

C/H-Analysen; UV-, Fluoreszenz- und ^1H -NMR-Spektren sind mit den angegebenen Strukturen im Einklang.

[3] G. Kaupp, Liebigs Ann. Chem. 1973, 844.

[4] G. Kaupp, Angew. Chem. 86, 741 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, Nr. 10 (1974); Angew. Chem., im Druck.

[5] Eine eindeutige Begründung dieses Verhältnisses ist mangels mikroskopischer Reversibilität bisher nicht möglich.

[6] R. M. Dodson u. A. G. Zielske, J. Org. Chem. 32, 28 (1967).

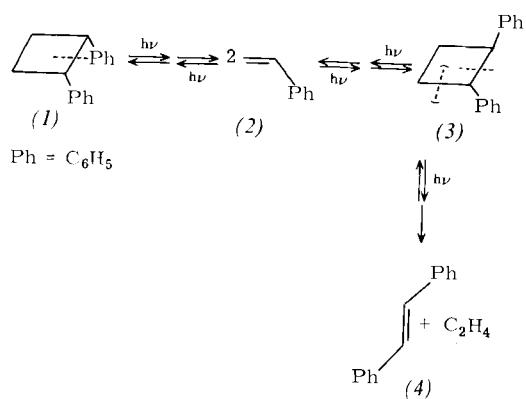
[7] Aus (1) und Norbornadien wurden 7% eines 1:2-Addukts gewonnen: T. Kubota, K. Shima u. H. Sakurai, Chem. Commun. 1971, 360.

Orientierung bei photochemischen Cyclobutanspaltungen: *cis*-Effekt^[**]

Von Gerd Kaupp^[*]

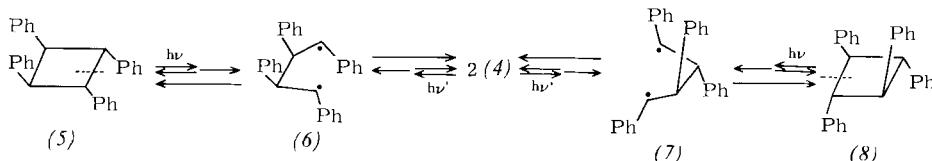
Die wohlbekannte $[2\sigma \rightarrow 2\pi]$ -Photospaltung von Cyclobutan-Derivaten^[1] birgt interessante Orientierungsselektivitäten, ungeachtet des meist hohen Energieüberschusses in den elektronisch angeregten Edukten. Wir berichten jetzt über Photolyseergebnisse an phenylsubstituierten Cyclobutanen, welche diese Orientierungen ohne Rechnungen und ohne ein Postulat von energetisch möglichst günstigen Reaktionswegen auf der empirisch-experimentellen Grundlage von Zwischenproduktmechanismen^[1b, 2, 3] erklären^[4].

Die Belichtung von (1) oder (3) ($\lambda = 253.7$ oder 250 nm) ergibt (2) neben Polymeren und langwellig absorbierenden Produkten^[5]. Nur aus (3) entsteht über das weniger stabilisierte Diradikal^[2] auch (4) (1.0% bei -190°C und 10% Umsatz). (3) fluoresziert dreimal intensiver^[6] und photolysiert bei



-190°C fünfmal langsamer als (1) (hierbei einheitliche Cyclobutanspaltungen). Offenbar ist die Spaltung der *cis*-disubstituierten Vierringbindung in (1) besonders begünstigt, denn hierdurch wird ein großer Teil der sterischen Kompression aufgegeben.

