

DISPROPORTIONIERUNG VON ALKYL-VINYL-1,4-DIRADIKALEN BEI DER PHOTOSENSIBILISIER-
TEN ADDITION VON CITRACONSÄUREANHYDRID AN 3,3-DIMETHYLBUT-1-IN

W. Mayer, D. Wendisch und W. Hartmann ^{*)}

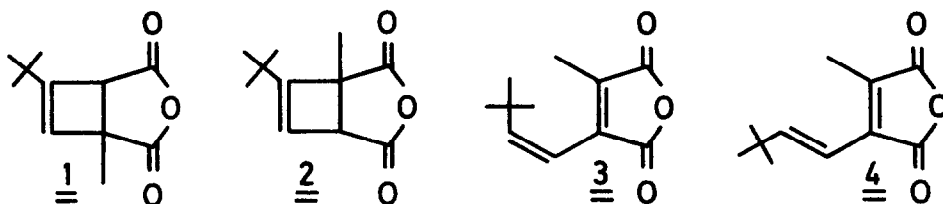
(Received in Germany 2 February 1977; received in UK for publication 2 March 1977)

Zentralbereich Zentrale Forschung, Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der
Bayer AG, D-4150 Krefeld-Uerdingen, Ingenieur-Bereich Angewandte Physik der
Bayer AG, D-5090 Leverkusen-Bayerwerk

Die photosensibilisierte Addition von Maleinsäureanhydrid (MA) an terminale Alkine führt in der Regel zu Cyclobuten-Derivaten¹⁾. Ausnahmen sind die Reaktionen von MA mit Acetylen bzw. Propin, bei denen neben Cyclobuten- überraschenderweise auch Bicyclopropyl-Derivate entstehen²⁻⁴⁾. Wie MAIER und Mitarb. fanden, lassen sich mono- und disubstituierte Maleinsäureanhydride ebenfalls photosensibilisiert an terminale Alkine addieren⁵⁾. Im Unterschied zu den entsprechenden Reaktionen mit MA wurden dabei die zu erwartenden Cyclobutene in nur mäßigen Ausbeuten erhalten. Über die Bildung anderer Produkte, die interessante Einblicke in den Mechanismus²⁾ dieser Photoreaktionen gewähren könnte, wurde von den Autoren nicht berichtet. Wir haben uns deshalb mit photosensibilisierten Additionen alkylsubstituierter Maleinsäureanhydride an terminale Alkine eingehender befaßt und berichten im folgenden über die Ergebnisse der Reaktion von Citraconsäureanhydrid (CA) mit 3,3-Dimethylbut-1-in.

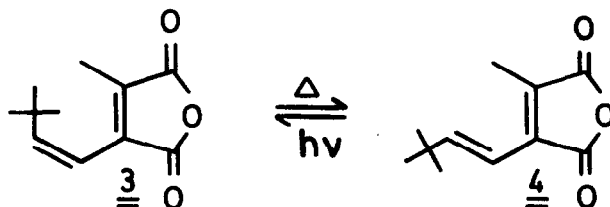
Belichtet⁶⁾ man eine Lösung von CA und 3,3-Dimethylbut-1-in in Aceton in Gegenwart von Benzophenon bei 25⁰C, so bilden sich in einer Gesamtausbeute von ~ 80 Prozent drei 1:1-Addukte vom Schmp. 58-59⁰C (Isomer A), Schmp. 80-81⁰C

(Isomer B) und Schmp. 144-145°C (Isomer C) im Verhältnis A:B:C = 19:50:31. Den IR-Spektren zufolge handelt es sich bei allen drei Isomeren um Anhydride. Das NMR-Spektrum (CDCl₃) von A zeigt Absorptionen bei $\delta = 6.10$ ppm (s, 1H); 3.55 ppm (s, 1H); 1.55 ppm (s, 3H) und 1.10 ppm (s, 9H). Diese Daten belegen die Kopf-Schwanz-Struktur des Cyclobutens 1. Im NMR-Spektrum (D₆-Aceton) von B finden sich Signale bei $\delta = 6.15$ ppm (d, 1H, J = 1 Hz); 3.55 ppm (d, 1H, J = 1 Hz); 1.70 ppm (s, 3H) und 1.11 ppm (s, 9H). Hieraus folgt für B die Struktur des Kopf-Kopf-Addukts 2.



Im NMR-Spektrum (D₆-Aceton) von C treten ebenfalls Signale einer tert.-Butylgruppe bei $\delta = 1.05$ ppm und einer Methylgruppe bei $\delta = 1.50$ ppm auf. Daneben erscheinen Absorptionen zweier Vinylprotonen als AB-System bei $\delta = 5.36$ und 6.20 ppm mit einer Kopplungskonstanten von J = 16.5 Hz, die für eine trans-1,2-disubstituierte Doppelbindung charakteristisch ist. Aufgrund dieser Daten würde man dem Addukt C die Struktur des trans-Diens 4 zuordnen. Hiermit nicht zu vereinbaren ist jedoch die starke chemische Verschiebung des Signals der Methylgruppe nach hohem Feld⁷⁾. Diese Lage ist nur mit einer beträchtlichen räumlichen Abschirmung der Methylgruppe durch die tert.-Butylgruppe plausibel zu erklären. Wie Modellbetrachtungen lehren, ist eine solche Beeinflussung aber nur im cis-Dien 3 zu erwarten. Die strukturelle Zuordnung des 1:1-Addukts C, die aufgrund der NMR-Daten allein nicht eindeutig ist, läßt sich zweifelsfrei anhand anderer Befunde treffen. Wird C kurzzeitig über seinen Schmelzpunkt auf 150°C erhitzt, so isomerisiert es quantitativ zu einem neuen Produkt vom Schmp. 54-55°C (Isomer D). Das NMR-Spektrum (D₆-Aceton) von D ist dem von C sehr ähnlich. So findet man Signale einer tert.-Butylgruppe bei $\delta = 1.15$ ppm, einer Methylgruppe mit "normaler" Lage bei $\delta = 2.13$ ppm und

