

UEBER ZWEI UNGEWÖHNLICHE PHOTOCYCLOADDUKTE VON BUTADIEN

BZW. 2,3-DIMETHYLBUTADIEN AN DICHLORMALEINIMID (1)

H-D. Scharf und F.Korte

Shell Grundlagenforschung Gesellschaft m.b.H.

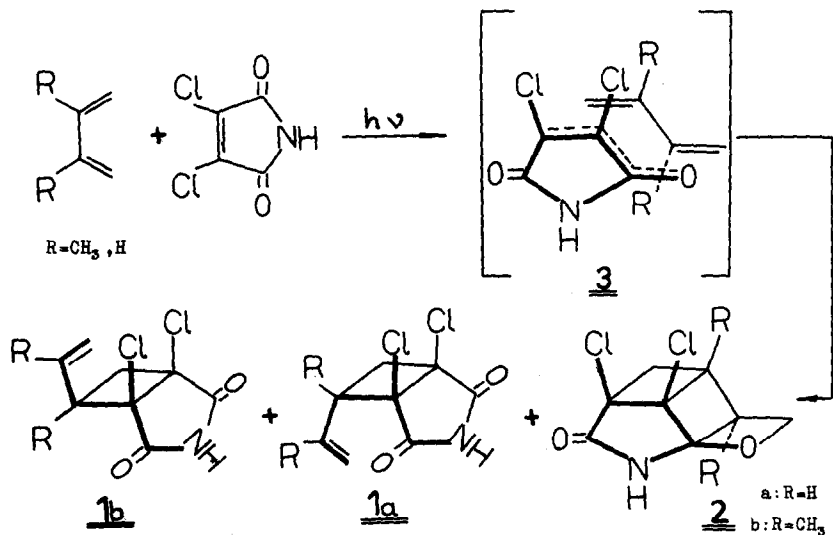
Schloß Birlinghoven - Siegkreis

(Received 11 March 1966)

Wie wir kürzlich berichteten (2) entstehen bei der Bestrahlung von acyclischen 1,3-Dienen mit Verbindungen der Dichlormaleinsäure 1,2-Dichlor-3-alkenyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(1,2)-derivate (z.B. 1a und 1b) in guten Ausbeuten. Die Reaktionen verlaufen bei Raumtemperatur in Dioxanlösung bei Einstrahlung von Licht der Wellenlängen $>300m\mu$.

Bei Verwendung von Dichlormaleinimid als Reaktionspartner trat am Anfang der Reaktion jeweils eine geringe Ausfällung kristallinen Produktes auf (etwa 2-3% bezogen auf Dichlormaleinimid), das zwar die gleiche elementare Zusammensetzung wie die entsprechenden Vier-ringprodukte 1 hatte, aber auf Grund seiner physikalischen Eigenschaften auf eine völlig andersartige Struktur hinwies, die wir zu der Zeit noch nicht aufgeklärt hatten.

Detaillierte spektroskopische Untersuchungen ergaben nun, daß es sich bei diesen Verbindungen um Derivate des 4-Oxa-tricyclo- $[4.2.0.0^{25}]$ -octans 2a und 2b handelt, die offenbar durch eine zweifache intramolekulare Cycloaddition eines Dienmoleküls an die Doppelbindung der beiden Carbonylgruppen des Dichlormaleinimids entstanden sind.



Elementaranalysen und Molekulargewichte

2a Fp. 266°C (Dioxan), Analyse: gef. (ber.): MG 219 (3), (220,1)

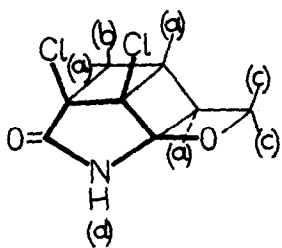
C 43,6 (43,66)%, H 3,2 (3,12)%, N 6,2 (6,36)%, Cl 32,2 (32,22)%

2b Fp. 221°C (Dioxan), Analyse: gef. (ber.): MG 247 (3), (248,1)

