

Stereoselektivität von Photocycloadditionen, 5<sup>[1]</sup>

## Photoreaktionen zwischen 2-Cyclopenten-1-on und Enolethern

Axel G. Griesbeck<sup>a,\*</sup>, Stefan Stadtmüller<sup>a</sup>, Holger Busse<sup>a</sup>, Gerhard Bringmann<sup>a</sup> und Joachim Buddrus<sup>b</sup>Institut für Organische Chemie, Universität Würzburg<sup>a</sup>,  
Am Hubland, W-8700 WürzburgInstitut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie<sup>b</sup>,  
Bunsen-Kirchhoff-Str. 11, W-4600 Dortmund 1

Eingegangen am 30. Oktober 1991

**Key Words:** [2 + 2] Photocycloaddition / Selectivity, stereo-, regio- / 1,4-Biradicals / INADEQUATE / Calculations, AM1, FINITE**Stereoselectivity in Photocycloaddition Reactions, 5<sup>[1]</sup>. – Photoreaction of 2-Cyclopenten-1-one with Enol Ethers**

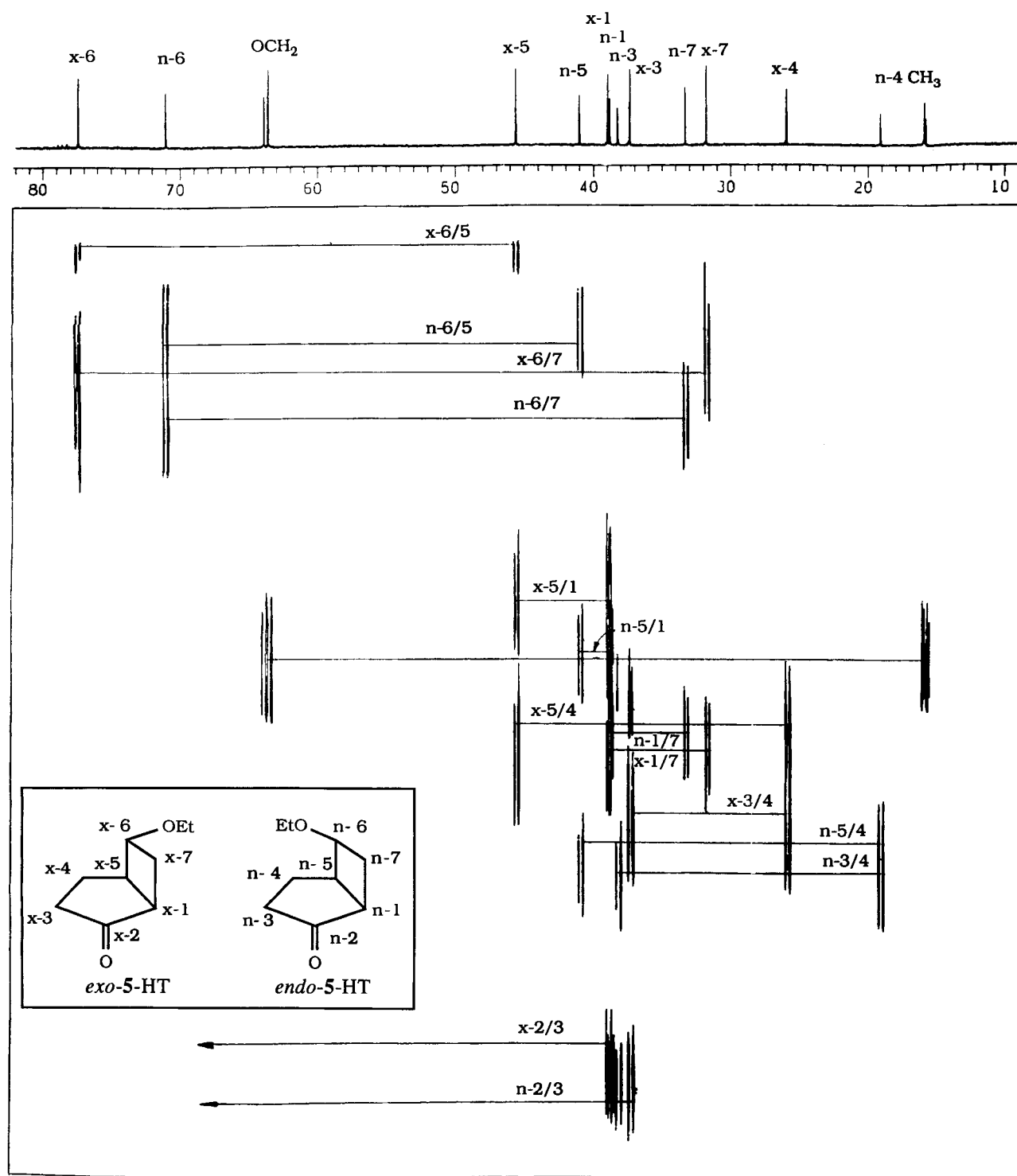
The regio- and stereoselectivity of [2 + 2] photocycloaddition reactions between 2-cyclopenten-1-one (**1**) and the electron-rich alkenes: ethyl, isopropyl, and phenyl vinyl ether (**2–4**) as well as 2,3-dihydrofuran (**10**) were examined. In all cases the annulated cyclobutene derivatives **5–7** and **11** were isolated in yields between 70 and 99%. The regioisomeric HT/HH products were formed in a ratio of 3:1 to 4:1. For the determination of the product stereochemistry, INADEQUATE and <sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H-decoupling experiments were performed. Computer-assisted investigations on the molecular geometry and <sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H-

coupling constants were performed by using semiempirical methods (AM1, FINITE). The HT regioisomers were formed with moderate *endo* diastereoselectivity, whereas in the case of the HH regioisomers both diastereomers (*exo/endo*) were formed in equal amounts. Photoreaction with 2,3-dihydrofuran (**10**) led to almost exclusive formation of *exo*-diastereomeric HH and HT regioisomers **11**. The observed stereoselectivity is rationalized by the optimal geometry of the intermediate triplet 1,4-biradicals during intersystem crossing.

