

Photoisomerisierung und Cyclo-1, 2-Addition α, β -ungesättigter Cyclanone

H. George und H. J. Roth

Pharmazeutisches Institut der Universität Bonn

(Received in Germany 15 September 1971; received in UK for publication 28 September 1971)

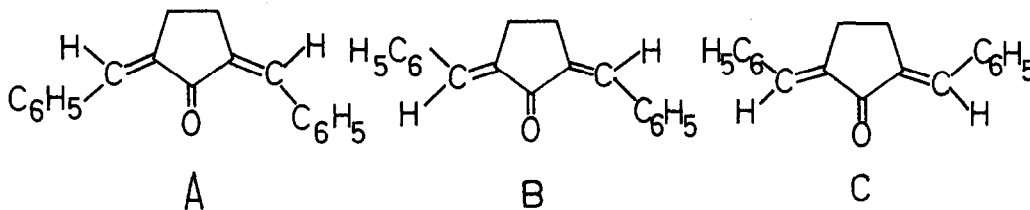
Die bisher beschriebenen Arbeiten über Photoreaktionen α, β -ungesättigter Ketone¹⁻⁴⁾ befassen sich vorwiegend mit aliphatischen oder cycloaliphatischen Ketonen, die eine endocyclische Doppelbindung besitzen und zur photochemischen Dimerisierung unter Cyclobutanbildung neigen. Wie sich einige α, β -ungesättigte Cyclanone mit exocyclischer Doppelbindung unter dem Einfluß von UV-Licht verhalten, soll im folgenden untersucht werden.

Setzt man 2, 5-Dibenzyliden-cyclopentanon (I), in Tetrahydrofuran gelöst, einer UV-Strahlung > 270 nm aus, so erhält man nach wenigen Stunden in guter Ausbeute die Verbindung II. Als UV-Quelle dient ein Quecksilberhochdruckbrenner, dessen Strahlung über Cobalt-II-chlorid filtriert wird.

Unter diesen Reaktionsbedingungen lassen sich I und II durch fraktionierte Kristallisation trennen.

Die Konstitution von II wurde chemisch und spektroskopisch ermittelt. Da I und II dasselbe Molekulargewicht zeigen, liegt eine Isomerisierung nahe. Reisomerisierung durch Kochen mit Salzsäure beweist anschaulich diese Vermutung. Der Schmelzpunkt von II liegt mit 104° um 86° tiefer als der von I.

NMR-spektroskopisch läßt sich schließlich zeigen, welchen der drei möglichen cis-trans-Isomeren I und II zuzuordnen sind (vergl. Tab.).



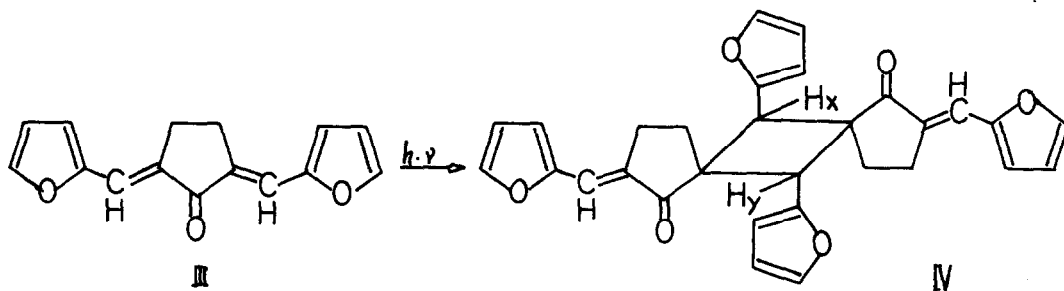
Den NMR-Spektren von I und II läßt sich entnehmen, daß I symmetrisch gebaut ist, da alle vier Methylenprotonen als Singulett erscheinen. Das Spektrum von II zeigt eine

Aufspaltung der Methylenprotonen in ein charakteristisches Multipllett. Als asymmetrische Verbindung kommt demnach für II nur die Struktur B in Betracht. Für I scheidet das Isomer A aus, da die beiden Methinprotonen von A ebenso wie das Proton H_{R_2} von II bei $\delta = 6,85$ ppm erscheinen müßten (vergl. Tab.). Somit trifft für Verbindung I die Struktur C zu, was anschaulich aus der energetisch günstigeren all-trans-Struktur auch zu erwarten war.

Analog I verläuft die Isomerisierung von Di-p-chlor-benzyliden-cyclopentanon.

Bestrahlt man 2,5-Difurfuryliden-cyclopentanon (III) unter denselben Bedingungen wie I, so sollte man eine ähnliche Isomerisierung erwarten. Dünnschichtchromatographisch fixiert man im wesentlichen ein Reaktionsprodukt, das sich säulenchromatographisch isolieren läßt (IV); (Fließmittel: Petroläther/Aceton: 43+7).

