

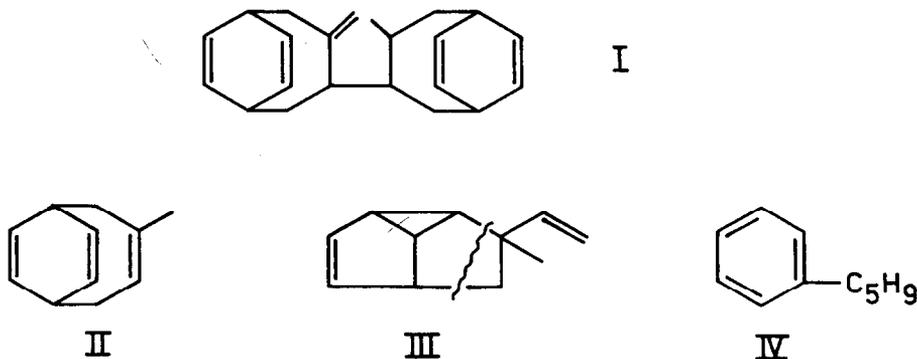
PHOTOCHEMISCHE REAKTIONEN VON AROMATEN MIT KONJUGIERTEN DIENEN. III¹⁾.
NEUE ADDUKTE VON BENZOL UND NAPHTHALIN AN ISOPREN.
UNTERSUCHUNGEN ZUM REAKTIONSMCHANISMUS.

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

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

(Received in Germany 11 August 1967)

Eine nähere Untersuchung der Produkte aus der photochemischen Reaktion des Benzols mit Isopren²⁾ erbrachte folgendes Bild: Neben dem bereits von uns beschriebenen 2:2-Addukt I entstehen nach gaschrom. und massenspektrometr. Befunden mehr als zwanzig 1:1-Addukte, deren Hauptkomponenten II und III (Isomerenmischung) wir abtrennen und in ihrer Struktur aufklären konnten. Wir isolierten ferner eine Fraktion, in der ein aromatisches 1:1-Addukt (IV) angereichert ist. Unter den Reaktionsbedingungen der Tabelle 1 erhielten wir 34 % d.Th. ^{**) I} sowie 7, 32 bzw. 9 % d.Th. an II, III bzw. IV.



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

^{**) Die Ausbeuten wurden gaschromat. ermittelt und auf zu Addukten umgesetztes Benzol bezogen. Höhere Polymere wurden anscheinend nicht gebildet.}

Die Addukte II, III^{*)} und IV sind Analoga entsprechender Addukte aus Benzol und Butadien¹⁾. Die 1.3-Cycloaddition des Benzols³⁾ erfolgt bevorzugt an die substituierte Doppelbindung des Isoprens.

Anders als aus Benzol und Butadien entsteht aus Benzol und Isopren jedoch kein 1:2-Addukt. Ferner erhält man mit Isopren ein bis-bicyclisches 2:2-Addukt, mit Butadien aber mehrere 2:2-Addukte¹⁾, unter denen eines mit pentacyclischer Struktur überwiegt.

Trotz dieser Unterschiede im Produktspektrum müssen wir aber ebenso wie im Falle des Butadiens¹⁾ annehmen, daß sich angeregtes Benzol über seine para-Stellungen an die 1.4-Positionen s-trans-konformer Isoprens unter Bildung des sehr reaktionsfähigen V addiert; folgende Versuche zeigen nämlich, daß die Unterschiede auf verschiedenartigen thermischen Folgereaktionen der analogen Addukte V und VI beruhen:



Die Bildung von I war erst ca. 2 Stdn. nach der Bestrahlung beendet; gaschromat. Analysen unmittelbar nach der Bestrahlung lieferten geringere Werte für I.

Bei UV-Bestrahlungen von Benzol-Isopren-NO-Mischungen (Molverh. 10:1:0.14) unterblieb die Bildung von I, stattdessen trat bedeutend mehr II auf. Wir nehmen an, daß V unter Einwirkung von NO zu II isomerisierte statt zu I zu dimerisieren.

Der Vorläufer von I ließ sich im Anschluß an UV-Bestrahlungen von Benzol-Isopren-Mischungen in n-Pentan bei -80° mit Cyclopentadien zu 10 % unter Bildung eines C_{16} -Addukts abfangen, das sich gaschromat. von Isomeren unterschied, die sich in geringer Menge durch Einwirkung von Cyclopentadien auf die stabilen 1:1-Addukte bei Zimmertemperatur bildeten.

