

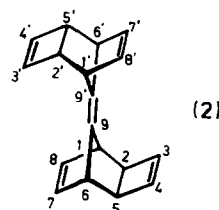
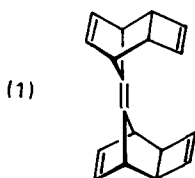
PHOTOISOMERISIERUNG IM ANTI-9,9'-BIS-(EXO-TRICYCLO[4.2.1.0^{2,5}]NONA-3,7-DIENYLIDEN)-Gerüst
 EIN [$\pi_{2s} + \pi_{2a} + \pi_{2a} + \sigma_{2s}$] FALL? [1]

Horst Prinzbach*, Karl-Heinz Lehr, Horst Babsch und Hans Fritz

Chemisches Laboratorium der Universität, 78 Freiburg, BRD

(Received in Germany 18 August 1977; received in UK for publication 11 October 1977)

In "polychromophoren" Systemen wird das Zusammenspiel einzelner Untereinheiten bei der Lichtanregung primär durch die relative Geometrie der Partialchromophore bestimmt. In den syn/anti-Pentaenen (1) und (2) liegt neben den 1,4-²⁾ und 1,5-Dien-Anordnungen³⁾ der Molekülhälften u.a. eine 1,5,9-Trien-Einheit vor, deren räumlich spezifisch fixierte C(3)=C(4)-, C(9)=C(9')- und C(3')=C(4')-Doppelbindungen zur trans-annularen Wechselwirkung fähig sein sollten⁴⁾. Über die Photochemie des anti-Tetracarbonesters (3)⁵⁾ wird hier berichtet.

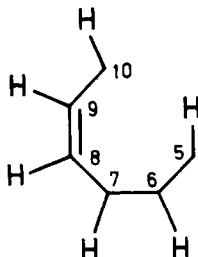


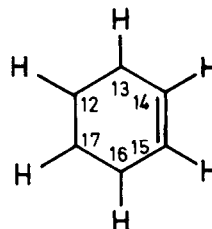
Bei der direkten Anregung⁷⁾ mit Licht der Wellenlänge $\lambda > 280$ nm (Q 81 Hg-Hochdruckbrenner, ca. 10^{-3} mol. N_2 -ges. CH_2Cl_2 - oder CH_3CN -Lösung) wird die durch ein Maximum bei 264 nm ($\epsilon = 3750$) charakterisierte UV-Kurve von (3) durch eine intensitätsärmere, strukturlose Kurve ersetzt. Laut DC-, 1H - und ^{13}C -NMR-Kontrolle entsteht dabei ein einziges definiertes Produkt (neben wenig polymerem Material). Der in ca. 80 % Ausbeute isolierten kristallinen Verbindung (Fp $170^\circ C$) wird die unter Inanspruchnahme beider Cyclobuten-C=C-Doppelbindungen, der zentralen C=C-Doppelbindung und einer der vier dreifach allylischen C-C-Einfachbindungen (z.B. C(1)-C(2)) zustande gekommene Struktur (5) (Nonacyclo[8.8.0.0^{1,7}.0^{2,13}.0^{2,16}.0^{3,5}.0^{4,6}.0^{11,18}.0^{12,17}]octadeca-8,14-dien-3,4,11,18-tetracarbonsäure-tetramethylester) zugewiesen⁸⁾. Dafür sind folgende Befunde maßgebend:

- : das UV-Spektrum weist kein für isolierte³⁾ bzw. 1,5-hyperkonjugierte (z.B. (3)⁵⁾ Cyclobutendiester typisches Maximum (Schulter) bei 230-240 bzw. 260-270 nm, sondern nur Endabsorption ($\epsilon_{230} = 2700$) auf.
- : Im IR-Spektrum fehlt die 1630 nm^{-1} -Bande der esterkonjugierten C=C-Doppelbindungen von (3).

