

109. Photochemische Reaktionen

51. Mitteilung [1]

Zur Photochemie von gesättigten β -Ketosulfiden III¹⁾ Strukturaufklärung eines weiteren Photoproduktes

Zusammenfassende Beurteilung des photochemischen Reaktionsbildes

von C. Ganter und J.-F. Moser

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

(25. III. 69)

Summary. Ultraviolet irradiation of the saturated β -ketosulfide **2** [(charge-transfer)- or ($n \rightarrow \pi^*$)-excitation] in methanol or benzene solutions resulted in the formation of the products **4**, **5a**, **6** (due to α -cleavage) and **7** [due to (C_{α} -S)-fission].

Compounds **4**, **6** and **7** have been described earlier [1] [2]. The structure elucidation of **5a** is reported in this paper.

The photochemistry of the β -ketosulfide **2** is summarized.

In den beiden früheren Mitteilungen [1] [2] wurde über die Ergebnisse der UV.-Bestrahlungen der gesättigten β -Ketosulfide **1** und **2** berichtet, insbesondere über die Bildungen und Strukturaufklärungen der Photoprodukte **3**, **4**, **6** und **7**²⁾.

In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir die Bildung und Strukturaufklärung des Photoproduktes **5a**. Somit sind alle isolierten Verbindungen (**3-7**) der UV.-Bestrahlungen der β -Ketosulfide **1** und **2** identifiziert, was eine zusammenfassende Beurteilung des photochemischen Reaktionsbildes erlaubt.

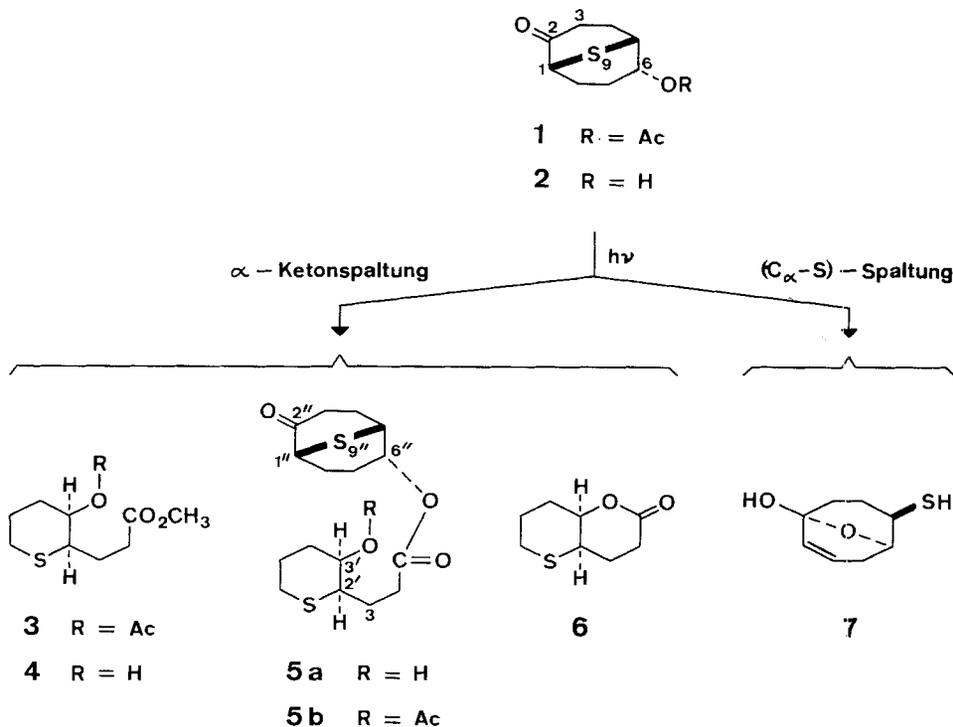
1. UV.-Bestrahlungen. - Wie aus früher mitgeteilten Versuchen [1] hervorgeht, entsteht Photoprodukt **5a** bei der UV.-Bestrahlung von **2** mit 0,05M Lösungen in Benzol bei Zimmertemperatur in Ausbeuten von 6-31%³⁾, wobei es bei geeigneter Wahl der Versuchsbedingungen sogar als Hauptprodukt auftreten kann (vgl. Tab. 1 in [1]). Verbindung **5a** ist, wie **4** und **6**, ein direktes Folgeprodukt des primär aus **2** gebildeten Ketens, das im photochemischen Schritt durch eine α -Ketonspaltung und anschliessende intramolekulare Wasserstoffübertragung [$H(3 \rightarrow 1)$; Numerierung bezüglich **2**] entsteht. Das gebildete Keten-Zwischenprodukt wird anschliessend intermolekular durch die Hydroxylgruppe des unverbrauchten Ausgangsmaterials **2** unter Ausbildung der Verbindung **5a** abgefangen. Diese ist wegen des noch vorhandenen β -Ketosulfid-Chromophors verständlicherweise nicht photostabil (vgl. Tab. 4 in [1]). In Methanollösung hingegen wird **5a** nur in Spuren gebildet. Die Addition einer Lösungsmittelmolekel an das intermediär auftretende Keten unter Ausbildung von **4** ist stark bevorzugt.

