

Zur Stereochemie der Norcaradien-Norcaradien-Umlagerung, III¹⁾

Die photochemische Umlagerung optisch aktiver [Norcaradien \rightleftharpoons Cycloheptatrien]-Derivate

Frank-Gerrit Klärner* und Salih Yaslak

Abteilung für Chemie der Universität Bochum,
Postfach 102 148, D-4630 Bochum 1

Eingegangen am 11. Oktober 1978

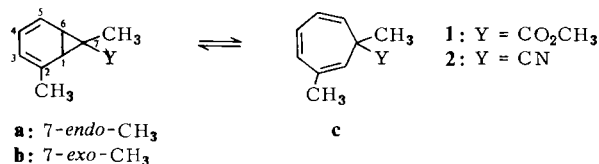
Der stereochemische Verlauf der mit Benzophenon sensibilisierten, photochemischen Norcaradien-Norcaradien-Umlagerung wird am Beispiel der optisch aktiven Systeme 2,7-Dimethyl-[norcaradien \rightleftharpoons cycloheptatrien]-7-carbonsäure-methylester (**1**) und -7-carbonitril (**2**) untersucht. In beiden Systemen erfolgt die Umlagerung ähnlich wie die entsprechende thermische Umlagerung mit hoher Stereoselektivität (**1** $\geq 92\%$ und **2** $\geq 76\%$) unter Inversion am wandernden Kohlenstoff C-7. Im Nitril **2** wird außerdem eine mit der Umlagerung konkurrierende Racemisierung des Ausgangsmaterials beobachtet, die auf eine Epimerisierung an C-7 zurückgeführt wird. Zur Erklärung der Ergebnisse werden stereoselektive, diradikalische Prozesse aus Triplettzuständen postuliert.

Stereochemistry of the Norcaradiene-Norcaradiene Rearrangement, III¹⁾

The Photochemical Rearrangement of Optically Active [Norcaradiene \rightleftharpoons Cycloheptatriene] Derivatives

The stereochemical course of the photochemical norcaradiene-norcaradiene rearrangement benzophenone-sensitized is studied for the optically active systems methyl-2,7-dimethyl[norcaradiene \rightleftharpoons cycloheptatriene]-7-carboxylate (**1**) and 2,7-dimethyl[norcaradiene \rightleftharpoons cycloheptatriene]-7-carbonitrile (**2**). In both systems the rearrangement is highly stereoselective (**1** $\geq 92\%$, and **2** $\geq 76\%$) and proceeds with inversion at the migrating carbon C-7 similar to the corresponding thermal rearrangement. In nitrile **2** an additional racemization of the starting material due to an epimerization of C-7 competes with the rearrangement. Stereoselective diradical processes of triplet states are postulated to explain these results.

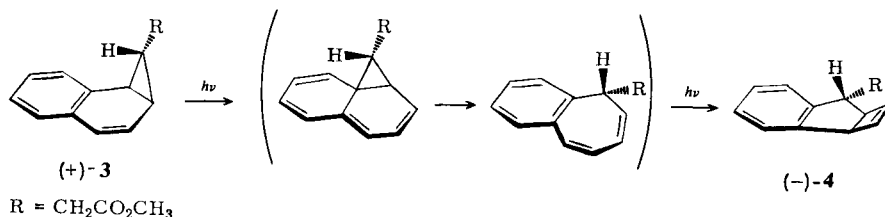
Am Beispiel der optisch aktiven Derivate **1** und **2** konnten wir die Stereochemie der thermischen Norcaradien-Norcaradien-Umlagerung aufklären¹⁾. Heute berichten wir über die entsprechende photochemische Umlagerung von **1** und **2**²⁾.



Photochemisch induzierte Norcaradien-Norcaradien-Umlagerungen sind mehrfach in der Literatur beschrieben worden, allerdings nur für solche Systeme, bei denen das valenztautomere Norcaradien-Cycloheptatrien-Gleichgewicht auf der Norcaradienseite liegt. Beispiele hierfür sind die Umlagerungen des

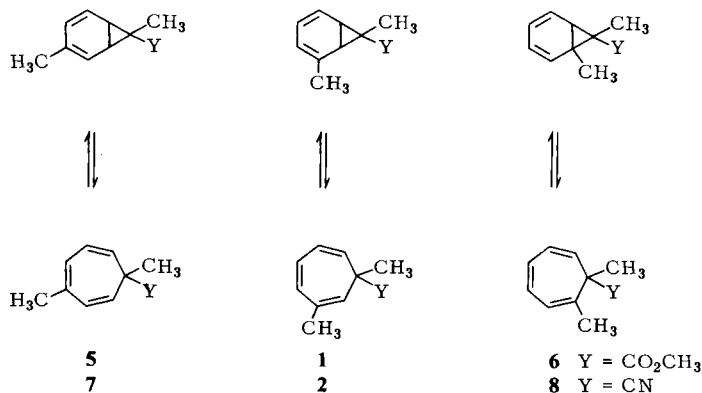
7,7-Dimethyl-2,5-diphenylnorcaradiens³⁾ sowie verschiedener 3,4-Diazanorcaradien-⁴⁾ und Benzonorcaradien-Derivate⁵⁾. Der stereochemische Verlauf der photochemischen Umlagerung wurde bisher nur mit dem optisch aktiven Benzonorcaradien (+)-**3** überprüft. Die direkte Photolyse von (+)-**3** führt neben anderen Produkten zu optisch aktivem (–)-**4**. Aus der absoluten Konfigurationszuordnung von (+)-**3** und (–)-**4** gelangten Kato et al.^{5b)} zu dem Schluß, daß die im 1. Schritt zur Erklärung des Produktes **4** formulierte Norcaradien-Norcaradien-Umlagerung unter Inversion am wandernden Kohlenstoff abläuft (Schema 1). Die Autoren interpretieren ihr Ergebnis im Sinne eines durch die Orbitalsymmetrie kontrollierten Prozesses⁶⁾.

