

SUMMARY

A dilatometer is described for accurate measurements of "volumes of mixing" of liquid mixtures at temperatures between 10°C and 60°C.

Measurements of the system *n*-hexane + *n*-hexadecane at 20°C show a satisfactory agreement with the data obtained previously for the same system by DESMEYTER & VAN DER WAALS.

A new formula with only one parameter is proposed in order to calculate ΔV of mixing of normal alkanes. The agreement of the experimental and the theoretical values is quite satisfactory.

Institut de Chimie
Université de Neuchâtel

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. FERNÁNDEZ-GARCIA, Thèse, Neuchâtel 1966.
 [2] J. FERNÁNDEZ-GARCIA & CH. G. BOISSONNAS, *Helv.* 49, 854 (1966).
 [3] M. L. MCGLASHAN, *Mol. Physics* 1, 56 (1958).
 [4] J. HIJMANS & TH. HOLLEMAN, *Mol. Physics* 1, 307 (1958).
 [5] D. ROSSINI, «Selected Values of Hydrocarbons», Pittsburgh 1953.
 [6] J. N. BRONSTED & J. KOEFOED, *Kgl. danske Vidensk. Selsk.*, 1946, 22 (No. 17).
 [7] A. DESMEYTER & J. H. VAN DER WAALS, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 77, 53 (1958).
 [8] TH. HOLLMAN, *Physica* 29, 585 (1963).

239. Photochemische Reaktionen

37. Mitteilung [1]

**Die Beeinflussung der photochemischen Umsetzungen von
gesättigten Ketonen durch α -Substituenten**

(Vorläufige Mitteilung)

von G. Hüppi [2], Frl. G. Eggart, S. Iwasaki¹⁾, H. Wehrli,
K. Schaffner und O. Jeger

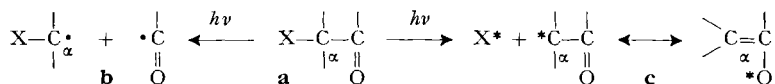
(18. VII. 66)

Vor einigen Jahren nahmen wir die Untersuchung der photochemisch ausgelösten Umsetzungen von gesättigten Ketonen mit Heterosubstituenten in α - bzw. vinyl-homologer α -Stellung in Lösung auf²⁾. Im folgenden wird über eine Gegenüberstellung von α -Hydroxy- und α -Acetoxy-ketonen einerseits und α -Sulfonyloxyketonen andererseits berichtet, die sich durch eine markante Selektivität in der Wahl der zu Produkten führenden photolytischen Primärreaktionen auszeichnen. So liefern die Vertreter der ersten Gruppe (vgl. **a**, X = OH, OAc) praktisch ausschliesslich Produkte, die aus sog. α -Ketonspaltungen (\rightarrow **b**) resultieren. Aus den entsprechenden Derivaten der zweiten Gruppe (vgl. **a**, X = OSO₂R) hingegen werden unter denselben Reaktionsbedingungen die α -Sulfonyloxy-substituenten eliminiert. Die Struktur der dabei entstehen-

¹⁾ SYNTEX-Stipendiat 1965–1966.

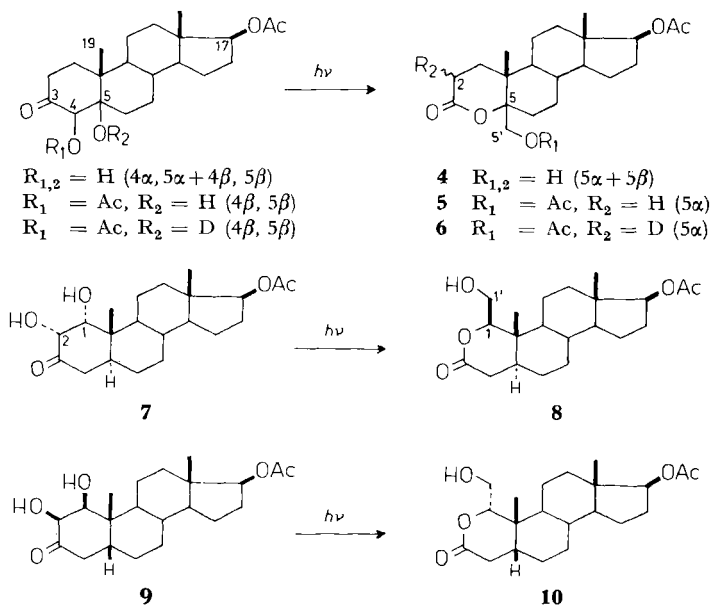
²⁾ Für zusammenfassende Literaturbesprechungen vgl. z. B. die Übersichtsartikel [3], ferner neuere Veröffentlichungen [1] [4] [5].

den Produkte lässt sich formell ableiten, wenn als lichtinduzierter Primärschritt eine Spaltung in Fragmente der allgemeinen Schreibweise $X^* + c^3$) angenommen wird.



1. UV.-Bestrahlungen (Formelschemata 1–4, Tab. 1). – Die Photoumsetzungen der Steroidketone **1** [4]⁴⁾, **2**, **7** und **9** erfolgten in Benzollösung bei Zimmertemperatur, wahlweise durch direkte $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung^{5a)} oder durch Lösungsmittel-Sensibilisierung der Ketogruppe^{5b,c)} 6). In allen Fällen entstanden die entsprechenden isomeren Lactone **4**), **5**, **8** und **10** als weitaus dominierende Hauptprodukte (Formelschema 1; Tab. 1: Versuche Nr. 1–4, 6, 7). Wenn anstelle der Verbindung **2** das 5-O-deuterierte Derivat **3** eingesetzt wurde^{5b)}, erfolgte ein selektiver Deuteriumeinbau in Stellung 2 des resultierenden Lactons (vgl. **6**; D-Gehalt 30% d. Th. in beiden Verbindungen).

Formelschema 1



3) Die Bezeichnungen * stehen für ungepaarte Elektronen oder positive und negative Ladungen; vgl. dazu die Diskussion.

4) Das Diastereoisomerengemisch **1** enthielt als Hauptkomponente das $4\beta, 5\beta$ -Dihydroxyketon. Dementsprechend überwiegt in dem aus **1** anfallenden binären Photogemisch **4** das 5α -Produkt. Analoges gilt auch für die Sulfonatgemische **11** und **12**, welche u. a. ein am $4\beta, 5\beta$ -Isomeren angereichertes Epoxyketongemisch (**15**) lieferten.

5) In den Versuchen mit Benzollösung wurde die UV.-Absorptionsbande der Ausgangsketone (vgl. Tab. 1) zum Teil von derjenigen des Lösungsmittels überdeckt. Für die UV.-Bestrahlungen dienten drei verschiedene Versuchsanordnungen: a) Pyrexfilter, Hg-Hochdruckbrenner Q 81; b) Quarzgefäß, Hg-Hochdruckbrenner Q 81; c) Quarzgefäß, Hg-Niederdruckbrenner NK 6/20 (Hauptemission bei 253,7 nm); alle Brenner QUARZLAMPEN GmbH., Hanau.

6) In qualitativer Hinsicht zeigte sich kein Unterschied des Reaktionsverlaufs zwischen Versuchen mit direkter Ketonanregung und solchen mit Energieübertragung durch Benzol.

Dieser Befund sowie die Struktur der erhaltenen Lactone lassen erkennen, dass der Produktenbildung die Isomerisierung zu einem intermediären Keten⁷⁾ vorausgeht, das von der β -ständigen Hydroxylgruppe als nucleophiles Reagens unter Lactonisierung abgefangen wird⁸⁾. Dieser Ringschluss liess sich auch nicht durch den Zusatz von externen Nucleophilen (z. B. von 5 Mol-Äqu. Cyclohexylamin oder von grösseren Mengen Methanol) zur Benzollösung von **2**^{5b)} nachweisbar unterbinden. Selbst in einem Versuch mit **2** in reiner Methanollösung überwog noch immer das Lacton **5** einige zusätzlich entstandene, mehrheitlich hydroxylfreie Nebenprodukte (Tab. 1: Nr. 5). Der α -Acetoxysubstituent erhöht demnach die Tendenz zur Ketonspaltung auf Kosten alternativer Photoprozesse⁹⁾, wie z. B. der bimolekularen Reduktion der angeregten Ketogruppe durch primäre und sekundäre Alkohole, die im allgemeinen bei anderen 3-Oxosteroiden stark vertreten sind (vgl. z. B. [10]).

