

Zur Photochemie reduzierter Ketocyclone, II¹⁾

Photoreaktion des 1,3-Diphenyl-1,2,3,8-tetrahydrocyclopent[*a*]-inden-2,8-dions

Walter Ried^{*)**)} und Gottfried Clauß²⁾

Institut für Organische Chemie, Laboratorium Niederrad, der Universität,
D-6000 Frankfurt (Main), Theodor-Stern-Kai 7

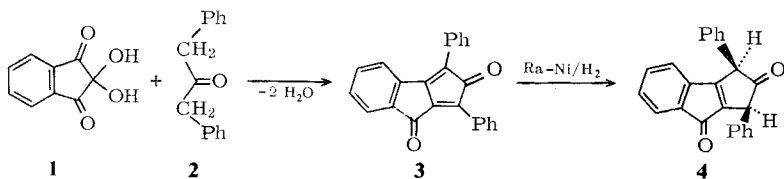
Eingegangen am 14. Februar 1974

Die Photolyse des Dihydroindanocyclons **4** in Benzol führt hauptsächlich zu den isomeren Carbonsäuren **5** und **6**; ein Decarbonylierungsprodukt **7**, dessen ausschließliche Bildung erwartet wurde, tritt nur untergeordnet auf. Sein Isomeres **11** wird beim Versuch der Decarboxylierung der Säuren **5** und **6** gebildet.

The Photochemistry of Reduced Ketocyclones, II¹⁾. — The Photoreaction of 1,3-Diphenyl-1,2,3,8-tetrahydrocyclopent[*a*]indene-2,8-dione

Photolysis of dihydroindanocyclone **4** in benzene yields mainly two isomeric carboxylic acids **5** and **6**; the expected decarbonylation product **7** appears only in low yield. The isomer **11** is formed on attempted decarboxylation of the acids **5** and **6**.

Aus Ninhydrin (**1**) und Dibenzylketon (**2**) synthetisierten Ried und Freitag³⁾ das erste „Ketocyclon“, das 1,3-Diphenyl-2,8-dihydrocyclopent[*a*]inden („Indanocyclon“, **3**). Durch Reduktion von **3** mit Raney-Nickel entsteht daraus 1*r*,3*c*-Diphenyl-1,2,3,8-tetrahydrocyclopent[*a*]inden-2,8-dion („reduziertes Indanocyclon“, **4**); die katalytische Reduktion führt zu einer *cis*-Anordnung der Wasserstoffatome⁴⁾.



Allgemein decarbonylieren α,α' -diphenylsubstituierte, nicht konjugierte Ketone in Lösung bei ($n \rightarrow \pi^*$)-Anregung durch ultraviolettes Licht. Aufgrund der Struktur muß bei der Photolyse für **4** eine weitgehende Abspaltung von Kohlenmonoxid erwartet werden.

Bei Belichtung einer benzolischen Lösung von **4** mit einer Quecksilberhochdrucktauchlampe entsteht eine Vielzahl teilweise instabiler Produkte; lediglich die schon

^{*)} Korrespondenz bitte an diesen Autor richten.

^{**)} Herrn Professor Dr. Eugen Müller zum 70. Geburtstag mit den besten Wünschen gewidmet.

