

ZUR PHOTOCHEMISCHEN ENTHALOGENIERUNG VON ARYLCHLORIDEN

K.H.Eichin, H.-D.Beckhaus und C.Rüchardt*

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg, Albertstr. 21
D-7800 Freiburg i.Br.

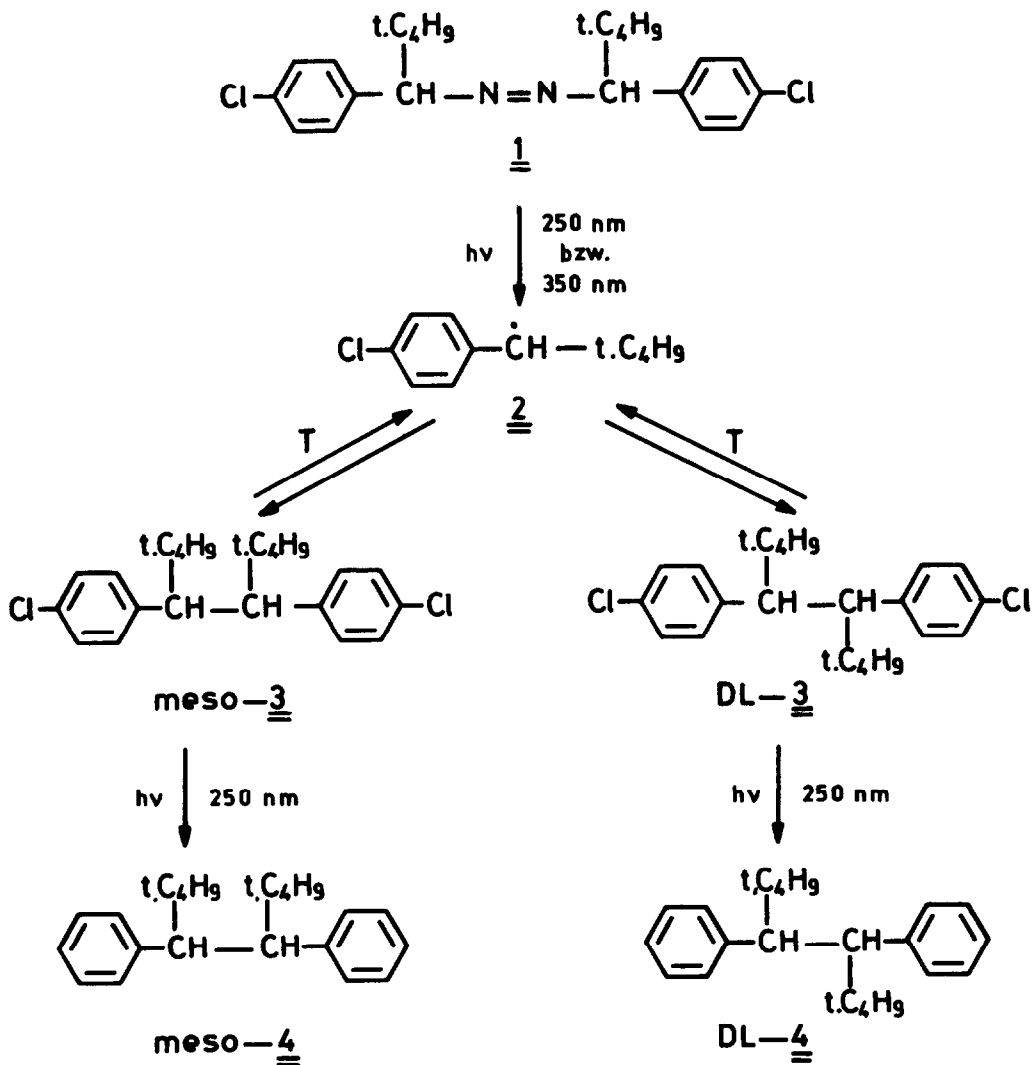
Summary: 253.7 nm irradiation of meso-3 and DL-3 in decane or isooctane yielded meso-4 and DL-4 respectively in contrast to the thermolysis reaction of 3. p-Chloro-toluene, p-chloro-t-butylbenzene and p-chloro-fluorobenzene are similarly reduced in 70-90% yield.

Beim Studium der Diastereoselektivität der Bildung von meso- und DL-3,4-Di-(p-chlorphenyl)-2,2,5,5-tetramethylhexan 3 durch Photolyse der Azoverbindung 1 (253.7 nm) stellten wir fest, daß sich das Diastereomerenverhältnis von 3 mit der Bestrahlungsdauer ändert, 3 also photolabil ist¹⁾.

Wir fanden nun, daß im Gegensatz zum thermischen Zerfall von 3, der unter Spaltung der schwachen zentralen C-C-Bindung zu den Radikalen 2 und deren Folgeprodukten führt²⁾, bei der Bestrahlung von meso-3 (253.7 nm)³⁾ in n-Decan oder Isooctan in 60-70% Ausb. Enthalogenerung zu meso-3,4-Diphenyl-2,2,5,5-tetramethyl-hexan, meso-4 erfolgt⁴⁾. DL-4 entstand dabei nicht. Die gleichartige Photolyse von DL-3 ergab DL-4 in 20% Ausb., ohne daß meso-4 nachweisbar war. Mit AgNO₃ wurde die Bildung von HCl nachgewiesen, in Gegenwart von O₂ entstehen die gleichen Produkte 4. Leicht unterschiedliche Geschwindigkeiten der Enthalogenerung der Diastereomeren 3 erklären, daß sich das Diastereomerenverhältnis von 3 mit der Bestrahlungsdauer (253.7 nm) ändert¹⁾.

