

BIS-ACETYLENVERBINDUNGEN VI. MITTEILUNG ¹⁾

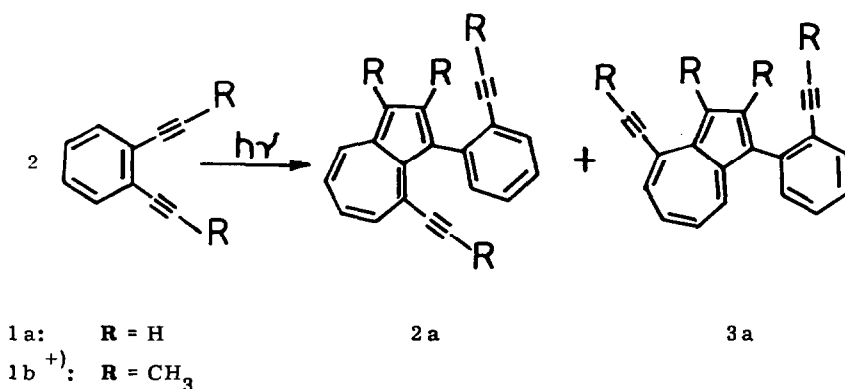
PHOTOCHEMISCHES VERHALTEN VON o-Bis-[PHENYLÄTHINYL]-CYCLOHEXEN

Eugen Müller und Georgios Zountsas

Chemisches Institut der Universität Tübingen

(Received in Germany 21 September 1970; received in UK for publication 12 October 1970)

Bei der Belichtung von o-Bis-[äthynyl]-benzol 1a bilden sich die blauen Azulen-Derivate 2a und 3a, welche noch jeweils zwei Dreifachbindungen enthalten ²⁾. Die Photodimerisation bleibt auf der Stufe des Azulen-Systems stehen. Die beiden noch übrig bleibenden Acetylenbindungen gehen trotz möglicher günstiger sterischer Stellung zueinander wie in 2a keine weitere Photoreaktion ein.



Die Entstehung dieser Azulen-Derivate ist analog zur "Büchi-Reaktion" ³⁾ über intermediär entstehende instabile Cyclobutadien-Derivate denkbar ^{1 - 4)}.

Nach diesen Untersuchungen an o-Bis-[äthynyl]-benzol-Derivaten erschien es uns interessant festzustellen, ob photochemische Dimerisierungen dieser Art sich auf o-Bis-[äthynyl]-cyclohexen (4) übertragen lassen und ob der photochemische Prozeß dann analog zu 1a, aber nun-

⁺⁾ Das o-Bis-[methyläthynyl]-benzol (1b) wurde von uns ebenfalls hergestellt und belichtet. 1b verhält sich wie 1a, worüber demnächst berichtet wird.

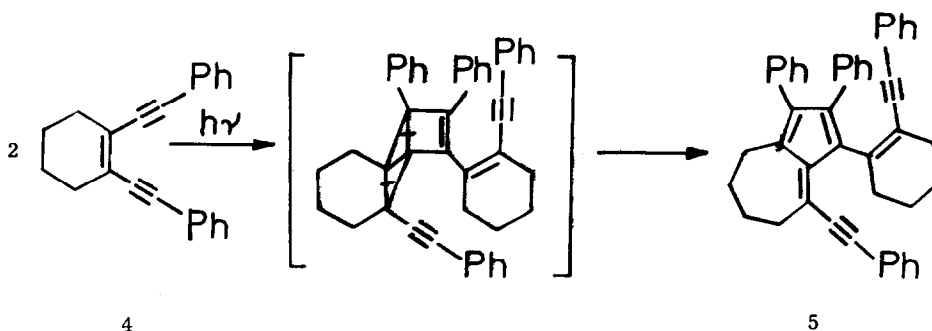
mehr auf der Stufe eines Tetrahydroazulen-Systems, stehen bleibt.

Die Bestrahlung einer 0,03 molaren Lösung von 4 in absolutem Cyclohexan mit einer SQ 81-Hochdruck-Quecksilberlampe mit Quarzkühler bei Zimmertemperatur unter Rein-Stickstoff ergibt nach vierstündiger Belichtung in ca. 3%iger Ausbeute einen gelben Kohlenwasserstoff, $F_p = 78^\circ\text{C}$ und Molekulargewicht 564 (massenspektrometrisch). Die Verbindung stellt also ein Dimeres des Ausgangsdiins dar.

Für den Ablauf einer solchen Dimerisation reicht demnach auch die Doppelbindung des Cyclohexens aus.

Das NMR-Spektrum der Verbindung 5 zeigt zwischen 2,25 - 3,4 τ ein Multiplett aromatischer Protonen und zwei Multipletts alicyclischer Protonen bei 7,15 - 8 τ und 8,1 - 8,5 τ .

