

PHOTOCHEMIE VON BICYCLEN I:

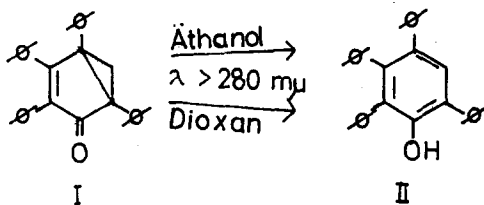
PHOTOLYSE VON BICYCLO [3.1.0]HEXEN-DERIVATEN(1)

von Heinz Dürr

Aus dem Institut für organische Chemie der Universität
des Saarlandes, Saarbrücken (Bundesrepublik Deutschland)

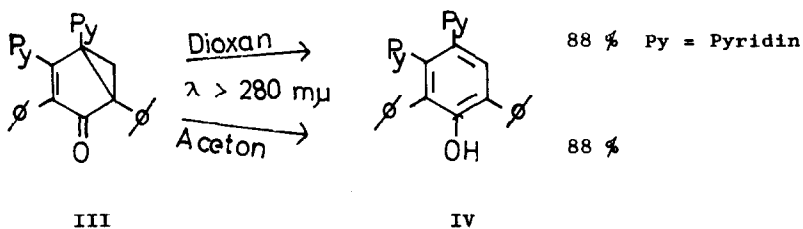
(Received 21 September 1966)

Die Photolyse von Bicyclo[3.1.0]hexenonen ist bisher vor allem in der Sesquiterpen- und Steroidreihe untersucht worden, weil derartige Bicyclohexenone hier als Zwischenprodukte auftreten können. Die Belichtung der entsprechenden Cyclohexadienone wurde vor allem von Barton und Mitarbeitern (1957-1962)(2) sowie im Arbeitskreis von Jeger und Arigoni (1957-1965)(2) durchgeführt. Im folgenden wird über das Verhalten von weitgehend phenylierten Bicyclo[3.1.0]hexenonen berichtet. Man erhält solche Verbindungen nach Eistert und Mitarbeitern (3,4) durch Addition von Diazomethan an Tetracyclone und thermische Abspaltung von Stickstoff aus den so erhaltenen Pyrazolinen. Das so leicht zugängliche 2.3.4.6-Tetraphenyl-bicyclo[3.1.0]hexenon(I) wurde in Dioxan und in Äthanol belichtet.



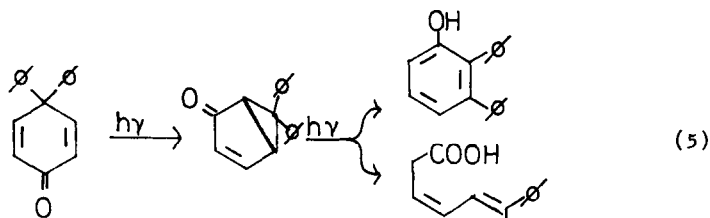
Es wurde dabei mit einem Hg-Hochdruckbrenner vom Typ HPK 125 Watt gearbeitet und mit Hilfe einer Duranglas-50-Apparatur nur UV-Licht oberhalb 280 m μ eingestrahlt. Die Tempera-

turen während der Photolysen betragen durchschnittlich 10-15°. Die Reaktionen wurden unter einer Atmosphäre von gereinigtem Stickstoff vorgenommen. Das Umsetzungsprodukt in Äthanol fiel im Laufe der Zeit direkt aus. Man konnte so in einer Ausbeute von 90 % und in hoher Reinheit Kristalle isolieren, die sich als 2.3.4.6-Tetraphenyl-phenol(II) erwiesen. Auch in Dioxan verlief die Reaktion in homogener Phase nahezu quantitativ. Auch hier wurde 2.3.4.6-Tetraphenyl-phenol nach Umkristallisieren in einer Reinausbeute von 84 % erhalten. Ersetzt man die Phenylreste in 3- und 4-Stellung durch Pyridinreste und vermindert dadurch die Symmetrie des tetrasubstituierten Bicyclo[3.1.0]hexenons, so könnte dies näheren Aufschluß über den Mechanismus der Photolyse geben. Die Photolyse von III lieferte ebenfalls ein Phenol und

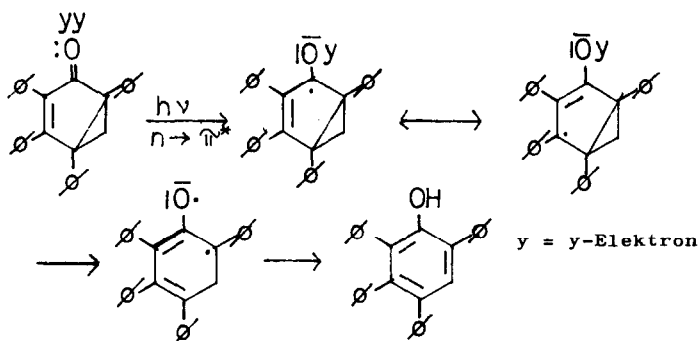


zwar das 2.6-Diphenyl-3,4-dipyridyl-phenol(IV). Die Ausbeuten betragen in Dioxan und in Aceton 88 % an IV, d.h. es besteht kein wesentlicher Unterschied zwischen der Photolyse von I und III.

