

GÜNTHER OTTO SCHENCK und REINHARD STEINMETZ

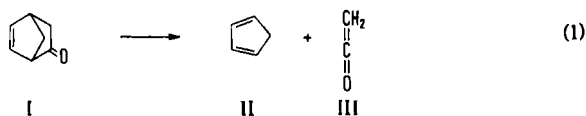
**Photofragmentierung von Dehydronorcampher
in Cyclopentadien und Keten und photosensibilisierte
Synthese des Pentacyclo[5.2.1.0^{2,6}.0^{3,9}.0^{4,8}]decans**

Aus dem Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abteilung Strahlenchemie,
Mülheim-Ruhr

(Eingegangen am 2. August 1962)

Dehydronorcampher (I) wird photochemisch quantitativ nach Art einer Retrodienspaltung in Cyclopentadien und Keten zerlegt. *endo*-Dicyclopentadien (IX) zeigt keine photochemische Retrodienspaltung. IX wird nach dem Prinzip der durch Carbonylverbindungen photosensibilisierten Cycloaddition durch intramolekulare Vierringsynthese isomerisiert. Die rein biradikalischen Reaktionsmechanismen beider Photoreaktionen werden diskutiert.

UV-Bestrahlung von Dehydronorcampher (I) in Cyclohexan bewirkt mit guter Quantenausbeute (~ 0.25) eine glatte photochemische Fragmentierung (Bruttoreaktion 1) zu Cyclopentadien (II) und Keten (III). Die Photoreaktion verläuft in flüssiger Phase sowohl in Methylcyclohexan als auch in Methanol noch bei -35 und -61° mit praktisch gleicher Quantenausbeute und tritt selbst in erstarrtem Cyclohexan noch bei -78° ein.



Das Verschwinden von Dehydronorcampher sowie die Bildung von Cyclopentadien erfolgen streng stöchiometrisch, wie aus dem Auftreten isosbestischer Punkte bei der spektroskopischen Verfolgung der Reaktion hervorgeht. Aus der bestrahlten Lösung lassen sich II als Maleinsäureanhydrid-Addukt und III als Acetanilid abscheiden. Die Photolyse wird durch leicht dehydrierbare Lösungsmittel wie Isopropylalkohol nicht gestört. Dagegen führt ein Zusatz von Maleinsäureanhydrid zur Bildung von polymeren Produkten. Durch Benzophenon ließ sich keine Photoreaktion des Dehydronorcamphers sensibilisieren.

Nach A. T. BLOMQUIST¹⁾ addiert sich Keten an Cyclopentadien bei erhöhter Temperatur zum Bicyclo[3.2.0] Δ^2 -heptenon-(6). Weder dieses noch das isomere, aus IV durch eine einfache intramolekulare Radikalkombination formulierbare, Bicyclo[3.2.0] Δ^2 -heptenon-(7) erschienen während der Belichtung von I in nachweisbaren Mengen.

Wie von G. QUINKERT und Mitarbb. gezeigt, können die bei der Photolyse cyclischer Ketone entstehenden Acyl-Alkyl-Biradikale unter sterisch günstigen Verhältnissen durch Disproportionierung zu substituierten Aldoketenen führen²⁾. Auch für das Auftreten solcher Produkte fanden wir keine Anzeichen.

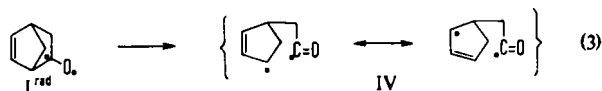
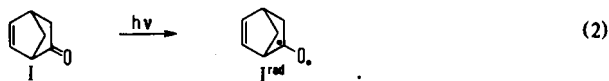
¹⁾ A. T. BLOMQUIST und J. KWIAŁEK, J. Amer. chem. Soc. 73, 2098 [1951].

²⁾ G. QUINKERT, B. WEGEMUND und E. BLANKE, Tetrahedron Letters [London] 1962, 221.

