

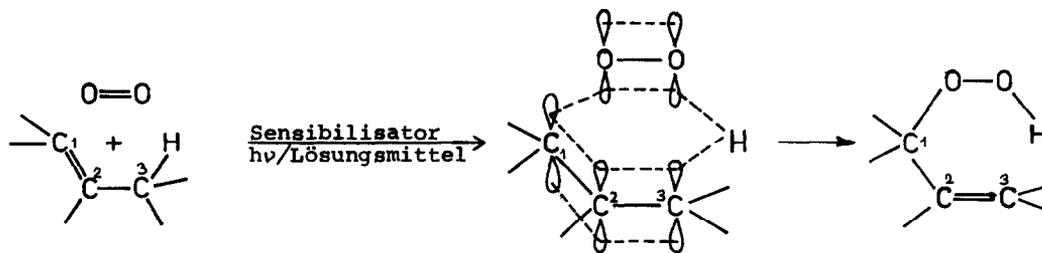
Zur photosensibilisierten Oxygenierung von (-)-Caryophyllen und (-)-Isocaryophyllen. Photochemische Caryophyllen \rightarrow Isocaryophyllen-Umlagerung in Gegenwart von Schwefelverbindungen.

Klaus Gollnick und Gerhard Schade

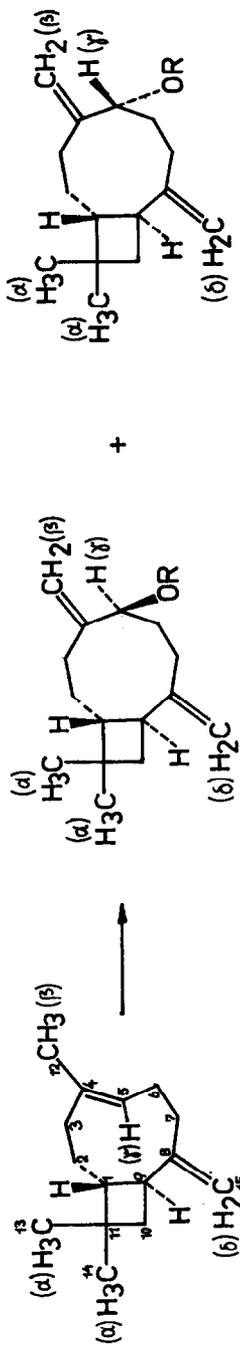
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abt. Strahlenchemie, Mülheim-Ruhr.

(Received in Germany 24 October 1967)

Die nach Typ II erfolgenden photosensibilisierten Oxygenierungen von Olefinen ¹⁾ verlaufen nach dem Prinzip der "substituierenden Addition in der Allyl-stellung" (en-Reaktion) unter Bildung von Allylhydroperoxyden ²⁾ die unter Retention der Konfiguration zu den entsprechenden Allylalkoholen reduziert werden können. Es wird angenommen, daß während der Reaktion zwischen dem photochemisch gebildeten Singulett-Sauerstoff (¹O₂) ^{1,3)} und dem Olefin ein zyklischer, sechsgliedriger Übergangszustand durchlaufen wird, in welchem die Atom-Orbitale an C-2 und C-3 die zur Ausbildung der neuen Doppelbindung notwendige parallele Anordnung besitzen ¹⁾:

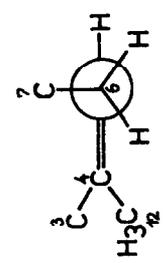
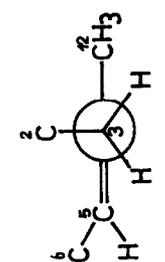
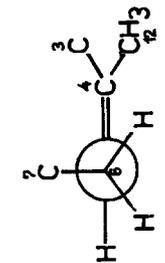
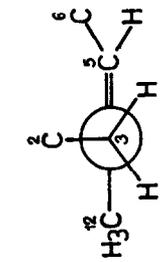
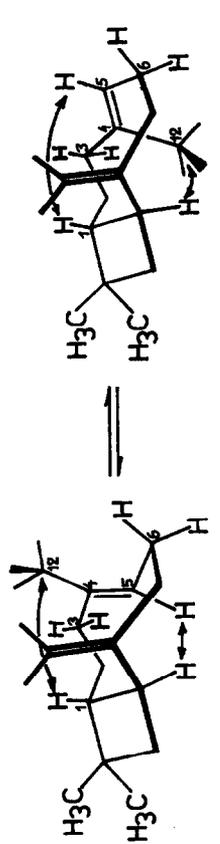


Raumerfüllende Gruppen, welche die Einstellung eines spezifischen Übergangszustandes sterisch blockieren können, und der bevorzugte Eintritt quasi-axialer Allylwasserstoffe in Cyclohexenverbindungen verursachen im wesentlichen die oft zu beobachtende Stereoselektivität dieser Reaktion (für eine ausführliche Diskussion siehe Lit. ¹⁾).



