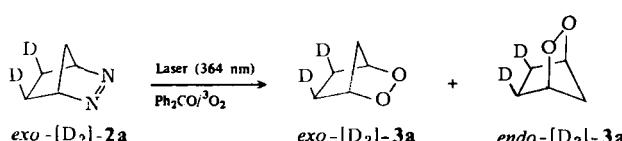


oxidmengen sind zu gering, um die sauerstoffabhängige Produktverteilung zuverlässig zu bestimmen. Aus diesem Befund läßt sich schließen, daß die Triplettelebensdauer von **1b** sehr kurz ist (schätzungsweise 0.1–1.0 ns)^[5]. Jeglicher Versuch, bei 2,7-Bicyclo[2.2.1]heptandiy **1c** auch nur Spuren von Peroxiden durch Auffangen mit Sauerstoff nachzuweisen, schlug fehl. Sogar der sehr empfindliche KI/HOAc-Test (Nachweisgrenze ca. 0.01%) zeigt kein Peroxid im konzentrierten Photolysat an. Das Triplettdiradikal **1c** ist anscheinend zu kurzlebig, um durch bimolekulare Reaktionen wie Auffangen mit Sauerstoff erfaßt zu werden. Entsprechend muß die Lebensdauer dieses Triplettdiradikals 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 Triplet-1,3-Cyclopentandiy **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 Triplettdiradikal **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-Cyclohexandiy **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 Triplettdiradikals **1b** zwischen denen der beiden Extremfälle **1a** und **1c**, wie das gelungene aber nicht quantifizierbare Auffangen mit Sauerstoff bezeugt.

Alle Befunde sprechen dafür, daß die sehr unterschiedlichen Lebensdauern (Faktor 10^4) der Triplettdiradikale **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 Triplettdiradikalen durch Auffangen 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.

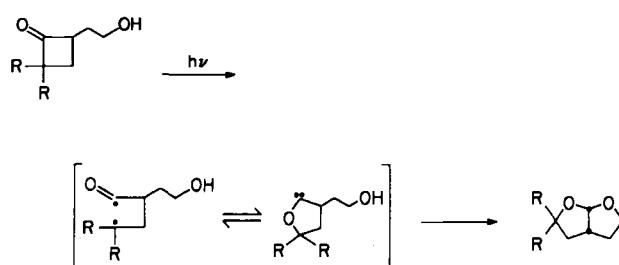
[6] K. Hannemann, *Dissertation*, Universität Würzburg 1984.

[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}]heptandiy bei der tripletsensibilisierten Photocycloaddition von Norbornadien zu Quadricyclan mit der Salem-Regel [2].

Bicyclische Acetale via Oxacarbene**

Von Michael Pirrung*

Die photochemische Ringerweiterung von Cyclobutanen zu 2-Tetrahydrofuranylidenen 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-Singuletdiradikal und einem Oxacarben einstellt, doch wurde auch ein konzertierter Mechanismus vorgeschlagen^[2]. Endprodukte der Reaktion können dann entweder über das Diradikal oder das Carben entstanden sein. Hier wird nun über intramolekulare Auffangreaktion von photochemisch erzeugten Oxacarbenen zu bicyclischen Acetalen berichtet.



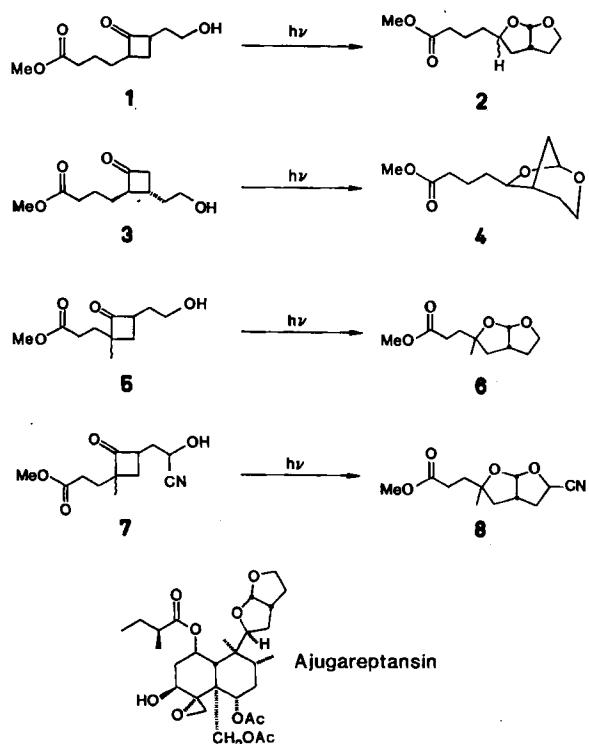
Die Edukte **1** (3 : 1-Diastereomerengemisch) und **3** wurden auf dem von *Ikeda* et al. beschriebenen Weg^[3] synthetisiert; für **5** und **7** wurde dieser etwas abgewandelt, um von 2-Hydroxy-3-methylcyclopentenon ausgehen zu können^[4]. Am 4-Hydroxyethylcyclobutanon **1** wurde die Methode erprobt; 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 CH_2Cl_2 , 450W-Hanovia-Lampe, Pyrexfilter). Laut ¹H-NMR-Spektrum entstanden zwei Isomere im Verhältnis 3:1, die sich säulenchromatographisch trennen ließen (EtOAc/Hexan gemisch 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 Auffangreaktion 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.



