

# ANGEWANDTE CHEMIE

86. Jahrgang 1974  
Heft 16  
Seite 567–602

## Halogenvinylencarbonate in der organischen Synthese

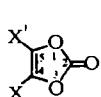
Von Hans-Dieter Scharf<sup>[\*]</sup>

Neue synthetische  
Methoden (2)

Die Mono- und Dihalogenvinylencarbonate bilden eine neue Klasse von Cyclophilen, die es gestatten, maskierte  $\alpha$ -Hydroxyketo- bzw.  $\alpha$ -Diketofunktionen durch Cycloadditionen simultan in die Addukte einzuführen. Die Demaskierung gelingt durch einfache Hydrolyse. Die solvolytische Öffnung des Carbonattrings führt bei den Monohalogenverbindungen zu Abkömmlingen der Glykolsäure, bei den Dihalogenverbindungen zu Derivaten der Glyoxylsäure. – Die Darstellung der Titelverbindungen sowie ihre Leistungsfähigkeit als Synthesereagenzien und die Chemie ihrer einfachen Folgeprodukte werden aus präparativer Sicht zusammenfassend referiert.

### 1. Einleitung

Vinylencarbonat (1,3-Dioxol-2-on) (1), die Stammverbindung der Substanzklasse, ist seit 1953 bekannt<sup>[1]</sup> und in seinem Verhalten als Partner sowohl bei thermischen<sup>[2–9]</sup> als auch bei photochemischen<sup>[10–15]</sup> Cycloadditionen mehrfach untersucht.



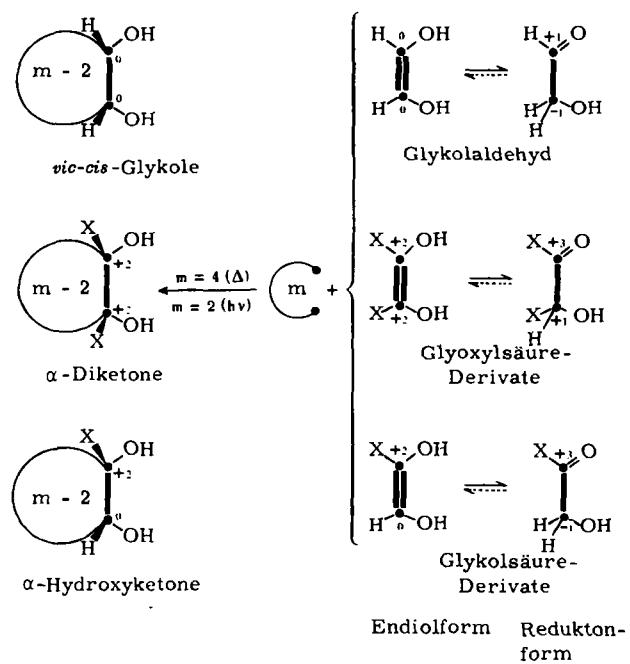
- (1), X = X' = H
- (2), X = X' = Cl
- (3), X = Br, X' = H
- (4), X = Cl, X' = H
- (5), X = X' = Br

(1) ist das cyclische Carbonat der *cis*-Endiolform des Glykolaldehyds. Die in der Reduktonform des Glykolaldehyds ursprünglich verschiedenen Oxidationszahlen<sup>[16]</sup> (+1 und –1) der beiden C-Atome werden in der tautomeren Endiolform gleich; durch Cycloaddition an ein m-zentriges  $\pi$ -Elektronensystem entsteht ein Addukt mit dem Oxidationsmuster eines vicinalen *cis*-Diols.

Formaler Ersatz von zwei Wasserstoffatomen des Glykolaldehyds durch Halogen X erhöht die Oxidationszahlen der beiden C-Atome sowohl in der Reduktonform als auch in der Endiolform um jeweils zwei Einheiten. Bei Cycloadditionsreaktionen erhält man somit Addukte mit dem Oxidationsmuster eines

$\alpha$ -Diketons. Diese Verbindungen können durch Solvolyse freigesetzt werden.

Schließlich ist auch bei entsprechenden Derivaten der Glykolsäure eine tautomere Endiolform formal denkbar mit nunmehr unterschiedlichen Oxidationszahlen (+2 und 0) der beiden  $\pi$ -Zentren, die – wie in den übrigen Fällen durch einen Carbonatring fixiert – das Oxidationsmuster eines  $\alpha$ -Hydroxyketons auf das Cycloaddukt übertragen.



[\*] Prof. Dr. H.-D. Scharf  
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule  
51 Aachen, Prof.-Pirlet-Straße 1

Mit diesem Formalismus läßt sich die Chemie der Vinylencarbonate (1)–(5) befriedigend beschreiben. Zwei-Zentren-Angriff an den Positionen 4 und 5 in (1)–(5) führt zu Derivaten der Endiolform, nucleophiler Angriff an der Position 2 zu Abkömmlingen der Reduktonform<sup>[1]</sup>.

Damit erweisen sich die Vinylencarbonate als vielseitig anwendbare Reagenzien zur Darstellung von Substanzen, die auf anderem Wege schwierig oder überhaupt nicht zugänglich sind. Für die Derivate (2)–(5) werden im vorliegenden Fortschrittsbericht die bisher bekannten, vorwiegend präparativen Ergebnisse zusammengefaßt.

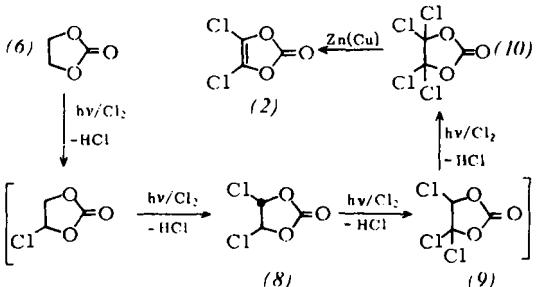
## 2. Darstellung und Eigenschaften

### 2.1. Dichlorvinylcarbonat (2)

Als erster Vertreter der Halogenvinylencarbonate wurde (2) aus Äthylencarbonat (6) hergestellt<sup>[17, 18]</sup>. Die Photochlorierung von (6) nach Ellingboe und Melby<sup>[19]</sup> führt über die Verbindungen (7)–(9) zum Tetrachloräthylenkarbonat (10) (82%), das mit Zn(Cu) in Äther Dichlorvinylcarbonat (2) (85%) ergibt.



Die tränkreizende Flüssigkeit erstarrt unterhalb Raumtemperatur kristallin ( $F_p = 19^\circ\text{C}$ ) und ist so im Kühlschrank unbegrenzt haltbar.



Im flüssigen Zustand sowie in verdünnten aprotischen Lösungsmitteln entstehen unter CO-Abspaltung zunehmende Mengen Oxalylchlorid<sup>[18]</sup>, eine Tatsache, die bei UV-Absorptionsmessungen besonders in Gegenwart von Aromaten zu Fehlinterpretationen geführt hat<sup>[20]</sup> (siehe Abschnitt 7). Die Gitterenergie trägt offenbar zur Stabilisierung des Moleküls bei. Erfahrungsgemäß stören bei präparativen Ansätzen geringe Mengen Oxalylchlorid nicht. Auch bei höherer Temperatur

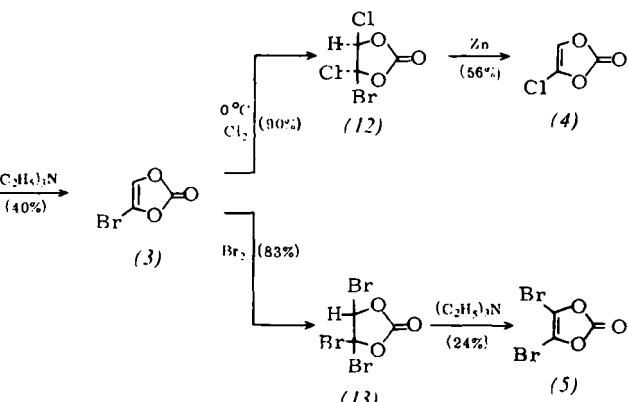
( $K_p = 143^\circ\text{C}/760 \text{ Torr}$ ) ist die Halbwertszeit für die Spaltung groß gegenüber der Reaktionszeit.

In Gegenwart von Triphenylphosphoran oder Trimethylphosphit zerfällt (2) allerdings schon bei Raumtemperatur spontan unter CO-Entwicklung<sup>[18]</sup>. Diese mechanistisch noch nicht geklärte Reaktion ist für die Halogenvinylencarbonate (2)–(5) typisch; sie wird bei der Stammverbindung (1) oder bei ihren Dialkyl-Derivaten<sup>[13]</sup> (X = Alkyl) nicht beobachtet. Es ist weiterhin bemerkenswert, daß tert.-Amine die Spaltung nicht auslösen.

Inwieweit die rein thermische CO-Abspaltung unter Bildung von Oxalylchlorid zur Gruppe der cheletropen Spaltungen zu zählen ist, wurde theoretisch untersucht<sup>[21]</sup>.

### 2.2. Monobrom-, Monochlor- und Dibromvinylcarbonat (3), (4) und (5)

Die erschöpfende radikalische Bromierung von Äthylencarbonat (6) in Analogie zur Chlorierung führt zu keinem präparativ verwertbaren Ergebnis im beabsichtigten Sinne. Auch Halogenaustrauschreaktionen an den Verbindungen (8) und (10) sind als Methode zur Herstellung der homologen Halogen-De-



rivate (3) und (5) ungeeignet. Die Darstellung des Monochlorvinylcarbonats (4) aus (8) durch HCl-Eliminierung unter S<sub>E</sub>2-Bedingungen gelingt ebenfalls nicht, ein Befund, der die trans-Stellung der Cl-Atome in (8) sichert<sup>[22]</sup>. Dagegen läßt sich aus dem durch Bromaddition an (1) erhältlichen Dibromäthylenkarbonat (11) HBr unter Bildung von (3) eliminieren. (3) wurde damit zur Schlüsselsubstanz für die Herstellung von (4) und (5)<sup>[24]</sup>.

Addition von Chlor an (3) ergibt Monobrom-dichlor-äthylenkarbonat (12), das bei der Behandlung mit Zink in Äther in (4) übergeht<sup>[24]</sup>. Außerdem läßt sich (3) durch Bromaddition in Tribromäthylenkarbonat (13) überführen, das bei der HBr-Eliminierung Dibromvinylcarbonat (5) ergibt.

Versuche zur Darstellung des Dijodvinylcarbonats (1), X=X'=J auf dem Wege einer Finkelstein-Reaktion ergaben außer elementarem Jod und CO kein isolierbares Produkt.

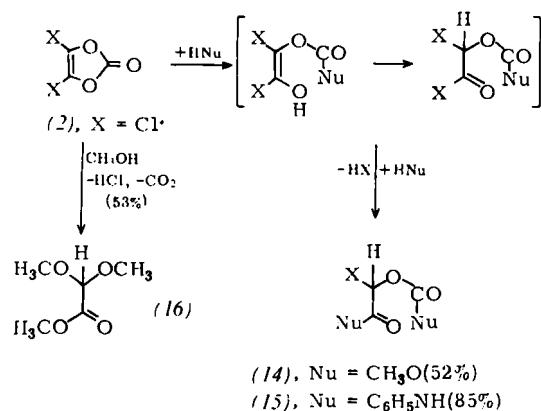
## 3. Solvolysereaktionen

### 3.1. Dihalogenvinylcarbonate

Die Methanolysen und die Aminolysen von (2) führen zu Derivaten der Glyoxylsäure. Im ersten Falle entsteht zunächst der

[\*] Der Numerierung der Ringatome ist das 1,3-Dioxol-Gerüst zugrunde gelegt.

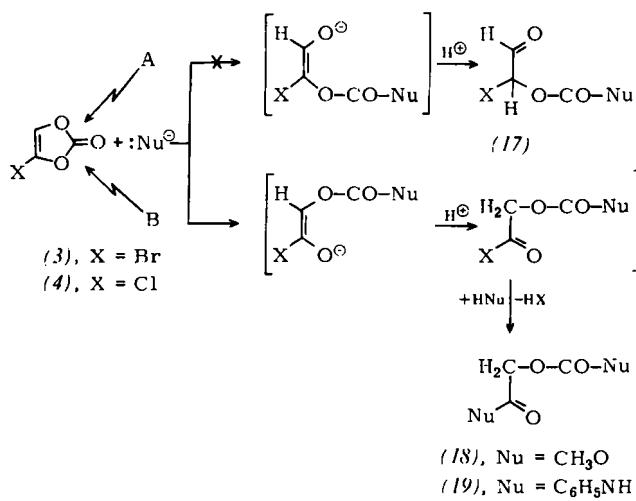
*O*-Methoxycarbonyl-chlorglykolsäure-methylester (14), im zweiten das entsprechende Anilid (15)<sup>[18]</sup>.



