

PHOTOCHEMIE KLEINER RINGE I:

PHOTOCHEMISCHE SYNTHESE VON HEXAPHENYL-TRICYCLO[3.1.0^{1.5}.0^{2.4}]HEXAN

Heinz Dürr

Institut für organische Chemie, Universität des Saarlandes,
Saarbrücken, Bundesrepublik

(Received 8 Februar 1967)

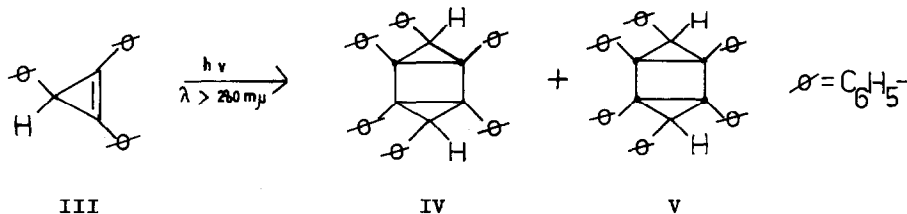
Über das photochemische Verhalten von Cyclopropen und seinen Derivaten ist relativ wenig bekannt. G.W. Griffin und H. Kristinson (1,2) erhielten bei der Photolyse von Oxiranen in Gegenwart von Alkinen intermediär Cyclopropen-Derivate. Diese wurden jedoch durch UV-Bestrahlung teilweise in Inden-Verbindungen umgewandelt. Nach H. Stechl (3) entsteht bei der Belichtung von 1.3.3-Tri-methyl-cyclopropen in Gegenwart eines Sensibilisators ein Tricyclo[3.1.0^{1.5}.0^{2.4}]-hexan-Derivat. Von N. Obata und I. Moritani (4) wurde die Photolyse von 1.2-Diphenyl-3-acetyl-cyclopropen (I) und von 1.2-Diphenyl-3-benzoyl-cyclopropen (II) beschrieben. Aus II konnten sie 1.2.4.5-Tetraphenyl-benzol (IIa) darstellen, während I 1.2.4.5-Tetraphenyl-3.6-diacetyl-tricyclo[3.1.0^{1.5}.0^{2.4}]hexan (Ia) ergab. Diese Reaktionen (3,4) sind die bisher einzigen bekannten C₄-Cyclodimerisierungen von Cyclopropenverbindungen.

Im Rahmen unserer Untersuchungen der Photochemie von Cyclopropan-Derivaten (5) interessierte das photochemische Verhalten des 1.2.3-Triphenyl-cyclopropens (III) (6). Bei III sind a priori alle bekannten photochemischen Reaktionsweisen von Cyclopropen-Verbindungen möglich, da, infolge der langwelligen UV-Absorption von III ($\lambda_{\max} = 334$, $\epsilon = 22800$; $\lambda_{\max} = 318$, $\epsilon = 28800$), diese auch ohne Sensibilisator angeregt werden sollten. Aus diesem Grunde schien uns eine Photolyse von III besonders aufschlußreich.

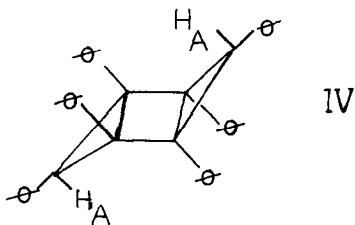
Eine Belichtung von III in Tetrahydrofuran (67 Stdn.) in Abwesenheit eines Sensibilisators wurde in einer Duran-Glas-50-Apparatur bei 16-18° mit je einem Philips HPK 125 W und einem Hanau Q 81 Hg-Hochdruckbrenner unter Reinstickstoff vorgenommen. Nach Abziehen des Solvens wurde eine Verbindung vom Schmp. 129-130° isoliert, deren Struktur noch nicht weiter aufgeklärt wurde.

Daneben wurden 2 % eines Gemisches aus cis- und trans-Hexaphenyl-tricyclo[3.1.0^{1.5}.0^{2.4}]hexan (IV + V) vom Schmp. 246-9° erhalten.

Bei einer Bestrahlung von III in Cyclohexan unter identischen Bedingungen (74 Stdn.) fiel nach Abdestillieren des Solvens aus dem Rückstand in kristalliner Form in 58 % Ausbeute ein Gemisch der Kohlenwasserstoffe IV und V aus. Chromatographie (an Kieselgel) des zurückbleibenden Öls lieferte weitere 2 % des Gemisches der beiden Kohlenwasserstoffe.



