

PHOTOREAKTION VON 1.4-NAPHTHOCHINON MIT 1.4-DIOXAN.
SYNTHESE VON 2-DIOXANYL-1.4-NAPHTHOCHINON

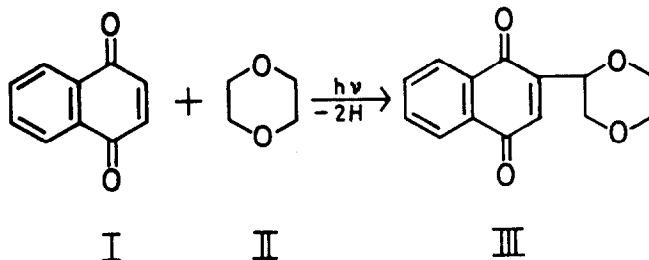
H.J. Piek

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abt. Strahlenchemie, Mülheim/Ruhr

(Received in Germany 29 January 1969; received in UK for publication 20 February 1969)

Mehrere Beispiele lichtinduzierter Reaktionen von o-Chinonen mit Äthern sind bekannt. So bilden 9.10-Phenanthrenchinon und 3.4.5.6-Tetrachloro-1.2-benzochinon mit Dioxan jeweils ein Acetal als 1:1-Addukt. Entsprechende Addukte erhält man durch Photo-Reaktion von 9.10-Phenanthrenchinon mit Tetrahydrofuran bzw. Anisol [1, 2].

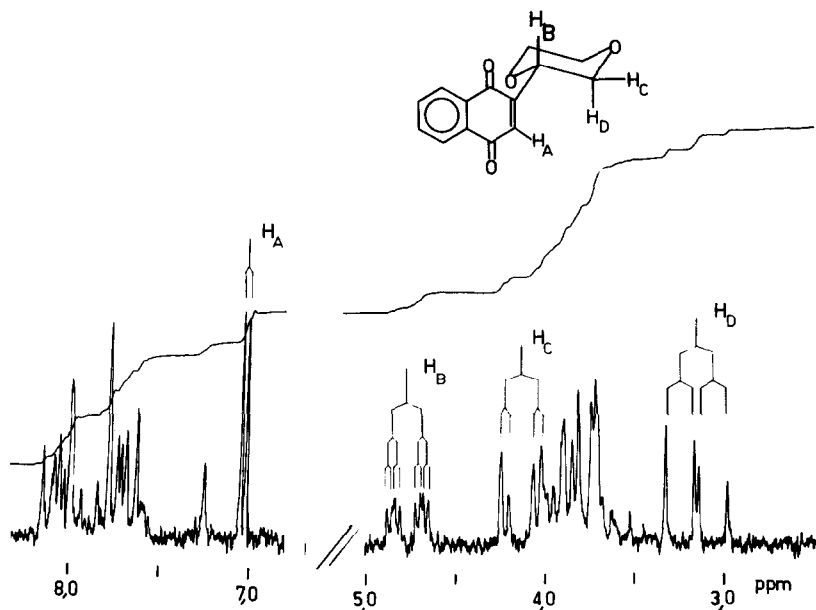
Bruce [3] beobachtete bei längerer Belichtung von p-Benzochinon in Dioxan die Bildung von Hydrochinon und nicht aufgeklärten Photolyseprodukten; als Produkt einer Belichtung von p-Benzochinon in Anisol erwähnt er Phenoxymethyl-1.4-benzochinon [3]. Nach Rubin [1] werden 1.4-Benzochinon, 9.10-Anthrachinon und 1.4-Naphthochinon bei Belichtung in Dioxan nicht umgesetzt, daher schien uns Dioxan (II) als Lösungsmittel bei der Untersuchung von Photo-Reaktionen des Diphenylsydnons mit 1.4-Naphthochinon (I) geeignet [4]. Überraschenderweise ließ sich jedoch als Reaktionsprodukt entsprechender Versuche 2-Dioxanyl-1.4-naphthochinon (III) isolieren. Zur Darstellung von III wurden 1.0 g I in 50 ml II in einer Tauchlampenapparatur [5] durch ein GWV-Filter (durchlässig für Licht der Wellenlänge $\lambda > 405$ nm, Wertheimer Filterglas) mit einem Philips Quecksilber-Hochdruckbrenner HPK 125 W unter Stickstoff belichtet. Schichtchromatographische Aufarbeitung des Belichtungsrückstandes an SiO_2 mit Äther/Benzol (5 : 95 Vol.tle) lieferte 50 % III, Schmp. $133-136^\circ\text{C}$ u.Z. (gelb, krist. aus Äther). Beim Erhitzen von krist. III auf 130°C spaltet sich 1.4-Naphthochinon ab (dünnschichtchromatographisch nachgewiesen).



Elementaranalyse und spektroskopische Untersuchungen sichern das Vorliegen von III. Im Massenspektrum von III treten folgende Massen auf (Werte in Klammern beziehen sich auf die relative Intensität der Peaks und die Art des Fragmentierens): 244 (100, M^+), 200 (89, $M^+ - C_2H_4O$), 172 (63, $C_{12}H_8O_3^+ - CO$), 144 (16, $C_{11}H_8O_2^+ - CO$), 158 (64, Naphthochinon $^+$). Das IR-Spektrum von III (KBr) vereinigt die CH-Absorption von II im Bereich von 2860-3000 cm^{-1} bzw. bei 1450 cm^{-1} mit der Carbonylabsorption von I bei 1660 cm^{-1} . Ferner entspricht die UV-Absorption (in Dioxan) von III weitgehend derjenigen von I. So zeigt das Spektrum von III Absorptionsmaxima bei 323 nm ($\epsilon = 3250$), 300 nm ($\epsilon = 3350$), 252 nm ($\epsilon = 17800$) und 246 nm ($\epsilon = 17400$), sowie eine Vorbande ($n - \pi^*$ -Übergang) bei 408 nm ($\epsilon = 72$). Die entsprechenden Maxima von I liegen bei 330 nm ($\epsilon = 2675$), 249 nm ($\epsilon = 15400$ Schulter) und 245 nm ($\epsilon = 16600$), die Vorbande bei 413 ($\epsilon = 47$). Die Spektren unterschieden sich demnach nur durch die Aufspaltung der Absorption von III zwischen 330 und 300 nm.

