

PHOTOCHEMISCHE CYCLOADDITION VON BENZOL AN 2.2-DIMETHYL-1.3-DIOXOL

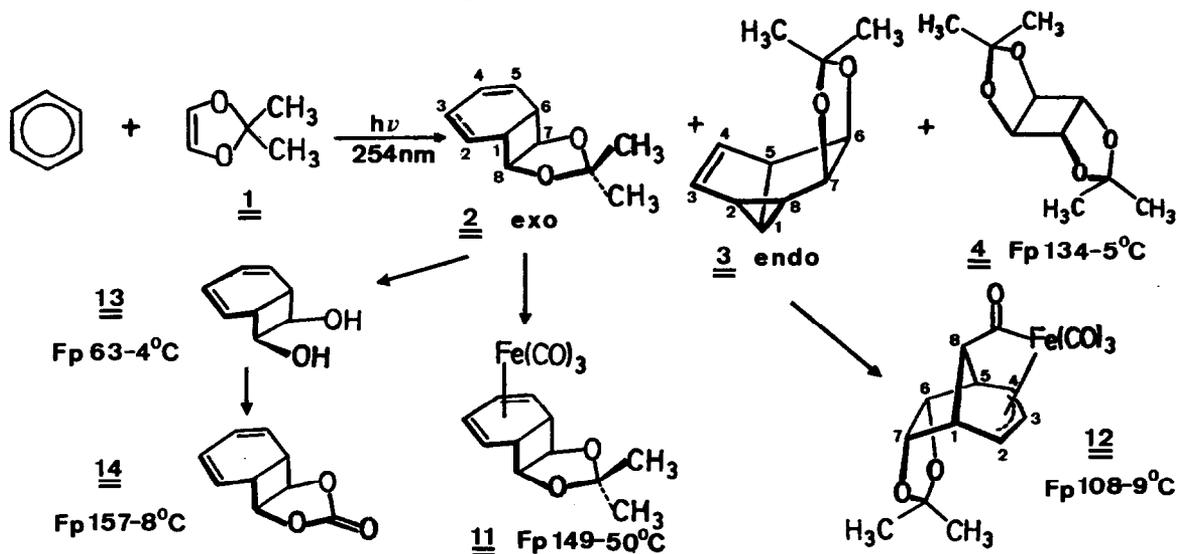
H.-D. Scharf\* und J. Mattay

Institut für Organische Chemie, Lehrstuhl II, der RWTH Aachen, D-5100 Aachen, Prof.-Pirlet-Str. 1

(Received in Germany 3 December 1976; received in UK for publication 6 January 1977)

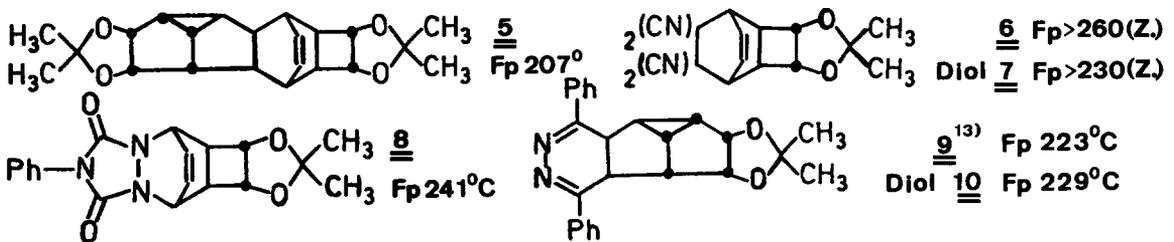
Bei der photochemischen Cycloaddition<sup>1,2)</sup> von Benzol an Olefine ist nach D. Bryce-Smith et al.<sup>3)</sup> die 1.2-Addition gegenüber der 1.3-Addition dann bevorzugt, wenn die Bedingung  $9,6 \text{ eV} < \text{I.P.}_{\text{Olefin}} < 8,65 \text{ eV}$  erfüllt ist. Anderenfalls sollte die 1.3-Addition dominieren. In der Regel bleibt die Stereochemie des Olefins erhalten. Bei der 1.3-Addition entsteht das sterisch gehinderte endo-Produkt bevorzugt<sup>2)</sup>. Dagegen verläuft die 1.2-Addition häufig stereospezifisch, d.h. Olefine mit Donoreigenschaften geben das endo-1.2-Addukt, Olefine mit Akzeptoreigenschaften das exo-Isomere. Bemerkenswert ist, daß Olefine wie Z-Dimethoxyäthylen oder Z-Di-t-Butyläthylen überhaupt keine Addukte an Benzol ergaben<sup>3)</sup>. Die Photoaddition von Benzol an Vinylencarbonat sollte nach der Selektivitätsregel bevorzugt 1.2-Addition erwarten lassen. Es wurden jedoch nur 1.4- und 1.3-Addukte gefunden<sup>4)</sup>. Im Zusammenhang mit früheren Arbeiten<sup>5,6)</sup> interessierten wir uns für die photochemische Cycloaddition von Benzol an 2.2-Dimethyl-1.3-dioxol 1 [I.P. = 7,92 eV].