: das 360 MHz- ^1H -NMR-Spektrum ermöglicht die Unterscheidung von sechzehn Protonensorten (Tab. 2). Doppelresonanzexperimente mit Entkopplung sämtlicher zwölf Methinprotonen (Tab. 1) legen zwei voneinander unabhängige, d.h. durch quartäre C-Atome getrennte Sequenzen von Methin-Gruppen fest; die jeweiligen J-Werte sind für die Struktureinheiten in (5) typisch.

Tab. 1. H/H-Kopplungskonstanten im ^1H -NMR-Spektrum (360 MHz, C_6D_6) von (5).

$$\begin{aligned}
 J_{5,6} &= 3 \text{ Hz} \\
 J_{5,7} &= 1.5 \\
 J_{6,7} &= 1 \\
 J_{7,8} &= 2.5 \\
 J_{8,9} &= 5.5 \\
 J_{9,10} &= 1.5 \\
 J_{7,9} &= 1.5 \\
 J_{7,10} &= 1.5 \\
 J_{8,10} &= 1.5
 \end{aligned}$$


$$\begin{aligned}
 J_{12,13} &= 1.5 \text{ Hz} \\
 J_{12,17} &= 7 \\
 J_{13,14} &= 3 \\
 J_{14,15} &= 5.5 \\
 J_{15,16} &= 3 \\
 J_{16,17} &\approx 1
 \end{aligned}$$


: das ^{13}C -NMR-Spektrum (Tab. 2) weist 26 verschiedene C-Atome aus; davon sind nur acht sp^2 -hybridisiert, vier davon (Signal-Nr. 1-4) sind die Estercarbonyl-C-Atome, die andern (Nr. 5-8) sind H-substituiert. Dabei zeigen auch die großen δ -Werte der Estercarbonyl-C-Atome den Verlust der C=C-Konjugation an. Neben den Estercarbonyl-C-Atomen sind - wie in (3) - sechs quartäre, jetzt sp^3 -hybridisierte C-Atome vorhanden. Die in dieser Größenordnung nur einmal auftretende ^{13}C -Kopplung an C(5) (Nr. 25) von 207 Hz spricht für einen Bicyclobutanring, dessen zweiter Brückenkopf substituiert ist.

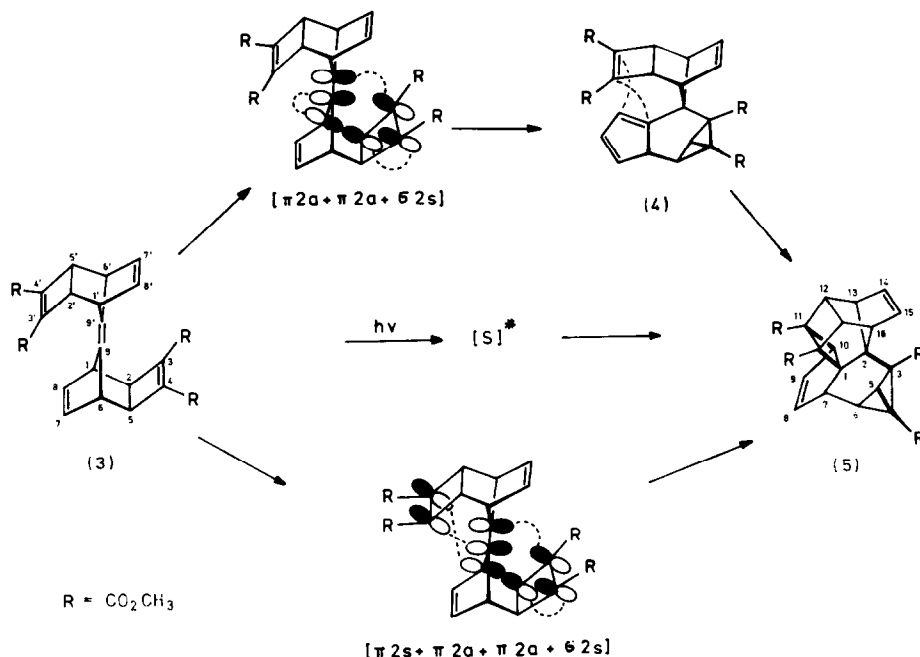
Tab. 2. ^{13}C - und ^1H -NMR-Daten von (5) (δ (ppm), J (Hz), C_6D_6)