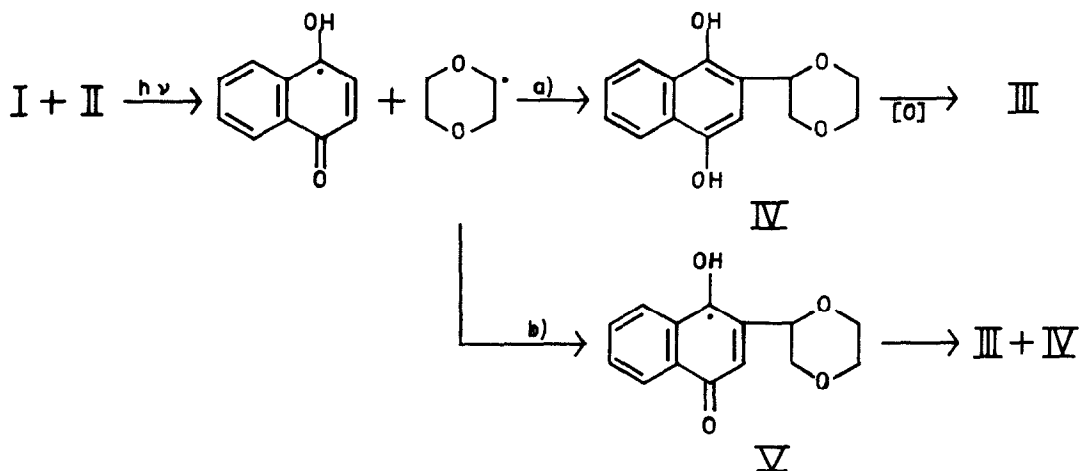
Auch das NMR-Spektrum stützt den Strukturvorschlag und liefert zugleich Anhaltspunkte für die sterische Anordnung von III. Außer Signalen für je zwei aromatische Protonen des Chinonrestes bei $\delta = 7.7$ und 8.0 ppm erscheint ein Dublett ($J = 1.8$ Hz) für das olefinische Proton H_A bei 7.03 ppm (die chem. Verschiebung der entsprechenden Protonen von I und von 2-Methyl-1.4-naphthochinon beträgt 6.87 bzw. 6.83 ppm). Die Aufspaltung läßt sich durch Allylkopplung von H_A mit H_B deuten. Ferner lassen sich folgende Protonen anhand ihrer jeweiligen Kopplungskonstanten zuordnen: H_B (Okt.) 4.76, H_C (Quadr.)

4.11, H_D (Quadr.) 3.17 ppm ($J_{AB} = 1.8$; $J_{BC} = 2.5$; $J_{BD} = 9.5$ und $J_{CD} = 11$ Hz)*). Die restlichen Protonen des Dioxanringes zeigen ein kompliziertes Multiplett zwischen 3.5 und 4.0 ppm.



Photochemisch angeregte Chinone reagieren mit leicht dehydrierbaren Kohlenwasserstoffen unter Wasserstoffabstraktion, wobei zunächst Semichinon- und Alkylradikale entstehen [3]. So dürften bei der Belichtung von I in II Dioxanylradikale gebildet werden, deren C-Radikalstelle durch den benachbarten Ringsauerstoff stabilisiert ist. Als Bildungsweisen von III sind denkbar: a) Die Kombination von Semichinon- und Dioxanylradikalen zu 2-Dioxanyl-1,4-naphthohydrochinon (IV) mit nachfolgender Oxydation durch überschüssiges I oder Luftsauerstoff (bei der Aufarbeitung), b) die Reaktion von Dioxanylradikalen mit nichtangeregtem I zum Semichinon V, das zu III und IV disproportioniert. Nachfolgende Oxydation von IV, welches im Belichtungsrückstand nicht gefunden wird, zu III wäre auch im letzteren Fall denkbar.

*) Das kleine J/δ -Verhältnis ermöglicht eine "first order"-Analyse des Spektrums von H_{A-D} .



Verbindung III ist photochemisch instabil; bei Belichtung ($\lambda \geq 405$ nm) einer benzolischen Lösung tritt rasche Photolyse unter Braunfärbung ein. Es ist anzunehmen, daß III unter den von Rubin [1] angewandten Bestrahlungsbedingungen ($\lambda \geq 313$ nm) zunächst gebildet, dann jedoch photolysiert wurde und sich deshalb dem Nachweis entzog.

Literaturverzeichnis

- [1] M.B. Rubin, J.Org.Chem. **28**, 1949 (1963)
- [2] A. Schönberg in coop. with G.O. Schenck and O.-A. Neumüller
"Preparative Organic Photochemistry", Heidelberg: Springer 1968,
S. 184
- [3] J.M. Bruce, Quart.Rev. **21**, 405 (1967)
- [4] H.J. Piek, Dissertation, Univ. Bonn 1968, Publikation in Vorbereitung
- [5] G.O. Schenck, Dechema-Monographien **24**, 105 (1955)