

68. Photochemische Reaktionen

45. Mitteilung [1]

α -Sulfonyloxyketone: Sterische Voraussetzungen für die photolytische RSO_3 -Elimination – Nachweis von kationischen Produkten

Vorläufige Mitteilung¹⁾

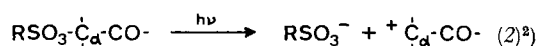
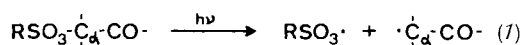
von **S. Iwasaki** und **K. Schaffner**

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

(19. III. 68)

Summary. Upon irradiation in the $n \rightarrow \pi^*$ transition, the 2,5-*cis* tosyloxyketone **9** reacted readily to give the cyclohexenone **11** in benzene solution, and a 4:1 mixture of products **11** and **12** in dioxane solution, while the 2,5-*trans* isomer **10** remained almost photostable under comparative conditions. Prolonged irradiation of **10** afforded only small amount of products **11** and **12** in an approximate 1:1 ratio. It is concluded that for the photolytic elimination of the tosyloxy group a non-eclipsed conformation of the $\text{C}=\text{O}$ and the $\text{C}_\alpha\text{-O}$ bonds, as already present in the ground state of compound **9**, is required. When **9** was irradiated in aqueous dioxane solution, the β -hydroxyketone **13** was formed in addition to **11**. Similarly, the photochemical conversion of the aliphatic tosyloxyketone **5** to the unsaturated ketone **6** was largely suppressed in aqueous dioxane, and the hydroxyketone **15** was formed instead. These results are evidence for the intervention of cationic intermediates in the pathways leading to the rearranged products **11** and **15**, and hence point to a heterolytic mode of photocleavage.

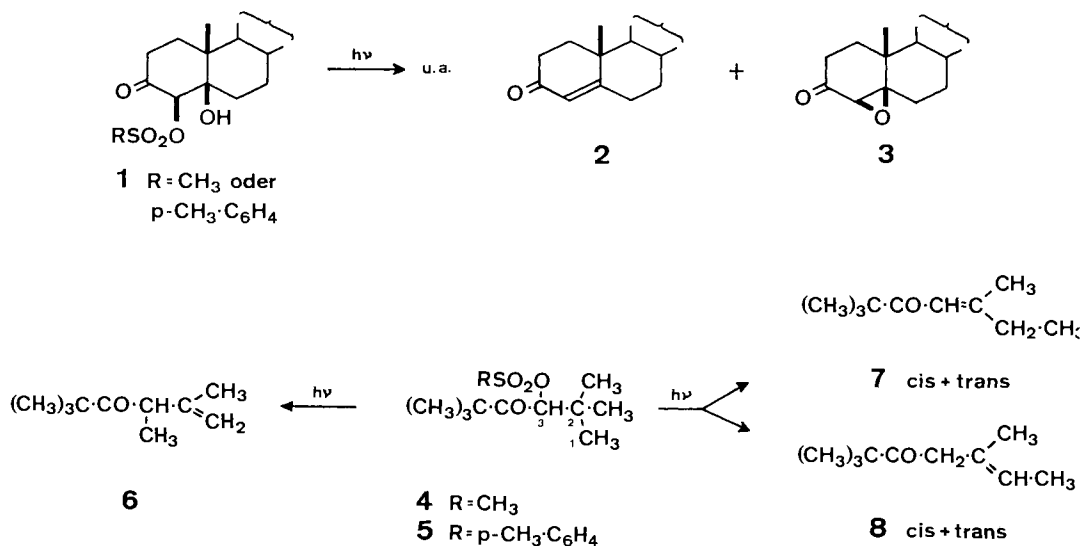
Die Photolyse von α -Sulfonyloxyketonen war bereits Gegenstand einer früheren Mitteilung [2]. U. a. war dort die Umsetzung von α -Sulfonyloxy- β -hydroxy-Steroidketonen des Typus **1** sowie der Verbindungen **4** und **5** beschrieben worden. Die Produktenbildung aus **1** war als Resultat von zwei parallel ablaufenden photochemischen Primärreaktionen gedeutet worden:



Ferner zeigte die Umwandlung von **4** und **5** in das Keton **6**, dass hier unmittelbar an die photolytische RSO_3 -Elimination eine (2 \rightarrow 3)-Methylgruppenwanderung anschliessen kann. Die Ausbildung der Isomerenpaare **7** und **8** erfordert eine RSO_3 -Elimination, eine Wasserstoffübertragung von C-1 an den Carbonylsauerstoff und eine (2 \rightarrow 1)-Methylwanderung. Es steht dabei nicht zum vorneherein fest, welche der beiden erstgenannten Stufen der primäre, lichtinduzierte Schritt ist [2].

