

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<sup>[5a]</sup> überwiegend zu **5<sup>[5a]</sup>** und **6<sup>[5b]</sup>** bzw. **1** und **4** (beide Orientierungen!). Die Symmetrie der Stereoisomere **2** und **3** zeigt sich in den 250 MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren<sup>[6]</sup>.

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<sup>[4]</sup>. Die Spezifität geht hier sogar so weit, daß auch das durch Photolyse (wie oben) von kristallinem **4** ( $F_p = 90^\circ\text{C}$ )<sup>[3]</sup>; selten beobachtete *Z/E*-Isomerisierung im Kristall!) intermedial erzeugte und <sup>1</sup>H-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<sup>[4]</sup> 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<sup>[2]</sup> **1** mit Sonnenlicht (dessen kurzwelliger Anteil von **1** absorbiert wird<sup>[3]</sup>) eingehenderer Studien wert.

Eingegangen am 8. Januar 1982 [Z 105 a]

- [1] W. Reppe, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 596 (1955) 158 (besonders S. 183); H. Krzikalla, H. Plieninger, K. Maier, DBP 844 292 (1952), BASF AG; *Chem. Abstr.* 52 (1958) P 10 199 d.
- [2] K. Sakurai, H. Matsumoto, J. Adachi, *Yakugaku Zasshi* 88 (1968) 919; *Chem. Abstr.* 69 (1968) 94792j; H. Wamhoff, G. Matolcsy, *Z. Naturforsch. B* 24 (1969) 651; Y. Iino, A. Tanaka, K. Yamashita, *Agric. Biol. Chem.* 36 (1972) 2505; S. Huneck, K. Schreiber, C. Schulze, G. Sembdner, DDR-Pat. 112884 (1975); *Chem. Abstr.* 84 (1976) P 116942x.
- [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. Jannischke, W. Kreiser, *Synthesis* 1976, 314.
- [6] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 2: δ = 7.39–7.18 (10 H); 4.47 (2 H, s); 4.16 (2 H, ddd, *J* = 9, 9, 2); 3.99 (2 H, ddd, *J* = 11, 9, 6); 2.77 (2 H, ddd, *J* = 14, 6, 2); 1.98 (2 H, ddd, *J* = 14, 11, 9); 3: δ = 7.43–7.28 (10 H); 4.39 (2 H, s); 4.20 (2 H, br. dd, *J* = 9, 8.5, ca. 0.5); 4.04 (2 H, ddd, *J* = 11.5, 9, 5); 2.83 (2 H, br. ddd, *J* = 13, 5, ca. 0.5); 2.26 (2 H, ddd, *J* = 13, 11.5, 8.5 Hz).

## Laserphotolyse – ein neuer Weg zur Ladungstrennung\*\*

Von Gerd Kaupp\* und Ernst Jostkleigrewe

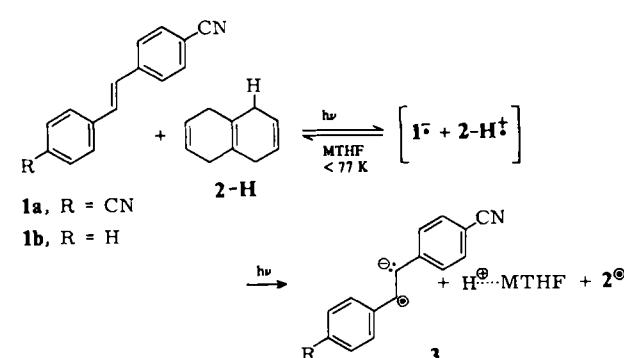
Während die Photoionisierung zu stabilen Radikalkationen heute problemlos ist, bereitet die – potentiell für Lichtenergiespeicherung verwertbare – photochemische Ladungstrennung zu stabilen Radikalionen und (Folge-)Kationen erhebliche Schwierigkeiten<sup>[2]</sup>. Wir berichten über eine neue Technik,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