DISKUSSION

Dehydronorcampher kann als das hypothetische Diels-Alder-Addukt aus Cyclopentadien und Keten aufgefaßt werden. Die photochemische Fragmentierung des Dehydronorcamphers ist somit ein interessantes Beispiel photochemischer Retrodien-spaltung, die bisher auf Photoisomerisierungen beschränkt schien.

Die geläufige Photolyse aliphatischer Ketone in Alkyl- und Acylradikale tritt bevorzugt zwischen Carbonyl- und höher substituiertem C-Atom ein. Bei I sollte daher die der optischen Anregung der Carbonylgruppe (2) folgende Radikaldissoziation am Brückenkopf eintreten (3) und zum Biradikal IV führen. Für den Übergang I \rightarrow IV ist angesichts der damit verbundenen Aufhebung des gespannten Bicycloheptan-Systems eine zusätzliche energetische Förderung zu erwarten.



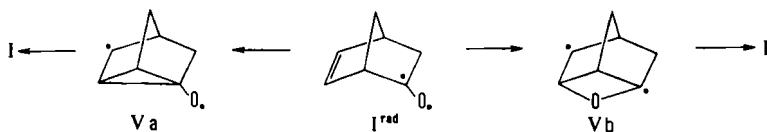
Zugleich mit der Einebnung des verbleibenden Fünfringsystems in IV entfernen sich die beiden Radikalfunktionen aus der für ihre Rekombination günstigen geometrischen Anordnung. Wegen der Allylmesomerie des Biradikals (IV) bedarf es nur einer intramolekularen Elektronenverschiebung, um die Elektronensysteme des Cyclopentadiens (II) und des Ketens (III) in ihren Grundzuständen auszubilden (4). Dieser Terminationsschritt ist somit eine normale 1,4-Biradikalspaltung, die der sterisch anspruchsvolleren Quinkertschen Disproportionierung keine Reaktionschance läßt.

Die Photolyse vergleichbarer aliphatischer Ketone erfolgt in kondensierter Phase mit sehr niedrigen Quantenausbeuten, was auf die Bevorzugung von Reterminationsprozessen durch Desaktivierung der angeregten Carbonylgruppen sowie auf Rekombination (Franck-Rabinowitch-Prinzip) primärer Radikalpaare zurückgeführt wird.

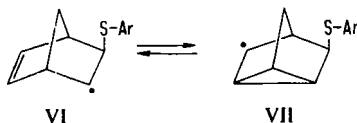
Die für (1) gefundene Quantenausbeute von 0.25 übertrifft die sonst bei Ketonphotolysen in flüssiger Phase beobachteten Quantenausbeuten um mindestens eine Größenordnung. Unser Ergebnis läßt sich aber zwanglos deuten, wenn man, wie oben geschildert, das Zusammenwirken einer durch Ringspannung geförderten Homolyse (3) und einer sterisch erschwerten Rekombination (6) annimmt. Daß Rekombinationen der Art (6) unter sterisch günstigen Voraussetzungen tatsächlich eintreten, läßt sich aus der bekannten Photoepimerisierung Androsteron \rightleftharpoons Lumiandrosteron ableiten³⁾.

3) A. BUTENANDT, A. WOLFF und P. KARLSON, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 1308 [1941]; H. WEHRLI und K. SCHAFFNER, Helv. chim. Acta **45**, 385 [1962].

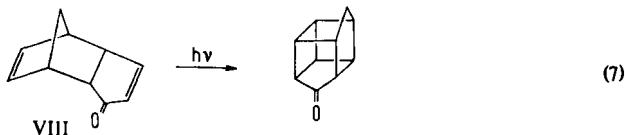
Wir nehmen daher an, daß die Quantenausbeute der Bruttoreaktion (1) mit der Quantenausbeute der Radikaldissoziation (3) übereinstimmt und daß die fehlenden 75% Quantenausbeute auf Desaktivierungsprozesse (5) der angeregten Carbonylgruppe zurückzuführen sind. Angesichts der meist großen Affinität der biradikalisch angeregten Carbonylgruppen gegenüber ungesättigten Systemen kommen für die Reaktionswege nach (5) auch intermediäre univalente Radikaladditionen wie über Va oder Vb in Betracht.



