

GÜNTHER OTTO SCHENCK, INGBORG VON WILUCKI und CARL HEINRICH KRAUCH

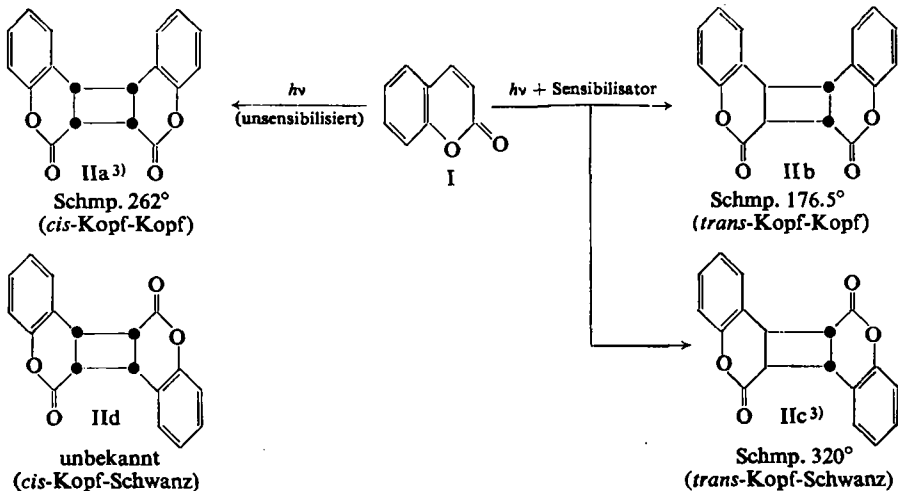
Photosensibilisierte Cyclodimerisation von Cumarin

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

(Eingegangen am 30. November 1961)

Cumarin bildet unsensibilisiert das Photodimere IIa, sensibilisiert die Photodimeren IIb und IIc. Beide Reaktionen haben keine gemeinsamen Zwischenprodukte.

Die Cyclodimerisation des Cumarins (I) könnte vier Stereoisomere (IIa–d) liefern. Die bekannte unsensibilisierte Photodimerisation von I (in Äthanol¹⁾ oder in wässriger Suspension²⁾ besonnt) führt jedoch nur zum Dicumarin IIa. Bei Belichtung von I in Äthanol mit einer Quecksilberdampflampe erhielten wir ebenfalls nur das Dicumarin IIa, während bei gleicher Arbeitsweise in Benzol keine Dimerisation eintrat.



Belichtet man nun in gleicher Weise mit einer Quecksilberdampflampe wie oben in Äthanol oder in Benzol, jedoch in Gegenwart eines Sensibilisators (Sens) wie Benzophenon oder β -Carotin, so entsteht überwiegend das neue (*trans*-Kopf-Kopf) Dimere IIb neben wenig IIc⁴⁾. Das Dicumarin IIa wurde jedoch nicht gefunden.

¹⁾ G. CIAMICIAN und P. SILBER, Ber. dtsch. chem. Ges. 35, 4128 [1902].

²⁾ A. SCHÖNBERG, N. LATIF, R. MOUBASHER und W. J. AWAD, J. chem. Soc. [London] 1950, 374; A. SCHÖNBERG, Präparative organische Photochemie, Springer Verlag, Berlin 1958, ab S. 29 ff.

³⁾ R. ANET, Chem. and Ind. 1960, 897.

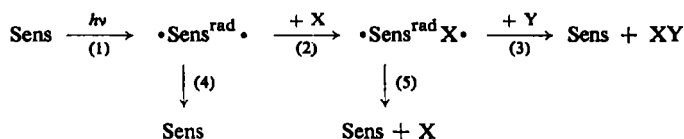
⁴⁾ K. T. STRÖM, Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 1384 [1904].

Überraschenderweise erwies sich Benzol bei der photosensibilisierten Reaktion als Lösungsmittel geeignet und sogar überlegen.

Da die unensibilisierte Reaktion ausschließlich zu IIa, die sensibilisierte dagegen ausschließlich zu IIb und IIc führt, ist es ausgeschlossen, daß in beiden Fällen irgendwelche gemeinsamen Zwischenstufen durchlaufen werden. Eine reine Energieübertragung vom angeregten Sensibilisator (Sens^{rad}) auf I unter Bildung von angeregtem Cumarin (I^{rad}) scheidet somit aus. Die Energieübertragung von Sens^{rad} auf das ungesättigte Substrat I kann also nur auf einer Zwischenreaktionskatalyse beruhen, die über definierte chemische Zwischenverbindungen aus Sens^{rad} und I verläuft.

Die dehydrierende Wirkung des angeregten Benzophenons in Alkoholen, die normalerweise zu Benzpinakon führt, wird durch I gehemmt. So erhielten wir bei der durch Benzophenon photosensibilisierten Cyclodimerisation in Isopropylalkohol und Äthanol nur das *trans*-dimere Dicumarin IIb, aber kein Benzpinakon. Eine primär dehydrierende Einwirkung des angeregten Benzophenons auf irgendeinen Bestandteil des Reaktionssystems und eine durch die entstehenden Monoradikale bewirkte Cyclobutansynthese scheidet damit aus.

