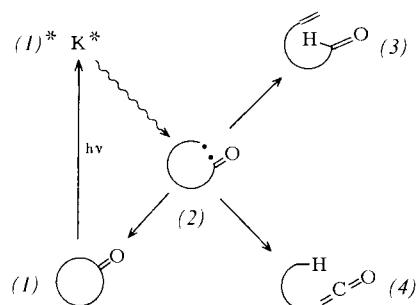
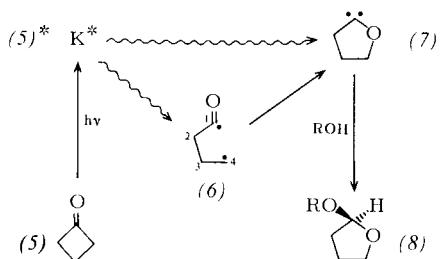


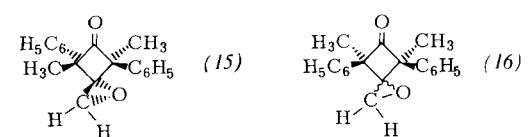
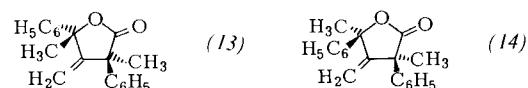
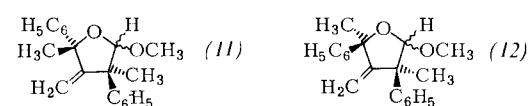
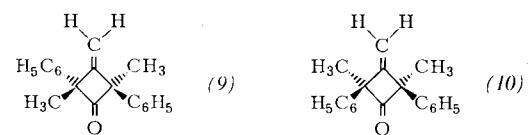
dukte im wesentlichen zu isomeren Enalen (3), Ketenen (4) und Cycloalkanonen (1).



π^*, n -angeregte Cyclobutanone (5)* hingegen erweitern ihren Ring stereospezifisch^[5] (unter Retention der Konfiguration am Zentrum C⁴, das vom C-Atom zum O-Atom der Carbonylgruppe wandert) zu Tetrahydro-2-furylidene (7), die sich durch Alkohole zu Acetalen (8) abfangen lassen^[6].



Der stereochemische Befund entspricht einem Reaktionsverlauf, der entweder 1,4-Alkyl/Acyl-Diradikale (6) ausschließt oder nur solche bifunktionellen Zwischenverbindungen zuläßt, die am Zentrum C⁴ konfigurations-stabil sind. Da die Hoffmannsche Konzeption der „through bond“-Kopplung^[7] 1,4-Diradikale eine erhöhte Rotationsbarriere für die 3,4-Bindung zuweist, sind die bisher bekannt gewordenen Beispiele^[5] ungeeignet, mit dem Kriterium Stereochemie über die aufgezeigte Alternative der Photo-Ringerweiterung sicher zu entscheiden.



Konfigurations-isomere 3-Methylen-cyclobutanon-Derivate taugen hingegen als Testsubstanzen; bei den zugehörigen Diradikalen wird der konfigurations-bewahrende Effekt der „through bond“-Wechselwirkung von der konfigurations-ändernden Wirkung überkompensiert^[8], die mit der Ausbildung des Allylsystems verknüpft ist.

Die Stereo-Isomeren (9) und (10), die in konventioneller Weise dargestellt und deren Konfiguration nichtempirisch durch NMR-Spektroskopie an passenden Derivaten gesichert wurde^[9], liefern nach UV-Bestrahlung methanolischer Lösungen bei Raumtemperatur als Hauptprodukt jeweils ein binäres Acetalgemisch. Durch Chromsäure-Oxidation wird das aus (9) erhaltene heterocyclische Photoprodukt (11) ausschließlich in (13) und das aus (10) hervorgehende acetalische Photoprodukt (12) ausschließlich in (14) umgewandelt. Die Konfiguration der beiden γ -Lactone folgt aus der Tatsache, daß (13) [neben (15)] aus (9) und (14) [neben (16)] aus (10) durch Baeyer-Villiger-Oxidation erzeugt wird.

