

Photoreversibler Wasserstofftransfer an verbrückten Chlorkohlenwasserstoffen als Konkurrenzschritt zur $\pi\sigma \rightarrow 2\sigma$ -Reaktion

Harun Parlar, Siegmar Gäb, Emmanuel Lahaniatis und Friedhelm Korte*

Institut für Chemie der Technischen Universität München-Weihenstephan,

D-8050 Freising-Weihenstephan, Am Löwentor*, und

Institut für Ökologische Chemie der Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung mbH München, D-8051 Attaching

Eingegangen am 16. April 1975

Bei der sensibilisierten Bestrahlung von 4,5,6,7,8,8-Hexachlor-2,3,3a,4,7,7a-hexahydro-4,7-methano-1,3-indendicarbonsäure-dimethylester (**1**) konnte gezeigt werden, daß neben der für diese Substanzklasse typischen $\pi\sigma \rightarrow 2\sigma$ -Reaktion auch intramolekular verlaufende reversible Wasserstoffverschiebungen möglich sind. Tieftemperaturbestrahlungen von **1** führten zu dem Ergebnis, daß das intramolekulare Wasserstofftransferprodukt **5** unterhalb -30°C als einziges Photoprodukt entsteht. Die Photoisomerisierungsprodukte **2**, **3** und **4**, die erst ab -30°C in einer $\pi\sigma \rightarrow 2\sigma$ -Reaktion gebildet werden, deuten darauf hin, daß die Reaktion über die biradikalischen Zwischenstufen **2a**, **3a** und **4a** abläuft. Bei der Bestrahlung von **5** wurden die Ausgangsverbindung **1** und die Photoisomerisierungsprodukte **2**, **3** und **4** erhalten.

The Photoreversible Hydrogen Shift: A Competitive Reaction for the $\pi\sigma \rightarrow 2\sigma$ Isomerization of Bridged Chlorinated Hydrocarbons

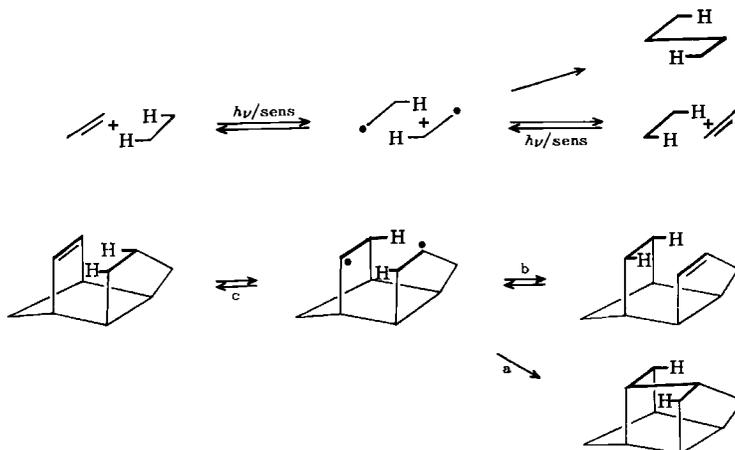
In the sensitized irradiation of dimethyl 4,5,6,7,8,8-hexachloro-2,3,3a,4,7,7a-hexahydro-4,7-methano-1,3-indenedicarboxylate (**1**) intramolecular reversible hydrogen shifts are possible besides the $\pi\sigma \rightarrow 2\sigma$ reactions typical for this class of substances. Irradiation of **1** at low temperatures showed that below -30°C **5** is the only photoproduct. The photoisomerization products **2**, **3**, and **4**, which arise by a $\pi\sigma \rightarrow 2\sigma$ reaction only above -30°C , suggest that the reaction proceeds *via* the biradical intermediates **2a**, **3a**, and **4a**. The parent compound **1** and the photoisomerization products **2**, **3**, and **4** are obtained by irradiation of **5**.

