

PHOTOCHEMIE β,γ -UNGESÄTTIGTER KETONE II ¹⁾

PHOTOSENSIBILISIERTE UMLAGERUNG VON BICYCLO[2.2.1]HEPTEN-5-ON-2

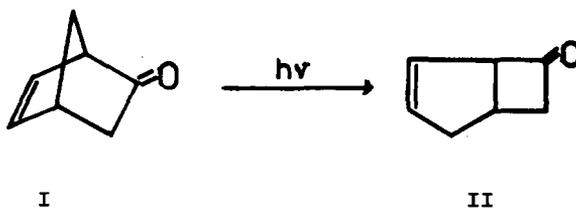
Junes Ipaktschi

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Received in Germany 1 April 1969; received in UK for publication 28 April 1969)

Intramolekulare photochemische Umlagerungen, bei denen die angeregten Singlett- und Triplett-Zustände jeweils zu verschiedenen Produkten führen, sind bis jetzt recht selten beobachtete Reaktionen ²⁾. Über eine derartige Reaktion wird hier berichtet.

Wie bereits von verschiedenen Autoren beobachtet worden ist ³⁾, führt die UV-Bestrahlung von Bicyclo[2.2.1]hepten-5-on-2, Dehydro-norcampher (I) in verschiedenen Solventien primär zu Bicyclo[3.2.0]hepten-2-on-7 (II), das dann zu Cyclopentadien und Keten weiter reagiert.



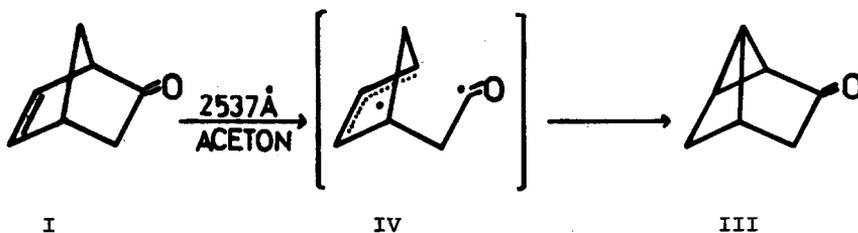
Im Rahmen unserer Untersuchungen der intramolekularen Wechselwirkung zwischen Mehrfachbindungen ¹⁾ untersuchten wir erneut das photochemische Verhalten von I.

Da G.O.Schenck und R.Steinmetz keine Sensibilisierung dieser Reaktion mit Benzophenon beobachten konnten ³⁾, bestrahlten wir eine 0,04-molare Lösung von I in Aceton unter Argon mit einem Quecksilber-Niederdruckbrenner ⁴⁾. Neben geringen Mengen II und mehreren anderen, zum Teil decarbonylierten Verbindungen

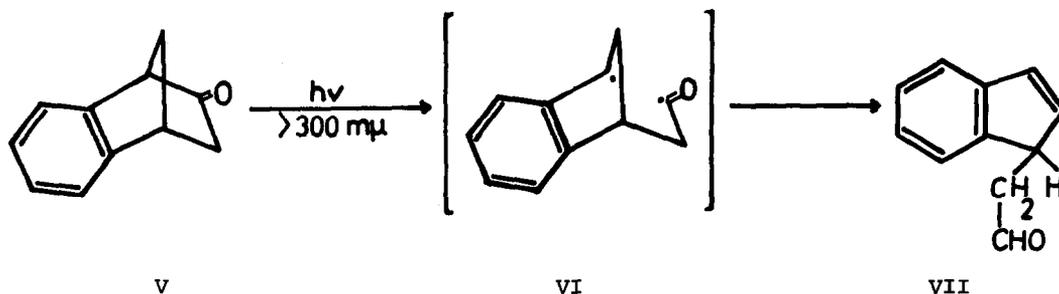
erhielten wir mit etwa 75-proz. Ausbeute ein neues Photoprodukt III ⁵⁾ (Sdp. 22 81-82°; 2.4-Dinitrophenylhydrazon, Schmp. 179-181°). Die massenspektroskopische Analyse dieses Produkts zeigt, daß hier eine Isomerisierung von I stattgefunden hat. Neben dem Molekel-Peak beobachtet man eine starke Keten-Fragmentierung. Im IR-Spektrum fehlt eine C=C-Absorption; die Carbonyl-Absorption erscheint bei 1715 cm⁻¹. Das ¹H-NMR-Spektrum (CCl₄) zeigt nur aliphatische Protonen, die als sehr stark aufgespaltene Multipletts zwischen $\tau = 7,0$ und $\tau = 8,9$ erscheinen. Durch die Kompliziertheit des Spektrums ist zur Zeit eine Analyse nicht möglich.

Bei der katalytischen Hydrierung nimmt III ein Mol Wasserstoff auf und geht quantitativ in eine Verbindung über, die durch Mischschmelzpunkt mit einer authentischen Probe als Bicyclo[2.2.1]heptanon-2, Norcampher, identifiziert werden konnte.

