

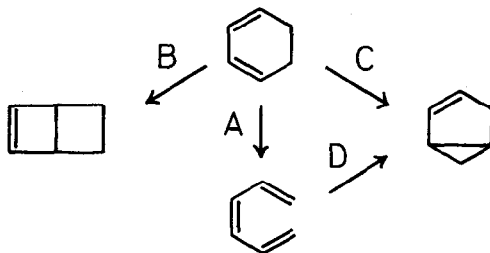
ZUR PHOTOCHEMIE DES CYCLOHEXADIEN-(1.3) IV ¹⁾
DIE PHOTOISOMERISIERUNG VON CYCLOHEXADIEN-(1.3)-CARBON-
SÄURE-(1)-ÄTHYLESTER.

Horst Prinzbach und Eike Druckrey

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsg.

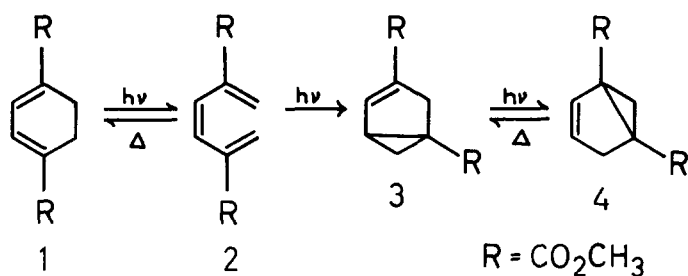
(Received 28 June 1965)

CYCLOHEXADIEN-(1.3)-VEREINDUNGEN werden in der Regel²⁾
bei Einwirkung von UV-Licht zu den entsprechenden Hexa-
trienen-(1.3.5) isomerisiert (A). Nur in Ausnahmefällen
kann sich das angeregte cyclische Dien durch 1.4-Über-
brückung (B) oder einen "bond-crossing"-Mechanismus (C)
stabilisieren.¹⁾

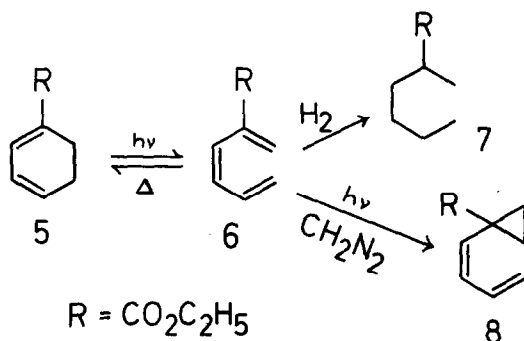


Zumindest für einige der Bicyclo[3.1.0]hexen-Derivate
erscheint es ungeklärt, ob ihre Bildung direkt aus den

cyclischen Dienen, oder aber über die offenkettigen Triene verläuft (D). Die Photochemie dieser Triene ist in starkem Maße von der Art der Substitution abhängig³⁾; z.B. wird der 2,5-disubstituierte Trien-Diester 2 photochemisch in guten Ausbeuten in das Bicyclo[3.1.0]hexen-Isonere 3 überführt¹⁾, während die entsprechende Dinitril-Verbindung nur einen verschwindend kleinen Anteil an Bicyclus liefert und dem analogen Tetramethyldiamid-Derivat dieser Reaktionstyp offenbar völlig versagt bleibt.⁴⁾



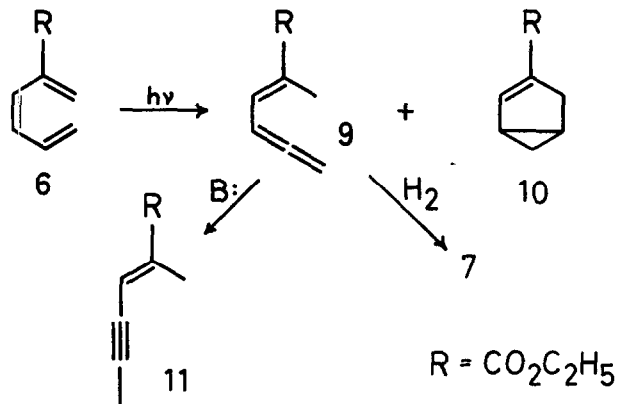
In diesem Zusammenhang interessierten wir uns für das photochemische Verhalten des aus Cyclohexadien-(1,3)-carbonsäure-(1)-äthylester 5⁵⁾ erzeugten Hexatrien-(1,3,5)-carbonsäure-(2)-äthylesters 6, der u.a. durch Hydrierung zum α -Methylacrylsäureester 7, sowie durch Methylene-Addition zum destillativ isolierbaren 4-[1-Äthoxycarbonyl-cyclopropyl-(1)]-butadien-(1,3) 8 identifiziert wurde⁶⁾.