Daß es sich bei IV nicht um eine cis-trans-Isomerisierung von III handelt, zeigt schon die stark hypsochrome Verschiebung der UV-Absorption von $\lambda_{\max_{III}} = 400$ nm nach $\lambda_{\max_{IV}} = 332$ nm. Das massenspektrometrisch ermittelte Molekulargewicht ist genau doppelt so groß wie das von III. Handelt es sich bei IV um ein Dimerisierungsprodukt, so muß eine Reihe von möglichen Strukturen diskutiert werden, wie z.B. Cyclo-1,2-Addition zweier Furfuryl-Reste, Cyclo-1,2-Addition des α, β -ungesättigten Ketons an die Doppelbindung eines Furfurylrestes oder Cyclobutanisierung zweier α, β -ungesättigter Ketonstrukturen. NMR-spektroskopisch wurde für IV die folgende Konstitution ermittelt:



Für die beiden Wasserstoffatome Hx und Hy wird ein Singulett bei $\delta = 4,45$ ppm gemessen. Das bedeutet, daß die Addition mit vicinaler Stellung der beiden H-Atome nicht eingetreten ist. Untersuchungen, die zur Klärung der absoluten Konfiguration an den Spiro-Verknüpfungsstellen des Cyclobutanringes führen, wurden bisher nicht ausgeführt.

- 3 -

IV schmilzt bei 173°C , in Gegenwart von Aceton kristallisiert IV mit einem Mol Aceton aus, welches im Vakuum bei 100°C wieder eliminiert werden kann.

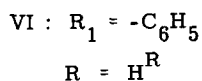
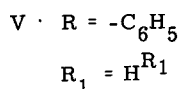
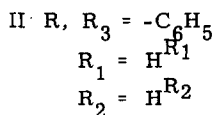
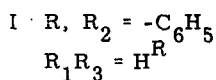
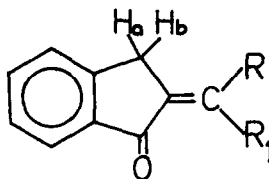
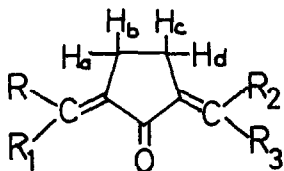
Die Bestrahlung der Sechsring-Homologen 2,5-Dibenzyliden-cyclohexanon und 2,5-Difurfuryliden-cyclohexanon ergab bei mäßiger Ausbeute Umsetzungsprodukte, die säulenchromatographisch zwar rein isolierbar, jedoch nicht kristallisierbar sind. Da diese Reaktionsprodukte auch nicht den Charakter einer öligen Flüssigkeit besitzen, sondern eine zähe Masse darstellen, darf angenommen werden, daß es sich um Polymerisate handelt.

Schließlich wurden noch einige Derivate des α -Tetralons und Indanons untersucht. Bestrahlt man 2-Benzyliden-indanon(1) (IV) in THF, so erhält man aus der transoiden Ausgangsverbindung die cis-Form (VI) in guter Ausbeute (NMR-Daten s. Tab.). VI läßt sich durch Kochen in Gegenwart von Mineralsäure wieder in V überführen.

2-Furfuryliden-indanon(1) zeigt auch nach längerer Bestrahlung (20 Std.) keine Bereitschaft zur Isomerisierung oder Dimerisierung. Formal sollte man Analogie zu I oder III erwarten!

2-Benzyliden-tetralon(1) geht ebenfalls keine Photoreaktion ein.

Aus der bestrahlten Lösung von 2-Furfuryliden-tetralon(1) lassen sich vier Verbindungen durch säulenchromatographische Trennung rein isolieren, doch liegen hier wahrscheinlich ebenfalls nicht kristallisierbare Polymerisate vor.



Tabelle

Verb.	Fp.	NMR-Daten		IR:C=O	UV-Absorption		
		δ (ppm)			λ max (nm)	log ϵ	
I	190°	H ^R : >7, 2		H(a, b, c, d) : Singulett 3, 05	1695 cm ⁻¹	350	4, 4435
II	104°	H ^{R1} : >7, 2	H ^{R2} : 6, 85	H(a, b, c, d) : Multiplett 2, 85 - 3, 15	1685 cm ⁻¹	350	4, 4149
V	111°	H ^{R1} : >7, 3		Ha, Hb : Dublett 3, 95; 4, 0	1690 cm ⁻¹	320	4, 4983
VI	88°	H ^R : 7, 0		Ha, Hb : Dublett 3, 88 - 3, 9	1675 cm ⁻¹	318	4, 2787

Literatur

- 1) A. Schönberg, "Preparative Organic Photochemistry", S. 76-81 (1968)
Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York.
- 2) G. Ciamician u. P. Silber, Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 1386 (1909)
- 3) P. E. Eaton, J. Amer. chem. Soc., 84, 2344 (1962)
- 4) W. Treibs, J. prakt. Chem. 138, 299 (1933)