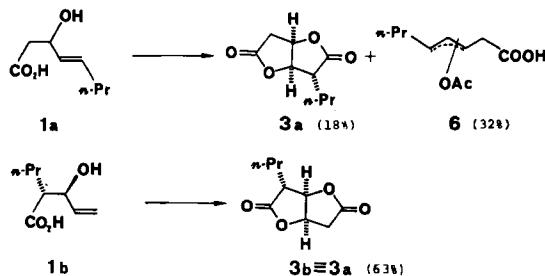


sind reaktiver als die Diastereomere **1f** bzw. **1h**). Viertens: *trans*-Produkte konnten in keinem Fall nachgewiesen werden.



Scheme 2.

Carboxylatgruppe und Pd^{II} greifen die Doppelbindung in *trans*-Stellung an, wie die Umsetzungen von **1g** und **1h** demonstrieren. Die C₂-Symmetrie und die *cis*-Stellung der beiden Propylgruppen von **3h** ergeben sich aus seinem

gnal von C-2 gegenüber dem von C-5 hochfeldverschoben. Die Kopplungskonstante $^3J_{2-H,3-H}$ beträgt 5.4 Hz.

Arbeitsvorschrift

3a = 3b: Zu 17 mg (0.1 mmol) PdCl₂, 405 mg (3.0 mmol) CuCl₂ und 246 mg (3.0 mmol) NaOAc wurde unter CO (Ballon) eine Lösung von 167 mg (1.1 mmol) **1b** in 5 mL Essigsäure gegeben. Die Suspension wurde bei Raumtemperatur 3 d gerührt. Nach Zugabe von Benzol wurde das Reaktionsgemisch durch eine mit Cellulose gefüllte Säule filtriert. Das Filtrat wurde mit wässriger NaHCO₃-Lösung neutralisiert, die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet, und das Solvens wurde abgezogen. **3a** blieb als farbloses Öl und spektroskopisch einheitliche Substanz zurück. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.00 (br. t, J = 7 Hz, 3H), 1.64 (m, 4H), 2.88 (m, 3H), 4.86 (d, J = 4.9 Hz, 1H), 5.15 (m, 1H); IR (Öl): ν = 1780 (vs), 1180 (s), 1040 (s) cm⁻¹.

Eingegangen am 29. Juli,
veränderte Fassung am 18. September 1985 [Z 1406]

- [1] S. G. Davies in J. E. Baldwin: *Organotransition Metal Chemistry Application to Organic Synthesis*, Vol. 2, Pergamon, New York 1982.
- [2] Neuere Veröffentlichungen über Pd^{II}-katalysierte Reaktionen: a) A. Heumann, J.-E. Bäckvall, *Angew. Chem.* 97 (1985) 228; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 207; b) J.-E. Bäckvall, J.-E. Nyström, R. E. Nordberg, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3676; c) A. Heumann, B. Åkermark, *Angew. Chem.* 96 (1984) 443; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 453; d) V. Rautenstrauch, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 950; e) M. F. Semmelhack, C. Bodurov, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 1496; f) Y. Tamaru, T. Kobayashi, S. Kawamura, H. Ochiai, Z. Yoshida, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 4479.
- [3] Pd^{II}-katalysierte intramolekulare Carboxylierungen: a) D. E. Korte, L. S. Hegedus, R. K. Wirth, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 1329; b) C. Lambert, K. Utimoto, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 5323.
- [4] A. R. Chamberlin, J. Y. L. Chung, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 3635.
- [5] Y. Tamaru, M. Mizutani, Y. Furukawa, S. Kawamura, Z. Yoshida, K. Yanagi, M. Minobe, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 1079.
- [6] B. M. Trost, J. M. Fortunak, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 2841.