In der Reihe der Gruppenübertragungen sind zahlreiche synchron verlaufende suprafaciale Verschiebungen zweier Wasserstoffatome von gesättigten auf ungesättigte Systeme bekannt, wenn die sterischen Voraussetzungen dafür günstig sind¹⁻³). Bei einem nicht-konzertierten Prozeß dagegen besteht die Möglichkeit, daß sich die im ersten Schritt der Reaktion gebildeten Radikale entweder durch Rekombination oder durch Verschiebung eines zweiten Wasserstoffatoms unter Bildung einer neuen Doppelbindung stabilisieren. Prinzipiell darf man für das so gebildete Alken-Alkan-Paar auch die Rückreaktion zu den entsprechenden Ausgangsverbindungen erwarten.

¹) E. J. Corey, D. J. Pasto und W. L. Mock, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 2957 (1961).

²) K. Mackenzie, J. Chem. Soc. **1965**, 4646.

³) S. Hünig, H.-R. Müller und W. Thier, Angew. Chem. **77**, 368 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **4**, 271 (1965).



Es ist bekannt, daß Methanoindanderivate bei sensibilisierter UV-Bestrahlung zu ihren verbrückten Photoisomeren reagieren⁴⁻⁶. Dieser Prozeß, der sich formal als (1,3)_s-sigmatrope Wasserstoffverschiebung darstellen läßt, wird als $\pi \rightarrow 2\sigma$ -Reaktion bezeichnet⁷), da sie sich mechanistisch von einem Synchronprozeß unterscheidet. Die durch Triplettenergieübertragung angeregte Doppelbindung abstrahiert ein in der Nähe befindliches Wasserstoffatom unter Aufrichtung einer C-C-Bindung (Reaktionsweg a). Die Übertragung des zweiten Wasserstoffatoms (Reaktionsweg b) wurde in der Reihe der chlorierten Methanoindanderivate bereits erwähnt⁸⁻¹⁰). Durch unsere jüngsten Untersuchungen wird erstmals der experimentelle Nachweis für Reaktionsweg c erbracht.

Die Bestrahlung von 4,5,6,7,8,8-Hexachlor-2,3,3a,4,7,7a-hexahydro-4,7-methano-1,3-indendicarbonsäure-dimethylester (**1**) in Aceton ergibt bei -70°C ausschließlich 4,5,6,7,8,8-Hexachlor-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-4,7-methano-1,3-indendicarbonsäure-dimethylester (**5**), der bei Temperaturen oberhalb -30°C zur Ausgangsverbindung **1** photoisomerisiert¹¹). Die Isolierung der Verbindungen **2**, **3** und **4**, die sich formal auch als (2 \rightarrow 5)-, (1 \rightarrow 5)- und (1 \rightarrow 6)-Verbrückungsprodukte von **1** und **5** beschreiben lassen, deutet auf die Existenz der biradikalischen Zwischenstufen **2a**, **3a** und **4a** hin. Inwieweit **1** und **5** zur Bildung der Zwischenstufen beitragen, ist nicht bekannt. Die reversible Photoreaktion (**1** \rightleftharpoons **5**) läßt sich mit Aceton und Acetophenon sensibilisieren. Dagegen kann der Triplettenergietransfer durch angeregtes Benzophenon ($E_T = 69.2$ kcal/mol) nicht vollzogen werden. Daraus ergibt sich, daß die energieärmsten Triplettzustände von **1** und **5** zwischen 69.2 und 76.3 kcal/mol liegen. Die Quantenausbeuten der Bildung von **1** bzw. **5** wurden in Dioxan/Acetophenon bei 20°C in Totalabsorption gemessen. Die Ergebnisse ($\Phi_{1 \rightarrow 5} = 1.98 \cdot 10^{-2}$ und $\Phi_{5 \rightarrow 1} = 0.04 \cdot 10^{-2}$) deuten darauf hin, daß das Photogleichgewicht zugunsten der

⁴) H.-D. Scharf, *Tetrahedron* **23**, 3057 (1967).

⁵) H.-M. Fischler und F. Korte, *Tetrahedron Lett.* **32**, 2793 (1969).