Schema 1



Die Norcaradien-Norcaradien-Umlagerung: Photolyse der *racem.* Ester **1** und **6** sowie der Nitrile **2** und **8**

In den oben beschriebenen Beispielen wurde die Norcaradien-Norcaradien-Umlagerung jeweils bei direkter Photolyse beobachtet. Zimmerman und Eberbach^{4a)} stellten bei der Umlagerung des 7,7-Dimethyl-2,5-diphenyl-3,4-diazanorcaradiens fest, daß offensichtlich nur der angeregte Singulett- und nicht der Triplettzustand reaktiv ist⁷⁾. Wir haben daher zunächst die direkte Photolyse von *racem.*-**1** und **2** untersucht. Die Photolyse von **1** führt unter den in Tab. 1 angegebenen Bedingungen bei kleinen Umsätzen ($\leq 10\%$) hauptsächlich zu den Produkten der Norcaradien-Norcaradien-Umlagerung **5** (2%) und **6** (4%) sowie zu Toluol (4%). Bei größeren Umsätzen nimmt schnell die Zahl von unerwünschten Nebenprodukten zu, so daß man komplexe Produktgemische erhält, die nicht weiteruntersucht wurden. Bei der Photolyse des Nitrils **2** ist die Norcaradien-Norcaradien-Umlagerung auch bei kleinen Umsätzen schon von vielen Nebenreaktionen begleitet. Bei ca. 35proz. Umsatz haben sich die Produkte **7** und **8** nur zu je ca. 2% gebildet. Das Hauptprodukt ist Toluol (ca. 15%) neben



mindestens acht weiteren nicht identifizierten Produkten. Die Konstitutionszuordnung von **5**, **6**, **7**, **8** und Toluol erfolgte gaschromatographisch durch Vergleich mit authentischen Proben. Toluol könnte durch photochemisch induzierte Abspaltung des (Methoxycarbonyl)methyl- bzw. Cyanmethylcarbens aus **1** und **2** oder aus deren Umlagerungsprodukten **5**, **6** und **7**, **8** entstanden sein. Eine analoge Reaktion hat Ciganek^{5a)} bei der Photolyse des Norcaradien-7,7-dicarbonitrils beobachtet. In diesem Fall wurde das entstandene Dicyancarben durch seine C–H-Insertion in Cyclohexan und 2,3-Dimethylbutan nachgewiesen. Wir haben keinen Versuch unternommen, einen ähnlichen Nachweis für die von uns beobachteten Fälle zu erbringen.

Nach diesen wenig ermutigenden Ergebnissen der direkten Photolyse haben wir uns der sensibilisierten Photolyse von **1** und **2** zugewendet. Die mit 2 Moläquivv. Benzophenon sensibilisierte Photolyse von **1** unter den in Tab. 1 angegebenen Bedingungen führt bei Umsätzen bis zu etwa 60% nur zu den Produkten **5** und **6**. Mit der sensibilisierten Bestrahlung von **6** unter den gleichen Bedingungen konnte die Reversibilität der Umlagerung von **6** in **1** nachgewiesen werden. Bei längeren Photolysezeiten gelangt man zu dem in beiden Fällen annähernd gleichen photostationären Verhältnis von **1**, **5** und **6** (experimenteller Teil, Tab. 4). Allerdings beobachtet man dann auch bei den sensibilisierten Photolysen die Bildung von nicht identifizierten Nebenprodukten, so daß die Gesamtmenge von **1**, **5** und **6** mit der Photolysedauer abnimmt. In Tab. 1 sind die Ergebnisse der sensibilisierten Photolyse von **1** und **6** zusammengefaßt und dem Ergebnis der direkten Bestrahlung von **1** unter den gleichen Bedingungen (gleiche Konzentration von **1**, dieselbe Strahlungsquelle und dasselbe Photolysegefäß) gegenübergestellt. Bei der direkten Photolyse von **6** beobachtet man dagegen nicht die Produkte der Norcaradien-Norcaradien-Umlagerung **1** und **5**, sondern bei kleinen Umsätzen hauptsächlich vier neue Produkte (GC [%] : 2 : 9 : 6 : 9)⁸⁾. Das unterschiedliche Verhalten von **1** und **6** bei den direkten und sensibilisierten Photolysen erlaubt den Rückschluß, daß die bei der sensibilisierten Photolyse wechselseitige Umlagerung $5 \rightleftharpoons 1 \rightleftharpoons 6$ jeweils aus dem angeregten Triplettzustand erfolgt, während bei der direkten Photolyse die angeregten Singulettzustände für die Umlagerung von **1** verantwortlich sein dürften. Bei den ebenfalls mit Benzophenon sensibilisierten Photolysen der Nitrile **2** und **8** beobachtet man analog zu den Ethern **1** und **6** die wechselseitige Umlagerung $7 \rightleftharpoons 2 \rightleftharpoons 8$.

