

## 202. Photochemische Reaktionen

74. Mitteilung [1]

Notiz zur Photoreaktivität ausgewählter ungesättigter  
Ketoalkohole der Jononreihe

von Beat R. von Wartburg, Hans R. Wolf und Oskar Jeger

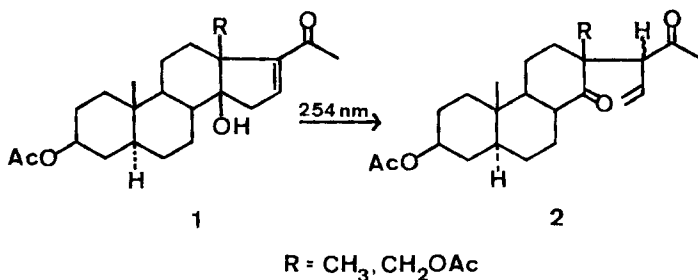
Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, 8006 Zürich

(22. VI. 73)

*Summary.* UV-irradiation ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ) of the hydroxy-enones **3** and **6** in acetonitrile results in the cyclization to the unstable isomeric allylic alcohols **4** and **7**, which dehydrate easily to the isolated unsaturated ether **5** and **8**. The racemic  $\gamma,\delta$ -dihydroxy-enone **9** upon irradiation under the same conditions gives rise to the exclusive formation of the furane-compound **11**.

Verbindungen vom Jonontyp stellen brauchbare Modelle dar zur weiteren Abklärung von photochemischen Prozessen, die während der letzten Jahre in unserem Laboratorium in der Steroidreihe gefunden wurden<sup>1)</sup>. Als Beitrag zur Phänomenologie der lichtinduzierten intramolekularen Wasserstoffabstraktion eines  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylsystems mit  $\delta$ -ständiger, sterisch benachbarter Hydroxylgruppe haben wir kürzlich die Photofragmentierung der  $14\beta$ -Hydroxy-20-oxo- $\Delta^{16}$ -Steroide vom Typus **1** beschrieben [3] [4]. Es wurde gezeigt, dass bei selektiver  $\pi, \pi^*$ -Anregung

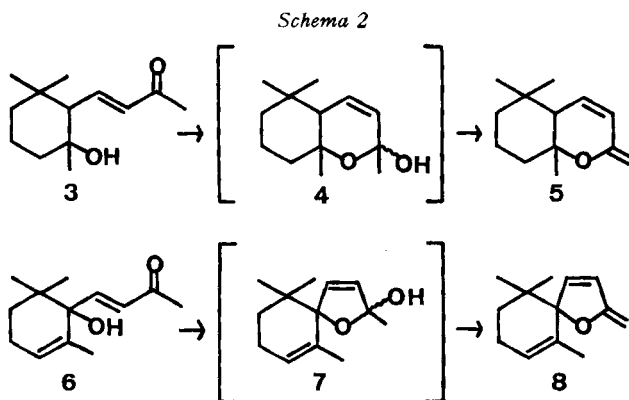
Schema 1



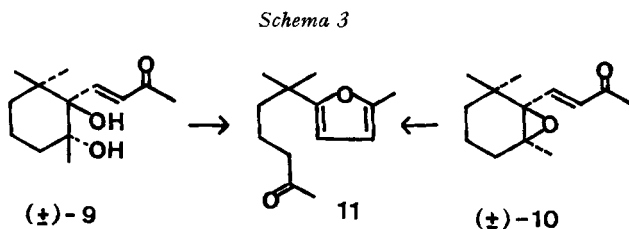
das Wasserstoffatom der  $14\beta$ -Hydroxylgruppe intramolekular an C(17) in  $\alpha$ -Stellung zum Carbonyl übertragen wird, und zugleich Gerüstfragmentierung unter Bildung tricyclischer Produkte vom Typus **2** eintritt. Mit dem Ziele, die Möglichkeiten und Grenzen der Anwendung dieser neuen Photoreaktion abzuklären, wählten wir in der Jononreihe als Substrate die drei bekannten  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen: das  $\delta$ -Hydroxyketon **3** [5], das  $\gamma$ -Hydroxyketon **6** [6] sowie das  $\gamma,\delta$ -dihydroxyketon **9** [7] [11]. Von diesen Modellverbindungen erfüllen die beiden Sub-

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. die Bestrahlung  $\alpha,\beta$ -ungesättigter  $\gamma,\delta$ -Epoxyketone der Steroid- und Jonon-Reihe, die zu unterschiedlichen, substratbedingten Resultaten führten [2] [1].

strate **3** und **9** formal die strukturellen Voraussetzungen für eine Photoreaktion vom Typus **1**→**2**.



