

(2) gebildet. (3) kann durch Cyclisierung aus (6) oder (7) ohne Beteiligung der Aldehydgruppe entstehen. Der zunächst gebildete Ketoaldehyd (8) läßt sich als Enol (3) in kristalliner Form isolieren.

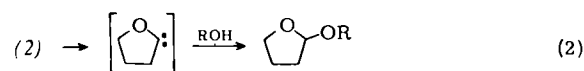
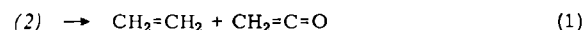
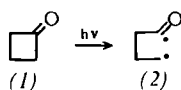
[1] W. Skorianetz, K. H. Schulte-Elte u. G. Ohloff, *Helv. Chim. Acta* 54, 1913 (1971).

[2] K. H. Schulte-Elte, B. Willhalm u. G. Ohloff, *Angew. Chem.* 81, 1045 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 985 (1969).

## Photoreaktionen gelöster Cyclobutanone

Von Nicholas J. Turro<sup>[\*]</sup>

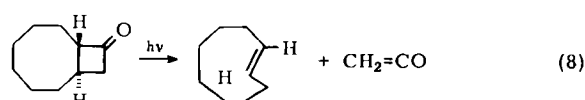
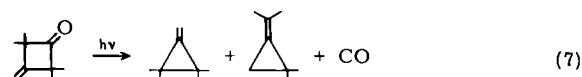
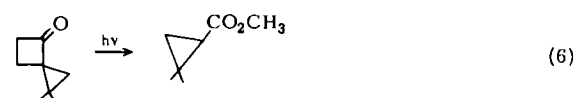
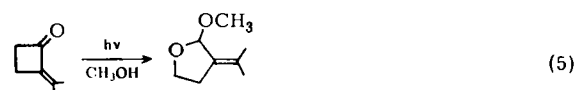
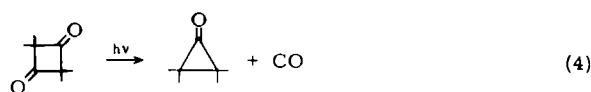
Die Photochemie der Cyclobutanone und ihrer Derivate bietet einzigartige Gelegenheit zu mechanistischen und synthetischen Studien. Praktisch alle Photoreaktionen der Cyclobutanone in Lösung lassen sich auf der Grundlage eines einzigen photochemischen Primärprozesses (homolytische Spaltung der zur angeregten Carbonylgruppe  $\alpha$ -ständigen Bindung) aus dem Singulett-Zustand erklären. So wird aus Cyclobutanon (1) das Biradikal (2) gebildet; seine Folgeprodukte, die in den Gleichungen (1), (2) und (3) aufgeführt sind, entstehen durch Cycloeliminierung [Gl. (1)], Ringerweiterung [Gl. (2)] bzw. Decarbonylierung [Gl. (3)].



Untersuchungen zur Beziehung zwischen Struktur und Reaktivität zeigen, daß (a) in asymmetrisch substituierten Cyclobutanonen bevorzugt die höchst-substituierte  $\alpha$ -C—CO-Bindung geöffnet wird, (b) Ringerweiterung durch elektronen-abgebende Substituenten und ein  $\text{sp}^2$ -Kohlenstoffatom am  $\alpha$ -C-Atom begünstigt wird, (c) Cycloeliminierung und Decarbonylierung als allgemeine Reaktionen keine eindeutige Strukturabhängigkeit zeigen, (d) alle beschriebenen Prozesse, also Cycloeliminierung, Ringerweiterung und Decarbonylierung, stereospezifisch und stereoselektiv verlaufen.

Einige Beispiele von besonderem Interesse für die Synthese sind in den Gleichungen (4) bis (8) wiedergegeben.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß ein Teil der aufgenommenen Photonen nicht zu beobachtbaren Reaktionen führt. Diese Tatsache und die hohe Stereospezifität der Umsetzungen lassen uns vermuten, daß das Biradikal (2) zwar entsteht, daß aber die Rückbildung des Ausgangsmaterials mit Cycloeliminierung, Ringerweiterung und Decarbony-



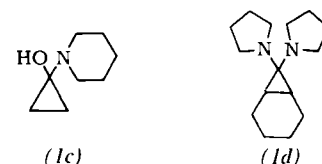
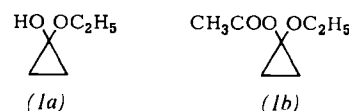
lierung konkurriert. Es muß angenommen werden, daß alle diese Vorgänge schneller ablaufen als Rotationen um die Einfachbindungen. Mit Hilfe der Energiebilanz (absorbierte Photonen/Anzahl Produktmoleküle) lassen sich demnach Zwischenstufen wie (2) erkennen, die sonst „chemisch unsichtbar“ bleiben.

## Neuere Aspekte der Cyclopropanon-Chemie

Von Harry H. Wasserman<sup>[\*]</sup>

Cyclopropanone – Verbindungen mit der Carbonylgruppe in einem kleinen, stark gespannten Ring – sind sehr reaktiv und bieten bemerkenswerte Möglichkeiten für die Synthese. Bisher waren der Erforschung ihrer Chemie Grenzen gesetzt, denn diese Ketone neigen beim Versuch der Reindarstellung zu Zersetzung und Polymerisation.

Reaktionen von Cyclopropanonen können jedoch beobachtet werden, wenn man sie in situ aus reinen isolierbaren labilen Vorstufen entstehen läßt, z. B. Halbacetalen, Halbacetalacetaten, 1-Aminoalkoholen oder 1,1-Diamino-Derivaten [vgl. die Formeln (1a)–(1d)].



Beispielsweise ergeben (1a) oder (1b) mit  $\text{LiAlH}_4$  im Molverhältnis 1:2 Cyclopropanol; 1-substituierte Cyclopropanole (2) können mit einer Vielzahl von Grignard-Reagentien erhalten werden. Auf diese Weise dargestelltes 1-Vinyl-

[\*] Prof. Dr. N. J. Turro  
Department of Chemistry, Columbia University  
New York, New York 10027 (USA)

[\*] Prof. Dr. H. H. Wasserman  
Department of Chemistry, Yale University  
New Haven, Connecticut 06520 (USA)