

PHOTOCHEMISCHE CARBOCYCLOPOLYMERISATIONEN VON DUROCHINON
MIT OLEFINEN

G.O. Schenck, I. Hartmann und W. Metzner⁺)

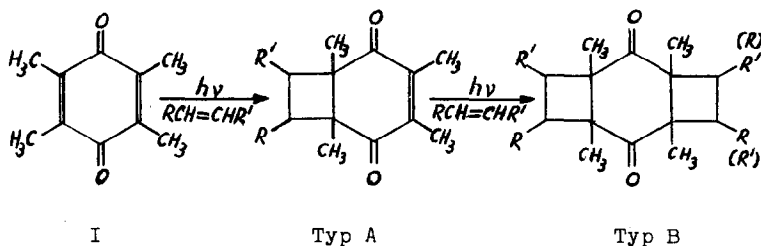
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abt. Strahlenchemie,
Mülheim-Ruhr

(Received 22 December 1964)

Die photochemische Bildung von C_4 -Cycloaddukten aus p-Chinonen (Chloranil) und ungesättigten Verbindungen (Acenaphthylen, Stilben und Styrol) wurde erstmals 1960 von G.O.Schenck und G.Pfundt (1, 2, 3) beschrieben. Es entstehen dabei codimere (entsprechend Typ A) und cotrimere (entsprechend Typ B) Produkte. Die neue Reaktion ist in der präparativen Photochemie vielseitig anwendbar (4).

Die Photoaddition von Durochinon (I) an sehr verschiedenartige olefinische Verbindungen (5) führt ebenfalls zu Cyclobutanderivaten der Typen A und B (vgl. Tabelle) in Ausbeuten bis zu 80% d.Th. Eine Dehydrierung der Olefine trat hierbei nicht ein; eine Bildung von Oxetanen (6) oder höheren Copolymeren (7) wurde nicht beobachtet.

⁺) Arbeitsgruppe Institut für physikalische Chemie der Kernforschungsanlage Jülich des Landes Nordrhein-Westfalen, Abteilung Strahlenchemie



Zur Darstellung der Codimeren vom Typ A bzw. der Co-trimeren vom Typ B belichteten wir I und das jeweilige Olefin im entsprechenden molaren Verhältnis in Benzol oder Äther unter Argon mit einem Quecksilberhochdruckbrenner HPK 125 W durch Glas (wassergekühlte Tauchlampe (8)). Die 1:2-Addukte fielen z.T. schon während der Belichtung aus. Bei Verwendung des Olefins als Lösungsmittel entstanden die Cycloaddukte vom Typ A nach kurzen, die vom Typ B nach längeren Belichtungszeiten. Die Bestrahlung von I und Acenaphthylen ergab nur das 1:1-Addukt: das überschüssige Acenaphthylen dimerisierte zu den bekannten Cyclobuta-diacenaphthylenen (5).

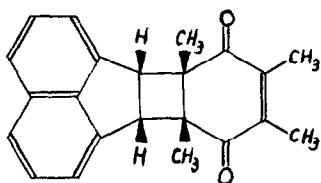
Die 1:2-Addukte XIa/b bzw. XII[†]) vom Typ B entstanden auch durch Belichtung der 1:1-Addukte III bzw. IV vom Typ A im entsprechenden Olefin. Bei der Bestrahlung ca. 10^{-4} molarer Lösungen von II in Benzol bzw. von III in Dioxan beobachteten wir spektroskopisch eine Rückspaltung. Im Gegensatz zu den Typ-B-Addukten des Chloranils (3) sind die Verbindungen vom Typ B aus Durochinon in Festsubstanz photostabil und bis zum Schmelzpunkt beständig.

[†]) Isomerenmisch. Nach NMR-Spektrum liegen zwei Vierringaddukte vom Typ B im Mengenverhältnis von ca. 1 : 2 (XIIa : XIIb) vor. XIIb konnte bisher nicht rein erhalten werden.

