

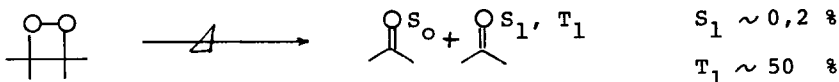
DIE BEDEUTUNG VON KONFORMATION UND SUBSTITUTION AUF DIE STABILITÄT UND ANREGUNGSAUSBEUTE BEI DER THERMOLYSE VON ALKYLSUBSTITUIERTEN 1,2-DIOXETANEN^{**}.

P. Lechtken^{*}, G. Reissenweber und P. Grubmüller

Institut für Organische Chemie der Universität,
D-852 Erlangen, Henkestraße 42.

(Received in Germany 1 June 1977; received in UK for publication 27 June 1977)

Durch thermische Spaltung alkylsubstituierter 1,2-Dioxetane lassen sich generell Produkte im elektronisch angeregten Zustand erhalten^{1,2)}. Obgleich dabei die Ausbeute an elektronisch angeregten Produkten (ϕ^*) als auch das Verhältnis der im Primärschritt gebildeten Triplett- und Singulettzustände (T/S) mit der Substitution variiert, hat sich bislang kein schematischer Zusammenhang erkennen lassen¹⁾. Wir haben nun im Sinne einer Trendanalyse versucht, Konformation und Substitution eines 1,2-Dioxetans mit seiner Stabilität, der Anregungsausbeute ϕ^* und dem Triplett-/Singulettverhältnis T/S zu verknüpfen³⁾. Wir finden, daß die Stabilität, die Ausbeute an angeregten Produkten und deren Spinzustand entscheidend durch die Konformation des Dioxetanrings beeinflusst wird.



Zunächst jedoch wurde der Einfluß von Alkylsubstituenten näher untersucht, da Darling und Foote⁴⁾ aus den Spaltprodukten des 3,4-Dimethyl-3,4-dibutyl-1,2-dioxetans (5) auf Eigenschaften (hinsichtlich ϕ^* und T/S) geschlossen hatten, die von denen anderer 1,2-Dioxetane und besonders des Tetramethyl-1,2-dioxetans (1) stark abwichen (siehe Tabelle 1). Dies signalisierte, daß Alkylketten einen starken Einfluß auf die Umwandlung von Vibrations- in elektronische Anregungsenergie haben könnten.

Wir haben daher durch Synthese^{5a)} und Untersuchung des 3,4,4-Trimethyl-3-butyl-1,2-dioxetans (2), 3,4,-Trimethyl-3-(2-phenyl)äthyl-1,2-dioxetans (3) und 3,4,4-Trimethyl-3-(2- β -naphthyl)äthyl-1,2-dioxetans (4) versucht, die systematische Lücke zwischen 1 und 5 zu schließen. Die Anregungsausbeuten (ϕ^* , T/S) wurden nach der DPA/DBA-Methode⁸⁾ sowie durch chemische Titration⁹⁾ bestimmt. Inzwischen ist von Wilson et al. noch das Tetraäthyl-1,2-dioxetan (6) beschrieben worden⁷⁾.

Tabelle 1: Relative Stabilität (Lebensdauer τ in min) 70 °C, Cyclohexan), Aktivierungsparameter, Gesamtausbeute an elektronisch angeregten Produkten (ϕ^*) bei der Thermolyse und Triplett- zu Singulett-Verhältnis (T/S) bei den primär gebildeten angeregten Zuständen.


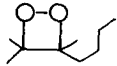
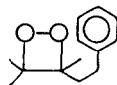
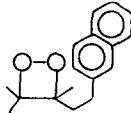
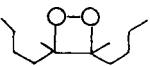





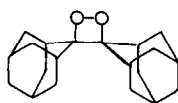
						
<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u> ⁴⁾	<u>6</u> ⁷⁾	
1 (52.0)	1.3 (69.5)	0.7 (37.1)	1 (49.7)	1.8 (93.2)	6.6 (344)	rel. Stabilität (τ in min) 70 °C
27.3 \pm 0.5	25.3 \pm 0.5	25.5 \pm 0.5	25.7 \pm 0.5	25.5 \pm 1.0	30.0 \pm 0.5	E_A (kcal/mol)
13.9	12.5	12.9	12.9	12.5	14.8	log A
0.5	0.48	0.45	0.46	0.1 ⁴⁾ ; 0.25 ⁷⁾	0.5	ϕ^* (\pm 10%)
250	110	230	---	0.4 ⁴⁾ ; 310 ⁷⁾	250	T/S (\pm 10%)

