

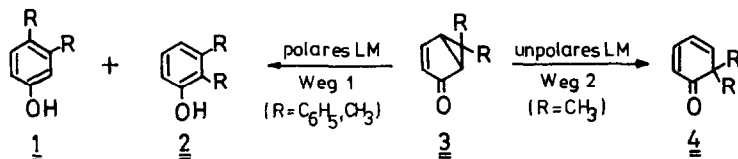
BEMERKENSWERTE UNTERSCHIEDE IM PHOTOCHEMISCHEN VERHALTEN STEREOISOMERER  
 ARYLIERTER BICYCLO[3.1.0]HEXENONE

W. Dannenberg, D. Lemmer und H. Perst\*

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität, D 355 Marburg/Lahn

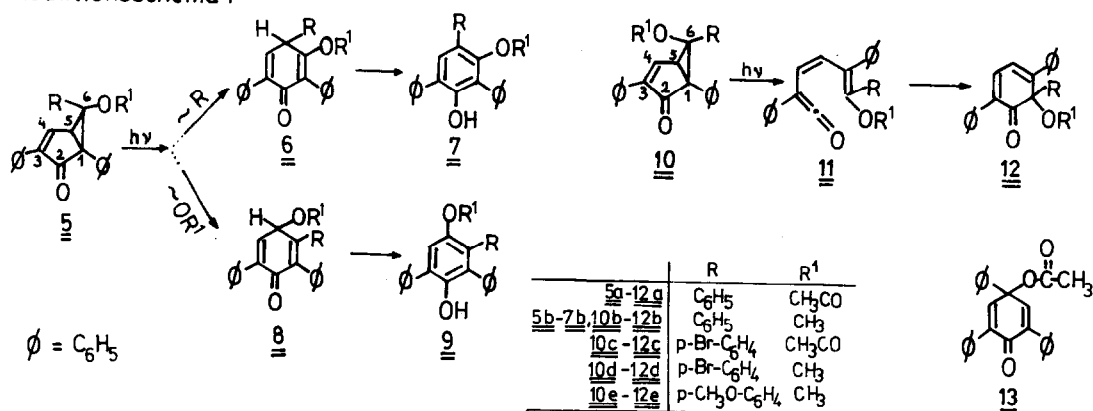
(Received in Germany 10 April 1974; received in UK for publication 8 May 1974)

Bicyclo[3.1.0]hexenone 3 liefern bei UV-Belichtung im polaren Medium (z.B. Tetrahydrofuran/Wasser) unter Substituentenwanderung Phenole 1 und 2<sup>1-4</sup>) (Weg 1); unter unpolaren Bedingungen (Cyclohexan, Gasphase) erhält man aus 3 hingegen unter Gerüstumlagerung allein Cyclohexa-2.4-dienone 4<sup>4</sup>) (Weg 2):



Wie wir jetzt zeigen konnten, bestimmt bei triarylierten Bicyclo[3.1.0]hexenonen<sup>5,6</sup>) in erster Linie das Substitutionsmuster im Cyclopropanring, welcher Reaktionsweg beschriftet wird: Ganz allgemein bilden sich photochemisch aus Bicyclen 5 mit trans-Diarylcyclopropan-Gruppierung Phenole nach Weg 1, aus Bicyclen 10 mit entsprechender cis-Diaryl-Anordnung Cyclohexadienone nach Weg 2. Auch im unpolaren Medium Benzol liefert das exo-Acetoxy-bicyclohexenon 5a<sup>7</sup>) bei Belichtung<sup>8a</sup>) die phenolischen Endprodukte 7a<sup>5a</sup>) und 9a<sup>9</sup>) über Öffnung der C<sup>1</sup>-C<sup>5</sup>-Bicyclen-Bindung und konkurrierende Substituentenwanderungen; hingegen geht die stereoisomere endo-Acetoxy-Verbindung 10a<sup>7</sup>) unter denselben Bedingungen allein in das o-Chinolacetat 12a<sup>5b</sup>) über, vgl. Reaktionsschema 1. Die Bildung von 12a ist zwar über C<sup>1</sup>-C<sup>5</sup>-Bindungslösung und Acetoxygruppenwanderung erklärbar, doch entsteht 12a durch Gerüstumlagerung nach Weg 2, wie sich durch Belichtung des analogen Bicyclohexenons 10c<sup>7</sup>) beweisen ließ. Das daraus erhaltene o-Chinolacetat hat die Konstitution 12c<sup>10</sup>), was einzig mit einer

