

## PHOTOCHEMISCHE REAKTIONEN ENTGASTER BENZOLLÖSUNGEN

K. H. Grellmann und W. Kühnle

Max-Planck-Institut für Spektroskopie

34 Göttingen, Bunsenstraße 10

(Received in Germany 12 March 1969; received in UK for publication 21 March 1969)

Bei der Belichtung von flüssigem Benzol mit Licht der Quecksilberresonanzlinie 253.7 nm entsteht hauptsächlich Fulven (1). Die Belichtung einer sorgfältig entgasten Lösung von Benzol in Hexan ergibt ein kompliziertes Gemisch von Reaktionsprodukten, deren Identifizierung schwierig ist, weil beim Einengen der belichteten Lösung Polymerisation eintritt. Unter Luftabschluß ist das Reaktionsgemisch in verdünnter Lösung tagelang beständig.

In einem typischen Experiment wurden 200 ml einer etwa 5 molaren Lösung von Benzol in Hexan an einer Vakuumapparatur mit der üblichen Einfrier- und Auftauchtchnik so lange entgast, bis das Endvakuum  $3\text{-}5 \times 10^{-6}$  mm Hg war. Die Lösung befand sich in einem Glaskolben von 350 ml Fassungsvermögen, an dem ein 80 cm langes Quarzrohr von 1.8 cm innerem Durchmesser angeschmolzen war. Die Probe wurde unter Vakuum abgeschmolzen und 24 Stunden im Quarzrohr mit drei Quecksilber-Resonanzlampen von 80 cm Länge und je 30 Watt Brennerleistung 24 Stunden lang bei Zimmertemperatur bestrahlt. Eine dreißigfach mit Hexan verdünnte Lösung zeigt ein Absorptionsspektrum mit Maxima bei 370, 352, 333 und 312 nm mit einer optischen Dichte von 0.6 bis 0.9 bei 1 cm Schichtdicke. Von der gelbbraunen Lösung wurde das unverbrauchte Benzol-Hexan-Gemisch zusammen mit dem gebildeten Fulven im Vakuum (40 mm Hg) abdestilliert und der ölige Rückstand (etwa 0.3 ml) sofort wieder mit 2 ml Hexan verdünnt. Die optische Dichte des Destillates (190 ml) ist bei 365 nm 0.25, die Fulvenkonzentration also etwa 0.09 g/l (1). Gaschromatographisch kann das Photoprodukt bei 140°C mit einer Siliconölsäule (20% DC 710 (Wacker) auf Kieselgur 0.2-0.3 mm) und bei 110°C mit einer Silicongummisäule (5% SE 52 auf Celite 545 60-100 mesh) in zusammen etwa 20 peaks aufgetrennt werden (Perkin-Elmer Gaschromatograph F 7).

Mit einer Strömungsteilung 1:1 wurden diese peaks einzeln in gekühlten Fallen aufgefangen und die Absorptionsspektren aufgenommen. Nur drei der so gewonnenen Proben (peak 10, 18 und 19) absorbieren im nahen UV.

Zur Ermittlung der Molekulargewichte wurde die gaschromatographisch getrennte Probe direkt in ein Massenspektrometer (Perkin Elmer GC-Massenspektrometer Modell 270) eingegeben und mit einem Schnellschreiber das Massenspektrum eines bestimmten GC-peaks innerhalb von 3 Sekunden registriert.<sup>1)</sup> Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abb. 1 und in Tabelle 1 zusammengestellt.