C 48,3 (48,40)%, H 4,5 (4,46)%, N 5,2 (5,64)%, Cl 28,6 (28,60)%

NMR-Spektren (4)

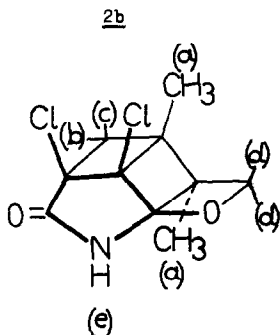
2a



Das Proton (b) des Cyclobutanringes in 2a zeigt ein Dublett als Teil eines AB-Systems bei $\tau = 7,67\text{ppm}$ (1 Proton) mit einer Kopplungskonstanten $J_{ab} = 8,5$ Hz. Die Ringprotonen (a) (3 Protonen) ergeben ein komplexes Signal bei

$\tau = 6,65\text{ppm}$. Die (c)-Protonen des Ox-

etanringes (2 Protonen) ergeben wieder ein Dublett bei $\tau = 6,22\text{ppm}$ und das NH-Proton ein breites Signal bei $\tau = 2,1\text{ppm}$.



Die Protonen des Cyclobutanringes bilden ein AB-System mit den Abschirmungsparametern für das Proton (c) bei $\tau = 7,60\text{ppm}$ (1 Proton) und bei $\tau = 6,95\text{ppm}$ (1 Proton). Die Spin-Spin-Kopplungskonstante $J_{ab} = 9\text{Hz}$. Dies ist in Übereinstimmung mit den von uns in dieser Substanzklasse publizierten Werten (5). Die Protonen (a) der beiden Methylgruppen zeigen eine geringe Shiftdifferenz und ergeben somit

zwei Linien bei $\tau = 8,59\text{ppm}$ und $\tau = 8,65\text{ppm}$ (je 3 Protonen). Die beiden Protonen des Oxetanringes (d) ergeben ein AB-System, von dem nur die inneren Linien identifiziert werden können. Ihre Lage ist $\tau = 6,40\text{ppm}$ und $\tau = 6,43\text{ppm}$. Die Position des NH-Signals (e) ist bei $\tau = 2,0\text{ppm}$ und unterscheidet sich charakteristisch von der Absorptionslage des Imidwasserstoffs von 1a und 1b.

In beiden Verbindungen sind keine olefinischen Protonen nachweisbar.

IR-Spektren (6)

Die IR-Spektren der beiden Verbindungen 2a und 2b sind sich in den Hauptbanden außerordentlich ähnlich. Die NH-Schwingungen bei 3100 und 3210 cm^{-1} unterscheiden sich nur geringfügig von denen der Vierringverbindungen 1a und 1b. Die Carbonylabsorption in 2a und 2b zeigt jedoch eine starke Aufspaltung. Die zwei sehr intensiven Banden liegen bei 1785 cm^{-1} und 1670 cm^{-1} . Die Bande bei 1785 cm^{-1} ist in den isomeren Vierringverbindungen 1a und 1b ebenfalls vorhanden, wenngleich ihre relative Intensität geringer ist, während die bei 1670 cm^{-1} eigentlich einen Konjugationseffekt vermuten

läßt, der möglicherweise durch den gefalteten 4-Oxa-tricyclo[4.2.0.0^{2,5}] octanring hervorgerufen wird. Die Carbonylschwingung der isomeren Vierringverbindungen 1a und 1b liegt bei 1720 cm⁻¹.

Diese Reaktionsprodukte scheinen uns aus zwei Gründen bemerkenswert: Einerseits repräsentieren die entstandenen Produkte 2 erstmals die Kombination zweier für sich getrennt bekannter photochemischer Reaktionen innerhalb ein und desselben Moleküls. Es sind dies die Oxetanbildung aus Olefinen und Ketonen bzw. Aldehyden (Paterno-Büchi-Reaktion (7)) -wobei Chinon (8) von uns zu den vinylogenen Aldehyden gezählt wird- und die photochemischen En-Reaktionen (2,9), die zu C₄-Ringbildung führen.

