

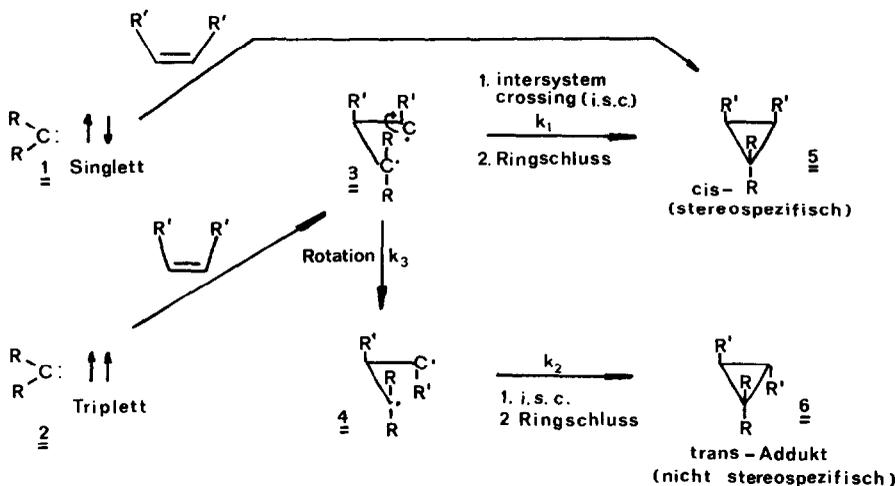
GEZIELTE ERZEUGUNG VON TRIPLETT-CARBENA-
CYCLOPENTADIENEN DURCH "ENERGY-TRANSFER"

Heinz Dürr und Walter Bujnoch*

Fachbereich 14, Organische und Pharmazeutische Chemie, Universität des Saarlandes, D 66 Saarbrücken, Germany

(Received in Germany 28 February 1973; received in UK for publication 13 March 1973)

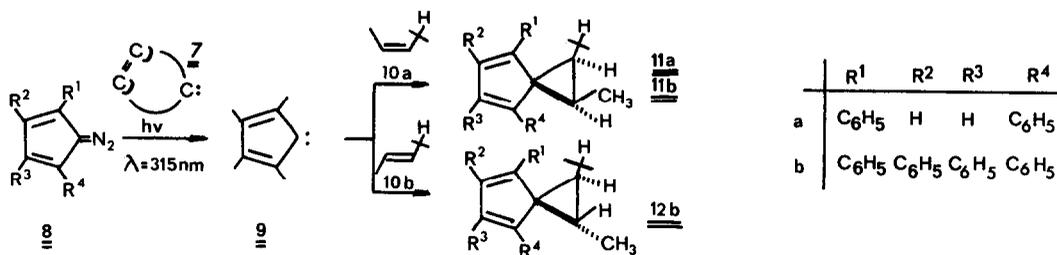
Während die Multiplizität des Grundzustandes von Carbenen mit Hilfe der ESR-Spektroskopie (meist bei 77°K) in fast allen Fällen eindeutig als Triplett bestimmt werden kann, ist die Charakterisierung des Spin-Zustandes eines Carbens bei Raumtemperatur immer noch unsicher. Das fast ausschließlich verwendete Kriterium ist dabei nach Skell² die [1+2]-Cycloaddition eines Carbens an ein cis- oder trans-Olefin: a) Singulett-Carbene reagieren dabei in einer Synchronreaktion stereospezifisch, während b) Triplett-Carbene in einer zweistufigen Reaktion sich nicht stereospezifisch addieren. Diese Skell'sche Hypothese² hat bis heute noch keine eindeutige theoretische Basis gefunden.



