

Photochemische Reaktionen von Aromaten mit Dienen:
Cycloaddukte von Benzol und einigen seiner Derivate an Isopren
und von Benzol an Butadien.

G. Koltzenburg und K. Kraft

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abteilung Strahlenchemie,
Direktor: Prof. Dr. G. O. Schenck, Mülheim a. d. Ruhr

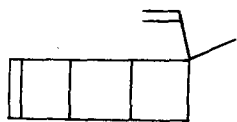
(Received 22 November 1965)

Photochemische Cycloadditionen von konjugierten Dienen an Aromaten sind unseres Wissens in der Literatur noch nicht beschrieben worden¹⁾

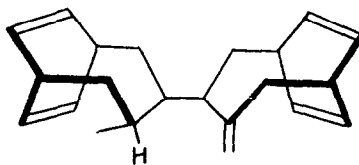
Wir fanden, daß sich Benzol, Toluol, die Xylole, Hexafluorbenzol und 1.2.4.5-Tetrafluorbenzol photochemisch in guten Ausbeuten an Isopren addieren. Dabei entstehen Gemische zahlreicher co-oligomerer Substanzen.

Daraus haben wir bisher in einigen Fällen 1:1-Addukte, in allen Fällen jedoch 2:2-Addukte isoliert, die meistens als Hauptprodukte und in kristalliner Form auftraten; vgl. Tabelle 1, mit einem Verfahrensbeispiel.

Nach Belichtung einer Lösung von Isopren in Benzol gewannen wir ein Gemisch zweier stereoisomerer 1:1-Addukte, vermutlich der Struktur I, sowie ein einheitliches 2:2-Addukt, dessen physikalische Eigenschaften und chemische Reaktionen mit der Struktur II in Einklang stehen.



I



II

Tabelle 1
Cotetramere aus zwei Molekülen Isopren und zwei Molekülen eines Aromaten

Aromat	Cotetra- meres	Fp. (°C)	Ausbeute (% d. Th.)	**) IR-banden (KBr)	***)	
					>C=CH_2	C=C
Benzol	II	164-68	46	3060, 1775, 1635, 890 s.	1660 w	-CH=CH-, cis 765(CS ₂), 615(CS ₂ s) 775, 785, 620 s
C ₆ D ₆	Ila	168	47	3060, 1775, 1635, 885 s	1590 w	-CD=CD-, cis 555, 560 s
Toluol	III	132-38	21	3060, 1775, 1630, 885 s	1675 w	695-775 m 837, 845 s
o-Xylol	IV	150-70	30	3060, 1632, 890 s		755, 772 m 835, 850
p-Xylol	V	170-96	47	3060, 1775, 1635, 885 s	1660	
C ₆ F ₆	VI	238-71 > 210 subl.	30	3070, 1635, 865, 856	1740 s	-CF=CF-
C ₆ H ₆ F ₂	VII	230-41	10	3080, 1635, 915, 830	1688 s	-CF=CH-

*) II, Ila, III, IV und V schmelzen unter Umlagerung, VI und VII unter Polymerisation.

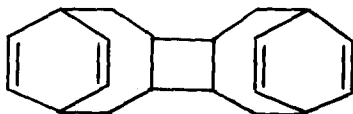
**) bez. auf verbrauchten Aromaten.

***) s = stark, m = mittel, w = schwach

Verfahrensbeispiel: 209 g p-Xylol und 84 g Isopren (unter Argon, 18°C) 36 h bestrahlt mittels Hg-Niederdruck-Tauchlampe, (100 Watt, Fa. Grantzel, Karlsruhe). Leichtflüchtige Anteile bei 50°/20 Torr abdestilliert. Rückstand (gelbes Öl, 17,6g) mit Methanol versetzt, auf -70° gekühlt und 8,3 g rohes V abfiltriert.

Die Verbindungen IIa, III, IV und V, vgl. Tabelle 1, besitzen das gleiche Ringsystem wie II.

Durch Belichten von Benzol/Butadien-Mischungen stellten wir, ebenfalls in guten Ausbeuten, ein 2:2-Addukt der Struktur VIII her.



VIII

Daneben beobachteten wir stets als Ergebnis photosensibilisierter Reaktionen die Bildung dimerer Diene²⁾. Ihr Anteil betrug z. B. im Falle Benzol/Isopren ca. 20 Gew. % und im Fall 1.2.4.5.-Tetrafluorbenzol/Isopren ca. 50 Gew. % der nach Abdestillieren der Reaktanten verbleibenden Reaktionsprodukte. In Gegenwart von Benzophenon- oder Benzil waren dimere Diene die einzigen Reaktionsprodukte²⁾.

