

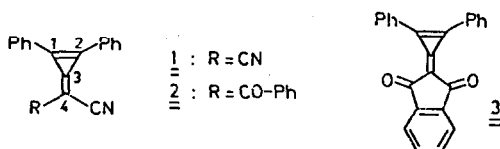
ZUR PHOTOCHEMIE DER TRIAFULVENE I

Theophil Eicher und Richard Graf

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg

(Received in Germany 2 September 1975; received in UK for publication 25 September 1975)

Obwohl die präparative Chemie der Triafulvene sowie verwandter Systeme wie der Calicene und Chinocyclopropene in den letzten Jahren Gegenstand eingehender Untersuchung war ¹⁾, liegen über photochemische Transformationen von Triafulvenen bislang keine Ergebnisse vor. Wir haben daher systematische Untersuchungen zur Photochemie der Triafulvene begonnen ²⁾ und berichten nachstehend über photochemische Umwandlungen des 4.4-Dicyano- und 4-Benzoyl-4-cyano-1.2-diphenyl-triafulvens (1/2) sowie des 2-(Diphenyl-cyclopropenyliden)-indan-1.3-dions (3).



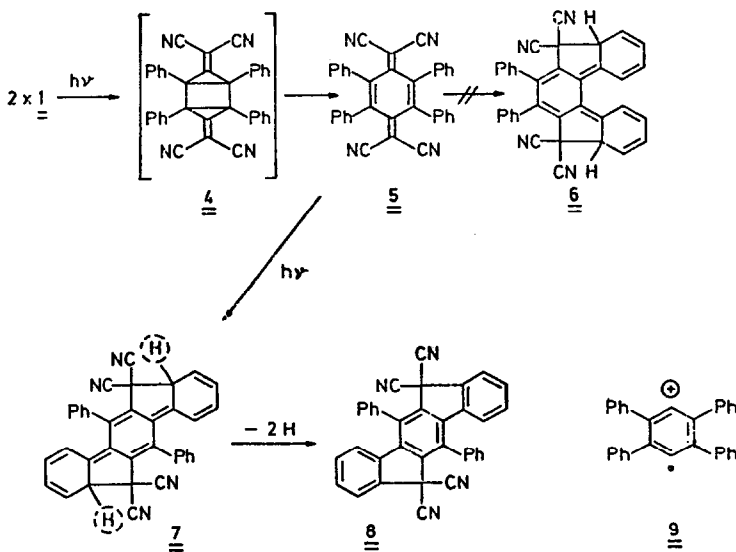
Die direkte Bestrahlung ³⁾ des Triafulvens 1 (ca. 10^{-3} molare Lösung in Acetonitril, 48 h, 20°C) mit Licht $\lambda > 300$ nm (Einstrahlung in die längstwellige UV-Bande von 1) führt in 25 % Ausbeute zu einem gelblichen Dimeren (Schmp. 305-306°C ; MS : m/e = 508 (M^+)), für das die p-chinoide Struktur 2 aufgrund folgender Fakten angezeigt erscheint :

(a) IM IR-Spektrum sind neben Aromatenschwingungen ($1595, 1500 \text{ cm}^{-1}$) vier Absorptionen von C=N-Gruppen ($2240, 2220, 2200, 2190 \text{ cm}^{-1}$), im ¹H-NMR-Spektrum neben dem Multipllett aromatischer Protonen ($\tau = 2.2 - 3.1$) zwei allylische Protonen als Dublett bei $\tau = 4.73$ ($J = 5 \text{ Hz}$) zu diagnostizieren.

(b) Bei der massenspektrometrischen Fragmentierung werden einmal sukzessive 2 Protonen ($m/e = 507/506$), zum andern 4 CN-Gruppen ($m/e = 482, 456, 430$ und 404) aus dem Molekülion abgespalten. Dabei wird ein Bruchstück $C_{32}H_{20}$ bestehend aus 8 C und 4 Phenylresten erreicht, dessen anschließender Übergang in ein intensitätsstarkes Fragment $C_{30}H_{20}$ ($m/e = 380$) den Schluß nahelegt, daß aus den beiden Triäfulveinheiten 6 der 8 C-Atome zu einem Benzolkern zusammengetreten sind und in Form des tetraphenylsubstituierten p-Phenylradikalkations 9 vorliegen.

Ein Fragment $m/e = 178$, das bei Vorhandensein eines Strukturelements Ph-C-C-Ph auftreten müßte, wird nicht gefunden; somit scheidet die Strukturalternative 6 aus.

