

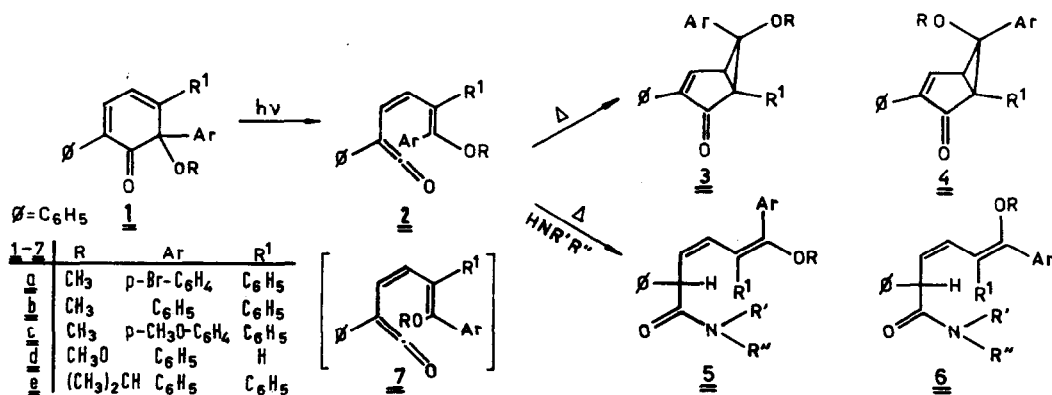
ZUR GRUNDZUSTANDS-KONFORMATION VON TRIARYL-CYCLOHEXA-2.4-DIENONEN

W.J. Seifert und H. Perst \*

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

(Received in Germany 20 May 1975; received in UK for publication 5 June 1975)

Bei der photochemisch induzierten Ringöffnung von Cyclohexa-1.3-dienen<sup>1)</sup> und Cyclohexa-2.4-dienonen<sup>2)</sup> ist wiederholt auf die Bedeutung der Grundzustands-Konformation<sup>3)</sup> für die Stereochemie des Reaktionsergebnisses hingewiesen worden. Wir haben bei der UV-Belichtung arylierter ortho-Chinolderivate 1<sup>4)</sup> hochstereoselektive Ringöffnungen beobachtet: aus 1 erhält man in Benzol oder Cyclohexan ausschließlich exo-Alkoxy- oder exo-Acetoxy-bicyclo[3.1.0]hexenone 3, nicht aber die endo-Isomeren 4. In Anwesenheit von Aminen werden photochemisch aus 1 Hexadiensäureamide 5 als Hauptprodukte gebildet; die Stereoisomeren 6 sind von untergeordneter Bedeutung<sup>5,6)</sup>. 3 und 5 leiten sich als thermische Folgeprodukte von einem Dienylketen 2 ab<sup>5,6)</sup>; offenbar entsteht bei der cyclo-seco-Isomerisierung<sup>7)</sup> von 1 bevorzugt 2 vor dessen Stereoisomerem 7. Derartige stereoselektive Produktbildungen sind bei anderen Cyclohexa-2.4-dienon-Systemen mit der intermediären Entstehung von "least-motion-Ringöffnungs-



produkten" erklärt worden<sup>2)</sup>: im nichtebenen Sechsring soll die sperrigere Gruppe an C' pseudoaxial orientiert sein und bei der Ringöffnung "einwärts" in Richtung auf die Ringebene zu bewegt werden. Die Geometrie von Cyclohexa-2.4-dienonen ist jedoch bislang nur aus Molekülmodellen erschlossen worden. Daher haben wir für den (racemischen) 6-p-Bromphenyl-o-chinolmethyläther 1a<sup>4b,6)</sup> (Fp 184-186°C) eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Die Lösung der Struktur erfolgte nach der Schweratom-Methode; Einzelheiten zur Strukturbestimmung vgl. Tab. 1 sowie Abb. 1 und 2<sup>8)</sup>. Daraus folgt, daß der zentrale Sechsring von 1a nicht eben ist: die Fläche C-C-C<sup>1 6 5</sup> ist gegen die "beste Ebene" C-C-C-C-C<sup>1 2 3 4 5</sup>

