

Konkurrenzreaktionen einiger tricyclischer Diene zur [2+2]Photocycloaddition

Competitive Reaction of Some Tricyclic Dienes to [2+2]Photocycloaddition

H. Parlar

Institut für Ökologische Chemie
der Gesellschaft für Strahlen- und
Umweltforschung mbH München,
Schulstraße 10, D-8050 Freising-Attaching
und
Institut für Chemie der Technischen Universität
München, D-8050 Freising-Weihenstephan

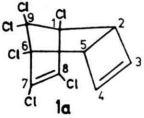
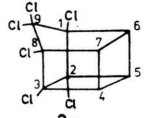
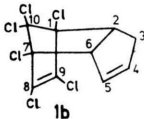
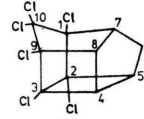
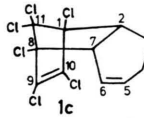
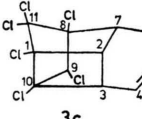
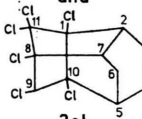
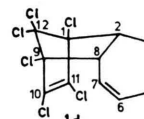
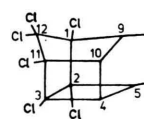
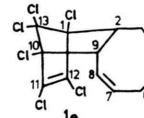
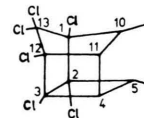
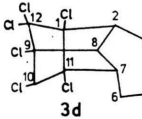
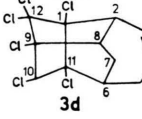
Z. Naturforsch. **34b**, 363–365 (1979);
eingegangen am 24. Oktober 1978

UV Photolysis, Quantum Yields,
Chlorinated Tricyclic Dienes

The UV-behaviour of some chlorinated tricyclic dienes (**1a–e**) was studied in acetone. Cycloaddition (**2a–b** and **2d–e**), hydrogen-transfer (**3c'** and **3d**) and photo ene-(**3c**)-reaction products could be isolated and identified with the help of spectroscopic methods.

Im Gegensatz zu den intermolekularen Photocycloadditionen des Typs [2+2], die häufig von unterschiedlichen Konkurrenzreaktionen begleitet werden [1–3], findet man bei intramolekularen [2+2] Prozessen nur selten Nebenreaktionen [4]. In der vorliegenden Arbeit wird am Beispiel hexachlorierter tricyclischer Diene (**1a–e**) gezeigt, daß sowohl die

Tab. I. Photoprodukte (**2a–b**, **2d–e**, **3c**, **3c'** und **3d**) der tricyclischen Diene **1a–e**.

Verbindung	[2+2]-Photocycloadditionsprodukt Ausbeute [%] Φ_P^a Aceton $\times 10^{-2}$	Konkurrenzprodukt Ausbeute [%] Φ_P^a Aceton $\times 10^{-2}$	
 1a	 2a	73 -- -- --	
 1b	 2b	37 2.35 -- -- --	
 1c	-- -- --	 3c und  3c'	65 8.30 9 0.35
 1d	 2d	15 0.50	
 1e	 2e	8 0.30	
		 3d oder  3d	10 0.30 -- -- --

^a Quantenausbeute der Bildung der Reaktionsprodukte in Dioxan/Acetophenon bei 20 °C in Totalabsorption.

Photo En-Reaktion [5], als auch die intramolekulare Wasserstofftransferreaktion [6–8], erfolgreich mit der [2+2]-Photocycloaddition konkurrieren kann, da einige dieser Verbindungen sterisch günstig angeordnete Wasserstoffatome aufweisen.

