt **18a** oder **18b** als jeweiliges Produkt auf³⁸. Das bei der Cycloreversion entstandene Triplett-Spinisomere vom Aceton-Elektronenisomeren hauptsächlich mit π^* ,n-Charakter hat seine Anregungsenergie von 78 kcal/mol wahrscheinlich auf das zum π^* , π -Elektronenisomeren des vorliegenden Cyclohexadienons gehörende Triplett-Spinisomere übertragen. Zwar kann das Triplett-Spinisomere, das dem π^* ,n-Elektronenisomeren des Cyclohexadienons

zuzurechnen ist, a priori nicht ausgeschlossen werden. Nimmt man jedoch der Einfachheit halber an, daß die Energieübertragungen, die von den Triplett-Spinisomeren des Anthracens und des Acetons ausgehen, zum selben elektronenangeregten 2,4-Cyclohexadienon führen, kommt nur das relativ niedrig liegende Triplett-Spinisomere desjenigen Elektronen-isomeren mit π^*,π -Charakter in Betracht.



Formelschema 8

Da die Photoepimerisierung von **3** nach **4**, mehr noch diejenige von **4** nach **3**, empfindlich die lichtinduzierten Seco-Isomerisierungen anzeigt, wurde die wärmeinduzierte Fragmentierung von **19** in Anwesenheit von **3** oder **4** in Acetonitril vorgenommen (vgl. Abschnitt 6.6). In keinem der beiden Fälle fand eine Photoisomerisierung statt.

Schließt man von **3** oder **4** auf andere linear-konjugierte Cyclohexadienone, so ist das Singulett-Spinisomere des Elektronen-isomeren mit π^*,n -Charakter nach wie vor der bevorzugte Kandidat für das zum Dienylketen ringöffnende elektronenangeregte 2,4-Cyclohexadienon.

Die Arbeit wurde von der *Hoechst Aktiengesellschaft*, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* großzügig unterstützt. Den genannten Institutionen sind wir dankbar verbunden.

Herrn Prof. R. Wiechert von der Schering Aktiengesellschaft verdanken wir eine Steroidgrundsubstanz, Herrn Dr. G. Dürner und Frau G. Stracke die flüssigkeitschromatographischen Untersuchungen unter Druck, Frau U. Dörr die Reinigung von Lösungsmitteln.

Experimenteller Teil

Schmp. (unkorrigiert): Heitzschmikroskop nach Kofler. – UV: Cary 15/Zeiss PMQ II. – IR: Perkin-Elmer 257/Beckman 4230; die Intensität der Banden wurde mit s = sehr intensiv, m = mittelmäßig intensiv und w = wenig intensiv angegeben; die Position der Banden justierte man mit einem Eichfilm aus Polystyrol. – ¹H-NMR: Varian T 60, in CDCl₃; TMS als interner Standard ($\delta = 0.0$). – FT-¹H-NMR: Bruker WH 270 mit BNC 28-Computer (Bei einer Spektrenbreite von 3750 Hz und 16 K Datenpunkten betrug die digitale Auflösung der Spektren 0.46 Hz \pm 0.002 ppm; es wurden zwischen 70 und 150 Durchläufe akkumuliert). – Spezifische Drehungen: Perkin-Elmer Polarimeter 141. – CD: Cary Spektralpolarimeter 61. – Dünnschichtchromatographie (DC) bzw. präparative Schichtchromatographie (präp. SC): Kieselgel P/UV 254 366, Riedel-de Haën; Schichtdicken 0.25 bzw. 1 mm, bei 140°C aktiviert. Die Chromatogramme wurden im Fluotestgerät (Quarzlampenges.), durch Ansprühen mit 40proz. SbCl₅-Lösung in CCl₄ oder durch Einwirken von Iod sichtbar gemacht. – Säulenchromatographie: Aluminiumoxid neutral, Woelm, Akt.-St. II. – Flüssigkeitschromatographie unter Druck (HPLC): Waters

204 mit Zweikanal-Potentiometerschreiber BBC Metrawatt Servogor 220. — Die Elementaranalysen wurden vom Mikroanalytischen Laboratorium in Engelskirchen ausgeführt. — Ein Teil der UV-Bestrahlungen nahm man in einem Rayonet-Photoreactor der Southern New England Ultraviolet Co. vor.

6.1. Darstellung von 2,4-Androstadien-1-on (3)

6.1.1. 5 α -Androst-1-en-3-on (9)³⁹⁾: Zu einer Lösung von 12.0 g (44 mmol) 5 α -Androstan-3-on (8)⁴²⁾ in 360 ml Dimethylformamid gab man 9.65 g (50 mmol) Benzolselenenylchlorid⁴¹⁾ und rührte die anfänglich rote, später gelbe Lösung 80 min unter Lichtausschluß. Das Reaktionsgemisch wurde im Eisbad auf 0°C abgekühlt und portionsweise mit 1 l Wasser versetzt. Den abgeschiedenen Kristallniederschlag nutschte man ab, wusch gründlich mit Wasser und trocknete bei 40°C/10⁻² Torr bis zur Gewichtskonstanz. Nach Umkristallisieren aus Petrolether (40–80°C) fielen 10.6 g (56%) 2 α -Phenylseleno-5 α -androstan-3-on an, Schmp. 162–164°C, $[\alpha]_D^{20} = -117^\circ$ ($c = 0.16$ in CHCl₃).

IR (KBr): 1700 cm⁻¹ (s, gesätt. 6-Ringketon). — ¹H-NMR: $\delta = 0.97$ und 0.67 (jeweils s, 3H, CH₃), 0.5–2.5 (m, ca. 28H, unspez. Gerüst-H), 4.07 (q, 1H, 2-H), 7.0–7.7 (m, 5H, Phenyl-H).

C₂₅H₃₄OSe (429.5) Ber. C 69.91 H 7.98 Se 18.38 Gef. C 69.66 H 7.87 Se 18.20

Zur Lösung von 6.6 g (15 mmol) des 2 α -Phenylseleno-5 α -androstan-3-ons in 100 ml Essigester und 34 ml Tetrahydrofuran ließ man unter Rühren bei <30°C (Eisbad) 4.2 ml (52 mmol) einer 30proz. wäbr. Wasserstoffperoxidlösung tropfen. Nach ca. 15 min färbte sich die ursprünglich farblose Lösung gelb. Nachdem noch 45 min gerührt worden war, wusch man die organische Phase dreimal mit jeweils 60 ml einer 10proz. wäbr. Natriumcarbonatlösung sowie mit Wasser bis zur Neutralreaktion. Nach Abziehen des Lösungsmittels aus der mit Magnesiumsulfat getrockneten Lösung trennte man das hinterbliebene ölige Reaktionsprodukt durch präp. SC (zweimaliges Entwickeln mit Benzol/Essigester = 95:5 an 6 Platten). Nach Eluieren des Substanzinhalts der Hauptzone fielen 3.6 g (85%) 9 an. Schmp. 108–110°C (n-Hexan) (Lit.⁴⁰⁾ 102–103°C, $[\alpha]_D^{20} = +34^\circ$ ($c = 0.2$ in CHCl₃) (Lit.⁴⁰⁾ +43.5° in CHCl₃). — UV (Methanol): $\lambda_{max}(\epsilon) = 229$ nm (10300). — IR (KBr): 1670 cm⁻¹ (s, konj.-ungesätt. 6-Ringketon). — ¹H-NMR: $\delta = 0.77$ (s, 3H, 13-CH₃), 1.03 (s, 3H, 10-CH₃), 0.6–2.5 (m, ca. 26H, unspez. Gerüst-H), 5.87 (d, 1H, J_{1,2} = 10 Hz, 2-H), 7.2 (d, 1H, J_{1,2} = 10 Hz, 1-H).

C₁₉H₂₈O (272.4) Ber. C 83.77 H 10.36 Gef. C 83.84 H 10.42

6.1.2. 1 α ,2 α -Epoxy-5 α -androstan-3-on (10)⁴³⁾: Zur Lösung von 2.0 g (7.3 mmol) 9 in 45 ml Methanol fügte man 2.3 ml 30proz. wäbr. Wasserstoffperoxidlösung (30 mmol) sowie 0.6 ml einer 10proz. wäbr. Natriumhydroxidlösung (0.15 mmol) und rührte 30 min bei Raumtemp. Anschließend wurde mit 120 ml Ether versetzt. Die organische Phase wusch man mit gesättigter wäbr. Natriumchloridlösung und erhielt aus der getrockneten (Magnesiumsulfat) Lösung nach Einengen 2.0 g (94%) 10. Schmp. 106–108°C (Methanol/Wasser) (Lit.⁴⁴⁾ 105–106°C, $[\alpha]_D^{20} = +112^\circ$ ($c = 0.1$ in CHCl₃) (Lit.⁴⁴⁾ +113°, $c = 1.6$ in CHCl₃).

IR (KBr): 1695 cm⁻¹ (s, gesätt. 6-Ring-Keton). — ¹H-NMR: $\delta = 0.70$ (s, 3H, 13-CH₃), 0.87 (s, 3H, 10-CH₃), 0.6–2.2 (m, ca. 26H, unspez. Gerüst-H), 3.22 (d, J = 4 Hz, 1H, 1-H), 3.53 (d, J = 4 Hz, 1H, 2-H).

C₁₉H₂₈O₂ (288.4) Ber. C 79.12 H 9.78 Gef. C 78.99 H 9.67

6.1.3. 5 α -Androst-2-en-1-on (12): Eine Lösung von 710 mg (2.6 mmol) 5 α -Androst-2-en-1 α -ol (11)⁴⁴⁾ in 16 ml Ether versetzte man unter Rühren mit 1.85 ml einer Oxidationslösung⁴⁵⁾ (aus 5.0 g Natriumdichromat-dihydrat und 3.75 ml konz. Schwefelsäure hergestellt und mit Wasser auf 50 ml aufgefüllt). Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. wurden weitere 0.3 ml der Oxidationslösung zugefügt und das Gemisch noch 3 h kräftig durchmischt. Anschließend wusch man die Etherphase

mit gesättigter wäbr. Natriumhydrogencarbonatlösung und schließlich mit Wasser bis zur Neutralreaktion. Die mit Magnesiumsulfat getrocknete Lösung wurde eingengt und das hinterbliebene Öl durch präp. SC (2 Platten; Laufmittel Benzol/Essigester = 9:1) gereinigt. Ether eluierte aus der Hauptzone 640 mg (90%) kristallines **12**. Schmp. 75–76°C (Sublimation bei 80°C/0.02 Torr) (Lit.⁴⁴⁾ 75–75.5°C), $[\alpha]_D^{20} = +137^\circ$ ($c = 0.14$ in CHCl_3) (Lit.⁴⁴⁾ 134°C, CHCl_3).

UV (Methanol): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 225 \text{ nm}$ (7500). – IR (KBr): 1670 cm^{-1} (s, konj.-ungesätt. 6-Ringketon). – ¹H-NMR: $\delta = 0.73$ (s, 3H, 13- CH_3), 1.06 (s, 3H, 10- CH_3), 0.6–2.6 (m, ca. 26H, unspez. Gerüst-H), zentriert bei 5.8 (m, 1H, 2-H), 6.6 (m, 1H, 3-H).

$\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}$ (272.4) Ber. C 83.77 H 10.36 Gef. C 83.83 H 10.28

6.1.4. 4 α -Brom-5 α -androst-2-en-1-on (**13a**) und 4 β -Brom-5 α -androst-2-en-1-on (**13b**)⁴⁶⁾: Eine Lösung von 1.54 g (5.7 mmol) **12** in 60 ml wasserfreiem Benzol wurde mit 1.1 g (6.2 mmol) *N*-Bromsuccinimid und einer Spatelspitze Benzoylperoxid versetzt. Nach 15 min Rückflußkochen engte man auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens ein, fügte wenig Petrolether (40–60°C) zu und filtrierte vom abgeschiedenen Succinimid ab. Das Filtrat wurde eingengt und der ölige Rückstand durch präp. SC gereinigt (5 Platten; Laufmittel Benzol/Essigester = 98:2). Die obere von zwei Zonen enthielt die beiden an C-4 epimeren Bromide (1.5 g = 76% Rohausb.), aus der unteren Zone eluierte Ether 320 mg Edukt. Die Epimerentrennung gelang durch präp. SC [dreimaliges Entwickeln mit Petrolether (40–60°C)/Essigester (96:4) an 5 Platten].

Die obere Zone enthielt 920 mg (46%) **13a**, Schmp. 140–141°C [Petrolether (40–60°C)], $[\alpha]_D^{20} = -130^\circ$ ($c = 0.26$ in CHCl_3). – UV (Methanol): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 221 \text{ nm}$ (7300). – IR (KBr): 1679 cm^{-1} (s, konj.-ungesätt. 6-Ringketon). – ¹H-NMR: $\delta = 0.73$ (s, 3H, 13- CH_3), 1.1 (s, 3H, 10- CH_3), 4.68 (dt, 1H, $J_{2,4} = J_{4,3} = 2$, $J_{4,5} = 10 \text{ Hz}$, 4-H), 6.80 (dd, 1H, $J_{3,2} = 10$, $J_{3,4} = 2 \text{ Hz}$, 3-H), 5.80 (dd, 1H, $J_{2,3} = 10$, $J_{2,4} = 2 \text{ Hz}$, 2-H).

Die untere Zone enthielt 450 mg (22%) **13b**, Schmp. 97–99°C (Isopentan), $[\alpha]_D^{20} = +340^\circ$ ($c = 0.17$ in CHCl_3). – UV (Methanol): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 221 \text{ nm}$ (9300). – IR (KBr): 1678 cm^{-1} (s, konj.-ungesätt. 6-Ringketon). – ¹H-NMR: $\delta = 0.73$ (s, 3H, 13- CH_3), 1.3 (s, 3H, 10- CH_3), 4.76 (t, 1H, $J_{4,2} = 0$, $J_{4,3} = 5$, $J_{4,5} = 5 \text{ Hz}$, 4-H), 6.75 (q, 1H, $J_{3,2} = 10$, $J_{3,4} = 5 \text{ Hz}$, 3-H), 5.86 (d, 1H, $J_{2,3} = 10$, $J_{2,4} = 0 \text{ Hz}$, 2-H).

