

ZUM MECHANISMUS DER CYCLOPROPEN-PHOTOLYSE.-
EINE CYCLOPROPEN-VINYLCARBEN-ISOMERISIERUNG
IN SPIROVERKNÜPFTEN SYSTEMEN

H. Dürr und V. Fuchs

Fachbereich 14 - Organische Chemie
der Universität des Saarlandes-D 6600 Saarbrücken

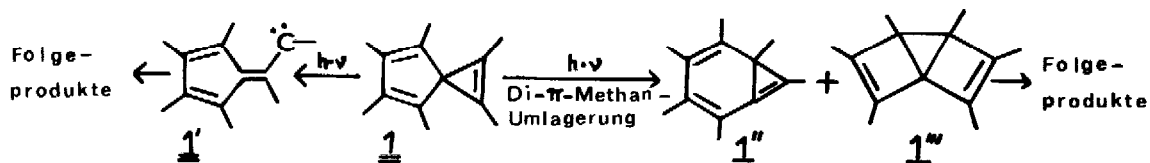
(Received in Germany 9 August 1976; received in UK for publication 23 September 1976)

Die intramolekulare Cycloaddition von Vinyl-carbenen zu Cyclopropenen ist eine der Standard-Methoden zur Gewinnung von Cyclopropenen¹⁾. Der umgekehrte Prozeß, d.h. die Ringöffnung von Cyclopropenen zu Vinylcarbenen, die nach dem Prinzip der mikroskopischen Reversibilität ebenfalls zu beobachten sein sollte, ist erst kürzlich an wenigen Beispielen aufgefunden worden. So wurde zunächst über die thermische^{2,3)} und die Ag-katalysierte³⁾ und schließlich auch über die photochemische⁴⁾ Ringöffnung einfacher Cyclopropene berichtet.



Substituenten sollten entweder die Vinylcarben- oder die Cyclopropenform besonders stabilisieren.

Wir haben nun die Photochemie der gespannten Spiro[4.2]heptatriene 1 genauer untersucht. Hierbei liegt sowohl ein Cyclopropen wie auch ein Di- π -methan-System⁵⁾ im Molekül vor, weshalb folgende Reaktionen zu erwarten wären:



In der vorliegenden Arbeit soll berichtet werden a) welcher Reaktionsweg bei der Photolyse von 1 eingeschlagen wird, b) welche allgemeinen Konsequenzen sich aus dieser Reaktion ergeben.

Die Photochemie von Spiro[4.2]heptatrienen 1 ist von uns bereits beschrieben worden⁶⁾. So liefert z.B. die Belichtung des Diesters 1a ($\lambda > 290$ nm) in guter Ausbeute die Benz[e]-(2a) bzw. Benz[g]indene (3a) ($\Phi_{-1a} = 0.008$ (direkt) und 0.053 (sensibilisiert)). Die Dialkyl-spiro[4.2]heptatriene 1b-e sind jedoch photochemisch ($\lambda > 290$ nm) stabil. Erst die sensibilisierte Photolyse führte zum Verschwinden von 1. Dabei wurden in mittleren Ausbeuten die Alkyl-substituierten Benzindene 2b,c und 3b-d isoliert. (Philips HPK 125 W-Lampe; Sensibilisator: m-Methoxyacetophenon, $E_T = 72.4$ kcal/Mol; Lösungsmittel: Benzol; Aufarbeitung: Säulenchromatographie oder präp. DC an Kieselgel). Als Hauptprodukte fielen jedoch die Cycloheptatrieno-pentalene 4b-d in Form tieferer Kohlenwasserstoffe an. Im Falle von 1e wurde außerdem das Pentalen-Derivat 5e erhalten (UV: $\lambda(\epsilon) = 295(1370)$, $415(390)$ nm; Schmp. $164-165^\circ$). Die Strukturermittlung der Alkyl-benzindene 2b,c und 3b-d wurde durch Vergleich mit den u.a. durch Röntgenstrukturanalyse⁷⁾ gestützten Daten der Diester-benzindene 2a und 3a durchgeführt. Die Konstitutionsermittlung der Pentalen-Derivate 4b-d und 5e-g basiert vorwiegend auf spektralen Daten. Als typisches Beispiel sollen die Spektren des Pentalen-Derivats 4b (Schmp.: $164-165^\circ$) näher beschrieben werden. Im UV-Spektrum (CH_2Cl_2) beobachtet man drei Maxima bei $\lambda(\epsilon) 220(14900)$, $330(9290)$ und $420(1790)$ nm, die charakteristisch für ein konjugiertes Hexaen sind. Das NMR-Spektrum (CCl_4) zeigt zwei Singulette bei $\delta = 1,15$ (Methyl am quartären C-Atom) und $2,18$ ppm (Methyl am sp^2 -C-Atom) neben den Signalen der Cycloheptatrien- und der aromatischen Protonen bei $5,6-7,2$ ppm im Verhältnis $3:3:20$. Eine Variation der Meßtemperatur zwischen $+30$ und -50° führte zu keiner Verschiebung der Methylsignale im NMR-Spektrum. Aus diesem Grunde dürfte das Molekül 4b ausschliesslich in der energieärmeren Cycloheptatrienform 4 vorliegen. Die konjugierte Doppelbindung von 4b erscheint als Bande bei 1645 cm^{-1} (m) im IR-Spektrum. Im Massenspektrum treten neben dem M^+ -peak bei 422 (42%) die typischen Abspaltungen der Seitenketten auf: $407(\text{M}-\text{CH}_3, 16\%)$, $315(\text{M}-\text{C}_6\text{H}_5-2\text{CH}_3, 9\%)$ neben den aromatischen Ionen $91(\text{C}_7\text{H}_7^+, 3\%)$, $77(\text{C}_6\text{H}_5^+, 5\%)$.

