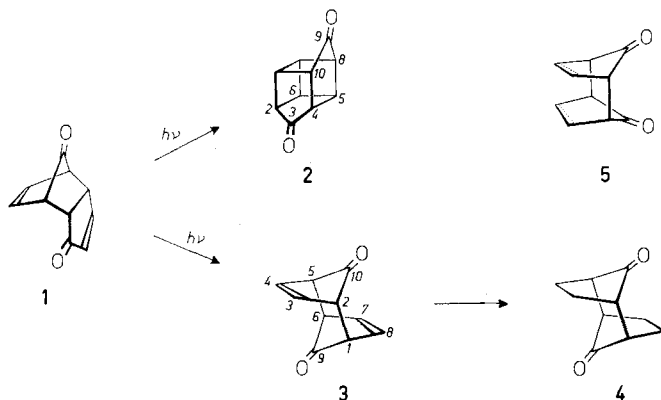


35. Photochemische Reaktionen

39. Mitteilung [1]

Photochemische Umwandlungen von *endo*-Tricyclo[4.3.1^{2,5}.0]-decadien-(3,8)-dion-(7,10) und *cis*-8,9-Dihydroindenon^{1a)}von E. Baggiolini [2], E. G. Herzog [3], S. Iwasaki, R. Schorta und K. Schaffner
(3. IX. 66)

1. UV.-Bestrahlung von *endo*-Tricyclo[4.3.1^{2,5}.0]decadien-(3,8)-dion-(7,10) (1). – Die Ausbildung von Pentacyclo[5.3.0.0^{2,6}.0^{4,10}.0^{5,8}]decan (Bisdesoxo-2) und diversen Derivaten dieses Kohlenwasserstoffs durch intramolekulare Photocycloaddition von *endo*-Tricyclo[4.3.1^{2,5}.0]decadien-(3,8) (Bisdesoxo-1) bzw. dessen Abkömmlingen ist bereits verschiedentlich beschrieben worden [4]. In analoger Weise cyclisierte sich auch das Cyclopentadienon-Dimere **1** (UV.: $\lambda_{max} = 224$ und 322 nm, $\epsilon = 6700$, 37) [5]^{1b)}, sowohl bei der $\pi \rightarrow \pi^*$ - oder $n \rightarrow \pi^*$ -Lichtanregung des konjugierten Cyclopentenon-Chromophors (Absorption der Wellenlängen 253,7 nm bzw. 313 nm und höherer) als auch bei der Sensibilisierung mit Acetophenon, zum gesättigten Diketone **2** (Formelschema 1). Die Umsetzung war u. a. stets von der Ausbildung schwerlös-



Formelschema 1

lichen Materials (vermutlich Produkten intermolekularer Additionsprozesse, vgl. dazu [4b]) begleitet, dessen Anteil mit steigender Konzentration der Reaktionslösungen (Benzol, Dioxan oder Äthanol) zunahm. In den Versuchen mit direkter Lichtanregung, nicht aber in der Triplett-sensibilisierten Umsetzung, trat zusätzlich eine parallel ab-

^{1a)} Anmerkung der Redaktion: Nach den IUPAC-Regeln sollte die Bezeichnung lauten: *cis*-3a,7a-Dihydroindenon; auf Wunsch der Autoren wurde die von ihnen benutzte Numerierung hier belassen.

^{1b)} Die Verbindung **1** war vor der Veröffentlichung ihrer Herstellung durch DEPUY *et al.* [5a] bereits auch in unserem Laboratorium auf ähnliche Weise synthetisiert worden [3]. Für den Beweis der *endo*-Anordnung vgl. [5b].

laufende Umlagerung von **1** zum symmetrischen Strukturisomeren **3** ein. Das qualitativ gleiche Reaktionsbild ergab sich auch bei der Bestrahlung von **1** in *kristalliner Form* mit Licht > 310 nm. Während bei $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung das Ausmass der beiden Reaktionen $\mathbf{1} \rightarrow \mathbf{2}$ und $\mathbf{1} \rightarrow \mathbf{3}$ ungefähr gleich war, verschob sich das Verhältnis bei $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung stark zugunsten der Cycloaddition ($\mathbf{2} : \mathbf{3} \sim 10\text{--}15 : 1$).

Die Struktur des neuen gesättigten Photoproduktes, Pentacyclo[5.3.0.0.2⁶.0.4¹⁰.0.6⁵.8]-decandion-(3,9) (**2**), wurde auf Grund seiner Spektraldaten und aus Analogie zu den bereits erwähnten ähnlichen Photocycloadditionen²⁾ getroffen. Die Verbindung zeigt im IR.-Spektrum eine intensive Fünfringketon-Bande bei 1760 cm^{-1} nebst zwei sehr schwachen Banden bei 1698 und 1742 cm^{-1} ³⁾. Im NMR.-Spektrum von **2** treten bei $\delta = 2,8$ und $3,4$ zwei komplex strukturierte Vierprotonen-Multiplettsignale auf. Mittels Spin-Entkopplung⁴⁾ gelang es, das bei höherer Feldstärke liegende Multiplett in zwei scharfe, nicht mehr sichtbar aufgesplittete Signale von je zwei Protonen bei $\delta = 2,76$ und $2,86$ aufzulösen und das zweite Multiplett zu einem einzigen, ebenso scharfen Signal zu vereinfachen.

