

Chirale Induktion bei photochemischen Reaktionen, II¹⁾**Regio- und Diastereoselektivität bei der Oxetanbildung chiraler Phenylglyoxylate mit elektronenreichen Olefinen***Hartmut Koch, Hans-Dieter Scharf*, Jan Runsink und Hans Leismann*Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,
Prof.-Pirlet-Str. 1, D-5100 Aachen

Eingegangen am 4. April 1984

Die chiralen Phenylglyoxylate **1a** und **1d** induzieren bei der photochemischen Oxetanbildung mit **3** hohe Diastereoselektivitäten und geringere Regioselektivitäten. Der Regio- und Diastereoselektivitätsverlust mit **1c**, **1e** und **1g** resultiert aus dem Einfluß des chiralen Hilfsalkohols auf die Ketoestercarbonyl-Konformation und auf die unterschiedliche sterische Hinderung der *cis*-(face-Position) und *trans*-(edge-Position) Diradikale von **5** und **7**. In Übereinstimmung mit diesem Modell diskutieren wir die für **5b** und **7b** ermittelten Differenzen der Aktivierungsparameter für die Regio- und Diastereoselektivität. Durch Variation der Ausgangsolefine beobachteten wir einen Anstieg der Diastereoselektivität der Oxetanbildung in der Reihenfolge $8 \approx 7 < 5 < 4$, der durch zunehmende Kontrolle des *cis*-Diradikals (face-Position) bedingt ist.

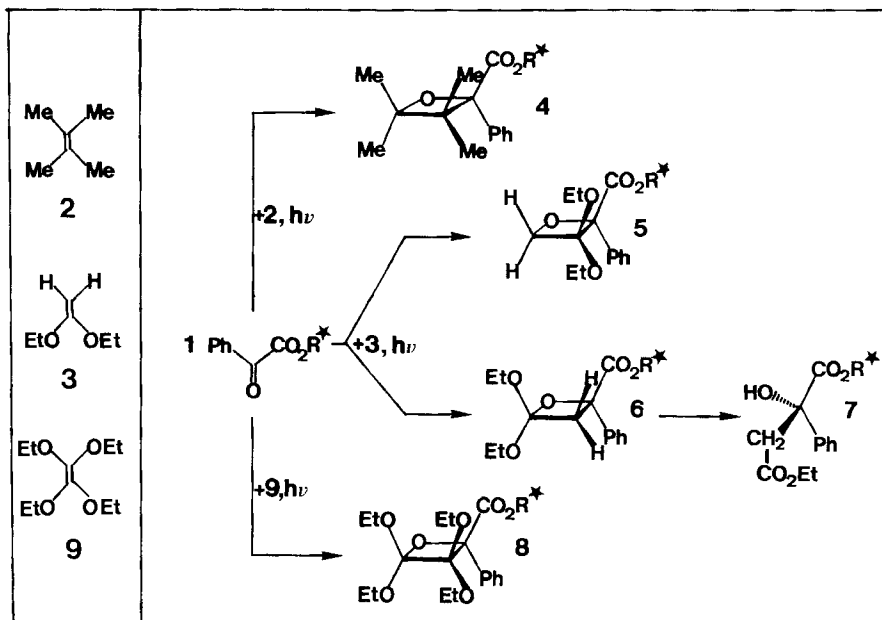
Chiral Induction in Photochemical Reactions, II¹⁾**Regio- and Diastereoselectivity in the Oxetane Formation of Chiral Phenylglyoxylates with Electron Rich Olefins**

In the photochemical oxetane formation of chiral phenylglyoxylates with **3** high diastereoselectivities and lower regioselectivities are achieved with **1a** and **1d**. The lower regio- and diastereoselectivities observed with **1c**, **1e**, and **1g** can be rationalized by the influence of the chiral alcohol on the conformation of the keto ester and on the different steric hindrances of the *cis* (face-position) or *trans* (edge-position) diradicals **5** or **7**. In agreement with this model the differences of activation parameters obtained for the regio- and diastereoselectivities of **5b** and **7b** are discussed. By variation of the starting olefins we observed an increase of the diastereoselectivity of oxetane formation in the sequence $8 \approx 7 < 5 < 4$, caused by increasing control of the *cis*-diradical (face-position).

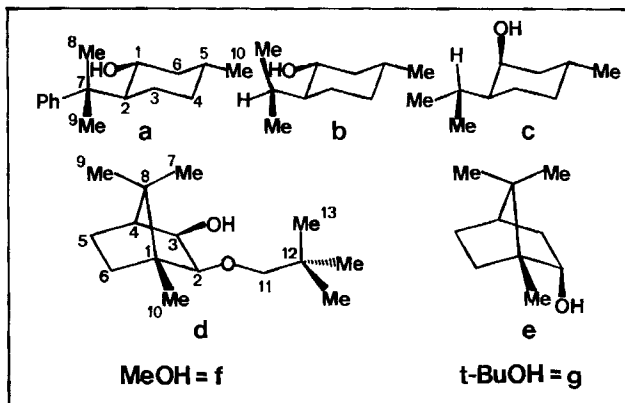
Bei der photochemischen Oxetanbildung von chiralen Phenylglyoxylaten **1** mit 2,3-Dimethyl-2-buten (**2**) und 1,1-Diethoxyethen (**3**) haben wir den Grad der Diastereodifferenzierung auf das Ausmaß der konkaven Abschirmung²⁾ des chiralen Informationsträgers zurückgeführt³⁾. Hohe Diastereodifferenzierung beobachteten wir, wenn sekundäre, chirale Alkohole des ausgeprägt „konkaven“ Typs wie **a**, **d** (Schema 2) als chirale Hilfsgruppe steuernd wirken^{1a)}. Da bei der photochemisch induzierten Addition von 1,1-Diethoxyethen (**3**) die Regioisomeren **5** und **6** gebildet werden, stellte sich ebenfalls die Frage nach dem Ausmaß der Regiodifferenzierung durch die chirale Hilfsgrup-

pe (Schema 1). Wir entwickelten deshalb eine Methode, bei der gleichzeitig das Verhältnis der Regio- bzw. Diastereomeren im ^{13}C -NMR-Spektrum bestimmt werden kann.

Schema 1. Untersuchte photochemische Oxetanbildung und eingesetzte elektronenreiche Olefine 2, 3 und 9



Schema 2. Chirale, sekundäre Hilfsalkohole R*OH und ihre achiralen Referenzalkohole f und g



Der hydrolyseempfindliche Orthoester 6 war für eine ^{13}C -NMR-Analyse ungeeignet. Wir überführten ihn deshalb unter kontrollierten Bedingungen in 7. Die Selektivitäts-
werte für 7 beziehen sich deshalb im folgenden immer auf 6.

Beziehung zwischen Regio- und Diastereoselektivität bei der Oxetanbildung von 5 und 7 für unterschiedliche Alkoholreste R*OH

In Abb. 1 bzw. Tab. 7 ist der Zusammenhang zwischen Regioselektivität ($\ln \bar{R}$) der Oxetane 5 und 6 (7) sowie der jeweiligen Diastereoselektivität ($\ln P$) in Abhängigkeit von der chiralen Hilfsgruppe (a – d) dargestellt.

Das Ausmaß der Regiodifferenzierung, bedingt durch die unterschiedliche sterische Hinderung des Alkoholrestes der achiralen Phenylglyoxylate 1f und 1g, wird auf der Ordinate für $\ln P = 0$ begrenzt. Eine Abweichung beobachtet man nur bei Solvenswechsel von Benzol oder Toluol zu Acetonitril.

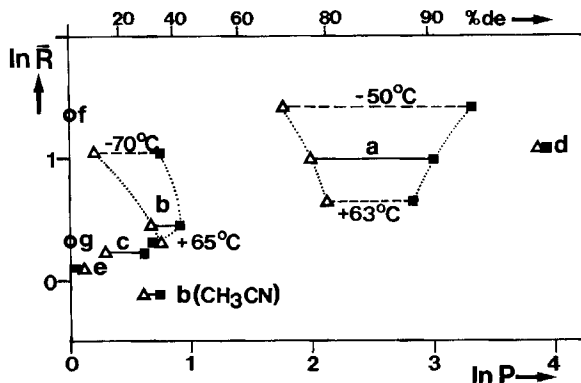


Abb. 1. Regio- ($\ln \bar{R}$) und Diastereoselektivität ($\ln P$) in Abhängigkeit der Alkohole R*OH (a – g) bei $T = 20^\circ\text{C}$ (Benzol), ausgenommen gesondert gekennzeichnete Temperaturen (Toluol). Regioselektivität: $\ln \bar{R} = \ln R \cdot F = \ln (5/7)$ mit F = Kalibrierungsfaktor, siehe Tab. 4, 5 = 5' + 5'' und 7 = 7' + 7'', Diastereoselektivität: $\ln P$ (■) = $\ln (5'/5'')$, $\ln P$ (Δ) = $\ln (7'/7'')$, Index' = Überschußisomeres, Index'' = Unterschlußisomeres, Grenze der Meßgenauigkeit für $de = 96 \pm 1\%$

Die Ergebnisse aus Abb. 1 bzw. Tab. 7 lehren, daß der sterisch wenig anspruchsvolle achirale Methylester 1f etwa die gleiche Regioselektivität erzeugt wie die hochkonkaven chiralen Ester 1d und 1a, deren Abschirmung auf einer Seite der prochiralen Carbonylgruppe wirksam ist. Demgegenüber erzeugen die weniger konkaven Ester 1b, 1c, 1e eine mit dem *tert*-Butylester 1g vergleichbare Regioselektivität. Diese Befunde zeigen deutlich den Einfluß von Konformationen⁴⁾ auf das reaktive Geschehen bei den Konkurrenzprozessen. Einerseits führt ein größerer Rotationskegel des Alkoholrestes (z. B. $g > f$) und die steigende Temperatur zu einer forcierten Bildung von 6 (7), andererseits sind die äquatorial verknüpften chiralen Alkohole mit zunehmend konkaver Abschirmung konformativ stabiler und führen somit zu sehr guten Diastereoselektivitäten (P : $b < a < d$) und besseren Regioselektivitäten (\bar{R} : $b < a \approx d$). Sehr gute Diastereoselektivitäten bedingen immer höhere Regioselektivitäten.

Temperaturabhängigkeit der Regio- bzw. Diastereoselektivität von 1b bei der photochemisch induzierten Oxetanbildung von 4, 5, 7 mit den elektronenreichen Olefinen 2 und 3

Temperaturerhöhung verbessert die Diastereoselektivität von 7a und 7b (Δ) gleichartig, während im Fall 5a und 5b (■) ein unterschiedliches Verhalten sichtbar wird (Abb. 1).

