

PHOTOCHEMISCHE 1,3-PHENYLVERSCHIEBUNG IN TRITYLPHENONEN

H.-G. Heine

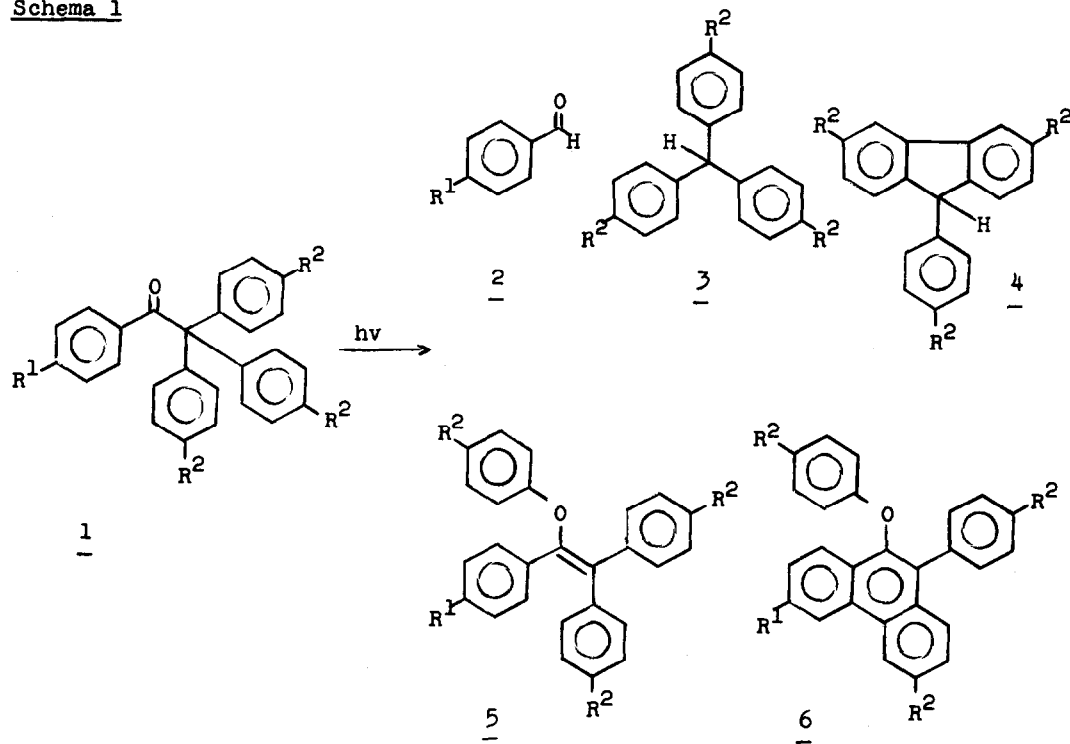
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer AG,
415 Krefeld-Uerdingen, Deutschland.

(Received in Germany 3 March 1971; received in UK for publication 26 March 1971)

Die Übertragung eines Phenylsubstituenten in photoangeregten Ketonen von einem Kohlenstoff- auf das Sauerstoffatom der Carbonylgruppe ist nur bei Belichtung des Dibenzoyläthylens und einiger Derivate beobachtet ¹⁾ worden. Die Photoisomerisierung erfolgt in diesen Fällen durch eine 1,4- bzw. 1,5-Phenylverschiebung. Eine entsprechende 1,3-(C \rightarrow O)-Phenylwanderung wurde nun erstmals bei Untersuchungen zur Photochemie der Tritylphenone aufgefunden.

Belichtet ²⁾ man das verschiedentlich als photostabil beschriebene ³⁾ α,α -Triphenylacetophenon (1a), so erhält man neben geringen Mengen Benzaldehyd (2a, ca. 5 %), Triphenylmethan (3a, 13 %) und 9-Phenylfluoren (4a, 5 %) - den Reaktionsprodukten der α -Spaltung - als Hauptkomponente zu ca. 65 % 1,1,2-Triphenyl-2-phenoxyäthylen (5a) vom Fp. 178 - 180 °C sowie zu ca. 15 % 9-Phenoxy-10-phenylphenanthren (6a) vom Fp. 150 - 152 °C (s. Schema 1). Die unerwartete Isomerisierung von (1a) zu (5a) erfolgt auch in Aceton, Isopropanol und Cyclohexan.

Die Konstitution von (5a) ergibt sich aus dem Vergleich mit einem durch Dehydratisierung von 1,1,2-Triphenyl-2-phenoxyäthan-1-ol dargestellten Präparat sowie aus der zu α,α -Diphenylacetophenon und Phenol führenden Hydrolyse (Äthanol/konz. HCl). Belichtung von (5a) in Gegenwart von Sauerstoff führt unter Cyclodehydrierung ⁴⁾ zu (6a).

