

Die photochemische Dimerisierung von N-Vinylcarbazol

(Kurze Mitteilung)

Photochemical Dimerization of N-Vinyl Carbazole (Short Communication)

Von

J. W. Breitenbach, F. Sommer und G. Unger

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien

(Eingegangen am 14. Oktober 1969)

Die photochemische Cyclodimerisierung von *NVC* geht nur in Anwesenheit geeigneter Stoffe, wie $\text{Hg}(\text{CN})_2$, $\text{Pb}(\text{SCN})_2$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ und Sauerstoff, vor sich. Andere paramagnetische Stoffe, wie Lanthan- und Mangansalze, sind wirkungslos.

Durch Oxidationsmittel, wie $\text{Fe}(\text{III})$ -Salze, erhält man bei rigorosem Ausschluß von Licht und Sauerstoff kein Dimeres, sondern — je nach Medium — verschiedene Oxidationsprodukte.

Die photochemisch angeregte Polymerisation und die Dimerisierung scheinen über eine gemeinsame Zwischenstufe abzulaufen. Bei genügend hoher Konzentration von $\text{Hg}(\text{CN})_2$ wird die Polymerisation ganz zurückgedrängt.

Die Dimerisierung verläuft nach 1. Ordnung bezüglich der *NVC*-Konzentration und Lichtintensität und ist oberhalb einer bestimmten $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Konzentration von dieser unabhängig.

Über die Bildung eines cyclischen Dimeren des N-Vinylcarbazols (*NVC*) liegen bereits einige Arbeiten vor.

Zuerst wurde das cyclische Dimere bei Elektrolyseversuchen an einer Lösung von *NVC* in Acetonitril in Gegenwart von Quecksilber(II)-cyanid neben Polymerem erhalten¹. Für das Dimere wurde zunächst die Struktur eines 1,3-Dicarbazyl-cyclobutans vorgeschlagen; es erweist sich aber als identisch mit dem von *Ellinger* und Mitarbeitern in methanolischer Lösung aus *NVC* und einem Elektronenacceptor, wie Chloranil oder Tetranitromethan, im Licht dargestellten 1,2-*trans*-Dicarbazyl-cyclobutan².

Ebenfalls 1,2-Dicarbazyl-cyclobutan erhält man aus einer methanolischen *NVC*-Lösung in Gegenwart von $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ oder $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$. Ein

¹ *J. W. Breitenbach, O. F. Olaj und F. Wehrmann, Mh. Chem.* **95**, 1007 (1964).

² *L. P. Ellinger, J. Feeney und A. Ledwith, Mh. Chem.* **96**, 131 (1965).

rigoroser Sauerstoffausschluß verlangsamt zwar die Reaktion, verhindert sie aber nicht. Reproduzierbar wird die Dimerisierung nur, wenn die Reaktion im Dunkeln durchgeführt wird³. Neben dem cyclischen Dimeren entsteht, wie schon bei *Ellinger*², in allen Fällen 9-(1-Methoxyäthyl)-carbazol.

Aus einer Lösung von *NVC* in Methanol—Wasser (9 : 1) entsteht bei geringer $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Konzentration ($2,5 \cdot 10^{-5}$ Mol/l) überwiegend Carbazol, während bei höherer $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Konzentration ($5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l) das cyclische Dimere erhalten wird⁴.

Wir haben die Bildung des cyclischen Dimeren in Gegenwart von Quecksilber(II)-cyanid in Acetonitril näher untersucht und gefunden, daß die Dimerisierung nicht elektrochemisch, sondern photochemisch erfolgt. Im Dunkeln bildet sich in Gegenwart von $\text{Hg}(\text{CN})_2$ — mit und ohne Strom — kein Dimeres. Außer mit $\text{Hg}(\text{CN})_2$ trat photochemische Dimerisierung auch in Gegenwart von Sauerstoff, von $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, das eine dem $\text{Hg}(\text{CN})_2$ vergleichbare Löslichkeit besitzt, und dem schwerlöslichen ($\sim 0,1$ g/100 ml) $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ ein. Eine große Zahl untersuchter Verbindungen erwies sich zum Teil als unwirksam [z. B. $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CrCl_2 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$], zum Teil verzögerten sie sogar die bei Gegenwart von Luftsauerstoff eintretende Dimerisierung [z. B. Hg_2Cl_2 , KCN , Ag_2SO_4 , AgNO_3 , $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, Ni-Oleat, Cu(II)-Benzoat, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$].

Im Dunkeln wird in keinem Fall ein Dimeres gebildet. Bestrahlt man eine Lösung von *NVC* in Acetonitril ohne Zusätze, so kommt es zu einer raschen Polymerisation, jedoch nicht zur Dimerisierung. Wählt man die Bedingung so, daß das Dimere entsteht, so wird die Polymerisation meist ganz unterdrückt. Die Zugabe kleiner Wassermengen hat keinen Einfluß auf die Dimerisierungsgeschwindigkeit.

Einige kinetische Messungen wurden am System Acetonitril— $\text{Hg}(\text{CN})_2$ unter Sauerstoffausschluß im Hochvakuum durchgeführt. In diesem System entstehen praktisch keine Nebenprodukte. Als Lichtquelle diente eine Philips Hg-Lampe 500 W (Typ S 7300 ZB/00 B 9).

Die Dimerisierung verläuft bis zu hohen Umsätzen nach erster Ordnung in bezug auf N-Vinylcarbazol (Tab. 1).

Auch die Variierung der Ausgangskonzentration des N-Vinylcarbazols ergibt unabhängig von der Ausgangskonzentration einen gleichen Dimerisierungsumsatz nach gleicher Reaktionsdauer, also ebenfalls eine erste Ordnung (Tab. 2).