Neben der Paternò-Büchi-Reaktion ist die Umsetzung Triplett- $\pi^*$ -angeregter  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Carbonylverbindungen mit elektronenreichen Olefinen die bedeutendste Methode zur Darstellung von Vierringen<sup>[2]</sup>. Bei dieser Enon-En-Reaktion können kontrolliert bis zu vier Chiralitätszentren gleichzeitig aufgebaut werden. Acyclische  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone sind hierzu als Substrate allerdings wenig geeignet, da die Rotation um die zentrale CC-Einfachbindung zur raschen Desaktivierung des Anregungszustandes führt<sup>[3]</sup>. Cyclische  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone, bei denen diese Möglichkeit (zumindest bei kleineren Ringen) nicht besteht, gehen die Addition an elektronenreiche Olefine mit hohen Quantenausbeuten ein<sup>[4]</sup>. Die Bedeutung dieser Reaktion wurde erstmals von Corey und Mitarbeitern bei der Synthese von Caryophyllen demonstriert<sup>[5]</sup>. Ihr Mechanismus wurde von Corey<sup>[6]</sup>, de Mayo<sup>[7]</sup>, Schuster<sup>[8]</sup> und Weedon<sup>[9]</sup> untersucht. Die Existenz einer Triplett-1,4-Diradikal-Zwischenstufe ist durch kinetische Untersuchungen belegt<sup>[7]</sup>; für die Lebensdauer dieser Spezies wurde kürzlich unter Anwendung einer Cyclopropylcarbinyl-Radikalluhr ein Wert von 50 ns bestimmt<sup>[9]</sup>. Entsprechende 1,4-Diradikale bei der Paternò-Büchi-Reaktion leben ca. eine Größenordnung kürzer<sup>[10]</sup>. Ob diesen Zwischenstufen ein Exciplex vorausgeht, ist eine ungeklärte Frage<sup>[11]</sup>, bei der Addition *elektronenarmer* Olefine an cyclische Enone scheinen Exciplexe keine Rolle zu spielen<sup>[12]</sup>. Analog zur Paternò-Büchi-Reaktion ist, ausgehend vom Triplett-1,4-Diradikal (<sup>3</sup>DR), ein Interkombinationsübergang (Intersystem Crossing, ISC) notwendig, um die Pro-

duktbildung bzw. den Zerfall zu den Substratmolekülen im Grundzustand einzuleiten. Wir haben bei den Photocycloadditionen aromatischer Aldehyde an cyclische elektronenreiche Olefine festgestellt, daß die Produkt-Stereoselektivität durch die für den ISC optimale Molekülgeometrie gesteuert wird<sup>[1,13]</sup>. Dies steht in Übereinstimmung sowohl mit den Salemschen Regeln<sup>[14]</sup> als auch mit Berechnungen von Doubleday und Turro<sup>[15]</sup>. Wir haben nun versucht, die Gültigkeit dieser Regeln auch bei Photocycloadditionen zwischen cyclischen Enonen und elektronenreichen Olefinen nachzuweisen.

Die Photocycloaddition zwischen 2-Cyclopenten-1-on (**1**) und acyclischen Olefinen ist eine einfache Modellreaktion zur Untersuchung der Regio- und Stereoselektivität dieses Reaktionstyps: im Gegensatz zu den Umsetzungen mit 2-Cyclohexen-1-on<sup>[6,16]</sup> werden dabei ausschließlich *cis*-verknüpfte Bicyclo[3.2.0]heptane gebildet. Hill und Mitarbeiter beschrieben 1976 die Bildung zweier epimerer 6-Ethoxybicyclo[3.2.0]heptan-2-one bei der Belichtung einer 1:1-Mischung von **1** und Ethylvinylether (**2**)<sup>[17]</sup>. Eine detaillierte Studie von Vandewalle et al.<sup>[18]</sup> zeigte, daß neben diesen Kopf-Schwanz-Isomeren (Head-to-Tail, **5-HT**) auch ca. 20% der Kopf-Kopf-Isomeren (Head-to-Head, **5-HH**) entstehen. Die Zuordnung der relativen Konfiguration der HT- bzw. HH-Diastereomeren wurde durch Analyse der Fragmentierungsmuster der Massenspektren vorgenommen. Für beide Regioisomeren wurde jeweils dem Hauptprodukt die (vermutlich) thermodynamisch stabilere *exo*-Konfiguration

Abb. 1. INADEQUATE-Spektrum von *endo/exo*-5-HT in CDCl<sub>3</sub>, δ-Skala

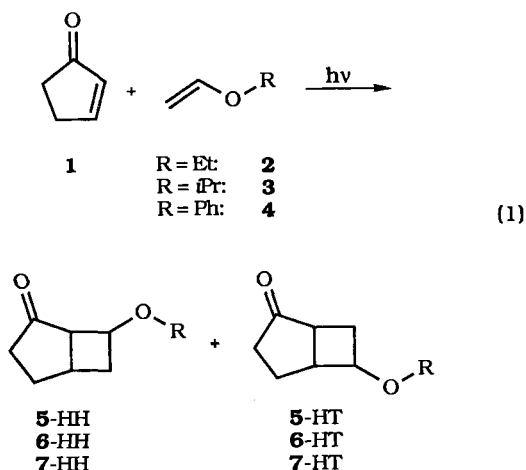
zugeordnet: für 5-HT mit einem *endo/exo*-Verhältnis von 28.4:51.8, für 5-HH mit einem *endo/exo*-Verhältnis von 8.0:11.8. Diese Untersuchung dient seither als Grundlage für die Annahme einer generellen *exo*-Diastereoselektivität bei der Enon-En-Photocycloaddition und wird häufig zitiert<sup>[2,19]</sup>. Wir haben die Photoreaktion zwischen 1 und Ethylvinylether sowie anderen elektronenreichen Olefinen

untersucht. Die Resultate stehen dabei teilweise im Widerspruch zu den Literaturangaben.

1 wurde mit den Vinylethern 2–4 in einer Pyrex-Apparatur ( $\lambda > 300$  nm) mit einer Quecksilberhochdrucklampe bis zum vollständigen Umsatz von 1 belichtet.

