

Carl Heinrich Krauch und Wolfgang Metzner¹⁾

Synthesen von 1.3-Dienen über die Photoaddition
von Olefinen an Halogenolefine, II²⁾

3-[Indenyl-(2)]-cumarine

Aus dem Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abteilung Strahlenchemie,
Mülheim/Ruhr

(Eingegangen am 25. Juni 1965)

■

Chlorcyclobutane aus 2-Chlor-inden und Cumarinen bilden unter thermischer HCl-Eliminierung 3-[Indenyl-(2)]-cumarine. 3-Chlor-cumarin addiert sich photosensibilisiert unter 1.3-Chlorverschiebung an Inden zu 3-[1-Chlor-indanyl-(2)]-cumarin.

■

Kürzlich beschrieben wir die unter Chlorwasserstoff-Eliminierung nahezu quantitativ verlaufende Bildung von Biindenyl-(2,2') aus 9a-Chlor-cyclobutadiinden²⁾. Es zeigt sich nun, daß sich mit dieser Reaktion auch andere 1.3-Diensysteme in präparativ interessanten Ausbeuten darstellen lassen.

Analog der Bildung des 6-Oxo-6.6a.6b.7.11b.11c-hexahydro-indeno[1.2-c]cyclobuta[1.2-c][1]benzopyrans („1.2-Indeno-3.4-cumarino-cyclobutans“³⁾) bei der photosensibilisierten Cycloaddition von Cumarin an Inden erhalten wir nach Belichtung äquimolarer Mengen von 2-Chlor-inden (**1**) und Cumarin (**2**) in Benzol bei Gegenwart von Benzophenon als Photosensibilisator⁴⁾ in 87-proz. Ausbeute das 6b-Chlor-6-oxo-6.6a.6b.7.-11b.11c-hexahydro-indeno[1.2-c]cyclobuta[1.2-c][1]benzopyran (**3**). Ein entsprechendes Chlor-cyclobutan (**9**) wird bei der photosensibilisierten Addition von **1** an 8-Methoxypsoralen gebildet. Im Gegensatz dazu entsteht bei der photosensibilisierten Addition von Inden (**7**) an 3-Chlor-cumarin (**8**) zwar ein 1:1-Addukt, aber keine Cyclobutanverbindung. Wie weiter unten gezeigt wird, entsteht 3-[1-Chlor-indanyl-(2)]-cumarin (**6**). Interessanterweise spaltet **6** bei 180° unter nahezu quantitativer Bildung von 3-[Indenyl-(2)]-cumarin (**4**) Chlorwasserstoff ab. Die gleiche Verbindung entsteht aus dem Chlor-cyclobutan **3** beim Erhitzen auf 250°.

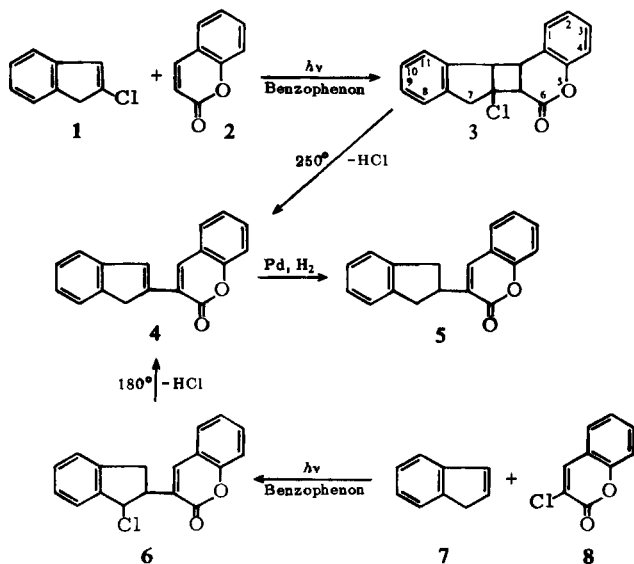
4 nimmt in Dioxan mit Pd als Katalysator bei Normaldruck nur 1 Mol. Wasserstoff auf. Es bildet sich dabei 3-[Indanyl-(2)]-cumarin (**5**).

1) Arbeitsgruppe Institut für physikalische Chemie der Kernforschungsanlage Jülich des Landes Nordrhein-Westfalen, Abt. Strahlenchemie.

