

LICHTINDUZIERTE DECARBONYLIERUNG GELÖSTER KETONE BEI RAUMTEMPERATUR^{*)}

G. Quinkert, K. Opitz, W. W. Wiersdorff und J. Weinlich

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Braunschweig

(Received 9 September 1963)

Die Photochemie gesättigter Ketone ist bei niedrigmolekularen Vertretern dieser Stoffklasse intensiv bearbeitet worden (1). Ihre bei erhöhter Temperatur und in der Gasphase vorgenommene Photolyse führt zur vollständigen Decarboxylierung. Erfolgt die Gasphasenreaktion bei Raumtemp., so sinkt erfahrungsgemäß die Quantenausbeute dieser besonders bei cyclischen Ketonen präparativ interessanten Methode (2). Wie die in benzol. Lösung bei Raumtemp. durchgeführte Bestrahlung einer ganzen Reihe verschiedener Ketone zeigt (s. Tabelle), wird die lichtinduzierte Decarboxylierung unter diesen Bedingungen i. allg. nicht mehr beobachtet. Eine Ausnahme bilden α, α' -phenyl-subst. Ketone^{**)}, die bei der UV-Bestrahlung CO in schneller und nahezu vollständiger Reaktion abgeben. Nachstehend finden sich die in diesem Zusammenhang experimentell ermittelten Fakten; die sich aus ihnen ergebenden Schlußfolgerungen werden in der vollständigen Publikation diskutiert.

*) Vorgetragen auf der Chemiedozenten-Tagung in Bonn, am 27. April 1962 (s. Angew. Chem. 74, 507 (1962)) bzw. auf der GDCh-Hauptversammlung in Heidelberg, am 12. Sept. 1963

***) Erwartungsgemäß können die Phenylgruppen durch Vinylreste ersetzt werden; Cyclohepta-3,5-dienon wird bei der Bestrahlung in Äther praktisch quantitativ decarboxyliert (3)

Die offenkettigen Ketone I ($R^1=R^3=H$; $R^2=R^4=C_6H_5$; 4g), I ($R^1=R^2=R^3=R^4=C_6H_5$) und I ($R^1=H$; $R^2=R^3=R^4=C_6H_5$; 3g) entwickeln bei der Einwirkung des UV-Lichts einer Quecksilberhochdrucklampe CO. Als nichtflüchtige Reaktionsprodukte entstehen dabei II ($R^1=R^3=H$; $R^2=R^4=C_6H_5$; 3,25g *) , II ($R^1=R^2=R^3=R^4=C_6H_5$) und II ($R^1=H$; $R^2=R^3=R^4=C_6H_5$; 2,5g), die Koppelungsprodukte intermediär gebildeter phenyl-subst. Alkylradikale.

Für deren freies Auftreten sprechen: a) grundsätzliche Überlegungen; b) die Isolierung von II ($R^1=R^3=H$; $R^2=R^4=C_6H_5$), II ($R^1=R^2=R^3=R^4=C_6H_5$) und II ($R^1=H$; $R^2=R^3=R^4=C_6H_5$) (insgesamt 2,4g) im Ausmass der statistischen Bildungshäufigkeit von 1:1:2 bei der Decarboxylierung von I ($R^1=H$; $R^2=R^3=R^4=C_6H_5$; 3g) bzw. eines aus äquimol. Mengen bestehenden Gemisches von I ($R^1=R^3=H$; $R^2=R^4=C_6H_5$; 1,1g) und I ($R^1=R^2=R^3=R^4=C_6H_5$; 1,9g) c) die Bildung von D,L- und meso-2,3-Dibenzylbernsteinsäure (4) (insges. 26 %), neben II ($R^1=R^3=H$; $R^2=R^4=C_6H_5$; 28 %), bei der in Gegenwart von Maleinsäureanhydrid (MSA) vorgenommenen Bestrahlung von I ($R^1=R^3=H$; $R^2=R^4=C_6H_5$) und nachfolgender Alkalibehandlung des Reaktionsprodukts.

Die photochemische Decarboxylierung von III ($R^1=R^2=H$) ist in ihrem Ausmass von der Natur des Lösungsmittels abhängig (s. Tabelle). Bei der Bestrahlung von III ($R^1=R^2=H$) in Cyclohexan entsteht, neben einer hochviskosen Kohlenwasserstofffraktion und β -Indanol (37 %), IV ($R^1=R^2=H$)(5) zu 5 %. Ausser durch Änderung des Solvents (s. Tabelle) läßt sich die Decarboxylierung durch Zugabe von Benzophenon oder von MSA zur benzol. Bestrahlungslösung steigern. Bei der Bestrahlung von III ($R^1=H$; $R^2=C_6H_5$) in C_6H_6 entstehen die beiden möglichen Kon-

*) Die in dieser Mitt. beschriebenen, auf neuem Wege dargestellten Verbindungen sind durch zufriedenstellende Elementaranalysen belegt. Wo physikal. Daten nicht angegeben sind, ist die Identifizierung mit Hilfe authentischer Vergleichspräparate geschehen

