

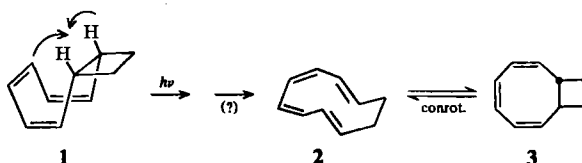
Notiz zur Photolyse von Bicyclo[6.2.0]deca-2,4,6-trien

Gerd Kaupp*, Ernst Jostkleigrewe und Klaus Rösch

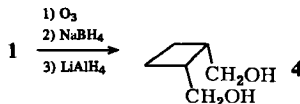
Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg,
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg i. Br.

Eingegangen am 11. Oktober 1976

Bei photochemischen Überschußdesaktivierungen von Verbindungen mit 1,2-Divinylcyclobutan-Teilstruktur können hohe Selektivitäten zwischen verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten auftreten¹⁾. Davon profitieren einerseits Spaltungsreaktionen bei der Synthese von Bullvalen, Cyclobutadien, Pentalen, Azepinen etc.²⁾, andererseits Valenzisomerisierungen zu makrocyclischen Annullenen und Heteroannulenen^{2,3)}. Geometrische Effekte ermöglichen in der Regel übersichtliche Deutungen, jedoch gibt es Schwierigkeiten mit dem Bericht, daß Bicyclo[6.2.0]deca-2,4,6-trien **1** in einem photochemischen Primärprozeß ausschließlich disrotatorisch zu **2** reagiert⁴⁾; das UV-Spektrum ($\lambda_{\max} = 291 \text{ nm}$, $\epsilon = 3480$) und ¹H-NMR-Multipletts wurden durch ein nachgelagertes Gleichgewicht $2 \rightleftharpoons 3$ interpretiert⁴⁾; **2** und **3** schienen die Lichteinwirkung unverändert zu überstehen.



Demgegenüber lehnen Molekülmodellbetrachtungen, daß das Auseinanderrücken der allylständigen Vierringkohlenstoffatome in **1** geometrisch günstiger wäre, wenn dies nicht mit einer disrotatorischen, sondern mit einer conrotatorischen Bewegungskomponente verbunden wäre, und daß in **2** sowie **3** keine schwerwiegenden geometrischen Hindernisse für Folgephotolysen bestehen sollten. Wir haben **1**⁴⁾ aus Cyclooctatetraendiyl-dilithium und 1,2-Dibrommethan synthetisiert, die *cis*-Verknüpfung in **1** durch Ozonisierung mit Reduktion zu **4** nachgewiesen und die Photolyse von **1** erneut untersucht.



Das Photolyseergebnis der Literatur⁴⁾ konnte nicht bestätigt werden, obwohl die spektroskopischen Daten unseres gaschromatographisch einheitlichen Produkts **1** soweit bekannt innerhalb der Fehlergrenzen mit den beschriebenen übereinstimmen und zusätzliche Daten die Struktur **1**

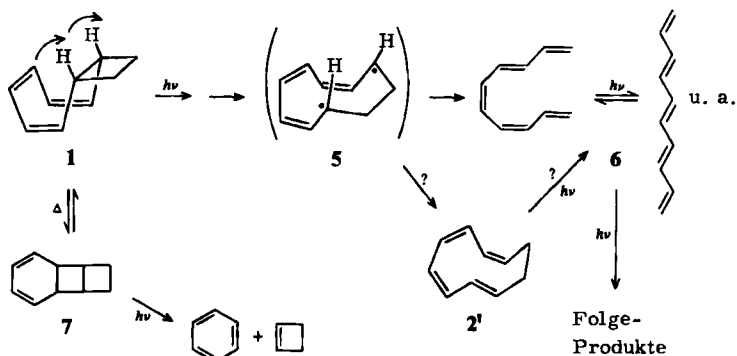
^{1) 1a)} G. Kaupp und W. H. Laarhoven, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 941. — ^{1b)} G. Kaupp und E. Jostkleigrewe, *Angew. Chem.* **88**, 812 und 817 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 779 (1976).

²⁾ Übersicht: G. Kaupp in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. IV/5a, S. 278 ff., Thieme, Stuttgart 1975.

³⁾ G. Frank und G. Schröder, *Chem. Ber.* **108**, 3736 (1975); W. Henne, G. Plinke und G. Schröder, ebenda **108**, 3753 (1975).

