

Rf),  $[\alpha]_D^{25} = -173^\circ$  (MeOH). MS. (both diastereomers):  $M^+$  353, base peak: 189. - IX (mixture of a and b) + BrCN in abs.  $C_6H_6 \rightarrow X$ . IR. ( $CHCl_3$ ): 2200/cm. MS.:  $M^+$ : 378, dominating peaks 283 and 95. - X ( $4.6 \times 10^{-6} M$  in  $C_6H_{12}$ , saturated with air) was irradiated (254 nm)  $\rightarrow$  XI; m.p. 151-2°; UV.:  $\lambda_{max}$  (log  $\epsilon$ ): 257 (4.73), 285 (4.44), 311 (3.90), 342 (2.89), 359 nm (2.31);  $M^+$ : 376;  $[\alpha]_D^{25} = +74.7$  ( $CHCl_3$ ). - XI +  $LiAlH_4$  in THF  $\rightarrow$  XII (viscous oil).  $M^+$ : 351, small intensity [7], dominating peaks 349, 282 and 70;  $[\alpha]_D^{23} = +8.1^\circ$ . - XII + 98%  $HCOOH/180^\circ \rightarrow$  XIII; cyclisation (without further purification) with  $POCl_3$ /toluene  $\rightarrow$  XIV; UV.:  $\lambda_{max}$ : 259; 268; 282; 320; 420 nm. XIV +  $NaBH_4/MeOH \rightarrow$  XV, m.p. 206-11°.  $[\alpha]_D^{22} = +66^\circ$  ( $CHCl_3$ ); antofine:  $[\alpha]_D^{22} = -131^\circ$  ( $CHCl_3$ ). XV was identical with natural antofine [8] (TLC., UV., MS., IR.) but shows opposite optical rotation, 50% in magnitude for the reason stated. Because XV has *S*-configuration, antofine is of the *R*-configuration. This is in accord with our degradation of antofine to *D*-proline [9].

## REFERENCES

- [1] B. Chauncy, E. Gellert & K. N. Trivedi, Austral. J. Chemistry, 22, 427 (1969).
- [2] R. B. Herbert & C. J. Moody, Chem. Commun. 1970, 121.
- [3] T. R. Govindachari, B. R. Pai, S. Prahbhakar & T. S. Savitri, Tetrahedron 21, 2573 (1965).
- [4] B. Chauncy & E. Gellert, Austral. J. Chemistry, 23, 2503 (1970).
- [5] E. Hardegger & H. Ott, Helv. 38, 313 (1955).
- [6] A. Novelli & A. de Santis, Bol. Soc. Quim. Peru 30, (4) 155 (1964); Chem. Abstr. 64, 5069a.
- [7] W. Wiegrebe, L. Faber & H. Budzikiewicz, Liebigs Ann. Chem. 733, 125 (1970).
- [8] W. Wiegrebe, L. Faber, H. Brockmann jr., H. Budzikiewicz & U. Krüger, Liebigs Ann. Chem. 721, 154 (1969).
- [9] W. Wiegrebe, L. Faber & Th. Breyhan, Arch. Pharmaz. 304, 188 (1971).

298. Zur Photochemie von  $\Delta^{1,9}$ -10-Methyl-2-octalonvon Paul Margaretha<sup>1)</sup> und Kurt Schaffner

Département de Chimie Organique, Université de Genève, 1211 Genève 4

(13. XI. 73)