Dabei wurden die Cyclobutane 5–7 (Gl. 1) in guten bis sehr guten Ausbeuten als HH- und HT-Regioisomerenpaare

gebildet (Tab. 1). Die Regioisomeren ließen sich säulenchromatographisch trennen. Die entsprechenden Diastereomeren (*endo/exo*-5–7) konnten dagegen nur angereichert werden (allerdings bis zu 90%).



Tab. 1. Verteilung<sup>[a]</sup> der Regio- und Stereoisomeren bei der Umsetzung von **1** mit Vinylethern **2–4**

Olefin	Produkt	Ausb. [%]	HH ( <i>endo:exo</i> )	HT ( <i>endo:exo</i> )
<b>2</b>	<b>5</b>	96	17 (62:38)	83 (57:43)
<b>3</b>	<b>6</b>	84	22 (44:56)	78 (63:37)
<b>4</b>	<b>7</b>	70 <sup>[b]</sup>	25 (48:52)	75 (62:38)

<sup>[a]</sup> Ermittelt durch KGC-Analyse (Fehlergrenze  $\pm 2\%$ ). — <sup>[b]</sup> Zusätzlich wurden die Dimeren **8** und **9** ( $\Sigma 21\%$ ) sowie ca. 9% nicht identifizierte Produkte erhalten.

Die Regio- und Stereochemie der Photocycloadditionsprodukte wurde wie folgt bestimmt: an den getrennten Regioisomerenpaaren wurden HH- und CH-COSY-Messungen durchgeführt. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der jeweiligen Diastereomeren unterschieden sich nicht signifikant. Charakteristisch sind im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum die chemischen

Tab. 2. <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopische Verschiebungen ( $\delta$ -Werte) von **5–7** in CDCl<sub>3</sub><sup>[a]</sup>

	HT	HT	HT	HH	HH	HH
	5	6	7	5	6	7
	exo	endo	exo	exo	endo	endo
C-1	38.7	38.5	39.9	38.4	38.1	38.9
C-3	37.1	36.9	37.9	38.0	37.8	36.9
C-4	25.5	25.2	25.2	18.5	18.5	19.1
C-5	45.0	45.6	44.2	40.5	41.1	40.7

<sup>[a]</sup> Für die Konfigurationszuordnung signifikante Werte sind kursiv gedruckt; siehe Text.

Verschiebungen der Brückenkopf-Kohlenstoffe C-1 und C-5 (Tab. 2).

Bei den HH-Isomeren bewirkt die Alkoxygruppe in  $\alpha$ -Position eine Tieffeldverschiebung des Signals von C-1 ( $\delta = 51.5–55.4$ ) im Vergleich zu C-3 ( $\delta = 33.9–38.8$ ) und C-1 bei den HT-Isomeren ( $\delta = 38.1–39.9$ ). Analoge Effekte treten für C-5 bei HT auf (40.5–45.6 im Vergleich zu 27.5–37.9 bei den HH-Isomeren).

Eine eindeutige Aussage über die C–C-Konnektivitäten (HT-Konstitution) ergibt sich aus der Analyse des INADEQUATE-Spektrums einer 40:60-Mischung von *endo/exo*-5-HT (Abb. 1).

Das tieffeldverschobene Signal (x-6, d, 76.8), welches dem alkoxysubstituierten C-Atom (C-6) zugeordnet wurde, korreliert mit dem Dublett (x-5) und dem Triplet (x-7). Das Signal x-5 ist nun wiederum mit einem Dublett (x-1) und einem Triplet (x-4) verknüpft. Dasselbe gilt für die entsprechenden Signale (n) von *endo*-5-HH.

Bei den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der HT-Isomeren fällt bei jeweils einem Stereoisomeren eine deutliche Hochfeldverschiebung des Signals von C-4 (18.5–19.1 gegenüber 25.0–28.1 des anderen HT-Isomeren und der HH-Isomeren) auf. Diese Hochfeldverschiebung resultiert aus der stereoelektronischen Wechselwirkung zwischen dem Kohlenstoffatom C-4 und dem Sauerstoffatom des Alkoxysubstituenten, die zu einer Polarisierung von Valenzelektronen an C-4 aufgrund nichtbindender Wechselwirkungen führt [ $\gamma$ -gauche-Effekt<sup>[20]</sup> (Abb. 2)]. In diesem Fall charakterisiert dieser Effekt das *endo*-HT-Isomere. Bei den *endo*-HH-Isomeren ist der Alkoxysubstituent räumlich zu weit entfernt, um auf C-3 einen analogen Einfluß auszuüben.

Hinweise auf die Stereochemie ergaben sich ebenfalls aus den Kopplungskonstanten der geminal zur Alkoxygruppe

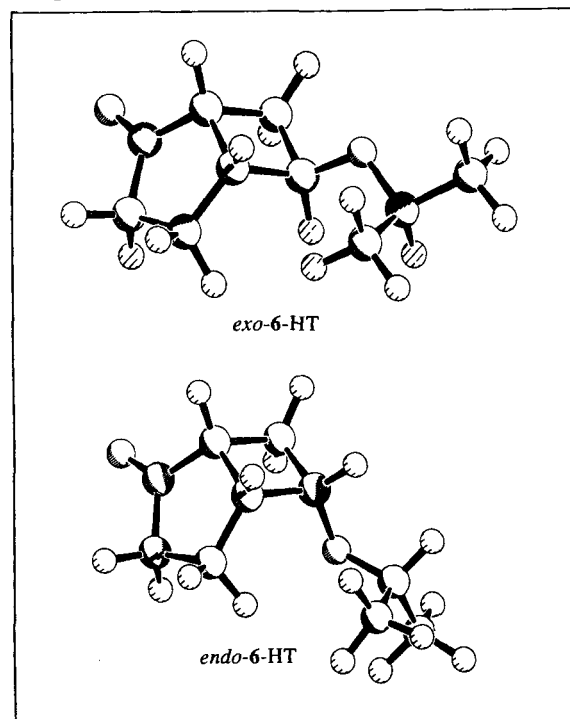
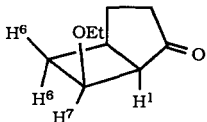
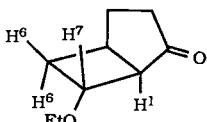
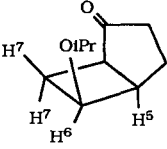
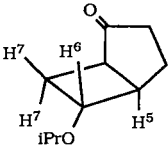


