

Zur photochemischen Decarbonylierung von Aldehyden in Lösung¹

Von KURT SCHAFFNER

Organisch-Chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich

Summary

The photochemistry of the saturated aldehydes **9** and **12**, and of the β,γ -unsaturated, homoallylic conjugated aldehydes of type **17** and **29** in solution has been investigated. The saturated compounds revealed competitive photochemical reactions such as decarbonylation according to equation (5) as the major reaction path, and intramolecular γ -hydrogen transfer with *sec*-cyclobutanol formation according to equation (4).

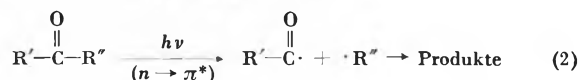
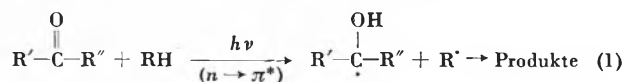
In the unsaturated aldehydes of type **17** and **29** photolytic decarbonylation is accelerated and occurs to the exclusion of other reactions. The aldehydic hydrogen is almost entirely transferred in an intramolecular process to the original formyl position. To a large extent, the reaction is insensitive to the presence of molecular oxygen or to the nature of the solvent. Further, photolytic decarbonylation could neither be effected by employing triplet sensitizers such as acetophenone or benzene, nor be quenched by irradiating in 1,3-pentadiene solution. Comparative rate studies of aldehyde conversion and product formation with compounds **29** and **30** showed no primary isotope effect.

Two mechanistic alternatives [equations (6) and (7)] are discussed for the photodecarbonylation of homoallylic conjugated aldehydes which cannot be distinguished on the basis of the data presented. The first is a unimolecular 1,2-rearrangement of hydrogen with synchronous liberation of carbon monoxide (6). The second (7) is a dissociation into a radical pair having close orbital overlap of its components which is not disengaged before hydrogen transfer and product formation. Such overlap is partially preformed in the ground and excited states of the starting aldehydes. The proposed radical pair (7) effects minimum reactivity towards radical scavengers and maximum spatial orientation for the hydrogen transfer process. Reversal in relative orientation within the pair of the radical components and/or dissociation of the portion of non-conjugated aldehyde present—both connected with a somewhat less pronounced "cage effect"—are tentatively held responsible for the formation of the minor product of type **19** which originates from **17** by a less than completely intramolecular hydrogen transfer [equation (8)].

Die lichtinduzierten Reaktionen gesättigter Ketone und Aldehyde in Lösung gehören zu einem jener Gebiete, welche seit jeher das Hauptinteresse der organischen Photochemiker beansprucht haben. Die heutigen Kenntnisse vermitteln bereits eine sehr umfassende Übersicht über die vielfältige photochemische Reaktivität dieser Substanzklasse und, in manchen Fällen, einen vertieften Einblick in photophysikalische und mechanistische

Details der Umsetzungen². Augenscheinlicher als bei den meisten anderen Chromophoren beeinflussen hier Struktur der Molekeln und Reaktionsbedingungen (u. a. Substratkonzentration, Natur des Mediums) in maßgebender Weise das chemische Verhalten der durch Lichtabsorption angeregten Spezies sowie der daraus resultierenden, vielfach sehr reaktiven Primärprodukte. Das Studium dieser reaktionsbestimmenden Faktoren ist auf zwei wichtige Aspekte der Photochemie ausgerichtet. In Kombination mit physikalischen Messungen können so Auskünfte über die – experimentell sonst nur schwer erfaßbaren – Eigenschaften der sehr kurzlebigen elektronischen (n,π^*) Anregungszustände erarbeitet werden. Zudem besteht auch ein beträchtliches präparatives Interesse, lassen sich doch die Umsetzungen oft durch eine zweckentsprechende Wahl des Reaktionssystems selektiv in einer gewünschten Richtung führen.

Zu den dominierenden chemischen Primärreaktionen gelöster gesättigter Ketone und Aldehyde im n,π^* -Anregungszustand zählen vorwiegend Reduktionsvorgänge [Gl. (1)] und α -Spaltungen [Gl. (2)]. Vorbedingung für den ersteren Reaktionsmodus ist, daß im Reaktionssystem Wasserstoffatome zur Verfügung stehen, die durch den im angeregten Zustand elektrondefizitären

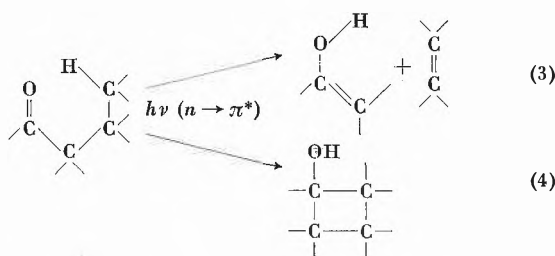


Carbonylsauerstoff homolytisch abstrahierbar sind. Sie können in einem bimolekularen Prozeß einem zweiten Molekül [z. B. geeigneten Lösungsmittelmolekülen, vgl. Gl. (1)] entnommen werden. Bei Carbonylverbindungen, die in sterisch erreichbarer Distanz zum Sauerstoff mindestens ein Wasserstoffatom besitzen (allgemein bevorzugt: γ -Stellung), überwiegen dagegen meist intramolekulare Wasserstoffübertragungen, die nach den Gleichungen (3) und (4) entweder zu β -Spaltungen (in die Enolform eines Carbonylfragmentes und ein Olefin)

