

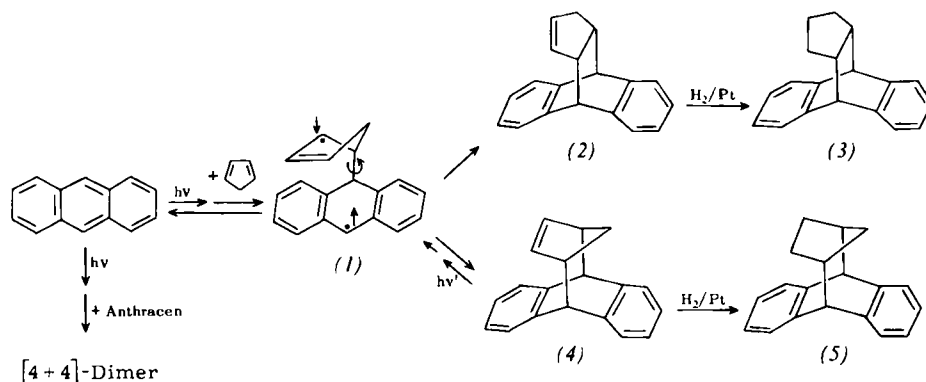
[8] Eine Ringöffnung unter Angriff auf die C=N-Doppelbindung wurde von H. Behringer u. H. J. Fischer, Chem. Ber. 94, 1572 (1961), bei der Reaktion von 4H-3.1-Benzoxazinonen mit HN₃ beobachtet.

[9] W. Steglich, G. Höfle, W. König u. F. Weygand, Chem. Ber. 101, 308 (1968).

[2 + 4]- und [4 + 4]-Photoaddition von Cyclopentadien an Anthracen^[**]

Von Gerd Kaupp^[*]

Die Frage, ob photochemische Vierzentrenadditionen konzertiert oder mehrstufig verlaufen, ist wichtig für die Quantenbilanz und besitzt vor allem präparatives Interesse^[1-3]. Wir berichten hier über konkurrierende [2 + 4]- und [4 + 4]-Photoadditionen von Cyclopentadien an elektronisch angeregtes Anthracen^[2].



Bei der selektiven Belichtung von Anthracen (5 Ansätze zu je 1.0 g) in Cyclopentadien (500 ml) ($0 \pm 5^\circ\text{C}$; N₂; $\lambda > 330\text{ nm}$; Hanovia 450 Watt Hg-Hochdruckbrenner, Cu(NO₃)₂-Filterlösung) bis zum vollständigen Umsatz (ca. $5 \times 1\text{ Std.}$) werden nach Rückgewinnung von Cyclopentadien und Trocknen im Hochvakuum ($5 \times 10^{-4}\text{ Torr}$, 40°C) 1.24 g (25%) des bekannten Anthracendimeren^[4] abfiltriert. Der ätherlösliche Anteil des Rückstandes besteht nach der NMR-Analyse zu 42% aus (2) und zu 58% aus (4). Die beiden Isomeren lassen sich durch mehrfache fraktionierende Kristallisation mit Acetonitril oder durch präparative Schichtchromatographie (SiO₂, CCl₄) trennen und auf Grund ihrer spektralen Eigenschaften^[5] identifizieren. Die Asymmetrie von (2) (Fp = 153 bis 154°C) bedingt das komplizierte NMR-Spektrum dieser Verbindung [60 MHz, CDCl₃: $\tau = 2.6$ bis 3.1 (8 H/m), 4.7 (2H/degeneriertes AB mit zentralem s, $\Delta\nu_{1/2} = 1.8$), 5.75 (1 H/AB, $J = 3.0$, $\Delta\nu_{1/2} = 1.1$), 5.9 (1 H/BA, $\Delta\nu_{1/2} = 1.4$), 6.6 bis 6.95 (1 H/m), 7.0 bis 8.4 ppm (3 H/überlappende m)].

Dagegen läßt das NMR-Spektrum von (4) (Fp = 117°C) die vorhandene Symmetrieebene erkennen [CDCl₃: $\tau = 2.7$ bis 3.05 (4H/AA'BB'), 2.8 bis 3.15 (4H/AA'BB'), 4.3 bis 4.45 (2H/AA'XX'), 6.05 (2H/AB, $J = 9.0$, $\Delta\nu_{1/2} = 1.5$), 7.2 (2H/BA, $J = 9.0$, zahlreiche Kopplungen), 8.3 (1H/tAB, $J = 11.4$, 4.4), 8.75 ppm (1H/BA $\Delta\nu_{1/2} = 3.2$)].