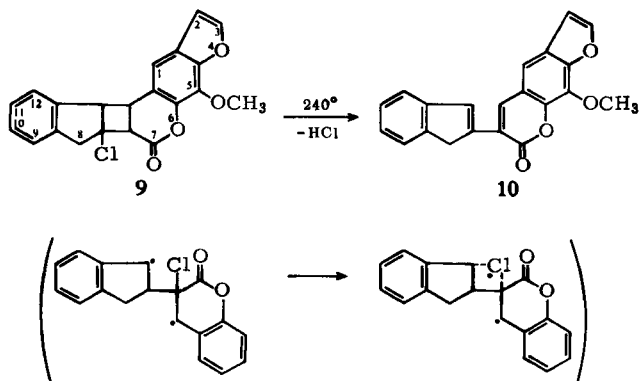
2) Als I. Mitteil. soll gelten: C. H. Krauch und W. Metzner, Chem. Ber. **98**, 2762 (1965). Die Reihe wird fortgesetzt. Vergleichende Untersuchungen mit ionisierenden Strahlen werden durchgeführt.

3) G. O. Schenck, W. Hartmann, S.-P. Mannsfeld, W. Metzner und C. H. Krauch, Chem. Ber. **95**, 1642 (1962).

4) G. O. Schenck und R. Steinmetz, Tetrahedron Letters [London] **21**, 1 (1960).



Wie 4 aus 3, so entsteht aus 9 bei 240° unter Chlorwasserstoff-Eliminierung das prächtig fluoreszierende gelbe 8-Methoxy-3-[indenyl-(2)]-psoralen (10).



Die neuartige, unter Chlorwanderung zu 6 führende Photoreaktion weist auf das Vorliegen eines Zweistufenmechanismus hin, wie er für thermische⁵⁾ und photochemische⁶⁾ C₄-Cycloadditionen gefordert wurde. Es ist denkbar, daß bei der Addition von 7 an 8 ein durch die Aromaten stabilisiertes 1.4-Biradikal entsteht. Über ein 1.3-Chlorbrückenradikal könnte hieraus unter Chlorwanderung das resonanzbegünstigte Cumarinsystem entstehen.

Über 1.2-Halogenbrückenradikale formulierte Reaktionen sind bekannt^{7,8)}.

5) a) P. D. Bartlett, L. K. Montgomery und B. Seidel, J. Amer. chem. Soc. **86**, 616 (1964); b) L. K. Montgomery, K. Schueller und P. D. Bartlett, ebenda **86**, 622 (1964); c) B. D. Bartlett und L. K. Montgomery, ebenda **86**, 628 (1964).

6) E. J. Corey, J. D. Bass, R. LeMahieu und R. B. Mitra, J. Amer. chem. Soc. **86**, 5570 (1964).

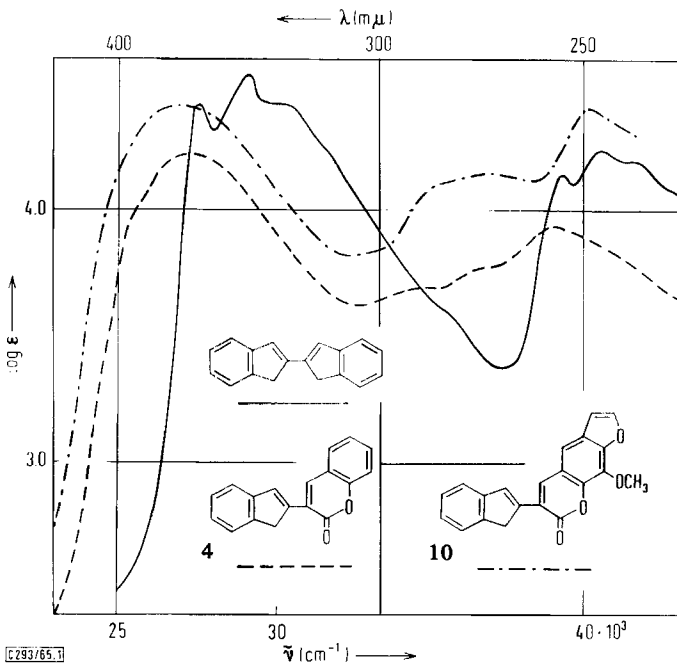
7) P. I. Abell und L. H. Piette, J. Amer. chem. Soc. **84**, 916 (1962).