Tab. 1. Photolyse von **1** und **6** (Hg-Hochdruckbrenner: Philips HPK 125, Konzentration: 0.3proz. in n-Hexan, Pyrexfilter, 0°C)

	Startmaterial: 1 direkt, 10 min	Produktverhältnis [%] Startmaterial: 1 sens mit Ph ₂ CO, 10 min	Startmaterial: 6 sens mit Ph ₂ CO, 10 min
1	90	33	16
5	2	44	11
6	4	23	73

Die Stereochemie der Norcaradien-Norcaradien-Umlagerung. Photolyse von optisch aktivem (+)-**1** und (+)-**2**

Die mit Benzophenon sensibilisierte Photolyse von optisch aktivem (+)-**1** führt zu den optisch aktiven Produkten (+)-**5** und (+)-**6**. Die optische Reinheit der mit Hilfe der Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) getrennten Umlagerungsprodukte (+)-**1**, (+)-**5**

und (+)-**6** läßt sich, wie schon berichtet ¹⁾, ¹H-NMR-spektroskopisch in Gegenwart eines chiralen Verschiebungsreagenzes ⁹⁾ ermitteln. In Tab. 2 sind die für die Photolyse von (+)-**1** erhaltenen Ergebnisse – Verteilung und optische Ausbeuten der Produkte – zusammengefaßt und den schon beschriebenen Ergebnissen der thermischen Umlagerung ¹⁾ von (+)-**1** gegenübergestellt. Dem Resultat, daß bei Thermolyse und Photolyse von (+)-**1** bevorzugt jeweils dasselbe Enantiomere von **5** und **6** entsteht, kann man entnehmen, daß die Norcaradien-Norcaradien-Umlagerung bei thermischer und photochemischer Anregung den gleichen stereochemischen Verlauf nimmt, der durch die stereochemische Analyse der thermischen Umlagerung als Inversionsprozeß festgelegt ist ¹⁾.

Tab. 2. Vergleich der Photolyse und Thermolyse von (+)-**1** ^{*)}

	Photolyse von (+)- 1 (o.R. ₀ = 79%) sens mit Ph ₂ CO [%]			Thermolyse von (+)- 1 (o.R. ₀ = 53%) 290 °C, Strömungssystem [%]		
	Produktverteilung	o.R.	o.A.	Produktverteilung	o.R.	o.A.
(+)- 1	56	74	94	63	52	98
(+)- 5	32	45	56	24	28	53
(+)- 6	12	66	84	6	50	94

^{*)} o.R. = opt. Reinheit in %. – $\text{o.A.} = \frac{\text{o.R.}}{\text{o.R.}_0} \cdot 100 = \text{opt. Ausbeute in \%}$.

Tab. 3. Vergleich der Photolyse und Thermolyse von (+)-**2**

	Photolyse von (+)- 2 (o.R. ₀ ≥ 98%), sens. mit Ph ₂ CO [%]						Thermolyse von (+)- 2 [%] (o.R. ₀ ≥ 98%) 340 °C, Strömungssystem					
	Produktverteilung	o.R.	o.A.	Produktverteilung	o.R.	o.A.	Produktverteilung	o.R.	o.A.	Produktverteilung	o.R.	o.A.
(+)- 2	92	88	90	87	71	72	54	37	38	84	96	98
(+)- 7	6	18	18	9	18	18	36	4	4	5	74	76
(-)- 8	2	51	52	4	36	37	10	21	21	5	81	83

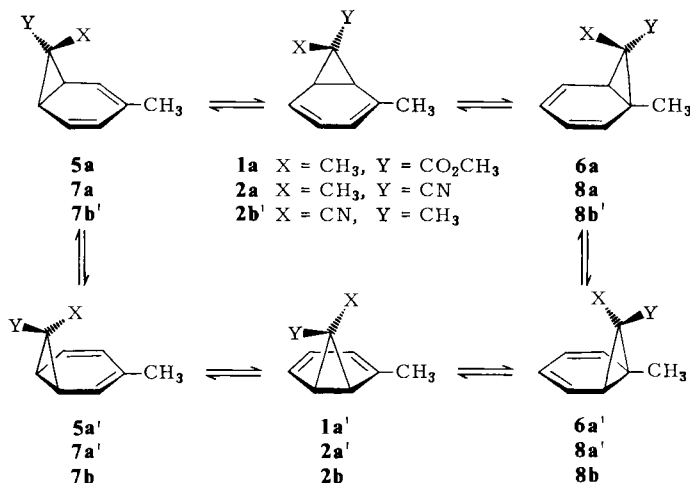
Bei der mit Benzophenon sensibilisierten Photolyse des optisch aktiven Nitrils (+)-**2** gelangt man zu ähnlichen Ergebnissen. Die mit Hilfe der HPLC getrennten optisch aktiven Photolyseprodukte (+)-**2**, (+)-**7** und (-)-**8** werden in die Ester (-)-**1** und (-)-**5** bzw. in das optisch aktive 1,7-Dimethyl-1,3,5-cycloheptatrien-7-carboxamid (**8**, CONH₂ statt CN) übergeführt ¹⁾. Die optische Reinheit wird auf diesen Stufen jeweils wieder ¹H-NMR-spektroskopisch ermittelt. In Tab. 3 sind die Resultate für die photochemische und thermische Umlagerung von (+)-**2** einander gegenübergestellt. Daraus geht hervor, daß auch in diesem Fall der stereochemische Verlauf der photochemischen gleich dem der thermischen Umlagerung ist.