$\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{BrO}$ (351.3) Ber. C 64.96 H 7.75 Br 22.74

13a Gef. C 65.07 H 7.75 Br 22.54

13b Gef. C 65.09 H 7.82 Br 23.01

6.1.5. **3 aus 13a**⁴⁶⁾: Zu 1.2 g (3.4 mmol) **13a** in 40 ml Dimethylformamid gab man 2.5 g (34 mmol) Lithiumcarbonat und erhitzte in einer Stickstoffatmosphäre 2 h unter Rückfluß. Nach Zugabe von 300 ml Ether wurde mit 10proz. wäbr. Natriumcarbonatlösung und schließlich mit Wasser bis zur Neutralreaktion gewaschen. Nach Einengen der über Magnesiumsulfat getrockneten Lösung hinterblieb ein brauner, kristalliner Rückstand, der durch präp. SC (4 Platten; Laufmittel Benzol/Essigester = 9:1) gereinigt wurde: 786 mg (84%) **3**, laut HPLC (Trennsäule μ -Porasil; Mobile Phase CH_2Cl_2 ; Durchfluß 2 ml/min; Detektorwellenlängen 254 und 313 nm; Retentionszeit 11 min) einheitlich. Schmp. 108–109°C (Isopentan), $[\alpha]_D^{20} = -544^\circ$ ($c = 0.06$ in Dioxan).

UV (n-Hexan): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 311.5$ (5870), 371 nm (185); Schultern bei 322 (4920), 343 (1380), 395 (127), 410 nm (55) (vgl. Abb. 1 und 2). – UV (Ether): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 315 \text{ nm}$ (5750), Schultern bei 322 (4920), 343 (1380), 370 (245), 290 (150), 414 nm (50). – UV (Methanol): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 322 \text{ nm}$ (5600) (vgl. Abb. 2). – UV (2,2,2-Trifluorethanol): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 331 \text{ nm}$ (5800) (vgl. Abb. 2). – IR (KBr): 1658, 1625, 1565 cm^{-1} (linear-konj. Cyclohexadienonsystem). – ¹H-NMR: $\delta = 0.76$ (s, 3H, 13- CH_3), 1.3 (s, 3H, 10- CH_3), 0.6–2.7 (m, ca. 23H, unspez. Gerüst-H), 6.0 (d, 1H, $J_{2,3} = 10 \text{ Hz}$, 2-H), 6.03 (d, 1H, $J_{3,4} = 6 \text{ Hz}$, 4-H), 6.98 (dd, 1H, $J_{2,3} = 10$, $J_{3,4} = 6 \text{ Hz}$, 3-H). – Spez. Drehung ($c = 0.014$ in n-Hexan): $\alpha(\lambda) = -5350$ (365), -1200 (436), -630 (546), -520 (578), -495° (589 nm). – CD ($c = 0.007$ in n-Hexan): $\Theta(\lambda) = -1800$ (362; Schulter), -61100 (311),

+ 2300 (385), + 3050 (406), + 1500 (427 nm) (vgl. Abb. 4). – CD ($c = 0.6$ in Acetonitril): $\Theta(\lambda) = -46530$ (315), Schulter: -3300 (385 nm). – CD ($c = 0.005$ in Dioxan): $\Theta(\lambda) = -59060$ (317), + 1000 (402), + 1000 (423); Schultern: -4730 (367), -1000 (387 nm).

$C_{19}H_{26}O$ (270.4) Ber. C 84.39 H 9.69 Gef. C 84.31 H 9.62

6.1.6. 3 aus 13b: Zu 130 mg (0.4 mmol) 13b in 5 ml Dimethylformamid gab man 300 mg (4.0 mmol) Lithiumcarbonat, erhitze 2 h unter Rückfluß und arbeitete wie vorstehend auf. Ausb. 72 mg (70%), Schmp. und Misch.-Schmp. mit dem vorstehend beschriebenen Produkt 108–109°C, übereinstimmende Spektren.

6.2. Bestrahlen von 3 oder 4 bei Raumtemperatur in Abwesenheit eines protischen Nucleophils

6.2.1. Präparative Bestrahlungen

6.2.1.1. Darstellung von 10 α -Androsta-2,4-dien-1-on (4): Eine Lösung von 250 mg 3 in 150 ml wasserfreiem Ether, die von einem Stickstoffstrom durchmischt wurde, bestrahlte man 2 h in einem Duranglaszylinder mit wasserdurchströmtem Kühlfinger mit dem 3000-Å-Lampensatz eines Rayonet-Reactors. Nach Abziehen des Lösungsmittels (Badtemp. 40°C) hinterblieb ein kristalliner Rückstand, der unter Rotlicht durch präp. SC aufgetrennt wurde (achtmaliges Entwickeln mit Toluol/Chloroform = 9:1 an 5 Platten). Aus der oberen von zwei dicht beieinander liegenden Substanzzonen eluierte Ether 208 mg 3, die untere Zone enthielt 33 mg eines Gemisches aus 3 und 4 im Verhältnis 1:9 (laut Eichkurve von Abschnitt 6.2.2.1). Zur vollständigen Trennung chromatographierte man 132 mg dieses Gemisches (aus mehreren Ansätzen) an 5 Platten und erhielt 98 mg reines 4 [in einem Testgemisch aus 3 und 4 (2%) ließ sich 4 in der DC noch einwandfrei neben 3 erkennen], das laut HPLC (Arbeitsbedingungen s. Abschnitt 6.1.5; Retentionszeit 13 min) einheitlich war. $[\alpha]_D^{20} = +478^\circ$ ($c = 0.03$ in Dioxan).

UV (n-Hexan): $\lambda_{max}(\epsilon) = 317$ (5230), 380 (140), 402 nm (85), Schulter bei 412 nm (36) (vgl. Abb. 1 und 3). – UV (Methanol): $\lambda_{max}(\epsilon) = 328$ nm (5100) (vgl. Abb. 3). – UV (2,2,2-Trifluorethanol): $\lambda_{max}(\epsilon) = 336$ nm (5240) (vgl. Abb. 3). – IR (Film): 1665, 1634, 1571 cm^{-1} (jeweils s, linear-konj. Cyclohexadienonsystem). – 1H -NMR: $\delta = 0.63$ (s, 3H, 13-CH₃), 1.40 (s, 3H, 10-CH₃), 0.6–2.8 (m, ca. 23 un spez. Gerüst-H), 5.81 (d, 1H, $J_{2,3} = 10$ Hz, 2-H), 6.0 (pseudo-d, 1H, $J_{3,4} = 6$ Hz, 4-H), 6.83 (dd, 1H, $J_{2,3} = 10$, $J_{3,4} = 6$ Hz, 3-H). – Spez. Drehung ($c = 0.012$ in n-Hexan): $\alpha(\lambda) = +7185$ (365), + 386 (436), + 537 (546), + 461 (578), + 429° (589 nm). – CD ($c = 0.005$ in n-Hexan): $\Theta(\lambda) = +55400$ (315), -5500 (365), -8900 (382), -7900 (403), -3400 (425 nm) (vgl. Abb. 4).

$C_{19}H_{26}O$ (270.4) Ber. C 84.39 H 9.69 Gef. C 84.21 H 9.67

6.2.1.2. Rückisomerisierung von 4 zu 3: Eine Lösung von 15.0 mg 4 in 5 ml wasserfreiem Ether gab man in ein Duranglasröhrchen (lichte Weite 1.2 cm). Nach Verschließen mit einer Gummikappe wurde das Röhrchen 30 min im Zentrum eines Rayonet-Reactors (3500-Å-Lampensatz) bestrahlt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Auftrennen des Bestrahlungsprodukts durch präp. SC [fünfmaliges Entwickeln mit Toluol/Chloroform (9:1) an 2 Platten (20 · 20 cm)] erhielt man aus der oberen von zwei dicht beieinander liegenden Zonen 9.2 mg 3 vom Schmp. und Misch.-Schmp. (mit einer authentischen Probe; vgl. Abschnitt 6.1.5) 108–109°C (Isopentan). $[\alpha]_D^{20} = -5310^\circ$ ($c = 0.004$ in n-Hexan). – UV (n-Hexan): $\lambda_{max}(\epsilon) = 311.5$ nm (5830).

6.2.2. Quantitative Bestimmung von 3 und 4 im photostationären Zustand

6.2.2.1. Ermittlung eines Eichdiagramms: Um aus der optischen Drehung von Proben unterschiedlicher Zusammensetzung an 3 und 4 auf deren Prozentgehalt schließen zu können, wurde zunächst für ca. $4 \cdot 10^{-4}$ M Testlösungen variabler, aber bekannter Zusammensetzung an 3 und 4 in n-Hexan die optische Drehung bei 365 nm und 20°C (thermostatisiert) ermittelt. Da 3 und 4 das linear polarisierte Licht der angegebenen Wellenlänge absorbieren, wurde in Vorversuchen

sichergestellt, daß die Intensität des analysierenden Lichts nicht ausreicht, um während der Meßzeit Veränderungen zu bewirken. (Daß diese Vorsicht nicht übertrieben ist, zeigt das Verhalten von **3** und **4** in der HPLC mit UV-Detektor. Während sich diese Methode hervorragend zur Analyse von Gemischen aus **3** und **4** eignet, kommt sie für eine präparative Trennung deswegen nicht in Frage, weil die Intensität des Detektormeißlichtes zur Photoepimerisierung ausreicht.) Dazu hat man die optische Drehung von **3** oder **4** in jeweils einer und derselben Lösung fünfmal hintereinander gemessen. Die apparativ bedingten Schwankungen beliefen sich auf ca. 0.2%; ein trendmäßiges Abweichen vom Anfangswert war nicht festzustellen. Die Eichkurve im aufgestellten Diagramm war eine Gerade; aus Steigung und Ordinatenabschnitt ergab sich eine Beziehung: $[\alpha]_{365}^{20} = 7185 - [\alpha]_{365}^{20}/125.5$. Die Abweichung der einzelnen Meßwerte von einer graphisch ermittelten Ausgleichsgeraden betrug maximal 0.9%, die mittlere Abweichung belief sich auf 0.4%.

6.2.2.2. Messung und Ergebnisse

6.2.2.2.1. In *n*-Hexan: $3.95 \cdot 10^{-4}$ M an **3** ($4.58 \cdot 10^{-4}$ M an **4**), bestrahlte man in der Polarimeterküvette mit 365-nm-Licht (Lichtquelle: HBO 200, Osram; Gittermonochromator: 1200 Striche/mm, Bausch & Lomb), das derart in die Küvette gelenkt wurde, daß die zurückgelegte Weglänge innerhalb der Lösung 10 cm betrug. Bei dieser Anordnung waren ca. 80% (60%) des einfallenden Lichts absorbiert worden, so daß mit erheblichen Konzentrationsgefällen an Edukt oder Produkt nicht zu rechnen war. Den Reaktionsverlauf verfolgte man durch Messen der optischen Drehung bei 365 nm und 20°C. Entsprechend wurde der Gehalt von **3** und **4** im photostationären Zustand für 313-nm-Licht ermittelt. Man ging hier von *n*-Hexan-Lösungen, $4.11 \cdot 10^{-4}$ M an **3** ($4.00 \cdot 10^{-4}$ M an **4**), aus. Da in diesem Fall wegen der intensiveren Absorption des eingestrahelten Lichts jeweils ein beträchtlicher Konzentrationsgradient für Edukt und Produkt auftritt, wurde die Küvette während der Bestrahlung häufig umgedreht. Nach 190 min (230 min) stellte man fest, daß jeweils der photostationäre Zustand erreicht worden war. Tab. 1 (s. Abschnitt 3) faßt die Ergebnisse zusammen.

6.2.2.2.2. In Acetonitril: Eine Lösung von 8.045 mg **3** in 10 ml Acetonitril bestrahlte man wie in Abschnitt 6.4.2.1 beschrieben 12 h bei Raumtemp. Das aufgearbeitete Bestrahlungsprodukt zeigte folgende Eigenschaften in *n*-Hexan: $\lambda_{\max}(\epsilon) = 311.5$ nm (5200); $[\alpha]_{365}^{20} = -3670^\circ$ ($c = 3.22 \cdot 10^{-3}$). Dies entspricht laut Eichdiagramm (vgl. Abschnitt 6.2.2.1) einer Zusammensetzung von 86.5% **3** und 13.5% **4** (vgl. Tab. 2).

In analoger Weise erhielt man nach 8 h Bestrahlen von 4.93 mg **4** in 10 ml Acetonitril ein Bestrahlungsprodukt mit nachstehenden Eigenschaften in *n*-Hexan: $\lambda_{\max}(\epsilon) = 311.5$ nm (5346); $[\alpha]_{365}^{20} = -3795^\circ$ ($c = 5.22 \cdot 10^{-3}$). Dies entspricht einer Zusammensetzung von 87.5% **3** und 12.5% **4** (vgl. Tab. 2). In beiden Fällen wurde durch HPLC eine geringfügige Verunreinigung beobachtet, die bei 254, jedoch nicht bei 313 nm absorbierte (vgl. Abschnitt 6.5.1.1).

6.2.3. Bestimmung der Quantenausbeuten für die Photoepimerisierung von **3** nach **4** sowie von **4** nach **3**

6.2.3.1. Aufbau und Eichung der Apparatur zur Bestimmung der Quantenausbeuten: s. Abschnitte 5.1.3.1 und 5.1.3.2 von Lit.^{3,5)}

6.2.3.2. Methodisches: Der Gesamtprozeß der Photoepimerisierung lautet formal



Im photostationären Zustand gilt:

$$\phi_3^E \cdot \epsilon_3 \cdot X_3^\infty = \phi_4^E \cdot \epsilon_4 \cdot X_4^\infty$$

$\phi_3^E(\phi_4^E)$ = Quantenausbeute für die Umwandlung von **3** nach **4** (**4** nach **3**)

$\epsilon_3(\epsilon_4)$ = molarer Extinktionskoeffizient von **3** (**4**)

$X_3^\infty(X_4^\infty)$ = Molenbruch von **3** (**4**) im photostationären Zustand

Entsprechend bedeuten:

$X_3^0(X_4^0)$ = Molenbruch von **3** (**4**) vor der Bestrahlung

$X_3^t(X_4^t)$ = Molenbruch von **3** (**4**) nach der Bestrahlungszeit t

Unter der Annahme, daß die Quantenausbeuten konzentrationsinvariant sind und ein Konzentrationsgradient während der Messung nicht auftritt, gilt bekanntlich⁴⁷⁾ die Beziehung

$$\ln \frac{X_4^t - X_4^0}{X_4^0 - X_4^0} = -Q_0 \cdot d \cdot K \cdot f$$

Q_0 = Quantenstromdichte [$\text{Einstein} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]

d = Schichtdicke [cm]

E = Extinktion der Reaktionslösung

$K = \phi_3^E \cdot \epsilon_3 + \phi_4^E \cdot \epsilon_4$

$$f = \int_0^t \frac{1 - 10^{-E}}{E} dt$$

Die Berechnung des Integrals f setzt voraus, daß man weiß, wie sich die Extinktion der Reaktionslösung während der Photolyse ändert.

