

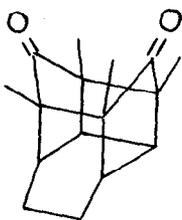
PHOTOCHEMISCHE CARBOCYCLOPOLYMERISATIONEN VON DUROCHINON
MIT DIENEN

G. Koltzenburg, K. Kraft und G.O. Schenck

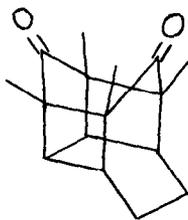
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abt. Strahlenchemie,
Mülheim-Ruhr

(Received 22 December 1964)

Als erstes Produkt einer gemischten photochemischen Carbo-cyclo-dimerisation beschrieben wir 1955 (1) ein 1:1-Addukt aus Durochinon (I) und Cyclonexa-1,3-dien, für das wir (2) die Formel II mit nur einem Cyclobutanring diskutierten (3). Die eingehende Konstitutionsermittlung (4) ergab nun die neuartige Käfigstruktur III mit zwei Cyclobutanringen.



II



III

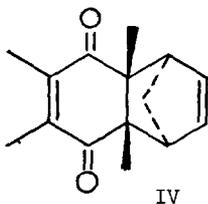
Fp = 97°C

37% d.Th.

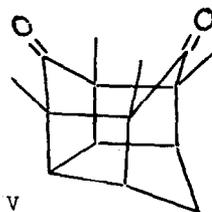
$\nu_{C=O} = 1735 \text{ cm}^{-1}$ und
 1690 cm^{-1} +)

+) Alle IR-Spektren wurden in KBr gemessen.

I reagiert photochemisch⁺⁾ auch mit anderen Dienen unter Bildung von carbocyclischen (5) Copolymeren verschiedener Typen. Aus I und Cyclopentadien erhielten wir so unter anderem das Addukt IV mit exo-Diels-Alder-Struktur und ein gesättigtes Diketon mit der Käfigstruktur V.

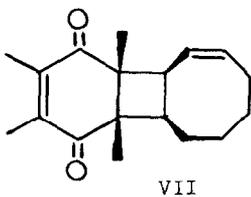


Fp = 85°C, 33% d.Th.
 $\nu_{\text{C=O}} = 1670 \text{ cm}^{-1}$

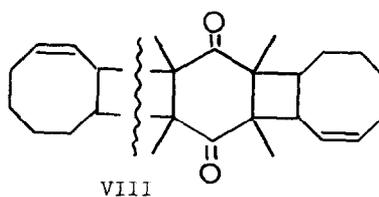


Fp = 115°C, 15% d.Th.
 $\nu_{\text{C=O}} = 1735 \text{ u. } 1700 \text{ cm}^{-1}$

Mit Pd/H₂ oder mit Ketonreagenzien reagierte V praktisch nur mit der Ketogruppe am Fünfring: Ketol, Fp = 170-175°C, $\nu_{\text{C=O}} = 1678 \text{ cm}^{-1}$, Mono-2.4-dinitrophenylhydrazon, Fp = 223-249°C (Zers.), $\nu_{\text{C=O}} = 1702 \text{ cm}^{-1}$. I und Cycloocta-1.3-dien (VI) vereinigten sich in Ausbeuten über 90% d.Th. zum Carbocyclodimeren VII und einem Carbocyclotrimerengemisch VIII.



Fp=71-73°C, $\nu_{\text{C=O}}=1655 \text{ cm}^{-1}$

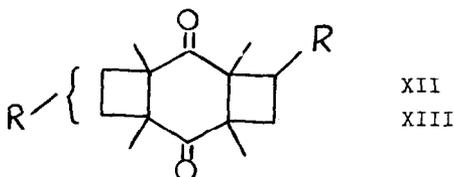


Fp=173-175°C, $\nu_{\text{C=O}}=1679 \text{ cm}^{-1}$

^{+) Die Bestrahlungen erfolgten mittels Hg-Hochdruckbrennern in Solidexglas-Apparaturen bei Temperaturen zwischen +20 und -80°C unter Argon in Äther mit den Dienen im Überschuß; chromatographische Aufarbeitung.}

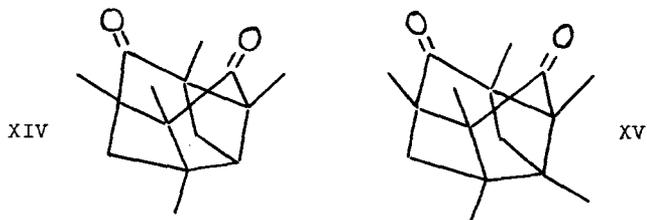
Der Anteil von VIII an den Photoprodukten ließ sich durch Erhöhen der Konzentration von VI vergrößern. VI und VII cycloaddierten auch in Abwesenheit von Durochinon photochemisch zu VIII.