Diskussion der Ergebnisse

Die im letzten Abschnitt vorgestellten stereochemischen Untersuchungen zeigen, daß in den Systemen (+)-**1** und (+)-**2** die photochemische ebenso wie thermische Norcaradien-Norcaradien-Umlagerung bevorzugt unter Inversion am wandernden Kohlenstoff C-7 erfolgt.

Dem Vergleich der optischen Ausbeuten in Tab. 2 kann man entnehmen, daß im Falle des Esters (+)-**1** die Stereoselektivität der photochemischen ähnlich hoch wie die der thermischen Umlagerung ist. Dagegen findet man bei der Photolyse des Nitrils (+)-**2** (Tab. 3) auch bei kleinen Umsätzen geringere optische Ausbeuten für die Produkte (+)-**7** und (–)-**8** und eine beträchtliche Racemisierung des Ausgangsmaterials (+)-**2**. Einerseits wird eine Racemisierung der Produkte **1**, **5** und **6** bzw. **2**, **7** und **8** bei vollständiger Wanderung von C-7 mit Inversion entlang der Peripherie des Sechsrings gemäß dem Schema 2 erwartet. Andererseits kann die Racemisierung der Produkte auch durch einen unspezifischen Verlauf der Umlagerung und/oder durch eine Epimerisierung an C-7 im Ausgangsmaterial gemäß Schema 3 verursacht werden. Eine vollständige Analyse der optischen Ausbeuten ist daher ohne Kenntnis der experimentell nicht ohne weiteres zugänglichen relativen Geschwindigkeitskonstanten der im Schema 2 aufgeführten Isomerisierungs- und Racemisierungsschritte nicht möglich. Es kann daher hier lediglich der Versuch unternommen werden, eine qualitative Interpretation der Ergebnisse zu geben.

Schema 2: Inversion an C-7

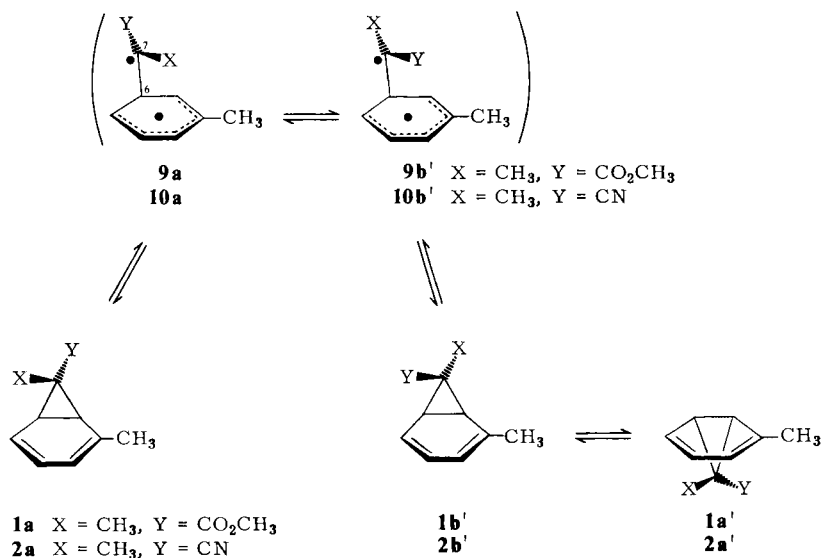


Bei der Annahme, daß die gleichartigen Reaktionsschritte **1a** → **5a** und **1a** → **6a** bzw. **2a, b** → **7a, b** und **2a, b** → **8a, b** mit gleicher Stereoselektivität ablaufen, kann man die unterschiedlichen optischen Ausbeuten der Produkte (+)-**5**, (+)-**6** (Tab. 2) und (+)-**7**, (–)-**8** (Tab. 3) sicherlich auf die jeweils eine Racemisierung bewirkenden Folgereaktionen dieser Produkte zurückführen. Aus den optischen Ausbeuten von (+)-**6** (o. A. = 84%) und (–)-**8** (o. A. = 52%) läßt sich dann für den Inversionsprozeß ein Mindestwert der Stereoselektivität von ≥92% bei den Estern und ≥76% bei den Nitrilen ableiten.

Während bei der Photolyse des Esters (+)-**1** nach 44proz. Umsatz das zurückgewonnene (+)-**1** noch 94% der ursprünglichen optischen Reinheit besitzt, findet man bei der Bestrahlung des Nitrils (+)-**2** unter gleichen Bedingungen mit wachsendem Umsatz eine rasche Abnahme seiner optischen Reinheit (Umsatz: 8, 13 und 46%, o. A.: 90, 72 und 38%). Die beobachtete Racemisierung von (+)-**2** ist sicherlich nicht nur auf die für den Inversionsprozeß erwartete

Bildung des Enantiomeren (–)-**2** gemäß Schema 2 zurückzuführen, die über drei konsekutive Schritte erfolgen muß und bei kleinen Umsätzen bedeutungslos sein sollte. Entgegen den Ergebnissen für die thermische und photochemische Umlagerung von (+)-**1** und für die thermische von (+)-**2** ist daher die photochemische Umlagerung von (+)-**2** offensichtlich von einer Epimerisierung an C-7 im Ausgangsmaterial gemäß Schema 3 begleitet, die nach *exo-endo*-Äquilibrierung – via Norcaradien-Cycloheptatrien-Valenzisomerisierung und Cycloheptatrien-Ringinversion¹⁰⁾ – die Bildung des Enantiomeren (–)-**2** und damit die Racemisierung bewirkt.

