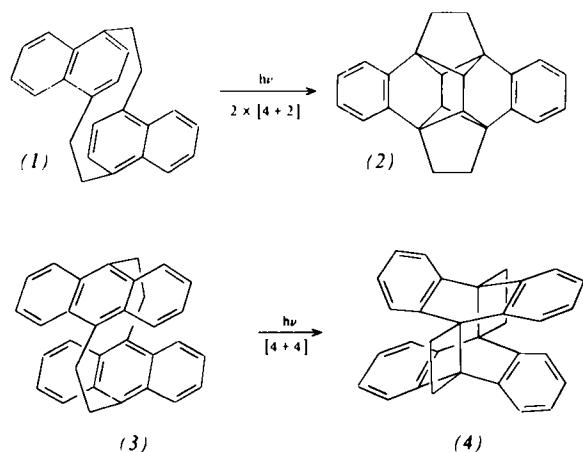


Intramolekulare [4+4]-Photocycloaddition von [2.2](1,4)Naphthalinophan^[**]

Von Gerd Kaupp und Inge Zimmermann^[*]

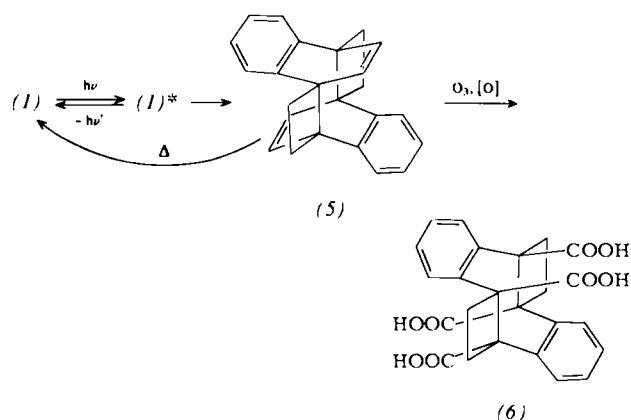
Die zweifache intramolekulare Diels-Alder-Reaktion bei der zehntägigen Belichtung von *anti*-[2.2](1,4)Naphthalinophan (1) zu Dibenzoequininen (2)^[1] ist außergewöhnlich. Bekanntlich geht das verwandte [2.2](9,10)Anthracenophan (3) besonders glatt die [4+4]-Photocycloaddition zu (4) ein^[2], und zahlreiche Naphthalin-Derivate erleiden intermolekulare [4+4]-Photodimerisierungen^[3]. Da die vielfach bewährte empirische Konformationsanalyse unter Heranziehung von Molekülmodellen^[2,4] auch für (1) die [4+4]-Reaktion geometrisch günstiger erscheinen läßt als die [4+2]-Addition, haben wir die Photodesaktivierung von (1) spektroskopisch sowie chemisch untersucht und berichten über neue Ergebnisse, welche die Erwartungen der Konformationsanalyse bestätigen.



Durch die Ethano-Brücken werden die inneren Sechsringe von (1) [wie auch in (3)]^[2] in enger Nachbarschaft gehalten. Man erwartet und findet ein UV-Spektrum [Cyclohexan: $\lambda_{\max}(\epsilon) = 238$ (39000), 246 (37000), 273 (Sch, 6200), 283 (Sch, 5600), 302 (Sch, 5500), 310 (6000), 320 (Sch, 4850), 327 (Sch, 3700), 333 nm (Sch, 2400)], welches zu höheren Wellenlängen reicht (bis ca. 355 nm) als jenes von 1,4-Dimethylnaphthalin^[1]. Elektronisch angeregtes (1) muß demnach wie (3) als Beispiel eines intramolekularen Excimers gelten. Es emittiert – im Gegensatz zum ausschließlich photochemisch desaktivierenden (3)^[2] – sehr breite strukturlose Excimerfluoreszenz (Cyclohexan: $\lambda_{\max}^{\text{corr.}} = 416$ nm; $\Phi_{\text{FI}} = 0.021$; Acetonitril: $\lambda_{\max}^{\text{corr.}} = 411$ nm). Diese bleibt auch bei -196°C (Ether/Alkohol = 1 : 2; $\lambda_{\max}^{\text{corr.}} = 420$ nm) unstrukturiert und ist sehr viel intensiver als die Phosphoreszenz von (1) ($\lambda_{\max}^{\text{corr.}} = 527$, 542, 549, 572, 592, 615 nm; $\tau_{\text{ph}} = 0.24$ s)^[5].

Neben der Lumineszenz wird bei langwelliger Anregung (oberhalb 290 nm) Abnahme der UV-Absorption unter Bildung des [4+4]-Produkts (5) beobachtet.