Das zweite, ungesättigte Photoisomere von **1** weist eine UV.-Absorption bei 225 nm ($\epsilon = 1470$) und im IR.-Spektrum eine intensive Fünfringketon-Bande bei 1760 cm^{-1} sowie zwei wiederum sehr schwache Banden bei 1740 und 1788 cm^{-1} auf. Im NMR.-Spektrum sind zwei scharfe Signale, die eine symmetrische, für $AA'XX'$ -Systeme charakteristische Feinaufspaltung zeigen, je vier Alkanwasserstoffatomen ($\delta = 2,98/\text{CH-1, -2, -5}$ und -6) und vier olefinisch gebundenen Wasserstoffatomen ($\delta = 6,85/\text{CH-3, -4, -7}$ und -8) zuzuordnen. Die katalytische Hydrierung lieferte ein gesättigtes Tetrahydroderivat (**4**; IR.: $\nu_{\text{max}} = 1755\text{ cm}^{-1}$; NMR.: $\delta = 1,97/\text{bs CH}_2\text{-3, -4, -7}$ und $-8, 2,32/\text{bs CH-1, -2, -5}$ und -6). Die spektralen Daten lassen für das Photoprodukt bereits auf das Vorliegen der symmetrischen Struktur eines Tricyclo[4.2.1.1^{2,5}]decadien-(3,7)-dions-(9,10) schliessen, gestatten aber noch keine Differenzierung zwischen der *anti*- (**3**) und der *syn*-Anordnung (vgl. **5**) dieser Konstitution. Erst die Dipolmoment-Messungen der Verbindung und ihres Tetrahydroderivates ermöglichten es, die *syn*-Struktur **5** zugunsten der *anti*-Formeln **3** und **4** auszuschliessen. So sind die niedrigen Werte (**3**: $\mu = 0,8 \pm 0,1$ Debye; **4**: $\mu = 0,9 \pm 0,2$ Debye) um ein Vielfaches zu klein, um permanente Dipolmomente, wie sie für *syn*-Verbindungen zu erwarten sind, zu repräsentieren. Sie sind hingegen mit einem zentrosymmetrischen Molekelbau (vgl. **3** und **4**) vereinbar und dürften grösstenteils der Resultante der (CO)-Atom- und evtl. Elektronen-Polarisation entsprechen^{5) 6)}.

²⁾ GRIFFIN [4e] beschrieb z. B. die der Cycloaddition $\mathbf{1} \rightarrow \mathbf{2}$ analoge Umwandlung des Octachloro-Derivates von **1**.

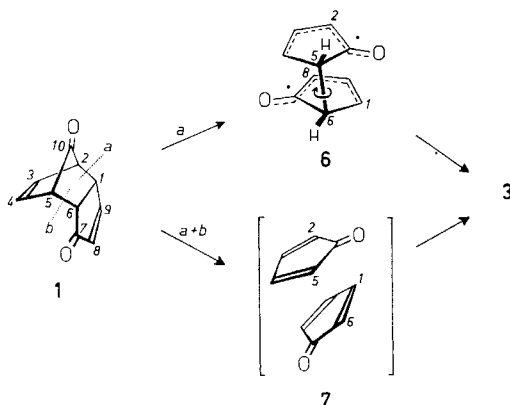
³⁾ Die für das 2,8-Dibromderivat von **2** beschriebene Aufspaltung der Ketonbande [4d] ist hier nicht zu beobachten.

⁴⁾ Die Ausführung der Spin-Entkopplungsversuche verdanken wir Herrn Dr. A. MELERA, VARIAN AG, Zürich.

⁵⁾ Vgl. dazu die eingehende Diskussion des Dipolmomentes von *p*-Benzochinon von PAOLONI [6].

⁶⁾ Die Dipolmomente von **3** und **4** wurden von Herrn Dr. H. T. GRUNDER gemessen, dem wir auch die Diskussion der Resultate verdanken. – Die Messungen erfolgten in Benzollösung bei $25^\circ \pm 0,1^\circ$ (max. Gewichtsbruch: **3** $1,4645 \cdot 10^{-2}$, **4** $1,0752 \cdot 10^{-2}$). Die Brechungsindices (NaD-Linie) wurden mit einem Refraktometer ZEISS und die Dielektrizitätskonstanten mit einem Dipolmeter Typ DM 0,1 der WTW, Weilheim, bestimmt und nach der Rechenmethode von GUGGENHEIM [7] ausgewertet.

In einem weiteren Bestrahlungsversuch ($> 310 \text{ nm}$) mit der Verbindung **1** wurde die 0,125M Benzollösung eines Präparates eingesetzt, das vorerst unter säurekatalytischen Reaktionsbedingungen deuteriert worden war, wobei der Deuteriumeinbau erwartungsgemäss vorwiegend in den Stellungen 1, 6 und 8 erfolgte (**1**: D_0 9,5%, D_1 33%, D_2 40%, D_3 15%, D_4 2%, D_5 0,5%, $\pm 1\%$). Die Photoumlagerung **1** \rightarrow **3** verlief in diesem Fall unter vollständiger Beibehaltung der spezifischen Isotopenmarkierung (**3**: D_0 10,5%, D_1 33,5%, D_2 39%, D_3 15%, D_4 2%, D_5 0%, $\pm 1\%$).