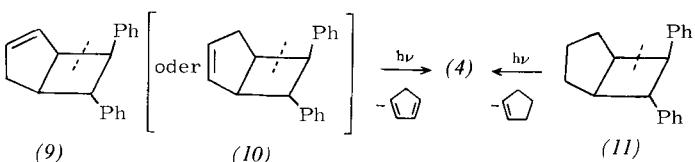
Dieser „*cis*-Effekt“ lässt sich am Beispiel der in 47 bzw. 23 % Ausbeute unter Fluoreszenzeigentumslösung erhältlichen^[1a] Stilbenphotodimeren (5) und (8) verdeutlichen. (5) ($\phi_{\text{FI}} = 0.0072$; $\lambda_{\text{FI}}^{\text{corr}} = 275$ Sch, 282, 287, 295 Sch nm; Cyclohexan; 20°C)



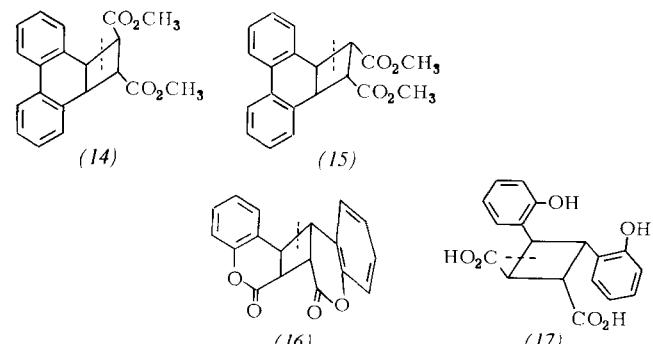
[*] Doz. Dr. G. Kaupp
Chemisches Laboratorium der Universität
78 Freiburg, Albertstraße 21

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

zerfällt 3.0mal schneller als (8) ($\phi_{\text{FI}} = 0.024$) in zwei Moleküle (4) (keine Nebenreaktionen bei -190°C ; keine Phosphoreszenz); wiederum besteht eine höhere Wahrscheinlichkeit für die Spaltung einer *cis*-disubstituierten Bindung. Da es hier kein Prinzip der mikroskopischen Reversibilität von Hin- und Rückreaktionen gibt, können die quantenausbeutebestimmenden Stabilisierungsverhältnisse von (6) und (7) (Spaltung und Ringschluß) noch nicht berechnet werden. Die produktbestimmende Wirkung des *cis*-Effekts bei den Primärspaltungen (Diradikalbildung) ist jedoch für ein Verständnis der Orientierungsselektivitäten ausreichend. So photolysiert (9) [oder (10)^[7]] ebenso wie (11)^[1a, 7] (253.7 nm; -190°C) unter Stilbenabspaltung, obwohl dabei die weniger delokalisierten Diradikale entstehen [vgl. (3)]. Demgegenüber erleidet (12) unter denselben Bedingungen erwartungsgemäß die Valenzisomerisierung zu (13) [vgl. (1) und (5)].

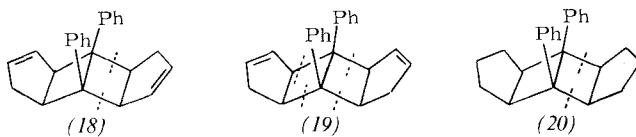


Kondensierte Vierringe mit planaren cyclischen Chromophoren wie in (14)^[3], (15)^[3] und (16)^[9] zerfallen zwangsläufig in zwei Komponenten, da eine Auflösung der zentralen σ -Bindung keine sterische Erleichterung bedeutet. Erwartungsgemäß photolysiert (14) schneller als (15) (*cis*-Effekt) und unter teilweiser Bildung von (15)^[2, 3]. Ebenso klar sind die Unterschiede der Spaltungsrichtung bei (16)^[9] und seinem Hydrolyseprodukt (17)^[10].



Photolysen von Cyclobutanen mit vier *cis*-ständigen Substituenten lassen keine hohen Orientierungsselektivitäten erwarten. (18), (19) und (20), welche bei -190°C photochemisch einheitlich einen der Fünfringe verlieren^[8], sind konformativ

fixierte Sonderfälle. Im Gegensatz zu den im Formelbild ange-deuteten Primärspaltungen würde bei einer Dehnung der zentralen Vierringbindungen die sterische Hinderung zwischen Phenyl- und Methylengruppen laut Molekülmodell zunächst



zunehmen. Ob derartige Prozesse dennoch quantenverbrauchend, jedoch chemisch erfolglos eintreten^[11], ist nicht sicher.