Solche Reaktionsmöglichkeiten werden auch nahegelegt durch Versuche von S. J. CRISTOL und Mitarbb.⁴⁾, die ein Gleichgewicht der Radikale VI und VII nachgewiesen haben.



Daß die photochemische Bildung von Cyclopentadien durch Retrodienspaltung gemäß (1) eine durch die Ketongruppierung von I besonders begünstigte Reaktionsweise ist, geht aus zwei Beispielen hervor, in welchen entsprechende Photofragmentierungen nicht beobachtet werden konnten. Das als *endo*-Diels-Alder-Addukt von Cyclopentadien und Cyclopentadienon aufzufassende tricyclische Keton VIII zeigt keine photochemische Retrodienspaltung. Statt dessen findet eine der Bildung des Carvoncamphers aus Carvon⁵⁾ analoge intramolekulare Cycloaddition (7) statt⁶⁾.



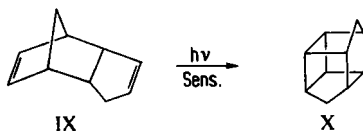
Bei der UV-Einstrahlung in die Endabsorption des *endo*-Dicyclopentadiens (IX) in Cyclohexan beobachteten wir weder eine photochemische Retrodienspaltung noch eine dem Übergang (7) entsprechende intramolekulare Cycloaddition. Durch Bestrahlung von IX in dem durch die Carbonylgruppe als Photosensibilisator wirksamen Aceton erhielten wir jedoch in 62-proz. Ausbeute einen gesättigten isomeren Kohlenwasserstoff vom Schmp. 134–136°, dem wir aufgrund seiner Bildungsweise sowie seiner chemischen und physikalischen Eigenschaften die Struktur eines Pentacyclo[5.2.1.0^{2,6}.0^{3,9}.0^{4,8}]decans (X) zuerteilen.

⁴⁾ S. J. CRISTOL, G. D. BRINDELL und J. A. REEDER, J. Amer. chem. Soc. **80**, 635 [1958].

⁵⁾ G. CIAMICIAN und P. SILBER, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 1928 [1908]; G. BÜCHI und I. M. GOLDMAN, J. Amer. chem. Soc. **79**, 4741 [1957].

⁶⁾ R. C. COOKSON, J. HUDEC und R. O. WILLIAMS, Tetrahedron Letters [London] No. **22**, 29 [1960].

Im Einklang mit der Käfigstruktur X steht die große Flüchtigkeit und thermische Beständigkeit der Substanz. Das Absinken der Endabsorption (bei 217 m μ , in Cyclohexan) von X gegenüber der von IX um etwa 70% (X: ϵ = 200, IX: ϵ = 700) deutet



auf das Verschwinden der Doppelbindungen hin. Das IR-Spektrum unterscheidet sich ebenfalls in der zu erwartenden Weise von dem des *endo*-Dicyclopentadiens. Es weist im Bereich der CH-Schwingungen zwei scharfe Banden bei 2940/cm ($-\text{CH}_2-$) und 2880/cm ($-\text{CH}-$) auf. Die für *cis*-disubstituierte Olefine charakteristische intensive Bande bei 725/cm fehlt ebenso wie die olefinische CH-Streckschwingung bei 3040/cm (diese Banden sind in IX vorhanden). Das Kernresonanzspektrum⁷⁾ besitzt Signale bei τ = 7.4, 8.2, 8.4, 8.6 und 8.8; Vinylprotonen wie in IX liegen nicht vor.

