

Junes Ipaktschi

## Photochemische Isomerisierung der Dibenzonorbornadiene

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 13. Dezember 1971)

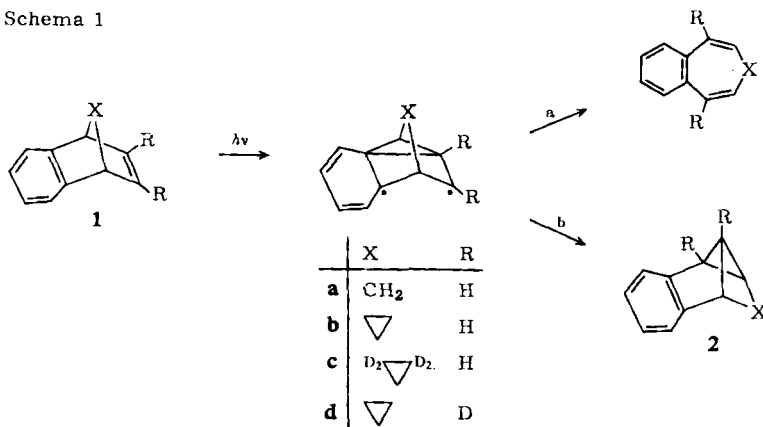
Die Dibenzonorbornadiene **3a** und **b** werden synthetisiert. Durch direkte Lichtanregung erhält man die entsprechenden Fluorene **5** bzw. **8**. Bei der Belichtung in Gegenwart von Isobutylen läßt sich das als Zwischenstufe auftretende Carben **9** abfangen. Der Mechanismus der thermischen Isomerisierung von **1c** zu **14** wird diskutiert.

### Photochemical Isomerisation of Dibenzonorbornadienes

The dibenzonorbornadienes **3a** and **b** are synthesized. The corresponding fluorenes **5** or **8** are obtained by direct irradiation. The carbene **9** is trapped as an intermediate during the photolysis in the presence of isobutene. The thermal rearrangement of **1c** to **14** and its mechanism are discussed.

Die Richtung der Photoisomerisierung der Benzobicyclo[2.2.1]heptadien-(2.5)-Derivate **1** wird entscheidend durch die Art der Brücke X bestimmt. Während bei  $X = O^{1)}$  oder  $NR^{2)}$  durch direkte Belichtung die Isomerisierung nach dem Reaktionsweg a erfolgt, erhält man in der isocyclischen Reihe über den Reaktionsweg b Ver-

Schema 1

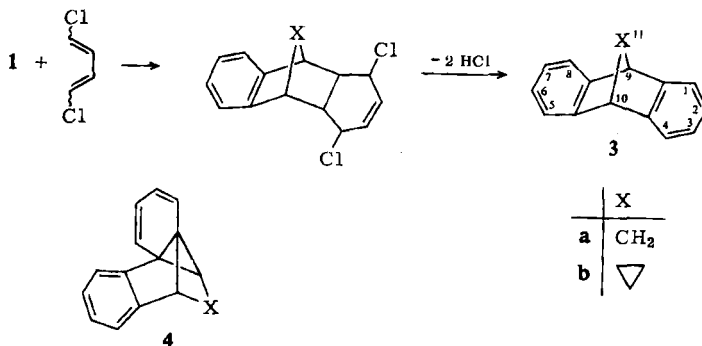


<sup>1)</sup> H. Prinzbach, P. Würsch, P. Vogel, W. Tochtermann und C. Franke, *Helv. chim. Acta* **51**, 911 (1968); G. R. Ziegler, *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 446 (1969).

<sup>2)</sup> G. Kaupp, J. Perreten, R. Leute und H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **103**, 2288 (1970); P. D. Rosso, J. Oberdier und J. S. Swenton, *Tetrahedron Letters* [London] **1971**, 3947.

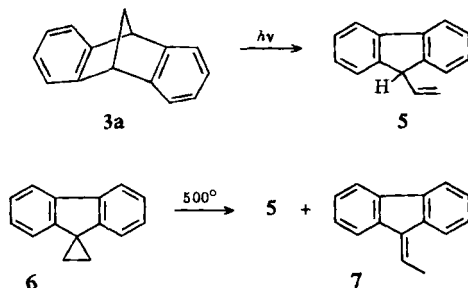
bindungen des Typs 2<sup>3)</sup>. Bei der Fortsetzung unserer Arbeiten über photochemische und thermische Isomerisierungen von Benzonorbornadienen<sup>4,5)</sup> bestrahlten wir die Dibenzonorbornadiene **3a** und **b**. Wir hofften, hier durch Arbeiten bei genügend tiefen Temperaturen das zu **2** analoge verbrückte Norcaradien **4** zu erhalten.