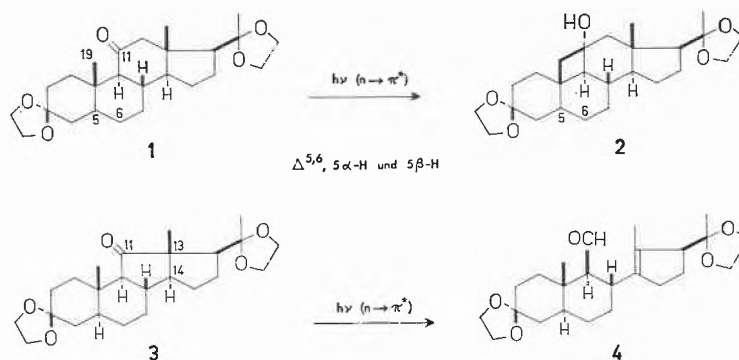
² Für neuere Übersichtsartikel siehe z. B. (a) R. SRINIVASAN, *Advances Photochem.* 1 (1963) 83; (b) K. SCHAFFNER, *Fortschr. Chem. org. Naturstoffe* 22 (1964) 1; (c) G. QUINKERT, *Angew. Chem.* 77 (1965) 229, und *Angew. Chem. (internat. Ed.)* 4 (1965) 211.

¹ Hauptvortrag an der Somerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Genf, 25. September 1965.

oder Zyklisationen (zu Cyclobutanolen im Falle einer γ -Wasserstoffübertragung) Anlaß geben. Für die Primärschritte von sowohl γ -Wasserstoffübertragung als auch α -Spaltung ist zu erwarten, daß sie in Lösung oder kondensierter Phase eine hohe Strukturspezifität aufweisen. Im ersteren Fall [Gleichungen (3/4)] sind für die Einstellung eines optimalen zyklischen Übergangszustandes Konstitution und sterischer Aufbau des Moleküls von maßgebendem Einfluß. Ferner ist in beiden Fällen [Gleichungen (2) und (3/4)] der Energiebedarf für die homolytische Spaltung der C-C- bzw. C-H-Bindung direkt von konstitutionellen Faktoren abhängig.



Die nachfolgenden Ausführungen befassen sich mit einigen neueren Resultaten aus einer noch nicht abgeschlossenen Arbeitsreihe, die im Laboratorium von Professor JEGER³ im Gange ist, und die als Ausgangspunkt eine Untersuchung der Strukturspezifität photochemischer Reaktionen vom Typus (2) und (3/4) zum Ziel hatte. Als eine für diese Zwecke besonders geeignete Substratklasse wurden vorerst die leicht zugänglichen Steroide gewählt. Im starren Ringsystem dieser Verbindungen ist eine wahlweise räumliche Fixierung verschiedenster Reaktionszentren realisierbar, die in willkommener Weise zu einer Erhöhung des Entropiegewinnes beiträgt, der intramolekulare Prozesse [z. B. Gleichungen (3/4)] vor ihren bimolekularen Varianten [vgl. (1)] allgemein auszeichnet. Gleichzeitig wird dadurch die Beurteilung sterischer Faktoren, welche die zu untersuchenden Reaktionen beeinflussen, erleichtert. In diesem Zusammenhang wurden u. a. diverse 11-Oxosteroide in Äthanollösung bestrahlt, wobei vorwiegend durch selektiven Angriff an der Methylgruppe 19 Cyclobutanolbildung [vgl. (4)] eintrat [z. B. **1** \rightarrow **2** (5α -H, 5β -H und $\Delta^{5,6}$)].⁴ Obwohl in allen Fällen die Geschwindigkeiten des Ketonumsatzes klein blieben, was auf relativ niedrige Quantenausbeuten für diesen Reaktionstypus hinweist, traten Konkurrenzreaktionen [z. B. vom Typus (1), (2) oder (3)] nur in höchstens sehr untergeordnetem Maße auf. Die hohe Selektivität der



γ -Wasserstoffverschiebung in dieser Verbindungsclassen⁵ weist auf eine subtile Abhängigkeit des Reaktionschrittes von der räumlichen Anordnung der Wasserstoff- und Carbonylsauerstoffatome hin. Dies kann damit begründet werden, daß bei der γ -Verschiebung der Wasserstoff vom p_γ -Orbital des Sauerstoffs übernommen wird, das im n, π^* -Anregungszustand nur von einem nichtbindenden Elektron besetzt ist⁶.