Bei der Bestrahlung der einwertigen Alkohole **3** und **6** in Acetonitril mit nahezu monochromatischem Licht der Wellenlänge 254 nm ( $\pi, \pi^*$ -Anregung) entstand in beiden Fällen unter raschem quantitativen Eduktumsatz zur Hauptsache je ein Photoprodukt, welches jeweils im IR.-Spektrum die für Alkohole typischen Hydroxylbanden bei 3620 bzw. 3500  $\text{cm}^{-1}$  und keine Carbonylbande bei circa 1680  $\text{cm}^{-1}$  aufwies. Der Isolierung dieser Verbindungen, bei denen es sich offensichtlich um die beiden Halbacetale **4** und **7** handelte, stellte sich ihre ausgeprägte Neigung zur Dehydratisierung entgegen. Aus den bestrahlten Lösungen konnten daher bis jetzt nur Produkte der Wasserabspaltung in reiner Form gewonnen werden, Verbindungen, denen anhand der analytischen Daten (vgl. Exp. Teil) die Struktur der exocyclischen Äther **5** bzw. **8** zugeordnet wurde.

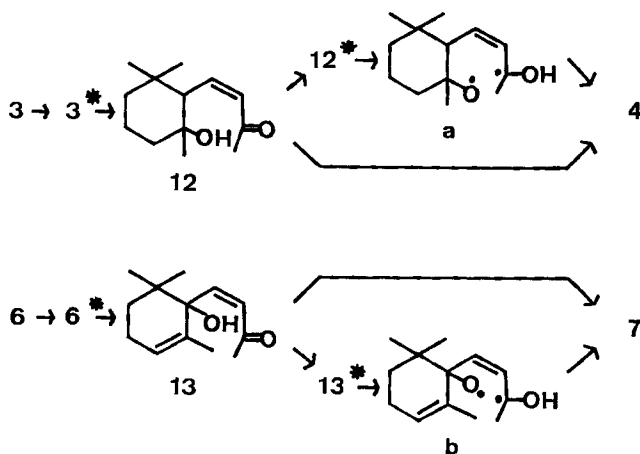


Einen offensichtlich ganz anderen Verlauf nahm die Photoreaktion bei der Bestrahlung der dritten Modellverbindung, des Keto-*trans*-diols **9**. Es reagierte unter Photofragmentierung in hoher Ausbeute zu einem einzigen, gut isolierbaren Produkt. Durch Vergleich der analytischen Daten konnte diesem die Struktur des Furylketons **11** zugeordnet werden, einer Verbindung, deren photochemische Bildung aus racemischem *trans*- $\beta$ -Jonon-epoxid (**10**) in der voranstehenden Mitteilung beschrieben wurde<sup>2)</sup> [1].

<sup>2)</sup> Zeitlich parallel zu unseren Versuchen beobachteten *Skorjanez & Ohloff* die Umwandlung des Keto-*trans*-diols **9** zum Furylketon **11** bei der Bestrahlung in Gegenwart von Farbstoffsensibilisatoren [8]. Wir danken Herrn Dr. G. Ohloff für diese Information vor der Drucklegung der Ergebnisse.

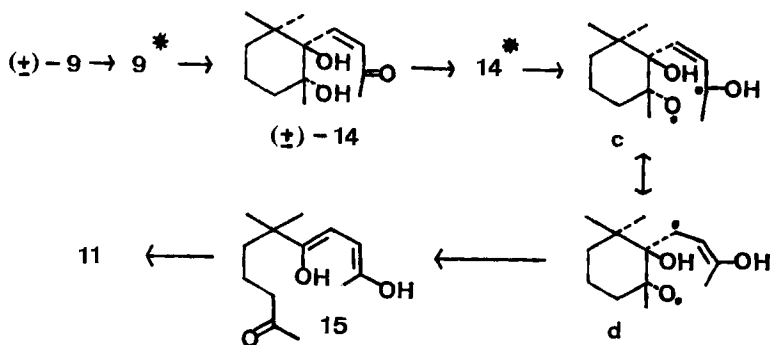
Bei der Diskussion eines Mechanismus der Photoreaktionen von **3**, **6** bzw. **9** darf man von der plausiblen Annahme ausgehen, dass sich die drei Ketoalkohole im photochemischen Primärschritt zunächst noch gleich verhalten und erst bei späteren Folgeschritten in ihren Reaktionen voneinander abweichen. Bei der gezielten  $\pi, \pi^*$ -Anregung dürfte im primären photochemischen Schritt die *trans-cis*-Isomerisierung des Enonchromophors ausgelöst werden [9], wobei die Ketoalkohole **3**, **6** und **9** in die *cis*-Verbindungen **12**, **13** und **14** umlagern.