Die Methanolyse von (2) unter Rückfluß oder die Methanolyse von (14) unter verschärften Bedingungen führt schließlich zum Dimethylacetal (16) des Glyoxylsäure-methylesters.

### 3.2. Monohalogenvinylencarbonate

Für die Solvolyse der Monohalogen-Derivate (3) und (4) gibt es grundsätzlich zwei unterschiedliche Reaktionswege,



je nachdem ob das Nucleophil primär die Bindung A oder B öffnet. Öffnung der Bindung A würde zu einem Derivat des  $\alpha$ -Halogenglykolaldehyds (17) führen, Öffnung der Bindung B dagegen ergäbe Derivate der Glykolsäure.

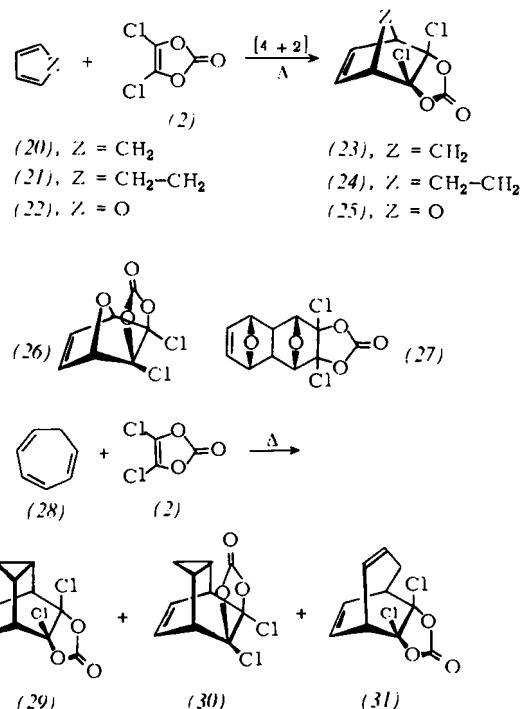
Die Alkoholyse wie die Aminolyse ergeben ausschließlich Derivate auf dem Wege B<sup>[24]</sup>. Mit Methanol entsteht der *O*-Methoxycarbonyl-glykolsäure-methylester (18), mit Anilin das Anilid (19).

## 4. [4+2]-Cycloadditionen

### 4.1. Präparative Ergebnisse

Bei der Diels-Alder-Reaktion von (2) mit einer Reihe von 1,3-Dienen erhält man [4+2]-Cycloaddukte, bei denen z.T. die *exo*-Form überwiegt.

Während Cyclopentadien (20) und 1,3-Cyclohexadien (21) ausschließlich das jeweilige *endo*-Addukt (23) bzw. (24) ergeben<sup>[25]</sup>, findet man beim Furan (22) neben geringen Mengen (1.5%) eines 2:1-Adduktes (27) beide stereoisomere Addukte



im Verhältnis (25):(26) = 1:2<sup>[26]</sup>. Anders als im Falle des Adduktes von Furan an Maleinsäureanhydrid<sup>[27-29]</sup> oder -imid<sup>[30]</sup> gelingt es hier nicht, die Addukte (25) und (26) nachträglich bei der Bildungstemperatur oder darüber ineinander umzulagern, so daß die Annahme berechtigt ist, daß die *exo*-Form (26) auf einer energetisch konkurrenzfähigen Reaktionskoordinate mit *exo*-Regioselektivität entsteht.

Tabelle 1. Produkt- und Reaktionsdaten für [4+2]-Cycloadditionen mit (2) oder (3).

Kompo-nen-ten	T [ °C ] [d]	Produkte, Gesamt-Ausb. [%]	Stereoisomere, Fp [ °C ]
(20) + (2)	140 [b]	(23), 65; 70	nur <i>endo</i> , 148
(21) + (2)	140 [b]	(24), 15	nur <i>endo</i> , 216
(22) + (2)	180 [a]	(25) + (26), 67	(25): 181; (26): 118
(28) + (2)	180 [a]	(29) + (30) + (31), 41	(29): 25.5; (30): 41.5; (31): 126
(32) + (2)	140 [b]	(34), 84	218
(33) + (2)	140 [b]	(35), 81	221
(36) + (2)	140 [b]	(37), 15	76
(20) + (3)	189 [c]	(38), 22	76.5

[a] In *o*-Dichlorbenzol.

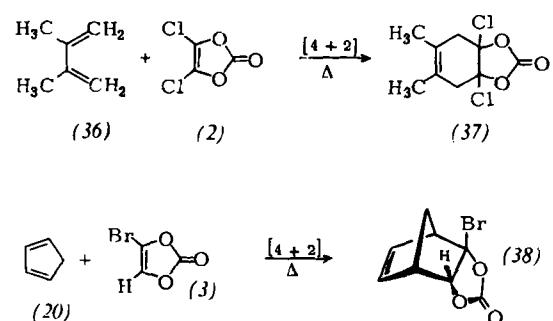
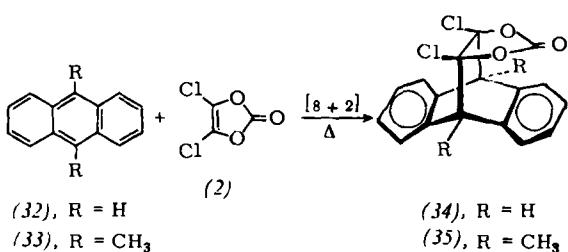
[b] In Xylool.

[c] In Diäthylenglykol-diäthyläther.

[d] Im Glasautoklaven.

Mit Cycloheptatrien entstehen die drei Addukte (29)–(31). Auch hierbei beobachtet man *exo*-Präferenz im Gegensatz zu den Cycloheptatrien/Maleinsäureanhydrid-Addukten<sup>[31]</sup>, die sich bei 176°C im Verhältnis von 84:15:1 bilden. Die Strukturen sind denen von (29)–(31) analog. In Tabelle 1 sind die Daten der Diels-Alder-Addukte mit (2) zusammengefaßt.

Auch Anthracen (32) und sein 9,10-Dimethyl-Derivat (33) eignen sich als Diene für die Diels-Alder-Reaktion mit (2)<sup>[25]</sup>.



Mit offenkettigen 1,3-Dienen wie Butadien und Isopren reagiert (2) unter den üblichen Bedingungen nicht. Mit 2,3-Dimethylbutadien (36) allerdings entsteht das Addukt (37) immerhin in 15proz. Ausbeute<sup>[25]</sup>. Monobromvinylcarbonat (3) ergibt mit Cyclopentadien ebenfalls ein Diels-Alder-Addukt (38) in 22proz. Ausbeute<sup>[24]</sup> (Tabelle 1).

#### 4.2. Kinetische Ergebnisse<sup>[32, 33]</sup>

Zum Vergleich der dienophilen Aktivität der Vinylencarbonate (1) und (2) mit derjenigen der korrespondierenden Verbindungen der Maleinsäurereihe – Maleinsäureanhydrid (39) und

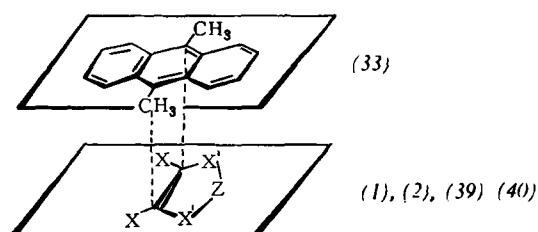


Tabelle 2. Kinetische Daten für die Reaktionen von (1), (2) und (40) mit dem Dien (33) sowie Werte von Sauer et al. [34] für das Paar (39)/(33). k<sub>2</sub> bezieht sich auf 130°C.

Dienophil	X	X	Z	10 <sup>4</sup> k <sub>2</sub> [1 mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	E <sub>A</sub> [kcal mol <sup>-1</sup> ]	ΔH <sup>+</sup> [kcal mol <sup>-1</sup> ]	ΔS <sup>*</sup> [cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	(k <sub>2</sub> ) <sub>rel.</sub>
(39)	H	CO	O	14100	10.9	10.2	-33	10071
(40)	Cl	CO	O	145	13.1 ± 0.4	12.4 ± 0.4	-37	104
(2)	Cl	O	CO	8.7	17.2 ± 0.3	16.5 ± 0.3	-32	6.2
(1)	H	O	CO	1.4	22 ± 1.3	21.5 ± 1.3	-23	1

Dichlormaleinsäureanhydrid (40) – gegenüber 9,10-Dimethylanthracen (33) wurden die Aktivierungsparameter der Reaktionen gemessen (oder der Literatur<sup>[34]</sup> entnommen) (s. Tabelle 2).

Während bei den Maleinsäure-Derivaten (39) und (40) die Chlorsubstitution an der Doppelbindung des Dienophils die Aktivierungsschwelle der Reaktion mit (33) erhöht, verläuft in der Carbonatreihe die Reaktion mit der Dichlorverbindung (2) geringfügig besser als mit der Stammverbindung (1). Bei den Reaktionen mit (39), (40) und (2) sind die gefundenen Aktivierungsentropien in Übereinstimmung mit der Literatur<sup>[35]</sup> normal, während die Reaktion mit (1) einen überraschend niedrigen Wert ergibt<sup>[36]</sup>.

Geht man davon aus, daß die Größe der Frontorbital-Wechselwirkung der reagierenden Partner am Anfang der Reaktionskoordinate die Höhe der Aktivierungsschwellen dominant bestimmt<sup>[37, 38]</sup>, so lassen sich die unterschiedlichen Effekte der Chlorsubstitution bei den beiden Verbindungsklassen qualitativ verstehen.

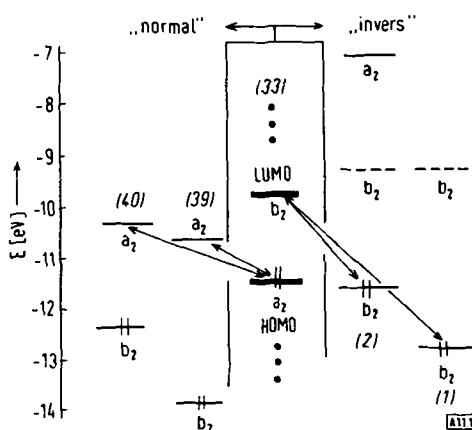


Abb. 1. Gegenüberstellung von [4π<sub>x</sub> + 2π<sub>y</sub>]-Cycloadditionen mit „normalem“ und mit „inversem“ Elektronenbedarf. Aufgetragen sind die nach einer EHT-Methode [39] berechneten MO-Energien der Verbindungen (1), (2), (33), (39) und (40). Näheres s. Text.

In Abbildung 1 sind die berechneten<sup>[39]</sup> Orbitalenergien der Reaktionspartner aufgetragen. Die symmetriegerechten Wechselwirkungen des HOMOs von (33) mit dem jeweiligen LUMO von (39) und (40), die zu einer energieabsenkenden Aufspaltung entlang der Reaktionskoordinate führen, zeigen, daß wegen des größeren energetischen Abstandes im Falle von (40) die Aktivierungsschwelle dieser Reaktion höher sein wird als im Falle von (39).

Da beide Dienophile „elektronenarm“ sind, d. h. hohe Ionisierungsenergien besitzen, das Dien (33) dagegen „elektronenreich“ ist, werden diese Reaktionen als „normale“ Diels-Alder-Reaktionen typisiert<sup>[40]</sup>. Anders bei den Verbindungen (1) und (2). Dort kann eine symmetriegerechte Wechselwirkung

nur zwischen dem jeweiligen HOMO von (1) und (2) und dem LUMO von (33) zustandekommen, und zwar so, daß für (1) wegen des größeren energetischen Abstandes eine höhere Aktivierungsschwelle erwartet werden sollte. Wegen der Richtung der Elektronenpolarisation sind diese Reaktionen zu den Diels-Alder-Reaktionen mit „inversem“ Elektronenbedarf<sup>[41, 35]</sup> zu zählen<sup>[\*]</sup>.

Mit Hilfe einer Störungstheorie 2. Ordnung<sup>[38, 42]</sup> läßt sich auch die Regioselektivität der [4+2]-Cycloaddition von (2) an Furan erklären und die *exo*-Präferenz abschätzen. Zu diesem Zweck sind in Abbildung 2 die EHT-MO-Energien<sup>[39]</sup> und die entsprechenden LCAO-MO-Koeffizienten für die in nullter Näherung relevanten Terme des Furans und des Cyclophils (2) angegeben.