Die Isomerisierung des *endo*-Dicyclopentadiens verläuft als eine photosensibilisierte intramolekulare Cycloaddition. Sie gehört damit zu den von uns erstmals für die entsprechenden Additionen von Maleinsäureanhydrid an Aromaten⁸⁾ beschriebenen, durch Carbonylverbindungen photosensibilisierten Vierringsynthesen⁹⁾ und sonstigen Cycloadditionen¹⁰⁾. Diese erfolgen in allen bisher von uns untersuchten Fällen nach Art von Zwischenreaktionskatalysen über Photosensibilisator-Adduktbiradikale¹¹⁾. Dies gilt auch für die photosensibilisierte Isomerisierung des *endo*-Dicyclopentadiens, die aus energetischen Gründen nicht auf eine rein physikalische Übertragung optischer Anregungsenergie vom angeregten Sensibilisator auf das Dicyclopentadien zurückgeführt werden kann.

Die cycloadditive Photoisomerisierung des Norbornadiens zum Quadricyclen läßt sich unsensibilisiert¹²⁾ oder durch Carbonylverbindungen sensibilisiert¹³⁾ erreichen. Auch hier müssen wir aus energetischen Gründen annehmen, daß dieser photosensibilisierten Cycloaddition auch im Mechanismus unser Reaktionsprinzip zugrunde liegt.

7) Wir danken Herrn Dr. E. G. HOFFMANN für die Aufnahme des Spektrums.

8) G. O. SCHENCK und R. STEINMETZ, Tetrahedron Letters [London] No. 21, 1 [1960].

9) G. O. SCHENCK, W. HARTMANN, S.-P. MANNSELD, W. METZNER und C. H. KRAUCH, Chem. Ber. 95, 1642 [1962]; G. O. SCHENCK, W. HARTMANN und R. STEINMETZ, ebenda 96, 498 [1963].

10) G. O. SCHENCK, Abstracts of Scientific Papers, 18. Int. Congr. IUPAC Montreal, 1961, S. 52; Angew. Chem. 74, 81 [1962].

11) G. O. SCHENCK, 5. Int. Symp. Free Radicals, Uppsala 1961.

12) W. G. DAUBEN und R. L. CARGILL, Tetrahedron [London] 15, 197 [1961].

13) G. S. HAMMOND, N. J. TURRO und A. FISCHER, J. Amer. chem. Soc. 83, 4674 [1961].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Belichtungen erfolgten — wenn nicht anders vermerkt — unter Stickstoff in Apparaturen mit wassergekühltem Lampentauchschacht¹⁴⁾ aus Solidex und mit Quecksilber-Hochdruckbrenner Philips HPK 125 W. Für die Tieftemperaturbelichtungen wurde eine Spezialapparatur mit Kühlung durch flüssige Luft benutzt¹⁵⁾.

Dehydronorcampher (I): Ein Gemisch aus *endo*- und *exo*-Dehydronorborneol, dargestellt nach K. ALDER und H. F. RICKERT¹⁶⁾, wurde durch eine modifizierte OPPENAUER-Oxydation^{17, 18)} in Dehydronorcampher übergeführt. Schmp. 21–22° (Lit.¹⁹⁾: 22–23°).

UV-Spektrum (in Cyclohexan): $\lambda_{\max} = 318 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 2.20$), $307 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 2.40$), $296 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 2.34$).

Belichtung von Dehydronorcampher in Cyclohexan: Eine Lösung von 2.0 g I in 180 ccm Cyclohexan wurde bei Raumtemp. bestrahlt. Nach jeweils 60 Min. wurde eine Probe zur spektroskopischen Gehaltsbestimmung der Lösung an Dehydronorcampher entnommen. Mittelwert für die Geschwindigkeit des Verschwindens: $1.1 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l} \cdot \text{Stde.}$ Nach 10 Stdn. war kein I mehr nachweisbar. Starker Ketengeruch! Die Lösung wurde halbiert und mit 0.9 g Maleinsäureanhydrid bzw. 1 g Anilin versetzt. Ausb. an Cyclopentadien-Maleinsäureanhydrid-Addukt 1.21 g (84%), Schmp. 164–165° (Lit.²⁰⁾: 164–165°, identifiziert durch Misch-Schmp. und IR-Spektrum). Aus der anderen Hälfte erhielten wir 0.47 g Acetanilid (38%), Schmp. 115° (identifiziert durch Misch-Schmp. und IR-Spektrum).