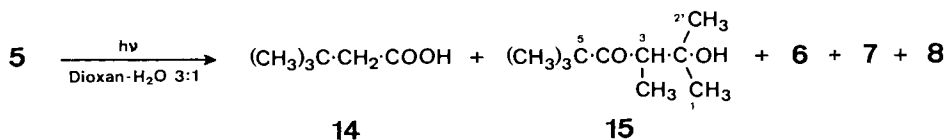
Nachfolgend berichten wir über neue Befunde mit den Verbindungen **5**, **9** und **10**, welche einerseits die sterischen Voraussetzungen für die photolytische RSO_3 -Elimina-

¹⁾ Eine ausführliche Mitteilung soll in in dieser Zeitschrift erscheinen.



tion aufzeigen, andererseits den Nachweis kationischer Produkte gemäss Gleichung (2)²⁾ als Vorstufen direkt anschliessender Methylgruppenwanderungen erbringen.

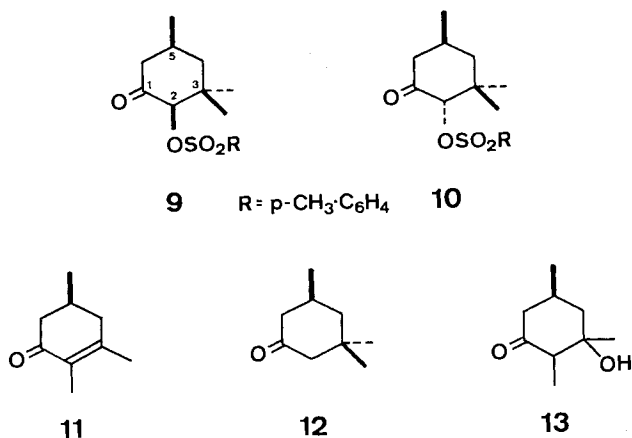
Die *cis/trans*-Zuordnung der Substituenten an C-2 und C-5 von **9** (Smp. 86,5–87,5°) und **10** (Smp. 134–136°)³⁾ stützt sich auf die Beobachtung, dass der Hydroxyketon-Vorläufer von **9** thermodynamisch weniger stabil ist als derjenige von **10**, sowie auf die Analyse der kongruenten UV.- und IR.-Spektraldaten dieser Verbindungen. $n \rightarrow \pi^*$ -Absorptionsmaxima bei 303 (**9**; $\epsilon = 36$) und $\lesssim 287$ nm (**10**; $\epsilon = 21$; beide in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) sowie $\nu_{\text{C=O}}$ -Banden bei 1727 (**9**) und 1737 cm^{-1} (**10**; beide in CHCl_3) sind so zu deuten, dass der dihedrale Winkel zwischen der O-C(-2)- und der O=C(-1)-Bindung in **9** grösser ist als in **10**. Diese Bedingung ist erfüllt bei einer *cis*-Anordnung in **9** (mit axialer RSO_3 -Gruppe bei Sesselkonformation) und bei *trans*-Anordnung in **10** (mit äquatorialer RSO_3 -Gruppe).



