

DIE PHOTOLYSE KONFIGURATIONS-ISOMERER CYCLOBUTANON-DERIVATE

G. Quinkert, G. Cimbollek und G. Buhr

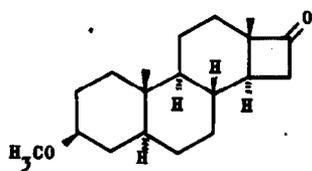
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule  
Braunschweig

Herrn Professor Dr. V. Prelog zum 60. Geburtstag gewidmet.

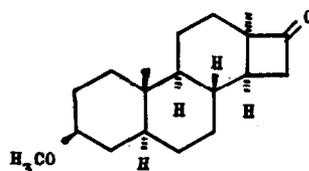
(Received 12 July 1966)

Um unser reaktionsmechanistisches Verständnis der Keton-Photolyse (1) und unsere Einschätzung ihrer präparativen Nutzbarkeit zu festigen, haben wir die C-13 epimeren D-Nor-16-keto-Steroide I und II (2) untersucht. Durch Einwirkung des Lichts eines Quecksilber-Hochdruckbrenners auf ihre benzolischen Lösungen unterliegen sie der Photo-Cycloeliminierung zu III und Keten (als Acetyl-cyclohexylamid abgefangen) sowie der Photo-Decarboxylierung zu IV. Die Konstitutionen der Kohlenwasserstoffe gehen aus ihren Bildungsweisen, Elementarzusammensetzungen (3) und spektroskopischen Eigenschaften (s. Tabelle) hervor (4); ihre Gesamtausbeute beträgt 26% bei I und 19% bei II, und ihr Verhältnis ändert sich von 39% III/61% IV bei I zu 92% III/8% IV bei II.

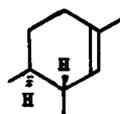
Während der Austausch von Benzol durch Äthanol als Lösungsmittel keinen Einfluß auf die Bildung der Kohlenwasserstoffe ausübt (5), finden in äthanolischer Lösung lichtinduzierte Ringerweiterungen von I zu den Konstitutions-Isomeren V (12%) und VI (54%) statt, und II reagiert zu den Konfigurations-Isomeren IX (32%) und X (39%). Die Konstitutionen dieser Acetale und ihre