Abb. 2. *exo*-6-HT und *endo*-6-HT nach AM1-Berechnungen (SCHAKAL-Plots)

Tab. 3. Kopplungskonstanten  $^3J_{H,H}$  [Hz] zwischen den Wasserstoffatomen 6- und 7-H

		
$^3J_{H,H}$ [Hz]	<i>endo</i> -5-HH ( $\delta = 4.05$ )	<i>exo</i> -5-HH ( $\delta = 3.93$ )
	ber. exp.	ber. exp.
<i>cis</i> - $J_{6,7}$	8.36 8.2	6.49 7.1
<i>trans</i> - $J_{6,7}$	6.92 6.2	6.14 5.4
$J_{1,7}$	9.09 8.3	5.41 3.5

		
$^3J_{H,H}$ [Hz]	<i>endo</i> -6-HH ( $\delta = 4.13$ )	<i>exo</i> -6-HH ( $\delta = 3.83$ )
	ber. exp.	ber. exp.
<i>cis</i> - $J_{6,7}$	8.45 7.4	6.54 7.5
<i>trans</i> - $J_{6,7}$	7.18 7.5	6.25 6.9
$J_{5,6}$	8.26 7.5	5.45 4.8

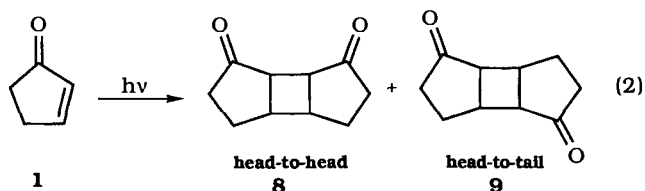
stehenden Wasserstoffatome. Deren Signale erscheinen separiert bei tiefstem Feld. Bei beiden *endo*-Isomeren tritt für diese Wasserstoffatome ein nahezu identisches Aufspaltungsmuster auf. Gleiches gilt für die *exo*-Isomeren.

Durch Entkopplungsexperimente (400 MHz) an den Regioisomeren *endo/exo*-5-HH und *endo/exo*-7-HT wurden die vicinalen Kopplungskonstanten dieser Wasserstoffe ermittelt und anschließend mit berechneten Werten verglichen. Zur Berechnung der Kopplungskonstanten wurden zunächst die energetisch günstigsten Molekülgeometrien mit dem TRIPOS-Kraftfeld<sup>[21]</sup> bestimmt und anschließend auf semiempirischer Basis (AM1<sup>[22]</sup>) optimiert. Ausgehend von diesen Molekülkonformationen wurden die Kopplungskonstanten mit dem Programm FINITE<sup>[23]</sup> berechnet. Der durchgeführte Vergleich zeigte gute Übereinstimmungen (Tab. 3).

Bei der Umsetzung von **1** mit Ethylvinylether (**2**) wurden die Photoprodukte mit 98% Ausbeute erhalten. Die Verteilung der Regioisomeren **5**-HH/HT lag mit 17:83 im Einklang mit den von Vandewalle et al.<sup>[18]</sup> ermittelten Ergebnissen (19.8: 80.2). Während jedoch in der Literatur ein *endo/exo*-Verhältnis von 36:64 angegeben wird, erhielten wir für das **5**-HT-Addukt ein *endo/exo*-Verhältnis von 57:43 und für das **5**-HH-Addukt von 62:38. Bei der Belichtung von **1** mit Isopropylvinylether (**3**) entstanden *endo/exo*-**6**-HH und *endo/exo*-**6**-HT mit 84% Ausbeute. Erneut wurden die HT-Isomere als Hauptprodukte erhalten (**6**-HH/HT = 22:78). Bei **6**-HH lag das Verhältnis der *endo/exo*-Diastereoisomeren bei 44:56 und bei **6**-HT bei 63:37.

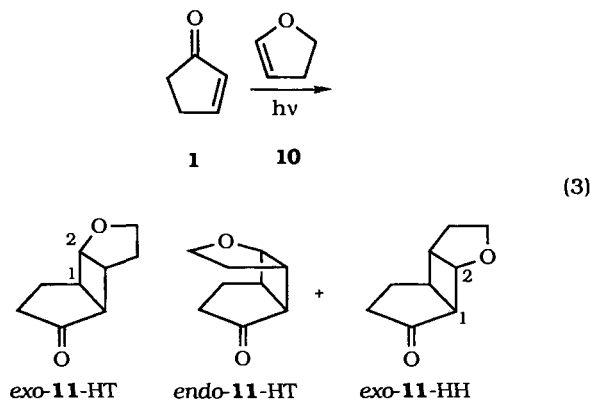
Bei der Umsetzung von **1** mit Phenylvinylether (**4**) wurden die Reaktionspartner in äquimolarem Verhältnis eingesetzt.

Neben den Cyclobutanderivaten **7**-HH und **7**-HT (70%) wurden auch die Cyclopentenon-Dimeren **8** und **9**<sup>[24]</sup> mit 21% Ausbeute erhalten (Gl. 2).



Die durch Kapillargaschromatographie (KGC) ermittelte Produktverteilung konnte durch Integration des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums [ $5 \times 10^{-5}$  mol Relaxationsbeschleuniger  $\text{Cr}(\text{acac})_3$ <sup>[25]</sup>] bestätigt werden (Abweichung  $\pm 2\%$ ).

Schließlich wurde **1** mit 2,3-Dihydrofuran (**10**) umgesetzt. Hierbei wurden die Photoaddukte mit 99% Ausbeute gebildet (Gl. 3). Wiederum traten die HT-Addukte **11** bevorzugt auf (**11**-HH/HT = 22:78). Im Unterschied zu den zuletzt beschriebenen Umsetzungen überwogen in diesem Fall die *exo*-Addukte. Bei den HT-Isomeren lag der Anteil an *exo*-Produkt bei 96%, während bei den HH-Isomeren das *endo*-Isomere nicht mehr nachgewiesen werden konnte. Im *endo*-HT-Isomere trat erneut der  $\gamma$ -gauche-Effekt für C-8 auf ( $\delta = 19.1$ ).



