

ZUR CHEMIE SUBSTITUIERTER VIERRINGVERBINDUNGEN

Photochemisches Verhalten von 1, 2, 3, 4-Tetraphenylcyclobutan

2. Mitteilung ¹⁾

Michael Sauerbier

Chemisches Institut der Universität Tübingen

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

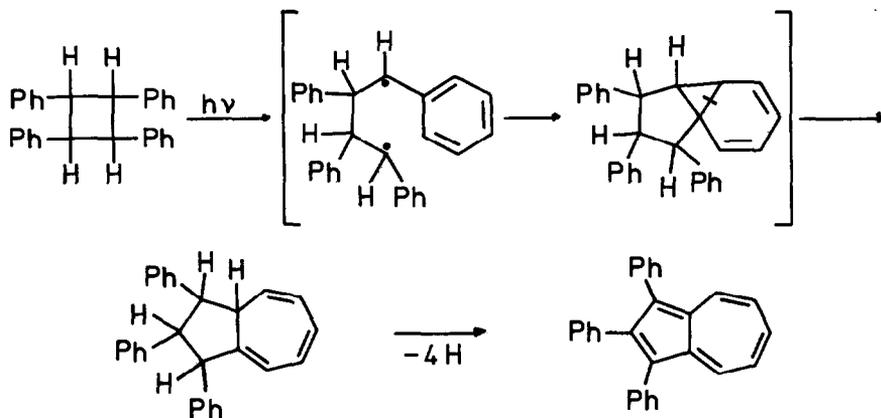
Wie in der vorangehenden Mitteilung schon berichtet, entsteht bei der Belichtung von 3, 4-Diphenyl-benzocyclobuten unter anderem ein 3-Phenyl-1, 2-benz-1, 9-dihydroazulen. Die Übertragung dieser Reaktion auf 1, 2, 3, 4-Tetraphenylcyclobutan würde, gleiches Reaktionsverhalten vorausgesetzt, die Bildung eines 1, 2, 3-Triphenyl-1, 2, 3, 9-tetrahydroazulens bedeuten, dessen Dehydrierung zu 1, 2, 3-Triphenylazulen führen müßte. Dies ist tatsächlich der Fall.

Eine 0, 015 molare Lösung von 1, 2, 3, 4-Tetraphenylcyclobutan ²⁾ in Cyclohexan wird unter Stickstoff bei 20 °C, 16 Stunden lang, mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe (Quarzkühler) TQ 150 (Quarzlampengesellschaft Hanau) belichtet. Nach Abziehen des Lösungsmittels können säulen- bzw. dünnschichtchromatographisch die folgenden Verbindungen isoliert werden: 40 % cis-Stilben und 15 % trans-Stilben. Die Photocycloaddition von Stilben ²⁾ zu 1, 2, 3, 4-Triphenylcyclobutan ist also reversibel. Ferner entstehen 9, 6 % einer gelblichen Verbindung, die sich schon während der Aufarbeitung langsam in 1, 2, 3-Triphenylazulen umwandelt. Der Rest besteht aus Polymeren. 1, 2, 3-Tetraphenyl-1, 2, 3, 4-tetrahydronaphthalin kann nicht, Ausgangsprodukt nur noch in Spuren nachgewiesen werden.

Da sich die gelbliche Verbindung - das vermutliche Tetrahydro-triphenylazulen - während der Aufarbeitung laufend verändert, wurde sie nicht direkt, sondern wie im Falle des 3-Phenyl-1, 2-benz-3, 9-dihydroazulens ¹⁾ über das entsprechende Azulen charakterisiert. Zu diesem Zwecke wird die gelbliche Substanz der Dehydrierung mit Chloranil (2 Stunden in Benzol, am Rückfluß) unterworfen. Dabei entsteht in einer Ausbeute von 80 % 1, 2, 3-Triphenylazulen, welches säulenchromatographisch abgetrennt und isoliert werden kann. Ebenso erhält man das 1, 2, 3-Triphenylazulen, wenn man den Belichtungsansatz nach Abziehen des Cyclohexans gleich der Dehydrierung mit Chloranil unterwirft, in einer Ausbeute von 7, 7 % bezogen auf eingesetztes 1, 2, 3, 4-Tetraphenylcyclobutan. Das so erhaltene 1, 2, 3-Triphenylazulen ist völlig identisch

mit authentischem Material ³⁾. Aus alledem folgt, daß es sich bei der oben aufgeführten gelblichen Verbindung um das gesuchte 1, 2, 3-Triphenyl-1, 2, 3, 9-tetrahydroazulen handeln muß.

Zur Bildungsweise des 1, 2, 3-Triphenyl-1, 2, 3, 9-tetrahydroazulens kann wieder angenommen werden, daß der erste Schritt in der homolytischen Spaltung einer C-C-Vierring-Bindung besteht, wobei als Intermediärprodukt zunächst ein Biradikal entsteht.



Die Addition des Biradikals an eine der Doppelbindungen des Phenylringes führt unter Ausbildung eines Fünf- und Dreiringes zu der im obigen Formelschema angeführten Zwischenverbindung. Durch Aufbrechen der mit Strich durchkreuzten Bindung des Dreiringes entsteht das 1, 2, 3-Triphenyl-1, 2, 3, 9-tetrahydroazulen. Dehydrierung ergibt dann 1, 2, 3-Triphenylazulen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß in Bezug auf die Bildung des 1, 2, 3-Triphenyl-1, 2, 3, 9-tetrahydroazulens das wenig reaktive 1, 2, 3, 4-Tetraphenylcyclobutan photochemisch prinzipiell gleiches Reaktionsverhalten zeigt wie das wesentlich reaktivere 3, 4-Diphenyl-benzocyclobuten ⁴⁾

Die Arbeiten werden fortgesetzt.

Mein Dank gilt meinem verehrten Lehrer Prof. Dr. Eugen Müller für die Unterstützung und sein Interesse an dieser Arbeit.

L i t e r a t u r

- 1) 1. Mitteilung: M. Sauerbier, diese Zeitschrift, vorangehende Arbeit.
- 2) A. Schönberg, Preparative Organic Photochemistry, 1968, 71, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York.
- 3) J. Assony und N. Kharash, Chem. and Ind. 1954, 1388.
- 4) F.R. Jensen und W.E. Coleman, J. Amer. Chem. Soc. 80, 1649 (1958).