

analysenrein erhalten wird ($F_p = 242^\circ\text{C}$). Die Photolyse der Dimere 2 und 3 (253.7 nm, 83 K) führt in Einklang mit dem *cis*-Effekt^[5a] überwiegend zu 5^[5a] und 6^[5b] bzw. 1 und 4 (beide Orientierungen!). Die Symmetrie der Stereoisomere 2 und 3 zeigt sich in den 250 MHz-¹H-NMR-Spektren^[6].

Der vollkommen regio- und stereospezifische sowie schnelle und quantitative Verlauf der Photolyse des kristallinen Lactons 1 ist bemerkenswert, da andere Benzyliden-Verbindungen ohne zu schmelzen auch mehrere Photodimere nebeneinander bilden können^[4]. Die Spezifität geht hier sogar so weit, daß auch das durch Photolyse (wie oben) von kristallinem 4 ($F_p = 90^\circ\text{C}$); selten beobachtete *Z/E*-Isomerisierung im Kristall!) intermediär erzeugte und ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesene 1 ausschließlich zu 3 photodimerisiert.

Neben den kristallchemischen Aspekten erscheint der besonders leichte präparative Zugang zu 3 attraktiv. Wie für einen analogen Fall beschrieben^[4] kann der Kristallfilm des Edukts 1 durch Eindampfen seiner Lösungen (z. B. in Dichlormethan) oder durch Erstarren seiner Schmelze ohne besondere Vorkehrungen erzeugt und ohne Luftausschluß belichtet werden. Nach diesen Ergebnissen sind auch Belichtungen feinverteilter Kristallfilme des biologisch wirksamen^[2] 1 mit Sonnenlicht (dessen kurzwelliger Anteil von 1 absorbiert wird^[3]) eingehenderer Studien wert.

Eingegangen am 8. Januar 1982 [Z 105a]

- [1] W. Reppe, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 596 (1955) 158 (besonders S. 183); H. Krzikalla, H. Plieninger, K. Maier, DBP 844292 (1952), BASF AG; *Chem. Abstr.* 52 (1958) P10199d.
- [2] K. Sakurai, H. Matsumoto, J. Adachi, *Yakugaku Zasshi* 88 (1968) 919; *Chem. Abstr.* 69 (1968) 94792j; H. Wamhoff, G. Matolcsy, *Z. Naturforsch. B24* (1969) 651; Y. Iino, A. Tanaka, K. Yamashita, *Agric. Biol. Chem.* 36 (1972) 2505; S. Huneck, K. Schreiber, C. Schulze, G. Sembdner, DDRP-Pat. 112884 (1975); *Chem. Abstr.* 84 (1976) P116942x.
- [3] V. M. Dashunin, R. I. Shekhtman, *J. Org. Chem. USSR (Engl.)* 8 (1972) 2645; N. Baumann, M. Sung, E. F. Ullman, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 4157; E. F. Ullman, N. Baumann, *ibid.* 90 (1968) 4158; 92 (1970) 5892; N. Baumann, *Chimia* 27 (1973) 471.
- [4] G. Kaupp, I. Zimmermann, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1107; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1018.
- [5] a) G. Kaupp, *Angew. Chem.* 86 (1974) 741; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 817; G. Kaupp, M. Stark, H. Fritz, *Chem. Ber.* 111 (1978) 3624, zit. Lit.; b) A. Schmitz, U. Kraatz, F. Korte, *ibid.* 108 (1975) 1010; L. Janitschke, W. Kreiser, *Synthesis* 1976, 314.
- [6] ¹H-NMR (CDCl_3): 2: $\delta = 7.39\text{--}7.18$ (10H); 4.47 (2H, s); 4.16 (2H, ddd, $J = 9, 9, 2$); 3.99 (2H, ddd, $J = 11, 9, 6$); 2.77 (2H, ddd, $J = 14, 6, 2$); 1.98 (2H, ddd, $J = 14, 11, 9$); 3: $\delta = 7.43\text{--}7.28$ (10H); 4.39 (2H, s); 4.20 (2H, br. dd, $J = 9, 8.5$, ca. 0.5); 4.04 (2H, ddd, $J = 11.5, 9, 5$); 2.83 (2H, br. ddd, $J = 13, 5$, ca. 0.5); 2.26 (2H, ddd, $J = 13, 11.5, 8.5$ Hz).