Anstelle einer Ringspaltung tritt bei den im Formelschema 2 zusammengefassten Bestrahlungen von α -Sulfonyloxyketonen in Benzollösung unter denselben Reaktionsbedingungen^{5a-c)} ⁶⁾ ebenso ausschliesslich eine Abspaltung der α -Sulfonyloxy-Substituenten ein. So lieferten **11** [4]⁴⁾ und **12**⁴⁾ unter Elimination der Elemente von Sulfonsäure¹⁰⁾ bzw. Sulfonpersäure Gemische, welche das α,β -ungesättigte Keton O-Acetyltestosteron (**13**) und die Enolform des β -Diketons **14** [4] [11] enthielten. Zusätzlich entstanden aus dem Methansulfonat **11** das α -Diketon **16** [12] (Tab. 1: Nr. 8) und aus dem *p*-Toluolsulfonat **12** ein Gemisch der stereoisomeren Epoxyketone **15** [12]⁴⁾ (Tab. 1: Nr. 10). Wie entsprechende Kontrollversuche mit **15** unter Lichtabschluss zeigten, ist die Ausbildung des α -Diketons **16** auf eine nichtphotolytische Isomerisierung des Epoxyketongemisches durch die Einwirkung von freigesetzter Methansulfonsäure zurückzuführen¹¹⁾. Damit übereinstimmend konnte die Entstehung von **16** unterbunden werden, wenn bei der Bestrahlung von **11** (Tab. 1: Nr. 9) die

⁷⁾ Die photochemische Ketenbildung aus Cyclanonen ist eingehend von QUINKERT [6] untersucht worden. Sie umfasst bei den hier beschriebenen Fällen die Spaltung der 3,4-Bindung in **1-3**, bzw. der 2,3-Bindung in **7** und **9**, sowie eine intramolekulare Wasserstoffübertragung [H(2 \rightarrow 4) in **1-3**, H(4 \rightarrow 2) in **7** und **9**]. Die durch die Stellung der α -Hydroxy- oder α -Acetoxy-Gruppe bestimmte Selektivität des Spaltprozesses ist auch bereits bei α -alkylierten Cyclanonen zu beobachten [6], indem regelmässig die mehrsubstituierte -CO-C-Bindung (vgl. **a** \rightarrow **b**) geöffnet wird.

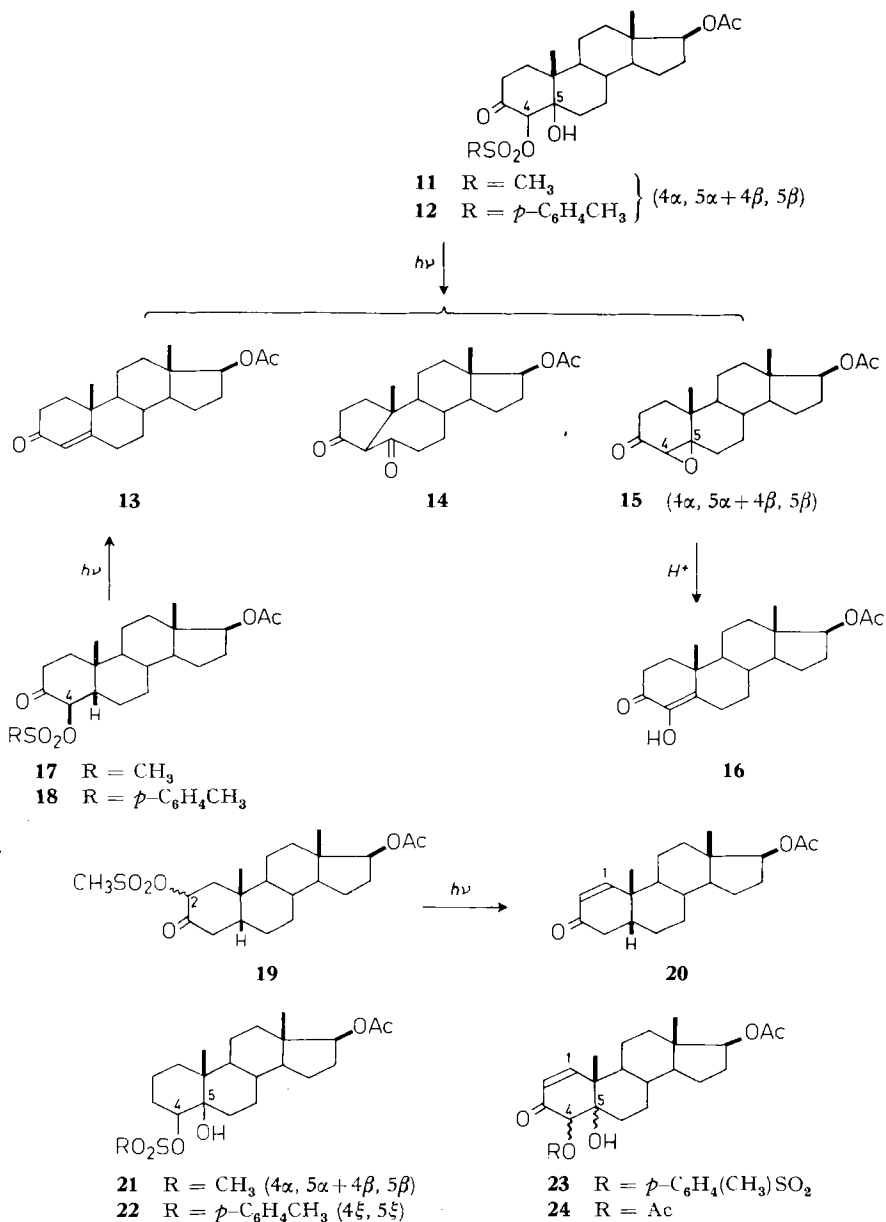
⁸⁾ Analoge Lactonbildungen aus Keten-Zwischenprodukten sind schon früher bei der UV.-Bestrahlung von cyclischen α - und β -Hydroxyketonen beobachtet worden [7].

⁹⁾ α -Formyloxy-cyclohexanon hingegen zeigt nach DE MAYO [8] insofern eine gewisse Abweichung, als bei der UV.-Bestrahlung dieses α -Acyloxyketons in Cyclohexanlösung bis zu 30% Cyclohexanon entsteht unter reduktiver Entfernung der α -Formyloxygruppe. Diese Reaktion beruht nicht notwendigerweise auf einem photolytischen Primärprozess, der die nachstehend besprochenen Eliminationen von α -Substituenten auslöst [8]; sie mag vielmehr ebensogut auf eine intramolekulare Abstraktion des Formylwasserstoffs durch die angeregte Ketogruppe zurückgehen (sog. Typus-II-Ketonspaltung), für die hier optimale Voraussetzungen bezüglich der homolytischen Ablösung des Wasserstoffs und der Geometrie des Übergangszustandes gegeben sind. Eine analoge Situation ist kürzlich auch für die reduktive Spaltung von α -Äthylthioacetophenon unter Ausbildung von Acetophenon in Betracht gezogen worden [9].

¹⁰⁾ Die Entstehung von *p*-Toluolsulfonsäure wurde in einem Versuch mit **12** (Tab. 1: Nr. 10) nachgewiesen, indem der wässrige Auszug der bestrahlten Benzollösung eingedampft und der saure Rückstand mit CH_2N_2 verestert wurde. Es fielen ca. 70% *p*-Toluolsulfonsäure-methylester (berechnet auf die Menge an umgesetzttem Ausgangsmaterial) an.

¹¹⁾ *p*-Toluolsulfonsäure war im Versuch mit **12** zu wenig löslich, um die Isomerisierung **15** \rightarrow **16** zu bewirken.

Formelschema 2



Benzollösung zusätzlich mit einer geringen Menge Pyridin versetzt wurde. Anstelle des α -Diketons **16** enthielt das Reaktionsgemisch nun ebenfalls die stereoisomeren Epoxyketone **15**.

Auch das photochemische Reaktionsbild der Verbindungen **17**, **18** und **19** wurde durch die Elimination von Sulfonsäure bestimmt, indem die UV.-Bestrahlungen^{5b)}

Tabelle 1. UV.-Bestrahlungen der Steroidketone

Versuch Nr.	Ausgangs-Keton	UV.: $n \rightarrow \pi^*$ -Absorption ^{a)} [λ_{max} (ϵ)]	Lösungsmittel	Produkte ^{b)}
1	1	273 nm (40)	Benzol ^{c)}	81% 4
2	1		Benzol ^{d)}	70% 4
3	2	280 nm (28)	Benzol ^{c)}	87% 5
4	2		Benzol ^{d)}	88% 5
5	2		Methanol ^{c)}	50% 5
6	7	278 nm (35)	Benzol ^{c)}	80% 8
7	9		Benzol ^{c)}	75% 10
8	11	282 nm (30)	Benzol ^{c)}	13% 13 53% 14 18,5% 16
9	11		Benzol + ca. 4 Mol-Äqu. Pyridin ^{c)}	5% 13 53,5% 14 26,5% 15
10	12	295 nm (29) ^{e)}	Benzol ^{c)}	10% 13 38% 14 48% 15
11	17	295 nm (30)	Benzol ^{c)}	80% 13
12	18	298 nm (40)	Benzol ^{c)}	80% 13
13	19	290 nm (35)	Benzol ^{c)}	83% 20^{f)}
14	23		Benzol ^{c)} ^{d)}	—
15	24		Benzol ^{c)} ^{d)}	—

a) Gemessen in Dioxanlösung

b) Ausbeuten an isolierten, chromatographisch reinen Produkten (Ausnahme f)).

c) Versuchsanordnung; vgl. ^{5b)}

d) Versuchsanordnung; vgl. ^{5c)}.

e) Langwelliger Anstieg des verdeckten Maximums.

f) Ausbeute berechnet aus dem UV.-Spektrum des Rohproduktes nach vollständigem Umsatz des Ausgangsmaterials.

sehr spezifisch und in hohen Ausbeuten die α, β -ungesättigten Ketone **13** bzw. **20¹²⁾** lieferten (Tab. 1: Nr. 11–13).