Schema 1

a) $R^1 = R^2 = H$ b) $R^1 = R^2 = CH_3$ c) $R^1 = CH_3$ $R^2 = H$

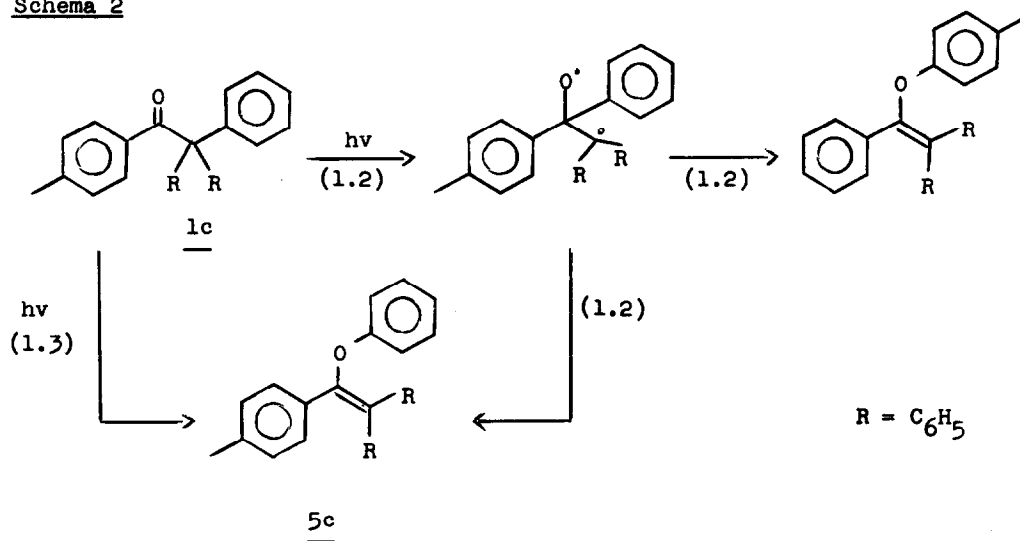
Analog der Umwandlung (1a) zu (5a) liefert die Belichtung ²⁾ von (1b) außer den Produkten der α -Spaltung (ca. 20 %) — p-Toluyaldehyd (2b), Tri-p-tolylmethan (3b) und 3,6-Dimethyl-9-p-tolylfluoren (4b) — zu ca. 15 % das Phenanthrenderivat 6b vom Fp. 170 - 172 °C sowie zu 63 % 1.1.2-Tri-p-tolyl-2-p-tolyloxyäthylen (5b) vom Fp. 158 - 160 °C. o- bzw. m-Isomere von 5b lassen sich nicht nachweisen.

Ebenfalls nur zu einem einzigen Olefin (40 %, Fp. 178 °C), dem aufgrund der Hydrolyse zu p-Methyl- α,α -diphenylacetophenon und Phenol die Struktur 5c zugeordnet wird, führt die Photoisomerisierung des p-Tolyl- α,α,α -tri-phenylacetophenons (1c). In untergeordnetem Maße werden 2b, 3, 4 sowie 6c (Fp. 173.5 - 175 °C) isoliert.

Orientierende Löschversuche mit Piperylen als Quencher zeigen, daß die α -Spaltung, nicht aber die Isomerisierung von (1) inhibiert wird.

Die Bildung von (5) aus (1) kann prinzipiell mit einer 1.3- oder einer 2-fachen 1.2-Phenylverschiebung interpretiert werden (s. Schema 2). Da der

Schema 2



letztere Weg aufgrund der selektiv zu 5c führenden Umlagerung von 1c sowie zusätzlich wegen der Photochemie des Tetraphenyläthylenoxids ⁵⁾ bzw. -carbons ⁶⁾ ausgeschlossen ist, verläuft die Photoisomerisierung (1) zu (5) als 1.3-Phenylverschiebung. Ein solcher Prozeß ist nach den Auswahlregeln für sigmatrope Reaktionen symmetrie-erlaubt ⁷⁾.

Literaturverzeichnis

- 1) a) H. Schmid, M. Hochweber und H. von Halban,
Helv. chim. Acta 30, 1135 (1947);
- b) G. W. Griffin und E. J. O'Connell,
J. Amer. chem. Soc. 84, 4148 (1962);
- c) H. E. Zimmerman, H. G. C. Dürr, R. G. Lewis und S. Bram,
J. Amer. chem. Soc. 84, 4149 (1962);

- d) H. E. Zimmerman, H. G. Dürr, R. S. Givens und R. G. Lewis,
J. Amer. chem. Soc. 89, 1863 (1967);
- e) H. E. Zimmerman und V. J. Hull,
J. Amer. chem. Soc. 92, 6515 (1970).
- 2) Quecksilberhochdruckbrenner Philips HPK 125 W, Pyrexfilter, 1 proz.
benzolische Lösung, Stickstoffatmosphäre, 40 Stdn.
- 3) a) A. Banchetti,
Gazz. chim. ital. 71, 685 (1941);
- b) J. Kenyon, A. R. A. A. Rassoul und G. Soliman,
J. chem. Soc. (London) 1956, 1774.
- 4) E. V. Blackburn und C. J. Timmons,
Quart. Rev. 23, 482 (1969).
- 5) R. S. Becker, R. O. Bost, J. Kolc, N. R. Bertoniere, R. L. Smith und
G. W. Griffin,
J. Amer. chem. Soc. 92, 1302 (1970).
- 6) R. L. Smith und G. W. Griffin,
J. heterocycl. Chem. 6, 443 (1969).
- 7) R. B. Woodward und R. Hoffmann,
Angew. Chem. 81, 797 (1969).