Da (9) und (10) den Vierring jeweils stereospezifisch erweitern und weder eine Konfigurations-, noch eine Konstitutions-Isomerisierung erfahren, schließen wir, daß die resultierenden „Oxacarbene“^[10] unmittelbar aus den elektronen-angeregten Vierring-Ketonen und nicht über intermediäre 1,4-Alkyl/Acyl-Diradikale entstehen.

Eingegangen am 4. September,
in veränderter Form am 2. November 1973 [Z 959a]

[1] 15. Zuschrift über lichtinduzierte Reaktionen. Diese Arbeit wurde von der Farbwerke Hoechst AG, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. P. J. verdankt der Schering AG ein Stipendium. – 14. Zuschrift: G. Quinkert, B. Bronstert u. K. R. Schmieder, Angew. Chem. 84, 638 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 637 (1972).

[2] W.-D. Stohrer, P. Jacobs, K. H. Kaiser, G. Wiech u. G. Quinkert, Fortschr. Chem. Forsch. 46, 181 (1974).

[3] G. Quinkert, Angew. Chem. 77, 229 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 211 (1965); zum eindeutigen Nachweis von 1,m-Alkyl/Acyl-Diradikalen siehe [4].

[4] G. L. Closs u. C. E. Doubleday, J. Amer. Chem. Soc. 94, 9248 (1972); 95, 2735 (1973); R. Kaptein, persönliche Mitteilung.

[5] G. Quinkert, G. Cimballek u. G. Buhr, Tetrahedron Lett. 1966, 4573; N. J. Turro u. D. M. McDaniel, J. Amer. Chem. Soc. 92, 5727 (1970); D. M. McDaniel u. N. J. Turro, Tetrahedron Lett. 1972, 3035.

[6] D. R. Morton u. N. J. Turro, J. Amer. Chem. Soc. 95, 3947 (1973); und zit. Lit.

[7] R. Hoffmann, Accounts Chem. Res. 4, 1 (1971); und zit. Lit.

[8] EH-Modellrechnungen ergeben in Abhängigkeit von den benutzten Bindungslängen das allyl-stabilisierte Diradikal um 0.7 bis 0.8 eV stabiler als das „through bond“-gekoppelte Diradikal.

[9] Experimentelle Details: P. Jacobs, Dissertation, Technische Universität Braunschweig 1973.

[10] Die Bezeichnung „Oxacarbene“ hat sich für cyclische Organooxycarbene eingebürgert.

Tieftemperatur-elektronenspektroskopische Beobachtungen zur lichtinduzierten Cyclobutanon-Tetrahydrofurylidien-Umlagerung^[1]

Von Gerhard Quinkert, Klaus H. Kaiser und Wolf-Dieter Stohrer^[1]

Elektronen-angeregte Cyclobutanone cyclo-eliminieren zu Äthylen und Keten (oder zu deren Derivaten), decarbonylieren zu Cyclopropyl-Verbindungen und/oder isomerisieren zu ringerweiterten Oxacarbenen (Tetrahydro-2-furylidien)^[2].

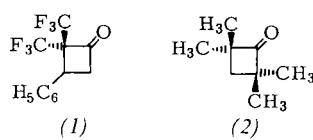
[*] Prof. Dr. G. Quinkert, Dipl.-Chem. K. H. Kaiser und Doz. Dr. W.-D. Stohrer

Institut für Organische Chemie der Universität, Laboratorium Niederrad 6 Frankfurt am Main, Theodor-Stern-Kai 7