6.2.3.3. *Messung*: Da **3** und **4** bei möglichen Reaktionswellenlängen molare Extinktionskoeffizienten vergleichbarer Größenordnung aufweisen, eignen sich ihre Absorptionsintensitäten nicht, um den chemischen Umsatz festzulegen. Die beiden Konfigurationsisomeren unterscheiden sich jedoch beträchtlich durch ihre spezifischen Werte des optischen Drehvermögens; die Zusammensetzung eines Gemisches aus **3** und **4** ist bequem und sicher zu ermitteln (vgl. Abschnitt 6.2.2). Um Drehwert und Extinktion an einer und derselben Substratlösung bestimmen zu können, wählte man 313 nm als Reaktionswellenlänge. Ca. 10^{-4} M Lösungen ergaben in beiden Meßverfahren gut ablesbare Werte.

Zu verschiedenen Zeiten t ermittelte man

- den Wert der optischen Drehung und erhielt mit Hilfe der Eichgeraden (vgl. Abschnitt 6.2.2.1) die entsprechenden Molenbrüche des interessierenden Dienons,
- die Extinktion und gelangte mit Hilfe der Trapezmethode auf graphischem Wege zur Größe des Integrals f [s].

Werte für K erhielt man durch partiellen Umsatz an jeweils drei verschiedenen Lösungen von **3** oder von **4** (s. nachstehenden Abschnitt). Q_0 leitet sich von J_0 ab (den letzteren Wert erhält man durch Aktinometrie):

$$Q_0 = J_0 \cdot \frac{10.88}{20.00} \cdot \frac{1}{L} \cdot 10^3 \quad L = \text{Avogadro-Konstante}$$

Zur weiteren Berechnung der zu den beiden Teilreaktionen gehörenden Quantenausbeuten wurden folgende Daten benutzt:

$$\epsilon_3(313 \text{ nm}) = 5860; X_3^0(313 \text{ nm}) = 0.763$$

$$\epsilon_4(313 \text{ nm}) = 5100; X_4^0(313 \text{ nm}) = 0.237$$

6.2.3.4. *Ergebnisse*: Bei allen Messungen wurde 313-nm-Licht in n-Hexan-Lösungen eingestrahlt. Die nachstehenden Angaben beziehen sich der Reihe nach auf Konzentration an jeweiligem 2,4-Cyclohexadienon, molare Extinktion im Absorptionsmaximum (311.5 nm für **3** und 317 nm für **4**), molare Extinktion bei der Reaktionswellenlänge (313 nm), spez. Drehung bei 365 nm zu Reaktionsbeginn (aus der Eichgeraden von Abschnitt 6.2.2.1 zugeordneter Prozentsatz des betreffenden Edukts), spez. Drehung bei 365 nm bei Reaktionsende (aus der Eichgeraden zugeordneter Prozentsatz des betreffenden Edukts), Bestrahlungszeit t ; zeitlicher Verlauf der Extinktion $E(\Delta t)$ bei 313 nm; Wert des Integrals f (s. Abschnitt 6.2.3.2), Lampenintensität Q_0 , K , ϕ_3^E , ϕ_4^E .

6.2.3.4.1. Bestrahlung von 3

1. Messung: $1.86 \cdot 10^{-4}$ M, 5850, 5845, -5351° (99.89%), -4177° (90.53%), 150 min; $E(0) = 2.173$, $E(30) = 2.167$, $E(60) = 2.160$, $E(90) = 2.154$, $E(120) = 2.148$, $E(150) = 2.144$; 4142.5 s, $4.319 \cdot 10^{-8}$ Einstein \cdot l $^{-1}$ \cdot s $^{-1}$, 1410.8, 0.057, 0.212.

2. Messung: $1.90 \cdot 10^{-4}$ M, 5888, 5880, -5346° (99.85%), -4724° (94.89%), 75 min; $E(0) = 2.237$, $E(15) = 2.233$, $E(30) = 2.229$, $E(45) = 2.226$, $E(60) = 2.223$, $E(75) = 2.220$; 2009.5 s, $4.319 \cdot 10^{-8}$ Einstein \cdot l $^{-1}$ \cdot s $^{-1}$, 1361.8, 0.055, 0.205.

3. Messung: $1.96 \cdot 10^{-4}$ M, 5877, 5865, -5369° (100.03%), -4070° (89.68%), 180 min; $E(0) = 2.302$, $E(45) = 2.288$, $E(90) = 2.280$, $E(135) = 2.275$, $E(180) = 2.271$; 4707.3 s, $4.276 \cdot 10^{-8}$ Einstein \cdot l $^{-1}$ \cdot s $^{-1}$, 1422.5, 0.057, 0.214.

6.2.3.4.2. Bestrahlung von 4

1. Messung: $1.24 \cdot 10^{-4}$ M, 5135, 5071, $+6916^\circ$ (97.86%), $+5456^\circ$ (86.22%), 30 min; $E(0) = 1.258$, $E(10) = 1.264$, $E(20) = 1.270$, $E(30) = 1.274$; 1344.8 s, $4.267 \cdot 10^{-8}$ Einstein \cdot l $^{-1}$ \cdot s $^{-1}$, 1487.3, 0.0598, 0.224.

2. Messung: $1.39 \cdot 10^{-4}$ M, 5170, 5087, $+6945^\circ$ (98.09%), $+4470^\circ$ (78.37%), 80 min; $E(0) = 1.414$, $E(20) = 1.420$, $E(40) = 1.426$, $E(60) = 1.432$, $E(80) = 1.438$; 3240 s, $3.127 \cdot 10^{-8}$ Einstein \cdot l $^{-1}$ \cdot s $^{-1}$, 1519, 0.061, 0.228.

3. Messung: $1.25 \cdot 10^{-4}$ M, 5180, 5095, $+6944^\circ$ (98.07%), $+4688^\circ$ (80.10%), 60 min; $E(0) = 1.270$, $E(15) = 1.276$, $E(30) = 1.281$, $E(45) = 1.286$, $E(60) = 1.291$; 2656.7 s, $3.516 \cdot 10^{-8}$ Einstein \cdot l $^{-1}$ \cdot s $^{-1}$, 1481, 0.0593, 0.223.

Mittelwerte der Quantenausbeuten aus allen Messungen: $\phi_3^E = 0.058 \pm 0.002$, $\phi_4^E = 0.218 \pm 0.007$.

6.3. Bestrahlung von 3 oder 4 bei tiefer Temperatur in Abwesenheit eines protischen Nucleophils

6.3.1. Elektronenabsorptionsspektroskopische Information

6.3.1.1. Bei Verwendung von 3: Eine $9.72 \cdot 10^{-5}$ M Lösung von 3 in n-Hexan (frisch über basisches Aluminiumoxid, Woelm, Super I, filtriert) wurde in einer quadratischen Küvette (Kantenlänge $l = 1$ cm), die mit einem Teflonstopfen verschlossen worden war und sich in einem Kupferblock⁴⁹⁾ befand, vermessen; bei Raumtemp.: $\lambda_{\max}(\epsilon) = 310$ nm (5865); bei -76°C : $\lambda_{\max}(\epsilon) = 313$ nm (6670) sowie Schultern bei 305 (6270), 324 (5334), 340 nm (2123). Anschließend bestrahlte man unter Verwendung einer besonderen Apparatur (s. Abb. 5a und 5b in Lit.¹⁷⁾ sowie Abb. 8 und 9 in Lit.⁴⁸⁾; eingestellte Wellenlänge 313 nm; Spaltweiten 10/10 mm) bei dieser Temperatur. Die nach 7, 15.5, 26.5, 40.5, 58.5, 83.5, 123.5, 173.5, 241.5 und 341.5 min gemessenen Absorptionskurven schnitten sich in einem isosbestischen Punkt [280.5 nm ($\epsilon = 2320$)], das zugehörige ED-Diagramm war linear (vgl. Abb. 16). Das neue Absorptionsmaximum lag bei 245 nm (9630) und verschwand beim Erwärmen auf Raumtemp.; stattdessen trat die ursprüngliche Absorption mit Maximum bei 310 nm (5090) wieder auf (vgl. Abb. 5). Durch DC (siebenmaliges Entwickeln mit Toluol/Chloroform = 9:1) ließ sich 4 neben hauptsächlich 3 nachweisen.

6.3.1.2. Bei Verwendung von 4: Wie vorstehend verfuhr man mit einer $8.00 \cdot 10^{-5}$ M Lösung von 4 in n-Hexan [$\lambda_{\max}(\epsilon) = 315$ nm (5170) bei Raumtemp. bzw. 317 (6050) sowie Schultern bei 312 (5870) und 330 nm (4970) bei -76°C]. Die nach 3, 7, 12, 19.5, 29.5, 43.5, 68.5, 98.5 und 128.5 min Bestrahlung bei -76°C gemessenen Absorptionskurven schnitten sich in einem isosbestischen Punkt [283 nm (1970); lineares ED-Diagramm (vgl. Abb. 17)]. Neues Absorptionsmaximum bei 245 nm (10720). Nach dem Erwärmen auf Raumtemp. $\lambda_{\max}(\epsilon) = 310$ nm (5700) (vgl. Abb. 5); Nachweis von 4 neben hauptsächlich 3 durch DC.

6.3.2. IR-Spektroskopische Information

6.3.2.1. Apparatur (s. Abb. 18): Die früher beschriebene Küvette (s. Abb. 4 von Lit.³⁵⁾) brachte man in einen mit Styropor gut isolierten Messingblock als Küvettenhalter, der nach Angaben von Prof. E. Fischer, Rehovoth, angefertigt worden war.

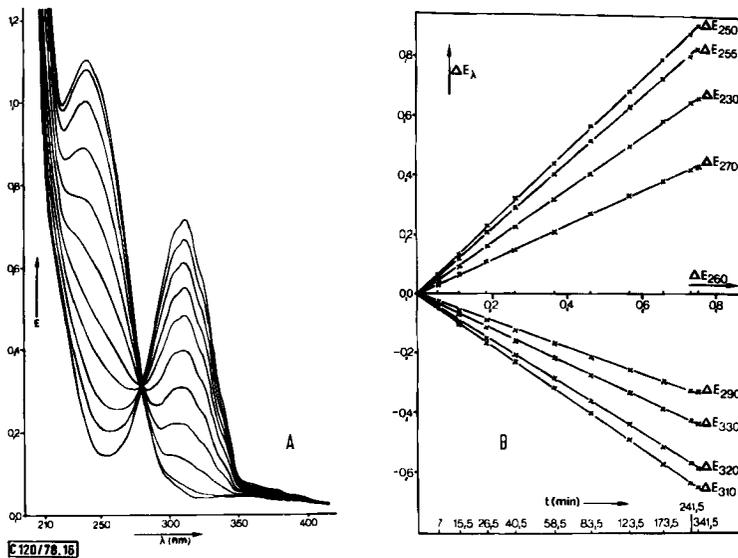


Abb. 16. Bestrahlung von 3 bei -76°C in n-Hexan mit 313-nm-Licht. A: Kurvenschar mit isobestischem Punkt bei 280.5 nm ($\epsilon = 2320$); B: lineares ED-Diagramm (vgl. Abschnitt 6.3.1.1)

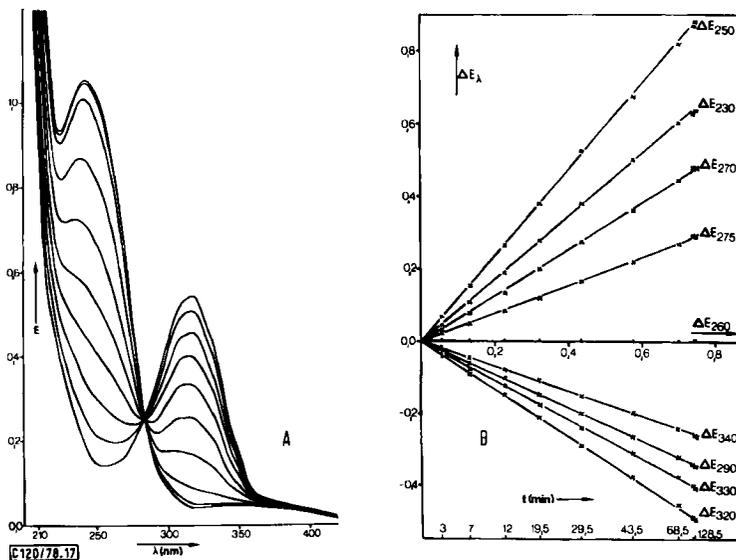


Abb. 17. Bestrahlung von 4 bei -76°C in n-Hexan mit 313-nm-Licht. A: Kurvenschar mit isobestischem Punkt bei 283 nm ($\epsilon = 1970$); B: lineares ED-Diagramm (vgl. Abschnitt 6.3.1.2)

Zur Kühlung der Küvette wurde flüssiger Stickstoff mit einer Pumpe aus dem Vorratsgefäß durch den Block gesaugt. Die Dosierung der Kühlmittelmenge geschah durch eine elektronische Regelanlage. Letztere bestand aus einer Temperaturregelleinheit [C. A. T. Controller (6261), Leeds & Northrup, Elektromax, deren Temperaturfühler (Eisen/Konstantan-Thermoelement) im

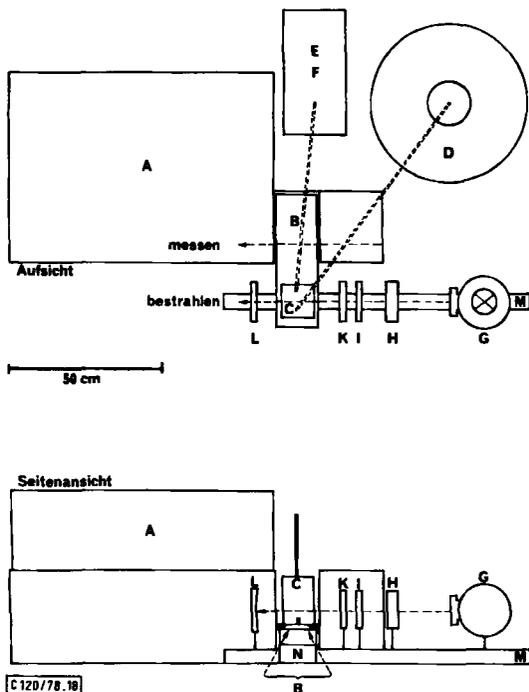


Abb. 18. Aufsicht und Seitenansicht der Apparatur zur Bestrahlung und IR-spektroskopischen Absorptionsmessung bei tiefen Temp. A: Spektrophotometer (Beckman IR 4230); B: Wechselschieber; C: isolierter, kühlbarer Messingblock zur Aufnahme der Küvette; D: Vorratsgefäß für flüssigen Stickstoff; E: Elektronische Regelung zur Dosierung der Kühlmittelmenge (wegen Details s. Abschnitt 6.3.2.1); F: Pumpe (Leybold-Heraeus Trivac S 4 A); G: Lichtquelle (Osram HBO 200); H: Wärmeschutzfilter [Quarzküvette ($\varnothing = 60$ mm; $d = 20$ mm) mit dest. Wasser gefüllt]; I: Kantenfilter: 40×40 mm (s. Text); K: Photoverschluß; L: Oberflächenkonkavspiegel (Spindler & Hoyer: $f = 150$ mm, $\varnothing = 100$ mm); M: Dreikantschiene mit Bandmaß; N: Flachreiter

Block verschraubt war] sowie einer Schaltstufe (Stromversorgungsgerät NGG 6-20, Rhode & Schwarz) mit Relais (Tris 6 A, Siemens & Halske) für einen Stromausfallfluter (NW 10 KF/4, Leybold-Heraeus). Zum Erwärmen der Küvette wurde gasförmiger Stickstoff in einer Kupferspirale erhitzt und durch den Messingblock geleitet, bis die Temp. den gewünschten Wert erreicht hatte. Um ein Beschlagen der Außenseite der Außenfenster durch Änderung des Kühlmittelflusses zu verhindern, hielt man die Fensterhalterung mit Hilfe eines Thermostaten (aus einem in die Fensterhalterung eingeschraubten Heißleiter, einem Schmitt-Trigger und einer Triac-Schaltstufe bestehend) auf 45°C .