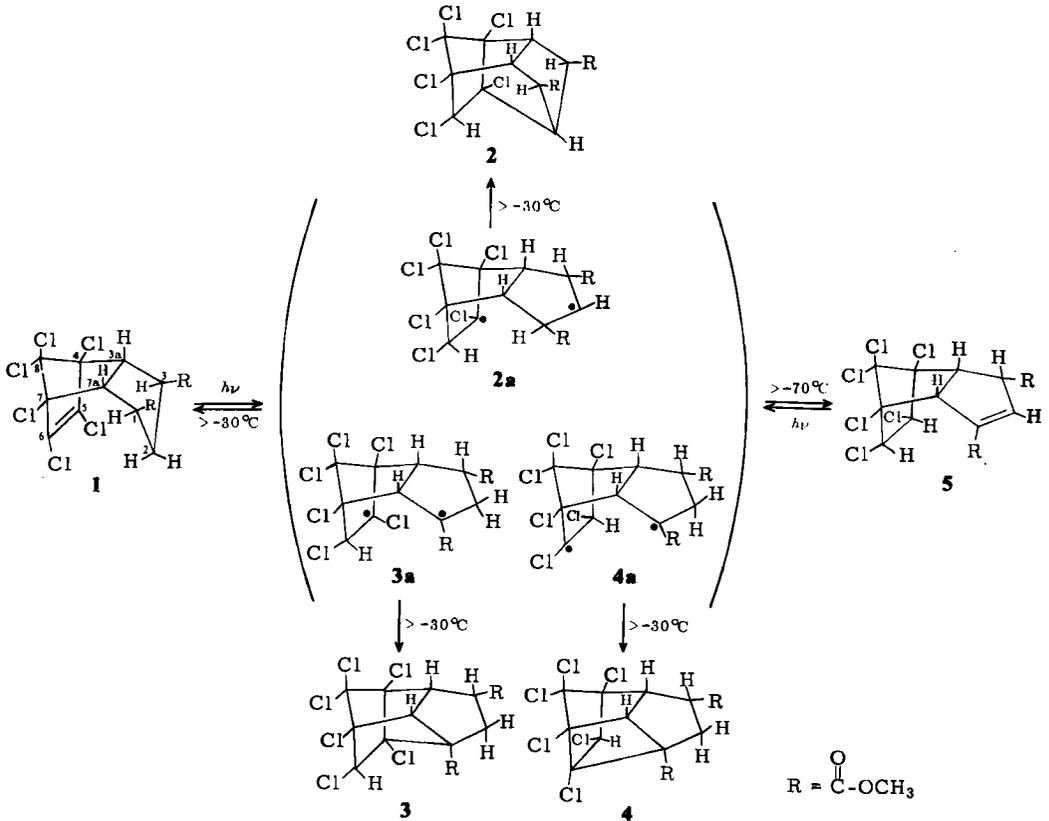
⁶) L. Vollner, H. Parlar, W. Klein und F. Korte, *Tetrahedron* **27**, 501 (1971).

⁷) H.-D. Scharf, *Fortschr. Chem. Forsch.* **11**, 216 (1969).

⁸) S. Gäb, Dissertation, Univ. Bonn 1972.

⁹) G. W. Ivie, J. R. Knox, S. Khalifa, J. Yamamoto und J. E. Casida, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **7**, 376 (1972).

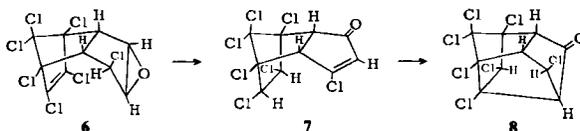
¹⁰) J. R. Knox, S. Khalifa, G. W. Ivie und J. E. Casida, *Tetrahedron* **29**, 3869 (1973).



Verbindung 5 verschoben ist. Mit diesem Ergebnis steht die Messung der Zeitabhängigkeit der Konzentration von 1 und 5 bei der Bestrahlung in Aceton (Abb. 1) in Einklang.

