

PHOTOCHEMISCHE REAKTIONEN DES BENZOCYCLOBUTEN-1.2-DIONS

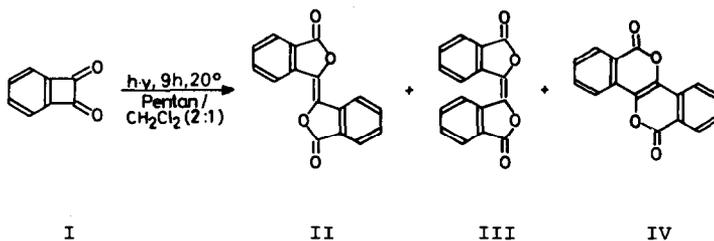
Heinz A. Staab und Junes Ipaktschi

Organisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg

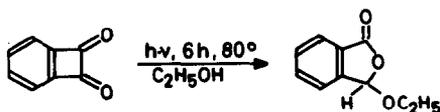
(Received 7 December 1965)

Die folgenden Ergebnisse der Untersuchung photochemischer Umsetzungen von Benzocyclobuten-1.2-dion (I, "Benzocyclobutadien-chinon" ¹⁾) zeigen, daß dieser Verbindung im Rahmen der Photochemie der 1.2-Diketone und ortho-Chinone eine sehr bemerkenswerte Sonderstellung zukommt.

Wurde I in 0.01- bis 0.02-molarer Lösung in n-Pentan/Methylenchlorid (2:1) 9 h bei 20°C mit einer Quecksilber-Hochdruck-Tauchlampe (Q 81-Original Hanau) bestrahlt, so ließ sich aus dem Reaktionsansatz in 25% Ausbeute trans-Biphthalyl (II) ²⁾ isolieren. Daneben wurde durch fraktionierte Kristallisation aus Eisessig in 5% Ausbeute ein schwerer lösliches Isomeres ³⁾ vom Schmp. 285-290°C erhalten, das bei längerem Erhitzen auf 200°C - wie IR-spektroskopisch verfolgt werden kann - quantitativ in II umgewandelt



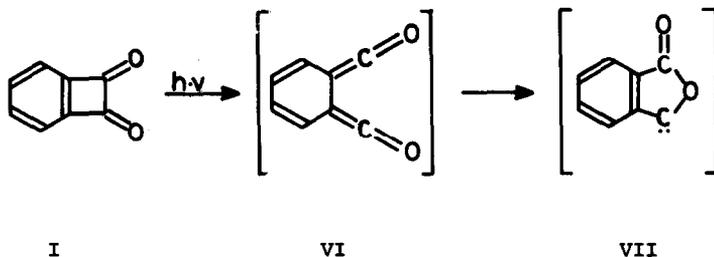
wird. Diese Umlagerung sowie IR- und UV-Spektren machen für diese Verbindung die Struktur eines cis-Biphthalyls (III) wahrscheinlich. Als drittes Dimeres wurde beim Bestrahlen von I in 4% Ausbeute eine Verbindung vom Schmp. 333°C erhalten, die sich als identisch mit der von M.P.Cava, D.R.Napier und R.J.Pohl ¹⁾ dargestellten Verbindung IV erwies. - Die Bestrahlung von I in siedendem Äthanol (6 h, 0.02-molare Lösung) ergab neben 4% IV in 39-proz. Ausbeute die Verbindung V. Phenetol wurde nicht erhalten, so daß sich bei dieser Reaktion wie auch bei allen übrigen photochemischen Umsetzungen von I keine photolytische Bildung von Dehydrobenzol nachweisen ließ ⁴⁾. V konnte durch 12-stündiges Erhitzen von I in Äthanol ohne Bestrahlung nicht erhalten werden; eine einfache thermische Reaktion von I mit Äthanol ist also auszuschließen ⁵⁾.



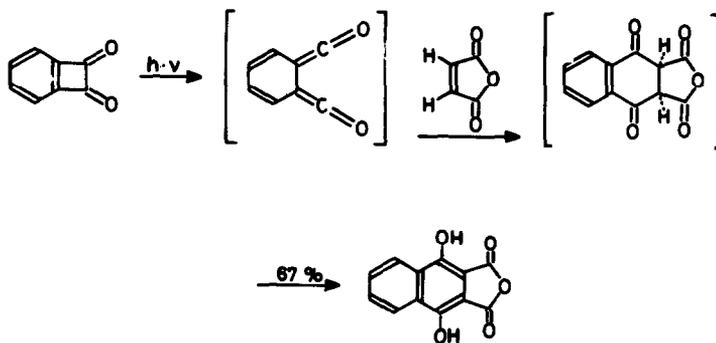
V

Die beschriebenen Reaktionen lassen sich mit der Annahme deuten, daß I primär in ein ortho-chinoides Bis-keten VI übergeht, von dem aus unter Rearomatisierung das Carben VII als zweite reaktive Zwischenstufe erreicht werden kann. Für diese Reaktionsfolge haben sich durch das Abfangen beider Zwischenstufen weitere Anhaltspunkte ergeben.

