

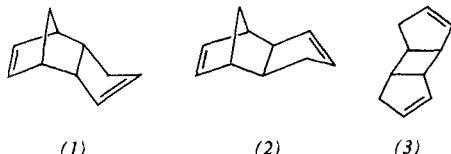
Photolyse von Cyclopentadien bei niedriger Temperatur [1]

Von Dr. E. H. Gold und Prof. Dr. D. Ginsburg

Department of Chemistry, Israel Institute of Technology,
Haifa (Israel)

Professor K. Freudenberg zum 80. Geburtstag gewidmet

Bei ca. -10°C soll die Photolyse des Cyclopentadiens in Gegenwart ketonischer Sensibilisatoren zu einem Gemisch aus gleichen Teilen der Verbindungen (1) bis (3) führen [2]. Wir fanden, daß bei -78°C mit Aceton oder Benzophenon als Sensibilisator [3] außerdem die Verbindungen (4) und (6) sowie Polymere des Cyclopentadiens entstehen.

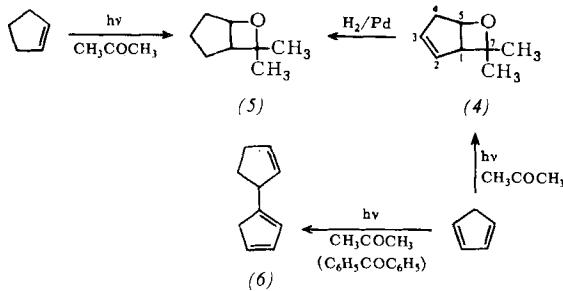


(1)

(2)

(3)

Wir haben daraufhin 30 g eines Gemisches aus Cyclopentadien und ca. 10 Gew.-% Aceton bei ca. -10°C unter den von Hammond [2a] angewendeten Bedingungen 2 Std. bestrahlt [3b] und die Verbindungen (1)–(4) und (6) im Mengenverhältnis [(1) + (2) + (3)]:(4):(6) = 11:11:1 erhalten. Dagegen beträgt das Mengenverhältnis bei ca. -78°C [3] 3:14:1. Bestrahlte man ein Gemisch aus gleichen Gewichtsteilen Cyclopentadien und Aceton bei ca. -78°C , so erhält man die genannten Produkte im Verhältnis 2,4:8,5:1.



Einen Temperatureffekt beobachtet man auch bei der Photolyse [3a] von Cyclopenten/Aceton (1:1 w/w). Bei -78°C entsteht die Verbindung (5) mit 28 % Ausbeute [4], während die Ausbeute bei Raumtemperatur [3a, 5] nur 16 % beträgt.

Die Bestrahlung [3b] von 35 g Cyclopentadien und 5 g Benzophenon bei ca. -78°C (2,5 Std.) liefert kein Oxetan (4), sondern nur die Verbindungen (1)–(3) und (6) im Verhältnis [(1) + (2) + (3)]:(6) = 2:1 (Gesamtumsatz ca. 13 %). Bei längerer Bestrahlung steigt dieses Verhältnis bei gleichzeitiger Polymerenbildung an. Daß die Polymeren aus (6) entstehen, geht auch aus dem Verhältnis der olefinischen zu den aliphatischen Wasserstoffatomen hervor, das bei beiden Verbindungen 1:2 beträgt (NMR-spektroskopisch bestimmt). Bei ca. -10°C findet man für [(1) + (2) + (3)]:(6) das Verhältnis 11,5:1, was mit den Befunden von Hammond übereinstimmt, der aus 140 g Cyclopentadien 130 g des aus (1) bis (3) bestehenden Gemisches erhielt.

Weder Aceton noch Benzophenon bildet unter den angewandten Bedingungen ein Pinakol.

Die Strukturen der beschriebenen Produkte wurden UV-, IR- und NMR-spektroskopisch gesichert:

(4): $K_p = 38^{\circ}\text{C}/17 \text{ Torr}$; IR: 955 cm^{-1} ; NMR: $\tau = 4,06$ (m, H-2), 4,30 (m, H-3), 4,99 (m, H-5), 6,81 (m, H-1), 7,63 (m, H-4), 8,53 (s, CH_3), 8,94 (s, CH_3), Flächenverhältnis: 1,0:1,0:1,0:2,1:3,0:2,9. Daß die Doppelbindung in (4) zwischen C-2 und C-3 steht, folgt aus der Beobachtung,

dass die chemische Verschiebung des Signals von H-5 in den NMR-Spektren von (4) und (5) die gleiche ist, während das Signal von H-1 im Spektrum von (5) bei höherem Feld liegt als im Spektrum von (4). Die Struktur von (4) entspricht damit derjenigen, die man nach dem Büchi-Mechanismus [6] zu erwarten hat.