Die photosensibilisierte Cyclodimerisierung von I ist somit ein Spezialfall der von uns⁵⁻⁸⁾ untersuchten photosensibilisierten Übertragung ungesättigter Substrate X auf Substrate Y, die über kurzlebige Photo-Adduktbiradikale $\cdot\text{Sens}^{\text{rad}}\text{X}\cdot$ nach folgendem Schema abläuft (hier $\text{X} = \text{Y} = \text{Cumarin}$):



Diesem Schema folgen auch die durch Bengalrosa photosensibilisierte Cyclodimerisation des Acenaphthylens⁶⁾ und die photosensibilisierten O_2 -Übertragungen vom Typ der Ascaridolsynthese⁹⁾ und der indirekt-substituierenden Allylhydroperoxydsynthesen¹⁰⁾ etc. Die Teilreaktion (3) erfolgt als einstufige Abgabereaktion nach dem Prinzip der Mehrzentrentermination⁸⁾.

Zur Konstitution des neuen Dicumarins IIb: Der Cyclobutanring im neuen Dicumarin IIb und dessen sterische Anordnung ergeben sich aus dem Ozonabbau. Die Ozonisierung in Essigsäure lieferte die bekannte *cis-trans-cis*-Cyclobutantetracarbonsäure (Ausb. 70% d. Th.). Ihr Tetramethylester erwies sich als identisch mit dem von

⁵⁾ G. O. SCHENCK und R. STEINMETZ, Tetrahedron Letters [London] No. 21, 1 [1960].

⁶⁾ G. O. SCHENCK und R. WOLGAST, Naturwissenschaften 49, 36 [1962].

⁷⁾ G. O. SCHENCK, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64, 997 [1960].

⁸⁾ a) G. O. SCHENCK, Angew. Chem. 73, 413 [1961]; b) Fifth Int. Symp. Free Radicals, Uppsala 6./7. 7. 1961, Naturwissenschaften, im Druck; c) Abstr. of Papers XVIII. Intern. Congr. Pure Appl. Chem. Montreal, S. 52 [1961]; d) G. O. SCHENCK, W. HARTMANN, S. P. MANNFELD, W. METZNER, R. STEINMETZ, I. v. WILUCKI, R. WOLGAST und C. H. KRAUCH, Angew. Chem. 73, 764 [1961].

⁹⁾ G. O. SCHENCK, K. G. KINKEL und H.-J. MERTENS, Liebigs Ann. Chem. 584, 125 [1953].

¹⁰⁾ a) G. O. SCHENCK, H. EGGERT und W. DENK, Liebigs Ann. Chem. 584, 177 [1953]; b) G. O. SCHENCK und K.-H. SCHULTE-ELTE, ebenda 618, 185 [1958].

R. CRIGEE und H. HÖVER¹¹⁾ durch Ozonisation von α -Truxillsäure und Veresterung der erhaltenen Säure dargestellten *cis-trans-cis*-Cyclobutanetracarbonsäure-tetramethylester. Der gleiche Cyclobutanetracarbonester wurde von G. W. GRIFFIN^{12,13)} durch direkte Photodimerisierung von festem Fumarsäure-dimethylester gewonnen. Durch die Photodimerisierung zu IIb erhöht sich das Dipolmoment auf 5.7 gegenüber 4.8 D für I.

Ozonabbau und Dipolmoment sind nur mit der Konstitution IIb für das neue Dicumarin zu vereinen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Belichtungen erfolgten unter Argon in Apparaturen¹⁴⁾ mit wassergekühltem Lampenschacht aus Glas, Quecksilber-Hochdruckbrenner Philips HPK 125 W.

Sensibilisierte Dimerisierung von I in Benzol-Lösung mit Benzophenon als Sensibilisator

Dicumarin IIb: 29 g I (Merck, Schmp. 67–70°) wurden mit 5 g Benzophenon (Merck, Schmp. 48°) in 250 ccm Benzol (Merck, reinst zur Chromatographie) 60 Stdn. bei 10–15° belichtet. 19.35 g IIb waren auskristallisiert, weitere 8.64 g ließen sich aus der Lösung gewinnen, zusammen 27.9 g (96% d. Th.). Umkristallisiert aus Äthanol, Benzol, Eisessig, i. Hochvak. sublimiert, Schmp. 176.5° (subl.).

$C_{18}H_{12}O_4$ (292.3) Ber. C 73.96 H 4.14 Gef. C 73.73 H 4.13
Mol.-Gew. (kryoskop. in Dimethylsulfoxyd) 263
Äquiv.-Gew. (titr.) 145, Dipolmoment in Dioxan 5.7 D

Dicumarin IIc: Beim Umkristallisieren des rohen IIb aus Äthanol blieben 0.45 g (1.5% d. Th.) IIc ungelöst. Schmp. 320–325° (subl.) (Lit.³⁾: 320°.

