

1,4-Diphenylbicyclo[2.2.0]hexane aus 1,2-Diphenylcyclobutenen^[**]

Von Gerd Kaupp, Christoph Küchel und Inge Zimmermann^[*]

Zahlreiche $[2\pi + 2\pi]$ -Photocycloadditionen von Diphenylacetylen an isolierte und konjugierte Doppelbindungen führten bisher nur zu 1,2-Diphenylcyclobuten-Derivaten oder davon abgeleiteten Valenzisomeren^[1]. Wir berichten jetzt über intermolekulare Folgeadditionen und präparativ interessante Quantenausbeuten der Photosynthese von 1,4-Diphenylbicyclo[2.2.0]hexanen aus 1,2-Diphenylcyclobutenen. Die Voraussetzungen hierfür sind dank erhöhter Lebensdauer der fluoreszierenden Anregungszustände und vermutlich weitgehender Chromophoreinebnung günstiger als bei offenkettigen *cis*-Stilbenen, welche keine Photocycloadditionen eingehen^[2].

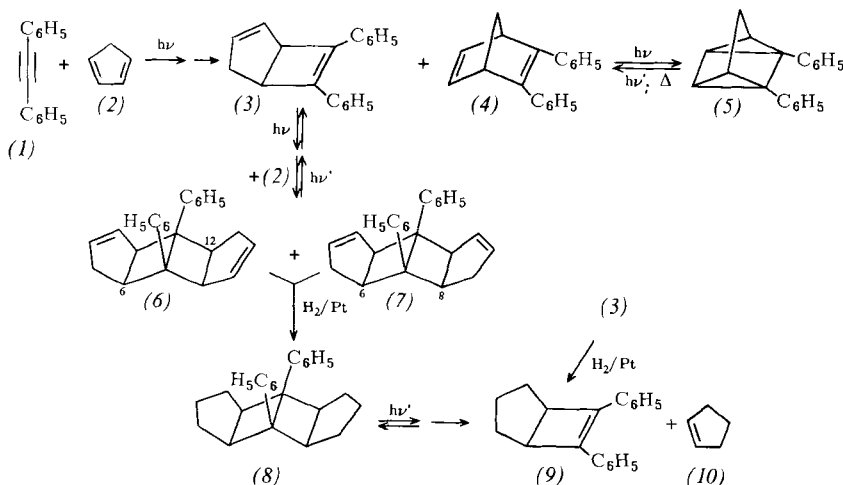
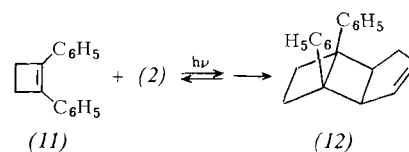
Die Photolyse von Diphenylacetylen (1) in Cyclopentadien (2) (Pyrexfilter, -30°C) führt – zweifellos über (3) (Fp = 82 bis 83°C) – zu (6) (Fp = $132.5\text{--}134^{\circ}\text{C}$) und (7) (Fp = 110°C) mit 32 bzw. 11% Ausbeute^[2]. Daneben entstehen 10% (5) über das Photo-Diels-Alder-Addukt (4)^[3] sowie polymere und bei der Chromatographie sich verändernde Produkte.

(6) und (7) liefern bei der katalytischen Hydrierung (8) (Fp = $113\text{--}114^{\circ}\text{C}$). Ihre Unterscheidung gelingt mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Alle denkbaren Isomeren der Struktur (6) besitzen eine zweizählige Symmetrieachse, und die Resonanzen H^6/H^{12} ergeben ein im Zentrum entartetes 7-Linienspektrum (100 MHz; $\tau = 6.75$ ppm; $\Delta\nu_{1/2} = 1.8$; $J = 9.0, 6.5, 2.5$ Hz). Dagegen erfahren H^6 und H^8 in (7) – wegen der laut Molekülmodell asymmetrisch angeordneten Phenylgruppen – unterschiedliche Anisotropieeffekte, und ihre Resonanzen bei $\tau = 6.45\text{--}6.85$ ppm bewirken drei breite Absorptionen ($\Delta\nu_{1/2} = 3.0, 4.5$ und 3.0 Hz). In allen Fällen wird die sterisch günstigere *exo*-Anordnung beider Fünfringe durch die Symme-

trieeigenschaften der nicht überlagerten $^1\text{H-NMR}$ -Multipletts belegt. Zum Nachweis nicht-konjugierter Phenylgruppen in (6), (7) und (8) dienen charakteristisch strukturierte UV-(O/O-Übergänge bei 271 nm; $\epsilon = 370, 400, 435$) und Fluoreszenzspektren ($\Phi_{\text{F}} = 0.0049, 0.0086, 0.0049$).

