

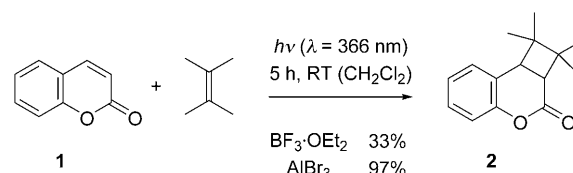
Enantioselektive Lewis-Säure-Katalyse in intramolekularen [2+2]-Photocycloadditionen von Cumarinen**

Hao Guo, Eberhardt Herdtweck und Thorsten Bach*

Trotz verstärkter Bemühungen in den vergangenen Jahren sind neue Methoden zur enantioselektiven Bildung chiraler Verbindungen mithilfe photochemischer Methoden noch immer selten. Der hohe Energiegehalt eines angeregten Photosubstrats bedingt niedrige Aktivierungsbarrieren für weitere Umsetzungen und schnelle Relaxationspfade. Daher ist es schwierig, eine photochemisch angeregte Verbindung mithilfe eines Katalysators zu aktivieren. Versuche, signifikante Enantioselektivitäten durch den Einsatz von zirkular polarisiertem Licht zu erreichen, zeigten nur wenig Erfolg.^[1] Aktuell beruht die am weitesten verbreitete Methode, katalytische enantioselektive Photoreaktionen in Lösung durchzuführen, auf chiralen Sensibilisatoren, die mit Elektronen- oder Energietransfer arbeiten.^[2,3] Wir stellen nun ein bisher unerforschtes Konzept für enantioselektive photochemische Reaktionen auf Basis von chiralen Lewis-Säuren vor. Nach einiger Optimierung haben wir einen chiralen kationischen Oxazaborolidin-Katalysator gefunden, der enantioselektive intramolekulare [2+2]-Photocycloadditionen^[4] von 4-Alkenyl-substituierten Cumarinen ermöglicht, und wir berichten hier über erste Ergebnisse.

Im Jahr 1989 beobachteten Lewis und Barancyk, dass die [2+2]-Photocycloaddition von 2,3-Dimethyl-2-buten an Cumarin (**1**),^[5] die ohne Additiv ineffizient ist, durch BF₃·OEt₂ beschleunigt wird.^[6] Bei Verwendung von 50 Mol-% der Lewis-Säure wurde nach fünfstündiger Bestrahlung mit einer Quecksilbermitteldrucklampe in einer Pyrex-Apparatur das Produkt **2** in 57 % Ausbeute erhalten. Ähnliche Reaktionen wurden mit anderen Alkenen durchgeführt, und – basierend auf photochemischen und photophysikalischen Daten – wurde die verbesserte Reaktivität des komplexierten gegenüber dem unkomplexierten Cumarin auf die erhöhte Lebensdauer und Elektrophilie des Singulettzustands zurückgeführt. Die beobachtete Aktivität von katalytischen Lewis-Säuren in der [2+2]-Photocycloaddition führte uns zu der Idee, chirale Lewis-Säuren zu verwenden, um einen enantioselektiven Prozess zu erreichen. Auf der Suche nach einem

optimalen Lewis-Säure-Katalysator^[7] wurde die Bestrahlung von Cumarin in Gegenwart von 2,3-Dimethyl-2-buten in CH₂Cl₂ mit verschiedenen Lewis-Säuren bei $\lambda = 366$ nm durchgeführt (Schema 1). Ohne Lewis-Säure konnte nach fünf Stunden keine Umsetzung beobachtet werden, während mit 50 Mol-% BF₃·OEt₂ unter diesen Bedingungen eine Ausbeute von 33 % erzielt wurde. Der aktivste Katalysator unter den getesteten Lewis-Säuren war AlBr₃, das bei fast vollständigem Umsatz in 97 % Ausbeute zum isolierten Produkt **2** führte.



Schema 1. AlBr₃ als idealer Katalysator für die intermolekulare [2+2]-Photocycloaddition von 2,3-Dimethyl-2-buten an Cumarin (**1**).