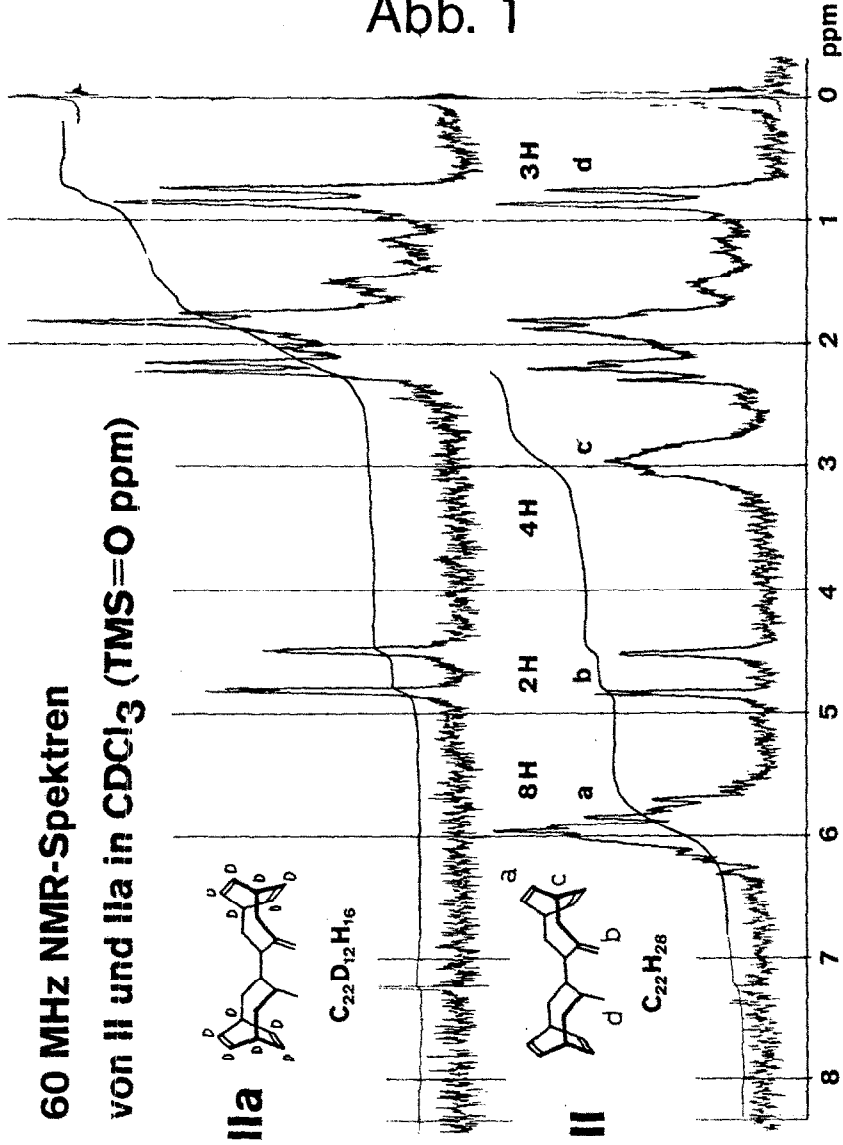
Ferner konnten wir in bisher allen Fällen gaschromatographisch Photoprodukte mit Retentionszeiten zwischen denen der dimeren Diene und denen der Cotetrameren nachweisen. In den Beispielen Benzol/Isopren und Benzol/Butadien handelt es sich dabei um jeweils mindestens 10 Verbindungen, die zumeist Co-Cyclooligomere darstellen.

Die neuen photochemischen Reaktionen erfordern die Absorption von Lichtquanten (2537 Å) durch die Aromaten.

