

CARL HEINRICH KRAUCH und HORST KÜSTER

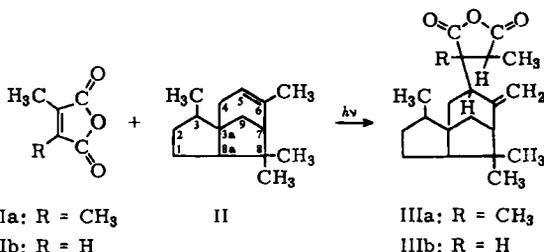
Notiz über photochemische En-Synthesen. Dimethyl- bzw. Methylmaleinsäureanhydrid und α -Cedren

Aus dem Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abt. Strahlenchemie, Mülheim-Ruhr
(Eingegangen am 18. Februar 1964)

Bei der photosensibilisierten Addition von Philodienen an Monoolefine waren in den bisher von uns untersuchten Fällen^{1, 2)} nur gesättigte C₄-Cycloaddukte erhalten worden. Zu unserer Überraschung lieferte jedoch die Belichtung von Dimethylmaleinsäureanhydrid (Ia) und α -Cedren (II) in Aceton ein ungesättigtes 1:1-Addukt IIIa vom Schmp. 120–123° sowohl mit als auch ohne Benzophenon als Sensibilisator. Als Nebenprodukt entstand jeweils Tetramethylcyclobutan-tetracarbonsäure-dianhydrid¹⁾. In Benzol als Lösungsmittel erhielten wir IIIa nur in Gegenwart von Benzophenon, ein Verhalten, das wir auch bei der C₄-Cyclodimerisation des Cumarins beobachteten³⁾. ⁶⁰Co- γ -Bestrahlung in Benzol mit und ohne Benzophenon lieferte kein IIIa, obwohl sich C₄-Cycloaddukte unter solchen Bedingungen bilden können⁴⁾.

Bei der Belichtung von II mit Methylmaleinsäureanhydrid (Ib) in Aceton entstand ein ungesättigtes Addukt IIIb vom Schmp. 118–119°. Aus entsprechenden Belichtungsansätzen mit Maleinsäureanhydrid konnte kein ungesättigtes Addukt isoliert werden.

Mit Pt in Eisessig nimmt IIIa 1 Mol. H₂ auf, und es entsteht ein gesättigtes Produkt vom Schmp. 142–144°. Ozonisierung von IIIa liefert Formaldehyd. Die Extinktion ($\epsilon = 0.3$) der NIR-Absorption bei 6220/cm spricht für das Vorhandensein einer endständigen Methylengruppe⁵⁾. Die IR-Spektren zeigen die für eine endständige Methylengruppe charakteristischen Banden: in IIIa bei 3090, 1637 und 892/cm, in IIIb bei 3090, 1640 und 908/cm. Im NMR-Spektrum liegen die Signale der endständigen Methylengruppe in IIIa bei 5.12 und 5.53 τ , in IIIb bei 5.21 und 5.68 τ (vgl. 2-Methylen-cyclobutan-carbonsäure-(1)⁶⁾ bei 4.92 und 5.14 τ). IIIb zeigt das durch Nachbarschaft einer Carbonylgruppe verschobene Signal einer Methylgruppe bei 8.56 τ , das zum Dublett aufgespalten ist ($J = 7$ Hz). Hieraus ergibt sich, daß die Verknüpfung der beiden Ringe am unsubstituierten C-Atom der Doppelbindung von I erfolgt ist. Die Reaktion verläuft somit als indirekt substituierende Addition in Allylstellung:



1) G. O. SCHENCK, W. HARTMANN, S.-P. MANNSFELD, W. METZNER und C. H. KRAUCH, Chem. Ber. **95**, 1642 [1962].

2) G. O. SCHENCK und R. STEINMETZ, Bull. Soc. chim. belges **71**, 781 [1962].

3) G. O. SCHENCK, I. VON WILUCKI und C. H. KRAUCH, Chem. Ber. **95**, 1409 [1962].

4) C. H. KRAUCH, W. METZNER und G. O. SCHENCK, Naturwissenschaften **50**, 710 [1963].

5) R. F. GODDU, Analytic. Chem. **29**, 1790 [1957].

6) High Resolution NMR Spectra Catalog, Varian Ass., Palo Alto, Calif.

Da die thermische Umsetzung von Ia und II in Gegenwart dehydrierender Radikale kein IIIa lieferte, kann ein Reaktionsmechanismus über monoradikalische Zwischenstufen ausgeschlossen werden.

Bei der photosensibilisierten O₂-Übertragung entsteht aus II durch indirekt substituierende Addition in der Allylstellung nur das sekundäre C₅-Hydroperoxyd⁷⁾.

Die Gleichartigkeit des Angriffs der Photoadduktbiradikale in den beiden Fällen spricht dafür, daß bei der Photo-En-Synthese von III formal analoge Relaismechanismen vorliegen²⁾.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Belichtungen erfolgten in wassergekühlten Glasapparaturen mit Quecksilberhochdruckbrennern HPK 125 W unter Argon. Das verwendete α -Cedren (II) war nach gaschromatographischer Analyse auf einer Makro-Kapillarsäule (Trennflüssigkeit Ucon LB-550 X, Perkin-Elmer; 140°/0.2 at; Trägergas 10 ccm He/Min.) 96.1-proz.

Wir belichteten jeweils Lösungen von 0.1 Mol II und 0.04 Mol Ia bzw. Ib in 100 ccm Lösungsmittel während 24 Stdn. bei 10°.

Philodien	Benzophenon (g)	Lösungs- mittel	Addukt (%, bez. auf I)	Dimeres von I (%, bez. auf I)
Ia	3	Aceton	25.4 IIIa	21
Ia	—	Aceton	29.3 IIIa	9
Ia	3	Benzol	20 IIIa	10.5
Ia	—	Benzol	—	4.9
Ib	3	Aceton	4.5 IIIb	—

Tetramethylcyclobutan-tetracarbonsäure-dianhydrid fiel bereits während der Reaktion aus und wurde abfiltriert. Nach Eindampfen der Belichtungslösung wurde durch Chromatographie an Kieselgel zunächst mit Petroläther das unverbrauchte α -Cedren abgetrennt und dann mit Cyclohexan/Benzol IIIa bzw. IIIb eluiert. Das eingesetzte Benzophenon wurde zu ca. 15% in Benzpinakon umgewandelt; außerdem entstanden noch geringe Mengen *dimeren* α -Cedrens.

IIIa: C₂₁H₃₀O₃ (330.5) Ber. C 76.32 H 9.15
Gef. C 76.20 H 9.20 Mol.-Gew. 315 (kryoskop. in Benzol)

Durch Erhitzen auf 250° werden 64% d. Th. Ia zurückgebildet.

Dimethylester: Schmp. 56—59°.

C₂₃H₃₆O₄ (376.5) Ber. C 73.36 H 9.64 Gef. C 73.06 H 9.34

IIIb: C₂₀H₂₈O₃ (316.4) Ber. C 75.91 H 8.92
Gef. C 75.99 H 8.85 Mol.-Gew. 319 (nach RAST in Campher)

⁷⁾ G. O. SCHENCK, G. SCHADE und E. KLEIN, unveröffentlicht.