

Regioselektive Funktionalisierung nicht aktivierter CH-Bindungen, 2^{1a)}

Photochemische Funktionalisierung des Myristoylrestes in 1,2-Alkandiyl- und *o*-Phenylen-1-(4-benzoylbenzoat)-2-myristaten^{1b,c)}

Bernhard Dors, Heinrich Luftmann und Hans J. Schäfer*

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

Eingegangen am 2. Juni 1982

Myristinsäure (**1a**) wurde über Ethylenglycol (**2a**), *trans*-1,2-Cyclohexandiol (**2b**) und Brenzcatechin (**2c**) mit 4-Benzoylbenzoesäure (**3a**) zu den Diestern **4a–c** verklammert. Diese cyclisieren photolytisch zu den Carbinolen **12**, die in die Methyl-7- bis -13-oxomyristate (**5a**) umgewandelt werden. Die erzielte Ketofunktionalisierung der entfernten CH₂-Gruppen in **1a** ist selektiver als bei vergleichbaren Benzoylbenzoesäureestern **13** ohne 1,2-Alkandiyl- bzw. *o*-Phenylen-Klammer. Zusätzlich verschiebt sich das Funktionalisierungsmaximum vom Kettenende zur Mitte. Letzteres läßt sich mit einer stärkeren Besetzung der *gauche*-Konformationen am Kettenbeginn deuten. Die Selektivität nimmt in CCl₄ mit zunehmender Starrheit der Klammer von **4a** nach **4b, c** leicht zu. Die Solvenspolarität beeinflusst die Selektivität nur wenig.

Regioselective Functionalization of Non-Activated CH-Bonds, 2^{1a)}

Photochemical Functionalization of the Myristoyl Group in 1,2-Alkanediyl and *o*-Phenylene 1-(4-Benzoylbenzoate) 2-Myristates^{1b,c)}

Myristic acid (**1a**) was linked with ethylene glycol (**2a**), *trans*-1,2-cyclohexanediol (**2b**), and catechol (**2c**) to 4-benzoylbenzoic acid to form the diesters **4a–c**. These cyclize by photolysis to the carbinols **12**, which are converted into the methyl 7- to 13-oxomyristates (**5a**). The ketofunctionalization of the remote CH₂-groups in **1a** is more selective than in the corresponding benzoylbenzoic esters **13** without the 1,2-alkanediyl or *o*-phenylene link. Additionally the maximum of the functionalization is shifted from the end towards the middle of the chain. The latter observation can be explained by a higher population of *gauche* conformations at the beginning of the chain. In CCl₄ the selectivity increases slightly from **4a** to **4b, c** with increasing rigidity of the link. The polarity of the solvent has only a small effect on the selectivity.

Die regioselektive Funktionalisierung nicht aktivierter CH-Bindungen gelingt bisher nur teilweise befriedigend. Sie ist präparativ von Interesse, weil sich hieraus die Möglichkeit ergibt, die Strukturen billiger und in großen Mengen vorkommender Naturstoffe zu nutzen und über wenige Schritte in wertvolle Wirkstoffe umzuwandeln. Der Natur gelingen solche Funktionalisierungen, insbesondere bei Steroiden, mit hoher Spezifität²⁾. Sie lassen sich mikrobiologisch auch in größerem Maßstab ausführen, doch sind die Verfahren wegen der kleinen Raum-Zeit-Ausbeuten und der hohen Anforderungen an die Sterilität meist aufwendig und teuer.

Chemisch lassen sich in Amin- und Alkoholen δ -ständige Methylengruppen in der Hofmann-Loeffler-Freytag-, der Barton- oder analogen Reaktionen³⁾ bevorzugt umsetzen. In konformativ

fixierten Alkylresten werden auch entferntere CH-Gruppen durch kovalent gebundene Reagentien bemerkenswert selektiv oxidiert⁴⁾. So können mit unterschiedlichen Iodphenylcarbonsäuren veresterte Steroide wahlweise überwiegend an C-9, C-14 oder C-17 chloriert werden⁵⁾. In beweglichen Alkylketten jedoch sind die Selektivitäten erheblich geringer⁶⁾.

Prinzipiell bieten sich zur selektiven Funktionalisierung mehrere Möglichkeiten an: a) Die partielle Abdeckung von CH-Bindungen, d. h. die sterische Abschirmung von Molekülteilen gegen das angreifende Reagens⁷⁾; b) Die elektrostatische Desaktivierung von CH-Bindungen, d. h. ein partieller, induktiver Elektronenentzug und damit eine Desaktivierung für elektrophile Reagentien^{7a, 8)}; c) Die gezielte Annäherung des Reagens an einzelne CH-Bindungen und damit deren kinetische Aktivierung^{4, 5)}. In der vorliegenden Arbeit wird versucht, an CH-Bindungen konformativ beweglicher Substrate die bisher erreichten Selektivitäten⁶⁾ durch Nutzung von Klammermolekülen zu verbessern.

Unter Nachahmung eines Enzym-Substrat-Komplexes gelang es *Breslow*⁶⁾, entfernte CH₂-Gruppen in Fettalkoholen mit mäßiger Selektivität zu oxidieren. Dazu war das Substrat mit dem photochemisch aktivierbaren Reagens 4-Benzoylbenzoesäure durch Veresterung verknüpft. Die Wasserstoffe an C-1 bis C-8 erreichen nicht den Wirkungsradius der Carbonylgruppe und bleiben unangetastet. Durch verschiedene Konformationseinstellungen der Alkylkette werden jedoch die folgenden Wasserstoffe oxidiert, z. B. im Hexadecylrest die an C-9 bis C-15 zu 4 – 22%^{6a)}. Wie Molekülmodelle und eine Computer-Simulation der intramolekularen H-Abstraktion⁹⁾ zeigen, muß die Bindung C-1 – C-2 (Bezifferung in Schema 1) eine *gauche*-Konformation aufweisen¹⁰⁾, damit es zur Reaktion kommt. Diese Konformation stellt sich zwar rasch ein, ihr statistisches Gewicht ist jedoch gering. Das legt den Gedanken nahe, sie durch eine geeignete Klammer festzulegen. Dazu ermutigen Befunde der intramolekularen Anhydridbildung bei Glutarsäure- bzw. Bernsteinsäurehalbestern¹¹⁾. Dort hatte eine zunehmend starrere Verbindung der Reaktanten die Reaktionsgeschwindigkeit bis um das 5 · 10⁴-fache erhöht, was dem Ausschluß unreaktiver Konformationen zugeschrieben wurde.

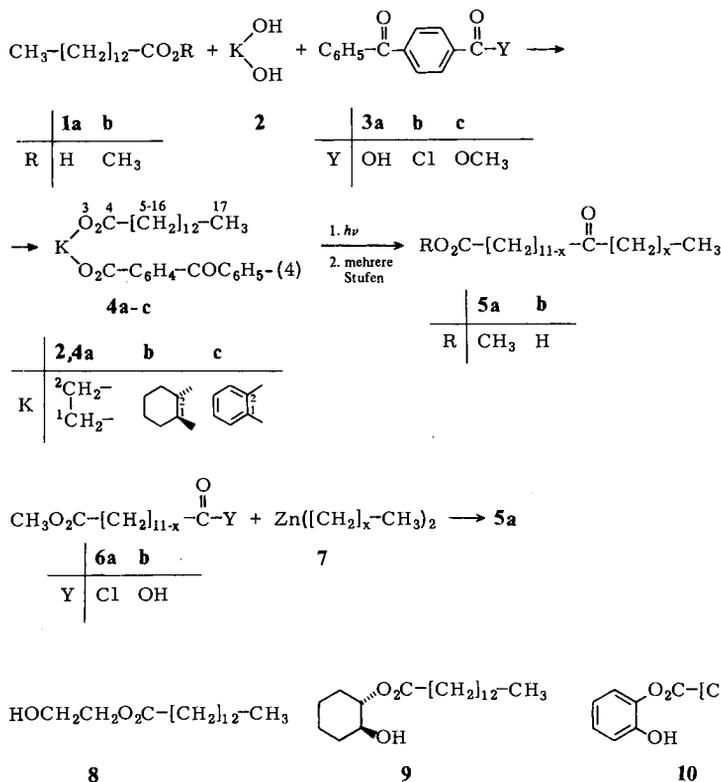
1. Ergebnisse

Myristinsäure (**1a**), das Substrat, wurde über verschiedene Diole **2**, die Klammern, mit 4-Benzoylbenzoesäure (**3a**), dem Reagens, durch Veresterung verknüpft. Die Diester **4** wurden photolysiert und die Photoaddukte zu Methyl-oxo-myristaten (**5a**) aufgearbeitet, die man mit Hilfe von Referenzverbindungen zuordnete (Schema 1).