Die Darstellung der Dibenzonorbornadiene **3a** und **b** erfolgte mit ca. 30% Ausbeute durch Umsetzung von **1a** bzw. **b** mit dem *cis*/*trans*-Isomerengemisch von 1,4-Dichlor-butadien bei 100° und anschließende HCl-Eliminierung mit Kalium-*tert*-butylat in Tetrahydrofuran.



#### Umwandlung von **3a**

Die direkte Belichtung von **3a** wurde in Äther (500 ccm einer 10<sup>-2</sup> m Lösung) bei Raumtemperatur durchgeführt. Nach 2 Stdn. zeigte das NMR-Spektrum einen vollständigen Umsatz an. Nach der chromatographischen Aufarbeitung ergab sich mit 58% Ausbeute das 9-Vinyl-fluoren (**5**).



Diese Strukturzuordnung wurde außer durch die spektroskopischen Daten und die katalytische Hydrierung zum 9-Äthyl-fluoren besonders durch einen Vergleich

<sup>3)</sup> J. R. Edman, J. Amer. chem. Soc. **91**, 7103 (1969); B. M. Trost, J. org. Chemistry **34**, 3644 (1969); W. Eberbach, P. Würsch und H. Prinzbach, Helv. chim. Acta **53**, 1235 (1970); J. J. Tufariello und D. W. Rowe, J. org. Chemistry **36**, 2057 (1971).

<sup>4)</sup> J. Ipaktschi, Tetrahedron Letters [London] **1970**, 3183.

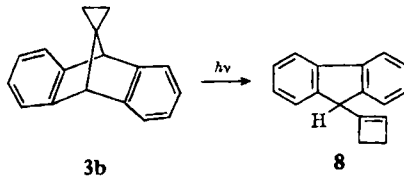
<sup>5)</sup> J. Ipaktschi, Chem. Ber. **103**, 3944 (1970).

mit einer Probe, die wir durch Gasphasen-Pyrolyse von **6** erhielten, sichergestellt. Spiro[cyclopropan-1.9'-fluoren] (**6**) ließ sich bei 500° (10 Torr, „flow“) zu einem 1 : 1-Gemisch von **5** und **7** isomerisieren, aus dem **5** durch Schicht-Chromatographie rein erhalten wurde.

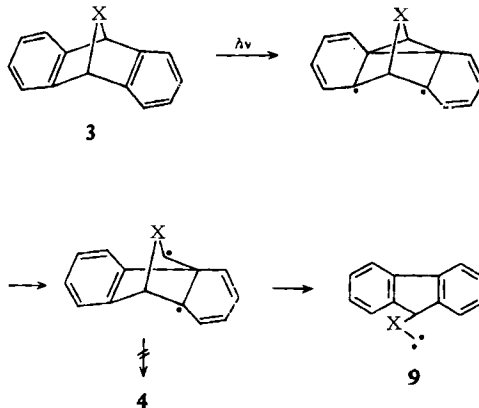
### Umwandlung von **3b**

Das Substrat **3b** ist wie **3a** bei einer Belichtung durch Pyrexglas längere Zeit beständig. Nach der 2stdg. Bestrahlung einer 10<sup>-2</sup>m Lösung in Äther mit einem Hg-Hochdruckbrenner erhielt man 54% eines Isomeren von **3b**, dem wir auf Grund der spektroskopischen Daten die Struktur des 9-[Cyclobuten-(1)-yl]-fluorens (**8**) zuordnen. Damit im Einklang zeigt das NMR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>) ein Multipllett für die arom. Protonen bei  $\tau$  2.25–3.02 (8H), ein Singulett für das olefin. Proton bei  $\tau$  4.20 (1H) und zwei weitere Singulets bei  $\tau$  5.59 (1H) und 7.75 (4H) für die aliph. Protonen<sup>6)</sup>.

Bei der katalytischen Hydrierung nahm **8** 1 Mol Wasserstoff auf und lieferte das 9-Cyclobutyl-fluoren.