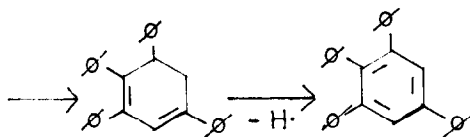
Für diese beiden Reaktionen dürfte ein Mechanismus gelten, wie er von H.E. Zimmerman und Mitarbeitern (5a-5d) bei der Photolyse von 2.5-Cyclohexadienonen bewiesen wurde.



Der erste Schritt dürfte eine $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung sein, bei der ein freies Elektronenpaar der Carbonylgruppe angeregt wird:

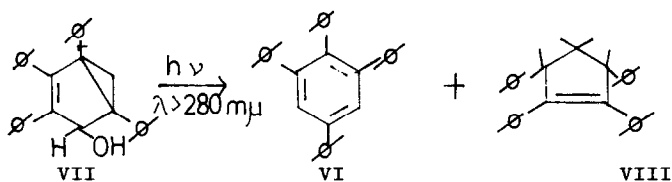


darauf folgt die Elektronenumgruppierung und schließlich der Übergang des angeregten Moleküls in den Grundzustand mit anschließender Aromatisierung. Interessanterweise werden bei den Photolysen von I und III keine Carbonsäuren durch Aufbrechen des 6-Rings gebildet, wie das nach Zimmerman bei den Zwischenprodukten der Bestrahlung 4,4-disubstituierter 2,5-Cyclohexadienone (5) oder 6,6-disubstituierter 2,4-Cyclohexadienone (6) der Fall ist; vielmehr ist bei I und III die Umlagerung zum Phenol die vorherrschende Reaktion. Kürzlich wurde beobachtet, daß auch bei peralkylierten 2,4-Cyclohexadienonen die Photolyse bei bicyclischen Produkten stehen bleibt (7). Durch Reduzieren von 2,3,4,6-Tetraphenyl-bicyclo[3.1.0]-



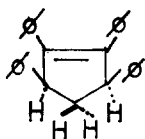
Ähnliche photochemische Abspaltungen einer Acetoxygruppe wurden von Barton und Quinkert(6) an 2.4-Cyclohexadienonen und von Jeger und Mitarbeitern (8) an Steroidmolekülen beobachtet.

Bei der Photolyse des 2.3.4.6-Tetraphenyl-bicyclo[3.1.0]hexenols (VII) sollte in Analogie zu den beschriebenen Reaktionen eine Abspaltung der OH-Gruppe und darauffolgende Aromatisierung erfolgen. Dies konnte tatsächlich bei Belichtung von VII in Benzol (in Duranglas) bestätigt werden.

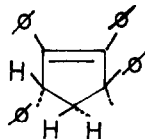


Die Chromatographie des Reaktionsgemisches an Kieselgel lieferte 9-12 % an 1.2.3.5-Tetraphenylbenzol(VI), neben 47-53 % an 1.2.3.4-Tetraphenylcyclopenten-(2) (VIII) sowie 5 % eines Kohlenwasserstoffs der Formel $C_{29}H_{22}$. Ein weiteres Produkt fiel in 14 % Ausbeute (bezogen auf $C_{30}H_{24}O$) als gelbes, zähes Öl bei der Chromatographie an; die Struktur dieser Substanz wurde jedoch noch nicht näher untersucht. VIII besaß einen Schmelzpunkt von $134-5^\circ$ und zeigte im UV-Spektrum Maxima bei 255, 263 und 269 $m\mu$.

($\epsilon = 14900, 13000$ und 11800). Das IR-Spektrum besaß C-H-Schwingungen bei: $3,24; 3,26; 3,30; 3,38$ und $3,48 \mu$ und wies sonst, abgesehen von den Phenylschwingungen, keine charakteristischen Banden auf. Das NMR-Spektrum in CDCl_3 bestand aus 4 Signalgruppen: bei $6,74-7,40$ ppm (2oH) ein Multiplett der aromatischen Protonen, bei $4,29$ ppm (2H) ein Triplet mit $J = 8,5$ Hz und bei $3,30$ und $2,20$ ppm (1:1 H) zwei Multiplette mit $J = 8,5$ Hz. Das Spektrum ist daher vom A_2MX - oder ABX_2 -Typ ($J_{AB} = 13,5$ Hz). Eine genaue Bestimmung des Molekulargewichts und der Summenformel $\text{C}_{29}\text{H}_{24}$ ergab schließlich das Massenspektrum von VIII(9).