Oberhalb von -30°C lassen sich zusätzlich Photoproducte nachweisen, die durch Reaktion mit dem Lösungsmittel entstehen. Aus der Reihe dieser Verbindungen sind besonders die Photohydrierungsprodukte 12 und 13 hervorzuheben¹²⁾, deren Bildung von 5 über eine 1,2-biradikalische Zwischenstufe erfolgen dürfte. Nach der Bestrahlung von 5 in $[\text{D}_6]$ Aceton wurden die Verbindungen 9 und 10 isoliert. Die Befunde der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie sprechen eindeutig für die Deuterierung der 2,3-Indendoppelbindung. Die angeregte Doppelbindung in 5 ist demnach im Gegensatz zur chlorierten Doppelbin-

¹¹⁾ Ein ähnliches Verhalten zeigt das Epoxid 6, das unterhalb -10°C glatt zu der α,β -ungesättigten Verbindung 7 reagiert (Reaktionsweg b). Dieses Produkt bildet erst oberhalb -10°C im UV-Licht das cyclische Keton 8 (Reaktionsweg a). Die Rückreaktion (Reaktionsweg c) wurde nicht beobachtet.



¹²⁾ 12 und 13 entstehen auch bei der katalytischen Hydrierung von 5 im Verhältnis 20 : 1.

dung in 1 in der Lage, intermolekular Deuteriumatome bzw. im Falle von [H₆]Aceton Wasserstoffatome aus dem Lösungsmittel zu abstrahieren.

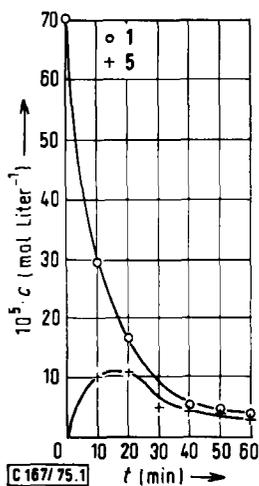


Abb. 1

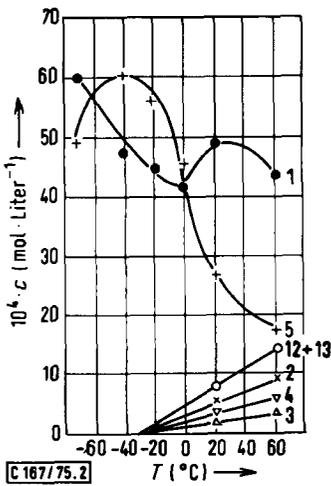


Abb. 2

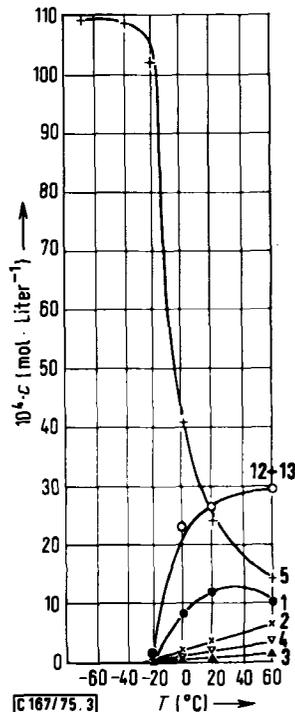
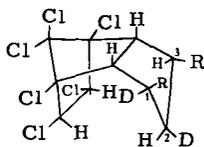


Abb. 3

Abb. 1. Zeitabhängigkeit der Konzentration von 1 und 5 bei der Bestrahlung von 1 in Aceton bei 20°C

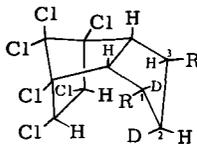
Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der Konzentration (in 10⁻⁴ mol/Liter) der Ausgangsverbindung und der entstehenden Photoprodukte nach 2stdg. Bestrahlung von 1 in Aceton

Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der Konzentration (in 10⁻⁴ mol/Liter) der Ausgangsverbindung und der entstehenden Photoprodukte nach 2stdg. Bestrahlung von 5 in Aceton