Das zur 11-Oxopregnan-Verbindung **1** (5α -H) analog gebaute C-Norketon **3** hingegen zeigte unter denselben Bestrahlungsbedingungen ein ganz andersartiges Verhalten. Es wurde, unter Öffnung der 11,13-Bindung und intramolekularer $14 \rightarrow 11$ -Verschiebung eines Wasserstoffatoms, sehr rasch und quantitativ zum ungesättigten Aldehyd **4** isomerisiert⁷. Als Primärschritt dürfte der Reaktion nach Untersuchungen von QUINKERT^{1c} eine α -Spaltung zu einem Acyl-Alkyl-Radikalpaar [vgl. (2)] zugrunde liegen. Die sehr augenfällige Bevorzugung dieser Reaktionsvariante gegenüber der Cyclobutanolbildung kann mit der klassischen Spannung im *trans*-verknüpften Ring-C, D-System von **3** begründet werden, die sehr viel höher sein muß als in Verbindungen vom Typus **1**.

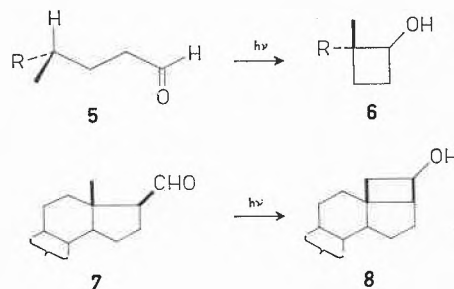
Auch Aldehyde sind zur γ -Wasserstoffübertragung unter Cyclobutanolbildung befähigt*. Die UV-Bestrahlung

⁵ Für eine Ausnahme siehe E. ALTENBURGER, H. WEHRLI und K. SCHAFFNER, *Helv. Chim. Acta* 48 (1965) 704.

⁶ Vgl. dazu H. E. ZIMMERMANN und D. I. SCHUSTER, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 4527.

⁷ J. IRIARTE, K. SCHAFFNER und O. JEGER, *Helv. Chim. Acta* 47 (1964) 1255.

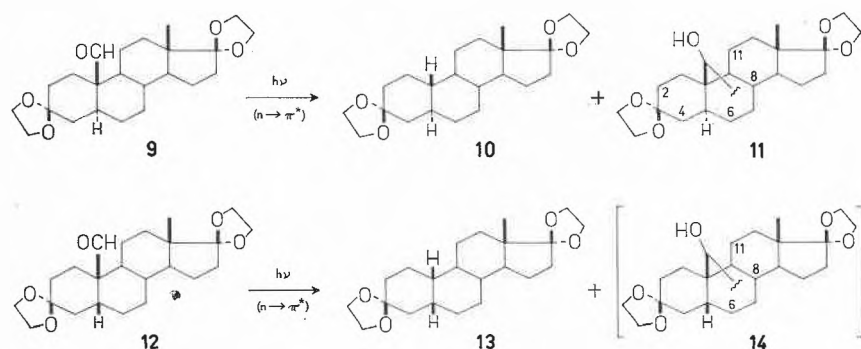
* Beispiele dafür wurden schon früher sowohl für aliphatische Aldehyde (**5** \rightarrow **6**) [I. ORBAN, K. SCHAFFNER und O. JEGER, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 3033] als auch für den Steroidaldehyd **7** (\rightarrow **8**) [H. IMMER und C. LEHMANN, unveröffentlichte Versuche; vgl. ^{1b, 3}] erbracht.



³ Vgl. dazu auch O. JEGER und K. SCHAFFNER, *Chem. Weekbl.* 60 (1964) 389.

⁴ H. WEHRLI, M. S. HELLER, K. SCHAFFNER und O. JEGER, *Helv. Chim. Acta* 44 (1961) 2162; M. S. HELLER, H. WEHRLI, K. SCHAFFNER und O. JEGER, *ibid.* 45 (1962) 1261; J. IRIARTE, K. SCHAFFNER und O. JEGER, *ibid.* 46 (1963) 1599.

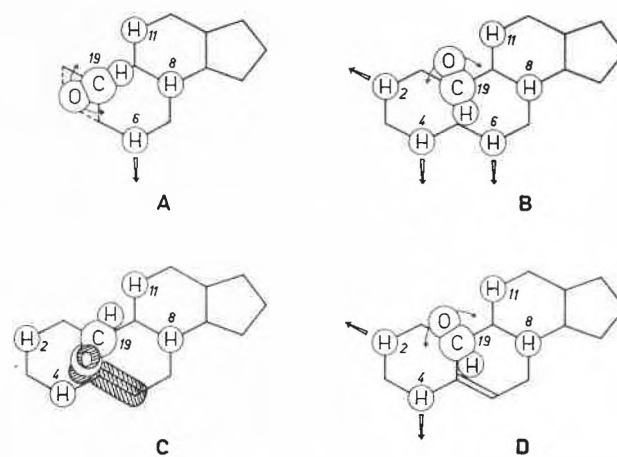
lung der gesättigten, an C-5 diastereomeren Steroidaldehyd **9** und **12** in Äthanollösung im Stickstoffstrom führte jedoch vorwiegend zu einer lichtinduzierten Decarbonylierung und Ausbildung der Östranderivate **10** und **13** (Ausbeuten: 37% bzw. 48% bei vollständigem Aldehydumsatz). Die restlichen Produktgemische, die in beiden Versuchen anfielen, enthielten mindestens je ein *sek.*-Cyclobutanolderivat. In der 5 α -Reihe gelang es, eine entsprechende Verbindung in kleiner Menge direkt zu isolieren (vgl. **11**), während in der 5 β -Reihe erst nach der Chrom(VI)-oxid-Oxydation des Gemisches das ketonische Folgeprodukt eines solchen Derivates (vgl. **14**) in reiner Form erhalten wurde. In beiden Fällen ist die Haftstelle der neuen, photochemisch ausgebildeten C-C-Bindung noch unbekannt.