Schema 3



Die bei entsprechender Bestrahlung des Esters (+)-**1** ausgebliebene Racemisierung des Ausgangsmaterials läßt sich vielleicht mit der unterschiedlichen Thermodynamik des valenztautomeren Norcaradien-Cycloheptatrien-Gleichgewichts¹⁰⁾ in **1** und **2** erklären. Während sich im Nitril **2** nach Tieftemperatur-¹H-NMR-Untersuchungen beide diastereomeren Norcaradiene **2a** und **2b** mit dem Cycloheptatrien **2c** im schnellen Gleichgewicht befinden, konnte im Gleichgewicht des Esters **1** ausschließlich das Norcaradien **1a** mit der Esterfunktion in *exo*-Position nachgewiesen werden. Überträgt man diese Ergebnisse auf die angeregten Zustände, dann wird im Falle des Esters der Ringschluß des Diradikals **9a** zum Ausgangsnorcaradien **1a** sicherlich energetisch günstiger als der von **9b'** zu dem Epimeren **1b'** sein. Eine Racemisierung des Esters (+)-**1** dürfte daher auf diesem Weg unterbleiben. Beim Nitril **2**, bei dem die Norcaradiene **2a** und **2b** vergleichbaren Energieinhalt besitzen, dürfte der Ringschluß der Diradikale **10a, b'** zu den diastereomeren Norcaradienen **2a** und **2b'** mit ähnlicher Aktivierungsenergie erfolgen und damit die beobachtete Racemisierung von (+)-**2** bewirken. Entsprechendes gilt für das im Schema 3 nicht gezeigte Norcaradien **2b** als Ausgangsmaterial.

Die im Nitril (+)-**2** konkurrierenden Reaktionen – Epimerisierung an C-7 und Norcaradien-Norcaradien-Umlagerung – legen nahe, auch für die Umlagerung ein intermediäres Diradikal vom Typ **9** bzw. **10** anzunehmen¹¹⁾. Für viele photochemische Prozesse aus dem Triplettzustand, die über intermediäre Diradikale formuliert werden, hat man jedoch einen stereounspezifischen Verlauf beobachtet¹²⁾. Es ist daher überraschend, daß die Norcaradien-Norcaradien-Umlagerung auch aus dem Triplettzustand eine beträchtliche Stereoselektivität zeigt. Während beim Ester (+)-**1** möglicherweise die unterschiedliche Thermodynamik der Diradikale **9a** und **9b'** die hier beobachtete Stereoselektivität erklären könnte, dürfte diese Interpretationsmöglichkeit beim Nitril (+)-**2** entfallen. Wenn hier der seltene Fall beobachtet wird, daß Triplett-Diradikale keine vollständige konformative Äquilibration erreichen, könnte man spekulieren, daß dafür der geringe Energieunterschied der Triplettzustände des Norcaradiens und des dazugehörigen Diradikals und die dadurch bedingte geringe Lebensdauer dieser Zustände verantwortlich ist¹³⁾.

Das Ergebnis, daß die stereoselektive Norcaradien-Norcaradien-Umlagerung sogar im Triplett-Zustand noch erfolgreich mit der Epimerisierung an C-7 konkurrieren kann, macht auch verständlich, warum bei thermischer Anregung eine solche Konkurrenz nicht beobachtet wird¹⁴⁾. In diesem Fall dürfte das intermediäre Diradikal jeweils im Singulettzustand entstehen und damit den Ringschluß zum Norcaradien-Zustand noch schneller vollziehen können.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: 60 MHz, Modell A-60D und NV 14 (Varian), 90 MHz, HFX-90 (Bruker), chem. Verschiebungen mit TMS als innerem Standard, $\tau = 10$ ppm in CCl₄. – GC-Analysen: F-22 (Perkin-Elmer), Säule A: 50-m-Dünnschicht-Stahlkapillarsäule ($\varnothing_i = 0.25$ mm), belegt mit Siliconöl DC 200, Säule B: 50-m-Dünnschicht-Stahlkapillarsäule, belegt mit fluoriertem Siliconöl FS 1269, Trägergas: Helium, Strömung: 1 ml/min, Teilungsverhältnis 1:50, quantitative Auswertung der GC-Analysen mit Minigrator (Spectra-Physics). – HPLC-Trennungen: Pumpe (Solvent delivery system) Modell 6000 A (Waters), Injektionssystem Modell U6K (Waters), UV-Detektor Modell 153 (254 nm) (Altex), Differential-Refraktometer (Waters), Säule C: 28 cm, $\varnothing_a = 3/8''$, gefüllt mit LiChrosorb Si 60 10 μ m (Merck), Strömung 7 ml/min. – Drehwinkel: Polarimeter 141 (Perkin-Elmer), Konzentration *c* in g Substanz pro ml Lösung. – Photolysen: Strahlungsquelle für alle Photolysen: Hg-Hochdruckbrenner, HPK 125 (Philips) in einem wassergekühlten Pyrex-Schacht, Gefäß: Pyrex-Ringapparatur (maximaler Inhalt 25 cm³) und Pyrex-Tauchapparatur (maximaler Inhalt 250 cm³). Alle Photolysen wurden in einer Argonatmosphäre mit argongesättigten Lösungsmitteln bei 0°C ausgeführt.