Weitere Unterschiede zwischen den katalytisch zu (3) (Fp = 131 bis 132°C) bzw. (5) (Fp = 159°C)^[5] hydrierbaren Isomeren bestehen in der Lage der UV-Maxima [CH₃CN;

(2): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 252\text{ Sch (720), 259 Sch (920), 265.5 (1440), 272.5 (1860)}$; (4): 267 Sch (1050), 273.5 (1740), 281 nm (2250)], dem Fluoreszenzverhalten [Cyclohexan; (2): $\lambda_{\text{max}}^{\text{kor}} = 286\text{ nm}$, $\Phi_{\text{F}} = 0.38$; (4): 293, $\Phi_{\text{F}} = 0.03$] und der Wirksamkeit der Photocycloreversion.

Der intensiv fluoreszierende Kohlenwasserstoff (2) liefert bei der Belichtung mit $\lambda = 272\text{ nm}$ (CH₃CN; $c_0 = 5 \times 10^{-4}\text{ mol/Liter}$) weniger als 1.5% Anthracen neben noch nicht identifizierten weiteren Produkten. Dagegen photolysiert (4) weitgehend einheitlich zu Anthracen + Cyclopentadien [Anthracen-Ausbeute: 79 bis 80%; Quantenausbeute der Anthracen-Bildung: $\Phi = 0.26$; $c_0 = 5 \times 10^{-4}\text{ mol/Liter}$; CH₃CN; 20°C] und (2) (siehe Formelschema).

Dieses Verhalten läßt sich zur Vereinfachung der Isolierung von (2) nutzen, wenn in (2)/(4)-Gemischen das längerwellig absorbierende (4) weitgehend selektiv (CH₃CN, Quecksilberhochdruckbrenner, Pyrexfilter) be-

lichtet wird, worauf 80% dimeres Anthracen [bezogen auf (4)] abfiltriert werden können und zudem eine Ausbeuteerzeugung an (2) erreicht wird [aus 150 mg (4) werden 28 mg des Produkts der photochemischen 1 \rightarrow 3-Verschiebung (2) chromatographisch isoliert].

Das bei selektiver Anthracen-Belichtung in Cyclopentadien gefundene Verhältnis 5:7 von [2 + 4]- und [4 + 4]-Photoaddition (die Quantenausbeute der Anthracen-Abnahme beträgt 0.065; $c < 3 \times 10^{-4}\text{ mol/Liter}$, 365 nm , 18.5°C , N₂)^[6] ist im Hinblick auf den experimentell gesicherten Zweistufenmechanismus photochemischer Vierzentrenreaktionen^[1] verständlich, wenn das Zwischenprodukt (1) lange genug lebt, so daß (partielle) Rotation um die zuerst gebildete σ -Bindung möglich wird, bevor Stabilisierung zu den Endprodukten oder Ausgangsstoffen eintritt. Die bisherigen Experimente geben keinen Hinweis darauf, ob der σ -Komplex (1) aus einem definierten π -Komplex (Exciplex) gebildet wird. Die im Vergleich zur Anthracen-Dimerisierung ($\Phi_{\text{max}} = 0.3$ ^[4]) verhältnismäßig kleine Quantenausbeute sowie Molekülmodelle sprechen eher für sterische Hinderung einer sandwichartigen Annäherung. Die in Cyclopentadien verminderte Fluoreszenzausbeute von Anthracen ($\Phi_{\text{Cyclohexan}}/\Phi_{\text{Cyclopentadien}} = 1.8$) sollte dann weitgehend auf σ -Wechselwirkung beruhen. Hiefür spricht auch die ziemlich große Quantenausbeute der photochemischen Anthracenbildung aus (4) (siehe Formelschema und^[1]).

