

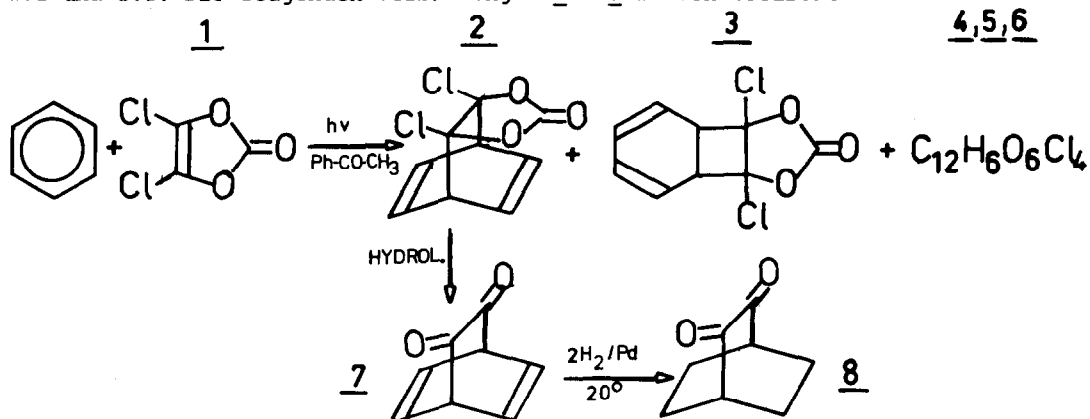
PHOTOSENSIBILISIERTE CYCLOADDITION VON DICHLORVINYLENCARBONAT AN BENZOL

Hans-Dieter Scharf und Reinhard Klar

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule 51 Aachen

(Received in Germany 6 January 1971; received in UK for publication 11 January 1971)

Während Maleinsäureanhydrid (MA) und Benzol photochemisch sowohl bei der Direktbestrahlung¹⁾ als auch photosensibilisiert²⁾ und strahlenchemisch³⁾ ein einheitliches 2:1 Addukt definierter Stereochemie⁴⁾ ergibt, die auch dem Maleinsäurethioanhydrid-Benzol 2:1 Addukt⁵⁾ zugrunde liegt; führt die Bestrahlung von Dichlorvinylencarbonat 1⁶⁾ (DCVC) und Benzol mit Acetophenon als Sensibilisator zu einer größeren Anzahl von Cycloaddukten mit der Zusammensetzung 2:1 und 1:1. Die folgenden Verbindungen 2 - 6 wurden isoliert:



Neben den isomeren 2:1 Addukten 4, 5 und 6 über deren Struktur noch gesondert berichtet werden soll, ist die Bildung der 1:1 Addukte 2 und 3 bemerkenswert. Unter den angegebenen Bedingungen treten am Ende der Bestrahlung die Verbindungen im folgenden Verhältnis zueinander auf: 2:4:5:6 = 2:3:5:2⁷⁾.

Wir führen diese andersartige Reaktionsweise des DCVC gegenüber dem MA auf das Fehlen eines entsprechenden CT-Komplexes zwischen DCVC und Benzol zurück, der im System MA-Benzol offenbar die Stereochemie des einzigen 2:1 Adduktes kontrolliert⁸⁾. 3 läßt sich nur am Anfang der Bestrahlung im Reaktionsgemisch nachweisen und erfordert zu seiner Isolierung eine besondere Bestrahlungs- und Aufarbeitungsprozedur.

Den Reaktionen liegt ein Tripletmechanismus zugrunde, über den wir an anderer Stelle berichten werden⁹⁾.

Die Hydrolyse des "Photo-Diels-Alder" Adduktes 2 führt zu dem bisher unbekannt-

nten, gelben Bicyclo(2.2.2)octa-2.5-dien-7.8-dion 7, dessen Lichtreaktionen z. Zt. untersucht werden. Katalytische Hydrierung von 7 ergibt das gesättigte Dion 8, das spektroskopisch und durch sein Chinoxalin mit dem von Alder u. Mitarb.¹⁰⁾ beschriebenen Produkt identisch ist.