Aus der Modellbetrachtung der gesättigten Steroidaldehyd **9** und **12** (vgl. dazu die Modellprojektionen **B** bzw. **A**) ist ersichtlich, daß in **9** insgesamt fünf (an C-2, -4, -6, -8 und -11) und in **12** drei axiale, β -ständige Wasserstoffatome (an C-6, -8 und -11) die sterischen Voraussetzungen für eine Abstraktion durch die n, π^* -angeregte Formylgruppe 19 erfüllen. Allerdings muß *a priori* eine gewisse Staffelung in der Bevorzugung dieser potentiellen Angriffsziele erwartet werden. So dürfte eine Differenzierung durch Unterschiede im Substitutionsgrad der Wasserstoff-Haftstellen⁸ und in der konformativen Flexibilität der betreffenden Ringe (siehe Pfeile in **A**, **B** und **D**), durch sterische Wechselwirkungen bei der Überbrückung des Ringsystems im Übergangszustand und durch bevorzugte Orientierung der Formylgruppe hervorgerufen werden.

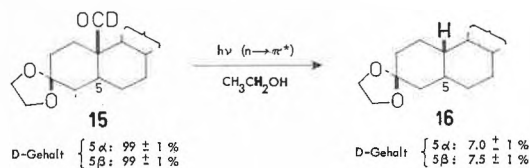
Die lichtinduzierte Umsetzung von **9** und **12** wurde nicht wesentlich beeinträchtigt, wenn die Reaktionslösung während der Bestrahlung mit einem Sauerstoffstrom anstelle eines Stickstoffstroms beschickt wurde. Die Ausbildung der Verbindungen **10** und **13** wurde dabei jedoch unterbunden, und es entstanden an ihrer

⁸ Untersuchungen an aliphatischen Methylketonen (I. ORBAN, Diss. ETH, Zürich 1963) zeigten, daß die Tendenz zur Cyclobutanbildung in der Reihenfolge *primär* < *sekundär* < *tertiär* gebundener γ -ständiger Wasserstoffatome ansteigt.



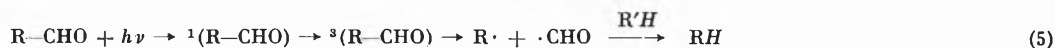
Stelle polarere Produkte – vermutlich entsprechende 10-Hydroperoxide. Wenn anstelle der Aldehyde **9** und **12** deren 19-Deuteroderivate (vgl. **15**) denselben Bestrahlungsbedingungen (in Stickstoffatmosphäre) unterworfen wurden, enthielten die resultierenden Decarbonylierungsprodukte nur noch etwa 7% des Deuteriumgehaltes (vgl. **16**) der Ausgangsverbindungen. Beide Resultate

belegen, daß im Primärschritt der photolytischen Decarbonylierung von **9** und **12** eine Dissoziation der 10,19-Bindung in ein *tert.*-(C-10)-Alkyl- und ein Formylradikal eintritt. Die Ausbildung der Produkte **10** und **13** erfolgt anschließend durch Anlagerung eines Wasserstoffatoms an das Alkylradikal. Das Ergebnis der Versuche mit deuterierten Aldehyden (**15** \rightarrow **16**) zeigt, daß dabei als Wasserstoffquelle sowohl das Lösungsmittel (Äthanol⁹) als auch das Formylradikal dienen. Diese Kriterien lassen sich mit den mechanistischen Aspekten der photochemischen Decarbonylierung aliphatischer gesättigter Aldehyde in Lösung in Übereinstimmung bringen. Die Tendenz zur Dissoziation steigt bei den letzteren mit dem Substitutionsgrad des α -Kohlenstoffatoms: Trimethylacetaldehyd und α, α -Dimethylbutyraldehyd scheinen daher besonders leicht zu reagieren¹⁰.



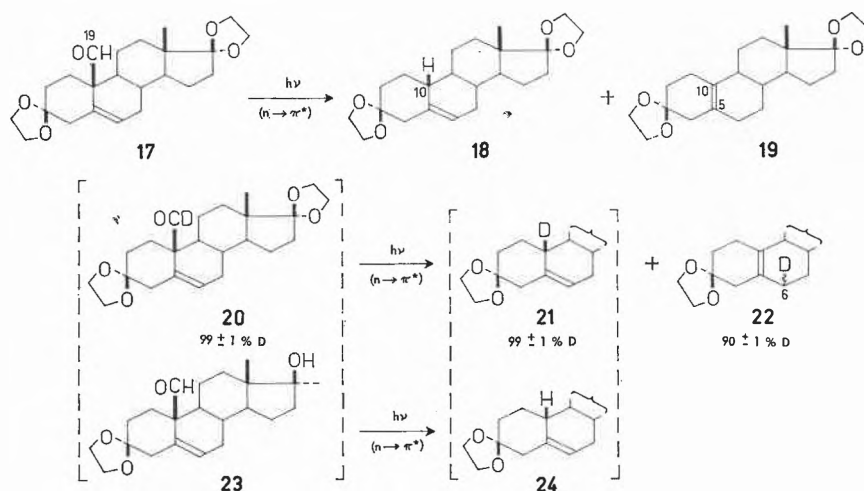
⁹ Primäre und sekundäre Alkohole können leicht durch Radikale dehydriert werden.