enthält das Homothromboxan-Gerüst^[8]. Um einen Zugang zu den höher oxidierten Ringsystemen der Aflatoxine^[9] und Caryoptine^[10] zu eröffnen, synthetisierten wir aus 5 das Cyanhydrin 7; dessen Bestrahlung führte in 51% Ausbeute zu einem Gemisch von Cyaniden wie 8.

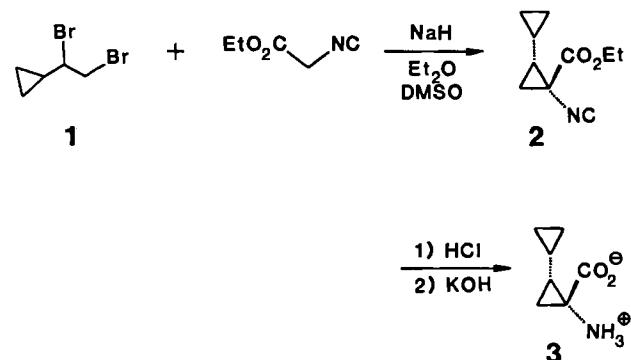
Eingegangen am 5. August 1985 [Z 1418]

- [1] D. Morton, N. Turro, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 3947; *Adv. Photochem.* 9 (1974) 197.
- [2] W. D. Stohrer, G. Wiech, G. Quinkert, *Angew. Chem.* 86 (1974) 200; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 200 und drei dort direkt vorangegangene Zuschriften.
- [3] M. Ikeda, M. Takahashi, T. Uchino, K. Ohno, Y. Tamura, M. Kido, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 4241. Die Herstellung von 1 nach dem Verfahren von Ikeda et al. erfordert als letzten Schritt die Methanolysen eines tricyclischen Lactons. Unter den Reaktionsbedingungen epimerisiert jedoch das *trans*-2,4-disubstituierte Cyclobutanon (von Versuch zu Versuch unterschiedlich stark). Folgende Variante hat sich besser bewährt: Hydrolyse mit einem Äquivalent NaOH in THF und Methylierung mit CH_2N_2 .
- [4] Umsetzung des Enons mit 3-Buten-1-ol (*p*-TsOH, Benzol, Rückfluß, 67%; Produkt-Kp = 70°C/0.5 Torr), gefolgt von einer intramolekularen [2+2]-Photocycloaddition (Aceton, 450W-Hanovialampe, Pyrex, 16 h, 92%) ergab ausschließlich den gewünschten Tricyclus. Baeyer-Villiger-Oxidation (*m*-Chlorperbenzoësäure, CH_2Cl_2 , Raumtemperatur, 83% nach Chromatographie) und Methanolysen (oder Hydrolyse und Methylierung) führten zu 5 (93%). Oxidation mit Pyridiniumdichromat (2 Äquiv., CH_2Cl_2 , Aufarbeitung mit 2 Äquiv. NEt_3 ; 54%) und Umsetzung mit KCN/AcOH lieferten 7 in quantitativer Ausbeute. – Alle neuen Verbindungen ergaben passende NMR-, IR- und massenspektroskopische Daten.
- [5] F. Camps, J. Coll, A. Cortel, A. Messeguer, *Tetrahedron Lett.* 1979, 1709.
- [6] Die $\pi^* \leftarrow n$ -Bande im UV-Spektrum von 1 zeigt keine signifikante Solvensabhängigkeit.
- [7] R. D. Miller, P. Göltz, J. Janssen, J. Lemmens, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 7277.
- [8] T. K. Schaaf, D. L. Bussolotti, M. J. Parry, E. J. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 6502.
- [9] J. Heathcote, J. Hibbert: *Aflatoxins: Chemical and Biological Aspects*. Elsivier, Oxford 1978.
- [10] P. Zanno, I. Miura, K. Nakanishi, D. Eider, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 1975; S. Hosozawa, N. Kato, K. Munakata, *Phytochemistry* 13 (1974) 308; N. Kato, M. Shibayama, K. Munakata, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1973, 712.