Die *3-Desoxoderivate* **21** und **22** erwiesen sich unter den gleichen Bestrahlungsbedingungen ^{5b,c)} als stabil. Die photolytischen Spaltreaktionen der Verbindungen **11**, **12** und **17–19** erfolgen demnach durch die elektronisch angeregte Ketogruppe. Eliminationen dieser Art sind bei UV.-Bestrahlungen in gasförmiger und in kondensierter Phase schon öfters angetroffen worden; sie umfassen Spaltungen von $C_\alpha-C$ -, $C_\alpha-N$ -, $C_\alpha-O$ -, $C_\alpha-S$ - und C_α -Halogen-Bindungen und erstrecken sich auch auf vinylhomologe α -Substituenten in konjugierten Ketonen ¹³⁾. Mechanistisch aufschlussreiche Aspekte, wie u.a. der Nachweis eventuell auftretender Zwischenprodukte (primäre Photo-

¹²⁾ Herstellung und physikalische Daten der Verbindung **20** (3-Oxo-17 β -acetoxy-5 β - Δ^1 -androsten) sind sowohl früher [37a] als auch nach Abschluss dieser Arbeit [37b, c] beschrieben worden, wobei zum Teil beträchtlich voneinander abweichende Konstanten (vgl. auch Tab. 2) aufgeführt sind.

¹³⁾ Für Literaturhinweise vgl. z. B. [2], [5], [8], [13], [14].

fragmente) und deren exakte Natur, sind aber bisher bei Umsetzungen in Lösung nur in wenigen Einzelfällen erfasst worden. Für die hier beschriebenen Reaktionen der gesättigten Sulfonyloxyketone **11** und **12** kann ein photochemischer Fragmentierungsschritt **a** \rightarrow **c** zur Diskussion gestellt werden, der von parallel ablaufenden sekundären Dunkelreaktionen gefolgt ist, an welchen das sich in Allylstellung zum neugebildeten π -System von **c** befindende 5-Hydroxyl teilnimmt: es erfolgte einerseits eine Abspaltung dieser Gruppe (\rightarrow **13**), anderseits eine Cyclisation zum entsprechenden 4,5-Epoxyketon (**15**), sowie möglicherweise (*vide infra*) eine molekulare Umlagerung [(5 \rightarrow 4)-Wanderung von C-10] zum β -Diketon **14**. Es kann vorderhand nicht entschieden werden, ob diese Schrittfolgen weitgehend synchronisiert sind oder aber über ein mit der Umgebung thermodynamisch äquilibriertes Zwischenprodukt im elektronischen Grundzustand (vgl. **c**) ablaufen. Hingegen erscheint es wenig wahrscheinlich, dass die Umwandlungen **11**, **12** \rightarrow **13** und **11**, **12** \rightarrow **15** durch denselben Fragmentierungsmodus der angeregten Ausgangsketone ausgelöst werden. Es ist vielmehr zu erwarten, dass

in einer Spezies vom Typus **c** (z. B. $\text{HO}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\text{C}}=\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{O}^*$) die Hydroxyl-Elimination und Ausbildung des ungesättigten Ketons **13** bevorzugt auf einer homolytischen Spaltung der allylischen C-O-Bindung und die Entstehung eines Epoxyketons (vgl. **15**) auf einer Protonabspaltung beruhen. Als alternative Prozesse der Produktenbildung verbleiben die heterolytische Ausstossung von HO^+ (\rightarrow **13**) und die Homolyse der O-H-Bindung (\rightarrow **15**), die beide die energetisch ungünstigeren Varianten darstellen. Das Auftreten eines anionischen Vorläufers des ungesättigten Ketons **13** vom Typus **c** kann ausgeschlossen werden, wenn die Bestrahlungen von **17**–**19** mitberücksichtigt werden, welche ausschliesslich zu den ungesättigten Ketonen **13** bzw. **20** führen¹⁴⁾ **15**).

Die Arbeitshypothese ist somit naheliegend, dass die n, π^* -angeregten Sulfonyloxyketone nach zwei verschiedenen Dissoziationsmodi zerfallen, indem sowohl *kationische* als auch entsprechende *radikalische* Zwischenstufen vom Typus **c** (z. B. $\text{X}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\text{C}}=\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{O}^+$ und $\text{X}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\text{C}}=\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{O}^\cdot$; X = OH bzw. H) resultieren.

Für die Ausbildung des β -Diketons **14** müssen zwei photochemische Wege, die in den Versuchen Nr. 8–10 parallel ablaufen könnten, in Betracht gezogen werden. Die Verbindung entsteht bekanntlich unter den angewandten Bestrahlungsbedingungen⁵⁾

¹⁴⁾ Analoge Resultate können z. B. auch bei α -halogenierten Ketonen erzielt werden. Die UV-Bestrahlung von 3-Oxo-4 β -brom-17 β -acetoxy-5 β -androstan [15] in Dioxanlösung führte in etwa gleichen Teilen zum ungesättigten Keton **13** [16] (vgl. auch [17] für einen analogen Fall einer photolytischen HBr-Abspaltung) und zum gesättigten 3-Oxo-17 β -acetoxy-5 β -androstan [18]. Die Entstehung des letzteren Produktes dürfte auf einer Wasserstoffabstraktion aus dem Lösungsmittel beruhen, die sowohl als photochemischer Primärschritt durch die n, π^* -angeregte Ketogruppe als auch erst nach der Abspaltung des Bromatoms eintreten kann.

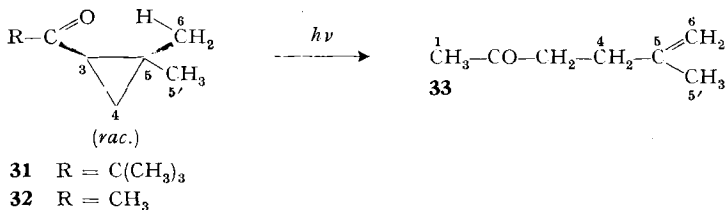
¹⁵⁾ ZIMMERMAN [19] wies bereits darauf hin, dass die spezifische Elektronenverteilung in einer n, π^* -angeregten Carbonylgruppe die Abspaltung geeigneter α -Substituenten als Anionen oder als Radikale ermöglicht, indem Resonanzformen mit einem Elektronenpaar bzw. einem ungepaarten Elektron auf dem Carbonylkohlenstoff verfügbar sind. PADWA [14a] erwog hingegen für Benzoylazitidine die Möglichkeit, dass im n, π^* -Anregungszustand die Dissoziation der $\text{C}_\alpha\text{-N}$ -Bindung gekoppelt sein könnte mit einem Elektronentransfer vom Stickstoff zum α -Kohlenstoffatom, das eine verminderte Ladungsdichte aufweist. In einem solchen Fall würde ein elektropositiver Substituent ausgestossen und ein Enolat-Anion resultieren.

durch lichtinduzierte Isomerisierung der stereoisomeren Epoxyketone **15**¹⁶⁾. Es besteht zudem aber die Möglichkeit, dass **14** unter Umgehung dieser Folge von zwei Photoreaktionen auch direkt aus **11** und **12** in einer 10(5 → 4)-Umlagerung von kationischen und/oder radikalischen Zwischenstufen vom Typus **c** gebildet wird.

Im Hinblick auf diese Möglichkeit von 1,2-Gerüstumlagerungen von primären Spaltprodukten des Typus **c** wurden auch die *aliphatischen Verbindungen 25 und 26* in die Untersuchungen einbezogen. Die α -Sulfonyloxyketon-Gruppierungen sind hier von *t*-Butylgruppen flankiert, so dass die Ausbildung ungesättigter Ketone nur unter molekularer Umlagerung möglich ist. Die beiden Verbindungen lieferten bei direkter $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung^{5a)} [UV.: $\epsilon_{max}^{312nm} = 28$ (**25**), 36 (**26**) in Dioxan] in Benzol- oder Methylenechlorid-Lösung unter Sulfonsäure-Elimination vorwiegend ein Gemisch der fünf isomeren ungesättigten Ketone **27–30 a, b** (Formelschema 3). Die in kurzen Zeitintervallen vorgenommene gas-chromatographische Analyse der Bestahlungsgemische liess keine Zwischenprodukte erkennen, die als Vorläufer der Verbindungen **27–30** in Frage kämen¹⁷⁾. Die Entstehung des als Hauptprodukt überwiegender β, γ -ungesättigten Ketons **27** [23] erfordert eine (5 → 4)-Methylwanderung auf der Stufe eines hypothetischen Photospaltproduktes vom allgemeinen Typus **c** (vgl. Formel **d**, Formelschema 4). Auch für die Ausbildung der zwei Stereoisomerenpaare **28/29** und **30a/30b**¹⁹⁾ aus **25** und **26** ist eine Methylwanderung erforderlich. Es steht aber vor derhand noch nicht fest, in welcher Reihenfolge sich die zu **28–30a, b** führenden Teilprozesse – Elimination der Sulfonyloxygruppe und Angriff des elektrondefizitären

¹⁶⁾ Die Photoumlagerung zu **14** kann sowohl durch direkte $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung der Epoxyketone **15** [3] [4] [11] als auch durch Energieübertragung von Benzol^{6c)} und verschiedenen anderen (Triplet)-Sensibilisatoren [3c] erzielt werden.