¹⁰ J. B. CONANT, C. N. WEBB und W. C. MENDUM, *J. Amer. Chem. Soc.* **51** (1929) 1246.



Nach neueren Untersuchungen¹¹ erfolgt die Decarboxylierung aus dem Triplett-Anregungszustand des Aldehyds [Gl. (5)]; sie kann durch Triplettenergie-Übertragung (z. B. mittels Benzophenon, E_T 73,6 kcal/Mol) sensibilisiert werden.

In unsere Untersuchungen wurden schließlich auch die $\Delta^{5,6}$ -ungesättigten Steroidaldehyde **17**, **20**¹² und **23** einbezogen. Sie sind durch eine ausgeprägte homoallylische Konjugation charakterisiert, die sich in einer bathochromen Verschiebung und erhöhten Intensität der $n \rightarrow \pi^*$ -Absorptionsbande (310 nm) und dem Auftreten einer $\pi \rightarrow \pi^*$ -Ladungstransfer-Bande bei 226 nm sowie in einem relativ großen Cotton-Effekt ausdrückt. Das negative Vorzeichen des Cotton-Effektes stimmt mit der in der Modellprojektion C wiedergegebenen Orientierung der Formylgruppe **19** überein, welche für die Überlappung des nichtbindenden p -Orbitals der Carbonylgruppe und der π -Orbitale der Doppelbindung im Grundzustand und damit zur Konjugation erforderlich ist. Mit sinkender Meßtemperatur verstärkten sich die CD-Maxima noch [z. B. **17**: $\Delta \epsilon_{309\text{nm}} = -10,12$ (bei $+20^\circ$), bzw. $-12,37$ (bei -188°)], was auf einen bei Zimmer-



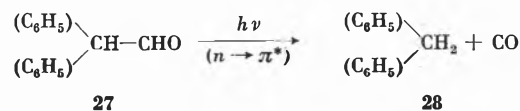
temperatur noch vorhandenen Restbestand von anderen, nichtkonjugierten Rotameren (vgl. z. B. die Projektion D, welche eine zu C alternative Orientierung der Formylgruppe **19** mit minimalen sterischen Wechselwirkungen darstellt) hinweist, der mit sinkender Temperatur zugunsten der durch Orbitalüberlappung stabilisierten Anordnung C zurückgeht.

Der β,γ -ungesättigte Aldehyd **17** wurde unter der Einwirkung von UV-Licht ($n \rightarrow \pi^*$ -Anregung) deutlich rascher als seine gesättigten Analoga umgesetzt. Er

wurde dabei zu mindestens 92% zu einem Produktgemisch decarboxyliert, das sich zu etwa 95% aus dem $\Delta^{5,6}$ -Östrenderivat **18** und zu etwa 5% aus dessen $\Delta^{5,10}$ -Isomeren **19** zusammensetzte. Diese äußerst glatte lichtinduzierte Decarboxylierung stellt, im Vergleich zu derjenigen der gesättigten Analoga, eine weitaus bevorzugtere Reaktion mit offensichtlich größerer Quantenausbeute dar. Dementsprechend dominiert sie auch vollständig über die in der gesättigten Reihe noch auftretenden γ -Wasserstoffübertragungsprozesse, obwohl auch in **17** vier axiale Wasserstoffatome in sterisch günstigen Positionen für eine Abstraktion durch den Carbonylsauerstoff stehen. Dies gilt hier in besonderem Maß für den 4β -Wasserstoff, der dank seiner Allylstellung zur Doppelbindung und seiner räumlichen Disposition zur (bei Zimmertemperatur bereits überwiegend homoallylisch konjugierten) Carbonylgruppe (vgl. C) dafür speziell prädestiniert wäre. Die Bevorzugung der Decarboxylierungsvariante im Aldehyd **17** kann nun möglicherweise schon allein darauf zurückgeführt werden, daß einerseits die Fähigkeit der Carbonylgruppe zur intramolekularen Wasserstoffabstraktion durch die

Kopplung des n, π^* -angeregten Chromophors mit dem π -System der Doppelbindung blockiert wird. Andererseits dürfte gerade die Dissoziation der 10,19-Bindung [vgl. Gl. (2)] dank deren allylischen Anordnung zur Doppelbindung wesentlich erleichtert werden. Diese zu erwartende Beschleunigung der photolytischen Decarboxylierung durch β, β' -ständige ungesättigte Systeme¹³ bzw. Dreiringe¹⁴ ist inzwischen für diverse Ketone experimentell belegt worden. Sie bestimmt auch das Verhalten von Aldehyden, wie dies Bestrahlungsversuche mit Diphenylacetaldehyd (**27**), der deutlich rascher als ent-

sprechende aliphatische Aldehyde zu Diphenylmethan (**28**) decarboxylierte, bestätigten.



