

PHOTOCHEMIE VON BENZOCYCLOPROPENEN [*]

Heinz Dürr^[**] und Hans-Jürgen Ahr

Fachbereich 14 - Organische Chemie

Universität des Saarlandes, 6600 Saarbrücken/Germany

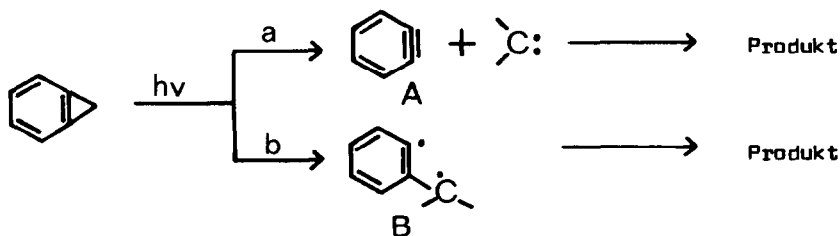
(Received in Germany 21 March 1977; received in UK for publication 25 April 1977)

Benzocyclopropen 1a und seine Derivate stellen stark gespannte Systeme dar, für die eine Reihe effektiver thermischer und photochemischer Synthesen beschrieben wurden¹. In Abhängigkeit von den Substituenten können recht stabile substituierte Benzocyclopropene hergestellt werden, während das Benzocyclopropen selbst thermisch recht instabil ist. 1a sowie seine Derivate reagieren dabei unter Aufhebung der Ringspannung zu aromatischen Systemen ab. Die Photochemie von Benzocyclopropenen ist bis jetzt noch nicht untersucht worden. Bei der photochemischen Spaltung von 1 sollte im Prinzip eine Spaltung nach a) in Dehydrobenzol und Carben (Konzertierte Spaltung) oder nach b) in ein Diradikal B zu erwarten sein. Die Primärprodukte A und B sollten dann zu stabilen Produkten abreagieren.

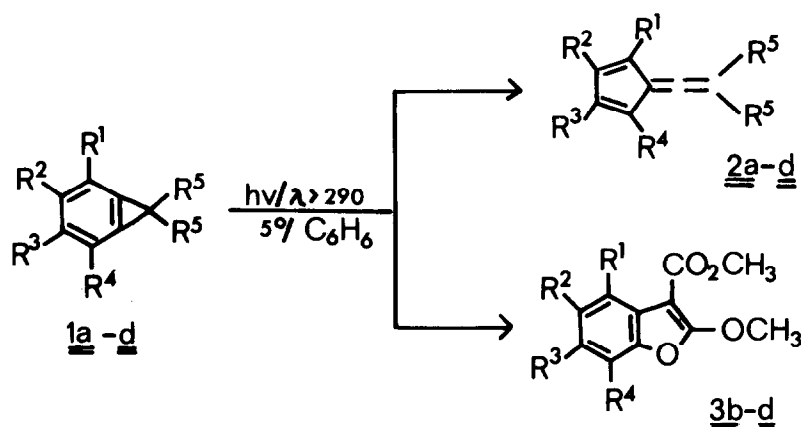
In dieser Arbeit wird erstmals

- 1) über die Photochemie von Benzocyclopropenen 1 berichtet und
- 2) auf den Mechanismus der beobachteten Photoreaktion von Benzocyclopropenen eingegangen.

Zum Studium dieser Probleme wurden Benzocyclopropen 1a sowie seine Derivate 1b-e ausgewählt. Die Belichtung von 7.7-Bismethoxycarbonylbenzocyclopropenen 1b-d² wurde in Benzol unter Eiskühlung der Photolyseapparatur vorgenommen, wobei nach chro-



matographischer Aufarbeitung (an Kieselgel) als Reaktionsprodukte die tiefrot bis gelb gefärbten Bismethoxycarbonyl-fulvenallene 2b-d in 32-66% Ausbeute neben den Benzofuranen 3b-3d (2-20%) isoliert wurden.



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	% Ausb. (Schmp.) IR von <u>2</u>		
						<u>2</u>	<u>3</u> (Allenbende in cm ⁻¹)	
a	H	H	H	H	H	-	-	-
b	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CO ₂ CH ₃	66(175-7 ^D)	9	1920
c	C ₆ H ₅	H	H	C ₆ H ₅	CO ₂ CH ₃	54(187-190 ^D)	20	1930 u. 1905
d	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Benzo- annelend		CO ₂ CH ₃	32*	2	1930
e	C ₆ H ₅	H	H	C ₆ H ₅	Cl	-	-	-

*) nur in Lösung isoliert

Die Benzofurane sind bekannt ^{2,3}), während die Struktur der Fulvenallene 2 i.W. durch ihre spektroskopischen Daten gesichert werden konnte. Besonders charakteristisch sind hierbei die Banden für die Allengruppierung zwischen 1905-1930 cm⁻¹ (s. Tabelle). Auch die NMR-Spektren spiegeln die hohe Symmetrie der Fulvenallene 2 wieder, z.B. 2c: δ 3.82 ppm (6H) Singulett der CH₃O-Gruppe, 6.70 (2H,s) olefinische H-Atome an C-2 und C-3 und bei 7.2 - 7.6 ppm (10H) die aromatischen Protonen. Charakteristisch sind insbesondere die C¹³-Spektren, die neben den IR-Spektren die vorgeschlagene Konstitution für 2 stützen, z.B. 2b: δ 221.9 (C-6), 161.7 (C-8, C-9), 132-134 (C-1 -

C-4), 119.9 (C-5), 102 (C-7) und 53 ppm (C-10, C-11). Auffällig ist hierbei die extreme Tieffeldverschiebung von C-6 (vgl. a.l.c. ⁴).

