

Chem. Ber. 100, 217--222 (1967)

Willy Hartmann<sup>1)</sup> und Reinhard Steinmetz<sup>2)</sup>**Photosensibilisierte C<sub>4</sub>-Cycloadditionen mit Vinylencarbonat**

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

(Eingegangen am 28. Juli 1966)

■

Vinylencarbonat (1) liefert bei Belichtung in Gegenwart von Sensibilisatoren die zwei stereoisomeren C<sub>4</sub>-Cyclodimeren 2 und 3. Das Produktverhältnis ist unabhängig vom Sensibilisator, jedoch abhängig vom Lösungsmittel. Durch alkalische Verseifung von 2 und 3 lassen sich die entsprechenden Tetrahydroxycyclobutane darstellen.

■

Zahlreiche Arbeiten der letzten Zeit beschäftigen sich mit den präparativen und mechanistischen Aspekten der photochemischen C<sub>4</sub>-Cycloadditionen von ungesättigten Substraten. Die vielseitige Anwendbarkeit dieser Methode wird wesentlich davon bestimmt, daß nur eine Komponente photoaktivierbar zu sein braucht, während die andere ein Olefin mit isolierter Doppelbindung sein kann, das unter den Einstrahlungsbedingungen nicht angeregt wird. Viele dieser C<sub>4</sub>-Cycloadditionen sind der Photosensibilisation zugänglich, und oft treten dabei charakteristische Unterschiede zur unsensibilisierten Reaktion der Komponenten auf.

Als besonders vorteilhaft hat sich die Methode der Photosensibilisierung bei C<sub>4</sub>-Cyclodimerisationen von Olefinen mit isolierter Doppelbindung erwiesen, da die direkte Anregung solcher Verbindungen nicht zu C<sub>4</sub>-Cyclodimeren führt. Bei den wenigen bisher bekannt gewordenen Beispielen handelt es sich mit Ausnahme der durch Quecksilber sensibilisierten C<sub>4</sub>-Cyclodimerisation von Äthylen in der Gasphase<sup>3)</sup> in allen Fällen um Reaktionen von Cycloolefinen wie 1.3.3-Trimethyl-cyclopropen-(1)<sup>4)</sup>, Cyclopenten<sup>5)</sup> und Norbornen<sup>6)</sup>.

Ein weiteres Beispiel für diesen Reaktionstyp fanden wir in der photosensibilisierten C<sub>4</sub>-Cyclodimerisation von Vinylencarbonat (1). Während die Belichtung von 1 in Äthanol oder Dioxan mit Quarz-UV nur polymeres Material liefert, entstehen in Aceton unter sonst gleichen Bedingungen die beiden C<sub>4</sub>-Cyclodimeren 2 und 3 im Verhältnis 55 : 45. Aceton ist hier also Sensibilisator und Lösungsmittel zugleich. Die Cyclobutanstrukturen 2 und 3 ergeben sich aus den folgenden Befunden. Das IR-Spektrum von 2 zeigt — einem gesättigten Fünfring-Carbonat entsprechend — eine

1) Neue Anschrift: Farbenfabriken Bayer AG, Werk Krefeld-Uerdingen, Wissenschaftliches Hauptlaboratorium.

2) Neue Anschrift: Forschungszentrum der CIBA-Photochemie AG, Marly-le-Grand/Schweiz.

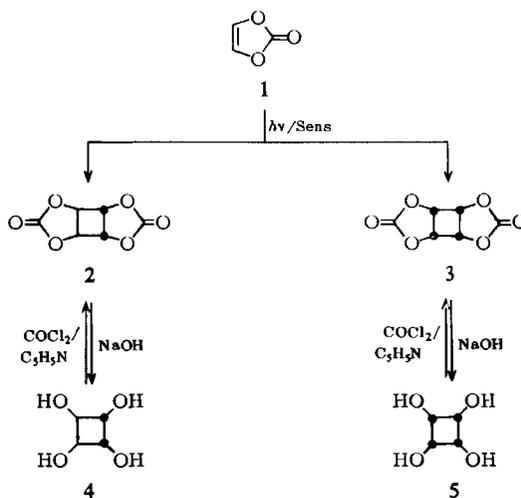
3) J. P. Chesick, J. Amer. chem. Soc. 85, 3718 (1963).

4) H. H. Stechl, Angew. Chem. 75, 1176 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 743 (1963).

5) H.-D. Scharf und F. Korte, Chem. Ber. 97, 2425 (1964).