6.3.2.2. *Messung*: Mit Hilfe des Wechselschiebers (s. Abb. 18) brachte man die Probe in Positionen, in denen bestrahlt oder gemessen werden konnte.

6.3.2.3. Ergebnisse

6.3.2.3.1. *Von 4 ausgehend*: Etwa 1 mg **4** wurde als Film ohne Verwendung eines Abstandhalters (Teflonring) zwischen zwei unprofilierte Natriumchloridplatten gebracht. Bei Raumtemp. nahm man ein Spektrum auf. Erwähnenswert sind die Banden bei 1662, 1632, 1570 (jeweils s) sowie diejenige bei 810 cm^{-1} (m). Im anschließend bei -190°C gemessenen Spektrum waren die Banden schärfer geworden, hatten ihre Lage jedoch nicht verändert (s. Abb. 19 B). Sodann bestrahlte man

bei dieser Temp. mit dem von einem Kantenfilter (WG 335, $d = 2$ mm; Schott) durchgelassenen Licht einer Quecksilberhochdrucklampe (HBO 200; Osram) und nahm nach kurzen Intervallen (10, 10, 20, 20, 40, 60 s) jeweils ein Spektrum auf. Abb. 6A zeigt den Spektrenausschnitt im Bereich der Ketenabsorption nach insgesamt 160 s Bestrahlungsdauer (ca. 3% Umsatz). Ohne weiter zu bestrahlen, wurde bei verschiedenen Temp. jeweils ein Spektrum aufgenommen. Die Abschnitte B bis E von Abb. 6 lassen deutlich erkennen, daß mit zunehmender Temp. die Bande bei 2104 cm^{-1} ab-, diejenige bei 2118 cm^{-1} zunahm. Erneutes Abkühlen der Probe auf -190°C änderte das Spektrum nicht. Bestrahlte man anschließend erneut bei -190°C , so beobachtete man, daß nach 140 s beide Banden intensiver geworden waren. Nach 5 min weiterer Bestrahlung setzte sich dieser Trend fort, und nach zusätzlichen 10 min wurde die Bande bei 2118 cm^{-1} intensiver, diejenige bei 2104 cm^{-1} nahm an Intensität ab. Nach einer Bestrahlungszeit von insgesamt 1 h belief sich der Umsatz auf ca. 35%. Danach wurde die Probe auf Raumtemp. erwärmt und hinterher wieder auf -190°C abgekühlt. Die bei beiden Temp. gemessenen IR-Spektren zeigten, daß das Keten verschwunden und daß neben zurückgebildetem 4 (Bande bei 810 cm^{-1}) auch 3 (Bande bei 820 cm^{-1}) entstanden war.

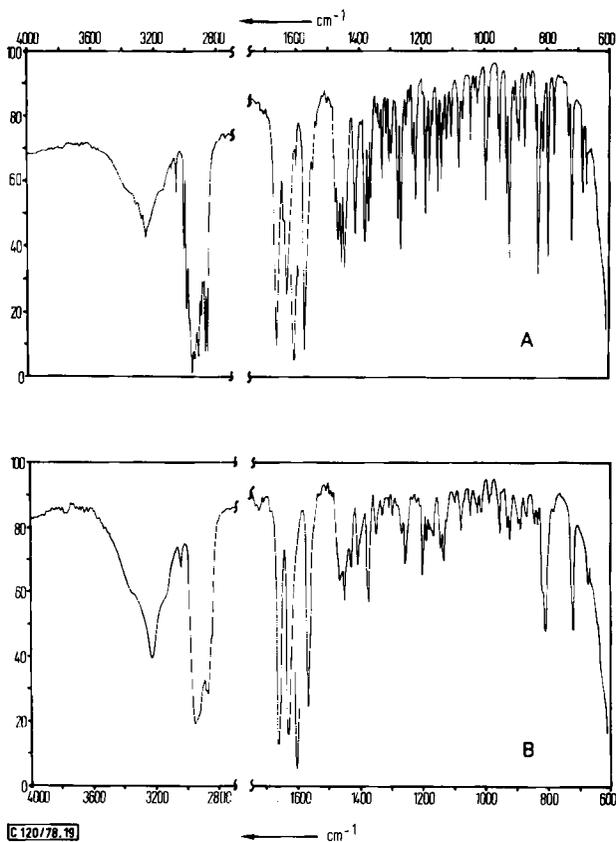


Abb. 19. IR-Spektren von Filmen der konfigurationsisomeren 2,4-Cyclohexadienone 3(A) und 4(B) bei -190°C (vgl. Abschnitt 6.3.2.3)

6.3.2.3.2. *Von 3 ausgehend*: 2 mg **3** verrieb man mit 2 Tropfen Paraffin im Achatmörser und brachte das Homogenisat zwischen zwei unprofilierte Natriumchloridplatten. Vom IR-Spektrum, das bei Raumtemp. aufgenommen worden war, sind die Banden bei 1660, 1630, 1565 (jeweils s) sowie diejenige bei 820 cm^{-1} (m) erwähnenswert. Abb. 19A zeigt das bei -190°C aufgenommene IR-Spektrum (als Film); die Banden haben ihre Lage beibehalten, sind jedoch schärfer geworden. Nach insgesamt 155 min Bestrahlung (s. Abschnitt 6.3.2.3.1) bei der tiefen Temp. lagen zwei scharfe Banden bei 2118 und 2104 cm^{-1} vor. Nach der im vorangehenden Abschnitt beschriebenen weiteren Prozedur machte man die dort erwähnten Beobachtungen mit der einen Ausnahme, daß nach stattgefundener wärmeinduzierter Cyclo-Isomerisierung von **5** nur **3** (Bande bei 820 cm^{-1}) festgestellt werden konnte.

6.4. Bestrahlen von **3** oder **4** bei Raumtemperatur in Gegenwart des protischen Nucleophils

6.4.1. Cyclohexylamin

6.4.1.1. Relativ hohe Konzentration an Cyclohexylamin

6.4.1.1.1. Formalkinetische Analyse

6.4.1.1.1.1. *Zur Messung*: Lösungen der Konfigurationsisomeren **3** oder **4** in n-Hexan bestrahlte man in einer quadratischen Küvette (Kantenlänge $l = 1\text{ cm}$), die mit einem Teflonstopfen verschlossen war und sich in einem Kupferblock⁴⁹⁾ als Halterung befand, unter Verwendung einer besonderen Bestrahlungsapparatur (s. Abb. 5a und 5b in Lit.¹⁷⁾ sowie Abb. 8 und 9 in Lit.⁴⁸⁾).

Die für die nachstehenden Untersuchungen angegebenen Daten beziehen sich der Reihe nach auf Konzentration, Spaltweiten des Monochromators und Bestrahlungsdauer.

6.4.1.1.1.2. Ergebnisse

6.4.1.1.1.2.1. *Bestrahlung von 3 mit 365-nm-Licht (313-nm-Licht)*: $1.76 \cdot 10^{-4}\text{ M}$ ($1.54 \cdot 10^{-4}\text{ M}$) an **3** und jeweils $2.44 \cdot 10^{-1}\text{ M}$ an Cyclohexylamin; 10/10; 275 min (2050 s). — Die nach 5, 12.5, 22.5, 37.5, 57.5, 83, 123, 200 und 275 min (100, 215, 350, 550, 750, 970, 1250, 1650 und 2050 s) gemessenen Absorptionskurven (s. Abb. 7A) schnitten sich jeweils in einem isobestischen Punkt [264 nm ($\epsilon = 600$)], das zugehörige ED-Diagramm (s. Abb. 7B) war linear. Bei der Untersuchung des Bestrahlungsprodukts durch DC (Benzol/Essigester = 4:1) konnte nur **6a** (vgl. Abschnitt 6.4.1.1.2.1) festgestellt werden.

6.4.1.1.1.2.2. *Bestrahlung von 4 mit 365-nm-Licht (313-nm-Licht)*: $1.86 \cdot 10^{-4}\text{ M}$ ($1.80 \cdot 10^{-4}\text{ M}$) an **4** und jeweils $2.44 \cdot 10^{-1}\text{ M}$ an Cyclohexylamin; 10/10; 229 min (2130 s). — Die nach 3, 8, 14, 23, 36, 53, 77, 112, 161 und 229 min (40, 100, 200, 350, 540, 770, 1040, 1380 und 2130 s) gemessenen Absorptionskurven (s. Abb. 8A) schnitten sich jeweils in einem isobestischen Punkt [266.5 nm ($\epsilon = 500$)], das zugehörige ED-Diagramm war linear (vgl. Abb. 8B). Bei der Untersuchung des Bestrahlungsprodukts durch DC (Benzol/Essigester = 4:1) konnte nur **6a** (vgl. Abschnitt 6.4.1.1.2.1) festgestellt werden.

6.4.1.1.2. Präparative Bestrahlung

6.4.1.1.2.1. *Bestrahlung von 3*: Eine Lösung von 84.2 mg (0.311 mmol) **3** [$\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 311.5\text{ nm}$ (5870) in n-Hexan] und 4 ml (34.9 mmol) frisch destilliertem Cyclohexylamin in 60 ml wasserfreiem Ether gab man in ein Duranglasröhrchen (lichte Weite 3 cm). Unter Durchleiten eines trockenen Stickstoffstroms wurde im Zentrum eines Rayonet-Reactors (3000-Å-Lampensatz) 85 min bestrahlt. Danach war laut DC (Benzol/Essigester = 4:1) kein Edukt, aber ein einheitliches Produkt zu erkennen. Die Reaktionslösung engte man unter wiederholtem Zusatz von Cyclohexan im Rotationsverdampfer ein. Das hinterbliebene gelbgefärbte Öl kristallisierte nach Zugabe von wenig Ether durch. Das scharf abgesaugte Kristallinat nahm man in 50 ml Ether auf und filtrierte über 2 g Aluminiumoxid. Nach Abziehen des Lösungsmittels und 3 h Trocknen bei $40^\circ\text{C}/0.02\text{ Torr}$ erhielt man 110.8 mg (96%) (3Z)-N-Cyclohexyl-1,10-seco-3,5(10)-androstadien-1-säure-amid (**6a**). Schmp. $131 - 132^\circ\text{C}$ [Petrolether ($40 - 60^\circ\text{C}$)].

UV (n-Hexan): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 228 \text{ nm}$ (5700). – UV (Ether): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 228 \text{ nm}$ (6400) (vgl. Abb. 13). – UV (Ethanol): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 228 \text{ nm}$ (6050). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.74$ (s, 3 H, 13- CH_3), 1.57 (Pseudo-s, ca. 3 H, 10- CH_3), 2.89 (m, 2 H, 2-H), 3.76 (m, 1 H, Cyclohexyl-CH), 5.48 (breit, 1 H, NH), 5.56 (m, 1 H, 3-H), 6.09 (pseudo-d, 1 H, $J = 11.4 \text{ Hz}$, 4-H). Bei zusätzlichem Einstrahlen in das Signal bei 2.89 wird m bei 5.56 zum d, $J = 11.4 \text{ Hz}$. – IR (KBr): 3280 (NH), 1647 (Amidcarbonyl), 1563 cm^{-1} (II. Amidbande). – Spez. Drehung ($c = 0.15$ in CHCl_3 bei 20°C): $\alpha(\lambda) = +360$ (365), $+215$ (436), $+120$ (546), $+100^\circ$ (589 nm).

$\text{C}_{25}\text{H}_{39}\text{NO}$ (369.6) Ber. C 81.27 H 10.64 N 3.79 Gef. C 81.20 H 10.51 N 3.74

6.4.1.1.2. *Bestrahlung von 4*: Eine Lösung von 75.6 mg (0.28 mmol) **4** [$\lambda_{\max}(\epsilon) = 317 \text{ nm}$ (5190) in n-Hexan] und 4 ml (34.9 mmol) frisch destilliertem Cyclohexylamin in 60 ml wasserfreiem Ether bestrahlte man 1 h wie vorstehend beschrieben. Nach der dort angegebenen Aufarbeitung erhielt man 98.5 mg (95%) kristallines **6a** vom Schmp. $131 - 132^\circ\text{C}$ [Petrolether ($40 - 60^\circ\text{C}$)]. Der Misch.-Schmp. mit dem vorstehend beschriebenen Amid zeigte keine Depression, die IR-Spektren waren deckungsgleich.