Auf Grund der für das Photoprodukt **5a** ermittelten Struktur kann man erwarten, dass die Bildung von **5a** konzentrationsabhängig sein sollte. Es wurden deshalb zwei UV.-Bestrahlungen

¹⁾ Vgl.: Zur Photochemie von gesättigten β -Ketosulfiden II [1].

²⁾ Die in dieser Mitteilung verwendete Numerierung der Verbindungen **1-7** ist die gleiche wie in [1].

³⁾ Im folgenden werden stets Ausbeuten in bezug auf umgesetzttes Ausgangsmaterial **2** verwendet.



des β -Ketosulfids **2** mit 10fach verdünnten Benzollösungen (0,005 M) bei Zimmertemperatur mit dem durch Pyrex filtrierten Licht eines Quecksilber(Hg)-Hochdruckbrenners durchgeführt. Im Gegensatz zu den früheren Versuchen (vgl. [1]: *externe Anordnung des Brenners*, 0,05 M Lösungen) war die *Lichtquelle jeweils zentral* in die Lösung eingetaucht. Die Resultate sind in Tabelle 2 (vgl. exper. Teil) zusammengestellt. Die Ausbeuten an **5a** sind tatsächlich geringer (8% gegenüber 18% in [1]), diejenigen an Lacton **6** etwas grösser (36% gegenüber 32,4% in [1]) und jene des ($\text{C}_\alpha\text{-S}$)-Spaltproduktes **7** ungefähr gleich (9,5%). Es ist hingegen auffallend, dass bei den in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Versuchsbedingungen bedeutend mehr polymere Produkte gebildet worden sind als bei den früheren Versuchen (vgl. [1]).

Gesamthaft kann das photochemische Verhalten des gesättigten β -Ketosulfids **2** folgendermassen beschrieben werden: Bei der UV.-Bestrahlung von **2** können zwei primäre Photoprozesse auftreten, α -Ketonspaltung und ($\text{C}_\alpha\text{-S}$)-Spaltung. In Methanol-lösung führt ($n \rightarrow \pi^*$)-Anregung in annähernd gleicher Masse zu α -Keton- und zu ($\text{C}_\alpha\text{-S}$)-Spaltung, Charge-Transfer(C-T)-Anregung hingegen fast ausschliesslich zu ($\text{C}_\alpha\text{-S}$)-Spaltung. Ein andersartiges Reaktionsbild zeigt sich in Benzollösung. Sowohl bei der Verwendung des Lichtes (253,7 nm) eines Hg-Niederdruckbrenners als auch des durch Pyrex filtrierten Lichtes (> 285 nm) eines Hg-Hochdruckbrenners tritt ($\text{C}_\alpha\text{-S}$)-Spaltung nur noch wenig auf, zur Hauptsache erfolgt α -Ketonspaltung, da offenbar das Lösungsmittel Benzol das eingestrahelte Licht weitgehend selektiv absorbiert und als Sensibilisator für den tiefsten Anregungszustand des Ketons (n, π^*) wirkt (vgl. auch die Diskussion in [1]). In Tabelle 1 ist das photochemische Verhalten des β -Ketosulfids **2** zusammengestellt.