Bei der Bestrahlung einer 1 M Lösung von 1 in Benzol mit einer 15 W-Quecksilberniederdrucklampe in einem Photoreaktor, in dem photochemisch gebildete Primärprodukte nicht weiter bestrahlt werden, entstehen bei vollständigem Umsatz von 1 in ca. 40 % Ausbeute das 1.2-Addukt 2 und das 1.3-Addukt 3 im Verhältnis 2:1<sup>7)</sup>. Daneben bilden sich zwei weitere (1:1)-Addukte (Nachweis durch GC-MS-Kopplung), deren Konzentration bei 2-2,5 %<sup>8)</sup> bzw. 1 % bezüglich der Hauptprodukte 2 und 3 liegen. Auch das Dimerisationsprodukt 4<sup>5)</sup> wird gebildet, jedoch nur zu ca. 1-2 %.



Die mit Acetophenon sensibilisierte Photoreaktion zwischen 1 und Benzol ( $\lambda > 300$  nm) führt ausschließlich zu 4. Da eine Bestrahlung von 1 (mit  $\lambda = 254$  nm) in einem inerten Lösungsmittel nicht zu 4 führt, muß man annehmen, daß erstens die Bildung von 2 u. 3 unter den oben angegebenen Bedingungen in Übereinstimmung mit Literaturergebnissen<sup>1,2,9</sup> aus dem  $S_1$  von Benzol abläuft, und daß zweitens 4 durch Sensibilisierung von 1 durch den  $T_1$  von Benzol entsteht. Die Reaktion von Benzol mit Norbornen<sup>10</sup>) ist ein ähnliches Beispiel für dieses Verhalten.

In dem nach der destillativen Aufarbeitung erhaltenen Produktgemisch reagieren 2 und 3 in einer thermischen (4+2)-Cycloaddition bereits bei Raumtemperatur zu dem Addukt 5. Mit reaktiveren Dienophilen wie Tetracyanoäthylen oder 4-Phenyl-1.2.4-triazolin-3.5-dion<sup>11</sup>) reagiert 2 zu 6 bzw. 8. 3 bleibt unverändert zurück und kann aus dem Gemisch isoliert werden. Umgekehrt kann man 2 isolieren, wenn man dem Dienophil 3 als reaktiveres Dien 1.4-Diphenyl-sym.-tetrazin<sup>12</sup>) anbietet. Dabei entsteht das Addukt 9<sup>13</sup>).