6.4.1.1.3. *Untersuchung auf Photoepimerisierbarkeit von 3 oder 4 bei unvollständiger Amidbildung*: 20 ml einer etherischen Lösung von **3** oder **4** (ca. $3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) und frisch destilliertem Cyclohexylamin (0.84 M) wurden jeweils unter magnetischem Rühren in einer Suprasilküvette (s. Abschnitt 6.1.3.1 von Lit.³⁵⁾) auf der optischen Bank mit 313- oder 365-nm-Licht (Lichtquelle HBO 200, Osram; Gittermonochromator 1200 Striche/mm, Bausch & Lomb, Spaltweiten 3/1 mm) bestrahlt. Den Umsatz bestimmte man durch Extinktionsmessung bei 365 nm (UV-Spektralphotometer PMQ II mit Doppelmonochromator, Zeiss). Die jeweils erhaltene Reaktionslösung wurde in folgender Weise aufgearbeitet: Abziehen des Ethers, wiederholtes Lösen des Rückstands in Cyclohexan und Einengen der Lösung zur Entfernung überschüssigen Cyclohexylamins, Chromatographie des öligen Rückstands mit Benzol/Essigester (9:1) an einer 20 · 20-cm-Kieselgelplatte. Das fertige Chromatogramm zeigte 2 Zonen, deren Inhalte mit Ether eluiert wurden. Nach Filtrieren, Abziehen des Lösungsmittels und Trocknen des jeweiligen Rückstands (3 h bei 0.02 Torr) charakterisierte man die erhaltenen Substanzen spektroskopisch. Die Drehwerte der zurückgewonnenen 2,4-Cyclohexadienone (obere Zone) waren innerhalb der Fehlergrenze ($\pm 1\%$) mit denjenigen der jeweils eingesetzten Edukte identisch. Eine evtl. Auftrennung von **3** und **4** während der Aufarbeitung war in einem Blindversuch ausgeschlossen worden. Die Identität von **6a** (vgl. Abschnitt 6.4.1.1.2.1) in der unteren Zone wurde durch Misch.-Schmp. und IR-Spektren nach Umkristallisieren aus Petrolether ($40 - 60^\circ\text{C}$) sichergestellt.

Die nachstehenden Daten beziehen sich der Reihe nach auf Konzentration an **3** oder **4**, Angabe des vielfachen Überschusses an Cyclohexylamin, Wellenlänge des eingestrahlteten Lichts, Bestrahlungsdauer, Umsatz; Substanzmenge der oberen Zone, spez. Drehung bei 20°C und 365 nm in n-Hexan (Konzentration in g/100 ml), UV (n-Hexan): $\lambda_{\max}(\epsilon)$; Substanzmenge der unteren Zone, spez. Drehung bei 20°C und 589 nm in Chloroform (Konzentration in g/100 ml), UV (Ethanol), $\lambda_{\max}(\epsilon)$.

6.4.1.1.3.1. Für **3**

1. *Messung*: $2.95 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, 285 fach, 365 nm, 14 h, 67%; 4.1 mg, -5370° ($c = 0.006$), 311.5 nm (5800); 13 mg, $+100^\circ$ ($c = 0.15$), 228 nm (6100).

2. *Messung*: $3.05 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, 276 fach, 313 nm, 42 h, 67%; 4.2 mg, -5300° ($c = 0.012$), 311.5 nm (5760); 13 mg, $+99^\circ$ ($c = 0.16$), 228 nm (6020).

6.4.1.1.3.2. Für **4**

1. *Messung*: $3.10 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, 271 fach, 365 nm, 10 h, 70%; 4.3 mg, $+6900^\circ$ ($c = 0.004$), 317 nm (5143); 14 mg, $+100^\circ$ ($c = 0.10$), 228 nm (6050).

2. Messung: $3.15 \cdot 10^{-3}$ M, 267fach, 313 nm, 30 h, 68%; 4.5 mg, + 6930° ($c = 0.006$), 317 nm (5190); 14 mg, + 101° ($c = 0.12$), 228 nm (6030).

Eingesetztes **4** zeigte vor der Bestrahlung folgende Werte: $\lambda_{\max}(\epsilon) = 317$ nm (5185); $[\alpha]_{365}^{20} = +6965^\circ$ in n-Hexan.

6.4.1.2. Relativ niedrige Konzentration an Cyclohexylamin

6.4.1.2.1. Formalkinetische Analyse

6.4.1.2.1.1. Zur Messung: vgl. Abschnitt 6.4.1.1.1.1

6.4.1.2.1.2. Ergebnisse

6.4.1.2.1.2.1. Bestrahlung von **3** mit 365-nm-Licht: $5.69 \cdot 10^{-5}$ M an **3** und $1.40 \cdot 10^{-3}$ M an Cyclohexylamin; 10/10; 280 min. — Die nach 7.5, 17.5, 28.5, 40, 53, 70, 89, 120, 180, 280 min gemessenen Absorptionskurven (s. Abb. 9A) schnitten sich in isosbestischen Punkten [218 (3300) sowie 299.5 nm (5250)], das zugehörige ED-Diagramm (s. Abb. 9B) war linear. Das Bestrahlungsprodukt wies ein Absorptionsmaximum bei 273 nm ($\epsilon = 24300$) auf. Bei seiner Untersuchung durch DC (Benzol/Essigester = 4:1) fand man neben wenig **6a** (vgl. Abschnitt 6.4.1.1.2.1) das konstitutionsisomere Amid **7a** (vgl. Abschnitt 6.4.1.2.2.1).

6.4.1.2.1.2.2. Bestrahlung von **3** mit 313-nm-Licht: $5.69 \cdot 10^{-5}$ M an **3** und $1.40 \cdot 10^{-3}$ M an Cyclohexylamin; 10/10; 175 min. — Die nach 50, 110, 180, 280, 420, 620, 920, 1520, 3020, 6020 und 10500 s gemessenen Absorptionskurven (s. Abb. 10A) schnitten sich nicht in einem isosbestischen Punkt; im Gegensatz zum ED-Diagramm war das zugehörige EDQ-Diagramm linear (s. Abb. 10B und C). Das Bestrahlungsprodukt wies ein Absorptionsmaximum bei 268 nm ($\epsilon = 27700$) auf. Seine DC-Untersuchung [fünfmaliges Entwickeln mit Petrolether (40–60°C)/Essigester (9:1)] ließ die Amide **6a** (vgl. Abschnitt 6.4.1.1.2.1), **16**, **15**, **14** (vgl. Abschnitt 6.4.1.2.2.3) und **7a** (vgl. Abschnitt 6.4.1.2.2.1) (nach steigendem R_F -Wert geordnet) erkennen, wobei **15** und **16** die Hauptmenge ausmachten.

6.4.1.2.1.2.3. Bestrahlung von **4** mit 365-nm-Licht: $5.68 \cdot 10^{-5}$ M an **4** und $3.49 \cdot 10^{-3}$ M an Cyclohexylamin; 10/10; 212.5 min. — Die nach 3, 7.5, 13.5, 21.5, 33.5, 49.5, 71.5, 98.5, 140.5 und 212.5 min gemessenen Absorptionskurven (s. Abb. 11A) schnitten sich in einem isosbestischen Punkt [301 nm ($\epsilon = 4200$)], das zugehörige ED-Diagramm war linear (s. Abb. 11B). Das Bestrahlungsprodukt wies ein Absorptionsmaximum bei 273 nm ($\epsilon = 22000$) auf. Bei seiner Untersuchung durch DC erhielt man das unter Abschnitt 6.4.1.2.1.2.1 beschriebene Ergebnis.

6.4.1.2.1.2.4. Bestrahlung von **4** mit 313-nm-Licht: $5.80 \cdot 10^{-5}$ M an **4** und $3.49 \cdot 10^{-3}$ M an Cyclohexylamin; 10/10; 117 min. — Die nach 0.5, 1.2, 2.2, 3.7, 6, 9, 13, 21, 57 und 117 min gemessenen Absorptionskurven (s. Abb. 12A) schnitten sich nicht in einem isosbestischen Punkt; im Gegensatz zum ED-Diagramm war das EDQ-Diagramm linear (s. Abb. 12B u. C). Das Bestrahlungsprodukt zeigte ein Absorptionsmaximum bei 268 nm ($\epsilon = 25500$). Durch DC erhielt man das unter Abschnitt 6.4.1.2.1.2.2 beschriebene Ergebnis.

6.4.1.2.2. Präparative Bestrahlung

6.4.1.2.2.1. Bestrahlung von **3**: Eine Lösung von 117 mg (0.43 mmol) **3** und 0.08 ml (0.67 mmol) frisch destilliertem Cyclohexylamin in 150 ml wasserfreiem Ether, die von einem Stickstoffstrom durchmischt wurde, bestrahlte man 1 h in einer Duranglasapparatur, die von einem mit einer Filterlösung (200 mg 2,7-Dimethyl-3,6-diaza-1,6-cycloheptadien-perchlorat in 2 l Wasser; Schichtdicke 1 cm) gefüllten Gefäß umgeben war, mit dem 3500-Å-Lampensatz eines Rayonet-Reactors. DC-Untersuchung (Benzol/Essigester = 4:1) zeigte, daß das Edukt verschwand und die beiden Amide **6a** und **7a** nebeneinander auftraten. Nach Abziehen des Lösungsmittels verblieb ein gelbliches Öl, das durch präp. SC (Benzol/Essigester = 4:1) aufgetrennt wurde. Aus der unteren von zwei Zonen eluierte man mit Ether 45 mg (28%) kristallines **6a** vom Schmp. 129–132°C

und $[\alpha]_D^{20} = +99.5^\circ$ ($c = 0.12$ in Chloroform). Das IR-Spektrum (KBr) war mit demjenigen einer authentischen Vergleichsprobe von **6a** (vgl. Abschnitt 6.4.1.1.2.1) deckungsgleich. Aus der oberen Zone wurden 109 mg (68%) (nach 10 h Trocknen bei $40^\circ\text{C}/0.02$ Torr) Amid **7a** als amorphes Pulver isoliert, das sich in der HPLC (n-Hexan/Essigester = 3:1 auf μ -Porasil; Pumpleistung 2.5 ml/min; Detektorwellenlängen 254 und 280 nm; Retentionszeit 6.3 min) als einheitlich erwies.

UV (n-Hexan): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 274$ nm (27 500). – UV (Ether): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 273$ nm (30 300) (s. Abb. 13). – IR (KBr): 3290 (m, NH), 1642 und 1626 (s, Amidcarbonyl), 1537 (II. Amidbande), 819 cm^{-1} [m, (Z)-CH=CH-]. – $^1\text{H-NMR}$ (s. Abb. 14 und Tab. 3). – Spez. Drehung ($c = 0.06$ in Chloroform bei 20°C): $\alpha(\lambda) = -950$ (365), -480 (436), -253 (546), -217 (578), -214° (589 nm).

$\text{C}_{25}\text{H}_{39}\text{NO}$ (369.6) Ber. C 81.27 H 10.64 N 3.79 Gef. C 81.13 H 10.39 N 3.72

Das Verhältnis der konstitutionsisomeren Amide **6a** und **7a** verschob sich weiter zugunsten von **7a**, wenn man das Cyclohexylamin portionsweise zugab. Man ging so vor, daß man zu einer Lösung von 182 mg (0.67 mmol) **3** in 300 ml wasserfreiem Ether jeweils 5 ml einer Lösung von 0.12 ml (insgesamt 1.05 mmol) Cyclohexylamin in 50 ml wasserfreiem Ether hinzufügte und, nach 5 min Durchleiten eines Stickstoffstroms im Dunkeln, anschließend 10 min bestrahlte. Nach der Aufarbeitung (präp. SC an 2 Platten, sonst wie oben) fielen 23 mg Amid **6a** (9.2%) und 210 mg Amid **7a** (84%) an.

6.4.1.2.2. *Bestrahlung von 4*: Eine Lösung von 20.6 mg ($7.62 \cdot 10^{-2}$ mmol) **4** und 0.02 ml (0.18 mmol) frisch destilliertem Cyclohexylamin in 30 ml wasserfreiem Ether wurde wie unter Abschnitt 6.4.1.2.2.1 beschrieben 20 min bestrahlt. Das vom Lösungsmittel befreite Reaktionsprodukt wurde durch präp. SC (Benzol/Essigester = 4:1; 20 · 20-cm-Platten) aufgetrennt. Aus der oberen von 2 Zonen eluierte man mit Ether 17.9 mg (63.6%) Amid **7a**, $[\alpha]_D^{20} = -212^\circ$ ($c = 0.06$ in Chloroform bei 23°C). UV (n-Hexan): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 274$ nm (27 300). – Das IR-Spektrum war mit demjenigen von **7a**, das aus **3** (vgl. Abschnitt 6.4.1.2.2.1) erhalten worden war, deckungsgleich. Aus der unteren Zone wurden 9.1 mg (32%) des Amids **6a** isoliert, Schmp. $128 - 132^\circ\text{C}$ (Petrolether ($40 - 60^\circ\text{C}$)), $[\alpha]_D^{20} = +99^\circ$ ($c = 0.09$ in Chloroform bei 23°C). – Das IR-Spektrum war mit demjenigen von **6a**, das aus **3** (vgl. Abschnitt 6.4.1.1.2.1) oder aus **4** (vgl. Abschnitt 6.4.1.1.2.2) erhalten worden war, deckungsgleich.

6.4.1.2.2.3. *Bestrahlung von 7a*: Eine Lösung von 199 mg (0.59 mmol) **7a** in 150 ml wasserfreiem Ether bestrahlte man 4 h mit dem 3000-Å-Lampensatz und ohne Filterlösung, sonst wie unter Abschnitt 6.4.1.2.2.1 beschrieben. Das nach Abziehen des Lösungsmittels verbliebene farblose Öl wurde durch präp. SC [achtmaliges Entwickeln mit Petrolether ($40 - 60^\circ\text{C}$)/Essigester (9:1) an 2 Platten] getrennt. Der Substanzinhalt der vier erhaltenen Zonen wurde in der Reihenfolge zunehmender Laufstrecken mit Ether eluiert:

1. Zone: 79 mg (40%) kristallines Material vom Schmp. $175 - 179^\circ\text{C}$, das laut DC [viermaliges Entwickeln mit Petrolether ($40 - 60^\circ\text{C}$)/Essigester (9:1)] geringfügig durch **15** verunreinigt war. Nach Umkristallisieren aus Ether erhielt man 54 mg laut DC einheitliches **16**. Schmp. $180 - 182^\circ\text{C}$. – UV (n-Hexan): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 268$ nm (36 300); Schultern bei 261 (30 000) und 273 nm (33 000). – UV (Ether): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 268$ nm (39 000). – IR (KBr): 3310 (s, NH), 1645 (s, Amidcarbonyl), 1534 (s, II. Amidbande), 975 und 970 cm^{-1} [m, (E)-CH=CH-]. – $^1\text{H-NMR}$ (s. Abb. 14 und Tab. 3). – Spez. Drehung ($c = 0.10$ in Chloroform bei 20°C): $\alpha(\lambda) = +178$ (365), $+99$ (436), $+55$ (546), $+48$ (578), $+45^\circ$ (589 nm).