Das Primärprodukt (3) [$\lambda_{\text{max}} = 280$ (Sch, 8800); 304 (15000); 311 (15000); 327 (Sch, 9300)] wird durch Belichtung (253.7 nm) von (6) und (7) bei -190°C einheitlich gewonnen^[2]. Entsprechend entsteht (9) aus (8). Ohne Phosphoreszenz reagieren (6), (7) und (8) im Geschwindigkeitsverhältnis 5.4:1:1.1. In Übereinstimmung mit dem Zweistufenmechanismus photochemischer Vierringspaltungen^[3,4] besteht keine quantitative Korrelation zwischen Fluoreszenzvermögen (s. oben) und Photoreaktivität. So darf weder erwartet werden, daß unterschiedliche benzyliche C—C-Bindungen mit derselben Wahrscheinlichkeit gebrochen werden, noch daß sich die resultierenden unterschiedlichen Diradikale^[3,4] in gleichen Verhältnissen zu Edukt und Produkt stabilisieren.

Die Isolierung von (3) und (9) gestattet eine Überprüfung der mechanistischen Überlegungen. Beide fluoreszieren intensiv ($\Phi_{\text{F}} = 0.66$ bzw. 0.69; Cyclohexan) und addieren sich photochemisch ($\lambda > 315$ nm; -10°C) an unverdünntes Cyclopentadien (2) zu (6) + (7) (Verhältnis 3:1)^[5] bzw. wahrscheinlich *exo,exo*-1,7-Diphenyltetracyclo[5.5.0.0^{2,6}.0^{8,12}]dodec-3-en [das ist (6) oder (7) mit einer hydrierten Doppelbindung]. Eine präparative Anwendung besteht in der entsprechenden Umsetzung von (11)^[6] zu (12) (Fp = 77°C ; Ausbeute: 59%)^[2]. Die Fluoreszenzintensitäten von (3), (9) und (11) (auch bei -196°C keine Phosphoreszenz) sind in Cyclopentadien (2) gegenüber Cyclohexan auf 1/6, 1/5 bzw. 1/10 verringert. Die beträchtlichen UV-Quantenausbeuten^[3] des Verbrauchs der *cis*-Stilben-Komponenten (3), (9) und (11) ($\phi = 0.50, 0.44$ bzw. 0.57; 0–90% Umsatz) unterstreichen die potentielle Nütz-



trischeigenschaften der nicht überlagerten $^1\text{H-NMR}$ -Multipletts belegt. Zum Nachweis nicht-konjugierter Phenylgruppen in (6), (7) und (8) dienen charakteristisch strukturierte UV-(O/O-Übergänge bei 271 nm; $\epsilon = 370, 400, 435$) und Fluoreszenzspektren ($\Phi_{\text{F}} = 0.0049, 0.0086, 0.0049$).

Das Primärprodukt (3) [$\lambda_{\text{max}} = 280$ (Sch, 8800); 304 (15000); 311 (15000); 327 (Sch, 9300)] wird durch Belichtung (253.7 nm)

lichkeit derartiger Singulettreaktionen zur Synthese weiterer 1,4-Diphenylbicyclo[2.2.0]hexane^[7], obwohl in präparativen Ansätzen auch (1) und schwieriger zu charakterisierende zersetzliche sowie polymere Nebenprodukte auftreten.

