

Carbene durch photochemische Cycloeliminierung

Von Gary W. Griffin^[*]

Eine Vielzahl stabiler, lagerungsfähiger Verbindungen geht unter relativ milden Bedingungen photochemische Cycloeliminierungen ein. Geeignete Substrate sind z. B. Cyclopropane, Oxirane, Aziridine und Diazirine sowie 3H-Pyrazole und 1,3-Dioxolane. Die aus diesen Substraten sowie aus einigen cyclischen Carbonaten, Sulfiten und Phosphoranen gewonnenen Carbene verhalten sich ähnlich wie die Spezies mit zweiwertigem Kohlenstoff, die aus konventionellen Diazo-Vorstufen zugänglich sind, d. h. sie reagieren mit Alkenen zu Cyclopropanen und schieben sich in C—H-Bindungen von Alkanen ein. In vielen Fällen lassen sich die Carbene auch ESR-spektroskopisch oder durch ihre optischen Spektren nachweisen.

1. Einleitung

In der Photochemie zahlreicher organischer Substrate spielen Zwischenstufen mit zweibindigem Kohlenstoff – Carbene – eine wichtige Rolle. Viele derartige Reaktionen sind präparativ brauchbar und können die konventionellen Techniken ergänzen. In diesem Fortschrittsbericht sind Beispiele photoinduzierter Cycloeliminierungen zusammengestellt, bei denen Carbene freigesetzt werden. Wie im voranstehenden Fortschrittsbericht^[1a] über thermische Cycloeliminierungen wird die Terminologie nach *Huisgen*^[1b] verwendet.

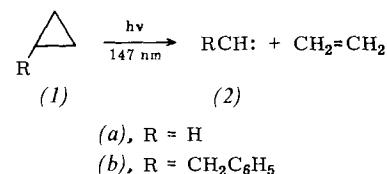
Sofern die beschriebenen Reaktionen konzertiert verlaufen, bleibt die Orbitalsymmetrie erhalten^[1c]. Beispielsweise kann die konzertierte [3→2+1]-Cycloeliminierung eines Carbens aus einem Cyclopropan-Derivat als cheletrope Reaktion angesehen werden (d. h. als Reaktion, bei der zwei vom gleichen Atom ausgehende σ -Bindungen in einem Zuge gespalten werden). Auf solche Prozesse sind Orbitalsymmetrie-Überlegungen und Auswahlregeln bereits angewendet worden^[1c, 1d]. Treten Zwischenstufen bei den besprochenen Cycloeliminierungen auf, so gelten diese Regeln immer noch für die Öffnung der Bindungen zum Zwischenprodukt (oder zu den Zwischenprodukten) und sind für die Stereochemie dieser Reaktion(en) verantwortlich^[1c, 1d]. Derartige theoretische Überlegungen sind, sofern angebracht, in die vorliegende Besprechung aufgenommen worden.

2. [3→2+1]-Cycloeliminierungen

2.1. Carbene aus Cyclopropanen

Eine wirkungsvolle Methode zur Cyclopropan-Synthese besteht in der Cycloaddition von Carbenen an Alkene. Die [3→2+1]-Cycloeliminierung ist die Umkehrung dieser Reaktion, d. h. die Bildung eines Carbens und eines Alkens durch Fragmentierung eines Cyclopropans. Cyclopropan (1a) geht bei der Gasphasen-Photolyse in Methylen (2a) und Äthylen über^[2], während Benzylcyclopropan (1b)

photolytisch tiefgreifend in Kohlenwasserstoffe gespalten wird, wobei u. a. Äthylen und Benzylcarben (2b) freigesetzt werden^[3].



Aromatische Substituenten am Cyclopropan-Ring erlauben nicht nur eine bequeme Anregung der Substrate durch Licht, sondern sollten auch die C—C-Bindungen im Ring schwächen und dadurch die homolytische Spaltung erleichtern: Die thermisch und photochemisch induzierte *cis-trans*-Isomerisierung von aryl- und aroyl-substituierten Cyclopropanen spiegelt die abnehmende Stärke dieser Bindungen wider^[4]. Beispiele für photolytische Cycloeliminierungen an Arylcyclopropanen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Durch Bestrahlung von Phenylcyclopropan (5) in Cyclohexen entstehen durch Methylen-Übertragung die isomeren Methylcyclohexene und Norcaran. Aus (5) in Kohlenwasserstoff-Lösungen erzeugtes Methylen (2a) schiebt sich in gleicher Weise wie das aus Diazomethan oder Keten erzeugte (2a) wahllos in aliphatische C—H-Bindungen ein^[6a]. Um die Bildung von Methylen als Primärprodukt bei der Gasphasen-Photolyse von (5) zu erklären^[6b], wurde eine [3→2+1]-Cycloeliminierung postuliert. Bei alkyl-substituierten Phenylcyclopropanen komplizieren konkurrierende Photoreaktionen die Cycloeliminierung^[7].

1,1-Dichlor-2-phenylcyclopropan (6) gibt bei der photochemischen Cycloeliminierung primär Dichlorcarben (7)^[8], dessen Addition an Alkene wie die anderer Halogen carbene oder Carbenoide^[9] als *cis*-Addition zu verlaufen scheint. – Die *cis-trans*-isomeren Phenylvinylcyclopropan-Derivate (8) gehen bei Bestrahlung u. a. in das Vinylcarben (9) und 2-Methyl-1-phenylpropen über^[10].

Die gegenseitige Photoumlagerung der *cis*- und *trans*-1,2-Diphenylcyclopropane (10) wurde auch kinetisch untersucht^[4a]. Dabei ist die geometrische Isomerisierung im Verhältnis 4:1 häufiger als der zu Nebenprodukten führende Prozeß, der die Einstellung eines „echten“ photostationären Zustandes verhindert^[12]. Erst durch ein- bis

[*] Prof. Dr. G. W. Griffin

Louisiana State University in New Orleans, Department of Chemistry
Lake Front, New Orleans, Louisiana 70122 (USA)

Tabelle 1. Beispiele für Photocycloeliminierungen aus Cyclopropan-Derivaten.

| Cyclopropan | Carben | Ausb. (%) | Lit. |
|-------------|---|----------------------|--------------|
| | :CH ₂ (2a) [H ₂ C=C:] (4) | nicht angegeben | [5] |
| | :CH ₂ (2a) | nicht angegeben | [6] |
| | Cl ₂ C: (7) | 9-15 [a] | [8] |
| | (CH ₃) ₂ C=CHCH (9) | ≈ 10 | [10] |
| | C ₆ H ₅ CH (11) | 7-8 [b] | [11, 12] |
| | [H ₂ C=C:] (4) | ≈ 33 | [16] |
| | [C ₆ H ₅ CH=C:] (14) | ≈ 4 | [16] |
| | [H ₂ C=C:] (4) [(CH ₃) ₂ C=C:] (16) | ≈ 0.5 3 [a] | [16] [17] |
| | (CH ₃) ₂ C=CHCH (9) (C ₆ H ₅) ₂ C: (18) | 45 38 [c] | [18] |
| | C ₆ H ₅ CH (11) | 5 [b] | [11, 19] |
| | C ₆ H ₅ CH (11) (C ₆ H ₅) ₂ C: (18) | Spur [c] 7-10 [c] | [19] |
| | (C ₆ H ₅) ₂ C: (18) | 50 | [19] |
| | C ₆ H ₅ CH (11) (C ₆ H ₅) ₂ C: (18) | 0 [c] 40 | [19] |
| | R ³ C: R ¹ C=C—CO ₂ C ₂ H ₅ R ² (24) | nicht angegeben | [20] |

[a] Mit Alkenen als Cyclopropan abgefangen.

[b] Durch Einschiebung in C—H-Bindungen abgefangen.

[c] In Alkoholen als Äther abgefangen.

zweitägige Bestrahlung wird (10) in n-Pentan zu 7-8% fragmentiert^[11]. Das derart freigesetzte Phenylcarben schiebt sich in sekundäre und primäre C—H-Bindungen im Verhältnis 8.3:1 ein, was im wesentlichen dem Verhalten von Phenylcarben aus konventionellen Vorstufen entspricht^[13]. Für diese geometrische (und die begleitende strukturelle) Isomerisierung ist ein Trimethylen-Diradikal verantwortlich^[4a, 4c, 12].