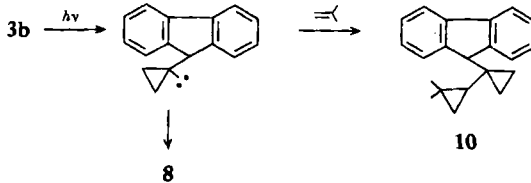


Unter Zugrundelegung eines der Photoisomerisierung von Benzonorbornadien selbst entsprechenden Primärprozesses für die Isomerisierungen von **3a** und **b** läßt sich aus den Strukturen der Photoprodukte **5** und **8** das Auftreten des Carbens **9** als reaktive Zwischenstufe vermuten.



<sup>6)</sup> Das NMR-Spektrum von **8** ist für den Cyclobuten-Teil in guter Übereinstimmung mit den entsprechenden Daten von 1-Methyl-cyclobuten-(1); *J. Shahtai* und *E. Gil-Av*, *J. org. Chemistry* **28**, 2893 (1963).

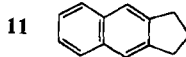
Offensichtlich ist der Ringschluß zu **4** mit so hohem Energieaufwand verbunden, daß bevorzugt **9** durch Rearomatisierung des Phenylringes gebildet wird<sup>7)</sup>. Die Abfang-Reaktion mit Isobuten stützt diese Hypothese. Durch 4stdg. Bestrahlen einer  $10^{-2}m$  Lösung von **3b** in Cyclohexan/Isobuten (ca. 4 : 1) erhielt man nach der chromatographischen Aufarbeitung neben **8** 25% eines Addukts, dem wir auf Grund der Elementaranalyse und des  $^1H$ -NMR-Spektrums die Struktur **10** zuschreiben.



Versuche, durch Bestrahlen von **3b** bei tiefer Temperatur das Norcaradien **4** zu erhalten, sind bislang ohne Erfolg geblieben.

#### Anhang: Thermische Isomerisierung von **1b**

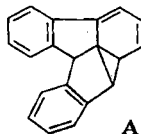
Durch Gasphasen-Pyrolyse von **1b** bei 360–400° erhielten *Criegee* und *Bastani*<sup>9)</sup> und wir<sup>5)</sup> überraschenderweise als einziges Isomeres von **1b** mit über 60% Ausbeute das 2.3-Dihydro-1*H*-benz[*f*]inden (**11**).



Für diese Reaktion wurden damals zwei Mechanismen zur Diskussion gestellt: Einmal die Umwandlung von **1b** über eine Retro-Diels-Alder-Reaktion zum Dehydrobenzol und Spiro[2.4]heptadien-(4.6)<sup>9)</sup>, zum anderen ein Reaktionsverlauf, der unter Bildung von **12** (ohne Deuterium) und anschließender Isomerisierung über ein 3a.7a-Dihydro-inden-Derivat durch Wasserstoffverschiebung zu **11** führt<sup>5)</sup>. Um zwischen diesen beiden Mechanismen zu unterscheiden, synthetisierten wir die durch Deuterium markierten Verbindungen **1c** und **d**.

Durch Umsetzen von Dehydrobenzol mit 1.1.2.2-Tetradeuterio-spiro[2.4]heptadien-(4.6), das aus Cyclopentadien und Tetradeuterioäthylenbromid hergestellt wurde, ließ sich **1c** darstellen. Das  $^1H$ -NMR-Spektrum zeigte, daß die Protonen der Cyclopropylgruppe vollständig durch Deuterium ersetzt worden sind. Ein weniger befriedigendes Ergebnis erhielten wir bei dem Versuch, die olefinischen Protonen von

<sup>7)</sup> Die photochemische Isomerisierung von Triptycen<sup>8)</sup> zu **A** ließe sich ebenfalls über einen



Carben-Mechanismus erklären.

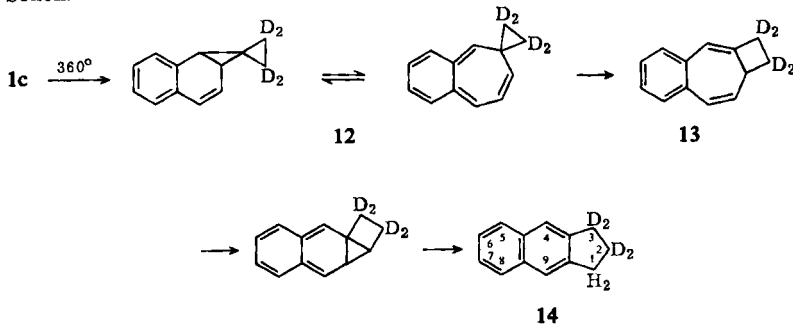
<sup>8)</sup> T. D. Walsch, J. Amer. chem. Soc. **91**, 515 (1969); N. J. Turro, M. Tobin, L. Friedman und J. B. Hamilton, J. Amer. chem. Soc. **91**, 516 (1969).