[\*] Prof. Dr. G. Kaupp, E. Jostkleigrewe  
Chemisches Laboratorium der Universität  
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

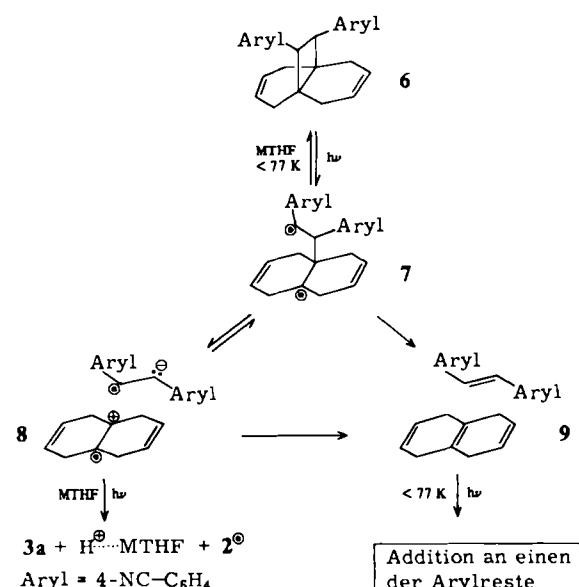
Korrespondenzadresse:  
Fachbereich Chemie – Organische Chemie – der Universität  
Postfach 2503, D-2900 Oldenburg

[\*\*] 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 Radikalionen **3**, wenn mit kurzweligen Lichtquellen (60–250 bzw. ≥ 10 mJ-Nanosekundenpulse eines Excimerlasers bei 248 oder der stimulierten H<sub>2</sub>-Ramanemission bei 277 nm) gepulst angeregt wird. Unter diesen Bedingungen kann nach der Elektronenübertragung das mit **1**<sup>-</sup> gepaarte Radikalkation **2-H<sup>+</sup>** sofort Licht absorbieren<sup>[4]</sup> und dann photodeprotonieren. **3a** ( $\lambda_{\max} = 567$ , 545 (sh), 505 (sh) nm) und **3b** ( $\lambda_{\max} = 517.5$ , 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<sup>+</sup>** (bzw. von Toluol- oder Triethylamin-Radikalkationen) mit Ausschleusung des Protons aus dem Ionenpaar-Käfig<sup>[2b]</sup> ist hier zu langsam, um mit der Rückübertragung des Elektrons (zu **1** + **2-H**) zu konkurrieren. Entsprechend läßt sich das Spektrum des Radikalions von 4,4'-Dicyanacetylen ( $\lambda_{\max} = 499$ , 481.5 nm) nur durch gepulste Laseranregung (248 nm, mit **2-H** in MTHF-Gläsern) erhalten.



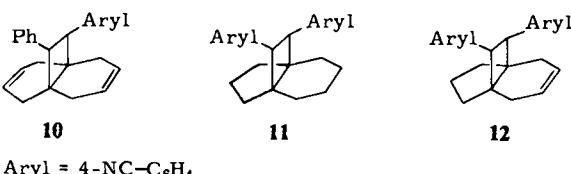
Die neue Technik der Ladungstrennung ermöglicht auch bei Cycloreversionen (als Konkurrenzreaktion) die Erzeugung von spektroskopisch nachweisbaren Radikalionen. So führt die gepulste Laseranregung (248; 277 nm) von **6** in MTHF bei 15–77 K zu **3a** (VIS-Spektrum). In Konkurrenz zur Cycloreversion von (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 Radikal anionen 3a und 3b sind bis zum Erweichen des Glases bei 95–100 K stabil. Jedoch führt kurzwellige Belichtung (253.7 nm oder Laser-Überbestrahlung) zum schnellen Ausbleichen der roten Farbe (vermutlich wegen „Photoablösung“<sup>[5]</sup>); 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 Radikal anion 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  $\lambda_{\text{max}} = 300$  und 280 nm auf), sondern zu einer Chromophorverkürzung von 1a um eine 4-Cyanphenylgruppe (durch H<sub>2</sub>-Übertragung oder Cycloaddition mit 2-H).

