

ZUR CHEMIE SUBSTITUIERTER VIERRINGVERBINDUNGEN

Photochemisches Verhalten von 3, 4-Diphenyl-benzocyclobuten

1. Mitteilung

Michael Sauerbier

Chemisches Institut der Universität Tübingen

(Received in Germany 11 December 1971; received in UK for publication 10 January 1972)

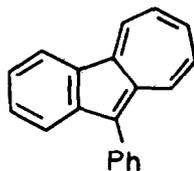
3, 4-Diphenyl-benzocyclobuten war bisher schon mehrfach, vor allem wegen der engen Wechselbeziehung von Benzocyclobutenen und den entsprechenden o-Chinodimethanen, Objekt eingehender Untersuchungen^{1, 2, 3}). Die vorliegende Arbeit berichtet über die photochemische Bildung von 3-Phenyl-1, 2-benz-3, 9-dihydroazulen aus 3, 4-Diphenyl-benzocyclobuten.

Nach 8-stündiger Belichtung einer 0,05 molaren Lösung von trans-3, 4-Diphenyl-benzocyclobuten⁴) in Cyclohexan bei 20 °C unter Stickstoff mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe (Quarzkühler) TQ 150 (Quarzlampengesellschaft, Hanau) können nach Abziehen des Lösungsmittels säulenchromatographisch folgende Verbindungen isoliert werden: 66 % Ausgangsprodukt, jetzt als cis/trans-Gemisch (etwa 1 : 1) vorliegend, 3 % 9-Phenyl-9, 10-dihydro-anthracen, 4, 5 % einer gelben, bisher noch nicht näher identifizierten höhermolekularen Verbindung und 5 % einer gelblichen Verbindung, die von einer blauen begleitet wird. Der Rest besteht aus polymeren Produkten.

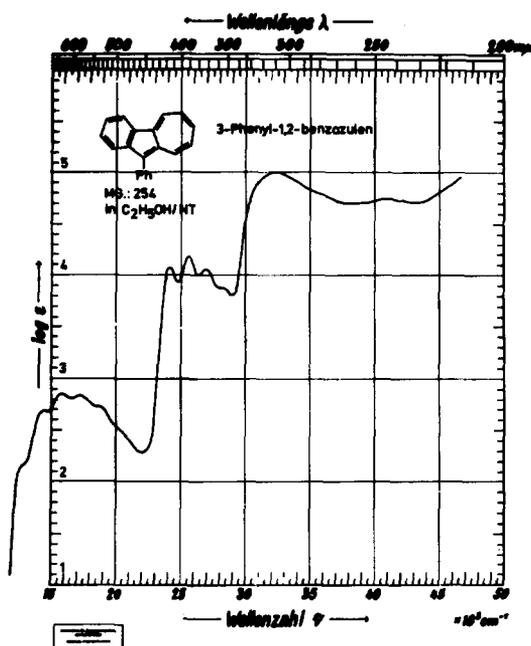
Versuche, die zuletzt genannte, gelbliche Verbindung in reiner Form zu isolieren, gelangen nicht, da sich die Substanz während der Aufarbeitung laufend verändert, wobei die blaue Begleitsubstanz nachgebildet wird.

Mit Chloranil (1 Std. in Benzol, am Rückfluß) kann die gelbliche Verbindung in einer Ausbeute von 89 % in die blaue Verbindung umgewandelt werden. Desgleichen erhält man die blaue Verbindung in einer Ausbeute von 4 % bezogen auf eingesetztes 3, 4-Diphenyl-benzocyclobuten, wenn man den Belichtungsansatz nach Abziehen des Cyclohexans sogleich der Dehydrierung mit Chloranil unterwirft. Das 9-Phenyl-9, 10-dihydro-anthracen geht dabei in 9-Phenylanthra-

cen über. Bei der blauen Verbindung (Fp.: 94°C) handelt es sich nach Ausweis des UV-Spektrums eindeutig um ein Azulen, dem die Struktur eines 3-Phenyl-1,2-benzazulens zukommt.



Mit dieser Struktur im Einklang stehen die Analytik sowie das Massen- und UV-Spektrum.

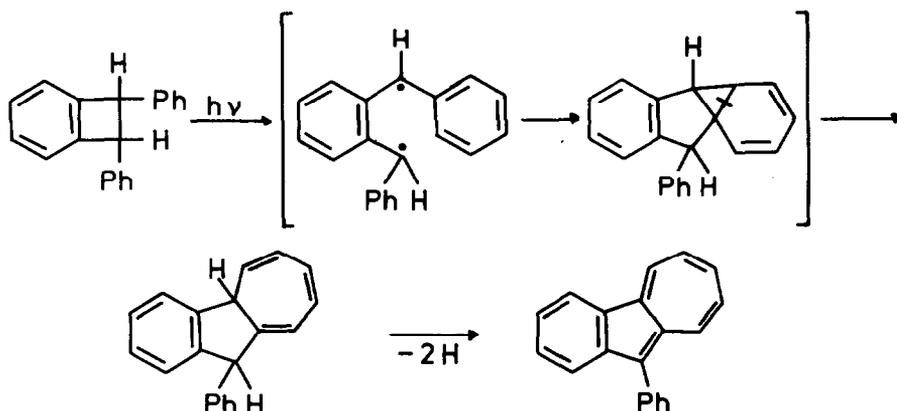


Ferner wurde die Struktur durch eine unabhängige Synthese, nämlich durch Ringerweiterung und anschließender Dehydrierung von 9-Phenylfluoren mit N-Nitroso-N-methylurethan ⁵⁾ eindeutig bewiesen.

