

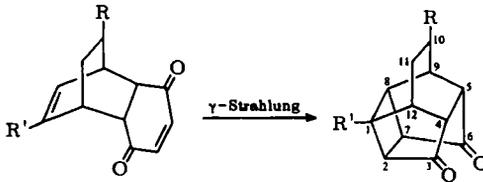
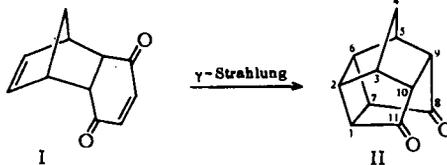
CARL HEINRICH KRAUCH und WOLFGANG METZNER¹⁾

Lösungsmittelsensibilisierte Isomerisierung von Diels-Alder-Addukten des *p*-Benzochinons mit ⁶⁰Co- γ -Strahlen

Aus dem Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abt. Strahlenchemie, Mülheim-Ruhr
(Eingegangen am 19. Januar 1965)

endo-Diels-Alder-Addukte des *p*-Benzochinons an cyclische 1,3-Diene werden, durch flüssige aromatische Lösungsmittel gegen ionisierende Strahlung sensibilisiert, zu Käfigverbindungen isomerisiert.

Anschließend an die durch das Lösungsmittel radiationssensibilisierte C₄-Cyclodimerisierung von Philodienen²⁾ fanden wir nun eine in Lösung erfolgende innermolekulare C₄-Cycloisomerisierung von *endo*-Diels-Alder-Addukten aus *p*-Benzochinon und cyclischen 1,3-Dienen, die in analoger Weise über einen Relaismechanismus^{2a)} der Energieübertragung formuliert werden kann. Die dabei entstehenden Käfigverbindungen II, V und VIII erhielten COOKSON und Mitarbb.^{3,4)} bereits photochemisch.

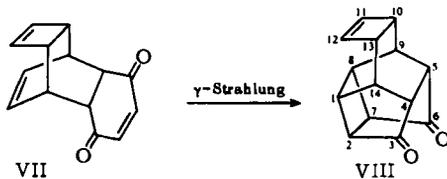


III: R = R' = H

IV: R = CH(CH₃)₂, R' = CH₃

V: R = R' = H

VI: R = CH(CH₃)₂, R' = CH₃



¹⁾ Arbeitsgruppe Institut für Physikalische Chemie der Kernforschungsanlage Jülich des Landes Nordrhein-Westfalen eV, Abt. Strahlenchemie.

²⁾ C. H. KRAUCH, W. METZNER und G. O. SCHENCK, *Naturwissenschaften* **50**, 710 [1963].

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

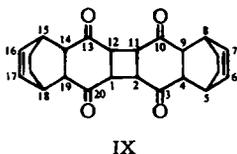
³⁾ R. C. COOKSON, E. CRUNDWELL und J. HUDEC, *Chem. and Ind.* **1958**, 1003.

⁴⁾ R. C. COOKSON, E. CRUNDWELL, R. R. HILL und J. HUDEC, *J. chem. Soc. [London]* **1964**, 3062.

Durch Kochen von V mit Wasser erhielten wir ein bisher unbekanntes Hydrat (ν_{OH} 3340/cm), während beim Stehenlassen an der Luft das von COOKSON und Mitarbb.⁴⁾ beschriebene (ν_{OH} 3380, 3200/cm) entsteht. Entsprechend findet eine Addition von Methanol an V statt. Auch die neue Verbindung VI bildet ein Wasseradditionsprodukt. Diese Verbindungen enthalten keine Carbonylgruppen mehr (IR) und liefern beim Erhitzen auf 160° die Käfigverbindungen zurück.

Das Lösungsmittel spielt für die Bildung der Käfigverbindungen eine entscheidende Rolle. So wurden durch γ-Bestrahlung von III in Aceton bei 30° nur geringe Mengen V gebildet (G^*) = 0.15); in Cyclohexan bei 30° entstand kein V. Allerdings konnte in beiden Fällen kein unumgesetztes III zurückerhalten werden. Die Bildung der Käfigverbindungen bei den Bestrahlungen in *aromatischen* Lösungsmitteln deutet auf eine relaischemische Sensibilisierung durch das Lösungsmittel, die über gleichartige Zwischenprodukte wie bei der photochemischen Cyclisierung abläuft. Die folgenden Versuche legen nahe, daß dieser Reaktionsschritt diffusionskontrolliert ist: Die γ-Bestrahlung der Diels-Alder-Addukte bei -20° in Toluol liefert die Verbindungen II, V, VI und VIII mit ähnlichen Ausbeuten wie in Benzol bei 30°. Dagegen werden nach γ-Bestrahlung erstarrter Lösungen in Benzol bei -20° nur geringe Mengen von Harzen isoliert, während das Ausgangsprodukt zu über 90% zurückerhalten wird. Photochemisch entstehen jedoch auch unter diesen Bedingungen bei I, IV und VII die Käfigverbindungen in guten Ausbeuten.