Bei der Planung einer möglichen Lewis-Säure-katalysierten enantioselektiven photochemischen Reaktion kann die Lewis-Säure-Koordination als schwach und die Assoziation/Dissoziation des Cumarinsubstrats als relativ schnell angenommen werden. Eine intramolekulare [2+2]-Photocycloaddition schien folglich am besten geeignet, um hohe Enantioselektivitäten zu erreichen, da die selektivitätsbestimmende Bindungsbildung in einer intramolekularen Reaktion schneller abläuft als in einer intermolekularen Reaktion. 4-(Pent-4-enyl)cumarin (**5**) wurde als Testsubstrat gewählt und aus käuflichem 4-Hydroxycumarin (**3**) durch Umwandlung in das Triflat **4**,^[8] gefolgt von einer Negishi-Kreuzkupplung, hergestellt. Nach fünfstündiger Bestrahlung von **5** unter den Standardbedingungen für die Photoreaktion, aber ohne Lewis-Säure (Schema 2, Tabelle 1), konnte in 28 % Ausbeute das racemische Produkt **6** und *ent*-**6** erhalten werden.

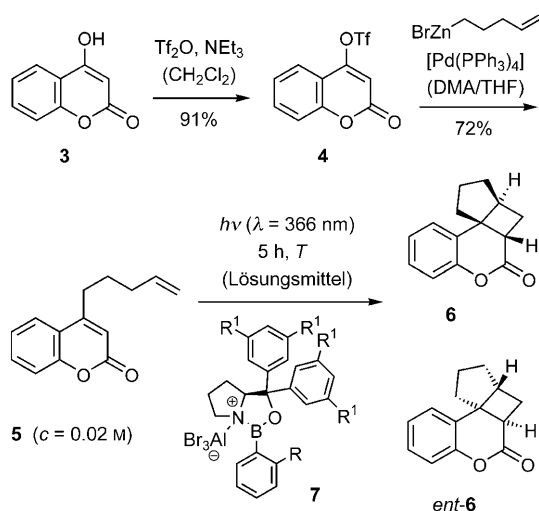
Anschließend wurde in einer ausführlichen Studie eine große Vielfalt chiraler Aluminium-Lewis-Säuren als potenzielle enantioselektive Katalysatoren eingesetzt. Unter den wenigen Leitstrukturen – die meisten Lewis-Säuren führten nur zu racemischen Produkten – gingen die AlBr₃-aktivierten Oxazaborolidine^[9,10] **7** als eine vielversprechende Klasse kombinierter Säurekatalysatoren^[11] für weitere Optimierungen hervor. Der bekannte Katalysator **7a**^[10] (Tabelle 1, Nr. 2) ermöglichte die bevorzugte Bildung von **6** in einem Enantiomerenverhältnis (e.r.) **6**/*ent*-**6** = 60:40, was einem Enantiomerenüberschuss (*ee*) von 20 % entspricht. Die dreifach

[*] Dr. H. Guo, Dr. E. Herdtweck, Prof. Dr. T. Bach
Department Chemie und Catalysis Research Center (CRC)
Technische Universität München
Lichtenbergstraße 4, 85747 Garching (Deutschland)
Fax: (+49) 89-289-13315
E-Mail: thorsten.bach@ch.tum.de
Homepage: http://www.oc1.ch.tum.de/home_en/

[**] E.H. führte die Röntgenstrukturanalyse durch. H.G. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für finanzielle Unterstützung. Olaf Ackermann wird für seine Hilfe bei den HPLC-Analysen gedankt.



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201003619> zu finden.



Scheme 2. Synthese des Cumarins **5** und dessen katalytische enantioselective intramolekulare [2+2]-Photocycloaddition.

Tabelle 1: Enantioselective katalytische [2+2]-Photocycloaddition von **5** (vgl. Schema 2).

Nr.	Kat.	R	R ¹	Mol-% ^[a]	Lösungs- mittel	T [°C]	Ausb. [%] ^[b]	e.r. ^[c]	ee [%]
1	–	–	–	–	CH ₂ Cl ₂	30	28	50:50	–
2	7a	Me	H	50	CH ₂ Cl ₂	30	88	60:40	20
3	7b	H	H	50	CH ₂ Cl ₂	30	77	66:34	32
4	7b	H	H	20	CH ₂ Cl ₂	30	77	65:35	30
5	7b	H	H	20	Et ₂ O	30	74	50:50	–
6	7c	CF ₃	H	50	CH ₂ Cl ₂	30	83	72:28	44
7	7d	CF ₃	Me	50	CH ₂ Cl ₂	30	88	81:19	62
8	7e	CF ₃	<i>t</i> Bu	50	CH ₂ Cl ₂	30	82	63:37	26
9	7d	CF ₃	Me	50	CH ₂ Cl ₂	–75	84	91:9	82
10	7d	CF ₃	Me	20	CH ₂ Cl ₂	–75	82	77:23	54
11 ^[d]	7d	CF ₃	Me	20	ClCH ₂ CH ₂ Cl	–35	87	89:11	78