Schema 4



Die beiden nicht isolierten Ketoalkohole **12** und **13** cyclisieren sich zu den Halbacetalen **4** bzw. **7** und gehen damit eine Reaktion ein, welche die im Falle des Diols **14** beobachtete Photofragmentierung unterdrückt. Die Halbacetalbildung aus **12** und **13** kann direkt in einem Dunkelprozess erfolgen. Es ist aber auch denkbar, dass die *cis*-Ketoalkohole **12** und **13** über das Enonchromophor zu  $12^*$  bzw.  $13^*$  angeregt werden, und intramolekulare Wasserstoffabstraktion an der Hydroxylgruppe durch das Carbonylsauerstoffatom ausgelöst wird. Aus den intermediär gebildeten Diradikalen **a** und **b** erfolgt schliesslich Cyclisierung zu den Halbacetalen **4** und **7**.

Schema 5



Stellt hier die Acetalbildung die erfolgreiche Konkurrenzreaktion zur Photofragmentierung dar, so wählt das Diol **14** weder in einem Dunkelprozess noch im angeregten Zustand **14\*** diese Ausweichmöglichkeit. Zuerst dürfte auch bei **14\***, wie schon für **12\*** postuliert wurde, Wasserstoffabstraktion an der  $\delta$ -ständigen Hydroxylgruppe durch das Carbonylchromophor eintreten, und das Diradikal **c** gebildet werden. Dieses 1,6-Diradikal könnte aus der mesomeren Enolform **d** (1,4-Diradikal) unter Gerüstfragmentierung zu dem nicht nachgewiesenen Zwischenprodukt **15** weiterreagieren. Durch Wasserabspaltung würde **15** schliesslich in das Furylketon **11** übergehen.

Es lässt sich zur Zeit noch nicht diskutieren, welche Faktoren zu dem so verschiedenen photochemischen Verhalten von **3**, **6** bzw. **9** beitragen. Weitere Informationen über diesen Typ von Photoreaktionen sollen durch zusätzliche Versuche gewonnen werden.

Dem Schweiz. Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung sowie der CIBA-GEIGY AG, Basel, danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

### Experimenteller Teil

Für allgemeine Bemerkungen vgl. [1].

*trans-4-(2'-Hydroxy-2',6',6'-trimethylcyclohex-1'-yl)-but-3-en-2-on (3)*. 10 g (48 mmol) *3,4-Epoxy- $\alpha$ -jonon* wurden in 30 ml abs. Äther gelöst und langsam zu einer Suspension von 5 g LiAlH<sub>4</sub> in 50 ml abs. Äther getropft. Nach 4 Std. Rühren bei Raumtemp. wurde das überschüssige LiAlH<sub>4</sub> mit einer ges. Ammoniumsulfatlösung zerstört und das Reaktionsgut wie üblich aufgearbeitet. Die angefallenen diastereomeren Alkohole wurden in 20 ml Aceton gelöst und durch Zutropfen von Jones-Reagenz [10] zu **3** oxydiert. Die nach der Aufarbeitung angefallenen Kristalle (8,5 g, Ausbeute: 84%) wurden aus Äther/Petroläther umkristallisiert; Smp. 82°. (Lit. [5]: 82°).

C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 74,24 H 10,54% Gef. C 74,06 H 10,50%

MS.:  $m/e$  = 208 (C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>/M<sup>+</sup>/6), 192 (2), 177 (3), 152 (5), 125 (56), 109 (24), 93 (8), 83 (13), 69 (18), 55 (15), 43 (100). – NMR.: 0,84/s, C(6')–CH<sub>3</sub>; 1,10/s, C(6'')–CH<sub>3</sub>; 1,12/s, C(2')–CH<sub>3</sub>; 1,1–2,0/m, C(1')–H, C(3')–H<sub>2</sub>, C(4')–H<sub>2</sub>, C(5')–H<sub>2</sub>; 2,34/s, C(1)–H<sub>3</sub>; 6,53/AB-System: 6,05/2-Liniensystem,  $J = 16$ , C(3)–H; 7,00/4-Liniensystem,  $J' = 16$ ,  $J'' = 10$ , C(4)–H. – IR.: 3620 w, 3470 w(br.), 3000 m (Schulter), 2962 s, 2942 s, 2930 s, 1875 m, 2850 m, 1677 s, 1619 m, 1453 m, 1388 m, 1375 m, 1365 m, 1360 m, 1282 w, 1250 s, 1199 w, 1184 m, 1118 w, 1080 w, 1000 m, 981 m, 938 m. – UV. (Äthanol: 232 (15000).