Während I, IV und VII sich unter den beschriebenen Bedingungen gleichartig verhalten, zeigt die Verbindung III in erstarrter benzolischer Lösung bei -20° ein abweichendes Verhalten: Sie dimerisiert sowohl bei Belichtung (Ausb. 80%) als auch bei γ-Bestrahlung ($G = 0.13$) zu dem bisher unbekanntem Dimeren IX. Offenbar liegt III in erstarrter benzolischer Lösung anders assoziiert vor als im kristallinen Zustand, in dem es bei Belichtung in die Käfigverbindung V übergeht⁴⁾. Die Bildung von Dimeren der Art IX durch Belichtung im kristallinen Zustand war bereits von O. DIELS und K. ALDER⁵⁾ sowie R. C. COOKSON und R. R. HILL⁶⁾ beschrieben worden.



Unsere Befunde zeigen erneut, daß man radiationschemisch in guten Ausbeuten thermisch nur schwer oder gar nicht zugängliche Verbindungen synthetisieren kann. Soweit photochemisch die gleichen Produkte entstehen, ist es möglich, aber nicht notwendig, daß beide Reaktionen gleiche Zwischenstufen durchlaufen⁷⁾. Wir haben so bereits eine ganze Reihe typischer Photosynthesen, wie Cyclodimerisierungen^{2, 8)}, Cycloadditionen und Isomerisierungen

$$*) G = \frac{\text{Zahl umgesetzter Moleküle}}{100 \text{ eV absorbiertes Strahlung}}$$

5) O. DIELS und K. ALDER (VI. Mitteil.: K. ALDER und G. STEIN), Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 2337 [1929].

6) J. chem. Soc. [London] **1963**, 2023.

7) G. O. SCHENCK, Angew. Chem. **69**, 579 [1957].

8) Die Cyclodimerisierung des Anthracens durch ionisierende Strahlen wurde bereits von F. H. KRENZ, Nature [London] **176**, 1113 [1955], angedeutet und von W. GEIGER, Atompraxis **7**, 465 [1961], genauer untersucht. Letztere Veröffentlichung war uns beim Abfassen der Arbeit i. c.²⁾ unbekannt.

gen⁹⁾, radiationschemisch in präparativem Maßstab durchführen können. Dabei spielen Energieübertragungsprozesse durch das Lösungsmittel eine wesentliche Rolle^{10,11)}. Mit der Untersuchung des Mechanismus dieser Prozesse sind wir beschäftigt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Versuche mit γ -Strahlen führten wir im Strahlenfeld einer 5000C-⁶⁰Co- γ -Kranzquelle¹²⁾ durch. Die absorbierte Strahlungsenergie wurde mit dem Fricke-Dosimeter¹³⁾ bestimmt. Die Dosisleistung lag bei 0.9 bis $2.0 \cdot 10^{16}$ eV/g sec. Die angegebenen Dosen verstehen sich für die von der bestrahlten Lösung aufgenommene Energie. Zur Belichtung diente ein Hg-Hochdruckbrenner Philips HPK 125 W in einer wasser- bzw. bei -20° methanolgekühlten Tauchlampenapparatur aus Glas¹⁴⁾.

Die Diels-Alder-Addukte stellten wir nach den bekannten Vorschriften für I¹⁵⁾, III⁵⁾, IV⁵⁾ und VII¹⁶⁾ dar. Alle Lösungen wurden vor Versuchsbeginn 5 Min. mit Argon gespült. Bestrahlungsbedingungen, Produktverteilung und Ausbeuten sind jeweils tabellarisch zusammengefaßt. Die bestrahlten Lösungen wurden bei $30-40^\circ$ i. Vak. zur Trockne eingedampft, und der Rückstand wurde mit Petroläther ($40-60^\circ$) mehrmals ausgekocht. Dabei blieben nur ölige oder harzige Substanzen, die in den Tabellen nicht angegeben sind, ungelöst zurück. Beim Einengen der Petroläther-Extrakte kristallisierten die Ausgangs- bzw. Käfigverbindungen aus. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die IR-Spektren wurden in KBr mit einem automatisch registrierenden Gitterspektralphotometer aus einer gemeinsamen Entwicklung unseres Institutes mit der Fa. Ing. S. Brückl, München, gemessen.

