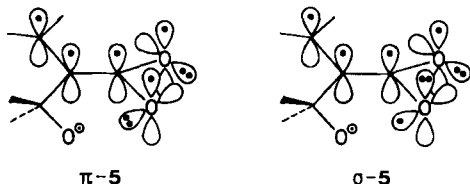


und H_c sowie zwischen H_b und H_c auf, die im offenkettigen **2** nicht auftreten. **4** ist bei -20°C monatelang unzerstört haltbar, es polymerisiert aber beim Erhitzen auf $70-80^\circ\text{C}$ vollständig.

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 Kühlfalle zurückgewonnen werden. Dieser Befund läßt sich anhand einer Betrachtung von Diradikalzuständen **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] $k(\text{cis-2-Buten})/k(1)=8.0$; $k(\text{trans-2-Buten})/k(3)=7.7$; $k(1)/k(3)=3.8$ (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].

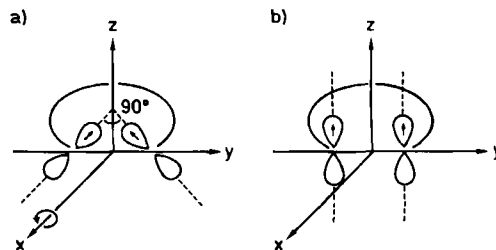
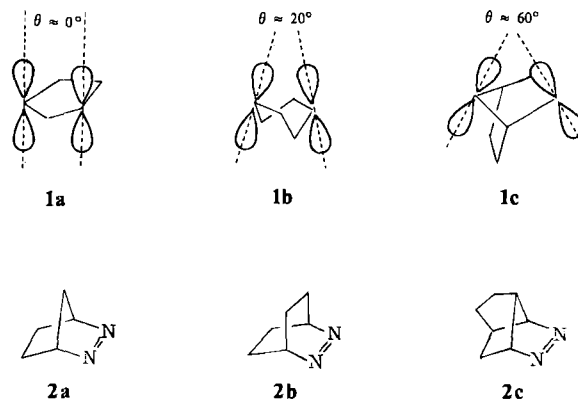


Abb. 1. Optimale orthogonale (a) und ungünstige parallele (b) Anordnung der Radikalorbitalachsen und der Drehimpulsachse für Spinumkehr in Triplett-diradikalen.

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 Laserphotolyse (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 Abfangprodukt (Peroxide) und Cyclisierungsprodukt (Kohlenwasserstoffe) konnten via Stern-Volmer-Auftragung die Lebensdauern ermittelt werden^[3].

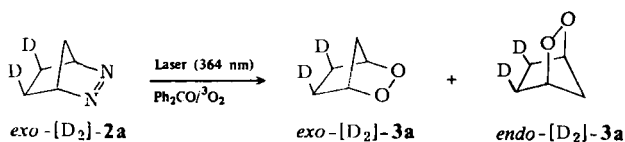
Während 1,3-Cyclopentandiyl **1a** leicht mit Sauerstoff abfangbar ist^[4] und eine quantitative Auswertung der Reaktion in CCl_4 bei 8°C eine Lebensdauer $\tau_T = 900 \pm 40$ ns ergibt^[3], kann 1,4-Cyclohexandiyl **1b** lediglich durch Abfangen mit Sauerstoff nachgewiesen werden^[5]. Die Per-

[*] 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.

oxidmengen sind zu gering, um die sauerstoffabhängige Produktverteilung zuverlässig zu bestimmen. Aus diesem Befund läßt sich schließen, daß die Triplettlebensdauer von **1b** sehr kurz ist (schätzungsweise 0.1–1.0 ns)^[5]. Jeglicher Versuch, bei 2,7-Bicyclo[2.2.1]heptandiyl **1c** auch nur Spuren von Peroxiden durch Abfangen mit Sauerstoff nachzuweisen, schlug fehl. Sogar der sehr empfindliche KI/HOAc-Test (Nachweisgrenze ca. 0.01%) zeigt kein Peroxid im konzentrierten Photolysat an. Das Triplett-diradikal **1c** ist anscheinend zu kurzlebig, um durch bimolekulare Reaktionen wie Abfangen mit Sauerstoff erfaßt zu werden. Entsprechend muß die Lebensdauer dieses Triplett-diradikals kürzer als 0.1 ns sein.