Als I in 0.02-molarer Lösung in Methylenchlorid/Cyclohexan

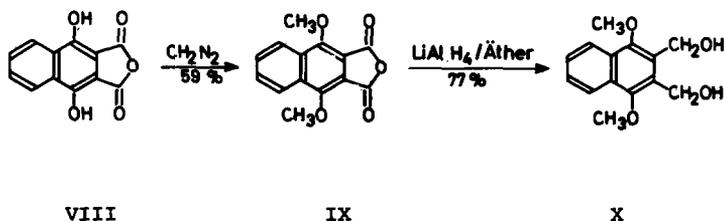


in Gegenwart von Maleinsäureanhydrid (Molverhältnis 1:2) 48 h bei 20°C bestrahlt wurde, ließ sich in 67% Ausbeute eine Verbindung vom Schmp. 280°C erhalten, die sich größtenteils schon während der Bestrahlung kristallin abschied. Analyse, Molgewicht (massenspektrometrisch: 230), IR-Spektrum ($\nu_{\text{CO}} = 1740$ und 1780 cm) und NMR-Spektrum (A_2B_2 -System, zentriert um $\tau = 1.84$) zeigen, daß 1.4-Dihydroxy-naphthalin-2.3-dicarbonsäureanhydrid (VIII) entstanden ist. Da Maleinsäureanhydrid ohne Bestrahlung mit I auch bei vielstündigem Erhitzen unter Rückfluß in Xylol nicht reagiert, wird angenommen, daß das photochemisch erzeugte Bis-keten mit Maleinsäureanhydrid ein Diels-Alder-Addukt bildet, das sich dann zu dem 1.4-Dihydroxynaphthalin-System VIII tautomerisiert:

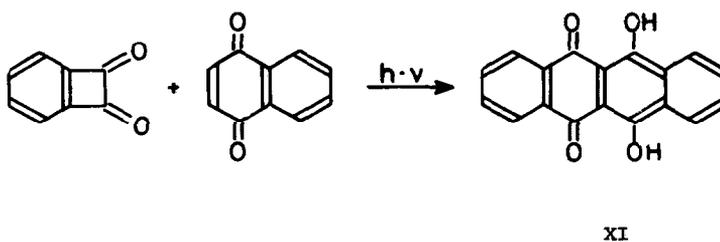


VIII

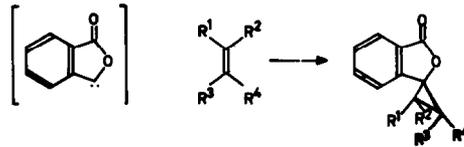
VIII gab mit Diazomethan eine Dimethoxy-Verbindung IX, die sich mit LiAlH_4 zum 1.4-Dimethoxy-2.3-bis-(hydroxymethyl)-naphthalin X (Schmp. $137-9^\circ\text{C}$) reduzieren ließ. Die Struktur dieser Verbindung ist durch Analyse, Massenspektren sowie IR- und NMR-spektroskopische Daten sichergestellt.



Ganz entsprechend wie mit Maleinsäureanhydrid wurde das Bis-keten VI auch beim Bestrahlen von I in Methylenchlorid/Cyclohexan (1:1) in Gegenwart von 1.4-Naphthochinon abgefangen, wobei 6.11-Dihydroxy-tetracen-5.12-chinon (XI) ⁶⁾ in 13% Ausbeute entstand. Interessanterweise wurde diese Verbindung auch bei der Bestrahlung von I in Gegenwart von Maleinsäureanhydrid unter den oben genannten Bedingungen neben dem Hauptprodukt VIII in 3% Ausbeute erhalten. Zur Erklärung dieses Befundes muß angenommen werden, daß VIII oder seine Vorstufe 1.4-Naphthochinon zu bilden vermag. Untersuchungen zur Klärung dieser Frage sind im Gange.



