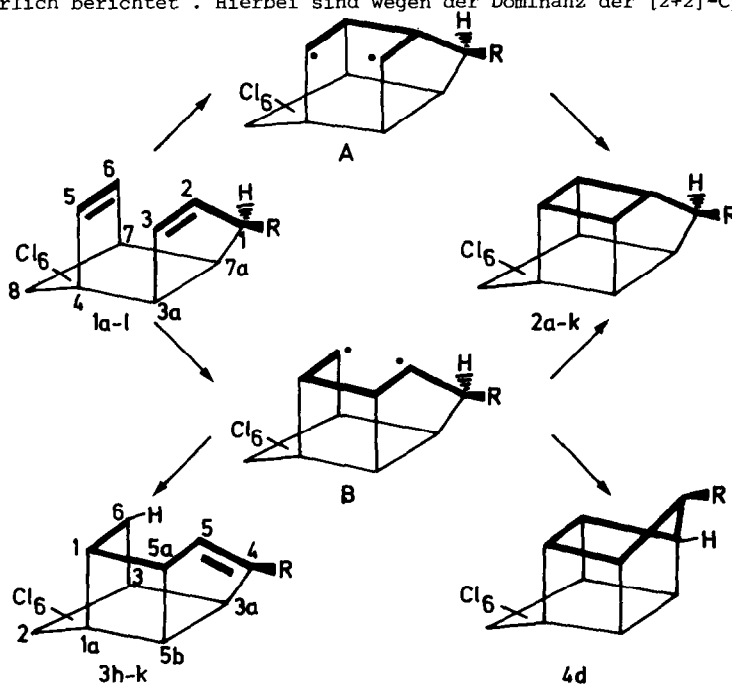


INTRAMOLEKULARE PHOTO EN-REAKTION ALS KONKURRENZSCHRIIT  
 ZUR [2+2]-CYCLOADDITION

Harun Parlar

Institut für Ökologische Chemie der Gesellschaft für  
 Strahlen- und Umweltforschung mbH München, D-8051 Attaching

Im Gegensatz zu den thermisch induzierten En-Reaktionen<sup>1</sup>, die zu den vielseitigsten und bekanntesten Additionen in der organischen Chemie gezählt werden, wird über die Photo En-Reaktion spärlich berichtet<sup>2</sup>. Hierbei sind wegen der Dominanz der [2+2]-Cycloaddition



Verb.	R
1a, 2a	H
1b, 2b	D
1c, 2c	Cl
1d, 2d, 4d	Br
1e, 2e	J
1f, 2f	OCH <sub>3</sub>
1g, 2g	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
1h, 2h, 3h	CN
1g, 2g, 3g	COOCH <sub>3</sub>
1k, 2k, 3k	OH
1l	OCOCH <sub>3</sub>

intramolekulare Photo En-Reaktionen weniger wahrscheinlich<sup>3</sup> als die intermolekularen Prozesse<sup>4-7</sup>. Für das Studium solcher Konkurrenzreaktionen eignen sich besonders Verbindungen, die relativ spannungsfreie und geometrisch halbfixierte  $\pi$ -Bindungen aufweisen. Zu diesen gehören präparativ leicht zugängliche Hexachlor-endo-dicyclopentadiene. Über die Photochemie dieser Substanzklasse findet man in der Literatur ausschließlich [2+2]-Cycloadditionen, die zu Vollkäfigisomeren führen<sup>8-10</sup>. In der vorliegenden Arbeit wird am Beispiel der Verbindungen (1a-1) gezeigt, daß die Photo En-Reaktion durch das Einführen geeigneter Substituenten in die 1-exo-Position des Hexachlor-endo-dicyclopentadiens mit der [2+2]-Cycloaddition erfolgreich konkurrieren kann.

Die Photoisomeren 2a-k, deren Entstehung auf die Bildung der biradikalischen Zwischenstufe A und B zurückgeführt werden kann, sind nicht die einzig möglichen Reaktionsprodukte. Bei der sensibilisierten Bestrahlung der Verbindungen 1h-k wurden En-Addukte 3h-k isoliert, die aus der biradikalischen Zwischenstufe B durch Abstraktion des sterisch günstig liegenden endo-Wasserstoffatoms und anschließende Rekombination der neu gebildeten Radikale entstehen. Die Bestrahlungsversuche, die mit 1-endo-D-markiertem 1k durchgeführt wurden, bestätigen den streng intramolekularen Charakter der Photo En-Reaktion. So findet man nach der Bestrahlung Deuterium in der erwarteten 6-endo-Position der Verbindung 3k. Die Intramolekularität der Reaktion wurde ferner durch Bestrahlung der Verbindungen 1h-k in D<sub>6</sub>-Aceton bestätigt. Die anschließend durchgeführten spektroskopischen Untersuchungen zeigen deutlich, daß kein Deuterium in die Verbindungen 3h-k inkorporiert wurde.