Die dienophilen Eigenschaften von V sind also im Vergleich zu denen von VI

*) Wir haben in diesem Isomerengemisch früher²⁾ 1.2-Cycloadditionsprodukte des Benzols vermutet.

nur sehr schwach ausgeprägt. V dimerisiert nicht, wie VI, durch Cycloaddition, sondern nach Art einer En-Synthese. Ob dabei nur eines oder beide Stereoisomeren von I gebildet werden, bleibt noch zu klären (in unserer früheren²⁾ Publikation wurde nur ein Stereoisomeres gezeichnet).

Die Strukturbeweise für II, III und IV lehnen sich eng an die der analogen Benzol-Butadien-Addukte¹⁾ an und sollen an anderer Stelle ausführlich abgehandelt werden.

Alkylbenzole (vgl. Tab. 1) reagieren photochemisch mit Isopren ähnlich wie Benzol²⁾.

Tabelle 1

Gaschromat. ermittelte Produktverteilung bei der photochemischen Addition einiger Alkylbenzole an Isopren.

Aromat	Temp. (°C)	Reaktionsprodukte (Gew.-Proz.)			rel. δ **) bez. auf Aromaten
		2:2-Addukte	1:1-Addukte	Dimere ^{*)} des Isoprens	
Benzol	10	33	~ 65	1 - 2	~ 0.4
Toluol	13	44	~ 55	1 - 2	~ 0.3
o-Xylol	13	43	~ 56	1 - 2	~ 0.5
m-Xylol	13	46	~ 53	1 - 2	~ 0.3
p-Xylol	13	61	~ 38	1 - 2	~ 0.4
Durol	24	43	~ 55	1 - 2	~ 0.4

Reaktionsbedingungen: 40 Min. UV (254 nm) "Srinivasan-Reactor", O₂-Ausschluss
Magnetrührung, Molverh. Aromat/Isopren 10:1, Aromatenumsatz ca. 0.1 %.

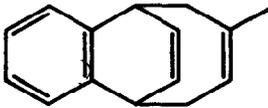
Nach UV-Bestrahlungen von Benzol in Gegenwart von 2.3-Dimethylbutadien ließen sich gaschromat. zwar 1:1-Addukte, aber kein 1:2- oder 2:2-Addukt nachweisen.

Auch durch UV-Bestrahlungen von Naphthalin (1.7 m) und Isopren (1.4 m) in Cyclohexan erhielten wir lediglich 1:1-Addukte. Durch präparative Dünnschichtchromatographie isolierten wir VII (farbloses Öl), das etwa 80 % der 1:1-Addukte ausmacht. 60-MHz-NMR in CDCl₃: vier H 7.16 ppm, zwei H (A₂X₂) 6.25 ppm, ein H

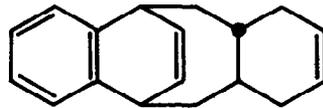
*) Unsere früheren²⁾ Mengenangaben lagen zu hoch.

***) Diese relativen Quantenausbeuten sind mit denen in Teil II¹⁾ vergleichbar.

4.95 ppm, zwei H 2.55 ppm, vier H 2.70 ppm, drei H 2.52 ppm. Daneben bildeten sich Dimere des Isoprens zu ca. 10 Gew.-Proz. bez. auf die Summe der Produkte.



VII



VIII

Nach UV-Bestrahlungen von Naphthalin und Butadien (je 1.5 m) in Cyclohexan ließen sich gaschromat. ein 1:2-Addukt (10 Gew.-Proz. aller Produkte - vermutliche Struktur VIII -), mehrere 1:1-Addukte (79 Gew.-Proz.) sowie Dimere des Butadiens (1 Gew.-Proz.), nachweisbar als Piperiden (cis-trans-Isomere), anstelle von Butadien war die Produktverteilung ähnlich: mehrere 1:2-Addukte (13 %), 1:1-Addukte (77 %), dimeres Piperiden (10 %).

Wir haben nun einen Konzentrationseffekt des Isoprens auf Produktverteilung und Quantenausbeuten bei der Adduktbildung mit Benzol beobachtet (vgl. Tab. 2). Man erkennt von Versuch 1 nach 2 ein Ansteigen der Gesamtquantenausbeute mit zunehmender Isoprenkonzentration. Von Versuch 2 nach 3 nahm bei etwa gleichbleibendem $\frac{1}{2}$ die Menge an 2:2-Addukten stark auf Kosten der 1:1-Addukte zu. Die Mengenverhältnisse der stabilen 1:1-Addukte untereinander blieben dabei praktisch gleich.

Kinetisch lassen sich also mindestens zwei Arten photochemisch aus Benzol erzeugter Zwischenprodukte unterscheiden: Eine Spezies A, die sich an Isopren vorwiegend zum labilen V cycloaddiert, und eine Spezies B, die - direkt oder

Tabelle 2

Abhängigkeit der Produktverteilung von der Isoprenkonzentration (Versuchsbedingungen wie in Tab.1).