Pentacyclo[5.4.0.0^{2.6}.0^{3.10}.0^{5.9}]undecandion-(8.11) (II)

I [g]	Lösungsmittel 100 ccm	Temp.	Dosis [eV · 10 ²³]	Isolierte Verbindung	Verbindung Schmp. *)	Ausb. [%]	G _(II)
1.72	Benzol	30°	3.31	II	236° 239–240° ³⁾	33	0.60
1.72	Benzol	–20°	1.39	I	77–78°	98	–
1.70	Toluol	–20°	2.86	II	236°	44	0.91
1.80	Benzol	–20°	45 Min. belichtet	II	236°	97	–

*) II lagert sich bei 65° enantiotrop in eine andere Kristallform um.

Wasser-Anlagerungsprodukt an V: Nach Aufkochen von V in Wasser kristallisierten beim Abkühlen farblose Kristalle vom Schmp. 188–191° (Zers.) aus. ν_{OH} : 3340/cm.

$C_{12}H_{14}O_3$ (206.2) Ber. C 69.88 H 6.84 Gef. C 69.82 H 6.76

- ⁹⁾ C. H. KRAUCH, S. FARID, D. HESS, J. KUHL und W. METZNER, *Angew. Chem.* **76**, 593 [1964].
¹⁰⁾ D. SCHULTE-FROHLINDE, *Atompraxis* **7**, 419 [1961].
¹¹⁾ V. A. KRONGAUZ, *Russian chem. Reviews* **31**, 113 [1962].
¹²⁾ H. KRÖNERT und G. O. SCHENCK, *Chemie-Ing.-Techn.* **35**, 641 [1963].
¹³⁾ ASTM-Designation D 1671–59 T.
¹⁴⁾ G. O. SCHENCK, *Dechema-Monographien* **24**, 105 [1955].
¹⁵⁾ W. ALBRECHT, *Liebigs Ann. Chem.* **348**, 31 [1906].
¹⁶⁾ W. REPPE, O. SCHLICHTING, K. KLÄGER und T. TOEPFEL, *Liebigs Ann. Chem.* **560**, 25 [1948].

Pentacyclo[6.4.0.0^{2.7}.0^{4.12}.0^{5.9}]dodecandion-(3.6) (V)

Die Aufarbeitung der Versuche b und d ist bei IX (s. unten) beschrieben.

Nr.	III [g]	Lösungsmittel 100 ccm	Temp.	Dosis [eV · 10 ²³]	Isolierte Verbindung	Verbindung Schmp. *)	Ausb. [%]	G(v)
a	2.9	Benzol	30°	3.35	V	249–251° 165° 17) 256° 4)	42	1.17
b	1.9	Benzol	–20°	1.43	III IX	97–98° 300° (Zers.)	93 3.0	– –
c	1.9	Toluol	–20°	1.63	V	249–251°	26	0.98
d	1.9	Benzol 150 ccm	–20°	30 Min. belichtet	IX	300° (Zers.)	79	–
e	1.9	Cyclohexan	30°	1.59	Harze	–	–	–
f	1.9	Aceton	30°	1.61	V	249–251°	3.8	0.15

*) V lagert sich bei 160–170° enantiotrop in eine andere Kristallform um, was irrtümlich als Schmelzvorgang angesehen wurde 17).

10 Min. Erhitzen auf 160° und nachfolgende Sublimation i. Vak. lieferten unter Wasserabspaltung V zurück. *V-Hydrat*⁴⁾ vom Schmp. 181–183° (Zers.) wurde nach 2.5-jährigem Stehenlassen an der Luft erhalten. ν_{OH} : 3380, 3190/cm (Lit.⁴⁾: 3380, 3200/cm).

Methanol-Anlagerungsprodukt an V: V wurde 10 Min. mit *Methanol* gekocht. Nach Abddestillieren des Lösungsmittels blieben farblose Kristalle zurück, aus Petroläther/Benzol Schmp. 114–116° (geschl. Rohr). ν_{OH} : 3300/cm.

C₁₃H₁₆O₃ (220.3) Ber. C 70.89 H 7.32 Gef. C 71.35 H 7.24

Durch Erhitzen auf 160° bei 10^{–2} Torr trat quantitative Rückspaltung zu V ein.

