

regten Zustände wurden durch In-situ-Bestrahlung durch Schlitze im EPR-Resonator mit einer 1000-W-Hg-Xe-Lampe (Oriel) mit einem 570 nm-Steilkanfilter (Schott GmbH) erzeugt (EPR-Mikrowellenleistung 5 mW; Feldmodulation 5 μ T).

- [12] Im Gegensatz zur EPR-Spektroskopie, aus deren Spektren man auf die Natur eines Kernes nur indirekt, z.B. über das Kopplungsmuster, schließen kann, zeigt sich die Verwandtschaft der ENDOR- mit der NMR-Spektroskopie unter anderem darin, daß man magnetische Kerne durch Bestimmung der freien Kernfrequenz eindeutig identifizieren kann: vgl. H. Kurreck, B. Kirste, W. Lubitz, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 171; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 173; *Electron Nuclear Double Resonance Spectroscopy of Radicals in Solution*, VCH, New York, **1988**.
- [13] Solch eine Rückfaltung wurde kürzlich auch für ein Pyrophäophytin-Anthrachinon NMR-spektroskopisch beobachtet; die entsprechenden Hochfeldverschiebungen waren jedoch um Größenordnungen kleiner als die hier für **1b** beobachteten: vgl. A. Y. Tauber, R. K. Kostianin, P. H. Hynninen, *Tetrahedron* **1994**, 50, 4723.
- [14] A. Scherz, H. Levanon, *J. Phys. Chem.* **1980**, 84, 324.
- [15] F. Lendzian, J. Schlüpmann, J. von Gersdorff, K. Möbius, H. Kurreck, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1536; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1461; F. Lendzian, B. von Maltzan, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 180, 191, zit. Lit.
- [16] Beschreibung dieses P-Q's, siehe von J. von Gersdorff, B. Kirste, H. Kurreck, *Liebigs Ann. Chem.* **1993**, 897; die Reduktion der P-Q's zu den Hydrochinonderivaten erfolgt direkt vor der Messung mittels Natriumdithionit.
- [17] J. Sobek, L. Sun, P. Tian, J. von Gersdorff, H. Kurreck, unveröffentlichte Ergebnisse.

Photoelektronentransfer-induzierte intramolekulare [2 + 2]-Cycloadditionen 2,2'-Bis(1-arylvinyl)-substituierter Biphenyle **

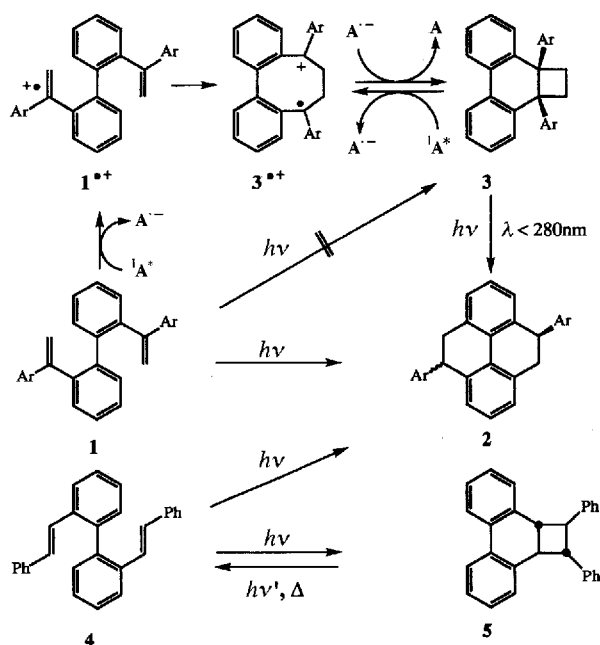
Oliver Sadlek, Klaus Gollnick†, Kurt Polborn und Axel G. Griesbeck*

Die intermolekulare [2 + 2]-Cyclodimerisierung von 1,1-Diphenylethylen unter Photoelektronentransfer (PET)-Bedingungen^[1] wurde ausführlich untersucht^[2]. In Abwesenheit von Sauerstoff entsteht dabei nach Elektronentransfer auf den elektronisch angeregten Acceptor (zumeist 9,10-Anthracendicarbonitril A) ein 1,2-Radikalkation, das nach Bildung eines 1,1,4,4-tetraphenylsubstituierten 1,4-Radikalkations und Elektronenrücktransfer neben anderen Produkten zum 1,1,2,2-Tetraphenylcyclobutan abreagiert. Die intermediären 1,4-Radikalkationen werden von Sauerstoff mit hohen Ausbeuten in einer Radikalkettenreaktion zu 1,2-Dioxanen abgefangen^[3]. Wir berichten hier über entsprechende intramolekulare Reaktionen.

