

NEUARTIGE DURCH BENZOPHENON PHOTOSENSIBILISIERTE
ADDITIONEN VON MALEINSÄUREANHYDRID AN BENZOL UND
ANDERE AROMATEN

Günther O.Schenck und Reinhard Steinmetz
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Abteilung Strahlenchemie, Mülheim-Ruhr

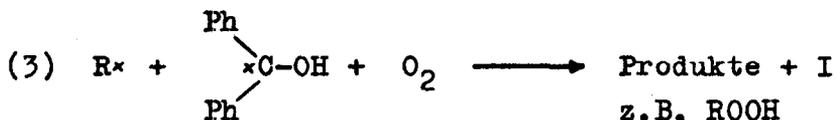
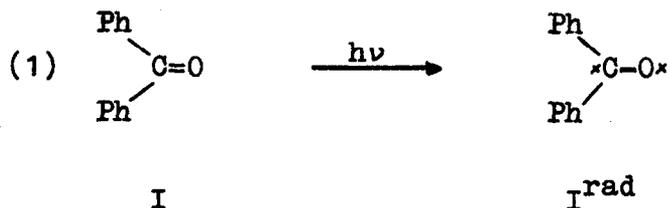
(Received 8 August 1960)

Im Jahre 1921 entdeckten W.D.Cohen und J.Böeseken¹ die durch Benzophenon (I) photosensibilisierte Autoxydation des Isopropanols (II). Sie folgt dem Bäckström'schen Prinzip² der primär dehydrierend photosensibilisierten Autoxydation. Nach photochemischer Initiation (1) wirkt der biradikalisch angeregte Sensibilisator I^{rad} entsprechend (2) primär auf die oxydablen Verbindungen RH wie II univalent dehydrierend ein. Anschließend reagiert O_2 mit den nach (2) entstandenen Radikalen summarisch nach (3) unter Bildung der Produkte und Regeneration des Sensibilisators. Die RH (Kohlen-

¹ J.Böeseken, Rec.trav.chim. 40, 433 (1921).

² H.L.J.Bäckström, The Svedberg 1884, 30.8., (festskrift) (1944); Naturwiss. 22, 170 (1934).
Z.physik.Chem. B_25, 99 (1934).

wasserstoffe, Aldehyde, Alkohole, Äther) gehen so durch substituierende Addition von O_2 in ROOH über, z.B. II in Isopropanol-2-hydroperoxyd³, Tetrahydrofuran in Tetrahydrofuranhydroperoxyd⁴.

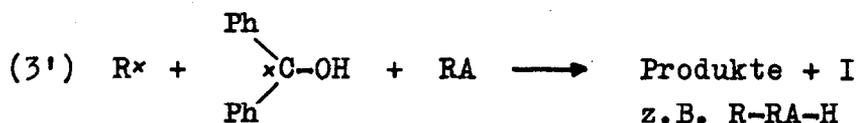


Das für die durch Benzophenon photosensibilisierte Autoxydation geläufige Prinzip der primär dehydrierenden Sensibilisation zeigte sich im Austausch von O_2 gegen andere Radikalakzeptoren RA

³ G.O.Schenck und H.-D.Becker, Angew.Chem. 70, 504 (1958).

⁴ H.-D.Becker, Dissertation Göttingen, 1959.

als vielfach variationsfähig (RA : Olefin⁵ und Acetylderivate⁶, Azodicarbonsäureester⁷, Chinone, chinoide Farbstoffe, SO₂, NO, DPPH, Jod etc.⁵). Die RA werden meistens an die RH substituierend addiert zu R-RA-H.



Für die Bildung der Produkte ist erforderlich, daß mindestens eines der in der photochemischen Reaktionssequenz auftretenden Monoradikale, z.B. ein Semipinakonradikal, an ein RA unter Bildung eines weiteren Radikals addiert wird, was die summarische Produktbildung (3') einleitet. So erfolgt bei dem durch Benzophenon photosensibilisierten Ausbleichen von Methylblau oder Rose Bengale in Isopropanol eine Addition eines Semipinakonradikals an das chinoide System des Farbstoffs⁸.

⁵ G.O.Schenck, Angew.Chem. 69, 579 (1957).

⁶ aus der einzureichenden Dissertation von R.Steinmetz.

⁷ H.Formanek, Diplomarbeit Göttingen, 1958.

⁸ G.Koltzenburg, Dissertation Göttingen, 1955.

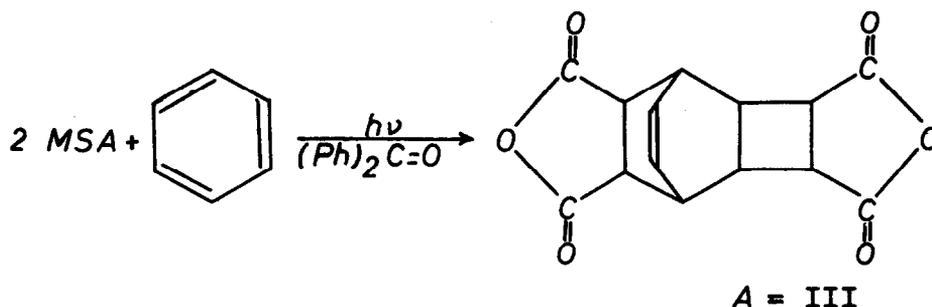
Malein- und Fumarsäure sowie ihre Ester und Halbestere erwiesen sich der durch Benzophenon photosensibilisierten substituierenden Addition an Isopropanol zu Terebinsäure⁹ bzw. Terebinsäurederivaten leicht zugänglich. Dies war jedoch bei Maleinsäureanhydrid (MSA) nicht der Fall.

