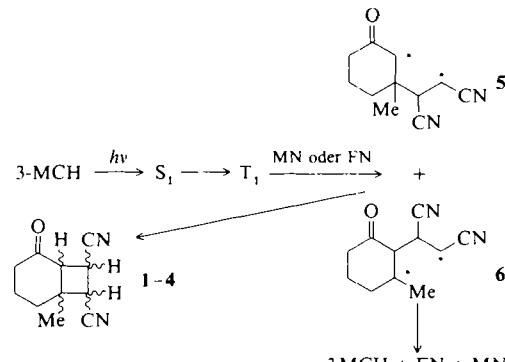


- [2] Eine Zusammenstellung der Arbeiten von *G. M. J. Schmidt* findet sich in D. Ginsburg (Hrsg.): *Solid State Photochemistry*, Verlag Chemie, Weinheim 1976.
- [3] S. Mohr, W. R. Balzer, D. Lawrenz in H. Sixl, J. Friedrich, C. Bräuchle (Hrsg.): *Photoreaktive Festkörper*, M. Wahl, Karlsruhe 1984, S. 455; S. Mohr, *Tetrahedron Lett.* 1979, 2461, 3139; *ibid.* 21 (1980) 593; *Fresenius Z. Anal. Chem.* 304 (1980) 280; C. Krüger, S. Mohr, I. Ortmann, K. Schaffner, unveröffentlicht; G. Kaupp, H. Frey, G. Behmann, *Chem. Ber.* 121 (1988) 2135, zit. Lit.
- [4] M. D. Cohen, *Angew. Chem.* 87 (1975) 439; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 386.
- [5] H. Frühbeis, R. Klein, H. Wallmeier, *Angew. Chem.* 99 (1987) 413; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 403, zit. Lit.
- [6] I. Klopp, *Dissertation*, Universität Wuppertal 1991.
- [7] W. I. Awad, S. M. A. Omran, A. I. Hashem, *J. Chem. U. A. R.* 10 (1967) 287; *Chem. Abstr.* 69 (1968) 86677k.
- [8] a) Kristalldaten von **1a**: $P2_1/n$, $a = 6.542(1)$, $b = 11.479(1)$, $c = 22.263(2)$ Å, $\beta = 97.66(1)$, $V = 1656.9$ Å 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.25$ g cm $^{-3}$, $\lambda = 1.54178$ Å, $\mu = 6.72$ cm $^{-1}$, $R = 0.058$, $R_w = 0.063$; 3593 gemessene Reflexe, 3334 unabhängige Reflexe, davon 2228 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$), 209 verfeinerte Parameter, Restelektronendichte 0.48 eÅ $^{-3}$. b) Kristalldaten von **1b**: $P2_1/c$, $a = 6.512(1)$, $b = 29.347(3)$, $c = 9.534(1)$ Å, $\beta = 109.29(1)$, $V = 1719.7$ Å 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.26$ g cm $^{-3}$, $\lambda = 1.54178$ Å, $\mu = 6.67$ cm $^{-1}$, $R = 0.086$, $R_w = 0.097$; 3598 gemessene Reflexe, 3324 unabhängige Reflexe, davon 2507 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$), 217 verfeinerte Parameter, Restelektronendichte 0.58 eÅ $^{-3}$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55331, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] SYBYL 5.3, Tripos Associates, Inc., St. Louis, USA; Kraftfeld: Tripos (Version 5.2); Minimierungsalgorithmus: conjugate gradient; Konvergenzkriterium: rms-Gradient < 0.01 kcal mol $^{-1}$ Å $^{-1}$; nonbonded cutoff 8 Å.
- [10] G. Kaupp, I. Zimmermann, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1107; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1018.
- [11] C. R. Theocaris, W. Jones, J. M. Thomas, M. Motavalli, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1984, 71.