Synthese des ersten α -Methylen- β -peroxylacrons – regiospezifische En-Reaktion von $^1\text{O}_2$ mit α,β -ungesättigten Carbonsäuren**

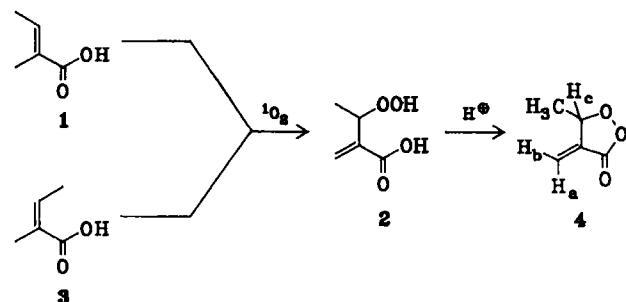
Von Waldemar Adam und Axel Griesbeck*

Alkylierte β -Peroxylactone sind lange bekannt^[1-3], und ihr Verhalten bei der Thermolyse sowie der direkten oder tripplet-sensibilisierten Photolyse ist eingehend untersucht

* Prof. Dr. W. Adam, Dr. A. Griesbeck
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Sonderforschungsbereich 172, „Molekulare Mechanismen kanzerogener Primärveränderungen“), der Stiftung Volkswagenwerk und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

worden^[4]. Wir berichten hier über einen Zugang zu 5-Methyl-4-methylen-1,2-dioxolan-3-on **4**, dem ersten α -Methylen- β -peroxylacton. Schlüsselschritt der Synthese ist die regiospezifische Photoxygenierung einer α,β -ungesättigten Carbonsäure (Schema 1).



Scheme 1.

Belichtung (Natriumdampflampe, 150 W, ungefiltert) einer Lösung von Tiglinsäure **1** in CCl_4 (0.25 mol/L) in Gegenwart von Spuren von Tetraphenylporphin bei 10°C liefert das allylische Hydroperoxid **2** (Ausbeute: 92%). Das isomere En-Produkt entsteht nicht. **2** kann auch durch Photoxygenierung von Angelicasäure **3** dargestellt werden, doch sind drei- bis viermal längere Reaktionszeiten nötig.

Diese $^1\text{O}_2$ -Reaktion ist aus zweierlei Gründen bemerkenswert: a) Wie Konkurrenzexperimente^[5] zeigen, geht mit der Einführung einer Carboxygruppe in 2-Buten praktisch keine Reaktivitätsabschwächung einher, d.h. *trans*-2-Buten reagiert nur ca. doppelt so schnell mit $^1\text{O}_2$ wie Tiglinsäure **1**. b) Sowohl die En-Reaktion von **1** als auch die von **3** verläuft regiospezifisch zur β -Hydroperoxy- α -methylcarbonsäure **2**.

Säurekatalysierte Dehydratisierung mit H_2SO_4 in CHCl_3 liefert bei 0°C das α -Methylen- β -peroxylacton **4**, das durch Kurzwegdestillation bei 32–36°C/0.08 Torr als farbloses, unangenehm riechendes Öl in 61% Ausbeute isoliert werden kann. **4** ergibt auf dem Dünnschichtchromatogramm mit Kaliumiodid einen deutlichen Peroxidfleck (R_f = 0.70; SiO_2 , CH_2Cl_2). Der titrimetrisch bestimmte Peroxidgehalt beträgt 27.65% (ber. 28.04%), was einer Reinheit von 98.6% entspricht.

Der Vergleich der IR- sowie der ¹H- und ¹³C-NMR-Daten von **2** und **4** (Tabelle 1) spricht für die vorgeschlagenen Strukturen. Im ¹H-NMR-Spektrum von **4** fallen besonders die zusätzlichen $^4J_{\text{HH}}$ -Kopplungen zwischen H_a

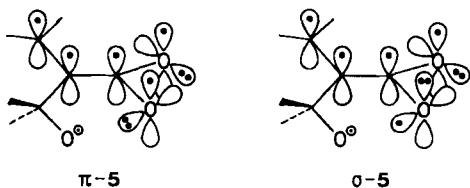
Tabelle 1. ¹H- und ¹³C-NMR- sowie ausgewählte IR-Daten von **2** und **4**.