Darüber hinaus besteht die Möglichkeit, 2 über den Eisentricarbonylkomplex 11 aus dem Gemisch zu isolieren. Aus dem Komplex kann 2 mit Trimethylamin-N-oxid<sup>14</sup>) wieder freigesetzt werden. 3 reagiert ebenfalls photochemisch mit Eisenpentacarbonyl, jedoch nicht zu einem einfachen Olefinkomplex, sondern unter CO-Einschub zu 12. Ein ähnliches Beispiel ist von R. Aumann<sup>15,16</sup>) am Vinylcyclopropan selbst beschrieben worden. R.M. Moriarty und R. Srinivasan<sup>17</sup>) fanden bei der thermischen Reaktion von Benzol-1.3-Addukten mit Dieisenenneacarbonyl dagegen keinen CO-Einschub, sondern die schon häufig beschriebene Bildung der Eisen- $\sigma, \pi$ -allyl-Komplexe<sup>17-20</sup>). 2 läßt sich durch Hydrolyse mit 80 % Essigsäure<sup>21</sup>) bei Raumtemperatur in das Diol 13 und schließlich mit N,N'-Carbonyldiimidazol<sup>22</sup>) zu dem Carbonat 14 umsetzen. 14 wurde bei der Photoaddition von Benzol an Vinylencarbonat bisher nicht gefunden<sup>4</sup>). Beim Nacharbeiten dieser Reaktion ergaben sich aber Hinweise, daß 14 in geringer Menge dennoch entsteht<sup>8</sup>). Offenbar handelt es sich hier ähnlich wie bei 2 um ein photochemisch labiles Produkt. Anders als die meisten bekannten 1.3-Addukte<sup>2,4</sup>) ist 3 thermisch überraschend stabil. Bei Temperaturen bis  $450^\circ$  unter einem Druck von 0,1 Torr findet keine merkliche Reaktion statt. Erst bei höheren Temperaturen ( $550^\circ\text{C}/0,1$  Torr) spaltet 3 in Benzol und einige bisher nicht identifizierte Pyrolyseprodukte. Auch das ist ein Hinweis auf die endo-Konfiguration. Ein exo-Isomeres sollte in einer 1.5-Wasserstoffumlagerung zu Bicyclo(3.3.0)-octadienen-(2.7)<sup>23</sup>) führen. Daß 3 weder die endo-exo-Umlagerung<sup>24</sup>) noch eine 1.5-Verschiebung des Dioxolansubstituenten analog zum endo-6.7-Carbonyldioxytricyclo(3.3.0.0<sup>2,8</sup>)octen-(3)<sup>4</sup>) zeigt, hat seine Ursache wohl darin, daß die Pyrolyse hier zu radikalischen Spaltprodukten führt.

Die Strukturen der bisher noch nicht beschriebenen Verbindungen 2, 3, 5-14 wurden IR-, NMR- und MS-spektroskopisch sowie durch Elementaranalysen bestätigt (Tab.1-3). Darüber hinaus entsteht aus 2 durch Hydrierung mit Pd/C-Katalysator und anschließender Hydrolyse das bekannte exo-cis-Bicyclo(4.2.0)octan-cis-diol-(7.8)<sup>25</sup>). Damit haben 2 und die daraus abzuleitenden Verbindungen 6-8, 11, 13 und 14 exo-Konfiguration. Die Stereochemie von 3 und seiner Folgeprodukte 9<sup>13</sup>), 10 und 12 er-



Tabelle 3 IR :  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) in Cyclohexan

<u>11</u>	<u>12</u>
Fe(CO) : 2048 1985 1977	Fe(CO) : 2063 2050 2004
=CH : 3055	CO : 1670
C=C : 1440/1452	C=C : 1470/1480
	1999
	1986
	1984