Tabelle 1 zeigt, daß die Stabilität mit zunehmender Molekülgröße allenfalls etwas ansteigt, während ϕ^* bei allen Beispielen fast unverändert bleibt, wenn man die entstehende Anregungsenergie sofort auf einen Acceptor wie 9,10-Dibromanthracen (DBA) oder 9,10-Diphenylanthracen (DPA) überträgt (Extrapolation auf unendliche Konzentration an Acceptor). Bei diesem Verfahren fügt sich auch Dioxetan 5 in das allgemeine Verhalten ein. Im Gegensatz zu früheren Feststellungen^{1,4)} haben daher längere Alkylketten keinen maßgebenden Einfluß auf ϕ^* oder T/S ! Auch die Wechselwirkung benachbarter elektronenreicher Systeme wie Phenyl- oder Naphthylgruppen mit dem aktivierten Komplex führt zu keinen signifikanten Änderungen. Ein charge-transfer-Charakter des Übergangszustands scheidet dadurch aus.

Als nächstes haben wir uns gefragt, ob die Beweglichkeit des Peroxidrings einen Einfluß auf die spezifischen Vibrationen hat, die die Energiefläche des Grundzustands mit der Energiefläche des angeregten Singulett- oder Triplett-Zustands verbinden. Eine detaillierte Kenntnis über den genauen Ablauf des Übertritts vom Grundzustand zum elektronisch angeregten Zustand ist für das Verständnis der strahlungslosen Übergänge in der Photochemie von großer Bedeutung. Wir haben deshalb die bicyclischen Dioxetane 7, 8 und 10 synthetisiert und untersucht. Die Dioxetane 9 und 11 sind bereits aus der Literatur bekannt^{6b, 10)}.

Obwohl 1-Methyl-2,3-dioxabicyclo-[3.3.0]-heptan 7 eine ~ 9.4 kcal/mol höhere Ringspannung¹¹⁾ aufweist als 8, zerfällt es bei 70 °C ~ 20 -fach langsamer. Hin-

Tabelle 2: Relative Stabilität, Ausbeute an elektronisch angeregten Zuständen bei der Thermolyse, Triplett-/Singulett-Verhältnis, Ringspannung bei entsprechenden Carbocyclen¹¹⁾.

					
<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u> ^{6b)}	<u>10</u>	<u>11</u> ¹⁰⁾	
40 (37.5)	2 (2.0)	1 (1.0)	80 (83.7)	10 ⁶ (2.8 x 10 ⁶)	relative Stabilität (τ in min, 70 °C) Cyclohexan
25.2	23.7	22.7	25.9	35.2	E _A (± 0.5 kcal/mol)
12.7	13.0	12.7	12.8	14.2	log A
0.1	0.8	--	0.3	0.1	φ* , (+ 10%)
10	150	--	120	10	(^T /S, DBA/DPA) (+ 10%)
35.9	26.5	31.1	33.9	--	Ringspannung (kcal/mol)
C _{2v}	C ₂	C ₂	C _{2v}		Konformation des Vier- rings

gegen ist 2,3-Dioxa-Tricyclo[4.4.2^{2,3}]-decan (9) trotz eines höheren Substitutionsgrades das instabilste Derivat, dicht gefolgt von 1-Methyl-2,3-dioxabicyclo[4.2.0]octan (8).

Diese Dioxetanderivate, deren Vierring durch die annellierten Ringe in eine gewellte Konformation (C₂-Symmetrie) gezwungen wird, haben eine größere Anregungsausbeute φ* (8 noch höher als 11!) während Dioxetanderivate mit ebenem oder fast ebenem Peroxidring wie 7, 10 und 11, deren Beweglichkeit um die hintere C-C-Achse im Übergangszustand zudem stark behindert ist, höhere thermische Stabilität besitzen. Das Triplett/Singulett-Verhältnis ist zudem etwa eine Größenordnung geringer!