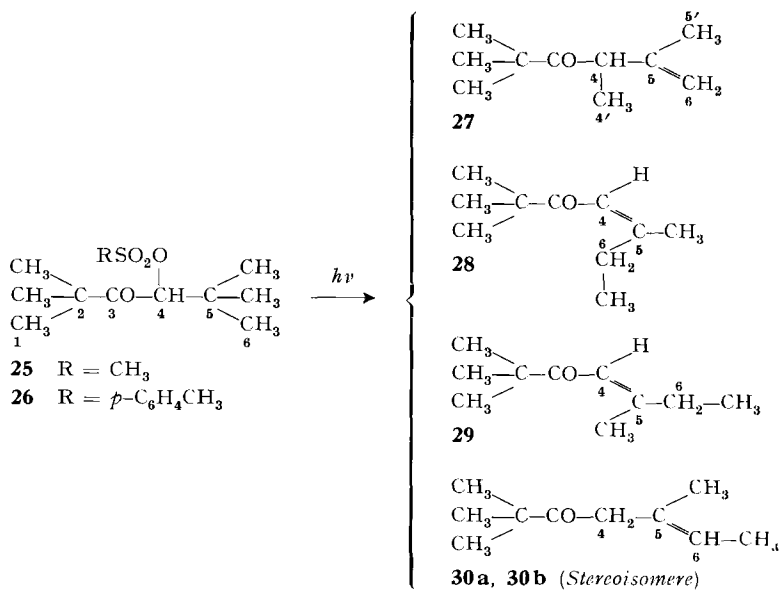
¹⁷⁾ Aus einem Primärprodukt vom Typus **c** wäre z. B. die Ausbildung des Cyclopropylketons **31** denkbar. Diese Möglichkeit kann jedoch auf Grund von Versuchen mit der Verbindung **32** [20]¹⁸⁾, die zu Kontrollzwecken ausgeführt wurden, ausgeschlossen werden. So lieferte ein äquimolares Gemisch von **32** und *p*-Toluolsulfonsäure in Methylenechlorid im Dunkeln bei Zimmertemperatur zwei nichtkonjugierte Ketonderivate, die keine Strukturanaloga von **27** oder **30a, b** darstellen können. Unter gleichzeitiger UV.-Lichteinwirkung^{5a)} entstand ein sehr komplexes Produktengemisch. In Abwesenheit von Säure hingegen wurde **32** praktisch ausschliesslich zum γ, δ -ungesättigten Keton **33** [21] geöffnet, während die Photoisomerisierung anderer Cyclopropylketone (vgl. [22]) zu α, β -ungesättigten Ketonen führte. Ein Grund für dieses abweichende Resultat mag darin liegen, dass in **32** im Gegensatz zu den Literaturbeispielen optimale strukturelle Voraussetzungen für eine 1,5-Wasserstoffverschiebung von der *cis*-ständigen angulären Methylgruppe an den Sauerstoff bestehen und der Dreiringöffnung daher hier eine sog. Typus-11-Ketonspaltung zugrunde liegt.



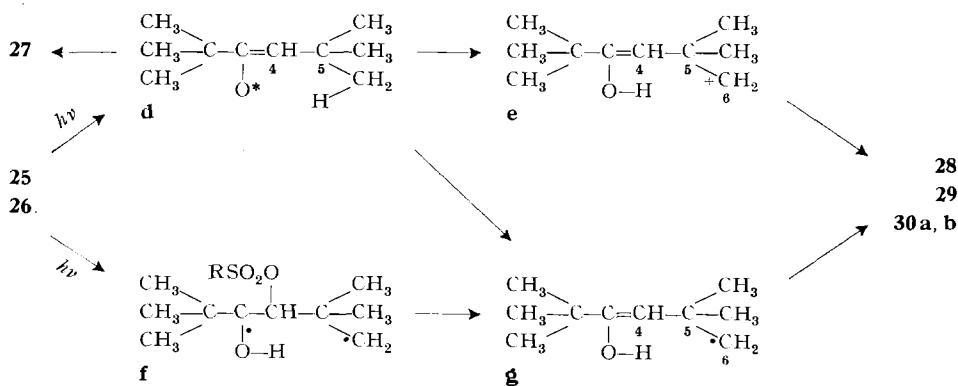
¹⁸⁾ Herrn Professor D. ARIGONI sei für die Überlassung einer grösseren Probe von **32** bestens gedankt.

¹⁹⁾ Es gelang bisher nicht, das Stereoisomerengemisch **30a** + **30b** in die einzelnen Komponenten aufzutrennen.

Formelschema 3



Formelschema 4



Carbonylsauerstoffs – abwickeln und ob dabei kationische oder radikalische Zwischenstufen durchlaufen werden. So ist es denkbar, dass in **d** (* = + oder ·) sowohl die CH₃(5→4)-Umlagerung zu **27** als auch eine Hydrid-Ion- (→**e**) bzw. Wasserstoff-Abstraktion (→**g**) und CH₃(5→6)-Umlagerung zu **28–30a, b** erfolgen. In einer alternativen Schrittfolge könnte **g** durch die primäre Übertragung eines Methylwasserstoffs an die angeregte Ketogruppe von **25** und **26** (→**f**) und erst anschliessende Ausstossung eines Sulfonyloxy-Radikals entstehen²⁰). Unter der Voraussetzung, dass die

²⁰) Die Bestahlungsgemische von **25** und **26** enthalten stets noch etwas schwerflüchtige Komponenten, die bisher nicht rein dargestellt werden konnten. Es ist möglich, dass es sich u. a. um Dimerisationsprodukte handelt, wie sie besonders von Radikalen des Typus **g** zu erwarten wären.

Enol-Keton-Umwandlung in **e** bzw. **g** langsamer erfolgt als die molekulare Umlagerung, mag das in den Strukturen **28–30** reflektierte Ausbleiben einer (5 → 6)-Verschiebung von C-4 dadurch begründet sein, dass einerseits die Enolgruppierung eine geringere Wanderungstendenz aufweist als eine Methylgruppe und andererseits eine Methylwanderung in **e** und **g** zu einem resonanzstabilisierten Allyl-Kation bzw. Allylradikal führt.

Die beschriebene sehr spezifische Beeinflussung der photochemischen Umsetzungen von gesättigten Ketonen durch verschiedene α -Substituenten eröffnet nicht nur interessante Aspekte für präparative Anwendungen, sondern wirft besonders für die Sulfonyloxy-Eliminationen noch näher abzuklärende Fragen in reaktionsmechanistischer Beziehung auf. Photolytische Spaltprozesse des allgemeinen Typus **a** → **c** sind u. a. auch für α, β -Epoxyketon-Umlagerungen (vgl. **15** → **14**) vorgeschlagen worden [3] [24]. Während aber die Δ^1 -ungesättigten Epoxyketon-Analoga von **15** (z. B. 3-Oxo-4,5-oxido-17 β -acetoxy- Δ^1 -androsten, vgl. [3] [4] [11]) dieselben Photoumlagerungen eingehen, wurde das ungesättigte Sulfonyloxyketon **23** (Formelschema 2) unter den gleichen Bestrahlungsbedingungen^{5b,c)} nicht verändert (Tab. 1: Nr. 14)²¹⁾. Dieser Befund weist entweder auf einen signifikanten Unterschied der energetisch tiefstliegenden Anregungszustände der beiden Verbindungen hin oder aber auf andersartige Kriterien, welche zur Auslösung der photolytischen C α -O-Spaltung in solchen α, β -Epoxy- und α -Sulfonyloxyketonen erforderlich sind. Ausserdem zeichnen sich auch Differenzierungen in der Sulfonyloxy-Elimination zwischen den cyclischen Substraten (**11**, **12**, **17–19**) einerseits und den aliphatischen Vertretern (**25**, **26**) andererseits ab. So liessen sich die beschriebenen Umsetzungen der zweiten Gruppe – im Gegensatz zu denjenigen der ersten Gruppe – bisher nur durch direkte Lichtanregung und nicht auch durch Sensibilisierung erzielen [z. B. mittels Benzol^{5c)} oder 10 Mol-Äqu. Acetophenon^{5a)}]²²⁾.

2. Die neuen Verbindungen (Formelschemata 5–7, Tab. 2). – *Herstellung der Ausgangsketone.* Das sterisch einheitliche 3-Oxo-4 β ,17 β -diacetoxy-5 β -hydroxy-androstan [**2**; vgl. NMR.: δ = u. a. 1,06/s CH $_3$ -19, 5,65/s CH-4] wurde durch Veresterung des 4,5-Dihydroxy-Stereoisomeren-gemisches **1** [4] in Acetanhydrid-Pyridin und fraktionierte Kristallisation des Rohproduktes hergestellt (Ausbeute ca. 66%). Die 4 β ,5 β -Konfiguration von **2** wurde aus der stereospezifischen Photoumwandlung dieser Verbindung in das 5 α -Lacton **5** abgeleitet. Zur Darstellung des 5-O-Deuteroderivates **3** löste man **2** wiederholt in Benzol, das an D $_2$ O gesättigt war, und trocknete die Lösung jedesmal durch azeotrope Destillation.

Oxydation von 3-Oxo-17 β -acetoxy- Δ^1 -5 α -androsten [25] und von 3-Oxo-17 β -acetoxy- Δ^1 -5 β -androsten (**20**)¹²⁾ mit OsO $_4$ lieferte 1 α ,2 α -Dihydroxy-3-oxo-17 β -acetoxy-5 α -androstan [**7**; NMR.: δ = u. a. 1,09/s CH $_3$ -19, 3,80 + 4,10/2d/J $_{1,2}$ = 2,5 Hz CH-1 bzw. CH-2] bzw. 1 β ,2 β -Dihydroxy-3-

²¹⁾ Das ungesättigte Acetoxyketon **24** kann nach der UV.-Bestrahlung^{5b,c)} ebenfalls wieder unverändert regeneriert werden (Tab. 1: Nr. 15). Die Photostabilisierung dieser Verbindung beruht möglicherweise darauf, dass hier im Anschluss an die Spaltung der 3,4-Bindung keine Ketenbildung durch intramolekulare Wasserstoffverschiebung möglich ist und statt dessen die Cyclisation des diradikalischen Spaltproduktes unter Regeneration des Ausgangsmaterials überwiegt.