Kürzlich wurden Absorptions- und Emissionsspektren sowie photochemisches Verhalten sechs phenyl-substituierter Cyclopropane bei 77°K eingehend studiert^[14]. *cis*- und *trans*-Diphenylcyclopropan (10) und die untersuchten Tri- und Tetraphenylcyclopropane zeigen eine langwellige Phosphoreszenz ($\lambda_{\text{max}} \approx 575$ nm, $\tau \approx 7$ ms). Möglicherweise geht sie auf Diradikale vom Trimethylen-Typ zurück, die sich durch Photospaltung des Cyclopropan-Ringes – vermutlich wie erlaubt disrotatorisch – bilden^[15]. Es ist verlockend anzunehmen, daß Arylcarbene im allgemeinen und Phenylcarben im vorliegenden Fall durch stufenweise thermische Homolyse derartiger Diradikale entstehen. Man kann sich auch fragen, ob die Öffnung der Bindung zu einem Zwitterion führt, denn Ladung und Spin sind im Singulett-Diradikal vermutlich so nahe beieinander angeordnet, daß eine Orbital-Überlappung möglich ist. Einen experimentellen Zugang zu diesem Problem haben Yankee und Cram^[41] kürzlich am Beispiel thermischer Umwandlungen von Cyclopropan-Derivaten gesucht.

Methylencarbene können photolytisch aus Methylen-cyclopropanen erzeugt werden. So setzt die Bestrahlung der Verbindungen (3), (12), (13) und (15) die Methylen-carbene (4) bzw. (4) bzw. (14) bzw. (16) frei, die sich mit Ausnahme von (16) schneller in Alkine umlagern als sie vom Lösungsmittel abgefangen werden^[5, 16, 17].

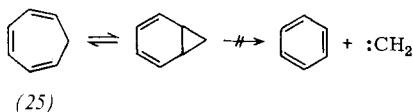
Zimmerman und Pratt^[18] teilten mit, daß 1,1-Dimethyl-2,2-diphenyl-3-(2-methylpropenyl)cyclopropan (17) in tert.-Butanol zwei Arten photoinduzierter Cycloeliminierungen eingeht. Dabei entstehen 1,1-Diphenyl-2-methylpropen und vermutlich das Vinylcarben (9) sowie durch Spaltung im anderen Sinne Diphenylcarben (18), das mit dem Lösungsmittel zu Benzhydryl-tert.-butyläther reagiert.

Die Ergebnisse der photochemischen Studien an den Tri- und Tetraphenylcyclopropanen (19)–(22) gestatten es, allgemeine Schlüsse zu ziehen (siehe Tabelle 1). Wenn es zwei Möglichkeiten der Cycloeliminierung gibt – Bildung von Phenyl- oder von Diphenylcarben – so wird die letztgenannte bevorzugt^[19]. Während ein spektroskopischer Nachweis der aus den Cyclopropanen (19)–(22) erzeugten Carbene bis jetzt noch nicht gelang, sind die chemischen Beweise für die Bildung dieser Spezies überzeugend. Aus (19) hergestelltes Phenylcarben entspricht in seiner Selektivität bei der C—H-Einschiebung dem aus Phenyl-diazo-methan und dem aus (10) freigesetzten Phenylcarben^[11, 13]. Das aus (20), (21) und (22) durch Photolyse gewonnene Phenylcarben wurde mit Alkenen und/oder Methanol abgefangen^[19].

Jorgenson^[20] fand bei der Untersuchung des photochemischen Verhaltens sechs α, β -ungesättigter Ester vom Typ (23), daß diese überraschenderweise sämtlich zu Carbenen (24) fragmentieren.

2.2. Carbene aus Verbindungen mit ankondensierten Cyclopropan-Ringen

Eine Untersuchung der Photolyse-Produkte von Cycloheptatrien (25) ließ darauf schließen, daß unter den Versuchsbedingungen^[6b, 21] keine Cycloeliminierung von Methylen stattfindet, obwohl eine ansehnliche Triebkraft für die Fragmentierung des valenzisomeren Norcaradiens vorhanden sein sollte.



Bei der Photolyse von 2,5,7-Triphenylnorcaradien (26) in Äther (Tabelle 2) entstehen u. a. 4% Terphenyl. In Anbetracht analoger Reaktionen anderer stabiler Norcaradiene (s. unten) vermuten *Toda* et al.^[22] die Bildung von Phenylcarben (11), das allerdings nicht abgefangen werden konnte. Die Fragmentierung von 7-Benzoyl-2,5-diphenyl-3,4-diazenorcaradien (27) zu 3,6-Diphenylpyridazin lässt sich gut durch die Annahme der Abspaltung eines Carbens wie (28) erklären^[23].

Tabelle 2. Beispiele für Photocycloeliminierungen aus Verbindungen mit ankondensierten Cyclopropan-Ringen.

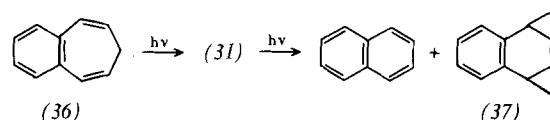
| Vorstufe | Carben | Ausb. (%) | Lit. |
|--|--|---------------------------|----------------------|
| | C ₆ H ₅ CH (11) | nicht angegeben | [22] |
| | [C ₆ H ₅ COCH] (28) | nicht angegeben | [23] |
| | :C(CN) ₂ (30) | 60 | [24] |
| | :CH ₂ (2a) | nicht angegeben | [25] |
| (32a), R = R ¹ = CN (32b), R = H; R ¹ = CO ₂ C ₂ H ₅ (32c), R = H; R ¹ = CO ₂ CH ₃ | :C(CN) ₂ (30) :CHCO ₂ C ₂ H ₅ (33) :CHCO ₂ CH ₃ (34) | 22 [a] 8 [a] 10 [a] | [24] [24] [26] |
| | :CH ₂ | >90 [a] | [6b] |

[a] Durch Einschiebung in C—H-Bindungen abgefangen.

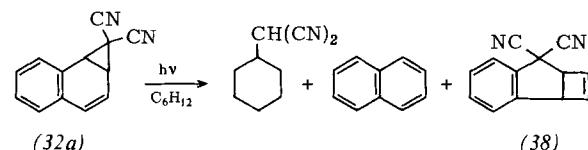
Bei der Photolyse von 7,7-Dicyannnorcaradien (29) in Cyclohexan entstand Cyclohexylmalonsäurenitril. In 2,3-Dimethylbutan als Lösungsmittel ergab (29) eine höhere Ausbeute an Insertionsprodukten (je 27% durch Insertion in primäre und tertiäre C—H-Bindungen) als wenn man

von Dicyandiazomethan als Vorstufe für Dicyancarben (30) ausging (12 bzw. 16%). Das ähnliche Verhältnis der Produkte bei der Photolyse von (29) und bei der Thermo-lyse von Dicyandiazomethan jeweils in 2,3-Dimethylbutan wird als Beweis dafür angesehen, daß beide intermediäre Spezies die gleiche Reaktivität gegenüber primären und tertiären C—H-Bindungen zeigen^[24].

Pomerantz und *Gruber* befaßten sich mit der Photochemie des 7H-Benzocycloheptens (36)^[25]. Durch Bestrahlen seiner verdünnten Lösungen in Äther erhält man Benzonorcaradien (31) (70–80% Ausbeute), das bei längerer Bestrahlung in Naphthalin und das Bis-Addukt (37) übergeht. Die Hypothese, daß Methylen (2a) aus (31) freigesetzt wird und sich an das Naphthalin zu (37) addiert, wurde durch Absangversuche mit Cyclohexen gestützt.

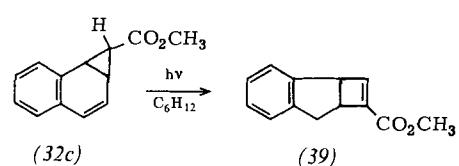


Die Photolyse von Dicyan-benzonorcaradien (32a) in Cyclohexan studierte *Ciganek*^[24] unter ähnlichen Bedingungen wie sie bei der Photolyse von (29) (Tabelle 2) vorlagen. Außer Cyclohexylmalonsäurenitril (22%) entstanden Naphthalin (22%) und ein Photoisomeres von (32a) (44%), dem die Struktur (38) zugeordnet wurde. Bei der



Bestrahlung von Äthoxycarbonyl-benzonorcaradien (32b) in Cyclohexan sollen sich nur 8% des Carben-Einschiebungsproduktes Cyclohexancarbonsäure-äthylester bilden, neben Naphthalin (11%) und nicht austrennbarem Material.

Bei der Photolyse des entsprechenden Methylesters (32c) konnten *Swenton* und *Krubsack*^[26] mehr Produkte abtrennen. Sie fanden u. a. Naphthalin (13%), das Insertionsprodukt Cyclohexancarbonsäure-methylester (10%), Naphthalin-1- und -2-carbonsäure-methylester (14 bzw. 15%) sowie den Tricyclus (39) (11%).



Das stabile Dibenzonorcaradien (35) wird für Synthesen im kleinen Maßstab und für ¹⁴C-Markierungen als Quelle für aktives Methylen (>90% Ausbeute) empfohlen^[6b].