- 2) Es ist an sich auch denkbar, dass die Ausbildung ionischer Fragmente in einem nicht-photochemischen Prozess erst im Anschluss an die photochemische Primärreaktion (7) einsetzt, indem $\cdot\dot{\text{C}}_{\alpha}\text{-CO-}$ durch $\text{RSO}_3\cdot$ zum entsprechenden Kation oxydiert werden könnte. Eine experimentelle Überprüfung dieser Frage ist zurzeit im Gange. Vorläufig ziehen wir es vor, Resultate, die auf das Vorkommen von Kationen des Typus $^+\text{C-CO-}$ hinweisen, unter Vorbehalt der obigen Einschränkung als Konsequenz der photolytischen Spaltung (2) zu deuten.
- 3) Die Herstellung der Isomeren **9** und **10** sowie eine detaillierte Beschreibung der Versuche wird später in einer vollen Publikation veröffentlicht. Alle hier beschriebenen Verbindungen mit asymmetrischen Kohlenstoffen sind Racemate. Die bereits bekannten Substanzen wurden mit authentischen Präparaten identifiziert. Alle neuen Produkte sind anhand von UV.-, IR.-, NMR.- und Massenspektren hinreichend charakterisiert.

Die UV.-Bestrahlung⁴⁾ der Verbindung **9** in Benzollösung resultierte in einer raschen Umsetzung zum Cyclohexenon **11**. Nebenprodukte wurden dabei laut gaschromatographischer Analyse nur in kleinsten Spuren gebildet. Im Gegensatz zu dieser glatten photochemischen Umwandlung von **9** erwies sich das Isomere **10** unter denselben Reaktionsbedingungen als weitgehend photostabil. Erst nach bedeutend längeren Bestrahlungszeiten war im Gas-Chromatogramm die Entstehung der beiden Produkte **11** und **12** in kleinen Mengen feststellbar⁵⁾. In Dioxanlösung wurde die *cis*-Verbindung **9** zu einem 4:1-Gemisch von **11** und **12** umgesetzt. In einem parallelen Versuch lieferte das *trans*-Isomere **10** wieder vergleichsweise nur sehr langsam und in ungefähr gleichen Anteilen dieselben Produkte. Die Verbindung **9** wurde in einem weiteren Versuch in Dioxan-Wasser-(3:1)-Gemisch bestrahlt. Es entstanden dabei die Produkte **11** und **13** im ungefähren Mengenverhältnis 5:1. Separate Bestrahlungsversuche mit **11** in Dioxan-Wasser-(3:1) mit und ohne Zusatz von *p*-Toluolsulfonsäure lieferten kein Hydroxyketon **13**. Dies zeigt, dass **13** ein direktes Photoprodukt von **9** ist.

Das NMR.-Spektrum des Hydroxyketons **13** lässt erkennen, dass ein Stereoisomerengemisch dieser Konstitution vorliegt, indem zwei Methylsinglette von insgesamt drei Protonen bei 1,53 und 1,60 δ sowie zwei Methyldublette von total sechs Protonen bei 0,95 ($J = 8$ Hz) und 1,07 δ



($J = 7$ Hz) vorhanden sind. In Übereinstimmung mit der β -Hydroxycyclohexanon-Teilstruktur fehlen im IR.-Spektrum Anzeichen einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbildung ($\nu_{max} = 1710, 3600$ cm⁻¹, in CCl₄). Ferner wurde **13** bei der Behandlung mit 2*N* Schwefelsäure in Methylenchlorid bei Zimmertemperatur glatt zum Cyclohexenon **11** dehydratisiert.

⁴⁾ In allen Bestrahlungsversuchen wurde selektiv der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang des Ketons angeregt. Lichtquelle: Hg-Hochdruckbrenner Q 81 der QUARZLAMPEN GMBH., Hanau, in einem doppelwandigen Pyrexfinger, der zu Kühlzwecken von Benzol durchflossen wurde.

⁵⁾ Mit dem Gemisch der beiden Mesyl-Analogen von **9** und **10** (R = CH₃), die bisher nicht voneinander getrennt werden konnten, sind qualitativ dieselben Ergebnisse erzielt worden. Die reduktive Spaltung zu **12** in Benzol ist offenbar auf bimolekulare Wasserstoffabstraktionen zwischen Substratmolekülen zurückzuführen, worauf auch die starke Konzentrationsabhängigkeit dieser Reaktion hinweist.

Ein Teil der hier beschriebenen Ergebnisse ist bereits am «Second I.U.P.A.C. Symposium on Photochemistry» in Enschede, Holland, Juli 1967, bekanntgegeben worden [3].