Tab. 1: Physikalische Daten der Photocycloaddukte

Zusammensetzung ¹¹⁾	Retentionszeit ⁷⁾	Fp.	IR-Absorption (cm ⁻¹) bei <u>3</u> in CCl ₄ sonst KBr
<u>2</u> C ₉ H ₆ O ₃ Cl ₂	3 Min. 46 sec.	194 °C (n-Hexan)	ν=C-H: 3050 ν=C-H: 2960 νC=O : 1860, 1840
<u>3</u> C ₉ H ₆ O ₃ Cl ₂	3 min. 22 sec. (teilw. Zers.) ⁷⁾	147 °C (Dioxan)	ν=C-H: 3030 ν=C-H: 2960 ν C O: 1850, 1830
<u>4</u> C ₁₂ H ₆ O ₆ Cl ₄ (MG: 387,98) gef.: 370 ¹²⁾	18 min. 30 sec.	230-31 °C (Äther)	ν=C-H: 3050 ν=C-H: 2960 νC=O: 1830, 1860
<u>5</u> C ₁₂ H ₆ O ₆ Cl ₄	29 min. 28 sec.	199-200 °C (Benzol)	Gruppenfrequenzen analog <u>4</u>
<u>6</u> C ₁₂ H ₆ O ₆ Cl ₄	41 min. 14 sec.	243-44 °C (Benzol)	Gruppenfrequenzen analog <u>4</u>

¹H-MR-Spektren¹³⁾ der Photoaddukte: 2 - 6

- Verb. 2: Multiplett τ=3,4 (4H), Quintett mit Feinstruktur: τ=5,4 (2H)
- Verb. 3: Das (DMSO-d₆)-Spektrum besteht aus drei feinstrukturierten Multipletts folgender Bereiche: Je zwei olefinische Protonen bei: τ=3,8-4,2 und τ=4,2-4,6. Die beiden tert. Protonen ergeben ein Signal (zentriert) bei τ=5,8. Das Spektrum ist dem des 7,7-Dicyanonorcaradiens¹⁴⁾ als auch dem des Dihydronaphthalins¹⁵⁾ vergleichbar.
Das UV-Spektrum von 3 (n-Hexan): λ_{max.}: 272 mμ, ε = 3790 entspricht ebenfalls dem des 7,7-Dicyanonorcaradiens¹⁶⁾.
- Verb. 4: Multiplett bei τ=3,6 (2H), Multiplett τ=6 (4H)
- Verb. 5: Signal der olefinischen Protonen bei τ=3,7 (2H), AB-System (2H) bei τ=5,7 und τ=6,2, J_{AB}: 9 Hz. Singulett bei τ=6,0 (2H).
- Verb. 6: Olefinische Protonen bei τ=3,8 (2H). AB-System (4H) bei τ=6,3 und τ=5,9, J_{AB}: 9Hz.

Physikalische Eigenschaften von 7

Goldgelbe, sublimierbare Nadeln: Fp. 107 - 108 °C (CCl₄).

IR-Absorption (KBr): ν_{C-H} : 3040, 2990, 2900 cm⁻¹, $\nu_{C=O}$: 1720 cm⁻¹.

UV-Absorption: λ_{max} : 255 m μ ($\epsilon=3030$), 440 m μ ($\epsilon=118$) in n-Hexan).

Chinoxalin von 7: Fp.: 139 °C (Äthanol).

¹H-MR-Spektrum¹³⁾ (Aceton-d₆) olefinische Protonen: zwei Dubletts bei $\tau=3,24$ (je 2H) und $\tau=3,33$ Sextett (2H) bei $\tau=5,7$ Kopplung mit den olefinischen Protonen: 3Hz.

Aufgrund des Spektrums hat die Substanz in Lösung keine C_{2v} sondern nur C₂ Symmetrie.

Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 2, 4, 5 und 6

Eine Lösung von 3 g Acetophenon, 20 ml DCVC⁶⁾ und 180 ml Benzol werden in einer Pyrexapparatur 6 Tage bestrahlt (Lichtquelle: Philips HPK 125 W).

Die ausfallenden, höhermolekularen 2:2 Addukte noch unbekannter Struktur werden abfiltriert und das Benzol i. Wasserstrahlvak. (Bad: 40 °C) abdestilliert.

Der viskose Rückstand wird mit 200 ml absol. Äther aufgenommen. Nach 10 Min. wird der flockige Niederschlag abfiltriert und verworfen.

