

sten Fehlerquadrate) mit einbezogen, für alle anderen Atome wurden anisotrope Temperaturfaktoren verwendet. Eine Nicht-Poisson-Gewichtungsfunktion mit einem *p*-Faktor von 0.08 wurde benutzt. Verfeinerung zu  $R = 0.069$ ,  $R_w = 0.110$ ,  $G.O.F. = 3.13$ . Die von uns untersuchten Kristalle waren von relativ geringer Qualität. Wir führen das auf den statistischen Einbau eines weiteren Isomers in das Kristallgitter zurück; dies kann erklären, warum eine große Zahl von  $0\text{-}l$ -Reflexen, die eine systematische Auslöschung zeigen sollten, eine starke Intensität hatten und ebenfalls, daß eine große Zahl von Reflexen mittlerer Intensität berechnete Strukturfaktoren hat, die erheblich von den beobachteten Werten abweichen. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57975 angefordert werden.

[8] H. Ikeda, J. L. Sessler, *J. Org. Chem.* 1993, 58, 2340.

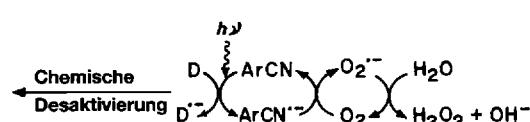
von  $\text{ArCN}^{\cdot-}$  auf ein anderes Molekül übertragen werden kann, vorausgesetzt die Redoxpotentiale passen zueinander. Deshalb haben wir ein Photosystem aus Triphenylphosphoran ( $\text{Ph}_3\text{P}$ ) als Opferelektronendonator und 9,10-Dicyananthracen (DCA) als einem im sichtbaren Bereich absorbierenden Elektronenacceptor entwickelt<sup>[16]</sup>, mit dem durch einen reduktiven Einelektronentransfer die  $\beta$ -Position von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen für eine radikalische Cyclisierung aktiviert wird ( $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ , Schema 2). Das hier beschriebene Konzept<sup>[17]</sup> ist unseres Wissens eine neuartige, reagensunabhängige Strategie zur  $\beta$ -Aktivierung von Enonen für radikalische Additionen. Die Bildung von Radikalkationen über eine Redoxsensibilisierung wurde bereits beschrieben<sup>[18]</sup>. Das Synthesepotential unserer Reaktion gleicht nur dem der Cyclisierung mit einem giftigen und wenig umweltfreundlichen Stannyl-Reagens<sup>[19]</sup>.

## Ein neues Photosystem zur Anregung von Elektronentransfer-Reduktionen mit sichtbarem Licht: $\beta$ -Aktivierung von $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen für radikalische Cyclisierungen\*\*

Ganesh Pandey\* und Saumen Hajra

Im letzten Jahrzehnt wurden erhebliche multidisziplinäre Forschungsanstrengungen zur Umwandlung von Sonnenlicht in chemische Energie unternommen, wobei meist photoinitierte Elektronentransfer-Prozesse untersucht wurden<sup>[1]</sup>. Im Bereich der Organischen Chemie wurden ebenfalls einige neue und präparativ bedeutsame Photoreaktionen entdeckt, bei denen der Elektronentransfer (ET) zum oder vom Substrat in Gegenwart von elektronenreichen Donoren bzw. elektronenarmen Aczeptoren stattfindet<sup>[2]</sup>. Beachtliche Fortschritte wurden auch auf dem Gebiet der photochemisch initiierten Elektronentransfer-(PET)-Reaktionen gemacht, obwohl die Folgechemie der Radikalkationen, d.h. Oxidationen, weiterhin im Mittelpunkt steht<sup>[3]</sup>. Dagegen blieben photochemisch initiierte Einelektronenreduktionen trotz ihres großen Synthesepotentials in der Organischen Chemie bislang unerforscht, weil es an geeigneten Photosystemen mangelte<sup>[4]</sup>.

Unser Interesse<sup>[3], [5]</sup> konzentrierte sich auf PET-Oxidationen ausgewählter Donoren mit Cyanarenen ( $\text{ArCN}$ ) als lichtabsorbierenden Elektronenacceptoren. Unserem Konzept der Photosensibilisierung liegt der thermodynamisch erlaubte ET von  $\text{ArCN}^{\cdot-}$  auf  $\text{O}_2$  und die anschließende Disproportionierung von  $\text{O}_2^{\cdot-}$  gemäß Schema 1 zugrunde.



Schema 1. Mechanismus der PET-Oxidation eines Elektronendonors D.