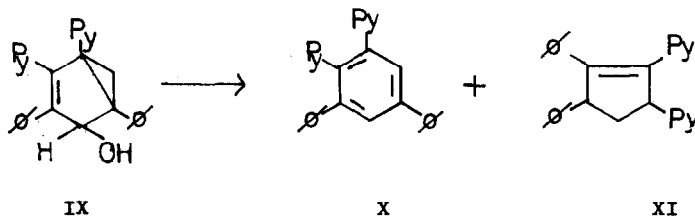
VIII a



VIII b

Bei der Hydrierung mit PtO_2 oder mit Pd/Aktivkohle bei Atmosphärendruck war keine Wasserstoffaufnahme zu beobachten (10). Mit o-Chloranil in Xylol wurde ein Additionsprodukt erhalten, das voll aromatisch ist (IR-, NMR-Spektrum). Eine Ozonisation von VIII ergab nach Hydrierung und Umsetzung mit 2.4-Dinitrophenylhydrazin ein 2.4-Dinitrophenylhydrazon vom Schmp. $264-6^\circ$, dessen Analyse ein Fragment der Formel $\text{C}_{36}\text{H}_{37}\text{N}_8\text{O}_8$ bestätigt. 1.2.3.4-Tetra-phenylcyclopenten-(2), durch Hydrierung von 2.3.4.5-Tetra-phenyl-cyclopentadien-(2.4) bei 75 atm in Gegenwart von PtO_2 (Eisessig) dargestellt, erwies sich schließlich als identisch (Mischprobe, IR-Spektrum) mit dem Photoprodukt vom Schmp. $134-5^\circ$. Damit ist die Strukturformel VIII gesichert. Das komplexe NMR-Spektrum von VIII dürfte von einem Konformerengemisch, aus VIII a und VIII b bestehend, herrühren.

Zu ähnlichen Ergebnissen führte auch die Belichtung von 2.6-Diphenyl-3.4-dipyridyl-bicyclo[3.1.0]hexenol (IX) in Benzol. Auch hier wurde, allerdings nur in 4 % Ausbeute, ein Benzolderivat erhalten. In Analogie zur Photoreaktion von VII handelt es sich hier um 1.5-Diphenyl-3.4-dipyridyl-benzol (X). Daneben entstand noch eine zweite Verbindung, deren Analyse mit der Formel $C_{27}H_{24}N_2$ (XI) übereinstimmte (15-20 % Ausbeute). Der Schmelzpunkt der Substanz lag ebenfalls relativ niedrig bei $137-9^{\circ}$. Die UV-, IR- und NMR-Spektren von XI waren dem eben beschriebenen Produkt VIII sehr ähnlich (11).



Wie ein Vergleich der Umsetzungen zeigt, handelt es sich bei den Photolysen von I und III um Photoumlagerungen, während V, VII und IX Photofragmentierungen eingehen (12). Die stereochemischen Probleme dieser Umsetzungen sollen in einer späteren Arbeit noch eingehend diskutiert werden.

Herrn Prof. Dr. B. Eistert sei für sein Interesse und die stete Unterstützung dieser Arbeit gedankt; Frl. Ch. Brächer gilt meine Anerkennung für eifrige Mitarbeit.

Literatur

1. Vorgetragen auf der Chemiedozententagung in Würzburg, 1966.
2. O.L. Chapman, Advances in Photochemistry, Vol. I, p. 330, John Wiley and Sons, New York (1966).
3. B. Eistert und A. Langbein, Liebigs Ann.Chem. 678, 78 (1964).
4. B. Eistert und M. El-Chahavi, Diplomarbeit, Saarbrücken (1965).
- 5a H.E. Zimmerman und D. Schuster, J.Amer.chem.Soc. 83, 4486 (1961).
- b H.E. Zimmerman und D. Schuster, J.Amer.chem.Soc. 86, 1436 (1964).
- c H.E. Zimmerman et al., J.Amer.chem.Soc. 88, 159 (1966).
- d H.E. Zimmerman et al., J.Amer.chem.Soc. 87, 1138 (1965).
6. D.H. Barton und G. Quinkert, J.chem.Soc. 1960, 1.
7. H. Hart, P.M. Collins und A.J. Waring, J.Amer.chem.Soc. 88, 1005 (1966).
8. O. Jeger et al., Helv.chim.Acta 43, 367, 500 (1960).
9. Für die Aufnahme des Massenspektrums sei an dieser Stelle Herrn Prof. H.A. Staab und Ch. Wünsche vom Org. Institut der Universität Heidelberg gedankt.
10. G.R. Evanega et al., J.org.Chem. 27, 3 (1962), hier wurde ebenfalls keine Hydrierung bei Normaldruck beobachtet.
11. NMR(CDC_l₃) : δ (ppm) 2,72 (2,M), 4,81(1,T), 5,18(1,T); J = 6,5 Hz), 7,16 (2o, M).
12. Die Quantenausbeuten dieser Reaktionen sollen in einer weiteren Arbeit noch genauer behandelt werden.