Diese Ergebnisse lassen sich deuten durch die Annahme, daß der Übergang in den angeregten Triplettzustand ganz wesentlich die Höhe der Aktivierungsbarriere mitbestimmt und daß dazu eine Torsion der rückwärtigen C-C-Bindung notwendig ist. Verlängerung der Seitenketten verursacht allenfalls eine Erhöhung der Stabilität, insbesondere wenn die Beweglichkeit des Systems stark eingeschränkt wird wie bei Tetraäthyl-1,2-dioxetan und Bisadamantyliden-1,2-dioxetan.

* Korrespondenzautor

- ** Hochenergetische Moleküle 5. Für 4. siehe Z. Naturforsch. 31b, 1436 (1976).
Wir danken Herrn Prof. Dr. G. Hesse für sein Interesse und seine Unterstützung. Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft durch eine Sachbeihilfe gefördert.
- 1) T. Wilson, MTP Internatl. Rev. Sci. Phys. Chem. Ser. II, Vol. 9, S. 265, A.D. Buckingham u. D.R. Herschbach, Eds., Butterworths, London (1976).
 - 2) E.H. White, J.D. Miano, C.J. Watkins, u. E.J. Breaux, Angew. Chem. 86, 292 (1974).
N.J. Turro, P. Lechtken, N.E. Shore, G. Schuster, H.-C. Steinmetzer u. A. Yekta, Acc. Chem. Res. 7, 97 (1974).
 - 3) Einflüsse der Kettenlänge bei dialkoxy-substituierten 1,2-Dioxetanen auf Φ^* , siehe: P. Lechtken und G. Rauscher, in Vorbereitung.
 - 4) T.R. Darling u. C.S. Foote, J. Am. Chem. Soc. 96, 1625 (1974) und C.S. Foote u. T.R. Darling, Pure Appl. Chem. 41, 495 (1975).
 - 5) a) Die Dioxetane 2, 3 und 4 wurden analog zu 1 aus den Bromhydroperoxiden (nach der Methode von Kopecky u. Mumford⁶⁾ durch Behandeln mit AgOAc erhalten und bei 0 °C an Al₂O₃ (Akt II) chromatographiert.
b) Die Dioxetane 7, 8 und 10 wurden aus den Bromhydroperoxiden durch HBr-Abspaltung mit Base erhalten und bei 1 Torr durch Umkondensieren gereinigt. Die IR- und NMR-Spektren stimmen in allen Fällen mit der angenommenen Struktur überein.
 - 6) a) K.R. Kopecky u. C. Mumford, Can. J. Chem. 47, 709 (1969).
b) K.R. Kopecky, J.E. Filby, C. Mumford, P.A. Lockwood u. Jan-yih Ding, Can. J. Chem. 53, 1103 (1975).
 - 7) E.J.H. Bechara, A.L. Baumstark u. T. Wilson, J. Am. Chem. Soc. 98, 4648 (1976).
 - 8) H.-C. Steinmetzer, P. Lechtken u. N.J. Turro, Liebigs Ann. Chem. 1973, 1984 (1973).
T. Wilson u. A.P. Schaap, J. Am. Chem. Soc. 93, 4126 (1971).
 - 9) N.J. Turro u. P. Lechtken, J. Am. Chem. Soc. 94, 2886 (1972).
 - 10) J.H. Wieringa, J. Strating, H. Wynberg u. W. Adam, Tet. Letters 1972, 169 (1972). G.B. Schuster, N.J. Turro, H.-C. Steinmetzer, A.P. Schaap, G. Faber, W. Adam u. J.C. Liu, J. Am. Chem. Soc. 97, 7110 (1975).
P. Lechtken, Chem. Ber. 109, 2862 (1976).
 - 11) Experimentelle Werte bei 7 und 8, sonst aus der Ringspannung der zugrunde liegenden Ringe berechnet.
E.B. Engler, J.D. Androse und P.v.R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. 95, 8005 (1973).