2. Zone: 57 mg (29%) eines amorphen Pulvers mit $\epsilon = 28000$ bei 270.5 nm in n-Hexan, das laut DC (s. o.) durch Spuren aus den beiden Nachbarzonen verunreinigt war. Nach erneuter präp. SC (s. o.) erhielt man 54 mg laut DC einheitliches **15**. – UV (n-Hexan): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 270.5$ nm (30 000). – UV (Ether): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 270$ nm (32 400). – IR (KBr): 3280 (m, NH), 1650 (s, Amidcarbonyl), 1542 (s, II. Amidbande), 976 cm^{-1} [m, (E)-CH=CH-]. – $^1\text{H-NMR}$ (s. Abb. 14 und

Tab. 3). — Spez. Drehung ($c = 0.11$ in Chloroform bei 20°C): $\alpha(\lambda) = -395$ (365), -210 (436), -112 (546), -97 (578), -93° (589 nm).

3. Zone: 29 mg (14%) kristallines Material vom Schmp. $140-150^\circ\text{C}$, das laut DC (s. o.) durch Spuren aus beiden Nachbarzonen verunreinigt war. DC-einheitliches **14** (25 mg) erhielt man durch Umkristallisieren aus Petrolether ($40-60^\circ\text{C}$). Schmp. $170-172^\circ\text{C}$ (die beträchtliche Erhöhung des Schmp. war offensichtlich auch auf eine Modifikationsänderung zurückzuführen). — UV (n-Hexan): λ_{max} (ϵ) = 272 nm (29000). — UV (Ether): λ_{max} (ϵ) = 271 nm (31 200). — IR (KBr): 3280 (s, NH), 1644 und 1636 (s, Amidcarbonyl), 1544 (s, II. Amidbande), 820 cm^{-1} [m, (Z)-CH=CH-]. — $^1\text{H-NMR}$ (s. Abb. 14 und Tab. 3). — Spez. Drehung ($c = 0.04$ in Chloroform bei 20°C): $\alpha(\lambda) = -930$ (365), -366 (436), -177 (546), -152 (578), -142° (589 nm).

4. Zone: 15 mg (7.5%) Edukt mit $\epsilon = 26200$ bei 274 nm; nach DC (s. o.) mit Spuren des Amids **14** verunreinigt. Die Identität dieser Probe, auf deren weitere Reinigung man verzichtete, wurde durch Vergleich ihres IR-Spektrums mit demjenigen von **7a** (vgl. Abschnitt 6.4.1.2.2.1) sichergestellt.

$\text{C}_{25}\text{H}_{39}\text{NO}$ (369.6) Ber. C 81.27 H 10.64 N 3.79

Amid **14**: Gef. C 81.44 H 10.46 N 3.77

Amid **15**: Gef. C 81.49 H 10.84 N 3.62

Amid **16**: Gef. C 81.52 H 10.74 N 3.74

6.4.1.2.3. *Untersuchung experimenteller Faktoren, die 7a vor 6a begünstigen*: Die nachstehenden Bestrahlungen wurden bei Raumtemperatur mit 365-nm-Licht auf der optischen Bank vorgenommen, Lichtquelle HBO 200, Osram. Licht der angegebenen Wellenlänge wurde von einem Gittermonochromator, Bausch & Lomb, 1200 Striche/mm, selektiert; eingestellte Spaltweiten 5/3 mm. Die Bestrahlungslösung befand sich in einer quadratischen Suprasilküvette (Kantenlänge 1×1 cm) und wurde während der Reaktion magnetisch gerührt. Die Ausbeute an gebildetem **7a** (vgl. Abschnitt 6.4.1.2.2.1) bestimmte man durch Extinktionsmessung bei 274 nm (für n-Hexan-Lösungen) bzw. 273 nm (für etherische Lösungen) mit einem PMQ II-Spektralphotometer, Zeiss, mit Doppelmonochromator. Für Extinktionen <10000 wurde die Absorptionsintensität des konstitutionsisomeren Amids **6a** (vgl. Abschnitt 6.4.1.1.2.1) bei diesen Wellenlängen ($\epsilon = 100$) berücksichtigt. Es wurde jeweils solange bestrahlt, bis die Absorptionsintensität bei der Meßwellenlänge konstant blieb.

6.4.1.2.3.1. *Unterschiedliche Konzentration an Cyclohexylamin*: Alle Bestrahlungen wurden bei einem Photostrom von 1.6 mA (Photoelement S 50, B. Lange) in n-Hexan ausgeführt. Die nachstehenden Angaben beziehen sich der Reihe nach auf Konzentration an **3** oder **4** (M), Konzentration an Cyclohexylamin, Extinktion bei 311.5 nm (für **3**) oder bei 317 nm (für **4**), Extinktion bei 274 nm (für **7a**), Bestrahlungsdauer, Ausb. an **7a**.

6.4.1.2.3.1.1. Bestrahlung von **3**

1. Messung: $8.29 \cdot 10^{-5}$, $6.98 \cdot 10^{-4}$, 5840, 24 230, 150 min, 88.1%

2. Messung: $5.69 \cdot 10^{-5}$, $1.40 \cdot 10^{-3}$, 5840, 24 240, 90 min, 88.1%

3. Messung: $8.29 \cdot 10^{-5}$, $3.49 \cdot 10^{-3}$, 5840, 21 930, 90 min, 79.7%

4. Messung: $7.51 \cdot 10^{-5}$, $1.40 \cdot 10^{-2}$, 5820, 14 900, 90 min, 54.2%

5. Messung: $8.29 \cdot 10^{-5}$, $2.79 \cdot 10^{-2}$, 5840, 8 430, 90 min, 30.4%

6. Messung: $2.53 \cdot 10^{-4}$, $6.98 \cdot 10^{-2}$, 5880, 2 290, 90 min, 8.0%

7. Messung: $2.53 \cdot 10^{-4}$, $1.40 \cdot 10^{-1}$, 5880, 870, 90 min, 2.4%

8. Messung: $1.54 \cdot 10^{-4}$, $2.44 \cdot 10^{-1}$, 5830, 377, 90 min, 1.0%

Mit Ausnahme der letzten Messung, wo nur **6a** festgestellt werden konnte, ließen sich in allen anderen Fällen **6a** und **7a** durch DC (Benzol/Essigester = 4:1) nachweisen.

6.4.1.2.3.1.2. *Bestrahlung von 4*

1. *Messung:* $7.35 \cdot 10^{-5}$, $6.98 \cdot 10^{-4}$, 5180, 24040, 90 min, 87,4%
2. *Messung:* $7.35 \cdot 10^{-5}$, $3.49 \cdot 10^{-3}$, 5180, 22050, 60 min, 80,2%
3. *Messung:* $7.35 \cdot 10^{-5}$, $1.40 \cdot 10^{-2}$, 5180, 14970, 60 min, 54,4%

6.4.1.2.3.2. *Unterschiedliche Intensität an 365-nm-Licht:* Bestrahlt wurden etherische Lösungen bei Raumtemp. Die nachstehenden Angaben beziehen sich der Reihe nach auf Abstand zwischen Probe und Austrittsspalt des Monochromators, Stärke des Photostroms am Ort der Probe, Konzentration an **3**, Konzentration an Cyclohexylamin, Extinktion des Edukts bei 314 nm, Extinktion des Produkts bei 274 nm, Bestrahlungsdauer, Ausb. an **7a**.

1. *Messung:* 10 cm, 1.6 mA, $7.62 \cdot 10^{-5}$, $1.21 \cdot 10^{-4}$, 5790, 27770, 150 min, 91,7%
2. *Messung:* 60 cm, 0.16 mA, $8.26 \cdot 10^{-5}$, $1.21 \cdot 10^{-4}$, 5760, 27830, 24 h, 91,8%

6.4.1.2.4. *Bestimmung der Quantenausbeuten für die Bestrahlung von 3 oder 4 mit 365- oder 313-nm-Licht in Gegenwart unterschiedlicher Cyclohexylamin-Konzentrationen*

6.4.1.2.4.1. *Aufbau und Eichung der Apparatur zur Bestimmung der Quantenausbeuten:* s. Abschnitte 5.1.3.1 und 5.1.3.2 von Lit.³⁵⁾.

6.4.1.2.4.2. *Methodisches:* Die Quantenausbeuten für den lichtinduzierten Abbau von **3** oder **4** in Gegenwart von Cyclohexylamin zu bestimmen, ist unproblematisch, falls hierbei nur das Amid **6a** entsteht. Dieses Produkt absorbiert bei der Reaktionswellenlänge 313 nm nicht. In dem Maß, wie mit abnehmender Konzentration an Cyclohexylamin das Amid **7a** auftritt, gilt diese Vereinfachung nicht mehr. Die in üblicher Weise ermittelten Quantenausbeuten bedürfen dann einer Korrektur, weil das auf Kosten von **6a** entstehende Amid **7a** bei 313 nm absorbiert ($\epsilon = 690$) und dadurch einen geringeren Edukturnsatz vortäuscht. Das übliche Verfahren zur Bestimmung der durch **7a** verursachten Restabsorption – Messung von E_{313} nach vollständigem Dienonabbau – ist nicht anwendbar, da **7a** unter diesen Bedingungen weiterreagiert (vgl. Abschnitt 6.4.1.2.2.3). Diese Folgereaktion tritt jedoch erst nach ca. 50proz. Edukturnsatz meßbar in Erscheinung.

Da bei den einschlägigen Messungen der Quantenausbeuten ein Umsatz von $> 30\%$ nicht wesentlich überschritten wurde, ließ sich folgende Korrektur vornehmen: Der jeweiligen Cyclohexylamin-Konzentration einer Quantenausbeutebestimmung ordnete man den entsprechenden Anteil von **7a** zu (s. Abschnitt 6.4.1.2.3.1.1) und berechnete dessen Extinktion E_{313} für den Fall des vollständigen Dienonumsatzes. Die zunächst erhaltene, unkorrigierte Quantenausbeute (ϕ_u) wurde durch den Faktor $f_k = E_0/(E_0 - E_R)$ korrigiert und lieferte die korrigierte Quantenausbeute (ϕ_k). Dabei bedeuten: E_0 = Extinktion bei 313 nm vor der Messung; E_R = berechnete Restextinktion von **7a** bei 313 nm.

6.4.1.2.4.3. *Ergebnisse:* Die nachstehenden Angaben beziehen sich der Reihe nach auf Konzentration an jeweiligem 2,4-Cyclohexadienon, molarer Überschuß von Cyclohexylamin, Extinktion (molar) zu Reaktionsbeginn bei der Wellenlänge des eingestrahnten Lichts, Bestrahlungszeit t , Umsatz in %, verwendete Lichtintensität J_0 , Prozentgehalt von **7a** (s. Abschnitt 6.4.1.2.3.1.1), E_R (vgl. vorangehenden Abschnitt), ϕ_u , ϕ_k (Mittelwert aus 5 partiellen Umsätzen an einer Lösung).

6.4.1.2.4.3.1. *Bestrahlung von 3 mit 313-nm-Licht in n-Hexan*

1. *Messung:* $1.51 \cdot 10^{-4}$ M, 4,6, 1.772 (5852), 100 min, 21, $3.83 \cdot 10^{13}$ Quanten \cdot s $^{-1}$, 88, 0.184, 0.156, 0.174 ± 0.002
2. *Messung:* $1.51 \cdot 10^{-4}$ M, 9,2, 1.771 (5849), 100 min, 23,5, $3.85 \cdot 10^{13}$ Quanten \cdot s $^{-1}$, 87, 0.182, 0.175, 0.195 ± 0.002
3. *Messung:* $1.51 \cdot 10^{-4}$ M, 23, 1.771 (5849), 100 min, 25, $3.87 \cdot 10^{13}$ Quanten \cdot s $^{-1}$, 79, 0.165, 0.187, 0.206 ± 0.002

4. Messung: $1.51 \cdot 10^{-4}$ M, 46, 1.770 (5845), 100 min, 26, $3.89 \cdot 10^{13}$ Quanten \cdot s $^{-1}$, 69, 0.144, 0.193, 0.210 ± 0.002

5. Messung: $1.51 \cdot 10^{-4}$ M, 92, 1.770 (5845), 100 min, 26.5, $3.83 \cdot 10^{13}$ Quanten \cdot s $^{-1}$, 54, 0.104, 0.200, 0.213 ± 0.002

6. Messung: $1.51 \cdot 10^{-4}$ M, 138, 1.769 (5842), 100 min, 27, $3.87 \cdot 10^{13}$ Quanten \cdot s $^{-1}$, 41, 0.084, 0.202, 0.212 ± 0.002

7. Messung: $1.51 \cdot 10^{-4}$ M, 184, 1.771 (5849), 100 min, 32, $3.83 \cdot 10^{13}$ Quanten \cdot s $^{-1}$, 30, 0.062, 0.206, 0.214 ± 0.002

8. Messung: $1.35 \cdot 10^{-4}$ M, 259, 1.580 (5861), 75 min, 22, $3.47 \cdot 10^{13}$ Quanten \cdot s $^{-1}$, 24, 0.045, 0.214, 0.220 ± 0.001

9. Messung: $1.85 \cdot 10^{-4}$ M, 383, 2.156 (5877), 75 min, 20, $4.12 \cdot 10^{13}$ Quanten \cdot s $^{-1}$, 8, 0.020, 0.210, 0.212 ± 0.003

10. Messung: $1.72 \cdot 10^{-4}$ M, 1017, 1.996 (5796), 75 min, 21, $4.12 \cdot 10^{13}$ Quanten \cdot s $^{-1}$, 1.5, 0.004, 0.210, 0.210 ± 0.003

6.4.1.2.4.3.2. Bestrahlung von **3** mit 365-nm-Licht in Ether: $3.086 \cdot 10^{-3}$ M, 272, 1.489 (241), 15 h, 28, $7.90 \cdot 10^{13}$ Quanten \cdot s $^{-1}$, 0, 0, 0, 0.238 ± 0.002 .