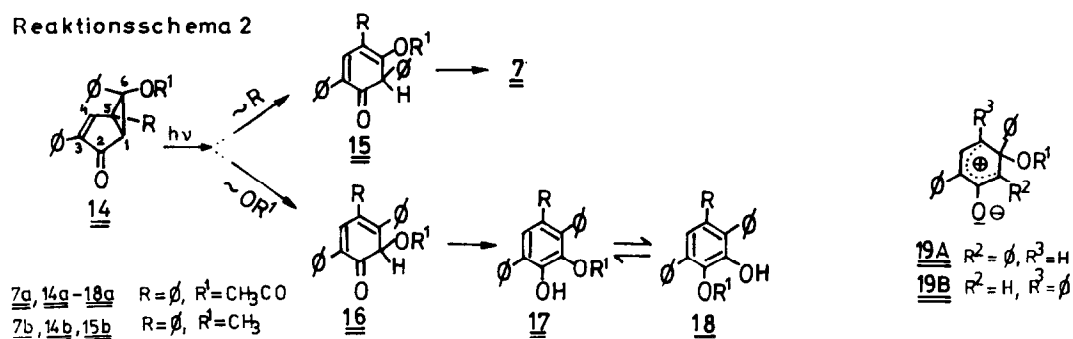
## Reaktionsschema 1



Gerüstumlagerung von 10c vereinbar ist.<sup>11)</sup> Die photochemische Erzeugung einer Dienylketen-Zwischenstufe 11 aus Bicyclohexenonen war für solche Gerüstumlagerungen erstmals direkt nachzuweisen: Nach 30 Min. Belichtung von 10a in einem 2-Methyltetrahydrofuran-Glas bei -196°C ist im Tieftemperatur-IR-Spektrum<sup>12a)</sup> eine scharfe Ketencarbonylbande ( $\nu_{\text{CO}} = 2091 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>12b,c)</sup> zu beobachten, die beim Erwärmen des Glases zugunsten der Ketobande von 12a verschwindet.<sup>13)</sup> Aus dem stereoisomeren Bicyclus 5a kann unter denselben Bedingungen kein Keten erzeugt werden. Vielmehr sind die intermediär gebildeten Ketontautomeren von Phenolen, 6a und 8a, nebeneinander nachweisbar.<sup>14)</sup> Die im IR-Spektrum (MTHF, -75°C) auftretenden Carbonylabsorptionen ( $1647, 1662 \text{ cm}^{-1}$ ) sind vergleichbar mit Chinolbanden für 13<sup>15)</sup> ( $1645, 1667 \text{ cm}^{-1}$ ). Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (abs. C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 21°C) des Belichtungsgemisches von 5a beobachtet man 2 CH<sub>3</sub>-Signale bei  $\delta$  1.22 (für 6a) und 1.40 ppm (für 8a), die sich bei Lichtausschluß in die Methylsignale der Phenole 7a und 9a umwandeln (Halbwertszeit für 6a ca. 90, für 8a ca. 800 Min.). Nur für eines der Ketontautomeren, vermutlich 6a, ist das tert. Proton bei 4.80 ppm (d, J = 4.5 Hz) sichtbar; ein Dublett bei 6.59 ppm (J = 4.5 Hz) ordnen wir dem Vinylproton in 6a und 8a zu. Im protonenhaltigen Medium (Feuchtigkeitsspuren, Methanolzusatz) erfolgt sofort Isomerisierung zu Phenolen.