Derart gewonnenes Methylen verhält sich bei der Insertion in C—H-Bindungen ungefähr gleich wie Methylen aus Diazomethan. Ebenso erwies sich das aus (35) erzeugte Methylen hinsichtlich des stereochemischen Verhaltens

bei der Addition an *cis*- und *trans*-4-Methyl-2-penten dem bei der Photolyse von Diazomethan erzeugten Methylen als gleichartig.

2.3. Carbene aus Oxiranen

vic-Diharyloxirane werden bei der Photolyse in Lösung unter Cycloeliminierung in Arylcarbene und Carbonylverbindungen gespalten. Dieser Reaktionstyp ist wegen seiner präparativen Nützlichkeit eingehend studiert worden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Beim Bestrahlen von *trans*-Stilbenoxid (40) in Methanol und in Alkenen^[27, 28] konnte Phenylcarben (11) als Benzyl-methyl-äther bzw. als Cyclopropan-Derivat abgefangen werden. Bei der Addition des Phenylcarbens aus (40) an nicht zentrosymmetrische Alkene entstehen wie erwartet zwei epimere Cyclopropane; das sterisch mehr gehinderte, weniger stabile *syn*-Isomere ist bevorzugt. Phenylcarben aus Phenyliazomethan reagiert ebenso^[32]. Aus der Übereinstimmung der Epimerenverhältnisse wird geschlossen, daß unabhängig von der Natur der Vorstufe die gleiche Spezies entsteht^[11]. Es soll noch angemerkt werden, daß aus (40) erzeugtes Phenylcarben sich stereospezifisch an *cis*-2-Buten anlagert. Die Selektivität von Phenylcarben aus *trans*-Stilbenoxid (40) bei der Insertion in primäre und in sekundäre aliphatische C—H-Bindungen entspricht ebenfalls ungefähr der Selektivität von Phenylcarben aus Phenyliazomethan^[11, 29]. Bei Bestrahlung von (40) und (41) in einer 3-Methylpentan-Matrix bei 77°K wurden die typischen Lumineszenzbanden des Phenylcarbens (389 und 414 nm) beobachtet^[31], doch konnte ein ESR-Signal dieser Spezies nicht gefunden werden.

Das unsymmetrische Oxiran (42) könnte in Benzaldehyd und Diphenylcarben und/oder in Benzophenon und Phenylcarben zerfallen. Der Vergleich der Phosphoreszenz der Carbonyl-Fragmente, die beim Bestrahlten von Triphenyloxiran (42) in einer 3-Methylpentan-Matrix bei 77°K entstehen, mit der Phosphoreszenz eines Standards aus äquimolaren Mengen Benzophenon und Benzaldehyd zeigt, daß der Zerfall zu Benzaldehyd zu ≈ 70% bevorzugt ist^[31b]. Damit übereinstimmend, ließen sich die Carbene mit Methanol als Benzhydryl-methyläther und Benzyl-methyläther im Verhältnis 85:15 abfangen^[34]. Bei Bestrahlung von (42) in einer 3-Methylpentan-Matrix bei

Tabelle 3. Beispiele für Photocycloeliminierungen aus Oxiranen.

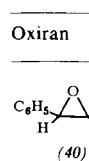
| Oxiran | Carben | Ausb. (%) | Lit. |
|--|--|------------------|----------------------|
|  | $C_6H_5\ddot{C}H$ (11) | 90, 65–70 [a] | [11, 27, 28, 30, 31] |
|  | $C_6H_5\ddot{C}H$ (11) | nicht angegeben | [31] |
|  | $(C_6H_5)_2C$: (18) $C_6H_5\ddot{C}H$ (11) | 85 [b] 15 [b] | [27, 30, 31] |

Tabelle 3 (Fortsetzung)

| Oxiran | Carben | Ausb. (%) | Lit. |
|---|---|----------------------|--------------|
|  | $(C_6H_5)_2C$: (18) | 88–100 [b] | [27, 30, 31] |
|  | $C_6H_5\ddot{C}CH_3$ (45) $C_6H_5\ddot{C}H$ (11) | nicht angegeben | [33a] |
|  | $C_6H_5CCH_3$ (45) | 40–60 [a] | [31, 34] |
|  | $[C_6H_5CO(CH_2)_4CC_6H_5]$ (48) | nicht angegeben | [31, 33b] |
|  | $C_6H_5\ddot{C}\Delta$ (50) | 75 [b] | [33c] |
|  | $C_6H_5\ddot{C}CN$ (52) $C_6H_5\ddot{C}H$ (11) | 62 [b] ≈ 5 [b] | [35, 36, 39] |
|  | $C_6H_5\ddot{C}CN$ (52) $(C_6H_5)_2C$: (18) | 71 [b] ≈ 5 [b] | [35, 37] |
|  | $C_6H_5\ddot{C}CN$ (52) | 60–65 [a] | [37, 38, 41] |
|  | $C_6H_5\ddot{C}CN$ (52) | 15 [b], 20 [a] | [35] |
|  | $C_6H_5\ddot{C}CO_2CH_3$ (57) | 20 [a] | [37, 42] |
|  | $C_6H_5\ddot{C}CO_2CH_3$ (57) $(C_6H_5)_2C$: (18) | 40 [a] Spuren [a] | [37] |
|  | $C_6H_5\ddot{C}H$ (11) $C_6H_5\ddot{C}OCH_3$ (60) | Hauptprodukt ≈ 5 | [41, 43] |
|  | $(C_6H_5)_2C$: (18) | 75 [b] | [33c, 43] |
|  | $(C_6H_5)_2C$: (18) | Hauptprodukt | [33c] |
|  | $C_6H_5\ddot{C}CH_3$ (45) | 40 [b] | [33c] |
|  |  | [c] | [44] |

[a] Mit Alkenen als Cyclopropan abgefangen.

[b] In Alkoholen als Äther abgefangen.

[c] Als Zwischenprodukt vermutet.

77°K können die charakteristische Emission des Diphenylcarbens (485 nm) und das ESR-Signal von Triplet-Diphenylcarben (18) beobachtet werden^[30].

Tetraphenoxyiran (43) gibt bei Bestrahlung in Methanol/Benzol praktisch quantitativ Benzhydryl-methyläther^[27]. Bei der Bestrahlung dieses Substrats in einer Matrix ließen sich Benzophenon und Diphenylcarben wie oben nachweisen^[30, 31b].

2-Methyl-2,3-diphenyloxiran (44) fragmentiert wie (42) in zweierlei Weise sowohl zu Phenylcarben (11) als auch zu Methyl-phenyl-carben (45)^[33a]. *trans*-2,3-Dimethyl-2,3-diphenyloxiran (46) ist eine ausgezeichnete Quelle für Methyl-phenylcarben (45), das von Methanol als α -Phenäthyl-methyläther abgefangen wird. Die Ausbeuten an Phenylcyclopropanen bei der Bestrahlung von (46) in Alkenen liegen bei 40–60%^[34].

Eine ähnliche Phosphoreszenz wie die des Acetophenons ist im Luminesenzspektrum von bestrahltem 1,2-Diphenyl-1,2-epoxy-cyclohexan (47) nachzuweisen. Beim Erwärmen der Matrix tritt eine ähnliche Emission wie die des Stilbens auf^[31b]. Dies legt eine Ringöffnung zum Ketocarben (48) nahe; die Photostabilität von (47) und seinem nächst niedrigen Homologen in Lösung lässt jedoch vermuten, daß (48) unter diesen Bedingungen recycliert^[33b].

Die Bestrahlung von *trans*-2,3-Diphenyl-2,3-dicyclopropyloxiran (49) in Methanol liefert Cyclopropyl-phenylcarben (50), das als α -Cyclopropylbenzyl-methyläther abgefangen wurde^[33c]. Zahlreiche Vorstufen für Cyan-phenylcarben (52), einschließlich der präparativ gut einsetzbaren Verbindungen (51), (53) und (54), sind inzwischen untersucht worden^[35–37, 39, 41]. Von Methanol lässt sich das Carben als α -Cyanbenzyl-methyläther in hoher Ausbeute abfangen. Die genannten Oxirane scheinen bessere Vorstufen für (52)^[40] als Diazophenylacetonitril zu sein; bei Photolysen in 2,3-Dimethyl-2-buten entsteht 1-Cyan-1-phenyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropan in relativ hohen Ausbeuten. Unsymmetrisch substituierte Verbindungen wie (51), (53) und (55) ziehen die Cycloeliminierung von Cyan-phenylcarben der anderen Spaltungsmöglichkeit vor, wie Tabelle 3 zeigt. Bei (51) ließ sich die Photoeliminierung des Carbens (52) ESR-spektroskopisch nachweisen^[33d]. Das Spirooxiran (55) ist bis jetzt das einzige Substrat dieses Typs, das im Oxiran-Ring keine vicinalen Arylgruppen trägt und trotzdem der Photocycloeliminierung unterliegt.

