

BIS-ACETYLENVERBINDUNGEN IV<sup>1)</sup>

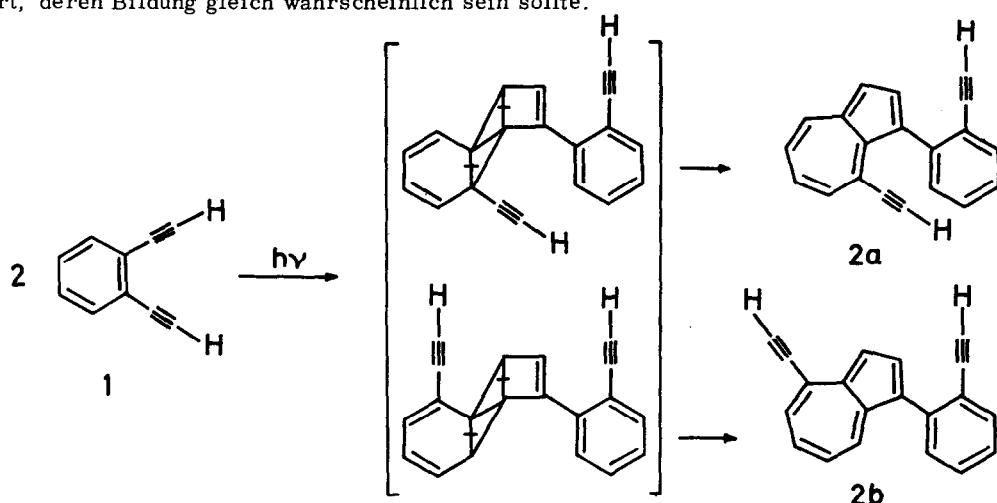
PHOTOCHEMISCHES VERHALTEN VON O-BIS-ÄTHINYLBENZOL

Eugen Müller, Michael Sauerbier und Georgios Zountas

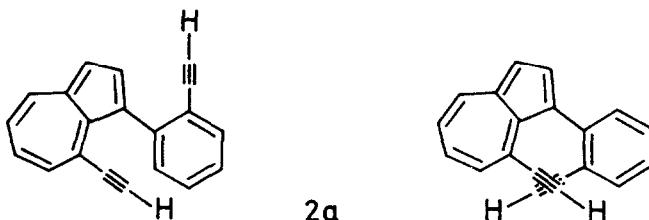
Chemisches Institut der Universität Tübingen

(Received in Germany 12 June 1969; received in UK for publication 23 June 1969)

Bestrahlung einer 0,07 molaren Lösung von o-Bis-äthinylbenzol (1) in reinem Cyclohexan mit einer SQ 81-Hochdruck-Quecksilber-Lampe mit Quarzkühler bei Zimmertemperatur unter Rein-stickstoff ergibt nach 4-stündiger Belichtung, wie schon kurz berichtet<sup>1)</sup>, in geringen Ausbeu-ten ein blaues, nicht sehr stabiles Öl. Es stellt ein Dimeres des Ausgangsdins dar mit der charakteristischen langwelligen Azulenabsorption ( $\nu = 13400 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\lambda = 746 \mu\text{m}$ ,  $\log \epsilon = 1,73$ ). Den Primärvorgang bei der Belichtung von 1 könnte man in einer "Büchi-Reaktion"<sup>2)</sup> sehen, die über intermediäre instabile Cyclobutadienderivate zu den Azulenverbindungen 2 a oder 2 b führt, deren Bildung gleich wahrscheinlich sein sollte.



Tatsächlich entstehen bei der Belichtung von 1 zwei Azulenderivate, deren Auftrennung durch wiederholtes Chromatographieren an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Akt. 3) gelingt. Infolge der freien Drehbarkeit des äthinylierten Benzolkerns in 2 a ist dabei auch eine Stellung denkbar, in der die beiden Acetylengruppierungen gekreuzt übereinander liegen.



Nach früheren Erfahrungen<sup>1)</sup> ist eine Weiterreaktion dieser einander nahe kommenden Acetylengruppierungen zu erwarten, während 2 b Anlaß zu Polymerisationen geben könnte. Somit ist zu klären, ob in den beiden isolierten blauen Azulenderivaten noch jeweils zwei Acetylengruppen vorhanden sind.

Das NMR-Spektrum des Photoproducts von 1 (Gemisch beider Azulenderivate) zeigt neben einem nicht aufgelösten Multiplett bei  $2,3 - 3,4 \tau$  vier Singulets bei  $7,0 - 7,3 \tau$ , die im Resonanzbereich acetylenischer Protonen liegen. Diese vier Singulets können zwei Azulenverbindungen mit jeweils 2 angegliederten Acetylengruppierungen zugeordnet werden. Aus den NMR-Spektren der beim Chromatographieren des Rohöls entstehenden blauen Zonen geht hervor, daß die inneren Signale dem einen und die äußeren dem anderen Strukturisomeren zukommen, da sich ihr Intensitätsverhältnis ändert, je nachdem man das Spektrum des "Vorlaufs" (Abb. 1) oder des "Nachlaufs" (Abb. 2) beim Chromatographieren des blauen Rohöls aufnimmt.