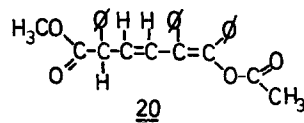
In diese Befunde fügen sich von uns früher erhaltene Ergebnisse<sup>5a)</sup> für das Bicyclohexenon 14a ein, das eine trans-Diphenylcyclopropan-Gruppierung enthält<sup>6)</sup> und photochemisch<sup>8b)</sup> sogar in Cyclohexan oder Benzol die Phenole 7a, 17a und 18a liefert<sup>5a)</sup>, vgl. Reaktionsschema 2. Ein Keten bildet sich bei Tieftempera-

## Reaktionsschema 2



tur-Belichtung nicht. Jedoch waren intermediär entstehende ketonisierte Phenole des linear konjugierten Typs, 15a bzw. 16a, erstmals IR-spektroskopisch direkt zu beobachten: Nach 15 Min. Belichtung von 14a (abs. Benzol,  $-50^\circ C$ ) wird unter Abnahme der Ketocarbonylbande für 14a ( $\nu_{CO} = 1692 \text{ cm}^{-1}$ ) eine für Cyclohexa-2,4-dienone typische IR-Absorption bei  $1674 \text{ cm}^{-1}$  sichtbar.<sup>16)</sup> Diese verschwindet bei Lichtausschluß ( $\tau_{1/2}$  ca. 30 Min. bei  $-50^\circ C$ ), ohne daß die Bandenintensität bei  $1692 \text{ cm}^{-1}$  wieder zunimmt.- Bei Belichtung der exo-Acetate 5a und 14a wandert mit steigender Lösungsmittelpolarität bevorzugt die Acetoxy- vor der Phenylgruppe: Wanderungsverhältnis  $\frac{\text{Acetat}}{\text{Phenyl}}$  bei 5a 1.2 (in abs.  $C_6D_6$ ), 6.9 (bei 17 Vol% Methanolzusatz) und bei 14a<sup>8b)</sup> 0.8 (in Benzol), 4.0 (bei 90 Vol% Methanolzusatz). Gleichzeitig nimmt im polaren Medium der Bicyclus-Umsatz zu. Für die Substituentenwanderungen liegt daher die Annahme polarer Zwischenstufen - etwa 19A (aus 5) bzw. 19B (aus 14) - nahe, was analog für andere Bicyclohexenone gesichert ist.<sup>1b)</sup> Aus dem endo-Acetoxy-bicyclus 10a erhält man bei Belichtung selbst im polaren Medium noch in hohem Maße Gerüstumlagerung neben Substituentenwanderung: in Trifluoräthanol entstehen o-Chinolacetat 12a und Phenol 9a im Verhältnis 1:1; im stärker nucleophilen Methanol wird 12a nicht gebildet, sondern es werden Hexadiensäuremethylester 20 (Isomerenmischung, Abfangprodukte des Ketens 11a) und 9a im Verhältnis 3:2 erhalten, vgl.<sup>1,4)</sup>.

Das auffällig verschiedene photochemische Verhalten von Bicyclen des Typs 5 und 14 gegenüber solchen vom Typ 10 ist offenbar sterisch bedingt. Die für Substituentenwanderungen notwendige  $C^1-C^5$ -Bindungsöffnung dürfte bei Bicyclen 10 mit cis-Diarylcyclopropan-Gruppierung ste-



