ETH zürich

ETH Library

Zur Photochemie von Epoxyenonen und Epoxydienen der Jononreihe

Einfluss eines Oxirans bzw.cyclopropans auf die Reaktivität von Carbonylid- und Carbenzwischenstufen

Doctoral Thesis

Author(s):
Bischofberger, Norbert

Publication date:
1983

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-000324369

Rights / license:
In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

This page was generated automatically upon download from the ETH Zurich Research Collection.
For more information, please consult the Terms of use.

Diss. ETH Nr. 7422

ZUR PHOTOCHEMIE VON EPOXYENONEN UND EPOXYDIENEN DER JONON-REIHE: EINFLUSS EINES OXIRANS BZW. CYCLOPROPANS AUF DIE REAKTIVITÄT VON CARBONYLYLID- UND CARBENZWISCHENSTUFEN

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels eines
Doktors der Technischen Wissenschaften

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

NORBERT BISCHOFBERGER
dipl. Chem. Univ. Innsbruck
geboren am 10. Januar 1956
Österreichischer Staatsangehöriger

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. O. Jeger, Referent
Prof. Dr. W. Keller-Schierlein, Korreferent

C. KURZFASSUNG

1. Die Diepoxyenone bzw. -diene ((E)-6 bzw. (E)-9 reagieren bei π,π^*-Anregung über Carbonylylidzwischenstufen zu thermisch labilen 2,8-Dioxabicyclo[3.2.1]octenen (18 bzw. 41), welche bei Raumtemperatur zu acyclischen Verbindungen ((Z)-12 bzw. (Z)-29) isomerisieren. Neben schon bekannten Typen von Photoprodukten zeigt das Diepoxydien ((E)-9) bei π,π^*-Anregung ausserdem Fragmentierung zu einem Aldehyd (30) und Propin sowie Reaktion zu einem Carben (c_8), welches unter Insertion in die Oxiran-C-C-Bindung bzw. in die Oxiran-C-H-Bindung unter Ausbildung eines Oxetens (42) bzw. eines Allenoxids (75) weiterreagiert.

2. Die beiden diastereomeren Methanoepoxyverbindungen (E)-7 und (E)-8 zeigen bei π,π^*-Anregung Isomerisierung unter C-C-Bindungsbruch des Oxirans ((E)-7, (E)-8 → 61 + 62 + 63). Durch eine Stern-Volmer-Analyse konnte bewiesen werden, dass das Dihydrofuran (61) über eine Carbonylylid-Zwischenstufe (y_7) gebildet wird. Die (E)-7 und (E)-8 entsprechenden Diene ((E)-10 und (E)-11) reagieren bei Bestrahlung mit Licht von λ = 254 nm zu einem Cyclobuten (92), jedoch entsteht nur aus (E)-11 ein Fragmentierungsprodukt (93), was darauf hinweist, dass diese beiden Produkte (92 und 93) nicht aus derselben (Cyclopropylcarben-) Zwischenstufe (c_{11}) entstehen können. Bei π,π^*-Anregung der Epoxyenone ((E)-6, (E)-7 und (E)-8) sowie bei der triplettsensibilisierten Bestrahlung der Epoxydiene ((E)-9, (E)-10 und (E)-11 wird durchwegs C(6)-O-Bindungsbruch beobachtet.

3. Bei der Pyrolyse (520°) zeigen die Epoxyenone ((E)-6, (E)-7, (E)-8) bzw. -diene ((E)-9, (E)-10, (E)-11) hauptsächlich Isomerisierung unter 1,5-H-Verschiebung zu Divinyläthern

(107, 62 und 119) und Ausbildung der Diastereomeren der Edukte. Die Epoxydiene ((E)-9, (E)-10, (E)-11) zeigen zudem in untergeordnetem Masse den auch bei der triplettsensibilisierten Bestrahlung beobachteten C(6)-O-Bindungsbruch.