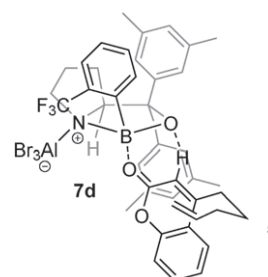
[a] Die Reaktionen wurden in entgastem Lösungsmittel bei der angegebenen Temperatur (Bestrahlung in einem RPR-100-Reaktor mit „Philips black light blue“-Lampen, 8 W für 5 h) und einer Substratkonzentration von 20 mM durchgeführt (siehe die Hintergrundinformationen). [b] Ausbeute an isoliertem Produkt nach Säulenchromatographie. [c] Das Enantiomerenverhältnis (e.r.) wurde durch GC an chiraler Festphase ermittelt. [d] Die Reaktion wurde mit einer Substratkonzentration von 50 mM durchgeführt.

phenylsubstituierte Stammverbindung **7b** führte sogar zu 32% ee (Nr. 3) und wurde eingesetzt, um zu zeigen, dass hohe Selektivitäten und eine katalytische Chiralitätsübertragung mit nur 20 Mol-% Katalysator (Nr. 4) erreicht werden können und dass CH₂Cl₂ tatsächlich das bevorzugte Lösungsmittel darstellt. Bei Verwendung von Diethylether als Lösungsmittel war beispielsweise keine Selektivität festzustellen (Nr. 5).

Weitere Variationen der Katalysatorstruktur waren vor allem in der *ortho*-Position (R) des Phenylsubstituenten am Bor und in der *meta*-Position (R¹) der beiden Phenylgruppen erfolgreich (Nr. 6–11). Wurde die Methylgruppe in **7a** durch eine Trifluormethylgruppe ersetzt, so verdoppelte sich der Enantiomerenüberschuss (44% ee mit Katalysator **7c**, Nr. 6). Die Einführung von *meta*-Methylsubstituenten (R¹) an den

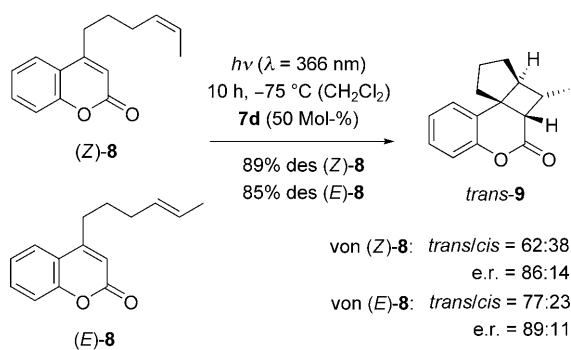
beiden Phenylgruppen des Pyrrolidinsubstituenten erhöhte diesen Wert weiter (Katalysator **7d**, Nr. 7), während die sperrigeren *tert*-Butylgruppen die Selektivität verringerten (Katalysator **7e**, Nr. 8). Unter insgesamt 26 getesteten Oxazaborolidinen erwies sich die Verbindung **7d** als der selektivste Katalysator, der bei –75 °C das gewünschte Produkt mit 82% ee lieferte (Nr. 9). Mit geringeren Katalysatormengen sank die Enantioselectivität wegen der konkurrierenden Hintergrundreaktion (vgl. Nr. 10 und 1). Allerdings konnten selbst mit 20 Mol-% des Katalysators **7d** Reaktionsbedingungen gefunden werden (Nr. 11), die nahezu identische Ergebnisse lieferten wie bei Verwendung von 50 Mol-% des selben Katalysators.