Zur Verklammerung wurden die abnehmend konformativ beweglichen Diole Ethylenglycol (**2a**), *trans*-1,2-Cyclohexandiol (**2b**) und Brenzcatechin (**2c**) gewählt. In **2a** ist eine leichte Umwandlung zwischen der *trans*- und der reaktiven *gauche*-Konformation möglich, deshalb gleicht **4a** am weitesten den von *Breslow*⁶⁾ untersuchten Benzoylbenzoesäureestern. In **4b** herrscht an C-1 – C-2 überwiegend die *gauche*- und in **4c** ausschließlich die „planare *syn*“-Konformation vor.

4a konnte über 2-Hydroxyethyl-myristat (**8**)¹²⁾ hergestellt werden, das durch Veresterung von 2-Hydroxyethylidid¹³⁾ mit Myristoylchlorid und anschließende Hydrolyse mit Silbernitrit in Ethanol/Wasser mit 61% Ausbeute gewonnen wurde. **8** lieferte mit 4-Benzoylbenzoylchlorid (**3b**), hergestellt aus 4-Methylbenzophenon¹⁴⁾, 79% **4a**. Der Diester **4b** ließ sich mit 75% Ausbeute aus *trans*-2-Hydroxycyclohexyl-myristat (**9**) und **3b** synthetisieren. **9** wurde zu 67% aus **2b** und Myristinsäureanhydrid gewonnen; der

Schema 1

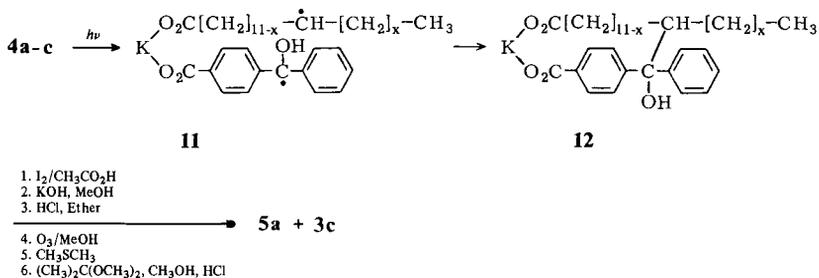


Versuch, mit Myristoylchlorid den Halbester herzustellen, führte zum Dimyristat von **2b**. Diester **4c** wurde aus *o*-Hydroxyphenyl-myristat (**10**) mit 63% Ausbeute erhalten. Während einige Brenzcatechinhalbester aus **2c** und Säurechloriden zugänglich sind¹⁵, erhielten wir mit Myristoylchlorid und **2c** stets Dimyristat. **10** ließ sich jedoch aus *o*-Phenylensulfit¹⁶ und **1a** mit allerdings nur mäßiger Ausbeute (30%) darstellen. Charakteristisch für die Diester **4a - c** ist das Auftreten von drei Carbonylbanden im IR-Spektrum für die C=O-Valenzschwingungen der Myristoyl- und der beiden Benzoylgruppen: **4a** 1725, 1715, 1645; **4b** 1730, 1716, 1656; **4c** 1740, 1730, 1645 cm⁻¹.

2 mmolare Lösungen von **4a - c** wurden in CCl₄, CH₃CN oder CH₃CN/H₂O mit Licht der Wellenlängen λ > 285 nm bis zum Verschwinden der Benzophenonketocarboxylbande im IR-Spektrum photolysiert. Durch eine n → π*-Anregung der C=O-Gruppe bei λ = 340 nm^{17a} und „intersystem crossing“ nach T₁ entsteht ein Diradikal^{17b,18a}, das von einer der Methylengruppen ein Wasserstoffatom zum Radikalpaar **11** abstrahiert^{17c,18b}, das zu einem tert. Alkohol **12** kuppelt (Schema 2).

12 wurde in Anlehnung an *Breslow*⁶ zu den Methyl-oxo-myristaten **5a** aufgearbeitet. Dazu wurde **12** dehydratisiert, das Diol nach Hydrolyse entfernt, die Doppelbindung ozonolytisch gespalten und die Carbonsäuren mit 2,2-Dimethoxypropan in **5a** übergeführt¹⁹. Das Produkt untersuchte man gaschromatographisch. An einer gepackten

Schema 2



OV 225-Säule erschienen Peaks für **1b**, **3c** und **5a**, von denen nur das Methyl-12-oxo- und Methyl-13-oxomyristat aufgelöst waren. An einer 40-m-FFAP-Glaskapillare ließen sich jedoch sieben Isomere von **5a** gut auftrennen. Ihre Strukturzuordnung war an Hand der charakteristischen Massenfragmente²⁰⁾ in der Kapillar-GC/MS-Kopplung möglich. Zum eindeutigen Nachweis wurden acht isomere Ester **5a** ($x = 0-7$) auf unabhängigen Wege synthetisiert²¹⁾. Dazu überführte man die Monomethylester **6b**, dargestellt durch partielle Hydrolyse der Diester mit Barium-²²⁾ oder Kaliumhydroxid²³⁾, mit Thionylchlorid in die Säurechloride **6a**²⁴⁾. Diese wurden mit den Dialkylzink-Verbindungen **7**, die man aus den entsprechenden Grignard-Verbindungen mit wasserfreiem Zinkchlorid gewann, zu **5a** umgesetzt ($x/\%$ -Ausbeute: 0/89; 1/73; 2/81; 3/38; 4/79; 5/46; 6/57; 7/40).

4a-c wurden außerdem bei -195°C in festem CCl_4 belichtet und wie oben aufgearbeitet. Außerdem prüfte man in einem Kontrollversuch, ob neben der intramolekularen Oxidation auch eine intermolekulare auftritt. Dazu wurden 2 mmolare Lösungen von **1a** und **3a** in CCl_4 oder CH_3CN photolysiert. Die isomeren Oxomyristinsäure-methylester (**5a**) wurden nach Photolyse in CCl_4 und Aufarbeitung in Ausbeuten zwischen 40 und 54% erhalten. Die reproduzierbare Isomerenverteilung von **5a** ist in Tab. 1 zusammengefaßt.

Tab. 1. Isomerenverteilung der Methyl-oxo-myristate (**5a**) nach der Photolyse von **4a-c** in CCl_4

5a x	4a	Relativer %-Anteil ^{a)} aus	
		4b	4c
6	5.7	15.2	21.3
5	16.1	28.5	23.4
4	20.4	22.2	21.9
3	22.8	17.8	19.3
2	19.0	11.4	9.0
1	8.8	2.9	3.3
0	7.2	2.0	1.8

^{a)} Standardabweichung aus drei Messungen ± 0.51 bis 0.78.

In einem polarerem Solvens sollte sich die hydrophobe Wechselwirkung zwischen Substrat und Reagens verstärken²⁵⁾, was bestimmte Anordnungen begünstigen und sta-

bilisieren könnte und dadurch die Selektivität erhöhen sollte. Wie jedoch Tab. 2 zeigt, ist in CH_3CN die Selektivitätszunahme nur gering; deutlich wird allerdings eine Verschiebung des Angriffsmaximums zugunsten der Methyl-10-, -11- und -12-oxomyristate.