⁴⁾ S. W. Staley und T. J. Henry, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 7612 (1970).

weiter sichern. Bei 20°C oder -190°C werden nämlich sofort nach der Lichtenregung UV-Absorptionen registriert, welche nur mit einer Photodesaktivierung zu Decapentaen (6) in Einklang zu bringen sind. Nachfolgende geometrische Isomerisierungen schützen das primäre Produkt vor der Rückreaktion zu 1. Die UV- und Fluoreszenzspektren sprechen für einen hohen Anteil an *all-trans*-Isomeren von 6⁵⁾. Die maximale Ausbeute an 6 wird bei 253.7-nm-Anregung (Cyclohexan; CH₃CN; 20°C) erreicht und beträgt 49–51% (nach doppelter Bestrahlungszeit sinkt sie auf 30%). So gewonnene Lösungen von 6 sind bei Raumtemperatur (N₂) wochenlang stabil, wie UV-Messungen zeigen. Bei -190°C ist die photochemische Ausbeute an 6 höher (75–80%), da der photochemische Abbau der Konjugationskette erschwert ist. Allerdings sinkt die Ausbeute beim Auftauen wegen (laut UV) zuvor unvollständiger *cis* ⇌ *trans*-Äquibrierung durch partielle Recyclisierung auf ca. 40%.



Zur Klärung der Diskrepanzen mit dem publizierten UV-Spektrum⁴⁾ (s. o.) wurden die Folgephotolysen von 6 und von reinem *all-trans*-6⁵⁾ spektroskopisch untersucht: 334-nm-Anregung in CH₃CN(N₂ oder O₂) führt auf Kosten der langwelligeren Banden zu breiten Absorptionen bei $\lambda_{\max} = 258, 268$ und 278 nm. Wird anschließend mit 253.7-nm-Licht weiterbestrahlt, so erhält man ein sehr breites, bis ins sichtbare Gebiet reichendes UV-Spektrum mit Maximum bei 270 bis 290 nm. Zum gleichen Ergebnis gelangt man, wenn Lösungen von 1 mit dem Niederdruckbrenner ca. 10mal so lange bestrahlt werden, wie zum Aufbau der maximalen Konzentration von 6 nötig ist. Weitere Folgephotolysen sind an der starken Zunahme der Extinktion (270–290 nm) bei fortdauernder Belichtung zu erkennen. Die Produktanalyse präparativer Ansätze, bei denen sich 6 wegen seiner schnellen Folgephotolysen nicht sehr stark anreichern kann (UV-Nachweis, da unterhalb der NMR-Nachweisgrenze), erscheint angesichts der größtenteils nicht chromatographierbaren oder zersetzlichen Folgeprodukte wenig aussichtsreich⁶⁾. Auch die ¹H-NMR-Spektren sprechen für komplizierte Produktgemische. Sie weisen Multipletts in den Gebieten der Vinyl-, Allyl- und Alkyl-¹H-Resonanzen auf. Nur gaschromatographisch ließ sich zeigen, daß keine Photospaltung von 1 in Cyclooctatetraen und Ethylen eintritt (<0.1%) und daß geringe Mengen (ca. 1%) Benzol und Cyclobuten gebildet werden, entsprechend der zu erwartenden Photospaltung^{1,2)} von 7, welches mit ca. 3.5% Anteil im Gleichgewicht mit 1 vorliegt⁷⁾.

Die neuen Ergebnisse der Photolyse von 1 zeigen, daß die kinetisch gelenkte Überschußdesaktivierung wie bei den niederen Cyclovinylgen die sterisch günstigere Möglichkeit bevor-

⁵⁾ T. Sondheimer, D. A. Ben-Efraim und R. Wolovsky, J. Am. Chem. Soc. **83**, 1675 (1961); D. Mebane, ebenda **74**, 5227 (1952).

⁶⁾ Als weiteres Produkt wurde 1,2,9,10-Tetrahydronaphthalin aus 1 gewonnen: S. W. Staley und T. J. Henry, J. Am. Chem. Soc. **93**, 1292 (1971).

⁷⁾ G. Scholes, C. R. Graham und M. Brookhart, J. Am. Chem. Soc. **96**, 5665 (1974).

zugt^{1,2,8)} und daß die photochemische Polyenbildung aus **1** mit viel höherer Ausbeute verläuft als bei den monocyclischen Cyclooctatrienen in Lit.^{1b)}, welche vorwiegend Ausweichreaktionen erleiden. Die Ergebnisse entsprechen daher den im Einzelfall vorliegenden geometrischen Verhältnissen, so wie dies Molekülmodelle vorhersehen lassen: bei **1** ist nach der Lichtanregung die weit überwiegende Öffnung der bisallylischen Vierringbindung besonders attraktiv, da sich die Wasserstoffatome bestmöglich aus dem Weg gehen. Es bildet sich zuerst ein Diradikal in der Konformation **5**, dessen dann komplizierte Umwandlung zur Gleichgewichtsgeometrie eines Cyclodecatetraens **2'** ungünstig erscheint, da sie zweifellos eine neue Aktivierung erfordern würde. Jedenfalls lassen Molekülmodelle unabhängig vom Hybridisierungszustand an den Radikalzentren beträchtliche sterische Hinderung vorhersehen. Damit gewinnt **5** die Möglichkeit – ohne Einschaltung von **2'** – direkt zu **6** weiterzureagieren. Die Photoreaktion **1** → **6** verläuft demnach schon bei -190°C (keine Induktionsperiode, wenig Nebenreaktionen) als Einquantenprozeß (vgl. die Zweiquantenprozesse der Photoisomerisierungen von Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dienen bei -190°C ^{1b)}). Ein möglicherweise erst bei fortgeschrittener Reaktion konkurrierend einsetzender Zweiquantenprozeß über **2'** zu **6** kann aber meßtechnisch (Folgephotolysen) noch nicht völlig ausgeschlossen werden.

