

KONSTITUTION UND KONFIGURATION DER PHOTODIMEREN 1-SUBSTITUIERTER ACENAPHTHYLENE

H. Mayer¹ und J. Sauer^{*}

Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg,
Universitätsstr. 31, D-8400 Regensburg (West-Germany)

Abstract: The structure and configuration of all possible photodimers 2 - 5 of four acenaphthylene derivatives 1 could be elucidated by spectroscopic methods.

Die durch Licht ausgelöste Photodimerisation substituierter Acenaphthylene 1 kann prinzipiell zu vier Struktur- und Stereoisomeren 2 - 5 führen. Im Arbeitskreis von Bouas-Laurent wurden bei Verwendung von 1-Cyanoacenaphthylen 1b nur die beiden Dimeren 3b (Singulett-Produkt) bzw. 4b (Triplett-Reaktion) erhalten². Im Zuge photochemischer Studien in Lösung und Micellen³ wurden von uns jeweils alle vier Isomeren 2b - 5b sowie 2d-f - 5d-f isoliert und strukturell geklärt.

Die Bestrahlung von 1b im kristallinen Zustand liefert ein Gemisch 2b - 5b, aus dem sich das syn-KK-Isomere 2b⁴ durch präparative HPLC abtrennen ließ; die Isomeren 3b, 4b waren nach Lit.² zugänglich. 5b konnte mittels HPLC abgetrennt und durch spektroskopische Daten identifiziert werden (s. unten).

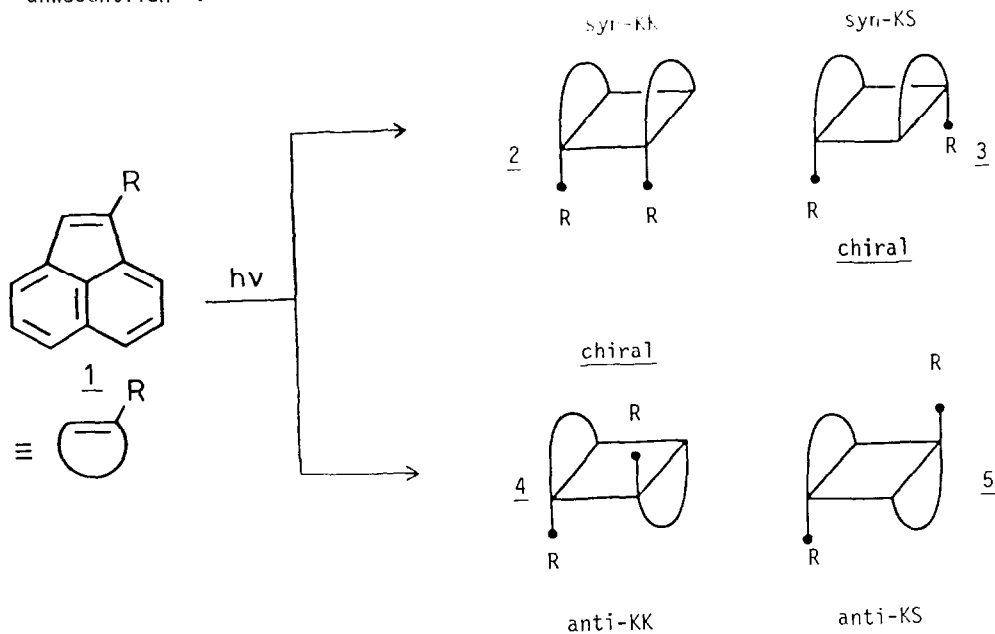
Acenaphthylencarbonsäuremethylester 1d ergibt bei Bestrahlung in Methanol⁵ ein Isomerengemisch 2d - 5d, aus dem wiederum durch HPLC 3d - 5d abgetrennt wurden. 4d war auch über Bestrahlung von 1d unter Argon in 1,2-Dichlorethan zugänglich. Das noch fehlende syn-KK-Isomere 2d erhielten wir als Hauptprodukt der Feststoffbestrahlung von 1c⁶, Veresterung (2d : 3d : 4d : 5d = 86 : 9 : 2 : 3) und Abtrennung durch präparative HPLC.

Die Butyl- bzw. Octylester-Derivate (2e - 5e, 2f - 5f) konnten wir in analoger Weise vorwiegend durch HPLC-Trennung der bei Bestrahlung in Lösung erhaltenen Isomerengemische isolieren. Durch Umesterung des syn-KS-Dimeren 3d ließen sich die analogen Verbindungen 3e und 3f auch auf chemischem Weg herstellen.

Folgende experimentellen Befunde erlauben eine eindeutige Struktur- und Konfigurationszuordnung aller Isomeren 2 - 5.

1. Alle Dimeren zeigen bei CHN-Analyse bzw. MS-Untersuchung die korrekten Analysenwerte und Molmassen.
2. Die Unterscheidung zwischen syn-Reihe 2/3 und anti-Reihe 4/5 ist aufgrund der charakteristisch unterschiedlichen UV-Spektren leicht möglich. Die Substituenten R in 2 - 5 beein-

flüssen Lage und Habitus der UV-Spektren verglichen mit den Grundkörpern 2a und 4a nur unwesentlich ⁷.