So wird bei der Tripletts-cycloaddition eine nichtstereospezifische Reaktion nur dann beobachtet, wenn die Rotation $\underline{3} \rightarrow \underline{4}$ schneller verläuft als die Ringschlußreaktion des Diradikals $\underline{3}$, d.h. wenn $k_3 > k_1 \sim k_2$ ist. Eine Gewähr dafür daß diese Voraussetzung erfüllt ist, besteht jedoch in keinem Falle. Aus diesem Grund ist bei einer stereospezifischen oder nichtstereospezifischen $[1+2]$ -Cycloaddition keine eindeutige Folgerung auf den Spinzustand der reagierenden Spezies zulässig. Ist es jedoch möglich Singulett- und Tripletts-Carbene selektiv zu erzeugen, dann kann mit dem Skell'schen Kriterium ein eindeutiger Schluß auf die Multiplizität des reagierenden Carbens gezogen werden. Hierzu gibt es zwei verschiedene Möglichkeiten: a) die Verdünnungstechnik, b) die Sensibilisierung³. Während nach a) nur die bimolekulare $[1+2]$ -Cycloaddition beeinflusst werden kann, ist nach b) eine gezielte Erzeugung des Tripletts-Carbens möglich.

In dieser Arbeit wird die Anwendung von Technik b) auf Cycloalken-carbene (7) beschrieben, die besonders interessant sind, da in ihnen die Entartung der Carbenorbitale durch Wechselwirkung mit einem π -System aufgehoben ist⁴. In Gegenwart von Sensibilisatoren wie Benzophenon sollte durch Energieübertragung das Tripletts-Carben entstehen. Die Carbene werden dabei durch Photolyse von Diazoverbindungen erhalten; da diese aber langwelliger absorbieren (bei 300 - 400 nm, Extinktion $10^2 - 10^4$), ist in den publizierten Versuchen^{1,3} unklar, ob der Sensibilisator überhaupt angeregt wurde oder ob eine direkte Photolyse stattgefunden hat.

Direkte Belichtung: Die Diazo-cyclopentadiene 8a,b wurden durch Photolysen mit Hg-Hochdrucklampen (Philips HPK 125) in Gegenwart eines Filters (Pyrex + $\text{NiSO}_4/\text{K}_2\text{CrO}_4/\text{NaH-phthalat-Filter}$) mit UV-Licht der Wellenlänge $\lambda = 315$ nm belichtet. Die auf diese Weise erzeugten Carbena-cyclopentadiene 9a,b ergaben mit cis- (10a) bzw. trans-4-Methyl-penten-(2) (10b) die Diphenyl- (11a) bzw. Tetraphenyl-spiro[2.4]heptadiene (11,12b). Die bei dieser Reaktion entstehenden Insertionsprodukte wurden nicht weiter untersucht. Die Additionsprodukte 11 und 12 wurden durch Säulenchromatographie an Kieselgel abgetrennt. Durch quantitative DC⁵ wurde gefunden, daß in allen 3 Fällen die $[1+2]$ -Cycloaddition stereospezifisch verlaufen war (s.Tab. 1). Die Ausbeuten lagen zwischen 40 bis 80%.



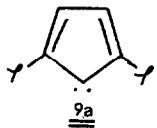
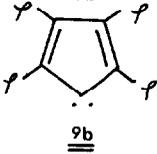
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
a	C ₆ H ₅	H	H	C ₆ H ₅
b	C ₆ H ₅			

Sensibilisierung: Damit eine eindeutige Triplett-Energieübertragung stattfinden kann, muß die Triplett-Energie (E_T) des Donors größer als die des Acceptors (**8**) sein. Da die Singulett-Energie von **8a** bei $E_S \sim 72$ kcal/Mol liegt (längstwellige Bande im Absorptionsspektrum) muß die E_T von **8** wesentlich kleiner als dieser Wert sein. Ketone wie Benzophenon ($E_T = 68.5$ kcal/Mol) oder Xanthon ($E_T = 74$ kcal/Mol) sollten daher geeignete Sensibilisatoren sein. Die Extinktionsverhältnisse sind trotz Verwendung des 315 nm-Filters derart (bei 315 nm: $\epsilon_{(C_6H_5)_2C=O} = 100$, $\epsilon_{\text{Xanthon}} = 6 \cdot 10^3$, $\epsilon_{\underline{8a}} = 8.5 \cdot 10^3$, $\epsilon_{\underline{8b}} = 8 \cdot 10^3$), daß mit Benzophenon 10% und mit Xanthon 33% der eingestrahlt Lichtmenge vom Sensibilisator aufgenommen wurden. Das Ergebnis dieser Versuche ist in Tabelle 1 zusammengestellt.

