

PHOTOCHEMISCHE REAKTIONEN VON AROMATEN MIT KONJUGIERTEN DIENEN. II¹⁾.

NEUE ADDUKTE DES BENZOLS AN BUTADIEN-(1.3).

K. Kraft^{*)} und G. Koltzenburg

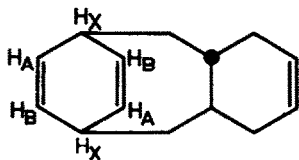
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abteilung Strahlenchemie
Mülheim-Ruhr

(Received in Germany 3 August 1967)

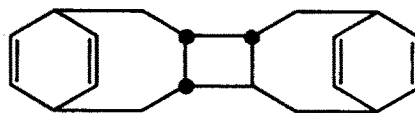
Bei UV-Bestrahlung (254 nm) von flüssigem Benzol in Gegenwart von Butadien-(1.3)^{**)} entstand das sehr reaktionsfähige Bicyclo[4.2.2]deca-trans-3-cis-7.9-trien (I). In thermischen Folgereaktionen addierte I sich zu 86 % an Butadien zum stabilen 1:2-Addukt II^{***)}, zu fast 9 % homodimerisierte es zu dem schon früher von uns beschriebenen kristallinen 2:2-Addukt¹⁾, dessen Konfiguration (III) wir inzwischen aufgeklärt haben, und zu 1 bzw. 4 % reagierte es zu weiteren 2:2-Addukten (A und B) noch unbekannter Struktur. Die Ausbeute^{****)} an II, III, A und B betrug insgesamt 65 % d.Th.



I



II



III

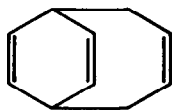
*) Arbeitsgruppe "Institut für Physikalische Chemie" der KFA Jülich am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung

***) Molverhältnis 10 : 1, 16°, Umsatz an Benzol ca. 0.1 %.

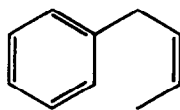
****) Aus der Struktur von II schließen wir auf die seines Vorläufers (I).

*****) Ausbeuten sind auf zu Addukten umgesetztes Benzol bezogen; sie wurden gaschromatographisch ermittelt: Perkin Elmer F7, 2 m Säule Typ 42 S 5.57, Siliconrubber SE 52 auf Chromosorb-G 2.5 %, FID, Temperaturprogramm 70-250°, 2.5°/min., Injektion 270°, Strömung 25 ml He pro Min. bei 100°.

35 % d.Th. der photochemischen Reaktionsprodukte aus Benzol stellten nach ihren gaschrom. Retentionszeiten 1:1-Addukte an Butadien dar; die Hauptkomponenten IV, V und VI (Isomerengemisch) *) (5, 3 und 17 % d.Th.) konnten wir durch destillative Vortrennung und anschließende präparative Gaschromatographie **) isolieren. Die restlichen 10 % d.Th. verteilten sich auf zwölf 1:1-Addukte (drei davon zus. 4 % und neun zus. 6 %).



IV



V



VI

Dimere des Butadiens entstanden zu weniger als 1 Gew.-Proz. bez. auf die gesamten Reaktionsprodukte.

Folgende Versuche beweisen die rein thermischen Reaktionsschritte in der Bildung von II, III, A und B: Man teilte eine bei -80° bestrahlte Mischung von Benzol, Butadien und n-Pentan (Molverhältnis 1:1:4.4) unter Beibehaltung der tiefen Temperatur in drei Teile. Den ersten Teil ließ man ohne Weiterbehandlung auf Raumtemperatur erwärmen. Zu dem zweiten fügte man eine geringe Menge auf -80° vorgekühltes Cyclopentadien. Aus dem dritten Teil wurde bei $-80^{\circ}/10^{-2}$ Torr das überschüssige Butadien entfernt, was annähernd quantitativ gelang, wenn man 90 % des n-Pentans mit abzog. Danach ließ man auch die beiden letzteren Teillösungen auf Zimmertemperatur erwärmen. Die anschließende gaschrom. Analyse zeigte, daß in der ersten Teillösung das Verhältnis der stabilen 1:1-Addukte zu den 1:2- und 2:2-Addukten ungefähr dem oben beschriebenen entsprach, während in der dritten Teillösung bei Abwesenheit von Butadien kein II, sondern stattdessen eine entsprechend größere Menge an 2:2-Addukten neben den stabilen

*) Im analyt. Gaschromatogramm (100 m Kapillarsäule, Polypropylenglykol, 92° , 1 ml He/min.) zeigten sich 3 Peaks: präparativ **) konnten wir nur die Substanz VIa, die dem Peak mit der kleinsten Retentionszeit entsprach, in reiner Form und die anderen als Gemisch isolieren.

**) Perkin Elmer F 21, 4.5 m Carbowax 20 M, 100° isotherm.

1:1-Addukten gebildet wurde. In der zweiten Teillösung reagierte das Cyclopentadien so schnell mit dem labilen I zu einem C_{15} -Addukt, daß weder 1:2- noch 2:2-addukte aus Benzol und Butadien entstanden.

Das Verhältnis der 2:2-Addukte III, A und B (nach abnehmender gaschrom. Retentionszeit geordnet) zueinander änderte sich mit der Reaktionstemperatur. Während III bei langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur eines bei -70° bestrahlten Ansatzes den Hauptanteil ausmacht, überwiegt B bei einer Bestrahlungstemperatur von 40° .

Die dienophilen Eigenschaften und die Dimerisierungstendenz von I finden sich nur etwas schwächer ausgeprägt wieder bei dem strukturell verwandten "labilen Cyclooctadien" von WILLSTÄTTER²⁾, dem cis-trans-Cyclooctadien-(1.5), dessen Reaktionsfähigkeit insbesondere ZIEGLER und Mitarbeiter³⁾ näher untersucht haben.

Die Bildung von I dürfte im Einklang mit den Regeln von HOFFMANN und WOODWARD⁴⁾ in einer synchronen elektrocyclischen Addition von angeregtem Benzol an s-trans-Butadien erfolgen.

Nach UV-Bestrahlungen von Benzol, Butadien und NO (Molverhältnis 10:1:1) erhielten wir nur wenig II und III, stattdessen als Hauptprodukt das all-cis-Trien IV neben den anderen stabilen 1:1-Addukten. Wir vermuten, daß NO das primär gebildete I zu IV isomerisiert hat.

Zur Strukturaufklärung der Addukte verglichen wir u.a.*) deren NMR-Spektren mit denen analoger Addukte, die wir aus C_6D_6 und C_4H_6 , C_6H_6 und C_4D_6 sowie C_6D_6 und $CD_2=CH-CH=CD_2$ hergestellt hatten.

Die trans-Verknüpfung des Cyclohexenringes an der Butano-Brücke von II folgt aus dem charakteristischen Aufspaltungsbild der olefinischen Protonen des Cyclohexadien-Ringes. Diese vier olefinischen Protonen sind paarweise ungleich abgeschirmt ($2 H_A$, $2 H_B$ bei 6.10 und 5.75 ppm) und koppeln untereinander mit ca. 9 Hz und mit den benachbarten Brückenkopfprotonen H_X (sym. um 2.85 ppm) mit ca. 6 Hz (vgl. Abb. 1).

*) Auch die IR-, UV- und Massenspektren sind in Einklang mit den angegebenen Strukturen.

Die sterischen Verhältnisse am Cyclobutanring von III ergaben sich aus dem NMR-Spektrum der analogen Verbindung IIIa (aus C_6D_6 und $CD_2=CH-CH=CD_2$).

In Abb. 2 erkennt man die vier ungleich abgeschirmten Cyclobutanprotonen.

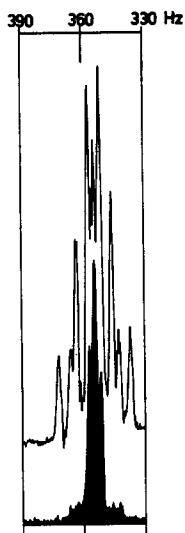


Abb. 1

60 MHz-NMR-Spektren (C_6D_6) der olefinischen Protonen von II (bei 6.10 und 5.75 ppm) [obere Kurve] sowie von IIIa (dargestellt aus C_6D_6 und C_4H_6) [schwarz gefüllte Kurve]

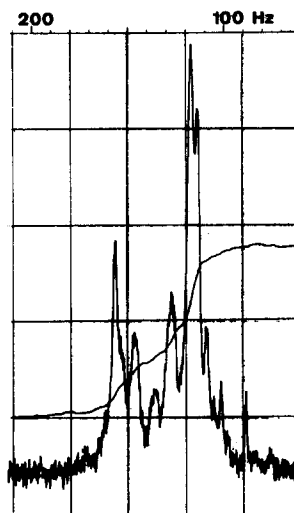


Abb. 2

60 MHz-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) der ABCD-Gruppe der Cyclobutanprotonen von IIIa (dargestellt aus C_6D_6 und $CD_2=CH-CH=CD_2$)

Die hier nicht gezeigten acht olefinischen Protonen in III erscheinen in zwei sich zum Teil überlappenden Gruppen. In der einen liegen fünf der acht charakteristischen Peaks (zentriert bei 5.9 ppm [$CDCl_3$]), wie sie für die vier Protonen des Cyclohexadienringes von II charakteristisch sind. Die restlichen drei Peaks befinden sich in einem schmalen Multipllett bei 6.05 ppm, das für vier chemisch äquivalente olefinische Protonen an einem zweiten Cyclohexadienring spricht.

Das all-cis-Bicyclo[4.2.2]deca-3.7.9-trien (IV) zeigt in $CDCl_3$ folgendes 60 MHz-NMR-Spektrum: 4 olefinische H, schmales Multipllett (m) 6.07 ppm; 2 olefinische H, schmales m 5.15 ppm; 2 doppelt allylständige H 3.02 ppm; 4 allylständige H 2.60 ppm. Die cis-Buteno-Brücke in IV scheint - entgegen ihrer weitgehenden Starrheit im Dreidingmodell - frei beweglich zu sein; das NMR-Spektrum ließ bis -60° keine paarweise unterschiedliche Abschirmung der olefinischen Cyclohexadien-1.4-Protonen erkennen.

V erwies sich gaschrom. als identisch mit authentischem Material. Das NMR-Spektrum von V ist in Einklang mit der Struktur des 1-Phenyl-cis-buten-(2). Die

zu V führende Reaktion stellt einen neuen photochemischen Reaktionstyp des Benzols dar, nämlich formal eine RH-Addition an die 1.4-Positionen des Butadiens. Eine formal analog umgekehrte photochemische RH-Addition von Pyrrol an die 1.4-Positionen des Benzols ist vor kurzem von BELLAS, BRYCE-SMITH und GILBERT⁵⁾ aufgefunden worden.

In den zu VI führenden Cycloadditionen des Benzols reagiert Butadien als Mono-Olefin. Photochemische 1.3-Additionen des Benzols an Olefine, die zu tricyclischen 1:1-Addukten führen, sind vor kurzem bekannt geworden⁶⁾. Unsere UV-, IR- und NMR-Spektren von VI entsprechen den Daten analoger Substanzen⁶⁾ (z.B. 60 MHz-NMR-Spektrum von VIa in CCl₄: 2 Cyclopentenprotonen bei 5.55 und 5.40 ppm, H_A der Vinylgruppe bei 5.90 ppm).

Beim Einsatz anderer Aromaten (siehe Tab. 1) entsprach die Produktverteilung weitgehend der bei Benzol gefundenen. Dimeres Butadien entsteht auch hierbei nur in Spuren.