Laserphotolyse – ein neuer Weg zur Ladungstrennung**

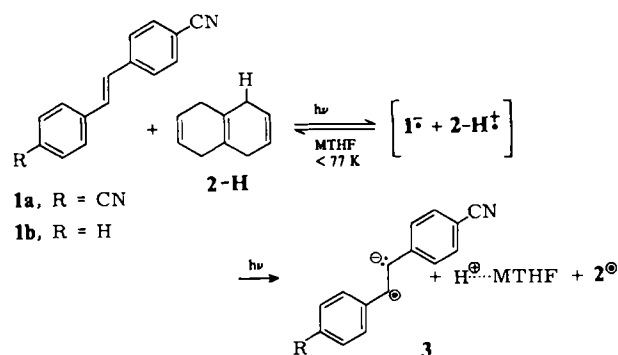
Von Gerd Kaupp* und Ernst Jostkleigrewe

Während die Photoionisierung zu stabilen Radikalkationen heute problemlos ist, bereitet die – potentiell für Lichtenergiespeicherung verwertbare – photochemische Ladungstrennung zu stabilen Radikalanionen und (Folge-) Kationen erhebliche Schwierigkeiten^[2]. Wir berichten über eine neue Technik, Ladungstrennungen durch Photodeprotonierung von Radikalanionen-Paaren zu erreichen.

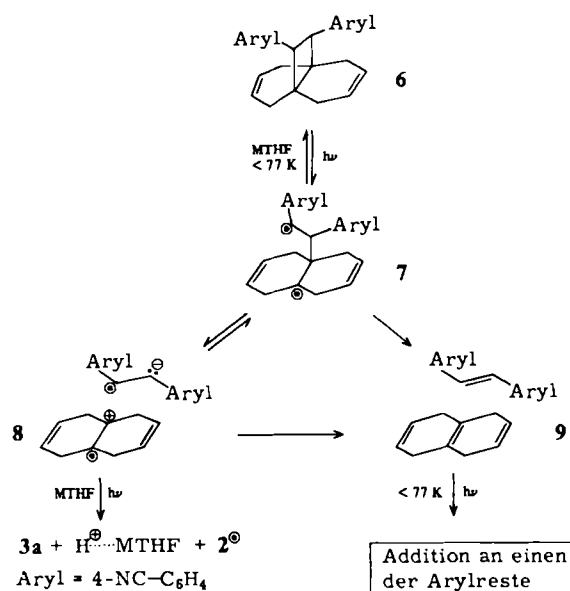
[*] Prof. Dr. G. Kaupp, E. Jostkleigrewe
Chemisches Laboratorium der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg
Korrespondenzadresse:
Fachbereich Chemie – Organische Chemie – der Universität
Postfach 2503, D-2900 Oldenburg

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

Die Belichtung von 1 bei 15–77 K im polaren 2-Methyltetrahydrofuran (MTHF)-Glas liefert vor allem in Gegenwart weiterer Elektronendonoren wie 2-H (oder Toluol oder Triethylamin) nur dann die VIS-spektroskopisch nachweisbaren Radikalanionen 3, wenn mit kurzwelligem Lichtquellen (60–250 bzw. ≥ 10 mJ-Nanosekundenpulse eines Excimerlasers bei 248 oder der stimulierten H₂-Ramanemission bei 277 nm) gepulst angeregt wird. Unter diesen Bedingungen kann nach der Elektronenübertragung das mit 1⁻ gepaarte Radikalkation 2-H⁺ sofort Licht absorbieren^[4] und dann photodeprotonieren. 3a ($\lambda_{\text{max}} = 567, 545$ (sh), 505 (sh) nm) und 3b ($\lambda_{\text{max}} = 517.5, 485, 440$ nm) entstehen nicht, wenn bei 335 nm gepulst (ca. 10 mJ; Farbstofflaser) oder mit 15W-Hg-Niederdruckbrennern kontinuierlich angeregt wird.