Vergleichen mit den 2,5-disubstituierten Hexatrienen wie z.B. 2⁷⁾ ist das einfach substituierte Derivat 6 thermisch sehr viel stabiler und wird erst ab 50° merklich zu 5 rückisomerisiert ($t_{1/2} = 38$ min bei 75° in alkoholischer Lösung). Die Photo-Umwandlung des Triens 6 kann deshalb sowohl spektroskopisch (IR, UV, NMR), als auch dünnschichtchromatographisch (an fluoreszierendem Kieselgel) verfolgt werden.

Bei der UV-Bestrahlung (Hanau Q 81-Lampe, 12 Stdn., 0°, Vycor-Filter) von 5,0 g 5 in 350 ml Äther werden zwei Produkte gebildet: Hexatrien-(1.2.4)-carbonsäure-(5)-ester (9) (ca. 70%) und Bicyclo[3.1.0]hexen-(2)-carbonsäure-(3)-ester (10) (23%). Die Struktur des Allens 9 ist durch chemische und physikalische Daten gesichert. Seine Hydrierung liefert unter Aufnahme von drei Moläquivalenten Wasserstoff 7, die alkalische Isomerisierung ergibt das Acetylen-Derivat 11. Die Konjugation des α - β -ungesättigten Esterchromophors mit der Allen-gruppe in 9 äußert sich in der Lage des UV-Maximums (λ_{max} 255 m μ , ca. 19 000), in der für konjugierte Allene typischen

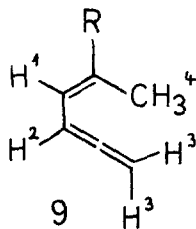
IR-Bande bei 1930 cm^{-1} und der C=C-Absorption bei 1625 cm^{-1} .
Beweisend ist das bei 100 MHz registrierte PR-Spektrum⁸⁾,
das vor allem auch wegen der über sieben Bindungen reichen-
den Spir.-Spin-Kopplung J_{34} ⁹⁾ Interesse verdient (vgl. Tabel-
le).



Im Einklang mit dem - möglicherweise durch den Dreiring ver-
längerten - chromophoren System des α , β -ungesättigten Cyclo-
pentenesters 10 sind das längstwellige UV-Maximum bei $243\text{ m}\mu$
(Äthanol, $\epsilon = 7650$) und die IR-Banden bei 1612 und 1710 cm^{-1} .
Die durch den Vergleich mit 3 gestützte Analyse des PR-Spek-
trums bestätigt die bicyclische Struktur 10 (vgl. Tabelle).
Über PtO_2 (Äthanol, 30°) wird ein Moläquivalent Wasserstoff
aufgenommen. Die PR-Daten des Hydrierungsproduktes sind in gu-
ter Übereinstimmung mit dem von GASSMAN und ZALAR¹⁰⁾ für cis-
Bicyclisch [3.1.0]hexancarbonsäure-(3)-methylester veröffentliche-
ten Spektrum.

T a b e l l e

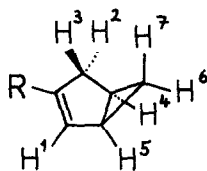
PM-Daten des Allens ⁹ und der Bicyclo [3.1.0] hexen-Derivate
(10) und (12)



R = CO₂CH₃
(CCl₄)

τ-Werte (TMS=10) Kopplungskonstanten (Hz)

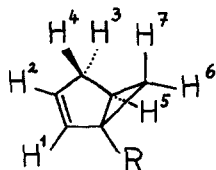
H ¹	3,02	J ₁₂ = 11,5
H ²	3,98	J ₁₃ = 1,1
H ³	5,03	J ₁₄ = 1,3
H ⁴	8,12	J ₂₃ = 6,5
		J ₂₄ < 0,5
		J ₃₄ = 1,3



R = CO₂H
(CDCl₃)

τ-Werte (TMS=10) Kopplungskonstanten (Hz)

H ¹	2,87	J ₁₂ = J ₁₃ = J ₂₄ = 1,5
H ²	7,15	
H ³	7,35	J ₂₃ = 17,5
H ^{4,5} ca.	8,20	J ₄₆ = J ₅₆ = 7,6
H ⁶	8,91	J ₄₇ = J ₅₇ = 4,5
H ⁷	9,92	J ₆₇ = 3,5