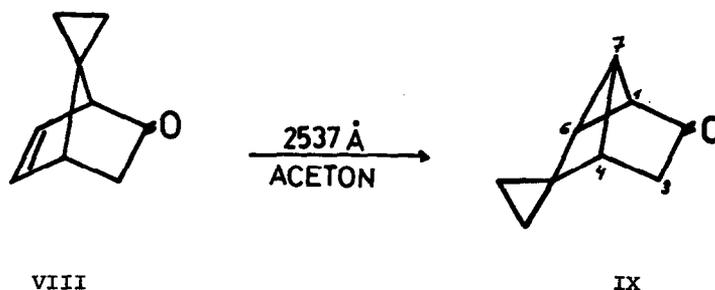
Wir nehmen an, daß im ersten photochemischen Schritt die Bindung zwischen der Carbonylgruppe und dem Brückenkopf zu IV aufgespalten wird, welches dann durch 1.2-Acylverschiebung das Produkt III ergibt.



Eine Stabilisierung von IV durch eine Wasserstoffwanderung zu einem ungesättigten Aldehyd konnte nicht beobachtet werden. Dagegen stabilisiert sich die entsprechende Zwischenstufe VI bevorzugt durch Wasserstoffverschiebung; denn die Photolyse von Benzonorborennon (V) liefert mit 80-proz. Ausbeute die Verbindung VII (Sdp. 2 82°).



Um einen weiteren Hinweis auf die Struktur von III zu erhalten, wurde aus Spiro[2.4]heptadien und α -Chloracrylnitril die Verbindung VIII Sdp.₁₃ 86-87° (Lit. ⁶) Sdp.₁₃ 85° hergestellt und mit 60-proz. Ausbeute in ein Photoisomeres (Sdp._{0,2} 43°) überführt, für das die entsprechende Struktur IX vorgeschlagen wird.



Im Infrarot-Spektrum besitzt IX bei 1720 cm^{-1} eine Carbonylbande. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von IX weist neben einem breiten Quartett zwischen $\tau = 6,75$ und 6,85 und einem Multipllett zwischen $\tau = 7,3$ und 7,52, welches wir dem H_7 und H_4 zuordnen, für H_1 , H_6 , H_3 exo und H_3 endo ein weiteres Multipllett zwischen $\tau = 7,6$ und 8,4 auf. Die Protonen des Spirocyclopropanrings erscheinen ebenfalls als eine stark aufgespaltene Absorption zwischen $\tau = 9,06$ und 10,05. Um das Protonenresonanz-Spektrum zu vereinfachen, wurde IX einem basischen H/D-Austausch unterworfen (NaOD/D₂O in THF unter Rückfluß). Nach 160 Stunden war das H_3 exo zu 87 % und das H_3 endo zu 42 % gegen Deuterium ausgetauscht worden. Im NMR-Spektrum dieses deuterierten Produkts bleiben im Vergleich zu nichtdeuteriertem IX das H_7 und die Protonen des Spirocyclopropan-

rings unverändert, das H_4 wird vereinfacht und erscheint durch die Kopplung mit dem restlichen H_3 endo nur noch als ein breites Dublett zwischen $\tau = 7,32$ und $7,5$ mit $J_{47} = 3$ Hz. H_1 und H_6 treten dann ebenfalls als Multipllett zwischen $\tau = 7,98$ und $8,12$ hervor. Diese Zuordnung konnte durch ein Spin-Entkopplungsexperiment bestätigt werden.

Nach unseren bisherigen Erfahrungen bei der Photolyse von β,γ -ungesättigten Ketonen des Typs [2.2.n] ⁷⁾ beobachtet man in Lösung zwei verschiedene photochemische Reaktionen: a) eine nichtsensibilisierte und über den Singlett-Zustand verlaufende 1.3-Acylverschiebung (z.B. I \longrightarrow II) mit anschließender bzw. konkurrierender Fragmentierung und b) eine bis jetzt nur durch Aceton sensibilisierte 1.2-Acylverschiebung, die wahrscheinlich über den Triplett-Zustand abläuft (z.B. I \longrightarrow III). Demnach ist das "Intersystem crossing" bei den untersuchten Verbindungen sehr langsam. Untersuchungen über den Mechanismus dieser Reaktionen und über die Erweiterung auf offenkettige Systeme sind im Gange.

Herrn Professor H.A.Staab bin ich für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit und Herrn Dr.U.Scheidegger, Varian AG, Zürich, für das Spin-Entkopplungsexperiment zu großem Dank verpflichtet.

-
- 1) Als I soll die Veröffentlichung "Photochemische Reaktionen des Benzobicyclo[2.2.2]octa-5.7-dien-2-on", Tetrahedron Letters 1969, 215, betrachtet werden.
 - 2) H.E.Zimmerman, R.S.Givens und R.M.Pagni, J.Amer.chem.Soc. 90, 4191 (1968).
 - 3) G.O.Schenck und R.Steinmetz, Chem.Ber. 96, 520 (1963); D.I.Schuster, M.Axelrod und J.Auerbach, Tetrahedron Letters 1963, 1911; D.E.Bays und R.C.Cookson, J.chem.Soc.[London] (B), 1967, 226; hier weitere Literaturangaben.
 - 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 Elementaranalyse und Molekulargewichte erhalten.
 - 6) K.Alder, H.J.Ache und F.H.Flock, Chem.Ber. 93, 1888 (1960).
 - 7) J.Ipaktschi und D.Schroeder, in Vorbereitung.