

250. Photochemische Reaktionen

116. Mitteilung [1]

Notiz zur $^1\pi, \pi^*$ -induzierten Photospaltung von γ, δ -Epoxy-eucarvon

von Kentaro Tsutsumi und Hans Richard Wolf

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule, CH-8092 Zürich

(25.IX.80)

$^1\pi, \pi^*$ -Induced Photocleavage of γ, δ -Epoxy-eucarvone

Summary

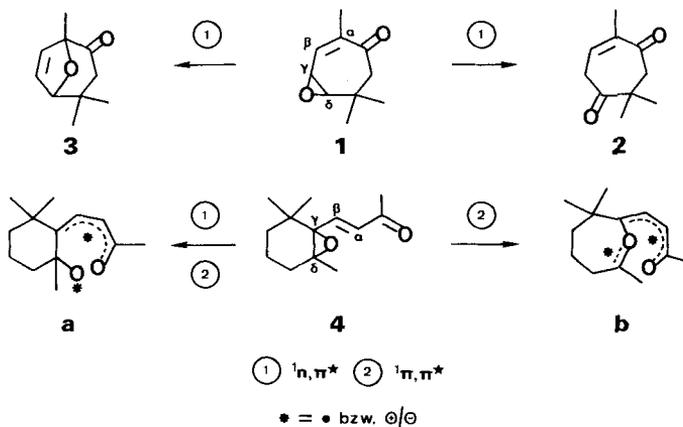
On $^1\pi, \pi^*$ -excitation **1** undergoes cleavage of the C,C-oxirane bond (**1** \rightarrow **c**) and isomerizes to the bicyclic dihydrofuran compound **5**. In addition, **1** shows photocleavage of the C(γ),O-oxirane bond (**1** \rightarrow **d**) and gives the isomers **2**, **3**, **6**, **7** and **8**. Furthermore, the cyclohexenone **9** and the cyclohexene-1,4-dione **10** are formed presumably *via* an intermediate **13**, which could also arise from **d**. Besides these products the compounds **11** and **12** are obtained, which are photoproducts of **2**.

1. Einleitung. - In einer früheren Abhandlung wurde gezeigt, dass γ, δ -Epoxy-eucarvon (**1**) (s. *Schema 1*) in Pentan sich bei der $^1n, \pi^*$ -Anregung ($\lambda \geq 327$ nm), unter Spaltung der C(γ),O-Bindung, zum Diketon **2** (36%) wie auch zur Dihydrofuranverbindung **3** (46%) isomerisiert [2]. Ergänzende Vorversuche zum Verhalten von **1** unter $^1\pi, \pi^*$ -Anregung ($\lambda = 254$ nm) in Pentan gaben Hinweise, dass die Isomeren **2** und **3** nur in geringen Mengen zusammen mit Polymeren in einem komplexen Gemisch anfallen [2].

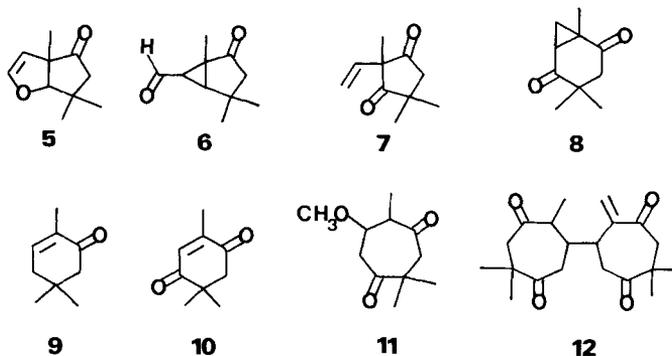
Die Überprüfung dieser Wellenlängenabhängigkeit des Verhaltens von **1** ist Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Einen weiteren Anlass zur Wiederaufnahme dieser Untersuchung gab zudem der Nachweis, dass das γ, δ -Epoxy-jonon (**4**) analog zum Eucarvon-epoxid (**1**) bei der $^1n, \pi^*$ -Anregung zwar nur Photospaltung der C(γ),O-Oxiranbindung (90%) (**4** \rightarrow **a**; s. *Schema 1*) zeigt, unter $^1\pi, \pi^*$ -Anregung aber auch zu 35% Isomere liefert, die unter selektiver Photospaltung der C,C-Oxiranbindung (**4** \rightarrow **b**) gebildet werden [3]. Es schien daher wichtig, abzuklären, ob dieser in der Photochemie konjugierter γ, δ -Epoxyenone neuartige Modus der Photospaltung auch im Falle des Eucarvon-epoxids (**1**) nachweisbar ist.