8) P. S. Skell und P. D. Readie, J. Amer. chem. Soc. **86**, 3334 (1964).

Zur Struktur der neuen Verbindungen

C₄-Cycloaddukte

Wie für gesättigte δ -Lactone zu erwarten⁹⁾, liegen im IR-Spektrum der Addukte **3** und **9** die Carbonylbanden bei 1749 bzw. 1758/cm. 6-Oxo-6.6a.6b.7.11b.11c-hexahydro-indeno-[1.2-c]cyclobuta[1.2-c][1]benzopyran³⁾ und die unsensibilisiert dargestellten Photo-C₄-Cycloaddukte von Furocumarinen an Inden und Äthylvinyläther¹⁰⁾ weisen in ihren IR-Spektren die entsprechenden Carbonylbanden bei 1770/cm bzw. zwischen 1742 und 1780/cm auf. Im UV-Spektrum von **3** und **9** liegen die längstwelligsten Absorptionen gegenüber denen der Ausgangsverbindungen nach kürzeren Wellenlängen verschoben bei 35900 bzw. 35400/cm. Dies zeigt, daß in den Addukten nur noch die aromatischen Systeme bzw. in **9** das Cumaronsystem (längstwelliges Maximum in Methanol 35700/cm) vorhanden sind. Eine besondere Stütze erfahren die Cyclobutan-Strukturen von **3** und **9** durch die NMR-Spektren. Das Spektrum von **3** enthält nur Signale aromatischer (2.8–3.8 τ) und aliphatischer (5.1–6.8 τ) Protonen im Flächenverhältnis 8 : 5. Die entsprechenden Signale im Spektrum von **9** liegen bei 3.0 und 3.8 τ (aromatische Protonen) und zwischen 5.0 und 6.9 τ (aliphatische Protonen); außerdem finden sich die Signale des Furanringes bei 2.5 und 3.35 τ und das der Methoxygruppe bei 6.22 τ . Aus den nachfolgend abgehandelten Strukturen der 1.3-Diene **4** und **10** kann auf die Kopf-Kopf-Verknüpfung am Cyclobutanring geschlossen werden.



Abbild. 1. UV-Spektren von Biindenyl-(2,2'), 3-[Indenyl-(2)]-cumarin (**4**) und 8-Methoxy-3-[indenyl-(2)]-psoralen (**10**) in Äthanol

⁹⁾ R. G. J. Miller und H. A. Willis, Infrared Structural Correlation Tables, Table 4-W 4, Heyden, London 1965.

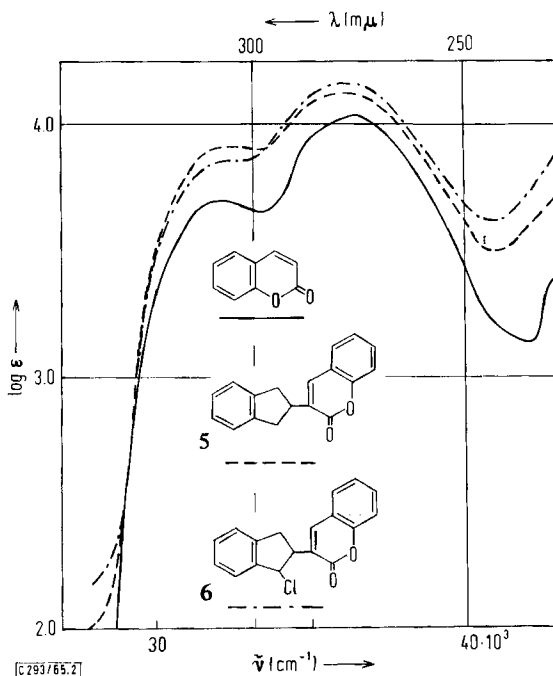
¹⁰⁾ C. H. Krauch und S. Farid, in Vorbereitung.