Die Absolutkonfiguration der Produkte **6** und *ent*-**6** wurde durch Umsetzung beider Enantiomere zu den entsprechenden Monobromderivaten nachgewiesen, deren Absolutkonfiguration mit anomaler Röntgenbeugung aufgeklärt wurde (siehe die Hintergrundinformationen). Das stereochemische Ergebnis dieser Photoreaktion kann vorläufig durch Annahme eines 1:1-Komplexes **5·7d** erklärt werden, in dem eine der beiden enantiotopen Seiten des Cumarins abgeschirmt wird (Schema 3). Wie bereits von anderen Autoren vorgeschlagen,^[9] wird angenommen, dass die Koordination am Lewis-sauren Boratom durch eine elektrostatische Wechselwirkung des Wasserstoffatoms an C3 mit dem Oxazaborolidin-Sauerstoffatom verstärkt wird.^[12]



Scheme 3. Modell des Komplexes **5·7d** zur Erklärung der beobachteten Enantioselectivität in der intramolekularen [2+2]-Photocycloaddition von **5**.

Experimente mit den diastereomerenangereicherten 4-(Hex-4-enyl)cumarinen (*Z*)-**8** (Diastereomerenverhältnis d.r. = 98:2) und (*E*)-**8** (d.r. = 98:2) wurden durchgeführt, um zusätzliche Informationen über den angeregten Zustand, aus dem die Reaktion erfolgt, zu erhalten (Schema 4). Die Verbindungen wurden analog zu Substrat **5** durch eine Negishi-Kreuzkupplung hergestellt (siehe die Hintergrundinformationen). Bei Bestrahlung der Substrate stellte sich heraus, dass die photochemische Reaktion in stereokonvergenter Weise mit nahezu vollständigem Verlust der Relativkonfiguration verläuft.^[13] In beiden Fällen war *trans*-**9** das vorherrschende Produkt. Wurde die Reaktion abgebrochen, bevor das Substrat vollständig verbraucht war, zeigten die eingesetzten Cumarine eine Änderung der Relativkonfiguration. Nach einer Bestrahlungsdauer von 30 min betrugen die Diastereomerenverhältnisse ausgehend von (*E*)-**8** d.r. = 80:20 und ausgehend von (*Z*)-**8** d.r. = 60:40, jeweils zugunsten des *E*-



Schema 4. Lewis-Säure-katalysierte intramolekulare [2+2]-Photocycloaddition der beiden diastereomeren Cumarine (E)-8 und (Z)-8.

Isomers. Die Bestrahlung der Substrate ohne Katalysatorzusatz führte nicht zur Doppelbondisomerisierung. Diese Ergebnisse lassen vermuten, dass der Verlust der stereochemischen Information bei der katalysierten Photocycloaddition auftritt.^[14] Ein stereospezifischer Reaktionsweg hätte vermuten lassen, dass die Reaktion auf der Singuletthyperfläche abläuft, so aber stützt dieses Ergebnis einen Triplettmechanismus mit der intermediären Bildung eines 1,4-Diradikals, in dem es zur freien Rotation um die frühere Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung kommen kann.^[15] Da die Reaktion nicht vollständig stereokonvergent verläuft, können kleinere Produktmengen über Singulettintermediate gebildet werden. Die Tatsache, dass zurückgewonnenes Ausgangsmaterial teilweise isomerisiert war, legt nahe, dass die Retrosplattung des intermediär gebildeten 1,4-Diradikals effizient mit seinem Ringschluss konkurriert.^[13] Die Enantioselektivität, die für das Hauptdiastereomer *trans*-9 bestimmt wurde, war vergleichbar zu der Enantioselektivität bei der Reaktion 5→6.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass die Katalyse mit chiralen Lewis-Säuren ein vielversprechendes Gebiet in der enantioselektiven Photochemie ist. Mit AlBr_3 -aktivierten Oxazaborolidinen konnte ein bemerkenswerter katalytischer Effekt erzielt werden. Enantioselektivitäten bis 78 % *ee* wurden mit 20 Mol-% Katalysator erreicht. Auf der Grundlage dieses Konzepts sollen in zukünftigen Arbeiten neue katalytische Photoreaktionen entwickelt werden.