Tab. 2. Isomerenverteilung der Methyl-oxo-myristate (**5a**) nach der Photolyse von **4a–c** in CH_3CN

5a x	4a	Relativer %-Anteil ^{a)} aus		4c
		4b		
6	3.9	9.6		11.6
5	12.5	20.8		16.0
4	18.3	19.5		21.4
3	25.6	24.2		27.9
2	25.0	18.8		14.6
1	10.8	5.0		5.5
0	4.0	2.1		3.0

^{a)} Gesamtausbeuten: 30%, 31%, 23% **5a**, bezogen auf **4a, b, c**. – Standardabweichung aus mehreren Photolysen ± 0.34 bis 0.85 .

Zusatz von Wasser sollte die hydrophobe Wechselwirkung weiter verstärken^{25b)}. Bei der Photolyse in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (4:1, v/v) veränderte sich die Isomerenverteilung (siehe exp. Teil) jedoch kaum. In Abb. 1 sind die prozentualen Funktionalisierungen für die Ester **4a–c** in den drei Solventien gegenübergestellt.

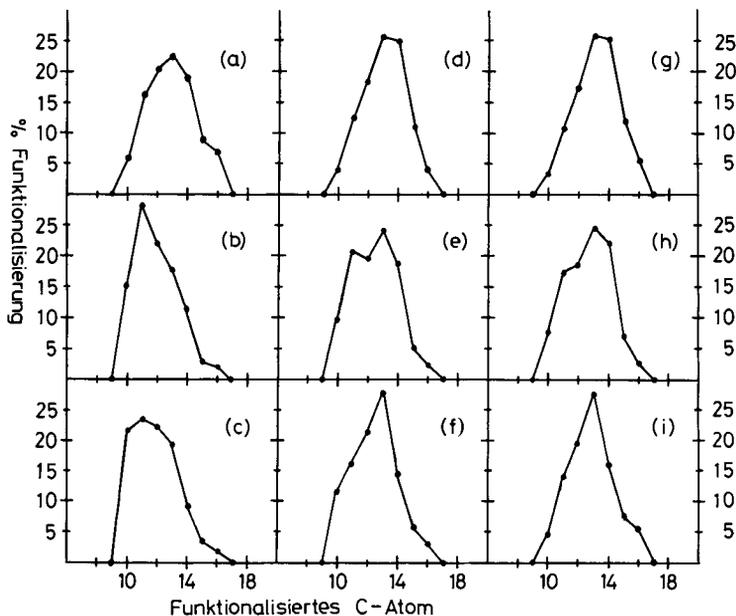


Abb. 1. Relative Funktionalisierung jedes C-Atoms in der Myristoylkette von **4a–c** für die Photolyse in CCl_4 : (a) **4a**, (b) **4b**, (c) **4c**; in CH_3CN : (d) **4a**, (e) **4b**, (f) **4c**; in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (4:1, v/v): (g) **4a**, (h) **4b**, (i) **4c** (C-Numerierung: Schema 1)

In den 4-Benzoylbenzoesäure-alkylestern wurde bevorzugt die (ω -1)-Methylengruppe des Alkylrestes angegriffen⁶⁾. Dieser „Kettenendeffekt“ wurde auch in einer Computer-Simulation⁹⁾ gefunden. Er wird hier nicht beobachtet, vielmehr liegt das Angriffsmaximum um drei bis fünf C-Atome vom Kettenende entfernt.

Für die intramolekulare Wasserstoff-Abstraktion müssen sich die Wasserstoffe der CH_2 -Gruppe und der Sauerstoff der Carbonylgruppe mindestens bis zum Abstand der van der Waals-Radien (2.5 \AA ²⁷⁾, günstiger bis $1.8 - 2.2 \text{ \AA}$ ²⁶⁾ nähern. Die C–O-Einfachbindung des Esters liegt überwiegend (97%) in der *trans*-Konformation vor^{9,28)}, dadurch erreichen erst die Wasserstoffe ab C-8 (Numerierung: Schema 1) den Wirkungsradius der Ketocarboxylgruppe. Bei 4-Benzoylbenzoesäure-alkylestern setzt eine merkliche Oxidation^{6a)} bzw. Phosphoreszenzlöschung²⁶⁾ bei C-9 ein. Die primäre ω - CH_3 -Gruppe ist chemisch unreaktiver, so daß Wasserstoffe nur an (n -9)- CH_2 -Gruppen abstrahiert werden und dementsprechend die Selektivität mit kürzer werdender Alkylkette $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{n-1}$ zunimmt.

Um in den Wirkungsradius der Ketocarboxylgruppe zu kommen, muß die Alkylkette mindestens vier *gauche*-Konformationen aufweisen. Das *gauche*-Konformere hat zwar eine um 0.5 kcal/mol höhere Torsionsspannung als das *trans*-Konformere²⁹⁾, doch wird es entropisch begünstigt. In polaren Solventien wird es zusätzlich gefördert, da die Knäuelung den CH_2 -Gruppen der Alkylkette eine bessere hydrophobe Wechselwirkung ermöglicht³⁰⁾. Wie eine qualitative Betrachtung zeigt, wird das Funktionalisierungsmaximum umso stärker zur Mitte der Alkylkette verschoben, je mehr *gauche*-Konformationen am Kettenanfang liegen. Vergleicht man die Produkte von **4a** – **c** (Abb. 1) mit denen von **13a**, **c** (Abb. 2), so liegt in **4a** – **c** das Maximum früher und ist schärfer ausgeprägt als in **13a**, **c**.

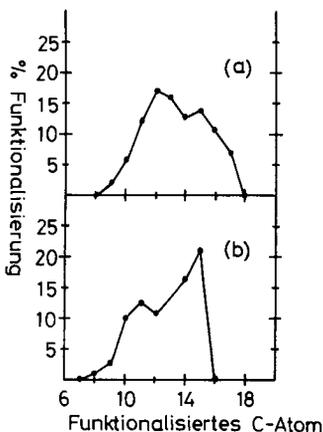


Abb. 2. Relative Funktionalisierung in der Kohlenstoffkette für (a) **13a**, (b) **13c**

In **4a** – **c** sind durch die Diol-Klammern die Konformationen an C-1 bis C-5 zum Teil anders besetzt als in **13a**, **c**. An C-1 – C-2 überwiegt die *gauche*-Konformation: Im 1,2-Ethylenglycol von **4a** ist die *gauche*-Form stabiler als die *trans*-Form³¹⁾; im *trans*-1,2-Cyclohexandiol von **4b** ist die *gauche*- und im Brenzcatechin von **4c** die „ekliptische“ Konformation durch den Ring fixiert. Die *trans*-Form der Esterbindung O-3 – C-4 ist

um 2 kcal/mol stabiler als die *cis*-Form und dadurch zu über 95% besetzt^{9,28}. Bei C-4 – C-5 bevorzugen die Substituenten O-3 und C-6 einen Torsionswinkel um 90°³², eine Konformation, die näher bei *gauche* als bei *trans* liegt. Die in **4a – c** im Vergleich zu **13a, c** stärkere Besetzung von *gauche*-Konformationen am Kettenbeginn gibt eine Erklärung für das zur Kettenmitte verschobene Funktionalisierungsmaximum, aber nicht für die erhöhte Selektivität.

Durch den Übergang von CCl₄ zu den polaren Solventien CH₃CN, CH₃CN/H₂O wurde eine stärkere hydrophobe Bindung der Alkylkette an den Benzophenon-Rest erwartet, was zu einer Streckung der Alkylkette, damit höherer Selektivität und einer weiteren Verschiebung des Funktionalisierungsmaximums zur Kettenmitte hätte führen sollen. Wie Tab. 3 zeigt, wurde die Selektivität nicht verbessert, und das Maximum, besonders in **4b, c**, um zwei Methyleinheiten zum Kettenende hin verschoben (Abb. 1). D.h., das polare Solvens fördert nicht die hydrophobe Wechselwirkung mit dem Benzophenon, sondern die zwischen den Methylengruppen der Alkylkette, was zu deren verstärkter Knäuelung führt. Ein ähnlicher Effekt wurde für **13** beim Wechsel von CCl₄ nach HOAc beobachtet^{6a}.