Photolyse von racem.-1: a) Eine Lösung von 15 mg (0.084 mmol) **1** in 5 ml n-Hexan wird 10 min photolysiert. Nach der GC-Analyse (Säule A, 130°C) besteht das Photolysat aus den Produkten **1** (Retentionszeit [min.]: 27.0), **5** (26.0), **6** (24.8) und Toluol (5.3) im Verhältnis 91:2:3:4. b) Die Lösung von 15 mg (0.084 mmol) **1** und 30 mg (0.165 mmol) Benzophenon in 5 ml n-Hexan wird photolysiert. In Tab. 4 ist das zeitabhängige Produktverhältnis von **1**, **5** und **6** angegeben.

Photolyse von racem.-6: a) Die Lösung von 15 mg (0.084 mmol) **6** in 5 ml n-Hexan wird 30 min photolysiert. Nach der GC-Analyse (Säule A, 130°C) besteht das Photolysat aus dem Ausgangsmaterial **6** und 4 neuen Produkten⁸⁾ im Verhältnis (Retentionszeiten [min]) **74** (**6**, 24.9) : **2** (14.0) : **9** (14.5) : **6** (30.3) : **9** (35.1). b) Die Ergebnisse der analog zu **1** ausgeführten sensibilisierten Photolyse von **6** sind in Tab. 4 angegeben.

Tab. 4. Die mit Benzophenon sensibilisierte Photolyse von **1** und **6**

Startmaterial	Zeit [min]	Produktverhältnis		
		1	5	6
1	0	100	: 0	: 0
	2	76	: 18	: 6
	5	50	: 38	: 12
	10	33	: 47	: 20
	30	27	: 41	: 32 ^{a)}
	60	27	: 41	: 32 ^{b)}
6	0	0	: 0	: 100
	2	5	: 0	: 95
	5	12	: 4	: 84
	10	16	: 11	: 73
	30	24	: 32	: 44 ^{c)}
	60	25	: 39	: 36 ^{d)}

Nebenprodukte: ^{a)} 13%. — ^{b)} 19%. — ^{c)} 11%. — ^{d)} 36%.

Photolyse von racem.-2: a) Die Lösung von 125 mg (0.86 mmol) **2** in 25 ml n-Hexan wird 30 min photolysiert. Nach der GC-Analyse (Säule B, 120 °C) besteht das Photolysat aus ca. 15% Toluol (Retentionszeit [min] 5.5), 2% **8** (63.0), 2% **7** (66.9), 65% **2** (79.9) sowie aus acht weiteren nicht identifizierten Produkten. b) Die Lösung von 30 mg (0.21 mmol) **2** und 60 mg (0.33 mmol) Benzophenon in 10 ml n-Hexan wird 2 min photolysiert. Nach der GC-Analyse besteht das Photolysat nur aus den Produkten **2**, **7** und **8** im Verhältnis 54:32:14.

Photolyse von racem.-8: a) Die Lösung von 15 mg (0.103 mmol) **8** in 5 ml n-Hexan wird 10 min photolysiert. Nach der GC-Analyse besteht das Photolysat aus 73% Ausgangsmaterial **8** und drei nicht identifizierten Produkten im Verhältnis 8:1:18. b) Die Lösung von 15 mg (0.103 mmol) **8** und 30 mg (0.165 mmol) Benzophenon wird 5 min photolysiert. Nach der GC-Analyse besteht das Photolysat aus **8** (89%), **2** (4%), **7** (<1%) und einem nicht identifizierten Produkt (6%), das die gleiche Retentionszeit (91.5 min) wie das Hauptprodukt der direkten Photolyse von **8** besitzt.

Photolyse von (+)-1: Die Lösung von 0.5 g (2.8 mmol) (+)-**1**, $\alpha_{404}^{25} = +475.0^\circ$ (in Substanz), ¹H-NMR-spektroskopisch ermittelte optische Reinheit o.R._o = 79% ^{1), 10)}, und 1.0 g (5.5 mmol) Benzophenon in 200 ml n-Hexan wird 10 min photolysiert. Nach der Destillation des Lösungsmittels wird das Gemisch der Ester **1**, **5** und **6** i. Vak. (0.05 Torr, Badtemp. 70–80 °C, Kurzwegdestillationsapparat) vom Benzophenon abdestilliert. Ausb. 0.45 g (90%). Das Destillat besteht laut GC aus 56% **1**, 32% **5** und 12% **6**. Das Gemisch wird, wie schon beschrieben ¹⁾, mit Hilfe der HPLC aufgetrennt. Ausb. 150 mg (59%) (+)-**1** (GC-Reinheit >99%), $\alpha_{404}^{25} = +448.0^\circ$ (in Substanz), 75 mg (+)-**5** ¹⁵⁾ (52%) (GC-Reinheit 90%) ¹⁵⁾, 30 mg (+)-**6** ¹⁵⁾ (55%) (GC-Reinheit: 73%) ¹⁵⁾.

Die optische Reinheit wurde jeweils unter den schon angegebenen Bedingungen ¹⁾ ¹H-NMR-spektroskopisch mit Hilfe des chiralen Europiumkomplexes ⁹⁾ ermittelt. Die Intensität der Enantiomerensignale wurde jeweils aus der Auswertung mehrerer Spektren nach verschiedenen Methoden (Peakhöhe × Halbwertsbreite sowie elektronische Integration) bestimmt.