Acetonitril im T_1 -Zustand sowohl durch FN als auch durch MN äußerst rasch diffusionskontrolliert ($k_q = (4.5 \pm 0.7) \times 10^9$ M $^{-1}$ s $^{-1}$) abgefangen^[11]. Die Bestrahlung dieser Ketone in Gegenwart von FN führt ausschließlich zur *cis,trans*-Isomerisierung des Alkens. Die im photostationären Zustand bestimmten MN:FN-Verhältnisse betragen 49:51, 48:52 bzw. 44:56. [2 + 2]-Cycloaddukte konnten in diesen Systemen nicht nachgewiesen werden. Die Bestrahlung von konformativ flexiblen Cyclohexenonen ($E_T = 63 - 69$ kcal mol $^{-1}$)^[12] oder von Cyclopentenon^[12] in Gegenwart von FN oder MN führt dagegen sowohl zur *cis,trans*-Isomerisierung des Alkens als auch zur Bildung von [2 + 2]-Cycloaddukten.

Wir haben bereits darauf hingewiesen^[6], daß die Geschwindigkeitskonstanten für das Auffangen von Triplett-Enonen durch Alkene im Falle elektronenärmer größer ist als im Falle elektronenreicher Alkene. Dies widerspricht der Hypothese von *Corey*^[4] und *de Mayo*^[5, 13], nach der Donor-Acceptor-Komplexe mit dem Alken als Donor und dem Enon als Acceptor an der Reaktion beteiligt sind. Solche Exciplexe wurden selbst für Reaktionen mit elektronenarmen Alkenen diskutiert^[1, 4, 5]. Ob eine Übertragung der Energie der Triplett-Enone für die Schnelligkeit der Auffangreaktionen mit elektronenarmen Alkenen entscheidend ist, konnte bisher jedoch nicht ausgeschlossen werden. Wir zeigen nun, daß 3-Methylcyclohex-2-en-1-on (3-MCH) im Triplettzustand mit MN und FN unter direkter Bildung von Triplett-1,4-Diradikalen reagiert und daß Exciplexe des von *Corey*^[4] und *de Mayo*^[5, 13] vorgeschlagenen Typs an diesem System nicht beteiligt sind.

Die Bestrahlung von 3-MCH in Gegenwart von MN oder FN liefert die vier [2 + 2]-Cycloaddukte **1–4** (Schema 1)^[14].



Schema 1.

Die Ausbeuten dieser Addukte steigen linear mit der Bestrahlungszeit an (Abb. 1), während das Verhältnis **1:2:3:4** (29:15:21:35) unabhängig vom Umsatz und vom verwendeten Alken (FN oder MN) ist. Dies deutet darauf hin, daß das Alken im Verlauf der Reaktion vollständig isomerisiert. Dies wird auch aus der Kristallstruktur (Abb. 2)^[15] des Hauptprodukts **4** aus der Photoreaktion von 3-MCH und FN ersichtlich, wonach die beiden CN-Gruppen *cis*-konfiguriert sind.

Die Quantenausbeuten der Adduktbildung (Φ_{prod}) und Alken-Isomerisierung (Φ_{iso}) von 3-MCH in Gegenwart von MN oder FN gibt Tabelle 1 wieder.

Die mittels zeitaufgelöster Absorptionsspektroskopie^[16] bestimmten Geschwindigkeitskonstanten (k_q) für das Auffangen von Triplett-3-MCH ($\tau_T = 75$ ns) durch MN und FN in Acetonitril betragen 7×10^8 bzw. 5×10^8 M $^{-1}$ s $^{-1}$. Die Quantenausbeuten Φ_{ic} [Gl. (a)] für die Einfangreaktion von

$$\Phi_{\text{ic}} = k_q [\text{Alken}] \times (\tau_T^{-1} + k_q [\text{Alken}])^{-1} \quad (a)$$

Wechselwirkung von Triplett-3-Methylcyclohex-2-en-1-on mit Malein- und Fumarsäuredinitril – Hinweise auf die direkte Bildung von Triplett-1,4-Diradikalen bei [2 + 2]-Photocycloadditionen ohne Exciplex-Zwischenstufen**

Von David I. Schuster*, George E. Heibel und Jan Woning
Professor Kurt Schaffner zum 60. Geburtstag gewidmet

Das Interesse am Reaktionsmechanismus von [2 + 2]-Photocycloadditionen zwischen cyclischen Enonen und Alkenen hält unvermindert an^[1]. Als Zwischenstufen dieser Reaktionen werden allgemein Triplett-1,4-Diradikale angesehen^[1–5]. Die Frage, ob Exciplexe aus Enonen im angeregten Triplettzustand (T_1) und Alkenen Vorstufen der 1,4-Diradikale sind, bleibt jedoch ungelöst^[6, 7].

