

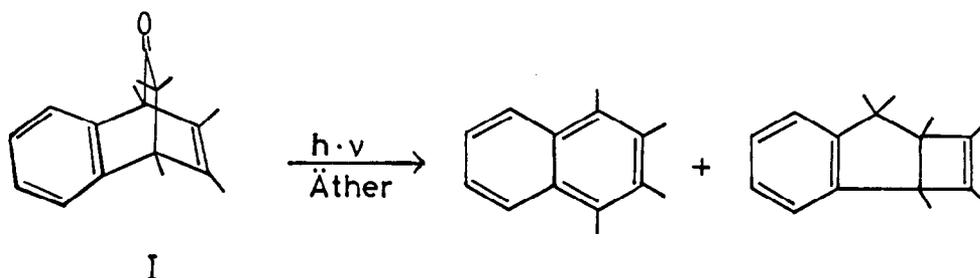
PHOTOCHEMISCHE REAKTIONEN DES BENZOBICYCLO[2.2.2]OCTA-5.7-DIEN-2-ON

Junes Ipaktschi

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Received in Germany 30 November 1968; received in UK for publication 11 December 1968)

Im Rahmen unserer Untersuchungen über intramolekulare Wechselwirkungen zwischen Mehrfachbindungen ¹⁾ interessierte uns das photochemische Verhalten von bicyclischen β,γ -ungesättigten Ketonen ²⁾. Eine kürzlich erschienene Arbeit von R.K.Murray, jr. und H.Hart ³⁾ über Photofragmentierungen von 1.3.3.4.7.8-Hexamethyl-5.6-benzobicyclo[2.2.2]octa-5.7-dien-2-on I veranlaßt uns, über eigene Arbeiten zu berichten.

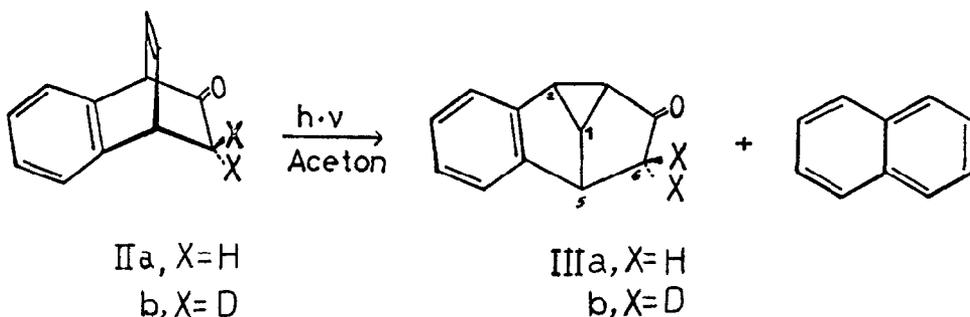


Die Photolyse ⁴⁾ einer 0.01-molaren Lösung von IIa in Cyclohexan führte nach 90 Min. zu Naphthalin und Keten. Bestrahlt man dagegen IIa in Aceton unter sonst gleichen Bedingungen wie oben, so erhält man neben 20 % Naphthalin (bezogen auf das umgesetzte Ausgangsprodukt) mit 70 % Ausbeute ein neues Photoprodukt IIIa (Schmp. 60-61^o, aus Petroläther 40-60^o) ⁵⁾. Die massenspektroskopische Analyse dieses Photoproduktes zeigt, daß hier eine Isomerisierung von IIa stattgefunden hat. Neben dem Molekel-Peak m/e 170 beobachtet man als stärksten Peak das Naphthalin-Fragment m/e 128.

Das Photoprodukt IIIa zeigt im IR-Spektrum eine Carbonylschwingung bei 1715 cm⁻¹ (KBr) und im ¹H-NMR-Spektrum neben 4 aromatischen Protonen zwischen

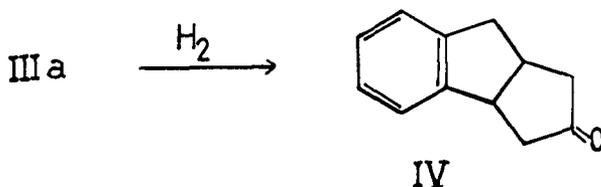
$\tau = 2.60$ und 3.1 sechs Protonen als ein komplexes Multiplett zwischen 6.05 und 8.24τ . Das Fehlen der olefinischen Protonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von IIIa deutet darauf hin, daß bei der photochemischen Isomerisierung von IIa ein zusätzlicher Ringschluß stattgefunden hat. Um das Protonenresonanz-Spektrum zu vereinfachen und eventuell eine photochemische Wasserstoffwanderung nachzuweisen, wurde die Verbindung IIa durch 120-stündiges Behandeln mit $\text{D}_2\text{O}/\text{NaOD}$ bei Raumtemp. in Tetrahydrofuran in IIb überführt. Photolyse dieses Produktes in Aceton ergab nun das deuterierte IIIb.