<u>1 - 5</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>	<u>e</u>	<u>f</u>
R	H	CN	CO ₂ H	CO ₂ CH ₃	CO ₂ C ₄ H ₉	CO ₂ C ₈ H ₁₇

3. Eine Differenzierung zwischen KK- und KS-Isomeren in syn- und anti-Reihe ist aufgrund mehrerer Kriterien möglich.

3.1 Die Isomeren syn-KS und anti-KK sind chiral und liegen als Racemate vor. Beim syn-KS Isomeren 3d spalten die Methyl ester-Signale bei Zugabe von Pr (facam)₃ im Verhältnis 1:1 auf. Das optisch aktive Verschiebungsreagens erwies sich beim anti-KK Isomeren 4d als wirkungslos. Zugabe von PIRKLE's Alkohol im 15-fachen Überschuß führte bei 4d zur (1:1)-Aufspaltung der Signale für die Esterprotonen sowie der Methin-Protonen des Cyclobutan-Ringsystems.

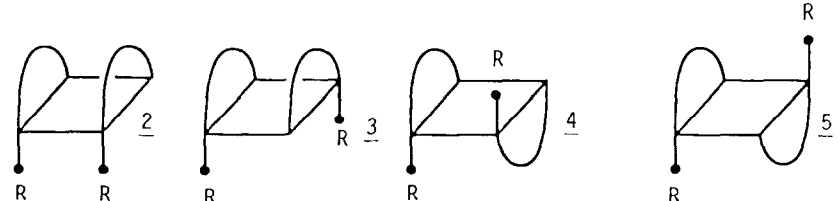
3.2 Wie ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Daten der Tab. 1 und 2 zeigen, kann man nicht nur zwischen syn- und anti-Reihe sondern auch jeweils zwischen KK- und KS-Isomeren unterscheiden.

In der anti-Reihe werden die Signale der funktionellen Gruppen (CO₂R bzw. Cyclobutan-Protonen) aufgrund des Anisotropiephänomens der Naphthalineinheiten nach hohem Feld verschoben, die Aromatenmultipletts dagegen erscheinen tieffeldverschoben.

Die Analyse der Cyclobutan-Kohlenstoff-Signale weisen charakteristische Unterschiede vom Substitutionstyp KK bzw. KS auf. Bei den KK-Isomeren finden sich die Signale der

Tab. 1 Ausgewählte ^1H -NMR-Daten der Photodimeren 2 - 5 (ppm, CDCl_3 , TMS)

Protonensorte



Cyclobutan-H

<u>a</u>	4.81		4.09	
<u>b</u>	5.35	5.53	4.40	4.74
<u>d</u>	5.17	5.38	4.39	4.83
<u>e</u>	5.15	5.35	4.42	4.82
<u>f</u>	5.15	5.35	4.41	4.82

Ester-CH₃

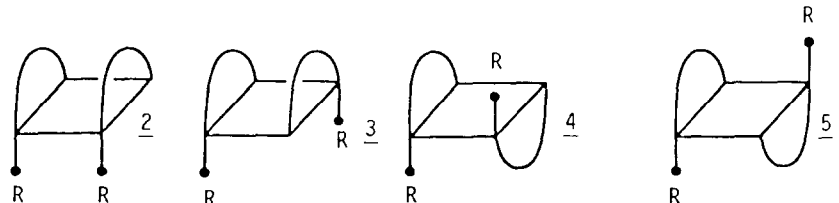
<u>d</u>	3.85	3.86	3.43	3.27
----------	------	------	------	------

Aromaten-H

<u>a</u>	7.0 - 7.2		7.5 - 7.7	
<u>b</u>	7.04 - 7.40	7.15 - 7.36	7.51 - 7.98	7.72 - 7.96
<u>d</u>	6.95 - 7.35	7.01 - 7.30	7.47 - 7.92	7.51 - 7.97
<u>e</u>	6.99 - 7.29	7.08 - 7.27	7.51 - 7.97	7.51 - 7.97
<u>f</u>	7.02 - 7.29	7.08 - 7.26	7.51 - 7.91	7.50 - 7.97

Tab. 2 Ausgewählte ^{13}C -NMR-Daten der Photodimeren 2 - 5 (ppm, CDCl_3 , TMS)

Kohlenstoff-Sorte



Cyclobutan-C

<u>b</u>	53.19	58.84	57.70	- 8)
<u>d</u>	50.08	55.73	52.62	57.81

Quartäres C

<u>b</u>	53.40	46.30	53.68	- 8)
<u>d</u>	65.58	59.67	66.62	62.26

Ester-CH₃

<u>d</u>	52.47	52.57	51.84	51.58
----------	-------	-------	-------	-------

Methin-Kohlenstoffe bei höherem Feld dagegen die Signale für die quartären Kohlenstoffatome bei tieferem Feld im Einklang mit den angenommenen Konstitutionen. In analoger Weise zeigt die tiefere Lage der Cyclobutanprotonen-Signale das Vorliegen der KS-Isomeren 3/5 an; die entsprechenden Protonen der KK-Isomeren absorbieren bei höherem Feld.

Dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF-AG sei für Sach- und Chemikalienspenden bestens gedankt.

L I T E R A T U R

- (1) Aus der Diplomarbeit H. Mayer, Universität Regensburg 1980; aus der Dissertation H. Mayer, Universität Regensburg 1983.
- (2) A. Castellan, G. Dumartin und H. Bouas-Laurent, Tetrahedron 36, 97 (1980), dort frühere Literatur.
- (3) H. Mayer und J. Sauer, Tetrahedron Letters, vorstehend.
- (4) K = Kopf, S = Schwanz.
- (5) Die genauen photochemischen Bedingungen finden sich in Lit. 3 beschrieben.
- (6) 14 Tage Bestrahlung mit einer 500W Tageslichtlampe; das in dünner Schicht vorliegende Edukt wurde öfters umgeschichtet.
- (7) J.M. Hartmann, W. Hartmann und G.O. Schenck, Chem. Ber. 100, 3146 (1967), dort frühere Literatur.
- (8) Isolierte Menge für ^{13}C -Untersuchung zu klein.

(Received in Germany 27 June 1983)