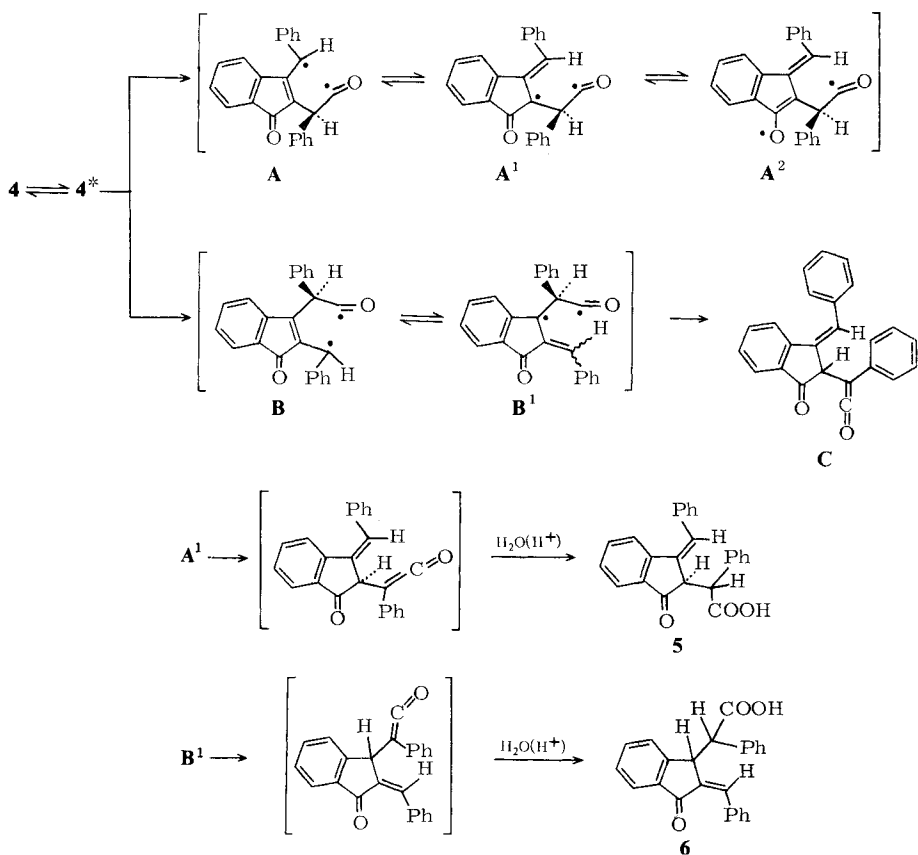
¹⁾ I. Mitteilung: W. Ried und G. Clauß, *Synthesis* **1970**, 84.

²⁾ G. Clauß, Teil der Dissertation Univ. Frankfurt (Main) 1974.

³⁾ W. Ried und D. Freitag, *Chem. Ber.* **99**, 2675 (1966).

⁴⁾ Weyand-Hilgetag, *Organisch Chemische Experimentierkunst*, 4. Aufl., S. 32, Barth, Leipzig 1970.

beschriebene¹⁾, als Hauptprodukt auftretende 2-[2-(1-Benzyliden-3-oxoindanyl)]-phenylelessigsäure (**5**) kann kristallin erhalten werden; die Auftrennung und Isolierung der weiteren Produkte erfolgt säulenchromatographisch.



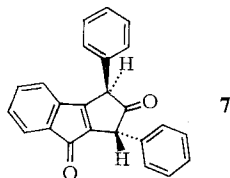
So gelingt die Isolierung einer weiteren Carbonsäure **6**. Ihre mit der von **5** übereinstimmende Bruttoformel $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_3$ sowie das sehr ähnliche Massenspektrum weisen auf einen verwandten Molekülbau hin. Die Spektraldaten bestätigen die Struktur als isomere 2-[2-(2-Benzyliden-3-oxoindanyl)]phenylelessigsäure (**6**).

Das Entstehen der beiden isomeren Carbonsäuren läßt sich über eine Ketenzwischenstufe erklären. Auf die $(n \rightarrow \pi^*)$ -Anregung der Carbonylgruppe in 2-Stellung erfolgt α -Spaltung zu einem Biradikal. Beide α -Stellungen sind in erster Näherung gleich substituiert, so daß eine bevorzugte Radikalbildung nicht erfolgen sollte. Das Überwiegen des Folgeproduktes einer $\text{C}^2\text{—C}^3$ -Spaltung (Carbonsäure **5**) ist durch die größeren Stabilisierungsmöglichkeiten des entstehenden Biradikals plausibel zu machen.