(+)-**1**: $\tau = 6.26$ (s, OCH₃) → 2.43 (s), 2.63 (s) (Intensität 0.13:0.87), 8.08 (s, 2-CH₃) → 7.48 (s), 7.63 (s) (Intensität 0.86:0.14). (+)-**5**: $\tau = 6.60$ (s, OCH₃) → -0.38 (s), -0.33 (s) (Intensität 0.72:0.28). (+)-**6**: $\tau = 6.52$ (s, OCH₃) → 3.07 (s), 3.11 (s) (Intensität 0.17:0.83), 8.09 → 5.50 (s), 5.57 (s) (Intensität 0.83:0.17).

Photolyse von (+)-2: Eine Lösung von (+)-**2**, $\alpha_{404}^{25} = +215.4^\circ$ (in Substanz), optische Reinheit o.R._o ≥98%, und Benzophenon in n-Hexan wird unter den unten angegebenen Bedingungen photolysiert. Das Gemisch der Nitrile (+)-**2**, (+)-**7** und (-)-**8** wird durch Destillation von Lösungsmittel und dem Benzophenon (Kurzwegdestillation i. Vak. 0.05 Torr, Badtemp. 70–80 °C) abgetrennt. Die Trennung der

Isomeren erfolgt, wie schon beschrieben ¹⁾, mit Hilfe der HPLC. a) 1.0 g (6.9 mmol) (+)-**2** und 2.0 g (11.0 mmol) Benzophenon in 200 ml n-Hexan. Photolysedauer 45 min. Ausb. 0.9 g (90%). Produktverteilung von **2**, **7** und **8** (GC [%] 54:36:10). Ausb. der getrennten Isomeren 400 mg (82%) (+)-**2** (GC-Reinheit > 99%), $\alpha_{404}^{25} = +78.6^\circ$ (in Substanz), 230 mg (71%) (+)-**7** ¹⁶⁾, Schmp. 33–34°C, 70 mg (78%) (–)-**8** (GC-Reinheit 98%), $[\alpha]_{404}^{25} = -50.1^\circ$, $c = 0.0163$ (CCl₄). b) 1.5 g (10.3 mmol) (+)-**2** und 3.0 g (16.5 mmol) Benzophenon in 150 ml n-Hexan. Photolysedauer: 30 min. Ausb. 1.4 g (93%). Produktverteilung von **2**, **7** und **8** (GC [%] 87:9:4). Ausb. der getrennten Isomeren 950 mg (78%) (+)-**2** (GC-Reinheit > 99%), $\alpha_{404}^{25} = +154.0^\circ$ (in Substanz), 80 mg (63%) (+)-**7** ¹⁶⁾, Schmp. 33–34°C, 40 mg (71.4%) (–)-**8** (GC-Reinheit > 99%), $[\alpha]_{404}^{25} = -87.0^\circ$, $c = 0.0032$ (CCl₄). c) 1.4 g (9.6 mmol) (+)-**2** und 2.8 g (15.4 mmol) Benzophenon in 150 ml n-Hexan. Photolysedauer 15 min. Ausb. 1.3 (93%). Produktverteilung von **2**, **7** und **8** (GC [%] 92:6:2). Ausb. der getrennten Isomeren 0.9 g (75%) (+)-**2** (GC-Reinheit > 99%), $\alpha_{404}^{25} = +188.2^\circ$, 50 mg (64%) (+)-**7** ¹⁶⁾, Schmp. 33–34°C, 20 mg (77%) (–)-**8** (GC-Reinheit 88%).

Die Nitrile (+)-**2** und (+)-**7** werden gemäß der publizierten Vorschrift ¹⁾ jeweils in die Ester (–)-**1** und (–)-**5** sowie das Nitril (–)-**8** in das optisch aktive Amid **8** (CONH₂ statt CN) übergeführt. Die optische Reinheit wird jeweils wieder auf der Stufe der Ester und des Amids ¹H-NMR-spektroskopisch in Gegenwart des chiralen Europiumkomplexes (ca. 1 Moläquiv.) ⁹⁾ ermittelt. Die chemischen Verschiebungen der Enantiomerensignale werden hier jeweils nur zu einem Versuch angegeben. Ihre Werte variieren etwas von Versuch zu Versuch, jedoch nicht die Differenzen der chemischen Verschiebungen von den Enantiomerensignalen.

(–)-**1**: $\tau = 6.26$ (s, OCH₃) → 2.05 (s), 2.28 (s), (Intensität a) 0.69:0.31, b) 0.86:0.14, c) 0.94:0.06, 8.08 (s, 2-CH₃) → 7.47 (s), 7.62 (s) (Intensität a) 0.31:0.69, b) 0.15:0.85, c) 0.07:0.93).

(–)-**5**: $\tau = 6.60$ (s, OCH₃) → –1.20 (s), –1.25 (s), (Intensität a) 0.48:0.52, b) 0.41:0.59, c) 0.41:0.59).

Opt.-akt.-**8** (CONH₂ statt CN) ¹⁷⁾: $\tau = 8.44$ (s, 7-CH₃) → 3.54 (s), 3.62 (s), (Intensität a) 0.60:0.40, b) 0.68:0.32, c) 0.75:0.25).