Eingegangen am 4. Juli 1974,
in gekürzter Form am 13. August 1974 [Z 82b]

[1] Jüngere Übersichten: a) G. Kaupp in Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie, Thieme, Stuttgart, Bd. IV/5, im Druck; b) G. Kaupp, Liebigs Ann. Chem. 1973, 844.

[2] G. Kaupp, Angew. Chem., im Druck.

[3] G. Kaupp, Angew. Chem. 85, 766 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 765 (1973).

[4] Vorgetragen auf dem V. International IUPAC-Symposium on Photochemistry (Juli 1974) in Enschede, Niederlande [Manuscripts of Contributed Papers: Nr. 30, S. 99 (1974)].

[5] Aus (3) wurden Umlagerungsprodukte isoliert: M. Sauerbier, Chem-Ztg. 96, 530 (1972).

[6] $\lambda_{\text{Fl}}^{\text{kor}} = 283 \text{ nm}$; nach kurzer Zeit überlagert sich Fluoreszenz von (2): $\lambda > 293 \text{ nm}$. Die korrigierten Fluoreszenz-Anregungsspektren (240 nm bis zur langwelligsten Absorptionsgrenze) stimmen hier wie bei den anderen Verbindungen in allen Einzelheiten mit den UV-Spektren überein.

[7] Alle neuen Verbindungen wurden elementaranalytisch und spektroskopisch (vgl. [8]) charakterisiert.

[8] G. Kaupp, C. Küchel u. I. Zimmermann, Angew. Chem. 86, 740 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, Nr. 10 (1974).

[9] C. H. Krauch, S. Farid u. G. O. Schenck, Chem. Ber. 99, 625 (1966).

[10] M. Hasegawa u. Y. Suzuki, Chem. Lett. 1972, 317.

[11] Vgl. G. Kaupp, Angew. Chem. 83, 361 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 340 (1971).

4,8-Dioxabicyclo[5.1.0]octa-2,5-dien

Von Helmut Klein und Wolfram Grimmel^[*]

Die schnelle, reversible Cope-Umlagerung des Bicyclo[5.1.0]octa-2,5-diens (Homotropiliden) (1)^[1] wird durch den Austausch einer Methylengruppe gegen Sauerstoff zu 8-Oxabicyclo[5.1.0]octa-2,5-dien (Epoxydihydropripiliden) (2)^[2] zwar verzögert, die „fluktuierende Struktur“ jedoch nicht aufgehoben. Es blieb zu erkunden, ob auch der Austausch der zweiten Methylengruppe noch toleriert wird und das 4,8-Dioxabicyclo[5.1.0]octa-2,5-dien (Epoxydihydrooxepin) (3) diese Dynamik beibehält.



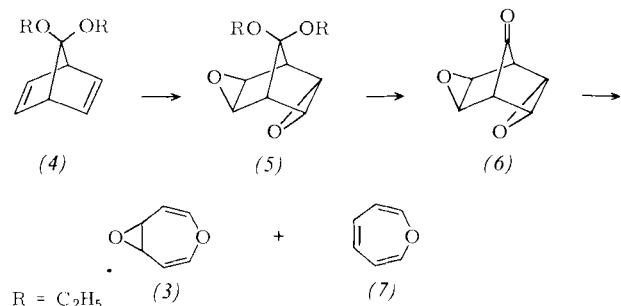
(1), X = CH₂, Y = CH₂

(2), X = O, Y = CH₂

(3), X = O, Y = O

Wir synthetisierten (3) beginnend mit der doppelten Epoxidierung des 7,7-Diäthoxynorbornadiens (4)^[3] mit *m*-Chlorperbenzoësäure in Benzol bei Raumtemperatur. Das erhaltene *as*-Diepoxyacetal (5) (70%; Kp = 63–65°C/3 · 10⁻³ Torr) ergibt bei der Hydrolyse in 80proz. wäßriger Essigsäure das zugehörige Keton (6) (50%; Fp = 142°C aus Äthanol; NMR

(CDCl₃, TMS intern): $\tau = 6.30$ (AA'XX'-Halbspektrum, J + J' = 4 Hz) (Epoxid-*exo*-H), 6.61 (AA'XX'-Halbspektrum, J + J' = 3 Hz) (Epoxid-*endo*-H), 7.00 ppm (m) (Brückenkopf-H); IR (KBr): $\nu_{C=O} = 1768 \text{ cm}^{-1}$].