Aus der Triplett-Lebensdauer in photochemisch angeregten Benzoylbenzoesäurealkylestern läßt sich die Reaktionsgeschwindigkeit für die intramolekulare H-Abstraktion ermitteln³³. In Tab. 4^{1c}) sind die auf **13d** bezogenen relativen RG-Konstanten für **4a – c** zusammengestellt.

Tab. 4. ^{1c}) Relative intramolekulare Reaktivitäten photochemisch angeregter Diester **4a – c**

Lösungsmittel:	Intramolekulare H-Abstraktion: Rel. RG-Konstanten			
	13d	4a	4b	4c
CCl ₄	1	2.8	7.8	9.9
CH ₃ CN	1	2.7	6.3	6.6
CH ₃ CN/H ₂ O (4:1, v/v)	1	3.0	5.6	9.3

Nach den Aussagen einer Computer-Simulation¹⁰⁾ wird die intramolekulare H-Abstraktion besonders durch eine erhöhte Besetzung der *gauche*-Konformation an C-1 – C-2 und der *trans*-Konformation an O-3 – C-4 begünstigt. Diese Vorhersagen wurden durch die 2 – 3fache Geschwindigkeitszunahme in dem flexibleren **4a** und der 6 – 10fachen in den starr *gauche* bzw. „*ekliptisch*“ verklammerten **4b** und **4c** bestätigt. Die Befunde stimmen auch mit denen der Anhydridbildung bei Glutar- und Bernsteinsäurehalbestern überein¹¹⁾, die zur Nutzung der Verklammerung anregen, obwohl dort der Effekt um ein Vielfaches höher ist. Die Solvenspolarität beeinflusst die relativen RG-Konstanten nicht wesentlich.

Präparativ bringt die Verklammerung bei kurzen Alkylketten keine Selektivitätserhöhung. Durch die Klammer wird die Alkylkette um vier Atome verlängert, so daß der Kettenendeffekt, der bei kurzen Ketten die Selektivität stark erhöht (z. B. *S* = 26.1 für **13e**)^{6a}), entfällt. Bei längeren Ketten mit weniger ausgeprägtem Kettenendeffekt (z. B. *S* = 2.85 für **13a**)^{6a}) könnte die Klammer eine selektivere Funktionalisierung der Alkyl-

kette bewirken. Ein präparativer Nutzen der Klammer ist jedoch die Verschiebung des Funktionalisierungsmaximums zur Mitte der Alkylkette, und zwar um die vier Atome der Klammer und um weitere zwei C-Atome durch die in **4a–c** verstärkt besetzten *gauche*-Konformationen (Abb. 1, 2). Damit lassen sich alternativ zur Verknüpfung in **13** andere Methylgruppen bevorzugt funktionalisieren.

Eine Steigerung der Regioselektivität ist auf mehreren Wegen denkbar. Die Konformation der Alkylkette wird in Ringen fixiert, was bei Steroiden zu eindrucksvollen Selektivitäten führt^{5,34}. Die konformative Beweglichkeit der Alkylkette wird durch Fixierung beider Enden eingeschränkt. Dies kann durch ionische³⁵ oder kovalente Bindung³⁶ geschehen. Im ersten Fall wurde bei passender Kettenlänge (Decandisäure) eine hohe C-5-Funktionalisierung gefunden, allerdings nahm die Selektivität mit wachsender Kettenlänge erheblich ab. Im zweiten Fall beobachtete man mit dem 1,22-Docosandiyl-3,3'-benzophenondicarboxylat eine bevorzugte Funktionalisierung an C-9 bis C-14. Ferner wurde versucht, die konformative Beweglichkeit der Alkylkette durch Einschluß in Micellen³⁷ oder in Doppelschichten³⁸ einzuschränken; hiermit ließ sich aber bisher die Selektivität nicht steigern.

Dem *Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: H 100-Gerät der Fa. Varian, Tetramethylsilan interner Standard. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 421-IR-Gitterspektrometer. – UV-Spektren: UV-Spektralphotometer SP 800 A der Fa. Leitz Unicam. – Massenspektren: GC/MS-Kopplung MAT 111 der Fa. Varian-MAT (gepackte Säulen, Schubstange); GC/MS 4000 der Fa. Finnigan mit Incos 2300 Rechner (Kapillarsäule). – CH-Analysen: Perkin-Elmer Elemental Analyser 240. – Schmelzpunkte: Kofler-Heiztischmikroskop der Fa. Reichert. – Gaschromatographische Trennungen wurden auf folgenden Säulen vorgenommen (Trägergas nachgereinigter Stickstoff):

Säule A: 2-m-Glassäule, Ø 2 mm, 4% SE 52 auf Chromosorb W DMCS, 60/80 mesh, Gaschromatograph 1440-1 (Varian), Schreiber BD 7 (Fa. Kipp und Zonen), Autolab Minigrator (Spectra Physics).

Säule B: 3.2-m-Glassäule, Ø 2 mm, 3% OV 225 auf Chromosorb W AW MCS, 100/120 mesh, Gerät Varian 2740, Schreiber 56 (Perkin-Elmer), Integrator Vidar 6300 (Autolab).

Säule C: 40-m-Kapillarsäule, Ø 0.3 mm, Duranglas, FFAP-Belegung nach *Schulte*³⁹, Eingangssplit 1:10, Gerät 3700 (Varian), Schreiber A 25 (Varian).

Isomerenverteilungen von Reaktionsprodukten nach der Trennung auf der Säule C wurden wie folgt bestimmt⁴⁰: Die Chromatogramme wurden mit hoher Schreibergeschwindigkeit (5 cm/min) aufgezeichnet. Nach Fotokopieren der Substanzpeaks auf Papier einheitlichen Flächengewichtes wurden sie ausgeschnitten, zum Ausgleich der Papierfeuchtigkeit über Nacht in einem geschlossenen Kasten aufbewahrt und auf einer Analysenwaage gewogen. Dadurch wird eine hohe Genauigkeit erreicht, ein Peak von 30 cm² Fläche läßt sich mit einer Standardabweichung von ± 0.5% bestimmen.

Analytische Dünnschichtchromatographie: Polygram DC Folien SIL G/UV₂₅₄ der Fa. Macherey und Nagel.

Photolysen wurden in einer Tauchschaftapparatur aus Duranglas⁴¹⁾ mit einem Hg-Hochdruckbrenner TQ 718 (500 W, Fa. Hanau Quarzlampen GmbH, Hanau), gekühlt durch einen Glasfinger aus Duran 50, durchgeführt. Eine Stunde vor und während der Belichtung wurde in die Reaktionslösung Stickstoff (Dreiring Qualität, Fa. Messer-Griesheim) geleitet.

Tetrachlormethan als Lösungsmittel für die Photolysen wurde über P₂O₅ unter Rückfluß gekocht, abdestilliert und nochmals über eine 40-cm-Vigreux-Kolonne gereinigt. Acetonitril wurde über H₂SO₄ destilliert und durch Filtrieren über Aluminiumoxid von Wasser befreit (Aluminiumoxid 90 neutral, Aktivitätsstufe I der Fa. Merck).