<sup>9)</sup> R. Criegee und B. Bastani, Chem. Ber. **103**, 3942 (1970).

**1b** durch Metallierung mit *n*-Butyllithium und anschließende Hydrolyse mit  $D_2O$  durch Deuterium zu ersetzen. Nach fünfmaliger Metallierung und Hydrolyse war nach Ausweis des Massenspektrums **1d** zu 43% mono-, 31% di- und zu 16% tri-deutert. Wahrscheinlich sind bei dieser Reaktion auch die Protonen der Cyclopropylgruppe teilweise durch Deuterium ersetzt worden. Das Dihydrobenz[*f*]inden, das durch Pyrolyse von **1c** erhalten wurde, besitzt laut Massenspektrum vier Deuterium-Atome.

Der Vergleich des  $^1H$ -NMR-Spektrums dieses Produktes mit dem des nicht deutertierten Dihydrobenz[*f*]indens zeigte nun, daß die Wasserstoff-Atome der  $\beta$ -Methylengruppe (die als Quintett bei  $\tau$  7.63–8.19 erscheinen) und die Protonen einer der beiden  $\alpha$ -Methylengruppen vollständig durch Deuterium ersetzt worden sind. Die aromatischen Protonen sind unverändert geblieben. Dieses Ergebnis läßt sich mit keinem der oben erwähnten Mechanismen in Einklang bringen. Hier sollten entweder die Protonen an C-4 und C-9 gegen Deuterium ausgetauscht werden, oder die  $\beta$ -Methylengruppe sollte noch ein Wasserstoff-Atom enthalten. Für die gefundene Deuterium-Verteilung gibt Schema 2 einen vernünftigen Mechanismus an:

Schema 2



Die Umwandlung **12**  $\rightarrow$  **13**, die formal eine [1,7]-Verschiebung darstellt, braucht bei  $360^\circ$  nicht synchron zu verlaufen, zumal in diesem Schritt wieder die Aromatisierungs-Energie frei wird. Auch die Pyrolyse von **1d** läßt sich nach diesem Schema deuten. Hier zeigt das  $^1H$ -NMR-Spektrum, daß die vorhandenen Deuterium-Atome in der  $\alpha$ -Stellung sitzen.

Herrn Prof. Dr. R. Criegee möchte ich für seine Anregungen und Herrn Prof. Dr. H. A. Staab für seine stetige Unterstützung danken.

## Beschreibung der Versuche

Die Belichtungsexperimente wurden in wasserfreien Lösungsmitteln bei gleichzeitigem Durchleiten von gereinigtem Stickstoff durchgeführt. Als UV-Strahlungsquelle wurde ein 450 W Hg-Hochdruckbrenner, Hanovia L 679 A, benutzt, der mit Leitungswasser gekühlt wurde. Als Filter wurden Quarz- und Pyrexglas (Filtergrenze ca. 290 nm) verwendet.

Die Pyrolyse wurde in einer zuvor mit wäßriger Natronlauge, dann mit dest. Wasser gewaschenen Ampulle durchgeführt.

9,10-Dihydro-9,10-methano-anthracen (**3a**): 28.4 g (0.2 Mol) **1a** wurden in einem Bombenrohr mit 98.5 g (0.8 Mol) 1,4-Dichlor-butadien (Isomeregemisch) und 2 g Phenyl-naphthyl-

(2)-amin 1 Woche auf 100° erhitzt. Nach Entfernen des überschüss. Dichlorbutadiens wurde der Rückstand in 800 ccm Tetrahydrofuran mit 56 g (0.5 Mol) *Kalium-tert.-butylat* 24 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die überschüss. Base wurde mit wenig Wasser zersetzt, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, das Produkt in Methylenchlorid aufgenommen und über neutrales Aluminiumoxid mit Cyclohexan chromatographiert. 10 g (26%) **3a** wurden nach Umkristallisieren aus Äthanol erhalten, Schmp. 154–155° (Lit.<sup>10)</sup>: 154.5–155.5°).