Sign.-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
^{13}C	171.5	169.9	169.4	167.8	134.9	134.1	133.8	127.5	65.7	60.7	60.0	58.2	56.0
$^1\text{J}(\text{C-H})$					164	165	165	172					147
^1H					5.75	5.44	6.26	5.46					3.30
C(H)		COOCH_3			14(15)	8	9	15(14)					13(16)

Sign.-Nr.	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
^{13}C	51.6	51.1	51.0	50.9	49.4	48.4	46.8	46.4	45.0	42.3	39.7	24.6	20.0
$^1\text{J}(\text{C-H})$	147	147	147	147	146	142	156		156	156	136	207	
^1H	3.47	3.42	3.35	3.24	2.94	3.13	2.65		2.70	2.38	2.72	2.50	
C(H)		COOCH_3			16(13)	10	12(17)		6	17(12)	7	5	

: die Oxidation mit überschüss. m-Chlorperbenzoesäure erfolgt - anders als bei (3) - sehr langsam und liefert nur das aus einem Angriff von "unten" an der C(8)=C(9)-Doppelbindung resultierende Epoxid (9)⁹. Im Einklang mit der Resistenz der C(14)=C(15)-Doppelbindung ist in dem auf anderem Weg zugänglichen C(14)=C(15)-Epoxid (10)⁹

bzw. dem daraus hergestellten Diepoxid von (5) die Rotation der Methoxycarbonylgruppen am benachbarten Bicyclobutan-Ring derart behindert, daß unterhalb 0°C ^1H - bzw. ^{13}C -NMR-spektroskopisch rotamere Strukturen registriert werden.

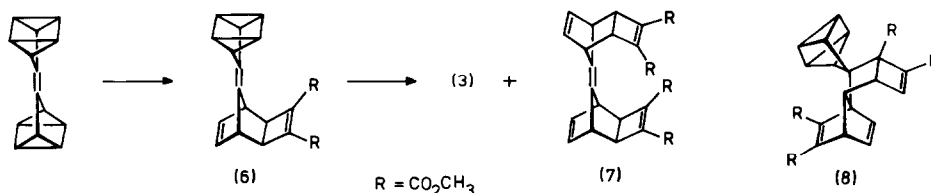


Der hochgespannte, energiereiche Nonacyclus (5) ist thermisch bis mindestens 180°C stabil. Weder mit AgBF_4 (bis 160°C) noch mit J_2 (20°C) tritt eine Bicyclobutan-Butadien-Isomerisierung ein, was dem Einfluß der beiden Esterreste ¹⁰⁾ und zusätzlich wohl auch sterischen Faktoren zuzuschreiben ist.

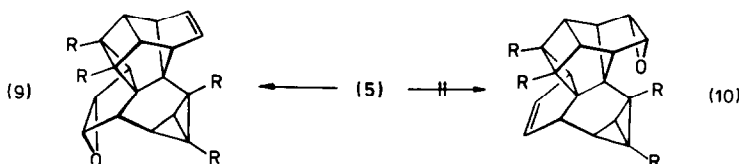
Im Hinblick auf die tiefgreifenden Strukturänderungen beim Übergang von (3) nach (5) gewinnt der Reaktionsablauf Interesse. Wie durch die strukturellen Details von (5) belegt ist, partizipieren die Zentren C(1)/C(2) (zweifache Inversion) und C(3')/C(4') suprafacial, C(3)/C(4) und C(9)/C(9') hingegen antarafacial. Ohne jede mechanistische Implikation sei darauf hingewiesen, daß Photocycloadditionen vom $[\pi 2s + \pi 2a + \pi 2a + \sigma 2s]$ -Typ im Woodward-Hoffmann Formalismus "erlaubt" sind ¹¹⁾. Nach Modellbetrachtungen an (3) wird speziell die Verknüpfung von C(1) mit C(4') erst nach beträchtlicher Dehnung der C(1)-C(2)-Bindung, d.h. Einebnung von C(1) möglich, wobei die geometrischen Bedingungen hierfür mit zunehmender Bindungsbeziehung zwischen C(3)/C(9') und C(3')/C(9) - röntgenographisch bestimmter Abstand zwischen den Zentren der reagierenden C=C-Doppelbindungen jeweils 3.08 Å ¹²⁾ - günstiger werden. Wir werden in einer nachfolgenden Mitteilung die Argumente zusammenfassen, derentwegen wir derzeit einer Beschreibung den Vorzug geben, in welcher die einsetzende C(1)-C(2)-Spaltung durch eine - im Ausmaß durchaus unterschiedliche - kooperative Ausbildung der vier neuen Einfachbindungen unterstützt wird. Für das Auftreten eines Zwischenproduktes, wie z.B. (4), gibt es bis jetzt keine klaren Hinweise.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