²²⁾ Es ist in diesem Zusammenhang hervorzuheben, dass in den cyclischen Sulfonyloxyketonen **11**, **12**, **17** und **18** die O=C- und C α -O-Bindungen stets ekliptisch angeordnet sind, während in den aliphatischen Derivaten **25** und **26** aus sterischen Gründen vermutlich Konformationen bevorzugt sind, die die dihedrale Winkel der Grössenordnung 60–120° zwischen den beiden Bindungen aufweisen. Solche Unterschiede könnten sich auch auf die Reaktivität der primären Anregungszustände auswirken.

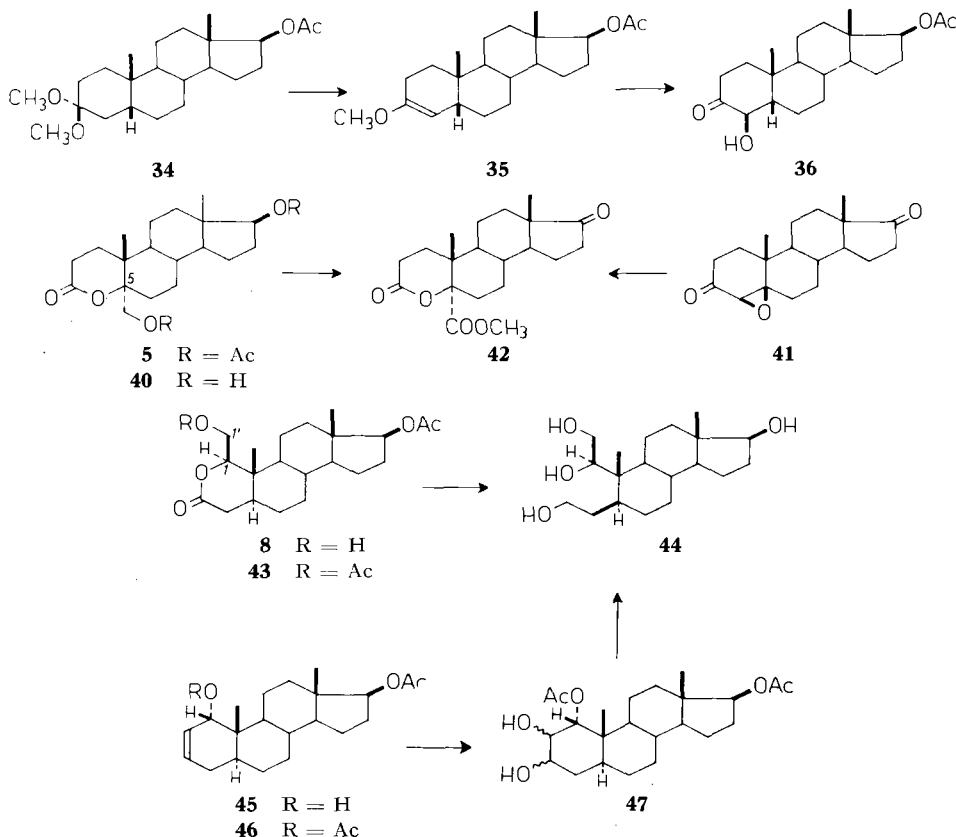
oxo-17 β -acetoxy-5 β -androstan [9; NMR.: δ = u. a. 1,22/s CH₃-19, 4,12+4,33/2d/J_{1,2} = 3 Hz CH-1 bzw. CH-2]. Bei der Konfigurationszuteilung an C-1 und C-2 von **7** und **9** wurde ein Angriff von OsO₄ von der sterisch weniger gehinderten Seite an die Doppelbindung der betreffenden α,β -ungesättigten Ketone angenommen.

Das 4,5-Stereoisomergemisch von 3-Oxo-4-p-toluylsulfonyloxy-5-hydroxy-17 β -acetoxy-androstan [12; vgl. NMR.: δ = u. a. 1,04 + 1,23/2s CH₃-19, 5,50 + 5,12/2s CH-4, relative Intensitäten ca. 2:1] wurde durch Veresterung von **1**, sowie *Pivaloin-methansulfonat* (**25**) und -*p-toluylsulfonat* (**26**) durch Veresterung von Pivaloin mit den entsprechenden Sulfonsäurechloriden in Pyridin bereitet.

Die Herstellung der Hydroxyketon-Vorstufe **36** (3-Oxo-4 β -hydroxy-17 β -acetoxy-5 β -androstan von 3-Oxo-4 β -methansulfonyloxy- (**17**) und 3-Oxo-4 β -p-toluylsulfonyloxy-17 β -acetoxy-5 β -androstan (**18**) erfolgte aus dem Dimethylketal **34**²³) von 3-Oxo-17 β -acetoxy-5 β -androstan [18] durch pyrolytische Methanolabspaltung [\rightarrow 3-Methoxy-17 β -acetoxy- Δ^3 -5 β -androsten (**35**)] und anschließende Osmylierung/Oxydation. Die 4 β -Konfiguration, welche dem zu erwartenden sterischen Verlauf des Osmylierungsschrittes **35** \rightarrow **36** entspricht, ist aus den Spinkopplungskonstanten von 11–12 Hz von CH-4 in den Verbindungen **17**, **18** und **36** [δ = 5,32, 5,38 bzw. 4,46, alles Dublettsignale] ersichtlich, die eindeutig auf die *trans*-Anordnung der vicinalen Wasserstoffatome an C-4 und C-5 hindeuten.

2 ξ -Methansulfonyloxy-3-oxo-17 β -acetoxy-5 β -androstan (**19**) [NMR.: δ = u. a. 5,17/q/J_{1,2} = 7 und 12,5 Hz CH-1] wurde synthetisiert durch Hydrierung von 2 α -Hydroxy-3-oxo-17 β -acetoxy- Δ^4 -

Formelschema 5



²³) Das Dimethylketal **34** wurde nicht rein isoliert, sondern im Gemisch mit dem Ausgangsketon weiterverarbeitet.

androstren [26] mit Palladiumkohle in 1-proz. methanolischer K_2CO_3 -Lösung und Veresterung des resultierenden 2 ξ -Hydroxy-3-oxo-17 β -acetoxy-5 β -androstans (**37**) mit Methansulfonsäurechlorid in Pyridin. Die 5 β -Konfiguration von **19** folgt aus der katalytischen Hydrierung des aus dieser Verbindung resultierenden α,β -ungesättigten Photoketons **20** [UV.: $\epsilon_{233\text{ nm}}^{233} = 9200$; IR.: $\nu_{\text{max}} = 1255, 1680, 1725\text{ cm}^{-1}$; NMR.: $\delta = \text{u. a. } 1,22/s\text{ CH}_3\text{-19, } 5,88+6,82/2d/J_{1,2} = 10\text{ Hz CH-2 bzw. CH-1}^{23}$] zum bekannten gesättigten 3-Oxo-17 β -acetoxy-5 β -androstan [18].

Hydroxylierung von 17 β -Acetoxy- Δ^4 -androstren [27] mit OsO_4 lieferte ein 4,5-Stereoisomeren-gemisch von 4,5-Dihydroxy-17 β -acetoxy-androstan (**38**) [vgl. NMR.: $\delta = \text{u. a. } 0,93+0,96/2s\text{ CH}_3\text{-19, relative Intensitäten ca. } 1:4^{24}$], das zu den Sulfonaten **21** und **22** verestert wurde. 4-Methansulfonyloxy-5-hydroxy-17 β -acetoxy-androstan (**21**) wurde in Form eines konstant schmelzenden 4,5-Isomeren-gemisches erhalten [vgl. NMR.: $\delta = \text{u. a. } 1,00+1,02/2s\text{ CH}_3\text{-19, } 3,03+3,05/2s\text{ 4-OSO}_2\text{CH}_3$, relative Intensitäten ca. 1:3], während aus dem *p*-Toluolsulfonat-gemisch ein Isomeres fraktioniert auskristallisiert werden konnte [4 ξ -*p*-Toluylsulfonyloxy-5 ξ -hydroxy-17 β -acetoxy-androstan (**22**); NMR.: $\delta = \text{u. a. } 0,92/s\text{ CH}_3\text{-19}$].

Zur Darstellung von 3-Oxo-4 ξ -*p*-toluylsulfonyloxy-5 ξ -hydroxy-17 β -acetoxy- (**23**) und 3-Oxo-4 ξ , 17 β -diacetoxy-5 ξ -hydroxy- Δ^1 -androstren (**24**) wurde O-Acetyl-1-dehydro-testosteron [28] mittels OsO_4 in $KClO_3$ -haltigem Pyridin zur Vorstufe 3-Oxo-4 ξ ,5-dihydroxy-17 β -acetoxy- Δ^1 -androstren (**39**)²⁵ oxydiert.

