

Eugen Müller, Herbert Meier und Michael Sauerbier*)

Doppelte Photocyclodimerisation des *o*-Distyrylbenzols

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 4. Dezember 1969)

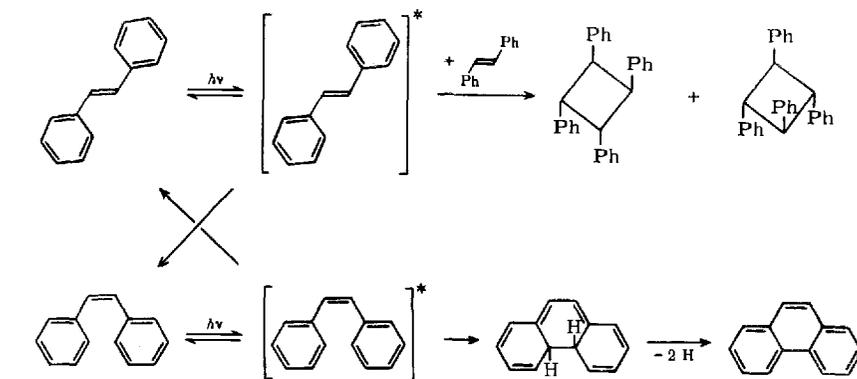
trans,trans-*o*-Distyrylbenzol (1) geht bei Bestrahlung mit UV-Licht eine *intermolekulare* Cycloaddition ein, wobei unter Bildung eines Cyclobutanrings zwei *cis-trans*-isomere Kopf-Kopf-Dimere 2 und 3 und zwei *cis-trans*-isomere Kopf-Schwanz-Dimere 4 und 5 entstehen. 2 und 3 sind zu einer weiteren, jetzt *intramolekular* ablaufenden Photocycloaddition befähigt. Durch einen zweiten Cyclobutanringschluß entstehen drei Dimere 11, 12 und 14, deren zentrale Achtringssysteme einer Wannen-, Sessel- bzw. Twistform zugeordnet werden.

Photocyclodimerisation of *o*-Distyrylbenzene

Photolysis of *trans,trans*-*o*-distyrylbenzene (1) leads in the first step, an *intermolecular* cycloaddition, to the formation of four *cis-trans* isomeric cyclobutane derivatives 2, 3, 4 and 5. The head-to-head dimers 2 and 3 are able to undergo another, now *intramolecular* cycloaddition forming the dimers 11, 12 and 14. The central eight-membered ring systems of these compounds could be assigned to a boat-, chair- or twist-configuration.

Durch Einstrahlung in den UV-Absorptionsbereich der Stilbene erhält man aus ihrem Grundzustand den ersten angeregten Singulettzustand (π - π^* -Übergang). Die nachfolgende Desaktivierung kann strahlungslos, durch Fluoreszenz der *trans*-Konfiguration und durch folgende zum Teil konkurrierende Photoreaktionen erfolgen:

1. *cis-trans*-Isomerisierung zu einem photostationären Gleichgewicht¹⁾,
2. Cyclodimerisierung zweier Moleküle mit *trans*-Konfiguration²⁾ und
3. dehydrierende Cyclisierung aus der *cis*-Konfiguration³⁾.



*) Vgl. dazu Anmerkung 7).

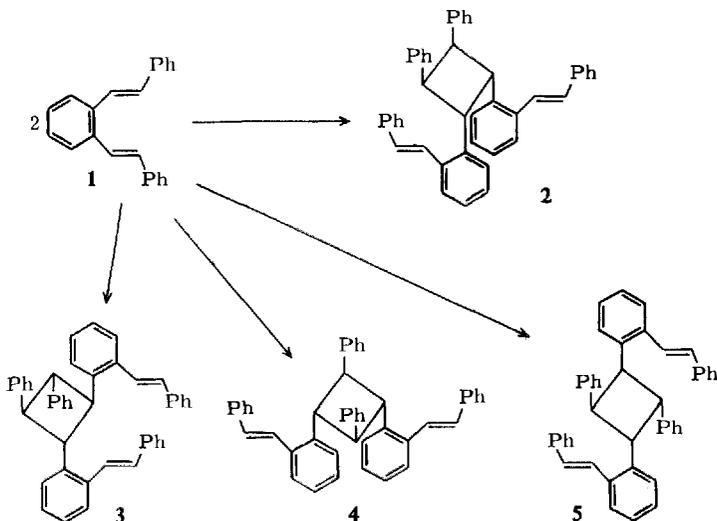
Als reagierende Zustände kommen dafür außer dem ersten angeregten Singulettzustand selbst noch der durch Spininversion erreichbare unterste Triplettzustand und ein hochschwingungsangeregter Grundzustand in Frage^{1,2,4}.

Zur Untersuchung des photochemischen Verhaltens eines „zweifachen“ Stilbens, das die olefinischen Gruppen in *o*-Stellung enthält, haben wir nach der Wittigschen Olefinierung⁵ in der Variante von Pommer⁶) das *trans,trans*-*o*-Distyrylbenzol (**1**) hergestellt⁷.

Belichtet man das Diolefin **1** in *n*-Hexan, Cyclohexan oder Benzol bei Raumtemperatur mit einer Quecksilber-Hochdruck- oder -Niederdruck-Lampe, so erhält man 90% Cyclodimere.

Theoretische Möglichkeiten der Photocycloaddition

Wie beim Stilben reagieren zwei Moleküle der *trans*-Konfiguration in einer stereospezifischen *cis*-Addition. *cis*-Stilbene können wegen der zu kleinen Lebensdauer ihrer ersten angeregten Singulettzustände keine Photocyclodimerisierung eingehen. Die verschiedenen Orientierungen machen beim ersten Vierringschluß zwei Kopf-Kopf- (**2** und **3**) und zwei Kopf-Schwanz-Addukte (**4** und **5**) möglich:



Bei den Verbindungen **2**, **3** und **4** ist eine weitere, jetzt intramolekulare ($2\pi + 2\pi$)-Cycloaddition denkbar, während dies bei **5** aus räumlichen Gründen nicht möglich ist. Durch diese zweite Cycloaddition entstehen Ringsysteme mit zwei verbrückten

¹⁾ D. Gegiou, K. A. Muszkat und E. Fischer, J. Amer. chem. Soc. **90**, 3907 (1968).

²⁾ M. Stegemeyer, Chimia [Zürich] **19**, 536 (1965).

³⁾ G. O. Schenck, K. Gollnick, G. Buchwald, S. Schroeter und G. Ohleff, Liebigs Ann. Chem. **674**, 93 (1964).

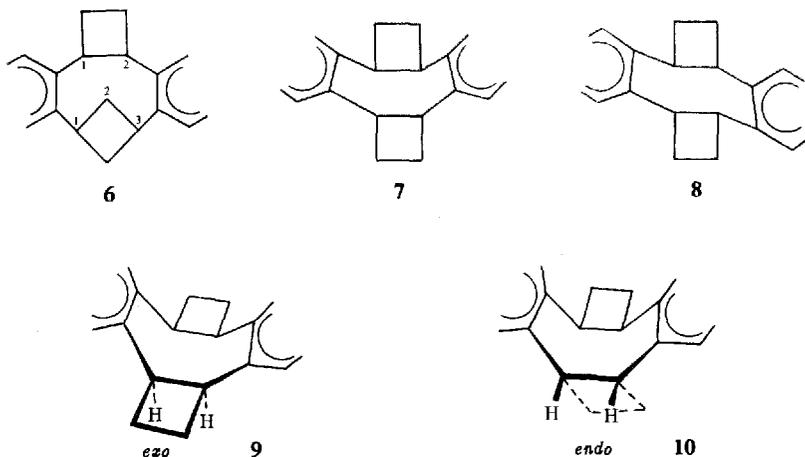
⁴⁾ F. B. Mallery, S. Wood und J. T. Gordon, J. Amer. chem. Soc. **86**, 3094 (1964); G. S. Hammond et al., J. Amer. chem. Soc. **86**, 3197 (1964).

⁵⁾ G. Wittig, Angew. Chem. **68**, 505 (1956).

⁶⁾ H. Pommer, Angew. Chem. **72**, 811 und 911 (1960).

⁷⁾ Eug. Müller, M. Sauerbier und J. Heiß, Tetrahedron Letters [London] **22**, 2473 (1966), sowie Transactions of the New York Academy of Science **1966**, 845.

Vierringen, deren Struktur- bzw. Stereoisomerie darauf zurückgeht, daß die Brücken an jedem Vierring in 1.2- oder 1.3-Stellung auftreten können (6), außerdem *cis*- oder *trans*-ständig (7, 8), und daß schließlich 1.2-*cis*-verbrückte Vierringe zum anellierten 8- oder 9-Ringsystem *exo*- oder *endo*-Stellung haben können (9, 10).



Mit Dreidring-Modellen kann man feststellen, welche Strukturen insgesamt möglich sind und welche Verbrückungen sich gegenseitig ausschließen (Tab. 1).

Tab. 1. Photocyclodimere des *o*-Distyrylbenzols, mögliche Strukturen

Verknüpfung des 2. Vierrings	Struktur des 1. Vierrings:				
	2	2	3	4	5
	Verknüpfung des 1. Vierrings:				
	1.2- <i>cis</i> , <i>exo</i>	1.2- <i>cis</i> , <i>endo</i>	1.2- <i>trans</i>	1.3- <i>cis</i>	1.3- <i>trans</i>
1.2- <i>cis</i> , <i>exo</i>	11	13	—	15	—
1.2- <i>cis</i> , <i>endo</i>	13	a	—	b	—
1.2- <i>trans</i>	—	—	12, 14	16	—
1.3- <i>cis</i>	15	b	16	c	—
1.3- <i>trans</i>	—	—	—	—	—

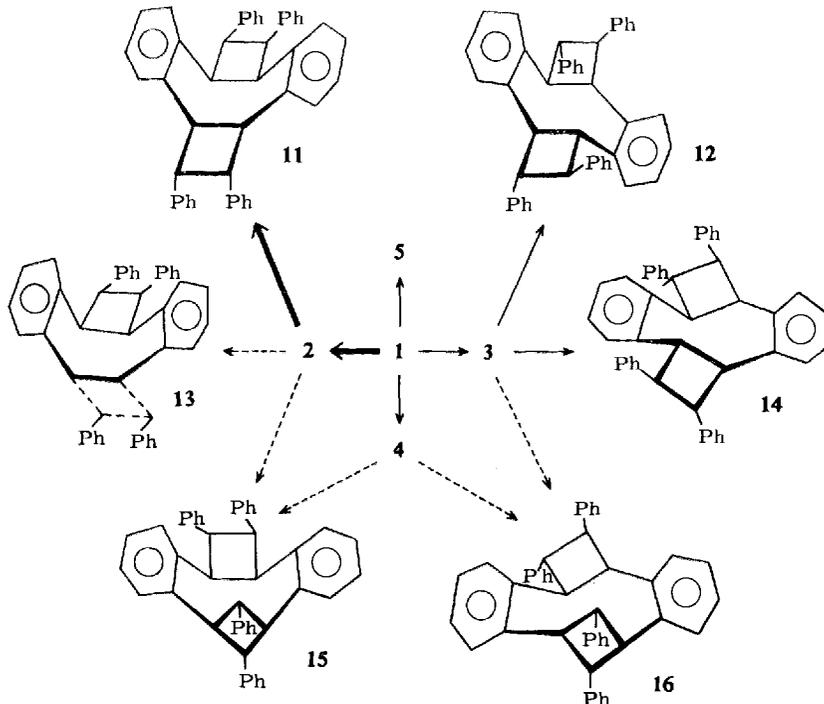
Berücksichtigt man *starke* konformative Spannungen, die auf die Wechselwirkung sich sterisch hindernder Wasserstoffe zurückgehen, so scheiden die in Tab. 1 mit a—c bezeichneten Kombinationen aus. Für die doppelte Photocyclodimerisierung des *o*-Distyrylbenzols (1) bleiben dann die im Schema a skizzierten Reaktionswege theoretisch möglich.

Experimentelle Befunde der Photocycloaddition

Experimentell lassen sich nur die mit durchgezogenen Pfeilen beschriebenen Möglichkeiten (11, 12, 14) in folgender Weise verifizieren: Man trennt, sobald sich keine Ausgangsverbindung mehr nachweisen läßt (ca. 16 Stdn.), das belichtete Reaktionsgemisch säulenchromatographisch an Aluminiumoxid. Die mit Benzol/Petroläther (5:1) leicht eluierbaren Anteile lassen sich durch präparative Dünnschichtchromatographie an Kieselgel in zwei Fraktionen A und B im Gewichtsverhältnis 72:28 auftrennen. A und B bestehen aus je zwei Komponenten mit sehr ähnlichem R_F -Wert.

Nach längerer Belichtung (36 Stdn.) läßt sich zusätzlich ein schwerer von der Al_2O_3 -Säule eluierbarer Anteil gewinnen und dünn-schichtchromatographisch in zwei Komponenten C und D zerlegen. Eine dritte Komponente E ($\text{C} : \text{D} : \text{E} = 89 : 3 : 8$) fällt bereits beim Einengen der Belichtungslösung aus und läßt sich aus Cumol umkristallisieren.

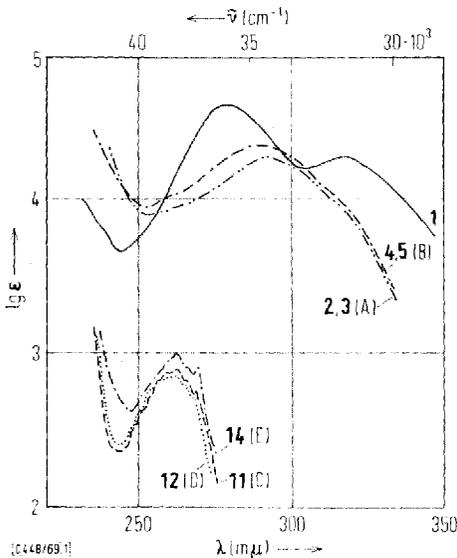
Schema a



Alle Produkte haben die Masse eines dimeren *o*-Distyrylbenzols. C, D und E sind nicht hydrierbar. Auch aus den IR- und NMR-Spektren sieht man, daß keine olefinischen Doppelbindungen mehr vorliegen. C, D und E sind also Dimere mit zwei Cyclobutanringen. In besonders charakteristischer Weise ändert sich die Lage und Intensität der UV-Absorption beim Übergang vom vollständig konjugierten *trans-trans*-*o*-Distyrylbenzol über die Produkte A und B mit stilbenanalogen Absorptionen zu den Verbindungen C, D und E mit UV-Spektren, die Systemen mit isolierten Benzolringen entsprechen (Abbild.).

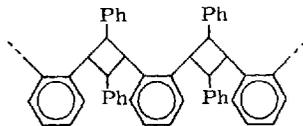
Eine Strukturzuordnung für C, D und E gelang mit Hilfe der NMR-Spektren. Für die Strukturen 13 und 16 ist eine 2 : 2 : 2 : 2-Verteilung der aliphatischen Protonen zu erwarten. 4 Wasserstoffe sind sterisch behindert. Die Struktur 15 müßte eine Protonenverteilung 2 : 2 : 1 : 2 : 1 mit drei sterisch behinderten Wasserstoffen haben. Keine der drei Verbindungen C, D und E zeigt ein dementsprechend kompliziertes Spektrum. Als mögliche Strukturen bleiben somit die Wannensform 11, die Sesselform 12 und die Twistform 14. Bei diesen drei Isomeren erwartet man für die Vierring-

protonen eine 4:4-Verteilung, also ein A_2B_2 -System, das im Fall der chemischen Äquivalenz zu einem Singulett zusammenfällt. Den größten Unterschied zwischen den beiden Protonensorten müßte die Twistform **14** haben, da die „inneren“ Vierringprotonen, die in den vertwisteten 8-Ring hineinragen, sich relativ nahe kommen. Damit stimmt das NMR-Spektrum der Verbindung E, das ein aromatisches Multipllett bei τ 2.7 und ein A_2B_2 -System der tert. Vierringwasserstoffe bei τ 6.1 hat, überein. Der kleinste Unterschied der beiden aliphatischen Protonensorten muß bei der Wannenförmigkeit **11** auftreten. Dem entspricht das Spektrum der Verbindung C, das außer dem aromatischen Signal bei τ 2.8 ein scharfes Singulett bei τ 5.4 hat. Für die Verbindung D bleibt somit die Struktur **12**, die starre, leicht gespannte Sesselform. Ihre Vierringprotonen geben ein etwas verbreitertes Singulett bei τ 5.3⁸⁾.