Tabelle 1

Gaschrom. ermittelte Produktverteilung bei der photochemischen Addition einiger Alkybenzole an Butadien.

Aromat	Temp. (°C)	Reaktionsprodukte (% d.Th. bez. auf umges. Aromaten)			§ relativ bez. auf Aromat
		2:2- Addukte	1:2-Addukte (Aromat / Butadien)	1:1- Addukte	
Benzol	16	9 %	56 %	35 %	~0.4
Toluol	13	10 %	60 % (X 19%, Y 61%, Z 20%)	30 %	~0.6
o-Xylol	13	8 %	56 % (X 38%, Y 13%, Z 49%)	36 %	~0.7
m-Xylol	12	11 %	68 % (X 41%, Y 4%, Z 55%)	21 %	~0.8
p-Xylol	13	14 %	66 % (X 13%, Y 82%, Z 5%)	20 %	~0.9
t.-Butyl- benzol	13	12 %	46 % (X 14 %, Y + Z? 85%)	42 %	~0.7

Reaktionsbedingungen: 40 Min. UV (254 nm), "Srinivasan Reactor", O₂-Ausschluß, Magnetrührung, Molverh. Aromat/Butadien 10 : 1, Butadienumsatz ca. 1 %.

Unter den 1:2-Addukten des Toluols und der Xylole an Butadien (die sich ebenfalls von primär gebildeten labilen 1:1-Addukten vom Typ I ableiten dürften) konnten wir je drei Verbindungen und somit jeweils alle drei denkbaren Stereoisomeren gaschromatographisch nachweisen, die in der Tab. 1 als X, Y und Z (nach fallenden Retentionszeiten) aufgeführt sind. Der Einfluß von Substituenten am Benzol auf die Positionen der Cycloaddition an konjugierte Diene soll noch näher untersucht werden.

Mit Pentadien-(1.3) (Piperylen, cis-trans-Gemisch) anstelle von Butadien bildeten sich ebenfalls 2:2-, 1:2- und 1:1-Addukte mit praktisch gleich großen Quantenausbeuten und in einer ähnlichen Produktverteilung wie bei der Verwendung von Butadien. Nach den gaschrom. Retentionszeiten zu urteilen, sind mindestens sieben 2:2-Addukte und mindestens drei 1:2-Addukte entstanden.

Über weitere Ergebnisse der photochemischen Addition von Aromaten an Isopren¹⁾ sowie über erste Resultate unserer Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus wird in Kürze berichtet.

Dankwort: Den Herren Dr.H.J.T.Bos, Dr.S.Farid und Dr.J.Leitich danken wir für die Diskussion der NMR-Spektren.

Literatur

- 1) Teil I. G.Koltzenburg und K.Kraft, Tetrahedron Letters 1966, 389 ;
siehe auch Angew.Chemie 77, 1029 (1965) ; und
Angew.Chemie Intern. Ed. Engl. 4, 981 (1965)
- 2) R.Willstätter und H.Veraguth, Ber.dtsch.chem.Ges. 38, 1975 (1905) ;
ibid. 40, 957 (1907)
- 3) K.Ziegler und H.Wilms, Liebigs Ann.Chem. 567, 1 (1950) ;
K.Ziegler, H.Sauer, L.Bruns, H.Froitzheim-Kühlhorn und J.Schneider,
ibid. 589, 122 (1954)
- 4) R.Hoffmann und R.B.Woodward, J.Amer.chem.Soc. 87, 2046 (1965)
- 5) M.Bellas, D.Bryce-Smith und A.Gilbert, Chem.Comm. 1967, 263
- 6) D.Bryce-Smith, A.Gilbert und B.H.Orger, Chem.Comm. 1966, 512 ;
K.E.Wilzbach und L.Kaplan, J.Amer.chem.Soc. 88, 2066 (1966)