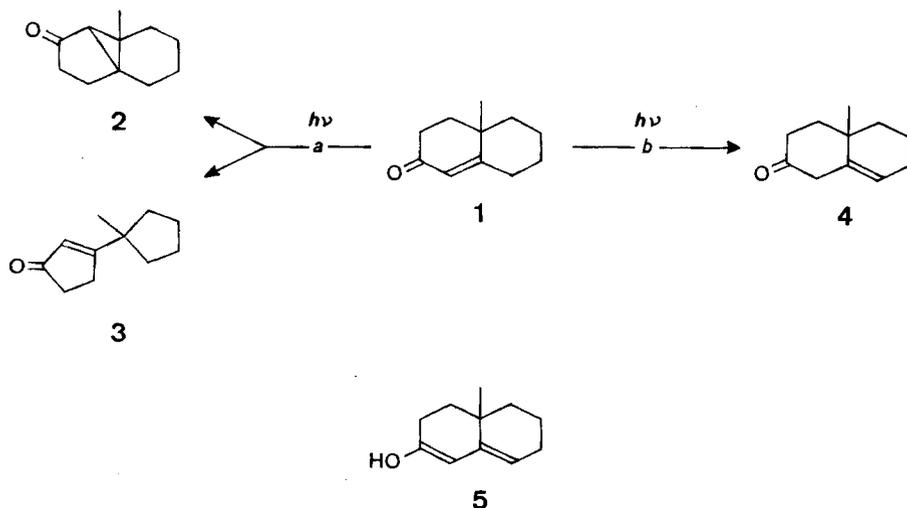
**Summary.** Some aspects of the photochemistry of  $\Delta^{1,9}$ -10-methyl-2-octalone (**1**) were reinvestigated. In view of the hitherto neglected substantial thermal reversibility of the photolytic double bond shift under previous conditions of analysis (1) the solvent-dependent selectivity in product formation in  $C_6H_6$  and *t*-BuOH was confirmed, (2) the essentially exclusive double bond shift and its intermolecular nature in  $C_6F_6$  were established, (3) the quantum yields of the major products in these three solvents were measured, and (4) the dependence of triplet quenching data on temperature, enone concentration and conversion was shown in  $C_6F_6$  for the double bond shift. In conclusion, the previously published experimental basis for the postulate of two differentially reactive triplet states of **1** is insufficient, although the postulate itself is not necessarily disproved.

Das photochemische Verhalten der Titelverbindung **1** ist bereits von mehreren Arbeitsgruppen untersucht worden. Zimmerman & al. [1] bestimmten für die Umlagerung von **1** in das «Lumiketon» **2** Quantenausbeuten von  $3,8 \cdot 10^{-3}$  in *t*-Butylalkohol und  $6,1 \cdot 10^{-3}$  in Benzol. Schaffner & al. [2] hingegen fanden ausgeprägte Lösungsmittelleffekte auf die photochemische Umsetzung von **1**: in *t*-Butylalkohol wurden überwiegend **2** und **3**<sup>2)</sup>, in Benzol hingegen bevorzugt das  $\beta, \gamma$ -ungesättigte Keton

<sup>1)</sup> Beurlaubt vom Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abt. Strahlenchemie, Mülheim a.d. Ruhr.

<sup>2)</sup> Der prozentuale Anteil des Photoisomeren **3** ist vernachlässigbar klein.

**4** gebildet. Für die Doppelbindungsverschiebung **1**→**4** wurde ein bimolekularer Reaktionsmechanismus (Wasserstoff-Abstraktion von einer Molekel **1** im Grundzustand durch eine Triplett-angeregte Molekel **1** als photochemischer Primärschritt) postuliert. Ferner wurde aus dem experimentell gefundenen verschiedenen Triplett-Löschverhalten der Bildung von **2** und **4** gefolgert, dass die photochemischen Umwandlungen *a* und *b* aus differenzierten Reaktivitäten von zwei Triplett-Anregungszuständen resultieren.



Die Tatsache war bisher jedoch vernachlässigt worden, dass **4** sich sowohl in Lösung als auch bei der gas-chromatographischen Bestimmung thermisch relativ leicht zu **1** rückisomerisiert. Ein Vergleich der quantitativen Analyse von **4** mit NMR. (*vide infra*) und mit Gas-Chromatographie zeigte, dass selbst bei möglichst schonenden Bedingungen der letzteren, d.h. Temperatur 180° im Einspritzblock und 170° in der Kolonne (Glas; 5% QF<sub>1</sub> auf Chromosorb G-AW-DMCS), **4** sich zu mindestens 20% zu **1** rückisomerisiert. Das Ausmass dieser Rückisomerisierung hängt von der Konzentration an **4** ab; zudem nimmt es mit der Erhöhung der Einspritzblock-Temperatur und der eingespritzten Menge ebenfalls rasch zu. Dieser Befund rief vor allem nach einer Überprüfung des Postulats von zwei differenziert reaktiven Triplettzuständen, das sich u.a. auf der Ermittlung von *Stern-Volmer*-Diagrammen durch gas-chromatographische Bestimmungen von **4** stützt.