III a: R = -OH
b: R = -H

II a: R = -OH
b: R = -H



IA1

IA2

IB1

IB2

Nach Modellbetrachtungen am (-)-Caryophyllen (I) sollte I in Lösung hauptsächlich in den Konformationen IA und/oder IB vorliegen, da alle zwischen IA und IB liegenden und beim Übergang $IA \rightleftharpoons IB$ durchlaufenen Konformationen wegen der durch die Pfeile angedeuteten sterischen Hinderungen energetisch benachteiligt sind. Da sowohl in IA als auch in IB die Ring-Allylwasserstoffe an C-3 und C-6 für die Reaktion mit 1O_2 wenig günstige Anordnungen besitzen (vgl. IA1, IA2 bzw. IB1, IB2), sollten bei der photosensibilisierten Oxygenierung von I praktisch nur die stets optimal einstellbaren Allylwasserstoffe der C-12-Methylgruppe reagieren. Aus sterischen Gründen kann ein 1O_2 -Angriff nur auf die außerhalb des 9-gliedrigen Ringes liegende Seite der Doppelbindung stattfinden, so daß die Reaktion des 1O_2 mit IA allein zu IIA, diejenige mit IB nur zu IIIa führen sollte. Das Verhältnis der Hydroperoxyde IIA : IIIa bzw. der Alkohole IIB : IIIb würde dann in etwa das Verhältnis der Konformeren IA : IB in Lösung bei der Reaktionstemperatur wiedergeben.

Im Gegensatz zum (-)-Caryophyllen sollte das wesentlich flexibler gebaute (-)-Isocaryophyllen (IV) Konformationen in Lösung einnehmen können, die neben IIA und IIIa vor allem die Bildung der beiden tertiären Allylalkohole Va und VIA zulassen. Die sekundären Allylhydroperoxyde VII und VIII hingegen sollten, wenn überhaupt, nur in untergeordneten Ausbeuten auftreten, da die zu ihrer Bildung notwendigen C-3-Allylwasserstoffe bei einem 1O_2 -Angriff auf C-5 der Doppelbindung mit den stets optimal für die Reaktion einstellbaren und daher besser geeigneten Allylwasserstoffen der C-12-Methylgruppe konkurrieren müssen. Erfolgt fernerhin der 1O_2 -Angriff auf die Kohlenstoffatome C-4 und C-5 der Doppelbindung in statistischer Weise, so sollten die tertiären und sekundären Allylhydroperoxyde in einem Verhältnis von etwa 1 : 1 auftreten, wie es bei sterisch ungehinderten trialkylsubstituierten Olefinen der Fall ist (zur Diskussion siehe Lit. 1).

Die exocyclische Doppelbindung ($\Delta^{B(15)}$) sollte in I wie auch in IV unangegriffen bleiben, da solche Doppelbindungen stets wesentlich reaktionsträger sind als trialkylsubstituierte (siehe Lit. 1) zur Diskussion).

Das soeben diskutierte, auf Grund unserer bisherigen Kenntnisse vom Reak-

Verbindung	n_D^{20} bzw. Schmp. °C	$[\alpha]_D^{24}$ (Benzol)	NMR-Spektrum in CCl_4 (Tetramethylsilan als innerer Standard), Varian A 60 (Angaben in τ -Werten; s = Singulett, d = Dublett, z = Zentrum)					
			α	β	γ	δ	ϵ	ζ
(-)-Caryophyllen (I)	1.5001	$\alpha_D = -9.9$	9.02; 9.05	8.43(d)	4.75(z)	5.24(z); 5.12(z)		
(-)-Isocaryophyllen (IV)	1.4972	- 27.43	8.99; 9.01	8.35(d)	4.76(z)	5.28(z); 5.20(z)		
(-)-Caryophyllen- oxyd (IX)	Schmp. 64	- 72.6	9.01	8.88	7.31(z)	5.17(z); 5.05(z)		
(+)- $\Delta^4(12), 8(15)$ -Caryo- phyllen-5-ol (vermutlich IIb) *)								
(+)- $\Delta^4(12), 8(15)$ -Caryo- phyllen-5-ol (vermutlich IIb) **)	1.5129	+ 34.65	9.00	5.27(s)	6.00(z)	5.11(z); 4.98(z)		
(-)- $\Delta^5, 8(15)$ -Caryo- phyllen-4-ol (Vb oder VIb)	Schmp. 127	- 123.8	9.01	8.72(s)	4.53	5.39(z); 5.22(z)	4.73(z)	7.07; 6.95
(+)- $\Delta^5, 8(15)$ -Caryo- phyllen-4-ol (Vb oder VIb)	Schmp. 87	+ 163.0	9.00; 9.03	8.75(s)	4.58	5.48(z); 5.30(z)	4.77(z)	7.11; 6.90

*) p-Nitrobenzoat: Schmp. sowie Angaben der Konstanten sind in der nachfolgenden Arbeit enthalten.

**) p-Nitrobenzoat: Schmp. 94.5°; $[\alpha]_D^{27} = + 23.24^\circ$ ($CHCl_3$)

tionsmechanismus zu erwartende Verhalten von (-)-Caryophyllen (I) und (-)-Isocaryophyllen (IV) fanden wir im wesentlichen bestätigt.