[*] Doz. Dr. G. Kaupp und I. Zimmermann
Chemisches Laboratorium der Universität
78 Freiburg, Albertstraße 21
Stud.-Ref. C. Küchel
Kant-Gymnasium, 7858 Weil a. Rhein

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

Eingegangen am 4. Juli 1974,
in gekürzter Form am 13. August 1974 [Z 82a]

[1] S. P. Pappas u. B. C. Pappas, Tetrahedron Lett. 1967, 1597; O. L. Chapman u. W. R. Adams, J. Amer. Chem. Soc. 90, 2333 (1968); M. P. Serré u. H. M. Rosenberg, J. Org. Chem. 35, 1237 (1970); 33, 1653 (1968); A. I. Meyers u. P. Singh, ibid. 35, 3022 (1970); G. Sugowdz, P. J. Collin u. W. H. Sasse, Austral. J. Chem. 26, 147 (1973); dort Hinweise auf frühere Arbeiten.

[2] G. Kaupp in Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie. Thieme, Stuttgart, Bd. IV/5, im Druck. Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte

C/H-Analysen; UV-, Fluoreszenz- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sind mit den angegebenen Strukturen im Einklang.

[3] G. Kaupp, Liebigs Ann. Chem. 1973, 844.

[4] G. Kaupp, Angew. Chem. 86, 741 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, Nr. 10 (1974); Angew. Chem., im Druck.

[5] Eine eindeutige Begründung dieses Verhältnisses ist mangels mikroskopischer Reversibilität bisher nicht möglich.

[6] R. M. Dodson u. A. G. Zielske, J. Org. Chem. 32, 28 (1967).

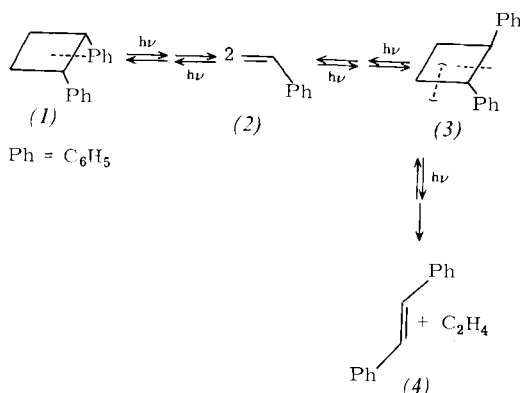
[7] Aus (1) und Norbornadien wurden 7% eines 1:2-Addukts gewonnen: T. Kubota, K. Shima u. H. Sakurai, Chem. Commun. 1971, 360.

Orientierung bei photochemischen Cyclobutanspaltungen: *cis*-Effekt^[**]

Von Gerd Kaupp^[*]

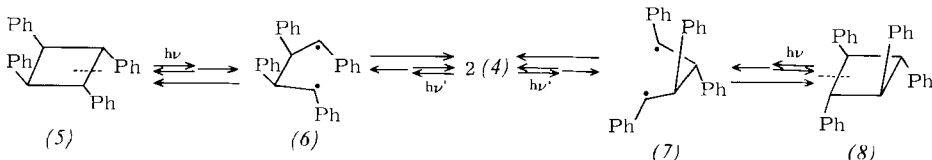
Die wohlbekannte $[2\sigma \rightarrow 2\pi]$ -Photospaltung von Cyclobutan-Derivaten^[1] birgt interessante Orientierungsselektivitäten, ungeachtet des meist hohen Energieüberschusses in den elektronisch angeregten Edukten. Wir berichten jetzt über Photolyseergebnisse an phenylsubstituierten Cyclobutanen, welche diese Orientierungen ohne Rechnungen und ohne ein Postulat von energetisch möglichst günstigen Reaktionswegen auf der empirisch-experimentellen Grundlage von Zwischenproduktmechanismen^[1b, 2, 3] erklären^[4].

Die Belichtung von (1) oder (3) ($\lambda = 253.7$ oder 250 nm) ergibt (2) neben Polymeren und langwellig absorbierenden Produkten^[5]. Nur aus (3) entsteht über das weniger stabilisierte Diradikal^[2] auch (4) (1.0% bei -190°C und 10% Umsatz). (3) fluoresziert dreimal intensiver^[6] und photolysiert bei



-190°C fünfmal langsamer als (1) (hierbei einheitliche Cyclobutanspaltungen). Offenbar ist die Spaltung der *cis*-disubstituierten Vierringbindung in (1) besonders begünstigt, denn hierdurch wird ein großer Teil der sterischen Kompression aufgegeben.

