

2.4-CYCLOHEXADIENON - BICYCLO [3.1.0]HEXENON - VALENZISOMERISIERUNGEN

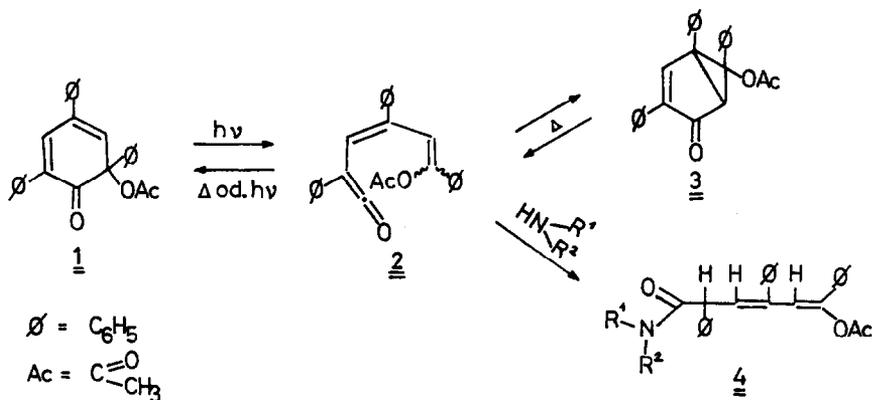
NACHWEIS VON KETEN-ZWISCHENSTUFEN

D. Lemmer ¹⁾ und H. Perst

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität, Marburg/Lahn

(Received in Germany 24 May 1972; received in UK for publication 26 May 1972)

Bei der UV-Belichtung von 2.4.6-Triphenyl-o-chinolacetat 1 erhielten wir das Bicyclo[3.1.0]hexenon-Derivat 3; die Reaktion erwies sich als thermisch reversibel ²⁾. In Gegenwart von Aminen führt die Belichtung von 1 nicht zum Bicyclus 3 und ebenso Erwärmen von 3 nicht zum Chinolacetat 1: in beiden Fällen isoliert man nur Carbonsäureamide 4. Deshalb hatten wir als Zwischenstufe der photochemischen Valenzisomerisierung von 1 zu 3 und der thermischen Rückreaktion von 3 das Keten 2 angenommen, als dessen Abfangprodukte die Amide faßbar sind ²⁾:

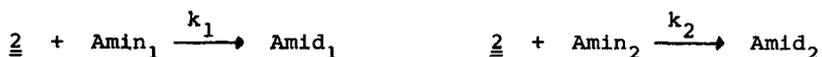


In der letzten Zeit ist in mehreren Fällen das Auftreten von Keten-Zwischenstufen bei der Tieftemperatur-UV-Belichtung linear konjugierter Cyclohexadienone spektroskopisch beobachtet worden ^{3a-e)}. Uns gelang kürzlich ebenfalls der direkte Nachweis des Ketens 2 auf diese Weise; 1 wurde dazu 60 Min. in einer Tetrahydrofuran- oder 2-Methyltetrahydrofuran-Matrix innerhalb einer mit flüssigem

Stickstoff gekühlten Tieftemperatur-IR-Meßzelle ⁴⁾ belichtet ^{5a)}. Nach Beendigung der Belichtung läßt sich im IR-Spektrum eine intensive, scharfe Keten-Carbonyl-Bande bei 2070 cm⁻¹ nachweisen. (Parallelversuche zeigten, daß das Keten 2 unter diesen Bedingungen photochemisch nicht aus dem Bicyclus 3 in der Matrix erzeugt werden kann.)

Beim langsamen Erwärmen der belichteten Matrix auf Raumtemperatur beobachtet man im IR-Spektrum allmähliche Intensitätsabnahme, schließlich völliges Verschwinden der Keten-Carbonylbande und gleichzeitig Auftreten der Carbonylaborption bei 1692 cm⁻¹ für den Bicyclus 3. Daneben nimmt auch die Intensität der Carbonylbande von 1 bei 1676 cm⁻¹ auf Kosten der Ketenbande zu ⁶⁾. Damit ist bewiesen, daß das Keten 2 photochemisch aus 1 hervorgeht und in einer thermischen Folgereaktion in den Bicyclus 3 und das Dienon 1 übergehen kann. Das photochemische Verhalten von 1 und die thermische Umwandlung des Ketens 2 sind damit den bei anderen 2.4-Cyclohexadienonen aufgefundenen Ergebnissen ähnlich ^{3a,d)}.