6) H.-D. Scharf und F. Korte, Tetrahedron Letters [London] 13, 821 (1963); D. R. Arnold, D. J. Trecker und E. B. Whipple, J. Amer. chem. Soc. 87, 2596 (1965).

intensive, schwach aufgespaltene Carbonylbande bei 1792 und 1818/cm, während die ebenfalls aufgespaltene Carbonylbande des Spektrums von **3** kurzweilig verschoben bei 1812 und 1858/cm auftritt. Die sterische Zuordnung der beiden Dimeren aufgrund der NMR-Spektren (in Dimethylsulfoxid- $d_6$ ) ist nicht möglich, da diese infolge der Äquivalenz der Ringprotonen in beiden Verbindungen jeweils nur aus einem Singulett bei  $\tau = 4.7$  bestehen. Sie gelang jedoch auf einem anderen Weg.



Die alkalische Verseifung von **2** und **3** liefert die bisher nicht bekannten Tetrahydrocyclobutane **4** und **5**, aus denen durch Veresterung mit Phosgen/Pyridin **2** und **3** zurückerhalten werden. Die sterische Zuordnung der beiden Tetrole gründet sich auf die NMR-Spektren (in Pyridin- $d_5$ ), die den jeweils vier Protonen des Vieringes und der Hydroxylgruppen entsprechend zwei Signale im Intensitätsverhältnis 1 : 1 zeigen. Bei **5** sind beide Signale scharfe Singulett mit  $\tau$ -Werten von 5.53 (Ringprotonen) und 4.15 (Hydroxylprotonen). Das scharfe Signal der Hydroxylprotonen führen wir auf die Ausbildung äquivalenter intramolekularer Wasserstoffbrücken zurück. In **4** sind dagegen die Voraussetzungen für eine solche Äquivalenz offenbar nicht gegeben. Während das Signal der Ringprotonen ebenfalls als scharfes Singulett bei  $\tau = 5.22$  auftritt, erscheint das Signal der Hydroxylprotonen als breite Bande bei  $\tau = 3.55$ . Hieraus ziehen wir den Schluß, daß **4** die *cis-trans-cis*-Struktur und **5** die *all-cis*-Struktur besitzt, womit auch die sterischen Verhältnisse in **2** und **3** geklärt sind.



Um Einblicke in den Mechanismus der sensibilisierten Photodimerisation von **1** zu erhalten, haben wir außer Aceton noch weitere Sensibilisatoren auf ihre Eignung für diese Photoreaktion geprüft. Als Lösungsmittel dienten Aceton und Benzol. Die Ergebnisse dieser Versuche zeigt folgende Tabelle:

Photosensibilisierte Cyclodimerisation<sup>a)</sup> von **1** in Abhängigkeit vom Sensibilisator und vom Lösungsmittel

Sensibilisator	$E_T$ <sup>b)</sup> (Sens) (kcal/Mol)	Lösungs- mittel	Umsatz (%)	<b>2</b> (%)	<b>3</b> (%)
Aceton	~80 <sup>c)</sup>	Aceton	45	55	45
Aceton		Benzol	10	100	—
Propiophenon	74.6 <sup>d)</sup>	Aceton	7	56	44
Propiophenon		Benzol	5	100	—
Cyclopropyl- phenylketon	74.4 <sup>e)</sup>	Aceton	4	57	43
Cyclopropyl- phenylketon		Benzol	6	100	—
Xanthon	74.2 <sup>d)</sup>	Benzol	2	100	—
Acetophenon	73.6 <sup>d)</sup>	Benzol	—	—	—
Acetophenon		Aceton	—	—	—
Triphenyl- methylphenylketon	70.8 <sup>d)</sup>	Benzol	—	—	—
Benzophenon	68.5 <sup>d)</sup>	Benzol	—	—	—
Triphenylen	66.6 <sup>d)</sup>	Benzol	—	—	—

a) Konzentration von **1**: 1 m; Sensibilisatorkonzentration 0.1 m; Belichtungszeit 60 Stdn.; Lampenschacht Pyrexglas.

b) Phosphoreszenzenergie.

c) Zitat<sup>7)</sup>

d) Zitat<sup>8)</sup>

e) Zitat<sup>9)</sup>.