9

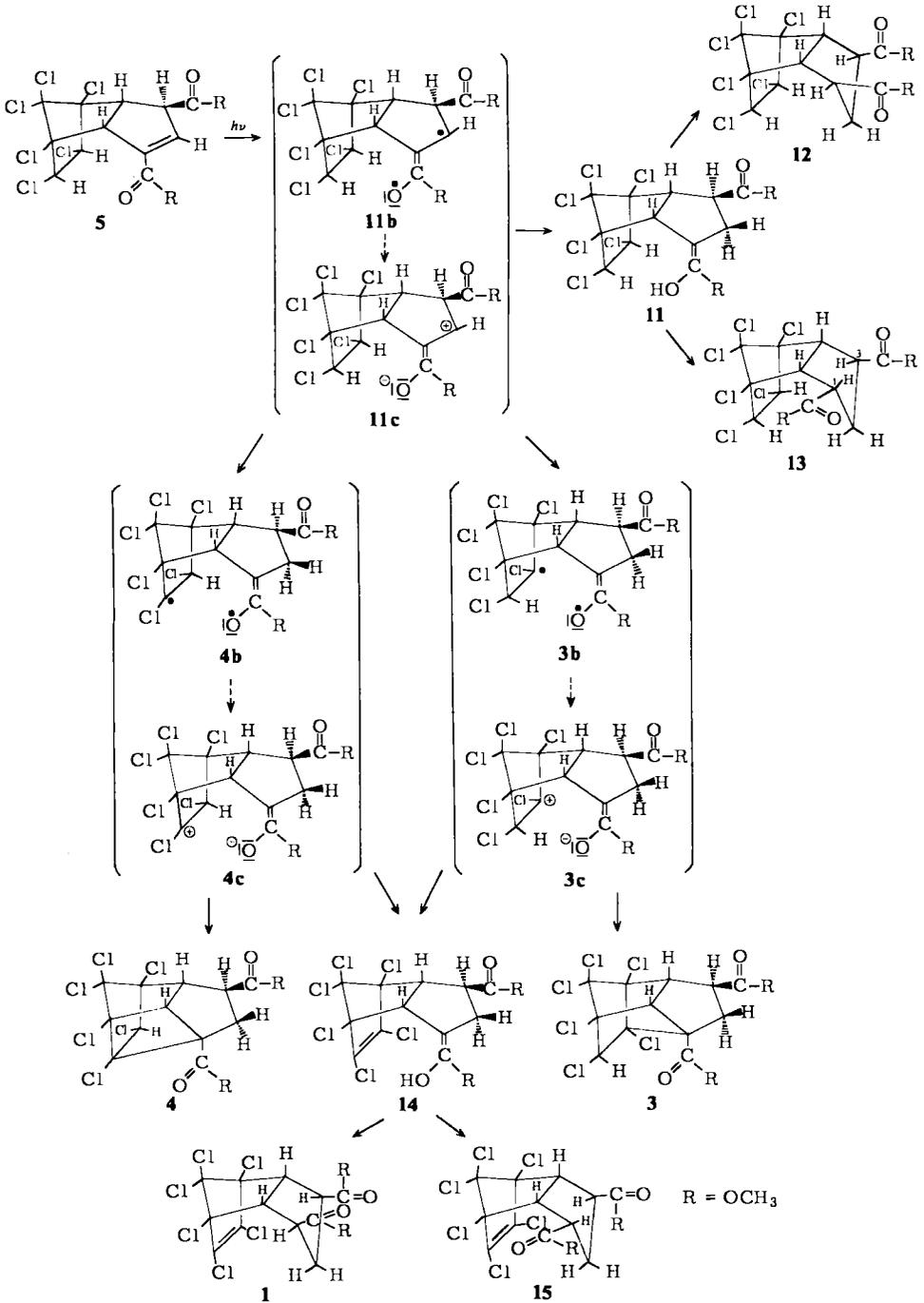
R = CO₂CH₃



10

Als denkbare Alternative zu diesem Mechanismus kann die Reaktion von 5 über die 1,4-biradikalische Zwischenstufe 11b¹³⁾ oder das Zwitterion 11c zu 11 diskutiert werden,

¹³⁾ 1,4-Biradikalische Zwischenstufen werden hauptsächlich bei der Photohydrierung α,β-ungesättigter Ketone diskutiert.



der Enolform von **12** bzw. **13**. In diesem Falle müßte auch mit der Existenz der Zwischenstufen **3b** oder **3c** bzw. **4b** oder **4c** gerechnet werden, aus denen sowohl die Photoisomerisierungsprodukte **3** und **4** als auch die beiden isomeren Diester **1** und **15**, die aus der Enolform **14** hervorgehen, gebildet werden könnten. Ein Argument gegen die Zwischenstufen **3b**, **3c**, **4b** und **4c** kann darin gesehen werden, daß bei der Bestrahlung von **5** nur die Verbindung **1**, nicht aber das Gemisch **1** und **15** entsteht.