	2 [c]	4 [c, d]
¹ H-NMR (δ-Werte) [a]	1.35 (d, 3H, J = 6.2 Hz) 4.95 (q, 1H, J = 6.2 Hz) 6.02 (s, 1H) 6.48 (s, 1H) 9.67 (br. s, 2H)	1.53 (d, 3H, J = 6 Hz) 5.42 (ddq, H_c , J = 6 Hz, $J_{\text{b},\text{c}}$ = 2.5 Hz, $\text{H}_{\text{a},\text{c}}$ = 3.0 Hz) 5.77 (dd, H_{b} , $J_{\text{b},\text{a}}$ = 0.75 Hz, $J_{\text{b},\text{c}}$ = 2.5 Hz) 6.30 (dd, H_{a} , $J_{\text{a},\text{b}}$ = 0.75 Hz, $J_{\text{a},\text{c}}$ = 3.0 Hz)
¹³ C-NMR (δ-Werte) [a]	18.34 (q) 79.13 (d) 128.32 (t) 139.91 (s) 171.90 (s)	17.76 (q) 81.27 (d) 122.11 (t) 138.66 (s) 168.48 (s)
IR [cm^{-1}] [b]	3300 (s), 2990 (m), 1700 (s), 1628 (m), 1272 (m), 1178 (m)	2990 (w), 1790 (s), 1672 (w), 1410 (s), 1246 (s), 1132 (s)

[a] 400 MHz, CDCl_3 , δ-Werte bezogen auf TMS. [b] Film (NaCl-Platten). [c] korrekte Elementaranalyse. [d] Molekulargewicht: exp. 116 (osmometrisch); theor. 114.

und H_c sowie zwischen H_b und H_c auf, die im offenkettigen 2 nicht auftreten. 4 ist bei -20°C monatelang unzersetzt haltbar, es polymerisiert aber beim Erhitzen auf $70-80^\circ\text{C}$ vollständig.

Als unerwartet stabil erweist sich 4 bei der Blitzthermolyse: Selbst beim Durchleiten durch ein auf 1000°C geheiztes Quarzrohr (Länge: 60 cm, Durchmesser: 14 mm, ungefüllt) bei 0.08 Torr polymerisieren nur 15% der Substanz; 85% können in einer Kühlzelle zurückgewonnen werden. Dieser Befund läßt sich anhand einer Betrachtung von Di-radikalzuständen 5 erklären^[6], die intermediär auftreten können.



Da die relativen Energien von π -5 und σ -5 nicht bekannt sind, ist eine definitive Aussage über die elektronische Natur des Diradikals nicht möglich. Die Decarboxylierung aus π -5 sollte zu einem n,π^* -angeregten CO_2 -Molekül führen – ein energetisch sehr aufwendiger Fragmentierungspfad. Die CO_2 -Abspaltung aus σ -5 würde ein Vinylradikal ergeben oder zumindest eine gleichzeitige 1,2-Methylverschiebung zu einem olefinischen C-Atom verlangen, was beides aus stereoelektronischen Gründen ebenfalls ungünstig ist.

Eingegangen am 5. August,
ergänzte Fassung am 1. Oktober 1985 [Z 1416]

- [1] F. D. Greene, W. Adam, G. A. Knudsen, *J. Org. Chem.* 31 (1966) 2087.
- [2] W. Adam, C. I. Rojas, *Synthesis* 1972, 616.
- [3] W. Adam, *Acc. Chem. Res.* 12 (1979) 390.
- [4] W. Adam, O. Cueto, L. N. Guedes, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 2106.
- [5] $k(\text{cis}-2\text{-Buten})/k(1)=8.0$; $k(\text{trans}-2\text{-Buten})/k(3)=7.7$; $k(1)/k(3)=3.8$ (in CCl_4 bei 10°C).
- [6] W. G. Dauben, L. Salem, N. J. Turro, *Acc. Chem. Res.* 8 (1975) 41.

Sensibilisierte UV-Laserphotolyse von Azoalkanen: Einflüsse der Konformation auf Spinumkehr und Lebensdauer von Triplett-diradikalen**