## Diskussion

Die reaktive Spezies bei allen Photoreaktionen von **1** ist der Triplett-Zustand der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindung. Da die  $^3n\pi$ - und  $^3\pi\pi$ -Zustände energetisch nahe zusammenliegen<sup>[26]</sup>, ist eine genaue Festlegung der elektronischen Konfiguration problematisch. Nach Angriff des Triplett-Enons an der Doppelbindung des Vinylethers wird ein 1,4-Triplett-diradikal ausgebildet. Hierfür sind vier Strukturen (A – D) formulierbar (Abb. 3).

Die Bildung der HT-Produkte als Hauptregioisomere (HT/HH = 4:1 bis 3:1) läßt sich sowohl mit der Theorie von Bauslaugh<sup>[27]</sup> (Konkurrenz zwischen Cyclisierung und Rückspaltung auf der Stufe der 1,4-Diradikale), als auch mit dem Exciplex-Diradikal-Mechanismus von Corey<sup>[6]</sup> (Präorientierung aufgrund der dipolaren Wechselwirkung zwischen dem Alken im Grundzustand und dem Enon, welches im angeregten Zustand eine „umgepolte“ Ladungsverteilung aufweist) begründen. Letztere Annahme wird auch durch die

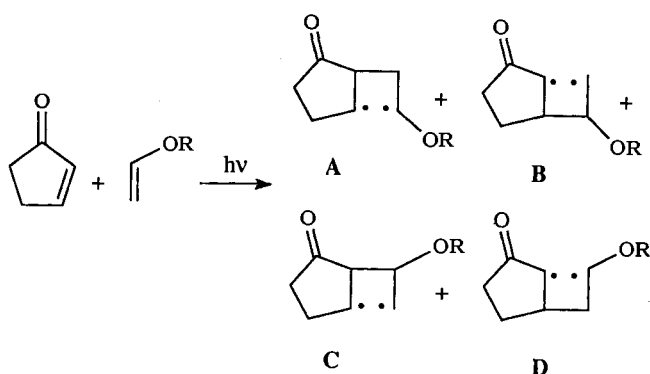
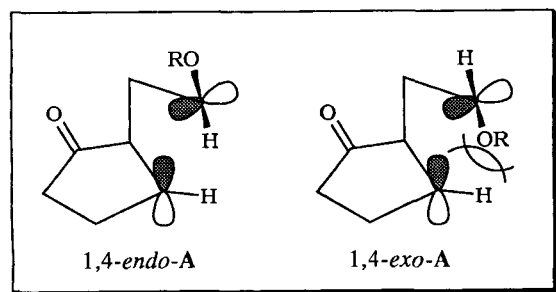


Abb. 3. Strukturen der 1,4-Triplett-diradikale A–D

Beobachtung hoher (>95% HT) Regioselektivitäten bei analogen Photoadditionen mit cyclischen  $\beta$ -Oxaenonen gestützt<sup>[28]</sup>. Jeweils zwei der oben angeführten Triplett-Diradikale führen zum selben Bicyclo[3.2.0]heptanon-Regioisomeren: A und B zu den HT-, C und D zu den HH-Verbindungen. Bei den Diradikalen B und C ist im Gegensatz zu A, D die Konfiguration des  $\alpha$ -Alkoxy-Chiralitätszentrums bereits vor der Spininversion festgelegt, und die sterischen Wechselwirkungen im Exciplex sollten die Annäherung der Substrate in der Weise steuern, daß bevorzugt die *exo*-konfigurierten Photoaddukte gebildet werden. Allerdings sollten aufgrund der unterschiedlichen Radikalstabilisierung die Diradikale B und C nur eine untergeordnete Rolle beim Reaktionsgeschehen spielen, während die an den Radikalzentren höhersubstituierten Zwischenstufen A und D dominieren sollten. Die Anordnung der Reaktionspartner bei der Bildung von A und D nimmt keinen Einfluß auf die Produkt-Diastereoselektivität, da innerhalb der Lebensdauer dieser Diradikale<sup>[9]</sup> Rotationen um C–C-Einfachbindungen möglich sind. Unter Anwendung der Salem-Regeln<sup>[14]</sup> lassen sich analog zu den Präoxetanen bei der Paternò-Büchi-Reaktion<sup>[1,13]</sup> zwei reaktive Konformationen 1,4-*endo*-A und 1,4-*exo*-A formulieren, die die für eine effektive Spin-Bahn-Kopplung (SOC) günstige orthogonale Anordnung der p-Orbitale an den Radikalzentren aufweisen (Abb. 4).

Abb. 4. Konformationen der 1,4-Diradikale 1,4-*endo*-A und 1,4-*exo*-A

In 1,4-*exo*-A sind die sterischen Wechselwirkungen zwischen dem  $\beta$ -Wasserstoffatom und dem Alkoxy-substituenten größer als in 1,4-*endo*-A. Die 1,4-*endo*-A-Anordnung ist somit die günstigere für eine Spin-Inversion, folglich sollte

der Ringschluß bevorzugt über 1,4-*endo*-A ablaufen und zu den *endo*-konfigurierten Cycloaddukten führen. Bei einem entsprechenden Reaktionsablauf mit Dihydrofuran (10) als Olefinkomponente ist eine Stereodifferenzierung auf der Diradikalstufe nicht mehr gegeben, alle Intermediate A–D führen zu den *cis-trans-cis*-konfigurierten (>95%) Cycloadditionsprodukten. Dies begründet sich zum einen durch die Anordnung der Reaktionspartner im Exciplex, zum anderen ist die Bildung *trans*-verknüpfter Bicyclo[3.2.0]heptane aufgrund der Ringspannung äußerst ungünstig.