Bestrahlungen von **1** bzw. **5**, die unter den gleichen Bedingungen durchgeführt wurden, liefern Hinweise dafür, daß die verbrückten Isomeren **2**, **3** und **4** bevorzugt aus **1** gebildet werden (vgl. dazu Abb. 2 und 3). Mit zunehmender Temperatur konkurriert die Photohydrierung von **5** erfolgreich mit der Rückreaktion zu **1** (Reaktionsweg c) und der Photoisomerisierung zu **2**, **3** und **4** (Reaktionsweg a).

Experimenteller Teil

IR-Spektren (in KBr): Perkin-Elmer-Spektralphotometer 577. — $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (in CDCl_3 gegen TMS ($\tau = 10$) als internen Standard): Perkin-Elmer R32-Spektrometer (90 MHz). — Massenspektren: LKB 9000S, Ionisierungsenergie 70 eV. — Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. — Die Analysen wurden vom Mikroanalytischen Laboratorium der Firma Pascher, Bonn, durchgeführt.

Die Spektren der Verbindungen **1**, **2**, **3**, **4**, **5**, **12** und **13** wurden in einer früheren Arbeit ausführlich diskutiert¹⁴⁾. Die Verbindungen **9**, **10**, **12** und **13** fragmentieren analog. In allen Spektren fehlt die Peakgruppe des Molekül-Ions (Tab.).

Tab. Charakteristische MS-Daten der Verbindungen **9**, **10**, **12** und **13**^{a)}

Fragment-Ion	9 (10)			Fragment-Ion	12 (13)	
	<i>m/e</i>	Rel. Intensität	Zahl der Chloratome		<i>m/e</i>	Rel. Intensität
M^+	458	0 (0)	6	M^+	456	0 (0)
$(\text{M} - \text{OCH}_3)^+$	427	11 (6)	6	$(\text{M} - \text{OCH}_3)^+$	425	11 (6)
$(\text{M} - \text{Cl})^+$	423	36 (48)	5	$(\text{M} - \text{Cl})^+$	421	36 (48)
$(\text{M} - \text{HCl} - \text{OCH}_3)^+$	391	21 (3)	5	$(\text{M} - \text{HCl} - \text{OCH}_3)^+$	389	21 (3)
$(\text{M} - \text{HCl} - \text{Cl} - \text{DCO}_2\text{CH}_3)^+$	326	14 (5)	4	$(\text{M} - \text{HCl} - \text{Cl} - \text{HCO}_2\text{CH}_3)^+$	325	14 (5)
$(\text{M} - 2\text{HCl} - \text{Cl} - \text{DCO}_2\text{CH}_3)^+$	290	40 (13)	3	$(\text{M} - 2\text{HCl} - \text{Cl} - \text{HCO}_2\text{CH}_3)^+$	289	40 (13)
$\text{CH}_3 - \text{O} - \text{C} \equiv \text{O}^+$	59	100 (100)	0	$\text{CH}_3 - \text{O} - \text{C} \equiv \text{O}^+$	59	100 (100)

^{a)} Die *m/e*-Werte der Fragment-Ionen beziehen sich auf den ersten Peak (^{35}Cl) des jeweiligen Isotopenmusters.

Die UV-Bestrahlungen erfolgten mit einer Quecksilberhochdrucklampe Philips HPK 125 durch Pyrexfilter. Es wurden Bestrahlungsgefäße mit einem Volumen von 100 bis 200 ml verwendet. Die quantitative Auswertung der Bestrahlungsexperimente wurde mit einem Carlo-Erba-Gas-

¹⁴⁾ S. Gäb, H. Parlar und F. Korte, *Tetrahedron* **30**, 1145 (1974). Wir berichteten, daß nach der Bestrahlung von **1** in Aceton Verbindung **13** isoliert werden konnte, für deren Entstehungsweg formal eine *trans*-Hydrierung der chlorierten Doppelbindung angenommen wurde. Durch katalytische Hydrierung von **5** konnte jedoch gezeigt werden, daß neben dem Hauptprodukt **12** die Verbindung **13** mit ca. 5% Ausbeute entsteht. Das bedeutet aber, daß **12** und **13** Folgeprodukte von **5** mit einer *endo-cis*-Anordnung der H-Atome an C-5 und C-6 sind. Nach Photohydrierung der Indendoppelbindung befindet sich in **13** die Estergruppierung an C-1 in der *endo*-Position.