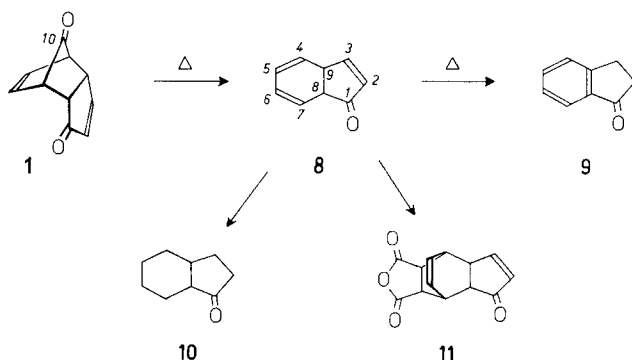


Formelschema 2

Dieses Resultat beweist die intramolekulare Natur der Reaktion, für die somit noch zwei Mechanismen in Betracht zu ziehen sind: einerseits eine selektive Spaltung der 1,2-Bindung, Rotation um die 5,6-Bindung und Ringschluss zu **3** zwischen den Kohlenstoffatomen 2 und 8 (vgl. dazu **1** \xrightarrow{a} **6** \rightarrow **3**, Formelschema 2), andererseits eine Spaltung von zwei Bindungen – zwischen C-1 und -2 sowie C-5 und -6 – unter Ausbildung eines Cyclopentadienon-Paars, das sich noch vor der vollständigen Dissoziation der beiden sich überlappenden π -Orbitalsysteme und thermischen Äquilibrierung zu **3** cyclisiert (vgl. dazu **1** $\xrightarrow{a+b}$ **7** \rightarrow **3**). Die Spaltung der σ -Bindungen (5,6 und/oder 1,2) wird durch deren weitgehende Überlappung mit je drei benachbarten π -Orbitalen (C-3, -9 und -10 bzw. C-4, -7 und -10) begünstigt. Die eingangs erwähnten Kriterien für das Eintreten der Umwandlung **1** \rightarrow **3** weisen darauf hin, dass für die Reaktion ein angeregter Singlettzustand von **1** (n, π^* oder π, π^*) erforderlich ist. Die α, β -Lage der zu brechenden σ -Bindung(en) zur nicht-konjugierten 10-Ketogruppe dürfte dabei ausschliessen, dass im Fall der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung ein heterolytischer Spaltprozess aus einer π, π^* -Spezies, die herkömmlicherweise mit der Ladungsverteilung $^-O-C=C-C^+$ formuliert wird, als speziell bevorzugter Reaktionsmodus erfolgt. Vielmehr erscheint eine homolytische Fragmentierungsvariante (z. B. **1** \rightarrow **6** \rightarrow **3**) attraktiver.

2. Herstellung und UV.-Bestrahlung von cis-8,9-Dihydroindenon (8). – Die Isolierung von cis-8,9-Dihydroindenon war erstmals von DEPUY *et al.* [8] anlässlich der Pyrolyse von 9,10-Dihydroanthracen-9,10- α, β -cyclopentenon und des Dicyclopentadienons **1** bei 350° unter Normaldruck beschrieben worden, nachdem bereits früher die Entstehung dieser Verbindung bei der ebenfalls thermischen Zersetzung

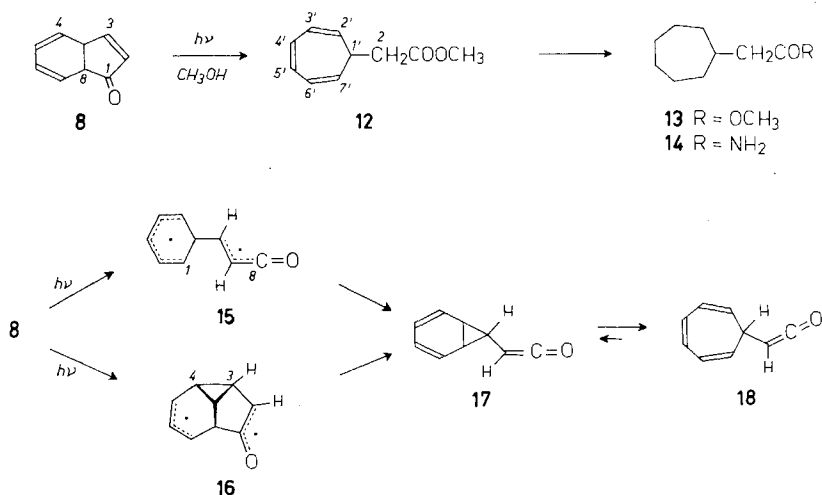
des 10-Desoxoderivates von **1** indirekt anhand des Maleinsäureanhydrid-Adduktes **11** nachgewiesen worden war [9]. Eine hinreichende Charakterisierung der Verbindung **8** selbst war bisher unterblieben. HAFNER *et al.* [10] fanden zudem, dass die Kohlenmonoxid-Abspaltung aus **1** schon bei 240° mit einer sehr rasch eintretenden Aromatisierung des Primärproduktes **8** zu Indanon-(1) (**9**) verbunden ist. Diese unerwünschte Umlagerung konnte nun vollständig unterbunden werden, indem die Decarbonylierung von **1** in siedendem Xylol durchgeführt wurde. Unter Anwendung dieses Verfahrens konnte das Dihydroindenon **8** ohne störende Begleitreaktionen ausgebildet und in 75-proz. Ausbeute gefasst werden. Es zeigt im UV.-Spektrum die Absorptionsmaxima des Dienchromophors bei 265 nm ($\epsilon = 2400$) und der α, β -ungesättigten Keton-Teilstruktur bei 220 ($\epsilon = 9800$; $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang) und 327 nm ($\epsilon = 213$; $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang). Im Vergleich zu den Daten der isolierten Chromophore von Cyclohexadien ($\lambda_{max} = 258-260$ nm, $\epsilon = 10000$ [11a]) und Cyclopentenon ($\lambda_{max} = 218$ und 305 nm, $\epsilon = 7250$ [11b], 32) ist das Spektrum von **8** durch eine bathochrome Verschiebung und Intensitätserhöhung des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs und eine Intensitätsverminderung der Dien- $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande charakterisiert, die auf eine homoallylische Konjugation des nichtbindenden Carbonyl- p -Orbitals mit dem β' -ständigen π -System der Dien-gruppierung hinweisen dürften. Im NMR.-Spektrum lassen sich die Signale und Spin-kopplungen wie folgt zuordnen: die angulären Wasserstoffatome an C-8 und C-9 sind



Formelschema 3

an einer Quadruplett- ($\delta = 3,31$, $J_{7,8} = 2,5$ und $J_{8,9} = 10$ Hz) bzw. Oktett-Signalgruppe ($\delta = 3,80$, $J_{2,9} = J_{3,9} = J_{4,9} = 2,5$ und $J_{8,9} = 10$ Hz) erkenntlich, und die olefinisch gebundenen Wasserstoffatome an C-2 und C-3 an den *AB*-Signalen eines *ABX*-Systems bei $\delta = 6,38$ und $7,63$ ($J_{2,3} = 6$ und $J_{2,9} = J_{3,9} = 2,5$ Hz). Die Dien-Wasserstoffatome an C(-4)-C(-7) geben Anlass zu einer komplex strukturierten Bandenserie im Bereich von $\delta \sim 5,75$. Die beiden nachfolgenden Umsetzungen von **8** bestätigen die Strukturzuordnung für dieses Produkt. Die schon von DEPUY [8] beobachtete Aufnahme von drei Mol-Äqu. Wasserstoff bei der katalytischen Hydrierung führte zum bekannten *cis*-Hydrindanon-(1) (**10**) [12], das in Form seines kristallinen 2,4-Dinitrophenylhydrazons charakterisiert wurde. Ferner lieferte **8** mit Maleinsäureanhydrid ein Addukt, dessen Schmelzpunkt mit dem in der Literatur [8] [9] [10] der Verbindung **11** zugeschriebenen Wert übereinstimmt.