Bei den Belichtungsreaktionen von 1 mit den Vinylthern 2–4 wurde das HT-*endo*-Addukt in allen Fällen im Überschuß (*endo/exo*  $\approx$  60:40) gebildet, während zwischen den beiden HH-Diastereomeren bei Vergrößerung des Substituenten am Enolether keine Differenzierung mehr beobachtet werden konnte. Das *exo*-Addukt ist für die HT-Regioisomeren mit ca. 1 kcal/mol thermodynamisch stabiler. Berechnungen der Bildungsenthalpien ergaben für  $\Delta H_f$  (*endo*-6-HT) = –83.9 und für  $\Delta H_f$  (*exo*-6-HT) = –85.1 kcal/mol (AM1<sup>[22]</sup>). Bei den hier untersuchten Systemen konnte keine ausgeprägte *endo*-Diastereoselektivität wie bei den von uns beschriebenen Paternò-Büchi-Reaktionen aromatischer Aldehyde mit 2,3-Dihydrofuran<sup>[13]</sup> erwartet werden. Dafür spricht, daß (a) der Anteil der Triplett-1,4-Diradikale B, C (die bevorzugt zu den *exo*-Diastereomeren führen sollten) bei der Bildung der Photocycloadditionsprodukte nicht bekannt ist und (b) der sterische Anspruch des steuernden Substituenten bei der Cyclopentenon/Enolether-Reaktion (R = OMe, OiPr, OPh) deutlich geringer ist als bei der oben erwähnten Paternò-Büchi-Reaktion (R = Ar). Aus diesen Gründen sind unsere Ergebnisse in guter Übereinstimmung mit dem Modell der Stereodifferenzierung bei Triplett-Photocycloadditionen<sup>[1,13]</sup>.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Universitätsbund Würzburg für finanzielle Unterstützung.

## Experimenteller Teil

IR: Spektrometer 1420 der Fa. Perkin-Elmer. – <sup>1</sup>H-NMR: Bruker WM 400 und AC 250. – <sup>13</sup>C-NMR: Bruker AC 250. – MS: MAT CH-8200 der Fa. Finnigan. – Säulenchromatographie: (50  $\times$  5)-cm-Glassäule/Silicagel 60–230 mesh. – Dünnschichtchromatographie: DC-Alufolien Kieselgel 60 PF 254 der Fa. Merck. – Gaschromatographie: HRGC 5160 der Fa. Carlo Erba mit „fused silica“ 30 m-SE54-Kapillarsäule. Integrator: Mega 2 der Fa. Carlo-Erba. – Verbrennungsanalysen: Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg. – Bestrahlungen: Pyrex-Apparaturen der Fa. Normag mit Hg-Hochdrucklampen (150 Watt) der Fa. Heraeus. – Benzol, 2,3-Dihydrofuran, Ethylvinylether wurden von der Fa. Fluka bezogen und vor der Reaktion destilliert. 2-Cyclopenten-1-on (1)<sup>[29]</sup>, Isopropylvinylether (3)<sup>[30]</sup> und Phenylvinylether (4)<sup>[31]</sup> wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert.

**Allgemeine Belichtungsvorschrift:** 1 wurde mit dem jeweiligen Olefin im Verhältnis 1:1 bis 1:3 in 80 ml Benzol bei 2–3°C in einer Pyrextauschschichtapparat bis zum vollständigen Umsatz belichtet. Vor und während der Reaktion wurde durch die Lösung N<sub>2</sub> geleitet. Die Reaktion wurde kapillargaschromatographisch verfolgt. Nach Verbrauch von 1 wurde das Solvens und überschüssiges Olefin im Rotationsverdampfer abdestilliert. Die Produktverteilung

wurde durch KGC-Analyse direkt nach Entfernen des Lösungsmittels ermittelt. Das Rohproduktgemisch wurde durch Säulenchromatographie mit Petrolether (30–50°C)/Essigester (15:1 bis 3:1) getrennt. Zur Ermittlung der  $R_f$ -Werte wurde Petrolether (30–50°C)/Essigester (3:1) verwendet.

**Belichtung von 1 mit Ethylvinylether (2):** 1.65 g (20.1 mmol) **1** und 4.00 g (64.4 mmol) **2** ergaben nach 15 h 2.96 g (96%) farbloses Öl. Produktverteilung (KGC): **5-HH** (17%, *endo/exo* = 62:38) und **5-HT** (83%, *endo/exo* = 57:43). Bei der anschließenden Säulenchromatographie von 1.83 g Rohprodukt konnten 132 mg *endo/exo*-**5-HH**-Isomerengemisch und 389 mg *endo/exo*-**5-HT**-Isomerengemisch isoliert werden.

**endo-6-Ethoxybicyclo[3.2.0]heptan-2-on (endo-5-HT):**  $R_t$  = 14.18 min. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\delta$  = 1.20 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.91–2.06 (m, 2H), 2.20–2.72 (m, 5H), 3.11 (m, 1H, 5-H), 3.39 (q,  $J$  = 7.0 Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.12 (m,  $J$  = 7.4 Hz, 1H, 6-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 63 MHz):  $\delta$  = 16.0 (q,  $\text{CH}_3$ ), 18.5 (t, C-4), 32.9 (t, C-7), 38.0 (t, C-3), 38.4 (d, C-1), 40.5 (d, C-5), 63.6 (t,  $\text{OCH}_2$ ), 70.4 (d, C-6), 221.0 (s, C-2).

**exo-6-Ethoxybicyclo[3.2.0]heptan-2-on (exo-5-HT):**  $R_t$  = 13.17 min. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\delta$  = 1.21 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.90–2.05 (m, 2H), 2.20–2.75 (m, 5H), 2.96 (m, 1H, 5-H), 3.42 (q,  $J$  = 7.0 Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.88 (dd,  $J$  = 6.8/11.5 Hz, 1H, 6-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 63 MHz):  $\delta$  = 15.3 (q,  $\text{CH}_3$ ), 25.5 (t, C-4), 31.4 (t, C-7), 37.1 (t, C-3), 38.7 (d, C-1), 45.0 (d, C-5), 63.4 (t,  $\text{OCH}_2$ ), 76.8 (d, C-6), 220.0 (s, C-2). — IR ( $\text{CCl}_4$ , Gemisch der HT-Isomeren):  $\tilde{\nu}$  = 2990  $\text{cm}^{-1}$ , 2880, 1735, 1445, 1410, 1375, 1350, 1200, 1125.

