

CHEMIE ANGEREGTER ZUSTÄNDE—IV†

DIE PHOTOCYCLISIERUNG DER DREI ISOMEREN DISTYRYLBENZOLE

F. DIETZ und M. SCHOLZ

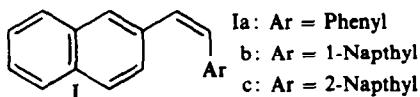
Institut für organische Chemie der Karl-Marx-Universität, Leipzig

(Received in Germany 6 June 1968; Received in the UK for publication 17 June 1968)

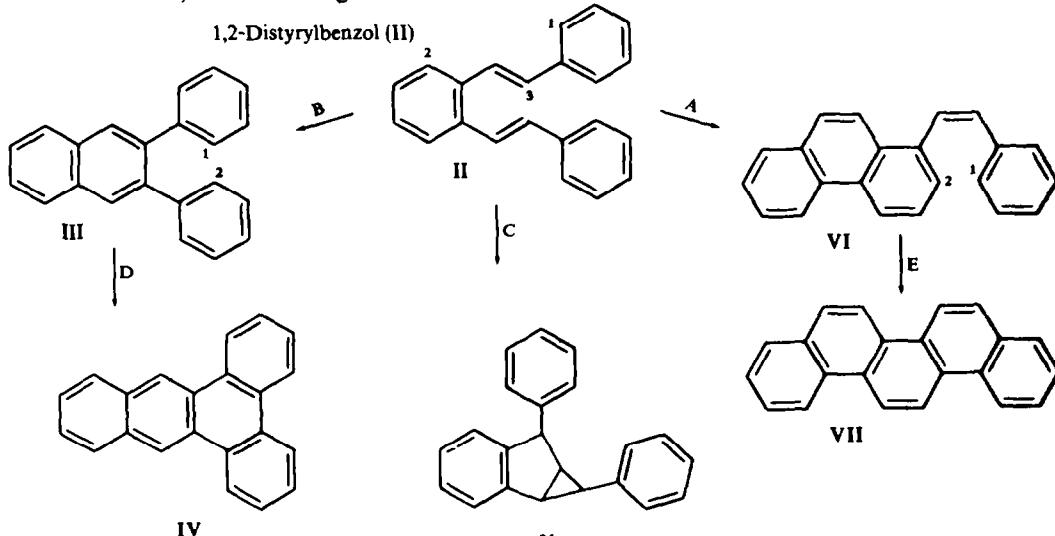
Zusammenfassung:—Die Photocyclisierung der Distyrylbenzole erfolgt streng selektiv. Die aus den freien Valenzen und 1,6-Lokalisierungsenergien im 1. Anregungszustand erwarteten Cyclisierungsrichtungen stimmen mit den experimentellen Ergebnissen überein.

Abstract:—The photocyclodehydrogenation of the isomeric distyrylbenzenes is selective. The direction of cyclization from the free valence and 1,6-localization energies are in accord with the experimental results.