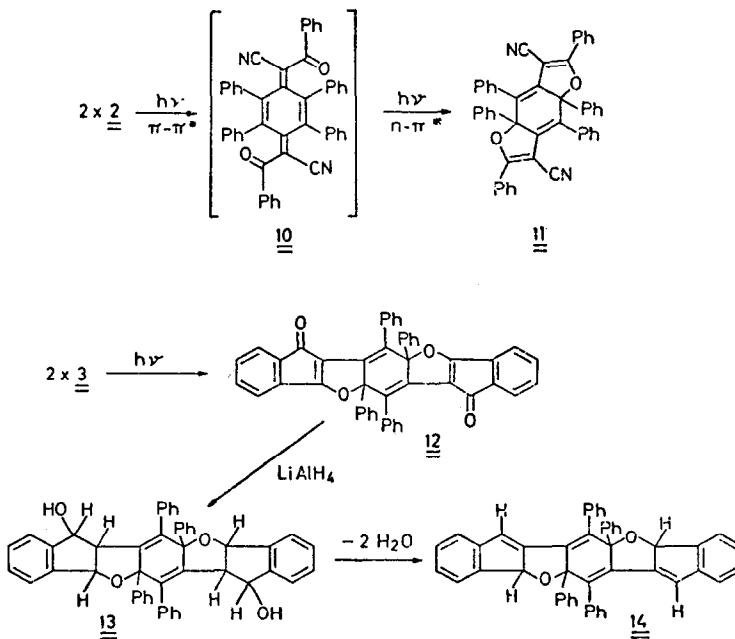
(c) Durch Behandlung des Dimeren 7 mit Tetrachlor-o-benzochinon können die beiden Allylwasserstoffe glatt abgespalten werden; die Spektraldaten (IR: $2255, 2240\text{ cm}^{-1}$ (C≡N); $^1\text{H-NMR}$: nur Aromatenprotonen $\tau = 1.9 - 3.0$; MS: $m/e = 506$ (M^+), 380 (9)) weisen das Dehydrierungsprodukt als verbrücktes p-Terphenylderivat 8 aus.



Das Photodimere 7 wird unabhängig davon bei der Bestrahlung (Bedingungen wie oben) des durch elektrochemische Dimerisierung von 1 leicht zugänglichen 7.7.8.8-Tetracyano-2.3.5.6-tetraphenyl-1.4-benzochinodimethans (5)⁴ als einziges definiertes Produkt gebildet.

Daraus ist zu folgern, daß die lichtinduzierte Dimerisation von 1 wohl primär mit einer $\tilde{\pi} - \tilde{\pi}^*$ -Anregung und (2+2)-Cycloaddition der jeweiligen C¹/C²-"Doppelbindung" des Triafulvens zum Tri-cyclohexanderivat 4 einsetzt ; dessen Valenztautomerisierung ergibt das p-Chinodimethansystem 5, in dem durch eine photochemische Sekundärreaktion intramolekulare Verbrückung der Zentren C⁷/C⁸ mit benachbarten Phenylkernen bewirkt wird.

Das gleiche Dimerisierungsprinzip bestimmt auch das photochemische Verhalten der Triafulvene 2 und 3. Belichtung von 2 (ca. $1.5 \cdot 10^{-3}$ molare Lösung in Methanol, 57 h, 20°C) führt wieder zu einem Dimeren (Schmp. 240-242°C, 36 % Ausbeute), dessen strukturelle Verwandtschaft zu 7 durch sein Fragmentierungsverhalten im Massenspektrum (u.a. m/e = 666 (M⁺), 380 (9)) belegt ist. Da sein IR-Spektrum keine Bande im Carbonylbereich, dafür aber die intensive Absorption einer Vinyläther-Gruppierung (1240 cm^{-1} , =C-O) aufweist, erscheint plausibel, daß das - primär wohl analog 5 entstehende - p-Chinodimethan 10 durch nachfolgende n- \tilde{n}^* -Anregung der Carbonylgruppen intramolekulare Photocyclisierung über die Benzoylsauerstoffe erleidet. Wir geben der "symmetrischen" Struktur 11 gegenüber einer (analog 6 denkbaren) asymmetrischen Alternative den Vorzug, da wieder im Massenspektrum kein Fragment m/e = 178 vorhanden ist.



Dementsprechend besitzt das Photodimere aus 3 (ca. $1.5 \cdot 10^{-3}$ molare Lösung in Benzol, 11 h, 20°C) vom Schmp. $448-451^{\circ}\text{C}$ (48 % Ausbeute) zwar noch zwei intakte Carbonylgruppen, aber auch die aus der Photocyclisierung zweier Carbonylfunktionen resultierende Vinyläther-Gruppierung (IR : $1710, 1700 \text{ cm}^{-1}$; 1250 cm^{-1}) und damit Struktur 12.

LiAlH_4 reagiert mit dem Dimeren 12 unter Reduktion sowohl der Carbonylgruppen als auch der C=C-Doppelbindungen des zweifachen Enonsystems zum Biscarbinol 13 (Schmp. $308-309^{\circ}\text{C}$; IR : 3500 (O-H), 1050 cm^{-1} (>C-O-C<)), das durch Behandlung mit 85 proz. H_3PO_4 zu 14 dehydratisiert werden kann (Schmp. $316-317^{\circ}\text{C}$; IR : 1045 cm^{-1} (>C-O-C<) ; $^1\text{H-NMR}$: $\tau = 4.66$ (s, 2 H, Allylprotonen)).

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Untersuchungen durch Sach- und Personalmittel.

- 1) Th.Eicher und J.L.Weber, Fortschr.Chem.Forsch. 57, 1 (1975).
- 2) R.Graf, derzeit laufende Dissertation.
- 3) Die Bestrahlung der Triäfulvene 1 - 3 erfolgte mit Hilfe eines HPK-125 W-Hg-Hochdruckbrenners der Fa. Philips unter Verwendung eines Duranglasfilters in absoluten und sorgfältig entgasten Solventien und unter Reinststickstoff.
- 4) S.Andreades, C.A. 70, P 19827 s (1969).