Es zeigte sich, daß auch Propiophenon, Cyclopropylphenylketon und Xanthon die Cyclodimerisation von **1** sensibilisieren, während sich Acetophenon, Triphenylmethylphenylketon, Benzophenon und Triphenylen als unwirksam erwiesen. Die photosensibilisierte Cyclodimerisation von **1** erfordert demnach Sensibilisatoren mit  $E_T \geq 74$  kcal/Mol. Weiterhin geht aus der Tab. hervor, daß die Produktverteilung praktisch unabhängig vom Sensibilisator, jedoch abhängig vom Lösungsmittel ist. Während in Aceton **2** und **3** im Verhältnis von etwa 55 : 45 entstehen, bildet sich in Benzol ausschließlich **2**. Dies ist ein weiteres Beispiel für eine durch Lösungsmittel dirigierte Selektivität photochemischer Cycloadditionen, der wir bereits bei der photosensibilisierten C<sub>4</sub>-Cycloaddition von Maleinsäureanhydrid an *cis*-Dichloräthylen<sup>10)</sup> und bei der Photodimerisation von Acenaphthylen<sup>11)</sup> begegnet sind. Wir haben dort gezeigt, daß dieser Einfluß elektrostatisch zu deuten ist und nehmen auch für den vorliegenden Fall gleichartige Solvenseffekte an.

Die photosensibilisierte Cyclodimerisation von **1** erfordert, wie bereits oben erwähnt, Sensibilisatoren mit  $E_T \geq 74$  kcal/Mol. Berücksichtigt man nun noch den Befund<sup>12)</sup>, daß  $E_T$  des Sensibilisators bei einer Energieübertragung mit diffusionskontrollierter Geschwindigkeit mindestens 3–4 kcal über  $E_T$  des zu aktivierenden

7) R. F. Borkman und D. R. Kearns, J. chem. Physics **44**, 945 (1966).

8) W. G. Herkstroeter, A. A. Lamola und G. S. Hammond, J. Amer. chem. Soc. **86**, 4537 (1964).

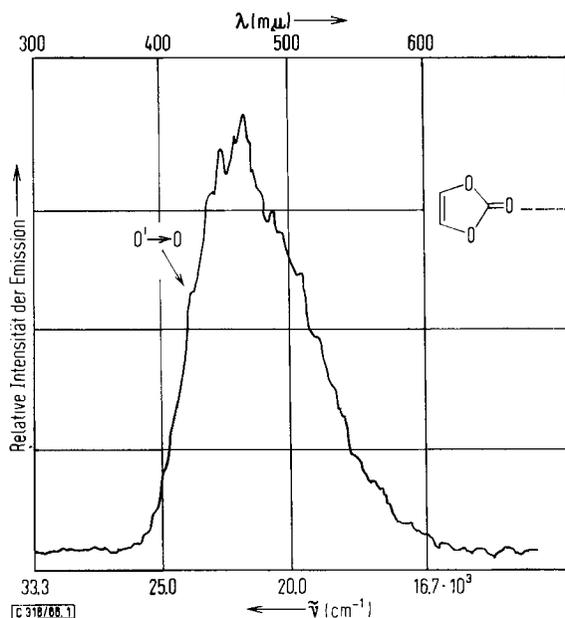
9) R. S. H. Liu, N. J. Turro jr. und G. S. Hammond, J. Amer. chem. Soc. **87**, 3406 (1965).

10) R. Steinmetz, W. Hartmann und G. O. Schenck, Chem. Ber. **98**, 3854 (1965).

11) I. Hartmann, W. Hartmann und G. O. Schenck, Publikation in Vorbereitung.

12) A. A. Lamola, W. G. Herkstroeter, J. C. Dalton und G. S. Hammond, J. chem. Physics **42**, 1715 (1965); K. Sandros und H. L. J. Bäckström, Acta chem. scand. **16**, 958 (1962).

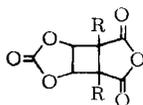
Substrates liegen muß, so ergeben sich nach unseren Befunden für  $E_T$  von **1** ca. 70 kcal/Mol. Ein genauere  $E_T$ -Wert von **1** läßt sich auch aus dessen Phosphoreszenzspektrum nicht ermitteln (Abbild.). Die nicht sehr starke Emission sowie die



Phosphoreszenzspektrum von **1** in Äther/Isopentan/Äthanol bei 77°K

infolge von Schwingungs- und Rotationsstrukturen nicht ganz eindeutige Aussage des Spektrums erschweren eine präzise Festlegung des  $0'-0$ -Überganges. Nur mit Vorbehalt möchten wir die Schulter bei  $23500/\text{cm} = 67.2$  kcal der  $0'-0$ -Bande zuordnen. Trotz der Abweichung vom geschätzten Wert sehen wir in diesen Ergebnissen eine Bestätigung für den Zusammenhang<sup>13)</sup> zwischen  $E_T$ -Werten aus Phosphoreszenzspektren und Sensibilisatorleistung.