Zum Abfangen der Carben-Zwischenstufe wurde I in Gegenwart von überschüssigen Alkenen 20 bis 24 h bei 20°C bestrahlt. Mit Propen, Isobuten, Cyclohexen, Butadien und Äthylvinyläther wurden die in Tabelle 1 aufgeführten Produkte erhalten, für die Analysen und Molgewichte das Vorliegen von 1:1-Addukten aus I und den Olefinen beweisen. IR-Spektren ($\nu_{\text{CO}} = 1750\text{-}1760\text{/cm}$), UV-Absorptionen und NMR-Spektren sind mit der spiranartigen Lacton-Struktur XII



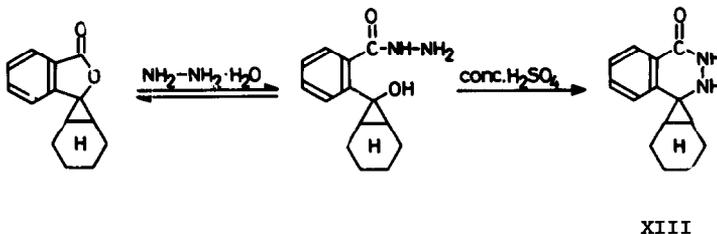
XII

XII	Schmp.	% Ausb.
a: $R^1=R^2=R^3=H$; $R^4=CH_3$	(Kp. 125°/0.01)	41
b: $R^1=R^2=H$; $R^3=R^4=CH_3$	68-69°	65
c: $R^1=R^3=H$; $R^2, R^4=(CH_2)_4$	67-68°	35
d: $R^1=R^2=R^3=H$; $R^4=CH=CH_2$	101-102°	54
e: $R^1=R^2=R^3=H$; $R^4=O-C_2H_5$	(Kp. 110°/0.01)	47

Tabelle 1

in Übereinstimmung. (Bei den beiden nicht-kristallinen Verbindungen XII a und e liegen nach dem Ergebnis der Dünnschicht-Chromatographie und der NMR-Spektren die in diesen Fällen möglichen

Stereoisomeren vor, die noch nicht rein isoliert wurden.) Auch einige chemische Umsetzungen, die mit dem Cyclohexen-Addukt XII c durchgeführt wurden, lassen sich mit der angenommenen Struktur vereinbaren. Die Reaktion mit Hydrazin-hydrat ergab ein Hydrazid, das beim Kochen in Benzol das Ausgangslakton zurückbildete, während mit konz. Schwefelsäure in 66% Ausbeute eine stabile Verbindung vom Schmp. 179-180°C erhalten wurde, deren Analyse, Molgewicht und Spektren für das Vorliegen des cyclischen Hydrazids XIII sprechen.



Bei der Bestrahlung von I in Gegenwart von Olefinen entstehen neben den Verbindungen XII stets auch die früher erwähnten I-Dimeren. Es konnten bisher keine Anhaltspunkte dafür gewonnen werden, daß I auch die Schönberg-Reaktion ⁷⁾ eingeht, die bei normalen 1.2-Dicarbonyl-Verbindungen (z.B. bei Benzil oder Phenanthrenchinon) zu Dioxenen führt. Eine entsprechende Reaktion wäre bei I besonders interessant, weil sie ein Benzocyclobutadien-Derivat ergeben würde.

Aus den bisherigen Ergebnissen der photochemischen Umsetzungen von I läßt sich schließen, daß bei der Bestrahlung von I primär ein durch die Ringspannung begünstigter Übergang in das Bis-keten VI stattfindet, das sich in Dien-Reaktionen abfangen läßt; bei Abwesenheit dienophiler Reaktionspartner lagert sich VI

unter Rearomatisierung in das Carben VII um, das durch seine Reaktion mit Alkenen nachzuweisen ist.

- 1) M.P.Cava, D.R.Napier und R.J.Pohl, J.Amer.Chem.Soc. 85, 2076 (1963).
- 2) P.Karrer, W.Wehrli, E.Biedermann und M.dalla Vedova, Helv. Chim.Acta 11, 233 (1928); F.Ramirez, H.Yamanaka und O.H.Basch, J.Amer.Chem.Soc. 83, 173 (1961).
- 3) Für alle in dieser Arbeit erwähnten Verbindungen ergaben Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen befriedigende Werte.
- 4) Über die pyrolytische Bildung von Dehydrobenzol aus I haben kürzlich R.F.C.Brown und R.K.Solly [Chem. and Ind. 1965, 1462] berichtet.
- 5) Vgl. hierzu aber die entsprechende Reaktion des Phenylcyclobuten-dions: F.B.Mallory und J.D.Roberts, J.Amer.Chem.Soc. 83, 393 (1961).
- 6) H.Raudnitz, Ber.dt.chem.Ges. 62, 509 (1929); siehe auch H.Brockmann und W.Müller, Chem.Ber. 92, 1164 (1959).
- 7) Vgl. A.Schönberg und A.Mustafa, Chem.Rev. 40, 181 (1947).