Um ein ähnliches Substrat einzusetzen wie bei der intermolekularen Variante, haben wir die 2,2'-Bis(1-arylvinyl)-substituierten Biphenyle **1**^[4] untersucht. Sie sind besonders interessant, weil ihre ersten angeregten Singulettzustände selektiv zu den Tetrahydropyrenen **2** abreagieren, also einen unabhängigen Reaktionsweg einschlagen. Nach Padwa et al.^[5] können auch nach kurzer Belichtung von **1a** (bei direkter Anregung, $\lambda = 360$ nm) keine Spuren des potentiell photolabilen [2 + 2]-Cyclisierungs-

produktes **3a** beobachtet werden. Dies ist bemerkenswert, da die direkte Belichtung des stellungsisomeren 2,2'-Distyrylbiphenyls **4** primär zu einem gespannten, *trans*-verknüpften Cyclobutaphenanthren **5** führt, welches bei weiterer Belichtung (kürzerwellig, $\lambda = 300$ nm oder bei Thermolyse) irreversibel zum Pyrenderivat **2a** abreagiert, also mit dem Ausgangsmaterial in einem photochemisch induzierten Gleichgewicht steht^[6]. Als Stilbenderivat verhält sich **4** „vernünftig“, letztlich wird aber der hohen Ringspannung von **5** Tribut gezollt.

Um nun auch bei den gekuppelten 1,1-Diarylethylenen **1a–c** eine intramolekulare [2 + 2]-Cycloaddition zu erreichen, wurde die Belichtung ($\lambda_{\text{exc.}} > 375$ nm) von **1** in Acetonitril (5×10^{-2} M) in Gegenwart von A (2×10^{-4} M) durchgeführt. Dabei wurde in allen Fällen zu >95% (NMR-spektroskopisch) die Bildung der *cis*-1,2,2a,10b-Tetrahydro-2a,10b-diaryl-cyclobutan[1]phenanthrene **3a–c** beobachtet (Schema 1). Diese Verbindungen



Schema 1. Photochemische Transformationen 2,2'-Bis(arylvinyl)-substituierter Biphenyle. a: Ar = Ph, b: Ar = *p*-MePh, c: Ar = *p*-OMePh; A = 9,10-Anthracendicarbonitril.

konnten in guten Ausbeuten analysenrein isoliert werden (Tabelle 1). Überraschenderweise gelang diese Reaktion auch mit höher konzentrierten Lösungen von **1** sowie in Gegenwart von Lithiumperchlorat. Unter beiden Bedingungen sollte die Bildung intermolekularer Dimerisierungsprodukte begünstigt sein,

Tabelle 1. Oxidationspotentiale für **1a–c**, freie Reaktionsenthalpien und berechnete sowie gemessene Elektronentransfer-Geschwindigkeitskonstanten.

Verb.	E_{ox} [a]	ΔG_{ET} [b]	k_{ET} [c]	k_q [d]	Ausb. an 3 [%] [e]
1a	1.28	–17.75	1.40	0.97	73
1b	1.23	–18.91	1.41	0.95	68
1c	1.18	–22.19	1.44	1.47	81

[a] In V, gegen die gesättigte Kalomelektrode (SCE), irreversibel, 10^{-1} M $n\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ in Acetonitril, Vorschub: 0.2 V min⁻¹. [b] In kcal mol⁻¹ mit E_{red} (A) = –0.91 V, E_{ox} (A) = 2.90 eV [10]. [c] M⁻¹s⁻¹ $\times 10^{10}$, berechnet nach Lit. [11]. [d] M⁻¹s⁻¹ $\times 10^{10}$, Stern-Volmer-Kinetik mit 10^{-5} M A in Acetonitril, Substratkonzentration: 10^{-3} – 10^{-2} M, $R = 0.996 \pm 0.002$. [e] Nach Umkristallisation aus Ethanol; Proben für analytische Untersuchungen wurden chromatographiert (SiO₂, Petroether/Essigsäureethylester, 10:1).

[*] Prof. Dr. A. G. Griesbeck [†]

Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-97074 Würzburg

Dipl.-Chem. O. Sadlek, Prof. Dr. Klaus Gollnick†, Dr. K. Polborn [† †]
Institut für Organische Chemie der Universität München

[†] Neue Adresse:

Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-50939 Köln
Telefax: Int. + 221/470-5102

[† †] Kristallstrukturanalyse

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

im einen Fall durch einen einfachen Konzentrationseffekt, im anderen durch einen speziellen Salzeffekt, der zu einer erhöhten Lebensdauer des Radikalkations führt^[7]. So verläuft z.B. die Photodimerisierung von Stilben zu Tetraphenylcyclobutan unter vergleichbaren Bedingungen mit einer Quantenausbeute von $\Phi = 0.33$ ^[8]. Daß unter den genannten Bedingungen dennoch lediglich **3** gebildet wurde, spricht für die hohe und irreversible Bildungstendenz des Radikalkations $3^{+\bullet}$ aus dem Vorläuferdikalikation $1^{+\bullet}$.