Darstellung von 4a – c

1,2-Ethandiyl-1-(4-benzoylbenzoat)-2-tetradecanoat (**4a**): 2-Hydroxyethyljodid¹³⁾ wurde mit Tetradecanoylchlorid zu 2-Iodethyl-tetradecanoat (2-Iodethyl-myristat¹²⁾) umgesetzt, das mit Silbernitrit 2-Hydroxyethyl-tetradecanoat (**8**) lieferte¹²⁾. Die Lösung von 3.3 g (12 mmol) **8** in 100 ml absol. Benzol wurde mit 2 ml trockenem Pyridin versetzt. Dazu wurde langsam die Lösung von 3.0 g (13 mmol) 4-Benzoylbenzoylchlorid (**3b**) in 15 ml absol. Benzol getropft. Die Mischung wurde über Nacht gerührt und anschließend mit 150 ml Ether versetzt. Die Etherlösung wurde mit 1 N HCl (2 × 75 ml), gesättigter NaHCO₃ Lösung (2 × 50 ml) und Wasser (100 ml) gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Abziehen des Ethers wurde das Rohprodukt (5.5 g) aus Ethanol zu 4.55 g (9.5 mmol, 79%) **4a** umkristallisiert, Schmp. 48°C. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.86 (t, 3H, CH₃), 1.06–1.46 (m, 20H, [CH₂]₁₀), 1.46–1.74 (m, 2H, CH₂CH₂CO), 2.26 (t, 2H, CH₂CO), 4.2–4.58 (m, 4H, OCH₂CH₂O), 7.2–8.16 (m, 9H, C₆H₅COC₆H₄). – IR (KBr): 2919, 2850, 1725, 1715, 1645, 1590, 1463, 1440, 765 cm⁻¹. – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ε) = 343 (2.25), 257 (4.38) nm. – MS (70 eV): m/e (%) = 480 (1, M⁺), 271 (14), 255 (6), 254 (14), 253 (17), 210 (100), 209 (32), 182 (10), 181 (2).

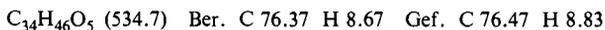
C₃₀H₄₀O₅ (480.6) Ber. C 74.97 H 8.39 Gef. C 74.73 H 8.48

trans-1,2-Cyclohexandiyl-1-(4-benzoylbenzoat)-2-tetradecanoat (**4b**)

a) trans-2-Hydroxycyclohexyl-tetradecanoat (**9**): Die Lösung von 11.6 g (0.10 mol) trans-1,2-Cyclohexandiol (**2b**) wurde in 200 ml absol. Benzol mit 20 ml trockenem Pyridin versetzt. Dazu wurde eine Lösung von 43.8 g (0.10 mol) Tetradecansäureanhydrid (Myristinsäureanhydrid⁴²⁾) in 200 ml absol. Benzol getropft und 7 Tage bei Raumtemp. gerührt. Die benzolische Lösung wurde durch Waschen mit 2 N HCl (3 × 100 ml) vom Pyridin befreit. Das Benzol wurde im Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand in Petrolether gelöst. Aus der Petroletherlösung wurde die entstandene Myristinsäure durch wiederholtes Schütteln mit einer 5proz. Lösung von Na₂CO₃ in Wasser/Ethanol (2:1) entfernt. Nach Trocknen über Na₂SO₄ wurde der Petrolether abgezogen und der Rückstand (25.3 g) aus Petrolether zu 22.1 g (0.068 mol, 67%) **9** umkristallisiert, Schmp. 38°C. Die Reinheit von **9** wurde durch DC kontrolliert (Laufmittel CHCl₃, Indikator Hydroxylamin-Eisen(III)-chlorid-Lösung). Das Bis(tetradecanoat) konnte durch Vergleich mit einer authentischen Probe ausgeschlossen werden. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.88 (t, 3H, CH₃), 1.12–2.16 (m, 30H, OC₆H₈O überlagert von [CH₂]₁₁), 2.26 (t, 2H, COCH₂), 2.58 (s, 1H, OH), 3.22–3.64 (m, 1H, CHOH), 4.32–4.72 (m, 1H, CHOCO). – IR (KBr): 3640–3160 (OH), 2920 und 2850 (CH₂), 1730 (C=O), 1460 (CH₂) cm⁻¹. – MS (70 eV): m/e (%) = 327 (6, M⁺+1), 326 (2, M⁺), 310 (8), 309 (28), 229 (7), 228 (3), 212 (17), 211 (100), 210 (6), 153 (17), 141 (15), 140 (24).

b) **4b**: Zur Lösung von 16.3 g (50 mmol) **9** in 66 ml absol. Benzol und 20 ml Pyridin wurden 12.2 g (50 mmol) 4-Benzoylbenzoylchlorid (**3b**) in 70 ml absol. Benzol getropft. Die Mischung wurde über Nacht gerührt. Danach wurden 200 ml Ether zugegeben, und die Lösung wurde mit 2 N HCl (3 × 150 ml), gesättigter NaHCO₃-Lösung (2 × 100 ml) und Wasser (100 ml) gewaschen.

Nach Trocknen über Na_2SO_4 und Abdestillieren der Lösungsmittel verblieben 27.7 g eines Öls, das über eine Säule mit Florisil (100–200 mesh, Fa. Merck) einmal mit Ether und einmal mit Chloroform als Laufmittel gereinigt wurde. Das Eluat (21.8 g) entzog sich allen Versuchen zur Kristallisation und schied sich als Öl ab. Die Reinheit konnte jedoch durch DC (Laufmittel CHCl_3) nachgewiesen werden. 5.0 g des klaren Sirups von **4b** wurden erneut über eine Kieselgeltrockensäule⁴³⁾ (Woelm TSC Silica Aktivität III, 70–230 mesh) mit CHCl_3 chromatographiert. Anschließend schieden sich 4.6 g (8.6 mmol, 75%) **4b** aus absol. Ethanol bei -40°C kristallin ab, Schmp. 42°C (in geschlossener Kapillare). **4b** ist außergewöhnlich hygroskopisch und zerläuft außerhalb eines mit P_2O_5 beschickten Exsiccators sofort zu einem farblosen Öl. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.86$ (t, 3H, CH_3), 1.0–1.96 (m, 30H, $\text{OC}_6\text{H}_8\text{O}$ überlagert von $[\text{CH}_2]_{11}$), 2.14 (t, 2H, CH_2CO), 4.78–5.08 (m, 2H, CHOCO), 7.28–8.2 (m, 9H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_4$). – IR (KBr): 2930, 2850, 1730, 1716, 1656, 1595, 1460, 1440, 765 cm^{-1} . – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 341 (2.19), 255 (4.37) nm. – MS (70 eV): m/e (%) = 535 (0.5, $\text{M}^{++} + 1$), 534 (1, M^{++}), 325 (3), 309 (7), 308 (10), 307 (10), 228 (3), 227 (11), 211 (41), 210 (100), 209 (59), 182 (12), 181 (3), 153 (21).



o-Phenylen-1-(4-benzoylbenzoat)-2-tetradecanoat (**4c**)

a) *2-Hydroxyphenyl-tetradecanoat* (**10**): 32 g (0.20 mol) *o*-Phenylsulfid¹⁶⁾ und 3 ml Pyridin wurden mit 45.6 g (0.20 mol) Tetradecansäure (Myristinsäure) (**1a**) versetzt. In einem geschlossenen Kolben mit Gasableitungsrohr wurde die Mischung im Ölbad unter Rühren innerhalb von 5 h auf 210°C erhitzt und diese Temp. noch 2 h beibehalten. In dieser Zeit entwickelten sich 11.2 g SO_2 (88%). Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch in 500 ml CHCl_3 gelöst und mit 2 N HCl (2×400 ml) und mit Wasser (4×400 ml) gewaschen. Die Chloroformphase wurde über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels verblieb ein Rückstand von 56.4 g, der aus einem Gemisch von 87% **10** ($^1\text{H-NMR}$: $\delta = 6.54$ – 7.04 ($\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}$, m)) und 13% *o*-Phenylen-bis(tetradecanoat) ($^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.1$ ($\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}$, s)) bestand. Nach zweifachem Umkristallisieren aus *n*-Hexan wurden 25 g reines **10** erhalten, die über Kieselgel (Silicagel der Fa. Woelm, 0.063–0.2 mm) mit Benzol/Ether (2:1) filtriert und aus *n*-Hexan umkristallisiert wurden, Ausb. 18.6 g (0.058 mol, 29%), Schmp. 68.5°C . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.88$ (t, 3H, CH_3), 1.02–1.5 (m, 20H, $[\text{CH}_2]_{10}$), 1.5–1.9 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$), 2.46 (t, 2H, CH_2CO), 6.1 (s, 1H, OH), 6.54–7.04 (m, 4H, $\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}$). – IR (KBr): 3560–3100 (OH), 2913, 2845 (CH_2), 1760 (CO), 1610, 1595, 1510 (Aryl-H), 1460 (CH_2), 745 (Aromat, *o*-disubstituiert) cm^{-1} . – MS (70 eV): m/e (%) = 320 (5, M^+), 212 (10), 211 (56), 137 (6), 123 (9), 111 (15), 110 (80).