*trans-4-(1'-Hydroxy-2'-en-2',6',6'-trimethylcyclohex-1'-yl)-but-3-en-2-on (6)*. In Modifikation zu der Vorschrift von Findlay *et al.* [6] wurde das nach der Reaktion mit SeO<sub>3</sub> angefallene Rohprodukt in Benzol gelöst und mit Aktivkohle während 10 Std. am Rückfluss gekocht. Die nach dem Abfiltrieren erhaltenen Kristalle wurden aus Äther/Petroläther umkristallisiert; Smp. 88° (Lit. [6]: 88°).

*trans-4-(1',2'-Dihydroxy-2',6',6'-trimethylcyclohex-1'-yl)-but-3-en-2-on (9)*. 4 g (19 mmol) *2,3-Epoxy- $\beta$ -ionon* wurden in 10 ml einer alkoholischen Schwefelsäurelösung (10 ml konc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 40 ml Wasser und 150 ml Äthanol) gelöst und während 36 Std. bei Raumtemp. gerührt. Die Aufarbeitung ergab 3,8 g (17 mmol) des rohen Keto-*trans*-diols **9**, welches aus Äther/Petroläther umkristallisiert wurde; Smp. 111° (Lit. [11]: 111°).

C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 68,99 H 9,80% Gef. C 69,05 H 9,81%

MS.:  $m/e$  = 208 (M<sup>+</sup>-18/3), 193 (1), 190 (1), 180 (1), 175 (1), 165 (2), 142 (3), 135 (3), 127 (10), 123 (22), 109 (33), 99 (52), 81 (5), 69 (37), 55 (12), 43 (100). – NMR.: 0,85/s, C(6')–CH<sub>3</sub>; 1,16/s, C(2')–CH<sub>3</sub>; 1,26/s, C(6'')–CH<sub>3</sub>; 1,0–2,3/br. m, C(1')–OH, C(2')–OH, C(3')–H<sub>2</sub>, C(4')–H<sub>2</sub>, C(5')–H<sub>2</sub>; 2,36/s, C(1)–H<sub>3</sub>; 6,84/AB-System: 6,35/2-Liniensystem,  $J = 16$ , C(3)–H und 7,35/2-Liniensystem, C(4)–H<sup>3</sup>. – IR. (CHCl<sub>3</sub>): 3620 m, 3500 w (br.), 3000 w (Schulter), 2975 m, 2950 m, 2880 w, 1672 s,

<sup>3</sup>) Die Zuordnung der Methylgruppen konnte eindeutig aus den NMR.-Spektren der Verbindungen **3** und **6** abgeleitet werden.

1624 m, 1460 w, 1393 w, 1363 w, 1260 m, 1125 m, 1070 m, 1009 m, 995 m, 970 m. - UV. (Äthanol): 234 (12200).

*Bestrahlung von trans-4-(2'-Hydroxy-2',6',6'-trimethylcyclohex-1'-yl)-but-3-en-2-on (3).* 300 mg (1,4 mmol) **3** wurden in 15 ml Acetonitril gelöst und in einem Quarzgefäß mit Licht der Wellenlänge 254 nm während 18 Std. bestrahlt. Die nach GC. gewonnene Probe von **5** wies folgende analytischen Daten auf: MS.: 192 (C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>O/M<sup>+</sup>/44), 177 (100), 159 (10), 149 (26), 135 (23), 121 (50), 109 (96), 91 (30), 77 (26), 69 (46), 55 (32), 43 (80). - NMR.: 0,85/s, C(7)-CH<sub>3</sub>; 0,96/s, C(7)-CH<sub>3</sub>; 1,16/s, C(1)-CH<sub>3</sub>; 1,0-2,0/br. m, C(8)-H<sub>2</sub>, C(9)-H<sub>2</sub>, C(10)-H<sub>2</sub>, C(6)-H; 4,07/s, C(3)=CH; 4,32/s, C(3)=CH; 5,91/m, C(5)-H; 6,12/d, J = 10, C(4)-H. - IR.: 3125 w, 3055 m, 2995 m, 2960 s, 2940 s, 2880 m, 2855 m, 1638 m, 1597 s, 1466 m, 1431 m, 1403 m, 1389 m, 1378 m, 1368 m, 1325 m, 1318 m, 1302 m, 1281 m, 1259 m, 1202 w, 1188 m, 1140 s, 1110 m, 1049 s, 1020 m, 1007 s, 970 m, 947 m, 930 w, 900 w, 876 m, 858 w, 845 m. - UV. (Pentan): 248 (12000).