Auch bei den präparativ genutzten Annulensynthesen aus zusätzlich ringkondensierten Derivaten von **1**^{2,3)} erscheinen Cyclodeca-1,3,5,7-tetraen-Bildungen sterisch behindert. Dies ist für das Verständnis der dort beobachteten Reaktionsselektivitäten von entscheidender Bedeutung.

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

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer 157 NaCl Spektrometer. – UV-Spektren: Spectronic 600 Photometer, spektrale Auflösung 0.5 nm; bei -190°C V4A Block, der eine 1-mm-Quarzküvette mit Silikonummi-Dichtungsringen aufnimmt, sich im Vakuum befindet und in direktem Kontakt zu einem Vorratsgefäß mit flüssigem Stickstoff steht (Temperaturschwankungen $\pm 5^{\circ}\text{C}$), EPA (Ether/Isopentan/Alkohol = 5:5:2) bzw. EA (Ether/Alkohol = 1:2). – Automatisch korrigierte Fluoreszenz- und Anregungsspektren: Perkin-Elmer MPF 3 Spektralfluorimeter. – ¹H-NMR-Spektren: Varian A-60 D Kernresonanzgerät, 37°C , δ (ppm), bezüglich TMS als innerem Standard. – Massenspektren: Atlas CH-4 Gerät bei 70 eV. – Gaschromatographie: präparativ Acrograph Modell A 90-P, 20% SE 30 auf Chromosorb, 5.5 m, Säulendurchmesser 9 mm, Helium; analytisch Perkin-Elmer F-20 Chromatograph mit FID, 15% SE 30, 2 m. – Lichtquellen: Quecksilber-Niederdruckbrenner TNK 6/20 (Quarzlampen GmbH, Hanau) sowie Bausch und Lomb High Intensity Gittermonochromator in Verbindung mit Quecksilber-Höchstdrucklampe (Osram, HBO 200 W/2) oder Xenonlampe (Osram, XBO 150 W) und achromatischer Kondensorlinse (bandpass 9.8 nm).

cis-Bicyclo[6.2.0]deca-2,4,6-trien (**1**): Entsprechend der Literaturvorschrift⁴⁾ bereitetes **1** (Sdp. $28^{\circ}\text{C}/0.2$ Torr) wird von Verunreinigungen an Cyclooctatetraen durch sorgfältige Fraktionierung an einer Füllkörperkolonne (ca. 40 theoretische Böden) befreit und nach Zusatz von Hydrochinon bei ca. 0°C gelagert. Die Einheitlichkeit wird gaschromatographisch überprüft (100°C).

⁸⁾ G. Kaupp, *Angew. Chem.* **86**, 741 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 817 (1974); G. Kaupp und M. Stark, *Chem. Ber.* **110**, im Druck.

UV (CH₃CN): λ_{\max} 251 nm ($\epsilon = 1900$); (EPA, -190°C): λ_{\max} 245 (sh), 252, 256, 265 (sh), 274 (sh), 279 (sh), 283 (sh), 287 (sh), 295 nm (sh). – ¹H-NMR (unverdünnt): $\delta = 5.75$ (6H, br. s), 3.3–2.9 (2H, m), 2.5–1.6 ppm (4H, m). – MS (70 eV): $m/e = 132 \text{ M}^+$.

C₁₀H₁₂ (132.2) Ber. C 90.85 H 9.15 Gef. C 90.97 H 8.95

Ozonisierung von 1 und Reduktion zu 4: 1.0 g (7.6 mmol) **1** werden in 100 ml Methanol bei -60°C bis zur bleibenden Grünfärbung mit Ozon/Sauerstoff-Gemisch behandelt. Man erwärmt die Lösung auf Raumtemp., tropft 4.7 g (0.12 mol) Natriumborhydrid in 35 ml Ethanol/Wasser (1:1) zu und kocht 2 h unter Rückfluß. Die gekühlte Mischung wird mit 10 ml 10proz. Schwefelsäure versetzt, im Rotationsverdampfer bis auf 20 ml konzentriert und mit Methylenchlorid (4mal 50 ml) ausgeschüttelt. Der Extrakt wird eingedampft, mit Lithiumaluminiumhydrid in absol. THF nachreduziert und durch präp. GC gereinigt. Ausb. 500 mg (57%) **4**. Die IR-, ¹H-NMR-Spektren und GC-Retentionszeiten stimmen mit denen einer Vergleichsprobe von *cis*-1,2-Bis(hydroxymethyl)cyclobutan⁹⁾ (Sdp. $92^\circ\text{C}/0.7$ Torr) überein, sind aber verschieden von denen einer Vergleichsprobe aus *trans*-1,2-Bis(hydroxymethyl)cyclobutan⁹⁾ (Sdp. $94^\circ\text{C}/0.5$ Torr).