(5): IR: 961 cm^{-1} ; NMR: $\tau = 5,05$ (q, H-5, H-1, H-2), 7,42 (q, H-3), ca. 8,2 (m, H-4), 8,61 (s, CH_3), 8,93 (s, CH_3), Flächenverhältnis: 9,6 : 9,6 : 121.

(6): UV: $\lambda_{\text{max}} = 248 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 2730$) in Äthanol; NMR: $\tau = 3,63$ –4,37 (m, olefinische H-Atome), 6,3 (m, allylständiges tert. H-Atom), 7,18 (m, Cyclopentadienyl-H-Atome), 7,5–8,6 (m, aliphatische H-Atome), Flächenverhältnis: 4,8:0,95:2,2:4,0. Bei der Hydrierung von (6) über Platin entsteht unter Aufnahme von 3 Mol H_2 nur Bicyclopentyl. (6) liefert mit Tetracyanäthylen nur ein Addukt (in 70-bis 80-proz. Ausb.), dessen NMR-Spektrum lediglich vier olefinische und zwei tertiäre Allyl-H-Atome aufweist.

Eingegangen am 7. Oktober 1965 [Z 103]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[1] Diese Arbeiten wurden von den National Institutes of Mental Health, Department of Health, Education and Welfare of the U.S.A. (Grant F2-MH-10,498) unterstützt.

[2] a) G. S. Hammond, N. J. Turro u. S. H. Liu, J. org. Chemistry 28, 3297 (1963). – b) N. J. Turro u. G. S. Hammond, J. Amer. chem. Soc. 84, 2841 (1962).

[3] a) Hanau-Q-81-Hochdrucklampe mit Pyrex-Filter. – b) Hanovia-450-W-Hochdrucklampe mit Corex-Filter.

[4] Gaschromatographisch bestimmt.

[5] H. D. Scharf u. F. Korte, Chem. Ber. 97, 2425 (1964).

[6] G. Büchi, C. G. Inman u. E. S. Lipinsky, J. Amer. chem. Soc. 76, 4327 (1954).

Bis-(2,5-di-tert.butylphenyl)-methyl, ein nicht assoziierendes Diarylmethyl

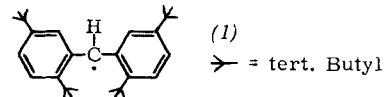
Von Prof. Dr. W. Theilacker und Dipl.-Chem. F. Koch

Institut für Organische Chemie
der Technischen Hochschule Hannover

Herrn Professor K. Freudenberg zum 80. Geburtstag
in Verehrung gewidmet

Während das symm. Tetraphenyläthan im Gegensatz zum Hexaphenyläthan in Lösung nicht in freie Radikale dissoziiert, ist dies bei symm. Tetraphenyläthanen, die in allen ortho-Stellungen Methylgruppen tragen, bei erhöhter Temperatur der Fall [1]. Symm. Tetrakis-(2-tert.butylphenyl)-äthan ist schon bei Raumtemperatur in demselben Umfang wie das Hexaphenyläthan in Radikale dissoziiert [2]. Stärkere Dissoziation zeigt auch symm. Tetrakis-(2,6-diäthylphenyl)-äthan [3], und das symm. Tetrakis-(2,6-diisopropylphenyl)-äthan scheint vollkommen in Radikale zerfallen zu sein [3], die jedoch nur bei tiefer Temperatur haltbar sind.

Wir haben gefunden, daß im Gegensatz zum symm. Tetrakis-(2-tert.butylphenyl)-äthan das symm. Tetrakis-(2,5-di-tert.butylphenyl)-äthan in 6-proz. Benzollösung bei Raumtemperatur vollkommen in das tiefgelbe Bis-(2,5-di-tert.butylphenyl)-methyl (1) dissoziiert ist. Zwar findet man 27 Std.



(1)

\rightarrow = tert. Butyl

nach der Darstellung aus dem Diarylmethylchlorid und Thalliumamalgam mit der magnetischen Waage nur rund 70 % Radikal (nach 150 Std. 35 %), doch ist das auf eine Disproportionierung zurückzuführen. Extrapoliert man auf