Wenn eine 0,04 M Methanollösung von *cis*-8,9-Dihydroindenon (**8**) mit Licht von Wellenlängen > 310 nm bestrahlt wurde, entstand als einziges Photoprodukt der bekannte Cycloheptatrien-(2',4',6')-yl-essigsäure-methylester (**12**) [13]. Im NMR.-Spektrum dieser Verbindung sind die folgenden Signale sichtbar: ein Methylenprotonen-Singlett bei $\delta = 3,65$, ein undeutlich strukturiertes, breites Signal des Methinprotons an C-1' im Bereich $\delta = 2,0-2,45$, drei scharf ausgebildete Signale der Methylengruppe C-2 bei $\delta = 2,60, 2,71$ und $2,76$, sowie drei komplexe Multipllettgruppen, welche den Alkenwasserstoffpaaren an C-2'/-7' ($\delta = 5,05-5,3$), C-3'/-6' ($\delta = 6,0-6,3$) und C-4'/-5' ($\delta = 6,55-6,7$)⁷⁾ zugeschrieben werden können. In präparativen Bestrahlungsansätzen von **8**, die mit dem vollen Emissionsspektrum eines Hg-Hochdruckbrenners durchgeführt wurden, trat eine nachträgliche Photoisomerisierung des Triensystems von **12** ein unter Ausbildung eines Gemisches verschiedener Doppelbindungsisomeren⁸⁾. Die katalytische Hydrierung dieses Produktengemisches führte zu einem gesättigten Hexahydroderivat, Cycloheptylessigsäure-methylester (**13**), das alkalisch hydrolysiert und *via* Säurechlorid in das kristalline Säureamid **14** umgewandelt wurde. Beide Verbindungen (**13** und **14**) sind ebenfalls bereits in der Literatur [16] beschrieben und wurden durch direkten Vergleich mit authentischen Präparaten identifiziert.



Formelschema 4

Der durch eine $n \rightarrow \pi^*$ -Ketonanregung ausgelösten Umwandlung **8** \rightarrow **12** in Methanollösung liegt offensichtlich eine Photoumlagerung von **8** in das Cycloheptatrienylketen **18** zugrunde, die von der Addition einer nucleophilen Lösungsmittelmolekel gefolgt ist. Zur Interpretation des Verlaufs der Photoreaktion liegt es nahe, die intermediäre Ausbildung des Norcaradien-ketens **17** als Vorläufer von **18** zu postulieren, da sich die Entstehung eines solchen Zwischenproduktes aus **8** zwanglos nach einem

⁷⁾ Vgl. [14] zur Festlegung der chemischen Verschiebungen der Protonensignale in alkylierten Cycloheptatrienen.

⁸⁾ Die lichtinduzierte Doppelbindungsisomerisierung in Cycloheptatrien-Derivaten ist schon verschiedentlich untersucht worden; vgl. [15].

der Mechanismen $8 \rightarrow 15 \rightarrow 17$ oder $8 \rightarrow 16 \rightarrow 17$ formulieren lässt. Für beide Hypothesen kann man in der Literatur bereits hinreichende Parallelen finden. Die erste Variante stellt im photochemischen Primärschritt eine « α -Ketonspaltung» der 1,8- σ -Bindung von **8** dar⁹⁾, während in der zweiten die Cyclisation zwischen C-3 und C-4 Analogien findet in vergleichbaren Überbrückungsprozessen, welche für die Photoisomerisierung anderer α, β -ungesättigter Ketone mit δ -ständiger Doppelbindung verantwortlich gemacht worden sind [20].

Die Ausführung dieser Arbeit wurde durch Mittel des SCHWEIZ. NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG (Projekt Nr. 2266) sowie durch die Unterstützung seitens der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel, ermöglicht. S. I. dankt zudem für die Gewährung eines SYNTAX-Stipendiums.

Experimenteller Teil

Für die UV-Bestrahlungen wurden wahlweise zwei Brenner verwendet: Brenner A = Hg-Hochdruckbrenner Q 81 (70 Watt), Brenner B = Hg-Niederdruckbrenner NK 6/20 (20 Watt, weitgehend monochromatische Emission bei 253,7 nm), beide QUARZLAMPEN GMBH, Hanau. Je nach Angabe im Text waren die Brenner in doppelwandigen Pyrex- (Brenner A) oder Quarz-Fingern (Brenner A und B) angeordnet, die entweder mit Wasser oder Filterlösung (2,2-proz. wässrige Kaliumhydrogenphthalat-Lösung, Lichtdurchlässigkeit > 310 nm) gekühlt wurden.

Für die Dünnschichtchromatographie (DS.) wurden mit Kieselgel G, MERCK, beschichtete Platten verwendet.

Die Smp. sind nicht korrigiert und wurden in offenen Kapillaren im Ölbad bestimmt.

UV-Spektren: C₂H₅OH-Lösung; λ_{max} sind in nm angegeben und die ϵ -Werte in Klammern angefügt. – IR-Spektren: CHCl₃-Lösung oder nähere Angaben im Text; ν_{max} sind in cm⁻¹ angegeben.

NMR-Spektren: CDCl₃-Lösung; 60 MHz. Die Lage der Signale ist in δ -Werten (ppm) angegeben, bezogen auf internes Tetramethylsilan ($\delta = 0$). Die Signale werden durch die Abkürzungen *s* (Singlett bzw. scharfes Signal), *q* (Quadruplett), *o* (Oktett), *m* (Multipllett), *b* (breites, undeutlich strukturiertes Signal) sowie *J* (Kopplungskonstante in Hz) charakterisiert. Die durch elektronische Integration ermittelte Protonenzahl für die einzelnen Signale stimmt mit den jeweils angefügten Zuordnungen überein.