Photolyse von 1 zu 6: Wegen schneller irreversibler Folgephotolysen von **6** und intensiver Absorption von *all-trans*-**6** ($\epsilon_{334} = 110000$) wird die maximale Ausbeute in optisch verdünnter Lösung (Aufbau des Maximalwerts in 1-mm-Küvette, $E < 2$) bestimmt. Anregung bei 313, 302, 274 oder 253.7 nm führt innerhalb der Fehlergrenze zum gleichen UV-Spektrum [CH₃CN: λ_{\max} (E_{rel}) = 268 (sh), 279 (sh), 291 (0.31), 303.5 (0.58), 317.5 (0.97), 334 nm (1.00); EA, -190°C : 272, 282.5, 293.5 (sh), 295, 308, 309 (sh), 323.5, 341 nm] und Fluoreszenzspektrum [Cyclohexan: $\lambda_{\max}^{\text{kor}}$ (Q_{rel}) = 410 (0.22); 0/0-Verschiebung = 5280/cm], 437 (0.66), 466 (1.00), 495 (0.95), 525 (sh), 570 nm (sh); EA, -196°C : 0/0-Verschiebung = 4700/cm], wie es für *all-trans*-**6**⁹⁾ gemessen wird. Zur Auswertung der Bestrahlungsexperimente bei -190°C werden die für *all-trans*-**6** gefundenen ϵ -Werte benutzt, obwohl die Bildung des *all-trans*-Isomeren unter diesen Bedingungen unvollständig bleibt: $4.00 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ EA-Lösungen von **1** werden in 1-mm-Küvetten bei -190°C mit dem Quecksilber-Niederdruckbrenner belichtet, bis der Maximalwert der Extinktion bei $\lambda_{\max} = 295 \text{ nm}$ von $E = 1.45 - 1.55$ erreicht ist, wobei die Extinktion bei 253.7 nm etwa auf die Hälfte abnimmt (Streueffekte werden durch Vergleich mit EA-Gläsern ermittelt und sind korrigiert; das Maximum von *all-trans*-**6** bei 290 nm erscheint nach der Glasbildung bei 295 nm mit 1.41 facher Intensität). Belichtet man anschließend mit 334-nm-Licht, so bleiben die Extinktionswerte einige Zeit unverändert und die längerwelligigen Schwingungsteilbanden werden um bis zu 1.0 nm bathochrom verschoben, wie sich an verdünnteren Lösungen zeigen läßt. Erwärmt man die nicht *cis/trans*-äquilibrierten Lösungen 30 min auf Raumtemp. und kühlt erneut auf -190°C , so findet man bei 295 nm nur noch eine Extinktion von 0.77.

Präparative Bestrahlungsversuche (0.2–0.9 g **1**) mit dem Quecksilber-Niederdruckbrenner (unverdünnt; 2 m in Ether, Alkohol, CH₃CN; 0.2% in n-Pentan) wurden bis zu etwa 60% Umsatz von **1** anhand von NMR-Spektren, Gaschromatogrammen und präparativen Schichtchromatogrammen (Kieselgel mit Heptan und Benzol) beurteilt. Man erhält neben unverändertem **1** sowie Benzol und Cyclobuten (ca. 1%) dieselben Signale bzw. Zonen wie beim entsprechenden photochemischen Abbau von *all-trans*-**6**, bis auf einen gerade noch UV-spektroskopisch nachweisbaren Rest. In allen Fällen überwiegt unter den Produkten nicht flüchtiges oligomeres und polymeres Material. Nur nach der Belichtung bei -190°C (0.10 g **1** in 250 ml EA, Quecksilber-Niederdruckbrenner, Schichtdicke 0.5 cm, Umsatz 35%) bleibt genügend **6** erhalten, so daß nach Zusatz von 50 mg PtO₂ und katalytischer Hydrierung n-Decan gaschromatographisch nachgewiesen werden kann ($\leq 11\%$; GC-Standards: n-Decan und n-Dodecan von Fluka AG).

⁹⁾ N. L. Allinger, M. Nakazaki und V. Zalkow, J. Am. Chem. Soc. **81**, 4074 (1959).