- 1) D. Bryce-Smith: a) Pure Appl. Chem. 16, 47 (1968); b) Pure Appl. Chem. 34, 193 (1974)  
Allgem. Übersichten über Photoadditionen an Benzol
- 2) R. Srinivasan: Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem. Prepr. 18, 286 (1973)  
Übersicht über 1.3-Additionen mit Literaturzitaten
- 3) D. Bryce-Smith, A. Gilbert, B. Orger, H. Tyrrell: J.C.S. Chem. Comm. 1974, 334
- 4) H.G. Heine, W. Hartmann: Angew. Chem. 87, 708 (1975)
- 5) H.D. Scharf, J. Mattay: Tetrahedron Lett. 1976, 3509
- 6) H. Leismann, H.W. Gaidetzka, J. Berix, J. Mattay, H.D. Scharf: Tetrahedron Lett. 1976, 3927
- 7) Bei einer normalen Tauchbadbestrahlung unterliegt 2 einer photochemischen Sekundärreaktion.
- 8) Diels-Alder-Versuche mit verschiedenen Dienen und Dienophilen zeigen, daß es sich bei den Nebenprodukten auf keinen Fall um das noch fehlende endo-1.2-Addukt handelt. Ein Vergleich der MS-Spektren sowie der Vergleich mit den Produkten aus der Benzol-Vinylencarbonat-Reaktion<sup>4)</sup>, die nach der alkalischen Hydrolyse durch Katalisierung mit Aceton in die entsprechenden Dioxolane überführt werden können, lassen den Schluß zu, daß es sich bei dem Nebenprodukt von 2-2,5 % vermutlich um das exo-Isomere von 3 handelt.
- 9) D. Bryce-Smith: Chem. Comm. 1969, 806
- 10) R. Srinivasan: J. Phys. Chem. 76, 15 (1972)
- 11) H. Wamhoff, K. Wald: Org. Preparations and Procedures Int. 7, 251 (1975)
- 12) R.A. Carboni, R.V. Lindsey Jr.: J. Amer. Chem. Soc. 81, 4342 (1959)
- 13) IR und NMR geben keinen Hinweis auf NH. Zur Struktur der Dihydropyridazine vergl. J. Sauer, A. Mielert, D. Lang, D. Peter: Chem. Ber. 96, 1435 (1965)
- 14) Y. Shyo, E. Hazum: J.C.S. Chem. Comm. 1974, 336
- 15) R. Aumann: J. Amer. Chem. Soc. 96, 2631 (1974)
- 16) R. Aumann: J. Organometal. Chem. 47, C 29 (1973)
- 17) R.M. Moriarty, C.-L. Yeh, K.-N. Chen, R. Srinivasan: Tetrahedron Lett. 1972, 5325  
vergl. dort Literaturzitate
- 18) R. Aumann: Angew. Chem. 83, 175, 176, 177 (1971)
- 19) S. Sarel, R. Ben-Shoshan, B. Kirson: Isr. J. Chem. 10, 787 (1972)
- 20) R.M. Moriarty, C.-L. Yeh, K.C. Ramey: J. Amer. Chem. Soc. 93, 6709 (1971)
- 21) R. Grewe, E. Nolte: Lieb. Ann. Chem. 575, 11 (1952)
- 22) H.A. Staab, K. Wendel: Chem. Ber. 93, 2902 (1960)
- 23) R. Srinivasan: Tetrahedron Lett. 1971, 4551
- 24) V.Y. Merritt, J. Cornelisse, R. Srinivasan: J. Amer. Chem. Soc. 95, 8250 (1973)
- 25) W. Hartmann, H.G. Heine, H.M. Fischler, D. Wendisch: Tetrahedron 29, 2333 (1973)
- 26) Die Bicyclo(3.3.3)octenyl-Struktur, die durch Spaltung des Cyclopropanringes zwischen C<sub>2</sub> u. C<sub>8</sub> entstehen würde, wird aus folgenden Gründen ausgeschlossen: a) Das <sup>13</sup>C-NMR zeigt, daß es sich um einen Komplex von hoher Symmetrie handelt. b) Das MS weist intensive Bruchstücke mit m/e = 134 (FeC<sub>8</sub>H<sub>6</sub><sup>+</sup>) auf.
- 27) Das aus dem PE-Spektrum bestimmte Ionisationspotential von 1, für dessen Aufnahme wir Herrn Prof. Gleiter danken, beträgt 7,92 eV.