2. Photolysen. - 2.1. $^1\pi, \pi^*$ -Anregung von **1** ($\lambda = 254$ nm). - 2.1.1. In Acetonitril. Die Bestrahlung von 400 ml einer 0,06 M Lösung von **1** in Acetonitril ergab bei

Schema 1



Schema 2



97proz. Umsatz 4% **2** [2], 5% **3** [2], 13% **5**, 2% **6** [4], 1% **7** [5], 2% **8** [5], 2% **9** [4], 2% **10** und 9% **12** [5] (s. *Schemata 1* und 2).

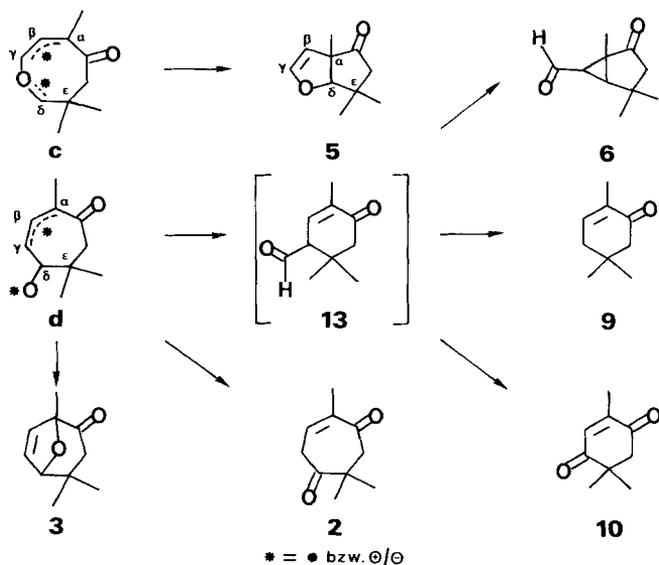
2.1.2. *In Methanol*. Die Bestrahlung von 400 ml einer 0,06M Lösung von **1** in Methanol bis zu 92proz. Umsetzung von **1** unter Zusatz von 30 mg Kaliumcarbonat ergab 18% **2** [2], 13% **3** [2], 29% **5**, 6% **6** [4], 4% **7** [5], 6% **8** [5], 7% **9** [4] und 12% **11** [5] (s. *Schemata 1* und 2).

2.2. *Nachbestrahlungen* ($\lambda = 254$ nm) von **3** bzw. **5**. Die Photolyse einer 0,06M Lösung von **3** bzw. **5** in Acetonitril bzw. in Methanol unter Zusatz von wenig Kaliumcarbonat führte bei 95proz. bzw. 90proz. Umsatz von **3** bzw. bei 85proz. bzw. 95proz. Umsetzung von **5** nur zur Bildung von Polymeren.

3. Struktur der Produkte. - Zur Strukturdiskussion von **2** und **3** s. [2], von **6** und **9** s. [4] bzw. von **7**, **8**, **11** und **12** s. [5].

Die Struktur der Dihydrofuranverbindung **5** (s. *Schema 2*) folgt aus der Interpretation der spektralanalytischen Daten. Dem ${}^{13}\text{C}$ -NMR.-Spektrum zufolge enthält das Produkt drei mit einem