zweier Vinylprotonen (AB-System) bei $\delta = 6.35$ und 7.14 ppm, die überraschenderweise mit der gleichen Konstanten von $J = 16.5$ Hz wie im Isomer C koppeln. D isomerisiert bei Belichtung in Aceton in Gegenwart von Benzophenon quantitativ zu C; ein photostationäres Gleichgewicht $C \rightleftharpoons D$ wird nicht beobachtet. Danach besitzt C die Struktur des cis-Diens 3 und D die des trans-Isomeren 4.



Bei der zeitlichen Verfolgung (2-48 h) der photosensibilisierten Addition von CA an 3,3-Dimethylbut-1-in zeigt sich eine konstante Produktverteilung, die auch durch Änderung der Polarität des Lösungsmittels nicht beeinflusst wird. Dagegen ist ein merklicher, wenn auch nur geringer Temperatureinfluß zu verzeichnen (s.Tab.). Man erkennt, daß mit abnehmender Temperatur die Bildung von 3 auf Kosten der von 2 ansteigt⁸⁾. Das Verhältnis von 1: (2+3) ist dagegen temperaturunabhängig.

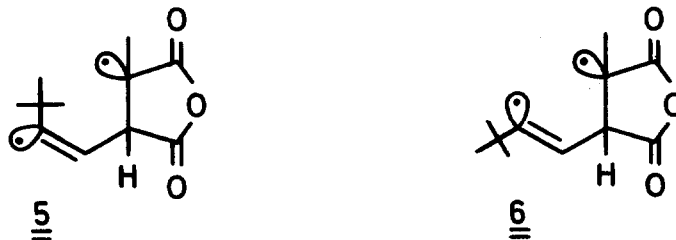
Tab.: Relative Ausbeuten^{*)} (in %) von 1, 2 und 3 in Abhängigkeit von der Temperatur

$^{\circ}\text{C}$	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>2</u> : <u>3</u>	<u>1</u> : (<u>2</u> + <u>3</u>)
45	18	48	34	58 : 42	0.21
25	19	50	31	62 : 38	0.23
0	19	44	37	54 : 46	0.23
- 20	19	43	38	53 : 47	0.23
- 60	19	39	42	48 : 52	0.23

*) GC-analytisch bestimmt.

Für die Bildung von 3 sind mehrere Mechanismen denkbar. Der einfachste Fall besteht in einer Disproportionierung des Alkyl-Vinyl-Diradikals 5. Dabei

kann die "H-Wanderung" entweder als Dissoziation der mehrfach aktivierten C-H-Bindung und Kombination des H-Atoms mit dem Vinylradikal oder aber, wenn gleich auch weniger wahrscheinlich, als 1,3-sigmatrope Verschiebung und Reorganisation der Elektronen ablaufen. Völlig analog kann auch eine Disproportionierung des Diradikals 6 zu 4 erfolgen, das in einer Folgereaktion zu 3 photoisomerisiert. Für den Fall der Bildung von 4 aus dem Diradikal 6 besteht für die "H-Wanderung" eine weitere Alternative in der Abstraktion eines Wasserstoffs aus der Methylgruppe durch das Vinylradikal mit anschließender 1,3-sigmatroper Verschiebung. Die vorliegenden Ergebnisse gestatten noch keine Entscheidung darüber, welcher der diskutierten Mechanismen die beobachtete Disproportionierung richtig beschreibt.



Literaturverzeichnis und Fußnoten

- 1) W.Hartmann, Chem.Ber. 102, 3974 (1969).
- 2) W.Hartmann, Chem.Ber. 104, 2864 (1971).
- 3) G.Koltzenburg, P.G.Fuss und J.Leitich, Tetrahedron Letters 1966, 3409.
- 4) P.G.Fuss, Dissertation, Universität Bonn 1967.
- 5) G.Maier, Angew.Chem. 86, 491 (1974).
- 6) 10.0 g CA, 20.0 g 3,3-Dimethylbut-1-in und 2.0 g Benzophenon werden in 200 ml Aceton 48 h belichtet (Hg-Hochdruckbrenner, Philips HPK 125 W; Pyrex-Filter).
- 7) Zum Vergleich: CA ($\delta=2.18$ ppm); Dimethylmaleinsäureanhydrid ($\delta=2.06$ ppm).
- 8) Eine ebenfalls durch tiefe Temperaturen begünstigte Disproportionierung eines 1,4-Diradikals wurde von H.-D.Scharf bei der photosensibilisierten Addition von Dichlorvinylencarbonat an Isobutylen beobachtet, Angew.Chem. 86, 567 (1974).