4. Bei der Behandlung mit $BF_3 \cdot OEt_2$ isomerisieren die Diepoxide ((E)-6 bzw. (E)-9) zu acyclischen Tri- bzw. Diketonen ((E)-12 bzw. (E)-29). Die Methanoepoxyverbindungen ((E)-7, (E)-8, (E)-11) hingegen zeigen durchwegs Umwandlungen, welche über Cyclopropylmethylkationen verlaufen.

5. Durch Laser-Flash-Photolyse sowie durch Tieftemperatur UV.- VIS.- Spektroskopie von verschiedenen Epoxyverbindungen konnten die bei der Bestrahlung gebildeten Carbonylylid-Zwischenstufen nachgewiesen werden. Die relativ langwellige Absorption der Carbonylylide deutet auf eine Verdrillung des Ylids hin. Die Lebensdauer der Carbonylylide im Bereich von hunderten von ns und eine Stern-Volmer-Analyse der Ylid-Abfangreaktion von 5 beweisen, dasss die Carben-Produkte nicht (in einem Zweiphotonenprozess) über die Carbonylylide entstehen können.

A B S T R A C T

1. On π,π^*-excitation the diepoxyenone (E)-6 and the diepoxydiene (E)-9 undergo cleavage to a carbonyl-ylide and subsequent isomerisation to thermally labile 2,8-dioxabicyclo [3.2.1]octenes (18 and 41), which cleave at roomtemperature to acyclic compounds ((Z)-12 and (Z)-29). Apart from known types of photoprocesses, the diepoxydiene ((E)-9) shows fragmentation to an aldehyde (30) and propine, and reaction to a carbene (c_8), which undergoes insertion into the oxirane C-C-bond yielding an oxetene (42), and into the oxirane C-H-bond yielding an allene oxide (75).

2. On π,π^*-excitation the two diastereomeric methanoepoxyenones ((E)-7 and (E)-8) show C-C-bond cleavage of the oxirane ((E)-7, (E)-8 $\rightarrow$ 61 + 62 + 63). A Stern-Volmer-analysis revealed that the dihydrofuran (61) is formed via a carbonyl-ylide intermediate (y_7). On irradiation with light of λ = 254 nm, both methanoepoxydienes ((E)-10 and (E)-11) yield a cyclobutene (92), whereas a fragmentation product (93) is formed from (E)-11 only, which proves that these products (92 and 93) cannot both be formed from the same (cyclopropylcarbene) intermediate (c_{11}). On n,π^*-excitation of epoxyenones ((E)-6, (E)-7 and (E)-8) as well as on triplet-sensitized excitation of epoxydienes ((E)-9, (E)-10 and (E)-11), C(6)-O-cleavage of the oxirane is observed.

3. On pyrolysis the epoxyenones ((E)-6, (E)-7 and (E)-8) and epoxydienes ((E)-9, (E)-10 and (E)-11) show mainly 1,5-H-shift yielding divinylethers (107, 62 and 119) and the diastereomers of the starting materials. To a minor extent the epoxydienes ((E)-9, (E)-10 and (E)-11) undergo C(6)-O-

cleavage which ist observed on triplet-sensitized excitation also.

4. On acid-catalysis ($BF_3 \cdot OEt_2$) the diepoxides ((E)-6 and (E)-9) yield acyclic tri- and diketones respectively, whereas the methanoepoxides (E)-7, (E)-8 and (E)-11) show isomerisations via a cyclopropylmethylcation.

5. The transient carbonyl-ylides produced on π,π^*-Anregung excitation of epoxyenones and -dienes could be detected by laser-flash-photolysis and low-temperature UV.- VIS.- spectroscopy. The rather long wavelength absorption maxima of the ylides suggest that some degree of twisting is present in the carbonylylides. The lifetimes of the order of hundreds of ns of these intermediates and a Stern-Volmer analysis of the trapping of the carbonyl-ylide derived from 5 provide conclusive evidence that the carbene products are not formed via the carbonyl-ylide intermediate.