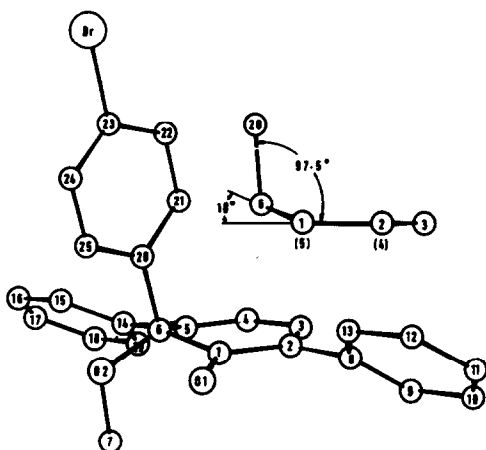


Abb. 1

Molekülstruktur von 1a  
(R-Wert 0.048)

Tabelle 1

Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c (Nr.14)		
Kristallkonstanten		Dichte [g cm <sup>-3</sup> ] berechnet	1.44
a	10.699 ± 0.006 Å	Reflexe, vermessen a)	2930
b	18.248 ± 0.008 Å	Reflexe meßbarer Intensität b)	2158
c	10.827 ± 0.006 Å	lin. Absorptionskoeffizient	
β	107.76° ± 0.09°	μ [cm <sup>-1</sup> ]	2.2
V	2013.1 Å <sup>3</sup>		
F <sub>000</sub>	880		
Z	4		

a) Intensitätsdaten wurden vermessen mit dem automat. Vierkreisdiffraktometer der Firma Enraf Nonius Delft CAD 4 mit monochromatischer Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung (Meßbereich: 2θ < 46°, 2θ/ω-scan). b) F<sub>0</sub> > σF<sub>0</sub>.