Experimentelles

Typische Vorschrift für die enantioselektive [2+2]-Photocycloaddition: 4-(Pent-4-enyl)cumarin (**5**, 43.0 mg, 0.201 mmol), wasserfreies CH_2Cl_2 (4 mL) und der Katalysator **7d** (als Lösung in CH_2Cl_2 , 3 mL, 0.100 mmol) wurden unter Schutzgasatmosphäre in ein getrocknetes Duran-Bestrahlungsröhrchen eingefüllt. Der Kolben, in dem **7d** vorbereitet wurde, wurde mit CH_2Cl_2 (3×1 mL) gespült und die Lösung mit einer Spritze in das Bestrahlungsröhrchen überführt. Das Reaktionsgemisch wurde 30 min auf -75°C gekühlt und anschließend für 5 h bei -75°C und mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 366$ nm bestrahlt. Die Reaktion wurde mit Dünnschichtchromatographie verfolgt (stationäre Phase: Kieselgel, Petrolether/Essigester 10:1). Nach Beendigung der Bestrahlung wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt, die Phasen wurden getrennt, und die wässrige Phase wurde mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulen-

chromatographie (Kieselgel, Petrolether/Essigester 10:1) getrennt, und man erhielt 36.0 mg (84 %) der Produkte **6** und *ent*-**6** (82 % *ee*). Schmp.: $70\text{--}72^\circ\text{C}$ (Et_2O); $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -13.5 \text{ deg cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ dm}^{-1}$ ($c = 1.00$, CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.28\text{--}7.08$ (m, 3H), 7.01 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 3.21–3.12 (m, 1H), 2.68–2.52 (m, 2H), 2.17–2.05 (m, 3H), 2.04–1.80 (m, 3H), 1.76–1.66 ppm (m, 1H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 90.6 MHz): $\delta = 169.1$, 150.7, 128.2, 126.2, 126.0, 125.1, 117.4, 48.6, 47.2, 40.8, 37.8, 33.2, 28.7, 25.9 ppm; IR (ATR): 1756, 1491, 1447 cm^{-1} ; HRMS (EI): m/z berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2$: 214.0994, gefunden: 214.0995.

Eingegangen am 14. Juni 2010

Online veröffentlicht am 10. September 2010

Stichwörter: Chiralität · Cycloadditionen · Enantioselektivität · Lewis-Säuren · Photochemie

- [1] a) H. Rau in *Molecular and Supramolecular Photochemistry*, Vol. 11 (Hrsg.: Y. Inoue, V. Ramamurthy), Marcel Dekker, New York, **2004**; b) Y. Inoue, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 741–770; c) H. Rau, *Chem. Rev.* **1983**, 83, 535–547.
- [2] Übersichten: a) C. Müller, T. Bach, *Aust. J. Chem.* **2008**, 61, 557–564; b) P. Wessig, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 2224–2227; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 2168–2171; c) Y. Inoue in *Molecular and Supramolecular Photochemistry*, Vol. 11 (Hrsg.: Y. Inoue, V. Ramamurthy), Marcel Dekker, New York, **2004**, S. 129–177.
- [3] Neuere Arbeiten: a) Y. Inoue, H. Ikeda, M. Kaneda, T. Sumimura, S. R. L. Everitt, T. Wada, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 406–407; b) D. F. Cauble, V. Lynch, M. J. Krische, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 15–21; c) S. Asaoka, T. Wada, Y. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 3008–3027; d) M. Kaneda, A. Nakamura, S. Asaoka, H. Ikeda, T. Mori, T. Wada, Y. Inoue, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, 1, 4435–4440; e) Y. Nishiyama, M. Kaneda, R. Saito, T. Mori, T. Wada, Y. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 6568–6569; f) A. Bauer, F. Westkämper, S. Grimme, T. Bach, *Nature* **2005**, 436, 1139–1140; g) Y. Nishiyama, M. Kaneda, S. Asaoka, R. Saito, T. Mori, T. Wada, Y. Inoue, *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 13432–13440; h) Y. Nishiyama, T. Wada, S. Asaoka, T. Mori, T. A. McCarty, N. D. Kraut, F. V. Bright, Y. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 7526–7527; i) C. Müller, A. Bauer, T. Bach, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 6767–6769; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 6640–6642.
- [4] Übersichten: a) J. P. Hehn, C. Müller, T. Bach in *Handbook of Synthetic Photochemistry* (Hrsg.: A. Albini, M. Fagnoni), Wiley-VCH, Weinheim, **2010**, S. 171–215; b) N. Hoffmann, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 1052–1103; c) J. Iriando-Alberdi, M. F. Greaney, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 4801–4815; d) S. A. Fleming, in *Molecular and Supramolecular Photochemistry*, Vol. 12 (Hrsg.: A. G. Griesbeck, J. Mattay), Marcel Dekker, New York, **2005**, S. 141–160; e) P. Margaretha in *Molecular and Supramolecular Photochemistry*, Vol. 12 (Hrsg.: A. G. Griesbeck, J. Mattay), Marcel Dekker, New York, **2005**, S. 211–237; f) J. Mattay, R. Conrads, R. Hoffmann in *Methoden Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Aufl. 1952–, Vol. E21c, **1995**, S. 3085–3132; g) M. T. Crimmins, T. L. Reinhold, *Org. React.* **1993**, 44, 297–588; h) D. Becker, N. Haddad, *Org. Photochem.* **1989**, 10, 1–162; i) M. T. Crimmins, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1453–1473; j) S. V. Baldwin, *Org. Photochem.* **1981**, 5, 123–225; k) P. G. Bauslaugh, *Synthesis* **1970**, 287–300.
- [5] Photocycloadditionen von Cumarinen (einschließlich enantioselektiver Ansätze): a) G. S. Hammond, C. A. Stout, A. A. Lamola, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 3103–3106; b) H. Morrison, H. Curtis, T. McDowell, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 5415–5419; c) P. P. Wells, H. Morrison, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 154–159; d) K. Tanaka, F. Toda, E. Mochizuki, N. Yasui, Y. Kai, I. Miyahara, K. Hirotsu, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3733–3736;

- Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3523–3525; e) X. Yu, D. Scheller, O. Rademacher, T. Wolff, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 7386–7399; f) M. Soltan, M. Göwert, P. Margaretha, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5159–5161; g) K. Tanaka, T. Fujiwara, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1501–1503; h) S. Karthikeyan, V. Ramamurthy, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 6409–6413; i) M. Sakamoto, M. Kato, Y. Aida, K. Fujita, T. Mino, T. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1132–1133; j) N. Barooah, B. C. Pemberton, J. Sivaguru, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3339–3342.
- [6] a) F. D. Lewis, S. V. Barancyk, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8653–8661; b) siehe auch: F. D. Lewis, D. K. Howard, J. D. Oxman, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3344–3345.
- [7] a) *Lewis Acids in Organic Synthesis* (Hrsg.: H. Yamamoto), Wiley-VCH, Weinheim, **2000**; b) *Lewis Acid/Base Reaction Chemistry* (Hrsg.: M. R. Leach), Meta-Synthesis.Com, Brighton, **1999**; c) *Lewis Acids and Selectivity in Organic Synthesis* (Hrsg.: J. Pons, M. Santelli), CRC, Boca Raton, **1995**.
- [8] S. Wattanasin, *Synth. Commun.* **1988**, *18*, 1919–1925.
- [9] Review: E. J. Corey, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2134–2151; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2100–2117.
- [10] a) D. Liu, E. Canales, E. J. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1498–1499; b) E. Canales, E. J. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12686–12687.
- [11] H. Yamamoto, K. Futatsugi, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1958–1977; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1924–1942.
- [12] Im UV/Vis-Spektrum des Komplexes **5·7d** in Dichlormethan mit $c = 0.5$ mm war im Vergleich zu Cumarin **5** keine signifikante bathochrome Verschiebung zu sehen. Zusätzliche Banden bei längeren Wellenlängen wurden nicht beobachtet.
- [13] Zum stereochemischen Reaktionsverlauf bei intramolekularen [2+2]-Photocycloadditionen von Cycloalk-2-enonen: a) D. Becker, M. Nagler, S. Hirsh, J. Ramun, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 371–373; b) D. Becker, M. Nagler, Y. Sahali, N. Haddad, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4537–4543; c) D. Becker, N. Klimovich, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 261–264.
- [14] Ein Gutachter vermutete, die *E/Z*-Isomerisierung könnte aus einem photoinduzierten Elektronentransfer (PET) vom Alken zum angeregten Komplex **8·7d** resultieren. In der Tat ist die einfache *E/Z*-Isomerisierung von Radikalkationen, die photochemisch aus Alkenen entstehen, ausgiebig untersucht, z.B.: D. R. Arnold, S. A. Mines, *Can. J. Chem.* **1989**, *67*, 689–690. Zu diesem Zeitpunkt kann dieser Reaktionspfad nicht ausgeschlossen werden und sollte ebenfalls in Betracht gezogen werden. Löschexperimente, die die Hypothese eines Triplettmechanismus stützen könnten, sind im Gange.
- [15] D. I. Schuster, G. Lem, N. A. Kaprinidis, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 3–22.