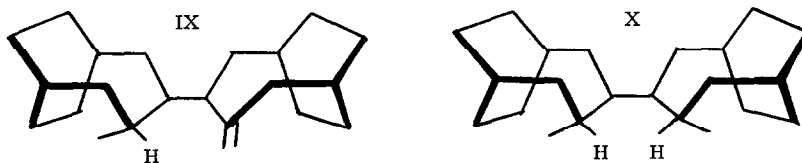
I entstand in 23% Ausbeute, bezogen auf umgesetztes Benzol ($K_p = 55^\circ$, $\nu(\text{HC}=\text{CH}) = 1595 \text{ cm}^{-1}$ (Film), $\nu(\text{Vinyl}) = 910, 1000 \text{ und } 1635 \text{ cm}^{-1}$). Ein Vergleich des NMR-Spektrums von I mit dem der analog aus C_6H_6 und Isopren erhaltenen Substanz Ia ($\nu(\text{DC}=\text{CD}) = 1550 \text{ cm}^{-1}$) zeigt, dass je zwei Protonen mit Signalen um 5.5, 2.6, und 1.6 ppm aus dem Benzol stammen und 3 Protonen einer Vinylgruppe mit Signalen um 6.0 und 4.9 ppm sowie die einer Methylgruppe mit Singulets bei 0.90 und 1.18 ppm vom Isopren herrühren.

Abb. 1

60 MHz NMR-Spektren
von II und IIIa in CDCl_3 (TMS=0 ppm)



II liess sich unter Aufnahme von 4 Äquivalenten H_2 katalytisch hydrieren. Dabei resultierte ein Kohlenwasserstoff $C_{22}H_{36}$ (IX, Fp. 166-70°) der nach IR- und NMR-Spektren die Gruppierung $>C=CH_2$ enthielt. Unter 100 atm H_2 -Druck überführten wir IX in den gesättigten Kohlenwasserstoff X.



Die 5 Doppelbindungen in II müssen aufgrund seines UV-Spektrums isoliert sein: Endabsorption bei $48\,500\text{ cm}^{-1}$, $\epsilon = 13\,400\text{ l}\cdot\text{Mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, (in Hexan).

Abb. 1 zeigt die NMR-Spektren von II und einer Verbindung IIa, $C_{22}D_{12}H_{16}$, die aus C_6D_6 und Isopren gewonnen wurde. Man entnimmt daraus die Verknüpfung der Benzolmolekeln über para-Stellungen mit den Isoprenmolekülen: aus 12 H-Atomen vom Benzol sind 8 olefinische mit Signalen bei a und 4 tertiäre allylständige mit Signalen bei c geworden.

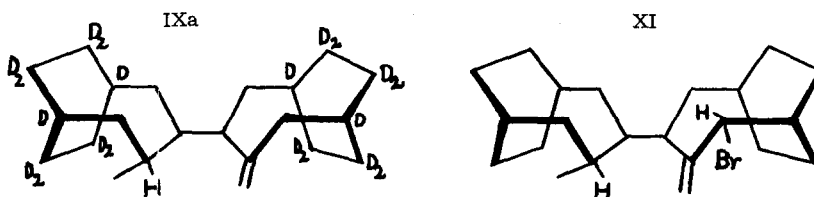
Von zwei Isoprenmolekeln erscheint eine Methylengruppe als Signal bei b und eine Methylgruppe in einer CH_3 -CH-Gruppierung bei d ($J = 7.2\text{ Hz}$). Da auch IIa diese Gruppe enthält, jedoch keine CH_3 -CD-Gruppe, dürften die beiden Molekülhälften der Cotetrameren über Isoprenbestandteile verknüpft sein.

Bei der Hydrierung von IX zu X wird aus der Methylengruppe eine zweite CH_3 -CH-Gruppierung, deren Methylprotonen-Dublett (o. 99 ppm, $J = 7.2\text{ Hz}$) mit dem bereits vorhandenen zusammenfällt.

Die Methylendoppelbindung in II, IIa und IX ist offenbar sterisch stark gehindert: sie lässt sich schwer hydrieren und bleibt bei der Oxydation von II mit Benzopersäure erhalten. Bei der Bromierung von IX in CCl_4 wird sie kaum angegriffen; stattdessen entsteht ein Bromsubstitutionsprodukt $C_{22}H_{35}Br$ (XI), Fp. 112-35°. Das zu XI analoge Bromid XIa, Fp. 112-32°, stellten wir aus dem Kohlenwasserstoff $C_{22}D_{20}H_{16}$ (IXa), Fp. 160-67°, her, den wir durch katalytisches Deuterieren von IIa gewonnen hatten.

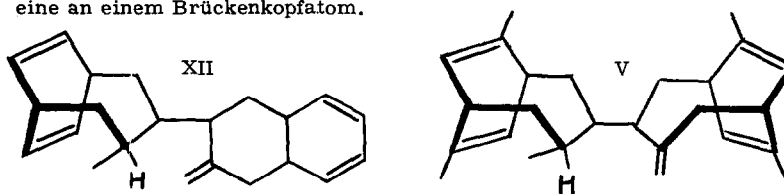
Aus den NMR-Spektren der Bromide entnehmen wir die Gruppierungen CH-CHBr-C=CH_2 bzw. CD-CHBr-C=CH_2 .