Wir haben deshalb für **4**, **5** und **7** mit dem chiralen Ester **1b** die Selektivitäten im Temperaturbereich $T = -70$ bis $+65^\circ\text{C}$ in Toluol bestimmt (Tab. 6 und 8).

Bei tiefen Temperaturen (-70°C) liegen die *de*-Werte aller drei Kurven extrem weit auseinander (**4** *de* = 67%; $\ln P = 1.62$, **5** *de* = 36%; $\ln P = 0.76$, **7** *de* = 10%; $\ln P = 0.21$), bei hohen Temperaturen streben die drei Kurven einem gemeinsamen Grenzwert (*de* \approx 40%; $\ln P \approx 0.85$) zu. Die chirale Induktion für **4** und **7** erweist sich somit als stark temperaturabhängig. Nach Abb. 2 ergibt das Arrhenius-Diagramm für **4** (Korrelationskoeffizient $r = 0.89$) und **7** ($r = 0.94$) eine gute lineare Korrelation, während die Ausgleichsgerade für **5** eine geringe Korrelation ($r = 0.18$) aufweist. In diesem Fall treffen jedoch die Begrenzungstangenten bei $1/T = 0$ die Ausgleichsgerade, ein Indiz für ein „Schwingverhalten“ der Diastereoselektivität.

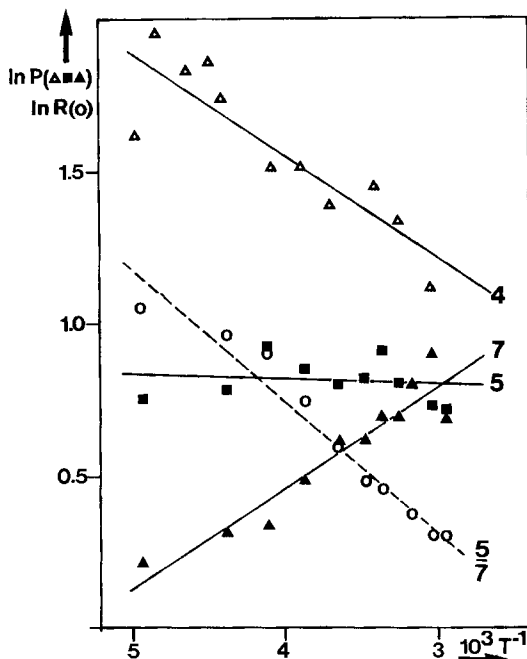


Abb. 2. Arrhenius-Diagramm für die Diastereoselektivitäten von **4**, **5**, **7** und Regioselektivität $\bar{R} = 5/7 \cdot \bar{F}$ im Temperaturbereich $T = -70$ bis $+65^\circ\text{C}$

Die Temperaturabhängigkeit der Regioselektivität \bar{R} folgt dagegen einer guten linearen Korrelation ($r = 0.98$) (Abb. 2, $\ln 5/7$).

Tab. 1. Aktivierungsparameter \pm Standardabweichungen aus einer Regressionsrechnung

	Diastereoselektivität			Regioselektivität $\bar{R} = 5/7$
	$4'/4''$	$5'/5''$	$7'/7''$	
$\Delta\Delta H^\ddagger$	-2.8 ± 0.5	-0.2 ± 0.3	2.8 ± 0.3	$-3.5 \pm 0.3 \text{ kJ/mol}$
$\Delta\Delta S^\ddagger$	1.6 ± 0.2	6.2 ± 1.1	14.9 ± 1.2	$-8.0 \pm 1.0 \text{ J/mol K}$

Ein Vergleich der Differenzen der Aktivierungsparameter (Tab. 1) in der Reihenfolge **4**, **5** und **7** beweist für $\Delta\Delta H^*$ den Übergang von einer exothermen zu einer endothermen Größe, die für **4** und **7** dem Betrag nach gleich ist. (Deshalb wird die Höhe des Diastereomeren-Überschusses durch die Zunahme von $\Delta\Delta S^*$ in der Reihenfolge **4**, **5**, **7** (**6**) determiniert.) Die Differenzen der Aktivierungsparameter $\Delta\Delta S^*$ von **4** und **7** (**6**) weichen systematisch von **5** ab, so daß die Differenz zwischen **7** und **5** in den Fehlergrenzen doppelt so groß ist wie zwischen **4** und **5**. Diese auf den gegenläufigen Charakter der Steigung von **4** und **7** ($\Delta\Delta H^*$ unterschiedliches Vorzeichen) zurückführbaren logarithmischen Differenzen der Entropien sind in Tab. 2 in den *de*-Werten der Oxetane **4** und **6** (\rightarrow **7**) quadratisch wiederzufinden. Außerdem kann aus dem maximalen *de*-Wert von **7** ($T = 57^\circ\text{C}$) der maximale *de*-Wert von **4** berechnet werden, der in der Tat mit dem bestimmten maximalen *de*-Wert ($T = -66^\circ\text{C}$) übereinstimmt. Die Konkurrenzprozesse, die zu den Oxetanen **5** und **6** (**7**) führen, werden bei tiefer Temperatur durch die niedrigere Aktivierungsenthalpie für **5** bestimmt, während mit zunehmender Temperatur die höhere Bildungswahrscheinlichkeit ($\Delta\Delta S^*$) von **6** (**7**) dominiert.

Tab. 2. Gegenläufiges Verhalten des *de*-Werts für **4** und **7** (**6**) bei $T = 20^\circ\text{C}$ und im Maximum des *de*-Werts für **4** ($T = -66^\circ\text{C}$) und **7** ($T = 57^\circ\text{C}$), *de*-Werte aus Tab. 6 und Tab. 8

Diastereoselektivität							R*OH
<i>T</i> /°C	7 % <i>de</i> best.	<i>P</i> ^{a)}	<i>T</i> /°C	<i>P</i> ²	4 % <i>de</i> ber. ^{b)}	% <i>de</i> best.	
20	28	1.78	20	3.16	52	54	b
20	76	7.33	20	53.8	97	96	a
57	42.3	2.456	-66	6.08	72	75	b

a) $P = 7'/7''$ Verhältnis der Diastereomeren.

b) $de(7) = (7' - 7'')/(7' + 7'')$; $de(4) = (P^2 - 1)/(P^2 + 1)$.

Quantenausbeute der diastereomeren Oxetane **4**

Wir haben für das Diastereomergemisch **4b**, das aus **1b** und **2** bei $\lambda = 366\text{ nm}$ entsteht, die Reaktionsbilanz durch Quantenausbeutemessung bestimmt. Die mit den präparativen Ansätzen vergleichbare Konzentration von **1b** betrug 0.013 M , die des Olefins **2**: 0.033 M bzw. 0.14 M . Die ermittelte Quantenausbeute für die Abnahme des Esters **1b** betrug $\Phi_{1b} = 0.34 \pm 0.04$, für die Bildung der Oxetane $\Phi_{4b'} = 0.22 \pm 0.02$ und $\Phi_{4b''} = 0.06 \pm 0.006$. Aus diesen Ergebnissen folgt, daß die von **1b** absorbierten Photonen zu 28% die Oxetanbildung und zu 7% irreversible Nebenreaktionen induzieren, während 65% der absorbierten Photonen photochemisch inaktiv bleiben. Diese Inaktivität läßt sich durch Extrapolation der Quantenausbeuten auf unendliche Konzentration von **2** im Konzentrationsbereich für $2 < 0.013\text{ M}$ zu 90% auf die Retrosplaltung zu den Edukten **1b** und **2** der intermediären Diradikale zurückführen. Erhöht man die Konzentration von **2** auf mehr als 0.14 M , so nimmt der Umsatz des Esters **1b** unter vermehrter Nebenproduktbildung zu, ohne daß die Quantenausbeute der Oxetanbildung sich ändert. Bei abnehmender Konzentration von **2** im Bereich kleiner als 0.013 M bilden sich ebenfalls vermehrt Nebenprodukte; allerdings unter gleichzeitiger Abnahme der Oxetanbildung. Da die Quantenausbeute der Oxetanbildung durch Konzentrations-

erhöhung nicht drastisch reduziert wird, erfolgt die Produktbildung wahrscheinlich aus dem Triplett- und Singulettzustand. Untersuchungen zur Klärung dieser Reaktionsmechanismen werden demnächst an anderer Stelle publiziert⁵⁾.

Vergleich der Diastereoselektivität der Oxetane durch Variation der Olefine

Ein Vergleich der Diastereoselektivität der Oxetane **4**, **5**, **6** und **8** in Tab. 3 belegt nachdrücklich, daß es sich hierbei sowohl um elektronisch bedingte Ursachen, als auch um sterische Hinderung handelt. Die gleiche Diastereoselektivität von **6** (**7**) und **8** in Abhängigkeit von R* kann durch vergleichbare sterische Hinderung in der edge-Position⁶⁾ erklärt werden.

Tab. 3. Vergleich der Diastereoselektivität der Oxetanbildung von **4**, **5**, **6** und **8** unter identischen Reaktionsbedingungen. Lösungsmittel Benzol, Reaktionsumsatz bis 95%. $E_{\text{Ox}_{1/2}}$ = Halbstufenoxidationspotential (Literaturwerte) der Olefine **2**, **3** und **9**

	4	5	6	8	R*—OH
η_{de}	96	90	76	83	a
	54	41	28	25	b
$E_{\text{Ox}_{1/2}}/\text{V}$	1.21	0.85		0.32	

Diskussion der Ergebnisse

Die Bewertung der hier mitgeteilten Daten erklärt sowohl die Auswirkung der Elektronendichte des Olefins als auch den konformativen Einfluß der diradikalischen Zwischenstufen auf den Mechanismus von diastereoselektiver und regioselektiver Oxetanbildung.

1. Konformative Ursachen

Da bekannterweise elektronenreiche Olefine wie **2**, **3** und **9** primär mit der $n \rightarrow \pi^*$ -angeregten Carbonylgruppe des Ketoesters **1** über ihre p-Orbitale wechselwirken (edge-Angriff)⁶⁾, resultieren im Fall von **3** acht Möglichkeiten der Annäherung, wenn die Summen für transoide Konformation ($\Phi = 90 - 270^\circ$) und cisoide Konformation auf die Grenzfälle **A** und **B** reduziert werden (Abb. 3).

