

vant für den erfragten Verlauf der Photo-Decarbonylierung. Die Tatsache jedoch, daß Photo-Stereomutation und Photo-Decarbonylierung bei (1a) vom gleichen elektronen-angeregten Singulett-Zustand ausgehen, belegt für das untersuchte Cyclopent-3-en-1-on-System den stufenweisen, nichtcheletropen-Charakter der lichtinduzierten CO-Eliminierung^[13].

Eingegangen am 23. Dezember 1970 [Z 344b]

Steigerung der Selektivität von Photoeliminierungs-Produkten beim Übergang von der flüssigen zur kristallinen Phase^[11]

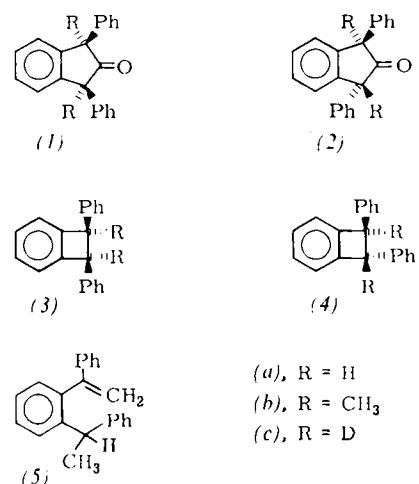
Von Gerhard Quinkert, Takao Tabata, Eckhard A. J. Hickmann und Walter Dobrat^[*]

Die Beobachtung, daß die Photo-Decarbonylierung 1,3-diphenyl-substituierter 2-Indanon-Derivate^[2] nicht einstufig^[3] erfolgt, bedeutet eine Intermediärrolle von Biradikalien, die wegen interner Rotationen und Inversionen an Radikalzentren Gruppen von Subspezies umfassen. Erfahrungsgemäß nimmt in solchen Fällen die präparativ wie mechanistisch nutzbare Produkt-Selektivität mit wachsender Viskosität des Mediums zu^[4]. Eine besonders starke Einflußnahme auf die Geschwindigkeit und eventuell die Richtung molekularer Bewegungen ist vom Kristallgitter eines Festkörpers zu erwarten. Untersuchungen am Weizmann-Institut^[5,6] legen den Schluß nahe, daß die kristalline Phase ein günstiges Medium für Photo-Eliminierungen ist, wenn sie den Eintritt von Licht und den Austritt gasförmiger Produktmoleküle gestattet.

Eine extreme Steigerung des Käfig-Effekts und damit der Konstitutions-Selektivität findet man für die Photo-Decarbonylierung des 1,1,3-Triphenyl-2-propanons^[2a] beim Übergang von der (benzolischen) Lösung zur kristallinen Phase. Das durch das Verhältnis

$$a = \frac{2 \cdot M[1,1,2\text{-Triphenyläthan}]}{M[\text{Produkt}]} - 1; \quad M = \text{Moläquivalent}$$

gegebene Ausmaß des Käfig-Effekts nimmt vom einen Grenzwert, $a=0$ in Lösung (1,2-Diphenyläthan, 1,1,2-Triphenyläthan und 1,1,2,2-Tetraphenyläthan entstehen im Verhältnis von 1:2:1^[2a]) zum anderen Grenzwert, $a=1$ im Festkörper, zu (es entsteht ausschließlich 1,1,2-Triphenyläthan). Weniger drastisch ändert sich die Konstitutions-Selektivität für die Photo-Denitrogenierung von Diphenylmethylenazotoluol; während bei der lichtinduzierten N₂-Eliminierung in kristalliner Phase bei -196°C^[7] praktisch nur 1,1,2-Triphenyläthan auftritt, sinkt a für die Bestrahlung einer benzolischen Lösung bei 27°C lediglich auf 0.28^[8]. Dieser Befund entspricht der größeren kinetischen Stabilität eines Acylradikals relativ zum isoelektronischen Diazoalkylradikal^[9].