Tabelle 1. *Photochemisches Verhalten des β -Ketosulfids 2*

Lösungsmittel	Versuchs- anordnung ^{a)}	α -Ketonspaltung ^{b)} %	(C ₂ -S)-Spaltung ^{b)} %
Methanol	{ A	ca. 10	ca. 40 (ca. 60)
	{ B	ca. 30–50	ca. 35–40
Benzol	{ A	ca. 22–25 (ca. 35–45)	ca. 13 (ca. 17)
	{ B	ca. 30–45 (ca. 40–60)	ca. 10–16

^{a)} A: Hg-Niederdruckbrenner, Quarzgefäße (253,7 nm); B: Hg-Hochdruckbrenner, Pyrexgefäße (> 285 nm).

^{b)} %-Werte auf Grund der Ausbeuten an isolierten, chromatographisch reinen Produkten (vgl. Tab. 2 im exper. Teil sowie Tab. 1 und 3 in [1]) bezüglich *photochemisch* umgesetztem β -Ketosulfid **2** (der bei der Bildung von **5a** in einer *Dunkelreaktion* umgesetzte Anteil von **2** ist in den %-Werten mitberücksichtigt). Die Werte in Klammern bedeuten abgeschätzte Werte unter Berücksichtigung der Photolabilitäten der einzelnen Produkte, wie sie anhand von separaten UV.-Bestrahlungsversuchen (vgl. Tab. 4 in [1]) ermittelt worden sind.

2. Strukturaufklärung des Photoproduktes 5a. – Eine Molekulargewichtsbestimmung der Verbindung **5a** deutet darauf hin, dass **5a** ein ca. doppelt so grosses Molekulargewicht besitzt wie das Edukt **2**. Im Massenspektrum von **5a** beobachtet man zwar kein Signal für ein Molekel-Ion der Masse 344, sondern nur ein solches für $M^+ - 172$, in demjenigen des durch Behandlung mit Acetanhydrid in Pyridin erhaltenen Acetates **5b** hingegen ein Signal für $M^+ - 59$. Eine C, H-Analyse von **5b** gibt einen zusätzlichen Hinweis für die elementare Zusammensetzung von **5a** und **5b**. Die UV-, IR- und NMR.-Daten von **5a** bzw. **5b** zeigen grosse Ähnlichkeiten mit denjenigen von **1** und **4** bzw. **1** und **3**, woraus sich leicht die β -Ketosulfid-Strukturen sowie die funktionellen Gruppen bestimmen lassen. Zudem konnte Photoprodukt **5a** durch Pyrolyse wie auch durch Behandlung mit Methansulfonsäure in Tetrahydrofuran bei Zimmertemperatur zu den beiden bekannten Verbindungen β -Ketosulfid **2** [2] und Lacton **6** [2] umgesetzt werden. Dadurch ist die Strukturzuordnung für das Photoprodukt **5a** eindeutig gesichert.

Der J. R. GEIGY A.G., Basel, danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimentelles. – Für *allgemeine Bemerkungen* zum experimentellen Teil vgl. [1].

1. UV.-Bestrahlungen des β -Ketosulfids 2. – Lösungen (0,005 M) von 219 mg **2** [2] in 250 ml Benzol (MERCK, kristallisierbar zur Analyse) wurden in einem zylindrischen Glasgefäss bei Zimmer-

Tabelle 2. *UV.-Bestrahlungen von 2*

Bestrahlungs- zeit	Ausbeuten ^{a)}				
	2	5a	6	7	
1/2 Std.	{ mg:	53	13	60	16
	{ %:	24	6 (8)	27,5 (36)	7,5 (9,5)
1 Std.	{ mg:	9,5	6,5	75,5	20
	{ %:	4,5	3 (3)	34,5 (36)	9 (9,5)

^{a)} Ausbeuten an isolierten, chromatographisch reinen Produkten. Die %-Werte in Klammern bedeuten Ausbeuten in bezug auf umgesetztes Ausgangsmaterial.

temperatur bestrahlt. Die Lichtquelle [Hg-Hochdruckbrenner Q 81 (70 Watt) der QUARZLAMPEN GMBH., Hanau; in einem doppelwandigen Pyrexfinger (Wasserkühlung)] war zentral in die Lösung eingetaucht. Vor den UV.-Bestrahlungen wurden die Lösungen jeweils während 5 Min. mit N₂ gespült. Die bestrahlten Lösungen wurden im Vakuum (Rotationsverdampfer) eingedampft und der Rückstand direkt an Kieselgel chromatographiert. In Benzol-Essigester-(19:1) wurden die Bestrahlungsgemische jeweils in drei Fraktionen aufgetrennt: Fraktion 1 (**5a** und **6**), Fraktion 2 (**7**), Fraktion 3 (Edukt **2**). Rechromatographie der Fraktion 1 (Gemisch von **5a** und **6**) in Äther ergab eine Auftrennung der beiden Komponenten. Zur Identifikation von **6** vgl. [2], von **7** vgl. [1] und von **5a** vgl. unten. Die Bestrahlungszeiten und Resultate sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