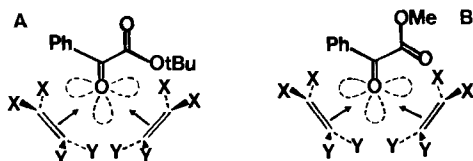


Abb. 3. Möglichkeiten der Wechselwirkung für transoide bzw. cisoide Konformation. Im Fall $X \neq Y$ (z. B. **3**) kann auch X gegen Y vertauscht sein

Ist der Esterrest hingegen chiral, so erhöht sich die Anzahl N der $p \rightarrow \pi$ -Wechselwirkungen mit der Anzahl der Konformationen (n_R) im Esterstrukturelement multiplikativ.

$$N(p \rightarrow \pi) = 8 \times n_R \text{ (Olefin 3)}$$

Die unterschiedliche Regioselektivität der achiralen Ester **1g** und **1f** ist plausibel, wenn dem Ester **1f** (Me) eine mehr cisoid Konformation zuerkannt wird, während der Ester **1g** (*t*Bu) aufgrund eines größeren Esterrotationskegels die transoid Konformation bevorzugt. Mit der Annahme etwa gleicher Raumanteile für die Phenylgruppe bzw. Methyl estergruppe in **1f** interpretieren wir die Ähnlichkeit der Regioselektivität von Aceton⁷⁾ ($\ln \bar{R} = 1.05$) und **1f** ($\ln \bar{R} = 1.36$) bei der photochemischen Oxetanbildung mit **3**.

Die Anwendung dieses Modells auf den chiralen Ester **1b**, der in der Regioselektivität zwischen **1f** und **1g** liegt, führt zu folgenden Aussagen für die konkurrierenden Prozesse der beiden Regioisomerenpaare **5b** bzw. **6b** (Abb. 4) unter Berücksichtigung der Differenzen der Aktivierungsparameter für $\ln \bar{R} = f(1/T)$: Die Dynamik der *trans*-Position (edge) zur *cis*-Position (face) von **5b** und **6b** benötigt im Fall von **5b** einen kleiner werdenden Raumbereich, im Fall von **6b** einen größer werdenden Raumbereich. Somit sind im Regiovergleich die Diastereomeren **6b** in der edge-Position, die Diastereomeren **5b** dagegen in der face-Position sterisch mehr gehindert. Der kleinere $\Delta\Delta S^\ddagger$ -Term von **5b** gegenüber **6b** (Tab. 1) ist folglich mit der geringeren *cis*-Diradikalwahrscheinlichkeit korrelierbar, während aufgrund der größeren sterischen Hinderung von **5b** der exothermere $\Delta\Delta H^\ddagger$ -Wert aus der geringeren Anzahl der Konformationen resultiert. Diese Erklärung bietet noch ein weiteres Argument für den gravierenden Regioselektivitätsverlust der Ester **1g**, **1c** und **1e** gegenüber **1f**, **1a** und **1d**. Die konformative Vielfalt der beiden Carbonylgruppen in den Fällen **1g**, **1c**, **1e** wird nur auf transoid Lagen fixiert (Abb. 3, A), die möglicherweise besonders zur Reversibilität der *cis*-5-Strukturen führen. D. h., zwangsläufig wird der Reaktionskanal *cis*-6 bevorzugt.

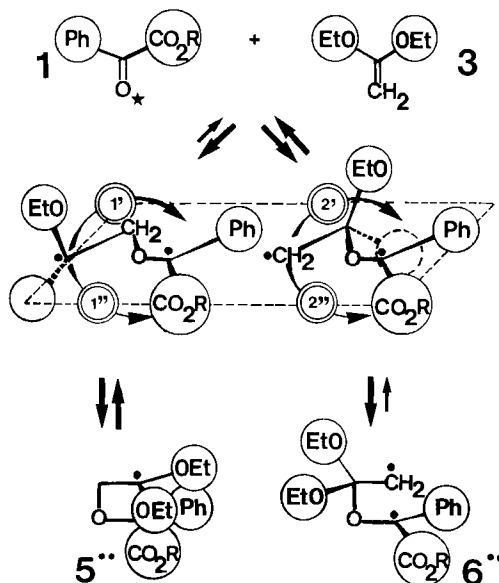


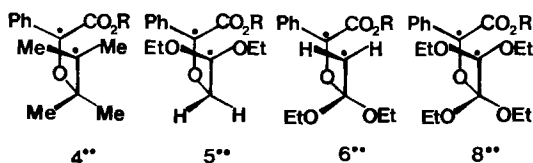
Abb. 4. Reversibilität der Addition von **3** an **1** aufgrund unterschiedlicher sterischer Hinderung der zu **5** und **6** führenden Diradikale. Index' und Index'' = Richtung der Drehung in die diastereotopen Halbräume

Die Analyse der Diastereoselektivität von **4**, **5** und **6** ($\rightarrow 7$) beinhaltet eine weitere Differenzierung des edge \rightarrow face-Prozesses, da nicht nur die Wanderungsrichtung ① bzw. ② (s. Abb. 4) betroffen ist, sondern auch die Richtung der Drehung in die diastereotopen Halbräume. Für **4** ($X = Y$) erhöht sich durch Nutzung beider Wanderungsrichtungen ① und ② die Wahrscheinlichkeit quadratisch, wenn ① und ② gleichberechtigt sind. Dies bedeutet zunehmende Reversibilität für die *cis*-Position (face, *cis*-Diradikal). Die Konformationskontrolle läßt sich wie folgt zusammenfassen: Mit steigender Diastereoselektivität ist größere Reversibilität des *cis*-Diradikals verbunden.

2. Elektronischer Einfluß des Olefins auf das Reaktionsgeschehen

Elektronenreiche Olefine wie **2**, **3**, **9** löschen in Abhängigkeit ihrer Konzentration nicht nur den T_1 -Zustand ($\tau_T \approx 10^{-7}$ s), sondern ebenfalls den S_1 -Zustand ($\tau_S \approx 10^{-8}$ s) des $n \rightarrow \pi^*$ -angeregten Ketoesters **1**⁸⁾. Die S_1 -Reaktion überführt aufgrund der geringen Singulettlebensdauer das Konformergleichgewicht des Grundzustandes in den Explex (Franck-Condon-Prinzip). Ein Beispiel für die Grundzustands-Konformationskontrolle der photochemischen Reaktivität von Cyclohexylphenylketon gab Lewis durch Anwendung des Curtin-Hammett-Prinzips⁹⁾. Bei solcher photochemischen Bildung chiraler Oxetane wird die Selektivität durch die Konformation des Grundzustandes bestimmt. Dagegen führt die triplettinitiierte Bildung chiraler Oxetane über das längerlebige Triplett-diradikal, das im Gegensatz zu den analogen kurzlebigen Zwischenstufen wie Singulett-diradikal oder Zwitterion konformativen Änderungen unterliegen kann. Folglich korrelieren die linearen Freie-Energie-Beziehungen $\ln P = f(1/T)$ (Abb. 2) mit der Lebensdauer der Diradikalspezies, wenn längere Lebensdauer für zunehmende Selektion der Konformationen verantwortlich ist¹⁰⁾ und keine Temperaturabhängigkeit der Lebensdauer der Diradikale¹¹⁾ besteht.

Schema 3. Intermediäre *cis*-1,4-Diradikale von **4**, **5**, **6** und **8**



Die von uns gefundene Selektivitätsreihe (Schema 3) entspricht den erwarteten Radikalstabilitäten¹²⁾. Die dem Esterrest benachbarte Radikalposition, die in allen vier Fällen identisch ist (Schema 3), wirkt nach Caldwell¹³⁾ und Viehe¹²⁾ durch (c-d)-Stabilisierung abstandsverkürzend für die ungepaarten Elektronen. Also sollte der andere Radikalteil für den Selektivitätsverlust von $5^{**} < 6^{**} < 8^{**}$ gegenüber 4^{**} verantwortlich sein. Die Kombination von beschleunigter Spininversion (5^{**} und 8^{**} , tert. Radikalzentren), unterschiedlichem Substitutionsgrad (4^{**} tert. Radikalzentrum, 6^{**} primäres Radikalzentrum) und differenzierter sterischer Hinderung in der 2-Position des Diradikals (6^{**} , 8^{**} , größere sterische Hinderung im *trans*- als im *cis*-Diradikal, Abb. 4) bestimmen den *de*-Wert.

Die geringe Lösungsmittelabhängigkeit der diastereoselektiven Bildung von **5b** und **7b** (**6b**) (Abb. 1) belegt ebenfalls, daß nicht primär gebildete Exiplexe^{8a)}, sondern die intermediären Diradikale steuernd wirken.

Die diastereoselektive Differenzierung im primär gebildeten Exiplex würde einem starken Lösungsmiteleinfluß unterliegen¹⁴⁾. Zusammenfassend fanden wir folgende Reaktivitätsabstufung: Während bei der diastereoselektiven Oxetanbildung bei **4** die konkurrierenden Übergangszustände auf das *cis*-Diradikal (face) weisen, wird für **5**, **6**, **8** zunehmend die edge-Position (*trans*-Diradikal) entscheidend.

Die abgeschätzte Lebensdauer¹³⁾ der Diradikale, $\tau \approx 10^{-9}$ s, ist offensichtlich mit der empfindlichen Sonde „Diastereoselektivität“ erkennbar. Die relativ kleinen Produktquantenausbeuten (0.28, System **4b**) im Zusammenhang mit der wesentlich geringeren Nebenproduktbildung (0.07) zeigt, daß die Bildung der Oxetane zwar Restriktionen unterliegt, höhere chemische Ausbeuten jedoch durch cyclische Anregung und Retrosplaltung erreicht werden. Die sterische Hinderung der intermediären Diradikale könnte die Retrosplaltung in den diastereotopen Halbräumen unterschiedlich fördern und somit bei der Kontrolle der Diastereoselektivität mitwirken (multistep-chiral-amplification)¹⁹⁾.

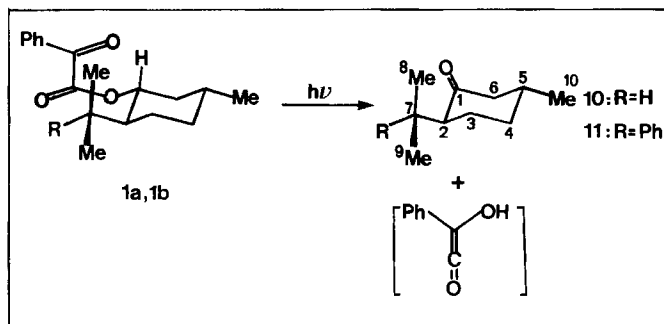
Konformative Aspekte

Im Gegensatz zu chiralen Grundzustandsreaktionen¹⁵⁾, wie z. B. der Prelogischen Atrolactinsäuresynthese aus **1**, ist die Angriffsrichtung (edge) und somit die primäre Wechselwirkung bei der photochemischen Oxetanbildung bekannt und identisch mit der prochiralen Ebene der Carbonylgruppe. Der Interplanarwinkel Φ zwischen Carbonylgruppe und Estergruppe bzw. die Esterkonformation entscheiden über die diastereotope Differenzierung der Dynamik von edge nach face (*cis*-Diradikal). Die relevante Esterstruktur im Grundzustand ist ekliptisch, und die Interplanarwinkel betragen im Einzelfall für den kristallinen und flüssigen Zustand $\Phi = 104$ bzw. 76° ¹⁵⁾.