Dimeres von III: *Heptacyclo[10.8.2^{5.8}.2¹⁵.18.0.0³.11.0⁴.9.0¹⁴.19]tetracosadien-(6.16)-tetraon-(3.10.13.20) (IX)*: Im Versuch d der vorstehenden Tab. wurde die benzol. Lösung von III in einer Belichtungsapparatur 3 mal 10 Min. im erstarrten Zustand belichtet. In den Belichtungs-pausen wurde die feste Lösung zum Schmelzen gebracht und mit einem Argonstrom durch-mischt. Aus der entfärbten Lösung fielen beim Stehenlassen über Nacht 1.51 g (79%) farblose Kristalle aus. Schmp. oberhalb von 300° (Zers.).

In Parallelversuchen wurde neben IX auch V in Ausbeuten bis zu 30% isoliert.

Im Versuch b blieb die bestrahlte Lösung 24 Stdn. bei Raumtemperatur stehen. Die dabei ausfallenden Kristalle waren nach Schmp. und IR-Spektrum mit dem photochemisch ge-wonnenen IX identisch. ν_{max} : 1704, 1222, 692/cm.

C₂₄H₂₄O₄ (376.4) Ber. C 76.57 H 6.43 Gef. C 76.12 H 6.31

IX entfärbt essigsäure KMnO₄-Lösung.

Infolge Schwerlöslichkeit der Substanz war eine Bestimmung des Molekulargewichtes in Lösung nicht möglich. Massenspektrometrisch ergab sich bei *m/e* = 376 ein Peak, welcher dem Molekülion zuzuordnen ist 18).

17) D. VALENTINE, N. J. TURRO JR., und G. S. HAMMOND, J. Amer. chem. Soc. **86**, 5202 [1964].

18) Wir danken Herrn Dr. W. ROTH (Org.-Chem. Institut der Universität Köln) bestens für die Ausführung der Messung (Gerät Atlas CH 4).

1-Methyl-10-Isopropyl-pentacyclo[6.4.0.0².7.0⁴.12.0⁵.9]dodecandion-(3.6) (VI)

IV [g]	Lösungsmittel [ccm]	Temp.	Dosis [eV · 10 ²³]	Isolierte Verbindung	Verbindung Schmp.	Ausb. [%]	G(VI)
1.57	Benzol 50	30°	1.45	VI	92–94°	39	1.04
1.80	Benzol 100	–15°	2.76	IV	118–119°	91	–
2.44	Toluol 100	–20°	3.43	VI	92–94°	51	0.89
2.40	Benzol 50	20°	17 Min. belichtet	VI	92–94°	96	–
2.00	Benzol 150	–20°	45 Min. belichtet	VI	92–94°	97	–

VI läßt sich aus Petroläther in farblosen Kristallen erhalten. ν_{CO} : 1758, 1732/cm.

$C_{16}H_{20}O_2$ (244.3) Ber. C 78.65 H 8.25

Gef. C 78.65 H 8.10 Mol.-Gew. 250 (Kryoskop. in Benzol)

Wasser-Anlagerungsprodukt an VI: 0.5 g VI wurden mit Wasser aufgeköcht. Nach dem Abkühlen fielen farblose Nadeln aus, die ab 118° (Zers.) schmolzen. Dieses Produkt entsteht auch sehr schnell beim Stehenlassen an der Luft. ν_{OH} : 3355, 3270/cm.

$C_{16}H_{22}O_3$ (262.3) Ber. C 73.25 H 8.45 Gef. C 73.55 H 8.65

Das *Hydrat* spaltet beim Erhitzen auf 160° quantitativ zu VI zurück.

Hexacyclo[6.6.0.0².7.0⁴.14.0⁵.9.0¹⁰.13]tetradecen-(11)-dion-(3.6) (VIII)

VII [g]	Lösungsmittel 100 ccm	Temp.	Dosis [eV · 10 ²³]	Isolierte Verbindung	Verbindung Schmp.	Ausb. [%]	G(VIII)
2.12	Benzol	30°	3.30	VIII	197–198° 195–196° ⁴⁾	35	0.64
1.80	Benzol	–20°	3.02	VII	141°	90	–
1.80	Toluol	–20°	2.98	VIII	197–198°	36	0.62
2.00	Benzol 150 ccm	–20°	45 Min. belichtet	VIII	197–198°	62	–

[17/65]