6.4.1.2.4.3.3. Bestrahlung von **4** mit 313-nm-Licht in n-Hexan

1. Messung: $1.43 \cdot 10^{-4}$ M, 9, 1.367 (5111), 75 min, 24.5, $3.47 \cdot 10^{13}$ Quanten \cdot s $^{-1}$, 88, 0.163, 0.251, 0.285 ± 0.005

2. Messung: $1.58 \cdot 10^{-4}$ M, 35, 1.620 (5118), 75 min, 24, $3.44 \cdot 10^{13}$ Quanten \cdot s $^{-1}$, 74, 0.162, 0.288, 0.320 ± 0.002

3. Messung: $1.73 \cdot 10^{-4}$ M, 60, 1.771 (5113), 75 min, 23, $3.46 \cdot 10^{13}$ Quanten \cdot s $^{-1}$, 61, 0.146, 0.292, 0.318 ± 0.003

4. Messung: $1.73 \cdot 10^{-4}$ M, 80, 1.770 (5110), 75 min, 23.5, $3.46 \cdot 10^{13}$ Quanten \cdot s $^{-1}$, 54, 0.129, 0.297, 0.320 ± 0.005

5. Messung: $1.73 \cdot 10^{-4}$ M, 121, 1.765 (5095), 75 min, 24.5, $3.46 \cdot 10^{13}$ Quanten \cdot s $^{-1}$, 41, 0.098, 0.310, 0.328 ± 0.002

6. Messung: $1.73 \cdot 10^{-4}$ M, 161, 1.766 (5098), 75 min, 24.5, $3.46 \cdot 10^{13}$ Quanten \cdot s $^{-1}$, 30, 0.072, 0.312, 0.325 ± 0.002

7. Messung: $1.48 \cdot 10^{-4}$ M, 236, 1.528 (5160), 75 min, 29, $3.47 \cdot 10^{13}$ Quanten \cdot s $^{-1}$, 23, 0.047, 0.318, 0.328 ± 0.006

8. Messung: $1.31 \cdot 10^{-4}$ M, 534, 1.359 (5162), 76 min, 31.5, $3.47 \cdot 10^{13}$ Quanten \cdot s $^{-1}$, 11, 0.020, 0.312, 0.316 ± 0.003

9. Messung: $1.36 \cdot 10^{-4}$ M, 1286, 1.416 (5194), 75 min, 30, $7.90 \cdot 10^{13}$ Quanten \cdot s $^{-1}$, 1.5, 0.003, 0.314, 0.315 ± 0.005

6.4.1.2.4.3.4. Bestrahlung von **4** mit 365-nm-Licht in Ether: $3.37 \cdot 10^{-3}$ M, 260, 1.611 (239), 450 min, 19.5, $7.90 \cdot 10^{13}$ Quanten \cdot s $^{-1}$, 0, 0, 0, 0.341 ± 0.005 .

6.4.2. 2,2,2-Trifluorethanol

6.4.2.1. Polarimetrische Produktanalyse: Eine Lösung von 12.1 mg **3** in 20 ml 2,2,2-Trifluorethanol bestrahlte man unter magnetischem Röhren in einer Suprasilküvette (vgl. unter Abschnitt 5.1.3.1 von Lit.³⁵⁾ 5 h bei Raumtemp. auf der optischen Bank (Lichtquelle HBO 200, Osram; Gittermonochromator 1200 Striche/mm, Bausch & Lomb; eingestellte Wellenlänge 365 nm; Spaltweiten 3.5/3 mm). Die Umsetzung wurde durch Extinktionsmessung bei 390 nm verfolgt. Im Verlauf der Umsetzung nahm der Wert von $\epsilon = 239$ um 18% ab. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. und Reinigung des öligen Bestrahlungsprodukts durch DC [zweimaliges Entwickeln mit Petrolether (40–60°C)/Essigester (9:1) an einer 20 · 20-cm-Kieselgelplatte] erhielt man 7.8 mg eines Gemisches aus **3** und **4** [$\lambda_{\max}(\epsilon) = 213$ nm (5690) in n-Hexan; $[\alpha]_{365}^{20} = -3681^\circ$ ($c = 0.004$ in n-Hexan)]. Die Zusammensetzung des Epimerengemisches wurde mit Hilfe der Eichgeraden

(vgl. Abschnitt 6.2.2.1) zu 86.6% **3** und 13.4% **4** bestimmt (vgl. Tab. 2). In analoger Weise bestrahlte man 10.1 mg **4**. Nach 7.5 h hatte die Extinktion bei 390 nm um 64% des ursprünglichen Wertes ($\epsilon = 52$) abgenommen. Chromatographische Reinigung lieferte 7.3 mg eines Gemisches aus **3** und **4** [λ_{max} (ϵ) = 312 nm (5727) in n-Hexan; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -3678^\circ$ ($c = 0.005$ in n-Hexan)]. Das Epimerengemisch enthielt zu 86.6% **4** und zu 13.4% **3** (vgl. Tab. 2).

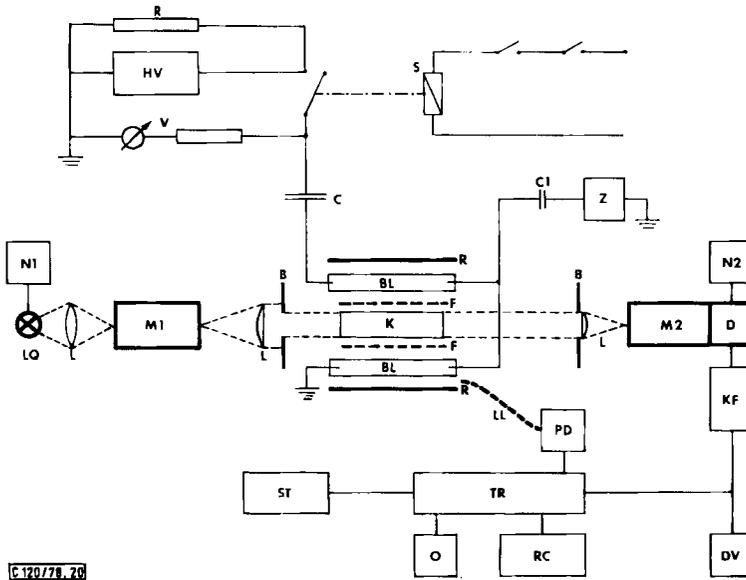


Abb. 20. Schema der Apparatur für kinetische Blitzlichtphotometrie bzw. -spektroskopie; B: Blenden; BL: Blitzlampen, seriell geschaltet (Suprasil 160 mm lang, $\varnothing = 16 \times 3$ mm, Wolframelektroden, ca. 65 mbar Luft bei 20 kV Arbeitsspannung); C: Kondensatoren: 1 $\mu\text{F}/20$ kV (Siemens, elektr. Energie: 200 J/20 kV) oder 2×2 1.5 $\mu\text{F}/9.3$ kV (Bosch; parallel-seriell, elektr. Energie: 300 J/20 kV); C1: Kondensator 2 nF/30 kV; D: Detektor (Sekundärelektronenvervielfacher, z. B. RCA 1P 28 V1); DV: Digitalvoltmeter (Kethley 160); F: Glas- (Schott) oder Flüssigkeitsfilter; HV: Hochspannungsladegerät 20 kV/20 mA (Universal Voltronics) mit Ladewiderstand; K: Küvette, 10 cm lang, $\varnothing 16 \times 1$ mm (Suprasil), für temperaturabhängige Messungen im Kupferblock mit horizontalem Dewar mit Thermostat; KF: Katodenfolger (Impedanzanpassung), Lastwiderstand und Nullsignalkompensation; L: Linsen; LL: Lichtleiter (Schott); LQ: Xenon-Hochdrucklampe (Osram XBO 450 W/4 Suprasil); M1: Monochromator (Bausch & Lomb, High Intensity); M2: Monochromator (Jarrell-Ash, $f = 25$ cm); N1: Gleichstromnetzgerät (Heinzinger TNX 450) mit Zündgerät (AEG 5NZ 4031); N2: Hochspannungsnetzgerät (Nucletron NU 1250B); O: Oszilloskop; RC: y,t-Schreiber (HP 7001); S: Sicherheitsstromkreis mit Relais-Kurzschlußschaltung und Interlocks; ST: Stanze (Facit 4070); TR: Digitales Speichergerät (Datalab DL 905); Z: Zündfunkengenerator (Impuls 40 – 50 kV)

6.4.2.2. Blitzlichtspektroskopische Information

6.4.2.2.1. Apparatur (s. Abb. 20): Vorionisation durch einen kurzen, energiereichen Hochspannungsimpuls des Zündfunkengenerators löste die Entladung der Kondensatoren über die beiden Blitzlampen aus; der Photolyseblitz hatte eine Halbwertsbreite von 3 μs . Abbau und/oder Bildung von Edukt, Transient oder Produkt wurden absorptionspektroskopisch bei diskreten Wellenlängen durch Messung der Transmission als Funktion der Zeit verfolgt. Das Signal U_0 , welches der von der Meßlösung durchgelassenen Lichtintensität vor der Photolyse entspricht, wurde mit einem Digitalvoltmeter bestimmt und kompensiert. Diese Methode ermöglichte es, geringe Änderungen der Lichtintensität noch zu erfassen. Das Meßsignal U , speicherte man digital („pre-trigger

mode“). Es konnte dann direkt auf einem Oszilloskop beobachtet und anschließend wahlweise von einem Schreiber aufgezeichnet und/oder auf einem Papierband ausgestanzt und zur Auswertung an einen Computer weitergegeben werden. Synchronisation der Transmissionsmessung mit der Photolyse geschah über Lichtleiter und Photodiode.

6.4.2.2.2. *Auswertung*: Die Änderung der optischen Dichte (ΔOD) bei der Wellenlänge λ von i absorbierenden Komponenten ist nach dem Lambert/Beerschen Gesetz durch die Beziehung

$$\Delta OD_{t,i} = d \sum_i \varepsilon_i \cdot c_{i,i} = \log U_0 / (U_0 - U_t)$$

gegeben (Schichtdicke d); vorausgesetzt, daß die gemessenen Signale zur Lichtintensität proportional sind. Transienten-Spektren erhält man durch eine Vielzahl von Einzelmessungen bei diskreten Wellenlängen. Sie wurden im vorliegenden Fall als ΔOD -Werte (durch Extrapolation auf die Meßzeit $t = 0$) angegeben.

6.4.2.2.3. Messungen

6.4.2.2.3.1. *Aufnahme von Transienten-Spektren*: $4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ($3.4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) Lösungen von **3** (**4**) in 2,2,2-Trifluorethanol wurden bei Raumtemp. unter Verwendung eines Glasfilters (3 mm, WG 280; Schott) geblitzt (elektr. Energie pro Blitz 300 J; Halbwertszeit des Blitzes 3 μs). Abb. 21 gibt die experimentellen Absorptionsdifferenzspektren wieder.

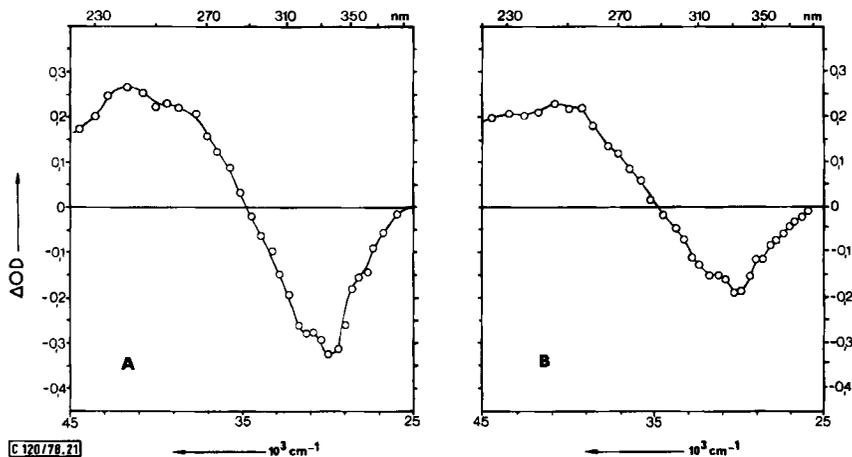


Abb. 21. Absorptionsdifferenzspektren der Blitzlichtphotolyse von **3** ($4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) oder **4** ($3.4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) bei Raumtemp. in 2,2,2-Trifluorethanol (vgl. Abschnitt 6.4.2.2.3.1)

6.4.2.2.3.2. *Kinetische Messungen*: Man verwendete die im vorangehenden Abschnitt erwähnten Lösungen von **3** oder **4** bei Raumtemp.; Abb. 15 enthält die Transmissions/Zeit-Kurven der zugehörigen Blitzlichtphotolysen. Zeitachse t : 100 ms/Skt.; der erste Kurvenabschnitt markiert die Meßlichtintensität vor der Photolyse ($U_0 = 1 \text{ V}$). Abweichungen nach oben (unten) entsprechen einer Abnahme (Zunahme) der Transmission (Empfindlichkeit: 0.05 V/Skt.).

Der ketenische Transient entsteht in jedem Fall zu rasch, um blitzlichtspektroskopisch erfaßt werden zu können (Auflösung 10 μs). Der Zerfall von **5** sowie die Thermocyclisierung zu **3** und **4** erwiesen sich als von 1. Ordnung. Wegen der sehr ähnlichen Absorptionseigenschaften von **3** und **4** gilt die Geschwindigkeitskonstante $k = k_3 + k_4 = 14 \pm 2 \text{ s}^{-1}$ ($\tau = 0.07 \text{ s}$).

6.5. Beziehung zwischen den Quantenausbeuten der Photoepimerisierung und den Quantenausbeuten des Eduktabbaus in Gegenwart von Cyclohexylamin²³⁾

Es bedeuten:

$\phi_3^A(\phi_4^A)$: Quantenausbeute für den Abbau von **3** (**4**) in Gegenwart hoher Konzentrationen an Cyclohexylamin

$\phi_3^E(\phi_4^E)$: Quantenausbeute für die Epimerisierung von **3** nach **4** (von **4** nach **3**)

Für hinreichend hohe Konzentrationen an Cyclohexylamin geben ϕ_3^A bzw. ϕ_4^A diejenigen Quantenausbeuten wieder, mit denen das Dienylketen **5** aus **3** oder aus **4** gebildet wird. Bei Abwesenheit von Cyclohexylamin recycelt ein Bruchteil von **5** zu **3** (W_3), ein anderer zu **4** (W_4). Da keine sonstigen Reaktionen festzustellen sind, gilt:

$$W_3 + W_4 = 1 \quad (1)$$

Recyclisierung zum Edukt bedeutet für den Epimerisierungsprozeß eine Vergeudung von Lichtquanten; bei **3** (**4**) macht dieser Verlust den Betrag von $W_3 \cdot \phi_3^A$ ($W_4 \cdot \phi_4^A$) aus. Für die Quantenausbeute der Umsetzung **3** → **4** kann somit geschrieben werden:

$$\phi_3^E = \phi_3^A - W_3 \phi_3^A \quad (2)$$

Für die Umkehrreaktion gilt entsprechend:

$$\phi_4^E = \phi_4^A - W_4 \phi_4^A = \phi_4^A (1 - W_4) \quad (3)$$

Mit Hilfe von Gl. (1) formt man Gl. (3) um:

$$\phi_4^E = \phi_4^A W_3 \quad (4)$$

Man löst nun Gl. (2) und Gl. (4) nach W_3 auf und setzt die entsprechenden Ausdrücke gleich:

$$\frac{\phi_3^E}{\phi_4^E} = \frac{\phi_3^A - \phi_3^E}{\phi_4^A} \quad (5)$$

Gl. (5) bildet zusammen mit der Gleichung für den photostationären Zustand

$$\phi_3^E \cdot \epsilon_3 \cdot X_3^\infty = \phi_4^E \cdot \epsilon_4 \cdot X_4^\infty \quad (6)$$

ein System von Gleichungen, mit deren Hilfe bei Kenntnis von ϕ_3^A und ϕ_4^A die Quantenausbeuten ϕ_3^E und ϕ_4^E berechnet werden können:

$$\phi_3^E = \phi_3^A \frac{\phi_4^A \cdot \epsilon_4 \cdot X_4^\infty}{\phi_3^A \cdot \epsilon_3 \cdot X_3^\infty + \phi_4^A \cdot \epsilon_4 \cdot X_4^\infty}$$

$$\phi_4^E = \phi_4^A \frac{\phi_3^A \cdot \epsilon_3 \cdot X_3^\infty}{\phi_3^A \cdot \epsilon_3 \cdot X_3^\infty + \phi_4^A \cdot \epsilon_4 \cdot X_4^\infty}$$