Eine „spontane“ Deprotonierung von 2-H⁺ (bzw. von Toluol- oder Triethylamin-Radikalkationen) mit Ausschleusung des Protons aus dem Ionenpaar-Käfig^[2b] ist hier zu langsam, um mit der Rückübertragung des Elektrons (zu 1 + 2-H) zu konkurrieren. Entsprechend läßt sich das Spektrum des Radikalanions von 4,4'-Dicyanacetylen ($\lambda_{\text{max}} = 499, 481.5$ nm) nur durch gepulste Laseranregung (248 nm, mit 2-H in MTHF-Gläsern) erhalten.



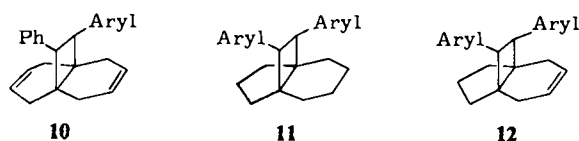
Die neue Technik der Ladungstrennung ermöglicht auch bei Cycloreversionen (als Konkurrenzreaktion) die Erzeugung von spektroskopisch nachweisbaren Radikalanionen. So führt die gepulste Laseranregung (248; 277 nm) von 6 in MTHF bei 15–77 K zu 3a (VIS-Spektrum). In Konkurrenz zur Cycloreversion von (teilweise auch aus 8 rückge-

bildetem) 7 sowie zur Ladungsübertragung in 8 muß auch hier die „Wegführung“ der positiven Ladung durch zusätzliche Lichtabsorption und Photodeprotonierung des Radikalkations beschleunigt werden, wenn stabiles 3a entstehen soll.

Die aus 1, 6 oder 10 erzeugten Radikalanionen 3a und 3b sind bis zum Erweichen des Glases bei 95–100 K stabil. Jedoch führt kurzzeitige Belichtung (253.7 nm oder Laser-Überbestrahlung) zum schnellen Ausbleichen der roten Farbe (vermutlich wegen „Photoablösung“^[5]); durch intensive langwellige Anregung (Hg-Hochdruckbrenner, $\lambda = 546$ oder gepulst 567, 517.5, 427 nm) lassen sich jedoch im polaren Glas keine Elektronen übertragen; genauso verhält sich das Radikalanion von 4,4'-Dicyanacetylen.

Die Ladungstrennung beruht nicht auf spezifischen Exciplexeigenschaften: Die Belichtung ($\lambda = 365$ oder gepulst 377, 360 nm) des aus 6 mit $\lambda = 253.7$ nm erhältlichen Charge-Transfer-Komplexes 9 führt bei 15–77 K nicht zu 3a (im UV-Spektrum verschwinden die langwellig verschobenen Banden von 1a, und es treten neue Absorptionen bei $\lambda_{\max} = 300$ und 280 nm auf), sondern zu einer Chromophorverkürzung von 1a um eine 4-Cyanphenylgruppe (durch H_2 -Übertragung oder Cycloaddition mit 2-H).

Die Cycloreversionsvariante des Ladungstrennungsvorgangs führt zu den besseren Ausbeuten an 3, besonders



Aryl = 4-NC-C₆H₄

bei 277 nm-Anregung. In Einklang mit dem formulierten Mechanismus bilden sich die Radikalanionen in der Reihe 10, 11, 12, 6 zunehmend leichter.

Eingegangen am 15. Februar 1982 [Z 105 b]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1089–1099

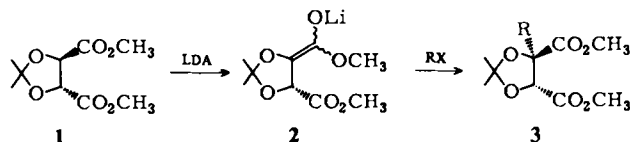
[2] a) Blitzphotolyse-Spektroskopie: R. Bonneau, J. Jousset-Dubien, K. J. Toyne, *Chem. Phys. Lett.* 63 (1979) 269; A. T. Poulos, C. K. Kelley, R. Simone, *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 823; b) Abfänger für positive Ladungen bei sehr stabilen Radikalanionen: Y. Achiba, K. Kimura, *Chem. Phys. Lett.* 39 (1976) 515; c) kinetischer Nachweis: G. Jones, W. G. Becker, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4630; d) Micelleneffekte: S. S. Atik, J. K. Thomas, *ibid.* 103 (1981) 3550.