UV-Spektren der Photocyclodimeren des *trans,trans*-*o*-Distyrylbenzols (**I**)

Aus den UV-, IR- und NMR-Spektren der Produkte A und B (Tab. 2) folgt die Anwesenheit von tert. Vierring- und olefinischen Protonen. Bestrahlt man A in Benzol oder Cyclohexan erneut, so entstehen wieder die Verbindungen **11**, **12** und **14**, und zwar bei genügend langer Belichtungszeit in praktisch vollständigem Umsatz. Die Bestrahlung der Fraktion B ergibt dagegen kein neues Photoprodukt. Neben dem zurückgewonnenen Ausgangsmaterial erhält man in untergeordnetem Maß Polymere mit vermutlich alternierenden Benzol- und Cyclobutanringen:



⁸⁾ Eine Temperaturabhängigkeit des Spektrums beim Erhitzen in Trichlorbenzol bis auf 180° ließ sich nicht feststellen.

Tab. 2. IR-, UV- und NMR-Absorptionen von *trans.trans*-*o*-Distyrylbenzol und seinen Photodimeren *)

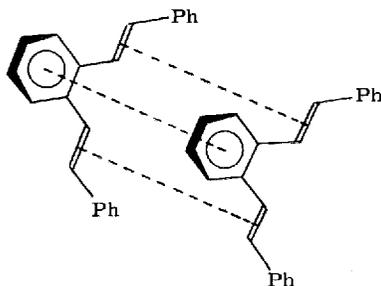
Verbindung	IR-Absorption (cm ⁻¹)		UV-Absorption		NMR-Absorption (τ)		
	C-H arom.	C-H gesätt.	aromat. C-H Waggung	λ _{max} (mμ)	lg ε _{max}	H arom.	H olefin. Vierring
1	3000	—	1590/1490/1445	278 317	4.59 4.27	2.3—3.2	—
2, 3 (A)	3030	2925	1600/1493/1450	292	4.28	2.5—3.5	5.3 (m)
4, 5 (B)	3030	2925	1600/1493/1450	290	4.38	2.5—3.5	5.3 (m)
11 (C)	3030	—	1600/1493/1452	262	2.89	2.8 (m)	—
12 (D)	3030	—	1600/1493/1450	262	2.86	2.8 (m)	—
14 (E)	3030	—	1605/1495/1445	262	2.99	2.7 (m)	—

*) Die IR-Spektren in KBr wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektrographen (21), die UV-Spektren in Äthanol mit einem Beckman-Spektrographen (DK 2) und die NMR-Spektren in CDCl₃ mit einem 60 MHz-Gerät der Firma Varian aufgenommen.

Aufgrund dieser Ergebnisse kann A nur ein Gemisch der Kopf-Kopf-Addukte **2** und **3** sein, wobei **2** überwiegt, da beim zweiten Vierringschluß ungefähr zehnmal soviel Wannenheim **11** als Twist- bzw. Sesselform (**14** und **12**) entsteht. Die ebenfalls aus zwei Komponenten bestehende Fraktion B setzt sich dementsprechend aus den Kopf-Schwanz-Addukten **4** und **5** zusammen. Eine weitere Auftrennung wurde nicht versucht.

Es bleibt noch die Frage zu klären, warum die Photocyclodimerisation des *trans-trans-o*-Distyrylbenzols (**1**) so bevorzugt über die Verbindung **2** zu der Wannenheim **11** führt.

Am nächstliegenden ist, daß das *o*-Distyrylbenzol im ersten angeregten Singulettzustand mit einem zweiten Molekül im Grundzustand einen Komplex bildet, dessen energetisch günstigste Anordnung bei möglichst paralleler Stellung der Benzolringe liegt.



Neben der Tatsache, daß Photodimere mit möglichst kleiner konfigurativer und konformativer Spannung entstehen, erklärt diese Excimeren-Bildung die bevorzugte Entstehung von **2** und **11**.

Für die Unterstützung unserer Arbeiten danken wir dem *Wirtschaftsministerium von Baden-Württemberg*, der *Volkswagenstiftung*, dem *Fonds der Chemischen Industrie*, der *Direktion der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen/Rhein, und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*.