UV-Bestrahlung von endo-Tricyclo[4.3.1^{2,5}.0]decadien-(3,8)-dion-(7,10) (1). – a) In Äthanollösung mit Brenner A durch Quarz ohne Filterlösung. Eine Lösung von 5,0 g **1** in 200 ml C₂H₅OH wurde 20 Std. mit zentral angeordnetem Brenner bestrahlt und darauf im Rotationsverdampfer eingedampft. Chromatographie des Rückstandes an der 50fachen Menge Kieselgel (Korngrösse < 0,08 mm) mit Benzol-Essigester-(4:1) lieferte, nebst einer ersten öligen Fraktion von 750 mg, die sich aus mehreren noch nicht näher untersuchten Komponenten zusammensetzte, die folgenden Fraktionen:

1. 250 mg Tricyclo[4.2.1.1^{2,5}]decadien-(3,7)-dion-(9,10) (**3**); Smp. 159° (krist. aus CH₂Cl₂-Hexan). UV.: 225 (1470), 285 (45). IR.: 1740 (schwach), 1760 (stark), 1788 (schwach). NMR.: 2,98/CH-1, -2, -5 und -6 + 6,85/CH-3, -4, -7 und -8, Halbwertsbreite beider Signale 3,6 Hz mit symmetrischer Aufspaltung in mind. 5 Linien. Massenspektrum (MS.): *M*⁺ = 160.

C₁₀H₈O₂ Ber. C 74,99 H 5,05% Gef. C 74,98 H 4,96%

⁹⁾ Die besonders bei gesättigten Ketonen sehr häufig anzutreffende « α -Spaltung» [17] ist auf die Homolyse der Bindung zwischen Carbonyl- und α -ständigem Kohlenstoffatom unter Mitwirkung des einfach besetzten p_y -Sauerstofforbitals der n, π^* -angeregten Ketogruppe zurückgeführt worden [18]. α, β -Ungesättigte Ketone sind im allgemeinen diesem Reaktionsmodus weniger unterworfen (Ausnahme: Cyclohexadien-(2,4)-on-Derivate, vgl. [17]). Dies mag u. a. darauf zurückzuführen sein, dass Enone eine inherent kleinere n, π^* -Reaktionstendenz aufweisen, oder dass hier oft im Gegensatz zu gesättigten Ketonen die photophysikalische Umwandlung in $(\pi, \pi^*)^3$ -Spezies vorherrscht. Vgl. [19] für gewisse diesbezügliche Anhaltspunkte. Die Reaktion mag im Fall des Enons **8** durch die β' -ständige Diengruppierung wesentlich erleichtert werden.

2. 320 mg *Übergangsfraction mit den Komponenten 1, 2 und 3.*

3. 2,460 g *Pentacyclo*[5.3.0.0^{2,6}.0^{4,10}.0^{6,8}]decandion-(3,9) (**2**); Smp. 163°. IR.: 1698 (schwach), 1742 (schwach), 1760 (stark). NMR.: ca. 2,8 + 3,4/2 *bm* (je 4 H); Spin-Entkopplung: 2,76/∼s (2 H), 2,86/∼s (2 H), 3,40/∼s (4 H). MS.: $M^+ = 160$ (C₁₀H₈O₂).

Die Verbindungen **1**, **2** und **3** weisen im DS. [Fließmittelsystem: Benzol-Essigester-(4:1), Nachweis der Substanzflecke mit Joddampf] unterschiedliche Laufstrecken auf. Die Reinheit von **2** konnte zudem gas-chromatographisch [Säulenfüllung: SE-52 und SF-96, beide 15% auf Chromosorb W 80/100 mesh] überprüft werden, während sich **3** dabei zersetzt.

b) *In Benzollösung mit Brenner A durch Pyrexglas + Filterlösung.* 200 mg **1** in 10 ml Benzol wurden in einem Pyrexröhrchen (innerer Durchmesser 1 cm) in externer Anordnung zum Brenner 8 Std. bestrahlt. Die Lösung wurde darauf vom gebildeten Niederschlag abfiltriert, das Filtrat eingedampft und der Rückstand (160 mg) an 15 g Kieselgel (Korngrösse 0,05–0,2 mm) mit Benzol-Essigester-(4:1) chromatographiert. Man isolierte 65 mg **2** und 6 mg **3** sowie eine aus **1** + **2** bestehende Mischfraktion von 30 mg.

c) *In Dioxanlösung mit Brenner B.* 200 mg **1** in 10 ml Dioxan wurden 20 Std. in einem extern zum Brenner angeordneten Quarzröhrchen (innerer Durchmesser 1 cm) bestrahlt. Aufarbeitung und Chromatographie wie unter b): 65 mg **1**, 10 mg **2** und 9 mg **3**.

d) *In Äthanollösung mit Acetophenon und Brenner A durch Pyrexglas + Filterlösung.* 50 mg (3,1 · 10⁻⁴ Mol) **1** und 3,0 g (2,5 · 10⁻² Mol) Acetophenon wurden in 7 ml C₂H₅OH gelöst und 5 Std. in einem extern zum Brenner angeordneten Pyrexröhrchen (innerer Durchmesser 1 cm) bestrahlt. Die Lösung wurde darauf eingedampft und der Rückstand mit Benzol-Essigester-(4:1) an 7 g Kieselgel (Korngrösse 0,05–0,2 mm) chromatographiert. Es konnten 230 mg **1**, 2-Dimethyl-1,2-diphenyl-pinacol (Smp. 121–122° nach Kristallisation aus Aceton-Hexan), 24 mg einer Mischfraktion von **1** + **2** sowie 11 mg **2** isoliert werden. Mittels DS. konnte im Rohgemisch kein Produkt **3** nachgewiesen werden.

e) *In Kristallform mit Brenner A durch Pyrexglas + Filterlösung.* 10 mg **1** wurden in Lösung auf ein Uhrglas (Durchmesser 8 cm) gebracht und durch langsames Abdunsten des Lösungsmittels im Dunkeln ein gleichmässiger kristalliner Film erzeugt. Nach 24stdg. Bestrahlung liessen sich mittels DS. und Gas-Chromatographie nebst Ausgangsmaterial (**1**) und höhermolekularen Anteilen die Produkte **2** und **3** nachweisen.