**endo-7-Ethoxybicyclo[3.2.0]heptan-2-on (endo-5-HH):**  $R_t$  = 11.19 min. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\delta$  = 1.13 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.88–2.08 (m, 2H), 2.20–2.76 (m, 5H), 3.03 (m, 1H, 5-H), 3.55 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.05 (ddd,  $J$  = 6.2/8.2/8.3 Hz, 1H, 7-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 63 MHz):  $\delta$  = 14.5 (q,  $\text{CH}_3$ ), 27.2 (t, C-4), 27.5 (t, C-5), 32.4 (t, C-6), 36.7 (t, C-3), 51.5 (d, C-1), 63.1 (t,  $\text{OCH}_2$ ), 67.9 (d, C-7), 218.9 (s, C-2).

**exo-7-Ethoxybicyclo[3.2.0]heptan-2-on (exo-5-HH):**  $R_t$  = 12.07 min. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\delta$  = 1.21 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.78–1.88 (m, 2H), 2.20–2.76 (m, 5H), 2.98 (m, 1H, 5-H), 3.35 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.93 (ddd,  $J$  = 3.5/5.4/7.1 Hz, 1H, 7-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 63 MHz):  $\delta$  = 14.2 (q,  $\text{CH}_3$ ), 26.5 (t, C-4), 28.9 (t, C-5), 33.8 (t, C-6), 37.9 (t, C-3), 53.7 (d, C-1), 62.8 (t,  $\text{OCH}_2$ ), 74.4 (d, C-7), 219.4 (s, C-2). — IR ( $\text{CCl}_4$ , Gemisch der HH-Isomeren):  $\tilde{\nu}$  = 3000  $\text{cm}^{-1}$ , 2890, 1755, 1720, 1450, 1415, 1210, 1165, 1130, 1060.

**Belichtung von 1 mit Isopropylvinylether (3):** 1.00 g (12.2 mmol) **1** und 5.00 g (58.1 mmol) ergaben 1.73 g (84%) farbloses Öl. Produktverteilung (KGC) **6-HH** (22%, *endo/exo* = 44:56) und **6-HT** (78%, *endo/exo* = 63:37). Durch Säulenchromatographie von 1.07 g Rohprodukt wurden 525 mg **6-HT**-Isomere und 146 mg **6-HH**-Isomere erhalten.

**endo-6-Isopropoxybicyclo[3.2.0]heptan-2-on (endo-6-HT):**  $R_t$  = 17.07 min. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\delta$  = 1.07 (d,  $J$  = 6.2 Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.81–1.97 (m, 2H), 2.10–2.69 (m, 5H), 2.95–3.08 (m, 1H, 5-H), 3.48 (sept,  $J$  = 6.2 Hz, 1H,  $\text{OCH}$ ), 4.13 (ddd,  $J$  = 7.4/7.5/7.5 Hz, 1H, 6-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 63 MHz):  $\delta$  = 18.5 (t, C-4), 22.1 (q,  $\text{CH}_3$ ), 22.3 (q,  $\text{CH}_3$ ), 33.3 (t, C-7), 37.8 (t, C-3), 38.1 (d, C-1), 41.1 (d, C-5), 67.5 (d,  $\text{OCH}$ ), 69.6 (d, C-6), 220.4 (s, C-2).

**exo-6-Isopropoxybicyclo[3.2.0]heptan-2-on (exo-6-HT):**  $R_t$  = 16.08 min. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\delta$  = 1.07 (d,  $J$  = 6.2 Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.81–2.70 (m, 7H), 2.82–2.93 (m, 1H, 5-H), 3.53 (sept,

$J$  = 6.2 Hz, 1H,  $\text{OCH}$ ), 3.87 (ddd,  $J$  = 4.8/6.5/6.9 Hz, 1H, 6-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 63 MHz):  $\delta$  = 22.4 (q,  $\text{CH}_3$ ), 22.4 (q,  $\text{CH}_3$ ), 25.2 (t, C-4), 32.2 (t, C-7), 36.9 (t, C-3), 38.5 (d, C-1), 45.6 (d, C-5), 69.8 (d,  $\text{OCH}$ ), 74.8 (d, C-6), 220.4 (s, C-2). — IR ( $\text{CCl}_4$ , Gemisch der HT-Isomeren):  $\tilde{\nu}$  = 2970  $\text{cm}^{-1}$ , 2930, 2860, 1745, 1460, 1375, 1325, 1120, 945, 905. — MS (70 eV, Gemisch der HT-Isomeren):  $m/z$  (%) = 168 (2) [ $\text{M}^+$ ], 126 (10), 108 (14), 98 (21), 86.2 (59), 83.2 (100), 70 (45), 58 (40), 44 (74), 41 (41).

**endo-7-Isopropoxybicyclo[3.2.0]heptan-2-on (endo-6-HH):**  $R_t$  = 13.73 min. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\delta$  = 1.03 (d,  $J$  = 6.1 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.13 (d,  $J$  = 6.1 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.70–2.65 (m, 7H), 2.80–2.98 (m, 1H), 3.55 (sept,  $J$  = 6.1 Hz, 1H,  $\text{OCH}$ ), 4.09 (m, 1H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 63 MHz):  $\delta$  = 22.5 (q,  $\text{CH}_3$ ), 22.6 (q,  $\text{CH}_3$ ), 27.4 (t, C-4), 29.5 (d, C-5), 35.6 (t, C-6), 38.8 (t, C-3), 55.4 (d, C-1), 66.3 (d,  $\text{OCH}$ ), 70.1 (d, C-7), 222.0 (s, C-2).