Nr.	Molverhältnis Benzol:Isopren	% Absorption des Benzols	Temp. (°C)	Produktverteilung (Gew.-Proz.)			rel. $\frac{1}{2}$ bez. auf Benzol
				2:2-Addukt (I)	1:1-Addukte	dimeres Isopren	
1	100 : 1	99.8	16	22	~ 78	~ 1	~ 0.2
2	9 : 1	98.6	16	44	~ 55	1 - 2	~ 0.4
3	1 : 1	86	10	76	~ 19	~ 5	~ 0.4

indirekt - vorwiegend die stabilen 1:1-Addukte II, III, IV und die noch nicht aufgeklärten anderen bildet. Ferner muß die Spezies B aus A hervorgehen.

HAMMOND und Mitarbeiter⁴⁾ beobachteten bei photochemischen Reaktionen zwischen Naphthalin und Piperin und einigen verwandten Systemen "little or no chemical reaction". Sie vermuten, daß die Reaktionen generell von angeregten Singulett-Aromaten ausgehen. Danach sollte auch unsere Spezies B eine Verbindung im angeregten Singulettzustand sein.

Die sehr unterschiedlichen Strukturen der stabilen 1:1-Addukte lassen vermuten, daß sie nicht nur einen direkten Vorläufer B, sondern vielleicht deren zwei oder mehrere haben (B_1, B_2, \dots); dabei bleibt offen, ob diese direkt aus A oder über Zwischenstufen entstehen.

BRYCE-SMITH und LONGUET-HIGGINS⁵⁾ sehen generell zur 1.4-1.4-Addition befähigte Spezies als Tautomere des Triplett-Benzols an. Nach unseren Befunden können wir diese Möglichkeit nur noch für eine Spezies B in Betracht ziehen, die sich an Isopren zu II addiert.

Für die zu Addukten vom Typ III führende 1.3-Cycloaddition des Benzols nehmen sie⁵⁾ ein Tautomeres des Singulett-Benzols in Anspruch. Dagegen nimmt FARENHORST⁶⁾ an, daß für die 1.3-Cycloaddition des Benzols an Olefine sogen. Möbius-Benzol (cis-cis-trans-Cyclohexatrien im Grundzustand) das aktivierte Zwischenprodukt sei.

Zur Klärung der Frage, ob unsere Spezies B überhaupt elektronisch angeregt seien oder nicht, konnten auch Lösversuche mit Naphthalin nichts beitragen: es zeigte sich nämlich, daß die Quantenausbeuten sämtlicher Benzol-Addukte bei UV-Bestrahlung einer Mischung von Benzol/Isopren/Naphthalin 100:10:0.1 gleichmäßig um ungefähr den Faktor 5 gegenüber denen einer naphthalinfreien Mischung reduziert wurden; diese Tatsache läßt sich so deuten, daß das Naphthalin den Singulettzustand des Benzols löscht.

Neben den Benzoladdukten entstand bei diesem Versuch eine kleine Menge von 1:1-Addukten des Naphthalins an das Isopren (rel. ϕ [Naphth.] \sim 0.8, bez. auf vom Naphthalin absorbierte Quanten 254 nm) in praktisch der gleichen Produkt-

verteilung wie bei direkter Anregung des Naphthalins in Isopren. Mit einem 100 mal größeren Naphthalinanteil entstanden keine Benzoladdukte mehr, sondern nur noch Naphthalinaddukte (rel. $\phi \sim 0.08$). Es hat also eine benzolsensibilisierte Addition des Naphthalins an das Isopren stattgefunden.

Weitere Ergebnisse werden in Kürze publiziert⁷⁾.

Literatur.

- 1) Teil II: K.Kraft und G.Koltzenburg, Tetrahedron Letters 1967, im Druck
- 2) 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)
- 3) K.E.Wilzbach und L.Kaplan, J.Amer.chem.Soc. 88, 2066 (1966) ;
D.Bryce-Smith, A.Gilbert und B.H.Orger, Chem.Comm. 1966, 512
- 4) L.M.Stephenson, L.G.Whitten, G.F.Vesley und G.S.Hammond,
J.Amer.chem.Soc. 88, 3665, 3893 (1966)
- 5) D.Bryce-Smith und H.C.Longuet-Higgins, Chem.Comm. 1966, 593
- 6) E.Farenhorst, Tetrahedron Letters 1966, 6465
- 7) K.Kraft und G.Koltzenburg, International Conference on Photochemistry,
6.-9. Sept. 1967, München.