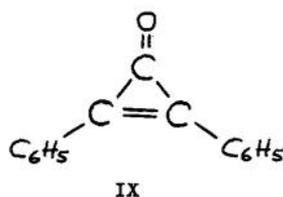
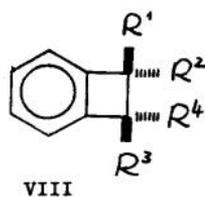
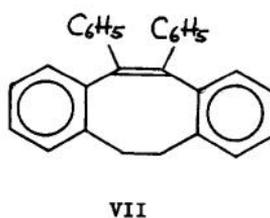
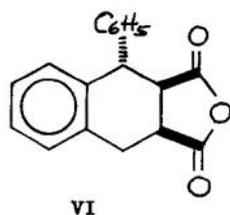
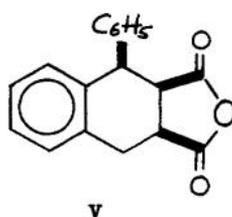
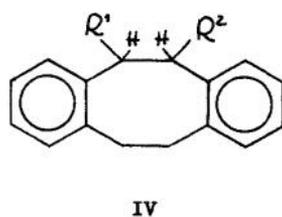
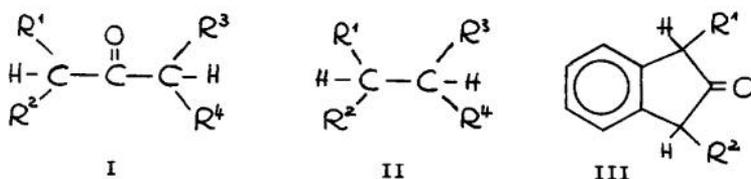
figurationen von IV ($R^1=R^2=C_6H_5$) (insgesamt mind. 50 %) mit den Schmpn. 212-213° bzw. 180-181° (6), zwei mit IV ($R^1=R^2=C_6H_5$) isomere Kohlenwasserstoffe mit den Schmpn. 191-195° bzw. 216° (1 %), eine polymere Kohlenwasserstofffraktion (8 %), Dihydrophenanthren und cis-Stilben; die beiden letztgenannten Verbindungen (insgesamt 5 %) sind photochemische Fragmentierungsprodukte der beiden Kohlenwasserstoffe IV ($R^1=R^2=C_6H_5$). Wird die Belichtung von III ($R^1=H$; $R^2=C_6H_5$) unter Durchleiten von Sauerstoff durch die benzol. Lösung vorgenommen, so wird das Isomerengemisch IV ($R^1=R^2=C_6H_5$) nur noch zu 7 % gebildet. Es entsteht überhaupt nicht mehr, falls die Lichteinwirkung in Gegenwart von MSA geschieht. In diesem Fall erhöht sich das Ausmaß und die Geschwindigkeit der CO-Entwicklung (s. Tabelle), und zu über 80 % fällt ein Gemisch isomerer 1-Phenyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin-2,3-dicarbonsäureanhydride an. Zur Hauptsache (über 50 %) liegt das all-cis-Isomere V (7) vor; daneben ist VI (7) isolierbar. Unter den Bestrahlungsbedingungen kann V nicht in VI umgewandelt werden. Daß MSA wirkungsvoller als Sauerstoff die aus III ($R^1=H$; $R^2=C_6H_5$) gebildeten Intermediärprodukte abfangen kann, bestätigt eine in Anwesenheit von Sauerstoff und MSA durchgeführte Bestrahlung von III ($R^1=H$; $R^2=C_6H_5$); die Bildung des Anhydridgemisches wird lediglich auf 60 % herabgemindert. Die beiden verschiedenen Konfigurationen von IV ($R^1=R^2=C_6H_5$) weisen unterschiedliche Reaktivität gegenüber Tetrachlor-o-chinon auf. Das höher schmelzende Isomere reagiert mit 2,1 Äquival. in siedendem Chlorbenzol 3,75 mal schneller als die niedriger schmelzende Verbindung unter den gleichen Bedingungen und der Bildung von VII (8); Schmp. 183-185°; λ_{max} 284mp (11100), Schulter bei 228mp (23700) (Äther); $\tau=6,8$ ppm (Multipl. 4 H), 2,86 ppm. (Multipl. 18 H) ($CDCl_3$). Die Bestrahlung von III ($R^1=R^2=C_6H_5$; 2 g) liefert ein Gemisch aus

Tabelle

Keton (2 mMol)	Solvent	Zeit	Gasmenge
Campher	C ₆ H ₆	5 Stdn.	0 %
Homocampher	"	4,5	0
Fenchon	"	5	48
Androst-5-en-3β-ol-17-on		4	0
5 -Cholestan-3-on		4	0
5 -Cholestan-3β-ol-6-on		20	0
16,16-Dimethyl-androst-5-en-3β-ol-17-on-methyläther		9	11
I (R ¹ -R ³ -H; R ² -R ⁴ -C ₆ H ₅)		3	100
I (R ¹ -H; R ² -R ³ -R ⁴ -C ₆ H ₅)		3,5	100
I (R ¹ -R ² -R ³ -R ⁴ -C ₆ H ₅)		3,5	93
III (R ¹ -R ² -H)		5	8
	CH ₃ CN	13	37
	Eisessig	2,5	71
	CH ₃ OH	3	75
+ MSA (2 mMol)	C ₆ H ₆	14	32
+ Benzophenon (0,5 mMol)		6	37
III (R ¹ -H; R ² -C ₆ H ₅)		5	85
	C ₆ H ₁₂	4,5	80
III (R ¹ -R ² -C ₆ H ₅)	C ₆ H ₆	2,5	97