Es liegt das 1,7,7-Trimethyl-2-oxa-3-methyliden-bicyclo[4,4,0]-4-decen (**5**) vor.

*Bestrahlung von trans-4-(1'-Hydroxy-2'-en-2',6',6'-trimethylcyclohex-1'-yl)-but-3-en-2-on (6).* 333 mg (1,6 mmol) **6** wurden in 10 ml Acetonitril gelöst und während 9 Std. mit Licht der Wellenlänge 254 nm (Lampe A) in einem Quarzgefäß bestrahlt. Nach dem vollständigen Umsatz des eingesetzten Edukts wurde das Reaktionsgut gas-chromatographisch untersucht. Die nach GC. erhaltene Probe von **8** wies die unten stehenden Daten auf: MS.: m/e = 190 (C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O/M<sup>+</sup>/14), 175 (12), 147 (2), 134 (100), 119 (6), 106 (20), 91 (30), 77 (11), 65 (6), 53 (10), 43 (23). - NMR.: 0,83/s, C(6)-CH<sub>3</sub>; 0,97/s, C(6)-CH<sub>3</sub>; 1,4-1,6/singulettoides m, C(7)-H<sub>2</sub>, C(10)-CH<sub>3</sub>; 1,85-2,20/br., C(8)-H<sub>2</sub>; 3,65-3,75/singulettoides m, C(2)=CH; 4,05-4,15/singulettoides m, C(2)=CH; 5,32-5,46/br. m, C(9)-H; 6,02/AB-System: 5,96/m, C(3)-H und 6,08/2-Liniensystem, J = 6, C(4)-H. - IR.: 3120 w, 3022 w, 2942 s, 2920 s, 2855 m, 2840 m, 1649 s, 1570 m, 1472 m, 1450 m, 1435 m, 1382 m, 1375 m, 1362 m, 1343 m, 1332 m, 1264 s, 1230 m, 1100 s, 1089 m, 1081 m, 1041 m, 1031 m, 1006 s, 998 m, 985 s, 977 m, 950 m, 934 m, 905 m, 871 m. - UV. (Pentan): 267 (7300).

Aufgrund der angeführten analytischen Daten liegt das 6,6,10-Trimethyl-2-methyliden-1-oxaspiro[4,5]deca-3,9-dien (**8**) vor.

*Bestrahlung von trans-4-(1',2'-Dihydroxy-2',6',6'-trimethylcyclohex-1'-yl)-but-3-en-2-on (9).* 300 mg (1,3 mmol) **9** wurden in 15 ml Acetonitril gelöst und in einem Quarzröhrchen mit Licht der Wellenlänge 254 nm (Lampe A) bis zum vollständigen Umsatz des Edukts **9** (30 Std.) bestrahlt. Die gas-chromatographische Analyse zeigte als einziges Produkt (Ausbeute: 96%) das bekannte Furylketon **11** [1].

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der ETH Zürich (Leitung: W. Manser) ausgeführt. Die NMR.-Spektren wurden in unserer Instrumentalabteilung (Leitung für NMR.-Service: Prof. J. F. M. Oth) aufgenommen. Die massenspektroskopischen Analysen verdanken wir Herrn PD Dr. J. Seibl.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 73. Mitt.: B. R. von Wartburg, H. R. Wolf & O. Jeger, *Helv. 56*, 1948 (1973).
- [2] J. A. Saboz, T. Iizuka, H. Wehrli, K. Schaffner & O. Jeger, *Helv. 51*, 1362 (1968); D. Bauer, T. Iizuka, H. Wehrli, K. Schaffner & O. Jeger, *Helv. 55*, 852 (1972).
- [3] F. Marti, H. Wehrli & O. Jeger, *Helv. 56*, 1078 (1973).
- [4] R. Imhof, F. Marti, B. P. Schaffner & H. Wehrli, *Helv. 56*, 1920 (1973).
- [5] G. Ohloff & S. Mignat, *Liebigs Ann. Chem.* **652**, 115 (1962).
- [6] J. A. Findlay & W. D. MacKay, *Canad. J. Chem.* **49**, 2369 (1971).
- [7] K. Ina, T. Takano, Y. Inai & Y. Sakato, *Agr. Biol. Chem.* **36**, 1033 (1972).
- [8] W. Shorianetz & G. Ohloff, *Helv. 56*, 2025 (1973).
- [9] G. Büchi & N. C. Yang, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 2318 (1957).
- [10] R. S. Monson, *Advanced Organic Synthesis*, Academic Press, N. Y., 1971, S. 3-4.
- [11] P. Karrer & H. Stürzinger, *Helv. 29*, 1829 (1946).