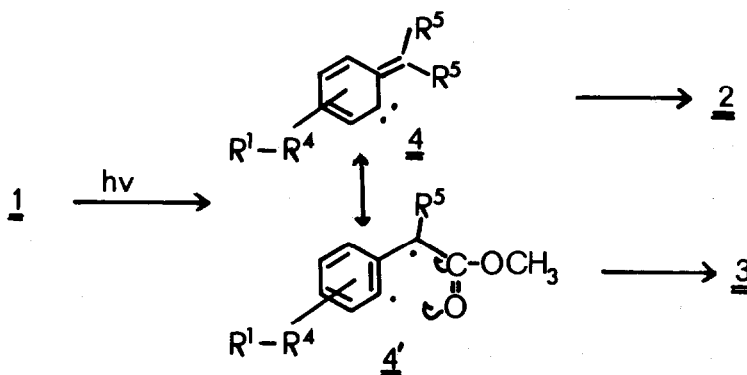
Die Photolyse von 2.6-Diphenyl-7.7-dichlor-benzocyclopropan (1a) verlief sehr unübersichtlich. Im Rohphotolysat konnte keine Allenbande nachgewiesen werden. Die Vielzahl der Produkte bei dieser Umsetzung dürfte auf die Bildung von Cl-Radikalen zurückzuführen sein, weshalb keine definierte Verbindung isoliert werden konnte.

Die Belichtung des Grundkörpers 1a ($\lambda_{\text{max}} = 274 \text{ nm}$) wurde (mit einer 70 W Hg-Niederdrucklampe) wegen der Thermolabilität bei 0°C in Pentan durchgeführt. Die Reaktion war sehr komplex und es entstanden bis zu 16 Reaktionsprodukte. Hiervon konnten Anthracen und Phenanthren chromatographisch identifiziert werden. Das Produkt einer Insertion von B in n-Hexan, d.h. die Bildung von 1-Phenylhexan, konnte nicht nachgewiesen werden. Das Hauptprodukt der Photoreaktion von 1a dürfte daher ebenfalls das Fulvenallen 2a sein, das offenbar sofort weiterreagiert. Dies bestätigen die Ergebnisse von Wenstrup, nach denen die Thermolyse (flash pyrolysis) ebenfalls zu 2a verläuft, das aber nur bei tiefen Temperaturen nachgewiesen werden kann ⁵.

Eine formalkinetische Analyse der UV-Spektren der Photolyse zeigte, daß die Belichtung von 1b,c in 1-Octan mit $\lambda = 290 \text{ nm}$ -Licht isosbestische Punkte ergibt und lineare ED-Diagramme liefert ⁶. Daraus muß auf eine einheitliche Reaktion von 1b-d zurückgeschlossen werden, die in einer Parallelreaktion die Fulvenallene 2 neben den Benzofuranen 3 ergibt. Die Quantenausbeuten ϕ bei dieser Reaktion sind extrem klein ⁷.

Als Reaktionsmechanismus der Photoreaktion von 1 schlagen wir daher eine Ringöffnung zum Vinylcarben 4 vor, das dann in einer Art Wolff-Umlagerung zu 2 abreagiert. Eine zweite Möglichkeit ist die Bildung des Diradikals 4' (Typ B), das unter Elektronenverschiebung in die Benzofurane 3 übergeht.

Durch eine Störung der Symmetrie in 4 bzw. 4' können die beiden elektronischen Konfigurationen mischen ⁸, so daß nicht mehr zwischen ihnen unterschieden werden kann. Über die Multiplizität dieser Photoumlagerung kann noch nichts ausgesagt werden.



Die Photolyse der Benzocyclopropene verläuft nach diesen Resultaten in vollkommener Analogie zu der Cyclopropen-Ringöffnung zu Vinylcarbenen⁹, nach Route b). Eine konzentrierte Spaltung in die energiereichen Fragmente nach Weg a) wird nicht beobachtet.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sei für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit gedankt. Der Badischen Anilin- und Sodafabrik danken wir für eine Chemikalienspende.

Literatur

[*] Herrn Professor Dr. H.-J. Bielig zum 65. Geburtstag gewidmet.

[**] Photochemie kleiner Ringe 36; 35. Mitt.: H. Schmitz, A.C. Ranade und H. Dürr, Tetrahedron Letters **1976**, 4317.

1. B. Halton, Chem. Rev. **73**, 113 (1973).

2. H. Dürr und L. Schrader, Chem. Ber. **103**, 1334 (1970).

3. H. Dürr und H. Schmitz, Angew. Chem. **87**, 674 (1975).

4. R.A. Friedel und H.L. Retcofsky, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 1300 (1963);
R. Steur et al., Tetrahedron Letters **1971**, 3307.

5. C. Wentrup und P. Müller, Tetrahedron Letters **1973**, 2915.

6. H. Mauser, Z. Naturforsch. **23b**, 1025 (1968).

7. H. Rau, E. Lüddecke und H. Dürr, Tetrahedron, im Druck.

8. J.H. Davis, R.G. Bergman und W.A. Goddard, J. Amer. Chem. Soc. **98**, 4015 (1976).

9. H. Dürr und V. Fuchs, Tetrahedron Letters **1976**, 4049.