Infolge der eingeschränkten internen Beweglichkeit der Zwischenspezies, die aus den konfigurations-isomeren Ketonaaren (1a)/(2a) und (1b)/(2b)^[12] bei der UV-Bestrahlung resultieren, erhöht sich die Konfigurations-Selektivität der schließlich isolierten Benzocyclobuten-Derivate (3) und (4) beim Wechsel von der Lösung als Reaktionssystem zur kristallinen Phase ganz beträchtlich und ändert in einem Fall gar ihre Richtung (s. Tabelle).

Tabelle. Daten der Decarbonylierung von (1a), (1b), (2a) und (2b) in Lösung sowie in kristalliner Phase.

Produkt	Prozentuale Zusammensetzung in	
	Lösung [a]	kristalliner Phase [b]
(1a)	(3a): 11 (4a): 89	(3a): 95 (4a): 5
(2a)	(3a): 13 (4a): 87	(3a): 5 (4a): 95
(1b)	(3b): 69 (4b): 31	(3b): 90 (4b): 4 (5): 6
(2b)	(3b): 9 (4b): 91	(3b): 14 (4b): 86

[a] Die durch Bestrahlen mit 313-nm-Licht bei 13±2°C in ätherischer Lösung erhaltenen Produkte wurden nach Einwirkung überschüssigen Lithiumtetrahydridoaluminats und chromatographischer Trennung der Alkohole von den Kohlenwasserstoffen durch Gaschromatographie [12] und NMR-spektroskopisch [2b] analysiert.

Eingegangen am 23. Dezember 1970 [Z 344 c]

[*] Prof. Dr. G. Quinkert^{**}, Dr. T. Tabata, Dr. E. A. J. Hickmann^{***} und Dr. W. Dobrat
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Braunschweig

[**] Jetzt: Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/M., Robert-Mayer-Str. 7-9

[1] Diese Arbeit wurde von der Farbwerke Hoechst AG, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[2] a) G. Quinkert, K. Opitz, W.-W. Wiersdorff u. J. Weinlich, Tetrahedron Lett. 1963, 1863; b) G. Quinkert, K. Opitz, W.-W. Wiersdorff u. M. Finke, Liebigs Ann. Chem. 693, 44 (1966); c) G. Quinkert, W.-W. Wiersdorff, M. Finke, K. Opitz u. F.-G. von der Haar, Chem. Ber. 101, 2302 (1968).

[3] G. Quinkert, J. Palmowski, H.-P. Lorenz, W.-W. Wiersdorff u. M. Finke, Angew. Chem. 83, 210 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, Nr. 3 (1971).

[4] P. D. Bartlett u. J. M. McBride, Pure Appl. Chem. 15, 89 (1967).

[5] G. M. J. Schmidt in Proc. 13. Conf. on Chemistry, University of Brussels: Reactivity of the Photoexcited Organic Molecule (Okt. 1965). Interscience Publ., New York 1967.

[6] M. D. Cohen, Pure Appl. Chem. 9, 567 (1964).

[7] Tiefe Temperaturen wurden gewählt, um den kristallinen Charakter der Bestrahlungsprobe zu garantieren; bei -26°C trat zusätzlich eine nicht näher untersuchte Verbindung auf (4%).

[8] a) Bei der Thermolyse von Diphenylmethylenazotoluol in der Schmelze oder in benzolischer Lösung, jeweils bei 120°C, ist kein Käfig-Effekt festzustellen; b) aus einer Untersuchung der Kernspin-Polarisation [G. L. Closs u. A. D. Trifunac, J. Amer. Chem. Soc. 91, 4554 (1969)] errechnet man den Faktor $a=0.2$.

[9] Stufenweise Decarbonylierung ist selbst für konstitutionell symmetrische Ketone typisch [10]; stufenweise Denitrogenierung ist nur vereinzelt bei konstitutionell unsymmetrischen Azoverbindungen nachgewiesen worden [11].

[10] W. K. Robins u. R. H. Eastman, J. Amer. Chem. Soc. 92, 6077 (1970).

[11] S. Seltzer u. F. T. Dunne, J. Amer. Chem. Soc. 87, 2628 (1965).

[12] G. Quinkert, H.-P. Lorenz u. W.-W. Wiersdorff, Chem. Ber. 102, 1517 (1969).