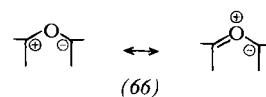
Die Photolyse der Glycidäureester (56) und (58) in 2,3-Dimethyl-2-buten führt zu 1-Methoxycarbonyl-1-phenyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropan (20 bzw. 40%) und als Folgeprodukte des Benzaldehyds bzw. Benzophenons zu den erwarteten Oxetanen des Alkens^[37, 42]. Aus (56) freigesetztes Methoxycarbonyl-phenylcarben (57) konnte außerdem mit Methanol als α -Methoxycarbonylbenzyl-methyläther und mit 2-Methyl-2-buten in Form der epimeren 1-Methoxycarbonyl-1-phenyl-2,2,3-trimethylcyclopropane abgefangen werden. Als Nebenprodukt entsteht 1,1,2-Trimethyl-3-phenylcyclopropan^[37, 42].

2-Methoxy-2,3-diphenyloxiran (59) könnte bei der Cycloeliminierung Methoxy-phenylcarben und Benzaldehyd

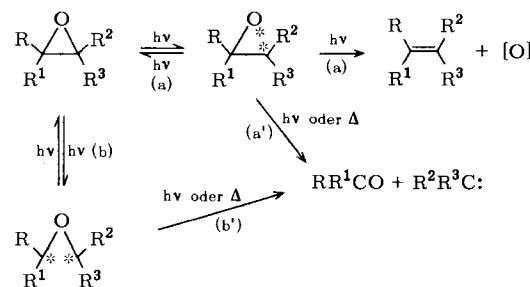
und/oder Phenylcarben und Benzoësäure-methylester ergeben. Letzterer Zerfalls weg ist bei der Bestrahlung von (59) in 2-Methyl-2-buten und in 2,3-Dimethyl-2-buten bevorzugt^[41, 43]. Die Photocycloeliminierung des 2-Methoxy-2,3,3-triphenyloxirans (61)^[33c] in Methanol führt ebenfalls praktisch ausschließlich zum Benzhydryl-methyläther. Dabei bestätigen Lumineszenz- und ESR-Untersuchungen das intermediäre Auftreten von Diphenylcarben. Für eine Cycloeliminierung zu Benzophenon und Methoxy-phenylcarben, bei der in Methanol analog zu verwandten Systemen das Dimethylacetal des Benzaldehyds entstehen sollte, fanden sich keine Hinweise^[33c]. Dies steht mit unabhängig mitgeteilten Ergebnissen von Temnikova und Stepanov im Einklang^[43].

Wie aufgrund des Verhaltens der strukturell verwandten Oxirane (59) und (61) erwartet, unterliegt 2-Acetoxy-2,3,3-triphenyloxiran (62) der Photospaltung zu Diphenylcarben. Produkte, die sich von Acetoxy-phenylcarben ableiten, wurden nicht gefunden^[33c]. Ähnlich ergibt *trans*-2-Acetoxy-3-methyl-2,3-diphenyloxiran (63) bei der Photolyse Methyl-phenylcarben und das gemischte Anhydrid von Essig- und Benzoësäure^[33c, 34a].

Bei der Bestrahlung des Oxaspiropentans (64) in Benzol entstehen mehrere Produkte. Dabei wird das Cyclopropyliden-Derivat (65), das durch Eliminierung von Aceton aus (64) freigesetzt werden könnte, als Zwischenstufe vorgeschlagen, um die Bildung des Kumulens 2,5-Dimethyl-2,3,4-hexatrien zu erklären^[44].



Die bevorzugte Art des Zerfalls der unsymmetrisch mit polaren Gruppen substituierten Aryloxirane (51), (53), (56), (58), (59), (62) und (63) lässt sich voraussagen, wenn man das intermediäre Auftreten einer zwitterionischen Gruppierung wie (66) annimmt. Die Cycloeliminierung wird auf diese Weise als photoinduzierte oder als thermische α -Eliminierung des Carbonyl-Fragmentes aus dem stabileren Zwitterion angesehen, das sich zunächst durch Öffnung der C–C-Bindung des Oxiran-Ringes bildet. Weitere Untersuchungen sind nötig, um diese Annahme zu stützen und ihre theoretischen Konsequenzen aufzuzeigen.



Schema 1. Die Sternchen wurden verwendet, um jegliche Festlegung bezüglich der elektronischen Natur (und/oder Multiplizität) der Zwischenstufe zu vermeiden.

Die in Schema 1 dargestellten Reaktionswege^[31b] stehen mit den erhaltenen ESR- und optischen Spektren sowie mit

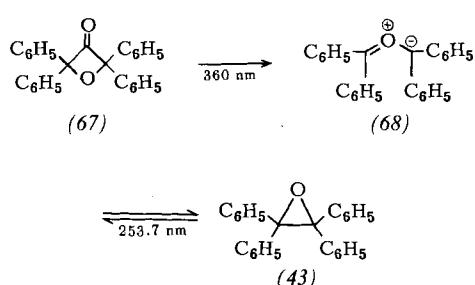
den Ergebnissen der photochemischen Experimente an Oxiranen im Einklang. Während die Photolyse in Lösung keine Alkene ergibt, werden diese bei 77°K in Matrizen durch intramolekulare Cycloeliminierung von Sauerstoff gebildet [Weg (a)]. Es ist vorgeschlagen worden, daß der Prozeß über Weg (a') bei Raumtemperatur so schnell ist, daß ausschließlich er das photochemische Verhalten des Oxirans bestimmt. Bei tieferer Temperatur werden dann die Geschwindigkeiten der Reaktionen über Weg (a) und Weg (a') vergleichbar, so daß sich Produkte beider Reaktionen nachweisen lassen^[31b].

2.4. Die Photochromie der vicinalen Diaryloxirane

Die Photochromie vicinal substituierter Diaryloxirane bei tiefer Temperatur scheint mit den Photocycloeliminierungen zusammenzuhängen. Wenn man 2,3-Diaryloxiran bei 77°K in einer Matrix bestrahlt, entwickelt sich eine beständige Färbung, die erst beim Erwärmen auf 140°K oder beim Einstrahlen von Licht der Wellenlänge der sichtbaren Absorptionsbanden ausbleicht^[31b]. Bei der ursprünglichen Bestrahlung tritt etwas Zersetzung zu Arylcarbenen und Carbonylverbindungen ein, die durch optische und ESR-Spektren in Gegenwart der farbigen Spezies nachgewiesen werden können. Während des Erwärmens nach der Photolyse werden schätzungsweise 20- bis 25-mal mehr Cycloeliminierungsprodukte frei als zu Beginn der Photolyse^[45].

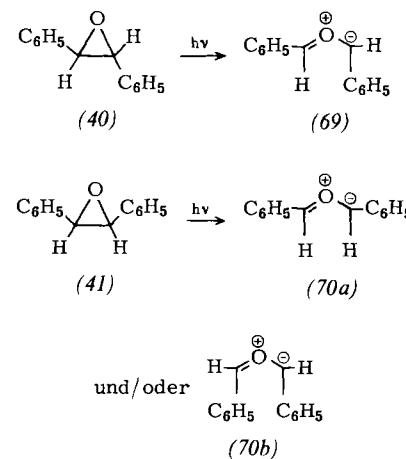
Obwohl die thermische Erzeugung zusätzlichen Carbens und das Ausbleichen der Farbe beim Aufwärmen auf ca. 140°K nahezu gleichzeitig eintreten, beweist das keinen Zusammenhang zwischen den beiden Erscheinungen. Dies geht auch aus neueren Arbeiten von *Huisgen* hervor (s. u.).

Die zusätzlich thermisch erzeugten Carbene entstehen in der Tat nicht direkt aus der farbigen Zwischenstufe. So kann 2,2,4,4-Tetraphenyl-3-oxetanon (67) mit Licht der Wellenlänge 360 nm photodecarbonyliert werden, während Tetraphenylloxiran (43) sich unter diesen Bedingungen nicht zersetzt. (67) bildet dabei das gleiche farbige Intermediärprodukt wie (43) bei Bestrahlung mit kürzerwelligem Licht ($\lambda = 253.7$ nm). Das längerwellige Licht kann sogar bei Raumtemperatur in Lösung aus (67) kein Diphenylcarben (18) freisetzen^[33e, 45]. Die Bildung des



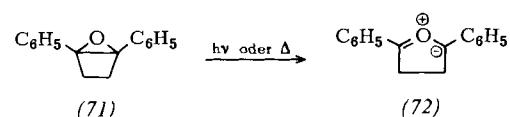
als (68) formulierten farbigen, gemeinsamen Zwischenproduktes aus (67) und (43) ist ein Beweis für die Öffnung einer C—C-Bindung bei der Photochromie des Oxirans; eine *thermische* Spaltung von (68) dürfte unwahrscheinlich sein, da keine weitere Fragmentierung eintritt.