VIII (R¹-R⁴-C₆H₅; R²-R³-H; über 50 %), Schmp. 94-95°; MG: 256 (massensp.), λ_{max} 260,5 mμ (1760), 266 mμ (2210), 272,5 mμ (1890) (CH₃OH); τ = 5,59 ppm (scharf, 2 H), 2,77 ppm (scharf, 14 H) (CCl₄) (9,10) und VIII (R¹-R³-C₆H₅; R²-R⁴-H; 26 %), Schmp. 86-87°; MG: 256 (massensp.); λ_{max} 261 mμ (1750), 266,5 mμ (2180), 273 mμ (1870) (CH₃OH); τ = 4,87 ppm (scharf, 2 H), 3,11 ppm (scharf, 10 H), 2,7 ppm (scharf, 4 H) (CCl₄) (10). Die Konfigurationszuordnung geschieht auf Grund der NMR-Daten. Dadurch daß VIII (R¹-R⁴-C₆H₅; R²-R³-H) im Gegensatz zu VIII (R¹-R³-C₆H₅; R²-R⁴-H) nach mehrstdgm. Stehen in CCl₄-Lösung mit MSA reagiert (9), wird die Trennung des Isomerengemisches erleichtert.

Durch UV-Lichteinwirkung auf die reinen cis/trans-Isomeren kommt es zur Einstellung eines Gleichgewichts.



Die photochemische Decarbonylierung gelöster α, α' -phenyl-substituierter Ketone läßt sich als präparative Methode nutzen, wie es an

der Darstellung von Verbindungen gezeigt worden ist, die als Folgeprodukte des o-Xylylens und seiner Derivate *) angesehen werden.

Die lichtinduzierte Reaktion hat offensichtlich einen weiten Anwendungsbereich. So wird IX (770 mg) (11) erwartungsgemäß in Tolan (68 %) umgewandelt **).

*) Zur Bildung und Reaktivität des o-Xylylens und seiner Derivate s. Ann. Reports 58, 227 (1961)

**) Dieses Experiment verdanken wir Herrn Dipl.-Chem. H. Beylich

LITERATUR

- 1) W.A. Waters, The Chemistry of Free Radicals, Oxford University Press, Oxford, 1946; A.C.J. Nicholson, Rev. Pure Appl. Chem. (Australia) 2, 174 (1952); E.W.R. Steacie, Atomic and Free Radical Reactions, 2nd. Ed., Reinhold Publ., New York, 1954
- 2) S.W. Benson u. G.B. Kistiakowsky, J. Amer. chem. Soc. 64, 80 (1942); S. Cremer u. R. Srinivasan, Tetrahedron Letters 21, 24 (1960); R. Srinivasan, J. Amer. chem. Soc. 83, 2590 (1961)
- 3) O. L. Chapman u. G.W. Borden, J. Org. Chem. 26, 4185 (1961); O. L. Chapman, D.J. Pasto, G.W. Borden u. A.A. Griswold, J. Amer. chem. Soc. 84, 1220 (1962)
- 4) P. Cordier, Compt. rend. Acad. Sciences 192, 361 (1931)
- 5) W. Baker, R. Banks, D.R. Lyon u. F.G. Mann, J. chem. Soc. (1945) 27; M.P. Cava u. A.A. Deana, J. Amer. chem. Soc. 81, 4266 (1959)
- 6) H.W. Bersch u. R. Meyer, Angew. Chem. 64, 596 (1952); Arch. Pharm. 287, 613 (1954); H.W. Bersch, A. v. Mletzko, K.H. Fischer u. H. Vogel, Angew. Chem. 68, 617 (1956); H.W. Bersch, K. H. Fischer u. A. v. Mletzko, Arch. Pharm. 290, 353 (1957); H.W. Bersch, K.H. Fischer u. V. Banniza, Arch. Pharm. 66, 601 (1961)
- 7) R.D. Haworth u. F.H. Slinger, J. chem. Soc. (1940) 1321
- 8) M. Stiles, U. Burckhardt u. A. Haag, J. Org. Chem. 27, 4715 (1962)
- 9) F.R. Jensen u. W.E. Coleman, J. Amer. chem. Soc. 80, 6149 (1958); W. Baker, J.F.W. Mc Omie u. D.R. Preston, Chem. & Ind. (1960) 1305; J. chem. Soc. (1961) 2971
- 10) L.A. Carpino, J. Amer. chem. Soc. 84, 2196 (1962)
- 11) R. Breslow, J. Posner u. A. Krebs, J. Amer. chem. Soc. 85, 234 (1963)