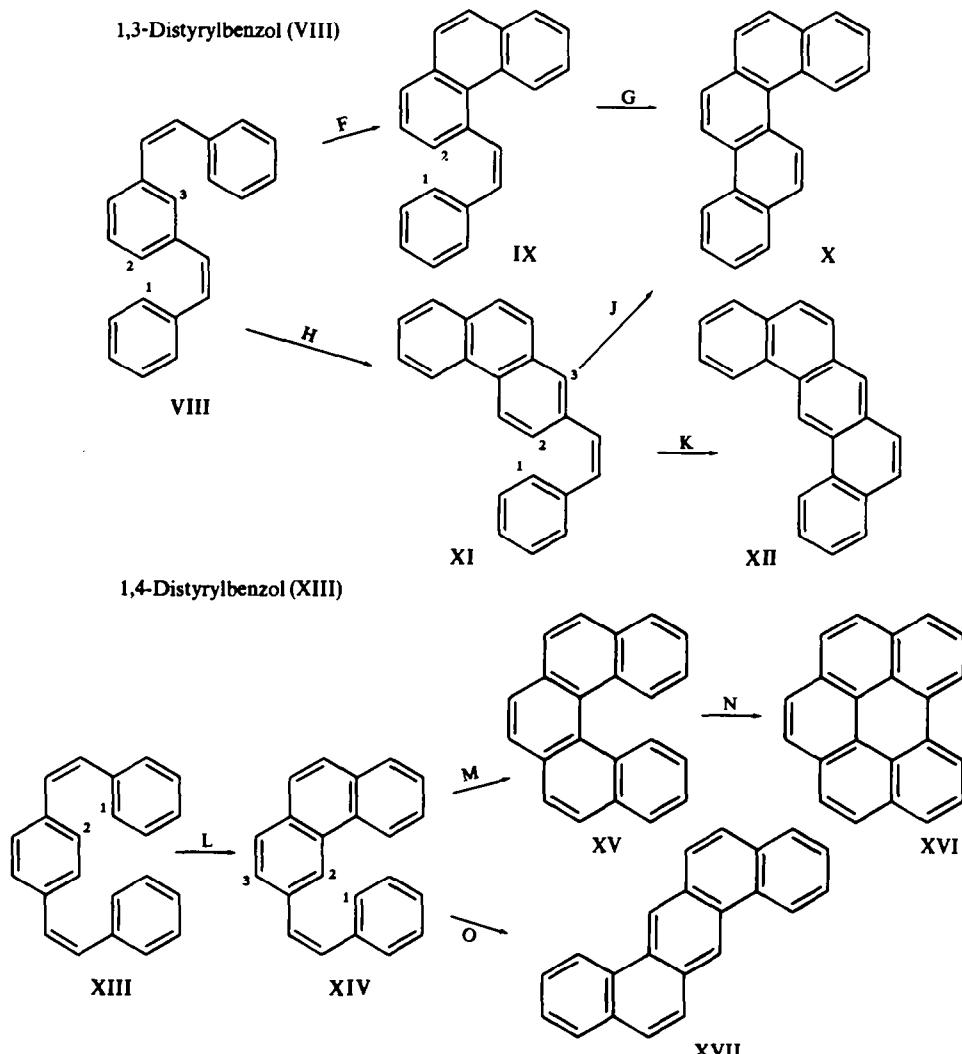
Bei verschiedenen 2-naphthylsubstituierten Äthylenen (I) fanden wir eine eindeutige Selektivität der Richtung der Photocyclisierung^{1,2}. Die bevorzugte Richtung stimmt mit den aus HMO-Berechnungen gewonnenen Vorhersagen überein.



Als weitere Modellsubstanzen wählten wir die drei isomeren Distyrylbenzole. Für die Richtung der Photocyclisierung stehen, je nach Stellung der beiden Styrylreste zueinander, mehrere Möglichkeiten offen:



† III. Mitt.: M. Scholz, H. Herzschuh, M. Mühlstädt: Tetrahedron Letters 3685 (1968)



Bei den Reaktionen ist nicht anzunehmen, dass eine simultane Cyclisierung beider Styrylreste mit dem zentralen Benzolkern erfolgt. Vielmehr sollte sie stufenweise nach obigen Schemata ablaufen.

HMO-Betrachtungen. Für die HMO-Berechnungen wurden alle $\alpha = \alpha_0$ und sämtliche $\beta = \beta_0$ gesetzt. Weiterhin gilt für die Überlappungsintegrale $S_{rs} = \delta_{rs}$. Als Reaktivitätsindizes wählten wir wie in den vorangegangenen Arbeiten^{1,2} die freien Valenzen F_r^* und die 1,6-Lokalisierungsenergien L_{rs}^* im 1. Anregungszustand.

Für die einer Cyclisierung zugänglichen Positionen sind diese Werte in Tabelle 1 zusammengefasst.

Im 1,2-Distyrylbenzol entspricht Weg A der normalen Photocyclisierung der Stilbene. Nach Vergleich der F_r^* - und L_{rs}^* -Werte (Tabelle 1) sollte diese Reaktion gegenüber Weg B stark beteiligt sein. Ähnliche Gründe wie bei der Photocyclisierung von 1,2-Diphenylbenzol³ könnten jedoch Weg B sehr erschweren bzw. aus-

TABELLE 1. FREIE VALENZEN F_r^* UND 1,6-LOKALISIERUNGSENERGIEN L_n^*

Verbindung	Position r	F_r^*	Position r, s	L_n^*	$F_r^* + F_s^*$
II	1	0.468	1, 2	3.479	0.946
	2	0.460		3.024	1.196
	3	0.598			
III	1	0.459	1, 2	3.502	0.918
VI	1	0.509	1, 2	3.343	1.024
	2	0.515			
VIII	1	0.484; (0.481)†	1, 2	3.267	1.082; (1.009)†
	2	0.598; (0.528)†		3.192	0.994; (1.080)†
	3	0.510; (0.599)†			
IX	1	0.503	1, 2	3.211	1.057
	2	0.554			
XI	1	0.514	1, 2	3.369	0.990
	2	0.476		3.120	1.179
	3	0.665			
XIII	1	0.484	1, 2	3.518	0.962
	2	0.478			
XIV	1	0.459	1, 2	3.224	1.040
	2	0.581		3.464	0.920
	3	0.461			