Beim Belichten von I in Cyclohexan/Aceton in Gegenwart von Maleinsäureanhydrid überzieht sich der Lampenschacht mit einem farblosen polymeren Stoff, der sich oberhalb von 290° zersetzt.

Belichtung von Dehydronorcampher in Cyclohexan/Anilin bzw. in Äthanol: Eine Lösung von 1.5 g I und 1.5 g Anilin in 180 ccm Cyclohexan wurde 8 Stdn. bei Raumtemp. bestrahlt: 1.33 g Acetanilid (71%).

Nach 8stdg. Bestrahlung einer Lösung von 1.5 g I in 180 ccm Äthanol ließen sich sowohl Cyclopentadien als auch Essigsäure-äthylester gaschromatographisch nachweisen.

Belichtung von Dehydronorcampher in Isopropylalkohol: Eine $2.0 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ Lösung von I in Isopropylalkohol wurde in der zur Bestimmung der Quantenausbeute benutzten Anordnung (s. S. 525, ohne Interferenzfilter) jeweils 30 Sek. bestrahlt und das Auftreten des Cyclopentadiens sowie das Verschwinden von I spektroskopisch verfolgt. Das Auftreten isosbestischer Punkte beweist hier ebenso wie in Cyclohexan die Abwesenheit irgendwelcher Nebenreaktionen.

Tieftemperaturbelichtungen von Dehydronorcampher in Methylcyclohexan und Methanol

a) Eine Lösung von 2.0 g I in 240 ccm Methylcyclohexan wurde $5\frac{1}{2}$ Stdn. bei -70° bestrahlt. Dabei trat starker Ketengeruch auf. Die Konzentration an I war auf 32% zurückgegangen. Durchschnittsgeschwindigkeit für das Verschwinden: $0.95 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l} \cdot \text{Stde.}$ Die Lösung wurde halbiert und mit 0.9 g Maleinsäureanhydrid bzw. 1 g Anilin versetzt. Ausb. an Cyclopentadien-Maleinsäureanhydrid-Addukt 0.8 g (71%, bez. auf umgesetztes I), an Acetanilid 0.4 g (47%).

14) G. O. SCHENCK, Dechema Monogr. 24, 105 [1955].

15) Herrn Dr. E. KOCH sei für die Mithilfe bei den Tieftemperaturbelichtungen gedankt.

16) Liebigs Ann. Chem. 543, 1 [1939].

17) A. LAUCHENAUER und H. SCHINZ, Helv. chim. Acta 32, 1265 [1949].

18) N. J. TOIVONEN und J. KAILA, Suomen Kemistilehti 28 B, 91 [1955].

19) P. D. BARTLETT und B. E. TATE, J. Amer. chem. Soc. 78, 2473 [1956].

20) O. DIELS und K. ALDER, Liebigs Ann. Chem. 460, 111 [1928].

b) Eine Lösung von 2.0 g I in 250 ccm Methanol wurde bei -61° belichtet. Die spektroskopisch verfolgte Konzentrationsabnahme ergab sich im Mittel zu $1.1 \cdot 10^{-2}$ Mol/l · Stde. Bei -35° betrug der Wert $1.2 \cdot 10^{-2}$ Mol/l · Stde.

c) Eine Lösung von 1.5 g I in 180 ccm Cyclohexan wurde wie üblich in Tauchlampen-anordnung belichtet. Kühlflüssigkeit für die Lampe: Wasser/Methanol (1:1), Temperatur -20° . Die gesamte Belichtungsapparatur wurde in Trockeneis verpackt, worauf die Lösung erstarrte. Nach 5 Stdn. Belichtung war die Konzentration an Dehydronorcampher auf 94% abgesunken, d. h. mit einer mittleren Geschwindigkeit von $0.1 \cdot 10^{-2}$ Mol/l · Stde. Gleichzeitig trat Ketengeruch auf.