Mit sterischen oder energetischen Faktoren sind die Reihenfolge der Lebensdauern ($\tau_T(\mathbf{1a}) > \tau_T(\mathbf{1b}) > \tau_T(\mathbf{1c})$) und deren große Unterschiede (Faktor 10^4) nicht zu erklären. Dies gelingt erst, wenn man die Anordnung der Radikalorbitale berücksichtigt. In Einklang mit dieser Erklärung ist das Ergebnis der Photolyse der deuterierten Verbindung *exo*-[D₂]-**2a**. Die isomeren Peroxide **3a** werden im Verhältnis 1:1 gebildet (D-NMR)^[6]. Das Triplett-1,3-Cyclopentandiyl **1a** muß deshalb während der Sauerstoffabfangreaktion im zeitlichen Mittel planar vorliegen, womit die parallele Anordnung der Radikalorbitale ($\theta \approx 0^\circ$) vorgeschrieben ist; damit wird die lange Lebensdauer von **1a** aufgrund der ungünstigen Spinumkehr (Abb. 1b) verständlich. Dagegen ist im Triplett-diradikal **1c** durch das starre Bicyclo[2.2.1]heptangerüst die Anordnung der Radikalorbitale ($\theta \approx 60^\circ$) für schnelle Spinumkehr fast optimal (Abb. 1a). Für 1,4-Cyclohexandiyl **1b** wird eine „Twist-Boot“-Konformation angenommen^[5], bei der die Radikalorbitalachsen in einem Winkel von ca. 20° zueinander stehen. Erwartungsgemäß liegt die Lebensdauer des Triplett-diradikals **1b** zwischen denen der beiden Extremfälle **1a** und **1c**, wie das gelungene aber nicht quantifizierbare Abfangen mit Sauerstoff bezeugt.

Alle Befunde sprechen dafür, daß die sehr unterschiedlichen Lebensdauern (Faktor 10^4) der Triplett-diradikale **1a**–**1c** auf konformative Einflüsse auf die Spinumkehr zurückzuführen sind. Somit konnte erstmals diese theoretische Voraussage^[2] experimentell bestätigt werden^[7].

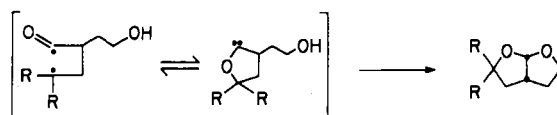
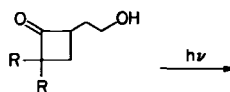
Eingegangen am 5. August 1985 [Z 1417]

- [1] a) R. M. Wilson in A. Padwa (Hrsg.): *Organic Photochemistry*, Vol. 7, Marcel Dekker, New York 1985, S. 339; b) R. A. Caldwell, *Pure Appl. Chem.* 56 (1984) 1167; c) J. Wirz, *ibid.* 56 (1984) 1289; d) J. C. Scaiano, *Acc. Chem. Res.* 15 (1982) 252.
 [2] L. Salem, C. Rowland, *Angew. Chem.* 84 (1972) 86; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 92.
 [3] Die mechanistischen und experimentellen Details dieser neuen Methode zur Bestimmung der Lebensdauern von Triplett-diradikalen durch Abfangen mit Sauerstoff sind beschrieben: W. Adam, K. Hannemann, R. M. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985), im Druck.
 [4] R. M. Wilson, F. Geiser, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 2225.
 [5] W. Adam, K. Hannemann, R. M. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 7646.
 [6] K. Hannemann, *Dissertation*, Universität Würzburg 1984.
 [7] N. J. Turro, W. R. Cherry, M. F. Mirbach, M. J. Mirbach (*J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 7388) erklärten die sehr rasche Spinumkehr im Tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptandiyl bei der triplettensensibilisierten Photocycloaddition von Norbornadien zu Quadricyclan mit der Salem-Regel [2].