Die acetonsensibilisierten Bestrahlungen der Verbindungen **1a–e** liefern mit Ausnahme der Verbindung **1c** die Vollkäfigisomeren **2a–b** und **2d–e**. Die dabei erzielten Ausbeuten deuten darauf hin, daß die strukturellen Voraussetzungen für die [2+2]-Photocycloaddition im Falle der Verbindung **1a** am günstigsten sind. Die Ringerweiterung um nur eine CH₂-Gruppe im nicht chlorierten Teil des Moleküls verursacht bereits eine erhebliche Verminderung der Ausbeute des [2+2]-Cycloadditionsprodukts **2b** (Tab. I). Verbindung **1c**, die aus Hexachlorcyclopentadien-(1,3) über eine Diels-Alder-Reaktion leicht zugänglich ist, zeigt ein völlig anderes photochemisches Verhalten. Hier wird die [2+2]-Photocycloaddition total blockiert. Die sensibilisierte Bestrahlung liefert lediglich die Produkte **3c** und **3c'**, die in einer intramolekularen Photo En- bzw. Wasserstofftransferreaktion entstehen. Die Verbindung **1d** und **e** dagegen, welche ein Cyclohepten- bzw. Cyclooctenstrukturelement aufweisen, reagieren photochemisch wieder zu den Vollkäfigisomeren **2d** und **e**. Die Bestrahlung der Verbindung **1d** liefert außerdem durch eine Wasserstoffübertragungsreaktion die Verbindung **3d**.

Diese Ergebnisse weisen ferner darauf hin, daß die Photoreaktion der Verbindungen **1a–e** vorwie-

gend von der sterisch günstigen C-C-Verknüpfung kontrolliert wird, die im Primärschritt zur Bildung des Cyclobutanringes führt. Die aus dem Modell entnommenen Abstände C₅–C₈ (**1b**) = 2,63, C₆–C₉ (**1c**) = 2,63, C₇–C₁₀ (**1d**) = 2,79 und C₈–C₁₁ = 2,96 Å machen deutlich, daß es sich hier um einen geometrieabhängigen Photoprozeß handelt. Sowohl die Photo En-Reaktion (Bildung der Verbindung **3c**) als auch die Wasserstoffübertragungsreaktionen (Bildung der Verbindungen **3c'** und **3d**) verlaufen streng intramolekular. Die Bestrahlung der Verbindungen **1c** und **1d** in D₆-Aceton ergibt, daß kein Deuterium in die betreffenden Photoisomerisierungsprodukte **3c**, **3c'** und **3d** inkorporiert wird. Die Intramolekularität der Photoreaktionen wird zusätzlich durch das UV-Verhalten der 4-*endo*-D-markierten Verbindung **1c** bestätigt. Nach der Bestrahlung wird Deuterium in den erwarteten 9-*endo*-Positionen der Photoprodukte **3c** und **3c'** nachgewiesen.

Experimenteller Teil

Die Bestrahlungen wurden in einer Pyrex-Apparatur durchgeführt (C = 2 · 10⁻² M). Als Lichtquelle diente eine Hg-Hochdrucklampe HPK 125 W Philips. Die Isolierung der Photoprodukte erfolgte durch Säulenchromatographie (Kieselgel 0,2–0,06 Merck, Laufsystem n-Hexan). Zur Bestimmung der Quantenausbeute wurde eine spezielle Apparatur verwendet [9], (XBO 450 W-4-Osram mit dem Vorschaltgerät TNX-Heinzinger; Monochromator Bausch + Lomb; Quarzküvette QS 110-Helma mit 10 mm Schichttiefe). Die quantitative Auswertung der Bestrahlungsexperimente erfolgte gaschromatographisch, (Detektor: FID; Glaskolonne, 1,5 m; ø: 2,2 mm; 3% OV 1 auf Chromosorb W-AW-DMCS 80–100 mesh; Säulentemp.: 200 °C).

Sonderdruckanforderungen an H. Parlar, Institut für Ökologische Chemie der Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung mbH München, Schulstraße 10, D-8050 Freising-Attaching.

0340-5087/79/0200-0363/\$ 01.00/0

Tab. II. Schmelzpunkte und spektroskopische Daten der Verbindungen **2d–e**, **3c**, **3c'** und **3d**.