Konformationsstrukturen im angeregten Zustand resultieren lediglich aus indirekter Analyse:

1. Die triplettinitiierte Norrish-Typ-II-Spaltung von Brenztraubensäureester bedingt die transoide Konformation ($\Phi \approx 180^\circ$) mit flexibler Esterkonformation^{8b)}. Analoges Verhalten beobachten wir für die Phenylglyoxylate **1a** und **1b**. Eine effiziente Spaltung

Schema 4. Norrish-Typ-II-Spaltung nach Binkley^{8b,29)} von **1b** (R = H) und **1a** (R = Ph)



tritt jedoch erst bei höheren Temperaturen ein, was auf ein vom Brenztraubensäure-ester unterschiedliches Konformerengleichgewicht hinweist^{16,17)} (Schema 4).

2. Im Fall des Ketoesters **1d** kann jedoch eine dem Grundzustand vergleichbare Konformation ($\Phi \approx 90^\circ$) angenommen werden, da hier intramolekulare H-Abstraktion mit nachfolgender Siebenringcyclisierung ($de > 96\%$) auftritt^{1a)}. Die Cyclisierung ist schnell genug, um als Konkurrenzprozeß bei der Bildung der Oxetane **5d** und **6d** (**7d**) merklich in Erscheinung zu treten. Möglicherweise reagiert hier der Singulett-angeregte Zustand.

Tab. 4. Kalibrierung der achiralen Ester **f** und **g** der Regioisomeren **5** und **7** mit den Signalen **I** und **VII** (s. Tab. 5)

	Verhältnis der Intensitäten		I/VII ^{a)}
	I	VII	
5/7f	3.86	3.60	1.08
5/7g	1.39	1.23	1.13

a) Mittelwert $\bar{F} = 1.105$ (s. Exp. Teil).

Tab. 5. Ausgewählte ¹³C-NMR-Daten (δ -Werte) der Regioisomeren **5** und **7**. Obere Zahlen betreffen jeweils das Überschußisomere

R	CO ₂ R I	CO ₂ Et II	C ¹ (Ph) III	C(OEt) ₂ IV	Ph-C-O V	Ph-CH ₂ VI	O-CH (Ester) VII
5a	168.50 167.68		135.23 135.98	103.11 102.01	96.07 96.67		
5b	168.60 168.71		135.77	103.18 103.00	96.18 96.33		
5c	167.71 167.60		134.91	102.05	95.31 95.39		
5d	169.53		135.66	103.04	96.01		32.22
5e	169.47		135.81 135.71	103.19	96.25	75.54 76.61	82.20 82.58
5f	169.86		135.48	102.94	96.06	76.76	52.24
5g	168.10		135.96	103.04	96.06	76.28	81.99 ^{a)}
7a	172.62 172.36	170.86 171.30	140.13 140.02				
7b	173.05 173.44	170.69 170.97	140.77 140.66				
7c	172.08 172.33	169.69 169.53	139.73				
7d	173.27	170.75	140.28				32.35
7e	173.92 174.04	170.62	140.71 140.87		76.02 76.08		81.44 81.53
7f	174.24	170.90	140.65		76.28	44.71	53.01
7g	172.73	170.58	141.21		76.04	44.64	82.92 ^{a)}

a) Me von *t*Bu.

3. Die in Acetonitril beobachtete Regioselektivitätsumkehrung von **5b/7b** (Tab. 7, Abb. 1) ordnen wir ebenfalls dem Wechsel zur transoiden Konformation zu. Brenztraubensäure-isopropylester beschleunigt ebenfalls in Acetonitril die Spaltungsreaktion^{8b)}.

Bestimmung der Regio- und Diastereoselektivität mit ¹³C-NMR

Die Regio- bzw. Diastereoselektivität wurde gleichzeitig an Gemischproben aus **5** und **7** (**6**) ermittelt.

Den unerwünschten Einfluß von unterschiedlichen Relaxationszeiten und Kern-Overhauser-Effekten auf die zur Regiobestimmung ausgewählten Estersignale I eliminierten wir durch Kalibrierung mit den Signalen VII der achiralen Ester **f** und **g** (Tab. 4).

NMR-spektroskopischer Nachweis der Orthoesterstruktur in 6

Um die thermische Bildung¹⁸⁾ von **6** aufgrund hoher Akzeptoreigenschaft der Carbo-nylverbindung oder durch Säurekatalyse^{18a)} auszuschließen, haben wir die mit Stickstoff gesättigte Benzollösung von **1** und **3** parallel zur Photoreaktion unter Lichtausschluß aufbewahrt und in diesem Gemisch keinen Hinweis auf **6** erhalten. Das Rohgemisch der Photoreaktion enthält dagegen den thermisch und wasserempfindlichen Orthoester **6**, der im ¹H-NMR (**6e** δ = 2.96; J = 10.8 Hz, 1H, CH₂C(OR)₃) und ¹³C-NMR (**6b** δ = 114.41 und 114.47; de = 33%, **6e** δ = 114.16, **6g** δ = 114.36, O – C(OR)₂) identifiziert wurde.

Für die großzügigen Spenden der Fa. Bayer AG, Herrn Dr. W. Draber, Wuppertal-Elberfeld (Methyl-phenylglyoxylat und Benzoylnitril), und der Fa. Union-Kraftstoff, Herrn Dr. H. Höfer, Wesseling (n-Hexan), möchten wir danken. Herrn Prof. Dr. H. Gotthardt, Wuppertal, danken wir für anregende Diskussionen. Diese Arbeit wurde ebenfalls vom Fonds der chemischen Industrie unterstützt.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin Elmer 377. – UV-Spektren: Perkin Elmer 320. – ¹H-NMR: Varian EM-390. – ¹³C-NMR: Varian CFT-20. Als interner Standard diente TMS. – HPLC: Fa. Abimed-Gilson (Pumpen 303, 302, Manometermodul 803, UV-Detektoren Spektrochrom M und Holo-chrom), Brechungsindexdetektor: Fa. Knauer, Tandem-Säulen der Fa. Bischoff: 7 μ Lichrosorb Si60 2.2 \times 26 cm präp., 7 μ Lichrosorb Si60 0.8 \times 26 cm anal. – Schmelzpunkte: Büchi-Schmelzpunktbestimmungsapparatur nach Dr. Tottoli, nicht korrigiert. – Drehwerte: Polarimeter Perkin Elmer 241. – Die Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden absolutiert. Die Bezeichnung der chiralen Alkoholreste **a** und **d** im ¹H-NMR und ¹³C-NMR erfolgt wie in Schema 2.

(1R,2S,5R)-5-Methyl-2-(1-methyl-1-phenylethyl)cyclohexanol (**a**) synthetisierten wir nach Ensley, Parnell und Corey¹⁹⁾. Der durch Chromatographie gereinigte Alkohol (Silicagel Si 100/200 Fa. Woelm, Aktivitätsstufe II, 5% Ether/Hexan) wurde zur Veresterung genutzt, $[\alpha]_D^{25}$ = – 26.6° (c = 1.820 in Ethanol). – ¹³C-NMR (CDCl₃): Ph δ = 151.14 (C-1), 128.16 (C-3), 125.76 (C-2), 125.76 (C-4); Cyclohexyl 72.69 (C-1), 53.83 (C-2), 45.64 (C-6), 39.9 (C-7), 34.86 (C-4), 31.5 (C-5), 27.45 (C-8/9), 26.64 (C-3), 25.82 (C-9/8), 22.00 (C-10).

(1*R*)-*exo*-2-(2,2-Dimethylpropoxy)-*exo*-3-bornanol (**d**): Synthese nach Oppolzer et al.^{20b}). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 88.31 (C-2), 83.90 (C-11), 76.21 (C-3), 51.52 (C-4), 49.26 (C-8/1), 46.30 (C-8/1), 33.43 (C-6), 32.44 (C-12), 26.72 (C-13), 23.92 (C-5), 21.07, 21.73, 11.49 (C-7/9/10).

Synthese der Phenylglyoxylate 1

Methode A: Zu einer Lösung aus 6.74 g (40 mmol) Phenylglyoxyloylchlorid²²) in 100 ml absol. Toluol wird unter Rühren bei +5 °C langsam eine Mischung aus 44 mmol Alkohol und 1.8 g (41 mmol) Pyridin in 60 ml Toluol getropft. Man rührt die Lösung 14 h bei Raumtemp., saugt das Pyridiniumsalz ab und extrahiert die organische Phase nacheinander mit 20 ml 5proz. Salzsäure, Wasser und NaHCO₃-Lösung. Von der mit MgSO₄ getrockneten organischen Phase wird das Toluol im Rotationsverdampfer abdestilliert. Die weitere Reinigung erfolgt durch Umkristallisieren oder Destillieren.

Methode B: Die Lösung von 8.43 g (50 mmol) Phenylglyoxyloylchlorid in 60 ml absol. CH₂Cl₂ tropft man zu einer Lösung aus 25 mmol Alkohol, 5.1 g (50 mmol) Triethylamin und 0.46 g (3.8 mmol) 4-(Dimethylamino)pyridin in 60 ml absol. CH₂Cl₂. Nach 15 h Rühren wird mit 5proz. Salzsäure, Wasser und 5proz. NaHCO₃-Lösung gewaschen und mit MgSO₄ getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer chromatographiert man die Lösung über eine Silicagelsäule (Si 100/200) mit Essigester/Hexan (1:9).

(–)-(1*R*,2*S*,5*R*)-5-Methyl-2-(1-methyl-1-phenylethyl)cyclohexyl-phenylglyoxylat (**1a**): Ausb. (Methode A) 6.70 g (46%), Schmp. 88–89 °C (aus Pentan/Ether 95:5), $[\alpha]_D^{22} = -6.6^\circ$ ($c = 1.097$ in Ethanol). – IR (KBr): 1722 (CO₂), 1687 (CO) cm^{–1}. – UV (Benzol): λ_{\max} (lg ϵ) = 352 nm (1.82). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.88–8.07 (m, 2H, *o*-Aromaten-H), 7.70–7.38 (m, 3H, *p*-, *m*-Aromaten-H), 6.87–7.38 (m, 5H, Aromaten-H), 5.03 (dt; $J = 4.5$; $J = 10.5$ Hz, 1H, CH–O), 2.3–0.7 (m, 8H, CH₂, CH), 1.34 (s, 3H, CH₃), 0.86 (d, 3H, CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 185.58 (CO), 162.68 (CO₂), Ph aus Glyoxyloylrest 132.62 (C-1), 130.0 (C-2), 128.67 (C-3), 134.48 (C-4); Ph aus **a** 150.16 (C-1), 125.42 (C-2), 127.98 (C-3), 125.29 (C-4); Cyclohexyl 74.07 (C-1), 50.53 (C-2), 41.38 (C-6), 34.36 (C-4), 31.39 (C-5); 27.49 (C-9/8), 26.88 (C-3), 26.17 (C-8/9), 21.72 (C-10).

