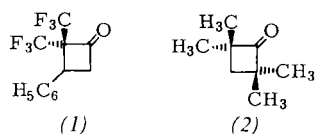


Die kinetisch instabilen Oxacarbene lassen sich mit Alkoholen, Olefinen oder Sauerstoff zu den konventionellen Folgeprodukten abfangen^[3] und sind somit experimentell gut belegte Transienten. Weil das vom C- zum O-Atom des ursprünglichen Carbonyl-Chromophors wandernde Zentrum C^a die räumliche Orientierung seiner Liganden beibehält^[4], kommen 1,4-Alkyl/Acyl-Diradikale (α -Oxo- α,ω -alkylene) als Intermediärverbindungen während der lichtinduzierten Cyclobutanon/Tetrahydrofuryliden-Isomerisierung nicht in Betracht; sie spielen jedoch in Strukturvorschlägen zur genetischen Deutung der Cycloeliminierungs- und Decarbonylierungs-Produkte eine plausible Rolle, sofern ihr Auftreten zeitlich parallel zu oder nach der Bildung der Oxacarbene angenommen wird. Um das komplexe Reaktionsgeschehen elektronen-angeregter Vierring-Ketone weiter zu erhellen, ist es erforderlich, sich einer experimentellen Methode zu bedienen, welche die Existenz und das Weiterreagieren der Oxacarbene nachzuweisen gestattet. Da diese Transienten im gleichen Wellenlängenbereich absorbieren sollten wie die isoelektronischen Azoverbindungen, haben wir mittels einer Tieftemperatur-Technik, die sich in anderen Fällen bereits bewährt hat^[5], eine UV-spektroskopische Transienten-Analyse ausgeführt.

Zunächst ist anzumerken, daß 2,2-Bis(trifluormethyl)-3-phenylcyclobutanon (1) weder bei Raumtemperatur das zugehörige Acetal^[6], noch bei -186°C in 2-Methyltetrahydrofuran (MTHF) ein Photoprodukt mit maximaler Elektronenabsorption um 360 nm ergibt^[7]; andererseits gilt für viele Cyclobutanon-Derivate, die durch Bestrahlung ihrer alkoholischen Lösungen bei Raumtemperatur wenigstens teilweise in Acetale umgewandelt werden, daß sie nach Einwirkung von Licht der Wellenlänge $>300\text{ nm}$ in MTHF (und zum Teil auch in anderen Solvens-Gläsern) bei -186°C zu einem Photoprodukt führen, dessen Elektronenabsorption derjenigen von (Z)-Azoverbindungen entspricht^[7].

Es dürfte sich dabei um Oxacarbene handeln, deren kinetische Stabilität von den vorhandenen Substituenten und von der Viskosität der Glasmatrix abhängt. In einigen Fällen^[7,8] geht das primäre Tetrahydrofuryliden thermisch in einen ebenfalls



kinetisch instabilen sekundären Transienten über. 2,2,4,4-Tetramethylcyclobutanon (2) z.B. wandelt sich bei -186°C durch 302 nm-Licht rasch in einen farblosen primären Photo-Transienten [$\lambda_{\text{max}} = 357\text{ nm}$ in Äthanol/Isopentan/Äther (EPA) = 5:2:5; $\lambda_{\text{max}} = 363\text{ nm}$ in Methylcyclohexan/3-Methylpentan] und dieser langsam in einen roten sekundären Thermo-Transienten ($\lambda_{\text{max}} = 437\text{ nm}$ in EPA) um. Das farblose Fluorolube-Glas läßt ein breites, die rote Lösung ein gut strukturiertes ESR-Signal erkennen. Ob es sich beim Thermo-Transienten um das 1,4-Alkyl/Acyl-Diradikal handelt, das aus dem Oxacarbon entsteht, bleibt durch weitere Untersuchungen zu entscheiden.

Eingegangen am 4. September,
in veränderter Form am 2. November 1973 [Z 959 b]

[1] 16. Zuschrift über lichtinduzierte Reaktionen. Diese Arbeit wurde von der Farbwerke Hoechst AG, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 15. Zuschrift: [4].

[2] J. C. Dalton u. N. J. Turro, Annu. Rev. Phys. Chem. 21, 499 (1970). Die Bezeichnung „Oxacarbene“ hat sich für cyclische Organooxycarbene eingebürgert.

[3] P. Yates, Pure Appl. Chem. 16, 93 (1968).

[4] G. Quinkert, P. Jacobs u. W.-D. Stohrer, Angew. Chem. 86, 197 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, Nr. 3 (1974).

[5] G. Quinkert, Pure Appl. Chem. 33, 285 (1973); und zit. Lit.

[6] N. J. Turro u. D. R. Morton, J. Amer. Chem. Soc. 93, 2569 (1971).

[7] W.-D. Stohrer, P. Jacobs, K. H. Kaiser, G. Wiech u. G. Quinkert, Fortschr. Chem. Forsch. 46, 151 (1974).

[8] K. H. Kaiser, Dissertation, Technische Universität Braunschweig 1973.

Das sonderbare Verhalten elektronen-angeregter Cyclobutanone: Ein photochemisches Beispiel für die Konsequenz der „through bond“-Wechselwirkung^[1,2]

Von Wolf-Dieter Stohrer, Gerhard Wiech
und Gerhard Quinkert^[*]

π^*,n -angeregte Cycloalkanone gewöhnlicher Ringgröße ($m=5, 6, 7$) öffnen sich zu 1,m-Alkyl/Acyl-Diradikalen (α -Spaltung), π^*,n -angeregte Cyclobutanone ($m=4$) hingegen erweitern im Regelfall ihren Ring zu isomeren Oxacarbonen (Tetrahydro-2-furylidenen)^[3]. In beiden Fällen setzt die Photoreaktion mit einer Dehnung der C¹—C^m-Bindung ein. Warum verhalten sich Vierring-Ketone anders als die höheren Homologen?

Abbildung 1 zeigt das Korrelationsdiagramm für die α -Spaltung „normaler“ Ketone. Die σ -Orbitale ϕ_1 und ϕ_3 des Ketons korrelieren mit den in der Molekülebene liegenden Acyl-Orbitalen π_y und π_y^* , während das Orbital ϕ_2 in das Orbital p am Atom C^m transformiert wird. Bei der α -Spaltung im π^*,n -Zustand geht das Keton mit der Konfiguration $\phi_1^2\pi_z^2\phi_2^2\pi_z^*$ in das Acyl-Radikal der Konfiguration $\pi_y^2\pi_z^2\pi_z^*$ und in das Alkyl-Radikal der Konfiguration p über. Der antibindende

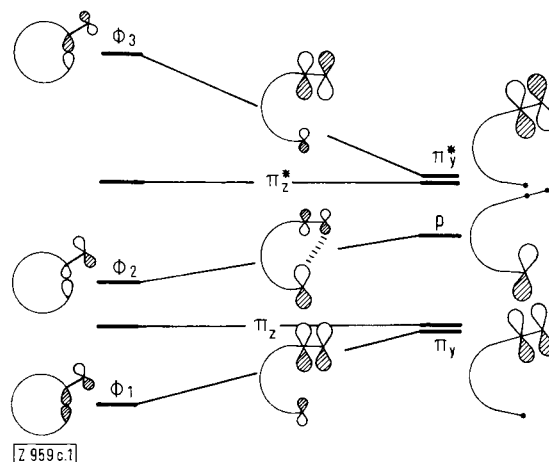


Abb. 1. Korrelationsdiagramm für die α -Spaltung eines Cycloalkanons; die an der α -Spaltung (oder Oxacarbon-Bildung) beteiligten σ -Orbitale ϕ_1 , ϕ_2 und ϕ_3 des Ketons werden in üblicher Weise aus den Orbitalen σ und σ^* der zu lösenden CC-Bindung und dem Orbital n des „einsamen“ Elektronenpaares am Sauerstoff konstruiert.

Charakter im Bereich C^m—O des Orbitals ϕ_2 , das entlang der gesamten Reaktionskoordinate mit einem Elektron besetzt ist, steht der konzertierten Bildung eines Oxacarbens als Konkurrenzreaktion zur α -Spaltung entgegen.

Im Vierring-Keton liegen insofern besondere Verhältnisse vor, als bei einer Dehnung der Bindung C¹—C⁴ die beiden C-Atome nicht entkoppelt werden: ab einem bestimmten Abstand C¹—C⁴ wird die zunächst vorherrschende „through space“-Wechselwirkung von der „through bond“-Kopplung abgelöst^[4]. Für die Dominanz der „through bond“-Kopplung ist charakteristisch, daß sich die ursprüngliche energetische Reihenfolge

[*] Doz. Dr. W.-D. Stohrer, Dipl.-Chem. G. Wiech und Prof. Dr. G. Quinkert Institut für Organische Chemie der Universität, Laboratorium Niederrad 6 Frankfurt am Main, Theodor-Stern-Kai 7

der Orbitale ϕ_2 und ϕ_3 umkehrt^[4]. Dies bedeutet, daß sich die beiden Orbitale bei der Öffnung der Bindung C^1-C^4 kreuzen, wobei ein echtes Kreuzen wegen der Pseudosymmetrie verboten ist (siehe Abb. 2).

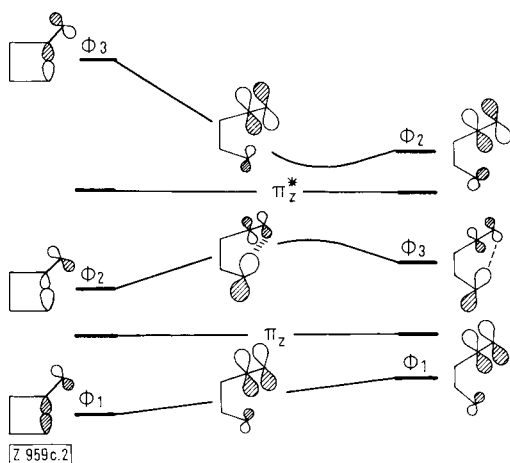


Abb. 2. Korrelationsdiagramm für die Spaltung der Bindung C^1-C^4 im Cyclobutanon.

Bei kleinem Dehnungsabstand C^1-C^4 hat das oberste besetzte σ -Orbital – wie bei den „normalen“ Ketonen (Abb. 1) – ϕ_2 -Charakter: der Bereich C^1-C^4 ist bindend, C^4-O ist antibindend. Bei großem Dehnungsabstand C^1-C^4 hat das oberste besetzte σ -Orbital ϕ_3 -Charakter: der für die Oxacarbon-Bildung entscheidende Bereich C^4-O ist bindend, C^1-C^4 ist antibindend.

Diese störungstheoretischen Überlegungen werden von EH-Rechnungen^[5] für das Korrelationsdiagramm von Abbildung 2 bestätigt^[6]. Somit wird bei der Dehnung der Bindung C^1-C^4 in einem elektronen-angeregten Cyclobutanon eine Situation geschaffen, in der das höchste (im π^*,n -Zustand einfach) besetzte σ -Orbital – anders als bei „normalen“ Ketonen – im Bereich C^4-O bindenden Charakter hat und so die Oxacarbon-Bildung begünstigt.

Diese qualitative MO-Analyse fordert weder ein 1,4-Alkyl/Acyl-Diradikal als Zwischenverbindung auf dem Reaktionspfad zum Oxacarbon, noch schließt sie – im Gegensatz zur stereochemischen Untersuchung^[3] – eine solche Spezies aus; alles wird davon abhängen, in welchem Strukturbereich der Übergang von einer höheren zur untersten Energiehyperfläche stattfindet (siehe^[7]).

Eingegangen am 4. September,
in veränderter Form am 2. November 1973 [Z 959c]

[1] 17. Zuschrift über lichtinduzierte Reaktionen. Diese Arbeit wurde von der Farbwerke Hoechst AG, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Die Rechnungen wurden am Zentralen Recheninstitut der Universität Frankfurt durchgeführt. – 16. Zuschrift: G. Quinkert, K. H. Kaiser u. W.-D. Stohrer, Angew. Chem. 86, 198 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, Nr. 3 (1974).

[2] Frühere Beispiele für die chemische Konsequenz der „through bond“-Kopplung: R. Hoffmann u. W.-D. Stohrer, Spec. Lect. XXIII Int. Congr. Pure Appl. Chem., Vol. 1, S. 157, Butterworths, London 1971.

[3] G. Quinkert, P. Jacobs u. W.-D. Stohrer, Angew. Chem. 86, 197 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, Nr. 3 (1974); die Bezeichnung „Oxacarbon“ hat sich für cyclische Organooxycarbene eingebürgert.

[4] R. Hoffmann, Accounts Chem. Res. 4, 1 (1971); und zit. Lit.

[5] R. Hoffmann, J. Chem. Phys. 39, 1397 (1963); 40, 2745 (1964).

[6] W.-D. Stohrer, P. Jacobs, K. H. Kaiser, G. Wiech u. G. Quinkert, Fortschr. Chem. Forsch. 46, 181 (1974).

[7] W.-D. Stohrer, G. Wiech u. G. Quinkert, Angew. Chem. 86, 200 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, Nr. 3 (1974).

Einfaches EH-Modell für die photochemische Cyclobutanon/Tetrahydrofuryliden-Isomerisierung^[1]

Von Wolf-Dieter Stohrer, Gerhard Wiech
und Gerhard Quinkert^[*]

Die lichtinduzierte Cyclobutanon/Tetrahydrofuryliden-Isomerisierung^[2] beginnt mit einer Dehnung der C^1-C^4 -Bindung. Von einem bestimmten Dehnungsabstand ab gruppieren sich die σ -Orbitale ϕ_2 und ϕ_3 um^[3]. Die Strukturbereiche vor und nach dieser Änderung der Orbitalfolge entsprechen den beiden zueinandergehörigen „bond“- (1) und „stretch“-Isomeren (2) (Abb. 1), und die Dehnung der Bindung C^1-C^4 im Cyclobutanon ist somit ein typisches Beispiel für die „bond-stretch“-Isomerie^[4]. Die Bindungsverhältnisse im „stretch“-Isomer (2) begünstigen a priori den (photochemischen) Ringschluß zwischen den Zentren C^4 und O zum entsprechenden Oxacarbon^[3].

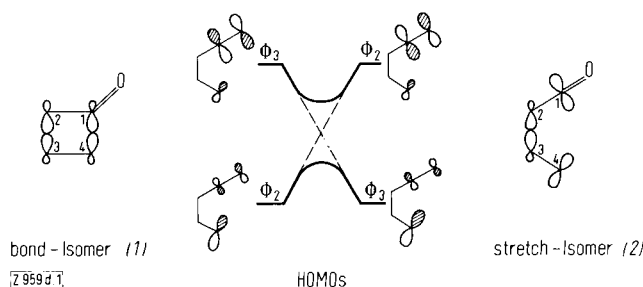
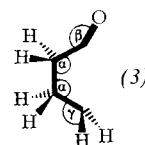


Abb. 1. Das Verhalten der σ -Orbitale ϕ_2 und ϕ_3 bei der „bond-stretch“-Isomerie.

Um ein Gefühl für die Dynamik der Liganden an C^1 und C^4 , die mit der „bond-stretch“-Isomerisierung verknüpft ist, zu entwickeln, haben wir mit der EH-Methode^[5] eine vollständige Energiehyperfläche für den Grundzustand sowie für den untersten Anregungszustand von (3) als Funktion der Freiheitsgrade α , β und γ berechnet.



Kurve A–E (Abb. 2) repräsentiert den Grundzustand. Der formal symmetrie-verbotene Übergang von (1) zu (2) erzeugt definitionsgemäß das Maximum B. Davor liegende Konformationen relaxieren zum ursprünglichen Edukt A (vgl. die nodalen Eigenschaften von ϕ_2); dahinter liegende Konformationen (vgl. die nodalen Eigenschaften von ϕ_3) relaxieren entweder unter Begünstigung der C^1-C^4 -Wechselwirkung durch „through bond“-Kopplung^[6] zum Minimum C (1,4-Alkyl/Acyl-Diradikal) oder unter Betonung der „through space“-Wechselwirkung zwischen den Zentren C^4 und O zum Minimum E (Oxacarbon). Das oberste, zweifach besetzte Orbital ϕ_3 des 1,4-Alkyl/Acyl-Diradikals ist im wesentlichen auf C^4 konzentriert, und die Spezies kann als ein Carbanion verstanden werden, das stark „through bond“-stabilisiert ist^[7]. Definiert man in einer hierzu formalen Analogie C^4 im Oxacarbon als ein durch Wechselwirkung mit dem O-Atom extrem „through space“-stabilisiertes „Carbanion“, so wäre der Übergang zwischen C und E als Inversion eines Carbanions zu

[*] Doz. Dr. W.-D. Stohrer, Dipl.-Chem. G. Wiech und Prof. Dr. G. Quinkert
Institut für Organische Chemie der Universität, Laboratorium Niederrad
6 Frankfurt am Main, Theodor-Stern-Kai 7