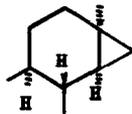
I



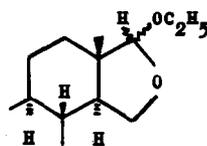
II



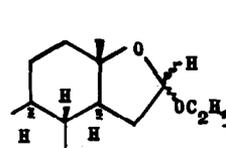
III



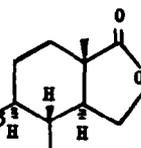
IV



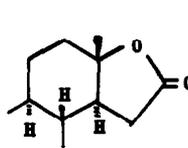
V



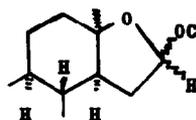
VI



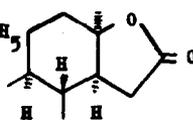
VII



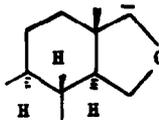
VIII



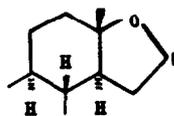
IX bzw. X



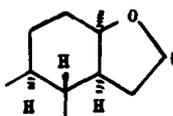
XI



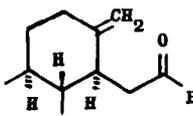
XII



XIII



XIV



XV

Verbdg.	Physikalische Daten (a,b)
I	<p><u>Schmp.</u> 113-114<sup>0</sup></p> <p><u>UV</u> (Methanol): <math>\lambda_{\max}</math> 289 mp (1,62)</p> <p><u>IR</u> (KBr): 1760 cm<sup>-1</sup> (4-Ring-Keton)</p> <p><u>ZD</u> (Dioxan): (Θ)<sub>306</sub> 2800</p>
II	<p><u>Schmp.</u> 49-51<sup>0</sup></p> <p><u>UV</u> (Methanol): <math>\lambda_{\max}</math> 293 mp (1,58)</p> <p><u>IR</u> (KBr): 1765 cm<sup>-1</sup> (4-Ring-Keton)</p> <p><u>ZD</u> (Dioxan): (Θ)<sub>310</sub> 1900</p>
III	<p><u>NMR</u> (CCl<sub>4</sub>): 9,13 ppm (s) (C-19 CH<sub>3</sub>), 8,29 ppm (s) (C-18 CH<sub>3</sub>), 6,64 ppm (s) (OCH<sub>3</sub>), 4,90 ppm (m) (C-14CH)</p> <p><u>m/e</u>: M<sup>+</sup> = 248</p>
IV	<p><u>Schmp.</u> 40-43<sup>0</sup></p> <p><u>IR</u> (Film): 3060 cm<sup>-1</sup> (CH<sub>2</sub> im Cyclopropanring)</p> <p><u>NMR</u> (CCl<sub>4</sub>): τ 9,6 ppm (m) (CH<sub>2</sub> im Cyclopropanring), 9,28 ppm (s) (C-18 CH<sub>3</sub>), 8,92 ppm (s) (C-19 CH<sub>3</sub>)</p> <p><u>m/e</u>: M<sup>+</sup> = 262</p>
V	<p><u>Schmp.</u> 70-73<sup>0</sup></p> <p><u>NMR</u> (CDCl<sub>3</sub>): τ 9,22 ppm (s) (C-18 CH<sub>3</sub>), 9,16 ppm (s) (C-19 CH<sub>3</sub>), 8,87 ppm (t) (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 6,05 ppm (s) (OCH<sub>3</sub>), 5,51 ppm (s) (C-16 CH)</p>
VI	<p><u>Schmp.</u> 86-90<sup>0</sup></p> <p><u>NMR</u> (CCl<sub>4</sub>): τ 9,28 ppm (s) (C-19 CH<sub>3</sub>), 8,86 ppm (t) (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 8,80 ppm (s) (C-18 CH<sub>3</sub>), 6,76 ppm (s) (OCH<sub>3</sub>), 4,98 ppm (t) (C-16 CH)</p> <p><u>m/e</u>: M<sup>+</sup> = 336 (1,5 %), (M-15)<sup>+</sup> (100 %), (M-45)<sup>+</sup> (4 %), (M-74)<sup>+</sup> (28 %)</p>
VII	<p><u>Schmp.</u> 144-147<sup>0</sup></p> <p><u>IR</u> (KBr): 1761 cm<sup>-1</sup> (γ-Lacton)</p> <p><u>m/e</u>: M<sup>+</sup> = 306 (71 %), (M-15)<sup>+</sup> (0 %), (M-32)<sup>+</sup> (100 %)</p> <p><u>ORD</u> (Methanol): (Φ)<sub>360</sub> +250°, (Φ)<sub>234</sub> +3100°, (Φ)<sub>219</sub> +0°, (Φ)<sub>203</sub> -3120°</p> <p><u>ZD</u> (Methanol): (Θ)<sub>251</sub> -0°, (Θ)<sub>227,5</sub> +4250</p>

Verbdg.	Physikalische Daten
VIII	<p><u>Schmp.</u> 138-140°</p> <p><u>IR</u> (KBr): 1767 cm<sup>-1</sup> (<math>\gamma</math>-Lacton)</p> <p><u>m/e</u>: M<sup>+</sup> = 306 (61 %), (M-15)<sup>+</sup> (49 %), (M-32)<sup>+</sup> (71 %)</p> <p><u>ORD</u> (Methanol): (<math>\Phi</math>)<sub>360</sub>-570°, (<math>\Phi</math>)<sub>227,5</sub>-5600°, (<math>\Phi</math>)<sub>212,5</sub>-4500°, (<math>\Phi</math>)<sub>205</sub>-5350°</p> <p><u>ZD</u> (Methanol): (<math>\Theta</math>)<sub>255</sub>-0, (<math>\Theta</math>)<sub>227</sub>-3030</p>
IX bzw. X	<p><u>NMR</u> (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): <math>\tau</math> 9,36 ppm(s)(C-19 CH<sub>3</sub>), 8,81 ppm(t)(CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 8,64 ppm(s)(C-18 CH<sub>3</sub>), 6,77 ppm(s)(OCH<sub>3</sub>), 4,91 ppm(q) (C-16 CH)</p> <p><u>m/e</u>: M<sup>+</sup> = 336 (1 %), (M-15)<sup>+</sup> (100 %), (M-46)<sup>+</sup> (96 %), (M-74)<sup>+</sup> (11 %)</p>
X bzw. IX	<p><u>Schmp.</u> 54-57°</p> <p><u>NMR</u> (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): <math>\tau</math> 9,37 ppm(s)(C-19 CH<sub>3</sub>), 8,82 ppm(t)(CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 8,68 ppm(s)(C-18 CH<sub>3</sub>), 6,78 ppm(s)(OCH<sub>3</sub>), 4,89 ppm(t) (C-16 CH)</p> <p><u>m/e</u>: M<sup>+</sup> = 336 (1 %), (M-15)<sup>+</sup> (53 %), (M-46)<sup>+</sup> (45 %), (M-74)<sup>+</sup> (6%)</p>
XI	<p><u>Schmp.</u> 140-142°</p> <p><u>IR</u> (KBr): 1760 cm<sup>-1</sup> (<math>\gamma</math>-Lacton)</p> <p><u>m/e</u>: M<sup>+</sup> = 306 (59 %), (M-15)<sup>+</sup> (65 %), (M-32)<sup>+</sup> (100 %)</p> <p><u>ORD</u> (Methanol): (<math>\Phi</math>)<sub>382</sub>-200°, (<math>\Phi</math>)<sub>300</sub>-200°, (<math>\Phi</math>)<sub>255</sub>-70°, (<math>\Phi</math>)<sub>247</sub>+0°, (<math>\Phi</math>)<sub>240</sub>+130°, (<math>\Phi</math>)<sub>235</sub>+170°, (<math>\Phi</math>)<sub>200</sub>+4900°</p>
XV	<p><u>Schmp.</u> 66-68°</p> <p><u>IR</u> (KBr): 2900 u. 1710 cm<sup>-1</sup> (-CHO), 1640 u. 885 cm<sup>-1</sup> (<math>\Delta</math>C=CH<sub>2</sub>)</p> <p><u>NMR</u> (CCl<sub>4</sub>): <math>\tau</math> 9,24 ppm(s)(C-19 CH<sub>3</sub>), 6,75 ppm(s)(OCH<sub>3</sub>), 5,5 ppm (m) (<math>\Delta</math>C=CH<sub>2</sub>), 0,35 ppm(t)(-CHO)</p> <p><u>m/e</u>: M<sup>+</sup> = 290</p>
<p>a) Die eingeklammerten Zahlen bei den UV-Daten sind log <math>\epsilon</math> -Werte</p> <p>b) Die chemische Verschiebung ist auf TMS (<math>\tau</math>=10,00) bezogen; (s) = Singulett, (t) = Triplett, (q) = Quadruplett, (m) = Multiplett</p>	