Aus alledem folgt, daß es sich bei der oben genannten gelblichen Verbindung um das entsprechende Dihydroazulen handeln muß.

Zu denselben Ergebnissen gelangt man, wenn man bei der Belichtung statt *trans*-3,4-Diphenylbenzocyclobuten die *cis*-Verbindung oder ein *cis/trans*-Isomerengemisch einsetzt. Bei Belichtung wird von beiden Seiten aus, also sowohl von der *cis*- als auch von der *trans*-Verbindung ein *cis/trans*-Isomerengemisch gebildet ²⁾.

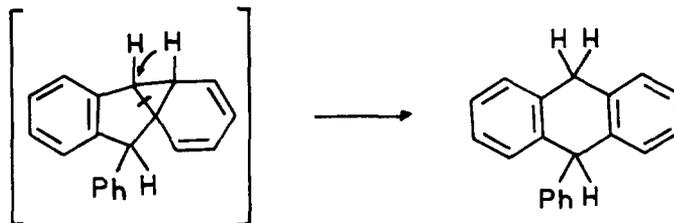
Zur Bildungsweise des Dihydroazulens kann angenommen werden, daß der Vierring des 3,4-Diphenylbenzocyclobutens bei Belichtung zunächst homolytisch geöffnet wird, wobei als Intermediärprodukt ein Diradikal ⁴⁾ gebildet wird.



Die Addition des Diradikals an die Doppelbindung einer der Phenylkerne führt über die im obigen Formelschema aufgezeigte instabile Zwischenverbindung und durch Aufbruch der mit Strich durchkreuzten Bindung zum 3-Phenyl-1,2-benz-3,9-dihydroazulen. Durch anschließende Dehydrierung, die zum Teil schon während der Aufarbeitung, also sehr leicht, verläuft, wird schließlich das 3-Phenyl-1,2-benzazulen gebildet.

Dieser Bildungsmechanismus hat Ähnlichkeit mit dem, der von Bryce-Smith ⁷⁾ für die photochemische Bildung von 1-Phenylazulen aus Phenylacetylen postuliert wurde. Mit ihm kann auch die Entstehung des 9-Phenyl-9,10-dihydroanthracens erklärt werden.

⁴⁾ Dieses Diradikal steht sicher mit dem entsprechenden phenylsubstituierten *o*-Chinodimethan im Gleichgewicht ^{1, 2, 3)} Quinkert und Mitarb. nehmen an, daß bei der zu Benzocyclobutenen führenden Photo-Decarboxylierung von 1,3-diphenyl-substituierten 2-Indanon-Derivaten ebenfalls Biradikale eine Intermediärrolle spielen ⁶⁾.



Neben dem Aufbruch der mit Strich durchkreuzten Bindung muß dabei gleichzeitig die Wanderung eines Wasserstoffatoms an die spätere 10-Stellung des Dihydroanthracens und damit Re-aromatisierung des zwischendurch gebildeten Cyclohexadienringes stattfinden. Für die Bildung des 9-Phenyl-9,10-dihydroanthracens wäre aber auch ein White-Sieber-Mechanismus denkbar ⁸⁾

Die Arbeiten werden fortgesetzt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Eugen Müller, möchte ich für die Unterstützung und sein Interesse an dieser Arbeit herzlich danken.

L i t e r a t u r

- 1) R. Huisgen und H. Seidl, Tetrahedron Letters 1964, 3381.
- 2) G. Quinkert, K. Opitz, W. W. Wiersdorff und M. Finke, Liebigs Ann. Chem. 693, 44 (1966).
- 3) K.H. Grellmann, J. Palmowski und G. Quinkert, Angew. Chem. 83, 209 (1971) sowie 83, 210 (1971).
- 4) L.A. Carpino, J. Amer. chem. Soc. 84, 2196 (1962).
- 5) W. Treibs, M. Quarry und E.J. Poppe, Liebigs Ann. Chem. 593, 32 (1956).
- 6) G. Quinkert, T. Tabata, E.A.J. Hickmann und W. Dobrat, Angew. Chem. 83, 212 (1971).
- 7) D. Bryce-Smith und J.E. Lodge, J. Chem. Soc. [London] 1963, 695.
- 8) E.H. White und A.A.F. Sieber, Tetrahedron Letters 1967, 2713.