Die weitere Untersuchung der Decarboxylierung der ungesättigten Aldehyde vom Typus **17** zeigte nun aber,

¹¹ J. D. BERMAN, J. H. STANLEY, W. V. SHERMAN und S. G. COHEN, *J. Amer. Chem. Soc.* **85** (1963) 4010.

¹² J. IRIARTE, J. HILL, K. SCHAFFNER und O. JEGGER, *Proc. Chem. Soc.* **1963**, 114.

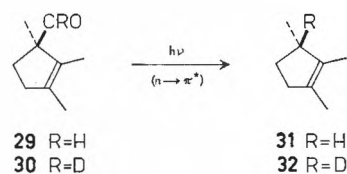
¹³ O. L. CHAPMAN, D. J. PASTO, G. W. BORDEN und A. A. GRISWOLD, *J. Amer. Chem. Soc.* **84** (1962) 1220; K. MISLOW und A. J. GORDON, *ibid.* **85** (1963) 3521; G. QUINKERT, K. OPITZ, W. W. WIERSDÖRFF und J. WEINLICH, *Tetrahedron Letters* **1963**, 1863.

¹⁴ R. H. EASTMAN, J. E. STARR, R. ST. MARTIN und M. K. SAKATL, *J. Org. Chem.* **28** (1963) 2162.

daß die Anwesenheit der Doppelbindung nicht nur den Umsatz des Ausgangsmaterials beschleunigt, sondern entweder den photochemischen Primärprozeß modifiziert oder die Reaktivität der Primärprodukte [Sekundärreaktion des Radikalpaars, vgl. Gl. (5)] maßgeblich beeinflusst. Die Umwandlung konnte durch diverse Modifikationen der Reaktionsbedingungen nicht beeinträchtigt werden. So wurden wahlweise Äthanol und Cyclohexan als Lösungsmittel verwendet, und die Reaktionslösung (Äthanol) mit einem Sauerstoffstrom beschickt, ohne daß die Umsetzung $17 \rightarrow 18 + 19$ wesentlich beeinflusst wurde. Ein Vergleich mit den entsprechenden Befunden für die Photodissoziation der gesättigten Aldehyde **9** und **12**, die eine wirkungsvolle Beeinträchtigung der primären Rekombination des nach Gl. (5) entstehenden Formyl- bzw. Wasserstoff-/Alkyl-Radikalpaars sowohl durch das Lösungsmittel (Äthanol) als auch in noch höherem Maß durch gelösten Sauerstoff illustrieren, zeigt, daß dabei keine radikalischen Zwischenprodukte auftreten, die mit Radikalfängern reagieren können. Der spezifische Einbau von Deuterium in der Stellung C-10 der Ursprungsmolekel bei der UV-Bestrahlung des Deuteroaldehyds **20** (\rightarrow **21**) und eines äquimolaren Gemisches von **20** und **23** (\rightarrow **21**) in Äthanol beweist schließlich, daß hier bei der Ausbildung des Hauptproduktes (d.h. **18**, **21**, **24**) das Formylwasserstoffatom bzw. -deuteriumatom praktisch ausschließlich intramolekular übertragen wird.

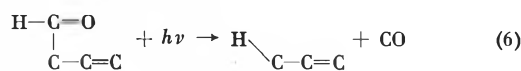
In unsere Untersuchungen der photolytischen Decarbonylierung von β,γ -ungesättigten Aldehyden wurden auch das ebenfalls homoallylisch konjugierte (*R*)-(+)-Lauroleal (**29**)¹⁵ und dessen Deuteroderivat **30** einbezogen. Bei der UV-Bestrahlung ($n \rightarrow \pi^*$ -Anregung) in Pentanlösung und unter Stickstoff decarbonylierten beide Verbindungen praktisch quantitativ unter Ausbildung von (*S*)-(–)-1,2,3-Trimethyl-cyclopent-1-en (**31**) bzw. dessen deuterierten Analogon **32**. Wenn ein äquimolares Gemisch von **29** und **30** in Pentanlösung bis zu einem Umsatz von 48% photolysiert wurde, ließ sich durch die in regelmäßigen Zeitabständen durchgeführte massenspektroskopische Analyse des Reaktionsgemisches kein Isotopeneffekt auf die Geschwindigkeit des Aldehydverbrauchs und der Kohlenwasserstoffbildung nachweisen. Die Reaktion von **29** konnte ferner weder mit Triplettfängern (Bestrahlung von **29** in 1,3-Pentadienlösung) verlangsamt oder unterbunden, noch – im Gegensatz zur Decarbonylierung gesättigter Aldehyde¹¹ – durch Triplettenergie-Übertragungsversuche (unter Verwendung von Acetophenon bzw. Benzol als Sensibilisatoren) ausgelöst werden. Diese Befunde allein reichen noch nicht zu einer definitiven Bestimmung der Multiplizität der reaktiven, elektronisch angeregten Spezies von **29**. Sie weisen aber darauf hin, daß die Umwandlung $29 \rightarrow 31$ entweder ausschließlich *via* den Singlettan-

regungszustand des Lauroleals erfolgt, oder aber *via* den Triplettzustand, wobei allerdings gleichzeitig die Triplettenergie von **29** größer als 84 kcal/Mol (Benzol) sein muß und die Quantenausbeute der Decarbonylierung diejenige des Triplett-Löscheffekts durch 1,3-Pentadien zu übertreffen hat.