Strukturaufklärung der neuen Photoprodukte. Die Acetylierung des Isomeren-gemisches von 3-Oxo-5-hydroxymethyl-17 β -acetoxy-4-oxa-androstan (**4**)⁴ und anschließende fraktionierte Kristallisation des Rohproduktes lieferte das sterisch einheitliche 3-Oxo-5 α -acetoxy-methyl-17 β -acetoxy-4-oxa-androstan [**5**; IR.: $\nu_{\text{max}} = 1250, 1725, 1735\text{ cm}^{-1}$; NMR.: $\delta = \text{u. a. } 1,05/s\text{ CH}_3\text{-19, } 4,42/s\text{ CH}_2\text{-5}^7$] in ca. 40-proz. Ausbeute. Der Strukturbeweis ergibt sich aus der alkalischen Hydrolyse von **5** zu 3-Oxo-5 α -hydroxymethyl-17 β -hydroxy-4-oxa-androstan (**40**), das durch Oxydation mit CrO_3 und anschließende Veresterung mit CH_2N_2 in die bekannte Verbindung **42**²⁶ übergeführt wurde. Die Lokalisierung des Deuteriums im Produkt **6** an C-2 (oder der alternativen Haftstelle C-1, die jedoch aus reaktionsmechanischen Gründen verworfen werden kann) ist eindeutig aus den Fragmenten **A**⁺ und **B**⁺ im Massenspektrum ersichtlich (Formelschema 6)²⁷).

Die Formeln **8** [1 β -Hydroxymethyl-3-oxo-17 β -acetoxy-2-oxa-5 α -androstan; IR.: $\nu_{\text{max}} = 1255, 1720$ (breit), 3600 cm^{-1}] und **10** [1 α -Hydroxymethyl-3-oxo-17 β -acetoxy-2-oxa-5 β -androstan] für die aus **7** und **9** erhaltenen Hydroxylactone entsprechen den Strukturen, welche für diese Photoprodukte aus Analogie zur Reaktion **1** ($4\beta, 5\beta$) \rightarrow **4** (5α) erwartet werden können. Das Produkt **8** konnte mit dem O-Acetyl-derivat **46** der bekannten Verbindung **45** [34] verknüpft werden. Zu diesem Zweck wurde **8** mit $LiAlH_4$ zu $1\alpha, 2, 3, 17\beta$ -Tetrahydroxy-2,3-seco-5 α -androstan (**44**) reduziert, das auch entstand, wenn **46** mit OsO_4 oxydiert und das resultierende $1\alpha, 17\beta$ -Diacetoxy-2 $\xi, 3\xi$ -dihydroxy-5 α -androstan (**47**) mit $NaJO_4$ oxydativ gespalten und anschließend ebenfalls mit $LiAlH_4$ reduziert wurde. Die Massenspektren von **8** und **10** zeigen sehr intensive Massenspitzen von Fragmenten (vgl. **C**⁺, Formelschema 6), welche durch die Abspaltung von $\cdot CH_2OH$ -Bruchstücken entstanden sein müssen und damit die primäre Haftstelle der Hydroxylgruppen in den

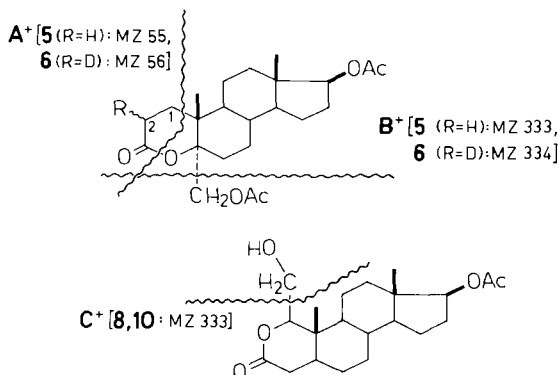
²⁴) Die erstmalige Herstellung von **38** verdanken wir Herrn P. KELLER.

²⁵) Zur Methode vgl. PAPPÖ *et al.* [29]. Die Autoren postulieren für die dabei resultierenden Δ^1 -4,5-Dihydroxy-3-oxo-Steroide die noch unbewiesene 4 $\alpha, 5\alpha$ -Konfiguration in der Annahme, dass der Angriff des Reagens an die Δ^4 -Doppelbindung des Dienonvorläufers aus sterischen Gründen bevorzugt von der α -Seite her erfolgt. In Anbetracht des dominierenden β -Angriffs von Benzopersäure an derselben Doppelbindung dieser Verbindungsklasse (vgl. [4], [11], [30]) kann aber eher ein gegendteiliges sterisches Resultat der OsO_4 -Oxydation erwartet werden.

²⁶) Das aus dem Photolacton **5** erhaltene Präparat war mit dem Produkt **42** identisch, das auch aus dem Epoxy-diketon **41** [31] entstand, wenn diese Verbindung nach einer Vorschrift von REUSCH *et al.* [32] mit methanolischer KOH/H_2O_2 -Lösung umgesetzt wurde. Die Stereochemie von **42** ist unterdessen von MAZUR [33] durch eine unabhängige Synthese bewiesen worden. Der sterische Verlauf der Umwandlung **41** \rightarrow **42** ist somit im Einklang mit dem für diese Umlagerung von REUSCH vorgeschlagenen Mechanismus [32]. – Wir danken Herrn Professor Y. MAZUR, The WEIZMANN Institute, Rehovoth/Israel, für die Privatmitteilung sowie die Identifizierung der Substanzprobe **42**.

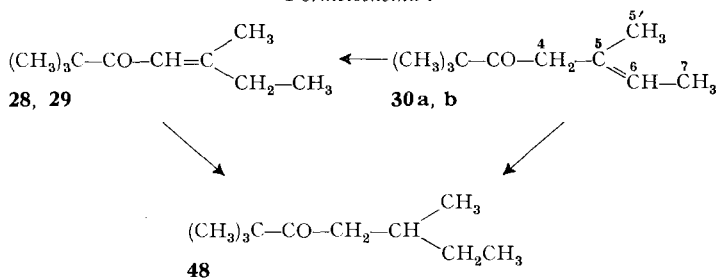
²⁷) Wir danken Herrn Dr. J. SEIBL bestens für die Aufnahme und Diskussion der Massenspektren.

Formelschema 6



beiden Verbindungen belegen. Diese Schlussfolgerung wird auch durch die NMR.-Spektren gestützt, indem z. B. in **8** die Signalgruppe der Teilstruktur $-\text{O}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{OH}$ ($\delta = 3,55-4,25$) u. a. eine Spin-Wechselwirkung zwischen dem Hydroxylproton und einem der Methylenprotonen erkennen liess, die erst bei der D_2O -Zugabe verschwand. Es verblieb so ein deutliches *ABX*-Spektrum, das auch im Spektrum des O-Acetylderivates **43** im Bereich $\delta = 3,90-4,57$ auftritt.

Formelschema 7



Die Strukturen der aliphatischen Produkte **27–30** und **33** sind bereits aus ihren UV-, IR-, NMR.- und Massenspektren ersichtlich. Die Verbindungen **27** [23] und **33** [21] sowie vermutlich ein Gemisch der Stereoisomeren **28** und **29** [35] wurden bereits anderweitig hergestellt. Alle Vertreter dieser Reihe, ebenso wie auch das Dihydroprodukt **48** (*vide infra*), lieferten kristalline Ketonderivate (vgl. Tab. 2 sowie **33**: Semicarbazon Smp. 135–137°; [21]: Smp. 136,5–137,5°).

Die Anwesenheit einer olefinischen Methylengruppe in 2,2,4,5-Tetramethyl-3-oxo- Δ^5 -hexen (**27**; M.S.: $M^+ = 154$) ist bereits durch IR.-Banden bei 895–900 und 1645 cm^{-1} und ihre relative Lage zur Ketogruppe [IR.: $\nu_{\text{max}} = 1705 \text{ cm}^{-1}$] durch die für β, γ -ungesättigte Ketone charakteristische erhöhte Extinktion der UV.-Absorption [$\epsilon_{\text{max}}^{298 \text{ nm}} = 85$] angezeigt. Die vollständige Struktur der Verbindung folgt schliesslich zwangsläufig aus der Analyse ihres NMR.-Spektrums: $\delta = 1,11/s$ $(\text{CH}_3)_3\text{C} + d/J_{4,4'} = 7 \text{ Hz}$ CH_3-4' , $1,71/t/J_{5',6} = 1,25 \text{ Hz}$ CH_3-5' , $3,63/q/J_{4,4'} = 7 \text{ Hz}$ $\text{CH}-4$, $4,74/m$ CH_2-6 . Mit Hilfe von Entkopplungsversuchen liess sich nebst den auch schon unmittelbar aus dem Spektrum ersichtlichen Spinwechselwirkungen noch eine solche zwischen den (C-6)-Methylenprotonen und dem (C-4)-Methinproton ($J_{4,6} < 0,5 \text{ Hz}$) nachweisen.

trans-2,2,5-Trimethyl-3-oxo- Δ^4 -hepten (**28**) und *cis*-2,2,5-Trimethyl-3-oxo- Δ^4 -hepten (**29**) [M.S.: beide $M^+ = 154$] sind anhand ihrer UV.- und IR.-Daten [**28**: $\epsilon_{\text{max}}^{240 \text{ nm}} = 11700$, $\nu_{\text{max}} = 1625$, 1680 cm^{-1} ; **29**: $\epsilon_{\text{max}}^{240 \text{ nm}} = 9625$, $\nu_{\text{max}} = 1620$, 1670 cm^{-1}] sowie der nachfolgenden NMR.-Signale identifizierbar: **28**: $\delta = 1,09/t/J_{6,7} = 7,5 \text{ Hz}$ CH_3-7 , $1,10/s$ $(\text{CH}_3)_3\text{C}$, $2,06/d/J_{4,5'} = 1,5 \text{ Hz}$ CH_3-5' , $2,17/bq/J_{6,7} = 7,5 \text{ Hz}$ CH_2-6 , $6,20/m$ $\text{CH}-4$; **29**: $\delta = 1,03/t/J_{6,7} = 7,5 \text{ Hz}$ CH_3-7 , $1,10/s$ $(\text{CH}_3)_3\text{C}$,