Aus den $^1\text{H-NMR}$ -Daten von IIIb und insbesondere den Spin-Entkopplungsexperimenten des 100-MHz Spektrums läßt sich folgende Reaktion wahrscheinlich machen:

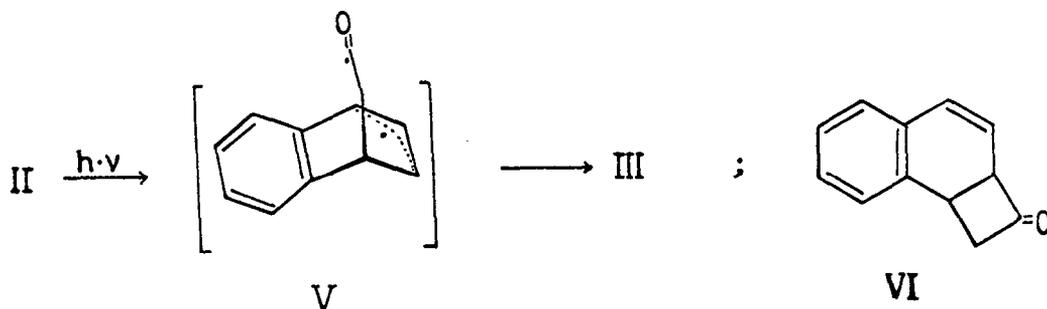


Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von IIIb erscheint H_5 als ein breites Dublett bei 6.23τ ; H_1 , H_2 und H_8 ergeben jeweils ein Dublett vom Dublett bei $\tau = 6.58$, 7.20 und 7.78 ; $J_{15} = 5.5 \text{ Hz}$; $J_{12} = 6.1 \text{ Hz}$; $J_{18} = 5.4 \text{ Hz}$ und $J_{28} = 9.1 \text{ Hz}$. Fernkopplungen zu H_5 sind wegen Seitenbändern nicht bestimmbar ⁶⁾. Ein Vergleich zwischen den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von IIIa und IIIb zeigt, daß in IIIa H_6 endo bei $\tau = 8.1$ ($J_{\text{gem}} = 16 \text{ Hz}$; $J_{56 \text{ endo}} = 1 \text{ Hz}$) und H_6 exo bei $\tau = 7.2$ ($J_{56 \text{ exo}} = 8 \text{ Hz}$) erscheint.

Bei der katalytischen Hydrierung (Pd Aktivkohle) in Benzol nimmt IIIa 1 Mol Wasserstoff auf und geht in IV über ($K_{p_{0.01}} = 80^\circ$; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, Schmp. $165-7^\circ$).



Wir nehmen an, daß im ersten photochemischen Schritt die α -ständige Bindung zur Carbonylgruppe aufgespalten wird.



Aus V können nun durch Keten-Abspaltung oder neue CC-Verknüpfung die Produkte entstehen. Eine Photodecarbonylierung von II, sowie das Auftreten von VI bzw. IIIa als Zwischenprodukt der Keten-Abspaltung, konnte bis jetzt nicht beobachtet werden.

Eine glatte Photofragmentierung zu Keten und Anthracen konnte auch bei Dibenzobicyclo[2.2.2]octadienon beobachtet werden. Die Photolyse dieser Verbindung unter verschiedenen Bedingungen führte nur zu Retro-Dien-Produkten. Untersuchungen über den Mechanismus dieser Reaktionen, sowie über das photochemische Verhalten von Bicyclo[2.2.2]octenonen, sind im Gange.

Herrn Professor Dr.H.A.Staab danke ich für die großzügige Förderung dieser Untersuchung und Fräulein D.Schroeder für fleißige Mitarbeit.

- 1) H.A.Staab, A.Nissen und J.Ipakttschi, Angew.Chem. 80, 241 (1968).
- 2) D.I.Schuster, M.Axelrod und J.Auerbach, Tetrahedron Letters 1963, 1911; G.O.Schenck und R.Steinmetz, Chem.Ber. 96, 520 (1963); J.R.Williams und H.Ziffer, Chem.Comm. 1967, 469.
- 3) R.K.Murray,jr. und H.Hart, Tetrahedron Letters 1968, 4995; hier weitere Literaturangaben über Photochemie von β,γ -ungesättigten Ketonen.
- 4) Photolysiert wurde mit einer 70 Watt-Quecksilber-Niederdruck-Lampe der Firma A.Grüntzel, Karlsruhe.
- 5) Für alle in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen wurden zutreffende Werte für Elementaranalysen und Molekulargewichte erhalten.
- 6) Diese Zuordnung ist in guter Übereinstimmung mit den NMR-Daten des Benzo-semibullvalens; H.E.Zimmerman, R.S.Givens und R.M.Pagni, J.Amer.chem.Soc. 90, 4191 (1968).