Das Filtrat wird unter den obigen Bedingungen auf 150 ml eingeengt und 3 Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen. Dabei fallen 1,2 - 2,6 g 4 aus. Nach Filtration wird das Filtrat erneut auf 90 ml eingedampft. Im Verlaufe einer Woche kristallisiert 5 - 7,8 g eines Gemisches auf 4, 5 und 6 aus. 5 und 6 lassen sich daraus gaschromatographisch⁷⁾ isolieren. Nach Abdestillieren des Äthers wird der Rückstand mit 130 ml Methylcyclohexan (MCH) 1 Stde. unter Rühren und Rückfluß extrahiert. Nach Stehen über Nacht wird vom Öl (enthält noch 2, 4, 5 und 6) dekantiert und die Lösung eingedampft. Nachdem das Acetophenon im Wasserstrahlvakuum abdestilliert wurde, wird bei 1 Torr (Bad: 100 °C) destilliert. Dabei sublimiert 2 an die kälteren Teile der Apparatur und wird von Zeit zu Zeit gesammelt. Erneute Sublimation bei 100 °C/10 Torr liefert 0,3-0,5 g 3, das durch Umkristallisation aus n-Hexan weiter gereinigt wird.

Darstellung von 3

Drei der obigen Ansätze mit je 10 ml DCVC werden je 6 Stdn. bestrahlt. Von den vereinigten Lösungen wird erst das Benzol und dann bei 10 Torr und 80 °C Badtemp. die Hauptmenge des nicht umgesetzten DCVC abdestilliert. Der viskose Rückstand wird mit 150 ml MCH 10 Min. unter Rückfluß extrahiert und nach Abkühlen dekantiert. Die Lösung wird i. Vak. vom MCH und Acetophenon befreit und der Rückstand bei 10-3 Torr und 61 °C (Bad: 120 °C) destilliert. 3,5 g eines teilweise kristallisierenden Öls, bestehend aus 2 und 3. Aufnehmen in 1 ml heißem Dioxan ergibt nach Stehen über Nacht 0,5 - 1 g 3, das erneut aus Dioxan umkristallisiert wird.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Unterstützung der Arbeit sehr herzlich gedankt.

Literatur

- 1) J. F. Angus, D. Bryce-Smith Proc.chem. Soc. 327 (1959) und J. chem.Soc. (1960), 4791
E. Grovenstein, D. V. Rao, J. W. Taylor J. Amer. Chem.Soc. 83, 1705 (1960)
W. M. Hardham, G. S. Hammond, J.Amer.Chem.Soc. 89, 3200 (1967)
- 2) G. O. Schanck, R. Steinmetz Tetrah.Letters 1. (1960)
D. Bryce-Smith, B. Vickery J.Chem.Soc. (C) 390 (1967)
- 3) Z. Raciszewski Chem.u.Ind. (London) 418 (1966)
- 4) L. Starr J.Chem.Soc. 1111 (1967)
- 5) M. Verbeek, H-D. Scharf, F. Korte Chem. Ber. 102, 2471 (1969)
- 6) H-D. Scharf, W. Droste, R. Liebig Angew.Chemie, 80.194 (1968)
- 7) Gaschromatographisch ermittelt: Gerät F&M 720, Säule: Silicongummi 15 & SE30 auf Chromosorp. 8 ft. 12 mm Durchm. Temp. 210 °C, H₂-Trägergas: 370 ml/min. Einspritzblock: 245 °C, Detektor: 260 °C
- 8) Z. Radiszewski J.Chem.Soc. (B) 1142 u. 1147 (1966)
D. Bryce-Smith, 2nd. IUPAC Symposium on Photochemistry 1967, plenary Lectures page: 47, Butterworth (Pure and Applied Chem. Vol. 16 No.1 (1968)
- 9) Dissertation H. Leismann, Aachen 1970/71
- 10) K. Alder, H.K. Schäfer, H. Esser, H. Krieger, R. Reubke Lieb. Ann. 593.23 (1955)
- 11) Für alle neuen Verbindungen existieren entsprechende Elementaranalysen.
- 12) Osmometrische Messung
- 13) Varian T 60, TMS als innerer Standart, Lösm. Aceton-d₆
- 14) C. Ganter, J. D. Roberts J.Amer.Chem.Soc. 88.741 (1966)
- 15) E.E. van Tamelen, B. Pappas J.Amer.Chem.Soc. 85 3296 (1963)
- 16) E. Ciganek, J.Amer.Chem.Soc. 87.652 (1965)