

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. SCHWARZENBACH & H. FLASCHKA, «Die komplexometrische Titration», S. 209, Ferd. Enke Verlag, Stuttgart 1965.
[2] W. FEITKNECHT & W. LOTMAR, *Helv.* **78**, 1369 (1935).
[3] W. NOWACKI & J. N. SILVERMAN, *Z. Kristallogr.* **175**, 21 (1961).
[4] P. M. DE WOLFF, *J. appl. Crystallogr.* **1**, 108 (1968).

205. Photochemische Reaktionen

48. Mitteilung [1]

Photolytische Substitutionen von Aromaten mit α -SulfonyloxyketonenVorläufige Mitteilung¹⁾von **A. Tuinman, S. Iwasaki** [2]²⁾, **K. Schaffner** und **O. Jeger**

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

(2. X. 68)

Summary. Photo-excited arenes have been found to initiate a substitution reaction in which the sulfonyloxy group of α -sulfonyloxyketones is displaced, and the corresponding β -aryketones are formed. Evidence is presented that the electronically excited arene need not be involved directly in the substitution step. It would seem to be more likely that upon interaction with the sulfonyloxyketone a reactive species derived from the latter is produced which is capable of aromatic substitution.

Photoangeregte Aromaten können mit α -Sulfonyloxyketonen unter Ausbildung entsprechender β -Arylketone reagieren, wobei sich sowohl inter- als auch intramolekulare Varianten dieses Reaktionstypus realisieren lassen. Die Bestrahlung einer Lösung des Mesyloxy-Steroidketons **1** und von Naphtalin (**2**) in Methylenchlorid ($0,7 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ an **1** und $3,9 \text{ M}$ an **2**) mit Licht von $2537 \text{ \AA}^{3a)}$ lieferte das Naphtylderivat **3** in 45-proz. Ausbeute⁴⁾. Aus den beiden Naphtyl-mesyloxyketonen **4** und **5** entstand das bisher noch unbekannte Benz[*e*]indan-2-on (**6**) [Ausbeuten: **4** (in Äther) $\rightarrow$ **6**: 22%⁴⁾; **5** (in Acetonitril) $\rightarrow$ **6**: 56%⁴⁾]. In zwei parallel ausgeführten Bestrahlungsversuchen mit je $1,49 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ Lösungen von **4** und **5** in Acetonitril und $2537 \text{ \AA}^{3a)}$ wurde die Produktausbildung bis zu einem Umsatz von ca. 40% zeitlich verfolgt, indem im Reaktionsgemisch die $3245\text{-\AA}$ -Absorptionsbande von **6** periodisch ausgemessen wurde. In beiden Fällen ergab sich eine lineare Beziehung zwischen der Produkt-Konzentration [**6**] und der Anzahl der von **4** bzw. **5** absorbierten Lichtquanten. Die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion von **4** $\rightarrow$ **6** betrug ca. 75% derjenigen von **5** $\rightarrow$ **6** (Messpunkte bei einem Umsatz von etwa 6%).

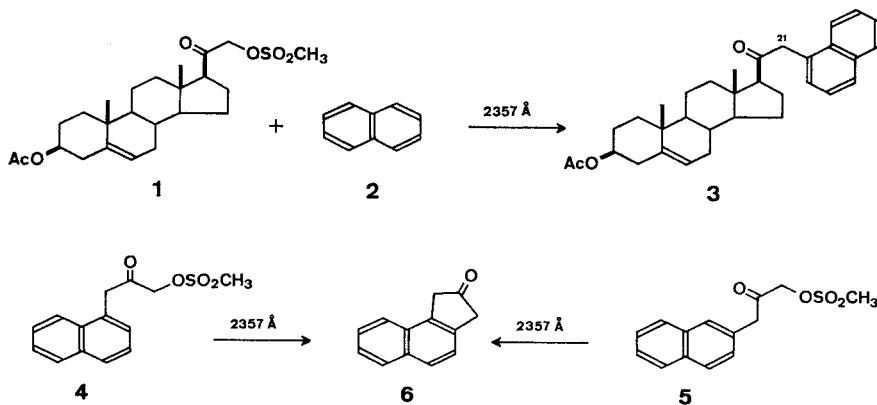
¹⁾ Eine ausführliche Mitteilung soll später in dieser Zeitschrift erscheinen.