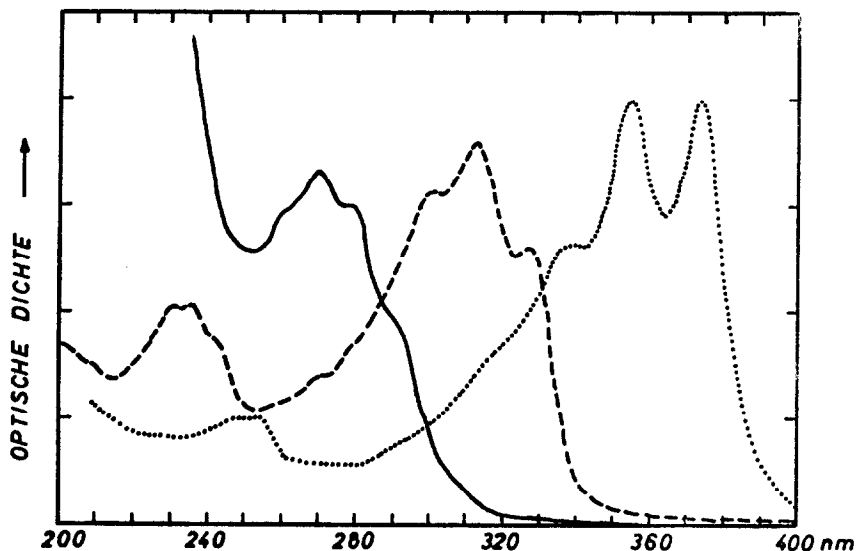


Abb. 1: Absorptionsspektren der gaschromatisch getrennten Photoprodukte in Cyclohexan: — peak 10; ---- peak 18; ..... peak 19

TABELLE 1

Peak Nr.	$\lambda_{\max}$ (nm)	Molekularmasse
10	290, 280, 270, 260	156
18	327, 312, 300, 236, 230	156
19	373, 354, 336, 250	156

Etwa 1.5 mg der Substanz (19) wurden isoliert, indem das eingeeengte Reaktionsgemisch auf einer Säule (22x1cm, Aluminiumoxid nach Brockmann, Aktivitätsstufe 2-3) mit 100 ml eines Hexan-Benzolgemisches (90 Vol% Hexan) entwickelt wurde. (19) ist in den letzten 50 ml enthalten. Das Absorptionsspektrum ist mit

<sup>1)</sup>Wir sind dem Technischen Büro Frankfurt der Firma Perkin Elmer für die Aufnahme dieser Massenspektrogramme zu großem Dank verpflichtet.

dem in Abb. 1 für peak 19 angegebenen identisch. Ein Ausschnitt des IR-Spektrums einer konzentrierteren Lösung dieser Fraktion in Hexan (Perfekt-Bimer Modell 257, 1 mm Schichtdicke gegen Hexan gemessen) ist in Abb. 2 wiedergegeben.

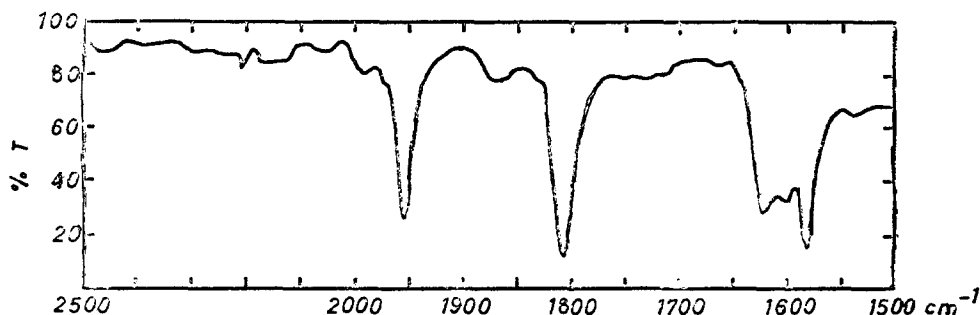
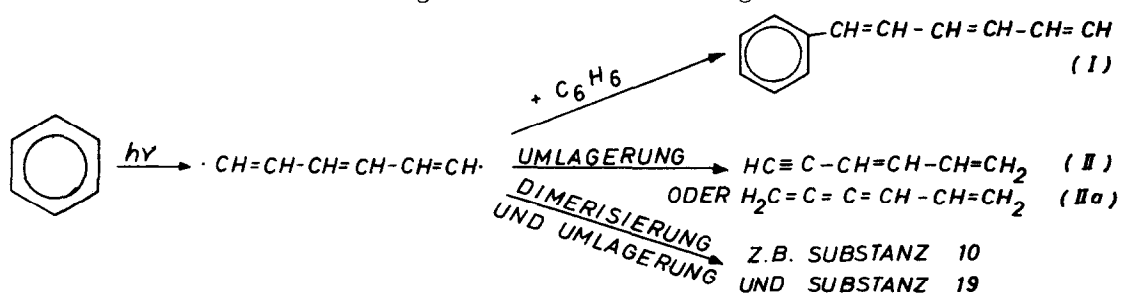


Abb. 2: Infrarotspektrum der Substanz (19) in Hexan

Die Substanz (19) hat stark ungesättigten Charakter. Bromlösung wird sofort entfärbt, Wasserstoff wird in Gegenwart von Lindlar-Katalysator (5% Pd auf  $\text{CaCO}_3$ , bleivergiftet) innerhalb weniger Minuten aufgenommen, wobei die charakteristischen Absorptionsbanden verschwinden. Versuche, die Verbindung zu kristallisieren scheiterten, weil der ölige Rückstand sofort zu schwerlöslichen Produkten polymerisiert.