risch stärker behindert sein als bei 5 bzw. 14.<sup>17)</sup>

#### Literatur und Anmerkungen

1. a) H.E.Zimmerman, Angew.Chem. 81, 45 (1969); Angew.Chem.internat.Edit. 8,1 (1969); b) H.E.Zimmerman u. G.A.Epling, J.Amer.Chem.Soc. 94, 7806 (1972).
2. P.J.Kropp in O.L.Chapman (Her.): Organic Photochemistry, Bd. 1, S. 1. Marcel Dekker Inc., New York, N.Y., 1967.
3. Über die außerdem entstehenden Hexadiensäuren vgl. H.E.Zimmerman, R.Keese, J.Nasielski u. J.S.Swenton, J.Amer.Chem.Soc. 88, 4895 (1966); vgl.<sup>4)</sup>.
4. J.S.Swenton, E.Sauborn, R.Srinivasan u. F.I.Sonntag, J.Amer.Chem.Soc. 90, 2990 (1968); vgl. J.S.Swenton, J.Chem.Educ. 46, 217 (1969).
5. a) H.Perst, Tetrahedron Letters 1970, 3601; b) H.Perst, ebenda 1970, 4189.
6. H.Perst, Habilitationsschrift, Univ. Marburg, 1972.
7. W.J.Seifert, H.Perst u. W.Dannenber, Tetrahedron Letters 1973, 4999.
8. a) Belichtungen wurden mit Quecksilber-Hochdruckbrenner Hanau TQ 150 durch Pyrex-Glas vorgenommen; b) Belichtungen mit UV-Lampe Hanau TQ 81.
9. Daneben entstehen <3.5% 12a (bei vollständiger Umsetzung von 5a). 9a: Fp=131-133°C; <sup>1</sup>H-NMR  $\delta$  [ppm] (in CDCl<sub>3</sub>) Phenyl-H 7-8 (m,16), OH 5.15 (s,1), CH<sub>3</sub> 1.90 (s,3).
10. 12c: Fp=178-179°C; <sup>1</sup>H-NMR  $\delta$  [ppm] (in CDCl<sub>3</sub>) Phenyl-H u. Vinyl-H 7.2-7.9 (m,15), Vinyl-H 7.00 (d,1; J=7 Hz), CH<sub>3</sub> 2.00 (s,3); im Massenspektrum treten intensivste Peaks bei m/e 183 u. 185 für das Fragment [p-Br-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CO]<sup>+</sup> auf, das dem Substitutionsmuster am tert. C-Atom entspricht.
11. Durch analoge Gerüstumlagerungen entstehen bei Belichtung der endo-Methyläther 10b<sup>7)</sup>, 10d<sup>7)</sup> und 10e die o-Chinoläther 12b<sup>5b)</sup>, 12d und 12e. Aus 5b bildet sich das Ketontautomere 6b, das in abs. Benzol photochem. Folgeprodukte, im protonenhaltigen Medium 7b liefert.
12. a) G.Quinkert, Pure Appl. Chem. 33, 285 (1973); b) D.Lemmer u. H.Perst, Tetrahedron Letters 1972, 2735; c) G.Quinkert, Angew.Chem. 84, 1157 (1972); Angew.Chem.internat.Edit. 11, 1072 (1972); dort weitere Literaturangaben.
13. Analog kann aus 10b ein Keten 11b erzeugt werden ( $\nu_{CO}=2070\text{ cm}^{-1}$ ). 11a und 11b entstammen direkt 10a bzw. 10b und nicht der cyclo/seco-Isomerisierung<sup>12b,c)</sup> von 12a oder 12b. In Parallelversuchen konnten wir zeigen, daß bei -196°C die Ketenbildung aus 12a bzw. 12b wesentlich langsamer erfolgt.
14. vgl. A.Rieker u. N.Zeller, Z.Naturforsch. 23b, 463 (1968); T.Matsuura u. K.Ogura, J.Amer.Chem.Soc. 89, 3846 (1967).
15. K.Dimroth, H.Perst, K.Schlömer, K.Worschech u. K.-H.Müller, Chem.Ber. 100, 629 (1967).
16. Einziges Endprodukt der Photoumlagerung von 14b ist 7b. Bei -50°C (in Benzol) ist 15b ( $\nu_{CO}=1650\text{ cm}^{-1}$ ) kurzzeitig ( $\tau_{1/2}$  ca. 5 Min.) beobachtbar.
17. 5a lagert sich in Benzol photochem. 5mal so rasch um wie 10a; wir nehmen daher an, daß die Gerüstumlagerung nach Weg 2 die Ausweichreaktion darstellt, wenn Substituentenwanderungen nach Weg 1 sterisch ungünstig sind.