Durch verlustreiches fraktioniertes Kristallisieren aus Benzol konnte dieses Gemisch in die beiden reinen Kohlenwasserstoffe IV und V aufgetrennt werden. Die einzelnen Komponenten besaßen folgende physikalische Daten:



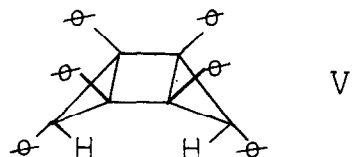
IV: trans-Hexaphenyl-tricyclo[3.1.0^{1.5}.0^{2.4}]hexan. Schmp.: 328-329°;
Molekulargewicht: 456 (nach Rast)(11)

UV-Spektrum: λ (ϵ): 239(24650); 258
(11910); 264(9310); 271(6830).

IR-Spektrum: (KBr) in μ : 3,29; 3,32; 3,44
und 3,52(-C-H); 6,24; 6,69; 6,93(arom.
-C=C-).

NMR-Spektrum: δ (CDCl_3) in ppm: 5,10(2 H); 6,97; 7,10; 7,37(30 H).

DC- R_f -Wert: 0,46 (Schichtdicke: 0,25 mm; Fließmittel: Benzol/Cyclohexan=1:1).



V: cis-Hexaphenyl-tricyclo[3.1.0^{1.5}.0^{2.4}]hexan. Schmp.: 308-311°; Molekulargewicht: 540 (osmometrisch in Benzol(9).

UV-Spektrum: λ (ϵ): 214 (31100).

IR-Spektrum: (KBr) in μ : 3,29; 3,31;
3,42 und 3,52(-C-H); 6,22; 6,68; 6,92
(arom. -C=C-).

NMR-Spektrum: δ (CDCl_3) in ppm: 4,14(2H); 6,75- 7,18; 7,26; 7,43 (30 H).

DC- R_f -Wert: 0,59 (Bedingungen wie bei IV).

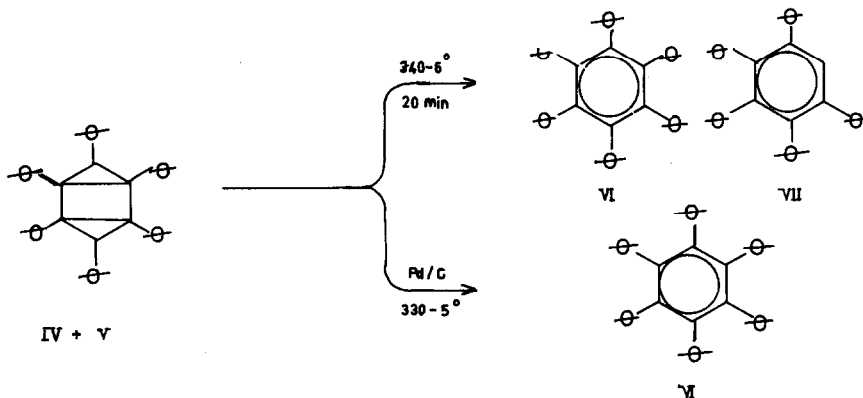
Neben den Molekulargewichten, die ein Dimeres von III bestätigen, sind besonders die UV- und NMR-Spektren für die angenommenen Strukturen beweisend. So ist das UV-Spektrum von IV sowie das von V weitgehend mit dem von Ia identisch (4). Die NMR-Spektren von IV bzw. V zeigen neben den aromatischen

Protonen nur je ein Signal bei 5,10 bzw. 4,14 ppm, die je zwei Protonen entsprechen, was für die symmetrischen Strukturen IV und V zu erwarten ist. Die vorläufige Zuordnung zu syn- oder anti-Form wurde mit Hilfe der NMR-Spektren getroffen. In IV wird das Cyclopropan-Proton H_A durch die auf derselben Seite in 2.4- bzw. 1.5-Stellung stehenden Phenylkerne entschirmt, wodurch die Verschiebung des H_A -Protons nach tieferem Feld resultieren sollte. Hervorgerufen durch die lange Bestrahlungsdauer ist auch eine Isomerisierung von IV bzw. V zu Hexaphenyl-cyclohexadien-(1.4) zu diskutieren. IV und V entfärben jedoch $KMnO_4$ /Aceton nicht. Die UV-Spektren von IV und V unterscheiden sich wesentlich von dem des cis-Stilbens. Das NMR-Spektrum von IV zeigt die gleiche chemische Verschiebung für das Methin-Proton wie Ia (IV: 5,10 ppm; Ia: 5,20 ppm) (4). Das Methin-Proton in V weist dieselbe chemische Verschiebung auf wie das analoge Proton des 1.2.3.5.6-Pentaphenyl-bicyclo [3.1.0]-hexens-(2) (II). Damit scheidet eine Cyclohexadien-Struktur für IV und V aus.