3-[Indenyl-(2)]-cumarine

Gegenüber den Cyclobutanen **3** und **9** ist im IR-Spektrum von **4** und **10** die Carbonylbande langwellig in den Bereich der Ausgangscumarine nach 1722 bzw. 1726/cm verschoben. **4** und **10** besitzen gegenüber Biindenyl-(2,2') langwellig verschobene, sehr ähnliche UV-Spektren (Abbild. 1). Das NMR-Spektrum von **4** enthält neben Signalen für aromatische Protonen Signale bei 2.05 (Vinyl), 2.32 (Vinyl) und 6.24 τ (Methylen) im Flächenverhältnis 1:1:2, das von **10** neben Signalen für aromatische Protonen Signale bei 1.82 (Vinyl), 2.07 (Furan-Vinyl), 2.25 (Vinyl), 2.91 (Furan-Vinyl), 5.8 (Methoxyl) und 6.12 τ (Methylen) im Flächenverhältnis 1:1:1:1:3:2. Diese Daten beweisen die 3-[Indenyl-(2)]-cumarin-Strukturen von **4** und **10**.

3-[Indanyl-(2)]-cumarine

Unter Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff geht **4** in **5** über. Die UV-Spektren von **5** und **6** stimmen mit dem der Grundverbindung Cumarin gut überein (Abbild. 2).



Abbild. 2. UV-Spektren von Cumarin, 3-[Indanyl-(2)]-cumarin (**5**) und 3-[1-Chlor-indanyl-(2)]-cumarin (**6**) in Äthanol

Im NMR-Spektrum von **5** liegen die Protonensignale bei 2.62 (Vinyl) und zwischen 6.0 und 7.4 τ (Methylen- und tert. Protonen) im Flächenverhältnis 1:5. Die 1-Stellung des Chloratoms im Indanylrest von **6** ergibt sich aus dem NMR-Spektrum der Verbindung mit Protonensignalen im Flächenverhältnis 1:1:3 bei 2.39 (Vinyl), 6.12 (Dublett, —HCCl—) und zwischen 5.8 und 7.3 τ (Methylen- und tert. Protonen). **5** und **6** besitzen daher die Struktur eines 3-[Indanyl-(2)]-cumarins.

Beschreibung der Versuche

Die Belichtungen wurden in wassergekühlten Tauchlampenapparaturen aus Glas mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner Philips HPK 125 W unter Argon ausgeführt. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Mit einem automatisch registrierenden Gitterspektralphotometer (Fa. Ing. S. Brückl, München) erfolgte die Messung der IR-Spektren in KBr. Zur Aufnahme der UV-Spektren wurde ein Beckman-DK 2-, der NMR-Spektren (Deuteriochloroform, Tetramethylsilan als innerer Standard) ein Varian-A60-Gerät verwendet.

6b-Chlor-6-oxo-6.6a.6b.7.11b.11c-hexahydro-indeno[1.2-c]cyclobuta[1.2-c][1]benzopyran (3): Eine Lösung von 4.52 g 2-Chlor-inden (1)¹¹, 4.38 g Cumarin (2) (Merck) und 1.5 g Benzophenon in 150 ccm Benzol lieferte nach 21 Stdn. Belichtung, Abziehen des Lösungsmittels und nachfolgender Chromatographie an Kieselgel mit Benzol 7.74 g (87%) farblose Kristalle vom Schmp. 160–162° (aus Petroläther/Äther).

$C_{18}H_{13}ClO_2$ (296.8) Ber. C 72.85 H 4.41 Cl 11.95

Gef. C 72.58 H 4.55 Cl 11.94 Mol.-Gew. 312 (nach Rast in Campher)

UV (Methanol) in $10^3/cm$ ($\log \epsilon$): 35.9 Sch (3.07), 36.55 (3.30), 37.4 (3.25), 38.2 (3.13).

3-[Indenyl-(2)]-cumarin (4) aus 3: Nach 10 Min. Erhitzen von 1.0 g 3 auf 250° wurden 0.63 g (72%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 243–244° (aus Benzol) erhalten.

$C_{18}H_{12}O_2$ (260.3) Ber. C 83.06 H 4.65

Gef. C 82.70 H 4.72 Mol.-Gew. 260 (osmometr. in Benzol)

UV (Äthanol) in $10^3/cm$ ($\log \epsilon$): 27.05 (4.24), 38.85 (3.94).