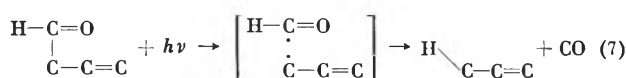


Die besprochenen experimentellen Unterlagen sind noch zu lückenhaft, um eine definitive Aussage über den Mechanismus der Photodecarbonylierung der homoallylisch konjugierten Aldehyde vom Typus **17** und **29** zu gestatten. Diese Reaktionen bilden denn auch Gegenstand weiterer Untersuchungen in unserem Laboratorium, die zudem auf weitere Aldehyde mit β -ständigen und noch weiter entfernten π -Systemen ausgedehnt werden. Für die Umwandlungen $17 \rightarrow 18$ und $29 \rightarrow 31$, welche anscheinend nach demselben Reaktionsprinzip ablaufen, müssen zurzeit zwei Kategorien möglicher Mechanismen in Betracht gezogen werden:

a) Ein photochemischer Primärprozeß, der aus dem elektronischen Anregungszustand des Aldehyds unter molekularer Umlagerung des Formylwasserstoffs und simultaner Elimination von Kohlenmonoxid direkt zum Produkt führt [Gl. (6)]. Diese Formulierung ist formal identisch mit dem Dissoziationsmodus einfacher Aldehyde aus dem Singlettanregungszustand, der in der Gasphase bei der Einstrahlung von kurzwelligem UV-Licht vorherrscht (z. B. $^1[\text{CH}_3\text{CHO}] \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$ bei 253,7 nm).¹⁶ Für den Vorgang wurde von NOYES¹⁶ eine Insertion des Wasserstoffs zwischen die beiden Kohlenstoffatome durch eine Kombination von C–C-Streck- und C–H-Biegungsschwingungen auf hohen Vibrationsniveaus des Singlettzustandes erörtert.



b) Eine Dissoziation in ein Radikalpaar, dessen Formylfragment im Überlappungsbereich des π -Systems des Allylradikal-Partners bis zur Kohlenmonoxid-Freisetzung und intramolekularen Wasserstoffübertragung verbleibt [Gl. (7)].



Der erstgenannte Mechanismus [Gl. (6)] müßte im Singlettzustand ablaufen, um die direkte Ausbildung der neuen CH-Bindung zu ermöglichen. Das Fehlen

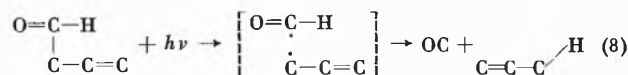
¹⁵ Wir danken Herrn Professor R. B. WOODWARD, Harvard University, Cambridge (USA), bestens für die Bekanntgabe der in seinem Laboratorium bewiesenen (*R*)-Chiralität des (+)-Lauroleals (**29**).

¹⁶ Vgl. C. S. PARMENTER und W. A. NOYES jr., *J. Amer. Chem. Soc.* **85** (1963) 416 und die dort zitierten Literaturstellen.

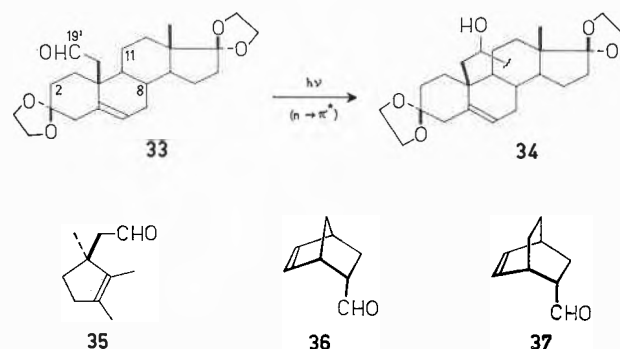
eines Isotopeneffektes auf die Photodecarbonylierung des Aldehydpaares **29/30** schließt eine Wasserstoffverschiebung im Primärprozeß nicht unbedingt aus. Es müßte dabei allerdings vorausgesetzt werden, daß die Vibrationsenergie der reagierenden Aldehydspezies genügt, um die Differenz der Aktivierungsenergien für Wasserstoff- und Deuteriumsübertragung wettzumachen. Die in der Gl. (7) gewählte Formulierung¹⁷ der Variante, die unter b) umschrieben wurde, stellt insofern eine Vereinfachung dar, als auf der Stufe des Radikalpaars und vor der Stabilisierung durch die Ausbildung der Endprodukte u. a. schnelle Umlagerungsprozesse zu diradikalischen Zwischenprodukten möglich sind. Das Formyl-/Allyl-Radikalpaar in Gl. (7) müßte sich durch eine sehr große Reaktionsträgheit gegenüber Medium und gelöstem Sauerstoff, die beide im Fall der gesättigten Aldehyde [vgl. Gl. (5)] sehr wirksam intervenieren, auszeichnen. Ein Grund dafür könnte in der besonders engen elektronischen Interaktion der beiden Partner gesehen werden, die schon vor der Dissoziation durch die Orbitalüberlappung des Carbonylsauerstoffs und der Doppelbindung vorgegeben ist. Die relative gegenseitige Orientierung der beiden Radikale und damit auch der weitgehend spezifische Einbau des Wasserstoffs an der vormaligen Formylhaftstelle wäre dadurch ebenfalls vorbestimmt – der letztere unter der Voraussetzung, daß die Disproportionierung der Radikalpartner schneller ist als ihre Beweglichkeit innerhalb des «Käfigs».

