

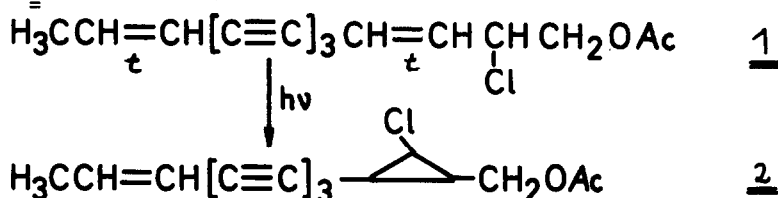
PHOTOSYNTHESE VON CYCLOPROPANDERIVATEN AUS POLYINENCHLORIDEN (1)

F. Bohlmann und W. Skuballa

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Berlin, Germany

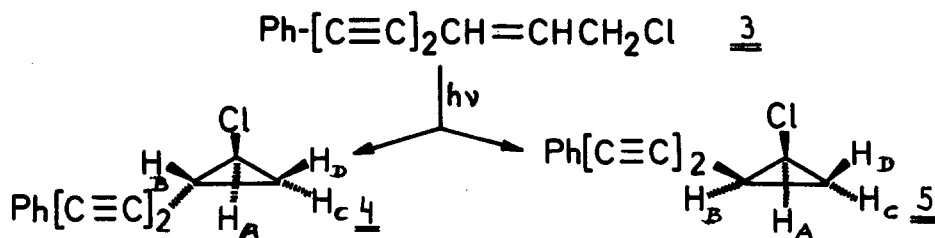
(Received in Germany 21 April 1970; received in UK for publication 27 April 1970)

Aus den oberirdischen Teilen von *Centaurea ruthenica* Lam. haben wir neben dem Hauptinhaltsstoff 1 eine weitere Chlorverbindung isoliert, die aufgrund der spektralen Daten die Struktur 2 erhalten muss:



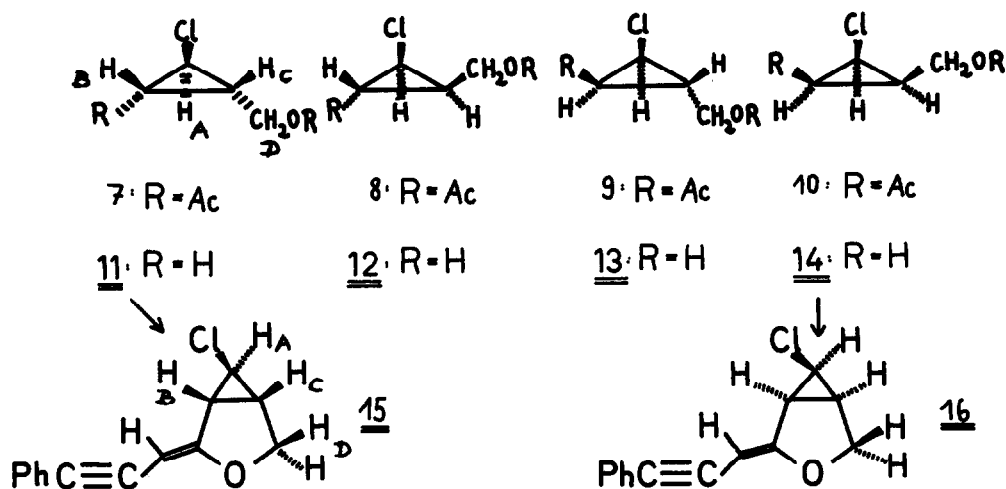
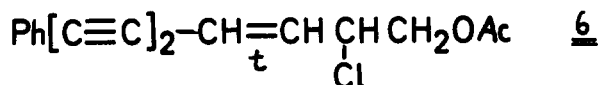
2 entsteht auch durch UV-Bestrahlung von 1, jedoch erhält man mehrere Isomere, deren Trennung durch die cis, trans-Isomerie der Doppelbindung erschwert wird.

Um den sterischen Ablauf der Photoreaktion kennenzulernen, haben wir daher einfache Modelle dargestellt und näher untersucht. Das Chlorid 3 wird ebenfalls durch UV-Bestrahlung in Petroläther isomerisiert. Man erhält ein 3 : 2 Gemisch der Isomeren 4 und 5, deren Strukturen und Konfigurationen klar aus den spektralen Daten hervorgehen (s. Tab.).

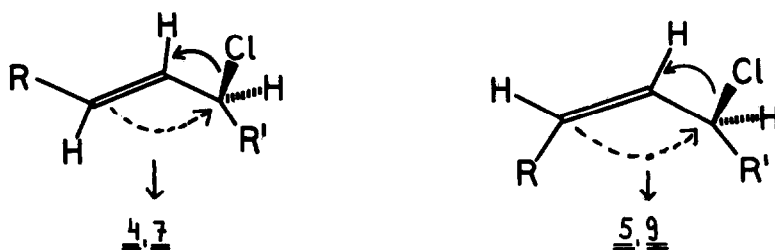


Der Mechanismus für die Bildung von 4 und 5 kann entweder in einer synchronen Reaktion der cis- bzw. trans-Isomeren von 3 bestehen oder die Bildung von 4 und 5 erfolgt nicht stereospezifisch.