b) **4c**: 8.0 g (25 mmol) **10** in 35 ml absol. Benzol und 15 ml trockenem Pyridin wurden mit 6.1 g (25 mmol) 4-Benzoylbenzoylchlorid (**3b**) in 50 ml absol. Benzol verestert und wie bei **4a** zu 11.9 g Rohprodukt aufgearbeitet, das über Kieselgel mit Benzol/Ether (2:1) filtriert wurde. Nach anschließender Umkristallisation aus Ethanol (Fällung bei 0°C im Eisbad) konnten 8.3 g (15.7 mmol, 63%) **4c** gewonnen werden, Schmp. 48°C . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.88$ (t, 3H, CH_3), 1.0–1.38 (m, 20H, $[\text{CH}_2]_{10}$), 1.39–1.71 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$), 2.34 (t, 2H, CH_2CO), 7.12–7.3 (m, 4H, $\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}$), 7.34–8.32 (m, 9H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_4$). – IR (KBr): 2920, 2846, 1740, 1730, 1645, 1593, 1460, 1440, 765 cm^{-1} . – UV (Ethanol): λ_{max} (ϵ) = 344 (2.30), 256 (4.45) nm. – MS (70 eV): m/e (%) = 528 (0.15, M^+), 320 (4), 319 (13), 211 (5), 210 (20), 209 (100), 182 (2), 181 (3), 153 (5).



Photolysen von 4a–c und Aufarbeitung zu 5a

a) *Photolysen*: Die Lösung von 1.5 mmol des jeweiligen Esters **4a–c** in 750 ml CCl_4 (CH_3CN oder $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$, 4:1) wurde mit Stickstoff gespült und bei Raumtemp. belichtet. Alle 2 min wurde eine Probe entnommen und die Intensität der Benzophenonketocarbonylbande im IR-

Spektrum gemessen. Die Bande bei 1646 (**4a, c**) bzw. 1656 cm^{-1} (**4b**) war nach folgenden Belichtungszeiten (min) verschwunden: **4a** (CCl_4 20, CH_3CN 13, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ 12); **4b** (CCl_4 7, CH_3CN 16, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ 16); **4c** (CCl_4 19, CH_3CN 7, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ 15). Danach wurde im Rotationsverdampfer das Lösungsmittel abdestilliert und das Photolyseprodukt aufgearbeitet.

Tieftemperaturphotolyse: Eine Lösung von 1.0 mmol **4a–c** in 450 ml CCl_4 wurde wie üblich 1 h im Photolysegefäß mit Stickstoff begast und anschließend eingefroren. Dazu tauchte man die ganze Photolyseanordnung rasch in ein Dewargefäß mit flüssigem Stickstoff. Zur Kühlung der Hg-Lampe wurde aus einem Dewar-Vorratsgefäß flüssiger N_2 unter N_2 -Druck über eine isolierte Schlauchleitung in den Lampenkühlfinger geleitet. Die erstarrte CCl_4 -Lösung wurde 30 min unter dauernder Kühlung mit kaltem N_2 belichtet. Nach dem Auftauen war im IR-Spektrum keine Benzophenonketocarboxylbande mehr vorhanden.

Kontrollversuche zur intermolekularen Oxidation: Die Lösung von 0.342 g (1.5 mmol) Tetradecansäure (Myristinsäure) (**1a**) und 0.339 g (1.5 mmol) 4-Benzoylbenzoesäure (**3a**) in 750 ml Solvens (CCl_4 oder CH_3CN) wurde mit Stickstoff begast und 35 min photolysiert. Anschließend wurde aufgearbeitet.

b) *Aufarbeitung zu 5a:* Der Rückstand der Photolyse wurde in 30 ml absol. Eisessig gelöst, die Lösung mit 10 mg Iod versetzt und 45 min unter Rückfluß gekocht. Die Essigsäure wurde im Rotationsverdampfer abdestilliert und die verbliebene Substanz über KOH i. Vak. getrocknet.

Nach der Dehydratisierung wurde der Rückstand in 35 ml 0.1 N methanolischer KOH-Lösung aufgeschwemmt (bei **4c**: 70 ml) und 3 h unter Rückfluß hydrolysiert. Das Methanol wurde abgezogen und das verbliebene trockene Pulver in 50 ml Wasser aufgelöst. Nach Ansäuern mit 10 ml konz. Salzsäure wurden die ausgefallenen Carbonsäuren viermal mit je 50 ml Ether extrahiert. Die Etherphase, entsäuert durch Waschen mit Wasser (3×30 ml), wurde über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abdestillieren des Ethers wurde die Substanz in 50 ml absol. Methanol gelöst. Die Lösung wurde auf -30°C gekühlt (Aceton/Trockeneis) und anschließend 10 min ein ozonhaltiger Sauerstoffstrom [$30 \text{ l O}_2/\text{h}$ mit $1.5 \text{ g O}_3/\text{h}$ entsprechend 0.25 g (5.2 mmol) Ozon aus einem Ozongenerator 501 der Fa. Fischer] eingeleitet. Während der Ozonolyse wurde die Temp. bis auf -60°C gesenkt und danach bei dieser Temp. überschüssiges Ozon durch einstündiges Spülen mit Stickstoff verdrängt. 15 Tropfen Dimethylsulfid wurden zugefügt, die Temp. der Lösung wurde langsam auf -10°C erhöht und 1 h gerührt. Dann wurde noch 1 h bei 0°C und 1 h bei Raumtemp. gerührt, anschließend das Methanol abdestilliert. Die Reaktionsprodukte wurden mit 30 ml einer äquimolaren Mischung aus Methanol, 2,2-Dimethoxypropan und 1 Tropfen konz. Salzsäure quantitativ in die Methylester übergeführt¹⁹.

c) *Isomerenverteilung von 5a:* **4a–c** wurden mehrfach photolysiert. Die Reaktionsprodukte wurden nach der Aufarbeitung gaschromatographisch analysiert. Die Ergebnisse der Einzelanalysen sind in Tab. 5 zusammengefaßt. Die Gesamtausbeute der Methyl-7- bis -13-oxotetradecanoate (**5a**) und an Methyl-tetradecanoat (**1b**) (aus dem unangegriffenen Tetradecansäurerest der Ester **4a–c**) wurde durch Eichung gegen *n*-Hexadecan (Fa. Merck) auf der Säule B ($60-250^\circ\text{C}$, $8^\circ/\text{min}$) bestimmt. Der Anteil jedes **5a** im Gemisch wurde aus dem Chromatogramm auf der Säule C (6 min 150°C isotherm, dann $150-190^\circ\text{C}$ mit $10^\circ/\text{min}$) nach der Papierwägemethode⁴³) ermittelt.