In Acetonitril reagieren die energiereichen Verbindungen Triplett-Acetophenon ($E_T = 73.8$ kcal mol $^{-1}$)^[8], -Benzophenon ($E_T = 68.6$ kcal mol $^{-1}$)^[8] und -Bicyclo[4.3.0]non-1(6)-en-2-on (BNEN, $E_T = 74$ kcal mol $^{-1}$)^[9] mit Maleinsäure-(MN) oder Fumarsäuredinitril (FN, $E_T = 48$ kcal mol $^{-1}$)^[10] ausschließlich unter Energieübertragung. So wird BNEN in

[*] Prof. D. I. Schuster, Dr. G. E. Heibel, Dr. J. Woning
New York University
Faculty of Arts and Science
Department of Chemistry
New York, NY 10003 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Grant CHE-890099) gefördert. Prof. Dr. D. Wink und Dr. J. Dewan danken wir für Röntgenstrukturuntersuchungen, Dr. M. Barra und Dr. J. C. Sciaiano (National Research Council, Canada) für ihre Mitarbeit bei der Ermittlung der Blitzlichtphotolyse-Daten.

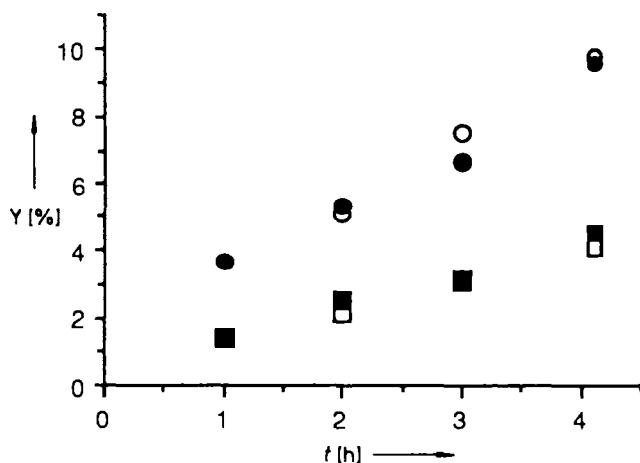


Abb. 1. Ausbeute(Y)-Zeit-Kurven (GC) für **2** (Quadrat) und **4** (Kreis), erhalten durch Bestrahlung (300 nm, „Karrusell“-Apparatur, max. 28 % Umwandlung) von 3-MCH (0.087 M) in Gegenwart äquimolarer Mengen FN (geschlossene Symbole) oder MN (offene Symbole). Ähnliche Kurven für **1** und **3** wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Triplet-3-MCH mit MN oder FN unter den in Tabelle 1 angegebenen Bedingungen betragen 0.96 bzw. 0.95. Die Größe Φ_{tc} ist die Summe der Quantenausbeuten Φ_{bir} für die Bildung der 1,4-Diradikal-Zwischenstufe und Φ_{et} für die Energieübertragung von Triplet-3-MCH. Außer auf diese Energieübertragung kann die Alken-Isomerisierung auch auf die Rückreaktion der 1,4-diradikalischen Zwischenstufen **5** und **6** zu 3-MCH und MN oder FN zurückgeführt werden. Abhängig vom Ausmaß dieser Reversion ist $\Phi_{\text{prod}} \leq \Phi_{\text{bir}}$. Demzufolge ist der kleinste Wert von Φ_{et} Null, der größte beträgt $\Phi_{\text{tc}} - \Phi_{\text{prod}}$.

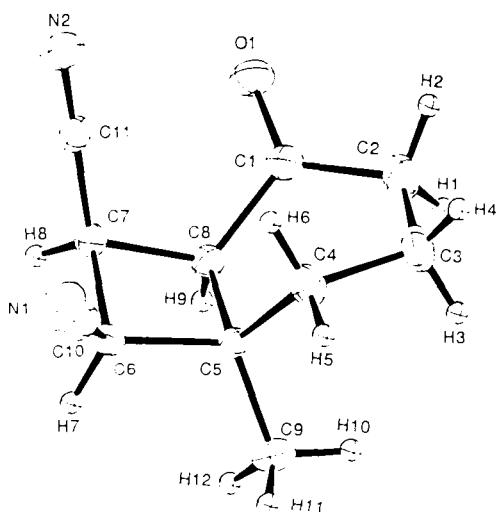


Abb. 2. Struktur des [2 + 2]-Cycloaddukts **4** im Kristall [15].