Zur Klärung der Sonderstellung des MSA versuchten wir, dieses an o-Xylol in den Methylgruppen substituierend anzulagern. Als Strahlenquelle diente eine wassergekühlte Tauchlampe aus Glas, ausgerüstet mit einem Quecksilberhochdruckbrenner von 125 Watt. Überraschend glatt bildete sich im Verlauf weniger Stunden ein bereits bei der Belichtung auskristallisierendes Produkt $C_{16}H_{14}O_6$ (C). Dieses erwies sich als 1:2-Addukt von o-Xylol und MSA und zeigte weder chemisch noch spektroskopisch irgendwelche aromatischen Eigenschaften. Statt der erwarteten substituierenden Addition hatte zweimal eine reine Addition von MSA an die Doppelbindungen des Benzolrings stattgefunden.

Die neuartige durch Benzophenon photosensibilisierte Addition von MSA an das aromatische System ließ sich sofort auch auf Toluol (Addukt B), Chlorbenzol (Addukt D) und Benzol (Addukt A) übertragen.

⁹ G.O.Schenck, G.Koltzenburg und H.Großmann, Angew.Chem. 69, 177 (1957).

In jedem Falle werden zwei MSA pro Benzolring addiert. Die entstehenden Dianhydride und deren Tetramethylester sind spektroskopisch nicht aromatisch. Die IR-Spektren zeigen unter sich erstaunliche Übereinstimmung, was für einen jeweils gleichen Gerüsttyp spricht.



Die Addukte A,B,C und D ließen sich auch durch direkte UV-Bestrahlung der Komponenten ohne Sensibilisator gewinnen, doch geschieht die photosensibilisierte Addition glatter und wesentlich schneller. Das aus Benzol + 2 MSA erhaltene Addukt A erwies sich als identisch mit dem nach H.J.F.Angus und D.Bryce-Smith¹⁰ durch direkte Bestrahlung der Komponenten dargestellten Verbindung III.

¹⁰ H.J.F.Angus und D.Bryce-Smith,
Proc.chem.Soc. 1959, 326.

Aromaten	Addukt	Fp.der 2:1 Addukte	Fp.der Tetramethyl- ester
Benzol	A	350-355° (Zers.)	135° Lit. ¹⁰ : 134°
Toluol	B	250-270° (Zers.) (infolge Iso- merengemisch.)	a) 105-107° b) 163-165°
o-Xylol	C	280° (Zers.)	167°
Chlor- benzol	D	260° (Zers.)	--

Zum Mechanismus:

a) unsensibilisierte Addition

Bei UV-Bestrahlung durch Quarz oder Glas sind jeweils nur die von (gelöstem oder im Aromatenkomplex¹¹ vorliegendem) MSA absorbierten Quanten ($\lambda < 334$ nm) wirksam. Keine Adduktbildung bei Röntgenbestrahlung.

¹¹ L.J.Andrews und R.M.Keefer,
J.Amer.Chem.Soc. 75, 3776 (1953).

b) sensibilisierte Addition

Die photochemische Reaktionssequenz der nicht substituierenden Addition von MSA an Doppelbindungen enthält keine monoradikalischen Zwischenprodukte. Die Wirkung des Sensibilisators beruht hier darauf, daß der in (1) photochemisch angeregte Sens (im ersten angeregten Singulettzustand oder teilweise auch im Triplettzustand) entsprechend (2^+) mit dem gelöst oder im Komplex¹¹ vorliegenden MSA reagiert. Die auf (2^+) folgenden Reaktionen sind im einzelnen noch ungeklärt.



(2^+) erfolgt als Übertragung von Elektronenanregungsenergie oder (energetisch günstiger) unter Bildung eines kurzlebigen besonders reaktiven Additionsproduktes $I \cdots \text{MSA}^{\text{rad}}$. I sensibilisiert auch die cis-trans-Isomerisierung von Maleinsäure in Fumarsäure¹² in einem verwandten Mechanismus.

¹² H.Großmann, Dissertation Göttingen, 1959.

Die photosensibilisierte Addition von MSA an Benzol wird durch Isopropanol nicht merklich gestört! Die Dehydrierung des Isopropanols in (2) wird durch MSA in dem viel wirksameren Konkurrenzprozess (2⁺) selbst bei einem Molverhältnis von 10 Isopropanol zu 1 MSA noch praktisch völlig gehemmt.

Beispiel:

10 g MSA + 2 g Benzophenon in 150 ml Benzol werden wie angegeben mit dem Brenner Philips HPK 125 W unter Argonatmosphäre bestrahlt. Nach 3 Std. 1,5 g Addukt, Fp. 350-355° C; unsensibilisiert nach 3 Std. 0,3 g Addukt.