Bei der Sublimation im N₂-Strom (17 ml/min) durch eine auf 420°C geheizte Kapillare (45 cm, 0.3 cm Durchmesser) fragmentiert (6) auf zwei Wegen: Als Hauptreaktion führt die erwartete Decarbonylierung zu 4,8-Dioxabicyclo[5.1.0]octa-2,5-dien (3) (ca. 80 %), daneben bildet sich unter CO₂-Austritt Oxepin (7)^[5] (ca. 20 %). Zur Trennung wird das Pyrolysat in Pyridin aufgenommen und das Oxepin durch Zugabe von *N*-Phenylmaleinsäureimid in das Diels-Alder-Addukt^[6] (Fp = 217°C aus Essigester) überführt. Bei der anschließenden Destillation (Raumtemperatur/10⁻³ Torr) geht (3) gemeinsam mit dem Lösungsmittel in eine auf –78°C gekühlte Vorlage über.

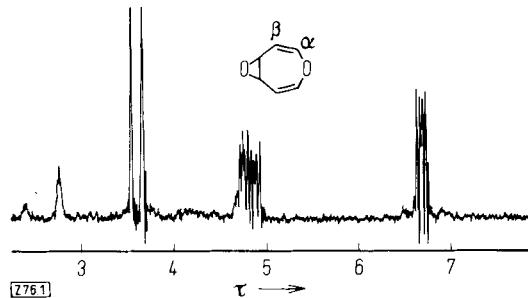


Abb. 1. ¹H-NMR-Spektrum des 4,8-Dioxabicyclo[5.1.0]octa-2,5-diens (3) (60 MHz, C₅D₅N, TMS intern). Die Signale bei $\tau = 2.38$ und 2.76 ppm beruhen auf dem ¹H-Herzgehalt des Lösungsmittels.

Das ¹H-NMR-Spektrum von (3) (Abb. 1) zeigt drei intensitätsgleiche Signalgruppen [(C₅D₅N, TMS intern): $\tau = 3.63$ (d, J = 7.5 Hz) (α -Olefin-H), 4.83 (dublettiertes AA'XX'-Halbspektrum) (β -Olefin-H), 6.70 ppm (AA'XX'-Halbspektrum, J + J' = 6 Hz) (Epoxid-H)]; bis 90°C tritt keine Linienverbreiterung auf. Es zeigt somit eindeutig, daß die Verbindung keiner schnellen Cope-Umlagerung unterliegt, welche die α -Olefin- und die Epoxidprotonen einander angleichen würde.

Der Verlust der „fluktuierenden Struktur“ besagt nicht, daß Verbindung (3) statisch vorliegt; vielmehr läßt sich aus den Freien Aktivierungsenthalpien der Umlagerung von (1) (14.4 kcal/mol^[7]) und (2) (ca. 17 kcal/mol^[2]) seine mittlere Verweilzeit bei Raumtemperatur in einer der beiden automeren Strukturen zu 10²–10⁴ s extrapolieren. Die unterschiedliche Umlagerungsgeschwindigkeit von (1) bis (3) macht deutlich, daß die cyclische Bishomokonjugation im Übergangszustand besser über Methylen- als über Sauerstoffbrücken erfolgt. Der Isolatoreffekt des Sauerstoffs beruht dabei nicht auf dem Einbezug seines freien Elektronenpaares in die Konjugation – hierdurch würde für (2) ein destabilisiertes 4n-, für (3) jedoch wieder ein stabilisiertes (4n + 2)-Hückel-System gebildet – son-

[*] Dipl.-Chem. H. Klein und Prof. Dr. W. Grimmel

Institut für Organische Chemie der Universität
5 Köln 1, Zülpicher Straße 47