Diese mechanistische Annahme führte uns zu der Vorstellung, daß nach photochemischer Anregung eines Systems aus einem Opferelektronendonator und  $\text{ArCN}$  anschließend ein Elektron

[\*] Dr. G. Pandey, S. Hajra

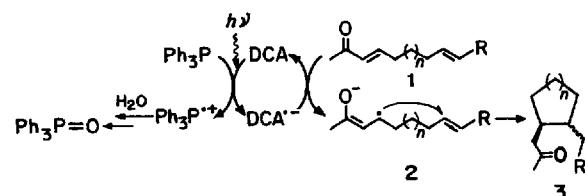
Division of Organic Chemistry (Synthesis)

National Chemical Laboratory

Pune 411008 (Indien)

Telefax: Int. + 212/330233

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der University Grant Commission, Neu Delhi (Forschungsstipendium für S. H.) gefördert. Wir danken Dr. S. Padhye und A. Kumbhar (University of Poona) für die Messung der Reduktionspotentiale.



Schema 2. Mechanismus der PET-initiierten Reduktion mit  $\text{Ph}_3\text{P}$  als Opferelektronendonator.

Da die PET-Phänomene zwischen  $\text{Ph}_3\text{P}$  und  ${}^1\text{ArCN}^{\cdot-}$  von unserer Gruppe schon ausführlich untersucht worden sind<sup>[6]</sup> und  $\text{Ph}_3\text{P}$  durch die Reaktion von Wasser mit  $\text{Ph}_3\text{P}^{\bullet+}$  effizient in stabiles Triphenylphosphinoxid  $\text{Ph}_3\text{PO}$  überführt wird, wurde  $\text{Ph}_3\text{P}$  als Opferelektronendonator ausgewählt. Die Effizienz der Überführung von  $\text{Ph}_3\text{P}^{\bullet+}$  in  $\text{Ph}_3\text{PO}$  macht  $\text{Ph}_3\text{P}$  außerdem zu einem idealen Substrat, um das Ausmaß des Elektronenrücktransfers zu verringern, durch den die PET-Prozesse<sup>[1]</sup> in unserem Photosystem begrenzt werden. Die  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketone wurden für die Untersuchung der photochemisch initiierten Einelektronenreduktionen deshalb ausgewählt, weil sie geeignet sein sollten, unser Konzept zu prüfen und interessante präparative Anwendungen der Reaktion freier  $\beta$ -Radikale zu untersuchen.

Um zu klären, ob  $\text{DCA}^{\cdot-}$  in der Lage ist, Elektronen auf **1** zu übertragen, wurden die Gibbs-Energie-Änderungen  $\Delta G_{\text{ET}}$  über die Redoxpotentiale von  $\text{DCA}^{\cdot-}$  ( $-0.89$  eV)<sup>[2]</sup> und **1** ( $(-0.40) - (-0.76)$  eV)<sup>[10, 11]</sup> mit  $\Delta G_{\text{ET}} = E_{1/2\text{ox}} - E_{1/2\text{red}}$  berechnet (Tabelle 1).

Durch Bestrahen einer Lösung von einem der Enone **1a–d**,  $\text{Ph}_3\text{P}$  und DCA in wäßrigem Dimethylformamid (DMF)<sup>[12]</sup> in Gegenwart des H<sup>+</sup>-Donors Isopropylalkohol mit sichtbarem Licht (405 nm) gelang die Cyclisierung über freie Radikale zu

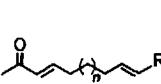
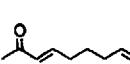
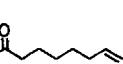
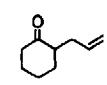
Tabelle 1. Gibbs-Energie-Änderung  $\Delta G_{\text{ET}}$  beim Elektronentransfer von  $\text{DCA}^{\cdot-}$  auf die Enone **1**, **4** und **7**.

Enon [a]	$E_{\text{red}}$ [b, c] [eV]	$\Delta G_{\text{ET}}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]
<b>1a</b>	-0.40	-47.25
<b>1b</b>	-0.45	-42.43
<b>1c</b>	-0.73	-15.44
<b>1d</b>	-0.68	-20.25
<b>4</b>	-0.76	-12.51
<b>7</b>	-0.70	-18.30

[a] Formeln siehe Tabelle 2. [b] Cyclovoltammetrisch bestimmt und auf SCE bezogen [10]. [c] Da die Reduktionen irreversibel sind, sind die kathodischen Peakpotentiale aufgeführt.