3-[2'-(cis-3'-hydroxy)-thiacyclohexyl]-propionsäure-{6''-(2''-oxo-9''-thia-bicyclo[3.3.1]nonanyl)}-ester (**5a**). UV.: Schulter bei ca. 244 (ca. 240), 303 (140). IR. (als Flüssigkeit): 3450, 1730, 1700, 1469, 1155, 682; (CCl₄): 3600 (schwach), 3500 (mittel), 1735, 1710, 1469, 1155, 1090, 900, 865, 678. NMR.: u. a. ca. 3,1/bm CH-1'', 3,84/bs CH-3'', ca. 5,3/bm CH-6''. MS.: M⁺-172 = 172, M⁺-172-18 = 154, M⁺-172-33 = 139, M⁺-172-34 = 138 (C₁₆H₂₄O₄S₂ = 344).

2. Strukturaufklärung des Photoproduktes 5a. – *Acetylierung von 5a.* Eine Lösung von 24 mg **5a** in 1 ml Pyridin wurde mit 1 ml Acetanhydrid versetzt und 16 Std. bei Zimmertemperatur stehengelassen. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde der Rückstand in Äther-Hexan-(2:1) chromatographiert. Man eluierte 23 mg (87%) des Acetats **5b**, welches einmal destilliert wurde (160°/0,02 Torr). UV.: Schulter bei ca. 244 (ca. 340), 303 (168). IR. (CCl₄): 1745, 1735, 1710, 1469, 1235, 1159, 1025. NMR.: u. a. 2,06/s 3'-OCOCH₃, ca. 3,1/bm CH-1'', ca. 5,2/bm CH-3' und CH-6''. MS.: M⁺-59 = 327, M⁺-172 = 214, M⁺-214 = 172.

C₁₈H₂₆O₅S₂ Ber. C 55,95 H 6,78% Gef. C 55,79 H 6,83%

Pyrolyse von 5a. 160 mg **5a** wurden in einem Kugelrohr auf 150°/0,02 Torr erhitzt. Nach 30 Min. wurde die Pyrolyse abgebrochen. Der Rückstand (ca. 130 mg) war unverändertes **5a**, das Destillat (20 mg) bestand aus β-Ketosulfid **2** und Lacton **6** (Verhältnis ca. 1:1) sowie Spuren von **5a**. Identifikation mittels DS. [Fließmittelsysteme: Äther und Benzol-Isopropanol-(19:1)].

Behandlung von 5a mit Methansulfonsäure in Tetrahydrofuran. Eine Lösung von 56 mg **5a** in 5 ml abs. THF wurde mit 250 mg Methansulfonsäure versetzt und 6 Std. bei Zimmertemperatur stehengelassen. Nach Zugabe von CH₂Cl₂ wurde die organische Phase einmal mit gesättigter NaCl-Lösung unter Zusatz von 10 Tropfen gesättigter Na₂CO₃-Lösung, anschliessend einmal mit gesättigter NaCl-Lösung allein gewaschen. Das Rohprodukt (48 mg) wurde in Benzol-Isopropanol-(19:1) chromatographiert. Man eluierte 16 mg (25%) Lacton **6** [2] und 21 mg (33%) β-Ketosulfid **2** [2]. Identifikation nach Misch-Smp., IR.-Spektren und DS. [Fließmittelsysteme: Äther und Benzol-Isopropanol-(19:1)].

Die Elementaranalyse wurde im mikroanalytischen Laboratorium der ETH (Leitung: W. MANSER) ausgeführt. Die Aufnahmen der NMR.-Spektren erfolgten in unserer Instrumentenabteilung (Leitung: Prof. W. SIMON). Die massenspektroskopischen Analysen verdanken wir Herrn PD Dr. J. SEIBL.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 50. Mitt.: C. GANTER & J.-F. MOSER, *Helv.* 52, 725 (1969).
 [2] C. GANTER & J.-F. MOSER, *Helv.* 51, 300 (1968).