Wie Kontrollversuche zeigten wird cis- bzw. trans-4-Methyl-penten-(2) unter den Reaktionsbedingungen (20 Stdn. belichtet) nicht isomerisiert. Bei der Photolyse von **11b** in **10b** (20 Stdn.) trat ebenfalls keine Isomerisierung auf, d.h. die Spiro[2.4]heptadiene **11** und **12** sind photostabil⁶.

Ergebnis: Die in Tabelle 1 zusammengestellten Daten beweisen: 1) daß sich die Carben-cyclopentadiene **9a, b** bei der direkten Photolyse stereospezifisch, d.h. als Singulett-Carbene addieren; 2) daß in Anwesenheit von Sensibilisatoren durch "energy transfer" ein Triplett-Carben entsteht, das sich in einer Zweischritt-Reaktion nichtstereospezifisch addiert. 3) Ein Singulett-Triplett-Gleichgewicht - wie es für $(C_6H_5)_2C:$ postuliert wurde⁷ muß nach den Ergebnissen der unsensibilisierten Reaktion für **9** ausgeschlossen werden.

Tabelle 1: Multiplizitätsstudien an Carbena-cyclopentadienen 9a, b

Carben	Sensibilisator	Olefin	cis-Cyclopropan		trans-Cyclopropan	
			4-Methyl-penten-(2)	<u>11</u>	pan	<u>12</u>
 <u>9a</u>	----	cis-(<u>10a</u>)	99%	< 1%		
	(C ₆ H ₅) ₂ C=O (E _T = 68.5 kcal/Mol)	cis-	90 - 95%	5 - 10%		
 <u>9b</u>	----	cis-	99%	< 1%		
	(C ₆ H ₅) ₂ C=O	cis-	90 - 95%	5 - 10%		
	Xanthon (E _T = 74 kcal/Mol)	cis-	73%	27%		
	----	trans-(<u>10b</u>)	99%	< 1%		
	(C ₆ H ₅) ₂ C=O	trans-	90 - 95%	5 - 10%		

a) Die Verhältnisse von cis-11 zu trans-12 wurden NMR-spektroskopisch und durch quantitative DC bestimmt. b) Sauerstoff, der als T-Quencher fungieren könnte, wurde durch Spülen mit Reinstickstoff, dem eine Ti³⁺-Lösung nachgeschaltet war, entfernt. c) Filterlösung: 27.5 g NiSO₄, 0.1 g K₂CrO₄ und 4.2 g NaH-phthalat in 1 l H₂O; Schichtdicke: 1 cm.

Literatur:

- * Cycloalken-carbene, 8; 7.Mitteilung: H.Dürr und H. Kober, Chem. Ber. im Druck.
- 1) W. Kirmse, Carbene, Carbenoide und Carbenanaloge, Verlag Chemie 1969.
 - 2) P.S. Skell und R.C. Woodworth, J. Amer. Chem. Soc. 78, 4496 (1956) und 81, 3383 (1959).
 - 3) H. Dürr, Fortschr. chem. Forsch., im Druck; vgl. auch: M. Jones jr. und Mitarb., J. Amer. chem. Soc. 94, 7469 (1972).
 - 4) R. Hoffmann und R. Gleiter, J. Amer. chem. Soc. 90, 5457 (1968).
 - 5) K.E. Rozumek, H. Dürr und L. Schrader, J. Chromatog. 48, 53 (1970).
 - 6) W.v.E. Doering und M. Jones jr., Tetrahedron Lett. 1963, 791.
 - 7) G.L. Closs, Top. Stereochem. 3, 193 (1968).