Die Öffnung des Oxiran-Ringes zu den farbigen Yliden unterliegt dem Prinzip der Erhaltung der Orbitalsymmetrie^[1c, 1d]; wie *D-o-Minh, Trozzolo* und *Griffin*^[45] fanden, verläuft der photochemische Prozeß konzertiert und disrotatorisch. Diese symmetrie-erlaubten Umwandlungen sollen am Beispiel des *cis*-Stilbenoxids (41) gezeigt werden.

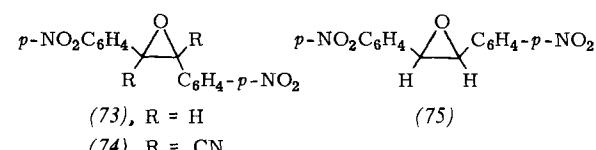


Die disrotatorische Öffnung des Oxiran-Ringes von (41) könnte „nach innen“ zu (70b) oder „nach außen“ zu (70a) stattfinden. Welche Alternative eintritt, wird von thermodynamischen Fakten bestimmt. Wie die Spektren im sichtbaren Bereich ergaben, ist das viel stabilere *exo*-Ylid (70a) vor dem isomeren *endo*-Ylid (70b) bevorzugt, denn das aus *trans*-Stilbenoxid (40) entstehende Ylid (69), das nicht so stabil wie (70a) ist, absorbiert kürzerwellig als das aus (41) gebildete Zwischenprodukt (70a); dies spiegelt vermutlich die vorzugsweise Bildung von (70a) im Vergleich mit (70b) wider. Diese Folgerungen werden außerdem durch Befunde von *Huisgen* et al.^[46] gestützt, die ein strukturell mit (70a) verwandtes Azomethin abfangen konnten, das aus einem *cis*-Aziridin durch disrotatorische Öffnung „nach außen“ entstand.

Ein direkter Beweis für die Bildung eines Carbonyl-ylids aus einem Oxiran gelang *Arnold* und *Karnischky*^[47]. Photolyse oder Pyrolyse (bei 100°C) von 5-Oxa-bicyclo[2.1.0]-pentan (71) führten jeweils zu einer purpurroten Spezies – vermutlich dem Carbonyl-ylid (72) – deren Absorptionspektren im Sichtbaren praktisch übereinstimmten.

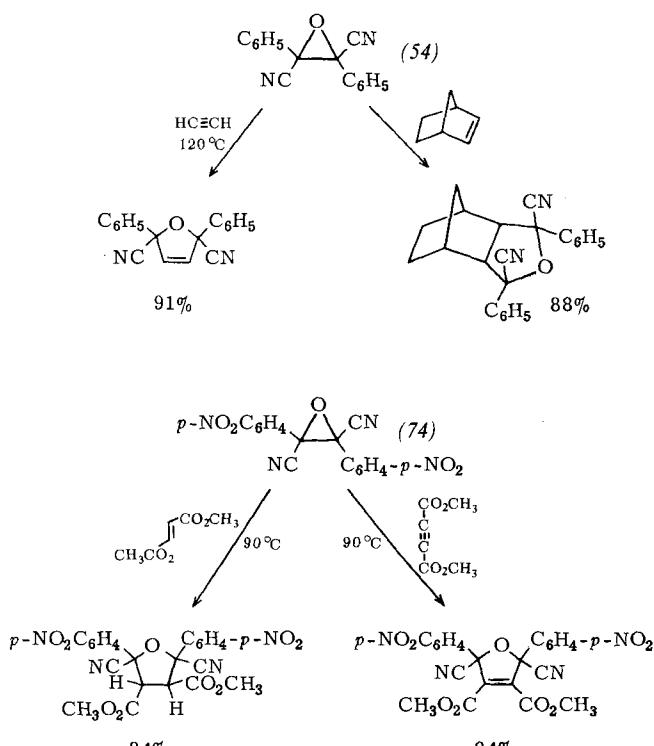


Der Oxiran-Ring in (71) ist als Bestandteil eines Bicyclus durch die Geometrie des Systems zur disrotatorischen Öffnung gezwungen. Die Aufhebung der Spannung im Molekül muß für die leichte thermische Umwandlung von (71) in (72) (die gegen die Voraussagen aus Orbitalsymmetrie-Überlegungen verstößt) und für die Stabilität von (72)



verantwortlich sein. Das farbige Zwischenprodukt kann mit den gebräuchlichen Dipolarophilen abgefangen werden. Das höhere Homologe (47) und das analoge 6-Oxabicyclo[3.1.0]hexan verhalten sich anders^[31, 33f].

Kürzlich gelang es *Huisgen et al.*^[48], Carbonyl-ylide, die im thermischen Gleichgewicht mit Aryl-oxiranen auftreten, mit den verschiedensten Dipolarophilen abzufangen. Solche Versuche wurden mit den *cis*- und *trans*-Formen von (54) und (51) sowie mit (73)–(75) ausgeführt. Der sterische Ablauf der elektrocyclischen Ringöffnung scheint vom Prinzip der Erhaltung der Orbitalsymmetrie beherrscht zu werden.



Schema 2

Im Schema 2 sind Beispiele für solche Cycloadditionen zusammengestellt; die Reaktionstemperatur der Oxiran-Ringöffnung ist bemerkenswert niedrig.

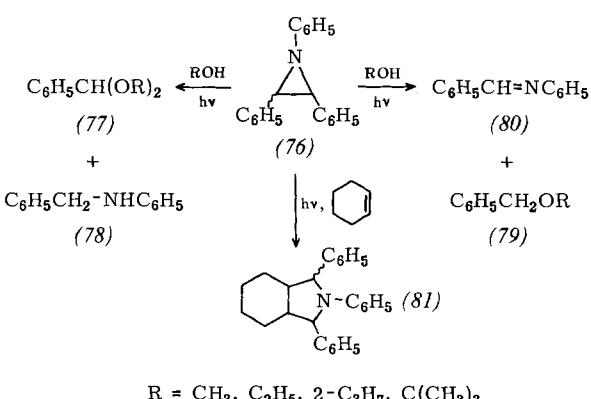
Huisgen et al. beobachteten kein Phenyl-cyancarben oder dessen Folgeprodukte, als sie Oxirane wie (51) oder (54) auf 160°C erhitzen, wobei die Gleichgewichte mit Carbonyl-yilden eingestellt sind. Die letzteren fragmentieren also nicht, im Einklang mit unserer Beobachtung, daß Tetraphenyl-oxetanon (67) photochemisch ohne Bildung von Diphenylcarben in das Oxiran übergeht.

Infolgedessen führen wir den Fehlschlag unserer Versuche, eine gegenseitige *cis-trans*-Photoumwandlung von Oxiranen und eine Photoracemisierung von optisch aktivem *trans*-Stilbenoxid bei Raumtemperatur in Lösung nachzuweisen, auf eine oder mehrere der folgenden Ursachen zurück. Unter den Versuchsbedingungen ist möglicherweise ein cheletroper Reaktionsablauf (konzertierte Ausstoßung) bevorzugt. Außerdem könnte der Extinktionskoeffizient des Ylids beträchtlich größer als der des noch nicht verbrauchten Oxirans sein, so daß ein zweites Photon bevorzugt das Carben aus dem Ylid abspaltet. Eine andere

Alternative wäre, daß das durch Spaltung der C—O-Bindung entstehende Zwischenprodukt (Schema 1) als Carbén-Vorläufer dient. Weitere Untersuchungen sind nötig, um den Gesamtverlauf der Photocycloeliminierung aus Oxiranen vollständig beschreiben zu können.

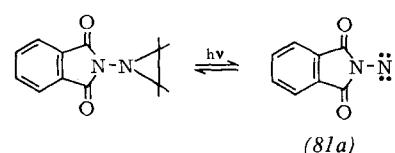
2.5. Carbene aus Aziridinen

Über die Entstehung von Phenylcarben bei der Photolyse von 1,2,3-Triphenylaziridin (76) berichten Nozaki et al.^[49]. Bei Bestrahlung von (76) in Alkoholen wird das Aziridin unter Ringspaltung in Benzaldehydacetale (77) und *N*-Benzylanilin (78) überführt. Eine konkurrierende Cyclo-eliminierung von Phenylcarben wurde durch die Bildung von Alkylbenzyläther (79) nachgewiesen; auch das Rest-fragment (80) konnte beobachtet werden. Formal entspricht diese Art des Zerfalls der Photofragmentierung von Aryloxiranen.