Von Waldemar Adam*, Klaus Hannemann und
R. Marshall Wilson

Professor Rolf Huisgen zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Bedeutung von Diradikalen in chemischen Reaktionen belegen viele Arbeiten zum Nachweis und zur Lebensdauerbestimmung dieser kurzlebigen Zwischenstufen^[1]. Obwohl ihr Verhalten qualitativ gut verstanden wird^[2], fehlen experimentelle Fakten zur Überprüfung der theoretischen Modelle. Zum Beispiel fordert der Gesamtdrehimpulserhaltungssatz für optimale Triplett-Singulett-Spinumkehr eine Anordnung der Radikalorbitale, bei der die Ra-

dikalorbitalachsen zueinander und zur Achse, um die ein Bahndrehimpuls erzeugt wird, orthogonal stehen (Abb. 1a). Im Gegensatz dazu erweist sich eine parallele Anordnung (Abb. 1b) der Radikalorbitale für Spin-Bahn-Kopplung als ungünstig^[2]. Unseres Wissens wurde bis jetzt kein experimenteller Beweis für diese Vorhersagen geliefert. Entweder sind die geometrischen Voraussetzungen nicht gegeben oder das Diradikal ist so stark durch Substituenten gestört, daß keine Einflüsse der Konformation auf die Spinumkehr und somit auf die Lebensdauer der Triplett-diradikale erkannt werden können^[1].

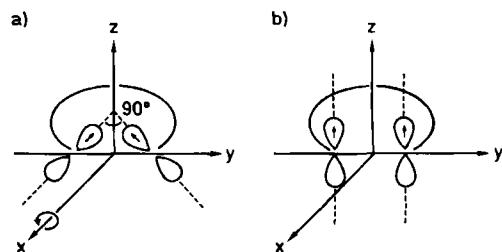
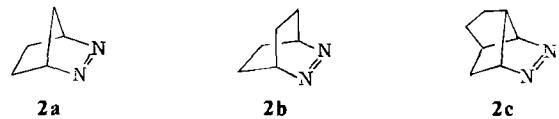
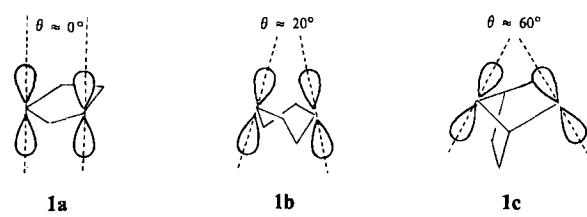


Abb. 1. Optimale orthogonale (a) und ungünstige parallele (b) Anordnung der Radikalorbitalachsen und der Drehimpulsachse für Spinumkehr in Triplett-diradikalen.

Anhand der lokalisierten, durch Substituenten nicht gestörten Diradikale 1,3-Cyclopentandiyl 1a, 1,4-Cyclohexandiyl 1b und 2,7-Bicyclo[2.2.1]heptandiyl 1c zeigen wir, daß die Anordnung der Radikalorbitale die Lebensdauer dieser nicht faßbaren Spezies beachtlich – sie unterscheiden sich um mehr als vier Zehnerpotenzen – beeinflußt. Die Diradikale 1a–1c wurden durch photochemische Benzophenon-sensibilisierte N_2 -Abspaltung aus den entspre-



chenden Azoverbindungen 2a–2c erzeugt. Die Laserphotolysen (Coherent-Supergraphite-CR18-Argonionenlaser) wurden in inerten Lösungsmitteln (CCl_4 , CFCl_3) unter Sauerstoff (10 bar) durchgeführt, um die kurzlebigen Diradikale 1a–1c als Peroxide abzufangen und nachzuweisen. Aus den vom O_2 -Druck abhängigen Anteilen an Absangprodukt (Peroxide) und Cyclisierungsprodukt (Kohlenwasserstoffe) konnten via Stern-Volmer-Auftragung die Lebensdauern ermittelt werden^[3].

Während 1,3-Cyclopentandiyl 1a leicht mit Sauerstoff absangbar ist^[4] und eine quantitative Auswertung der Reaktion in CCl_4 bei 8°C eine Lebensdauer $\tau_T=900 \pm 40$ ns ergibt^[3], kann 1,4-Cyclohexandiyl 1b lediglich durch Abfangen mit Sauerstoff nachgewiesen werden^[5]. Die Per-

[*] Prof. Dr. W. Adam, Dr. K. Hannemann
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Prof. Dr. R. M. Wilson
Department of Chemistry, University of Cincinnati
Cincinnati, OH 45221 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der National Science Foundation (USA) und der North Atlantic Treaty Organization unterstützt.