$C_{18}H_{12}O_4$ (292.3) Ber. C 73.96 H 4.14 Gef. C 73.05 H 4.15

4.57 g Benzophenon = 91.4% d. Th. ließen sich zurückgewinnen. Durch Vergleich mit der Photo-Zerpinakonbildung aus Benzophenon in Isopropylalkohol bestimmten wir die Quantenausbeute zu: 0.26.

Unsensibilisierte Belichtung von I in Benzol-Lösung

Nach Belichtung wie oben jedoch ohne Sensibilisator (125 Stdn. durch Glas oder 45 Stdn. durch Quarz) konnten wir das eingesetzte Cumarin unverändert zurückgewinnen.

Unsensibilisierte Dimerisierung von I in Äthanol-Lösung

Dicumarin IIa: 12.3 g I wurden in 110 ccm absol. Äthanol 46 Stdn. belichtet. Aus der Lösung kristallisierten 1.17 g IIa (10.5% d. Th.). Aus Eisessig umkristallisiert und i. Hochvak. sublimiert, Schmp. 260° (Zers.) (Lit.³⁾: 260°.

$C_{18}H_{12}O_4$ (292.3) Ber. C 73.96 H 4.14 Gef. C 73.84 H 4.21

Sensibilisierte Dimerisierung von I in Äthanol-Lösung

Dicumarin IIb: 11.54 g I mit 3.08 g Benzophenon in 150 ccm absol. Äthanol 16 Stdn. wie oben belichtet, gaben 2.2 g (19% d. Th.) IIb.

¹¹⁾ Chem. Ber. 93, 2521 [1960].

¹²⁾ G. W. GRIFFIN, J. E. BASINSKI und A. F. VELLTURO, Tetrahedron Letters [London] No. 3, 13 [1960].

¹³⁾ G. W. GRIFFIN, A. F. VELLTURO und K. FURUKAWA, J. Amer. chem. Soc. 83, 2725 [1961].

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

Unsensibilisierte Photo-Dimerisierung von I in Schmelze

Dicumarin IIa: 135 g *I* wurden bei 71—75° 30 Stdn. mit der Quarztauchlampe belichtet. Nach 12 Stdn. färbte sich die Schmelze rot. Die Aufarbeitung erbrachte 0.45 g *IIa* (0.33 % d. Th.).

Ozonisierung von IIb: 13 g *IIb* wurden in 700 ccm 80-proz. Essigsäure 10 Stdn. bei 15° ozonisiert (ca. 25 g O₃/Stde.). Nach Versetzen mit 250 ccm 10-proz. H₂O₂ unter Eiskühlung und 2-tägigem Aufbewahren wurde zur Trockne eingedampft. Die Methylierung des Rohprodukts mit *Diazomethan* in Äther und Chromatographie an Silikagel ergab *cis-trans-cis-Cyclobutan-tetracarbonsäure-tetramethylester* (70.8 % d. Th.), Schmp. 144.5° (Lit.¹¹): 145°.

C₁₂H₁₆O₈ (288.2) Ber. C 50.00 H 5.60 Gef. C 50.41 H 5.50

Dihydroxy-μ-truxinsäure: Durch Lösen von 3 g *IIb* in 50 ccm 10-proz. Natronlauge bei 60°, Ansäuern mit 10-proz. Salzsäure und Absaugen: 3.5 g, Schmp. 95° (unter Blasenbildung), ab 150° Rekrystallisation, Schmp. 175°.

C₁₈H₁₆O₆ (328.3) Ber. C 65.85 H 4.91 akt. H 1.23
Gef. C 65.78 H 4.94 akt. H 1.33 Äquiv.-Gew. (titr.) 160

Durch 2stdg. Kochen in Acetanhydrid wurde *IIb* zurückerhalten.

Dihydroxy-μ-truxinsäure-dimethylester: Aus 3.32 g *Dihydroxy-μ-truxinsäure* mit äther. *Diazomethan*: 3.2 g (88.6 % d. Th.), Schmp. 160° (Zers.).

C₂₀H₂₀O₆ (356.4) Ber. C 67.40 H 5.66 Gef. C 67.60 H 5.61

Dimethoxy-μ-truxinsäure-dimethylester: Aus 5 g *IIb* mit 9 g *Dimethylsulfat* in 41 ccm 2*n* NaOH, nach Absaugen des Niederschlages: 3.04 g (46.3 % d. Th.), Schmp. 137—138° (Zers.) (aus Methanol).

C₂₂H₂₄O₆ (384.4) Ber. C 68.79 H 6.19 OCH₃ 32.29 Gef. C 68.69 H 6.39 OCH₃ 31.52

Dimethoxy-μ-truxinsäure: Durch Ansäuern des bei der Darstellung des Dimethylesters erhaltenen Filtrats mit 10-proz. Salzsäure: 3.07 g (50 % d. Th.). Nach Umkristallisieren aus wäbr. Methanol Schmp. 200° (Zers.).

C₂₀H₂₀O₆ (356.4) Ber. C 67.40 H 5.66 OCH₃ 17.42 akt. H 0.655
Gef. C 67.47 H 5.65 OCH₃ 17.08 akt. H 0.57 Äquiv.-Gew. (titr.) 180