Im Gegensatz zu den hier beschriebenen Beobachtungen scheint die Addition von 1,3-Cyclohexadien an Anthracen ausschließlich zum [4 + 4]-Addukt [homolog (4)] zu führen^[7]. Die hier veröffentlichten Daten legen ebenso wie frühere Messungen an cyclovinologen Modellsystemen^[1] nahe, daß 1,3-Cyclohexadien zweistufig (d. h. nicht konzertiert) addiert wird. Dafür spricht auch die beträchtliche

[*] Dr. G. Kaupp
Chemisches Laboratorium der Universität
78 Freiburg, Albertstraße 21

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

geometrische Änderung, die bei der Vierzentrenreaktion eintritt, selbst wenn die *chemische Desaktivierung* ausschließlich beim postulierten Exciplex-Zwischenprodukt^[7,8] beginnen sollte. Dies legt nahe, eine chemische Fluoreszenzlöschung^[1] nur dann mit Hilfe photochemischer Quantenausbeuten auszuschließen, wenn quantitative Aussagen über alle Desaktivierungsprozesse von Exciplexen und Zwischenprodukten des Typs (1) möglich sind (vgl. jedoch S. 288 in^[8]).

Eingegangen am 6. Juni 1972 [Z 662a]

[1] G. Kaupp, Angew. Chem. 84, 259 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 313 (1972); Angew. Chem. 83, 361 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 340 (1971); Chimia 25, 230 (1971).

[2] Vorgetragen auf der gemeinsamen Tagung VÖCh-GDCh (17. bis 20. Mai 1972) in Wien; G. Kaupp, Allgem. Prakt. Chemie 23, 80 (1972).

[3] G. Kaupp u. K. Krieger, Angew. Chem. 84, 719 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, Heft 8 (1972).

[4] E. J. Bowen, Advan. Photochem. 1, 23 (1963).

[5] Alle neuen Verbindungen wurden analytisch und spektroskopisch charakterisiert.

[6] Unter vergleichbaren Bedingungen wird Anthracen in unverdünntem 1,3-Cyclohexadien mit der Quantenausbeute $\Phi = 0.16$ verbraucht.

[7] N. C. Yang u. J. Libman, J. Amer. Chem. Soc. 95, 1405 (1972).

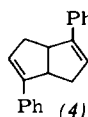
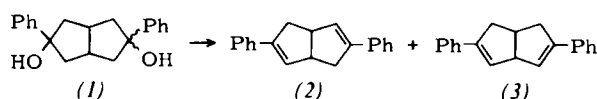
[8] L. M. Stephenson u. G. S. Hammond, Angew. Chem. 81, 279 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 261 (1969).

Photoprozesse bei phenylsubstituierten Tetrahydropentalenen^[**]

Von Gerd Kaupp und Klaus Krieger^[*]

Der experimentell gesicherte zweistufige Verlauf photochemischer Vierzentrenreaktionen^[1] legt die gezielte Suche nach intramolekularen $[\pi 2 + \pi 2]$ -Photocycloadditionen an Substraten mit *nicht parallel fixierten* Doppelbindungen nahe^[2]. Wir berichten hier über die Belichtung der phenylsubstituierten Tetrahydropentalene (2), (3) und (4)^[3].

Die Dehydratisierung des Diols (1)^[4] mit Oxalsäure bei 115°C liefert abweichend von früheren Annahmen^[4] die beiden Diene (2) und (3) nahezu im Verhältnis 1:1 (NMR-Analyse). Sie fallen beim Umkristallisieren



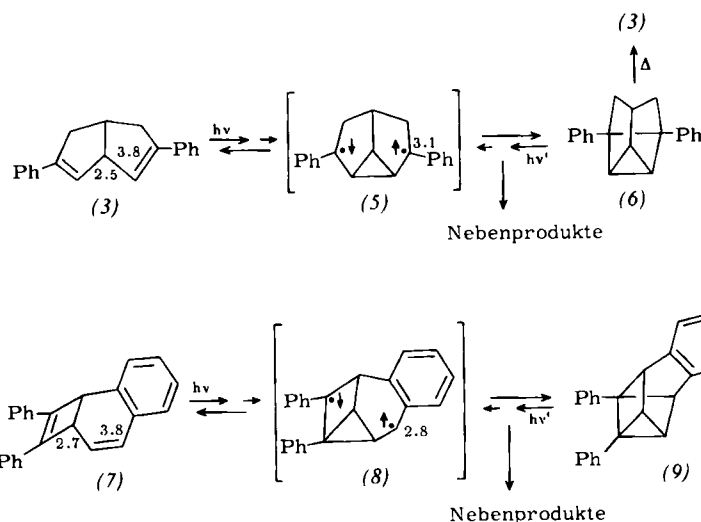
(CH₃OH) als 1:1-Mischkristalle an (lange Nadeln, Fp = 109 bis 115°C;^[4] 104°C) und können durch (für (3) sehr verlustreiche) Chromatographie (Al₂O₃, Aktivität 1, Cyclohexan) getrennt werden^[5].