Die hohe Reaktivität der Ausgangsverbindungen in Gegenwart von $1A^*$ spiegelt sich in den Oxidationspotentialen von **1a–c** wider. Diese sind um 0.5 V (für **1a**) bis 0.1 V (für **1c**) kleiner als die der vergleichbaren 1,1-Diarylethylene^[9]; somit sollte der Elektronenübergang in allen Fällen annähernd diffusionskontrolliert ablaufen (Tabelle 1). Besonders stark herabgesetzt ist das Oxidationspotential von **1a**, welches bereits dem des 1,1-Dianisylethylens entspricht. Die experimentell bestimmten Fluoreszenzlöschkonstanten stimmen mit den berechneten Geschwindigkeitskonstanten (nach Rehm-Weller-Gleichungen^[11]) gut überein. Da die Belichtung in Gegenwart typischer Triplett-sensibilisatoren wie Bengalrosa ($E_T = 39.6 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Phi_T = 0.76$ ^[12]) nicht zu einer Veränderung der Ausgangsverbindungen **1a–c** führte, kann ein Energietransfermechanismus sowohl über $3A$ ($E_T = 38.3 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Phi_T < 0.02$ ^[13]) als auch $1A$ (wobei **2** gebildet werden müßte) ausgeschlossen werden.

Längerlebige Radikalkationen sollten unter den Reaktionsbedingungen durch Triplett-Sauerstoff oder durch das Superoxid-Anion abgefangen werden^[3]. Bei der Belichtung von **1a** unter Sauerstoff konnte jedoch ausschließlich **3a** isoliert werden, während die analoge Umsetzung der Substrate **1b,c** zu einer Vielzahl an nicht identifizierbaren Oxidationsprodukten führte. Bei geringem Umsatz wurden dabei überwiegend die [2+2]-Cyclisierungsprodukte **3b,c** spektroskopisch detektiert, mit zunehmender Belichtungsdauer nahm der Anteil dieser Verbindungen wieder ab. Die gleiche Produktpalette wurde auch gefunden, wenn die Primärprodukte der Elektronentransferreaktion (**3a–c**) unter Sauerstoff in Gegenwart von **A** belichtet wurden. Offensichtlich ist aufgrund der niedrigen Oxidationspotentiale besonders der Verbindungen **3b,c** ($E_{ox} = 1.58 \text{ V}$ bzw. 1.48 V) ein A-induzierter Elektronentransfer unter Rückbildung der Intermediate $3^{+\bullet}$ möglich. Bei direkter photochemischer Anregung ($\lambda_{exc.} < 280 \text{ nm}$) werden die PET-Produkte **3a,b** quantitativ in die Pyrene **2a, b**^[14] umgewandelt, möglicherweise

über die Biaryle **1**, von denen allerdings nur **1b** detektiert werden konnte. Zugabe von **A** zu einer Belichtungslösung an **3** unterdrückt die Bildung von **2**.

Bei der hier beschriebenen Photoelektronentransferinitiierten Cyclisierung von **1** entstehen in allen Fällen die Produkte **3** mit hoher *cis*-Diastereoselektivität. Für Verbindung **3a** konnte dies durch eine Kristallstrukturanalyse^[15] (Abb. 1) gesichert werden; aufgrund der entsprechenden NMR-Daten^[16] für **3b** und **3c** postulieren wir auch bei diesen Substanzen die *cis*-Konfiguration.

Diese hohe Stereoselektivität bei der Cyclisierung des Radikalkations $3^{+\bullet}$ nach Reduktion durch das A-Radikalanion kann auf zweierlei Weise erklärt werden: a) Die Konfiguration ist bereits durch die Ein-Elektronen-Zwei-Zentren-Bindung im Radikalkation $3^{+\bullet}$ festgelegt, oder b) das nach Elektronenrücktransfer gebildete Intermediat mit Dibenzocycloocta-1,3,5-trien-Struktur geht einen (thermischen) disrotatorischen Ringschluß ein. Da letztere Reaktion sehr schnell ablaufen sollte, kann zur Zeit zwischen den Alternativen nicht entschieden werden.