Die kinetisch instabilen Oxacarbene lassen sich mit Alkoholen, Olefinen oder Sauerstoff zu den konventionellen Folgeprodukten absangen^[3] und sind somit experimentell gut belegte Transienten. Weil das vom C- zum O-Atom des ursprünglichen Carbonyl-Chromophors wandernde Zentrum C^α die räumliche Orientierung seiner Liganden beibehält^[4], kommen 1,4-Alkyl/Acyl-Diradikale (α -Oxo- α,ω -alkylene) als Intermediärverbindungen während der lichtinduzierten Cyclobutanon/Tetrahydrofurylidien-Isomerisierung nicht in Betracht; sie spielen jedoch in Strukturvorschlägen zur genetischen Deutung der Cycloeliminierungs- und Decarbonylierungs-Produkte eine plausible Rolle, sofern ihr Auftreten zeitlich parallel zu oder nach der Bildung der Oxacarbene angenommen wird. Um das komplexe Reaktionsgeschehen elektronen-angeregter Vierring-Ketone weiter zu erhellen, ist es erforderlich, sich einer experimentellen Methode zu bedienen, welche die Existenz und das Weiterreagieren der Oxacarbene nachzuweisen gestattet. Da diese Transienten im gleichen Wellenlängenbereich absorbieren sollten wie die isoelektronischen Azoverbindungen, haben wir mittels einer Tieftemperatur-Technik, die sich in anderen Fällen bereits bewährt hat^[5], eine UV-spektroskopische Transienten-Analyse ausgeführt.

Zunächst ist anzumerken, daß 2,2-Bis(trifluormethyl)-3-phenylcyclobutanon (1) weder bei Raumtemperatur das zugehörige Acetal^[6], noch bei -186°C in 2-Methyltetrahydrofuran (MTHF) ein Photoprodukt mit maximaler Elektronenabsorption um 360 nm ergibt^[7]; andererseits gilt für viele Cyclobutanon-Derivate, die durch Bestrahlung ihrer alkoholischen Lösungen bei Raumtemperatur wenigstens teilweise in Acetale umgewandelt werden, daß sie nach Einwirkung von Licht der Wellenlänge $>300\text{ nm}$ in MTHF (und zum Teil auch in anderen Solvens-Gläsern) bei -186°C zu einem Photoprodukt führen, dessen Elektronenabsorption derjenigen von (Z)-Azoverbindungen entspricht^[7].

Es dürfte sich dabei um Oxacarbene handeln, deren kinetische Stabilität von den vorhandenen Substituenten und von der Viskosität der Glasmatrix abhängt. In einigen Fällen^[7, 8] geht das primäre Tetrahydropyrylidien thermisch in einen ebenfalls



kinetisch instabilen sekundären Transienten über. 2,2,4,4-Tetramethylcyclobutanon (2) z.B. wandelt sich bei -186°C durch 302 nm-Licht rasch in einen farblosen primären Photo-Transienten [$\lambda_{\text{max}} = 357\text{ nm}$ in Äthanol/Isopentan/Äther (EPA) = 5 : 2 : 5; $\lambda_{\text{max}} = 363\text{ nm}$ in Methylcyclohexan/3-Methylpentan] und dieser langsam in einen roten sekundären Thermo-Transienten ($\lambda_{\text{max}} = 437\text{ nm}$ in EPA) um. Das farblose Fluorolube-Glas lässt ein breites, die rote Lösung ein gut strukturiertes ESR-Signal erkennen. Ob es sich beim Thermo-Transienten um das 1,4-Alkyl/Acyl-Diradikal handelt, das aus dem Oxacarben entsteht, bleibt durch weitere Untersuchungen zu entscheiden.

Eingegangen am 4. September,
in veränderter Form am 2. November 1973 [Z 959 b]

- [1] 16. Zuschrift über lichtinduzierte Reaktionen. Diese Arbeit wurde von der Farbwerke Hoechst AG, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 15. Zuschrift: [4].
- [2] *J. C. Dalton u. N. J. Turro*, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 21, 499 (1970). Die Bezeichnung „Oxacarbone“ hat sich für cyclische Organooxycarbene eingebürgert.
- [3] *P. Yates*, *Pure Appl. Chem.* 16, 93 (1968).

- [4] G. Quinkert, P. Jacobs u. W.-D. Stohrer, *Angew. Chem.* 86, 197 (1974); *Angew. Chem. internat. Edit.* 13, Nr. 3 (1974).
- [5] G. Quinkert, *Pure Appl. Chem.* 33, 285 (1973); und zit. Lit.
- [6] N. J. Turro u. D. R. Morton, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 2569 (1971).
- [7] W.-D. Stohrer, P. Jacobs, K. H. Kaiser, G. Wiech u. G. Quinkert, *Fortschr. Chem. Forsch.* 46, 1st (1974).
- [8] K. H. Kaiser, Dissertation, Technische Universität Braunschweig 1973.