[*] Dr. G. Kaupp
Chemisches Laboratorium der Universität
78 Freiburg, Albertstraße 21
und
K. Krieger
Hegel-Gymnasium
7 Stuttgart-Vaihingen, Krehlstraße 65

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Eine entscheidende Verbesserung der Isolierung von (3) gelingt durch Belichtung des 1:1-Gemisches aus (2) und (3) (Acetonitril, N₂, 0 ± 5°C, Quecksilberhochdruckbrenner, Pyrexfilter) bis zu praktisch vollständigem Umsatz von (3) (Bildung von (6), siehe Formelschema). Weiterbelichtung nach Zusatz von Benzoylperoxid (Molverhältnis 1:1, um (2) radikalisch zu polymerisieren), 30 min Erhitzen in CCl₄ [Rückbildung von (3)] und halbstündige Chromatographie (SiO₂/CH₂Cl₂), wobei 40 bis 50% des ursprünglich vorhandenen (3) gewonnen werden.

Die strukturelle Zuordnung der Isomeren (2) (Fp = 118 bis 119°C) und (3) (Fp = 121 bis 122°C)^[6] gelingt mit Hilfe der NMR-Spektren wegen magnetischer Äquivalenz der Brückenprotonen in (2) [CDCl₃, τ = 2.45 bis 2.9 (10H/m), 3.9 bis 4.1 (2H/m), 6.15 bis 6.5 (2H/m), 6.7 bis 7.6 ppm (4H/m)], deren Verschiedenheit in (3) [CDCl₃, τ = 2.35 bis 2.9 (10H/m), 3.75 bis 3.9 (2H/m), 5.75 bis 6.1 (1H/m), 6.55 bis 7.65 ppm (5H/m)] sowie durch Vergleich mit (4)^[7] [CDCl₃, τ = 2.4 bis 2.85 (10H/m), 3.9 bis 4.1 (2H/m), 5.75 bis 6.15 (2H/m), 6.75 bis 7.85 ppm (4H/m)]. Die UV-Spektren von (2) [$\lambda_{\max}(\epsilon)$ = 253 (30000), 258 (32000)] und (4) [252 (29500), 257 nm (30000)] in CH₃CN sind nahezu deckungsgleich und besitzen langwellige Strukturierung. Dagegen lassen sich bei (3) [$\lambda_{\max}(\epsilon)$ = 269 (28500)]



auch kurzwellige Schultern auflösen (spektrale Bandbreite = 0.5 nm), und der Absorptionsbeginn bei ca. 310 nm ist gegenüber (2) und (4) um etwa 10 nm langwellig verschoben.

(2) und (4) mit ca. 3.5 Å voneinander entfernten Doppelbindungen (Messung an Molekülmodellen) gehen bei der Belichtung (250 bis 292 nm, CH₃CN, N₂, 20 und -190°C in Äther/Alkohol-Gläsern) keine intramolekulare Viererringbildung ein. Sie geben intensive, strukturierte Fluoreszenzspektren [Cyclohexan, N₂, 20°C, (2): $\lambda_{\max}^{\text{corr.}}$ (Φ_F) = 300 Sch, 310, 317 Sch, 332 Sch (0.088); (4): 297, 310, 318 Sch, 335 Sch nm (0.090)].

Dagegen läßt sich bei (3) keine Fluoreszenz nachweisen ($\Phi < 10^{-4}$), obwohl die photochemische, intramolekulare Vierringbildung zu (6) [NMR (CDCl₃, 20°C): τ = 2.5 bis 3.35 (10H/m mit zentralem s, $\Delta\nu_{1/2}$ = 2.0), 7.15 bis 8.4 ppm (8H/m)] ziemlich langsam abläuft. Die photokinetisch gemessene^[1] Quantenausbeute (CH₃CN, N₂ oder O₂, 20°C, 289 nm, bandpass 4.8 nm, c_0 = (1 bis 2) × 10⁻⁴ mol/Liter) beträgt 0.025 und die isosbestischen Punkte liegen bei 233 und 221 nm.