Die Ausbildung des Nebenproduktes **19** bzw. **22** in der Steroidreihe, bei welcher zu 10% Wasserstoff dem Lösungsmittel entnommen wird, mag auf eine derartige Umorientierung der Partner zurückgehen. Eine damit verbundene Verminderung des «Käfigeffektes» könnte für den geringen Anteil an intermolekularer Wasserstoffabstraktion durch das Allylradikal verantwortlich sein. Eine alternative bzw. zusätzliche Erklärung für die Entstehung von **19** und **22** kann in der photolytischen Dissoziation des Restbestandes an nichtkonjugierten Rotameren der Aldehyde **17** (vgl. **D**) und **20** gefunden werden. Auch hier könnten die entstehenden Fragmente in einem Radikalpaar blockiert werden, in welchem die zu Gl. (7) inverse Orientierung der beiden Komponenten [vgl. Gl. (8)] überwiegt und damit zu einer bevorzugten Wasserstoff- bzw. Deuterium-Übertragung an das Kohlenstoffatom 6 (\rightarrow **19**, **22**) führen dürfte. Die beobachtete beschränkte Interaktion mit dem Lösungsmittel kann in der Variante (8) mit einem im Vergleich zu (7) klei-

neren Überlappungsbereich der Radikalpartner begründet werden.



Die photolytische Decarbonylierung von Aldehyden kann als Abbaumethode in geeigneten Fällen auch nützliche präparative Anwendungsmöglichkeiten erschließen. Ganz besonders gilt dies für β,γ -ungesättigte, homoallylisch konjugierte Aldehyde, deren rasche und äußerst glatte lichtinduzierte Umwandlung u. a. auch zur selektiven Markierung von Kohlenwasserstoffen mit Wasserstoffisotopen ausgenutzt werden kann. Daß dabei die relative Lage von Carbonylgruppe und Doppelbindung von ausschlaggebender Bedeutung ist, ersieht man aus dem Beispiel der γ,δ -ungesättigten Aldehyde **33**, **35** (die Homologen der Aldehyde **17** und **29**), **36** und **37**, die unter UV-Bestrahlungsbedingungen keine signifikante Tendenz zur Photodecarbonylierung zeigten. Das Reaktionsbild des Steroidaldehyds **33**¹⁸ z. B. trug vielmehr die Merkmale der photochemischen Umsetzung der gesättigten Steroidaldehyde **9** und **12**, in dem als wesentlichste Verbindung ein isomeres Cyclopentanol-Derivat entstand. Dieses stellt das Produkt einer intramolekularen Wasserstoffabstraktion und Zyklisation dar, wobei der Angriff aus strukturellen Gründen – und in Abweichung vom Schema (4) – an einem δ -ständigen Kohlenstoff erfolgte. Die Haftstelle der neuen C(-19')–C(- ξ)-Bindung ist noch unbekannt, doch konnte die Auswahl experimentell auf die Kohlenstoffatome 2, 8 und 11 (vgl. **34**) eingeschränkt werden.



Die besprochenen Resultate sind, soweit im Text nicht auf bereits publizierte Ergebnisse hingewiesen wurde, die Früchte der Arbeit der Herren Dres. H. P. HAMLOW, J. HILL (DSIR/NATO-Stipendiat 1963/64) und J. IRIARTE (Stipendiat der Syntex S. A., Mexico). Die Ergebnisse werden in vollem Umfang an einer andern Stelle publiziert werden¹⁹. Zur Ausführung der Arbeiten standen uns Mittel des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekte Nr. 2266, 2839) sowie der Ciba Aktiengesellschaft, Basel, zur Verfügung.

¹⁷ Eine gewisse Parallele in der graduellen Lösung und Neubildung einer σ -Bindung wurde für (vermutlich) radikalische Umlagerungen bei photochemischen Isomerisierungen von α,β -ungesättigten Ketonen [H. E. ZIMMERMAN und J. W. WILSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 86 (1964) 4036; K. SCHAFFNER, *Advances Photochem.* 4, im Druck (Ed.: W. A. NOYES jr., G. S. HAMMOND und J. N. PITTS jr., Interscience Publishers, New York)] und α,β -Epoxyketonen [O. JECER, K. SCHAFFNER und H. WEHRLI, *Pure & Appl. Chem.* 9 (1964) 555] postuliert, die nicht über kinetisch freie Radikale ablaufen.

¹⁸ A. NAWOJSKI und M. KOCÓR, unveröffentlichte Versuche.

¹⁹ Siehe J. HILL, J. IRIARTE, K. SCHAFFNER und O. JECER, *Helv. Chim. Acta* 49 (1966), im Druck, für die Ergebnisse der Steroidaldehyd-Reihe.