den Produkten **3a–d** (Tabelle 2); das Hauptdiastereomer ist jeweils *trans*-konfiguriert<sup>[13]</sup>. Die Bildung dieser Produkte über eine [2 + 2]-Cycloaddition, gefolgt von einer C-C-Bindungsspaltung durch eine Einelektronenreduktion<sup>[14]</sup>, kann ausgeschlossen werden, da die Enone unter den gegebenen Bedingungen kein Licht absorbieren. Mit Quantenausbeuten von  $\phi = 0.011\text{--}0.063$  wird auch eine Kettenreaktion ausgeschlossen. Da der Übergang von  $\text{Ph}_3\text{P}$  zu  $\text{Ph}_3\text{PO}$  ein sequenzieller Zweielektronenprozess ist<sup>[6]</sup>, kann  $\text{Ph}_3\text{P}$  nacheinander zwei Elektronen für die Reduktion bereitstellen. Daher ist nur ein Molekül  $\text{Ph}_3\text{P}$  erforderlich, um zwei Moleküle des Enons zu reduzieren. Sekundäre Cyclisierungsprodukte wie Bicyclo[3.3.0]-Verbindungen aus den entsprechenden *cis*-Isomeren von **3a–d**, wie sie von Enholm und Kinter gefunden wurden<sup>[9]</sup>, traten bei unseren Reaktionen wohl deshalb nicht auf, weil die  $\beta$ -Kohlenstoffatome der Enolate weniger nucleophil sind als die der Stannylenolate.

Tabelle 2. Photochemisch initiierte reduktive Cyclisierungen der Enone **1**, **4** und **7**.

Enon	Produkt(e) [a] (Quantenausbeute, $\phi$ ) [b]	t[h] [c]	Ausbeute [%] ( <i>trans/cis</i> ) [a]
			
<b>1</b>			
a, $n = 1$ , $R = \text{COOEt}$	(0.060)	28	98(85/15)
b, $n = 1$ , $R = \text{CN}$	(0.063)	31	97(80/20)
c, $n = 2$ , $R = \text{CN}$	(0.032)	42	94(68/32)
d, $n = 2$ , $R = \text{COOEt}$	(0.030)	40	95(75/25)
	 		
<b>4</b>	<b>5</b> <b>6</b>		
	70:30 (0.013)	50	55
	 		
<b>7</b>	<b>8</b> <b>9</b>		
	68:32 (0.011)	50	50

[a] Die *cis/trans*- und die Produktverhältnisse wurden gaschromatographisch bestimmt (Perkin Elmer 8700; HP-Kapillarsäule, vernetztes Methylsilicon, 25 m). [b] Die Quantenausbeuten wurden mit einem Gerät von Applied Photophysics, die Lichtintensität unter Verwendung von Uranyloxalat als chemischem Actinometer und die Produktbildung durch HPLC (Perkin Elmer 135C, Diodenarraydetektor; C8-Umkehrphasen-Säule) bestimmt. [c] Bestrahlungsdauer.

Wir haben auch die Cyclisierung der Enone **4** und **7** als Beispiele für nichtaktivierte Alken-Acceptoren untersucht. Anders als Enholm und Kinter<sup>[9]</sup> konnten wir diese beiden Enone zu **5** bzw. **8** cyclisieren, wobei die Cyclisierungsgeschwindigkeiten allerdings kleiner sind und auch die Reduktionsprodukte **6** bzw. **9** gebildet werden.

Mit dem hier vorgestellten Photosystem kann also die Photonenenergie des sichtbaren Lichts in chemische Energie umgewandelt und für eine Vielzahl von Einelektronenreduktionen in der organischen Synthese genutzt werden. Weitere Untersuchungen dazu sind im Gange.

## Experimentelles

Ein Gemisch aus einem der Enone **1a–d**, **4** oder **7** (3.60 mmol),  $\text{Ph}_3\text{P}$  (2.14 mmol) und DCA (1.4 mmol) wurde in DMF/iPrOH/H<sub>2</sub>O (88/10/2) in Pyrex-Reagensgläsern unter Argon mit dem durch eine  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{NH}_3$ -Lösung gefilterten<sup>[15]</sup> Licht (405 nm) einer 450W-Hanovia-Mitteldrucklampe bestrahlt. Die Reaktion wurde gaschromatographisch verfolgt. Nachdem 60–99% des Ausgangsproduktes nach 28–50 h verbraucht waren, wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die chromatographische Reinigung (Kieselgel, Petrolether/Ethylacetat) ergab neben  $\text{Ph}_3\text{PO}$  die Cyclisierungsprodukte **3a–d**, **5** bzw. **8**. DCA wurde zu 98% zurückgewonnen. Die Produkte wurden <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch charakterisiert. **3a** und **3b** wurden mit authentischen Proben<sup>[9]</sup> verglichen.