Protonendoppelresonanz-Experimente (100 MHz) an IXa liessen auf die Teilstrukturen $\text{CD-CH}_2\text{-(CH-CH}_3\text{)-CH}$ und $\text{-CD-CH}_2\text{-(C=CH}_2\text{)-CH}$ schliessen³⁾.



Bei mehrstündigem Erwärmen auf 130° lagert sich II in einen isomeren Kohlenwasserstoff XII um (Fp. $82-85^\circ$, UV-Maximum in Cyclonexan bei 38400 cm^{-1} , $\epsilon = 3400\text{ l}\cdot\text{Mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). Mit Maleinsäureanhydrid erhielten wir daraus ein Diels-Alder-Addukt vom Fp. $244-55^\circ$.

Die in Tab. 1 aufgeführten Cotetrameren III, IV und V sehen wir aufgrund ihrer spektroskopischen Daten und ihres chemischen Verhaltens bei der katalytischen Hydrierung, Epoxidation und thermischen Umlagerung als Strukturanaloga von II an. Die Methylgruppen von Toluol bzw. p-Xylol finden sich an Doppelbindungen wieder. Drei Methylgruppen von o-Xylol erscheinen im Addukt IV an Doppelbindungen, eine an einem Brückenkopfatom.



Das Cotetramere VI aus Hexafluorbenzol liefert beim Erwärmen ein Polymeres, das sich zu Fäden ziehen lässt. Die nähere Untersuchung von VI und VII steht noch aus.

Das Cotetramere VIII aus Benzol und Butadien sublimiert bei 195° . Die katalytische Hydrierung weist nur 4 Doppelbindungen aus. Die

Verknüpfung der Benzolmolekeln über para-Stellungen mit den 1.4-Positionen des Butadiens ergab sich durch Vergleiche der NMR- und IR-Spektren von VIII mit denen der aus C_6D_6 und Butadien hergestellten Substanz VIIIa sowie Vergleich mit den Spektren von II und IIa, z. B.:

HC = CH (cis) bzw. DC = CD (cis)

II: 3020, 1660, 620 cm^{-1} IIa: 2270, 1590, 560, 555 cm^{-1}

VIII: 3020, 1660, 610 cm^{-1} VIIIa: 2260, 1590, 550, 545 cm^{-1}

In orientierenden Versuchen setzten wir photochemisch tert.-Butylbenzol, DuroI, Anilin, Dimethylanilin, Chlorbenzol, Benzotrifluorid, Diphenyl, Furan, Naphthalin und Phenanthren mit Isopren um. Außer mit Isopren und Butadien ließ sich Benzol auch mit 2.3-Dimethylbutadien und Piperlylen zu Cocycloaddukten vereinigen.

Dankwort: Herrn Prof. Dr. G. O. Schenck danken wir herzlich für die großzügige Förderung dieser Untersuchungen.

Hinweise und Literatur:

- 1) Zur Photochemie konjugierter Diene vgl. z. B. W.G. Dauben, Chem. Weekblad 60, 381, (1964).
- 2) Zur photosensibilisierten Dimerisierung der Diene vgl. z.B. G. O. Schenck, Preprint Fifth Intern. Symp. Free Radicals, Uppsala, Plenary Lecture, July 7th, 1961. Nachtrag und Nachdruck Arbeitsgemeinschaft für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, Heft 120 (1963).
G. O. Schenck et al., Angew. Chem. 73, 764 (1961);
G. O. Schenck und R. Steinmetz, Bull. Soc. Chim. Belg. 71, 781 (1962);
G. S. Hammond, N. J. Turro und A. Fischer, J. Amer. Chem. Soc. 83, 4674 (1961);
D. J. Trecker, R. L. Brandon und J. P. Henry, Chem. and Ind. 1963, 652;
R. B. Cundall and P. A. Griffiths, Trans. Farad. Soc. 61, 1968 (1965).
- 3) Herrn Dr. Melera, Varian AG, Zürich und Herrn Prof. Dr. O. E. Polansky, Universität Wien, danken wir für die Diskussion dieser Spektren, Herrn Dr. Melera besonders für die Doppelresonanzexperimente.