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



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

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

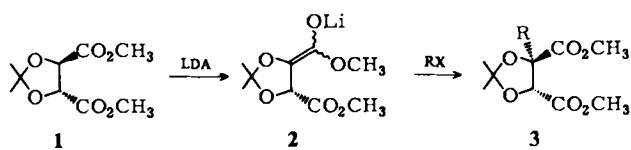
[2] a) Blitzphotolyse-Spektroskopie: R. Bonneau, J. Joussot-Dubien, K. J. Toyne, *Chem. Phys. Lett.* 63 (1979) 269; A. T. Poulos, C. K. Kelley, R. Simone, *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 823; b) Abfänger für positive Ladungen bei sehr stabilen Radikal anionen: Y. Achiba, K. Kimura, *Chem. Phys. Lett.* 39 (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] Radikal anionen tetrasubstituierter Alkene absorbieren bei  $\lambda_{\text{max}} \approx 280$  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 Dioxolan carbonsäureestern

Von Wolfgang Ladner\*

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

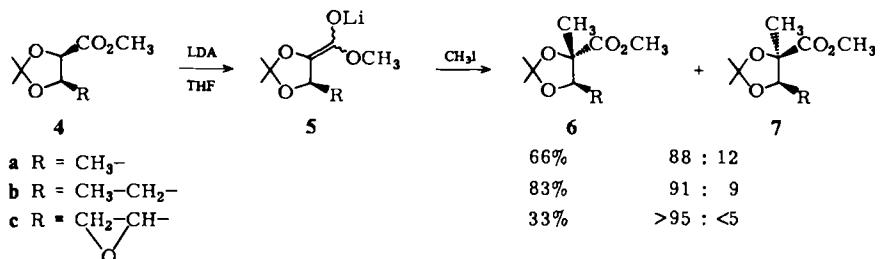


Unsere Untersuchungen gingen von den *cis*-substituierten Dioxolalen 4 aus. Die daraus erzeugten Enolate 5 ergeben bei der Methylierung bevorzugt die Isomeren 6, so daß die Umwandlung 4 → 6 stereochemisch einer Inversion entspricht. Offensichtlich sind die Begriffe Inversion oder Retention hier nicht relevant, vielmehr zeigen die Enolate 2 und 5 eine Tendenz zur „kontra-sterischen“<sup>[2]</sup> Alkylierung *cis* zum benachbarten Substituenten am Dioxolering (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> in 1<sup>[1]</sup> bzw. R in 5).

Das sterisch einheitliche 4a wurde in 72% Ausbeute aus *trans*-2,3-Epoxy-buttersäuremethylester<sup>[3]</sup> durch Umsetzung mit SnCl<sub>4</sub> und Aceton (Molverhältnis 1:0.2:1) in CCl<sub>4</sub> bei –35 °C erhalten. Nach Deprotonierung von 4a mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) in Tetrahydrofuran (THF) bei –78 °C wurde Methyliodid zugegeben (Molverhältnis 1:1.1:1). In dem nach dem Aufstauen erhaltenen Gemisch von 6 und 7 überwog in allen Fällen das Diastereomer 6 mit *cis*-ständiger Methylgruppe (<sup>13</sup>C-NMR bei  $\delta = 19$ ) gegenüber dem Isomer 7 mit *trans*-ständiger Methylgruppe (<sup>13</sup>C-NMR bei  $\delta = 22$ –23). Die Strukturen konnten weiterhin durch Vergleich mit auf anderen Wegen hergestelltem 7b<sup>[4]</sup> 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 Radikal anionen auch bei langwelliger 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