Deuterierung von 1. 2,4 g PCl₅ wurden in 8 ml D₂O (> 98%) eingetragen und die Lösung nach Zugabe von 1 g **1** 4 Std. zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch färbte sich braun und es schied ein schwerlöslicher Niederschlag aus. Nach dem Abkühlen wurde abfiltriert, das Filtrat mit CH₂Cl₂ ausgeschüttelt und die organ. Phase mit H₂O neutral gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO₄ und Eindampfen wurde das Rohprodukt an 40 g Kieselgel (Korngrösse 0,05–0,2 mm) mit Benzol-Essigester-(4:1) chromatographiert, das resultierende Reinprodukt aus Aceton-Hexan kristallisiert und bei 50–60°/0,05 Torr sublimiert. Man erhielt 475 mg Kristalle, Smp. 100–101°, die nach DS., IR. und UV. mit **1** vergleichbar waren. MS.: D₀ 9,5%, D₁ 33,0%, D₂ 40,0%, D₃ 15,0%, D₄ 2,0%, D₅ 0,5%, ± 1%.

UV.-Bestrahlung von deuteriertem 1. Zwei Ansätze von je 200 mg deuteriertem **1** in 10 ml Benzol wurden in Pyrex-Röhrchen (innerer Durchmesser 1 cm) in externer Anordnung zum Brenner A durch Filterlösung + Pyrexglas gleichzeitig 10 Std. bestrahlt. Die Reaktionslösungen wurden vereinigt, eingedampft und der Rückstand an 20 g Kieselgel (Korngrösse 0,05–0,2 mm) mit Benzol-Essigester-(4:1) chromatographiert. Es wurden 12 mg **3** vom Smp. 150–152° nach Sublimation bei 50–60°/0,05 Torr isoliert. MS.: D₀ 10,5%, D₁ 33,5%, D₂ 39,0%, D₃ 15,0%, D₄ 2,0%, D₅ 0%, ± 1%.

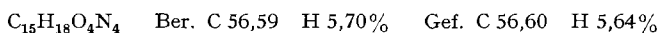
Tricyclo[4.2.1.1^{2,5}]decandion-(9,10) (**4**). 100 mg **3** wurden in 15 ml Benzol gelöst und mit 100 mg Pd-Kohle-Katalysator hydriert. Die Reaktion wurde nach der sehr rasch erfolgten Aufnahme von 2 Mol-Äqu. Wasserstoff abgebrochen. Die vom Katalysator abfiltrierte und eingedampfte Lösung lieferte 96 mg Kristalle, die bei 80°/0,05 Torr sublimiert wurden; Smp. 194–196°. IR.: 1755. NMR.: 1,97/*bs* CH₂-3, -4, -7 und -8; 2,32/*bs* CH-1, -2, -5 und -6. MS.: $M^+ = 164$ (C₁₀H₁₂O₂).

Herstellung und UV.-Bestrahlungen von cis-Dihydroindenon (8). – *Pyrolyse von 1 zu cis-8,9-Dihydroindenon.* Eine Lösung von 1,0 g **1** in 50 ml Xylol wurde 2 Std. unter N₂-Spülung zum Sieden erhitzt, das Lösungsmittel darauf im Rotationsverdampfer wegdestilliert und der ölige

Rückstand (980 mg) bei 50° Badtemp./ca. 0,01 Torr destilliert. Es resultierten 566 mg eines farblosen Öls (**8**), das bei 0° zu einer Kristallmasse erstarrte. Während das Präparat bei -20° längere Zeit unverändert aufbewahrt werden konnte, verfärbte es sich bei Zimmertemp. schon nach wenigen Std. Zur Analyse wurde eine zweifach destillierte Probe verwendet. UV.: 220 (9800), 265 (2400), 327 (213). IR.: 1580, 1645, 1712¹⁰). NMR.: 3,31/q/J_{7,8} = 2,5 Hz, J_{8,9} = 10 Hz, CH-8; 3,80/o/J_{2,9} = J_{3,9} = J_{4,9} = 2,5 Hz, J_{8,9} = 10 Hz, CH-9; 5,5-6,0/m CH-4, -5, -6 und -7; 6,38/q/J_{2,3} = 6 Hz, J_{2,9} = 2,5 Hz, CH-2; 7,63/q/J_{2,3} = 6 Hz, J_{3,9} = 2,5 Hz, CH-3.

Im Gas-Chromatogramm [Säulenfüllung: Apiezon L und Carbowax 20 M, beide auf Chromosorb W 80/100 mesh] ebenso wie an neutralem Al₂O₃ (Akt. II, WOELM) wurde die Verbindung **8** quantitativ zu *Indanon-(1)* (**9**) aromatisiert.

Hydrierung von 8. Eine Lösung von 99 mg **8** in 3 ml C₂H₅OH wurde zu 100 mg vorhydrierter Pd-Kohle in 10 ml C₂H₅OH gegeben und hydriert. Nach der Aufnahme von 3 Mol.-Äqu. H₂ (80 Min.) wurde vom Katalysator abfiltriert und das Filtrat bei Zimmertemp. im Rotationsverdampfer von C₂H₅OH befreit. Es verblieben 40 mg eines farblosen Öls [*cis-Hydrindanon-(1)*] (**10**), dessen 2,4-Dinitrophenylhydrazon nach viermaliger Kristallisation aus CH₂Cl₂-CH₃OH bei 129° schmolz ([21]: Smp. 130-140° und höher).