*Bestimmung der Quantenausbeute*²¹⁾: Als Versuchsanordnung diente eine optische Bank mit Lichtquelle (HPK 125 W), Quarzoptik und Interferenzfilter UV/It No. 0577/14 (Schott), durchlässig bei $314 \text{ m}\mu \cong 31.8 \cdot 10^3/\text{cm}$ mit einer Halbwertsbreite $\Delta\bar{\nu} = 1.0 \cdot 10^3/\text{cm}$.

3 ccm einer $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ Lösung von I in Cyclohexan wurden in einer Quarzküvette jeweils 5 Min. bestrahlt und der Umsatz spektroskopisch am Auftreten des Cyclopentadiens verfolgt. Die Messungen lieferten als Umsatz $7.4 \cdot 10^{-5} \text{ mMol/5 Min.}$ Durch Verwendung des Uranyl-oxalat-Aktinometers nach W. G. LEIGHTON und G. S. FORBES²²⁾ konnte der bei $31.8 \cdot 10^3/\text{cm}$ in die Küvette gelangende Lichtstrom zu $6.7 \cdot 10^{-4} \text{ mMol Quanten/5 Min.}$ ermittelt werden. Berücksichtigt man noch die Durchlässigkeit der verwendeten Dehydronorcampher-Lösung bei $31.8 \cdot 10^3/\text{cm}$ von 56%, so erhält man für die Quantenausbeute den Wert

$$\phi = \frac{7.4 \cdot 10^{-5}}{2.95 \cdot 10^{-4}} = 0.25 \text{ Mol/Einstein.}$$

Darstellung von Pentacyclo[5.2.1.0^{2,6}.0^{3,9}.0^{4,8}]decan (X): Eine Lösung von 10 g IX in 150 ccm Aceton wurde 18 Stdn. bestrahlt (Tauchlampenschacht aus Quarz). Das nach Abdestillieren des Acetons bei Normaldruck verbleibende blaßgelbe Öl wurde an Silikagel chromatographiert. Nach Elution mit Cyclohexan und Abdestillieren des Cyclohexans unter schwach vermindertem Druck (Bad 60°) hinterblieben 6.2 g einer farblosen Substanz. Schmp. (im zugeschmolzenen Rohr) $134-136^\circ$ (aus Methanol).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ (132.2) Ber. C 90.85 H 9.15

Gef. C 91.14 H 9.02 Mol.-Gew. 141 (kryoskop. in Benzol)

Beim Eluieren mit Methanol ließen sich noch 3.6 g eines gelben, zähen Öls isolieren, das nicht näher untersucht wurde.

X läßt sich — besonders unter vermindertem Druck — leicht durch Sublimation reinigen. Es ist leicht löslich in Kohlenwasserstoffen, schwerer löslich in Methanol. Während IX eine $\text{KMnO}_4/\text{Aceton}$ -Lösung momentan reduziert, ist das Photoprodukt X unter diesen Bedingungen stabil (erst bei längerer Einwirkung tritt langsam Reduktion ein).

Beim Verdampfen von X unter Argon bei $100^\circ/100$ Torr und Durchleiten der Dämpfe durch ein mit Quarzsplittern gefülltes Pyrolyserohr (Temp. 450°) tritt praktisch keine Zersetzung von X ein.

Belichtung von endo-Dicyclopentadien in Cyclohexan: Eine Lösung von 10 g IX in 150 ccm Cyclohexan wurde 20 Stdn. belichtet (Tauchlampenschacht aus Quarz). Nach Abdestillieren des Cyclohexans wurde der Rückstand bei 12 Torr und 60° Badtemp. destilliert: 8.5 g unverändertes Ausgangsmaterial. Undestillierbar bis $80^\circ/12$ Torr blieben 1.1 g eines zähen, braunen Öls.

²¹⁾ Herrn F. SCHALLER danken wir für die Hilfe bei der Messung.

²²⁾ J. Amer. chem. Soc. 52, 3139 [1930].