Bei der thermischen Umlagerung von Bicyclus 3 zu 1 war ein derartiger direkter Keten-Nachweis nicht möglich, da die Keten-Stationärkonzentration bei den zur Umlagerung erforderlichen höheren Temperaturen nur sehr gering sein dürfte. In diesem Fall haben wir die Abfangreaktion des Ketens mit Aminen ausgenutzt: Wir ließen dazu bei der thermischen Reaktion von 3 in Benzol zwei unterschiedliche Amine um die vermutete Keten-Zwischenstufe konkurrieren:



und ermittelten die Konkurrenzkonstante ⁷⁾ der Abfangreaktionen $\alpha = \frac{k_1}{k_2}$ aus dem Verhältnis der dabei gebildeten Carbonsäureamide 4. Der Schluß auf die Bil-

Tabelle 1

Konkurrierende Amine Amin ₁ Amin ₂		Konkurrenzkonstanten ^{+) bei 40°C}	
		thermisch aus <u>3</u>	photochem. aus <u>1</u>
t-Butylamin ⁸⁾	Diaethylamin	2.33 ± 0.04	2.42 ± 0.10
t-Butylamin ⁸⁾	Anilin ⁸⁾	21.0 ± 0.8	21.1 ± 1.1

^{+) Aus Ausgleichsrechnungen ⁹⁾ der in Abb. 1 aufgetragenen Werte.}

dung des Ketens 2 durch thermische Ringöffnung von 3 ist zulässig, wenn man in Gegenwart derselben beiden Amine auch für die photochemische Reaktion von 1, für die das Keten 2 nachgewiesen ist, eine mit der thermischen Reaktion übereinstimmende Konkurrenzkonstante findet. Dies trifft in der Tat zu: Die Konkurrenzkonstanten für jeweils ein Aminpaar der Tabelle 1 haben praktisch dieselben Werte für die photochemische Reaktion ^{5b)} von 1 und die thermische Umlagerung von 3.

Das Konzentrationsverhältnis an gebildeten Amiden wurde NMR-spektroskopisch aus dem Verhältnis der Resonanzsignale für die Benzylprotonen H_A ermittelt, vgl. Tabelle 2. Die Meßergebnisse sind in Abbildung 1 als Funktion der Aminkonzentrations-Verhältnisse aufgetragen: Die auf photochemischem und thermischem Wege ermittelten Werte erfüllen eine gemeinsame Regressionsgerade mit ausgezeichneter Korrelation.

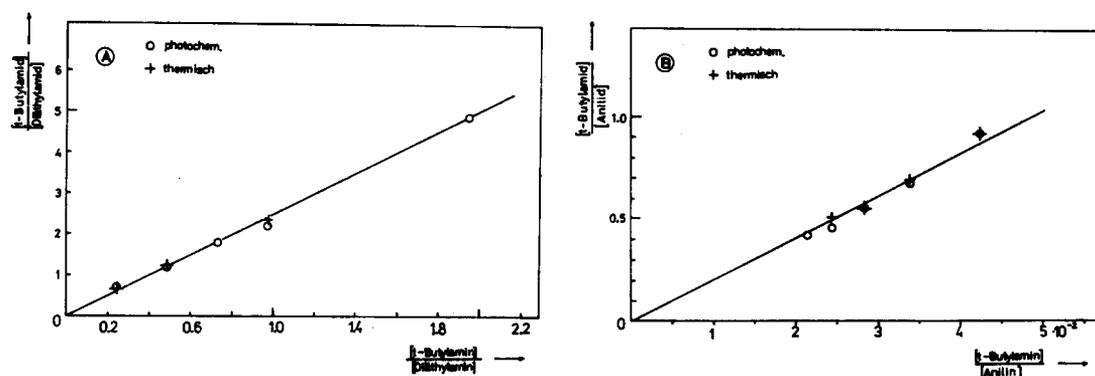
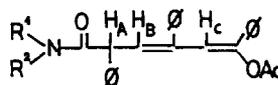