Entgegen früherer Annahme erscheint die Weiterreaktion über eine cyclische Wasserstoffübertragung („back biting“) unwahrscheinlich. Während etwa bei Homocampher über einen sechsgliedrigen aliphatischen Übergangszustand eine Wasser-

stoffverschiebung mit guter Ausbeute abläuft, liegt im Falle des Camphers mit fünfgliedrigem, aliphatischem Übergangszustand der Anteil an gebildetem Keten unter 1%⁵⁾. Weitaus ungünstiger, weil noch gespannter, ist die Atomanordnung für die Wasserstoffverschiebung im vorliegenden Fall eines substituierten 1-Cyclopenten-4-ons. Als möglicher Ausweg, der zugleich die Struktur der erhaltenen Produkte erklärt, bietet sich eine von **A**¹ und **B**¹ ausgehende Ketenbildung unter radikalischer 1,2-Wasserstoffverschiebung an.

Der Ablauf der chromatographischen Auftrennung (bei längerer Verweilzeit des Gemisches auf der Säule erfolgt Violettfärbung entsprechend einer Rückoxidation von **4** zu **3**) zwingt zu dem Schluß, daß ein großer Teil des Edukts noch im Produktgemisch enthalten ist. Die Lebensdauer der Biradikalzwischenstufen **A** oder **B** ermöglicht den $-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{C}_6\text{H}_5$ -Gruppen eine Rotation um die benachbarte C—C-Bindung. Durch Rekombination entsteht neben **4** das isomere 1*r*,3*t*-Diphenyl-1,2,3,8-tetrahydrocyclopent[*a*]inden-2,8-dion (**7**), dessen Isolierung in Substanz aufgrund der schnellen Rückoxidation zum Cyclon **3** mißlingt.



Die Suche nach dem gewünschten Decarbonylierungsprodukt führt zu einer geringen Menge gelber Substanz **8**, deren Strukturzuordnung durch Massenspektrum und Vergleich mehrerer ¹H-NMR-Spektren ermöglicht wird, wenn folgende grundsätzlichen Erwägungen beachtet werden:

- 1) Das Auftreten von Biradikalfolgeprodukten wie **5**, **6** sowie **7** läßt eine durch die gleiche Anregung erfolgende, prinzipiell denkbare cheletrope Decarbonylierung unwahrscheinlich erscheinen⁶⁾.
- 2) Durch Kohlenmonoxidabspaltung entsteht ein bei Raumtemperatur instabiles Dien; dabei sind drei energetisch verschiedene Isomere möglich, die thermisch und photochemisch ineinander übergehen können.
- 3) Eine Stabilisierung erfolgt durch Cycloisomerisierung in Einklang mit den Regeln von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie⁷⁾; sowohl eine 4*π*- als auch eine 6*π*-Cycloisomerisierung ist möglich.
- 4) Während von einem denkbaren 4*π*-Cycloisomerisierungsprodukt Stabilität gegen Oxidationsmittel erwartet wird, sind die aus einer 6*π*-Cycloisomerisierung hervorgehenden Isodihydroaromaten sauerstoffempfindlich⁸⁾.

Das darauf aufgebaute Schema beschränkt sich bei der Darstellung der Reaktionsmöglichkeiten auf die Wiedergabe jeweils eines Isomeren.

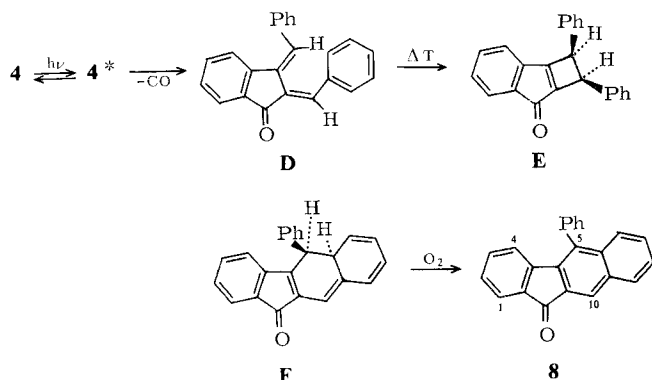
⁵⁾ G. Quinkert, Pure Appl. Chem. **9**, 607 (1964).

⁶⁾ G. Quinkert, J. Palmowski, H. P. Lorenz, W. W. Wiersdorff und M. Zinke, Angew. Chem. **83**, 210 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 198 (1971).