Bicyclische Acetale via Oxacarbene**

Von Michael Pirrung*

Die photochemische Ringerweiterung von Cyclobutanonen zu 2-Tetrahydrofuranylidinen wurde mechanistisch intensiv untersucht^[1], synthetische Anwendungen dieser Reaktion sind jedoch rar. Es wird meist angenommen, daß sich nach der primären α -Spaltung ein Gleichgewicht zwischen einem Acylalkyl-Singulett-diradikal und einem Oxacarbon einstellt, doch wurde auch ein konzentrierter Mechanismus vorgeschlagen^[2]. Endprodukte der Reaktion können dann entweder über das Diradikal oder das Carben entstanden sein. Hier wird nun über intramolekulare Abfangreaktion von photochemisch erzeugten Oxacarbonen zu bicyclischen Acetalen berichtet.



Die Edukte **1** (3:1-Diastereomergemisch) und **3** wurden auf dem von Ikeda et al. beschriebenen Weg^[3] synthetisiert; für **5** und **7** wurde dieser etwas abgewandelt, um von 2-Hydroxy-3-methylcyclopentenon ausgehen zu können^[4]. Am 4-Hydroxyethylcyclobutanon **1** wurde die Methode erprobt; es war nicht vorherzusehen, welche der beiden zur Vierringcarbonylgruppe benachbarten Bindungen („ α -Bindungen“) gespalten wird, da die beiden entstehenden Diradikale etwa gleich stabil sein sollten. Bei Bestrahlung wurde **1** innerhalb von zwei Stunden vollständig zu **2** umgesetzt (0.02 M in CH₂Cl₂, 450W-Hanovia-Lampe, Pyrexfilter). Laut ¹H-NMR-Spektrum entstanden zwei Isomere im Verhältnis 3:1, die sich säulenchromatographisch trennen ließen (EtOAc/Hexangemisch 1:1); die Strukturzuordnung gelang anhand der ¹H-NMR- und MS-Daten sowie durch deren Vergleich mit denen von Ajuga-reptansin^[5], wobei das Hauptisomer in seinen spektroskopischen Daten dem Diterpen gleicht. In Ether verläuft die Reaktion nur sehr langsam. Wie wichtig die intramolekulare Abfangreaktion ist, zeigte die Bestrahlung des Acetats von **1** in Methanol: Für vollständigen Umsatz benötigte man 24 h, und es entstanden mindestens fünf Produkte (¹H-NMR). Aber auch **1** reagierte in Methanol nur langsam, wobei neben **2** ein kompliziertes Gemisch von Methylacetalen gebildet wurde. Diese Befunde deuten darauf hin, daß in **1** eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung, die auch IR-spektroskopisch nachweisbar ist^[6], den Reaktionsverlauf steuert. Die Ausbeute betrug bei Raumtemperatur nur 30%, bei -60°C jedoch ca. 50%; dies ist in Einklang mit den Ergebnissen von Miller et al.^[7], daß bei 1,4-Acylalkyl-Diradikalen höhere Temperaturen die β -Spaltung begünstigen.

Bei **3** und **5** ist eine der beiden möglichen α -Spaltungen bevorzugt, und bei Bestrahlung bei Raumtemperatur entstehen **4** bzw. **6** in 45 bzw. 70% Ausbeute. Der Bicyclus **4**

* Prof. Dr. M. Pirrung
 Department of Chemistry, Stanford University
 Stanford, CA 94305 (USA)

** Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (USA) unterstützt.