Tabelle 2. Die neuen Verbindungen

Verbindung	Bruttoformel	Smp. (unkorr.)	$[\alpha]_D$ (c in CHCl_3)
2	$\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{O}_6$ a) b)	238–240°	+ 50° (0,5)
4 c)	$\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{O}_5$ a)	224–225°	+ 36° (0,6)
5	$\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{O}_6$ a) b)	215–216°	+ 38° (0,5)
7	$\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_5$ a)	191–193°	+ 34° (0,26)
8	$\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_5$ a) b)	202°	+ 27° (0,66)
9	$\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_5$ a)	174–177°	+ 19° (0,02)
10	$\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_5$ a) b)	193–194°	+ 76° (0,52)
12 c)	$\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{O}_7\text{S}$ a)	145–150° (Zers.)	+ 15° (0,7)
17	$\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_6\text{S}$ a)	182° (Zers.)	+ 73° (0,5)
18	$\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{O}_6\text{S}$ a)	108–113° (Zers.)	+ 29° (0,7)
19	$\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_6\text{S}$ a)	140° (Zers.)	+ 29° (0,71)
20 d)	$\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_3$ a)	143°	+ 119° (0,52)
21	$\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{O}_6\text{S}$ a)	161–162° (Zers.)	+ 12° (0,5)
22	$\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{O}_6\text{S}$ a)	161–162° (Zers.)	+ 45° (0,8)
23	$\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_6$ a)	228–229°	+ 71° (0,5)
26	$\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{S}$ b)	94–95°	—
2,4-Dinitrophenyl- hydrazon von 27 e)	$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_4$ a)	82–84°	—
2,4-Dinitrophenyl- hydrazon von 28 f)	$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_4$ a)	74–75,5°	—
2,4-Dinitrophenyl- hydrazon von 29 f)	$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_4$ a)	77,5–78,5°	—
2,4-Dinitrophenyl- hydrazon von 30a + b	$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_4$ a)	64–67°	—
Semicarbazon von 33	$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ON}_3$ a)	135–136,5°	—
35	$\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_3$	136–138°	—
36	$\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_4$	171–172°	+ 33° (0,41)
38	$\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{O}_4$ a)	143,5–144° g) 159–167° h)	+ 0,2° (0,35)
39	$\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_5$	185–188°	—
40	$\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_4$ a)	236°	+ 43° (0,56)
42	$\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{O}_5$ a)	242–243°	+ 94° (0,6)
43	$\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{O}_6$ a)	149–151°	– 12° (0,72)
44	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_4$ a)	205°	– 9,5° (0,36 in CH_3OH) ⁱ – 11,5° (0,41 in CH_3OH) ^j
46	$\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{O}_4$ a)	126°	+ 200° (0,46)
47	$\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{O}_6$ a)	223°	+ 7° (0,67)
2,4-Dinitrophenyl- hydrazon von 48	$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_4$ a)	73–74°	—

a) Bruttoformel mittels [C, H]-Elementaranalyse überprüft.

b) Bruttoformel mittels Massenspektrum überprüft.

c) Vgl. Fussnote 4).

d) Vgl. Fussnote 12).

e) Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon von **27** wurde in [23a] als Öl beschrieben.f) In [35] wird ein 2,4-Dinitrophenylhydrazon (Smp. 77°) beschrieben, das vermutlich aus einem Gemisch der beiden Stereoisomeren **28** und **29** hergestellt wurde. Der Misch-Smp. der beiden hier beschriebenen Derivate von **28** und **29** zeigt keine Depression.

g) Smp. nach der Kristallisation aus Aceton.

h) Smp. nach der Vakuum-Sublimation.

i) Spez. Drehung des aus dem Photolacton **8** gewonnenen Präparates.j) Spez. Drehung des aus **47** gewonnenen Präparates.

$1,86/d/J_{4,5'} = 1,4$ Hz CH_3-5' , $2,49/bq/J_{6,7} = 7,5$ Hz, ca. $6,15/b$ CH-4. Die zu Kontrollzwecken durchgeführten Entkopplungsversuche mit der Verbindung **29** bestätigen die beschriebenen Spinwechselwirkungen und zeigten wiederum zusätzlich eine Kopplung von 0,5 Hz zwischen dem Alkenproton CH-4 und den Methylenprotonen an C-6. Die geometrische Anordnung von Methyl- und Äthyl-Gruppen an der Doppelbindung kann mit Hilfe der grösseren diamagnetischen Abschirmung der zur Ketogruppe *cis*-ständigen Allylprotonen festgelegt werden. Die entsprechenden Verschiebungen nach tieferer Feldstärke betragen 0,20 ppm für die *cis*-Methylgruppe 5' in der *trans*-Verbindung **28** und 0,32 ppm für die *cis*-Methylengruppe 6 im *cis*-Isomeren **29** (vgl. dazu [36]).

Das Gemisch der *cis/trans*-isomeren 2,2,5-Trimethyl-3-oxo- Δ^5 -heptene **30a** und **30b** [IR.: $\nu_{\max} = 1710$ cm^{-1} ; MS.: $M^+ = 154$] ist durch eine für β,γ -ungesättigte Ketone charakteristische UV.-Carbonylabsorption [$\epsilon_{\max}^{286\text{ nm}} = 78$] sowie NMR.-Signale bei $\delta = 1,04/(\text{CH}_3)_3\text{C}$, $1,56/\text{CH}_2-7$, $1,58/\text{CH}_3-5'$, $3,1/\text{CH}_2-4$ und $5,2/\text{CH}-6$ charakterisiert. Der strukturelle Zusammenhang zwischen diesen beiden Produkten und dem Verbindungspaar **28/29** ergibt sich aus den Resultaten der alkalischen Isomerisierung und der katalytischen Hydrierung des Gemisches **30a, b**. Beim Lösen der β,γ -ungesättigten Ketone **30a** und **30b** in 0,1N äthanolischer KOH-Lösung erfolgte eine Doppelbindungsverschiebung zu den konjugierten Ketonen **28** und **29**. Nach 24stdg. Stehen bei Zimmertemperatur bestand das Reaktionsgemisch [UV.: $\epsilon_{\max}^{240\text{ nm}} = 6000$] laut gas-chromatographischer Analyse aus etwa 60% **28** und je 20% **29** und **30a + 30b**. Die Hydrierung dieses Gemisches mit Palladiumkohle in Äthanol lieferte ein einziges gesättigtes Keton, 2,2,5-Trimethyl-3-oxo-heptan [**48**; MS.: $M^+ = 156$; IR.: $\nu_{\max} = 1705$ cm^{-1} ; NMR.: $\delta = 0,83/d/J_{5,5'} = 6,5$ Hz CH_3-5' , $0,87/t/J_{6,7} = 5$ Hz CH_2-7 , $1,10/s$ $(\text{CH}_3)_3\text{C}$, ca. $1,9/b$ CH-5, ca. $2,3/m$ CH_2-4].

Die Struktur von 2-Oxo-5-methyl- Δ^5 -hexen (**33**) ist mit den folgenden Spektraldaten belegt: MS.: $M^+ = 112$; UV.: $\epsilon_{\max}^{280\text{ nm}} < 30$; IR.: $\nu_{\max} = 890, 1650, 1710$ cm^{-1} ; NMR.: $\delta = 1,73/\text{leicht}$ aufgesplittertes s CH_3-5' , $2,07/s$ CH_3-1 , $2,1-2,7/m$ CH_2-3 und -4 , $4,65/b$ CH_2-6 .

Falls nicht anders spezifiziert, wurden die UV.-Spektren in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, die IR.-Spektren in CHCl_3 (krist. Verbindungen) oder in Substanz (flüssige Verbindungen) und die NMR.-Spektren in CDCl_3 (krist. Verbindungen) oder in CCl_4 (flüssige Verbindungen) gemessen. Die NMR.-Signale [δ -Werte (ppm), internes Tetramethylsilan ($\delta = 0$) als Bezugssignal] werden durch die Abkürzungen s (Singlett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quadruplett), m (Multiplett) und b (breites, un-
deutlich strukturiertes Signal) charakterisiert; die integrierte Protonenzahl stimmt mit den angeführten Zuordnungen überein.

Zur Ausführung dieser Arbeit standen uns Mittel des SCHWEIZ. NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG (Projekte Nr. 2839 und 3816) zur Verfügung. Der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel, verdanken wir die zusätzliche Unterstützung sowie die Überlassung grösserer Mengen von Steroiden. S. I. dankt der SYNTAX S.A., Mexico, für ein Stipendium.

Herrn Dr. C. PASQUAL danken wir bestens für die Diskussion der NMR.-Entkopplungsversuche.