²⁾ SYNTAX-Stipendiat 1965–1967.

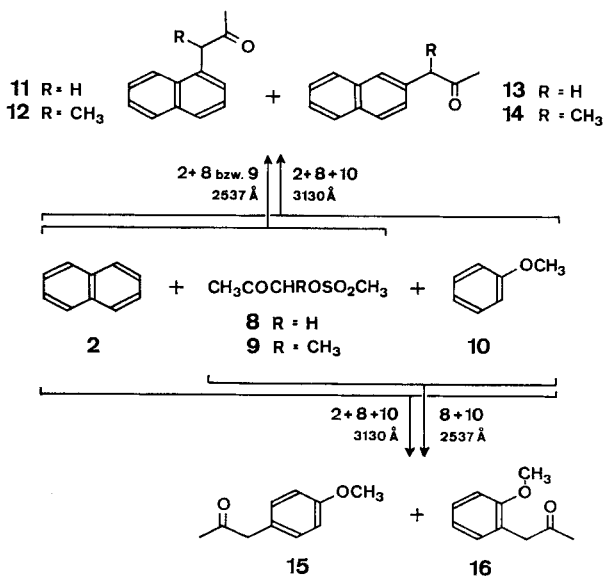
³⁾ Lichtquellen: a) Hg-Niederdruckbrenner NK 6/20; – b) Hg-Hochdruckbrenner Q 81 + Pyrex/Anisol-Filterkombination; beide QUARZLAMPEN GMBH., Hanau.

⁴⁾ Berechnet auf umgesetztes Ausgangsmaterial. Der Umsatz an Mesyloxyketon betrug in den betreffenden Versuchen mit **1** ca. 48%, mit **4** ca. 93%, mit **5** ca. 91%, mit **2** + **8** ca. 41%, mit **2** + **9** ca. 90% und mit **8** + **10** ca. 84%.

Ein Versuch mit dem Desoxo-Derivat von **4**, 1-(3-Methansulfonyloxy-propyl)-naphtalin (**7**), in Acetonitril ergab, dass in Abwesenheit der Ketogruppe die Lichtbeständigkeit sehr viel höher ist. So wurden auch nach über 30facher Bestrahlungszeit^{3a)} noch 89% Ausgangsmaterial (**7**) isoliert und insbesondere kein Anzeichen einer Ringschlussreaktion zu Benz[e]indan festgestellt.



Bimolekulare Substitutionen von Naphtalin (**2**) liessen sich auch mit den Mesylaten **8** von Acetol [3] und **9** von Acetoin [4] erzielen, indem die entsprechenden Mischlösungen in Acetonitril (2M **2** und 1M **8** bzw. **9**) mit 2537 Å^{3a)} oder mit längerwelligem Licht (Hauptabsorption bei 3130 Å^{3b)}) bestrahlt wurden. Es entstanden dabei in 15- bzw. 20-proz. Ausbeute⁴⁾ Gemische der Naphtylketone **11** [5] und **13** [6] sowie **12** [7] und **14**. Die 1-substituierten Naphtalinkomponenten überwogen die 2-substituierten Isomeren in beiden Fällen im ungefähren Verhältnis 7:3. Ferner liess sich nach der Bestrahlung einer Acetonitrillösung von **8** (1M) und Anisol (**10**; 2M) mit 2537 Å^{3a)} in etwa 10-proz. Ausbeute⁴⁾ ein ca. 1:1-Gemisch der Produkte **15** [8] und **16** [9] isolie-



ren. Schliesslich wurde eine Lösung aus 1M **8**, 0,2M **2** und 2M **10** in Acetonitril mit 3130 Å^{2b)} bestrahlt, wobei mindestens 85% des eingestrahlichten Lichts durch das Naphtalin (**2**) absorbiert wurde. Dennoch entstanden Substitutionsprodukte sowohl von Naphtalin (**11** und **13**) als auch von Anisol (**15** und **16**)⁵⁾. Das Resultat dieses Mischversuchs zeigt, dass der elektronisch angeregte Aromat mindestens zum Teil nicht direkt am Substitutionsschritt beteiligt sein dürfte⁶⁾. Es scheint vielmehr bei der Interaktion mit dem Sulfonyloxyketon aus dem letzteren eine reaktive Spezies (z.B. Acetonylradikal oder -kation, vgl. dazu [10] [11]) zu resultieren, die zur aromatischen Substitution befähigt ist. Damit dürfte auch der oben erwähnte Befund im Einklang stehen, dass sich die Reaktivitäten von **4** und **5** nicht wesentlich unterscheiden.