Cyclopropylsubstituierte Aminocyclopropancarbonsäure (Cyclopropyl-ACC) – eine Studie zum Mechanismus der Ethylen-Biosynthese**

Von Michael C. Pirrung* und Gerard M. McGeehan

Wir berichten hier über eine Synthese von 1-Amino-2-cyclopropylcyclopropancarbonsäure (Cyclopropyl-ACC) 3 sowie über deren Verwendung bei der Untersuchung des Mechanismus der Ethylen-Biosynthese in Pflanzen. Bei der Synthese von ACC-Derivaten hat sich die Umsetzung von 1,2-Dibromiden mit Isocyanessigsäureethylester nach Schöllkopf et al.^[11] bewährt^[2]. So reagiert auch 1',2'-Dibromethylcyclopropan 1^[3] mit Isocyanethylacetat in Gegenwart von NaH in Ether/Dimethylsulfoxid (DMSO) zum Bicycliclopropyl-Derivat 2 in 20–27% Ausbeute. Nach zweistufiger Hydrolyse und Ionenaustausch-Chromatographie wird Cyclopropyl-ACC 3^[4] in 85–95% Ausbeute als Isomergemisch (> 7:1) erhalten. Die Formel zeigt das Hauptisomer, dessen Struktur durch einen Vergleich des ^{13}C -NMR-Spektrums mit dem von Methyl-ACC geklärt wurde; auch die Bioassay-Befunde sind damit in Einklang.



Yang et al. fanden, daß in Alkyl-ACC-Derivaten die Alkyl- und die Carboxygruppe *trans*-ständig angeordnet sein müssen, wenn diese Verbindungen von pflanzlichem Gewebe metabolisiert werden sollen^[5]. *trans*-Methyl-ACC ist ein guter Inhibitor der Ethylen-Biosynthese ($K_1 = 0.5 \text{ mM}$) und wird von Mungobohnen-Hypokotylsegmenten zu Propylen umgesetzt^[2]. Eine Dixon-Analyse der Inhibition der Ethylen-Biosynthese in Mungobohnen durch Cyclopropyl-ACC 3 ergab einen K_1 -Wert von 1.5 mM ^[6]. Die im Vergleich zur Methyl- größere Cyclopropylgruppe erschwert bei 3 dessen Annäherung an das aktive Zentrum.

Aufgrund des früher vorgeschlagenen Mechanismus der Ethylen-Biosynthese^[7] erwarteten wir, daß in den ersten Schritten der Metabolisierung von 3 in Pflanzen via 4 das (substituierte) Cyclopropylmethyl-Radikal 5 entsteht; diese Spezies sollte in einer zweiten Ringöffnung weiterreagieren. Von Apfelfruchtfleisch wird aus 3 langsam 1,4-Pentadien 10 freigesetzt (durch GC/MS identifiziert). Mit NaOCl , das ACC in einer konzertierten Reaktion in Ethylen umwandelt^[8], reagiert 3 nur zu Vinylcyclopropan.

Da 3 zwar ein guter Inhibitor der Ethylen-Biosynthese ist, 1,4-Pentadien 10 aber nur langsam entsteht, schien es wahrscheinlich, daß eine der Radikalzwischenstufen auch

[*] Prof. Dr. M. C. Pirrung, Dipl.-Chem. G. M. McGeehan
Department of Chemistry, Stanford University
Stanford, CA 94305 (USA)

[**] Ethylen-Biosynthese, 4. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom US-Israel Binational Agricultural Research and Development Fund unterstützt. – 3. Mitteilung: M. C. Pirrung, *Bioorg. Chem.* 13 (1985) 219.