⁷⁾ R. B. Woodward und R. Hoffmann, Angew. Chem. **81**, 817 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 781 (1969).

⁸⁾ H. G. Heller und K. Salisbury, J. Chem. Soc. C, **1970**, 399.

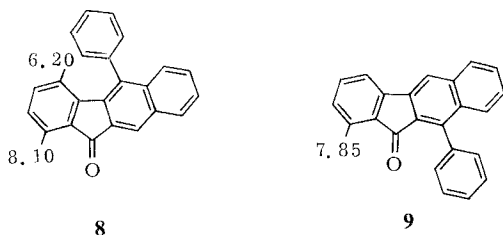
Die Verbindungen E und F haben die Molmasse von 308; im Massenspektrum von **8** liegt der Molekülpeak um zwei Einheiten niedriger bei 306. Der daraus zu folgernde Oxidationsschritt ist nur im Fall einer 6π -Reaktion möglich, verhindert zugleich jedoch



eine Festlegung der Konfigurationen von F und C. Die Bestimmung der Position des substituierenden Phenylrestes — falls C nicht *E,Z*-, sondern *Z,E*-konfiguriert ist, steht er am C-10 — gelingt durch Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von **8**, Benzofluorenon⁹⁾, 1-Phenylfluorenon¹⁰⁾ sowie dem des zu **8** isomeren Produktes **9** (Tabelle 1). Verbindung **9** wird aus den Carbonsäuren **5** oder **6** unter den Bedingungen einer Decarboxylierung¹¹⁾ durch Dehydratisierung und Decarbonylierung zum Dien mit anschließender 6π -Cycloisomerisierung und Oxidation ohne Isomere erhalten.

Tabelle 1. Vergleich der ^1H -NMR-Spektren einiger Fluorenone (nur aromatische Protonen)

	Chemische Verschiebungen (δ -Werte [ppm])
8	8.10 (s; 1 H), 7.00–7.85 (m; 12 H), 6.20 (m; 1 H)
Benzofluorenon	8.05 (s; 1 H), 7.00–7.90 (m; 9 H)
1-Phenylfluorenon	7.05–7.70 (m; 12 H)
9	7.85 (s; 1 H), 7.05–7.90 (m; 13 H)



Die Zahlen bedeuten δ -Werte [ppm] aus den ^1H -NMR-Spektren

Bei **8** werden zwei Protonen von der Carbonylgruppe zu tieferem Feld verschoben, das Proton bei $\delta = 8.10$ ppm in 10-Stellung soll als Singulett auftreten. Die abschir-

⁹⁾ Darstellung analog: E. H. Huntress und C. Hersberg, J. Amer. Chem. Soc. **53**, 2720 (1931).

¹⁰⁾ ^{10a)} M. Stiles und A. J. Libbey, J. Org. Chem. **22**, 1243 (1957). — ^{10b)} J. Forrest und S. H. Tucker, J. Chem. Soc. 1137 (1948). — ^{10c)} G. Goldschmidt, Monatsh. Chem. **23**, 886 (1902).

¹¹⁾ G. Casini und L. Goodman, Can. J. Chem. **42**, 1235 (1964).

mende Wirkung des Phenylkernes in 5-Position verschiebt das Signal des 4-ständigen Protons zu höherem Feld. Dagegen fällt bei **9** allein das wenig aufgespaltene Signal eines Protons bei $\delta = 7.85$ ppm auf. Die Daten von Benzofluorenon und 1-Phenylfluorenon ergänzen und bestätigen diese Darstellung. Somit liegt mit **8** das 5-Phenyl-11*H*-benzo[*b*]fluoren-11-on, mit **9** das 10-Phenyl-11*H*-benzo[*b*]fluoren-11-on vor. Zur Bestimmung der Ursachen für die unerwartet geringe Decarbonylierungsrate von **4** sind weitere Untersuchungen an verwandten Systemen durchgeführt worden, über die gesondert berichtet werden wird.