Verbindung	Schmp. m/e [rel. Int. %] [°C] (Cl = 35)	IR (KBr) cm ⁻¹	¹ H-NMR (CDCl ₃) δ [ppm]	¹³ C-NMR (CDCl ₃) δ [ppm]
1.2.3.11.12.12-Hexachlor-pentacyclo[7.3.0.0 ² ,5.0 ³ ,11.0 ⁴ ,10]. dodecan (2d)	185 M ⁺ , 364(10) M-Cl ⁺ , 329(100) M-Cl-HCl ⁺ , 293(65)	2990, 2920, 2855 2845, 1455, 1440	4H (1,20–2,00, m) 4H (3,05–3,45, m)	
1.2.3.12.13.13-Hexachlor-pentacyclo[8.3.0.0 ² ,5.0 ³ ,12.0 ⁴ ,11]. tridecan (2e)	130 M ⁺ , 378(5) M-Cl ⁺ , 343(100) M-Cl-HCl ⁺ , 307(75)	2995, 2915, 2880 1460, 1455, 1445	8H (1,20–2,20, m) 4H (3,05–3,80, m)	99,00, 82,19, 81,01 75,41, 74,25, 47,76 46,98, 45,16, 42,97 21,62, 21,40, 21,10 20,21
1.8.9.10.11.11-Hexachlor-tetracyclo[6.2.1.0 ² ,7.0 ³ ,10]. undecen-(4) (3c)	116 M ⁺ , 350(7) M-Cl ⁺ , 315(100) M-Cl-HCl ⁺ , 279(55)	3050, 3030, 2970 2900, 1480, 1360	3H (2,30–270, m); 1H (3,25, m) 1H (4,10, ddd); 1H (4,95, s) 1H (6,05, ddd); 1H (6,80, ddd)	137,76, 128,42, 96,83 83,36, 74,77, 73,39 69,00, 51,61, 46,88 46,19, 33,09
1.8.9.10.11.11-Hexachlor-tetracyclo[6.2.1.0 ² ,7.0 ³ ,10]. undecen-(3) (3c')	104 M ⁺ , 350(15) M-Cl ⁺ , 315(100) M-Cl-HCl ⁺ , 279(55)	3040, 3020, 2950 2920, 1460, 1320	2H (2,40, m); 1H (2,65, dd) 1H (3,50, m); 1H (3,55, dd) 1H (4,90, s); 1H (5,75, ddd) 1H (6,15, ddd)	
1.9.10.11.12.12-Hexachlor-tetracyclo[7.2.1.0 ² ,8.0 ⁶ (7),11]. dodecen-(3) (3d)	150 M ⁺ , 364(15) M-Cl ⁺ , 329(100) M-Cl-HCl ⁺ , 293(72)	3020, 2950, 2905 1470, 1420, 1395	1H (1,60, m); 3H (2,15–2,65, m) 2H (2,80–3,10, m); 1H (4,00, dd) 1H (4,95, s); 1H (5,45, m) 1H (5,75, m)	

- [1] P. De Mayo, S. T. Reich u. R. W. Yip, Can. J. Chem. **42**, 2828 (1964).
- [2] I. A. Barttrop u. R. Robson, Tetrahedron Lett. **1963**, 597.
- [3] Vgl. auch G. Kaupp, Houben-Weyl, Band 4, Teil 5a, **1975**, 278.
- [4] H. Parlar, Tetrahedron Lett. **1978**, 3885.
- [5] Vgl. H. M. R. Hoffmann, Angew. Chem. **81**, 597 (1969).
- [6] H. Parlar u. F. Korte, Chemosphere **2**, 169 (1973).
- [7] H. D. Scharf, Fortschr. Chem. Forsch. **11**, 216 (1969).
- [8] Dieser Prozeß, der sich formal als $(1.3)_s$ -sigmatrope Wasserstoffverschiebung darstellen läßt, wird in der Literatur allgemein als $(\pi\sigma \rightarrow 2\sigma)$ -Reaktion bezeichnet, da er sich mechanistisch von einem Synchronprozeß unterscheidet.
- [9] P. G. W. Steven, P. Bartl u. F. Korte, Z. Phys. Chem. Neue Folge **99**, 71 (1976).