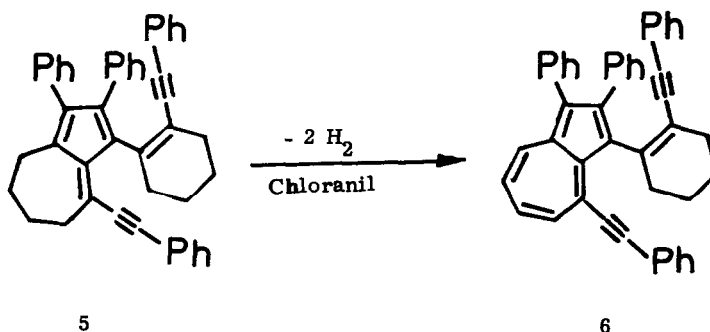
Im IR-Spektrum findet man eine Acetylenbande bei 4,6 μ . Unter Zugrundelegung des "Büchi"-Mechanismus sollte in diesem Fall ein Tetrahydroazulenderivat (5) entstehen ⁺⁾ .



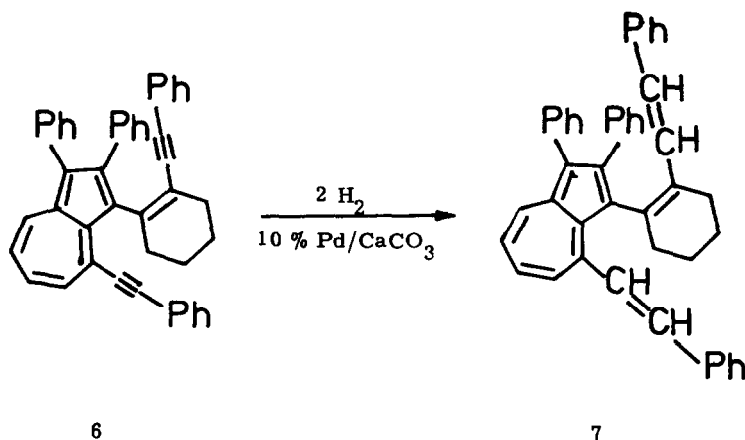
Den chemischen Beweis für die Anwesenheit eines Tetrahydroazulen-Systems in der Verbindung 5 liefert die Dehydrierung mit Chloranil in siedendem absolutem Toluol. Es entsteht in 20%iger Ausbeute ein grüner Kohlenwasserstoff (6) vom $F_p = 85^\circ\text{C}$ und dem Molekulargewicht 560 (massenspektrometrisch).

Das UV-Spektrum von 6 zeigt die charakteristische langwellige Azulenabsorption bei $\nu = 13350\text{ cm}^{-1}$, $\lambda = 748\text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 1,95$. Das NMR-Spektrum ergibt ein Multiplett aromatischer Protonen zwischen 2,2 - 3,4 τ und zwei Multipletts alicyclischer Protonen bei 7,3 - 7,7 τ und 8,1 - 8,5 τ . Das IR-Spektrum der Verbindung zeigt die Acetylenbande bei 4,5 μ . Die Dehydrierungsreaktion läßt sich demnach wie folgt formulieren:

⁺⁾ Eine isomere Verbindung zu 5 analog zu 2a konnte nicht festgestellt werden.



Den chemischen Beweis für das Vorhandensein von zwei Acetylengruppierungen in 6 liefert die katalytische Hydrierung mit 10 % Pd auf CaCO_3 in thiophenfreiem Benzol. Es werden rasch zwei Mole Wasserstoff aufgenommen. Danach muß die Hydrierung abgebrochen werden, da andernfalls das Azulen-System angegriffen wird und sich die Lösung entfärbt.



Die neue Verbindung 7, Molekulargewicht 564 (massenspektrometrisch), zeigt im UV-Spektrum die charakteristische langwellige Azulenabsorption, die gegenüber 6 etwas kurzwelliger verschoben ist, bei $\nu = 14200 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda = 704 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 2,25$.

Im IR-Spektrum sind keine Acetylenbanden sichtbar, was bedeutet, daß die zwei Mole Wasserstoff nur von den zwei Acetylenbindungen unter Bildung von 7 aufgenommen wurden.

Damit ist der Beweis erbracht, daß einerseits das o-Bis-[phenyläthynyl]-cyclohexen ebenfalls eine photochemische Dimerisierung analog zu den o-Bis-[äthynyl]-benzol-Derivaten eingehen kann und andererseits, daß der photochemische Prozeß auf der Stufe des Tetrahydroazulen-

Systems stehen bleibt. Eine weitere photochemische oder thermische Reaktion der übrigbleibenden beiden Acetylengruppen kann nicht festgestellt werden.

Die analytischen Daten stimmen mit den hier wiedergegebenen neuen Substanzen überein. Ausführliche Angaben bleiben einer späteren Veröffentlichung vorbehalten.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Wirtschaftsministerium Baden-Württemberg, der Volkswagenstiftung und der Direktion der Badischen Anilin- und Sodafabrik AG, Ludwigshafen/Rhein, für ihre Unterstützung.

L i t e r a t u r

- 1) V. Mitteilung: Eugen Müller, M. Sauerbier, D. Streichfuß, R. Thomas, W. Winter, G. Zountsas und J. Heiss, Liebigs Annalen 735, 99 (1970)
- 2) Eugen Müller, G. Zountsas und M. Sauerbier, Tetrahedron Letters (London) 3003 (1969)
- 3) G. Büchi, G. W. Perry und E. W. Robb, J. org. Chemistry 27, 4106 (1962)
- 4) Eugen Müller, M. Sauerbier und J. Heiss, Tetrahedron Letters (London) 2473 (1966).