Eingegangen am 18. August 1993,  
veränderte Fassung am 26. Januar 1994 [Z 6292]

- [1] Ausgewählte Übersichten: I. Willner, B. Willner, *Top. Curr. Chem.* **1991**, *159*, 157, zit. Lit.; S. E. Webber, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 1469; T. J. Meyer, *Coord. Chem. Rev.* **1991**, *111*, 47; M. A. Fox, *Adv. Photochem.* **1986**, *13*, 237.
- [2] M. A. Fox, M. Chanon, *Photoinduced Electron Transfer Reactions, Part D*, Elsevier, Amsterdam, 1988; P. S. Mariano, J. L. Stavinoha, *Synthetic Organic Photochemistry* (Hrsg.: W. M. Horspool), Plenum Press, New York, 1984, S. 145; S. L. Mattes, S. Farid, *Org. Photochem.* **1983**, *6*, 223.
- [3] G. Pandey, *Top. Curr. Chem.* **1993**, *168*, 175; J. Mattay, *Synthesis* **1989**, 233.
- [4] T. Hamada, A. Nishida, O. Yonemitsu, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 140; K. Okada, K. Okamoto, M. Oka, *ibid.* **1988**, *110*, 8746. Der Mechanismus der Regenerierung lichtabsorbierender Elektronendonatoren ist nicht geklärt.
- [5] G. Pandey, *Synlett* **1992**, 546; G. Pandey, B. B. V. Soma Sekhar, U. T. Bhalerao, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5650; G. Pandey, B. B. V. Soma Sekhar, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4019.
- [6] G. Pandey, D. Pooranchand, U. T. Bhalerao, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 1745; D. Pooranchand, Dissertation, Osmania University, 1992.
- [7] Dieses Konzept analog ist nur die künstliche Photosynthese [1] und die Glutathion-Reduktion (I. Willner, N. Lapidot, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3625).
- [8] T. Majima, C. Pac, A. Nakasone, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4499.
- [9] E. J. Enholm, K. S. Kinter, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7784.
- [10] Bioanalytical Systems, Modell CV-27; Arbeitselektrode: Platin, Referenzelektrode: Ag/AgCl; Gegenelektrode: Pt-Draht, Grundeletrolyt: Tetraethylammoniumperchlorat in DMF (durch 10 min Spülen mit Argon vor jeder Messung sauerstofffrei gemacht).
- [11] Da die Reduktionen irreversibel sind, sind die  $\Delta G_{\text{EV}}$ -Werte nur angenähert. Sie stimmen dennoch recht gut mit den experimentellen Werten überein.
- [12] DMF wurde hauptsächlich wegen der besseren Löslichkeit von DCA als Lösungsmittel eingesetzt. Die Reaktion kann auch in Acetonitril durchgeführt werden, dauert dann aber wegen der schlechten Löslichkeit von DCA länger.
- [13] Kontrollexperimente ohne Bestrahlung oder mit Bestrahlung (405 nm), aber ohne Zugabe von  $\text{Ph}_3\text{P}$  lieferten keine Reaktionsprodukte.
- [14] J. Mattay, A. Bannning, E. W. Bischof, A. Heidbreder, J. Runsink, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2119.
- [15] J. G. Calvert, J. N. Pitts, *Photochemistry*, Wiley, New York, **1966**, S. 736.

## Ein Reagens zur Bestimmung der optischen Reinheit von Diolen über die Bildung diastereomerer Arylboronsäureester \*\*

Kevin Burgess \* und Alexander M. Porte

Die optische Reinheit von Alkoholen wird oft über die Bildung von diastereomeren Methoxyphenyltrifluormethylacetaten („Mosher-Estern“)<sup>[1]</sup>, Mandelsäureestern<sup>[2]</sup>, Derivaten des dreiwertigen Phosphors<sup>[3]</sup> sowie Organobor-<sup>[4]</sup> und Organosiliciumverbindungen<sup>[5]</sup> bestimmt. Keine dieser Methoden eignet sich besonders gut für Diole. Beispielsweise tritt bei Synthesen

[\*] Prof. Dr. K. Burgess, A. M. Porte  
Department of Chemistry, Texas A & M University  
College Station, TX 77843-3255 (USA)  
Telefax: Int. + 409/845-8839

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Robert Welch Foundation und der National Science Foundation gefördert. K. B. dankt den National Institutes of Health für einen Career Development Award sowie der Alfred P. Sloan Foundation.