*Spiro[cyclopropan-1.11'-(9'.10'-dihydro-9'.10'-methano-anthracen)]* (**3b**): 33.6 g (0.2 Mol) **1b** wurden mit 98.5 g (0.8 Mol) *1,4-Dichlor-butadien* und 2 g *Phenyl-naphthyl-(2)-amin* 1 Woche im Bombenrohr auf 100° erhitzt. Nach Entfernen des überschüss. Dichlorbutadiens wurde wie vorstehend mit 56 g (0.5 Mol) *Kalium-tert.-butylat* behandelt und an neutralem Aluminiumoxid mit Cyclohexan/Benzol (9 : 1) chromatographiert. 13.6 g (30%) **3b** wurden erhalten: Schmp. 188–189° (aus Benzin 40–60°).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ 2.65–3.12 (m 8H); 6.31 (s 2H); 9.38 (s 4H).

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub> (218.3) Ber. C 93.53 H 6.47 Gef. C 93.48 H 6.53

#### 9-Vinyl-fluoren (**5**)

a) Aus **3a**: 1.9 g (10 mMol) **3a** wurden in 500 ccm Äther mit einem Hg-Hochdruckbrenner (Quarz-Filter) belichtet, bis nach Ausweis des NMR-Spektrums ein vollständiger Umsatz erreicht war (ca. 2 Stdn.). Destillation des Reaktionsproduktes im Kugelrohr (ca. 110°/12 Torr) und Umkristallisation aus Pentan ergab 1.1 g (58%) **5** vom Schmp. 35–36°<sup>11</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): τ 2.2–2.90 (m 8H); 4.0–4.90 (m 3H); 5.65 (d 1H, *J* = 7 Hz).

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub> (192.3) Ber. C 93.71 H 6.29 Gef. C 93.71 H 6.33  
Mol.-Gew. 192 (massenspektrometr.)

b) Aus **6**: 3.0 g **6**<sup>12</sup>) wurden bei 40°/10 Torr in einer Stickstoffatmosphäre verdampft und durch ein auf 480–510° erhitztes Glasrohr geleitet. Durch Chromatographie des Pyrolysats an Kieselgel mit Benzin (40–60°) wurde 1.0 g Produkt erhalten. Das NMR-Spektrum zeigte ein Gemisch von **5** und **7** im Verhältnis von ca. 1 : 1 an. **5** wurde durch präparative Schicht-Chromatographie mit Cyclohexan an Kieselgel rein erhalten. Der Vergleich mit dem durch Photolyse hergestellten Präparat zeigt die Identität.

*Katalytische Hydrierung von 5*: 200 mg **5** wurden in 20 ccm Benzol mit *Palladium* (10%)/*Aktivkohle* hydriert. Destillation im Kugelrohr ergab 150 mg *9-Äthyl-fluoren*, welches in allen spektroskopischen Daten mit einer authent. Probe identisch war.

*9-[Cyclobuten-(1)-yl]-fluoren* (**8**): 1.1 g (5 mMol) **3b** wurden in 550 ccm Äther mit dem Hg-Hochdruckbrenner durch ein Quarz-Filter 2 Stdn. belichtet. Abdestillieren des Äthers i. Vak. und Chromatographieren an Kieselgel mit Cyclohexan/Benzol (1 : 1) ergab 500 mg (54%) **8** vom Schmp. 80–80.5° (aus Benzin 40–60°).

IR (KBr): 1610, 1435, 735/cm.

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub> (218.3) Ber. C 93.53 H 6.47 Gef. C 93.33 H 6.46  
Mol.-Gew. 218 (massenspektrometr.)

Nach Bestrahlung von 1.1 g (5 mMol) **3b** in Äther bei –40° zeigte die NMR-spektroskopische Produktanalyse die gleiche Zusammensetzung wie oben an.

<sup>10</sup> W. R. Vaughan und M. Yashimine, J. org. Chemistry **22**, 7 (1957).

<sup>11</sup> Eine Substanz mit dieser Struktur, jedoch einem Schmp. von 78°, ist von P. P. Karpukhin und A. I. Levchenko, Zhur. Priklad. Khim. **32**, 1354 (1959), C. A. **54**, 450<sup>d</sup> (1960), beschrieben worden.

<sup>12</sup> R. Greenwald, M. Chaykovsky und E. J. Corey, J. org. Chemistry **28**, 1128 (1963).

**Hydrierung von 8:** 100 mg **8** wurden in 30 ccm Benzol mit *Palladium* (10%)/*Aktivkohle* bei Raumtemp. hydriert. Nach Umkristallisation aus Benzin (40–60°) und Sublimation bei 80°/0.01 Torr erhielt man 70 mg (70%) *9-Cyclobutyl-fluoren*, Schmp. 65–66°.

<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): τ 2.20–3.0 (m 8H); 6.22 (d, *J* = 7 Hz, 1H); 7.4–8.3 (m 7H).