C₂₄H₂₈O₃ (364.5) Ber. C 79.07 H 7.79 Gef. C 79.01 H 7.87

(–)-(1*R*,2*S*,5*R*)-2-Isopropyl-5-methylcyclohexyl-phenylglyoxylat (**1b**): Ausb. (Methode A) 4.82 g (89%), Schmp. 70–71 °C (aus Methanol) (Lit.²³) 73 °C), $[\alpha]_D^{22} = -43.6^\circ$ ($c = 0.945$ in Ethanol) (Lit.²³) $[\alpha]_D^{21} = -44.8^\circ$, $c = 4.13$ in Ethanol). – IR (KBr): 1730 (CO₂), 1685 (CO) cm^{–1}. – UV (Benzol): λ_{\max} (lg ϵ) = 345 nm (1.83). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.16–7.96 (m, 2H, *o*-Aromaten-H), 7.80–7.30 (m, 3H, *m*-, *p*-Aromaten-H), 5.07 (dt; $J = 4.5$; $J = 9.9$ Hz, 1H, CH–O), 2.38–1.05 (m, 9H, CH₂, CH), 0.98 (d; $J = 6.0$ Hz, 3H, CH₃), 0.98 (d; $J = 6.9$ Hz, 3H, CH₃), 0.87 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H, CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 186.69 (CO), 163.91 (CO₂), Ph 132.59 (C-1), 129.84 (C-2), 128.91 (C-3), 134.78 (C-4); Cyclohexyl 76.77 (C-1), 46.88 (C-2), 40.66 (C-6), 34.08 (C-4), 31.54 (C-5), 26.20 (*i*Pr-CH), 23.37 (C-3), 21.94 (5-CH₃), 20.66 (*i*Pr-CH₃), 16.17 (*i*Pr-CH₃).

(+)-(1*S*,2*S*,5*R*)-2-Isopropyl-5-methylcyclohexyl-phenylglyoxylat (**1c**)²³): Ausb. (Methode A) 8.31 g (72%), Sdp. 155 °C/0.1 Torr (Kugelrohrdestillation), 130 °C/0.09 Torr (Lit.²⁰) 124 °C/0.04 Torr), $[\alpha]_D^{22} = +33.3^\circ$ ($c = 1$ in Ethanol) (Lit.²⁰) $[\alpha]_D^{21} = +37.6^\circ$, $c = 11.48$ in Ethanol). – IR (kapillar): 1720 (CO₂), 1684 (CO) cm^{–1}. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.25–7.96 (m, 2H, *o*-Aromaten-H), 7.70–7.30 (m, *m*-, *p*-Aromaten-H), 5.60 (m, 1H, CH–O), 2.23–1.10 (m, 9H, CH₂, CH), 1.06–0.90 (d, 9H, CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 186.69 (CO), 163.98 (CO₂), Ph 132.57 (C-1), 129.78 (C-2), 128.9 (C-3), 134.78 (C-4); Cyclohexyl 74.07 (C-1), 39.10 (C-6), 46.70 (C-2), 34.58 (C-4), 29.05 (C-5), 26.39 (*i*Pr-CH), 24.81 (C-3), 22.10 (5-CH₃), 20.85, 20.73 (*i*Pr-CH₃).

Tab. 6. Temperaturabhängigkeit der Regio- und Diastereoselektivität bei der Bildung von **7b** und **5b**

$T/^{\circ}\text{C}$	$T^{-1} \cdot 10^3 \text{ K}$	Diastereoselektivität $^{13}\text{C-NMR}$			Regioselektivität $^{13}\text{C-NMR}$			% Ausb.		
		% de	$\ln 5b'/5b''$	% de	$\ln 7b'/7b''$	$\ln \bar{R}$	$\bar{R} = R \cdot \bar{F}$	5 + 7 (g)	5 (mmol)	7 (mmol)
-70	4.926	36.0	0.76	10.5	0.21	1.05	2.87	82 (1.64)	61 (3.07)	21 (1.07)
-45	4.386	37.0	0.78	15.5	0.31	0.96	2.60	61 (1.41)	51 (2.57)	20 (0.99)
-30	4.115	43.0	0.93	16.0	0.33	0.90	2.46	56 (1.12)	40 (2.01)	16 (0.82)
-14	3.861	40.0	0.85	23.5	0.48	0.74	2.09	65 (1.28)	44 (2.19)	21 (1.05)
+1	3.650	38.0	0.80	29.0	0.60	0.59	1.80	66 (1.17)	38 (1.91)	21 (1.06)
+15	3.472	39.0	0.82	29.5	0.61	0.48	1.62	65 (1.28)	40 (2.01)	25 (1.24)
+24	3.367	42.5	0.91	33.0	0.69	0.46	1.58	77 (1.50)	47 (2.33)	30 (1.48)
+35	3.247	38.0	0.80	33.0	0.69	0.53	1.69	79 (1.56)	50 (2.49)	29 (1.47)
+41.5	3.180	38.0	0.80	38.0	0.80	0.37	1.44	74 (1.45)	44 (2.18)	30 (1.51)
+57	3.030	35.0	0.73	42.5	0.90	0.30	1.35	59 (1.16)	34 (1.70)	25 (1.26)
+65	2.959	35.0	0.72	32.5	0.68	0.31	1.36	59 (1.14)	34 (1.68)	25 (1.23)

Tab. 7. Abhängigkeit der Regio- und Diastereoselektivität vom chiralen Hilfsalkohol $R^*\text{OH}$ bei 20°C

R*OH	Diastereoselektivität ln 5'/5''	ln 7'/7''	R = (5' + 5'')/(7' + 7'')	Regioselektivität ln 7'/7''	ln \bar{R}	$\bar{R} = R \cdot \bar{F}$	5 + 7 g (%)	Ausb. 5 mmol (%)	7 mmol (%)
a	3.317 ^{a)}	1.774 ^{a)}	3.88	1.43 ^{a)}	4.27 ^{a)}	1.95 (97) ^{a)}	3.96 (79) ^{a)}	0.90 (18) ^{a)}	
	2.944	1.992	2.47	0.98	2.66	1.83 (92)	3.36 (67)	1.26 (25)	
	2.844 ^{b)}	2.143 ^{b)}	1.57 ^{b)}	0.53 ^{b)}	1.70 ^{b)}	1.65 (84) ^{b)}	2.64 (53) ^{b)}	1.55 (31) ^{b)}	
b	0.909	0.693	1.44	0.46	1.58	1.30 (67)	2.03 (41)	1.28 (26)	
	0.754 ^{c)}	0.641 ^{c)}	0.818 ^{c)}	-0.11 ^{c)}	0.90 ^{c)}	1.77 (91) ^{c)}	2.15 (43) ^{c)}	2.39 (48) ^{c)}	
c	0.597	0.282	1.18	0.24	1.27	1.41 (72)	2.01 (40)	1.59 (32)	
d	3.89	3.89	2.55, 2.33 ^{d)}	1.08, 0.88 ^{d)}	2.94	1.90 (79)	2.96 (59)	1.01 (20)	
e	0.06	0.08	1.08	0.16	1.17	1.38 (71)	1.90 (38)	1.63 (33)	
f	-	-	3.60	1.36	3.90	1.02 (74)	2.94 (59)	0.76 (15)	
g	-	-	1.28	0.33	1.40	1.16 (75)	2.18 (44)	1.56 (31)	

a) Toluol, -50°C . — b) Toluol, $+63^{\circ}\text{C}$. — c) Acetonitril, $+20^{\circ}\text{C}$. — d) Nach HPLC-Trennung über Massenbilanz; \bar{F} = Kalibrierungsfaktor aus $^{13}\text{C-NMR}$.

(1*R*)-*exo*-2-(2,2-Dimethylpropoxy)-*exo*-3-bornyl-phenylglyoxylat (**1d**): Ausb. (Methode B) 5.6 g (60.5%). **1d** wurde durch HPLC getrennt: 7 μ Lichrosorb Si-60 2.2 \times 26 cm, Essigester/Hexan (5:95), Flow = 20 ml/min. *RZ* = 6.4 min (λ = 260 nm). $[\alpha]_D^{22} = +4.1^\circ$ (c = 1.106 in Ethanol). – IR (kapillar): 1730 (CO₂), 1695 (CO) cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.17–7.90 (m, 2H, *o*-Aromaten-H), 7.17–7.65 (m, 3H, *m*-, *p*-Aromaten-H), 4.97 (d; J = 7 Hz, 1H, CH–O-Ester), 3.38 (d; J = 7 Hz, CH–O-Ether), 3.20 (d; J = 8 Hz, 1H, OCH₂), 2.98 (d; J = 8 Hz, 1H, OCH₂), 1.2–2.00 (m, 5H, CH₂, CH), 1.13 (s, 3H, CH₃), 0.93 (s, 3H, CH₃), 0.80 (s, 3H, CH₃), 0.80 (s, 9H, *t*Bu). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 185.88 (CO), 163.17 (CO₂), Ph 132.93 (C-1), 130.07 (C-2), 126.75 (C-3), 134.53 (C-4); 87.78 (CHO-3), 80.24 (CH-2), 83.38 (CH₂-11), 50.00 (CH-4), 49.84 und 47.04 (C-7/1), 33.29 (CH₂-5/6), 32.35 (C-12), 26.74 (CH₃-13), 24.04 (CH₂-5/6), 20.86 und 20.66 (CH₃-7/9), 11.45 (CH₃-10).

C₂₃H₃₀O₄ (370.5) Ber. C 74.56 H 8.16 Gef. C 74.48 H 8.31

(–)-(1*R*)-*endo*-2-Bornyl-phenylglyoxylat (**1e**): Ausb. (Methode A) 9.05 g (79%) nach Destillation, Sdp. 170°C/0.07 Torr, Schmp. 41.5°C (Lit.^{23b}) 42°C), $[\alpha]_D^{22} = -26.69^\circ$ (c = 0.98 in Ethanol) (Lit.^{23b}) $[\alpha]_D^{20} = -26.6^\circ$, c = 10.819 in Ethanol). – IR (kapillar): 1734 (CO₂), 1690 (CO) cm⁻¹. – UV (Benzol): λ_{\max} (lg ϵ) = 352 nm (1.795). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.98–8.16 (m, 2H, *o*-Aromaten-H), 7.8–7.2 (m, 3H, Aromaten-H), 5.25 (ddd; $J_{3x2x} = 10.0$; $J_{3n2x} = 3.4$; $J_{2x4} = 2.0$ Hz, 1H, CH–O), 2.52 (ddt; $J_{3x3n} = 13.8$; $J_{3x2x} = 10.0$; $J_{3x4} + J_{3x5} = 3.9$ Hz, 1H, CH (*exo*-3)), 2.18–1.35 (m, 2H, CH₂), 1.21 (dd; J = 13.8; J = 3.4 Hz, 1H, CH (*endo*-3)), 0.96 (s, 3H, CH₃-9/10), 0.92 (s, 3H, CH₃-7), 0.90 (s, 3H, CH₃-9/10). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 186.63 (CO), 164.51 (CO₂), Ph 132.59 (C-1), 129.88 (C-2), 128.89 (C-3), 134.78 (C-4); 82.43 (CHO-2), 49.13 und 48.06 (C-1/7), 44.87 (CH-4), 36.56 (CH₂), 27.93 (CH₂), 26.98 (CH₂), 19.65, 18.80, 13.54 (CH₃).

