

Abschließend sei erwähnt, daß das durch thermische Fragmentierung des 2,3-Dimethylen-7-norbornanons (4)<sup>[14]</sup> gebildete Diradikal (6) keinen Rückschluß auf seine Konformation zuließ, da sich bei der erforderlichen Temperatur ( $\geq 430^\circ\text{C}$  im Einlaßteil des Gaschromatographen) (9) weitgehend in (8) umwandelt.

Eingegangen am 14. März 1973 [Z 818d]

- [1] W. R. Moore, A. D. Bach u. T. M. Ozretich, J. Amer. Chem. Soc. 91, 5918 (1969).  
 [2] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 781 (1969); M. J. S. Dewar, Angew. Chem. 83, 859 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 761 (1971).  
 [3] W. R. Dolbier, Jr., u. S.-H. Dai, J. Amer. Chem. Soc. 92, 1774 (1970); W. R. Moore, P. D. Mogolesko u. D. D. Traficante, ibid. 94, 4753 (1972).  
 [4] J. J. Gajewski u. C. N. Shih, J. Amer. Chem. Soc. 91, 5900 (1969).  
 [5] L. Skattebøl u. S. Solomon, J. Amer. Chem. Soc. 87, 4506 (1965).  
 [6] B. G. Odell, R. Hoffmann u. A. Imamura, J. Chem. Soc. B 1970, 1675.  
 [7] L. Skattebøl, J. Org. Chem. 31, 2789 (1966).  
 [8] Literaturübersicht dazu siehe W. von E. Doering u. H. D. Roth, Tetrahedron 26, 2825 (1970); J. J. Gajewski in B. S. Thyagarajan: Mechanisms of Molecular Migrations, Wiley, New York 1971, Bd. 4, S. 11–18.  
 [9] F. R. Farr u. N. L. Bauld, J. Amer. Chem. Soc. 92, 6695 (1970).  
 [10] R. N. McDonald u. C. E. Reineke, J. Org. Chem. 32, 1878 (1967); E. E. van Tamelen u. S. P. Pappas, J. Amer. Chem. Soc. 85, 3297 (1963).  
 [11] L. A. Paquette u. J. A. Schwartz, J. Amer. Chem. Soc. 92, 3215 (1970).  
 [12] Das Dien (7) wurde kürzlich auf ähnlichem Wege von C.-S. Chang u. N. L. Bauld, J. Amer. Chem. Soc. 94, 7593 (1972), dargestellt.  
 [13] N. L. Bauld u. C.-S. Chang, J. Amer. Chem. Soc. 94, 7594 (1972).  
 [14] T. Tsuji, H. Ishitobi u. H. Tanida, Tetrahedron Lett. 1972, 3083.

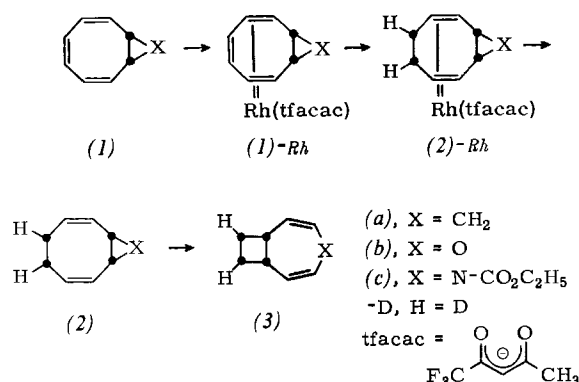
## Cope-Umlagerung des *cis*-Bicyclo[6.1.0]nona-2,6-diens und seiner 9-Heteroanalogen<sup>[\*]</sup>

Von Wolfram Grimme und Klaus Seel<sup>[\*]</sup>

*cis*-Divinylsubstituierte Dreiringe gehen sehr leicht die Cope-Umlagerung ein, doch hängt ihre Reaktionsgeschwindigkeit in charakteristischer Weise von der Natur der Ringatome ab. So ergaben alle Synthesversuche des *cis*-Divinylcyclopropan<sup>[1]</sup> bis herab zu einer Reaktionstemperatur von  $-40^\circ\text{C}$  nur sein Umlagerungsprodukt 1,4-Cycloheptadien, und analog entzog sich *N*-Äthyl-*cis*-divinylaziridin dem Versuch<sup>[2]</sup>, es bei  $50^\circ\text{C}$  zu fassen. Das *cis*-Divinylloxiran<sup>[3]</sup> ist dagegen bekannt und geht die Cope-Umlagerung zum 4,5-Dihydrooxepin erst oberhalb von  $75^\circ\text{C}$  ein. Den gleichen Stabilisierungseffekt zeigt das Benzoloxol<sup>[4]</sup>, das für die Öffnung zum Siebenring eine höhere Aktivierungsenergie benötigt als das Dimethyl-7,7-norcaradiendicarboxylat<sup>[5]</sup>. Quantitative Angaben über die abgestufte Reaktivität eines Satzes heteroanaloger *cis*-divinylsubstituierter Dreiringverbindungen liegen bis heute nicht vor.

Wir haben kürzlich das *cis*-Bicyclo[6.1.0]nona-2,6-dien (2a) durch selektive katalytische Hydrierung des durch die 1,1,1-Trifluor-2,4-pentandionatorhodium(1)-Gruppe geschützten *cis*-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-triens (1a) dargestellt<sup>[6]</sup>. Die Verbindung ist trotz ihres *cis*-Divinylcyclopropan-Strukturelements bei  $0^\circ\text{C}$  stabil und geht erst bei

Raumtemperatur langsam in das *cis*-Bicyclo[5.2.0]nona-2,5-dien (3a) über<sup>[7]</sup>. Für diese Verzögerung der Cope-Umlagerung ist neben der geringen Reaktionsenergie eine sterische Kompression verantwortlich; durch stereoselektive Deuterierung konnte gezeigt werden, daß der Übergangszustand die geschlossenen Konformationen von (2a) und (3a) miteinander verbindet<sup>[6]</sup>.



Dasselbe Verfahren zur selektiven Hydrierung lieferte, auf das 9-Oxabicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (1b)<sup>[8]</sup> und auf das Äthyl-9-azabicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien-9-carboxylat (1c)<sup>[9]</sup> angewendet, das 9-Oxabicyclo[6.1.0]nona-2,6-dien (2b) bzw. das Äthyl-9-azabicyclo[6.1.0]nona-2,6-dien-9-carboxylat (2c). In Tabelle 1 sind die Schmelzpunkte der durch die Organorhodium-Gruppierung geschützten Olefine sowie die Ausbeuten beim Einführen und Ablösen der Schutzgruppe angegeben.

Tabelle 1. Selektive Reduktion der 9-Heterobicyclo[6.1.0]nonatriene (1b) und (1c).

Ausgangsverb.	Ausb. [%]	(1)-Rh Fp [°C]	Ausb. [%]	(2)-Rh Fp [°C]	(2) Ausb. [%]
(1b)	85	160	80	174	92
(1c)	41	133	88	111	76

Das bei Raumtemperatur stabile (2b) lagert sich bei  $90^\circ\text{C}$  in das 4-Oxabicyclo[5.2.0]nona-2,5-dien (3b) um. Dagegen ist (2c) nur bis  $-10^\circ\text{C}$  beständig und geht bereits bei  $0^\circ\text{C}$  in das Äthyl-4-azabicyclo[5.2.0]nona-2,5-dien-4-carboxylat (3c) über. Die Struktur der neuen Heterocyclen

Tabelle 2. NMR-Signale der Heterobicyclononadiene, aufgenommen bei 60 MHz in  $\text{CCl}_4$  mit internem TMS. Chemische Verschiebungen sind in ppm ( $\tau$ ), Kopplungskonstanten in Hz angegeben.

Verb.	Vinyl-H	Methin-H	Methylen-H
	AB-System (J)	Singulett	Multipl.
(2b)	4.30, 4.62 (12)	6.60	7.3–8.1
(2c)	4.29, 4.58 (10)	6.92	7.1–8.3
	AX-System (J)	Multipl.	Multipl. Multipl.
(3b)	3.85, 5.39 (8.5)	6.9	7.6–8.1; 8.1–8.7
(3c)	3.20, 5.16 (10)	6.9	7.6–8.2; 8.2–8.7

ergibt sich aus dem Vergleich ihrer NMR-Spektren (Tabelle 2) mit denen der alicyclischen Analoga (2a) und (3a)<sup>[6]</sup>.

[\*] Dr. W. Grimme und Dipl.-Chem. K. Seel  
 Institut für Organische Chemie der Universität  
 5 Köln 1, Zülpicher Straße 47

[\*\*] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung unserer Arbeit und der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen, für Cyclooctatetraen.

In allen drei Bicyclo[6.1.0]nonadienen (2) verläuft die Cope-Umlagerung einsinnig zu den Bicyclo[5.2.0]nonadien-Systemen (3). Sie findet zudem stereospezifisch zwischen den geschlossenen Konformationen von Ausgangs- und Endverbindung statt; wie beim Carbocyclus<sup>[6]</sup> bleiben auch in den markierten Verbindungen (2b)-D und (2c)-D die am Achtring *syn*-ständigen Deuteriumatome *syn*-ständig am Vierring der Umlagerungsprodukte.

Wir haben die in Mechanismus und Geometrie vergleichbaren Cope-Umlagerungen von (2a)–(2c) kinetisch analysiert. Dazu wurden in CCl<sub>4</sub> gelöste Proben jeder Verbindung im Thermostaten bei vier Temperaturen umgelagert und währenddessen zehnmal bei –20°C NMR-spektroskopisch auf ihre Zusammensetzung untersucht. Die gemessenen Daten lieferten mit einer Korrelation von  $\geq 0.98$  nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate drei Sätze von Geschwindigkeitskonstanten 1. Reaktionsordnung, die Arrhenius-Gleichungen mit den in der Tabelle 3 angegebenen Konstanten gehorchen.

Tabelle 3. Arrhenius-Konstanten für die Cope-Umlagerung der Bicyclo[6.1.0]nona-2,6-diene. Die Fehlergrenzen sind Standardabweichungen.

Verb.	[°C]	log A	E <sub>a</sub> [kcal/mol]
(2a)	35–48	13.25	25.0 ± 0.50
(2b)	91–105	12.89	28.6 ± 0.85
(2c)	0–17	12.35	21.3 ± 0.60

Wie die erhaltenen Daten zeigen, ist die Geschwindigkeitsabstufung (2c) > (2a) > (2b) in der Cope-Umlage-

rung im wesentlichen auf eine Differenz von jeweils ca. 3.6 kcal/mol in den Aktivierungsenergien zurückzuführen. Deren Reihenfolge entspricht nicht der der Reaktionsenthalpien, denn  $\Delta\Delta H_f^\circ$  fällt nach einer Abschätzung aus Bindungssinkrementen<sup>[10]</sup> für den Carbocyclus am geringsten aus; dieses Ergebnis wird durch die reversible Umlagerung der 9-Methylbicyclo[6.1.0]nonadiene<sup>[6]</sup> gestützt. Eine befriedigende Erklärung für die hier an einem Beispiel quantitativ aufgezeigte Differenzierung, mit der die C–C-Bindung im Cyclopropan und seinen Heteroanalogen an pericyclischen Reaktionen teilnimmt, steht noch aus.