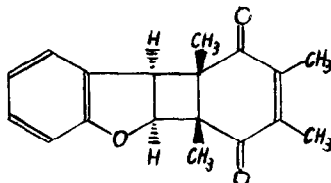
Durochinonaddukte

Olefin	Arenaph- thylen	Cumaron	Vinyl- acetat	Isobuty- len (10)	Inden	Styrol	trans-B- Methyl- styrol	Anethol	Isosafrol	Cumaron	Vinylacetat	Vinyl- ethyl- ether			
Addukt	II	III	IV	V	VI	VIIa	VIIb	VIII	IX	X	XIa	XIb	XII†	XIII	
Typ	A	A	A	A	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	
Pf [°C]	208-9	133-4	106-8	fl.	252-4	284- 286	157- 159	305-8	257-8	288-90	298- 300	265- 266	152-4	220	149- 151
$\nu_{C=O}$ (KBr) [cm ⁻¹]	1661	1662- 1678	1662- 1670	1660	1683	1686	1689	1683	1681	1681	1703	1706	1680- 1690	1695	1692
$\lambda_{max.}$ (CH ₂ Cl ₂) [nm]	292.9 280.9 256.4	374.5 (Sch.) 288.2	370.4 358.4 252.9	363.6 232.2- 248.1	312.5 275.9 268.8	320.5 312.5 266.0	315.5 265.3 259.1	316.5 267.4 261.8	313.5 284.1 276.2 233.1	288.2 231.5	289.5 282.1	290.3 283.7	314.0	311.5	296.7 243.9
$\lambda_{max.}$ (CH ₂ Cl ₂) log ϵ	3.78 3.78 3.86	2.29 3.53 3.53	1.91 1.92 4.17	1.03 4.06	2.40 3.51 3.49	2.16 2.16 2.60	2.11 2.68 2.85	2.22 2.67 2.81	2.38 3.51 3.58	4.02 4.07	3.89 3.91	3.91	3.91 1.83	1.83	2.30 4.27

Die chemischen und spektroskopischen (IR, UV und NMR) Eigenschaften der neuen Addukte entsprechen den angegebenen Strukturen. In den NMR-Spektren der 1:1-Addukte III, IV und V liegen die Protonensignale der Methylgruppen an der Doppelbindung im erwarteten Bereich zwischen 2.0 und 2.1 δ , im Spektrum von II jedoch bei 1.7 δ . Diese Verschiebung zu höheren Feldstärken bei II läßt sich mit der abschirmenden Wirkung des aromatischen Systems auf die oberhalb seiner Ebene liegenden Methylprotonen erklären (9). Wir nehmen deshalb für II cis- und für III trans-Konfiguration an. Die sterische Zuordnung für IV und die 1:2-Addukte ist noch offen.



II



III

Mit der Ausweitung der verschiedenen Typen von photochemischen Cyclopolymerisationsreaktionen sind wir beschäftigt.

Literaturverzeichnis

- (1) G.O.Schenck, Z. Elektrochem. 64, 997 (1960)
- (2) G.Pfundt, Diplomarbeit, Univ. Göttingen 1958
- (3) G.Pfundt, Dissertation, Univ. Göttingen 1962
- (4) D. Bryce-Smith and A.Gilbert,
Tetrahedron Letters [London] 1964, 3471
- (5) I.Hartmann, Dissertation, Univ. Göttingen, unveröffentl.
- (6) D.Bryce-Smith and A.Gilbert,
Proc. Chem. Soc. [London] 1964, 87
- (7) D.Bryce-Smith and A.Gilbert,
J. Chem. Soc. [London] 1964, 2428
- (8) G.O.Schenck, Dechema-Monographien 24, 105 (1955)
- (9) L.M.Jackman, Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry, S. 126, Pergamon Press, Oxford (1962)
- (10) G.O.Schenck und K.Kraft, unveröffentlicht