Das sonderbare Verhalten elektronen-angeregter Cyclobutanone: Ein photochemisches Beispiel für die Konsequenz der „through bond“-Wechselwirkung^[1, 2]

Von *Wolf-Dieter Stohrer, Gerhard Wiech*
und *Gerhard Quinkert*^[*]

π^*, n -angeregte Cycloalkanone gewöhnlicher Ringgröße ($m = 5, 6, 7$) öffnen sich zu 1, *m*-Alkyl/Acyl-Diradikalen (α -Spaltung), π^*, n -angeregte Cyclobutanone ($m = 4$) hingegen erweitern im Regelfall ihren Ring zu isomeren Oxacarbenen (Tetrahydro-2-furylidenen)^[31]. In beiden Fällen setzt die Photoreaktion mit einer Dehnung der C¹—C^m-Bindung ein. Warum verhalten sich Vierring-Ketone anders als die höheren Homologen?

Abbildung 1 zeigt das Korrelationsdiagramm für die α -Spaltung „normaler“ Ketone. Die σ -Orbitale ϕ_1 und ϕ_3 des Ketons korrelieren mit den in der Molekülebene liegenden Acyl-Orbitalen π_y und π_y^* , während das Orbital ϕ_2 in das Orbital p am Atom C^m transformiert wird. Bei der α -Spaltung im π^*, n -Zustand geht das Keton mit der Konfiguration $\phi_1^2 \pi_z^2 \phi_2 \pi_z^2$ in das Acyl-Radikal der Konfiguration $\pi_y^2 \pi_z^2 \pi_y^*$ und in das Alkyl-Radikal der Konfiguration p über. Der antibindende

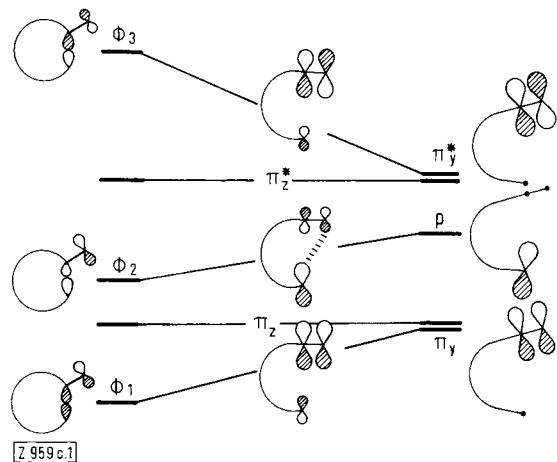


Abb. 1. Korrelationsdiagramm für die α -Spaltung eines Cycloalkanons; die an der α -Spaltung (oder Oxacarben-Bildung) beteiligten σ -Orbitale ϕ_1 , ϕ_2 und ϕ_3 des Ketons werden in üblicher Weise aus den Orbitalen σ und σ^* der zu lösenden CC-Bindung und dem Orbital n des „einsamen“ Elektronenpaares am Sauerstoff konstruiert.

Charakter im Bereich C^m—O des Orbitals ϕ_2 , das entlang der gesamten Reaktionskoordinate mit einem Elektron besetzt ist, steht der konzertierten Bildung eines Oxacarbens als Konkurrenzreaktion zur α -Spaltung entgegen.

Im Vierring-Keton liegen insofern besondere Verhältnisse vor, als bei einer Dehnung der Bindung C^1-C^4 die beiden C-Atome nicht entkoppelt werden: ab einem bestimmten Abstand C^1-C^4 wird die zunächst vorherrschende „through space“-Wechselwirkung von der „through bond“-Kopplung abgelöst^[4]. Für die Dominanz der „through bond“-Kopplung ist charakteristisch, daß sich die ursprüngliche energetische Reihenfolge

[*] Doz. Dr. W.-D. Stohrer, Dipl.-Chem. G. Wiech und Prof. Dr. G. Quinkert
 Institut für Organische Chemie der Universität, Laboratorium Niederrad
 6 Frankfurt am Main. Theodor-Stern-Kai 7