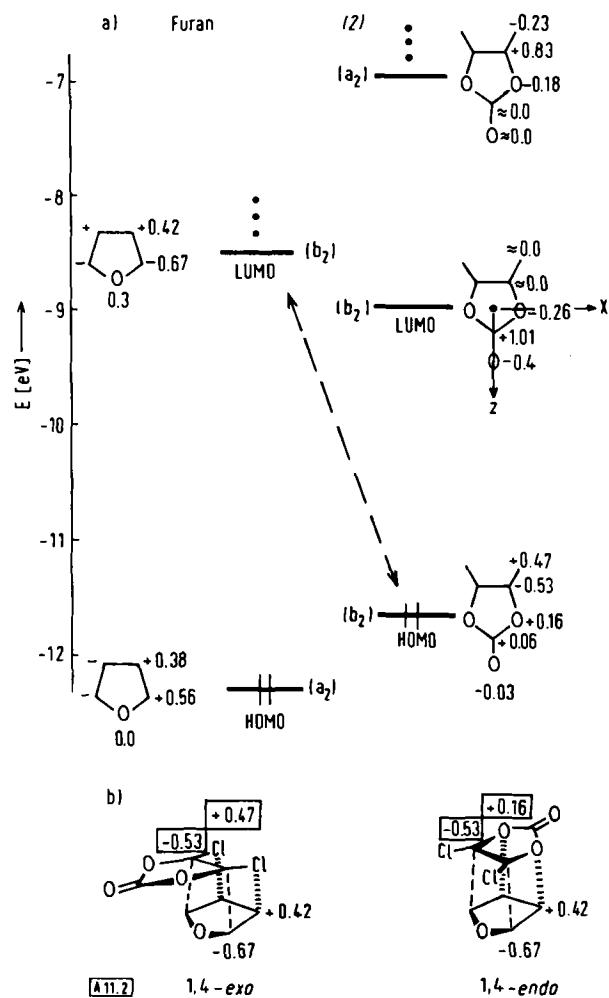


Abb. 2. Zur Erklärung der Regioselektivität der [4+2]-Cycloaddition von Dichlorvinylcarbonat (2) an Furan. a) Nach einer EHT-Methode berechnete MO-Energien [39] und LCAO-MO-Koeffizienten. b) Zur Berechnung des Stabilisierungsanteils  $\Delta E$  für 1,4-*exo*- und 1,4-*endo*-Addition. Näheres s. Text.

$$\Delta E_{\text{exo}} \approx 2[(-0.53)(-0.67) + (0.47)(0.42)]^2 / (\text{E}_{\text{HOMO}(2)} - \text{E}_{\text{LUMO}(\text{Furan})})$$

$$\Delta E_{\text{endo}} \approx 2[(-0.53)(-0.67) + (0.16)(0.42)]^2 / (\text{E}_{\text{HOMO}(2)} - \text{E}_{\text{LUMO}(\text{Furan})})$$

Geht man im Sinne der Störungstheorie 2. Ordnung für Cycloadditionen mit simultaner Bindungsbildung zwischen zwei oder mehr Reaktionszentren der Partner<sup>[43]</sup> davon aus, daß der den Reaktionsweg kontrollierende Stabilisierungsanteil

[\*] Experimentelle Ionisationsenergien für (1) 10.3, für (2) 9.92 eV. H. Bock u. K. Wittel, persönliche Mitteilung.

$\Delta E$  der  $\pi$ -Elektronenenergie primär dem Quadrat der Summe über die Koeffizientenprodukte der miteinander in Wechselwirkung stehenden Zentren der Partner proportional, dem energetischen Abstand der betrachteten Terme [HOMO(2) und LUMO(Furan)] umgekehrt proportional ist, so kann man die *exo*-Präferenz der Partner wie folgt erklären:

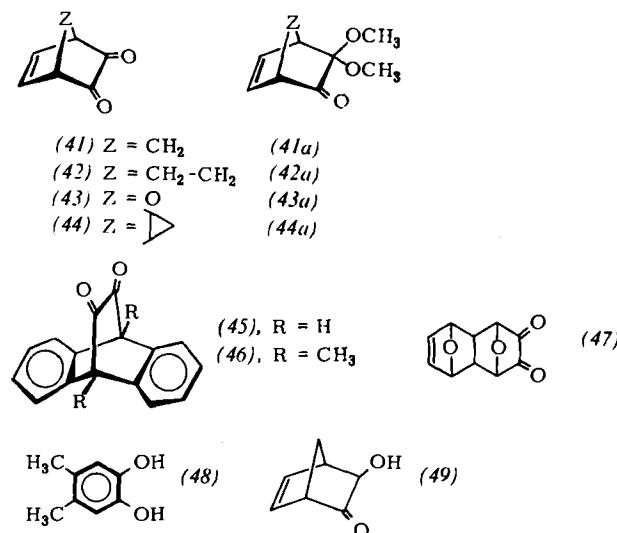
Die Sekundärwechselwirkung der Cl-Atome von (2) mit den 3- und 4-Positionen des Furans bei der *exo*-Anordnung ist größer (+0.47) als die Sekundärwechselwirkung mit den O-Atomen (+0.16) bei der *endo*-Orientierung.

Damit wird auch verständlich, warum die Stammverbindung (1) bei den bisher bekannten thermischen [4+2]-Cycloadditionen vorwiegend *endo*-selektiv addiert<sup>[2-4, 7, 8]</sup>.

Selbstverständlich sind diese Betrachtungen sehr grob; sie erheben nur den Anspruch auf eine Abschätzung der Tendenz. Immerhin lassen sich Regioselektivitäten auf diese Weise präziser artikulieren als man es mit den aus dem empirischen Bereich stammenden stereochemischen Regeln vermag<sup>[44]</sup>.

## 5. $\alpha$ -Diketone und einfache Derivate

Die Hydrolyse der [4+2]-Cycloaddukte (23)–(27), (29) bis (31), (34) sowie (35) ergibt z. T. bisher unbekannte, verbrückte  $\alpha$ -Diketone. Es entstehen dabei zunächst kondensierte Hydratormen, aus denen durch Sublimation die  $\alpha$ -Diketone (41)–(47)<sup>[25, 26]</sup> rein erhalten werden können (Tabelle 3).



Die Hydrolyse der Verbindung (37) ergibt dabei erwartungsgemäß 4,5-Dimethylbrenzkatechin (48), während Addukte mit Monohalogenvinylenkarbonaten, z. B. (38), zum 3-Hydroxy-5-norbornen-2-on (49) führen (Tabelle 3). Diese Substanz zeigt spektroskopisch keine Anteile der Endiolform. Die Monoketale entstehen leicht durch Methanolysen der Cycloaddukte in Gegenwart von Hydrogencarbonat. Die  $\alpha$ -Diketone (41), (42) und (44)–(46) sind gelb bis orange, die Diketone (43) und (47) rot. Diese Farbvertiefung wird offenbar durch die Wechselwirkung des zur Molekülebene symmetrischen p-Orbitals am Sauerstoff mit dem Orbital  $\psi_1$  der „Dien“-Gruppierung verursacht, die durch die beiden  $\alpha$ -ständigen Ketogruppen

pen gebildet wird. Durch die damit verbundene Aufspaltung wird der energetische Abstand zum niedrigsten unbesetzten  $\pi^*$ -Niveau verringert.

Die Photolyse der Monoketale (*41a*)<sup>[55]</sup> und (*43a*)<sup>[26]</sup> verläuft nach einem ziemlich einheitlichen Photolysemechanismus, der Ähnlichkeiten mit dem der  $\beta,\gamma$ -ungesättigten Ketone

Tabelle 3.  $\alpha$ -Diketone und deren Monodimethylacetale, hergestellt durch Hydrolyse bzw. Methanolysis der Addukte (*23*)–(*27*), (*29*)–(*31*), (*34*) und (*35*).

Addukt(e)	Diketon	Fp [ °C ]	Ausb. [%]	Lit.	Ketal	Ausb. [%]	Kp [ °C/Torr ]
( <i>23</i> )	( <i>41</i> )	43 [49]	61	[25]	( <i>41a</i> ) [25]	83	98/10 [a]
( <i>24</i> )	( <i>42</i> )	81	78	[25, 45]			
( <i>25</i> ), ( <i>26</i> )	( <i>43</i> )	66	56	[26]	( <i>43a</i> ) [26]	80	106/107/10
( <i>29</i> ), ( <i>30</i> ), ( <i>31</i> )	( <i>44</i> )	102	83	[26]	( <i>44a</i> ) [26]	60	66/0.1
( <i>34</i> )	( <i>45</i> )	198	78	[25, 46, 47]			
( <i>35</i> )	( <i>46</i> )	188	82	[25]			
( <i>27</i> )	( <i>47</i> )	185	47				
( <i>37</i> )	( <i>48</i> )	88	85	[48]			
( <i>38</i> )	( <i>49</i> )		24				

[a]  $n_D^{20} = 1.4770$ .

### 5.1. Photo- und thermolytische Untersuchungen

Die  $\alpha$ -Diketone (*41*)–(*46*) bzw. die Monoketale (*41a*), (*43a*) und (*44a*) sind formal Diels-Alder-Addukte der jeweils zugrunde liegenden Diene mit dem bisher unbekannten, bereits von Staudinger<sup>[50]</sup> gesuchten „Bisketen“  $C_2O_2$  bzw. dessen Monoketal, dem Dimethoxyketen (*50*). Da diese beiden Cyclophile – ihre Existenz vorausgesetzt – antarafaciale Reaktionspartner wären, ist eine Herstellung ihrer obigen Cycloaddukte durch  $[4\pi_s + 2\pi_a]$ -Diels-Alder-Addition nicht möglich. Nachdem nun aber ihre Cycloaddukte auf dem beschriebenen Wege zugänglich geworden waren, lag es nahe, die Gewinnung der unbekannten Cyclophile  $C_2O_2$  bzw. (*50*) durch eine  $[4\pi_s + 2\pi_a]$ -Cycloreversion der Addukte zu versuchen, die im photochemischen Bereich eine günstige Reaktionskoordinate haben sollte.

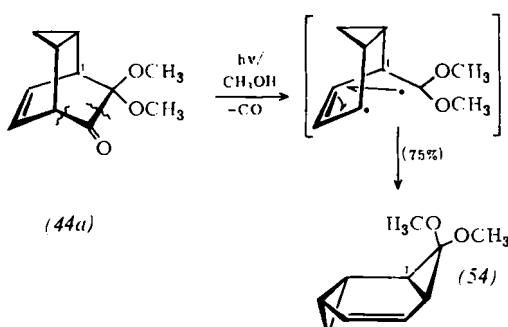
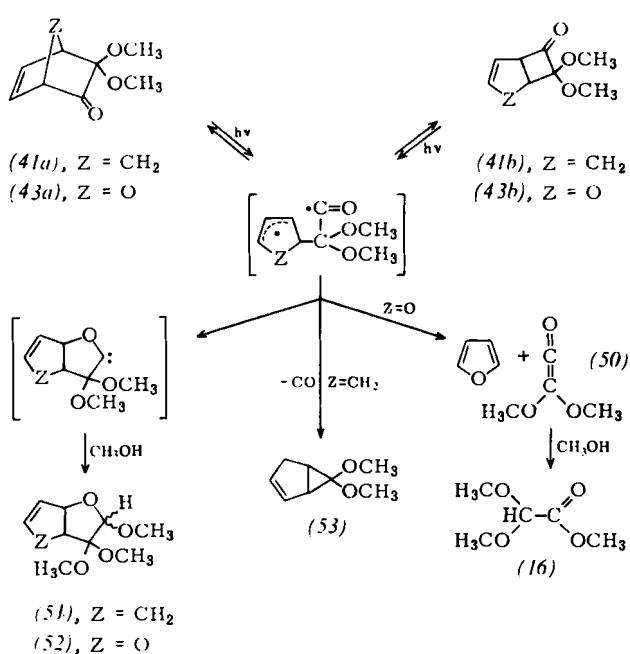
Die Photolyse der Diketone (*41*)–(*46*) führt praktisch vollständig zu den Dienen und Kohlenmonoxid. Es gibt keinen experimentellen Anhaltspunkt für das intermediäre Auftreten von  $C_2O_2$ <sup>[51]–[54]</sup>.

hat<sup>[56]–[60]</sup>. Bei der Belichtung stehen die Ketale (*41a*) und (*43a*) im photochemischen Gleichgewicht mit den Vierringketalen (*41b*) bzw. (*43b*). Der reagierende Anregungszustand ist sehr wahrscheinlich ein Singulett. Trotzdem handelt es sich dabei nicht um eine synchrone sigmatrope [1,3]-Verschiebung, sondern es ist aufgrund von Temperaturabhängigkeiten notwendigerweise anzunehmen, daß zunächst ein diradikalisches Zwischenprodukt gebildet wird, welches auf mehreren Wegen abreagieren kann.