Eine vermutete Azomethin-ylid-Zwischenstufe kann mit Cyclohexen abgefangen werden; man erhält dabei die stereoisomeren 1,3-Cycloaddukte (81) mit Octahydroisoindol-Gerüst. Für die Bildung von Phenylnitren aus (76) fanden sich keine Hinweise. Auch ähnliche Versuche zur Erzeugung von Phenylnitren aus 1,2,2,3-Tetraphenylaziridin blieben erfolglos.^[33g]

Dagegen ließ sich das Aminonitren (81a) glatt durch Belichten des entsprechenden Aziridins freisetzen und auf andere Olefine übertragen.^[49a]



2.6. Cycloeliminierungen aus Thürranen

Trotz ihrer formalen Ähnlichkeit mit Aryloxiranen verhalten sich Arylthiirane (82) anders bei der photolytischen Cycloeliminierung. Eine [3→2+1]-Photocycloelimitierung zu Schwefel und Alkenen (83) scheint bevorzugt zu sein; Carbene konnten nicht nachgewiesen werden (Tabelle 4).

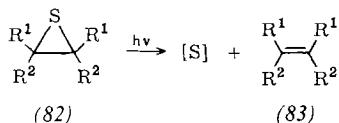
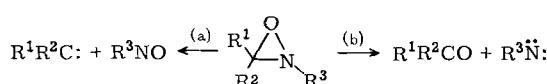


Tabelle 4. Beispiele für Photocycloeliminierungen aus Thiiranen (82).

| Thiiran | R ¹ | R ² | Lit. |
|---------|-------------------------------|----------------------------------|--------------|
| a | H | C ₆ H ₅ | [50] |
| b | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | [31 b, 33 b] |
| c | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ CO | [51, 52] |
| d | 2,2'-Biphenylylen | | [33 b] |
| e | 2,2'-Oxydiphenyl | | [33 b] |

2.7. Cycloeliminierungen aus Oxaziridinen

A priori könnten zwei [3→2+1]-Cycloeliminierungen aus Oxaziridinen erwartet werden. Weg (a) führt zu Carbenen und Nitrosoverbindungen, Weg (b) ergäbe Nitrene und Carbonylverbindungen.



In den von Meyer und Griffin^[53] sowie von Splitter und Calvin^[54] mitgeteilten Fällen nimmt die Reaktion ausschließlich Weg (b). Die aus Oxaziridinen (oder aus Nitroen nach Cyclisierung) freigesetzten Arylnitrene wurden mit substituierten Aminen^[53] abgefangen sowie unabhängig von Calvin et al.^[54] sowie Griffin und Trozzolo^[33b] ESR-spektroskopisch nachgewiesen.

2.8. Carbene aus Diazirinen

Die Photochemie der als Carben-Vorstufen etablierten Diazirine (84) ist bereits ausführlich besprochen worden^[55, 56]. Durch Bestrahlung werden diese cyclischen Isomeren der Diazoverbindungen in Stickstoff und in Carbone zerlegt. Die untersuchten Diazirine und die aus ihnen als Primärprodukte entstehenden Carbene sind in Tabelle 5

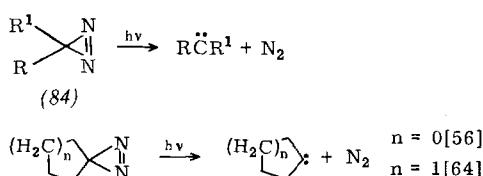


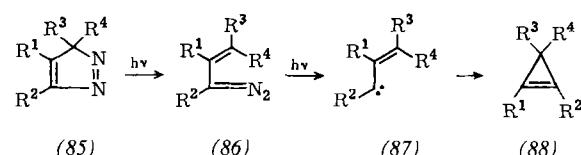
Tabelle 5. Carbene R¹ als Primärprodukte der Photocycloeliminierung aus Diazirinen (84).

| R | R ¹ | Lit. |
|----------------------------------|-------------------------------|----------|
| H | H | [57, 58] |
| F | F | [56] |
| CH ₃ | CH ₃ | [60] |
| C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | [62] |
| CH ₃ | H | [59] |
| CH ₃ | C ₂ H ₅ | [61, 62] |
| 2-C ₃ H ₇ | H | [62] |
| 2-C ₃ H ₇ | CH ₃ | [62] |
| C(CH ₃) ₃ | H | [62] |
| C(CH ₃) ₃ | CH ₃ | [62, 63] |
| n-C ₅ H ₁₁ | H | [62] |
| C ₆ H ₅ | Br | [65] |

zusammengestellt. Diese Reaktionen wurden meistens in der Gasphase durchgeführt; es kommt zu zahllosen Sekundärreaktionen.

3. [5→3+2]-Cycloeliminierungen

Die photochemische Umwandlung substituierter 3H-Pyrazole (85) in Cyclopropene (88), die formal eine [5→3+2]-Cycloeliminierung ist, erfordert vermutlich zwei Photonen. Der erste Schritt umfaßt die Bildung des Diazoalkans (86), das unter Stickstoff-Verlust in ein Vinylcarben (87) übergeht. (87) ist die unmittelbare Vorstufe des Cyclopropens (88)^[66, 67].



Die 3H-Pyrazole, deren Umwandlung in Cyclopropene untersucht worden ist, finden sich in Tabelle 6. Daß das Diazoalkan (86) als vorletzte Zwischenstufe fungiert, wird durch die vorübergehende Rotfärbung während der Photolyse nahegelegt^[66, 68, 72]. Bestrahlte man Trimethyl-3H-pyrazol (85a) unter Verwendung eines Filters, das weder sichtbares noch UV-Licht unterhalb 320 nm durchließ, so ließ sich das erwartete Diazoalkan in 50% Ausbeute direkt nachweisen.

Tabelle 6. Carbene (87) und Cyclopropene (88) durch Photocycloeliminierung aus 3H-Pyrazolen (85).

| R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | Lit. |
|----------------|---|----------------------------------|-------------------|--------------|
| a | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | [68, 69] |
| b | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | [68] |
| c | C ₂ H ₅ | CH ₃ | CH ₃ | [68] |
| d | C(OH)(CH ₃) ₂ | CH ₃ | CH ₃ | [67] |
| e | —(CH ₂) ₄ — | CH ₃ | CH ₃ | [66, 68] |
| f | —(CH ₂) ₅ — | CH ₃ | CH ₃ | [66, 68, 69] |
| g | 3-CH ₃ O ₂ C-Benzo[c] | CH ₃ | CH ₃ | [70] |
| h | CH ₃ | CH ₃ | OCH ₃ | [68] |
| i | CH ₃ O ₂ C | CH ₃ O ₂ C | 2,2'-Biphenylylen | [71] |

Bentrude^[72] teilte mit, daß 1,3,2-Dioxa-P^V-phosphole [5→3+2]- sowie [5→4+1]-Photocycloeliminierungen eingehen können. Bei der zuerst genannten Reaktion werden Ketocarbene als Zwischenstufen vermutet; sie konnten jedoch nicht abgefangen werden.

4. [5→4+1]-Cycloeliminierungen

Die Erzeugung von Arylcarbenen aus substituierten 1,3-Dioxolanen durch [5→4+1]-Cycloeliminierungen des am Beispiel von (89) gezeigten Typs gelang Griffin et al.^[73]. Weitere Beispiele sind Tabelle 7 zu entnehmen.

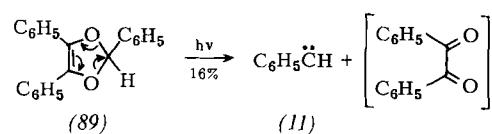
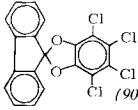
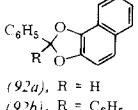
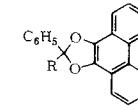


Tabelle 7. Beispiele für Photocycloeliminierungen aus Dioxolanen. Die Ausbeute wurde durch Auffangen der Carbene mit Alkoholen als Äther bestimmt.

| Dioxolan | Arylcarben | Ausb. (%) |
|---|---|-----------|
|  | 9-Fluorenylid (91) | 30 |
|  | C_6H_5CH (11) $(C_6H_5)_2C$: (18) | 17 11 |
|  | C_6H_5CH (11) $(C_6H_5)_2C$: (18) | 15 5 |

5. [5→2+2+1]-Cycloeliminierungen

Viele 1,3-Dioxolane wie (94), $Z=C$, reagieren eher unter $[5\rightarrow2+2+1]$ - als unter $[5\rightarrow4+1]$ -Cycloeliminierung. Dabei muß es nicht immer das von Sauerstoff-Atomen flankierte Kohlenstoff-Atom des Ringes sein, das in zweiwertiger Form ausgestoßen wird. Der Reaktionsablauf

