

PHOTOCHEMISCHE SPALTUNG VON CYCLOPROPENEN IN VINYLARBENE

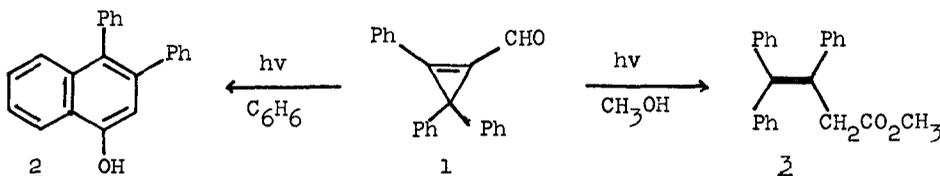
Lutz Schrader⁺ und Willy Hartmann

Zentralbereich Forschung, Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der
Bayer AG, 415 Krefeld-Uerdingen, Deutschland

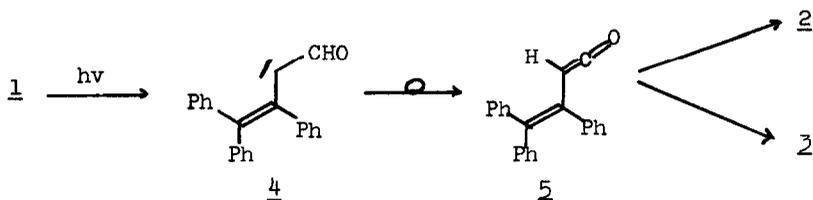
(Received in Germany 7 May 1973; received in UK for publication 31 August 1973)

Kürzlich erschienene Arbeiten über thermische^{1, 2)} und Ag^I-katalysierte²⁾ Öffnungen von Cyclopropenen zu Vinylcarbenen veranlassen uns, über eine analoge photochemische Spaltung zu berichten.

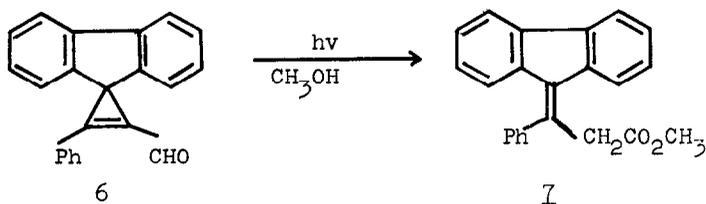
Belichtet³⁾ man das durch Photolyse von 4-Formyl-3,3,5-triphenyl-3H-pyrazol erhältliche Cyclopropen 1 in Benzol, so bildet sich zu 54 % das Naphthol 2. Unter sonst gleichen Bedingungen liefert die Belichtung von 1 in Methanol den Ester 3 (79 %).



Zur Bildung von 2 bzw. 3 aus 1 muß man annehmen, daß intermediär das Vinylketen 5 entsteht, das in Benzol durch intramolekulare Cycloaddition⁴⁾ 2⁵⁾ liefert, mit Methanol hingegen den Ester 3 bildet. 5 entsteht durch Wolff-Umlagerung⁶⁾ des aus einer photochemischen Spaltung von 1 resultierenden Vinylcarbens 4.



Daß dieser Typ einer photochemischen Ringöffnung von Cyclopropenen zumindest in der Reihe der 1-Formyl-cyclopropene keinen Sonderfall darstellt, zeigt die Belichtung von 6 in Methanol, die zu 50 % den Methylester 7 ergibt.



Diese Umwandlungen sind unseres Wissens die ersten Beispiele für eine photochemische Carbenspaltung eines Cyclopropens.

Mit Untersuchungen zum Mechanismus dieser Ringöffnung, die entweder stufenweise oder synchron als monorotatorischer²⁾ Prozeß ablaufen kann, sind wir beschäftigt.

Literaturverzeichnis

- 1) E. J. York, W. Dittmar, J. R. Stevenson und R. G. Bergman, J. Am. Chem. Soc. 94, 2882 (1972); R. D. Streeper und P. D. Gardner, Tetrahedron Lett. 1973, 767
- 2) R. Weiss und St. Andrae, Angew. Chem. 85, 145, 147 (1973).
- 3) Hg-Hochdruckbrenner Philips HPK 125 W, wassergekühlter GWV-Filterschacht (durchlässig für $\lambda > 360$ nm).
- 4) H. Wittmann, V. Illi, H. Sterk und E. Ziegler, Monatsh. Chem. 99, 1982 (1968); Z. Zubovics und H. Wittmann, Liebigs Ann. Chem. 765, 15 (1972).
- 5) L. I. Smith und H. H. Hoehn, J. Am. Chem. Soc. 61, 2619 (1939).
- 6) A. C. Day und A. N. McDonald, J.C.S. Chem. Comm. 1973, 247.