

ZUR PHOTOCHEMIE VON 2.4.6-TRIPHENYL-p-CHINOL-DERIVATEN

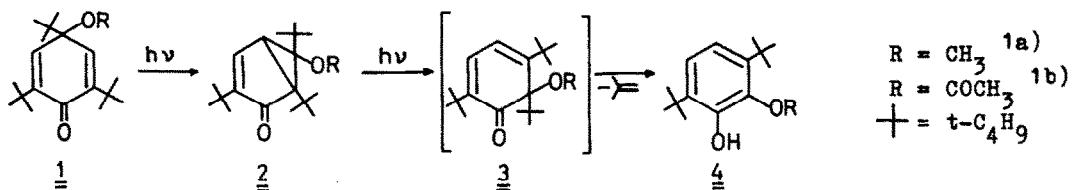
H. Perst

Unter Mitarbeit von I. Wesemeier

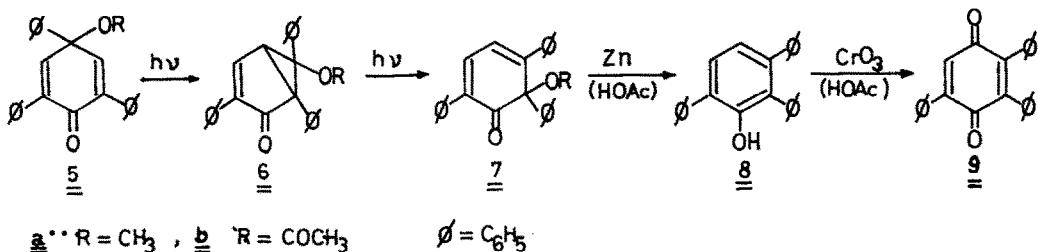
Institut für Organische Chemie der Universität Marburg (Lahn)

(Received in Germany 12 August 1970; received in UK for publication 11 September 1970)

Bei Belichtung von 2.4.6-Tri-t-butyl-p-chinol-Derivaten 1 entstehen u. a. Bicyclo[3.1.0]hexenone 2, die sich über nicht isolierbare 2.4-Dienone 3 unter Abspaltung von Isobutylene in Brenzcatechin-Derivate 4 umlagern ¹⁾:

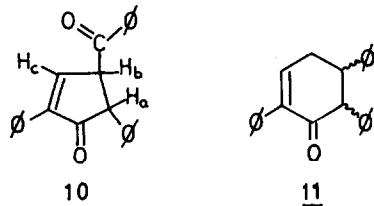


Liegen im p-Chinol-Derivat Substituenten vor, die nicht wie t-Butyl-Gruppen austreten können, so sollten die 3 analogen 2.4-Dienone isolierbar sein ²⁾. Wir haben deshalb die Photolyse ³⁾ von 2.4.6-Triphenyl-p-chinolmethyläther 5a ⁴⁾ untersucht und erhielten nach 7-stündiger UV-Belichtung von 10^{-2}M Lösungen in Benzol (außer 20% unumgesetztem 5a) 36% farbloses Bicyclohexenon 6a (Fp 205-6°; IR: ν_{CO} 1694 cm^{-1} in KBr) und 26% gelben o-Chinolmethyläther 7a (Fp 154-6°; IR: ν_{CO} 1669, 1680 cm^{-1} in KBr):



Analog gehen aus 2.4.6-Triphenyl-p-chinolacetat 5b⁴⁾ 17% farbloses Bicyclohexenon 6b (Fp 176-8°; IR: ν_{CO} Keton 1701, Ester 1759 cm⁻¹ in KBr) und 25% gelbes o-Chinolacetat 7b hervor (Fp 183-5°; IR: ν_{CO} Keton 1672 -breit, Ester 1736 cm⁻¹). 7a und 7b sind photochemische Folgeprodukte von 6a bzw. 6b, wie durch Belichtung der reinen Bicyclohexenone 6 nachgewiesen werden konnte. Die UV-Spektren (Tabelle 1) von 6a und 6b gleichen im Habitus denen anderer Bicyclohexenone.⁵⁾ Aus 6a werden mit HClO₄ in Methanol 42% Benzoyl-cyclopentenon 10⁶⁾ erhalten (Fp 150-1°; IR: ν_{CO} Benzoyl 1683, konj. 1699 cm⁻¹ in KBr; NMR: H_a: δ 4,19 ppm, d, J_{ab} =3 Hz, H_b: δ 4,78 ppm, t, $J_{ab}=J_{bc}$ =3 Hz, H_c: durch Phenylprotonen-Multiplett verdeckt). Analoge Cyclopropan-Ringspaltungen bei Bicyclo[3.1.0]hexenonen sind bekannt.^{1,5)}