† Werte aus LCAO-HMO-LCI-Berechnungen.

schliessen. Für das 1,2-Distyrylbenzol wäre schliesslich eine dem 1,2-Divinylbenzol analoge photochemische Reaktion möglich (Weg C).^{4, 5}

Besonderheiten treten beim 1,3-Distyrylbenzol auf. Während in allen von uns bisher untersuchten Verbindungen die Abstufung der freien Valenzen in Grund- und 1. Anregungszustand erhalten bleibt (das gilt allgemein für alternierende Kohlenwasserstoffe⁶), ist das für VIII nicht der Fall. Im Grundzustand ist $F_3 > F_2$, im 1. Anregungszustand dagegen $F_2^* > F_3^*$. Eine Dunkelreaktion sollte demnach über Weg F, die photochemische Reaktion über Weg H verlaufen. Benutzt man die 1,6-Lokalisierungsenergien L_{rs} und L_{rs}^* als Reaktivitätsmass, so tritt keine Umkehrung ein, beide Reaktionen sollten danach über Weg F verlaufen ($L_{1,2} = 4.216$, $L_{1,2}^* = 3.269$; $L_{1,3} = 4.139$, $L_{1,3}^* = 3.192$). Auch Berechnungen der freien Valenzen nach dem LCAO-HMO-LCI-Versfahren (mit 25 einfach angeregten Konfigurationen) ergeben das gleiche Resultat, d.h. Weg F ist vor Weg H sowohl in der Dunkel- als auch Photoreaktion bevorzugt.

Eine Umkehr der freien Valenzen im Grund- und 1. Anregungszustand aus HMO-Berechnungen beobachteten wir auch am β,β' -(Di-2-naphthyl)-1,3-divinylbenzol und β -Phenyl- β' -(2-naphthyl)-1,3-divinylbenzol. Im 1,4-Distyrylbenzol ist als Primärschritt nur Weg L möglich. Aus dem primär gebildeten XIV können jedoch über M oder O zwei verschiedene Endprodukte entstehen.

Damit ergibt sich die Frage nach der Reaktivität der Zwischenprodukte III, VI, IX, XI, XIV und XV, die nach einmaliger Cyclisierung aus den Distyrylbenzolen entstehen können. Mit Ausnahme von III lassen die F_r^* - bzw. L_{rs}^* -Werte dieser Zwischenprodukte eine grösse Reaktivität für die Zweitcyclisierung erwarten, sodass die Zwischenprodukte nicht isolierbar sein sollten. Diese Erwartungen werden durch das Experiment bestätigt (vergl. Tabelle 2). Die Verbindungen XI und XIV lassen zwei Reaktionsrichtungen zu, wobei nach den Reaktivitätsindices (Tabelle 1) Weg J bzw. M bevorzugt sein sollte.

Nach unseren bisherigen Erfahrungen (vergl. auch Lit. 1) scheint die Summe der freien Valenzen $F_r^* + F_s^*$ eine gewisse Aussage über die experimentell gefundenen Ausbeuten bei diesen Cyclisierungsreaktionen zu gestatten. Ist $F_r^* + F_s^* > 1$, so liegen die Ausbeuten über 50%, für $F_r^* + F_s^* < 1$ dagegen unter 50%. Untersuchungen, die auch die Messung der Quantenausbeuten einbeziehen und realistischere Angaben in quantitativer Hinsicht erlauben sind z.Z. im Gange.

Die theoretischen Voraussagen konnten durch experimentelle Überprüfung in vollem Umfang bestätigt werden.

TABELLE 2. REAKTIONSBEDINGUNGEN UND PRODUKTE DER PHOTOCYCLISIERUNG

Produkt aus:	Lösungsmittel	Reaktionszeit Stdn.	Ausbeute %	Schmp. °C‡	Pikrate Schmp. °C‡
II: Picen (VII)	Cyclohexan	2	14.5	361–363	—
VIII: 5:6-Benzchrysen (X)	Benzol	6	80	125–125	125–126
XIII: 1:12-Benzperlyen† (XVI)	Benzol	20	11.5	282–283	263–264
XIV: 1:12-Benzperlyen† (XVI)	Benzol	5	88	282–283	265–266

† Entstanden durch weiter Cyclisierung von 3:4,5:6-Dibenzphenanthren (XV).

‡ Schmelzpunkte und UV-Spektren stimmen mit den Literaturangaben¹³ überein.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Darstellung von II⁷, VIII⁸ und XIII⁹ erfolgte nach den in der Literatur beschriebenen Methoden.