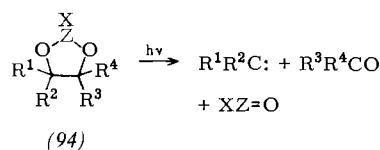


Tabelle 8. Beispiele für Photocycloeliminierungen aus Dioxolanan (94).

| Z | X | R^1 | R^2 | R^3 | R^4 | Carben | Ausb. (%) | Lit. | |
|---|---|------------|-------------------|-------------------|---------------|---------------------|-----------------|-----------|-------|
| a | C | O | C_6H_5 | C_6H_5 | C_6H_5 | $(C_6H_5)_2C$: | (18) | 60 [a] | [74] |
| b | C | O | H | C_6H_5 | C_6H_5 | $C_6H_5\dot{C}H$ | (11) | 3.8 [b] | [29] |
| c | C | O | H | C_6H_5 | H | $C_6H_5\dot{C}H$ | (11) | 5.2 [b] | [29] |
| d | C | O | CH_3 | C_6H_5 | CH_3 | $C_6H_5\dot{C}CH_3$ | (45) | [a] | [34a] |
| e | C | O | CH_3 | C_6H_5 | C_6H_5 | $C_6H_5\dot{C}CH_3$ | (45) | [a] | [34a] |
| f | S | O | C_6H_5 | C_6H_5 | C_6H_5 | $(C_6H_5)_2C$: | (18) | 40 [a] | [74] |
| g | S | O | H | C_6H_5 | C_6H_5 | $C_6H_5\dot{C}H$ | (11) | 5.5 [b] | [29] |
| h | S | O | H | C_6H_5 | H | $C_6H_5\dot{C}H$ | (11) | 6.6 [b] | [29] |
| i | S | O | CH_3 | C_6H_5 | CH_3 | $C_6H_5\dot{C}CH_3$ | (45) | [a] | [34a] |
| j | S | O | CH_3 | C_6H_5 | C_6H_5 | $C_6H_5\dot{C}CH_3$ | (45) | [a] | [34a] |
| k | P | $3OC_2H_5$ | C_6H_5 | CN | CN | $C_6H_5\dot{C}CN$ | (52) | 60–70 [c] | [75] |
| l | P | $3OC_2H_5$ | 2,2'-Biphenylylen | 2,2'-Biphenylylen | 9-Fluorenylid | 9-Fluorenylid (91) | nicht angegeben | [75] | |

[a] In Alkoholen als Äther abgefangen.

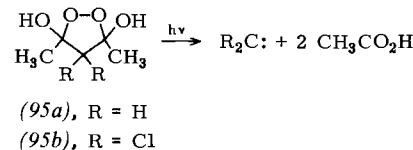
[b] Durch Einschiebung in C—H-Bindungen abgefangen.

[c] Mit Alkenen als Cyclopropan abgefangen.

kann durch Einbau eines trigonalen Zentrums oder eines Heteroatoms in Position 2 in diese Richtung hin verändert werden^[29, 74, 75]. Tabelle 8 zeigt Beispiele.

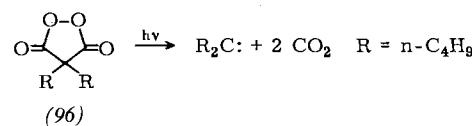
Die Bestrahlung der cyclischen Carbonate (94a)–(94e) führt zu Arylcarbenen, Carbonylverbindungen und Kohlendioxid^[29, 74, 75]. Diphenylcarben (18), das als Benzhydryl-methyläther abgefangen wurde, bildet sich zu 60% bei der Photolyse von (94a) in Methanol. Das Sulfit (94f)

ergibt bei der Photolyse in Methanol ebenfalls hohe Ausbeuten ($\approx 40\%$) an Diphenylcarben^[74]. Daneben entstehen Benzophenon und Schwefeldioxid. Unter den Produkten befand sich kein Tetraphenyloxiran (43).



Über eine $[5\rightarrow2+2+1]$ -Cycloeliminierung zu Carbenen und Carbonylverbindungen berichteten Bischoff und Brandstaedter^[76]. Die bei der Photolyse von 3,5-Dimethyl-3,5-dihydroxy-1,2-dioxolan (95a) entstehende Ameisensäure wurde als Folgeprodukt des primär erzeugten Methylen angesehen. Die Bestrahlung der verwandten 4,4-Dichlor-Verbindung (95b) in Cyclohexen ergibt 7,7-Dichlornorcaran in 0.4% Ausbeute; dies stützt die Vorstellungen über die Photolyse von (95a).

Geringfügig bessere Carben-Ausbeuten (5–8%) wurden bei der Bestrahlung von (96) erzielt; doch dominieren auch hier andere Photoprozesse^[77].



Mein besonderer Dank gilt dem Army Research Office (Durham) (Grant DA-ARO-D-31-124-G-874), der National Science Foundation (Grant GP-9434), den National Institutes of Health (Grant GM-14667) und dem Petroleum Research Fund (Grant PRF-2813-A1) für großzügige finan-

zielle Unterstützung unserer Arbeiten sowie den Herren Dr. R. L. Smith, Dr. N. R. Bertoniere, Dr. A. Manmade und J. Thompson für die Hilfe bei der Abfassung des Manuskriptes.

Ein eingegangen am 12. Januar 1971 [A 828]

[1] a) R. W. Hoffmann, Angew. Chem. 83, 597 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, Nr. 8 (1971); b) R. Huisgen, Angew. Chem. 80, 329 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 321 (1968); c) R. B. Woodward