3-[Indanyl-(2)]-cumarin (5): 160 mg 4 in 50 ccm Dioxan nahmen mit 250 mg Pd/BaSO₄ bei Normaldruck/25° 1 Mol H₂ auf. Nach Filtrieren und Eindampfen verblieben 118 mg farblose Kristalle vom Schmp. 148–150° (aus Methanol).

$C_{18}H_{14}O_2$ (262.3) Ber. C 82.42 H 5.38

Gef. C 82.42 H 5.40 Mol.-Gew. 253 (osmometr. in Benzol)

IR: $\nu_{C=O}$ 1695/cm.

UV (Äthanol) in $10^3/cm$ ($\log \epsilon$): 32.5 (3.91), 36.6 (4.10).

3-[1-Chlor-indanyl-(2)]-cumarin (6): Nach 20stdg. Belichtung einer Lösung von 4.72 g reinem Inden (7), 7.51 g 3-Chlor-cumarin (8)¹² und 1.5 g Benzophenon in 150 ccm Benzol und Abziehen des Lösungsmittels erhielt man 4.47 g 6; farblose Kristalle aus Essigester/Petroläther. Die Substanz färbt sich ab 130° gelb und schmilzt bei 239–242° (Schmp. von 4).

$C_{18}H_{13}ClO_2$ (296.8) Ber. C 72.85 H 4.41 Cl 11.95

Gef. C 72.68 H 4.24 Cl 12.30 Mol.-Gew. 298 (osmometr. in Benzol)

IR: $\nu_{C=O}$ 1715/cm.

UV (Äthanol) in $10^3/cm$ ($\log \epsilon$): 33.0 (3.86), 36.4 (4.17).

3-[Indenyl-(2)]-cumarin (4) aus 6: 187 mg 6 lieferten unter Chlorwasserstoff-Entwicklung nach 15 Min. Erhitzen auf 180° 143 mg (95%) 4 vom Schmp. 241–243° (aus Benzol).

7b-Chlor-5-methoxy-7-oxo-7.7a.7b.8.12b.12c-hexahydro-indeno[1.2-c]cyclobuta[1.2-c][1]-benzopyrano[7.6-b]furan (9): Eine Mischung von 170 ccm Benzol, 4.52 g 2-Chlor-inden, 6.49 g 8-Methoxy-psoralen (Schmp. 145–147°) und 3.0 g Benzophenon wurde 27 Stdn. belichtet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Aufkochen mit Äther wurden 3.49 g (32%) farblose Kristalle vom Schmp. 177–178° (aus Methanol) erhalten.

¹¹ C. M. Suter und G. A. Lutz, J. Amer. chem. Soc. **60**, 1360 (1938).

¹² H. S. Halbedel und J. C. Heath, Amer. Pat. 24788824 (9. 8. 1949), C. A. **44**, 1143 a (1950).

$C_{21}H_{15}ClO_4$ (366.8) Ber. C 68.76 H 4.12 Cl 9.67
Gef. C 68.70 H 4.02 Cl 9.65 Mol.-Gew. 346 (osmometr. in Benzol)
UV (Methanol) in $10^3/cm$ ($\log \epsilon$): 35.4 Sch (3.34), 39.0 (4.11).

NMR: 2.5 (O—CH=), 3.0 (4 arom. Prot.), 3.35 (—CH=), 3.8 (1 arom. Prot.), zwischen 5.0 und 6.9 (5 aliph. Prot.) und 6.22 τ (Methoxyl).

8-Methoxy-3-[indenyl-(2)]-psoralen (10): Nach 10 Min. Erhitzen von 100 mg **9** auf 240° konnten bei 220°/10⁻² Torr 12 mg gelbe Kristalle von **10**, Schmp. 249–250°, absublimiert werden.

$C_{21}H_{14}O_4$ (330.3) Ber. C 76.36 H 4.27
Gef. C 76.40 H 4.46 Mol.-Gew. 313 (osmometr. in Benzol)

UV (Äthanol) in $10^3/cm$ ($\log \epsilon$): 27.0 (4.43), 36.0 (4.15), 40.0 (4.42).

NMR in DMSO- d_6 (vgl. S. 91).

[293/65]