Abb. 1 Ergebnisse der Konkurrenz-Reaktionen

Korrelationskoeffizienten: (A) $r = 0.998$; (B) $r = 0.995$

Auf Grund der vorliegenden Ergebnisse ist damit für die photochemische Isomerisierung von 1 und die thermische Rückreaktion von 3 die Keten-Zwischenstufe 2 als gesichert anzusehen. Über Lösungsmittelabhängigkeit und Aktivierungsparameter der thermischen Valenzisomerisierung von 3 ¹⁾ berichten wir gesondert.

Tabelle 2 $^1\text{H-NMR}$ -Spektren
der Carbonsäureamide 4 ^{†)}



	R ¹	R ²	H _A (Dublett; J _{AB}) ⁺⁺	δ [ppm] (in CDCl ₃) H _B (dopp. Dublett; J _{AB} , J _{BC}) ⁺⁺	H _C (Dublett; J _{BC}) ⁺⁺
<u>4a</u>	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	5.10	6.68	6.14
<u>4b</u> ⁸⁾	H	t-C ₄ H ₉	4.61	6.56	6.17
<u>4c</u> ⁸⁾	H	C ₆ H ₅	4.88	6.55	6.17

^{†)} Die Carbonsäureamide ergaben befriedigende C,H,N-Analysen, waren jedoch nur als nichtkristallisierbare, erstarrte Öle isolierbar. ⁺⁺) J_{AB} = 10 Hz, J_{BC} = 1.7 Hz, (J_{AC} ~ 0 Hz).

Literatur und Anmerkungen

1. D. Lemmer, Teil der Diplomarbeit, Univ. Marburg, 1971.
2. H. Perst und K. Dimroth, *Tetrahedron* 24, 5385 (1968).
3. a) J. Griffiths und H. Hart, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 3297 (1968);
b) J. D. Hobson, M. M. AlHolly und I. R. Malpass, *Chem. Commun.* 1968, 764;
c) O. L. Chapman und J. D. Lassila, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 2449 (1968);
d) M. R. Morris und A. J. Waring, *Chem. Commun.* 1969, 526; *J. Chem. Soc. (C)* 1971; 3269;
e) G. Quinkert, B. Bronstert, P. Michaelis und U. Krüger, *Angew. Chem.* 82, 221 (1970); H. H. Perkampus, G. Prescher, B. Bronstert und G. Quinkert, ebenda 82, 222 (1970).
4. Für die Überlassung der Tieftemperatur-IR-Meßzelle (0.2 mm, CaF₂) sind wir Herrn Prof. G. Maier, Marburg, sehr dankbar.
5. a) Die Belichtungen wurden mit dem Quecksilber-Hochdruckbrenner, Hanau TQ 150, durch Pyrex-Glas vorgenommen;
b) Belichtung bei Konkurrenzversuchen mit UV-Lampe Hanau TQ 81.
6. Das Dienon 1 konnte selbst nach dreistündiger beidseitiger Belichtung der Matrix mit 2 UV-Lampen nur etwa zur Hälfte in das Keten 2 überführt werden. Wir nehmen auch in der Matrix ein Photo-Gleichgewicht zwischen 2 und 1 an, vgl. 3d). Bei dem von uns ebenfalls untersuchten 2.4.6-Triphenyl-o-chinol-methyläther fanden wir hingegen unter gleichen Bedingungen nach 60 Min. Belichtung neben dem Keten kein Ausgangsprodukt mehr.
7. R. Huisgen, *Angew. Chem.* 82, 783 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit. English* 9, 751 (1970).
8. Die in unserer ersten Mitteilung ²⁾ zunächst nicht zugänglichen Amide 4b und 4c werden bei dem hier angewandten Amin-Überschuß glatt gebildet.
9. Ausgleichsrechnungen zur Ermittlung der Regressionsgeraden wurden mit entsprechender Programmkarte mit dem elektron. Tischcomputer Olivetti Programma 101 ausgeführt.