Außer der photosensibilisierten Cycloaddimerisation von **1** haben wir auch das Verhalten von **1** in gemischten  $C_4$ -Cycloadditionen orientierend untersucht. Die Belichtung von **1** und Maleinsäure- bzw. Dimethylmaleinsäureanhydrid in Aceton in Gegenwart von Benzophenon als Sensibilisator liefert in guter Ausbeute die Cycloaddukte **6a** bzw. **6b**, deren Cyclobutanstrukturen aus den NMR-Spektren folgen; die sterische Zuordnung der Verbindungen steht noch aus.



**6a**: R = H

**6b**: R = CH<sub>3</sub>

<sup>13)</sup> G. S. Hammond, Chem. and chem. Ind. [Kagaku to Kogyo (Tokyo)] **18**, 1464 (1965), dort weitere Literaturhinweise; C. H. Krauch, W. Metzner und G. O. Schenck, Chem. Ber. **99**, 1723 (1966).

Im Gegensatz zur photosensibilisierten Cyclodimerisation von **1** erfolgt die Bildung von **6a** und **6b** bereits in Gegenwart eines Sensibilisators (Benzophenon) mit  $E_T = 68.5$  kcal/Mol. **6a** und **6b** können daher nicht durch eine sensibilisierte Photoaktivierung von **1** entstanden sein. Für die photosensibilisierte Bildung von **6a** und **6b** fungiert **1** also nur als Substrat, es sei denn, daß spektroskopisch bisher noch nicht nachgewiesene Anhydrid-Carbonat-Komplexe bei der Entstehung von **6a** und **6b** eine Rolle spielen.

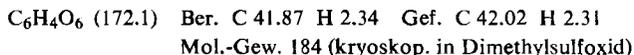
Herrn Prof. Dr. G. O. Schenck danken wir für die Förderung dieser Arbeit. Herrn Dr. H.-D. Scharf, Shell-Grundlagenforschung Gesellschaft mbH, Schloß Birlinghoven, Siegkreis, gilt unser Dank für die Messung des Phosphoreszenzspektrums.

### Beschreibung der Versuche

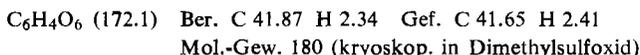
Die Belichtungen erfolgten unter Stickstoff in Apparaturen mit wassergekühltem Lampenschacht aus Pyrexglas. Lichtquelle: Quecksilberhochdruckbrenner Philips HPK 125 W. Während der Belichtungen wurde mit einem Magnetrührer durchmischt.

Die NMR-Spektren wurden mit dem Varian A 60 aufgenommen, innerer Standard Tetramethylsilan. Die angegebenen Schmelzpunkte sind korrigiert.

*Cyclodimerisation von Vinylencarbonat (1)*: Eine Lösung von 13.0 g **1**<sup>14)</sup> in 150 ccm Aceton wurde 60 Stdn. bei 20° belichtet, der ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt und aus Acetonitril umkristallisiert: 3.2 g **2** als farblose Blättchen, die ab 150° sublimieren, Schmp. 320°.



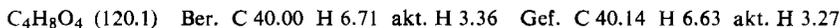
Das nach Abtrennen von **2** verbliebene Filtrat wurde eingedampft; der Rückstand lieferte aus Dioxan 2.6 g **3** als farblose Prismen, Schmp. 232–233°.



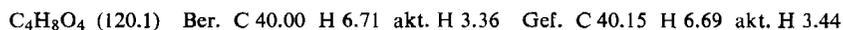
7 g nicht umgesetztes **1** ließen sich zurückgewinnen.

Ein gleicher Ansatz wie oben, jedoch durch Quarz belichtet, lieferte nach 30 Stdn. 3.0 g **2**, 2.5 g **3** und 0.4 g polymeres Material.

*cis.trans.cis-Tetrahydroxy-cyclobutan (4)*: 2.0 g **2** in 30 ccm 2*n* NaOH wurden 2 Stdn. auf 60° unter Stickstoff erhitzt. Nach Neutralisieren der Lösung mit 2*n* HCl wurde i. Vak. eingedampft und der feste Rückstand fünfmal mit je 75 ccm Acetonitril ausgekocht. Beim Abkühlen und Einengen schieden sich 1.2 g (86%) **4** als farblose Prismen ab. Schmp. 173 bis 175° (aus Pyridin).