Weniger einfach ist die Abhängigkeit von der Konzentration des Quecksilber(II)-cyanids. In Abwesenheit von $\text{Hg}(\text{CN})_2$ (und Sauerstoff)

³ C. E. H. Bawn, A. Ledwith und Yang-Lin, Chem. Ind. [London] 1965, 769.

⁴ S. McKinley, J. V. Crawford und Chi-Hua-Wang, J. Org. Chem. 31, 1963 (1966).

Tabelle 1. Dimerisationsumsatz in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer

$c_{\text{Hg}(\text{CN})_2} = 7,9 \cdot 10^{-2}$ Mol/l; $c_{\text{NVC}(t=0)} = 31 \cdot 10^{-2}$ Mol/l; 5 ml Lösung;
Temperatur: 25°C

Bestrahlungsdauer t (Min.)	Dimerisationsumsatz %	$\frac{1}{t} \log \frac{C_0}{C_t}$ Min. ⁻¹
5	20	0,020
10	33	0,017
15	52	0,021
30	69	0,017
45	83	0,017

Tabelle 2. Abhängigkeit des Dimerisationsumsatzes von der NVC-Konzentration

$c_{\text{Hg}(\text{CN})_2} = 7,9 \cdot 10^{-2}$ Mol/l; 5 ml Lösung; 15 Min. bestrahlt;
Temperatur: 25°C

NVC-Konzentration Mol/l	Dimerisationsumsatz %
$5,17 \cdot 10^{-2}$	54
$10,33 \cdot 10^{-2}$	48
$31,00 \cdot 10^{-2}$	51
$51,70 \cdot 10^{-2}$	49

tritt bei Belichtung Polymerisation ein. In einem System mit 0,2 Mol/l NVC tritt unterhalb einer Konzentration von etwa $4 \cdot 10^{-2}$ Mol/l $\text{Hg}(\text{CN})_2$ bei Belichtung nebeneinander Polymerisation und Dimerisierung ein, und zwar überwiegt mit steigender $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Konzentration die Dimerisierung immer stärker, bis sie bei $4 \cdot 10^{-2}$ Mol/l praktisch allein vorhanden ist. Eine weitere Erhöhung der $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Konzentration liefert keine Erhöhung der Dimerisierungsgeschwindigkeit.

Bei einigen Versuchen wurde die Lichtintensität durch Graufilter (Jena-Schott Typ Nb 4, Nb 9, Nb 11) um etwa das Hundertfache variiert. Dabei erwies sich die Dimerisierungsgeschwindigkeit mit guter Näherung als direkt proportional der Lichtintensität.

Die Messung des Absorptionsspektrums zeigte, daß in dem untersuchten Konzentrationsbereich der Zusatz von $\text{Hg}(\text{CN})_2$ keinen meßbaren Einfluß auf die Absorptionskurve des NVC hat. Offenbar greift das $\text{Hg}(\text{CN})_2$ erst in die Reaktion des angeregten NVC ein. Man kommt zu der Annahme, daß ein Stoff wie $\text{Hg}(\text{CN})_2$ oder Sauerstoff den Übergang

* C_0 : Konzentration des NVC am Reaktionsbeginn; C_t : Konzentration des NVC zur Zeit t .

des angeregten Singlettzustandes in den Tripletzustand fördert und dieser durch Reaktion mit einem weiteren *NVC*-Molekül das cyclische Dimere liefert.

Wenn man, wie es das Absorptionsspektrum des *NVC* nahelegt, eine fast vollständige Absorption des chemisch wirksamen Lichtes durch das *NVC* auch bei den niedersten verwendeten Konzentrationen annimmt, so stehen die kinetischen Befunde mit einem solchen Mechanismus im Einklang.

Für eine präparative Darstellung des cyclischen Dimeren empfiehlt sich folgendes Verfahren: Eine Lösung von N-Vinylcarbazol im Acetonitril (Löslichkeit etwa 10 g in 100 ml), die etwa 2 g $\text{Hg}(\text{CN})_2$ in 100 ml enthält, wird mit einer Quecksilberlampe bei Raumtemperatur bestrahlt. Mit einer Philips 500 W-Lampe wird nach 30 Min. in 70% Ausbeute 1,2-*trans*-(Dicarbazyl)-cyclobutan erhalten. Der größte Teil des gebildeten Dimeren kristallisiert aus der Lösung in Form von Nadeln aus; Schmp. nach Umkristallisieren aus n-Hexan: 193° C.

Schließlich wurden noch eine Reihe von Versuchen über den Einfluß von $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ auf die Cyclodimerisierung von *NVC* ausgeführt, über die schon Ergebnisse von *Bawn*³ und von *Wang*⁴ vorliegen.

Als Lösungsmittel wurden Acetonitril sowie Methanol (wäßrig und wasserfrei) verwendet. Das cyclische Dimere wurde nur bei Gegenwart von Luftsauerstoff und Lichteinstrahlung erhalten. In Acetonitril entsteht in Gegenwart von $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ bei Ausschluß von Licht und Sauerstoff als Hauptprodukt Carbazol. In methanolischer *NVC*-Lösung wird in Gegenwart von $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ und Sauerstoff bei völligem Lichtausschluß ein Gemisch von mindestens 3 schwer trennbaren Verbindungen gebildet, von denen mindestens eine eine Methoxy-Gruppe enthält. Der Schmelzpunkt des Gemisches liegt bei ca. 180—185° C, also in der Nähe des Schmelzpunktes des cyclischen Dimeren (193° C).