Die maximalen Quantenausbeuten der Diradikal-Rückreaktion zu 3-MCH, FN und MN entsprechen $\Phi_{\text{tc}} - \Phi_{\text{prod}}$ und sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Diese Werte müssen in dem Maß reduziert werden, wie gleichzeitig Alken-Isomerisierung durch Energieübertragung von Triplet-3-MCH auftritt. Ferner kann man aus diesen Daten den kleinsten Anteil F der Zwischenstufen (Triplet-1,4-Diradikal-Addukte oder um 90° verdrilltes Triplet-1,2-Dicyanethen) berechnen, der zu FN zurückreagiert. Unter Verwendung der Werte für Φ_{iso} und $\Phi_{\text{tc}} - \Phi_{\text{prod}}$ (Tabelle 1) werden diese Anteile F für die Anla-

Tabelle 1. Geschwindigkeitskonstanten k_q der Absangreaktion von 3-MCH durch Alkene und Quantenausbeuten [a] von **1**–**4** (Φ_{prod}), der Alken-Isomerisierung (Φ_{iso}) und der Triplet-Absangreaktion (Φ_{et}) bei Bestrahlung von 3-MCH und MN oder FN in Acetonitril.

Alken	k_q [M ⁻¹ s ⁻¹]	Φ_{prod}	Φ_{iso}	Φ_{et}	$\Phi_{\text{tc}} - \Phi_{\text{prod}}$
FN	$(5 \pm 1) \times 10^8$	0.28 ± 0.05	0.19 ± 0.04	0.95	0.67
MN	$(7 \pm 1) \times 10^8$	0.36 ± 0.06	0.42 ± 0.08	0.96	0.60

[a] Konzentrationen: 0.015 M (3-MCH), 0.5 M (Alken); Bestrahlungswellenlänge: 313 nm. Apparatur: PTI-Quantacount, geeicht durch photochemische Umwandlung von Valerophenon (*n*-Butylphenylketon) in Acetophenon in Benzol ($\Phi = 0.33$).

gerung von MN und FN an Triplet-3-MCH zu 0.70 ($\Phi_{\text{iso}} / [\Phi_{\text{tc}} - \Phi_{\text{prod}}]$) bzw. 0.72 ($[\Phi_{\text{tc}} - \Phi_{\text{iso}} - \Phi_{\text{prod}}] / [\Phi_{\text{tc}} - \Phi_{\text{prod}}]$) berechnet. Die hervorragende Übereinstimmung zwischen diesen beiden Werten und ihre Abweichung vom *cis,trans*-Zerfallsverhältnis, das ca. 1:1 bei Triplet-sensibilisierten FN- und MN-Isomerisierungen beträgt, sind überzeugende Hinweise darauf, daß bei Photoreaktionen von 3-MCH mit MN und FN ein gemeinsamer Satz von Triplet-1,4-Diradikal-Rotameren (**5** und **6**) gebildet wird. Die quantitative Isomerisierung des Alkenteils während der Bildung der Cycloaddukte **1**–**4** zeigt, daß die Rotationsisomerisierung der Triplet-1,4-Diradikal-Zwischenstufen **5** und **6** rasch und vollständig verläuft. Dies läßt darauf schließen, daß die Alken-Isomerisierung hauptsächlich, wenn nicht ausschließlich, auf die Rückreaktion der Diradikale **5** und **6** zurückzuführen ist.

