

CHEMIE ANGEREGTER ZUSTÄNDE. I. MITT.  
DIE RICHTUNG DER PHOTOCYCLISIERUNG NAPHTHALINSUBSTITUIERTER ÄTHYLENE

M. Scholz, M. Mühlstädt, F. Dietz

Institut für Organische Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig

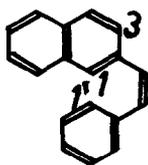
(Received 14 November 1966)

Die photochemische Cyclisierung von Stilbenen zu Phenanthrenderivaten wurde in letzter Zeit intensiv bearbeitet und hat zahlreiche Anwendungen auch auf heteroanaloge Verbindungen gefunden (1-4).

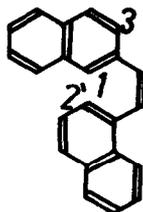
In der Literatur sind jedoch wenig Hinweise über die Selektivität der Cyclisierungsrichtung zu finden, wenn mehrere, nicht äquivalente Stellungen für eine Reaktion zur Verfügung stehen. Mallory u. Mitarb. (1) erhielten bei der UV-Bestrahlung von m-substituierten Stilbenen etwa gleiche Mengen 2- und 4-substituierter Phenanthrene. Während Loader und Timmons (5) bei der Photocyclisierung von 3-Stilbazol nur 5.6-Benzisochinolin isolieren konnten, erhielten Galiazzo, Bortolus und Cauzzo (6) neben 5.6-Benzisochinolin auch 7.8-Benzchinolin im Verhältnis 4:1.

Wir interessierten uns für die Frage, ob aus geeigneten Reaktivitätsindices der HMO-Methode eine bevorzugte Cyclisierungsrichtung an ausgewählten Modells-substanzen abgeleitet werden kann und ob diese Voraussagen mit dem Experiment übereinstimmen.

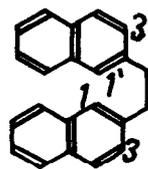
Die ersten Untersuchungen wurden an den Verbindungen I bis III ausgeführt:



I



II



III

Die Cyclisierung kann entweder in der  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Position am Naphthalin eintreten, so daß für I und II zwei Isomere, für III drei Isomere zu erwarten sind.

Als Reaktivitätsindex wählten wir die Freie Valenz  $F_r^*$  im 1. Anregungszustand, die auch von Crawford und Coulson (7) bei der Photodimerisation des Acenaphthylens angewendet wurde. Weiterhin wurden die Lokalisierungsenergien  $L_{r,s}^*$  im 1. Anregungszustand (auf der Grundlage des von Mallory u. Mitarb. (8) angegebenen Reaktionsmechanismus der Photocyclisierung) berechnet. Dafür gilt:

$$L_{r,s}^* = M^* - M_{r,s} \quad ,$$

wobei  $M^*$  die  $\pi$ -Elektronenenergie der Ausgangsverbindung im 1. Anregungszustand und  $M_{r,s}$  die des Grundzustandes der Dihydroform ist. Für I sind beispielsweise die folgenden beiden Modelle  $M_{3,1'}$  und  $M_{1,1'}$  anzusetzen:

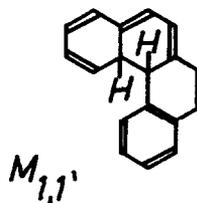


Tabelle 1 enthält die berechneten MO-Daten der Verbindungen I - III.

TABELLE 1

Freie Valenzen  $F_r^*$  und Lokalisierungsenergien  $L_{r,s}^*$

Verbindung	Position r	$F_r^*$	Position r,s	$L_{r,s}^*$
I	1'	0,504	1,1'	3,114
	1	0,667	3,1'	3,472
	3	0,450		
II	1	0,610	1,2'	3,106
	3	0,455	3,2'	3,472
	2'	0,493		
III	1' = 1	0,630	1',1	2,922
	3' = 3	0,452	3',1	3,281
			3',3	3,622

Danach sollte die Cyclisierung vorwiegend in  $\alpha$ -Stellung erfolgen. Dieses Ergebnis folgt sowohl aus den  $F_R^*$ - als auch den  $L_{R,S}^*$ -Werten.

Die Verbindungen I, II und III wurden in geeigneten Lösungsmitteln bei Konzentrationen  $< 10^{-3}$  Mol/l mit ungefiltertem Licht einer Hg-Hochdrucklampe bestrahlt und die Reaktion durch UV-Spektroskopie verfolgt.

Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse.

TABELLE 2

Reaktionsbedingungen und Produkte der Photocyclisierung

Produkt aus	Lösungsmittel	Bestrahlungszeit Stdn.	Ausb. %	Fp <sup>a)</sup>	Pikrat <sup>a)</sup> Fp
I: 3.4-Benzphenanthren	Cyclohexan	9	64	67-68°	126-127°
II: 5.6-Benzchrysen	Benzol	4	61	126-127°	128-129°
III: 1.12-Benzperylene <sup>b)</sup>	Benzol	7	89	279-280°	263-264°

a) Schmelzpunkte und UV-Spektren stimmen mit den Literaturangaben (9) überein.

b) Entstanden durch weitere Cyclisierung von 3.4,5.6-Dibenzphenanthren.

Die experimentellen Ergebnisse (Tab. 2) bestätigen eindeutig die aus MO-Daten gefolgerten Cyclisierungsrichtungen. Die durch  $\beta$ -Cyclisierung zu erwartenden Isomeren treten nur in geringen Mengen mit Ausbeuten  $\sim 1\%$  auf, obwohl sie sterisch weitaus begünstigt sind.

Weitere Substanzen, die auch Heteroatome enthalten, werden z. Zt. in diesem Zusammenhang untersucht.

#### Literaturverzeichnis

1. C.S.Wood, F.B.Mallory, J.Org.Chem. **29**, 3373 (1964)
2. G.M.Badger, R.J.Drewer, G.E.Lewis, Austr.J.Chem. **16**, 1042 (1963)
3. G.M.Badger, C.P.Joshua, G.E.Lewis, Tetrahedron Letters Nr. 49, 3711 (1964)
4. W.Carruthers, H.N.M.Stewart, J.Chem.Soc. 6221 (1965)
5. G.E.Loader, C.J.Timmons, J.Chem.Soc.(C) 1078 (1966)

6. G.Galiazzo, P.Bortolus, G.Cauzzo, Tetrahedron Letters Nr. 31, 3717 (1966)
7. V.A.Crawford, C.A.Coulson, J.Chem.Soc. 1990 (1948)
8. F.B.Mallory, J.T.Gordon, C.S.Wood, J.Amer.chem.Soc. 85, 828 (1963)
9. E.Clar, Aromatische Kohlenwasserstoffe, Springer-Verlag, 1952.