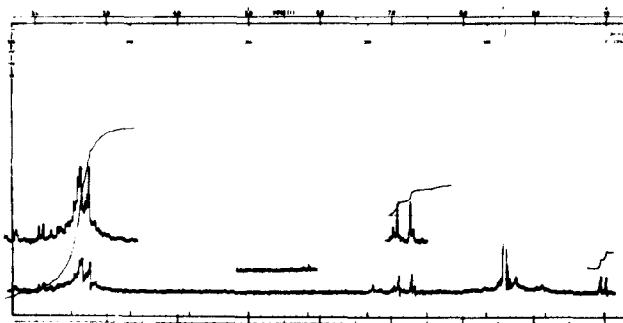


Abb. 1 - NMR-Spektrum von 2 b (Vorlauf)

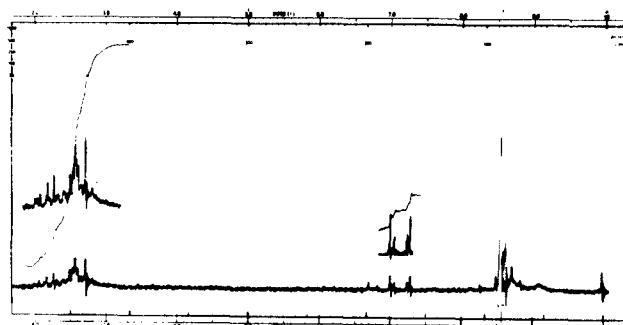
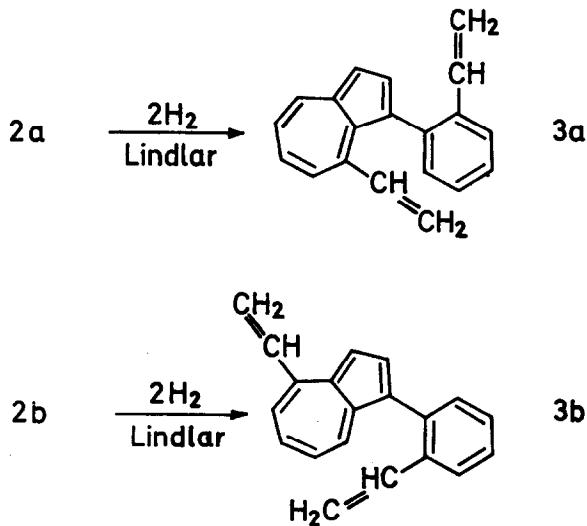


Abb. 2 - NMR-Spektrum von 2 a (Nachlauf)

Im Vorlauf muß daher das eine, im Nachlauf das andere Strukturisomere überwiegen. Das NMR-Spektrum des Gemisches der bei der Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Akt. 3) entstehenden blauen Zonen zeigt weiterhin, daß sich die Intensitäten der äußeren Signale zu denen der inneren wie 2 : 1 verhalten. Die beiden Strukturisomeren sollten daher im Verhältnis 2 : 1 entstehen. Das konnte durch chromatographische Trennung von 2 a und 2 b und anschließende Auswaa-ge der erhaltenen Stoffe bestätigt werden.

Wir vermuten auf Grund weiterer Befunde, über die wir demnächst berichten werden, daß sich das Dimere 2 a im "Nachlauf" befindet und das bevorzugt entstehende Azulenderivat ist. Den chemischen Beweis für die Anwesenheit von 2 Acetylengruppierungen in 2 a und 2 b liefert die Hydrierung mit Lindlar-Katalysator (5 % Pd auf  $\text{CaCO}_3$ ). Es werden von jeder der beiden Verbindungen innerhalb von 2 Minuten 2 Mole Wasserstoff aufgenommen, und die Farbe des blauen Azulenderivats schlägt in violett um. Nach dieser sehr raschen Wasserstoffaufnahme muß die Hydrierung abgebrochen werden, da sonst das Azulensystem angegriffen wird und sich die Lösung entfärbt. Die neuen Verbindungen 3 a und 3 b zeigen wieder die charakteristische lang-wellige Azulenabsorption, die jedoch gegenüber 2 a und 2 b etwas kurzwellig verschoben ist. Die Banden liegen für beide Verbindungen 3 a und 3 b praktisch an der gleichen Stelle ( $\nu = 14400$ ,  $\lambda = 694 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 2,29$ ), da 3 a und 3 b im Sinne der Plattner'schen<sup>3)</sup> Regel im Azulenteil äquivalent substituiert sind.



Das NMR-Spektrum von 3 a bzw. 3 b zeigt neben dem main aufgelöster Multiplett bei 2,3 - 3,4  $\tau$  nur olefinische Protonen bei 3,4 - 5,5  $\tau$ . Die Signale, die vorher den acetylenischen Protonen in 2 a und 2 b zugeordnet wurden, sind verschwunden.

Die analytischen Daten (Massenspektrum, NMR und UV) entsprechen den hier angegebenen Formeln 2 a, 2 b, 3 a und 3 b.

Damit ist sichergestellt, daß die Photoreaktion des *o*-Bis-äthinylibenzols (I) im Gegensatz zu den *o*-Bis-phenyl-äthinylibenzolen auf der Stufe der Azulenbildung unter Erhalt zweier Acetylengruppierungen stehen bleibt. Über weitere Ergebnisse berichten wir demnächst an anderer Stelle.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ihre Unterstützung, ferner der VW-Stiftung für Überlassung des Massenspektrometers und der Direktion der BASF AG, Ludwigshafen/Rhein, für ihre Hilfe.

#### L i t e r a t u r

- 1) III. Mitteilung: Eugen Müller, J. Heiß, M. Sauerbier, Liebigs Annalen 721 (1969) - im Druck
- 2) G. Büchi, C. W. Perry und E. W. Roeb, J. org. Chem. 27, 4106 (1962); theoretisch kann noch ein drittes Isomeres entstehen, das 2-*o*-Äthynylphenyl-4-äthynyl-azulen. Dieses Isomere kann aufgrund der Versuchsergebnisse von Bryce-Smith (J. chem. Soc. [London] 695, 1963) sowie der Plattner'schen Regel ausgeschlossen werden.
- 3) Pl. A. Plattner und J. Wyss, Helv. chim. Acta 24, 84 (1941) und 24, 283 E (1941)