Methyl-phenylglyoxylat (**1f**): Sdp. 110°C/0.1 Torr (Lit.²⁴) Sdp. 136.8–137.2°C/14 Torr). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 186.35 (CO), 164.35 (CO₂), Ph 132.54 (C-1), 130.04 (C-2), 129.05 (C-3), 135.1 (C-4); 52.72 (CH₃).

tert-Butyl-phenylglyoxylat (**1g**): Ausb. (Methode A) 6.76 g (82%), Sdp. 76°C/0.03 Torr (Lit.²⁵) Sdp. 86–93°C/0.5–0.8 mm). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.10–7.90 (m, 2H, *o*-Aromaten-H), 7.75–7.31 (m, 3H, *m*-, *p*-Aromaten-H), 1.62 (s, 9H, CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 186.79 (CO), 163.86 (CO₂), Ph 132.63 (C-1), 129.94 (C-2), 128.94 (C-3), 134.71 (C-4); 84.57 (C-*t*Bu), 28.01 (CH₃).

Bestimmung der Regio- und Diastereoselektivität der chiralen 4-Ethyl-2-hydroxy-2-phenylsuccinate 7 bzw. 3,3-Diethoxy-2-phenyl-2-oxetancarboxylate 5^{1a,1b}): 300 ml einer Lösung aus 5.0 mmol **1** (c = 0.017M), 5.03 ml (38 mmol, c = 0.126M) 1,1-Diethoxyethen²⁶) (**3**) in absol. Benzol werden im Photoreaktor mit N₂ gesättigt und bis zu 95% Umsatz bestrahlt (HPK 125 W, Fa. Philips, Tauchschaft Pyrex). Das Lösungsmittel wird im Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand über eine kurze Silicagelsäule (Si 100/200, Aktivitätsstufe II) chromatographiert (Ethylacetat/Hexan 5:95). Man entfernt das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer und nimmt das Rohprodukt in 12 ml Ethylacetat/Hexan (5:95) auf. Anschließend reinigt man das Regioisomerenmisch durch präparative HPLC. Die im Rotationsverdampfer eingegangene Lösung wird durch Rotieren im Kugelrohr bei Raumtemp. im Hochvak. von Lösungsmittelresten befreit. Bei den Versuchen zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit von Regio- und Diastereoselektivität ist es zweckmäßig, 3 erst bei Temperaturkonstanz der Lösung durch ein Septum zuzugeben. Tab. 7 enthält die Daten der Regio- und Diastereoselektivität durch Variation der chiralen Alkohole.

In Tab. 6 ist die Temperaturabhängigkeit der Regio- und Diastereoselektivität von **5b** und **7b** dargestellt. Die Teilmengen **5** und **7** wurden aus dem Faktor der Regioselektivität \bar{R} und der Aus-

beute $m(5+7)$ bestimmt: $m(5+7) = n(7) \cdot (\bar{R} \cdot M(5) + M(7))$, $\bar{R} = n(5)/n(7) = \bar{F} \cdot R = \bar{F} \cdot (I(5') + I(5''))/(I(7') + I(7''))$.

$I(5')$, $I(5'')$, $I(7')$, $I(7'')$: Intensitäten der Estersignale I aus Tab. 5. Der Kalibrierungsfaktor $\bar{F} = 1.105$ ist als Mittelwert (I/VII) aus Tab. 4 entnommen. Die zur *de*-Bestimmung ausgewählten ^{13}C -NMR-Daten von **5a–f** und **7a–f** sind in Tab. 5 aufgeführt.

Diastereomerengemische von [(1*R*,2*S*,5*R*)-5-Methyl-2-(1-methyl-1-phenylethyl)cyclohexyl]-3,3-diethoxy-2-phenyl-2-oxetancarboxylat (5a**) und 4-Ethyl-1-[(1*R*,2*S*,5*R*)-5-methyl-2-(1-methyl-1-phenylethyl)cyclohexyl]-2-hydroxy-2-phenylsuccinat (**7a**):** HPLC: **5a** *RZ* = 12.0 min, **7a** *RZ* = 17.6 min, Flow = 19 ml/min, Ethylacetat/Hexan (5:95). – ^1H -NMR (CDCl_3): **5a** δ = 7.90–7.72 (m, 2H, *o*-Aromaten-H), 7.50–7.10 (m, 3H, *m*-, *p*-Aromaten-H), 7.10–6.95 (m, 5H, Ph), 4.82 (dt, $J = 4.5$; $J = 6.8$ Hz, CH–O), 4.67 und 4.52 (d; $J = 6.9$ Hz, 1H, CH_2 -Oxetan), 3.65, 3.52 (q, 2H; $^2J = 9$; $^3J = 7$ Hz, OCH_2CH_3), 2.30–1.0 (m, 8H, CH_2 , CH), 1.28, 1.21 (s, 3H, CH_3 -8/9), 1.24 (t; $J = 7$ Hz, 3H, OCH_2CH_3), 0.87 (d; $J = 6.0$ Hz, 3H, CH_3 -5), 0.75 (t; $J = 7$ Hz, 3H, OCH_2CH_3). – Charakteristische Signale von **7a**: δ = 4.12 (q; $J = 6.6$ Hz, 2H, OCH_2CH_3), 3.07 und 2.66 (d; $J = 16.5$ Hz, 1H, $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$).

Diastereomerengemische von [(1*R*,2*S*,5*R*)-2-Isopropyl-5-methylcyclohexyl]-3,3-diethoxy-2-phenyl-2-oxetancarboxylat (5b**) und 4-Ethyl-1-[(1*R*,2*S*,5*R*)-2-isopropyl-5-methylcyclohexyl]-2-hydroxy-2-phenylsuccinat (**7b**):** HPLC: *RZ* = 14.6–22 min, Flow = 17 ml/min, Ethylacetat/Hexan (5:95). – ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 7.90–7.72 (m, *o*-Aromaten-H, **5**), 7.50–7.70 (m, *o*-Aromaten-H, **7**), 7.12–7.50 (m, *m*-, *p*-Aromaten-H, **5+7**), 4.88 (m, CHO, **5+7**), 4.68 und 4.53 (d; $J = 6.6$ Hz, CH_2O , **5**), 4.16 (q; $J = 6.9$ Hz, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, **7**), 3.82–3.20 (m, OCH_2CH_3 , **5**, $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$, **7**), 2.91 und 2.86 (d; $J = 16.5$ Hz, $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$, Diastereomere **7**), 2.31–0.43 (m, CH_2 , CH, CH_3 , **5**, **7**).

Diastereomere von [(1*S*,2*S*,5*R*)-2-Isopropyl-5-methylcyclohexyl]-3,3-diethoxy-2-phenyl-2-oxetancarboxylat (5c**) und 4-Ethyl-1-[(1*S*,2*S*,5*R*)-2-isopropyl-5-methylcyclohexyl]-2-hydroxy-2-phenylsuccinat (**7c**):** HPLC: *RZ* von **5c'** (Überschußisomeres) 13.2 min, **7c+5c''** (Unterschußisomeres) 16.4–18.1 min, Flow = 16 ml/min, Ethylacetat/Hexan (3:97). – ^1H -NMR (CDCl_3): **7+5** δ = 7.86–7.69 (m, *o*-Aromaten-H, **5**), 7.45–7.65 (m, *o*-Aromaten-H, **7**), 7.37–7.03 (m, *m*-, *p*-Aromaten-H, **5+7**), 5.35 und 5.19 (s, CHO, **5+7**), 4.69 und 4.51 (d, $J = 6.6$ Hz, CH_2O , **5**), 4.37 (s, OH, **7**), 4.13 (q; $J = 6.9$ Hz, OCH_2CH_3 , **7**), 3.75–3.21 (m, OCH_2CH_3 , **5**), 3.51 und 2.89 (d; $J = 16.2$ Hz, $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$, **7**), 2.20–0.45 (m, CH_3 , CH_2 , CH, **5** und **7**). – Reines Überschußisomeres **5c'**: δ = 7.86–7.69 (m, 2H, *o*-Aromaten-H), 7.50–7.20 (m, 3H, *m*-, *p*-Aromaten-H), 5.35 (m, 1H, CHO), 4.69 und 4.51 (d; $J = 6.6$ Hz, 1H, CH_2O), 3.86–3.36 (m, 2H, OCH_2CH_3), 3.41 (q; $J = 6.6$ Hz, 2H, OCH_2CH_3), 2.22–0.7 (m, 9H, CH_2 , CH), 1.23 (t; $J = 6.6$ Hz, 3H, OCH_2CH_3), 0.78 (t; $J = 6.6$ Hz, 3H, OCH_2CH_3), 0.84 (d; $J = 6.5$ Hz, 9H, CH_3 -5, *iPr*- CH_3).

[(1*R*)-exo-2-(2,2-Dimethylpropoxy)-exo-3-bornyl]-3,3-diethoxy-2-phenyl-2-oxetancarboxylat (5d**):** HPLC: *RZ* = 7.8 min, Flow = 18 ml/min, Ethylacetat/Hexan (5:95). Ausb. 0.89 g Öl (41%). – ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 7.95–7.76 (m, 2H, *o*-Aromaten-H), 7.47–7.18 (m, 3H, *m*-, *p*-Aromaten-H), 4.89 (d; $J = 7.0$ Hz, 1H, CHO-3), 4.72 und 4.50 (d; $J = 6.5$ Hz, 1H, CH_2O -Oxetan), 3.67, 3.51 (q; $^3J = 7.0$; $^2J = 9.5$ Hz, 2H, OCH_2CH_3), 3.27 (d; $J = 7.0$ Hz, 1H, CHO-2), 3.09 und 2.73 (d; $J = 8.0$ Hz, 1H, OCH_2), 2.10–0.98 (m, 5H, CH_2 , CH), 1.25, 0.93, 0.82 (s, CH_3), 1.22 (t, 3H, OCH_2CH_3), 0.72 (m, 12H, C_3 -*t*Bu, OCH_2CH_3).