3-Styrylphenanthren (XIV). Durch Photocyclisierung von 4-Methylstilben¹⁰ wurde 3-Methylphenanthren dargestellt, aus dem mit N-Bromsuccinimid in Tetrachlorkohlenstoff 3-Brommethylphenanthren in 65%iger Ausbeute erhalten wurde. Schmp. 116–117° (Lit. :¹¹ Schmp. 117.5°). 3-Brommethylphenanthren wurde durch die Sommelet-Reaktion in 50%iger Essigsäure in 98%iger Ausbeute in Phenanthren-3-aldehyd übergeführt. Schmp. 78–79°, Semicarbazone: Schmp. 287–288° (Lit. :¹² Schmp. 79.5–80°, Semicarbazone: Schmp. 275°).

Die Umsetzung von Benzylmagnesiumchlorid mit Phenanthren-3-aldehyd und anschliessende Dehydrierung des Carbinols mit P_2O_5 in Benzol führt zu einem *cis-trans*-Isomerengemisch, aus dem über das Pikrat das reine *trans*-3-Styrylphenanthren abgetrennt werden konnte. Ausbeute: 18% (reines *trans*-Isomer) Schmp. 151–152°, Pikrat (rotorange Kristalle): Schmp. 182–183° (Gefunden: C, 94.6; H, 6.0; $C_{22}H_{16}$ (280.4) Erfordert: C, 94.2; H, 5.8%); UV-Spektrum (Alkohol), λ_{max} (log ϵ): 250 (4.36), 270 (4.31), 280 (4.27), 333 (4.40), 370 (3.04).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Photocyclisierung. Verdünnte, gerührte Lösungen ($c \leq 3 \cdot 10^{-3}$ Mol/l) der Distyrylbenzole bzw. 3-Styrylphenanthren in Cyclohexan oder Benzol unter Zusatz von Spuren Jod ($c \approx 10^{-4}$ Mol/l) werden mit dem ungefilterten Licht einer wassergekühlten Hg-Hochdrucklampe† bestrahlt. Die Reaktion wird dünnenschichtchromatographisch verfolgt. Nachdem alles Ausgangsprodukt verbraucht ist, wird das Lösungsmittel bis auf 50 ml abdestilliert und der Rückstand an Al_2O_3 I chromatographisch getrennt.

† 125 W-Tauchbrenner der Fa. Solimed-Quarzlampen, H. J. Höpfel, Leipzig-Markkleeberg.

graphiert und mit Benzol eluiert. Verharzungsprodukte werden am oberen Teil der Säule festgehalten.

Nach dieser Vorschrift wurden die in Tabelle 2 aufgeführten Verbindungen erhalten.

Danksagungen— Herrn Prof. Dr. M. Mühlstädt, Direktor des Institutes für organische Chemie der Karl-Marx-Universität, Leipzig, danken wir für seine ständige Förderung und Unterstützung.

Herrn Prof. N. Tyutyulkov, Institut für organische Chemie der Bulgarischen Akademie der Wissenschaften, Sofia, danken wir für die Überlassung von Rechenzeit an einer "Minsk 22".

LITERATUR

- ¹ M. Scholz, M. Mühlstädt und F. Dietz, *Tetrahedron Letters* 665 (1967).
- ² M. Scholz, F. Dietz und M. Mühlstädt, *Z. Chem.* **7**, 329 (1967).
- ³ N. Kharasch, T. G. Alston, H. B. Lewis und W. Wolf, *Chem. Comm.* 242 (1965).
- ⁴ M. Pomerantz, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 694 (1967).
- ⁵ J. Meinwald und P. H. Mazzocchi, *Ibid.* **89**, 696 (1967).
- ⁶ B. Pullman und A. Pullman, *Progress in Organic Chemistry* (Edited by J. W. Cook), Vol. 4; p. 31. Butterworths, London (1958).
- ⁷ C. E. Griffin, K. R. Martin und B. E. Douglas, *J. Org. Chem.* **27**, 1627 (1962).
- ⁸ E. R. Blout und V. W. Eager, *J. Am. Chem. Soc.* **67**, 1319 (1945).
- ⁹ H. Kauffmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **50**, 524 (1917).
- ¹⁰ C. S. Wood und F. B. Mallory, *J. Org. Chem.* **29**, 3373 (1964).
- ¹¹ W. E. Bachmann und M. C. Kloetzel, *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 2207 (1937).
- ¹² E. Mosettig und J. van de Kamp, *Ibid.* **55**, 2995 (1933).
- ¹³ E. Clar, *Aromatische Kohlenwasserstoffe*, Springer-Verlag (1952).