Wir konnten hiermit für die 2,2'-Bis(1-arylvinyl)-substituierten Biphenyle **1** zeigen, daß die intramolekulare PET-induzierte Cycloisomerisierung eine effiziente Methode zur hoch stereoselektiven Synthese von Cyclobutaphenanthrenen **3** ist, welche über die klassische photochemische Route nicht zugänglich sind.

Eingegangen am 31. Mai 1994 [Z 6984]

- [1] a) J. Mattay, M. Vondenhof, *Top. Curr. Chem.* **1991**, 159, 219; b) F. D. Lewis in *Photoinduced Electron Transfer. Part C: Photoinduced Electron Transfer Reactions: Organic Substrates* (Hrsg.: M. A. Fox, M. Chanon), Elsevier, New York, **1988**, S. 1; c) S. L. Mattes, S. Farid, *Org. Photochem.* **1983**, 6, 233.
- [2] S. L. Mattes, S. Farid, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7356–7361.
- [3] K. Gollnick, A. Schnatterer, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 185–188.
- [4] **1a**: G. Wittig, W. Stilz, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1957**, 598, 93–104; **1b** und **1c** analog.
- [5] A. Padwa, C. Doubleday, A. Mazzu, *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 3271–3279.
- [6] A. J. W. Tol, W. H. Laarhoven, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 1663–1668.
- [7] K. Gollnick, G. Wellhofer, *J. Photochem. Photobiol.* **1993**, 74, 137–145.
- [8] F. D. Lewis, D. E. Johnson, *J. Photochem.* **1977**, 7, 422.
- [9] G. Utschik, Dissertation, Universität München, **1988**.
- [10] I. R. Gould, L. J. Mueller, S. Farid, *Z. Phys. Chem.* **1991**, 170, 143–157.
- [11] a) D. Rehm, A. Weller, *Isr. J. Chem.* **1970**, 8, 259; b) A. Weller, *Z. Phys. Chem.* **1982**, 133, 93–98.
- [12] S. E. Braslavsky, K. Heihoff in *Handbook of Organic Photochemistry, Vol. 1* (Hrsg.: J. C. Scaiano), CRC, Boca Raton, FL, USA, **1989**, S. 327.
- [13] L. E. Manring, C. I. Gu, C. S. Foote, *J. Phys. Chem.* **1983**, 87, 40.
- [14] Mischungen aus *cis*- und *trans*-Diastereomeren (ca. 1:1). Diese Umwandlung gelang nicht für das Anisyllderivat **3c**, vermutlich aufgrund von Verunreinigungen durch **A**.
- [15] $C_{27}H_{22}$: $M_r = 358.49$, orthorhombisch, $P2_12_12_1$ (Nr. 18) $a = 10.988(3)$, $b = 12.937(4)$, $c = 13.801(5) \text{ Å}$, $V = 1961.8 \text{ Å}^3$, $Z = 4$, $\delta_{\text{calc}} = 1.214 \text{ g cm}^{-3}$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.637 \text{ nm}^{-1}$, 2999 Reflexe gemessen, 2523 beobachtet ($I > 3\sigma(I)$), $R = 0.0272$, $R_w = 0.0369$ für 253 Parameter. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [16] Bei Raumtemperatur ist die Rotation um die C(Cyclobutan)-Aryl-Bindung stark eingeschränkt: die Signale der *o,o'*- und *m,m'*-C-Atome erscheinen im ^{13}C -NMR-Spektrum bei verschiedenem Feld ($\Delta\delta$ für die *m,m'*-C-Atome in **3a**: 5.5, in **3c**: 4.4); die Rotation um die Biarylachse (Verdrillungswinkel laut Kristallstrukturanalyse von **3a**: 5.6°) benötigt weniger Aktivierungsenergie (sechs Signale für die Phenanthren-C-Atome). Bei $+60^\circ\text{C}$ tritt für **3a** Koaleszenz der Signale für die *o,o'*- und *m,m'*-C-Atome auf.

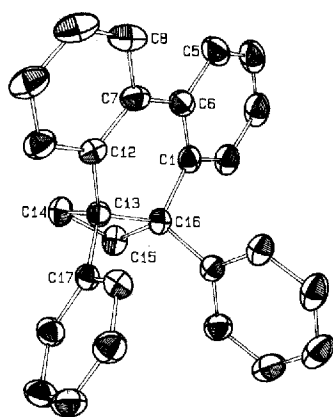


Abb. 1. Struktur von **3a** im Kristall (ORTEP). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$]: C1–C6 139.5(2), C6–C7 148.6(2), C13–C14 155.5(2), C13–C16 159.3(2), C13–C17 152.9(2); C5–C6–C7–C8 $-5.56(8)$, C12–C13–C16–C1 $-22.05(6)$, C16–C13–C14–C15 $19.07(8)$.