Eine derartige Auftrennung eines Gemisches wie bei den Stereoisomeren IV und V aus einer photochemischen C_4 -Cyclopropandimerisierung war bisher noch nicht gelungen (vgl. 3,4).

Eine Belichtung von III in Aceton als Sensibilisator und Solvens zugleich (Duran-Glas-50-Apparatur, Philips HPK 125 W Hg-Hochdruckbrenner, 17-18°, 79 Stdn.) ergab nach der Chromatographie an Kieselgel in 11 % Rohausbeute ein Gemisch von IV und V. Daneben konnte noch ein Produkt vom Schmp. 129-130° abgetrennt werden, das mit dem Produkt der Photolyse von III (Schmp. 129-130°) in Tetrahydrofuran identisch war.

Die Thermolyse der Verbindungen IV und V bestätigte ebenfalls deren Struktur. Dabei konnte nämlich aus einem Gemisch von IV und V Hexaphenylbenzol (VI) in 9 % Ausbeute erhalten werden (identifiziert durch Vergleich mit einer authentischen Substanzprobe (12)). Als zweites Thermolyseprodukt wurde in 36 % Ausbeute Pentaphenylbenzol (VII) isoliert.



Eine Dehydrierung eines Gemisches von IV und V mit Pd/Aktivkohle ergab nach der Aufarbeitung VI in 45 % Ausbeute.

Mit diesen Reaktionen, zusammen mit den spektroskopischen Daten, können die Strukturen von IV und V als gesichert gelten. Die Photochemie phenylierter Cyclopropene - besonders deren Stereochemie - wird zur Zeit von uns noch näher untersucht.

Herrn Prof. Dr. B. Eistert danke ich an dieser Stelle für sein Interesse und die Unterstützung dieser Arbeit aus Institutsmitteln. Frl. Ch. Brächer danke ich für ihre Mitarbeit. Herrn Dipl.-Chem. W. Marks und K. Schäfer bin ich für die Ausführung der Elementar-Analysen zu Dank verpflichtet. (8).

Literatur

1. G.W. Griffin und H. Kristinson, J.Amer.chem.Soc. 88, 1579 (1966).
2. H. Kristinson, Tetrahedron Letters (London) 1966, 2343.
- 3a. H.H.Stechl, Angew.Chem. 75, 1176 (1963).
- 3b. H.H.Stechl, Chem.Ber. 97, 2681 (1964).
4. N.Obata und I. Moritani, Tetrahedron Letters [London] 1966, 1503.
5. H. Dürr, Tetrahedron Letters [London] 1966, 8529.
6. Dargestellt nach der Vorschrift von R. Breslow und H.W.Chang, J.Amer.chem.Soc. 83, 2367 (1961) und R. Breslow und P. Dowd, ebenda 85, 2729 (1963).
7. Eine genaue Beschreibung der Apparatur wird in einer ausführlichen Arbeit gegeben.
8. Die Analysen entsprachen den angegebenen Summenformeln. Sie wurden nach der Ultramikroschnellmethode von W. Walisch, Chem.Ber. 94, 2314 (1961) durchgeführt.
9. Bestimmt nach der kryoskopischen Methode von K.Rast, Ber.dtsch.chem.Ges. 55, 1051 (1922).
10. Für die osmometrischen Molekulargewichtsbestimmungen in einem Dampfdruckosmometer nach Ing. Knauer, Berlin sei Herrn Dipl.-Chem. B. Mees gedankt.
11. J. Evanega et al., J.org.Chem. 27, 13 (1962).
12. Dargestellt nach: W. Dilthey und G. Hurtig, Ber.dtsch.chem.Ges. 67, 2004 (1934).