Die Bestrahlung von **1** in C<sub>6</sub>F<sub>6</sub> mit Wellenlängen > 340 nm führt in quantitativer chemischer Ausbeute zur Bildung von **4**. Die Bestimmung des Umsatzes erfolgte mittels NMR.-Spektroskopie, indem die Signal-Intensitäten der olefinischen Protonen von **1** und **4** (5,68 bzw. 5,45  $\delta$ ) entweder direkt oder gegen 1,3,5-Trimethoxybenzol als internen Standard verglichen wurden. Zu diesem Zweck wurde jeweils das Lösungsmittel der bestrahlten Proben unter reduziertem Druck bei Zimmertemperatur innerhalb weniger Minuten abgezogen und durch CCl<sub>4</sub> ersetzt<sup>3)</sup>. In Benzol sind die

<sup>3)</sup> Eine direkte NMR.-Bestimmung in C<sub>6</sub>F<sub>6</sub> ist infolge Überlagerung der beiden Signale nicht möglich.

Verhältnisse ähnlich: **2** und **4** werden im ungefähren Verhältnis 1:50 gebildet<sup>2)</sup>, wobei der Umsatz an **1** etwas langsamer ist als in  $C_6F_6$ . In *t*-Butylalkohol hingegen entstehen **2** und **4** im ungefähren Verhältnis 10:1, und die Umsatzgeschwindigkeit von **1** ist noch wesentlich geringer als in Benzol<sup>4)</sup>.

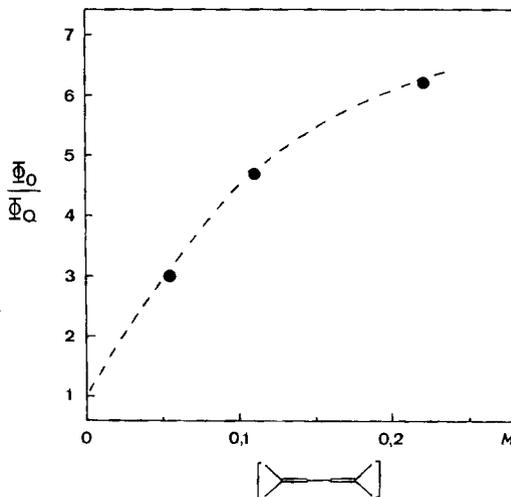
Die Quantenausbeuten der Produktbildung in diesen Versuchen sind in der Tabelle zusammengestellt.

Tabelle. *Quantenausbeuten der Produktbildung 1 → 2 bzw. 4 bei 366 nm<sup>a)</sup>*

Konz. des Ausgangsketons	Lösungsmittel	Bestrahlungsdauer	Umsatz	$\Phi$ Produkt
0,1 M <b>1</b>	$C_6F_6$	6 Std.	23%	$2 \cdot 10^{-2}$ ( <b>4</b> )
0,05 M <b>1</b>	$C_6F_6$	4 Std.	17%	$1,8 \cdot 10^{-2}$ ( <b>4</b> )
0,05 M <b>1</b>	$C_6H_6$	9 Std.	23%	$1,07 \cdot 10^{-2}$ ( <b>4</b> )
0,065 M <b>1</b>	$(CH_3)_3COH$	2 Std.	0,6%	$2,4 \cdot 10^{-3}$ ( <b>2</b> )

<sup>a)</sup> Bestimmt mittels eines elektronisch integrierenden Aktinometers [3] bei 20° und Gas-Chromatographie (**2**) bzw. NMR.-Analyse (**4**); Fehler  $\pm 5\%$ .