Buta-1.3-dien (IX), 2-Methylbuta-1.3-dien (X), 2.3-Dimethylbuta-1.3-dien (XI) bzw. Penta-1.3-dien und I lieferten durch Belichten ebenfalls Copolymere. Aus den Reaktionsprodukten von I und IX bzw. I und X isolierten wir die 1:2-Addukte XII bzw. XIII; beide ließen sich mit Pd/H₂ in gesättigte Diketone verwandeln, addierten jedoch kein Brom in Chloroform oder Eisessig. Aus I und X und aus I und XI entstanden ferner gesättigte 1:1-Addukte, deren Eigenschaften am besten durch die tetracyclischen Strukturen XIV bzw. XV wiedergegeben werden.



XII : R = $-\text{CH}=\text{CH}_2$, Fp=111-113°C, $\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1685 \text{ cm}^{-1}$

XIII: R = $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, Fp=185-188°C, $\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1680 \text{ cm}^{-1}$



XIV : Fp = 118°C, $\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1695 \text{ bis } 1715 \text{ cm}^{-1}$

XV : Fp = 152°C, $\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1695 \text{ und } 1725 \text{ cm}^{-1}$

UV-, NMR- und Massenspektren, Analysen, Molekulargewichte und chemische Reaktionsweisen der neuen Substanzen stützen die angegebenen Strukturen.

Bei den Photoreaktionen trat die zuerst beim α -Phellandren beobachtete photosensibilisierte Dimerisation der Diene (6, 7) insbesondere bei hohen Dienkonzentrationen stark in Erscheinung. Unsere ungesättigten 1:1-Addukte an I erwiesen sich hierfür als wirkungsvolle Sensibilisatoren. Bei Einstrahlung von Licht mit $\lambda > 416 \text{ m}\mu$, das nur von I absorbiert wird, fand noch Adduktbildung statt, doch unterblieb die Photodimerisation der Diene.

Durch Belichten von I und Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien in Benzol bildete sich ein 1:1-Addukt, $F_p = 198-200^\circ\text{C}$.

Völlig anders als Cyclohexa-1,3-dien verhielt sich Cyclohexa-1,4-dien (XVI). Beim Belichten einer Lösung von 10^{-1} Mol/l I und 1.2 Mol/l XVI in Cyclohexan bei 14°C beobachteten wir die Bildung von 100% d.Th. Durohydrochinon und Benzol.

Literaturverzeichnis

- (1) G. Koltzenburg, Dissertation, Göttingen 1955
G.O. Schenck, Z.Elektrochem. 64, 997 (1960)
- (2) G.O. Schenck, Plenary Lecture, July 7, 1961, preprint Fifth Intern. Symp. Free Radicals, Uppsala, July 6-7, 1961. Nachtrag und Nachdruck Arbeitsgemeinschaft für Forschung NRW, Heft 120 (1963)
- (3) Analoge Verbindungen wurden durch Photocyclisierung von Diels-Alder-Addukten aus p-Benzochinon und cyclischen Dienen erhalten:
R.C. Cookson, E. Crundwell and J. Hudec, Chem. and Ind. 1958, 1003
R.C. Cookson, E. Crundwell, R.R. Hill and J. Hudec, J.Chem.Soc. [London] 1964, 3062

- (4) G. Koltzenburg, K. Kraft und G.O. Schenck,
Publikation in Vorbereitung
- (5) Vor kurzem beschrieben J.A. Barltrop and B. Hesp,
Proc.Chem.Soc. [London] 1964, 195, die photochemische
Addition von p-Benzochinon an 2.3-Dimethylbuta-1.3-dien
über eine Carbonylgruppe des Chinons zu einem Spiro-
Dihydropyran.
- (6) G.O. Schenck und R. Wolgast, unveröffentlicht,
zitiert in (2) und in
G.O. Schenck und R. Steinmetz,
Bull.Soc.Chim.Belg. 71, 781 (1962)
- (7) Zur photosensibilisierten Diendimerisation vgl. ferner:
G.O. Schenck et al., Angew. Chem. 73, 764 (1961)
G.O. Schenck, S.-P. Mannsfeld, G. Schomburg und
C.H. Krauch, Z. Naturforsch. 19b, 18 (1964)
G.S. Hammond, N.J. Turro and A. Fischer,
J. Amer. Chem. Soc. 83, 4674 (1961)
D.J. Trecker, R.L. Brandon and J.P. Henry,
Chem. and Ind. 1963, 652