Maleinsäureanhydrid-Addukt 11. Eine Lösung von je 300 mg **8** und Maleinsäureanhydrid in 6 ml Benzol wurde 6 Tage bei Zimmertemp. stehengelassen und darauf zur Trockne eingedampft. Kristallisation des Rückstandes (400 mg) aus CH₃OH ergab das *Addukt 11* vom Smp. 239° ([9]: Smp. 241°). IR. (KBr): 1225, 1250, 1690, 1775, 1840. UV.: 219 (8330).

UV.-Bestrahlung von 8. - a) Eine Lösung von 431 mg **8** in 100 ml abs. CH₃OH wurde 90 Min. ohne Filter durch Quarz mit zentral angeordnetem Brenner A bestrahlt und darauf das Lösungsmittel weggedampft. Die DS.-Analyse [Fließmittelsystem: Hexan-Äther-(1:1)] des öligen Rückstandes zeigte nebst dem Hauptprodukt lediglich Spuren von Ausgangsmaterial und Nebenprodukten. Chromatographie an Kieselgel mit Hexan-Äther-(1:1) lieferte 410 mg farbloses Öl [ein Gemisch der doppelbindungsisomeren Cycloheptatrienyllessigsäure-methylester (u.a. **12**)], das zur Analyse im Vakuum destilliert wurde. UV.: 260 (3290). IR. (in Substanz): 710, 1160, 1263, 1440, 1740, 2850, 2960, 3030. NMR.: 3,65/s OCH₃, sowie komplexe Signalgruppen in den Bereichen 2,0-2,8, 3,25, 5,05-5,4, 6,0-6,7. MS.: M⁺ = 164 (C₁₀H₁₂O₂).

b) Eine Lösung von 266 mg **8** in 50 ml abs. CH₃OH wurde 30 Min. mit zentral angeordnetem Brenner A durch Filterlösung + Pyrexglas bestrahlt. Aufarbeitung, Chromatographie und Destillation wie unter a): es resultierten 53 mg eines farblosen Öls (*Cycloheptatrien-2',4',6'-yl-essigsäure-methylester* (**12**) [14]). NMR.: 2,0-2,45/b CH-1'; (2,60+2,71+2,76)/3s CH₂-2; 3,65/s 1-OCH₃; 5,05-5,3/m CH-2' und -7'; 6,0-6,3/m CH-3' und -6'; 6,55-6,7/m CH-4' und -5'⁷).

Die unter a) und b) erhaltenen Präparate waren im DS. [Fließmittelsystem: Hexan-Äther-(1:1)] und im Gas-Chromatogramm [Säulenfüllung: Apiezon L und Carbowax 20 M, beide auf W 80/100 mesh] nicht voneinander zu unterscheiden. Ebenso waren die IR.- und UV.-Spektren praktisch deckungsgleich.

Cycloheptylessigsäure-methylester (13). 200 mg 10-proz. Pd-Kohle wurden in 10 ml C₂H₅OH vorhydriert und darauf 200 mg des aus **8** unter a) erhaltenen Photoprodukten-Gemisches zugegeben. Die Aufnahme von 3 Mol.-Äqu. H₂ war nach 1 Std. beendet. Die zeitliche Überprüfung des Hydrierungsverlaufs zeigte, dass die 3 Doppelbindungen etwa gleich rasch abgesättigt wurden. Nachdem vom Katalysator abfiltriert worden war, dampfte man das Lösungsmittel ab und erhielt 183 mg eines farblosen Öls, das bei 45° Badtemp./ca. 0,01 Torr destilliert wurde. Auf Grund des Gas-Chromatogramms (Säulenfüllung: Carbowax 20 M auf Chromosorb W 80/100 mesh) war das Destillat einheitlich (**13**). IR. (in Substanz): 1148, 1255, 1360, 1440, 1465, 1738, 2860, 2920. NMR.: 1,55/b C₇H₁₃; 2,2/b_s CH₂-2; 3,62/s 1-OCH₃. MS.: M⁺ = 170 (C₁₀H₁₈O₂). Das Produkt wurde mittels IR., NMR. und DS. mit einem Präparat identifiziert, das nach einer Vorschrift von WALLACH [16] synthetisiert worden war.

Cycloheptylessigsäureamid (14). Die beiden Präparate von **13**, die aus **12** bzw. nach der Vorschrift [16] gewonnen wurden, hydrolysierte man in zwei getrennten Ansätzen über Nacht in ges.

¹⁰) Vgl. dazu [8]: IR.: 1722 cm⁻¹.

methanolischer K_2CO_3 -Lösung und stellte aus der resultierenden Säure je das entsprechende Amid **14** durch Einwirkung von $SOCl_2$ und anschliessende NH_3 -Zugabe her. Smp. der beiden Derivate nach Kristallisation aus H_2O : $145,5^\circ$ (Identifikation mittels IR. und Misch-Smp.) ([16]: Smp. 146–148°).

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der ETH (Leitung W. MANSER) ausgeführt. Die Aufnahme der IR.- und NMR.-Spektren erfolgte in unserer Instrumentalabteilung (Leitung Prof. W. SIMON). Die massenspektroskopischen Analysen verdanken wir Herrn Dr. J. SEIBL.

SUMMARY

In boiling xylene the cyclopentadienedione **1** is thermally decarbonylated to *cis*-8,9-dihydroindenone (**8**). This method avoids secondary reactions and allows the preparation of **8** in high yield.

Ultraviolet irradiation of **1**, both in solution and in crystalline form, leads by intramolecular cyclo-addition to the cage diketone **2** and by rearrangement to the symmetrical diene-dione **3**. Upon $n \rightarrow \pi^*$ excitation the former photoreaction ($1 \rightarrow 2$) predominates over the latter ($1 \rightarrow 3$), whereas the two processes compete with similar efficiency when $\pi \rightarrow \pi^*$ excitation is employed. The cyclo-addition $1 \rightarrow 2$ can also be effected by triplet energy transfer from acetophenone, while the rearrangement $1 \rightarrow 3$ occurs only from the excited singlet state(s) of **1**.