Bei der Isomerisierung dieses diradikalischen Zwischenproduktes zu einem cyclischen  $\alpha$ -Oxycarbonen („Oxacarben“) mit anschließender Addition von Methanol ergeben sich die Stereoisomeren der Verbindungen (*51*) bzw. (*52*), deren Stereochemie durch NMR-spektroskopische Verfahren unter Verwendung paramagnetischer Verschiebungsreagentien sichergestellt werden konnte<sup>[61, 26]</sup>.

Decarbonylierung tritt nur im Falle  $Z = CH_2$  ein unter Bildung des Dimethylketals des Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-6-ons (*53*).

Im Falle  $Z = O$  zerfällt das Diradikal in Furan und Dimethoxyketen (*50*), das mit Methanol als Dimethylacetal des Glyoxylsäureesters (*16*) abgefangen werden kann<sup>[26]</sup>. Diese Spaltung, die auch schon bei der Photolyse des Dehydronorcamphers beobachtet wurde<sup>[56]</sup>, tritt bei (*41a*) ( $Z = CH_2$ ) nicht ein. Auch dieser Befund bestätigt das intermediäre Auftreten des Diradikals, dessen  $Z$ -abhängige Substituenteneinflüsse sich im unterschiedlichen Spaltungsmuster dokumentieren.

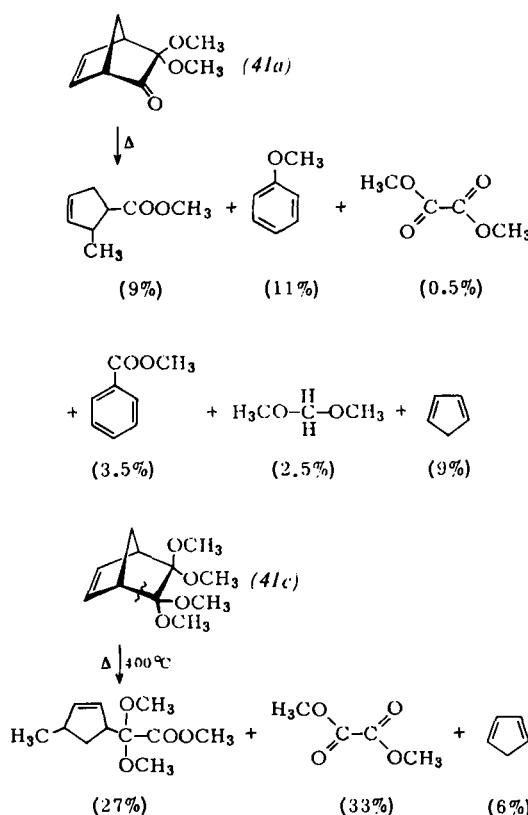


Sehr einheitlich verläuft die Photolyse von (*44a*) unter Decarbonylierung. Mit ihrer Hilfe gelingt ein eleganter Syntheseweg zur  $\sigma$ -Bishomobenzolreihe, z. B. zu (*54*)<sup>[26]</sup>. Auch dieser Be-

fund lässt sich unter der Annahme eines intermediären Diradikals vernünftig erklären.

Die *trans*-Konformation der beiden Cyclopropanringe folgt zwingend aus der Stereochemie des ursprünglichen Monoketals (*41a*) und wird durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestätigt<sup>[62]</sup>.

Aus diesen Ergebnissen ist ersichtlich, daß – trotz Beteiligung von Singulett-Anregungszuständen – die Fragmentierungsreaktionen stufenweise verlaufen, d. h. die Koordinaten der konzertierten [ $4\pi_s + 2\pi_a$ ]-Cycloreversion liegen für die Verbindungen energetisch offenbar noch höher als es der Energie des eingestrahlten Lichtquants entspricht. Da es sich, wie bereits gesagt, bei den betrachteten Cyclophilen um antarafacial reagierende Komponenten handelt, sind für die [ $4\pi_s + 2\pi_a$ ]-Cycloreversion noch höhere Energien zu erwarten. Es ist deshalb nicht verwunderlich, daß die Thermolyse der Verbindungen in keiner Weise einheitlich verläuft, sondern eine Fülle von Fragmenten ergibt, deren genetische Sequenzen noch nicht geklärt wurden<sup>[63]</sup>. Zur Erläuterung sollen die Ergebnisse der Thermolyse der Verbindungen (*41a*) und (*41c*) dienen.

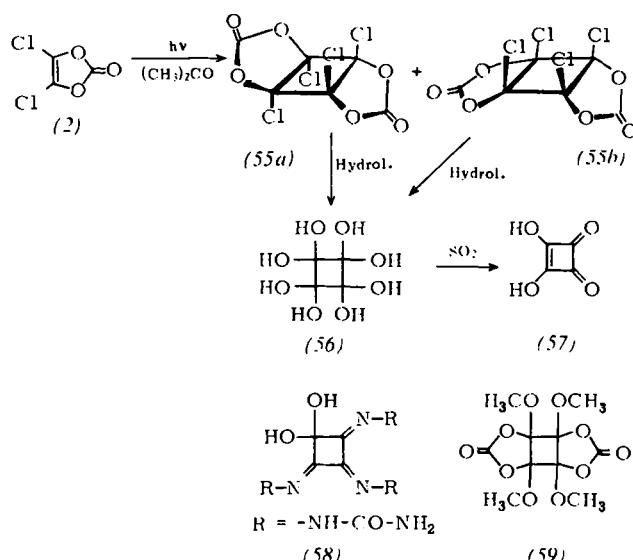


Das Bis(dimethylketal) (*41c*) des Norbornendions (*41*) ist formal als Diels-Alder-Addukt des Tetramethoxyäthylens an Cyclopentadien anzusehen, kann aber aus den Komponenten nicht hergestellt werden<sup>[64]</sup>. Auch hierbei liegt die [ $4\pi_s + 2\pi_a$ ]-Cycloreversionskoordinate offenbar energetisch sehr hoch, so daß die Thermolyse von (*41c*) nur Verbindungen ergibt, die als Stabilisierungsprodukte intermediärer Radikalfragmente anzusehen sind<sup>[65]</sup>. Diese auf dem Umweg über die Cycloaddition von 1,3-Dienen an Dichlorvinylcarbonat (*2*) erhältlichen Addukte (*41a*) und (*41c*) sind also als „Pseudo-Diels-Alder-Addukte“ anzusprechen.

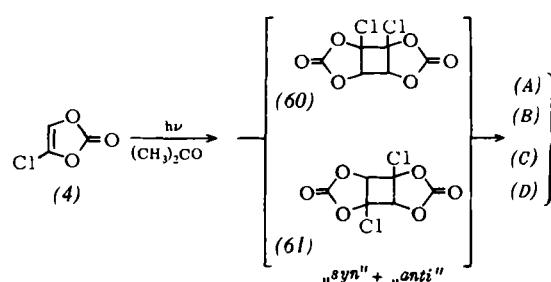
## 6. [2+2]-Cycloadditionen

### 6.1. Photochemische Cyclodimerisierung von Di- und Mono-chlorvinylcarbonat (*2*) und (*4*)

Dichlorvinylcarbonat (*2*) läßt sich bei der Belichtung in Aceton zu zwei stereoisomeren Cyclobutan-Derivaten (*55a*) und (*55b*) dimerisieren<sup>[66]</sup>, die beide bei der Hydrolyse in das von *West*, *Niu* und *Ito*<sup>[67]</sup> durch Oxidation von Quadratsäure (*57*) mit Salpetersäure erhaltene Octahydroxycyclobutan (*56*) übergehen. Quadratsäure bildet sich aus (*56*) durch Einwirkung von  $\text{SO}_2$ . Wie bei allen Hydratformen der cyclooligomeren Kohlenmonoxide ( $\text{CO}_n$ ) gelingt die Dehydratisierung nicht ohne Veränderung des Moleküls<sup>[68]</sup>. Aus dem leichter kristallin erhältlichen (*55a*) kann man allerdings mit Semicarbazid-Hydrogenchlorid ein orangefarbenes Cyclobutantetron-tris(semicarbazone)-monohydrat (*58*) gewinnen.



In den Isomeren (*55*) sind die Chloratome außerordentlich leicht nucleophil austauschen, ohne daß dabei die Carbonatringe solvolytisch geöffnet werden. Lösen in Methanol z. B. führt sehr schnell und ohne daß Zwischenprodukte gaschromatographisch nachweisbar sind zu einer einheitlichen Tetramethoxyverbindung (*59*), deren Stereochemie noch nicht bekannt ist.



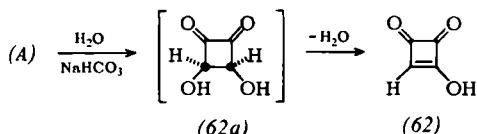
Bestrahlung von 1:1-Mischungen aus Monochlorvinylcarbonat (*4*) und Aceton mit einer Quecksilberhochdrucklampe führt zur Bildung von vier stereoisomeren  $\text{C}_4$ -Cyclodimeren (*A*)–(*D*), wovon eines [*(A)*] schwerlöslich ist und während der Bestrahlung kristallin ausfällt<sup>[24]</sup>. Die stereochemische Zuordnung steht noch aus.

Tabelle 4. Physikalische Eigenschaften der C<sub>4</sub>-Dimeren von Monochlorvinylencarbonat (4).

(A)	(B)	(C)	(D)
Fp [°C]	189	191	109
IR [a]:	1815	1840	1860
$\nu_{C=O}$ [cm <sup>-1</sup> ]	1845		1840
<sup>1</sup> H-NMR [b]:	6.13 (s)	6.10 (s)	5.91 (s)
$\tau$ [ppm]			6.09 (s)

[a] In KBr.

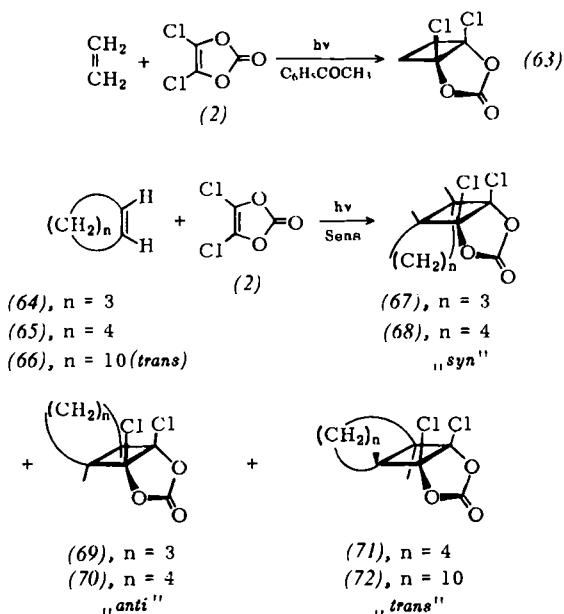
[b] In [D<sub>6</sub>]-Aceton.



Bei der Hydrolyse des leicht erhältlichen Dimers (A) entsteht Hydroxycyclobutendion (62)<sup>[24, 117, 118]</sup>.

Die Bildung von (62) aus dem Dimer (A) durch Hydrolyse lässt Rückschlüsse auf dessen Stereochemie zu: Die 1,2-Stellung der CO-Gruppen in (62) macht eine vicinale Anordnung der Cl-Atome in (A), die leichte Abspaltung von Wasser aus der primär entstehenden Dihydroquadratsäure (62a) eine *syn*-Konfiguration der Carbonatreste bezüglich des Vierrings wahrscheinlich.

In jüngster Zeit wurde (62) von Cole et al.<sup>[119]</sup> als Pilztoxin aus *Fusarium moniliforme* sowie *Gibberella fujikuroi* isoliert und seine Struktur als Kaliumsalz röntgenographisch aufgeklärt<sup>[120]</sup>; die als „Moniliformin“ bezeichnete Verbindung hat biocide Eigenschaften.



Der Beweis für eine typische Reaktionsfolge unter Beteiligung einer diradikalischen Zwischenstufe ließ sich mit (2) und Isobutylen als Partner erbringen<sup>[71]</sup>. Bei Raumtemperatur wird nur das Cyclobutan-Derivat (73) erhalten. Bei -70°C entsteht jedoch daneben die Verbindung (75). Ihre Bildung ist zweifellos durch intramolekulare H-Abstraktion des bei tiefer Temperatur offenbar gehinderten Diradikals (74) zu verstehen.

Tabelle 5. Cyclobutan-Derivate aus (2) und Olefinen. Sensibilisator: Acetophenon oder Aceton; Lösungsmittel: Dioxan; Lichtquelle: HPK 125 Philips-UV-Brenner, Pyrexfilter.