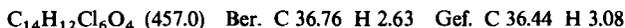
chromatographen Modell 2200 durchgeführt (Detektor: FID; Glaskolonne: Länge 1.5 m, Durchmesser 2.2 mm; Säulenmaterial: 1% OV 1 auf Chromosorb W-AW-DMCS 80–100 mesh; Säulentemp.: 220°C).

Zur Bestimmung der Quantenausbeuten wurde eine Apparatur verwendet, bei der die Lichtstromregelung des monochromatischen Lichtstrahls mit einer Photodiode über einen Impedanzwandler erfolgte. Damit konnte die Fehlergrenze bei der Messung des Quantenstroms auf $\pm 0.6\%$ gesenkt werden¹⁵⁾.

Als Lichtquelle in Verbindung mit dem High Intensity Monochromator (Bausch & Lomb) diente eine XBO 450 W-4, die mit dem Vorschaltgerät TNX 450 (Heinzinger) betrieben wurde. Für die Messungen wurde eine Quarzküvette QS 110 (Hellma) mit 10 mm Schichttiefe verwendet, die sich in einem thermostatisierten Küvettenhaus befand.

Unter Berücksichtigung eines absoluten Fehlers von $\pm 3\%$ bei der Bestimmung der Quantenausbeute des Eisenoxalataktinometers, der Reproduzierbarkeit von $\pm 0.6\%$ bei der Messung des Quantenstroms und von $\pm 3\%$ bei den gaschromatographischen Konzentrationsbestimmungen sollte angenommen werden, daß die angegebenen Quantenausbeuten nicht mehr als 10% vom wahren Wert abweichen.

4,5,6,7,8,8-Hexachlor-2,3,3a,4,7,7a-hexahydro-4,7-methano-1,3-indencarbonsäure-dimethylester (1): 15 g Dicarbonsäure¹⁶⁾ wurden in Methanol gelöst und mit äther. Diazomethanlösung versetzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde aus Hexan umkristallisiert. Ausb. 12 g (60%). Schmp. 149°C.



4,5,6,7,8,8-Hexachlor-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-4,7-methano-1,3-indencarbonsäure-dimethylester (5): Die Lösung von 2 g 1 in 200 ml Aceton wurde 30 min mit gereinigtem und getrocknetem Stickstoff entlüftet und 30 min bei 20°C mit einer Quecksilberhochdrucklampe (HPK 125 W) durch Pyrexglas bestrahlt. Nach der Bestrahlung wurde die Reaktionsmischung vom Lösungsmittel befreit. Die Trennung von 5 erfolgte durch Chromatographie an Kieselgel (Kieselgel, Merck, Korngröße 0.2–0.06 mm). Eluiert wurde mit Petroläther/Essigester/Methanol (40 : 3 : 1). Ausb. 600 mg (30%). Schmp. 191°C.



4,5,6,7,8,8-Hexachlor-1-endo,2-exo-dideuterioperhydro-4,7-methano-1-exo,3-exo-indencarbonsäure-dimethylester (9): 400 mg 5 wurden in 100 ml [D₆]Aceton (Deuterierungsgrad 99.5%) gelöst, mit gereinigtem und getrocknetem Stickstoff entlüftet und bei 20°C mit einer Quecksilberhochdrucklampe (HPK 125 W) durch Pyrexglas 50 min bestrahlt. Das Gemisch¹⁷⁾ wurde an Kieselgel chromatographiert (Kieselgel, Merck, Korngröße 0.2–0.06 mm). Eluiert wurde mit Petroläther/Essigester/Methanol (40 : 3 : 1). Ausb. 35 mg (8.7%). Schmp. 94–95°C.