Das aliphatische α -Tosyloxyketon **5** lieferte in Dioxanlösung, ebenso wie bereits beschrieben [2] in Benzol und Methylenchlorid, vorwiegend die fünf isomeren Ketone **6–8**. Dabei fiel das β, γ -ungesättigte Keton **6** wiederum als Hauptprodukt an. In Dioxan-Wasser-(3:1)-Lösung hingegen entstanden nun nebst den Produkten **6–8** neu auch die Verbindungen **14** und **15**. Die gas-chromatographische Überwachung des Reaktionsverlaufs lässt darauf schliessen, dass dabei die Ausbildung des β -Hydroxyketons **15** anstelle des Ketons **6** erfolgte, während die Umwandlung von **5** in die Isomerenpaare **7** und **8** quantitativ nicht beeinträchtigt wurde. Nach einem 60proz. Umsatz von **5** setzte sich das Produktengemisch aus 2% **6**, 20% **7 + 8**, 23% **14** und 27% **15** zusammen.

Die Struktur von **15** ist durch IR.-Banden bei 1685 und 3500 cm^{-1} (in CCl_4) und im NMR.-Spektrum durch zwei Singlettsignale bei 1,10 [$\text{CH}_3\text{-1} + \text{CH}_3\text{-2}'$] und 1,15 δ [$(\text{CH}_3)_3\text{C-5}$] sowie ein Dublett bei 1,11 δ und ein Quadruplett bei 2,83 δ [$\text{CH}_2\text{CH-3}$, $J = 7$ Hz] belegt.

*Der ausgeprägte Reaktivitätsunterschied zwischen dem 2,5-cis-Tosyloxyketon **9** und dem 2,5-trans-Isomeren **10** demonstriert, dass für die photolytische RSO_3 -Elimination eine sterische Anordnung der α -Sulfonyloxyketon-Teilstruktur erforderlich ist, in welcher im elektronischen Grundzustand die $\text{C}_\alpha\text{-O}$ -Bindung abgewinkelt zur Ketonebene steht⁶⁾.* Eine ganz analoge sterische Voraussetzung wurde auch von HLAVKA & BITHA [4] für die photolytische Desaminierung der Stereoisomeren eines α -Dimethylamino-ketonsystems der Tetracyclinreihe beobachtet. Für diese Differenzierung müssen zwei mögliche Ursachen in Betracht gezogen werden, die sich auch ergänzen könnten. So kann die Elimination auf einem « π^* -assistierten» Spaltmechanismus beruhen, der spezifisch eine abgewinkelte Anordnung der $\text{C}_\alpha\text{-O}$ -Bindung im reaktiven Anregungszustand voraussetzen dürfte, wie dies z. B. für analoge photolytische Spaltreaktionen von Cyclopropylketonen diskutiert worden ist [5]. Andererseits steht koplanaren α -Sulfonyloxyketonen wie z. B. **10** eventuell die Möglichkeit offen, dank der räumlich benachbarten Lage der beiden Gruppen RSO_3 und >C=O den Anregungszustand rascher auf physikalischem Weg zu deaktivieren. *Mit der Ausbildung der β -Hydroxyketone **15** und **13** aus **5** bzw. **9** in wässriger Lösung ist der Nachweis erbracht, dass die Methylumlagerungen in den Reaktionen $\mathbf{5} \rightarrow \mathbf{6}$ und $\mathbf{9} \rightarrow \mathbf{11}$ mindestens zum Teil über Kationen erfolgen, die ihrerseits gemäss Gleichung (2) die primären photochemischen Spaltprodukte repräsentieren²⁾.* Hingegen dürfte die Umwandlung von **5** in **7 + 8** über radikalische Zwischenstufen ablaufen (vgl. dazu [2]), da sie im wässrigen Medium keinerlei Anlass zu Hydroxyketonbildungen gibt.

Die Entstehung der 3,3-Dimethylbuttersäure (**14**) ist durch den Zerfall eines Photoprimärproduktes $(\text{CH}_3)_3\text{C-CO}-\overset{*}{\text{C}}\text{H}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ [$* = +$ oder \cdot] in ein *t*-Butylfragment und den Ketonvorläufer von **14**, der anschliessend durch Wasseraddition stabilisiert wird, zu erklären.