1-[(1*R*)-exo-2-(2,2-Dimethylpropoxy)-exo-3-bornyl]-4-ethyl-2-hydroxy-2-phenylsuccinat (7d**):** HPLC: *RZ* = 16 min, Flow = 18 ml/min, Ethylacetat/Hexan (5:95). Ausb. 0.36 g (17.5%) Öl. – ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 7.50–7.70 (m, 2H, *o*-Aromaten-H), 7.20–7.42 (m, 3H, *m*-, *p*-Aromaten-H), 4.79 (d; $J = 6.9$ Hz, 1H, CHO-3), 4.15 (q; $J = 7$ Hz, 2H, OCH_2CH_3), 3.49 (d; $J = 16$ Hz, 1H, $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$), 3.27 (d; $J = 7$ Hz, 1H, CHO-2), 3.06 (d; $J = 8.5$ Hz, 1H, CH_2O), 2.95

(d; $J = 16$ Hz, 1 H, $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$), 2.75 (d; $J = 8.5$ Hz, 1 H, CH_2O), 1.70 (m, 1 H, CH), 1.23 (t; $J = 7$ Hz, 3 H, OCH_2CH_3), 0.98 (s, 3 H, CH_3 -7), 0.90 (s, 3 H, CH_3 -9), 0.82 (s, 9 H, CH_3 -*t*Bu), 0.73 (s, 3 H, CH_3 -10).

Diastereomere von [(1*R*)-endo-2-Bornyl]-3,3-diethoxy-2-phenyl-2-oxetancarboxylat (5e) und 1-[(1*R*)-endo-2-Bornyl]-4-ethyl-2-hydroxy-2-phenylsuccinat (7e): HPLC: $R_Z = 8$ min, Flow = 18 ml/min, Ethylacetat/Hexan (1:9). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.92$ – 7.74 (m, *o*-Aromaten-H, 5), 7.70 – 7.50 (m, *o*-Aromaten-H, 7), 4.96 (m, 1 H, CHO), 4.69, 4.54 (d; $J = 6.6$ Hz, 1 H, CH_2 -Oxetan, 5), 4.34 (s, 1 H, OH, 7), 4.15, 4.13 (q; $J = 7.0$ Hz, OCH_2CH_3 , 5), 3.60, 3.52 (q; $^2J = 10$; $^3J = 7$ Hz, 2 H, OCH_2CH_3 , 5), 3.38 (d; $J = 7.0$ Hz, 2 H, OCH_2CH_3 , 5), 3.46, 2.89 (d; $J = 16.2$ Hz, 1 H, $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$, 7), 2.65–1.0 (m, CH_2 , CH, 5 + 7), 1.22 (t; $J = 7$ Hz, 9 H, OCH_2CH_3 , 5 + 7), 0.91–0.74 (s, 9 H, CH_3 , 5 + 7), 0.76 (t; $J = 7$ Hz, OCH_2CH_3 , 5).

Methyl-3,3-diethoxy-2-phenyl-2-oxetancarboxylat (5f) und 4-Ethyl-1-methyl-2-hydroxy-2-phenylsuccinat (7f): HPLC: $R_Z = 22$ min 5f, 43 min 7f, Flow = 18 ml/min. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.87$ – 7.70 (m, 2 H, *o*-Aromaten-H), 7.20 – 4.47 (m, 3 H, *m*-, *p*-Aromaten-H), 4.68 und 4.55 (d; $J = 6.6$ Hz, 1 H, CH_2 -Oxetan), 3.76 (s, 3 H, CH_3 -Ester), 3.80–3.30 (m, 2 H, OCH_2), 3.34 (q; $J = 6.9$ Hz, 2 H, OCH_2), 1.21 (t; $J = 6.9$ Hz, 3 H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 0.76 (t; $J = 6.9$ Hz, 3 H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$). – 7: $\delta = 7.75$ – 7.50 (m, 2 H, *o*-Aromaten-H), 7.45 – 7.20 (m, 3 H, *m*-, *p*-Aromaten-H), 4.12 (q; $J = 6.9$ Hz, 2 H, OCH_2 -Ester), 3.84 und 3.45 (d; $J = 16.5$ Hz, 1 H, $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$), 1.21 (t; $J = 6.9$ Hz, 3 H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$).

tert-Butyl-3,3-diethoxy-2-phenyl-2-oxetancarboxylat (5g) und 1-tert-Butyl-4-ethyl-2-hydroxy-2-phenylsuccinat (7g): HPLC: $R_Z = 23.5$ min, Flow = 19 ml/min. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.90$ – 7.74 (m, 2 H, *o*-Aromaten-H, 5), 7.54 – 7.72 (m, 2 H, *o*-Aromaten-H, 7), 7.21 – 7.50 (*m*-, *p*-Aromaten-H, 5, 7), 4.67 und 4.51 (d; $J = 6.6$ Hz, 1 H, CH_2 -Oxetan, 5), 4.14 (q; $J = 7.0$ Hz, OCH_2 -Ester, 7), 3.55, 3.59 (q; $^2J = 9.2$; $^3J = 7$ Hz, 2 H, OCH_2CH_3), 3.37 (q; $J = 7$ Hz, 2 H, OCH_2CH_3), 3.36, 2.85 (d; $J = 16.4$ Hz, 1 H, $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$), 1.54 (s, 9 H, *t*Bu, 5), 1.43 (s, 9 H, *t*Bu, 7), 1.23, 1.21 (t; $J = 7$ Hz, OCH_2CH_3 , 5 + 7), 0.75 (t; $J = 7$ Hz, OCH_2CH_3 , 5).

Temperaturabhängigkeit der Diastereoselektivität von [(1*R*,2*S*,5*R*)-2-Isopropyl-5-methylcyclohexyl]-3,3,4,4-tetramethyl-2-phenyl-2-oxetancarboxylat (4b): 300 ml einer Lösung aus 1.08 g (3.75 mmol, $c = 0.0125$ M) 1b und 0.76 g (9.0 mmol, $c = 0.03$ M) 2,3-Dimethyl-2-buten (2) (Ega-Chemie, Sdp. 73 – 74°C) in absol. Benzol werden im Photoreaktor mit N_2 gesättigt und bei verschiedenen Temperaturen (s. Tab. 8) im Kryostaten bestrahlt (HPK-125 W, Pyrex-Tauchschacht, Umsatz 1b 95%). Man entfernt das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer, löst den Rückstand in 25 ml Ethylacetat/Hexan (5:95) auf und filtriert entstandene Polymere ab. Die Nebenprodukte werden durch HPLC-Trennung entfernt ($\lambda = 260$ nm, Flow = 15 ml/min, $R_Z = 7.2$ – 10.4 min). Die Lösung der gereinigten Oxetane wird im Rotationsverdampfer eingengt und im Hochvak. im Kugelrohr von den Lösungsmittelresten befreit. Ausbeuten und *de*-Werte, die durch $^{13}\text{C-NMR}$ bestimmt wurden, sind in Tab. 8 aufgeführt.

Überschußisomeres 4b': Schmp. 80°C (aus 10proz. Ethanol) (Lit. ^{1b}) 79 – 80°C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.68$ – 7.52 (m, 2 H, *o*-Aromaten-H), 7.46 – 7.20 (m, 3 H, *m*-, *p*-Aromaten-H), 4.72 (dt; $J = 4.3$; $J = 10.3$ Hz, 1 H, CHO), 2.1 – 0.95 (m, 9 H, CH_2 , CH), 1.42, 1.34, 1.25, 0.85 (s, 3 H, CH_3 -Oxetan), 0.86 (d; $J = 5.7$ Hz, 3 H, 5- CH_3 in Cyclohexyl), 0.63, 0.36 (d; $J = 6.9$ Hz, 3 H, *i*Pr- CH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 172.58$ (CO_2), Ph 139.58 (C-1), 127.52 (C-3), 127.29 (C-4), 125.81 (C-2); Oxetanring 88.38 (C-2), 84.94 (C-4), 47.01 (C-3), 75.45 (CH-Ester). – $^{13}\text{C-Signale}$ des Cyclohexanrings im erwarteten Bereich. – Folgende Signale des Unterschußisomeren 4b'' dienen zur Bestimmung des *de*-Werts: $\delta = 172.25$ (CO_2), 126.20 (C-2) Ph.

$\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{O}_3$ (372.6) Ber. C 77.37 H 9.74 Gef. C 77.30 H 9.81

Tab. 8. Temperaturabhängigkeit der *de*-Werte und Ausbeuten an **4b**

<i>T</i> /°C	<i>T</i> ⁻¹ · 10 ³ K	% <i>de</i> (¹³ C-NMR)	ln <i>P</i> = 4b' / 4b''	% Ausb.	mmol
-72	4.96	67	1.62	60	2.33
-66	4.83	75	1.95	66	2.48
-57	4.63	72	1.82	65	2.44
-50	4.48	73	1.86	63	2.36
-46	4.41	70	1.74	60	2.25
-28	4.08	64	1.52	47	1.76
-15	3.88	64	1.52	38	1.43
-3	3.70	60	1.39	31	1.16
+20	3.41	62	1.45	20	0.73
+35	3.25	58	1.33	13	0.49
+55	3.05	51	1.11	5	0.19

Die *Reaktionsquantenausbeuten* wurden, wie an anderer Stelle beschrieben, bestimmt²⁷). Die quantitative Bestimmung von **1b**, **4b'** und **4b''** wurde mit HPLC durchgeführt. Acetophenon diente als interner Standard. HPLC-Bedingungen: Ethylacetat/Hexan (3:97), λ = 241 nm, Flow = 1 ml/min, *RZ*: **1b** = 5.9 min, **4b'** = 8.5 min, **4b''** = 12.4 min, Acetophenon = 14.2 min. Die Quantenausbeuten blieben bis zu einem Umsatz von 65% **1b** konstant.

[(1*R*,2*S*,5*R*)-5-Methyl-2-(1-methyl-1-phenylethyl)cyclohexyl]-3,3,4,4-tetramethyl-2-phenyl-2-oxetancarboxylat (**4a**): Analog der Vorschrift **4b**. Ausb. 0.70 g (42%). HPLC: *RZ* = 11.6 min, Flow = 16 ml/min (Ethylacetat/Hexan 3:97). – IR (CDCl₃): 1708 (CO₂) cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.80–7.60 (m, 2H, *o*-Aromaten-H), 7.48–7.18 (m, 3H, *m*-, *p*-Aromaten-H), 7.08 (s, 5H, Ph), 4.78 (dt; *J* = 4.2; *J* = 9.6 Hz, 1H, CH-Ester), 2.98–1.05 (m, 8H, CH₂, CH), 1.47, 1.37, 1.28, 0.99 (s, 3H, CH₃-Oxetan), 0.90–0.83 (s, 6H, CH₃) und (d; *J* = 5.6 Hz, 3H, CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 172.00 (CO₂), Ph 149.29, 139.00 (C-1), 127.73, 127.56, 126.08, 125.86 (C-2, -3), 127.34, 125.18 (C-4), Oxetan: 88.24 (C-2), 84.84 (C-4), 47.28 (C-3), 75.83 (CH-Ester).