- 1) 58. Mitteil. in der Reihe Photochemische Umwandlungen; 57. Mitteil.: H. Prinzbach, G. Sedelmeier u. H.-D. Martin, *Angew. Chem.* **89**, 111 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 103 (1977).
- 2) H. Prinzbach u. H. Sauter, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 3049; zit. Lit.
- 3) W. Eberbach, *Chem. Ber.* **107**, 3287 (1974); zit. Lit.
- 4) Detaillierte Informationen bez. transannularer Wechselwirkungen zwischen Cyclobuten- und zentraler C=C-Doppelbindung in (3) werden von PES-Studien am *exo*-9-Methylen-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nonadien (vgl. H.-D. Martin, S. Kagabu u. R. Schwesinger, *Chem. Ber.* **107**, 3130 (1974)) und den derzeit angestrebten Grundgerüsten (1)/(2) erwartet.
- 5) Der Tetraester (3) (Fp 184°C, $\lambda_{\max}(\text{CH}_3\text{CN}) = 264 \text{ nm}$ ($\epsilon = 3750$), $\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1625 \text{ cm}^{-1}$) und die *syn*-Verbindung (7) (Fp 201°C, $\lambda_{\max}(\text{CH}_3\text{CN}) = 257 \text{ nm}$ ($\epsilon = 3800$), $\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1630 \text{ cm}^{-1}$) entstehen im Verhältnis ca. 30:1 bei der Umsetzung von Biquadricyclanyli- den ⁶⁾ mit überschüss. Acetylendicarbonester (65°C) neben je nach Bedingungen wechselnden Anteilen von (6) (Fp 95°C, $\lambda_{\max}(\text{CH}_3\text{CN}) = 263 \text{ nm}$ ($\epsilon = 2200$), $\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1620 \text{ cm}^{-1}$) und einem dritten, aus dem Cope-Produkt von (6) hervorgehenden Bisaddukt (8) (Fp 189°C (Zers.)).



- 6) H. Sauter, H.-G. Hörster u. H. Prinzbach, *Angew. Chem.* **85**, 1106 (1973); *Angew. Chem., Int. Edit. Engl.* **12**, 991 (1973).
- 7) Bei Aceton-Sensibilisierung enthält ein komplexes Produktgemisch kein (5).
- 8) K.-H. Lehr, Diplomarbeit, Univ. Freiburg 1976.
- 9) Ausbeute an (9) (Fp 232°C) bei 80 proz. Umsatz ca. 35 %, an dem durch Photolyse des Epoxids von (3) gewonnenen (10) (Fp 211°C) ca. 40 %.



- 10) L.A. Paquette u. G. Zon, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 224 (1974).
- 11) R.B. Woodward u. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **81**, 797 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 781 (1969).
- 12) C.H. Krüger, MPI für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr. Eine Röntgenstrukturanalyse von (5) bzw. (9) ist an der unzureichenden Qualität der Kristalle gescheitert, für (10) inzwischen aber abgeschlossen (H. Prinzbach, K.-H. Lehr, C.H. Krüger u. H. Fritz, in Vorbereitung).