In methanol solution **8** is rearranged photochemically ($n \rightarrow \pi^*$ excitation) to the cycloheptatrienyl ketene **18**, which adds methanol to give the methyl acetate derivative **12**.

Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 38. Mitt.: Helv. 49, 2218 (1966).
 [2] Diplomarbeit ETH, Zürich 1965.
 [3] Dissertation ETH, Zürich 1958.
 [4] a) R. C. COOKSON, J. HUDEC & R. O. WILLIAMS, Tetrahedron Letters 1960 (22), 29; b) P. YATES & P. EATON, *ibid.* 1960 (11), 5, sowie Tetrahedron 12, 13 (1961); c) G. O. SCHENCK & R. STEINMETZ, Chem. Ber. 96, 520 (1963); d) P. E. EATON & T. W. COLE, JR., J. Amer. chem. Soc. 86, 962, 3157 (1964); e) G. W. GRIFFIN & A. K. PRICE, J. org. Chemistry 29, 3192 (1964); f) R. C. COOKSON, R. R. HILL & J. HUDEC, J. chem. Soc. 1964, 3043; g) K. V. SCHERER, JR., R. S. LUNT, III & G. A. UNGEFIG, Tetrahedron Letters 1965, 1199; h) G. L. DUNN, V. J. DiPASQUO & J. R. E. HOOVER, *ibid.* 1966, 3737. – Vgl. ferner W. L. DILLING, Chem. Reviews 66, 373 (1966).
 [5] a) C. H. DEPUY & B. W. PONDER, J. Amer. chem. Soc. 81, 4629 (1959); b) E. VOGEL & E.-G. WYES, Angew. Chem. 74, 489 (1962).
 [6] L. PAOLONI, J. Amer. chem. Soc. 80, 3879 (1958), sowie dort aufgeführte Literaturstellen.
 [7] E. A. GUGGENHEIM, Trans. Farad. Soc. 45, 714 (1949).
 [8] C. H. DEPUY & C. E. LYONS, J. Amer. chem. Soc. 82, 631 (1960).
 [9] K. ALDER & F. H. FLOCK, Chem. Ber. 87, 1916 (1954); R. B. WOODWARD & R. VANELLI, Privatmitteilung (1956).
 [10] K. HAFNER & K. GOLIASCH, Chem. Ber. 94, 2909 (1961).
 [11] J. P. PHILLIPS & F. C. NACHOD, Organic Electronic Spectral Data, IV (1958–1959): a) S. 82 – b) S. 37.
 [12] W. HÜCKEL, M. SACHS, J. YANTSCHULEWITSCH & F. NERDEL, Liebigs Ann. Chem. 518, 155 (1935).
 [13] F. KORTE, K.-H. BÜCHEL & F. F. WIESE, Liebigs Ann. Chem. 664, 114 (1963).
 [14] J. A. BERSON & M. R. WILLCOTT, III, J. Amer. chem. Soc. 88, 2494 (1966).

- [15] W. R. ROTH, *Angew. Chem.* **75**, 921 (1963); A. P. TER BORG & H. KLOOSLERZIEL, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **84**, 241 (1965); W. VON E. DOERING & P. P. GASPAR, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 3043 (1963).
- [16] O. WALLACH, *Liebigs Ann. Chem.* **353**, 284 (1907).
- [17] G. QUINKERT, *Angew. Chem.* **77**, 229 (1965); *ibid.* (Internat. Ed.) **4**, 211 (1965).
- [18] H. E. ZIMMERMAN, *Adv. Photochemistry* **7**, 183 (1963) [Ed.: W. A. NOYES, JR., G. S. HAMMOND & J. N. PITTS, JR., Interscience, New York].
- [19] H. E. ZIMMERMAN, R. G. LEWIS, J. J. McCULLOUGH, A. PADWA, S. W. STALEY & M. SEMMELHACK, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 1965 (1966); J. PFISTER, H. WEHRLI & K. SCHAFFNER, *Helv.* **50**, 166 (1967).
- [20] W. G. DAUBEN, K. KOCH, O. L. CHAPMAN & S. L. SMITH, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 1768 (1961); B. NANN, H. WEHRLI, K. SCHAFFNER & O. JEGER, *Helv.* **48**, 1680 (1965); vgl. zudem H. E. ZIMMERMAN & J. W. WILSON, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 4036 (1964).
- [21] D. W. MATHIESON, *J. chem. Soc.* **1953**, 3248.

36. Enthalpy and Entropy Changes by Formation of Different Types of Complexes¹⁾

by Sten Ahrland²⁾

(27. X. 66)

Ligands coordinated to acceptors termed (*a*), or hard, are generally held by bonds of an essentially electrostatic character, while the less numerous group of acceptors termed (*b*), or soft, form bonds which are markedly covalent.

The facts supporting this statement may be summarized as follows [1]: With a certain group of ligands of the same charge, *e.g.* the halide ions, the complexes formed by (*a*)-acceptors are invariably stronger, the smaller the ligand. The complexes also become stronger the higher the charge and the smaller the radius of the acceptor involved. For (*b*)-acceptors on the other hand, the strongest complex is not formed by the smallest ligand of a series, but by a succeeding one. Strong complexes are often formed with uncharged ligands of low polarity, or even no polarity at all, such as olefins. For several elements, the (*b*)-character increases with decreasing charge of the acceptor, and even becomes most pronounced in the zero oxidation state.

For typical (*b*)-acceptors, the bonds become strongly covalent, especially when the ligands are also very soft, *i.e.* very prone to covalent bonding. Such ligands as a rule exert only weak electrostatic attraction, and are therefore not coordinated by hard acceptors. Hard ligands on the other hand, *i.e.* those held mainly by electrostatic forces, are coordinated to all acceptors surrounded by a sufficiently strong field, irrespective of whether they are hard or soft.

1) Auf Einladung an der Winterversammlung der Schweiz. Chem. Gesellschaft am 1. Oktober in Solothurn gehaltener Vortrag, veröffentlicht laut besonderem Beschluss des Redaktionskomitees.

2) Present address: Institute of Inorganic and Physical Chemistry, University of Lund, Lund, Sweden.