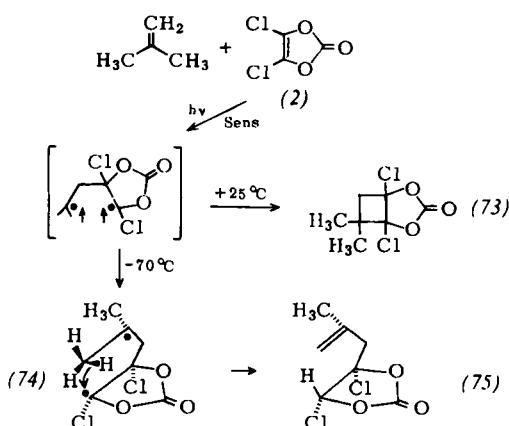
Olefin	Addukt	Ausb. [%] [a]	Isomeren-Zus.	Fp [°C]	Lit.
Äthylen	(63)			54	[17, 70]
Isobuten	(73)				[71]
Cyclopenten (64)	(67)			99.5	[70]
	(69)	95	49 51	58.5	
Cyclohexen (65)	(68)			23.2	[70]
	(70)	95	40.5	59 74	
	(71)		36.3	43	
<i>trans</i> -Cyclododecen (66)	(72)	41		97	[69]

[a] Die Ausbeute bezieht sich auf eingesetztes (2) (2.5 mol/l Lösungsmittel); Olefin-Konzentration: 2.5 mol/l.

## 6.2. Cocyclodimerisierung von Dichlorvinylencarbonat (2) mit Olefinen

Die Darstellung von Cyclobutan-Derivaten aus einfachen Olefinen und (2) durch sensibilisierte Photocycloaddition gelingt leicht und mit guten bis sehr guten Ausbeuten<sup>[69, 70]</sup>. Erfahrungsgemäß ist Acetophenon als Sensibilisator sehr gut wirksam; Diäthyläther, Dioxan und Diäthylenglykol-diäthyläther haben sich als Lösungsmittel besonders bewährt.

Äthylen, als einfacher Vertreter der offenkettigen Olefine, reagiert mit (2) ohne Nebenprodukte bei Raumtemperatur zum Cyclobutan-Derivat (63)<sup>[17]</sup>. Bei cyclischen Olefinen mit  $n > 3$  ergeben sich Addukte mit typischen Verknüpfungsmustern. Beispielsweise entsteht mit Cyclohexen (65) ( $n = 4$ ) neben den *anti*- bzw. *syn*-Addukten (70) bzw. (68) auch ein *trans*-Addukt (71), aus dessen Existenz ein mehrstufiger Reaktionsverlauf abgelesen werden kann. Die Stereochemie wurde durch <sup>1</sup>H-NMR-Untersuchungen sichergestellt<sup>[70]</sup> (Tabelle 5).



## 6.3. Zur Frage der Photosensibilisierung bei der Cycloaddition von Dichlorvinylencarbonat (2) an Olefine

Das UV-Spektrum von reinem (2) zeigt oberhalb 200 nm außer der Endabsorption keine weitere Bande. Irrtümlich zu-

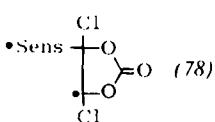
geordnete Banden im Bereich von 300–360 nm<sup>[20]</sup> werden durch Oxalylchlorid verursacht, mit dem (2) verunreinigt ist<sup>[70]</sup>. Würde man die sehr gute Sensibilisatorwirkung des Acetophenons ( $E_T = 74$  kcal/mol)<sup>[72]</sup> oder Acetons ( $E_T = 79.5$ – $82$  kcal/mol)<sup>[73]</sup> bei Cycloadditionsreaktionen von (2) mit Olefinen als Triplet-Energieübertragung deuten, so müßte die Energie des niedrigsten Triplett-Terms von (2)  $E_T < 74$  kcal/mol über dem Grundzustand liegen.

PPP-Rechnungen<sup>[74]</sup> sowie Quantenausbeuten von sensibilisierten Cycloadditionen, eingeleitet durch Sensibilisatoren mit abnehmender Triplett-Energie<sup>[75]</sup> haben ergeben, daß der niedrigste Triplett-Term von (2) 68–70 kcal/mol über dem Grundzustand liegen muß. Die Löschkonstante der Norrish-Typ-II-Spaltung von Butyrophphenon durch (2) beträgt  $K_q = 5.6 \cdot 10^8 \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ <sup>[76]</sup>. Diese Befunde lassen den Schluß zu, daß eine Triplett-Energie-Übertragung von den genannten Sensibilisatoren auf (2) wahrscheinlich ist.

Die Photoreaktion von (2) mit Furan zu (90), (92) und (94) (s. Abschnitt 6.5) gehört ebenfalls zur Gruppe der sensibilisierten Photocycloadditionen, d.h. ohne Sensibilisator, z.B. Acetophenon, findet keine Reaktion statt.

Die von Ciamician und Silber<sup>[78]</sup> beobachtete Photopinakolisierung des Acetophenons bei der Bestrahlung seiner ätherischen Lösung wird durch Furan nur geringfügig, in Gegenwart von Furan und (2) jedoch stark unterdrückt zugunsten der Bildung der Photoaddukte (90), (92) und (94)<sup>[26]</sup>.

Obwohl zur Erklärung dieser Ergebnisse die intermediäre Bildung eines 1,4-Addukt-Diradikals (78) nicht ausgeschlossen werden kann, möchten wir auch für diesen Fall einer Triplett-Energie-Übertragung von  ${}^3\text{Sens}^*$  auf (2) den Vorzug geben.

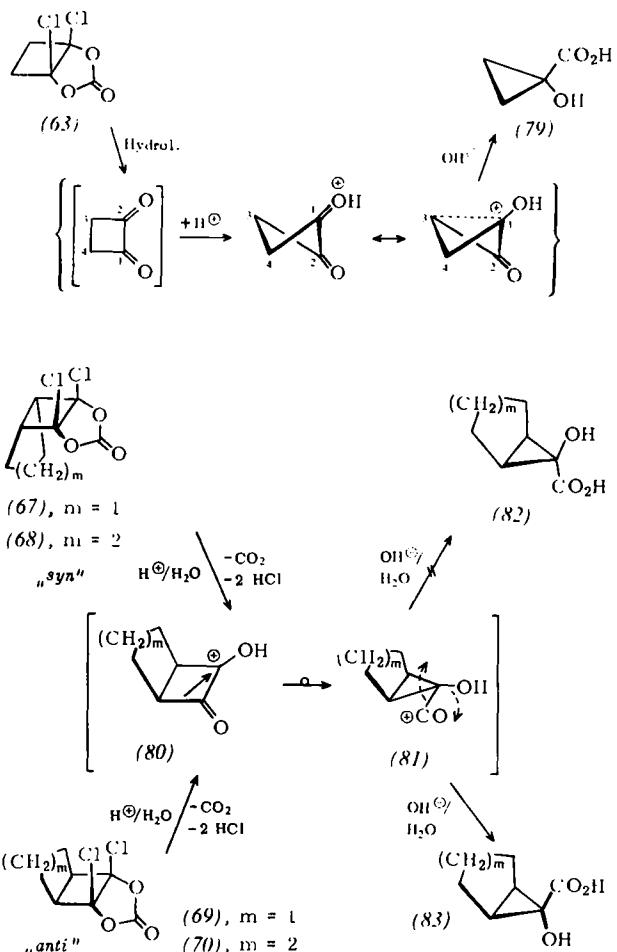


Gleiches gilt für die photosensibilisierte Dimerisierung von (2) und (4) zu (55a) und (55b) bzw. (60) und (61).

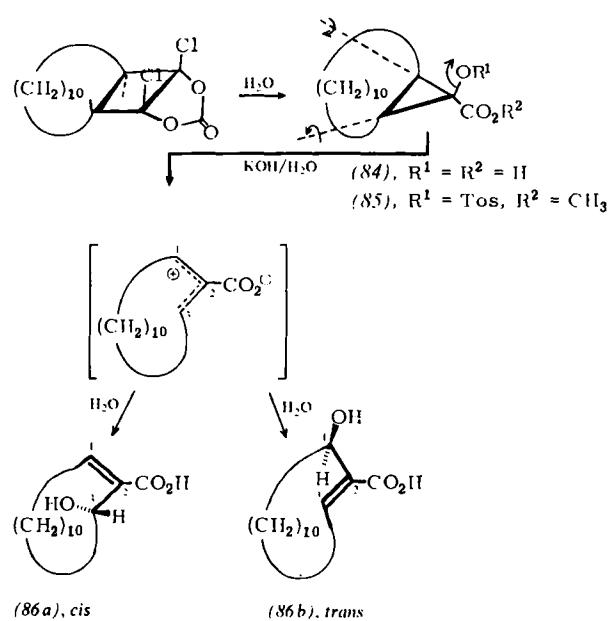
#### 6.4. Synthese von $\alpha$ -Hydroxycyclopropancarbonsäuren

Die Verbindungen (63) sowie (67)–(72) sollten, da sie potentiell  $\alpha$ -Diketofunktionen besitzen, bei der Hydrolyse in  $\alpha$ -Diketone der Cyclobutanreihe oder in deren Hydratformen übergehen. Oft gelingt es bei der Hydrolyse, während einer kurzen Zeit die typischen UV-Spektren<sup>[79, 85]</sup> der inzwischen auf anderem Wege zugänglichen 1,2-Cyclobutandione<sup>[80–85]</sup> nachzuweisen. Sie lassen sich auch mit Phenylhydrazin absfangen, jedoch nicht in Substanz isolieren<sup>[86]</sup>. Stattdessen lagern sie sich in protonenhaltigen Lösungen in  $\alpha$ -Hydroxycyclopropancarbonsäuren um, z.B. (63) in (79)<sup>[17, 87]</sup>.

Diese Reaktion, durch die  $\alpha$ -Hydroxycyclopropancarbonsäuren präparativ leicht zugänglich sind (Tabelle 6), besitzt ein interessantes Stereoselektionsmerkmal. Die stereoisomeren Cycloaddukte (67) bzw. (69) sollten die beiden ebenfalls



stereoisomeren  $\alpha$ -Hydroxycyclopropanecarboxylic acids (82),  $m = 1$  bzw. (83),  $m = 1$  ergeben, da bei der Öffnung des cyclischen Kations (80) das Carbenium-Ion nach „oben“ wie nach „unten“ ausweichen kann. Für (68) und (70) gilt das gleiche. Es werden aber ausschließlich die Isomeren vom Typ (83) gebildet, ohne eine nachweisbare Spur der isomeren Verbindungen (82).



Da man das gleiche Resultat auch durch Protonierung der inzwischen zugänglichen Bicyclo[m.2.0]alkan-(m + 3),(m + 4)-dione erhalten hat<sup>[87, 88]</sup>, ist die Formulierung über die Zwischenstufen vom Typ (80) und (81) berechtigt. Die Ursache dieser Stereoselektivität ist bisher ungeklärt.

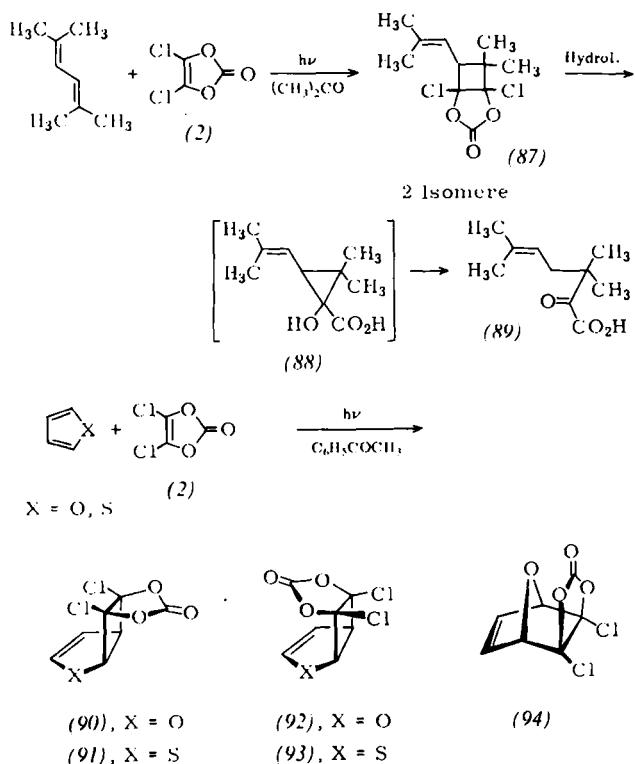
Tabelle 6.  $\alpha$ -Hydroxycyclopropan-Derivate.

Verb.	Fp [ C ]	Ausb. [ % ]	Lit.
(79)	108	95	[17, 85, 89]
(83), m = 1	106	85	[86]
(83), m = 2	129-130	81	[86]
(84)	161	73	[69]

Die Solvolyse der Tosylate von (83),  $m=1$  und  $m=2$  sowie von (84) führt im Sinne einer disrotatorischen Öffnung des Cyclopropanrings unter Ringerweiterung zu  $\beta$ -Hydroxycycloalkencarbonsäuren. So erhält man ausgehend von (84) oder (85) äquimolare Mengen der  $\beta$ -Hydroxycyclotridecencarbonsäuren (86a) und (86b)<sup>[69]</sup>.

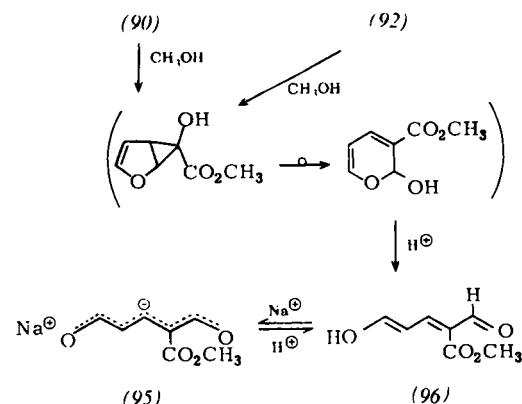
### 6.5. Diene als Cycloadditionspartner

Die photochemische Cycloaddition von (2) an 1,3-Diene verläuft mit sehr unterschiedlichem Erfolg. 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien ergibt zwei stereoisomere Addukte (87) mit nur mäßiger Ausbeute<sup>71</sup>. Der Grund ist sehr wahrscheinlich in den sehr guten Löscheigenschaften der Diene gegenüber photoangeregten Ketonen zu suchen, wodurch die Sensibilisatorwirkung stark geschwächt wird.



Bei der Hydrolyse kann die  $\alpha$ -Hydroxychrysanthemumsäure (88) allerdings nicht isoliert werden, sondern es bildet sich sofort deren tautomere Ketoform (89). Wie die Erfahrung lehrt, ergeben die  $\alpha$ -Hydroxycyclopropancarbonsäuren mit einer zum Dreiring konjugierten Doppelbindung sehr schnell die tautomeren Ketoformen.

Bei heterocyclischen Dienen wie Furan<sup>[26]</sup> und Thiophen<sup>[26, 90]</sup> sind die erzielbaren Ausbeuten sehr unterschiedlich. Während Furan die Isomeren (90), (92) und (94) im Verhältnis 16:25:9 mit einer Gesamtausbeute von 60% ergibt, entstehen im Falle von Thiophen nur 9.5% der Cyclobutan-Derivate (91) und (93). Ein photochemisches *exo*-[4+2]-Cycloaddukt analog dem Furan-Derivat (94) ist beim Thiophen nicht zu beobachten<sup>[91]</sup>.

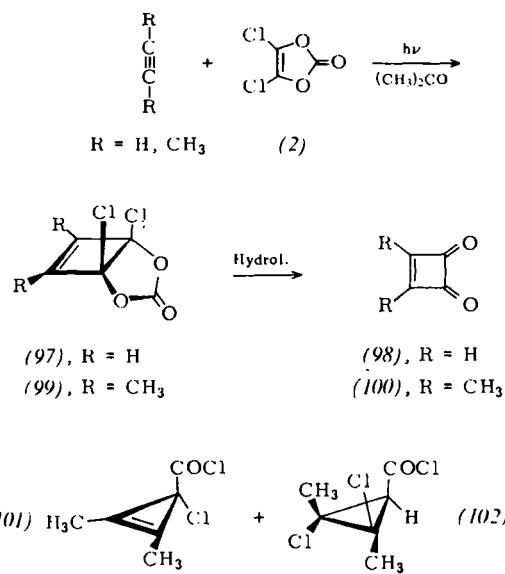


Die Methanolyse von (90) und (92) in Gegenwart von Natriumcarbonat führt über eine Reihe von Folgereaktionen zum Natriumsalz der dienologen Carbonsäure (96)<sup>[26]</sup>, einem Derivat des Glutacondialdehyds. Das Natriumsalz (95) ist in wässriger Lösung tiefrot, die dienologe Säure (96) gelb. Beide stehen in Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung miteinander im reversiblen Gleichgewicht, so daß das System als Indikator benutzt werden kann.

Die Substanz reduziert Fehlingsche Lösung und ergibt mit  $\text{Fe}^{3+}$  die für  $\beta$ - und  $\delta$ -Dicarbonylverbindungen typischen violetten Färbungen.

### 6.6. Alkine als Cycloadditionspartner

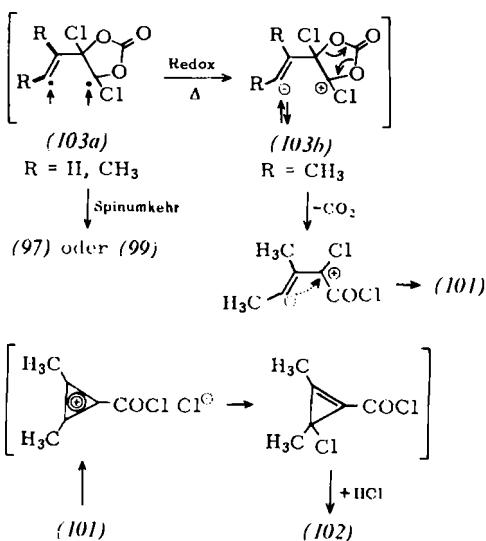
Acetylen<sup>[92]</sup> und 2-Butin<sup>[93]</sup> eignen sich für die sensibilisierte [2+2]-Cycloaddition an (2).



Aus Acetylen und (2) bildet sich (97) bei Raumtemperatur in Lösung nur mit geringen Ausbeuten. Immerhin gelang es

auf diesem Wege, durch anschließende Hydrolyse von (97) das Cyclobutendion (98) herzustellen.

Die Photoreaktion von (2) mit 2-Butin verläuft weniger einheitlich. Man erhält außer (99) auch (101) und (102).



Die Produktanalyse sowie die Temperatur- und Lösungsmittelabhängigkeit der Reaktion erlaubt hier allerdings Einblick in den zugrundeliegenden Cycloadditionsmechanismus.

(99) und (101) entstehen aus einem gemeinsamen photochemisch gebildeten Zwischenprodukt (103), das stark polare Struktur besitzen muß, da es nur in polaren Lösungsmitteln wie Aceton oder Acetonitril stabilisiert wird. Unter CO<sub>2</sub>-Verlust reagiert es zum Cyclopropen-Derivat (101). Bei (103) handelt es sich primär um ein 1,4-Diradikal (103a), das durch eine intramolekulare Redox-Reaktion zu einem 1,4-Dipol (103b) kollabiert und unter CO<sub>2</sub>-Verlust den Cyclopropenring schließt.

Zwischen (103a) und (103b) muß eine Aktivierungsschwelle existieren, denn bei tiefer Temperatur wird nur noch (99) gebildet. Das ebenfalls aus dem Reaktionsgemisch isolierbare *trans*-2,3-Dichlor-2,3-dimethyl-cyclopropancarbonsäurechlorid (102) entsteht in einer Dunkelreaktion aus (101) durch Einwirkung des bei der Photoreaktion als Nebenprodukt gebildeten Chlorwasserstoffs. Die Bildung von (102) ist über ein intermediäres Cyclopropenylium-Ion zu verstehen und läßt sich mit reinem (101) und HCl nachvollziehen. Die Hydrolyse von (99) ergibt Dimethylcyclobutendion (100), das mit dem von Blomquist und Vierling auf anderem Wege hergestellten Produkt identisch ist<sup>[94]</sup>.

Allgemein läßt sich sagen, daß die Photocycloadditionen von (2) mit Alkinen bei Raumtemperatur mit sehr viel geringerer Ausbeute als bei Alkenen und meistens weniger selektiv verlaufen. Bei tieferen Temperaturen allerdings (−30 bis −40 °C) sind als einheitliche Produkte in den vorliegenden Fällen ausschließlich die Addukte (97) oder (99) erhältlich, so daß die Verfahren präparativ mit anderen, synthetisch aufwendigeren Methoden konkurrieren können<sup>[95]</sup>.

## 7. Photochemische Addition an Benzol und Naphthalin

Die photochemische Cycloaddition von Maleinsäureanhydrid an Benzol gab als klassisches Beispiel den Anstoß zum Ver-

ständnis für die Verwendung einfacher Aromaten als Cycloadditionspartner<sup>[96–99]</sup>.

Ausgrund einer großen Anzahl von Untersuchungen stellte sich heraus, daß die eigentlich reagierende Spezies im Maleinsäureanhydrid/Benzol-Fall ein Charge-Transfer-Komplex der Partner ist<sup>[100]</sup>, der im Verlaufe der Reaktion von einem weiteren Molekül Maleinsäureanhydrid nucleophil attackiert wird, was zur stereospezifischen Bildung des bekannten 2:1-Adduktes führt<sup>[77]</sup>.

Inzwischen ist durch weitere experimentelle Befunde belegt, wie Olefine und Diene photochemisch an Benzol<sup>[101–103]</sup> und Naphthalin<sup>[104–108]</sup> cycloaddieren, und Bryce-Smith hat schließlich eine Anzahl von grundsätzlichen Fällen für symmetriekontrollierte Cycloadditionen an Benzol unter photochemischen Bedingungen zusammengestellt<sup>[101, 109]</sup>.

Folgt man diesem Konzept, so ist eine konzertierte 1,2- oder 1,4-Cycloaddition mit Konfigurationserhaltung an den Verknüpfungszentren nur dann „erlaubt“, wenn entweder der Addend aus dem S<sub>1</sub>-Zustand mit S<sub>0</sub>-Benzol oder wenn Benzol aus dem S<sub>2</sub>(<sup>1</sup>B<sub>1u</sub>)-Zustand mit dem S<sub>0</sub>-Olefin reagiert. Die Reaktion des S<sub>1</sub>(<sup>1</sup>B<sub>2u</sub>)-Benzols an das S<sub>0</sub>-Olefin ist dagegen symmetrieverboten, solange keine Charge-Transfer-Komplexe oder Exiplexe der Partner beteiligt sind<sup>[101, 103]</sup>.

Das Studium der photochemischen Additionen von (2) an Benzol und Naphthalin hatte deshalb neben dem mehrfach erwähnten präparativen Aspekt auch mechanistisches Interesse, weil trotz anderslautender Angaben<sup>[120, 110]</sup> keine Charge-Transfer-Komplexe der Partner nachgewiesen werden konnten<sup>[170]</sup>.

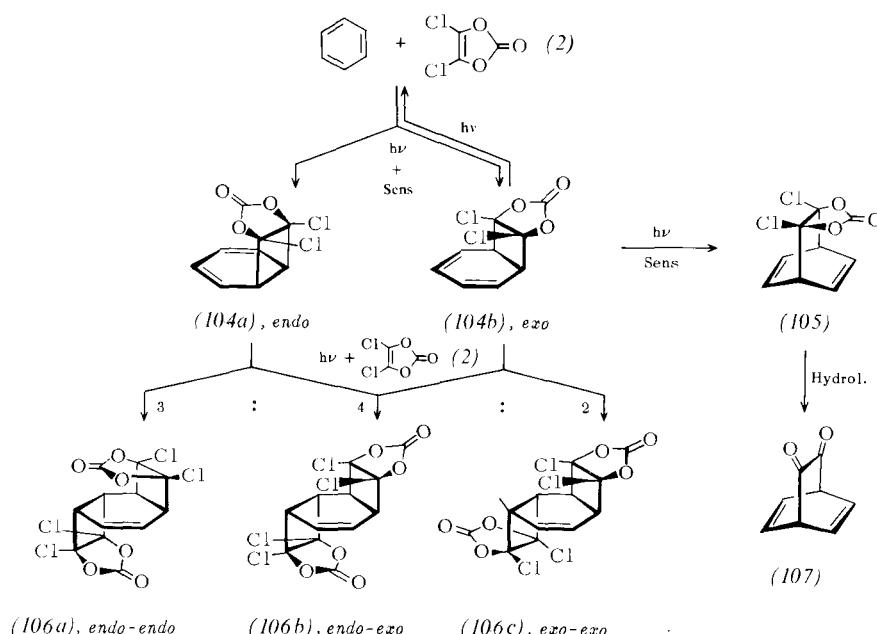
Bei der Photoaddition von (2) an Benzol<sup>[70, 20, 110–113]</sup> mit Acetophenon oder auch 2-Butanon als Sensibilisator läßt sich zunächst nur das 1,2-Cycloaddukt (104b) isolieren, da es nach kurzen Bestrahlungszeiten aus der Mischung auskristallisiert<sup>[111, 112, 70]</sup>.