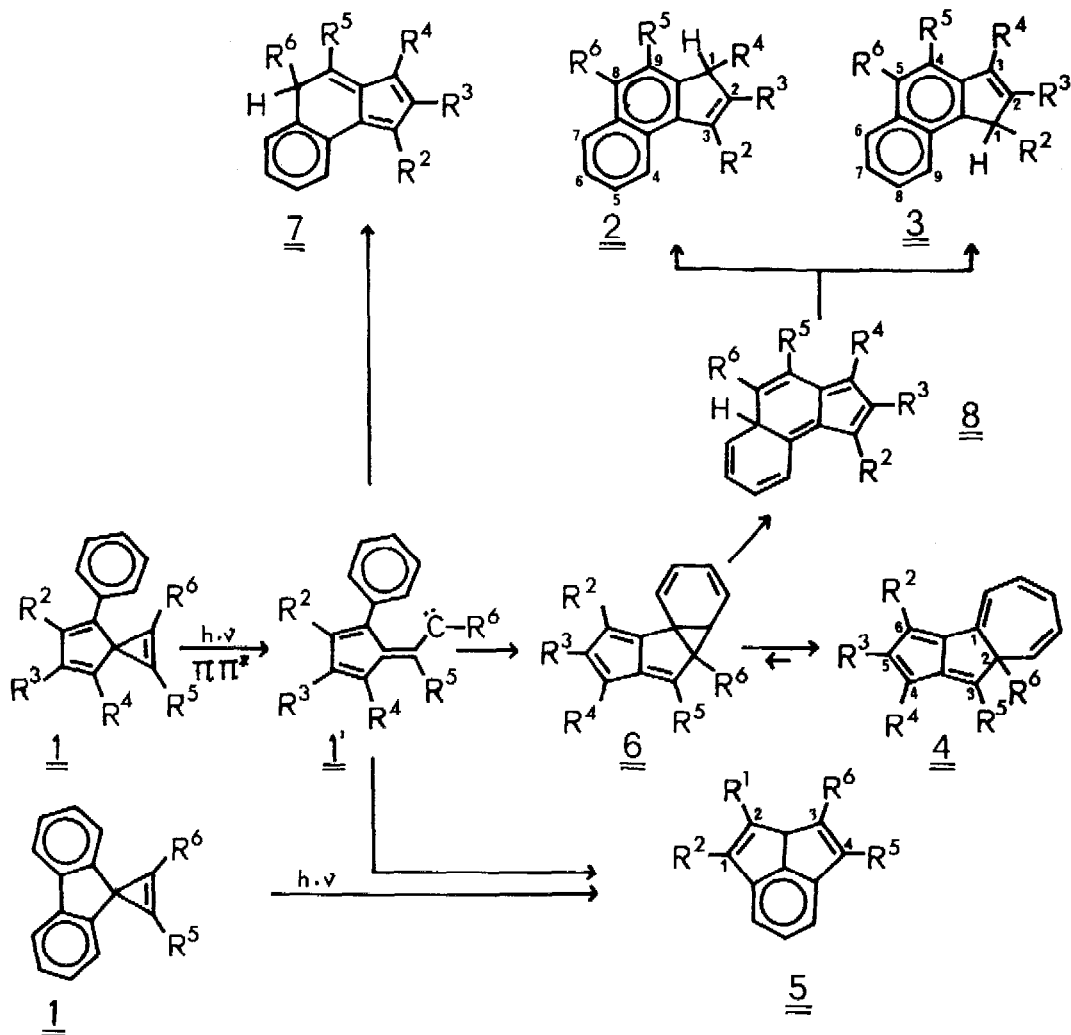


Tabelle 1: Ausbeuten der Photolyseprodukte von **1a-h**:

<u>1</u>	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	Ausbeute in %			
							<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
a	φ	φ	φ	φ	COOCH ₃	COOCH ₃	30	60	-	-
b	φ	φ	φ	φ	CH ₃	CH ₃	4	11	70	-
c	φ	φ	φ	φ	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	12	27	61	-
d	φ	φ	Benzo	CH ₃	CH ₃		-	45	30	-
e	φ	φ	Benzo	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅		-	-	-	61
f	Benzo		Benzo	COCH ₃	COCH ₃		-	-	-	8
g	Benzo		Benzo	CO φ	CO φ		-	-	-	4
h	C1	C1	C1	C1	CH ₃	CH ₃	-	-	-	-

Für die Aufstellung des Mechanismus der Photoumlagerung von 1 zu 2, 3 und 4 bzw. 5 ist das Cycloheptatrien-Pentalen 4 das entscheidende Molekül. Es wird nach dem untenstehenden Mechanismus gebildet. Nach $\pi\pi^*$ -Anregung (durch i.s.c. oder "energy transfer") zum Triplett-1 tritt Ringöffnung zum Vinylcarben 1' ein, das nach intramolekularer Cycloaddition in 6 übergeht. Disrotatorische Ringöffnung liefert sofort 4 (das Gleichgewicht $6 \rightleftharpoons 4$ liegt, wie Tieftemperatur-NMR-Studien zeigen, ausschließlich auf der Seite von 4). Wird die gespannte Bindung b geöffnet, so bildet sich das Cyclohexadien-Derivat 8. Direkte Insertion des Carben-C-Atoms von 1' in die aromatische C-H-Bindung führt zum Cyclohexadien 7. Sowohl 7 als auch 8 ergeben durch Rearomatisierung 2 und 3. Alternativmechanismen (s.l.c.⁶) erklären wohl eine Entstehung von 2 und 3, aber nicht die Bildung von 4.

Die Verbindungen 5e-g bilden sich ebenfalls durch intramolekulare Insertion des Carbens in die aromatische C-H-Bindung, 1h ist photostabil.

Diese Resultate zeigen, dass die Ringöffnung von Cyclopropenen zu Vinylcarbenen⁸⁾ eine sehr allgemeine Reaktion ist. Frühere Interpretationen anderer Autoren⁹⁾, die ausschließlich Biradikale für die Isomerisierung von phenylsubstituierten Cyclopropenen zu Indenen usw. verantwortlich machen, scheinen demnach nicht ganz korrekt zu sein.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie sei für die finanzielle Unterstützung gedankt.

Literatur

- 1) H. Dürr und L. Schrader, *Angew. Chem.* 81, 426 (1969); *Angew. Chem. Int.Ed.Engl.* 8, 446 (1969).
- 2) E. J. York, W. Dittmer, J. R. Stevenson u. R.G. Bergman, *J. Am.Chem.Soc.* 94, 2882 (1972).
- 3) R. Weiß u. S. Andrae, *Angew. Chem.* 85, 145, 147 (1973).
- 4) L. Schrader u. W. Hartmann, *Tetrahedron Lett.* 1973, 3995; J.A.Pincock, R. Morchat u. D. R. Arnold, *J.Am.Chem.Soc.* 95, 7536 (1973); A. Hartmann, W. Weber u. M. Regitz, *Tetrahedron Lett.* 1974, 1825.
- 5) S.S. Hixson, P. S. Mariano u. H.E.Zimmerman, *Chem.Reviews* 1973, Vol. 73 No.5, 531.
- 6) H. Dürr u. L. Schrader, *Chem.Ber.* 103, 1334 (1970).
- 7) K. Fischer, Privatmitteilung.
- 8) R.S. Hutton, M. L. Manion, H. D. Roth, *J.Am.Chem.Soc.* 96, 4681 (1974).
- 9) a) M.A. Battiste, B. Halton und R.H. Grubbs, *Chem.Comm.* 1967, 907; b) J.J.Mc Cullough, *Canad. J. Chem.* 46, 43 (1968).