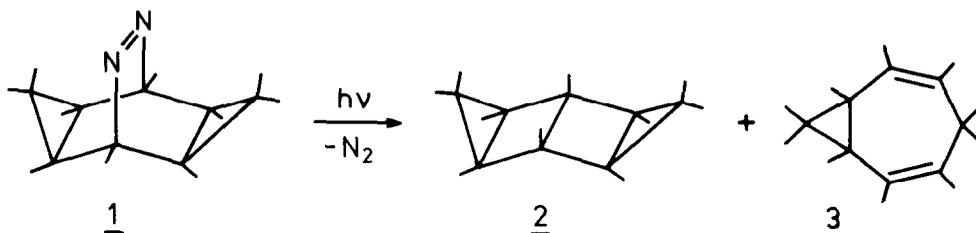


EIN BEITRAG ZUM MECHANISMUS DER PHOTOLYSE TETRACYCLISCHER AZOVERBINDUNGEN^{x)}
 (exo,exo-9,10-DIAZATETRACYCLO[3,3,2,0²,⁴,0⁶,⁸]DEC-9-ENE)

C. Gousetis¹ und J. Sauer^{*}

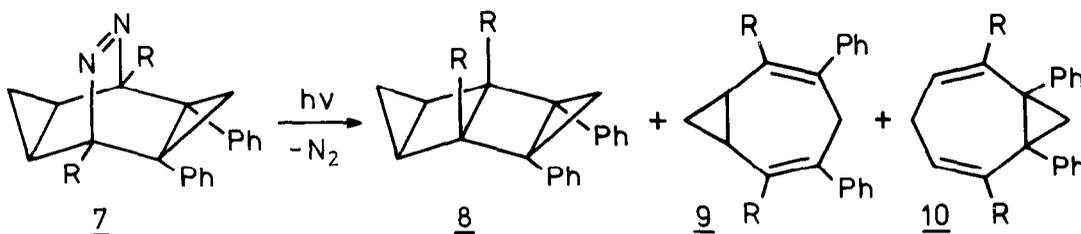
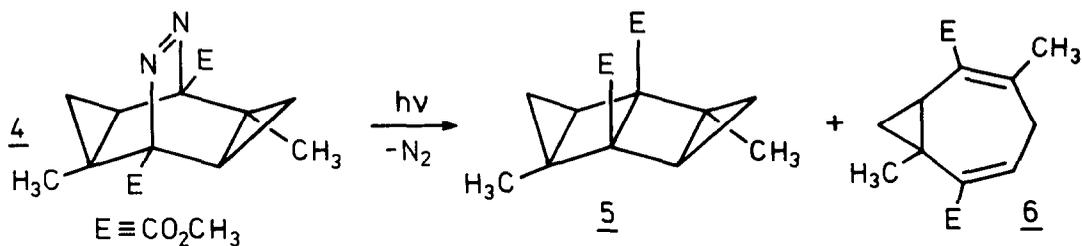
Institut für Chemie der Universität Regensburg
 Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

Vor kurzem berichteten wir über einen neuen und präparativ relativ leicht gangbaren Weg zu Homotropilidenen; tetracyclische Azoverbindungen 1, wie sie aus symmetrischen Tetrazinen und zwei Moläquivalenten Cyclopropen in großer Variationsbreite zugänglich sind, dienen als Edukte². Bei der Photolyse von 1 entstanden in Abhängigkeit von den Substituenten in den Azover-



bindungen 1 Bishomodewarbenzole 2 (im weiteren Verlauf "Tetracyclen" genannt) und/oder Homotropilidene 3. Wir können in dieser Arbeit erste Ergebnisse zum mechanistischen Ablauf der Photolyse 1 $\xrightarrow{h\nu}$ 2 + 3 mitteilen.

Als Modellverbindungen für die Untersuchungen dienten die Azoverbindungen 4 sowie 7a und 7b. Sie wurden deshalb ausgewählt, da bei ihrer Photolyse die Tetracyclen 5 sowie 8a und 8b



a: R = CO_2CH_3 ; b: R = CN

Tabelle: Abhängigkeit der Produkte bei der Photolyse tetracyclischer Azoverbindungen