Im Verlaufe der Bestrahlung nimmt die Konzentration von (104b) stetig zugunsten des 1,4-Cycloadduktes (105) und der beiden stereoisomeren 2:1-Addukte (106b) und (106c) ab. Da auch das 2:1-Addukt (106a) isoliert werden kann, muß angenommen werden, daß auch das *endo*-isomere 1,2-Cycloaddukt (104a) gebildet wird, offenbar aber sehr schnell weiterreagiert, so daß es sich wegen zu geringer Stationärkonzentration dem Nachweis entzieht. Das isolierte *exo*-1,2-Addukt (104b) spaltet in Gegenwart der verwendeten Sensibilisatoren zum Teil wieder in die Ausgangsprodukte zurück, zum Teil lagert es sich in das 1,4-Addukt (105) um. Durch diese Beobachtungen wird der erwähnte zeitabhängige Konzentrationsverlauf von (104b) in der Reaktionsmischung verständlich.

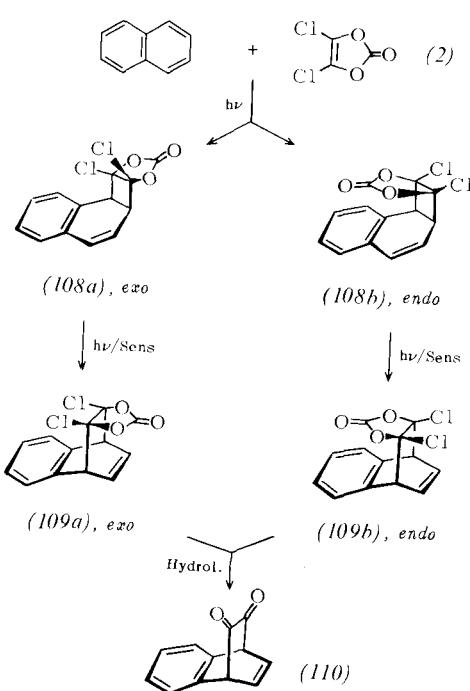
Struktur und Stereochemie der Produkte sind gesichert. Das 1,4-Addukt (105) ist formal das Diels-Alder-Addukt von (2) an Benzol; auf thermischem Wege kann das Addukt nicht erhalten werden. Diese Verbindung erwies sich als günstiges Ausgangsmaterial zur Darstellung des bisher unbekannten Bicyclo[2.2.2]octa-5,7-dien-2,3-dions (107)<sup>[112]</sup>, das im Gegensatz zum nicht isolierbaren homologen Norbornadien-7-on<sup>[114]</sup> thermisch recht stabil ist. (107) zerfällt allerdings photochemisch sehr leicht in Benzol und Kohlenmonoxid.

Bei der Bestrahlung von Naphthalin-(2)-Lösungen<sup>[115]</sup> unter Bedingungen, unter denen nur Naphthalin Licht absorbiert

kann, ergeben sich wie beim Benzol primär die isomeren 1,2-Addukte (108a) und (108b) sowie nach längerer Bestrahlung schließlich die 1,4-Addukte (109a) und (109b). Alle Verbindungen sind isoliert und mit Hilfe von Lanthanoid-Verschiebungsreagentien hinsichtlich ihrer Stereochemie <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch gesichert worden<sup>[61]</sup>.



Bei selektiver Einstrahlung in die längstwellige Absorptionsbande des Naphthalins läuft das gleiche Reaktionsgeschehen ab wie bei der Bestrahlung der Reaktionsmischung mit dem vollen Licht einer Quecksilberhochdrucklampe. Primär bilden sich die 1,2-Cycloaddukte (108), die dann zugunsten der 1,4-Cycloaddukte (109) verschwinden. Die präparative Isolierung der 1,2-Addukte (108) aus der Reaktionsmischung macht deshalb größere Schwierigkeiten als die der 1,4-Cycloaddukte.



Die 1,4-Addukte (109), die auch hier wieder formal als die thermisch nicht zugänglichen „Diels-Alder-Addukte“ von Naphthalin an (2) angesehen werden können, lassen sich präparativ durch erschöpfende Bestrahlung oder durch Einsatz von Acetophenon als Sensibilisator in guten Ausbeuten gewinnen.

Die sterisch reinen *exo*- und *endo*-1,2-Addukte (108a) bzw. (108b) zerfallen bei der direkten Bestrahlung vollständig wieder in (2) und Naphthalin. Bei der sensitisierten Bestrahlung lagern sie dagegen zu mehr als 80% stereoselektiv in die korrespondierenden 1,4-Cycloaddukte (109) um. Mechanistische Untersuchungen ergeben für das System Naphthalin/(2) folgendes Bild:

Die 1,2-Addukte (108) werden bei der direkten Anregung des Naphthalins aus dessen S<sub>1</sub>-Anregungszustand gebildet, indem dieser durch (2) abgefangen wird. Es handelt sich also um eine Singulett-Reaktion des Naphthalins.

Im Gegensatz zum Benzol besitzt Naphthalin wegen seiner geringeren Symmetrie keine entarteten Terme, so daß das von Bryce-Smith für den S<sub>1</sub>-Zustand des Benzols postulierte Symmetrieverbot<sup>[101]</sup> für einen konzertierten Prozeß aus dem S<sub>1</sub>-Zustand des Naphthalins nicht zutrifft.

Die Reaktion zu den 1,4-Cycloaddukten (109) verläuft dann aus einem Triplet-Zustand von (108), der entweder durch einen beigegebenen Sensibilisator, z.B. Acetophenon, oder durch tripplett-angeregtes Naphthalin selbst besetzt werden kann. (Angeregtes Naphthalin hat ja einen merklichen Anteil an „intersystem crossing“<sup>[116]</sup>, so daß auch bei der Bestrahlung in Abwesenheit eines Sensibilisators 1,4-Addukte entstehen können.) Daß die 1,2-Addukte (108) bei der direkten Bestrahlung nicht sofort wieder vollständig in Naphthalin und (2) zerfallen, liegt daran, daß sie kürzerwellig absorbieren als Naphthalin und somit durch geeignete Lichtfilter weitgehend geschützt werden können.

Die Hydrolyse der 1,4-Isomeren (109) ergibt das Diketon (110), das ebenfalls thermisch sehr stabil ist, photochemisch jedoch äußerst leicht in Naphthalin und Kohlenmonoxid zerfällt.

## 8. Schlußbetrachtung

Die bisherigen Befunde über die Chemie der Halogenvinylencarbonate lassen erkennen, daß sich diese relativ junge Substanzklasse wegen der Vielfalt ihrer Anwendungsmöglichkeiten einen Platz unter den Synthesereagentien der Organischen Chemie erobern wird. Trotz z. T. noch vorläufiger Resultate und einer Reihe offener Optimierungsfragen sind durch diese Derivate Moleküle zugänglich geworden, deren Bildungsreaktionen sowohl präparativ als auch mechanistisch zu weiterführenden Versuchen anregen.

*Die diesem Fortschrittsbericht zugrundeliegenden Arbeiten aus unserem Laboratorium wurden mit der großzügigen Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Amt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und dem Fonds der Chemischen Industrie durchgeführt. Meinen Dank an diese Einrichtungen möchte ich verbinden mit dem Dank und der Anerkennung an meine Mitarbeiter, die mit ihrem Fleiß und ihrem Engagement die Ergebnisse ermöglicht haben.*

Eingegangen am 10. September 1973 [A 11]

- [1] M. S. Newmann u. R. W. Addor, J. Amer. Chem. Soc. 75, 1263 (1953).
- [2] H. Kwart u. W. G. Vosburgh, J. Amer. Chem. Soc. 76, 5400 (1954).
- [3] M. S. Newmann u. R. W. Addor, J. Amer. Chem. Soc. 77, 3789 (1955).
- [4] Y. F. Shealy u. J. D. Clayton, J. Amer. Chem. Soc. 91, 3075 (1969).
- [5] C. R. Kowarski u. S. Sarel, J. Org. Chem. 38, 117 (1973).
- [6] M. Z. Haq, J. Org. Chem. 37, 3015 (1972).
- [7] J. B. Lambert u. A. G. Holcomb, J. Amer. Chem. Soc. 93, 3952 (1971).
- [8] J. Daub u. V. Trautz, Tetrahedron Lett. 1970, 3265.
- [9] R. Criegee u. P. Becher, Chem. Ber. 90, 2516 (1957).
- [10] W. Hartmann u. R. Steinmetz, Chem. Ber. 100, 217 (1967).
- [11] W. Hartmann, Chem. Ber. 101, 1643 (1968).
- [12] W. Hartmann, H. M. Fischler u. H. G. Heine, Tetrahedron Lett. 1972, 853.
- [13] H. M. Fischler, H. G. Heine u. W. Hartmann, Tetrahedron Lett. 1972, 1701.
- [14] J. Tencrede u. M. Rosenblum, Chem. Commun. 1971, 219; Synthesis 1971, 219.
- [15] R. H. Grubbs, J. Amer. Chem. Soc. 92, 6693 (1971).
- [16] Es sind hier die nach Pauling definierten Oxidationszahlen gemeint. Siehe L. Pauling: Chemie – eine Einführung. 8. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1969, S. 215.
- [17] H. D. Scharf, W. Droste u. R. Liebig, Angew. Chem. 80, 194 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 215 (1968).
- [18] H. D. Scharf, W. Pinsky, M. H. Feilen u. W. Droste, Chem. Ber. 105, 554 (1972).
- [19] E. K. Ellingboe u. L. R. Melby, US-Pat. 2816287 (1957); Chem. Abstr. 52, 12899g (1958).
- [20] P. Lechtnik u. G. Hesse, Liebigs Ann. Chem. 754, 7 (1971).
- [21] J. Fleischhauer u. H. D. Scharf, Tetrahedron Lett. 1972, 1119.
- [22] Das cis-Dichloräthylencarbonat ist bisher nicht bekannt. Angaben über seine Existenz [3] konnten nicht verifiziert werden.
- [23] H. D. Scharf, W. D. Busse u. W. Pinsky, Chem. Ber. 103, 3949 (1970).
- [24] W. Pinsky, Dissertation, Technische Hochschule Aachen 1972; Chem. Ber., im Druck.
- [25] H. D. Scharf u. W. Küsters, Chem. Ber. 105, 564 (1972).
- [26] A. Linckens, Dissertation, Technische Hochschule Aachen 1973; Chem. Ber., im Druck.
- [27] O. Diels u. K. Alder, Liebigs Ann. Chem. 490, 243 (1931).
- [28] R. B. Woodward u. H. Baer, J. Amer. Chem. Soc. 70, 1161 (1948).
- [29] J. A. Berson u. R. Swidler, J. Amer. Chem. Soc. 75, 1721 (1953).
- [30] H. Kwart u. I. Burchuk, J. Amer. Chem. Soc. 74, 3094 (1952).
- [31] H. Ishitobi, H. Tanida, K. Tori u. T. Tsusii, Bull. Chem. Soc. Jap. 44, 2993 (1971).
- [32] H. D. Scharf, W. Küsters u. J. Fleischhauer, Chem. Ber. 104, 3030 (1971).
- [33] B. Falk, Diplomarbeit, Technische Hochschule Aachen 1972; Chem. Ber., im Druck.
- [34] J. Sauer, H. Wiest u. A. Mielert, Chem. Ber. 97, 3183 (1964).
- [35] J. Sauer, Angew. Chem. 79, 76 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 16 (1967).
- [36] J. Fleischhauer, Vortrag, Chemiedozententagung 1973, Münster.
- [37] K. Fukui, Fortschr. Chem. Forsch. 15, 1 (1970).
- [38] L. Salem, J. Amer. Chem. Soc. 90, 553 (1968).
- [39] R. Hoffmann, J. Chem. Phys. 39, 1397 (1963).
- [40] K. Alder, Experientia Suppl. 2, 86 (1955).
- [41] W. E. Bachmann u. N. C. Deno, J. Amer. Chem. Soc. 71, 3062 (1949).
- [42] J. Fleischhauer, persönliche Mitteilung.
- [43] R. F. Hudson, Angew. Chem. 85, 63 (dort 65) (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 36 (1973).
- [44] K. Alder u. G. Stein, Angew. Chem. 50, 510 (1937).
- [45]  $F_p = 78\text{--}79^\circ\text{C}$ ; G. A. Russel, G. W. Holland u. K. Y. Chang, J. Amer. Chem. Soc. 89, 6629 (1967).
- [46]  $F_p = 200^\circ\text{C}$ ; J. Strating, B. Zwanenburg, A. Wagenaar u. A. C. Udding, Tetrahedron Lett. 1969, 125.
- [47]  $F_p = 199\text{--}201.5^\circ\text{C}$ ; W. R. Vaughan u. M. Yoshimine, J. Org. Chem. 22, 528 (1957).
- [48]  $F_p = 87\text{--}88^\circ\text{C}$ ; H. J. Teuber u. G. Staiger, Chem. Ber. 88, 802 (1955).
- [49] Ursprünglich [17] wurden 35°C angegeben. Es handelte sich dabei um eine noch nicht ganz reine Probe.
- [50] H. Staudinger u. E. Anthes, Ber. Deut. Chem. Ges. 46, 1426 (1913).
- [51] Siehe auch L. Horner u. H. Merz, Liebigs Ann. Chem. 570, 89 (1950).
- [52] In [46] wird eine Massenlinie  $m/e = 56$  im MS-Spektrum von (45) beschrieben, die dem  $\text{C}_2\text{O}_2$  zugeordnet wird.
- [53] J. Fleischhauer, M. Beckers u. H. D. Scharf, Tetrahedron Lett., im Druck.
- [54] H. D. Breuer, H. Moesta u. N. Trappen, Chem.-Ztg. 94, 129 (1970).
- [55] H. D. Scharf u. W. Küsters, Chem. Ber. 104, 3016 (1971).
- [56] G. O. Schenck u. R. Steinmetz, Chem. Ber. 96, 520 (1963).
- [57] D. I. Schuster, M. Exelrod u. J. Auerbach, Tetrahedron Lett. 1963, 1911.
- [58] D. E. Bays u. R. C. Cookson, J. Chem. Soc. B 1967, 226.
- [59] P. Yates u. L. Kilmurry, Tetrahedron Lett. 1964, 1739.
- [60] J. Ipaktschi, Chem. Ber. 105, 1840 (1972); Tetrahedron Lett. 1969, 3179.
- [61] M. H. Feilen, Dissertation, Technische Hochschule Aachen 1972.
- [62] Durchführung der  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse: D. Wendisch, Bayer AG, Leverkusen.
- [63] A. Linckens, Diplomarbeit, Technische Hochschule Aachen 1971.
- [64] R. W. Hoffmann, Angew. Chem. 80, 823 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 754 (1968).
- [65] J. Mattay, Diplomarbeit, Technische Hochschule Aachen 1972.
- [66] H. D. Scharf u. H. Seidler, Angew. Chem. 82, 935 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 900 (1970).
- [67] R. West, H. Y. Niu u. M. Ito, J. Amer. Chem. Soc. 85, 2584 (1963).
- [68] R. Nietzki et al., Ber. Deut. Chem. Ges. 19, 293 (1886); 18, 499 (1885).
- [69] H. D. Scharf u. R. Klar, Liebigs Ann. Chem. 739, 166 (1970).
- [70] H. D. Scharf, W. Erb, H. W. Borsdorff u. D. Wendisch, Chem. Ber. 106, 1695 (1973).
- [71] W. Droste, Dissertation, Universität Bonn 1968.
- [72] W. G. Herkstroeter, A. A. Lamola u. G. S. Hammond, J. Amer. Chem. Soc. 86, 4537 (1964).
- [73] R. F. Borkman u. D. R. Kearns, J. Chem. Phys. 44, 945 (1966).
- [74] J. Fleischhauer, H. Thiele u. H. Leismann, Z. Naturforsch., im Druck.
- [75] W. Gaidezka, Dissertation, Technische Hochschule Aachen 1975.
- [76] A. Leismann u. J. Berix, Z. Naturforsch., im Druck.
- [77] Neuere Erkenntnisse siehe: W. Hartmann, H.-G. Heine u. L. Schrader, Tetrahedron Lett. 1974, 883.
- [78] G. Ciamician u. P. Silber, Ber. Deut. Chem. Ges. 44, 1554 (1911).
- [79] St. C. Neely, R. Fink, D. van der Helm u. J. J. Bloomfield, J. Amer. Chem. Soc. 93, 4903 (1971).
- [80] J. J. Bloomfield, Tetrahedron Lett. 1968, 587.
- [81] K. Rühlmann, Synthesis 1971, 236.
- [82] J. J. Bloomfield, J. R. S. Ireland u. A. P. Marchand, Tetrahedron Lett. 1968, 5647.
- [83] A. de Groot, D. Oudman u. H. Wynberg, Tetrahedron Lett. 1969, 1529.
- [84] J. M. Conia u. J. M. Denis, Tetrahedron Lett. 1971, 2845.
- [85] H. G. Heine, Chem. Ber. 104, 2869 (1971).