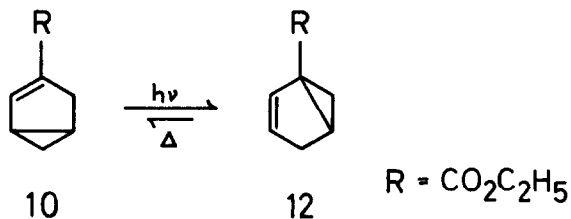


R = CO₂C₂H₅
(CCl₄)

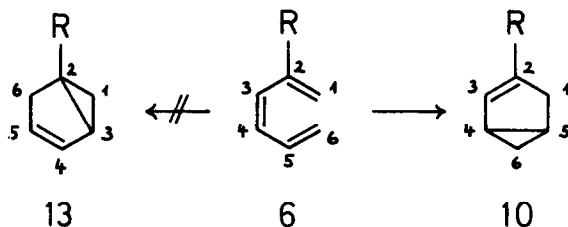
τ-Werte (TMS=10) Kopplungskonstanten (Hz)

H ¹	3,93	J ₁₂ = 5,5
H ²	4,60	J ₁₃ - J ₁₄ = 2,0
H ³	7,40	J ₂₃ - J ₂₄ = 2,0
H ⁴	7,77	J ₃₄ = 17,5
H ⁵	7,90	J ₃₅ = 6,8
H ⁶ ca.	8,34	J ₅₆ = 8,3
H ⁷	9,53	J ₅₇ = 4,5
		J ₆₇ = 3,1

Der Bicyclus 10 ist unter den Bedingungen seiner Bildung nicht stabil; die bei der Vycor-Filterung noch absorbierte Energie löst eine Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Isomerisierung zu 12 aus.



Verglichen mit der fast einheitlichen Umwandlung von 3 zu 4 beträgt die Ausbeute an 12 nur 30%; erwartungsgemäß erfordert auch die thermische Rückisomerisierung in das thermodynamisch stabilere Isomere 10 eine wesentlich höhere Aktivierung und ist dementsprechend weit weniger spezifisch. Bei 220° werden ca. 30% an 10 zurückgebildet.



Die Bildung des Allens 9 formulieren wir als einen - durch die Vorzugskonformation des Triens begünstigten - intramolekularen 1.5-Wasserstoff-Transfer¹¹⁾. Bemerkenswert erscheint die Spezifität des "bond-crossing"-Reaktionstyps (D): Neben der 1.5-4.6-Verknüpfung zu 10 wird keine 2.6-1.3-Verknüpfung zu 13 beobachtet.

- 1) III. Mitteilung: H. Prinzbach, H. Hagemann, J.H. Hartenstein und R. Kitzing, Chem.Ber. 98, im Druck
- 2) D.H.R. Barton, Helv.Chim.Acta 42, 2604 (1959)
- 3) L. Velluz, G. Amiard und B. Goffinet, Bull.soc.chim.France 1955, 1341;
R. Srinivasan, J.Am.Chem.Soc. 83, 2806 (1961);
K.J. Crowley, Proc.Chem.Soc. (London), 1964, 871; J.Am.Chem.Soc. 86, 5692 (1964);
H. Hart und A.J. Waring, Tetrahedron Letters (London), 1965, 325
- 4) H. Prinzbach, E. Druckrey und H. Hagemann, noch nicht veröffentlichte Untersuchungen.
- 5) C.A. Grob, M. Ohta, E. Renk und A. Weiss, Helv.Chim.Acta 41, 1191 (1958);
S. Hünig und H. Kahane, Chem.Ber. 90, 238 (1957)
- 6) Die Struktur 8 wurde durch C,H-Analyse, Hydrierung und spektroskopische Daten gesichert (UV, IR, NMR).
- 7) Die Halbwertszeiten für den thermischen Ringschluß 2→1 des Diesters bzw. des Tetramethyldiamids betragen in ätherischer Lösung bei 18° 24 bzw. 181 Min.
H. Prinzbach und R. Kaiser, noch nicht veröffentlichte Untersuchungen.
- 8) Herrn Dr. H. Friebohn (Institut für Elektrowerkstoffe der Fraunhofer-Gesellschaft, Freiburg) und Herrn Dr. U. Scheidegger (Varian AC., Zürich) haben wir für Doppelresonanzmessungen sehr herzlich zu danken.
- 9) S. Sternhell, Rev. Pure and Appl.Chem. 14, 15 (1964)
- 10) P.C. Gassman und F.V. Zalar, Tetrahedron Letters (London) 44, 3251 (1964)
- 11) D.H.R. Barton und L.R. Morgan, J.Chem.Soc. 1962, 622
K.J. Crowley, Proc.Chem.Soc. 1964, 17