Geht man davon aus, daß die durch Triplet-3-MCH ausgelöste Isomerisierung von MN oder FN nur durch Energieübertragung zustandekommt, so würden – ungeachtet der großen Diskrepanz der *cis-trans*-Zerfallsverhältnisse – für die Addition von MN und FN an Triplet-3-MCH minimale Geschwindigkeitskonstanten $k_{\text{add}} = k_q \Phi_{\text{prod}}$ von 2.5×10^8 bzw. 1.4×10^8 s⁻¹ erhalten werden. Diese Untergrenzen für k_{add} liegen um zwei Größenordnungen höher als die Geschwindigkeitskonstanten^[16] für das Absangen der T_1 -Zustände von 3-MCH und anderen Enonen durch typische elektronenreiche Alkene. Dieses Ergebnis steht in deutlichem Widerspruch zur Exciplex-Hypothese von *Corey* und *de Mayo*, nach der für das Absangen von Triplet-Enonen durch elektronenreichere Alkene höhere Geschwindigkeitskonstanten zu erwarten sind. Die Beteiligung eines „umgekehrten“ Exciplexes, in dem das Triplet-Enon, eine Verbindung mit Elektronenmangel, gegenüber MN oder FN als Donor wirkt, ist im vorliegenden Fall unwahrscheinlich, aber aufgrund der experimentellen Daten nicht völlig ausgeschlossen. Die hohen Geschwindigkeitskonstanten, die für die Addition von MN und FN an Triplet-3-MCH beobachtet wurden, sind jedoch vollständig in Einklang mit der direkten Bildung der durch die benachbarten CN-Gruppen stabilisierten Triplet-1,4-Diradikale **5** oder **6** aus dem Triplet-Enon. Unklar bleibt, warum trotz der günstigen Energiebilanz dieses Prozesses keine Energie vom Triplet-3-MCH auf FN oder MN übertragen wird. Dies könnte ein Beispiel für ineffiziente Energieübertragung von Tripletzuständen^[17] sein, die durch eine Verdrehung des π -Elektronensystems im Triplettdonor 3-MCH^[19, 18] hervorgerufen wird, da planare Triplet-Enone wie Triplet-BNEN von MN und FN diffusionskontrolliert nach einem Energieübertragungsmechanismus abgefangen werden^[11].

Wie bereits festgestellt wurde^[2, 6], haben Untersuchungen mittels zeitaufgelöster Absorptionsspektroskopie^[18] und zeitaufgelöster photoakustischer Kalorimetrie^[19] keinen direkten physikalischen Beweis für die Beteiligung von Exciplexen bei [2 + 2]-Photocycloadditionsreaktionen von Enonen erbracht. Im vorliegenden Fall und in früheren Untersuchungen^[16] wird das intermediäre Auftreten von Donor-

Acceptor-Exciplexen, die wiederholt im Zusammenhang mit der Photocycloaddition von Enonen an Alkene angeführt werden^[1, 4, 5], durch photophysikalische Daten nicht gestützt. Obgleich wir den heuristischen Wert der Exciplex-Hypothese von *Corey* und *de Mayo* zur Erklärung der Produktverhältnisse solcher Reaktionen nicht bezweifeln, sollte nicht unerwähnt bleiben, daß bisher alle Bemühungen fehlschlugen, Enon-Alken-Triplett-Exciplexe direkt zu beobachten. Die Exciplex-Hypothese sollte daher mit Skepsis betrachtet werden, zumindest bis ihre Richtigkeit experimentell eindeutig bestätigt werden kann.

Arbeitsvorschrift

1 · 4: Eine entgaste Lösung von 3-MCH (1.103 g, 10.0 mmol) und FN (782 mg, 10.0 mmol) in Acetonitril (50 mL) wurde bis zu einem Umsatz von mehr als 98% bestrahlt (300 nm, Pyrex). Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurden Spuren von 3-MCH, FN und MN im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Reinigung des Rückstandes (Silicagel, EtOAc-Cyclohexan 1:3) lieferte das Isomer **1** (250 mg, GC-Reinheit 99.3%) sowie zwei weitere Fraktionen, bestehend aus **2** und **3** (Verhältnis 1:2) sowie **3** und **4** (1:2). Langsames Abdampfen des Lösungsmittels von der letztgenannten Fraktion ergab Kristalle (300 mg), aus denen durch wiederholtes fraktioniertes Kristallisieren aus EtOAc Cyclohexan (4:1) Einkristalle von **4** mit weniger als 6% **3** erhalten wurden.