Andererseits ist bei der vorliegenden Oxetanbildung erstmals eine Carbonylgruppe beteiligt, die den Bindungszustand eines Säurecarbonyls besitzt. Es ist durch viele Beispiele belegt, daß der für die Paterno-Büchi-Reaktion verantwortliche Anregungszustand eines Ketons bzw. Aldehyds ein $n\pi^*$ -Triplettzustand ist (7).

Obwohl eine photochemische Oxetanbildung mit einer Carbonylgruppe eines Carbonsäurederivates bisher nicht beobachtet wurde, wiesen W.D.Closson und Pat Haug (10) nach, daß Carbonylgruppen $\alpha\beta$ -ungesättigter Säuren bei Lichtabsorption ebenfalls einen langwelligen $n\pi^*$ -Übergang erleiden. Da von den genannten Autoren über die Multiplizität des erreichten Anregungszustandes keine Aussage gemacht wird, ist anzunehmen, daß bei diesen Säurederivaten der Effekt des "intersystem crossing" zu einem $n\pi^*$ -Triplettzustand gering ist, wodurch die Voraussetzung für die photochemische Oxetanbildung bei Säurederivaten normalerweise nicht gegeben ist.

Nach unseren bisherigen Erfahrungen mit der vorliegenden Substanz-

Klasse ist der reagierende Zustand für die Cyclobutanringbildung ein Triplett-zustand, was im vorliegenden Falle die Bildung des Oxetanringes erklärt.

Da es uns nicht gelang durch Bestrahlung der Alkylcyclobutanverbindung 1a geeigneter Stereochemie die entsprechende 4-Oxa-tricyclo- $[4.2.0.0^{3,5}]$ -octanverbindung 2a herzustellen, ist anzunehmen, daß 1a nicht Ausgangssubstanz zur Bildung von 2a ist, was einer Zweistufenreaktion entsprechen würde, sondern, daß beide Produkte aus einem identischen Uebergangszustand hervorgehen, dessen Geometrie ungefähr durch 3 dargestellt werden kann.

Ob es sich bei 3 um einen Charge-Transfer-Komplex handelt, kann noch nicht mit Sicherheit entschieden werden.

Eine bisher ebenfalls noch ungeklärte Tatsache ist, daß die Produkte 2 nur in den ersten Stunden nach Beginn der Bestrahlungen gebildet werden und im weiteren Verlauf nicht mehr zunehmen. Da bei den Experimenten keine Sensibilatoren verwendet wurden, andererseits Licht mit Wellenlängen unter $300m\mu$ nicht in das Reaktionsgefäß gelangte, ist eine primäre Anregung des Butadiens praktisch ausgeschlossen.

REFERENCES

- (1) Präparative photochemische Synthesen V .Mitteilung
- (2) H.D.Scharf,F.Korte Präparative photochemische Synthesen IV
Chem. Ber. im Druck
- (3) Berechnet auf Cl^{35} , bestimmt mit einem C21-110 CEC Massenspektrometer
- (4) Gemessen in $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ mit einem Trüb-Täuber 90 Mc/sec
- (5) H.Weitkamp und F.Korte, Tetrahedron im Druck
- (6) Aufgenommen in KBr, gemessen mit einem Perkin Elmer 421 IR-Spektrometer
- (7) Review von N.C.Yang "Pure and Applied Chemistry" Vol. 2 No. 4,
591 (1964)
- (8) R.C.Cookson, J.J.Frankel, J.Hudec Chem. Comm. 1965, 16
D.Bryce-Smith, A.Gilbert Proc. Chem. Soc. 1964, 87
J.A.Bartrop, B.Hesp J. Chem. Soc. (London) 1965, 5182
- (9) G.O.Schenck, R.Steinmetz Bull. Soc. Chim. Belg. 71, 781 (1962)
- (10) W.D.Closson, Pat Haug J. Amer. Chem. Soc. 86, 2384 (1964)