Beschreibung der Versuche

Photolyse: Die Belichtung von *trans-trans-o*-Distyrylbenzol (**1**) wird in gesättigter Lösung in n-Hexan bzw. Cyclohexan oder in 0.1 m Lösung in absol. Benzol durchgeführt. Als Lichtquelle dient eine TQ 81 Quecksilber-Hochdruck-Tauchlampe oder eine Quecksilber-Niederdruck-Tauchlampe der Hanauer Quarzlampen Gesellschaft. Die Reaktionslösungen werden durch Einleiten von gereinigtem Stickstoff sauerstoff-frei gehalten und gerührt.

Der Reaktionsverlauf läßt sich mit Dünnschichtchromatographie an Kieselgel und UV-Spektroskopie leicht verfolgen. Zur Isolierung der Photodimeren **2**, **3**, **4** und **5** mit einem Cyclobutanring unterbricht man die Reaktion, sobald sich kein **1** mehr nachweisen läßt. Zur Isolierung der Dimeren **11**, **12** und **14** wird die Reaktion bis zum Ende geführt, d. h. bis sich das UV-Spektrum der Reaktionslösung praktisch nicht mehr ändert.

Photodimere 2, 3, 4 und 5: 2.82 g (0.01 Mol) *trans-trans-o*-Distyrylbenzol (**1**) werden in 100 ccm Benzol mit der Quecksilber-Hochdruck-Lampe TQ 81 ca. 16 Stdn. bei Raumtemperatur bestrahlt. Die auf ein möglichst kleines Volumen eingeeengte Reaktionslösung bringt

man auf eine Säule mit Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe 1. Die mit Benzol/Petroläther (5:1) leicht eluierbaren Anteile (1.6 g) werden durch präparative Dünnschichtchromatographie an Kieselgel mit Benzol/Petroläther (5:1) getrennt.

Man erhält zwei Fraktionen A (950 mg) und B (350 mg), die sich aus je zwei Komponenten mit sehr ähnlichen R_F -Werten zusammensetzen.

A, das Gemisch der Dimeren **2** und **3**, schmilzt, aus Petroläther/Benzol umkristallisiert, bei 113–116°.

$C_{44}H_{36}$ (564.7) Ber. C 93.62 H 6.38
Gef. C 93.88 H 6.55 Mol.-Gew. 564 (Massenspektrum)

Die Fraktion B, ein Gemisch der Isomeren **4** und **5**, schmilzt, aus Petroläther/Benzol umkristallisiert, bei 97–101°*).

$C_{44}H_{36}$ (564.7) Ber. C 93.62 H 6.38
Gef. C 93.76 H 6.61 Mol.-Gew. 564 (Massenspektrum)

Photodimere 11, 12 und 14: 2.82 g (0.01 Mol) *trans.trans-o*-Distyrylbenzol (**1**) werden in 100 ccm Benzol mit der Quecksilber-Hochdruck-Lampe TQ 81 ca. 36 Stdn. bei Raumtemp. bestrahlt. Beim Einengen der Lösung fällt das Dimere E (**14**) (110 mg) aus; aus Cumol Schmp. 320°*).

$C_{44}H_{36}$ (564.7) Ber. C 93.62 H 6.38
Gef. C 93.63 H 6.56 Mol.-Gew. 564 (Massenspektrum)

Die eingengte benzolische Lösung wird an Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe I mit Benzol/Petroläther (5:1) chromatographiert. Die ersten Fraktionen enthalten neben wenig **2** und **3** vor allem die Photodimere **4** und **5**. Die späteren Fraktionen werden durch präparative Dünnschichtchromatographie an Kieselgel in die Dimeren C (1250 mg) und D (35 mg) aufgetrennt.

C (**11**) schmilzt aus Petroläther/Benzol bei 283°*).

$C_{44}H_{36}$ (564.7) Ber. C 93.62 H 6.38
Gef. C 93.52 H 6.67 Mol.-Gew. 564 (Massenspektrum)

D (**12**) schmilzt aus Petroläther/Benzol bei 275°*).

$C_{44}H_{36}$ (564.7) Ber. C 93.62 H 6.38
Gef. C 93.38 H 6.59 Mol.-Gew. 564 (Massenspektrum)

*) Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.