- u. R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* 81, 797 (1969), speziell S. 858; *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 781 (1969); d) eine Alternative zur Behandlung elektrocyclischer Reaktionen auf der Basis von PMO-Methoden, bei der besonders die entscheidende Rolle der Topologie der Orbitale herausgestellt wird, stammt von Dewar. Siehe dazu M. J. S. Dewar, *Abstr. ACS Southeast-Southwest Regional Meeting*, Dez. 1970, New Orleans, Paper 381, S. 116; M. J. S. Dewar, *Angew. Chem.*, im Druck.
- [2] C. L. Currie, H. Okabe u. J. R. McNesby, *J. Phys. Chem.* 67, 1494 (1963).
- [3] P. A. Leermakers u. G. F. Vesley, *J. Org. Chem.* 30, 539 (1965).
- [4] a) G. W. Griffin, E. J. O'Connell u. H. A. Hammond, *J. Amer. Chem. Soc.* 85, 1001 (1963); siehe auch G. W. Griffin, J. Covell, R. C. Petterson, R. M. Dodson u. G. Klose, *ibid.* 87, 1410 (1965); b) W. von E. Doering u. M. Jones jr., *Tetrahedron Lett.* 1963, 791; c) R. C. Cookson, M. J. Nye u. G. Subrahmanyam, *Proc. Chem. Soc. (London)* 1964, 144; d) G. S. Hammond, P. Wyatt, C. D. DeBoer u. N. J. Turro, *J. Amer. Chem. Soc.* 86, 2532 (1964); e) L. B. Rodewald u. C. H. DePuy, *Tetrahedron Lett.* 1964, 2951; f) kürzlich ist vorgeschlagen worden, daß sich Cyclopropane mit stark elektronenanziehenden Substituenten über zwittrionische Zwischenstufen öffnen können; E. W. Yankee u. D. J. Cram, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 6328, 6329, 6331 (1970).
- [5] R. K. Brinton, *J. Phys. Chem.* 72, 321 (1968).
- [6] a) P. A. Leermakers u. M. E. Ross, *J. Org. Chem.* 31, 301 (1966); b) D. B. Richardson, L. R. Durrett, J. M. Martin jr., W. E. Putnam, S. C. Slaymaker u. I. Dvoretsky, *J. Amer. Chem. Soc.* 87, 2763 (1965).
- [7] P. H. Mazzocchi, R. S. Lustig u. G. W. Craig, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 2169 (1970); H. Kristinsson u. G. W. Griffin, *Tetrahedron Lett.* 1966, 3259; G. W. Griffin u. E. Waldau, unveröffentlicht.
- [8] M. Jones jr., W. H. Sachs, A. Kulczycki jr. u. F. J. Waller, *J. Amer. Chem. Soc.* 88, 3167 (1966).
- [9] a) P. S. Skell u. A. Y. Garner, *J. Amer. Chem. Soc.* 78, 5430 (1956); b) W. von E. Doering u. P. M. LaFlamme, *ibid.* 78, 5447 (1956); c) G. L. Closs in N. L. Allinger u. E. L. Eliel: *Topics in Stereochemistry*. Bd. 3, Wiley, New York 1968, S. 193.
- [10] H. Kristinsson u. G. S. Hammond, *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 5970 (1967).
- [11] H. Dietrich, G. W. Griffin u. R. C. Petterson, *Tetrahedron Lett.* 1968, 153.
- [12] E. Valyocik u. P. Sigal, *J. Org. Chem.* 36, 66 (1971).
- [13] C. D. Gutsche, G. L. Bachman u. R. S. Coffey, *Tetrahedron* 18, 617 (1968).
- [14] L. Edwards, R. O. Bost, R. S. Becker, G. W. Griffin u. M. V. Elam, *Abstr. ACS Southeast-Southwest Regional Meeting*, Dez. 1970, New Orleans, Paper 472, S. 144.
- [15] R. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 1475 (1968), stellt fest, daß der bequemste Weg von der energetischen Mulde des Trimethylens zur tieferen Mulde des Cyclopropans über die konrotatorische Bewegung beider Methylengruppen führt.
- [16] A. S. Kende, Z. Goldschmidt u. R. F. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 7606 (1970).
- [17] J. C. Gilbert u. J. R. Butler, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 7493 (1970).
- [18] H. E. Zimmerman u. A. C. Pratt, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 6259 (1970).
- [19] H. Kristinsson, K. N. Mehrotra, G. W. Griffin, R. C. Petterson u. C. S. Irving, *Chem. Ind. (London)* 1966, 1562.
- [20] M. J. Jorgenson, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 6432 (1969); vgl. auch A. Balmain u. G. Ourisson, *Chem. Commun.* 1971, 269.
- [21] G. Maier, *Angew. Chem.* 79, 446 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 402 (1967).
- [22] T. Toda, M. Nitta u. T. Mukai, *Tetrahedron Lett.* 1969, 4401.
- [23] G. Maier u. U. Heep, persönliche Mitteilung.
- [24] E. Ciganek, *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 1458 (1967).
- [25] M. Pomerantz u. G. W. Gruber, *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 6798, 6799 (1967).
- [26] J. S. Swenton u. A. J. Krubsack, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 786 (1969).
- [27] H. Kristinsson u. G. W. Griffin, *Angew. Chem.* 77, 859 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* 4, 868 (1965).
- [28] H. Kristinsson u. G. W. Griffin, *J. Amer. Chem. Soc.* 88, 1579 (1966).
- [29] R. L. Smith, A. Manmade u. G. W. Griffin, *Tetrahedron Lett.* 1970, 663.
- [30] A. M. Trozzolo, W. A. Yager, G. W. Griffin, H. Kristinsson u. I. Sarkar, *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 3357 (1967).
- [31] a) R. S. Becker, J. Kolc, R. O. Bost, H. Dietrich, P. Petrellis u. G. W. Griffin, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 3292 (1968); b) R. S. Becker, R. O. Bost, J. Kolc, N. R. Bertoniere, R. L. Smith u. G. W. Griffin, *ibid.* 92, 1302 (1970).
- [32] G. L. Closs u. R. A. Moss, *J. Amer. Chem. Soc.* 86, 4042 (1964).
- [33] Unveröffentlichte Ergebnisse von a) H. Kristinsson u. G. W. Griffin; b) I. Sarkar u. G. W. Griffin; c) P. Petrellis u. G. W. Griffin; d) A. M. Trozzolo, P. Petrellis u. G. W. Griffin; e) U. Mende u. G. W. Griffin; f) J. Perreteren u. G. W. Griffin; g) G. W. Griffin u. A. Reine; h) A. M. Trozzolo, G. W. Griffin u. A. Manmade.
- [34] H. Kristinsson, *Tetrahedron Lett.* 1966, 2343.
- [34a] R. W. Hoffmann u. H. J. Luthardt, *Chem. Ber.* 101, 3861 (1968).
- [35] P. Petrellis, H. Dietrich, E. Meyer u. G. W. Griffin, *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 1967 (1967).
- [36] I. P. Stepanov, O. A. Ikonopistseva u. T. I. Temnikova, *Zh. Org. Khim.* 2, 2259 (1966).
- [37] P. Petrellis u. G. W. Griffin, *Chem. Commun.* 1967, 691.
- [38] T. Mukaiyaka, I. Kuwajima u. K. Ohno, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 38, 1954 (1965).
- [39] T. I. Temnikova, I. P. Stepanov u. L. O. Semenova, *Zh. Org. Khim.* 3, 1708 (1967).
- [40] R. Breslow u. C. Juan, *J. Amer. Chem. Soc.* 80, 5991 (1958).
- [41] T. I. Temnikova, I. P. Stepanov u. L. A. Dotsenko, *Zh. Org. Khim.* 3, 1707 (1967).
- [42] T. I. Temnikova u. I. P. Stepanov, *Zh. Org. Khim.* 3, 2253 (1967).
- [43] T. I. Temnikova u. I. P. Stepanov, *Zh. Org. Khim.* 2, 1525 (1966).
- [44] J. K. Crandall u. D. R. Paulson, *Tetrahedron Lett.* 1969, 2751.
- [45] T. D-o-Minh, A. M. Trozzolo u. G. W. Griffin, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 1402 (1970).
- [46] R. Huisgen, W. Scheer, H. Mader u. E. Brunn, *Angew. Chem.* 81, 621 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 604 (1969).
- [47] D. R. Arnold u. L. A. Karnischky, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 1404 (1970).
- [48] R. Huisgen, H. Hamberger u. D. Markowski, persönliche Mitteilung.
- [49] H. Nozaki, S. Fujita u. R. Noyori, *Tetrahedron* 24, 2193 (1968).
- [49a] T. L. Gilchrist, C. W. Rees u. E. Stanton, *J. Chem. Soc. C* 1971, 998.
- [50] T. Sato, Y. Goto, T. Tohyama, S. Hayashi u. K. Hata, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 40, 2975 (1967).
- [51] A. Padwa u. D. Crumrine, *Chem. Commun.* 1965, 506.
- [52] A. Padwa, D. Crumrine u. A. Shubber, *J. Amer. Chem. Soc.* 88, 3064 (1966).
- [53] E. Meyer u. G. W. Griffin, *Angew. Chem.* 79, 648 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 634 (1967).
- [54] J. S. Splitter u. M. Calvin, *Tetrahedron Lett.* 1968, 1445.
- [55] H. M. Frey, *Pure Appl. Chem.* 9, 527 (1964).
- [56] H. M. Frey, *Advan. Photochem.* 4, 225 (1966).
- [57] M. J. Amrich u. J. A. Bell, *J. Amer. Chem. Soc.* 86, 292 (1964).
- [58] H. M. Frey u. L. D. R. Stevens, *Proc. Chem. Soc. (London)* 1962, 79.
- [59] H. M. Frey u. I. D. R. Stevens, *J. Chem. Soc.* 1965, 1700.
- [60] H. M. Frey u. I. D. R. Stevens, *J. Chem. Soc.* 1963, 3514.
- [61] H. M. Frey u. I. D. R. Stevens, *J. Amer. Chem. Soc.* 84, 2647 (1962).
- [62] A. M. Mansoor u. I. D. R. Stevens, *Tetrahedron Lett.* 1966, 1733.
- [63] H. M. Frey u. I. D. R. Stevens, *J. Chem. Soc.* 1965, 3101.
- [64] H. M. Frey u. I. D. R. Stevens, *J. Chem. Soc.* 1964, 4700.
- [65] R. A. Moss, *Tetrahedron Lett.* 1967, 4905.
- [66] G. L. Closs u. W. A. Böll, *J. Amer. Chem. Soc.* 85, 3904 (1963).
- [67] A. C. Day u. M. C. Whiting, *J. Chem. Soc. C* 1966, 1719.
- [68] G. L. Closs, W. A. Böll, H. Heyn u. V. Dev, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 173 (1968).
- [69] G. L. Closs u. W. Böll, *Angew. Chem.* 75, 640 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* 2, 399 (1963).
- [70] R. Anet u. F. A. L. Anet, *J. Amer. Chem. Soc.* 86, 525 (1964).
- [71] G. Ege, *Tetrahedron Lett.* 1963, 1665.
- [72] W. G. Bentrude, *Chem. Commun.* 1967, 174.
- [73] R. M. G. Nair, E. Meyer u. G. W. Griffin, *Angew. Chem.* 80, 442 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 462 (1968).
- [74] R. L. Smith, A. Manmade u. G. W. Griffin, *J. Heterocycl. Chem.* 6, 443 (1969).
- [75] P. Petrellis u. G. W. Griffin, *Chem. Commun.* 1968, 1099.
- [76] C. Bischoff u. H. Brandstaedter, *Monatsber. Deut. Akad. Wiss. Berlin* 8, 888 (1966); *Chem. Abstr.* 68 (1968).
- [77] W. Adam u. R. Ruckäschel, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 557 (1971).