[4] Radikalkationen tetrasubstituierter Alkene absorbieren bei $\lambda_{\max} \approx 280$ nm: P. S. Williams, B. C. Gilbert, R. O. C. Norman, 3rd Int. Symp. Org. Free Radicals, Poster-Nr. M 21, Freiburg 1981.

„Kontra-sterische“ Alkylierung der Enolate von Dioxolancarbonsäureestern

Von Wolfgang Ladner*

Kürzlich wurde über die Deprotonierung der *trans*-substituierten Dioxolane (Weinsäureester-Acetonide) 1 zu den Enolaten 2 berichtet^[1], die mit Elektrophilen bevorzugt zu den Isomeren 3 reagieren. Die Substitution 1→3 entspricht dabei stereochemisch einer Retention.

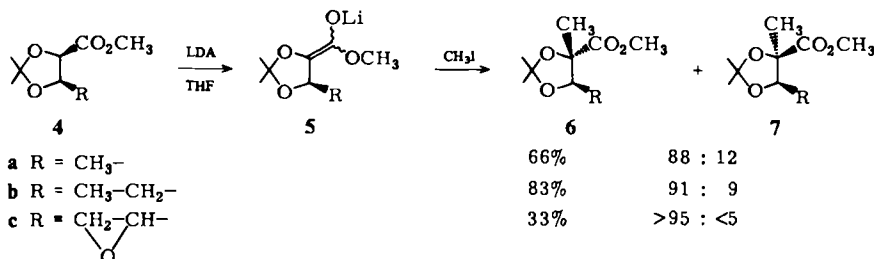


Unsere Untersuchungen gingen von den *cis*-substituierten Dioxolanen 4 aus. Die daraus erzeugten Enolate 5 ergaben bei der Methylierung bevorzugt die Isomere 6, so daß die Umwandlung 4→6 stereochemisch einer Inversion entspricht. Offensichtlich sind die Begriffe Inversion oder Retention hier nicht relevant, vielmehr zeigen die Enolate 2 und 5 eine Tendenz zur „kontra-sterischen“^[2] Alkylierung *cis* zum benachbarten Substituenten am Dioxolanring (CO₂CH₃ in 1^[1] bzw. R in 5).

Das sterisch einheitliche 4a wurde in 72% Ausbeute aus *trans*-2,3-Epoxybuttersäuremethylester^[3] durch Umsetzung mit SnCl₄ und Aceton (Molverhältnis 1:0.2:1) in CCl₄ bei –35 °C erhalten. Nach Deprotonierung von 4a mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) in Tetrahydrofuran (THF) bei –78 °C wurde Methyljodid zugegeben (Molverhältnis 1:1.1:1). In dem nach dem Auftauen erhaltenen Gemisch von 6 und 7 überwog in allen Fällen das Diastereomer 6 mit *cis*-ständiger Methylgruppe (¹³C-NMR bei $\delta = 19$) gegenüber dem Isomer 7 mit *trans*-ständiger Methylgruppe (¹³C-NMR bei $\delta = 22$ –23). Die Strukturen konnten weiterhin durch Vergleich mit auf anderen Wegen hergestelltem 7b^[4] und 7c gesichert werden. Das stereochemische Ergebnis der Alkylierung sollte unabhängig davon sein, ob man von 4 oder dessen *trans*-Isomeren ausgeht. Wie erwartet ergab eine Probe von 4b (Ethylester), die 20% des *trans*-Isomers enthielt, wie das sterisch einheitliche 4b (Ethylester) 90% an 6 und 7 im Verhältnis 91:9.

Das Enolat 5a ließ sich in 85% Ausbeute mit Aceton zu 8 hydroxyalkylieren. Hier wurde mit einer Diastereoselektivität von >98% nur ein Isomer erhalten, dessen relative Konfiguration noch bestimmt werden muß.

Die Ursache für den „kontra-sterischen“ Verlauf der Alkylierung ist unklar. Möglicherweise hat das Enolat 5 die Konformation 9, in der die Methylgruppe (a) und der Rest



[5] In unpolaren Lösungsmitteln (Raumtemperatur) setzen aromatische Radikalanionen auch bei langweiliger Belichtung mit hoher Quantenausbeute ein Elektron frei: U. Sowada, R. A. Holroyd, *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 541.

[*] W. Ladner
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg