

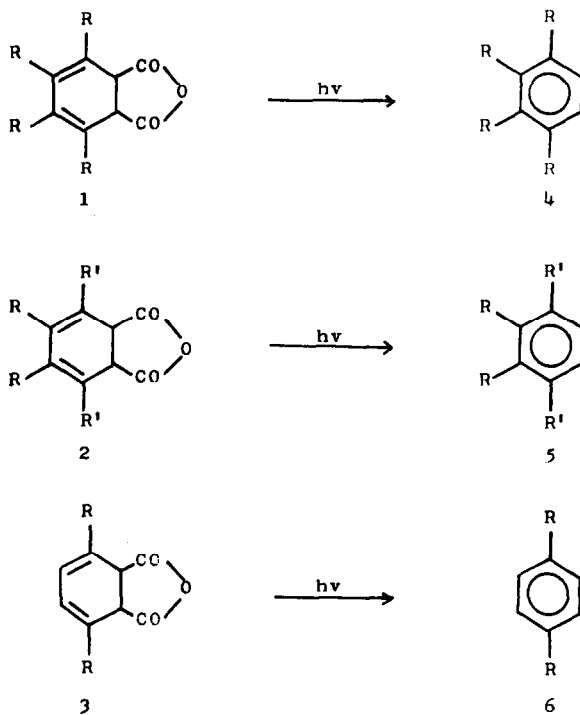
Zur Photochemie des Cyclohexadiens. V. ¹⁾
Fragmentierung von Cyclohexadien-(1.3)-dicarbonsäure-
(5.6)-anhydriden.

H. Prinzbach, R. Kitzing, E. Druckrey und H. Achenbach ²⁾
Laboratoire de chimie organique, Université de Lausanne

(Received 1 July 1966)

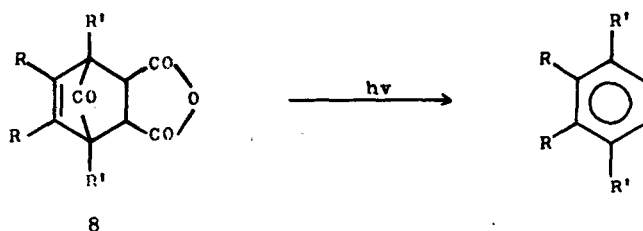
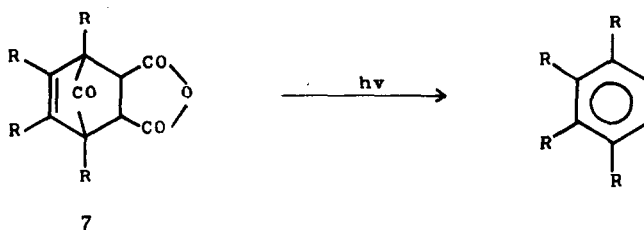
DEM lichtangeregten, monocyclischen Cyclohexadien-System stehen mehrere, schon verschiedentlich und ausführlich diskutierte ³⁾ Wege der i n t r a m o l e k u l a r e n Stabilisierung offen: Fragmentierung zu benzoiden Derivaten und Valenzisomerisierung zu bicyclischen oder offenkettigen Verbindungen. Dabei wird die Ringöffnung zu den entsprechenden Hexatrienen-(1.3.5) mit Abstand am häufigsten beobachtet. Dieser conrotierende Prozess lässt sich nach bisherigen Befunden ⁴⁾ durch eine Anhydridbrücke blockieren, offensichtlich zugunsten der Bildung von Bicyclo[2.2.0]hexen-Derivaten. Offen aber ist noch die Frage, inwieweit in diesem Falle durch Abänderung der Substitution bzw. Variation des Erregerlichtes nicht auch die anderen Wege der Valenzisomerisierung realisierbar werden.

Wir haben in diesem Zusammenhang das Verhalten der Anhydride 1⁵⁾, 2⁶⁾ und 3 bei der direkten Lichtanregung (Hanau Q 81 Lampe, Vycor-Filter, -10° C, ca. $3 \cdot 10^{-3}$ mol., entgaste ätherische Lösungen) untersucht.



In durchweg guten Ausbeuten (90 - 95%, 80 - 85% und 70 - 75%) tritt eine Fragmentierung unter Verlust von CO und CO₂ zu 4, 5 und 6 auf.

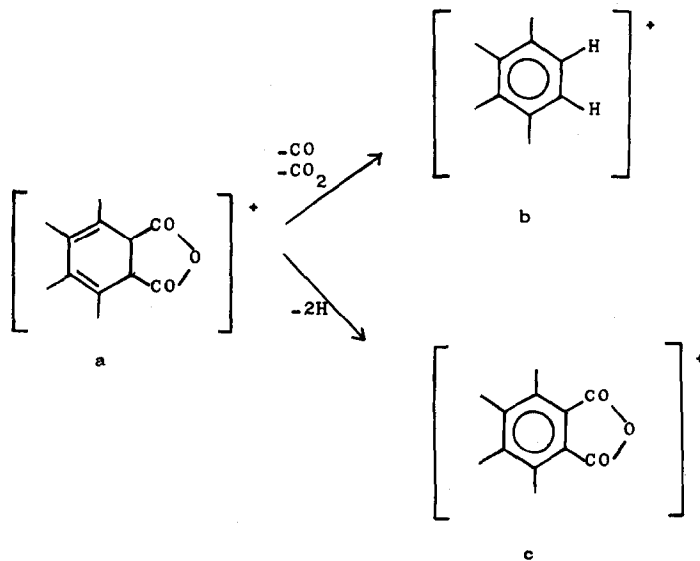
Daneben spielt die Dehydrierung zu den aromatischen Anhydriden - wenn überhaupt - nur eine sehr untergeordnete Rolle. Einem gleichartigen Zerfall unterliegen auch die Carbonylverbindungen 7 und 8, die Synthesestufen von 1 bzw. 2. Unter entsprechenden Photolysebedingungen werden Ausbeuten von 60 - 65% bzw. 80 - 85% erreicht.



Ungesichert ist noch die Natur der jeweils angeregten Spezies. Wird, unter Verwendung einer Filterlösung, lediglich Licht der Wellenlänge > 310 nm eingestrahlt, so findet die Eliminierung von $[C_2O_2]$ nicht statt.

Wir haben im Falle der Anhydride 1, 2 und 3 bislang keinen Hinweis für das Auftreten von Valenzisomeren gefunden; im Gegensatz zu den Mitteilungen von VAN TAMELEN und PAPPAS bzw. WARRENER und BREMNER, wonach die Valenzisomerisierung gegenüber der Fragmentierung deutlich den Vorzug hat bzw. zumindest konkurriert.

Unter Elektronenbeschuss im Massenspektrometer* zerfallen die Verbindungen 1, 2, 3, 7 und 8 zu Fragmenten, die weitgehend den Produkten der Photolyse entsprechen.



* Die Spektren wurden aufgenommen mit einem Atlas CH₄ Massenspektrometer (TO₄-Ionenquelle, Ofeneinsatz, Ionisierungsenergie 70 eV).

Die Massenspektren von 1, 2 und 3 sind charakterisiert durch starke Molekularpeaks (a); das Molekularion zerfällt bevorzugt unter Verlust von 72 ME. Dass hierbei im Massenspektrometer die Anhydridgruppierung als CO und CO₂ eliminiert wird, zeigen die starken Signale bei m/e 28 und m/e 44. Die aromatische Struktur des Ions (b) ('base peak') führt zum Auftreten vieler Fragmente mässiger Intensität und nicht ganzzahliger Massen im Bereich m/e $\frac{M - 72}{2}$. Mit nur geringer Intensität wird das gleichfalls benzoide M-2 -Ion (c) registriert; dabei kann nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden, dass dieses auf eine Verunreinigung des Cyclohexadienanhydrids durch den entsprechenden Aromaten zurückgeht.

Eine Abspaltung von nur einem Molekül Kohlenmonoxid aus der Anhydridgruppe, die man ausserdem im Spektrum des 3,6-Dimethylcyclohexadiens (2) beobachtet, ist bei den

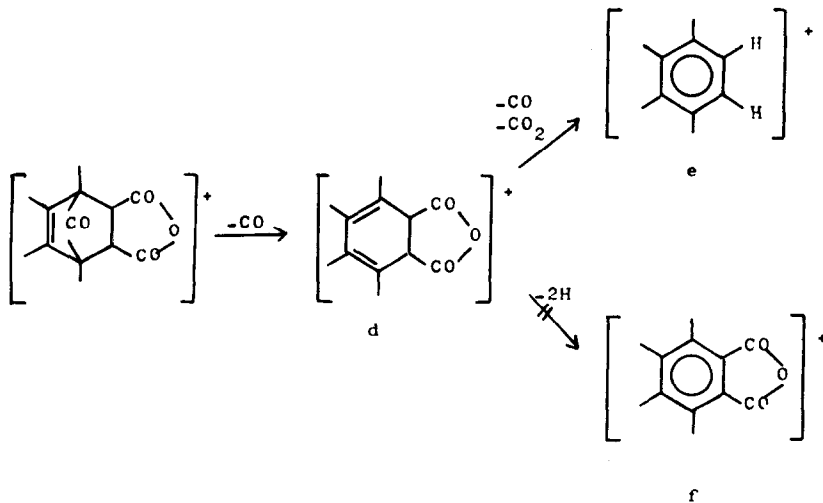
Verbindung / (m/e) :	M	M - 2	M - 28	M - 72	M - (28+72)
1	66	11	--	100	--
2	96	13	16	100	--
3	88	18	--	100	--

7	36	--	100	--	56
8	50	--	74	--	100

Intensität der wichtigsten Fragmente in Prozent des 'base peak'.

3,6-Diphenylcyclohexadienen (1) und (3) - vermutlich aus sterischen Gründen - nicht zu finden.

Erwartungsgemäss weichen die Massenspektren der Endoanhydride 7 und 8 nur in zwei Details von den Spektren der entsprechenden Cyclohexadiene-(1,3) ab. Das Molekularion spaltet zunächst CO ab (metastabile peaks bei m/e 427,6 bzw. 304,2). Das entstehende Cyclohexadienion (d) zerfällt dann sekundär durch Verlust der Anhydridgruppe zu (e). Eine Aromatisierung unter Abgabe von 2 Wasserstoffatomen zu (f) entsprechend dem M-2 -Fragment der Verbindungen 1, 2 und 3 tritt nicht auf.



Die Massenspektren der untersuchten Verbindungen sind von denen einfacher Cyclohexadiene-(1,3) verschieden ⁷⁾. Offensichtlich kann die Anhydridgruppe besonders leicht

unter Ausbildung eines aromatischen Systems eliminiert werden. Dieses Fragmentierungsverhalten steht in Analogie zum Phthalsäureanhydrid, das bei der Pyrolyse und bei Elektronenbeschuss unter Verlust der Anhydridgruppe zum Arin zerfällt ⁸⁾. Wie kürzlich gezeigt wurde, treten in analoger Reaktion entsprechende Arine auch als Hauptfragmente in den Massenspektren von Benzo-2,1,3-selen-diazolen auf ⁹⁾.

-
- 1) IV. Mitteilung: H. Prinzbach und E. Druckrey,
Tetrahedron Letters, 2959 (1965)
 - 2) Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i.Br.
 - 3) H. Prinzbach, H. Hagemann, J.H. Hartenstein und
R. Kitzing, Chem. Ber., 98, 2201 (1965)
 - 4) E.E. van Tamelen und S.P. Pappas, J. Amer. chem. Soc.,
85, 3297 (1963)
R.N. Warrenner und J.B. Bremner, Angew. Chem.,
78, 305 (1966)
 - 5) W. Dilthey, W. Schommer und O. Trösken,
Ber.dt. chem. Ges., 66, 1627 (1933)
 - 6) C.F.H. Allen, J. van Allen, J. Amer. chem. Soc.,
85, 3297 (1963)
 - 7) R.I. Reed, in McLafferty "Mass Spectrometry of Organic
Ions", Academic Press, N.Y. 1963, p. 664
 - 8) E.K. Fields und S. Meyerson, Chem. Commun., 474 (1965)
 - 9) N.P. Buu-Hof, P. Jacquignon und M. Mangane, Chem.
Commun., 624 (1965)