

PHOTOSENSIBILISIERTE ADDITION VON INDEN AN
CIS- UND TRANS-1.2-DICHLORÄTHYLEN

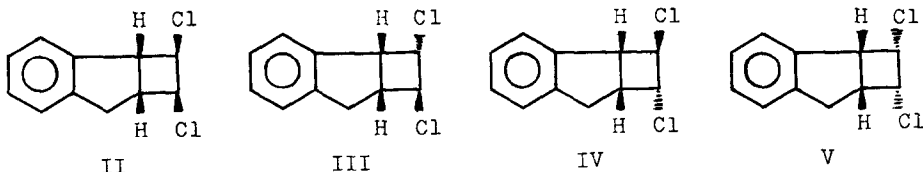
Wolfgang Metzner

Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der
Farbenfabriken Bayer AG, Krefeld-Uerdingen

(Received in Germany 6 December 1967)

Die Belichtung von Inden (I) in Gegenwart eines Sensibilisators führt zum anti-Kopf-Kopf-C₄-Cyclodimeren (1). Weiterhin ist bekannt, daß I photochemisch mit ungesättigten cyclischen Verbindungen wie Cumarin (1), 2-Chlorinden (2), Maleinsäureanhydrid (3) u. a. (4) unter Vierringbildung reagiert. Bei diesen Beispielen blieb die Frage nach der photoangeregten Komponente ungeklärt. Als geeignetere Substrate zur Kenntnis der Reaktivität von triplett-angeregtem I boten sich acyclische Olefine an.

Tatsächlich wurde nach Belichtung (5) von I und cis-1.2-Dichloräthylen in Gegenwart von Benzophenon als Sensibilisator neben dimerem Inden (5 - 10 % d. Th.) ein Gemisch der vier stereoisomeren Cycloaddukte II, III, IV und V mit einer Gesamtausbeute von 80 - 90 % d. Th. isoliert (6). Die Strukturen dieser



Schmp. 56 - 57,5°

26 - 27°

63,5 - 65°

114 - 116°

Verbindungen stützen sich auf ihre analytischen und spektroskopischen Daten sowie ihr chemisches Verhalten (7).

Die vier stereoisomeren Verbindungen II - V wurden ebenfalls durch photosensibilisierte Addition von I an trans-1.2-Dichloräthylen, jedoch in einem deutlich verschiedenen Isomerenverhältnis, erhalten. Für beide Cycloadditionen zeigte sich weiter eine starke Temperaturabhängigkeit der Produktverteilung (siehe Tabelle).

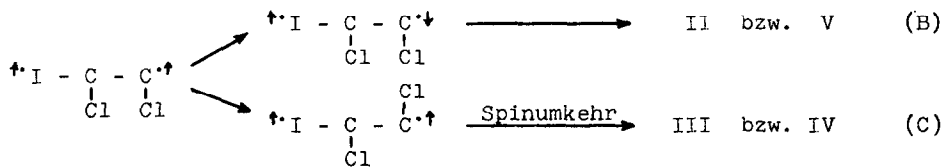
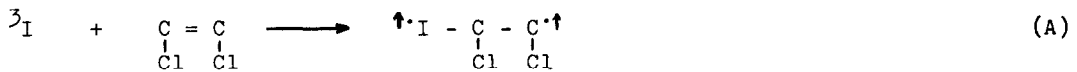
TABELLE
Temperaturabhängigkeit der Produktverteilung

Olefin	T (°C)	II(%)	III(%)	IV(%)	V(%)	II+V(%)	III+IV(%)
cis-1.2-Dichloräthylen	+60	47.0	18.9	30.0	4.1	51.1	48.9
	+20	53.4	12.9	29.6	4.1	57.5	42.5
	-25	59.3	4.6	30.9	5.2	64.5	35.5
	-60	64.8	1.5	25.1	8.6	73.4	26.6
trans-1.2-Dichloräthylen	+50	19.7	26.3	50.1	3.9	23.6	76.4
	+22	15.9	20.2	59.0	4.6	20.5	79.2
	-10	14.0	13.4	67.0	5.6	19.6	80.4
	-40	8.8	7.4	77.7	6.1	14.9	85.1

Eine der Cycloaddition vorgeschaltete photosensibilisierte Isomerisierung der 1.2-Dichloräthylene (8) trat zu ca. einem Prozent ein und kann daher für das Auftreten von jeweils vier Cycloadditionsprodukten weitgehend vernachlässigt werden.

Eine Erklärung der experimentellen Befunde läßt sich mit Hilfe der allgemeinen Vorstellungen für Reaktionen von triplett-angeregten Verbindungen mit Substraten im Grundzustand geben (9, 10). Triplet-Inden kann sich danach an

cis-1.2-Dichloräthylen zu zwei isomeren Triplett-Biradikalen addieren (A). Diese können entweder nach Spinumkehr unter Erhaltung der Konfiguration der Chloratome cyclisieren (B) oder nach innerer Rotation und Spinumkehr die entgegengesetzt konfigurierten Verbindungen bilden (C). Ist die Spinumkehr sehr viel schneller als die innere Rotation, sollte die Reaktion stereoselektiv zu zwei cis- bzw. zwei trans-Produkten führen. Umgekehrt wäre in beiden Additionen ein konstantes eventuell durch das Lösungsmittel (11) kontrolliertes Isomerenverhältnis zu erwarten.



Offensichtlich besitzt in beiden untersuchten Reaktionen die Geschwindigkeit der Spinumkehr und der inneren Rotation etwa gleiche Größenordnung. Durch Erniedrigung der Temperatur kann der eine Aktivierungsenergie erfordernde Schritt (C) verlangsamt werden, wodurch die Reaktionen stärker unter Retention der Konfiguration der Chloratome zu cis- bzw. trans-Produkten ablaufen (siehe Tabelle). Für die Addition von Triplett-Inden an trans-1.2-Dichloräthylen konnte zusätzlich festgestellt werden, daß die Temperatur auch auf die Bildung der beiden isomeren Triplett-1.4-Biradikale durch Reaktionsschritt (A) einen Einfluß besitzt.

Herrn Direktor Dr. Schnell danke ich für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit. Den Farbenfabriken Bayer AG bin ich für die Genehmigung der Publikation dieser Ergebnisse zu Dank verpflichtet.

Literaturverzeichnis

- (1) G.O. Schenck, W. Hartmann, S.-P. Mannsfeld, W. Metzner und C.H. Krauch
Chem. Ber. 95, 1642 (1962)
- (2) C.H. Krauch und W. Metzner
Chem. Ber. 98, 2762 (1965)
- (3) W. Metzner, H. Partale und C.H. Krauch
Chem. Ber. 100, 3156 (1967)
- (4) W. Metzner, Dissertation Universität Bonn 1966
- (5) Philips HPK 125 W, Pyrex
- (6) Die Bestimmung der Isomerenverteilung erfolgte gaschromatographisch
- (7) Publikation in Vorbereitung
- (8) G.S. Hammond, N.J. Turro und P.A. Leermakers
J. chem. Physics 66, 1144 (1962)
- (9) P.S. Skell und R.C. Woodworth
J. Amer. chem. Soc. 78, 4496 (1956)
- (10) R.S.H. Liu und G.S. Hammond
J. Amer. chem. Soc. 89, 4936 (1967)
- (11) R. Steinmetz, W. Hartmann und G.O. Schenck
Chem. Ber. 98, 3854 (1965)