Darstellung authentischer Methyl-oxotetradecanoate (Methyl-oxomyristate) (**5a**)

a) ω -(Methoxycarbonyl)alkansäuren (**6b**)

6b ($x = 0-3$)²²: 0.10 mol Dicarbonsäure-dimethylester wurden mit 110 ml 0.1 N $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung in absol. Methanol in der Kälte versetzt, 17 h hydrolysiert und aufgearbeitet. Vom Roh-

Tab. 5. Ausbeuten und Isomerenverteilung von **5a** und **1b** aus den Photolysen von **4a-c**

4 (Solvens)	Nr.	Ausb. (%)		Relativer %-Anteil des Methyl-oxo-tetra- decanoats (5a) im Produktgemisch						
		1b	5a	7-	8-	9-	10-	11-	12-	13-Oxo
4a (CCl ₄)	1	18	38	6.0	15.3	19.5	22.0	18.1	9.8	9.3
	2	13	32	5.5	16.2	20.9	22.8	19.4	8.2	7.0
	3	16	40	5.3	16.5	20.8	23.3	19.5	8.6	6.0
	4	15	27	6.0	16.5	20.4	23.1	18.9	8.7	6.4
	1-4 ^{a)}	16	34	5.7	16.1	20.4	22.8	19.0	8.8	7.2
4b (CCl ₄)	5	46	40	15.2	27.7	22.5	17.0	12.0	3.1	2.5
	6	48	46	15.9	29.1	21.6	17.9	10.9	2.7	1.9
	7	64	27	14.6	28.7	22.6	18.4	11.2	2.9	1.6
	5-7 ^{a)}	53	38	15.2	28.5	22.2	17.8	11.4	2.9	2.0
	4c (CCl ₄)	8	15	31	21.5	23.4	21.5	19.3	9.3	3.4
9		15	54	20.8	22.4	22.3	19.5	9.1	3.5	2.4
10		14	49	21.6	24.4	21.9	19.1	8.6	3.0	1.4
8-10 ^{a)}		15	45	21.3	23.4	21.9	19.3	9.0	3.3	1.8
4a (CH ₃ CN)		11	62	22	4.1	12.6	18.0	25.9	24.7	10.6
	12	34	30	3.7	12.5	18.6	25.2	25.2	10.9	3.9
	11-12 ^{a)}	48	26	3.9	12.5	18.3	25.6	25.0	10.8	4.0
4b (CH ₃ CN)	13	43	31	9.8	21.2	19.4	23.2	18.5	5.1	2.8
	14	44	29	9.5	20.4	19.6	23.2	19.0	4.8	1.5
	13-14 ^{a)}	44	30	9.6	20.8	19.5	24.2	18.8	5.0	2.1
4c (CH ₃ CN)	15	38	22	11.2	15.3	21.1	28.0	14.4	5.8	4.2
	16	26	23	12.1	16.9	21.6	27.7	14.8	5.1	1.8
	15-16 ^{a)}	32	23	11.6	16.0	21.4	27.9	14.6	5.5	3.0
4a (CH ₃ CN/H ₂ O 4:1)	17	27	24	3.0	10.7	17.5	25.8	26.5	12.0	4.5
	18	34	16	3.5	11.3	17.3	25.2	24.1	12.3	6.3
	17-18 ^{a)}	31	20	3.3	11.0	17.4	25.5	25.3	12.1	5.4
4b (CH ₃ CN/H ₂ O 4:1)	19	53	19	7.3	18.1	17.8	25.7	22.5	6.8	1.8
	20	37	20	8.3	16.7	18.6	23.1	22.0	7.6	3.7
	19-20 ^{a)}	45	20	7.8	17.4	18.2	24.4	22.3	7.2	2.7
4c (CH ₃ CN/H ₂ O 4:1)	21	33	23	8.6	13.9	19.8	28.1	16.5	8.2	4.9
	22	37	13	10.3	14.2	19.4	27.1	15.4	7.0	6.6
	21-22 ^{a)}	35	18	9.4	14.1	19.6	27.6	16.0	7.6	5.7
4a (CCl ₄ , 4b -195 °C)	23	89	-	-	-	-	-	-	-	-
4c	24	96	-	-	-	-	-	-	-	-
	25	80	-	-	-	-	-	-	-	-
1a + 3a (CCl ₄)	26	94	-	-	-	-	-	-	-	-
	27	85	-	-	-	-	-	-	-	-
	26-27 ^{a)}	90	-	-	-	-	-	-	-	-
1a + 3a (CH ₃ CN)	28	90	-	-	-	-	-	-	-	-

^{a)} Mittelwert der Versuchsergebnisse.

produkt wurde eine gesättigte Lösung in Ether hergestellt, der Halbesther mit Petrolether gefällt und abgesaugt.

x = 0: 67% Ausb., Schmp. 47 - 50 °C (Lit.⁴⁴) 49 - 50 °C).

x = 1: 50%; Schmp. 50 - 52 °C (Lit.⁴⁵) 52 °C).

x = 2: 55%; Schmp. 44 - 45 °C (Lit.²²) 44 - 46 °C).

x = 3: 58%; Schmp. 41 - 43 °C (Lit.⁴⁶) 42.5 - 43 °C).

6b ($x = 0-3$) waren gaschromatographisch rein (Silylester mit MSTFA, Säule A, 50–270°C, 10°/min).

Die Halbester von aliphatischen Dicarbonsäuren mit weniger als neun C-Atomen kann man durch Hydrolyse der Diester mit methanolischer $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung nicht mehr befriedigend herstellen, da die hohe Löslichkeit der entstehenden Disäurehalbester-Bariumsals in Methanol die Ausbeuten drastisch senkt²².

Methyl-6-carboxyhexanoat wurde aus Dimethyl-heptandioat durch partielle Verseifung mit äquivalenten Mengen methanolischer KOH gewonnen²³: Zu 18,8 g (0,10 mol) Dimethyl-heptandioat in 30 ml absol. Methanol wurden im Verlauf 1 h 83,8 ml 1,19 N KOH in Methanol bei Raumtemp. getropft. Danach wurde 2 h gerührt und über Nacht stehengelassen. Das Methanol wurde i. Vak. abdestilliert, der Rückstand mit CCl_4 gründlich gewaschen und i. Vak. getrocknet. Das trockene Kalium-Salz des Halbesters (16,2 g, 0,076 mol) wurde mit 100 ml 4 N HCl von 0°C geschüttelt. Der freigesetzte Halbester konnte aus der sauren wäßrigen Phase mit Ether (2×100 ml) extrahiert werden. Die Etherphase wurde mit Wasser (2×50 ml) gewaschen und über

Tab. 6. Vergleich der Bruchstücke von authentischem **5a** mit denen von **5a** aus der Photolyse

x	Fragmente ^{a)}					
	N ⁺	A	B	C	D	
7	1 / 1	1 / 0	1,5/1,5	6 / 7	9 / 8	
8	0,3/0,5	0 / 0	1 / 2	3 / 7	5/13	
9	0,5/0	0 / 3	4 / 4	6/12	6/10	
10	1 / 2	0 / 0	6 / 8	9/10	9/12	
11	1 / 1	0 / 1	6 / 5	11/14	16/19	
12	1 / 2	0 / 4	6 / 9	10 / 5	8/21	
13	0,5/0	0,5/6	4 / 5	2/26	13/23	

x	E	F	G	H	J	K
7	127(19/13)	99(6/4)	257(6/20)	125(23/32)	97(22/23)	172(14/10)
8	113(34/48)	85(23/43)	171(11/9)	139(21/22)	111(15/40)	186(7/3)
9	99(40/30)	71(51/43)	185(10/25)	153(6/10)	125(17/30)	200(8/5)
10	85(78/99)	57(100/100)	199(12/15)	167(4/7)	139(14/28)	214(10/10)
11	71(82/100)	43(100/100)	213(9/17)	181(3/4)	153(6/12)	228(0,1/1)
12	57(100/100)	-(/ -)	227(8/18)	195(2/5)	167(3/16)	-(/ -)
13	43(100/100)	-(/ -)	241(0,5/6)	209(0,5/1)	181(1/3)	-(/ -)