[(1*R*,2*S*,5*R*)-2-Isopropyl-5-methylcyclohexyl]-3,3,4,4-tetraethoxy-2-phenyl-2-oxetancarboxylat (**8b**): Vorschrift analog zur Darstellung von **4**. 300 ml Lösung aus 1.08 g (3.75 mmol) **1b** und 5.11 g (25 mmol) Tetraethoxyethen (**9**)²⁸) in absol. Benzol werden unter N₂ bestrahlt. Nach Abtrennung der Nebenprodukte mit HPLC (Ethylacetat/Hexan 3:97) erhält man **8b** (*RZ* = 9.4 min, Flow = 18 ml/min), Ausb. 1.36 g (74%). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.08–7.74 (m, 2H, *o*-Aromaten-H), 7.3–7.5 (m, 3H, *m*-, *p*-Aromaten-H), 4.84 (dt; *J* = 5.4; *J* = 9.6 Hz, 1H, CHO), 4.33–3.66 (m, 6H, OCH₂CH₃), 3.66–3.04 (m, 2H, OCH₂CH₃), 2.37–1.0 (m, 8H, CH₂, CH), 1.43–1.07 (t; *J* = 6.6 Hz, 9H, CH₃), 1.06–0.59 (t, 12H, CH₃). – Charakteristische Signale zur *de*-Bestimmung (25–26%) mit ¹³C-NMR: δ = 136.10, 135.93 (C-1 Ph), Oxetanring: 117.73, 117.62 (C-4), 106.68, 106.35 (C-3), 89.20, 88.97 (C-2). Der jeweils erste Zahlenwert entspricht dem Überschußisomeren.

C₂₈H₄₄O₇ (492.7) Ber. C 68.26 H 9.00 Gef. C 68.17 H 9.11

[(1*R*,2*S*,5*R*)-5-Methyl-2-(1-methyl-1-phenylethyl)cyclohexyl]-3,3,4,4-tetraethoxy-2-phenyl-2-oxetancarboxylat (**8a**): Vorschrift analog zur Darstellung von **4**. 300 ml Lösung aus 1.65 g (4.53 mmol) **1a** und 5.12 g (25 mmol) **9** in absol. Benzol werden unter N₂ bestrahlt. Reinigung von **8a** durch HPLC (Ethylacetat/Hexan 5:95, *RZ* = 6.4 min, Flow = 16 ml/min). Ausb. 1.68 g (64%). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.09–7.80 (m, 2H, *o*-Aromaten-H), 7.50–7.30 (m, 3H, *m*-, *p*-Aroma-

ten-H), 7.06 (s, 5H, Ph), 4.75 (dt; $J = 4.2$; $J = 10.5$ Hz, 1H, OCH-Ester), 4.04, 3.85 (q; $^2J = 9.6$; $^3J = 7.0$ Hz, 2H, OCH₂CH₃), 3.79, 3.76 (q; $J = 7$ Hz, 2H, OCH₂CH₃), 3.40, 3.20 (q; $^2J = 9.6$; $^3J = 7.0$ Hz, 2H, OCH₂CH₃), 2.4–1.0 (m, 8H, CH₂, CH), 1.38, 1.30, 1.26 (t; $J = 7$ Hz, 3H, OCH₂CH₃), 1.25, 1.26 (s, 3H, CH₃), 0.91 (d; $J = 6.0$ Hz, 3H, CHCH₃), 0.69 (t; $J = 7$ Hz, 3H, OCH₂CH₃). – Charakteristische Signale zur *de*-Bestimmung (83%) im ¹³C-NMR (CDCl₃): Ph $\delta = 135.18, 135.78$ (C-1), 128.01, 128.29 (C-1), Oxetanring: 117.58, 117.73 (C-4), 106.46, 106.11 (C-3), 88.70, 89.53 (C-2). Der jeweils erste Zahlenwert entspricht dem Überschußdiastereomeren. C₃₄H₄₈O₇ (569.7) Ber. C 71.68 H 8.49 Gef. C 71.49 H 8.64

Norrish-Typ-II-Spaltung von 1a und 1b: Nach den bekannten Methoden^{29,17)} erhält man die isomerenreinen Ketone **10** und **11** durch HPLC-Trennung des Reaktionsgemisches.

(–)-(2*S*,5*R*)-2-Isopropyl-5-methylcyclohexanon (**10**): Aus 0.75 g **1b** entstehen 0.19 g (47%). HPLC: *RZ* = 8.4 min, Flow = 15 ml/min, Ethylacetat/Hexan (5:95). Identisch mit authentischer Probe³⁰⁾ von (–)-**10** im ¹³C-NMR. – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 211.92$ (CO), 55.97 (C-2), 50.93 (C-6), 35.52 (C-4), 34.08 (C-5), 27.99 (*i*Pr-CH), 26.01 (C-3), 22.32 (5-CH₃), 21.22 (CH₃), 18.75 (CH₃).

(–)-(2*S*,5*R*)-5-Methyl-2-(1-methyl-1-phenylethyl)cyclohexanon (**11**): Aus 1.65 g **1a** entstehen 0.46 g (44%). HPLC: *RZ* = 8.2 min, Flow = 15 ml/min, Ethylacetat/Hexan (5:95). Identisch mit dem Überschußisomeren des 86:14-Gemisches bei der Synthese von **a**^{20a)} im ¹³C-NMR. – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 211.02$ (CO), Ph 149.89 (C-1), 127.96 (C-2), 125.75 (C-3), 125.49 (C-4); 59.51 (C-2), 52.34 (C-6), 39.04 (C-8), 36.20 (C-5), 34.70 (C-3/4), 29.03 (C-3/4), 26.61 (CH₃-9/10), 23.80 (CH₃-9/10), 22.27 (CH₃-7).

1) ^{1a)} I. Mitteil.: H. Koch, J. Runsink und H. D. Scharf, *Tetrahedron Lett.* **24**, 3217 (1983). – ^{1b)} H. Gotthardt und W. Lenz, *Angew. Chem.* **91**, 926 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 926 (1979). – ^{1c)} Auszugsweise im Vortragsposter auf der GDCh-Photochemikertagung, Tübingen 1983.

2) Die Klassifizierung der Ester in konkaver Lage geht auf einen Vorschlag von Helmchen zurück: G. Helmchen und R. Schmierer, *Angew. Chem.* **93**, 208 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 205 (1981).

3) *Asymmetric Photochemistry in Solution*, H. Rau, *Chem. Rev.* **83**, 535 (1983).

4) J. I. Seeman, *Chem. Rev.* **83**, 110 (1983); P. J. Wagner, *Acc. Chem. Res.* **16**, 461 (1983).

5) H. Koch, H. Leismann und H. D. Scharf, in Vorbereitung.

6) N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, S. 432, Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc., Menlo Park 1978.

7) S. H. Schröter und C. H. Orlando, *J. Org. Chem.* **34**, 1181 (1969); N. J. Turro, C. Lee, N. Schore, J. Barttrop und H. A. J. Carless, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 3080 (1971); N. J. Turro und P. A. Wriede, *ebenda* **92**, 320 (1970).

8) ^{8a)} K. Shima, T. Sawada und H. Yoshinaga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **51**, 608 (1978). – ^{8b)} R. St. Davidson und D. Goodwin, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1982**, 993. – ^{8c)} R. St. Davidson und D. Goodwin, *Tetrahedron Lett.* **22**, 2485 (1981).

9) F. D. Lewis, R. W. Johnson und D. E. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 6090 (1974).

10) B. Giese, *Angew. Chem.* **89**, 162 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 125 (1977).

11) J. C. Scaliano, *Tetrahedron* **38**, 819 (1982).

12) H. G. Viehe, R. Merényi, L. Stella und Z. Janousek, *Angew. Chem.* **91**, 982 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 917 (1979).

13) R. A. Caldwell, T. Majima und A. C. Pac, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 629 (1982).

14) T. Yorozu, K. Hayashi und M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 5480 (1981).

15) R. Parthasarathy, J. Ohrt, A. Horeau, J. P. Vigneron und H. B. Kagan, *Tetrahedron* **26**, 4705 (1970).

16) P. A. Leermakers, P. C. Warren und G. F. Vesley, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 1768 (1968).

17) H. Aoyama, M. Sakamoto, K. Yoshida und Y. Omote, *J. Heterocycl. Chem.* **20**, 1099 (1983).

- 18) 18a) *J. Mattay, J. Gersdorf und U. Freudenberg*, *Tetrahedron Lett.* **25**, 817 (1984). – 18b) *H. W. Scheeren, R. W. M. Aben, P. H. J. Ooms und R. J. F. Nivard*, *J. Org. Chem.* **42**, 3128 (1977). – 18c) *C. G. Bakker, J. W. Scheeren und R. J. F. Nivard*, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **102**, 96 (1983).
- 19) *H. E. Ensley, C. A. Parnell und E. J. Corey*, *J. Org. Chem.* **43**, 1610 (1978); siehe auch Lit. 20a, 21).
- 20) 20a) *W. Oppolzer, M. Kurth, D. Reichlin, C. Chapius, M. Mohnhaupt und F. Moffatt*, *Helv. Chim. Acta* **64**, 2802 (1981). – 20b) *W. Oppolzer, C. Chapius, G. M. Dao, D. Reichlin und T. Godel*, *Tetrahedron Lett.* **23**, 4781 (1982).
- 21) *L. F. Tietze und Th. Eicher*, *Reaktionen und Synthesen*, S. 154, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1981.
- 22) *M. S. Kharasch und H. C. Brown*, *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 329 (1942).
- 23) 23a) *V. Prelog und H. L. Meier*, *Helv. Chim. Acta* **36**, 320 (1953). – 23b) *A. Mc Kenzie*, *J. Chem. Soc.* **89**, 374 (1906).
- 24) *T. Posner und G. Aschermann*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **53**, 1933 (1920).
- 25) *R. Raap, C. G. Chin und R. G. Micetick*, *Can. J. Chem.* **49**, 2143 (1971).
- 26) *S. M. Mc. Elvain und D. Kundiger*, *Org. Synth., Coll. Vol.* **3**, 506 (1955).
- 27) *H. Leismann, G. Marzolph, M. Behruzi und H. D. Scharf*, *Chem. Ber.* **116**, 2591 (1983).
- 28) *D. Bellus, H. Fischer, H. Greuter und P. Martin*, *Helv. Chim. Acta* **61**, 1784 (1978).
- 29) *R. W. Binkley*, *J. Org. Chem.* **41**, 3030 (1976).
- 30) *H. C. Brown und C. P. Gary*, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 2952 (1961).

[118/84]