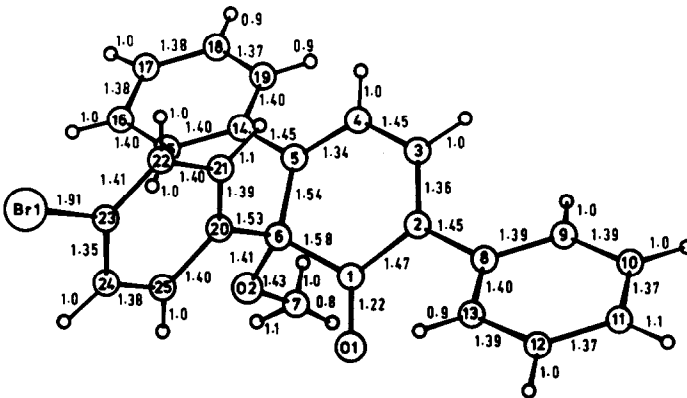


Abb. 2

Bindungslängen<sup>11)</sup> und  
Bindungswinkel für 1a

Standardabweichungen  
für Bindungen

C-Br  $\pm$  0.007 Å

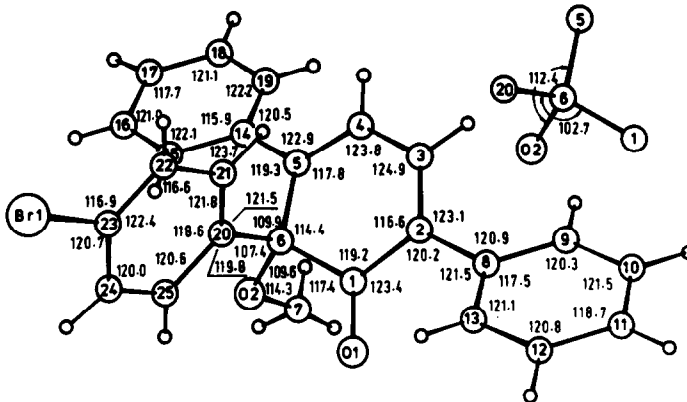
C-O  $\pm$  0.008 Å

C-C  $\pm$  0.010 Å

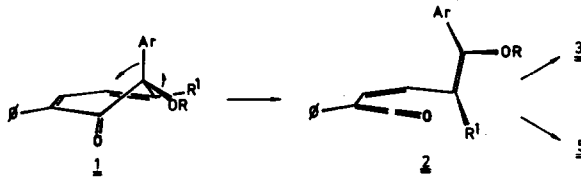
C-H  $\pm$  0.05 Å

für Winkel

$\pm$  0.4°



um 18° geneigt. Der p-Bromphenyl-Rest an C<sup>6</sup> nimmt eine pseudoaxiale Position ein und steht nahezu senkrecht (97.5°) zur "besten Ebene", Abb. 1. Bindungslängen und -winkel liegen im erwarteten Bereich; nur die C<sup>1</sup>-C<sup>6</sup>-Bindung, die auch photochemisch leicht gebrochen wird, zeigt eine gewisse Längung<sup>12)</sup>, Abb. 2. Sofern man die im Kristallzustand vorliegende Konformation von 1a auf die Molekülgeometrie in Lösung übertragen darf, steht die Bevorzugung des Dienylketens 2 bei photochemisch induzierter Ringöffnung von 1 im Einklang mit der oben erwähnten Interpretation<sup>2)</sup>: 2 entspricht genau dem least-motion-Produkt, das aus 1 dadurch entsteht, daß der pseudoaxial orientierte sperrigere Substituent an C<sup>6</sup> (hier die Arylgruppe) "einwärts" auf die Ringebene zu bewegt wird:



**Danksagung:** Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung unserer Arbeit.

#### Literatur und Anmerkungen

1. a) C.W.Spangler und R.P.Hennis, *J.Chem.Soc. [London]*, *Chem.Commun.* 1972, 25;  
b) C.W.Spangler, *IUPAC-Symposium on Photochemistry 1972*, 197; dort weitere Literaturangaben.
2. a) J.E.Baldwin und M.C.McDaniel, *J.Amer.Chem.Soc.* 90, 6118 (1968);  
b) A.J.Waring, M.R.Morris und M.M.Islam, *J.Chem.Soc. London C*, 1971, 3274.
3. H.Oberhammer und S.H.Bauer, *J.Amer.Chem.Soc.* 91, 10 (1969).
4. a) H.Perst, *Tetrahedron Letters* 1970, 4189; b) W.Dannenber, D.Lemmer und H.Perst, ebenda 1974, 2133.
5. W.Dannenber und H.Perst, *Liebigs Ann. Chem.*, zur Veröffentlichung eingereicht; W.Dannenber, *Dissertation, Univ. Marburg*, 1975 (in Vorbereitung).
6. a) W.J.Seifert, *Dissertation, Univ. Marburg*, 1974; b) H.Perst, *Habilitationschrift, Univ. Marburg*, 1972.
7. a) G.Quinkert, *Pure Appl.Chem.* 33, 285 (1973); b) G.Quinkert, *Angew.Chem.* 84, 1157 (1972); *Angew.Chem.internat.Edit.* 11, 1072 (1972), dort weitere Literaturangaben.
8. Rechnungen wurden ausgeführt an den Rechnern Telefunken TR4 der Zentralen Rechenanlage, Univ. Marburg<sup>9)</sup>, und IBM 370/145 des Fachbereichs Geowissenschaften, Univ. Marburg<sup>10)</sup>
9. LP-Korrektur: U.Müller, Programm zur Auswertung der Meßdaten aus dem Nonius-Vierkreisdiffraktometer CAD 4, Fachbereich Chemie, Univ. Marburg, 1972.
10. Blockdiagonal-LSQ-Programm: F.R.Ahmed, R.S.Hall, M.E.Pippy und C.P.Huber, *World list of Crystallographic Programs*, 2nd. ed., App. 52, 1966. - Alle weiteren Programme entstammen dem X-Ray 70 System des Max-Planck-Instituts für Eiweiß- und Lederforschung, München, modifiziert für den Rechner IBM 370/145 des Fachbereichs Geowissenschaften d. Univ. Marburg.
11. Bindungslängen sind nicht korrigiert.
12. Ähnliche Bindungslängung zwischen dem Carbonyl- und einem Cyclopropyl-C-Atom wird für die Bicyclen 4a und 4b beobachtet: W.J.Seifert, H.Perst und W. Dannenber, *Tetrahedron Letters* 1973, 4999; W.J.Seifert, T.Debaerdemaeker und U.Müller, *Acta Crystallogr. B* 31, 537 (1975).