x	L	M	N	O	P	Q
7	140(21/14)	115(32/25)	142(14 / 7)	58(29/20)	185(1/0,5)	155(3/2)
8	154(6/8)	129(28/29)	128(23/18)	58(19/37)	199(1/0)	141(2/4)
9	168(6/5)	143(21/15)	114(17/10)	58(35/33)	213(0,5/1)	127(7/7)
10	182(2/4)	157(18/24)	100(14/16)	58(82/97)	227(1/2)	113(8/13)
11	196(0,5/0,5)	171(8/10)	86(29/30)	-(/ -)	-(/ -)	99(9/10)
12	-(/ -)	-(/ -)	72(38/23)	-(/ -)	-(/ -)	85(11/17)
13	-(/ -)	-(/ -)	58(36/58)	-(/ -)	-(/ -)	71(15/26)

a) % Intensität **5a** (Photolyse)/authentisches **5a**; A: $m/e = 241$ ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$), B: $m/e = 225$ ($\text{M}^+ - \text{OCH}_3$), C: $m/e = 74$ (Mc Lafferty, $\text{CH}_2 = \text{COH} - \text{OCH}_3^+$), D: $m/e = 87$ (Mc Lafferty + 13, $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COH} - \text{OCH}_3^+$), E: α -Spaltung ($\text{CH}_3[\text{CH}_2]_x\text{C} = \text{O}^+$), F: E - 28 (CO), G: α -Spaltung ($\text{CO}[\text{CH}_2]_{11-x}\text{CO}_2\text{CH}_3$), H: G - 32 (CH_3OH), J: H - 28 (CO), K: Mc Lafferty ($\text{CH}_2 = \text{COH}[\text{CH}_2]_{11-x}\text{CO}_2\text{CH}_3^+$), L: K - 32 (CH_3OH), M: K - 57 ($\text{CH}_2 = \text{COH} - \text{CH}_2$), N: Mc Lafferty ($\text{CH}_3[\text{CH}_2]_x\text{COH} = \text{CH}_2^+$), O: $m/e = 58$ (Mc Lafferty von N, $\text{CH}_3\text{COCH}_3^+$), P: Mc Lafferty + 13⁴⁸, Fragment $\text{CH}_2 = \text{CH} - (\text{C} = \text{OH}) - [\text{CH}_2]_{11-x}\text{CO}_2\text{CH}_3$, Q: Mc Lafferty + 13⁴⁸, Fragment $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_x - (\text{C} = \text{OH}) - \text{CH} = \text{CH}_2$.

- ⁹⁾ M. A. Winnik, R. E. Trueman, G. Jackowski, D. S. Saunders und S. G. Whittington, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 4843 (1974).
- ¹⁰⁾ D. S. Saunders und M. A. Winnik, *Macromolecules* **11**, 18, 25 (1978).
- ¹¹⁾ W. P. Jencks, *Catalysis in Chemistry and Enzymology*, S. 12, Mc Graw Hill, New York 1969.
- ¹²⁾ T. H. Bevan, T. Malkin und D. B. Smith, *J. Chem. Soc.* **1955**, 1043.
- ¹³⁾ H. Wieland und E. Sakellarios, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **53**, 201 (1920).
- ¹⁴⁾ E. Wertheim, *J. Am. Chem. Soc.* **55**, 2540 (1933).
- ¹⁵⁾ H. Bredereck und H. Heckh, *Chem. Ber.* **91**, 1314 (1958); B. L. van Duuren, M. Conklin, G. C. Lavers und A. Segal, *J. Chem. Soc. C* **1967**, 588.
- ¹⁶⁾ A. Green, *J. Chem. Soc.* **1927**, 500.
- ¹⁷⁾ ^{17a)} N. J. Turro, *Molecular Photochemistry*, S. 108, W. A. Benjamin Inc., New York 1978. – ^{17b)} Lit. ^{17a)}, S. 179. – ^{17c)} Lit. ^{17a)}, S. 143.
- ¹⁸⁾ ^{18a)} J. A. Howard in *Advances in Free Radical Chemistry*, Vol. 4, S. 66, Logos Press, London 1972. – ^{18b)} Lit. ^{18a)}, S. 71.
- ¹⁹⁾ N. B. Lorette und J. H. Brown jr., *J. Org. Chem.* **24**, 261 (1959).
- ²⁰⁾ ^{20a)} N. Ryhage und E. Stenhagen, *Ark. Kemi* **15**, 545 (1960). – ^{20b)} P. Haug, H. K. Schnoes und A. L. Burlingame, *Chem. Commun.* **1967**, 1130.
- ²¹⁾ R. G. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 2350 (1947).
- ²²⁾ L. J. Durham, D. J. McLeod und J. Cason, *Org. Synth.* **38**, 55 (1958).
- ²³⁾ R. E. Strube, *Org. Synth.* **37**, 34 (1957).
- ²⁴⁾ W. S. Bishop, *Org. Synth.* **25**, 71 (1945).
- ²⁵⁾ Lit. ¹¹⁾, S. 393, 425.
- ²⁶⁾ M. A. Winnik, S. N. Basu, C. K. Lee und D. S. Saunders, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 2928 (1976).
- ²⁷⁾ A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **68**, 441 (1964).
- ²⁸⁾ S. Perez und F. Brisse, *Acta Crystallogr.*, Sect. B **32**, 470, 1518 (1976); **33**, 1673 (1977).
- ²⁹⁾ P. J. Flory, *Statistical Mechanics of Chain Molecules*, S. 56, Interscience, New York 1969.
- ³⁰⁾ C. Tanford, *Physical Chemistry of Macromolecules*, S. 163, Wiley, New York 1961.
- ³¹⁾ J. E. Mark und P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 3702 (1966).
- ³²⁾ M. Chérest, H. Felkin und N. Prudent, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 2199.
- ³³⁾ M. A. Winnik, *Acc. Chem. Res.* **10**, 173 (1977).
- ³⁴⁾ R. Breslow, B. B. Snider und R. J. Corcoran, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 6792 (1974); **97**, 6580 (1975).
- ³⁵⁾ R. Breslow, R. Rajagopalan und J. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 2905 (1981).
- ³⁶⁾ W. Schmidt und H. J. Schäfer, 3. Internat. Symp. Organic Free Radicals, S. 126, Freiburg, 31. 8. – 4. 9. 1981.
- ³⁷⁾ R. Breslow, S. Kitabatake und J. Rothbard, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 8156 (1978).
- ³⁸⁾ M. F. Czarniecki und R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 3675 (1979).
- ³⁹⁾ E. Schulte, *Chromatographia* **9**, 315 (1976).
- ⁴⁰⁾ R. Kaiser, *Chromatographie in der Gasphase*, Bd. IV, Quantitative Auswertung, S. 104, Hochschultaschenbücher, Bibliographischer Verlag, Mannheim 1965.
- ⁴¹⁾ H. D. Scharf, J. Fleischhauer und J. Aretz, in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, Bd. 4/5a, Photochemie I, Kapitel B: Apparative Hilfsmittel, S. 69, Abb. 31b, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1975.
- ⁴²⁾ D. Holde und R. Gentner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **58**, 1418 (1925).
- ⁴³⁾ B. Loev und M. M. Goodman, *Chem. Ind. (London)* **1967**, 2026.
- ⁴⁴⁾ L. Ruzicka und M. Stoll, *Helv. Chim. Acta* **16**, 493 (1933).
- ⁴⁵⁾ R. Signer und P. Sprecher, *Helv. Chim. Acta* **30**, 1001 (1947).
- ⁴⁶⁾ M. D. Soffer, N. S. Strauss, M. D. Trail und K. W. Sherk, *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 1685 (1947).
- ⁴⁷⁾ F. C. Pennington, W. D. Celmer, W. M. McLamore, V. V. Bogert und I. A. Solomons, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 109 (1953).
- ⁴⁸⁾ G. Spiteller, *Massenspektrometrische Strukturanalyse organischer Verbindungen*, S. 125, 132, Verlag Chemie, Weinheim 1966.

[170/82]