Für die Reaktionswellenlänge 313 nm berechnet man:

$\phi_3^A = 0.213$; $\phi_4^A = 0.321$; sonstige Daten vgl. Abschnitt 6.2.3.3

$\phi_4^E = 0.228$ (gef. 0.218); $\phi_3^E = 0.062$ (gef. 0.058)

6.6. Versuche zur Sensibilisierung mit 3,3,4,4-Tetramethyl-1,2-dioxetan (**19**) als thermolabilem „Depotsensibilisator“

6.6.1. Von **3** ausgehend: Je 600 μ l einer Lösung von 16.7 mg ($6.18 \cdot 10^{-2}$ mmol) **3** in 2 ml Acetonitril gab man in zwei Suprasilküvetten von quadratischem Querschnitt (Kantenlänge 1 cm), die durch einen Teflonhahn im angeschmolzenen Stutzen verschlossen werden konnten. Die eine Lösung wurde mit 42.3 mg ($3.65 \cdot 10^{-1}$ mmol) **19** in so viel Acetonitril versetzt, daß das Gesamtvolumen 1 ml betrug. Die andere Lösung füllte man mit reinem Acetonitril auf das gleiche Volumen auf. Nachdem beide Lösungen 10 min bei 0°C mit Stickstoff gespült worden waren, erwärmte man sie gemeinsam 20 min bei 85°C im Wasserbad. Die Aufarbeitung geschah wie unter Abschnitt

6.2.2.2 beschrieben. Die jeweilig angefallene Substanz wurde in n-Hexan gelöst und vermessen. Die Blindprobe zeigte folgende Werte: $[\alpha]_{365}^{20} = -5331^\circ$ ($c = 4.99 \cdot 10^{-3}$); $\epsilon = 5849$ (bei 311.5 nm), die Reaktionslösung erbrachte folgende Daten: $[\alpha]_{365}^{20} = -5240^\circ$ ($c = 4.45 \cdot 10^{-3}$); $\epsilon = 5652$ (bei 311.5 nm). Zwar hatten sich die für 3 charakteristischen Werte (vgl. unter Abschnitt 6.1.5) in der Reaktionslösung geringfügig erniedrigt, doch ließ sich 4 durch HPLC (Arbeitsbedingungen und Retentionszeit s. unter Abschnitt 6.1.5 bzw. 6.2.1.1) nicht nachweisen; eine geringfügige Verunreinigung absorbierte bei 254, jedoch nicht bei 313 nm.

6.6.2. Von 4 ausgehend: Die Lösung von 11 mg ($4.06 \cdot 10^{-2}$ mmol) 4 in 2 ml Acetonitril füllte man je zur Hälfte in 2 verschließbare Küvetten. Zur einen Lösung fügte man 41.5 mg ($3.58 \cdot 10^{-1}$ mmol) 19 und zu beiden soviel Acetonitril, bis das Volumen jeweils 1.5 ml ausmachte. Nach der wie im vorangehenden Abschnitt beschriebenen Weiterbehandlung wurden folgende Daten in n-Hexan gemessen. Blindprobe: $[\alpha]_{365}^{20} = 7140^\circ$ ($c = 5.42 \cdot 10^{-3}$); $\epsilon = 5267$ (bei 317 nm). Reaktionslösung: $[\alpha]_{365}^{20} = 7060^\circ$ ($c = 4.08 \cdot 10^{-3}$); $\epsilon = 5260$ (bei 317 nm). Auch in diesem Fall konnte 4 durch HPLC (s. voranstehenden Abschnitt) nicht nachgewiesen werden.

Literatur

- 1) XII. Mittel.: G. Quinkert, K. R. Schmieder, G. Dürner, K. Hache, A. Stegk und D. H. R. Barton, Chem. Ber. **110**, 3582 (1977).
- 2) Dissertation, Univ. Frankfurt/Main 1978.
- 3) Jetzige Adresse: Universität Bremen, Studienbereich 3.
- 4) Ursprünglich postuliert⁵⁾ und erstmals nachgewiesen⁶⁾.
- 5) D. H. R. Barton und G. Quinkert, Proc. Chem. Soc., London **1958**, 197; J. Chem. Soc. **1960**, 1.
- 6) G. Quinkert, Photochem. Photobiol. **7**, 783 (1968).
- 7) 2,4-Androstadien-1,17-dion: s. Lit.⁸⁾; 2,4-Cholestadien-1-on: s. Lit.⁹⁾; 17 β -Acetoxy-2,4-androstadien-1-on: s. Lit.¹⁰⁾.
- 8) J. R. Hanson und T. D. Organ, J. Chem. Soc. C **1970**, 1065.
- 9) ^{9a)} H. Izawa, M. Morisaki und K. Tsuda, Chem. Pharm. Bull. **14**, 873 (1966). – ^{9b)} M. Weissenberg, D. Lawie und E. Glotter, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **1** **1977**, 795.
- 10) C. Ganter, F. Greuter, D. Kägi, K. Schaffner und O. Jeger, Helv. Chim. Acta **47**, 627 (1964).
- 11) Sichtbares Licht bewirkt bereits die gegenseitige Umwandlung von 3 und 4 (vgl. unter Abschnitt 6.2.2.1).
- 12) Wir begnügen uns hier mit der deskriptiven Wiedergabe und verzichten, bis uns weitere chirale Verbindungen mit linearkonjugiertem Dienionsystem zur Verfügung stehen, gegenwärtig auf eine Interpretation durch empirische Sektorregeln.
- 13) Für eine gegebene Wellenlänge folgt die Zusammensetzung eines Gemisches von 3 und 4 im photostationären Zustand aus der Beziehung:

$$[3]/[4] = (\epsilon_4/\epsilon_3) \cdot (\phi_4^F/\phi_3^F).$$
- 14) Zur formalkinetischen Untersuchung, Interpretation und Nomenklatur lichtinduzierter Reaktionen s. Lit.¹⁵⁾; zur Anwendung auf Umsetzungen elektronenangeregter 2,4-Cyclohexadienone s. Lit.¹⁶⁾.
- 15) H. Mauser, Z. Naturforsch., Teil B **23**, 1025 (1968).
- 16) G. Quinkert, Angew. Chem. **84**, 1157 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 1072 (1972).
- 17) G. Quinkert, Pure Appl. Chem. **33**, 285 (1973).
- 18) Vgl. hierzu die einschlägigen Untersuchungen an α -Pyron: ^{18a)} O. L. Chapman, C. L. McIntosh und J. Pacansky, J. Am. Chem. Soc. **95**, 244 (1973). – ^{18b)} R. G. S. Pong und J. S. Shirk, ebenda **95**, 248 (1973). – ^{18c)} B. S. Huang, R. G. S. Pong, J. Laurenzi und A. Krantz, ebenda **99**, 4154 (1977).
- 19) Von den drei formalen Möglichkeiten der Addition protischer Nucleophile an konjugierte Dienylketene ist die 1,2-Addition der Regelfall. Ausnahmsweise und dann nur untergeordnet ist 1,6-Addition beobachtet worden²⁰⁾.
- 20) ^{20a)} P. M. Collins und H. Hart, J. Chem. Soc. C **1967**, 1197. – ^{20b)} G. Quinkert, B. Bronstert und K. R. Schmieder, Angew. Chem. **84**, 638 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 637 (1972).
- 21) J. L. H. Allan, E. R. H. Jones und M. C. Whiting, J. Chem. Soc. **1955**, 1862.
- 22) J. L. H. Allan, C. D. Meakins und M. C. Whiting, J. Chem. Soc. **1955**, 1874.

- ²³⁾ Die zu Amidien führende Addition von Aminen an Ketene ist besonders intensiv von *Pracejus*²⁴⁾ und *Satchell*²⁵⁾ untersucht worden. Zwei Reaktionswege werden der komplexen Kinetik gerecht; ihre Übergangsstrukturen enthalten außer einem Ketennmolekül entweder ein oder zwei Aminmoleküle. Zur Diskussion steht die reaktionsmechanistische Alternative: Einstufige oder auch mehrstufige Addition des protischen Nucleophils unmittelbar an die CC-Doppelbindung der Ketengruppierung – Addition des protischen Nucleophils an die CO-Doppelbindung und anschließend dichotome Ketonisierung der Enoltautomerer (s. ferner Lit.²⁶⁾). Formalschema 6 folgt dem letzteren Vorschlag.
- ²⁴⁾ R. Samtleben und H. Pracejus, J. Prakt. Chem. **314**, 157 (1972); dort weitere Literaturangaben.
- ²⁵⁾ D. P. N. Satchell und R. S. Satchell, Chem. Soc. Rev. **4**, 231 (1975); dort weitere Literaturangaben.
- ²⁶⁾ J. D. Morrison und H. S. Mosher, Asymmetric Organic Reactions, 2. Printing, Chapter 6, American Chemical Society, Washington 1976.
- ²⁷⁾ Ein weiteres Beispiel, in dem bei relativ hohem Überschuß an Cyclohexylamin ausschließlich 1,2-Addition und bei relativ niedrigem Überschuß an Cyclohexylamin zusätzlich 1,6-Addition an das entsprechende Dienylketen beobachtet worden ist, liegt beim 6-Acetoxy-5,6-dimethyl-2,4-cyclohexadien-1-on vor (unveröffentlichte Untersuchung von Dipl.-Chem. E. Kleiner).
- ²⁸⁾ Kennt man die Grenzquantenausbeuten für den Abbau von **3** und **4** in Gegenwart hoher Konzentrationen an Cyclohexylamin (s. Abschnitt 6.4.1.2.4), so lassen sich die Quantenausbeuten der Photoisomerisierungen von **3** nach **4** und umgekehrt berechnen (s. Abschnitt 6.5). Übereinstimmung zwischen den berechneten und den experimentell gefundenen Werten (s. Abschnitt 6.2.3) der Photoisomerisierungen bestätigen die Zuverlässigkeit der vier verschiedenen Einzelwerte.
- ²⁹⁾ H. Hart und A. J. Waring, Tetrahedron Lett. **1965**, 325.
- ³⁰⁾ J. Griffiths und H. Hart, J. Am. Chem. Soc. **90**, 3297 (1968).
- ³¹⁾ J. Griffiths und H. Hart, J. Am. Chem. Soc. **90**, 5296 (1968).
- ³²⁾ H. Hart, Pure Appl. Chem. **33**, 247 (1973).
- ³³⁾ Zur Zweckmäßigkeit, neben dem topologischen Aspekt der Strukturisomerie den elektronischen Aspekt zu berücksichtigen, s. Abschnitt 3.1 von Lit.³⁴⁾.
- ³⁴⁾ G. Quinkert, Angew. Chem. **87**, 851 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 790 (1975).
- ³⁵⁾ G. Quinkert, B. Bronstert, D. Egert, P. Michaelis, P. Jürges, G. Prescher, A. Syldatk und H.-H. Perkampus, Chem. Ber. **109**, 1332 (1976).
- ³⁶⁾ S. Fußnote 27a) von Lit.³⁴⁾.
- ³⁷⁾ Zur Darstellung des Triplett-Spinisomeren, das zum Elektronenisomeren des Acetons mit π^*,n -Charakter gehört, durch wärmeinduzierte Fragmentierung von **19** s. Lit.^{37a)} E. H. White, P. D. Wildes, J. Wiecko, H. Doskan und C. C. Wei, J. Am. Chem. Soc. **95**, 7050 (1973). – ^{37b)} N. J. Turro, P. Lechtken, N. E. Shore, G. Schuster, H.-C. Steinmetzer und A. Yekta, Acc. Chem. Res. **7**, 97 (1974). – ^{37c)} W. Adam, Adv. Heterocycl. Chem. **21**, 437 (1977).
- ³⁸⁾ Unveröffentlichte Versuche von H.-C. Steinmetzer und E. Kleiner aus unserem Laboratorium.
- ³⁹⁾ Das konjugiert-ungesättigte Keton **9** ist bereits bekannt⁴⁰⁾, wurde jedoch in der vorliegenden Arbeit aus dem gesättigten Keton **8** über 2 α -Phenylseleninyl-5 α -androstan-3-on gewonnen; vgl. Lit.⁴¹⁾.
- ⁴⁰⁾ R. H. Shapiro, J. M. Wilson und C. Djerassi, Steroids **1**, 1 (1963).
- ⁴¹⁾ ^{41a)} K. B. Sharpless, R. F. Lauer und A. Y. Teranishi, J. Am. Chem. Soc. **95**, 6137 (1973). – ^{41b)} H. J. Reich, J. M. Renga und I. L. Reich, ebenda **97**, 5434 (1975).
- ⁴²⁾ V. Prelog, L. Ruzicka, P. Meister und P. Wieland, Helv. Chim. Acta **28**, 618 (1945).
- ⁴³⁾ Darstellung unter Abwandlung einer bekannten Vorschrift: Lit.⁴⁴⁾.
- ⁴⁴⁾ H. Powell, D. H. Williams, H. Budzikiewicz und C. Djerassi, J. Am. Chem. Soc. **86**, 2623 (1964).
- ⁴⁵⁾ H. C. Brown und C. P. Garg, J. Am. Chem. Soc. **83**, 2952 (1961).
- ⁴⁶⁾ Darstellung analog zu 4 α -Brom-5 α -androst-2-en-1,17-dion bzw. von 2,4-Androstadien-1,17-dion⁶⁾.
- ⁴⁷⁾ ^{47a)} G. Zimmerman, L. Chow und U. J. Paik, J. Am. Chem. Soc. **80**, 3528 (1958). – ^{47b)} S. Malkin und E. Fischer, J. Phys. Chem. **66**, 2482 (1962).
- ⁴⁸⁾ G. Quinkert, M. Finke, J. Palmowski und W.-W. Wiersdorff, Mol. Photochem. **1**, 433 (1969).
- ⁴⁹⁾ E. Fischer, Mol. Photochem. **2**, 99 (1970).