⁶⁾ Diese Bedingung ist auch in den aliphatischen Verbindungen **4** und **5** erfüllt, indem hier die beiden endständigen *t*-Butylgruppen eine planare Anordnung der O=C- und $\text{C}_\alpha\text{-O}$ -Bindungen sterisch destabilisieren. Hingegen dürfte die bevorzugte Konformation der Steroidverbindungen vom Typus **1** [2] eher derjenigen der monocyclischen *trans*-Verbindung **10** entsprechen. Zurzeit fehlen noch Daten, die eine zuverlässige Beurteilung der relativen Reaktivitäten von Vertretern der beiden Substanzreihen gestatten.

Für die Ausführung dieser Arbeit standen uns Mittel des SCHWEIZ. NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG (Projekte Nr. 3816 und 4700) zur Verfügung. S. I. dankt der SYNTAX S.A., Mexiko, für ein Stipendium.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 44. Mitt.: C. GANTER & J.-P. MOSER, *Helv.* 57, 300 (1968).
 [2] G. HÜPPI, G. EGGART, S. IWASAKI, H. WEHRLI, K. SCHAFFNER & O. JEGER, *Helv.* 49, 1986 (1966).
 [3] K. SCHAFFNER, *Pure appl. Chemistry*, im Druck (1968).
 [4] J. J. HLAVKA & P. BITHA, *Tetrahedron Letters* 1966, 3843.
 [5] L. D. HESS, J. L. JACOBSON, K. SCHAFFNER & J. N. PITTS, JR., *J. Amer. chem. Soc.* 89, 3684 (1967).

69. ESR.-Spektrum von Diphenylpicrylhydrazyl (DPPH)¹⁾

von Z. Haniotis und Hs. H. Günthard

Laboratorium für physikalische Chemie der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

(21. III. 68)

Summary. The ESR. spectra of DPPH in mixed organic solvents have been measured with a *K*-band superheterodyne spectrometer and self-locking magnetometer with high precision. Approximately 150 lines have been resolved in the spectra. Both the zero and first order derivative spectra were analyzed by a line shape analysis program for determination of the coupling constants. The smallest coupling constant was found to be 377 ± 5 mG, all other coupling parameter are multiples of this constant. A set of most probable coupling constants is given. The two nitrogen coupling constants are found to be equal within experimental error, and there exist several rotational relations and several possible assignments.

1. Einleitung. – Über das ESR.-Spektrum von Diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) (I) in festen Lösungen und in Einkristallen sind mehrfach Untersuchungen und zahlreiche Arbeiten veröffentlicht worden [1]. Die meisten Ergebnisse stimmen darin überein, dass die Kopplungskonstanten der beiden Stickstoffkerne des Hydrazylgerüsts voneinander verschieden sind, obgleich erhebliche Linienbreite-Unterschiede und Anisotropie gefunden wurden. Über hochaufgelöste ESR.-Spektren von DPPH in Lösung sind nur wenige Arbeiten veröffentlicht worden [1] [2] und es sind kaum genauere Werte für die Kopplungskonstanten des isotropen Spektrums bekannt. In dieser Arbeit berichten wir über eine neue Messung des hochaufgelösten ESR.-Spektrums mit grosser Genauigkeit und über einen mittels Linienform-Analyse bestimmten optimalen Satz von Kopplungskonstanten.

2. Experimentelles. – 2.1. *Substanzen:* Für die Herstellung der Lösungen wurden Gemische von Benzol oder Cyclohexan mit Tetrahydrofuran oder Dioxan (5–10% polare Komponente) verwendet; alle Lösungsmittel in spektroskopischer Reinheit FLUKA. Die für hohe Auflösung bei Zimmertemperatur optimale Konzentration an DPPH betrug ca. $4 \cdot 10^{-4}$ M. Für die Messung wurden Quarzröhrchen von 2,5 mm Aussendurchmesser verwendet; die Lösungen wurden im Diffusionsvakuum 7–10mal entgast (Restgasdruck ca. $5 \cdot 10^{-5}$ Torr). Die Wahl des Lösungsmittels für ESR.-Spektroskopie im *K*-Band ist erheblich kritischer als im *X*-Band; für eine Untersuchung in dieser Richtung vgl. [3].

¹⁾ Enthält Teile der Dissertation von Z. HANIOTIS, ETH, Zürich, Nr. 4052/1967.