Außer durch die spektroskopischen Daten (Tab. 1) werden die Strukturen der o-Chinol-Derivate 7 gesichert durch Reduktion von 7a und 7b mit Zn/Eisessig ⁵⁾ zu 2.3.6-



Triphenyl-phenol 8 (Ausb. 71-85%; Fp 163-4°; IR: ν_{OH} 3539 cm⁻¹ in CCl₄. Acetat von 8: Fp 197-200°; IR: ν_{CO} 1753 cm⁻¹ in KBr). 8 ist auch aus dem lange bekannten Isomeren-Gemisch der Triphenyl-cyclohexenone 11⁷⁾ durch Dehydrierung mit

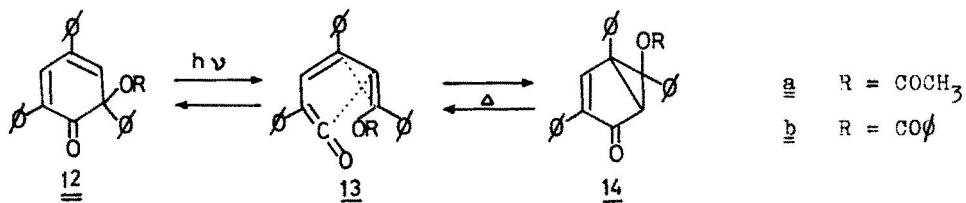
Tabelle 1 Spektroskopische Daten

Verbindung ^{a)}	<u>NMR</u> (in CDCl_3 ; δ in ppm, TMS = 0)			<u>UV</u> (in Äthanol, 95%)	
	CH_3	Vinyl-H	tert. H	λ_{Max}	(log ϵ)
<u>6a</u>	3,02 (s, 3)	b)	3,60 (d, 1) $J = 3,5$ Hz	226 277 345	(4.242) (3.768) sh (3.264) sh
<u>6b</u>	1,90 (s, 3)	b)	3,98 (d, 1) $J = 3,5$ Hz	225 273 345	(4.220) (3.769) sh (3.083) sh
<u>7a</u>	3,17 (s, 3)	7,0 (d, 1) ^{c)} $J = 7$ Hz	-	253 372	(4.092) (3.873)
<u>7b</u>	2,0 (s, 3)	6,9 (d, 1) ^{c)} $J = 7$ Hz	-	252 372	(3.957) (3.878)

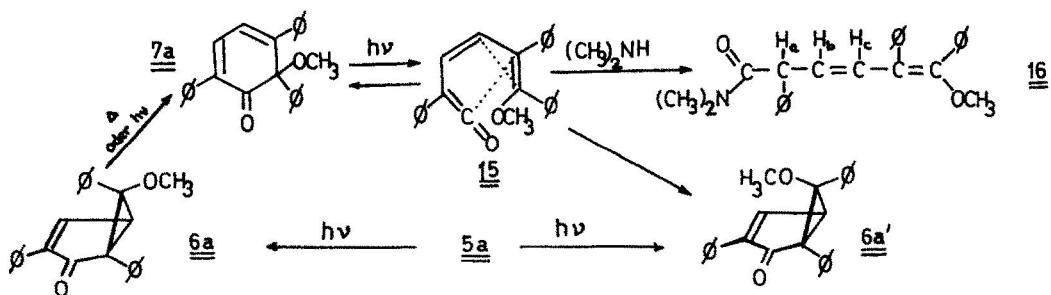
a) Alle neuen Verbindungen ergaben befriedigende C,H-Analysen. b) Durch Phenylprotonen-Multiplett verdeckt. c) Teil eines AB-Systems, 2. Proton durch Phenylprotonen-Multiplett verdeckt. sh = Schulter.

Pd/C in 65% Ausb. zugänglich. Oxydation von 8 mit CrO_3 /Eisessig⁸⁾ liefert gegen 30% des bekannten 2.3.6-Triphenyl-p-chinons 9 (Fp 155-6°, Lit.: 157°⁸⁾).

Unsere früheren Untersuchungen über die Photochemie von 2.4.6-Triphenyl-o-chirolestern 12 hatten ergeben, daß die photochemisch gebildeten Bicyclohexenone 14 thermisch wieder in 12 umgelagert werden⁵⁾. Dabei wird in beiden Reaktionsrichtungen intermediiär ein Keten⁹⁾, 13, durchlaufen⁵⁾:



Nach diesem Schema sollten die Bicyclohexenone 6 thermisch in dieselben o-Chinol-Derivate 7 übergehen, die auch photochemisch aus 6 entstehen. Die Umlagerung gelingt tatsächlich bei 6a durch kurzzeitiges Erhitzen (5-10 Min.) ohne Lösungsmittel auf 210° (Ausb. 90% 7a) oder durch längeres Erwärmen (45 Min.) in siedendem Mesitylen (70% Ausb.). Bisher konnten wir jedoch bei der thermischen Umlagerung 6a→7a ein 12 analoges Keten nicht nachweisen: Beim Erhitzen von 6a in Anwesenheit von Aminen erhielten wir keine Säureamide⁵⁾ als Keten-Abfangprodukte. Wie der Vergleich mit dem System 12→14 zeigt, ist für das Dienon 7a eine photochemische Rückumlagerung in den Bicyclus 6a denkbar, wobei 15 durchlaufen werden sollte. In der Tat läßt sich nach 90 Min. Belichtung von reinem 7a in Gegenwart von Dimethylamin^{5,9)} das Carbonsäureamid 16 zu 45% isolieren, (Fp 162-4°; IR: ν_{CO} 1648 cm^{-1} in KBr; NMR: H_a : δ 4,27 ppm, d, J_{ab} =9Hz, H_b : δ 5,78 ppm, q, J_{ab} =9Hz, J_{bc} =11 Hz, H_c : δ 6,10 ppm, d, J_{bc} =11 Hz, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$: δ 2,77



ppm, s, 2,28 ppm, s, OCH_3 : δ 3,44 ppm, s, in CDCl_3). Damit ist die photochemische Erzeugung eines Ketens aus 7a bewiesen, doch erhält man bei Abwesenheit des Amins nicht 6a. Nach 5 Stdn. Belichtung von 7a lässt sich im NMR-Spektrum des Photolyse-Gemisches außer 7a nur eine weitere Verbindung zu 15% nachweisen, die ein Isomeres von 6a sein dürfte (NMR: tert. H δ 3,45 ppm, d, $J=3,5$ Hz; CH_3 δ 2,85 ppm, s; Signalverhältnis 1:3). Auf Grund der Lage des Methylsignals kann die neue Substanz durchaus das Endo-Methoxy-Isomere 6a' sein, während in 6a die Methoxy-Gruppe exo-ständig vorliegen sollte.^{2,5)} Bei Belichtung von 5a bildet sich neben 6a und 7a ebenfalls 6a' (Verhältnis 6a:6a' = 2,5:1)¹⁰⁾, und zwar zu 60% direkt aus 5a, zu 40% auf dem Umweg über dessen Folgeprodukt 7a, wie man den aus 5a bzw. aus reinem 7a gebildeten Anteilen an 6a' entnehmen kann. Auch für 6b ist die Struktur eines Exo-Acetats wahrscheinlich¹⁰⁾ – wie ein Vergleich mit dem isomeren (Endo-)Acetat 14a (NMR: δ CH_3 1,65 ppm)⁵⁾ zeigt. Über mechanistische Einzelheiten der Umlagerungen berichten wir gesondert.

Literatur und Anmerkungen

1. a) A. Rieker und N. Zeller, Z. Naturforsch. 23b, 463 (1968); T. Matsuura und K. Ogura, J. Amer. chem. Soc. 89, 3846, 3850 (1967); b) T. Matsuura und K. Ogura, Tetrahedron 24, 6167 (1968).
2. Bei 4,4-Dialkyl-2,5-cyclohexadienonen sind Beispiele dieser Art bekannt: B. Miller und H. Margulies, J. Amer. chem. Soc. 89, 1678 (1967).
3. Alle Belichtungen wurden mit einem 70 W Quecksilber-Hochdruckbrenner, Hanau TQ 81, durch Pyrex-Glas bei 25° unter Reinststickstoff vorgenommen.
4. K. Dimroth, H. Perst, K. Schrömer, K. Worschach und K.-H. Müller, Chem. Ber. 100, 629 (1967).
5. H. Perst und K. Dimroth, Tetrahedron 24, 5385 (1968); vgl. Literatur dort.
6. Für 10 wird die trans-Konfiguration vermutet, vgl. 1b; 10 entsteht nicht photochemisch aus 6a, vgl. 1a.
7. H. Wieland, Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 1146 (1904).
8. K. Dimroth und G. Laubert, Angew. Chem. 81, 392 (1969); Angew. Chem. Internat. Edit. English 8, 370 (1969).
9. vgl. a) R. J. Bastiani, D. J. Hart und H. Hart, Tetrahedron Letters 1969, 4841; J. Griffiths und H. Hart, J. Amer. chem. Soc. 90, 3297, 5296 (1968); b) M. R. Morris und A. J. Waring, Chem. Commun. 1969, 526.
10. Die bevorzugte Bildung des Isomeren mit dem größeren Substituenten in endo-Stellung, 6a, könnte zu erklären sein wie bei: T. R. Rodgers und H. Hart, Tetrahedron Letters 1969, 4845.