Eingegangen am 14. März 1973 [Z 818e]

- [1] E. Vogel, K. H. Ott u. K. Gajek, *Liebigs Ann. Chem.* **644**, 172 (1961); W. von E. Doering u. W. R. Roth, *Tetrahedron* **19**, 715 (1963).
- [2] E. L. Stogryn u. S. J. Brois, *J. Org. Chem.* **30**, 88 (1965).
- [3] E. L. Stogryn, M. H. Gianni u. A. J. Passannante, *J. Org. Chem.* **29**, 1275 (1964); R. Sundermann, Dissertation, Universität Köln 1966; J. C. Pommelet, N. Manisse u. J. Chuche, *Tetrahedron* **28**, 3929 (1972).
- [4] E. Vogel u. H. Günther, *Angew. Chem.* **79**, 429 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 385 (1967).
- [5] J. A. Berson, D. R. Hartler, H. Klinger u. P. W. Grubb, *J. Org. Chem.* **33**, 1669 (1968); M. Görlitz u. H. Günther, *Tetrahedron* **25**, 4467 (1969).
- [6] W. Grimme, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 2381 (1973).
- [7] M. S. Baird u. C. B. Reese, *Chem. Commun.* **1970**, 1519.
- [8] W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager u. T. Toepel, *Liebigs Ann. Chem.* **560**, 1 (1948).
- [9] S. Masamune u. N. T. Castellucci, *Angew. Chem.* **76**, 569 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 582 (1964).
- [10] S. W. Benson, F. R. Cruickshank, D. M. Golden, G. R. Haugen, H. E. O'Neal, A. S. Rodgers, R. Shaw u. R. Walsh, *Chem. Rev.* **69**, 279 (1969).

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Die Primärprozesse der Photosynthese

Von Gernot Renger<sup>[\*]</sup>

Der Gesamtprozeß der Photosynthese ist räumlich und funktionell in zwei große Teilbereiche gegliedert:

A) Das Primärprozesse-System, das sich durch hohe Membranstrukturorganisation auszeichnet. In diesem System wird durch lichtgetriebene Photogeneratoren NADP<sup>+</sup> mit H<sub>2</sub>O als Donor reduziert, wobei O<sub>2</sub> entsteht. Der Prozeß ist mit einer ATP-Synthese gekoppelt.

B) Der Calvin-Zyklus, der in plasmatisch-flüssiger Phase über Enzymreaktionen mit NADPH und ATP zur Reduktion des CO<sub>2</sub> führt. Hierfür ist kein Licht erforderlich.

Die Analyse der Elementarreaktionen des Primärprozesse-Systems wurde durch die Einführung blitzlichtphotometrischer und blitzlichtpolarographischer Methoden möglich<sup>[1]</sup>. Aus diesen Untersuchungen ergibt sich folgendes Bild über die Funktionen des Primärprozesse-Systems<sup>[2]</sup>:

[\*] Dr. G. Renger  
Max-Volmer-Institut, Technische Universität  
1 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

1. Es existiert ein Adaptationssystem – bestehend aus ca. 500 Chlorophyll- und zusätzlichen Akzessorpigment-Molekülen pro Elektronentransportkette –, das durch Energieleitungsmechanismen eine optimale Anpassung an den Lichtquantenfluß ermöglicht: Bei geringen Intensitäten werden die wenigen Quanten mit großem Wirkungsquerschnitt eingefangen und zu den reaktiven Zentren geführt, bei hohen Intensitäten werden die Überschußquanten aus dem System abgeleitet; damit wird eine irreversible Photo-destruktion vermieden<sup>[3]</sup>.

2. Der Elektronentransport wird durch zwei in Serie geschaltete Photogeneratoren angetrieben. In den Photogeneratoren I (mit  $\lambda < 730$  nm anregbar) und II (mit  $\lambda < 700$  nm anregbar) führt ein angeregter Elektronenzustand zu einer geometrisch definierten Ladungstrennung, wobei Elektronen und Löcher entstehen. Diese Primärelektronen und -löcher induzieren sekundäre Elektronentransferreaktionen. Die vom Photogenerator II erzeugten Löcher oxidieren durch ein wasserspaltendes Enzymsystem H<sub>2</sub>O zu O<sub>2</sub>, die Elektronen vom Photogenerator I reduzieren durch eine Folge von Enzymreaktionen NADP<sup>+</sup> zu NADPH. Die vom Photogenerator II erzeugten Elektronen entladen