Bei der Photospaltung von 1 mit Licht der Wellenlänge 300-350 nm blieb das Diastereomerenverhältnis von 3 unverändert und meso- und DL-3 waren unter diesen Bedingungen stabil. Bemerkenswert ist der unterschiedliche Verlauf der Photolyse und Thermolyse von 3. Thermisch dissoziiert 3 (ebenso wie 4²⁾) an seiner schwächsten Bindung, der zentralen C-C-Bindung ($\Delta H^\ddagger=50-53$ kcal/mol)

1,2) in Benzylradikale 2.



Photoangeregtes 3 spaltet dagegen die deutlich festere C-Cl-Bindung (Bindungsenergie 95 kcal/mol⁵) unter Bildung von Arylradikalen, die vom Solvens Wasserstoff übernehmen. Es ist bekannt, daß die S_0 - S_1 -Anregungsenergie von Chlorbenzol die C-Cl-Bindungsdissoziationsenergie übersteigt⁶). Meso- und DL-4 zerfallen unter den gewählten Photolysebedingungen ebenfalls, jedoch deutlich langsamer auf noch nicht abgeklärtem Weg. Diese Folge-

reaktion von 4 könnte die unterschiedliche Ausbeute an meso- und DL-4 bei der Enthalogenierung von 3 verursachen.

Im Gegensatz zur langbekannten, für aromatische Arylierungen verwendeten Photospaltung von Aryljodiden⁷⁾ wurden Photospaltungen von Arylchloriden erst in jüngster Zeit beschrieben⁸⁾. Die Arylierung von Aromaten⁹⁾ oder Photocyclisierungen¹⁰⁾ waren meist die Hauptreaktion. In Ethanol oder Isopropanol als Solvens wurden zwar auch Reduktionen beschrieben¹¹⁾, die allerdings über eine S_{RN} -Kettenreaktion verlaufen sollen¹²⁾. Im Unterschied zur Reduktion von 3 wurde bei der Photolyse von p,p'-Dichlorbibenzyl in Benzol nur ein Chloratom durch Phenyl ersetzt¹⁰⁾. Den Monochlorderivaten von 4 ordnen wir GC-Peaks zu, die bei der Photolyse von 3 intermediär feststellbar waren.

Die beschriebene reduktive photochemische Entchlorierung in n-Decan oder Isooctan ließ sich auf p-Chlortoluol (90% Toluol), p-Chlor-t.butylbenzol (70% t. Butylbenzol neben 17% einer nicht charakterisierten Verbindung) und p-Chlor-fluorbenzol (ca. 90% Fluorbenzol) übertragen, während p-Chlor-biphenyl⁶⁾ nicht reagierte und p-Chloranisol ein Produktgemisch lieferte¹³⁾.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Literatur:

- 1) K.-H.Eichin, K.J.McCullough, H.-D.Beckhaus und C.Rüchardt, *Angew.Chem.* 90, 987 (1978); *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* 17, 934 (1978)
- 2) G.Hellmann, H.-D.Beckhaus und C.Rüchardt, *Chem.Ber.* 112, 1808 (1979)
- 3) Philips Hg-Niederdruckbrenner 125 W Tauchlampe in Quarzgefäß, 24h
- 4) Isolierung durch Säulenchromatographie (Kieselgel mit Petrolether 40-60°C), Charakterisierung durch ¹H-NMR, MS und Vergleichsprobe²⁾ mit GC und DC.
- 5) K.W.Egger und A.T.Clark, *Helv.Chim.Acta* 56, 1516 (1973)
- 6) A.Shimoda, T.Hikida und Y.Mori, *J.Phys.Chem.* 83, 1309 (1979)

- 7) R.K.Sharma und N.Kharasch, *Angew.Chem.* 80, 69 (1968); *Angew.Chem. Int.Ed.Engl.* 7, 36 (1968)
- 8) P.G.Sammes in S.Patai, *The Chemistry of the Carbon-Halogen Bond, Part 2*, J.Wiley, London-New York 1973
- 9) G.E.Robinson und J.M.Vernon, *J.Chem.Soc. C*, 1971, 3363 und zit.Lit.
- 10) W.A.Henderson, R.Lopresti und A.Zweig, *J.Am.Chem.Soc.* 91, 6049 (1969)
- 11) J.T.Pinhey und R.D.G.Rigby, *Tetrahedron Lett.* 1969, 1267
G.G.Choudry, A.A.M.Roof und O.Hutzinger, *Tetrahedron Lett.* 1979, 2059
- 12) G.E.Robinson und J.M.Vernon, *J.Chem.Soc.Perkin Trans. I*, 1972, 1277
- 13) 1-5proz. Lösungen in Isooctan unter N₂, 24h, 25°C, 253.7 nm,
GC-Analyse.

(Received in Germany 9 November 1979)