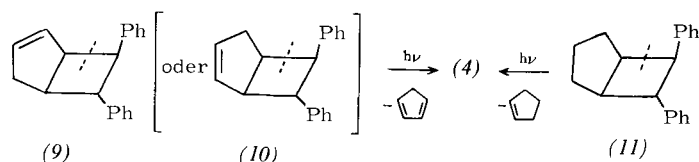
Dieser „*cis*-Effekt“ läßt sich am Beispiel der in 47 bzw. 23% Ausbeute unter Fluoreszenzeigenlöschung erhältlichen^[1a] Stilbenphotodimeren (5) und (8) verdeutlichen. (5) ($\phi_{\text{F1}} = 0.0072$; $\lambda_{\text{F1}}^{\text{orr}} = 275$ Sch, 282, 287, 295 Sch nm; Cyclohexan; 20°C)



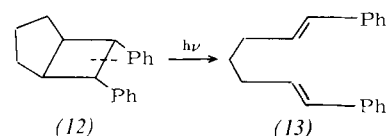
[*] Doz. Dr. G. Kaupp
Chemisches Laboratorium der Universität
78 Freiburg, Albertstraße 21

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

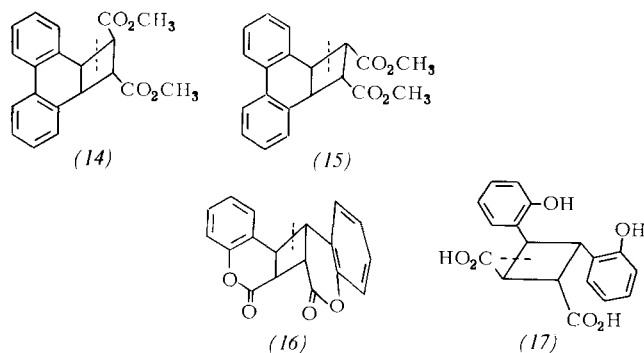
zerfällt 3.0mal schneller als (8) ($\phi_{\text{F1}} = 0.024$) in zwei Moleküle (4) (keine Nebenreaktionen bei -190°C ; keine Phosphoreszenz); wiederum besteht eine höhere Wahrscheinlichkeit für die Spaltung einer *cis*-disubstituierten Bindung. Da es hier kein Prinzip der mikroskopischen Reversibilität von Hin- und Rückreaktionen gibt, können die quantenausbeutebestimmenden Stabilisierungsverhältnisse von (6) und (7) (Spaltung und Ringschluß) noch nicht berechnet werden. Die produktbestimmende Wirkung des *cis*-Effekts bei den Primärsplittings (Diradikalbildung) ist jedoch für ein Verständnis der Orientierungsselektivitäten ausreichend. So photolysiert (9) [(10)?] ebenso wie (11)^[1a, 7] (253.7 nm; -190°C) unter Stilbenabspaltung, obwohl dabei die weniger delokalisierten Diradikale entstehen [vgl. (3)]. Demgegenüber erleidet (12) unter denselben Bedingungen erwartungsgemäß die Valenzisomerisierung zu (13) [vgl. (1) und (5)].



demgegenüber erleidet (12) unter denselben Bedingungen erwartungsgemäß die Valenzisomerisierung zu (13) [vgl. (1) und (5)].



Kondensierte Vierringe mit planaren cyclischen Chromophoren wie in (14)^[3], (15)^[3] und (16)^[9] zerfallen zwangsläufig in zwei Komponenten, da eine Auflösung der zentralen σ -Bindung keine sterische Erleichterung bedeutet. Erwartungsgemäß photolysiert (14) schneller als (15) (*cis*-Effekt) und unter teilweiser Bildung von (15)^[2, 3]. Ebenso klar sind die Unterschiede der Spaltungsrichtung bei (16)^[9] und seinem Hydrolyseprodukt (17)^[10].



Photolysiert (14) schneller als (15) (*cis*-Effekt) und unter teilweiser Bildung von (15)^[2, 3]. Ebenso klar sind die Unterschiede der Spaltungsrichtung bei (16)^[9] und seinem Hydrolyseprodukt (17)^[10].

Photolysen von Cyclobutanen mit vier *cis*-ständigen Substituenten lassen keine hohen Orientierungsselektivitäten erwarten. (18), (19) und (20), welche bei -190°C photochemisch einheitlich einen der Fünfringe verlieren^[8], sind konformativ