Vers. Nr.	Bestrahlungsbedingungen: Wellenlänge (nm), Solvens, Zusätze (Quencher, Sensibilisator)	4		7a		7b	
		H ₃ C	E	E	E	CN	CN
		% Ausbeute (min) ⁹⁾		% Ausbeute (min) ⁹⁾		% Ausbeute (min) ⁹⁾	
		Tetracyclus	Homotropiliden	Tetracyclus	Homotropiliden	Tetracyclus	Homotropiliden
		5	6	8a	10a	8b	9b
1	367, Methanol	95 (210)	4	95 (180)	2	81 (120)	6
2	367, Methanol, Piperilen (0.07 mol/l)	93 (240)	5	99 (150)	<2	84 (90) ¹⁾	5
3	367, Methanol, 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien (0.05 mol/l)	—	—	99 (210)	1	—	—
4	280, Aceton	27 (150)	42	55 (15)	17 ⁶⁾	<5 (75)	60
5	254, tert-Butanol, Benzophenon	—	—	54 (310)	19	—	—
6	380, Ethanol, Thioxanthon	36 (75)	63	62 (240) ⁷⁾	32	—	—
7	360, Methanol, MICHLER'S Keton	0 (120) ²⁾	0,2	5 (240) ³⁾	2	—	—
8	254, Methanol, Fluorenon	0 (690) ⁴⁾	0	—	—	—	—
9	367, Methanol, Tetracyclus 5 bzw. 8a/b ⁸⁾	73 (125)	0	100 (135)	0	96 (90)	0
10	280, Aceton, Tetracyclus 5 bzw. 8a/b ⁸⁾	>80 (120)	0	100 (120) ⁵⁾	0	97 (60)	0
11	367, Methanol, Homotropiliden 6 bzw. 10a/9b ⁸⁾	0 (125)	99	0 (150)	99	0 (90)	100
12	280, Aceton, Homotropiliden 6 bzw. 10a/9b ⁸⁾	0 (150)	80	0 (80) ⁵⁾	98	0 (60)	100

1) Piperilen (0.2 ml/l)

2) Noch 97 % Edukt vorhanden.

3) Noch 93 % Edukt vorhanden.

4) Edukt völlig unzersetzt

5) Thioxanthon anstatt Aceton, Solvens Ethanol, 360 nm.

6) Noch 26-27 % Edukt vorhanden.

7) 360 nm

8) Ansätze jeweils ohne Azoverbindungen.

9) Bestrahlungszeit in Minuten.

bzw. die Homotropilidene 6 sowie 9 oder 10 nebeneinander entstehen. Die Tetracyclen, welche mitunter extrem leicht thermisch in Homotropilidene übergehen, sind in den gewählten Beispielen hinreichend thermostabil und überstehen die analytischen Untersuchungen.

Die Photolysen wurden auf der optischen Bank durchgeführt³, die Analyse der Reaktionsgemische erfolgt mit Hilfe von Hochdruckflüssigchromatographie (HPLC)⁴. Sofern vergleichbare photochemische Reaktionen in präparativem Maßstab durchgeführt worden waren, entsprechen sich die Versuchsergebnisse. In der Tabelle sind die Ergebnisse der Photolysen zusammengefaßt. Folgende Faktoren lassen sich ablesen:

1. Die direkte Bestrahlung von 4, 7a und 7b bei 367 nm in Methanol liefert in allen untersuchten Fällen stark überwiegend die Tetracyclen 5, 8a und 8b; nur sehr geringe Anteile der Homotropilidene 6, 10a und 9b lassen sich nachweisen (Versuch Nr. 1).
2. Bei gleicher Wellenlänge im gleichen Solvens bewirkt ein Zusatz von Quenchern (Piperylen, 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien) fast keine Änderung der Produktzusammensetzung; allenfalls läßt sich ein geringer Trend in Richtung auf eine noch stärkere Bevorzugung des Tetracyclus ablesen (Versuche Nr. 2 und 3), doch liegt dieser noch innerhalb der Fehlergrenze der analytischen Konzentrationsbestimmung.
3. Zusatz von Sensibilisatoren (Aceton, Benzophenon und Thioxanthon) verschiebt das Produktspektrum in Richtung stärkerer Homotropiliden-Bildung, das zum Teil sogar zum Hauptprodukt der Reaktion wird (Versuche Nr. 4, 5 und 6). In Gegenwart der Sensibilisatoren MICHLER's Keton und Fluorenon wird praktisch alles Licht vom Sensibilisator absorbiert, die Edukte 4 und 7 lassen sich auch nach längeren Belichtungszeiten noch weitgehend nachweisen (> 93 %; Versuche Nr. 7 und 8).
4. Unter den Bestrahlungsbedingungen ohne und in Gegenwart von Sensibilisatoren (Aceton bzw. Thioxanthon) sind sowohl die gebildeten Tetracyclen als auch die Homotropilidene weitgehend photostabil. In keinem der untersuchten Fälle wurde eine gegenseitige Umwandlung beobachtet, welche die Analysenergebnisse verfälschen könnte (Versuche Nr. 9 bis 12).