Wir danken der *Hoechst AG*, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die IR-Spektren (KBr) wurden mit dem Gerät Perkin-Elmer 337 aufgenommen, die ^1H -NMR-Spektren mit den Geräten Varian A 60 und H 100. Zur Aufnahme der Massenspektren diente ein Gerät Varian MAT SM 1B. — Die Schmelzpunkte wurden im Kupferblock bestimmt und sind nicht korrigiert.

5-Phenyl-11*H*-benzo[*b*]fluoren-11-on (8): 5.0 g (<0.01 mol) **4** (mit 1 mol Kristallchloroform) werden in 650 ml wasserfreiem Benzol unter Durchleiten von Reinst-Stickstoff 8 h mit einer Quecksilberhochdrucktauchlampe (TQ 150 mit Quarzkühler; Fa. Hanau) bei maximal 20°C bestrahlt. Die i. Vak. bei Raumtemp. eingengte gelbliche Reaktionslösung trennt man umgehend an Kieselgel (Säule 60×3 cm) mit Benzol auf. Die Fraktionen zwischen 50 und 400 ml werden nochmals an Kieselgel mit Benzol/Cyclohexan (10:1) chromatographiert. Aus der leuchtend gelben Hauptfraktion fallen nach Einengen und Zugabe von einigen Tropfen *n*-Hexan gelbe Kristalle von **8** aus. Ausb. 20 mg ($<1\%$); Schmp. 232°C (aus *n*-Hexan). — ^1H -NMR (CDCl_3 , HMDSO als innerer Standard): $\delta = 8.10$ (s; 1 H), 7.00–7.85 (m, 12 H), 6.20 ppm (m, 1 H).

2-[2-(2-Benzyliden-3-oxoindanyl)phenyl]essigsäure (6): Der Versuch verläuft anfangs wie bei der Synthese von **8**; nach 1 stdg. Photolyse gibt man 5 ml verd. Salzsäure zu; während der nachfolgenden 7 stdg. Weiterbelichtung wird kräftig gerührt. Das in weißen Flocken ausfallende **5** wird abfiltriert und die Reaktionslösung mit Benzol/Essigester (4:1) an Kieselgel (Säulen 60×6 cm) aufgetrennt. Die Carbonsäure **7** erscheint zuletzt, nach ca. 4000 ml Eluat; sie fällt beim Abdestillieren des Lösungsmittels in Form warzenförmiger, farbloser Kristalle nahezu rein an. Ausb. 0.18 g (5.0%), Schmp. 219°C. — ^1H -NMR (DMSO; TMS als innerer Standard): $\delta = 3.06, 3.13; 3.51, 3.58$ (dd; 2 H), 3.96 (s; 1 H), 6.90–8.12 (m; 14 H), 12.06 ppm (s; 1 H). — IR (KBr): 3700–2750 (Chelat), 1705 cm^{-1} (C=O von Säure + C=O von Indanyl).

$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (354.4) Ber. C 81.34 H 5.12 Gef. C 81.46 H 5.16

10-Phenyl-11*H*-benzo[*b*]fluoren-11-on (11): 300 mg (0.85 mmol) **5** oder **6** werden zusammen mit etwa 500 mg wasserfreiem Kupfersulfat und 500 mg Naturkupfer C in Chinolin 4 h auf 230–240°C erhitzt. Nach Abfiltrieren des Rückstandes und Abdestillieren des Chinolins bleibt ein schwarzgrüner Kuchen zurück, den man zerkleinert und mit Aceton auskocht. Nach Einengen der gelben Lösung wird der gelbbraune Rückstand an Kieselgel (Säule 60×3 cm) mit Benzol aufgetrennt. Die Hauptfraktion zwischen 100 und 500 ml liefert aus Cyclohexan gelbe Kristalle **11**. Ausb. 183 mg (70%), Schmp. 219°C. — ^1H -NMR (CDCl_3 , HMDSO als innerer Standard): $\delta = 7.85$ (s; 1 H), 7.05–7.90 ppm (m; 13 H).

$\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{O}$ (306.3) Ber. C 90.19 H 4.58 Gef. C 90.33 H 4.85