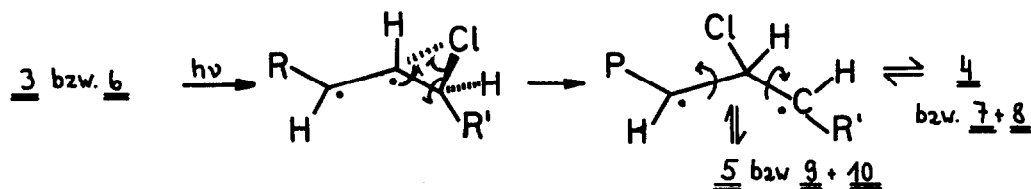
Um diese Frage zu klären, haben wir als weiteres Modell den Chloracetat 6 dargestellt und ebenfalls bestrahlt. In diesem Falle erhält man vier Isomere im Verhältnis von 18 : 5 : 13 : 1, Gesamtausbeute 50 %. Die Konfigurationen ergeben sich wiederum aus den spektralen Daten und der Tatsache, dass zwei der Isomeren nach Verseifung cyclisieren:



Die Tatsache, dass bei der Bestrahlung von 6 vier Isomere gebildet werden, spricht für eine nicht stereospezifische Reaktion, obwohl der folgende Versuch diese Annahme wieder in Frage stellt. Bestrahlt man nämlich 4 erneut unter den gleichen Bedingungen wie 3 bzw. 6, so erhält man wiederum 4 und 5 im Verhältnis 3 : 2. Demnach muss mit der Möglichkeit gerechnet werden, dass evtl. 12 und 14 Sekundärprodukte sein könnten, und dass primär doch eine antarafaciale Bildung der Cyclopropanderivate nach folgendem Schema erfolgt:



Jedoch ist vorläufig nicht auszuschliessen, dass der folgende Mechanismus anzunehmen ist:



Das schliesslich erhaltene Verhältnis der Isomeren würde dann lediglich durch sterische Faktoren bestimmt. Modellbetrachtungen lassen erkennen, dass 10, das in der kleinsten Menge entsteht, eindeutig die energetisch ungünstigste Konfiguration darstellt, während das Hauptprodukt 7 die günstigste Konfiguration besitzt (2).

NMR-Daten der dargestellten Cyclopropane (in CCl_4 , TMS als innerer Standard)

	H_A	H_B	H_C	H_D	
<u>4</u>	ddd 6.80 (J=6.5, 5, 3.2)	ddd 8.22 (J=9, 6.5, 3.2)		m 8.68	
<u>5</u>	ddd 6.81 (J=7, 7, 5)	ddd 8.16 (J=9, 7, 7)	ddd 8.58 (J=9, 7, 6)	ddd 8.89 (J=7, 6, 5)	
<u>7</u>	dd 6.87 (J=4, 4)	dd 7.96 (J=9, 4)	dddd 8.19 (J=9, 7, 7, 4)	d 5.85 (J=7)	
<u>8</u>	dd 6.59 (J=7.0, 4)	dd 8.30 (J=6, 4)	dddd 8.16 (J=7, 7, 6.5, 6)	dd 5.71 (J=11.5, 6.5)	dd 5.91 (J=11.5, 7)
<u>9</u>	dd 6.85 (J=7, 4.3)	dd 8.12 (J=7, 6)	dddd 8.28 (J=7, 6.2, 6.2, 4.3)	d 5.99 (J=6.2)	
<u>10</u>	dd 6.62 (J=7, 7)	dd 7.91 (J=9, 7)	dddd 8.27 (J=9, 7.5, 7, 7)	dd 5.62 (J=12, 7)	dd 5.79 (J=12, 7.5)
<u>11</u>	dd 6.89 (J=3.8, 3.8)	dd 7.99 (J=9, 3.8)	dddd 8.19 (J=9, 7, 6, 3.8)	dd 6.13 (J=12, 6)	dd 6.31 (J=12, 7)
<u>12</u>	dd 6.56 (J=7.5, 4)	dd 8.36 (J=6, 4)	dddd 8.20 (J=7.5, 7.3, 6, 5.2)	dd 6.07 (J=12, 5.2)	dd 6.35 (J=12, 7.3)
<u>13</u>	dd 6.81 (J=7.2, 4.5)	dd 8.11 (J=7.2, 7)	dddd 8.31 (J=7, 5, 5, 4.5)	d 6.35 (J=5)	
<u>15</u>	dd 7.12 (J=2, 2)	dd 7.48 (J=7.5, 2)	dddd 7.72 (J=7.5, 2.7, 2)	d 5.70 (J=2.7)	
<u>16</u>	dd 6.52 (J=7, 7)	dd 7.38 (J=7, 7)	dddd 7.68 (J=7, 4.5, 1.2)	dd 5.66 (J=9.5, 1.2)	dd 5.48 (J=9.5, 4.5)

Betrachtet man die NMR-Signale der Cyclopropan-Wasserstoffe, so fällt auf, dass die trans-Kopplungen von 2 - 7 Hz und die cis-Kopplungen von 6.5 - 9 Hz variieren. Weiterhin ist bemerkenswert, dass jeweils die Signale für H_A bzw. H_B höher liegen, wenn die $-CH_2OR$ -Gruppe cis-ständig steht. Die nicht Äquivalenz der $-CH_2$ -Protonen tritt erwartungsgemäss immer dann in Erscheinung, wenn das Chlor cis zur CH_2 -Gruppe steht.

- (1) Polyacetylenverbindungen, 181. Mitteil.
180. Mitteil.: F. Bohlmann, C. Zdero und G. Weickgenannt,
Liebigs Ann. Chem. (im Druck)
- (2) Kürzlich haben S. J. Christol und J. A. Lee [J. Amer. chem. Soc. 91, 7554 (1969)] gezeigt, dass auch einfache Allylchloride bei Sensibilisierung mit Ketonen und langen Bestrahlungszeiten Cyclopropane ergeben. In unpolaren Lösungsmitteln erfolgt jedoch keine Ringbildung.