*all-cis-Tetrahydroxy-cyclobutan (5)*: 2.0 g **3** wurden wie oben verseift: 0.9 g (65%) **5** als farblose, prächtige Nadeln, Schmp. 182–184° (aus Acetonitril).



*Phosgenierung von 4 und 5*: Eine Lösung von 0.4 g **4** in 30 ccm absol. Pyridin wurde bei 20° mit 1 ccm flüssigem Phosgen versetzt. Nach Abziehen des Pyridins verblieb ein fester Rückstand. Digerieren mit 50 ccm 2*n* HCl, Absaugen und Umkristallisieren aus Acetonitril lieferte 0.2 g (35%) farblose Kristalle, die IR-spektroskopisch als **2** identifiziert wurden.

<sup>14)</sup> M. S. Newman und R. W. Addor, J. Amer. chem. Soc. 77, 3789 (1955).

1.0 g **5** in 75 ccm absol. Pyridin wurde wie oben mit 3 ccm flüssigem *Phosgen* verestert. Die beschriebene Aufarbeitung lieferte 0.87 g (61 %) **3**, farblose Prismen (aus Dioxan).

*Cyclisches Carbonat des cis-3.4-Dihydroxy-cyclobutan-dicarbon säure-(1.2)-anhydrides (6a)*: Eine Lösung von 40 g **1**, 10 g *Maleinsäureanhydrid* und 4 g *Benzophenon* in 120 ccm Aceton wurde 20 Stdn. bei 20° durch eine Filterlösung (undurchlässig oberhalb 29500/cm)<sup>15)</sup> belichtet. Nach Eindampfen der Lösung verblieb ein brauner fester Rückstand. Beim Aufnehmen in 50 ccm absol. Äther schieden sich 2.9 g (67%, bez. auf umgesetztes *Maleinsäureanhydrid*) farblose Kristalle ab. Aus Acetonitril derbe Prismen vom Schmp. 230–232° (Zers.).

$C_7H_4O_6$  (184.1) Ber. C 45.66 H 2.19 Gef. C 45.95 H 2.43

Mol.-Gew. 198 (kryoskop. in Dimethylsulfoxid)

7.1 g unumgesetztes *Maleinsäureanhydrid*, 3.6 g *Benzophenon* und 36 g **1** ließen sich zurückgewinnen.

*Dicarbon säure*: Aus dem reinen *Anhydrid 6a* durch Erwärmen mit Wasser, Schmp. 206 bis 209° (aus Wasser).

$C_7H_6O_7$  (202.1) Ber. C 41.59 H 2.99 Gef. C 41.62 H 3.01

*Dimethylester*: Aus der durch Hydrolyse von **6a** gewonnenen *Säure* durch Verestern mit *Methanol*/Schwefelsäure. Farblose Prismen, Schmp. 127–129° (aus Tetrachlorkohlenstoff).

$C_9H_{10}O_7$  (230.2) Ber. C 46.96 H 4.38 2OCH<sub>3</sub> 26.97 Gef. C 46.87 H 4.20 OCH<sub>3</sub> 27.25

*Cyclisches Carbonat des cis-3.4-Dihydroxy-1.2-dimethyl-cyclobutan-dicarbon säure-(1.2)-anhydrides (6b)*: 40 g **1**, 10 g *Dimethylmaleinsäureanhydrid* und 4 g *Benzophenon* in 120 ccm Aceton wurden 48 Stdn. bei 20° durch eine Filterlösung (s. bei **6a**) belichtet. Nach Abfiltrieren vom ausgefallenen dimeren *Dimethylmaleinsäureanhydrid* (2.3 g) und Eindampfen des Filtrates wurde der erhaltene Rückstand mit 75 ccm absol. Äther digeriert, wobei 10.9 g (76%, bez. auf umgesetztes *Dimethylmaleinsäureanhydrid*) **6b** als farblose Kristalle ungelöst blieben. Schmp. 255–257° (aus Acetonitril).

$C_9H_8O_6$  (212.2) Ber. C 50.95 H 3.80 Gef. C 51.02 H 3.80

Mol.-Gew. 216 (kryoskop. in Dimethylsulfoxid)

1.5 g *Dimethylmaleinsäureanhydrid*, 32 g **1** und 3.8 g *Benzophenon* konnten zurückgewonnen werden.

Ein Ansatz wie oben, jedoch ohne *Benzophenon*, lieferte kein Addukt.

<sup>15)</sup> M. P. Rappoldt, Dissertat., Univ. Leiden 1958.