Die beschriebenen photochemischen Umsetzungen von Aromaten mit α -Sulfonyloxyketonen zeigen eine Analogie zu den von WITKOP und Mitarbeitern [11] [12]⁷⁾ beschriebenen intramolekularen Photocyclisationen zwischen N-Halogenacetyl- und aromatischen Gruppierungen. Dies wird auch durch die *eigene Beobachtung* gestützt, dass die Bestrahlung einer Methylenchlorid-Lösung des α -Chlorketons **17** [13] (0,9M) und Naphtalin (**2**, 3,9M) mit 2537 Å^{3a)} ebenfalls das Produkt **3** lieferte. Die Reaktionsvariante mit Chlorketonen wie z.B. **17** erscheint aber generell weniger leistungsfähig als diejenige mit Sulfonyloxyketonen. Dies ist aus der Produktausbeute, die unter denselben Reaktionsbedingungen bedeutend kleiner als im Fall **1** + **2** $\rightarrow$ **3** ausfiel, sowie aus dem Befund ersichtlich, dass bei einem Vorversuch mit dem Chlorketon-Analogen von **4** keine Cyclisation zu **6** festgestellt werden konnte. In einer späteren Arbeit¹⁾ werden wir über weitere mechanistische Untersuchungen sowie über Erwei-

Die neuen Verbindungen

Verbindung	Bruttoformel	Smp. (unkorr.)
3 β -Acetoxy-20-oxo-21-methansulfonyloxy- Δ^5 -pregnen (1)	C ₂₄ H ₃₆ O ₆ S ^{a)}	191,5–193°
3 β -Acetoxy-20-oxo-21-(1-naphtyl)- Δ^5 -pregnen (3) ^{c)}	C ₃₃ H ₄₀ O ₃ ^{b)}	166,5–168°
1-(2-Oxo-3-methansulfonyloxy-propyl)-naphtalin (4)	C ₁₄ H ₁₄ O ₄ S ^{a)} b)	85°
2-(2-Oxo-3-methansulfonyloxy-propyl)-naphtalin (5)	C ₁₄ H ₁₄ O ₄ S ^{a)} b)	127,5°
Benz[e]indan-2-on (6)	C ₁₃ H ₁₀ O ^{a)} b)	112–113°
1-(3-Methansulfonyloxy-propyl)-naphtalin (7)	C ₁₄ H ₁₆ O ₃ S ^{b)}	flüssig
2-(2'-Butan-3'-onyl)-naphtalin (14)	C ₁₄ H ₁₄ O ^{b)} d)	

a) Überprüft mittels [C, H]-Analyse

b) Überprüft mittels Massenspektrometrie

c) $[\alpha]_D = +28^\circ$ (in CHCl₃)

d) Im Gemisch mit **12** mittels MS., IR. und NMR. analysiert

⁵⁾ Kontrollversuche mit **8** + **10** in Acetonitril und 3130 Å^{3b)} zeigten, dass diese Produktbildung nicht auf die Restabsorption von **8** ($\epsilon^{3130} \sim 2$) allein zurückzuführen ist.

⁶⁾ Eine Energieübertragung vom angeregten Naphtalin (**2**) auf Anisol (**10**) ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auszuschliessen. Anisol zeigt keine Absorption bei 3130 Å (in Acetonitril) und der Phosphoreszenzanstieg beginnt bereits bei ca. 3350 Å (in Äther-Isopentan-Äthanol-(5:5:2) bei 77° K; = ca. 85 kcal/Mol, vgl. dazu **2**: $E_T = 61$ kcal/Mol).

⁷⁾ Wir danken Herrn Prof. B. WITKOP für die Überlassung des Manuskripts [11] vor der Veröffentlichung.