Das Absorptionsspektrum der Substanz (18) stimmt genau mit dem von 1-Phenyl-1,3,5-hexatrien überein (5). Im Gegensatz zu den anderen isolierten Substanzen beobachtet man eine blaue Fluoreszenz mit hoher Quantenausbeute, wie sie bei einer aromatischen Verbindung zu erwarten ist. Auch die Molekularmasse von 156 steht mit der Annahme im Einklang, daß (18) das 1-Phenyl-1,3,5-hexatrien ist. Wir nehmen deshalb an, daß der erste Schritt der Photoreaktion die Bildung des Hexatrienyl-Biradikals ist, das entweder mit dem Lösungsmittel, dem Benzol oder mit sich selbst etwa nach folgendem Schema weiterreagiert:



(II) konnte - im Gegensatz zu Experimenten in der Gasphase (3) - noch nicht nachgewiesen werden. Differenzspektren zwischen belichteten und unbelichteten Benzollösungen zeigen Maxima bei 236, 247, 255, 265 und 275 nm, wie sie für das Cumulen (IIa) zu erwarten wären. G.E. Gibson et al. (7) fanden das gleiche Spektrum bei der Belichtung von Benzol bei tiefen Temperaturen und vermuteten die Bildung von Hexatrien, obwohl das Hexatrien kürzerwellig absorbiert (2). Wir versuchen gegenwärtig, größere Mengen von (IIa) photochemisch darzustellen und mit Hilfe von IR- und Massenspektren dessen Struktur zu ermitteln.

Die Umlagerung des dimeren Biradikals  $\cdot C_{12}H_{12}$  kann in mannigfaltiger Weise erfolgen. Die von uns isolierte Substanz (19) (Molekularmasse 156) absorbiert bei längeren Wellen als das von Sondheimer (2) synthetisierte 1,3,5,7,9,11-Dodecahexaen (Summenformel  $C_{12}H_{14}$ ). Ein Dodecapentaenyn (Summenformel  $C_{12}H_{12}$ ) müßte jedoch kürzerwellig absorbieren (4). Wir nehmen deshalb an, daß (19) ein Cumulen darstellt, von dem eine längerwellige Absorption zu erwarten ist, wenn es zum Beispiel folgende Struktur hat:  $H_2C=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH-C=C-CH_2$ . Diese Annahme wird stark gestützt durch das IR-Spektrum (Abb.2), denn die Bande bei  $1955\text{ cm}^{-1}$  ist ein sicheres Zeichen dafür, daß eine Allengruppierung im Molekül vorliegt (6). Wegen der großen Reaktivität der Verbindung ist es uns nicht gelungen, die Lage der Doppelbindungen im Molekül zu ermitteln.

Die Struktur der Substanz (10) (Summenformel  $C_{12}H_{12}$ ) ist nicht bekannt. Aus dem UV-Spektrum könnte man schließen, daß die chromophore Wirkung konjugierter oder cumulierter Doppelbindungen durch zwei Einfachbindungen unterbrochen ist, zum Beispiel in folgender Weise:  $H_2C=CH-CH=CH-CH=C-CH-CH_2-CH=C=C-CH_2$ .

#### LITERATUR

1. H.J.F. Angus, J. McDonald Blair, and D. Bryce-Smith, *J.Chem.Soc.* 1960, 2003
2. F.Sondheimer, D.A. Ben-Efraim, and R.Wolovsky, *J.Am.Chem.Soc.* 83, 1675, (1961)
3. L. Kaplan, S.P. Walch, and K.E. Wilzbach, *J.Am.Chem.Soc.* 90, 5646, (1968)
4. F. Sondheimer, D.A. Ben-Efraim, and Y. Gaoni, *J.Am.Chem.Soc.* 83, 1682 (1961)
5. H.M. Walborsky, and J.F. Pendleton, *J.Am.Chem.Soc.* 82, 1405 (1960)
6. I.H. Wotiz, and W.P. Cehner, *J.Am.Chem.Soc.* 74, 1860 (1952)
7. G.E. Gibson, N. Blake, and M. Kalm, *J. Chem. Phys.* 21, 1000, (1955)