Eingegangen am 18. Februar,
veränderte Fassung am 3. Mai 1991 [Z 4449]

CAS-Registry-Nummern:

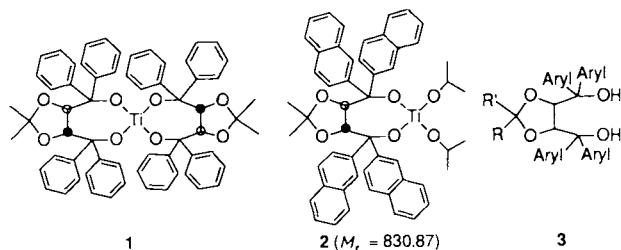
4. 135911-49-8; 3-MCH, 1193-18-6; MN, 928-53-0; FN, 764-42-1; 6-Methyl-2-oxobicyclo[4.2.0]octan-7,8-dinitril, 135823-13-1.

2,2-Dimethyl- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetra(naphth-2-yl)-1,3-dioxolan-4,5-dimethanol (DINOL) für die Titanat-vermittelte, enantioselektive Addition von Diethylzink an Aldehyde **

Von Beat Schmidt und Dieter Seebach*

Vor kurzem berichteten wir, daß man durch Zugabe von einem Äquivalent $Ti(OCHMe_2)_4$ und 0.1 Äquivalenten des Spirotitanats **1** Diethylzink in hoher Enantioselektivität^[1] an Aldehyde addieren kann^[2a]. Die Verträglichkeit dieses durch ein chirales Lewis-Säure-Gemisch vermittelten Prozesses mit dem Donor-Lösungsmittel Diethylether^[3] ermöglicht es, aus primären Grignard-Reagentien in-situ erzeugte Alkylzink-Verbindungen einzusetzen^[2b]. Mit aliphatischen Aldehyden lag die Selektivität allerdings eher unter 90 % ee, während sie mit aromatischen 99% erreichte. Wir fanden nun mit dem Titanat **2** einen noch wesentlich wirksameren Katalysator^[4, 5].

Bei Versuchen zur Klärung des Mechanismus der Reaktionen mit $Ti(OCHMe_2)_4/1$ hatten wir festgestellt, daß auch die Zugabe von Diolen 3 zu Tetraisopropyltitanat schon zu beträchtlicher Enantioselektivität führt und daß sich laut NMR-Spektren aus den Komponenten ein einfaches Siebenringtitanat bildet. Dieses und analoge $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetraaryldioxolandimethanol(TADDOL)-Derivate des Titans wie 2 lassen sich als farblose Feststoffe isolieren^[4].



Die Reaktionen mit **2** und die Produktanalyse werden ähnlich durchgeführt wie für das Spirotitanat **1** beschrieben^[2] (siehe Gl. (a) und Tabelle 1). Mit Benzaldehyd und 0.2 Äquivalenten **2** liegt die *Si*-Selektivität der Et_2Zn -Addition über 99:1; vor allem, wenn man den Überschuß an Alkylzink-Verbindung etwas erhöht^[8], kommt man auch mit 5 Mol-% **2** noch über 95:5 (Produkt **4**). Mit Terephthalaldehyd entsteht als einziges von vier möglichen Stereoisomeren das Diol **5** (> 99% *ds*, > 99:1 *S,S*); etwas weniger selektiv verläuft die Reaktion mit Isophthalaldehyd (93% *ds*, > 99% *S,S*-Diol **6**, Abb. 1). Vor allem mit gesättigten (→ **7–9**) und α,β -ungesättigten Aldehyden (→ **10–12**) sind die Unterschiede gegenüber dem Reagens mit tetraphenylsubstituiertem Liganden beträchtlich. Die höchste Selektivität erzielten wir bisher beim Phenylpropinal: Das (*R*)-Enantiomer von **13** war gaschromatographisch nicht nachweisbar (siehe Abb. 1), ein vielversprechendes Ergebnis, wenn man an die zahlreichen interessanten Umwandlungen von Propargylalkoholen denkt.

[*] Prof. Dr. D. Seebach, Dipl.-Chem. B. Schmidt
Laboratorium für Organische Chemie
der Eidgenössischen Technischen Hochschule
ETH-Zentrum, Universitätstrasse 16, CH-8092

[**] Teil der geplanten Dissertation von *B. Schmidt*. Wir danken *Y. Wang* für die Durchführung einiger Versuche und *D. Felix* für Hilfe bei der gaschromatographischen *ee*-Bestimmung. Diese Arbeit wurde von den Firmen Sandoz (CH-Basel), Dynamit-Nobel, Hüls Troisdorf (Troisdorf) und Schering (Bergkamen) gefördert.