Schema 3



sp^3 -C-Atom verknüpfte Methylgruppen (q_a bei 21,1, 22,8 und 26,9 ppm), eine sp^3 -CH₂-Gruppe (t bei 48,4 ppm), eine sp^3 -CH- und zwei sp^2 -CH-Gruppen (d bei 97,5, 104,8 und 147,6 ppm) sowie zwei quaternäre sp^3 -C-Atome und ein quaternäres sp^2 -C-Atom einer Ketogruppe (s bei 39,5, 59,9 und 216,5 ppm). Im ¹H-NMR.-Spektrum erscheinen die H-Atome der zur Ketogruppe α -ständigen CH₂-Einheit als AB -System bei erwartungsgemäss tiefem Feld ($\tilde{\nu}_A = 1,34$, $\tilde{\nu}_B = 251$ ppm, $J = 17$ Hz), wobei der A -Teil infolge weitreichender Kopplung ($J = 1$ Hz) mit dem Brückenkopf-H-Atom aufgespalten ist, für welches bei 4,17 ppm ein d ($J = 1$ Hz) beobachtet wird. Zudem zeigt das Spektrum für die H-Atome der Doppelbindung des Dihydrofuransystems **2** (d (4,60 und 6,29 ppm) mit einer Kopplungskonstanten von jeweils 2 Hz. Das Vorliegen eines Fünfringketons ist bei der Verbindung **5** durch die Lage der IR.-Carbonylschwingungsbande bei 1745 cm⁻¹ belegt. Im UV.-Spektrum zeigt der Enolätherchromophor von **5** ein Absorptionsmaximum bei 234 nm ($\epsilon = 2320$), und der Carbonylchromophor das Absorptionsverhalten einer homokonjugierten Ketogruppe (305 nm Schulter ($\epsilon = 240$), 312 nm ($\epsilon = 245$), 322 nm Schulter ($\epsilon = 189$)).

Die Struktur der Cyclohexen-1,4-dion-Verbindung **10** geht eindeutig aus der im exper. Teil aufgeführten Interpretation der ¹H-NMR.-Daten hervor. Es sei hier nur zusätzlich vermerkt, dass **10** im UV.-Spektrum als α, β -ungesättigtes 1,4-Dion erwartungsgemäss Absorptionsmaxima bei 237 nm ($\epsilon = 14200$) und 366 nm ($\epsilon = 53$) zeigt und im IR.-Spektrum eine intensive Carbonylschwingungsbande bei 1685 cm⁻¹ aufweist.

4. Diskussion. - Im Unterschied zur ¹n, π^* -Anregung ($\lambda \geq 327$ nm) von **1**, die lediglich zur Bildung der Isomeren **2** und **3** führt [2], wird bei der ¹ π, π^* -Anregung ($\lambda = 254$ nm) ein komplexes Produktengemisch erhalten, dessen Zusammensetzung offenbar von der Natur des bei der Photolyse verwendeten Lösungsmittels beeinflusst wird. Wie Vorversuche ergaben [2], fallen in Pentan vorwiegend polymere Produkte an. Dagegen wird in Acetonitril zu 40% ein Gemisch niedermolekularer Photoprodukte erhalten; in Methanol liegt deren Gesamtanteil sogar bei 96%, wobei hier als Hauptprodukt zu ca. 30% die Dihydrofuranverbindung **5** anfällt. Das Isomer **5** stellt das Folgeprodukt einer spezifisch ¹ π, π^* -induzierten Spaltung der

C,C-Oxiranbindung des Eucarvon-epoxids **1** dar, wobei vermutlich zunächst eine Zwischenstufe **c** (s. *Schema 3*) auftritt, welche sich unter C(α),C(δ)-Bindungsschluss und Ringverengung zum Dihydrofuranderivat **5** cyclisiert. Neben dieser Photoisomerisierung erfährt das α,β -ungesättigte γ,δ -Epoxy-enon **1** aber auch unter Photospaltung der C(γ),O-Bindung und Beteiligung einer Zwischenstufe **d** (s. *Schema 3*; vgl. Diskussion in [2]) Isomerisierung zum Diketon **2** [2] (18%) sowie zur Dihydrofuranverbindung **3** [2] (13%). Als weiteres Photoisomer tritt die bicyclische Cyclopropylaldehydverbindung **6** [4] (6%) auf, die vermutlich ebenfalls ein Folgeprodukt der Zwischenstufe **d** darstellt. So ist es denkbar, dass sich **d** unter Ringverengung (Wanderung von C(ϵ) an C(γ)) zum homokonjugierten, nicht nachgewiesenen Aldehyd **13** stabilisiert, der bei der Photolyse mit Licht von $\lambda=254$ nm unter Oxa-di- π -Methan-Umlagerung die Cyclopropylverbindung **6** ausbilden dürfte. Andererseits führt die Photodecarbonylierung den Aldehyd **13** in das Cyclohexanon **9** über¹⁾. Einen Hinweis für das Auftreten von **13** gibt die Isolierung des Cyclohexen-1,4-dions **10**, das ein Autooxydationsprodukt von **13** darstellen dürfte²⁾.

Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung sowie der Ciba-Geigy AG, Basel, danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Allgemeines: s. [6].

¹ π,π^* -Anregung von **1** ($\lambda=254$ nm). - a) In Acetonitril. Die Lösung von 4 g (24,1 mmol) **1** [2] in 400 ml CH₃CN wurde unter Argonatmosphäre mit der Lampe A [6] in der Anordnung I [6] bis zu 97proz. Umsetzung von **1** bestrahlt. Die Säulenchromatographie des Rohproduktes an SiO₂ in Essigester/Hexan 2:1 ergab 152 mg (4%) **2** [2], 180 mg (5%) **3** [2], 492 mg (13%) **5**, 92 mg (2%) **6** [4], 44 mg (1%) **7** [5], 88 mg (2%) **8** [5], 92 mg (2%) **9** [4], 84 mg (2%) **10** und 340 mg (9%) **12** [5].

b) In Methanol. Die Lösung von 4 g (24,1 mmol) **1** [2] in 400 ml Methanol wurde mit 30 mg K₂CO₃ versetzt und das Gemisch unter den Bedingungen von a) bis zu 92proz. Umsetzung von **1** bestrahlt. Die Auftrennung des Photolyserohproduktes erfolgte wie unter a). Es wurden erhalten: 648 mg (18%) **2** [2], 496 mg (13%) **3** [2], 1068 mg (29%) **5**, 232 mg (6%) **6** [4], 132 mg (4%) **7** [5], 208 mg (6%) **8** [5], 260 mg (7%) **9** [4] und 456 mg (12%) **11** [5].

5,8,8-Trimethyl-2-oxa-bicyclo[3.3.0]oct-3-en-6-on (**5**). Sdp. 95°/0,01 Torr. - UV. (0,342 mg in 5 ml): 234 (2320). - UV. (1,846 mg in 2 ml): 305 Schulter (240), 312 (245), 322 Schulter (189). - IR.: 2960m, 2930m, 2910w s, 2870w, 1745s, 1615m s, 1610m, 1465w, 1450w, 1410w, 1390w, 1370m, 1350w, 1320w, 1270w, 1220w, 1180w, 1140s, 1100w, 1060m, 1025m, 1010w, 970m, 950w, 900w, 890w. - ¹H-NMR.: 0,96, 1,18 und 1,26 (3 s, H₃C-C(5), 2 H₃C-C(8)); 2,17 (AB-System, A-Teil verdoppelt, $\nu_A=1,34$, $J_1=17$, $J_2=1$, $\nu_B=2,51$, $J_1=17$, 2 H-C(7)); 4,17 (d, $J=1$, H-C(1)); 4,60 (d, $J=2$, H-C(3)); 6,29 (d, $J=2$, H-C(4)). - ¹³C-NMR.: 21,2, 22,8, 26,9 (3 qa, 3 CH₃); 48,4 (t, C(7)); 97,5, 104,8, 147,6 (3 d, C(1), C(3), C(4)); 39,9 (s, C(8)); 59,9 (s, C(5)); 216,5 (s, C(6)). - MS.: 166 (23, M⁺, C₁₀H₁₄O₂), 123 (21), 109 (8), 82 (100), 81 (18), 41 (10).

C₁₀H₁₄O₂ (166,21) Ber. C 72,26 H 8,44% Gef. C 71,81 H 8,51%

- 1) Die Möglichkeit, dass **6** aus einer Photospaltung der C(δ),O-Bindung der Dihydrofuranverbindung **5** folgt, wurde anhand der Nachbestrahlung von **5** mit Licht von $\lambda=254$ nm überprüft. Es konnte jedoch nur die Bildung von Polymeren beobachtet werden.
- 2) Bzgl. der Diskussion der Bildung der photochemischen Folgeprodukte **7**, **8**, **11** und **12** des Diketons **2** sei auf die kürzlich erschienene Abhandlung [5] verwiesen.