Literatur

- ¹⁾ F.-G. Klärner, S. Yaslak und M. Wette, Chem. Ber. **112**, 1168 (1979).
- ²⁾ Auszugsweise vorgetragen auf der Chemiedozententagung, Marburg, März 1977.
- ³⁾ L. A. Paquette und L. M. Leichter, J. Am. Chem. Soc. **93**, 5128 (1971).
- ⁴⁾ ^{4a)} H. E. Zimmerman und W. Eberbach, J. Am. Chem. Soc. **95**, 3970 (1973). – ^{4b)} H. D. Fühlhuber und J. Sauer, Tetrahedron Lett. **1977**, 4393, und dort zit. Lit.
- ⁵⁾ ^{5a)} E. Ciganek, J. Am. Chem. Soc. **89**, 1458 (1967). – ^{5b)} M. Kato, M. Funakura, M. Tsuji und T. Miwa, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1976**, 63. – ^{5c)} M. Kato, M. Tsuji und T. Miwa, Bull. Chem. Soc. Jpn. **51**, 1450 (1978), und dort zit. Lit.
- ⁶⁾ R. B. Woodward und R. Hoffmann, Angew. Chem. **81**, 797 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 781 (1969). Eine ausführliche Diskussion der stereochemischen Möglichkeiten der photochemischen Norcaradien-Norcaradien-Umlagerung findet man in Lit. ^{4a)}.
- ⁷⁾ D. M. Jerina, B. Witkop, C. L. MacIntosh und O. L. Chapman, J. Am. Chem. Soc. **96**, 5578 (1974), berichten über die sensibilisierte, photochemische „Walk“-Umlagerung in Benzoxiden.
- ⁸⁾ Die vier Produkte der direkten Photolyse von racem.-**6** wurden von G. Hindenberg, Staatsexamensarbeit, Univ. Bochum 1978, mit Hilfe der HPLC und GC getrennt und anhand ihrer Spektren als 3,4- und 4,5-Dimethylbicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien-4-carbonsäure-methylester sowie als 1,2-Dimethyl-1,3,5-cycloheptatrien-7-carbonsäure-methylester und 1,7-Dimethyl-1,3,5-cycloheptatrien-2-carbonsäure-methylester identifiziert.
- ⁹⁾ Tris[3-(2,2,3,3,4,4,4-heptafluor-1-oxidobutyliden)-(+)-campher-O']europium, H. L. Goering, J. N. Eikenberry, G. S. Koerner und C. J. Lattimer, J. Am. Chem. Soc. **96**, 1493 (1974), und dort zit. Lit.
- ¹⁰⁾ F.-G. Klärner, S. Yaslak und M. Wette, Chem. Ber. **110**, 107 (1977), und dort zit. Lit.
- ¹¹⁾ Alternativ hierzu könnte man das stereochemische Ergebnis auch als Resultat eines konzertierten, durch die Orbitalasymmetrie kontrollierten Prozesses erklären. Es sind Beispiele bekannt, für die man auch aus dem Triplettzustand einen konzertierten Reaktionsverlauf formuliert, D. I. Schuster, R. H. Brown und B. M. Resnick, J. Am. Chem. Soc. **100**, 4504 (1978), und dort zit. Lit. Für die Umlagerung des Nitrils (+)-**2** muß man dann allerdings postulieren, daß der konzertierte und diradikalische Bruch der Bindung C-1–C-7 bzw. C-6–C-7 mit nahezu gleicher Geschwindigkeit erfolgt.

- ¹²⁾ Beispiele hierfür sind die Oxa-di- π -Methan-Umlagerungen, S. Domb und K. Schaffner, *Helv. Chim. Acta* **53**, 677 (1970), sowie Stickstoffeliminierungen aus 1-Pyrazolinen und 3,4,5,6-Tetrahydropyridazinen, Übersicht: H. Meier und K.-P. Zeller, *angew. Chem.* **89**, 876 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 835 (1977).
- ¹³⁾ Nach quantenmechanischen Berechnungen von V. Staemmler besitzen die Triplettzustände des unsubstituierten Diradikals und des Norcaradiens vergleichbaren Energieinhalt ($\Delta E_{\text{per.}} = 3.3 \text{ kcal/mol}$). Außerdem dürfte nach dieser Rechnung die Rotationsbarriere um die Bindung C-6 – C-7 im Diradikal nur gering sein ($< 1 \text{ kcal/mol}$). Wir danken Herrn Priv.-Doz. Dr. Staemmler, Theoretische Chemie, Univ. Bochum, für die Erlaubnis, seine unveröffentlichten Ergebnisse zitieren zu dürfen.
- ¹⁴⁾ J. E. Baldwin und B. M. Broline, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 4599 (1978), haben kürzlich die thermische Norcaradien-Norcaradien-Umlagerung im optisch aktiven 2-Deuterio-3,7-dimethyl-7-methoxymethyl-1,3,5-cycloheptatrien beschrieben, die in diesem System bevorzugt unter Retention erfolgen und von einer vergleichbar schnellen Epimerisierung an C-7 im Ausgangsmaterial begleitet sein soll.
- ¹⁵⁾ Der Drehsinn wurde jeweils dem Vergleich der ^1H -NMR-Spektren in Gegenwart des chiralen Verschiebungsreagenzes ⁹⁾ des Photolyse- und des Thermolyseproduktes ¹⁾ mit bekanntem Drehwinkel entnommen.
- ¹⁶⁾ Eine exakte Ermittlung der spezifischen Drehung von (+)-7 war wegen des geringen Wertes nicht möglich. Die Zuordnung des Drehsinns erfolgte ^1H -NMR-spektroskopisch ¹⁵⁾.
- ¹⁷⁾ 90-MHz-Spektren. Frau L. Hermsdorf danken wir für die Aufnahme der Spektren.

[379/78]