Die Ergebnisse weisen ferner darauf hin, daß die Photoreaktionen der Verbindungen 1a-k vorwiegend von der (3 $\rightarrow$ 5)-Verknüpfung kontrolliert werden. Für diese relative Selektivität werden in erster Linie sterische Effekte verantwortlich gemacht. Die aus dem Modell entnommenen Abstände 2.63 Å<sup>o</sup> für C<sub>3</sub> $\rightarrow$ C<sub>5</sub> und 2.98 Å<sup>o</sup> für C<sub>2</sub> $\rightarrow$ C<sub>6</sub> verdeutlichen die Geometrieabhängigkeit dieses Photoprozesses. Das bevorzugte Auftreten der Zwischenstufe B wird auch durch die Photolyse von 1d belegt. Das Vollkäfigisomer 4d kann über das Biradikal B und anschließende Halogenverschiebung mit nachfolgender Rekombination gebildet werden. Das Ausbleiben der En-Reaktion bei den Verbindungen 1a-g<sup>11</sup> kann damit erklärt werden, daß die primär gebildeten Biradikale B durch Fehlen geeigneter 1-exo-Substituenten nicht zur Bildung eines energiearmen Systems fähig sind. 1h und j dagegen erfüllen diese Voraussetzung und reagieren zu  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Verbindungen 3h und j. Auch im Falle der Verbindung 3k, die in dieser Arbeit zweckmäßigerweise als Enol formuliert wurde, gilt die gleiche Annahme. Als Endprodukt der Photo En-Reaktion isoliert man das entsprechende Fünfringketon.

Die Sensibilisierung ist noch mit Benzophenon ( $E_T = 69$  kcal/mol) möglich, wogegen bei der durch Triphenylen sensibilisierten Bestrahlung ( $E_T = 66.6$ ) keine Umwandlung mehr beobachtet wird. Die Quenchingexperimente mit trans-Piperylen ( $E_T = 59$  kcal/mol) verliefen positiv.

Die Bestrahlungen wurden in einer Pyrex-Apparatur durchgeführt ( $C = 2.10^{-5}M$ ). Als Lichtquelle diente eine Hg-Hochdrucklampe HPK 125 W Philips. Isolierung der Photoprodukte erfolgte durch Säulenchromatographie (Kieselgel 0.2 - 0.06 Merck, Laufsystem n-Hexan/Aceton 20:1). Zur Bestimmung der Quantenausbeuten wurde eine spezielle Apparatur verwendet<sup>12</sup>.

Tabelle 1: Physikalische und spektroskopische Daten der Verbindungen 3h - k und 4d

Verb.	Fp (°C)	Bestr. Zeit(h)	Ausb. (%) in Aceton	$\Phi$ [a] $\times 10^{-3}$	m/e (rel. Int. %) (Cl = 35 Br = 79)	IR (KBr) $\text{cm}^{-1}$	$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ (ppm)	$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ (ppm)
3h	204	48	35	0.36	361 (8); 326 (15) 290 (7); 270 (21) 236 (100); 201 (18)	3090, 3020, 2225 1330, 1320, 1280 1245, 1235, 1230	1H (7.00, d); 1H (4.30, s) 1H (4.09, d); 1H (3.75, m) 1H (3.34, dd)	148.53 (s) 121.78 (s) 113.18 (s) 97.61 (s) 77.85 (s) 72.74 (s) 70.50 (s) 66.06 (d) 61.41 (d) 55.05 (d) 54.09 (d)
3j	143	48	23	10.0	394 (5); 379 (12) 363 (19); 359 (100) 344 (27); 335 (33)	3005, 3000, 2950 2850, 1720, 1600 1442, 1350, 1255	1H (5.87, m); 1H (4.30, s) 1H (3.95, d); 3H (3.72, s) 1H (3.70, m); 1H (3.55, m)	-----
3k	180	8	28	6.3	352 (7); 317 (35) 281 (45); 253 (40) 217 (100); 183 (27)	2995, 2900, 1740 1395, 1340, 1330 1255, 1245, 1205	1H (4.55, s); 1H (3.70, m) 2H (3.20-3.65, m); 2H (2.55, m)	163.18 (s) 96.53 (s) 79.42 (s) 74.61 (s) 71.20 (s) 64.64 (d) 60.33 (d) 46.72 (d) 46.26 (d) 39.95 (t)
4d	---	16	31	12.0	414 (12); 381 (60) 337 (100); 302 (21) 301 (20); 271 (73)	2990, 2985, 2900 2820 1280, 1265 1205, 1180, 1150	1H (4.71, m) 4H (7.32-7.70, m)	-----

[a] Quantenausbeuten der Bildung der Reaktionsprodukte (in Dioxan/Acetophenon bei 20°C in Totalabsorption)

## Literatur

1. H.M.R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 597 (1969)
2. Vgl. G. Kaupp, Houben-Weyl, Band 4, Teil 5a, Zur Problematik der En-Reaktion, 278 (1975)
3. Auch nach umfangreichem Literaturstudium konnten keine Veröffentlichungen aufgefunden werden, die sich mit intramolekularen Photo En-Reaktionen befassen.
4. P. De Mayo, S.T. Reich, R.W. Yip, Can. J. Chem. 42, 2828 (1964)
5. H.D. Scharf, H. Seidler, B.104, 2995 (1971)
6. T.S. Cantrell, Chem. Commun. , 1633 (1970)
7. H.M. Rosenberg, R. Roudeau, Can. J. Chem. 47, 4295 (1969)
8. H.M. Fischler, F. Korte, Tetrahedron Letters 27, 93 (1969)
9. L. Vollner, H. Parlar, W. Klein, F. Korte, Tetrahedron 27, 501 (1971)
10. H. Parlar, F. Korte, Chemosphere 2, 169 (1973)
11. Die Verbindung 11 verhält sich unter den Reaktionsbedingungen ( $\lambda > 290$  nm in Aceton) stabil. Die Bestrahlungen mit kurzen Wellenlängen führen lediglich zu Dechlorierungen.
12. P.G.W. Steven, P. Bartl, F. Korte, Z. physik. Chem. Neue Folge 99, 71 (1976)

(Received in Germany 17 July 1978; received in UK for publication 8 August 1978)