2,5,5-Trimethylcyclohexen-1,4-dion (**10**). Sdp. 120°/0,05 Torr. - UV. (0,016 mg in 1 ml): 237 (14200). - UV. (0,984 mg in 1 ml): 366 (53), Endabsorption bis 430. - IR.: 2980_wS, 2960_w, 2930_w, 2890_w, 2860_w, 1685_s, 1620_w, 1470_w, 1440_w, 1415_w, 1385_w, 1380_w, 1365_w, 1350_w, 1320_w, 1270_w, 1235_w, 1205_wS, 1195_w, 1160_m, 1000_w, 960_w, 930_w, 900_w. - ¹H-NMR.: 1,18 (*s* (2 *s* überlagert), 2 H₃C-C(5)); 1,94 (*d*, *J* = 1, H₃C-C(2)); 2,63 (*s*, 2 H-C(6)); 6,38 (*qa*, *J* = 1, H-C(3)). - MS.: 152 (49, M⁺, C₉H₁₂O₂), 137 (8), 109 (8), 96 (100), 68 (84).

Photolyse von 3 (λ = 254 nm). - a) *In Acetonitril*. Die Lösung von 50 mg (0,3 mmol) **3** in 5 ml Acetonitril wurde in der Anordnung III [6] mit der Lampe A [6] bis zu 95proz. Umsetzung von **3** bestrahlt. Der ¹H-NMR.- und GC.-Analyse zufolge enthielt das Rohprodukt neben 5% **3** lediglich Polymere. - b) *In Methanol*. Die Lösung von 50 mg (0,3 mmol) **3** in 5 ml Methanol wurde unter Zusatz von ca. 5 mg Na₂CO₃ analog zu a) bis zu 90proz. Umsetzung von **3** bestrahlt. Die Produktanalyse erfolgte wie unter a) und zeigte nur Polymerenbildung auf.

Photolyse von 5 (λ = 254 nm). - a) *In Acetonitril*. Die Lösung von 50 mg (0,3 mmol) **5** in 5 ml Acetonitril wurde in der Anordnung III [6] mit der Lampe A [6] bis zu ca. 85proz. Umsetzung von **5** bestrahlt. Laut ¹H-NMR.- und GC.-Analyse lagen im Photolyserohprodukt neben **5** nur Polymere vor. - b) *In Methanol*. Unter Zusatz von ca. 5 mg Na₂CO₃ wurden 50 mg (0,3 mmol) **5** in 5 ml Methanol analog zu a) bestrahlt (Umsatz von **5**: ca. 95%). Die GC.- und ¹H-NMR.-Analyse zeigte nur Polymerenbildung auf.

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der ETHZ (Leitung: D. Manser) ausgeführt. Die Aufnahme der NMR.-Spektren verdanken wir Frll. B. Brandenburg und Herrn K. Hiltbrunner (Leitung des NMR.-Service: Prof. Dr. J. F. M. Oth). Die Massenspektren wurden von Frau C. Gologowski unter der Leitung von Prof. Dr. J. Seibl aufgenommen.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 115. Mitt.: N. Nakamura, B. Frei, W. B. Schweizer, H. R. Wolf & O. Jeger, *Helv.* 63, 2230 (1980).
- [2] A. P. Alder & H. R. Wolf, *Helv.* 58, 1048 (1975).
- [3] B. Frei, H. Eichenberger, B. von Wartburg, H. R. Wolf & O. Jeger, *Helv.* 60, 2968 (1977).
- [4] B. Frei & H. R. Wolf, *Helv.* 59, 82 (1976).
- [5] H. Eichenberger, K. Tsutsumi, G. de Weck & H. R. Wolf, *Helv.* 63, 1499 (1980).
- [6] A. P. Alder, H. R. Wolf & O. Jeger, *Helv.* 63, 1833 (1980).