(5) ist thermolabil. Es bildet bei Raumtemperatur unter Rearomatisierung sehr schnell (1) zurück (Halbwertszeit bei 20°C : 76 s). Diese Rückreaktion verläuft laut UV-Analyse zwischen -15 und $+25^{\circ}\text{C}$ in Toluol nach erster Ordnung mit der Aktivierungsenergie $E_a = 18.65$ kcal/mol und dem Frequenzfaktor $A = 10^{11.85} \text{ s}^{-1}$. Derivatisierungen müssen daher möglichst bei tiefen Temperaturen vorgenommen werden. Zur Gewinnung von (6) [$\text{Fp} = 315^{\circ}\text{C}$ (Zers.)] werden 200 mg (1) bei -20°C in Toluol 1 h belichtet (Philips HPK 125 W, Pyrex-



filter), anschließend bei -80°C nach Methanol-Zusatz ozonisiert und oxidativ aufgearbeitet^[6].

Der cyclische Prozeß (1) $\xrightarrow{h\nu}$ (5) $\Delta \rightarrow$ (1) verläuft sehr einheitlich, so daß bei Temperaturen oberhalb 20°C und lange dauernder Belichtung das thermisch stabilere Ausweichprodukt (2) gebildet werden kann (25 %; 10 Tage; 16 Fluoreszenzlampe)^[1], obwohl kein Konformer von (1) denkbar ist, in welchem die [4+2]-Reaktionen zu (2) geometrisch günstiger wären als die kinetisch bevorzugte [4+4]-Reaktion zu (5).

Da die vermutlich [wie bei (3) $\xrightarrow{h\nu}$ (4)]^[2] zweistufige Bildung von (5) mit verhältnismäßig intensiver Excimerlumineszenz konkurrieren muß, ist sie offenbar geometrisch behindert. So muß vermutet werden, daß die inneren aromatischen Ringe der langwellig absorbierenden Konforme von (1) seitlich versetzt und nicht völlig parallel übereinander stehen. Dadurch wird übergroße sterische Wechselwirkung von aliphatischen mit *peri*-ständigen H-Atomen vermieden, und die Photoreaktion nach langwelligerer Anregung kann erst im Anschluß an eine geringfügige Konformationsänderung eintreten. Hierbei muß eine thermische Aktivierungsschwelle überwunden werden, denn bei -190°C ist die photochemische [4+4]-Reaktion von (1) zu (5) (313; 334 nm) nicht mehr beobachtbar. – Bei kürzerwelliger Anregung kommt es zur [6+6]-Spaltung^[7].

Eingegangen am 26. April 1976 [Z 462a]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 14724-91-5 / (2): 15129-78-9 / (3): 5672-97-9 / (5): 59473-47-1 / (6): 59473-48-2.

- [1] H. H. Wasserman u. P. M. Keehn, J. Am. Chem. Soc. 91, 2374 (1969); 89, 2770 (1967).
- [2] G. Kaupp, Angew. Chem. 84, 259 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 313 (1972); Justus Liebigs Ann. Chem. 1973, 844.
- [3] W. H. F. Sasse, T. Teitel u. D. Wells in Book of Contributed Papers, Euchem Research Conference on Useful Preparative Aspects of Photochemistry, Gent (Belgien) 1975.
- [4] G. Kaupp, Vortrag auf der Chemiedozententagung in Regensburg, 2. April 1976; The Woodward-Hoffmann Rules and Thereafter, Universität Freiburg, 1974/75.
- [5] Alle korrigierten Anregungsspektren sind oberhalb 270 nm mit den UV-Spektren deckungsgleich (UV in Ether/Alkohol = 1 : 2 bei -190°C : $\lambda_{\max} = 236$, 248, 273, 282 Sch. 304 Sch, 314, 320 Sch. 328, 333 Sch).
- [6] R. Criegee, Angew. Chem. 87, 765 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 745 (1975); die Struktur von (6) folgt aus den analytischen und spektroskopischen Daten des mit Diazomethan erhaltenen Esters.
- [7] G. Kaupp, Angew. Chem. 88, 482 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, Nr. 7 (1976).

[6+6]-Photospaltungen von [2.2]Cyclophanen^[**]

Von Gerd Kaupp^[*]

Photochemische [6+6]-Reaktionen sind als höhere Glieder der cyclovinylogenen Reihe zweistufiger Mehrzentrenreaktio-

[*] Doz. Dr. G. Kaupp und I. Zimmermann
Chemisches Laboratorium der Universität
Albertstraße 21, 7800 Freiburg

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

[*] Doz. Dr. G. Kaupp
Chemisches Laboratorium der Universität
Albertstraße 21, 7800 Freiburg

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