SUMMARY

Preliminary results on the photochemical transformations of α -hydroxy- and α -acetoxyketones, and of α -sulfonyloxyketones, respectively, exhibit a distinctive structure specificity. Both the direct $n \rightarrow \pi^*$ excitation and benzene sensitization of saturated steroidal derivatives of the former group (Chart 1: **1-3**, **7**, **9**) caused exclusively the selective α -fission of the bond between the keto group and the carbon bearing the hydroxy or acetoxy function. In structurally related α -sulfonyloxyketones (Chart 2: **11**, **12**, **17-19**) the substituent is eliminated instead. An analogous α',β' -unsaturated α -sulfonyloxyketone (**23**) was stable under the same irradiation conditions. In order to account for the observed product formations in the saturated series (*cf.* particularly compounds **13** and **15**), it is tentatively suggested that in the

sulfonyloxy expulsion both homolytic and heterolytic cleavage processes are operative, furnishing enolate radicals and cations, respectively.

Upon direct $n \rightarrow \pi^*$ excitation both aliphatic α -sulfonyloxyketones **25** and **26** (Chart 3) were converted to the rearranged unsaturated ketones **27**, **28**, **29**, and **30a, b**. While the major product **27** appears to originate from sulfonyloxy elimination and methyl migration alone, the formation of the isomers **28–30a, b** requires additional intervention of hydrogen or hydride abstraction from a methyl group by the electron-deficient carbonyl oxygen. In contrast to the findings in the steroid series, attempts to sensitize the transformations of the aliphatic compounds either by benzene or by acetophenone were not successful.

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 36. Mitteilung: G. BOZZATO, K. SCHAFFNER & O. JEGER, *Chimia* **20**, 114 (1966).
- [2] G. HÜPPI, Diss. ETH., Zürich 1966.
- [3] a) O. JEGER, K. SCHAFFNER & H. WEHRLI, *Pure appl. Chemistry* **9**, 555 (1964); b) K. SCHAFFNER, *Fortschr. Chem. org. Naturstoffe* **22**, 1 (1964) [Ed.: L. ZECHMEISTER, Springer-Verlag, Wien]; c) *idem*, *Excerpta medica*, im Druck (1966).
- [4] H. WEHRLI, C. LEHMANN, P. KELLER, J. J. BONET, K. SCHAFFNER & O. JEGER, *Helv.* **49**, 2218 (1966).
- [5] J. A. SABOZ, Diss. ETH., Zürich 1966.
- [6] G. QUINKERT, *Angew. Chem.* **77**, 229 (1965), und die dort zitierten Literaturstellen; ferner G. QUINKERT, A. MOSCHEL & G. BUHL, *Chem. Ber.* **98**, 2742 (1965).
- [7] P. BLADON, W. McMEEKIN & I. A. WILLIAMS, *Proc. chem. Soc.* **1962**, 225; R. C. COOKSON, *Pure appl. Chemistry* **9**, 575 (1964).
- [8] H. G. FERGUSON, P. DE MAYO, F. L. M. PATTISON & T. TABATA, *Canad. J. Chemistry* **41**, 2099 (1963).
- [9] H. HOGEVEEN & P. J. SMIT, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **85**, 489 (1966).
- [10] G. QUINKERT, B. WEGEMUND, F. HOMBURG & G. CIMBOLLEK, *Chem. Ber.* **97**, 958 (1964).
- [11] C. LEHMANN, K. SCHAFFNER & O. JEGER, *Helv.* **45**, 1031 (1962).
- [12] B. CAMERINO, B. PATELLI & A. VERCELLONE, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 3540 (1956).
- [13] K. SCHAFFNER, *Adv. Photochemistry* **4**, 81 (1966) [Ed.: W. A. NOYES, JR., G. S. HAMMOND & J. N. PITTS, JR., Interscience Publishers, New York].
- [14] a) A. PADWA & L. HAMILTON, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 1821 (1965); b) J. HILL, *Chem. Commun.* **1966**, 260.
- [15] L. F. FIESER & X. A. DOMINGUEZ, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 1704 (1953).
- [16] R. SCHORTA, unveröffentlichte Versuche.
- [17] J. J. HLAYKA & H. M. KRAZINSKI, *J. org. Chemistry* **28**, 1422 (1963).
- [18] A. BUTENANDT, K. TSCHERNING & H. DANNENBERG, *Z. physiol. Chem.* **248**, 205 (1937).
- [19] H. E. ZIMMERMAN, *Adv. Photochemistry* **1**, 183 (1963) [Ed.: W. A. NOYES, JR., G. S. HAMMOND & J. N. PITTS, JR., Interscience Publishers, New York].
- [20] M. JULIA, S. JULIA & J. AMAUDRIC DU CHAFFAUT, *Bull. Soc. chim. France* **1960**, 1735.
- [21] W. KIMEL & A. C. COPE, *J. Amer. chem. Soc.* **65**, 1992 (1943).
- [22] J. N. PITTS, JR., & I. NORMAN, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 4815 (1954); O. L. CHAPMAN, T. A. RETTIG, A. A. GRISWOLD, A. I. DUTTON & P. FITTON, *Tetrahedron Letters* **1963**, 2049; C. H. ROBINSON, O. GNOJ & F. E. CARLON, *Tetrahedron* **21**, 2509 (1965); R. BEUGELMANS, *Bull. Soc. chim. France* **1965**, 3087.
- [23] a) J. COLONGE & K. MOSTAFAVI, *Bull. Soc. chim. France* [5] **6**, 342 (1939); b) M. S. NEWMAN & A. ARKELL, *J. org. Chemistry* **24**, 385 (1959).
- [24] C. K. JOHNSON, B. DOMINY & W. REUSCH, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 3894 (1963); H. E. ZIMMERMAN, B. R. COWLEY, C.-Y. TSENG & J. W. WILSON, *ibid.* **86**, 947 (1964).
- [25] A. BUTENANDT & H. DANNENBERG, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **73**, 206 (1940).

- [26] R. L. CLARKE, K. DOBRINER, A. MOORADIAN & C. H. MARTINI, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 661 (1955).
- [27] R. E. MARKER, E. L. WITTLE & B. F. TULLAR, *J. Amer. chem. Soc.* **62**, 223 (1940).
- [28] H. H. INHOFFEN, G. ZÜHLSDORFF & HUANG-MINLON, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **73**, 451 (1940).
- [29] R. PAPPO & C. J. JUNG, *Tetrahedron Letters* **1962**, 365.
- [30] E. M. BURGESS, *J. org. Chemistry* **17**, 1433 (1962).
- [31] R. H. BIBLE, C. PLACEK & R. D. MUIR, *J. org. Chemistry* **22**, 607 (1957).
- [32] W. REUSCH & R. LEMAHIEU, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 1669 (1963).
- [33] M. GORODETSKY & Y. MAZUR, unveröffentlichte Resultate (1966).
- [34] C. DJERASSI, D. H. WILLIAMS & B. BERKOW, *J. org. Chemistry* **27**, 2205 (1962).
- [35] J. COLONGE & J. GRENET, *C. r. hebdom. Séances Acad. Sci.* **234**, 1181 (1952); *idem.* *Bull. Soc. chim. France* **1954**, 1304.
- [36] L. M. JACKMAN, «Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry», S. 121 [Pergamon Press, London 1959].
- [37] a) R. JOLY & J. WARNANT, *Französ. Pat.* 1179940/Zusatz 71 333 (1959); vgl. *Chem. Abstr.* **55**, 20008 (1961); b) Y. SHIMIZU, H. MITSUHASHI & E. CASPI, *Tetrahedron Letters* **1966**, 4113; c) A. J. LISTON, *J. org. Chemistry* **31**, 2105 (1966).

240. Massenspektrometrische Messungen der Desorptionsenthalpie der Seltenen Erden an Rhenium¹⁾

von Armin Fuchs²⁾ und Ernst Schumacher³⁾

Herrn Prof. Dr. J. EGGERT zum 75. Geburtstag

(21. VII. 66)

1. Einleitung. – Wir haben ein mit einer Thermionenquelle ausgerüstetes Massenspektrometer zur Messung der Desorptionsenthalpien der Seltenen Erden (SE) verwendet. Die Desorptionsenergien der Lanthaniden und Aktiniden sind vor allem im Hinblick auf eine Korrelation mit der Elektronenstruktur interessant [1].

Die Messanordnung, wie sie im Massenspektrometer realisiert ist, hat gegenüber anderen den Vorteil, dass mit sehr geringen Probemengen gearbeitet werden kann und wegen der Selektivität des Massenspektrometers an die Reinheit der Probe keine sehr hohen Anforderungen gestellt werden müssen. Dies dürfte hauptsächlich bei der Untersuchung von Transuranen ausschlaggebend sein.

Der Vergleich unserer Messung der Desorptionsenthalpie von Barium mit Literaturwerten und die Analogie der Desorptionsenthalpien der Seltenen Erden mit kürzlich von anderen Autoren veröffentlichten Sublimationsenthalpien bestärkt uns in der Ansicht, dass das Massenspektrometer mit Oberflächenionisationsquelle ein brauchbares Instrument zur Untersuchung der Energetik des Übergangs von kondensierter zu gasförmiger Phase ist.

Im Zusammenhang mit der Interpretation der Messwerte werden kurz einige prinzipielle Fragen betreffend des Aussagewertes desorptionskinetischer Messungen über die Mikrostruktur der Adsorbatschicht gestreift.

¹⁾ Teilweise vorgetragen an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Fribourg, 22. Februar 1964, vgl. *Chimia* **18**, 187 (1964).

²⁾ Adresse: c/o J. R. GEIGY AG, Basel.

³⁾ Adresse: c/o CIBA PHOTOCHEMIE AG, Fribourg.