Konfigurationen an C-13 ergeben sich aus ihren Elementarzusammensetzungen (3), spektroskopischen Eigenschaften (s. Tabelle) bzw. aus ihren durch Einwirkung einer mineralischen Chromsäurelösung erzielten lactonischen Oxydationsprodukten (VII aus V, VIII aus VI; XI aus IX und X), die als authentische Vergleichsproben durch Baeyer/Villiger-Oxydation zugänglich sind (VII und hauptsächlich VIII aus I; XI aus II).

Diese Befunde sind bemerkenswert, da die stereospezifischen Ringerweiterungen der Ketone I und II zu den isomeren Oxacarbonen XII bzw. XIII sowie XIV (6) (Retention der Konfiguration an C-13) das intermediäre Auftreten eines gemeinsamen "freien" Alkyl/Acyl-Biradikals ausschließen. Ferner verlangen die auffällig differenzierten Verhältnisse der Kohlenwasserstoff III und IV zueinander, daß die diesen Produkten vorgelagerten Aktivierungskomplexe mit verschiedenem Gewicht - infolge einer mehr oder minder engen geometrischen Verwandtschaft mit den photo-aktivierten Verbindungen aus I und II - gebildet werden.

Photo-Epimerisierungen (1b) von I zu II oder umgekehrt sowie Photo-Isomerisierungen zu Ketenen (1b) bzw. zu Aldehyden (1), die bei den höher homologen Cyclanonon beobachtet wurden, finden bei den epimeren Vierring-Ketonen nicht statt; nicht einmal der auf anderem Wege dargestellte Aldehyd XV oder das daraus bequem zugängliche Photo-Cycloadditionsprodukt treten auf.

Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Herrn Professor Dr. M. Stefanović danken wir herzlich für tatkräftig experimentelle Unterstützung bei der Darstellung von I.

## LITERATURSTELLEN UND BEMERKUNGEN

1. a) R. Srinivasan, Advances in Photochemistry 1, 83 (1963);  
b) G. Quinkert, Angew. Chem. 77, 229 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 211 (1965).
2. Aus Androst-5-en-3 $\beta$ -ol-17-on dargestellt (s. B. McFarland in Steroid Reactions, Ed. C. Djerassi, Holden-Day, San Francisco, 1963).
3. Sämtliche Reaktionsprodukte sind durch zufriedenstellende Elementaranalysen belegt.
4. Die cis-Verknüpfung des Cyclopropanringes mit Ring C wird aus Spannungsgründen angenommen; die 13 $\alpha$ CH<sub>3</sub>-Konfiguration folgt zwangsläufig, falls - wie wir annehmen - die Bindungen des C-14 während der Reaktion erhalten bleiben.
5. In benzolischer Lösung treten neben III und IV zwei Verbindungen der Molekularformel C<sub>38</sub>H<sub>60</sub>O<sub>4</sub> und ein Produkt der Molekularformel C<sub>38</sub>H<sub>62</sub>O<sub>5</sub> auf.
6. Photo-Isomerisierungen von Cyclanonen zu Oxa-carbenen sind kürzlich mehrfach beobachtet worden; s. P. Yates und L. Kilmurry, J. Amer. chem. Soc. 88, 1563 (1966), dort weitere Literaturstellen.