Die experimentellen Daten der Tabelle zeigen eindeutig zwei photochemische Wege für den Zerfall der Azoverbindungen 4, 7a und 7b.

Bei der direkten Photolyse dürfte es sich um eine Singulett-Reaktion handeln, die fast ausschließlich den Tetracyclus 5, 8a bzw. 8b liefert. Es ist sinnvoll, in diesen Fällen eine 1,4-Biradikal-Zwischenstufe anzunehmen, die bei gegebener Substitution zum Tetracyclus abreagiert⁵. Ob der jeweils sehr geringe Anteil an Homotropiliden gleichfalls einer Singulett-Reaktion entstammt oder einer Triplet-Reaktion, die sich durch die zugesetzten Quencher noch nicht voll unterdrücken läßt, können wir noch nicht entscheiden.

Die sensibilisierte Reaktion liefert neben dem Tetracyclus bis zu 63 % (Versuch Nr. 6) an Homotropiliden. Es dürfte sich dabei um eine Triplet-Reaktion handeln. Die Triplet-Energie des Anregungszustandes dürfte oberhalb 62-63 kcal/mol liegen. Wie in Fußnote 3 angegeben, errechnet sich zwar entsprechend dem Gesetz von LAMBERT-BEER bei den angegebenen Wellenlängen aufgrund der Sensibilisator-Konzentration eine Lichtabsorption von mehr als 99 % durch den Sensibilisator. Wir können allerdings nicht ausschließen, daß ein Teil des Lichts auch von

den Azoverbindungen direkt absorbiert wird; die uns zur Verfügung stehenden Filter arbeiten leider zum Teil nicht befriedigend monochromatisch. Der in allen untersuchten Fällen gefundene Anteil an Tetracyclus könnte somit auch teilweise einer direkten Photolyse entstammen. Wenn man in Analogie zu den Ausführungen oben annimmt, daß die sensibilisierte Photolyse ein Triplett-1,4-Biradikal liefert, so ist verständlich, daß diese längerlebige Zwischenstufe einer Ringöffnung des Cyclopropanrings unter Bildung von Homotropilidenen unterliegen kann.

Die untersuchten Beispiele bieten einen weiteren Fall für den sogenannten Spin-Correlation-Effekt⁶.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF-Aktiengesellschaft sei für wertvolle Sachbeihilfen bestens gedankt.

LITERATUR

- (x) Herrn Professor Dr. H. Pommer mit besten Wünschen zum 60. Geburtstag gewidmet.
- (1) Dissertation C. Gousetis, Universität Regensburg 1978.
 - (2) H.D. Fühlhuber, C. Gousetis, T. Troll und J. Sauer, Tetrahedron Letters 1978, 3903.
 - (3) Lampe der Firma Osram, Typ HBO 200/2, Quarzküvetten, UV-Reflexionsfilter Typ UV-R-254 und -280 nm, Farbglasskombinationsfilter und Schmalbandfilter Typ SFK 3 (360 nm), SFK 4 (380 nm), SFK 19 (367 nm), Uvasol-Lösungsmittel der Firma Merck, Quencher jeweils frisch destilliert, alle Photolysen unter N₂. Konzentration der Azoverbindungen 4 bzw. 7a und 7b 10⁻³ bis 10⁻² mol/l. Die Konzentrationen an Sensibilisator wurden jeweils so gewählt, daß aufgrund der Molextinktionen von Edukt und Sensibilisator bei der angegebenen Wellenlänge eine Lichtabsorption von mehr als 99 % durch den Sensibilisator zu erwarten war.
 - (4) Gerät der Firma Hewlett Packard, Modell 1084, Säule RP-8, 25 cm Länge, Durchmesser 3 mm, Gradientenprogramm mit Gemischen Wasser/Methanol für die Photolysen von 4 und 7b sowie Wasser/Acetonitril für die Photolysen von 7a. Genauigkeit der Konzentrationsbestimmung meist $\leq 5\%$.
 - (5) Berechnungen von W.D. Stohrer deuten darauf hin, daß Substituenten in den von uns benutzten Positionen im "bond"-Isomeren des 1,4-Biradikals den Ringschluß zum Tetracyclus begünstigen sollten; wir danken für Informationen vor der Veröffentlichung.
 - (6) H. Dürr und B. Ruge in "Topics in current chemistry" 66, 53 [1976], Springer Verlag, Berlin.

(Received in Germany 22 January 1979)