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub> (220.3) Ber. C 92.68 H 7.32

Gef. C 92.41 H 7.25 Mol.-Gew. 220 (massenspektrometr.)

**Photolyse von 3b in Gegenwart von Isobuten:** 1.1 g (5 mMol) **3b** wurden in 500 ccm Cyclohexan/*Isobuten* (4 : 1) bei 0° 4 Stdn. wie oben bestrahlt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde an Kieselgel mit Cyclohexan/Benzol (1 : 1) chromatographiert. Aus dem Eluat wurden nach Entfernen des Solvens und Umkristallisieren aus Pentan 350 mg (25%) *9-[1-(2,2-Dimethyl-cyclopropyl)-cyclopropyl]-fluoren* (**10**) vom Schmp. 86–87° isoliert. Durch weitere Chromatographie wurden 300 mg **8** erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR von **10** (CCl<sub>4</sub>): τ 2.15–2.90 (m 8H); 6.65 (s 1H); 8.95–10.32 (m 13H). (Die Protonen der beiden Methylgruppen treten in diesem Multipllett bei τ 9.55 und 9.68 hervor.)

C<sub>21</sub>H<sub>22</sub> (274.4) Ber. C 91.92 H 8.08 Gef. C 92.01 H 8.03

**1.1.2.2-Tetradeuterio-spiro[2.4]heptadien-(4.6):** Zu einer Lösung von 2.3 g (0.1 g-Atom) *Natrium* in 200 ccm flüss. *Ammoniak* wurden bei –70° 7.2 g (0.11 Mol) *Cyclopentadien* gegeben. Zu der farblosen Lösung wurden unter Rühren 19.2 g (0.1 Mol) *Tetradeuterio-äthylenbromid* getropft. Das *Ammoniak* wurde zum größten Teil verdampft, der Rückstand in Äther aufgenommen und nach Trocknen mit MgSO<sub>4</sub> der Äther abdestilliert. Destillation des Rückstandes ergab 7.5 g (78%) des *Tetradeuterio-spiroheptadiens* vom Sdp<sub>100</sub> 58°.

**2.2'.3'.3'-Tetradeuterio-spiro[2.3-benzo-norborenen-7.1'-cyclopropan]** (**1c**): Aus 7.5 g (78 mMol) *1.1.2.2-Tetradeuterio-spiro[2.4]heptadien-(4.6)* und 23.8 g (0.1 Mol) *1-Chlor-2-jod-benzol* wurden nach einer in Lit.<sup>5)</sup> beschriebenen Vorschrift 6.7 g (50%) **1c** vom Schmp. 42–43° (Lit.<sup>5)</sup>: 42–43°) erhalten.

**Deuterierung von 1b zu 1d:** Zu einer Lösung von 0.13 Mol *n-Butylnatrium* in 500 ccm Pentan (olefinfrei) wurden 10.7 g (0.06 Mol) **1b** in 150 ccm Pentan gegeben und 12 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Mit 3 ccm D<sub>2</sub>O wurde vorsichtig hydrolysiert. Das Pentan wurde nach Trocknen über MgSO<sub>4</sub> i. Vak. entfernt und der Rückstand aus Pentan umkristallisiert. Nach 5maliger Metallierung und Hydrolyse erhielt man 8.0 g (74%) **1d** vom Schmp. 41.5 bis 42°, das nach Ausweis des Massenspektrums zu 43% mono-, 30.5% di-, 16% tri- und 3.2% tetra-deutert war.

**Pyrolyse von 1c:** 1.0 g **1c** wurden in einer evakuierten Ampulle bei 360° pyrolysiert. Man erhielt 500 mg *2.2.3.3-Tetradeuterio-1H-benz[f]inden* (**14**) vom Schmp. 94–95° (Lit.<sup>5)</sup>: 95–96°). Massenspektrometr. Mol.-Gew. 172 (M<sup>+</sup>). – NMR (CCl<sub>4</sub>): τ 2.3–2.8 (m 6H); 7.10 (breites s, 2H).

**Pyrolyse von 1d:** 1.0 g **1d** wurden wie oben in einer Ampulle bei 360° pyrolysiert. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des hierdurch gewonnenen *Dihydrobenz[f]indens* zeigte folgende Deuterium-Verteilung an: Im aromatischen Kern 0.2 Deuterium, in der α-Methylengruppe 1.5 Deuterium, in der β-Methylengruppe ca. 0.1 Deuterium.

[477/71]