¹H-NMR: 2H (5-H, 6-H, $\tau = 5.37$, s); 2H (3a-H, 7a-H, 6.19–6.22, dd); 6H (2OMe, 6.30, s); 1H (3-H, 6.90–7.20, m); 1H (2-H, 7.30–7.50, d); $J_{3,3a} = 2.5$ Hz, $J_{3,7a} = 1.5$ Hz. – IR: $\nu_{C=O} = 1720$ cm⁻¹.



4,5,6,7,8,8-Hexachlorperhydro-4,7-methano-1-exo,3-exo-indencarbonsäure-dimethylester (12): In einem Hydriergesäß wurden 100 mg 5 in 25 ml Methanol p. a. gelöst, zwei Spatelspitzen Palladium-

¹⁵⁾ W. Steven, Dissertation, Univ. Bonn 1974.

¹⁶⁾ K. H. Büchel, A. E. Ginsberg und R. Fischer, Chem. Ber. 99, 421 (1966).

¹⁷⁾ Das Gemisch enthält u. a. ca. 8% 4,5,6,7,8,8-Hexachlor-1-exo,2-endo-dideuterioperhydro-4,7-methano-1-endo,3-exo-indencarbonsäure-dimethylester (10). – ¹H-NMR: 1H (6-H, $\tau = 4.50$, d); 1H (5-H, 5.35, d); 2H (3a-H, 7a-H, 6.18–6.32, m); 3H (OMe, 6.20, s); 3H (OMe, 6.24, s); 1H (3-H, 6.90, m); 1H (2-H, 7.70); $J_{3,3a} = 2.4$ Hz; $J_{3,7a} = 1.5$ Hz; $J_{5,6} = 9$ Hz. – IR: $\nu_{C=O} = 1730, 1710$ cm⁻¹.



Aktivkohle hinzugefügt und unter Rühren mit Wasserstoff hydriert. Nach Beendigung der Wasserstoffaufnahme (ca. 60 min) wurde das Reaktionsgemisch vom Katalysator getrennt, das Lösungsmittel abdestilliert und das Substanzgemisch ¹⁸⁾ an Kieselgel chromatographiert (Kieselgel, Merck, Korngröße 0.2–0.06 mm). Eluiert wurde mit Petroläther/Essigester/Methanol (40:3:1). Ausb. 65 mg (65%). Schmp. 95°C (Zers.).

¹H-NMR: 2H (5-H, 6-H, $\tau = 5.37$, s); 2H (3a-H, 7a-H, 6.19–6.22, dd); 6H (2OMe, 6.30, s); 2H (1-H, 3-H, 6.90–7.20, m); 2H (2-H, 2-H', 7.30–8.00, m); $J_{1,3a} = 1.5$ Hz, $J_{1,7a} = 2.5$ Hz. – IR: $\nu_{C=O} = 1720$ cm⁻¹.

C₁₄H₁₄Cl₆O₄ (459.0) Ber. C 36.60 H 3.05 Cl 46.41 Gef. C 36.77 H 3.22 Cl 46.02

¹⁸⁾ Gleichzeitig entsteht in ca. 5% Ausb. 4,5,6,7,8,8-Hexachlorperhydro-4,7-methano-1-endo,3-exo-indendicarbonsäure-dimethylester (13). – ¹H-NMR: 1H (6-H, $\tau = 4.50$, d); 1H (5-H, 5.35, d); 2H (3a-H, 7a-H, 6.18–6.32, m); 3H (OMe, 6.20, s); 3H (OMe, 6.24, s); 4H (1-H, 2-H, 2-H', 3-H, 6.65–7.90, m); $J_{5,6} = 9$ Hz, $J_{3,3a} = 2.4$ Hz, $J_{3,7a} = 1.5$ Hz. – IR: $\nu_{C=O} = 1730, 1710$ cm⁻¹.

C₁₄H₁₄Cl₆O₄ (459.0) Ber. C 36.60 H 3.05 Cl 46.41 Gef. C 36.75 H 3.16 Cl 46.09

[167/75]