

PHOTOSENSIBILISIERTE CYCLODIMERISIERUNG VON NORBORNEN

D. Scharf und F. Korte

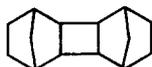
Shell Grundlagenforschung Gesellschaft m.b.H.

Schloss Birlinghoven - Siegkreis

(Received 21 February 1963)

BEI der Bestrahlung<sup>1</sup> von 20-30 %igen Lösungen von Norbornen C<sub>7</sub>H<sub>10</sub> (Bicyclo[2,2,1]-hepten-2, Fp. 45°C) in entgastem reinem Aceton mit Licht der Wellenlänge  $\lambda > 270 \text{ m}\mu$  entstehen zwei stereoisomere Pentacyclo[8,2,1,1<sup>4</sup>,7,0<sup>2</sup>,9,0<sup>3</sup>,8]-tetradecane C<sub>14</sub>H<sub>20</sub> (I) (Fp. 34°C, Analyse: gef. (ber.): MG 188 (188.3), C 89.20 (89.29) %, H 10.5 (10.71) %) und (II) (Fp. 62°C, Analyse: gef. (ber.): MG 188 (188.3), C 89.31 (89.29) %, H 10.21 (10.71) %) zusammen 24 % d.Th., Mengenverhältnis: I : II = 9 :

1.



I

Die Kohlenwasserstoffe entfärben kein Brom und sind nicht hydrierbar.



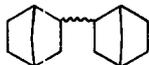
II

Durch Organometallkatalyse war es gelungen, Bicyclo[2,2,1]-heptadien-2,5 zu endo-trans-endo-Pentacyclo[8,2,1,1<sup>4</sup>,7,0<sup>2</sup>,9,0<sup>3</sup>,8]-tetradecadien-4,10 (Fp. 68.5-69°C) (III)<sup>2</sup> zu dimerisieren.

<sup>1</sup>Lichtquelle: Philips HPK 125 W. Bestrahlungszeit: 40-80 Stdn.

<sup>2</sup>R. Pettit, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 1266 (1959)  
C.W. Bird, R.C. Cookson, J. Hudec, Chem. u. Ind. (1960), 20  
C.W. Bird, D.L. Colinese, R.C. Cookson, J. Hudec, R.O. Williams, Tetrahedron Letters (1961), 373  
G.N. Schrauzer, S. Eichler, Chem. Ber. **95**, 2764 (1962)

Ein Vergleich unserer Substanz II ergab, daß sie mit dem Hydrierungsprodukt von III identisch ist. I ist ein bisher in der Literatur noch nicht beschriebenes Isomeres dieser Reihe.



IV

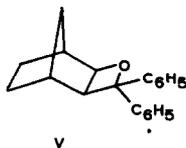
Daneben fanden wir ein Gemisch dreier isomerer 2,2'-Binorbornyl-Kohlenwasserstoffe  $C_{14}H_{22}$  (IV) (kp.<sub>0.01</sub> 76°C,  $n_D^{20} = 1.5053$ , Analyse: gef. (ber.): MG 190 (190.3), C 88.5 (88.35) %, H 11.6 (11.65) %), deren Entstehung durch Substratdehydrierung

intermediärer Photoprodukte erklärbar ist. Bestätigung für die 2,2'-Binorbornylstruktur dieser Kohlenwasserstoffe konnte durch Wurtz-Kondensation von 2-exo-Bromnorbornan gefunden werden. Die dabei entstehende Kohlenwasserstoffmischung  $C_{14}H_{22}$  (MG 190) war kapillargaschromatographisch mit dem Photoprodukt identisch. Als weiteres Produkt entsteht 2-exo-Acetonynorbornan<sup>3</sup> durch Addition von Aceton an Norbornen.

Da Bestrahlungen von ätherischen oder benzolischen Lösungen von Norbornen ohne Keton keine Dimerisierungsprodukte ergaben, war eine photosensibilisierende Wirkung des Acetons wahrscheinlich. Benzophenon als Sensibilisator ist für diese Reaktion jedoch ungeeignet. Je nach Dehydrierbarkeit des Substrates bilden sich verschiedene Reaktionsprodukte.

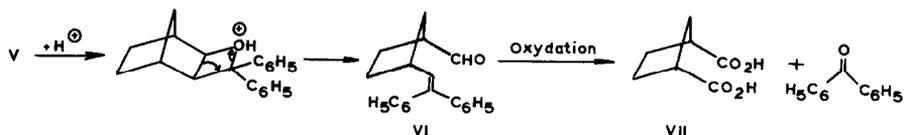
In ätherischen Norbornenlösungen wird Benzophenon nahezu quantitativ zu Benzpinakon desaktiviert. Dabei wird das Norbornen nicht verändert. In benzolischen Lösungen von Norbornen addiert sich Benzophenon

<sup>3</sup>Während unserer Arbeiten erschien eine Publikation von W. Reusch (J. Org. Chem. **27**, 1882 (1962)) in der diese Verbindung als einziges Reaktionsprodukt bei der Photoreaktion von Aceton und Norbornen beschrieben wird.



an Norbornen unter Bildung von 4,4-Diphenyl-tricyclo[4,2,1,0<sup>2,5</sup>]-3-oxanonan (V) (Fp. 121°C, Ausbeute: 80 % des Norbornens, Analyse: gef. (ber.): MG 276 (276.36), C 86.8 (86.92) %, H 7.3

(7.29) %). In beiden Fällen sind nur Spuren der Dimeren I und II nachweisbar. Die Struktur V konnten wir auf folgendem Wege beweisen:



Säurespaltung von V analog G. Büchi<sup>4</sup> ergibt den cis-3-Diphenyläthenylcyclopentylaldehyd (2,4-Dinitrophenylhydrazon, Fp. 218°C, Analyse: gef. (ber.): C 68.5 (68.41) %, H 5.0 (5.30) %, N 12.3 (12.27) %).

Nachfolgende Oxydation führt zu cis-1,3-Cyclopentandicarbonsäure (VII) (Fp. 120°C). Die Säure gibt mit einem authentischen Präparat<sup>5</sup> keine Schmelzpunktsdepression. Daneben entsteht Benzophenon, welches als 2,4-Dinitrophenylhydrazon nach Schmelzpunkt (Fp. 239°C) und Mischschmelzpunkt identifiziert wurde.

Die exo-Isomerie des Trimethylenoxydringes wird aus der Tatsache geschlossen, daß die meisten Radikalangriffe am Norbornen von exo erfolgen<sup>6</sup>.

Dicyclopropylketon erwies sich als geeignetester Sensibilisator für die Dimerisierung des Norbornens. Ohne Nebenreaktionen entstehen unter gleichen Bedingungen wie bei Aceton die beiden Dimeren I und II in Ausbeuten bis 46 % des eingesetzten Norbornens.

<sup>4</sup>J. Amer. Chem. Soc. 76, 4330 (1954)

<sup>5</sup>K.Th. Pospischill, Ber. deutsch. chem. Ges. 31, 1954 (1898)

<sup>6</sup>E.S. Fawcett, Chem. Reviews 47, 219 (1950)

J. Weinstock, Am. Chemical Soc. Meeting Abstr. 128, 19-0 (1955)

S.J. Cristol, G.D. Brindell, J. Amer. Chem. Soc. 76, 5699 (1954)