Triplet-Löschversuche mit Naphtalin in Benzol/*t*-Butylalkohol 4:1, Isooctan/*t*-Butylalkohol 4:1 sowie Acetonitril zeigten, dass die Bildung von **2** ebenso wie die von **4** gelöscht wird, wobei die gas-chromatographisch ermittelten Beziehungen ( $\Phi_0/\Phi_Q$ ) für die Bildung von **4** stark variieren. In der Figur ist ein mittels NMR.-Analyse bestimmtes Stern-Volmer-Diagramm für die Löschung der Bildung von **4** mit 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien in  $C_6F_6$  dargestellt. Die hier angegebenen Werte sind von der

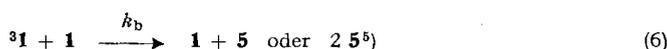


Figur. Stern-Volmer-Diagramm: *Triplet-Löschung der Bildung von 4 in  $C_6F_6$  durch 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien*

0,31 M **1**,  $\lambda > 340$  nm, 30% Umsatz ohne Löscher nach 17stdg. Bestrahlung bei 30° im Drehteller-Reaktor

<sup>4)</sup> Die Mengenverhältnisse von **2** und **4** wurden gas-chromatographisch bestimmt, wobei eine teilweise Rückisomerisierung  $4 \rightarrow 1$  näherungsweise berücksichtigt wurde.

anfänglichen Enon-Konzentration, der Bestrahlungsdauer (d. h., unter anderem, Umsatz) und der Temperatur abhängig. Aus den früheren [2] und den hier beschriebenen Ergebnissen kommt die folgende Schrittfolge für die Photoisomerisierungen von **1** in Betracht, wenn vereinfachend angenommen wird, dass **2** und **4** aus demselben Triplett-Anregungszustand entstehen und das Dienol **5** sich pseudo-monomolekular ketonisiert (ein eventueller Wegfall dieses Randbedingungen würde die Folgerungen aus den nachfolgenden Ableitungen qualitativ nicht ändern):



wobei

$$k_S = k_T + k_{ST} \quad (10)$$

$$k_T = k_P + k_a + k_b \cdot [\mathbf{1}] \quad (11)$$

$$k_K = k_c + k_d \quad (12)$$

Der in [2] angeführte Beleg für die Bimolekularität der Doppelbindungsverschiebung  $\mathbf{1} \rightarrow \mathbf{4}$  (6) ist insofern nicht gültig, als für eine Reaktion erster wie auch zweiter Ordnung die Auftragung von  $1/([\mathbf{1}_0] - [\mathbf{1}_t])$  gegen  $1/[\mathbf{1}_0]$  ansteigende Geraden ergeben sollte. Die Reaktionsordnung lässt sich nun ebensowenig durch eine Auftragung der Bildung von **4** gegen eine Zeitfunktion feststellen, da eine integrierte *explicite* Funktion  $[\mathbf{4}] = f(t)$  nicht erhalten werden kann. Dass die Reaktion aber tatsächlich mindestens teilweise intermolekular abläuft, war bereits für die analoge Reaktion in der Testosteron-Reihe in Mischversuchen mit deuterierten und nicht-markierten Substanzen nachgewiesen worden [2] und wurde nun auch nach demselben Prinzip für den Fall von **1** bestätigt. Nach der Bestrahlung eines Gemisches aus **1** + **1,3,3,8,8-pentadeuteriertem 1** in  $\text{C}_6\text{F}_6$  war die relative Intensität des Signals bei  $m/e = 165 (M^+ + 1)$  des entstandenen Produktes **4** deutlich erhöht<sup>6)</sup> und damit die Bildung von monodeuteriertem **4** erwiesen.

<sup>5)</sup> Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Varianten ist nicht möglich, aber für die nachfolgenden Betrachtungen ohne Bedeutung.

<sup>6)</sup> Das Verhältnis von  $m/e = 165$  für die belichtete und unbelichtete Probe von **4** betrug über 1,5, also wesentlich mehr als mögliche Intensitätsschwankungen aus apparativen Ursachen hervorrufen könnten.