I bzw. IV nahmen bei Belichtung in Methanol bei 20°C in Gegenwart von Sauerstoff und Rose Bengale als Sensibilisator jeweils 1 Mol O₂ auf. Die hydroperoxydisch reagierenden Lösungen wurden mit wässriger Natriumsulfitlösung reduziert, die Zahl der Produktkomponenten und ihr prozentualer Anteil gaschromatographisch ermittelt, und die Allylalkohole isoliert. So erhielten wir aus I die beiden $\Delta^{4(12),8(15)}$ -Caryophyllen-5-ole zu insgesamt 80 % (16 und 64 %), deren Strukturen bis auf die Konfiguration der OH-Gruppen auf Grund des allgemeinen Reaktionsprinzips (Position der OH-Gruppen an C-5) und anhand der NMR-Spektren (Lage der Doppelbindungen, sekundäre Alkohole) aufgeklärt wurden. Daneben entstanden zu 7 % (-)-Caryophyllenoxyd (IX) sowie zwei weitere, bisher nicht identifizierte Verbindungen zu 2 bzw. 11 %. Tertiäre Allylalkohole sind nicht entstanden.

Das als Nebenprodukt gebildete und als in einer Sekundärreaktion entstanden anzunehmende Caryophyllenoxyd stimmt in allen Daten mit demjenigen überein, welches aus I in Methylenchlorid unter Einwirkung von Persäuren erhalten und welchem die Struktur IX zugeschrieben wird ⁴⁾. Da IX bisher als einziges Oxid aus I hergestellt werden konnte, ist anzunehmen, daß I in Methylenchlorid ganz vorwiegend in der Konformation IB vorliegt. Ist dies auch in Methanol der Fall, so sollte dem zu 64 % gefundenen Caryophyllen-5-ol die Struktur IIIb, dem zu 16 % gefundenen die Struktur IIb zukommen, und somit ein Konformerenverhältnis IA : IB von etwa 1 : 4 in Methanol bei 20°C vorliegen.

Aus IV erhielten wir die beiden soeben beschriebenen Caryophyllen-5-ole zu 20 bzw. 22 %, sowie zwei tertiäre Allylalkohole zu 18 bzw. 23 %, neben zwei bisher nicht identifizierten Verbindungen zu 3 bzw. 14 %. Anhand der NMR-Spektren lassen sich die zu 18 und 23 % erhaltenen Allylalkohole eindeutig als $\Delta^{5,8(15)}$ -Caryophyllen-4-ole (Vb, VIb) identifizieren. Mit der Aufklärung der Konfiguration der tertiären und sekundären OH-Gruppen wie auch der Identifizierung der bisher unbekanntten Produkte sind wir zur Zeit beschäftigt.

Es erscheint uns erwähnenswert, daß keiner der von uns bisher dargestellten

Caryophyllenalkohole auf Grund seiner physikalischen Daten mit den in der Literatur als α - und β -Betulenole beschriebenen Caryophyllenalkoholen übereinstimmt ⁵).

Im Einklang mit dem zu Beginn diskutierten Einstufenmechanismus findet bei der photosensibilisierten Oxygenierung von I keine Isomerisierung zu IV statt. Zum gleichen Ergebnis kamen kürzlich Litt und Nickon ⁶). Dagegen lässt sich I in benzolischer Lösung photochemisch quantitativ zu IV in Gegenwart von Schwefelverbindungen isomerisieren (z.B. Sulfide, Disulfide und Mercaptane wie Diphenylsulfid, tert.-Butyldisulfid, Thiophenol, Benzylmercaptan u.a.). Hierbei richtet sich die Isomerisierungsgeschwindigkeit wie auch der Umsatz nach der eingesetzten Menge Schwefelverbindung. Isocaryophyllen lässt sich unter den gleichen Reaktionsbedingungen nicht zum Caryophyllen isomerisieren.

Eine ausführliche Darstellung unserer Ergebnisse erfolgt an anderer Stelle. Herrn Dr. G. Schomburg danken wir für seine Hilfe bei den gaschromatographischen Untersuchungen.

Literatur

1. K.Gollnick, "Type II Photo-Oxygenation Reactions in Solution", in W.A.Noyes, Jr., G.S.Hammond, and J.N.Pitts, Jr., Eds., "Advances in Photochemistry", J.Wiley-Interscience, New York, Vol. V, im Druck
2. G.O.Schenck, Naturwissenschaften 35, 28 (1948)
3. C.S.Foote und S.Wexler, J.Amer.chem.Soc. 86, 3879 (1964),
E.J.Corey und W.C.Taylor, J.Amer.chem.Soc. 86, 3881 (1964)
4. A.Aebi, D.H.R.Barton, A.W.Burgstahler und A.S.Lindsey,
J.chem.Soc. [London] 1954, 4659
5. M.Holub, V.Herout, M.Horak und F.Sorm, Coll.czech.chem.Comm. 24, 3730 (1959),
W.Treibs und G.Lossner, Liebigs Ann. Chem. 634, 124 (1960)
6. F.A.Litt und A.Nickon, International Oxidation Symposium, San Franzisko (USA), Aug. 28 - Sept. 1, 1967, Preprints Vol. II, A13, p.613