- [86] W. Erb, Dissertation, Technische Hochschule Aachen 1974, Inzwischen ist es gelungen, das Cycloaddukt von (2) an 1,2-Dimethyl-1-cyclohexen zum 1,6-Dimethylbicyclo[4.2.0]octan-7,8-dion zu hydrolysieren.
- [87] Siehe auch [84], [82] und [85].
- [88] H. G. Heine, Bayer AG, Uerdingen-Krefeld, persönliche Mitteilung.
- [89] C. K. Ingold, S. Sako u. J. F. Thorpe, J. Chem. Soc. 121, 177 (1922).
- [90] J. Knops, Diplomarbeit, Technische Hochschule Aachen 1972.
- [91] Im Gegensatz dazu beobachteten Kuhn und Gallnik bei thermischen und photochemischen Dienssynthesen mit Thiophen Folgeprodukte der primär entstandenen [4+2]-Addukte. H. J. Kuhn u. K. Gallnik, Tetrahedron Lett. 1972, 1909; Chem. Ber. 106, 674 (1973).
- [92] J. C. Hinshaw, Chem. Commun. 1971, 630.
- [93] H. D. Scharf u. H. Seidler, Chem. Ber. 104, 2995 (1971).
- [94] A. T. Blomquist u. R. A. Vierling, Tetrahedron Lett. 1961, 655; US-Pat. 3169147 (1965); Chem. Abstr. 62, 16081 (1965).
- [95] Alternativsynthese siehe: E. V. Dehmlow, Chem. Ber. 100, 3892 (1967).
- [96] H. J. F. Angus u. D. Bryce-Smith, Proc. Chem. Soc. 1959, 326.
- [97] G. O. Schenck u. R. Steinmetz, Tetrahedron Lett. 1960, Nr. 21, S. 1.
- [98] E. Groenstein, jr., D. V. Rao u. J. W. Taylor, J. Amer. Chem. Soc. 83, 1705 (1961).
- [99] Zusammenfassung siehe D. Bryce-Smith, Pure Appl. Chem. 16, 47 (1968); 2. IUPAC Symposium on Organic Photochemistry, Enschede 1967.
- [100] W. M. Hardham u. G. S. Hammond, J. Amer. Chem. Soc. 89, 3200 (1967).
- [101] D. Bryce-Smith, Pure Appl. Chem. 34, 193 (1973).
- [102] N. C. Yang u. J. Libman, Tetrahedron Lett. 1973, 1409.
- [103] K. E. Wilzbach u. L. Kaplan, J. Amer. Chem. Soc. 93, 2073 (1971).
- [104] N. C. Yang, J. Libman u. M. F. Saritzky, J. Amer. Chem. Soc. 94, 9226 (1972).
- [105] N. C. Yang u. J. Libman, J. Amer. Chem. Soc. 94, 9228 (1972).
- [106] J. J. McCullough, C. Calvo u. C. W. Huang, Chem. Commun. 1968, 1176.
- [107] R. M. Bowman u. J. J. McCullough, Chem. Commun. 1970, 948.
- [108] D. R. Arnold, L. B. Gillis u. E. B. Whipple, Chem. Commun. 1969, 918.
- [109] D. Bryce-Smith, Chem. Commun. 1969, 806.
- [110] P. Lechtken u. G. Hesse, Liebigs Ann. Chem. 754, 1 (1971).
- [111] H. D. Scharf u. R. Klar, Tetrahedron Lett. 1971, 517.
- [112] H. D. Scharf u. R. Klar, Chem. Ber. 105, 575 (1972).
- [113] G. Hesse u. P. Lechtken, Angew. Chem. 83, 143 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 133 (1971).
- [114] S. Yankelovich u. B. Fuchs, Tetrahedron Lett. 1967, 4945.
- [115] J. Aretz, Dissertation, Technische Hochschule Aachen 1973; Chem. Ber., im Druck.
- [116] Die Besetzung des Naphthalin-Triplets auf dem Wege des „intersystem crossing“ (isc) beträgt  $\Phi_{isc} = 0.39$ . J. G. Calvert u. J. N. Pitts: Photochemistry, Wiley, New York 1966, S. 309.
- [117]  $F_p = 163^\circ\text{C}$  (Zers.), IR (KBr):  $v_{CO}$ : 1890, 1800, 1740  $\text{cm}^{-1}$ ;  $v_{OH}$ : 2800 bis 2200  $\text{cm}^{-1}$ ;  $v_{=C-H}$ : 3150  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (15 mg (62)/0.5 ml [ $D_6$ -J-Aceton]):  $\tau = 1.19$  (1 H, s), 2.53 (1 H, s). MG (MS): 98. UV [Äther; nm ( $\epsilon$ )]: 213 (16404), 231 (8154), 308.5 (23.7), 371 (14.5); UV [ $H_2O$ ,  $1.98 \cdot 10^{-5}$  M; nm ( $\epsilon$ )]: 257.5 (8283), 227 (28636); [ $H_2O$ ,  $9.9 \cdot 10^{-3}$  M; nm ( $\epsilon$ )]: 382 (9.4).
- [118] Die „Semiquadratsäure“ (62) wurde von R. W. Hoffmann, U. Bressel, I. Gehlhaus u. H. Häuser, Chem. Ber. 104, 873 (1971), auf anderem Wege dargestellt.
- [119] R. I. Cole, I. W. Kirksey, H. G. Cutler, B. L. Donpink u. I. C. Peckham, Science 179, 1324 (1973).
- [120] I. P. Springer, I. Clardy, R. I. Cole, I. W. Kirksey, R. K. Hill, R. M. Carbon u. I. L. Isidor, J. Amer. Chem. Soc. 96, 2267 (1974).

## Die Quervernetzung über Isopeptidbindungen – ihr Vorkommen und ihre Bedeutung beim Proteinaufbau

Von R. S. Asquith, M. S. Otterburn und W. J. Sinclair<sup>[\*]</sup>

Als Isopeptidbindungen bezeichnet man Bindungen zwischen der  $\epsilon$ -Aminogruppe des Lysins und der seitenständigen Carboxygruppe der Glutaminsäure oder der Asparaginsäure. Solche kovalenten Querbrücken, die ohne Zweifel in einigen Nahrungsproteinen vorkommen und deren biologische Wertigkeit herabsetzen, sind außerdem am Fibrinogen-Fibrin-Übergang beteiligt und tragen zur Stabilisierung der Struktur von Keratinen bei. Isopeptidbindungen bilden sich auch während einer Hitzebehandlung von globulären Proteinen und Faserproteinen, wobei das Ausmaß von der Intensität der Behandlung abhängt. Die Bildungsweise und die Bedeutung dieser Brücken sind noch nicht völlig geklärt.

### 1. Einleitung

Proteine sind Biopolymere, deren Molekulargewicht aufgrund willkürlicher Festsetzung größer als 5000 ist. Sie sind verantwortlich für viele wichtige Funktionen im Zellgefüge, wie Katalyse, Regulierung des Stoffwechsels und Kontraktilität. Ferner spielen sie bei immunologischen Schutz- und Abwehrvorgängen der Lebewesen eine Rolle.

Proteinketten bestehen aus  $\alpha$ -Aminosäuren, die durch Amidbindungen (Peptidbindungen) zwischen  $\alpha$ -Amino- und  $\alpha$ -Carboxygruppen benachbarter Aminosäurereste miteinander verknüpft sind. Viele der Proteineigenschaften hängen jedoch nicht nur von der Reihenfolge der Aminosäurereste in der Polypeptidkette ab (Primärstruktur), sondern auch von der Kettenkonformation (Sekundärstruktur) und der räumlichen Anordnung der Ketten zueinander (Tertiärstruktur). Eine Vielzahl von interchenaren Kräften und Querbrücken ist für die Aufrechterhaltung der Tertiärstruktur verantwortlich. Zu ihnen zählen: salzartige Bindungen, die aufgrund von Coulomb-Kräften zwischen entgegengesetzt geladenen sauren und

[\*] Prof. Dr. R. S. Asquith, Dr. M. S. Otterburn und W. J. Sinclair  
Department of Industrial Chemistry  
The Queen's University of Belfast  
The Queen's University of Belfast  
Belfast BT9 5AG (Nordirland)