Aus den Gleichungen (1)–(12) erhält man für die Bildung von **4** unter Annahme der Bedingung eines stationären Zustandes für  $[^1\mathbf{1}]$ ,  $[^3\mathbf{1}]$  und  $[\mathbf{5}]$ :

$$\frac{d[\mathbf{4}]}{dt} = \frac{k_{ST}}{k_S} \cdot \frac{k_d}{k_K} \cdot \frac{k_b \cdot [^1\mathbf{1}]}{k_T} \cdot I_a - \frac{1}{2} k_e \cdot [\mathbf{4}]^2 \quad (13)$$

bzw.

$$\frac{d[\mathbf{4}]}{dt} = k_x \cdot [^1\mathbf{1}] \cdot I_a - k_y \cdot [\mathbf{4}]^2 \quad (14)$$

In Anwesenheit eines Triplettlöschers erweitert sich in (13) der (**1**-Konzentrations-abhängige) Term  $k_T$  zu  $k'_T = k_T + k_q \cdot Q$ . Die Definition der Quantenausbeute der Bildung von **4** führt somit zur Beziehung

$$\Phi_4 = k_x \cdot [^1\mathbf{1}] \frac{k_y \cdot [\mathbf{4}]^2}{I_a} \quad (15)$$

Gemäss (15) muss  $\Phi_4$  nicht nur von der Enon-Konzentration, sondern auch von der Bestrahlungsdauer und der Temperatur abhängig sein. Dasselbe gilt auch für ein Stern-Volmer-Diagramm, da sich diese Terme in Gleichung (16) nicht wegekürzen lassen.

$$\frac{\Phi_4}{\Phi_{4Q}} = \frac{k_x \cdot [^1\mathbf{1}] \frac{k_y \cdot [\mathbf{4}]^2}{I_a}}{k'_x \cdot [^1\mathbf{1}] \frac{k_y \cdot [\mathbf{4}]^2}{I_a}} \quad (16)$$

Die vorliegenden Ergebnisse bestätigen in phänomenologischer Hinsicht die Lösungsmittelabhängige Produktbildung bei der Photolyse von **1**. Sie zeigen aber auch, dass die experimentellen Grundlagen für das Postulat von zwei differenziert reaktiven Triplettzuständen unzulänglich sind, ohne *a priori* das Postulat selbst notwendigerweise zu widerlegen<sup>7)</sup>. Das unterschiedliche Triplett-Löschverhalten der Bildung von **2** und **4** kann schon durch die neuen Befunde allein (thermische Rückisomerisierung **4**→**1** und Auswirkungen in der analytischen Ableitung) begründet werden. Hingegen ist eine alternative Interpretation der Lösungsmittelselektivität z.B. aus ausschliesslich thermischen Ursachen ( $k_d \gg k_c$  sowie  $k_e$  klein in  $C_6F_6$  und  $C_6H_6$ ,  $k_c$  oder auch  $k_e \gg k_d$  in *t*-BuOH) gegenwärtig spekulativ.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und der Firmenich & Cie, Genf, für finanzielle Unterstützung.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. E. Zimmerman, R. G. Lewis, J. J. McCullough, A. Padwa, S. W. Staley & M. Semmelhack, J. Amer. chem. Soc. 88, 1965 (1966).  
 [2] D. Belluš, D. R. Kearns & K. Schaffner, Helv. 52, 971 (1969).  
 [3] W. Amrein, J. Gloor & K. Schaffner, in Vorbereitung.  
 [4] D. I. Schuster & K. V. Prabhu, J. Amer. chem. Soc. 95, im Druck (1973).

<sup>7)</sup> Zur Diskussion der Produktbildung aus zwei kinetisch differenzierbaren Triplett-Anregungszuständen von gekreuzt konjugierten Cyclohexadienonen und Cyclohexenonen vgl. [4] und dortige Literaturhinweise. – Wir danken Prof. D. I. Schuster für die Bekanntgabe seiner Resultate vor ihrer Drucklegung.