**exo-7-Isopropoxybicyclo[3.2.0]heptan-2-on (exo-6-HH):**  $R_t$  = 14.72 min. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\delta$  = 1.03 (d,  $J$  = 6.1 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.12 (d,  $J$  = 6.1 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.70–2.65 (m, 7H), 2.80–2.98 (m, 1H), 3.55 (sept,  $J$  = 6.1 Hz, 1H,  $\text{OCH}$ ), 3.95 (m, 1H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 63 MHz):  $\delta$  = 21.6 (q,  $\text{CH}_3$ ), 22.8 (q,  $\text{CH}_3$ ), 28.1 (t, C-4), 28.4 (d, C-5), 33.9 (C-6), 37.6 (t, C-3), 52.7 (d, C-1), 69.5 (d,  $\text{OCH}$ ), 73.1 (d, C-7), 202.0 (s, C-2). — IR ( $\text{CCl}_4$ , Gemisch der HH-Isomeren):  $\tilde{\nu}$  = 3000  $\text{cm}^{-1}$ , 2960, 1758, 1725, 1415, 1390, 1380, 1228, 1025, 920.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$  (168.2) Ber. C 71.41 H 9.59 Gef. C 70.94 H 9.89

**Belichtung von 1 mit Phenylvinylether (4):** 1.00 g (12.2 mmol) **1** und 1.46 g (12.2 mmol) **4** ergaben 1.53 g (63%) farbloses Öl. Produktverteilung: Photoadditionsprodukte **7-HH** und **7-HT** (70%), 2-Cyclopentenon-Dimere **2** und **3** (21%) sowie nicht identifizierte Produkte (9%). Die HH/HT-Verteilung (KGC) lag bei 25:75 (**7-HH**: *endo/exo* = 48:52, **7-HT**: *endo/exo* = 62:38). Die Produktverteilung wurde ebenfalls anhand einer 2.5 M  $^{13}\text{C}$ -Probe, die unter Zusatz von  $5 \times 10^{-5}$  mol  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  vermessen wurde, bestimmt. Hierbei wurden identische Ergebnisse (Abweichung  $\pm 2\%$ ) erhalten. Bei der anschließenden Säulenchromatographie von 1.32 g Rohprodukt wurden folgende Fraktionen erhalten:

i) 175 mg *exo-7-HH* und nicht identifiziertes Produkt (50:50), ii) 186 mg *exo-7-HT* (>90), iii) 326 mg *exo-7-HH* und *endo-7-HT* (20:80), iv) 59 mg *endo-7-HH* und *endo-7-HT* (36:64) und v) 162 mg **8** und **9**.

**cis,trans,cis-Tricyclo[5.3.0.0<sup>2,6</sup>]deca-3,10-dion (8):**  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 63 MHz):  $\delta$  = 27.3 (t, C-5, -8), 34.5 (t, C-4, -9), 40.0 (d, C-6, -7), 44.9 (d, C-1, -2), (s, C-3, -10 konnte aufgrund zu geringer Intensität nicht zugeordnet werden).

**cis,trans,cis-Tricyclo[5.3.0.0<sup>2,6</sup>]deca-3,8-dion (9):**  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 63 MHz):  $\delta$  = 28.0 (t, C-5, -10), 35.0 (t, C-4, -9), 37.2 (d, C-1, -6), 49.4 (d, C-2, -7), 219.6 (s, C-3, -8). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz, Gemisch):  $\delta$  = 1.74–2.82 (m, 12H). — IR ( $\text{CCl}_4$ , Gemisch):  $\tilde{\nu}$  = 2970  $\text{cm}^{-1}$ , 1765, 1420, 1320, 1180, 1010, 920.

**endo-6-Phenoxybicyclo[3.2.0]heptan-2-on (endo-7-HT):**  $R_t$  = 25.39 min. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\delta$  = 1.90 (m, 1H), 2.13–2.34 (m, 3H), 2.55–2.72 (m, 2H), 2.87 (m, 1H), 3.30 (m, 1H), 4.78 (ddd,  $J$  = 7.1/7.1/7.3 Hz, 1H), 6.78–7.28 (m, 5H, Aromaten-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 63 MHz):  $\delta$  = 19.1 (t, C-4), 32.6 (t, C-7), 36.9 (t, C-3), 38.9 (d, C-1), 40.7 (d, C-5), 69.1 (d, C-6), 114.8, 121.0, 129.6 (jc d, Aromaten-C), 157.1 (s,  $\text{C}_{\text{ipso}}$  Aromat), 219.8 (s, C-2).

**exo-6-Phenoxybicyclo[3.2.0]heptan-2-on (exo-7-HT):**  $R_t$  = 24.04 min. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\delta$  = 2.01–2.16 (m, 2H), 2.36–2.46 (m, 3H), 2.26–2.51 (m, 2H), 3.13 (m, 1H), 4.53 (ddd,  $J$  = 4.2/6.3/6.8 Hz, 1H), 6.72–7.30 (m, 5H, Aromaten-H). —  $^{13}\text{C}$ -

NMR (CDCl<sub>3</sub>, 63 MHz):  $\delta$  = 25.2 (t, C-4), 31.5 (t, C-7), 37.9 (t, C-3), 39.9 (d, C-1), 44.2 (d, C-5), 75.1 (d, C-6), 115.1, 121.0, 129.6 (je d, Aromaten-C), 156.9 (s, C<sub>ipso</sub>, Aromat), 219.6 (s, C-2). — IR (CCl<sub>4</sub>, Gemisch der HT-Isomeren):  $\tilde{\nu}$  = 2970 cm<sup>-1</sup>, 1735, 1600, 1590, 1495, 1240, 1175, 1080, 760, 695.

*endo*-7-Phenoxybicyclo[3.2.0]heptan-2-on (*endo*-7-HH):  $R_t$  = 22.72 min. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz):  $\delta$  = 1.90–2.10 (m, 1H), 2.13–2.43 (m, 3H), 2.60–3.00 (m, 3H), 3.20 (m, 1H), 4.73 (m, 1H), 6.77–7.32 (m, 5H, Aromaten-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 63 MHz):  $\delta$  = 28.2 (t, C-4), 29.1 (t, C-1), 33.9 (t, C-3), 37.5 (d, C-5), 51.8 (d, C-1), 67.1 (d, C-7), 115.2, 121.2, 129.4 (je d, Aromaten-C), 157.2 (s, C<sub>ipso</sub>, Aromat), 216.3 (s, C-2).

*exo*-7-Phenoxybicyclo[3.2.0]heptan-2-on (*exo*-7-HH):  $R_t$  = 22.72 min. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz):  $\delta$  = 1.90 (m,  $J$  = 2.4 Hz, 1H), 2.10–2.24 (m, 1H), 2.32–2.52 (m, 3H), 2.54–2.70 (m, 2H), 3.19 (m,  $J$  = 2.4/5.4 Hz, 1H), 4.53 (m,  $J$  = 3.8/4.1 Hz, 1H), 6.82–7.31 (m, 5H, Aromaten-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 63 MHz):  $\delta$  = 27.2 (t, C-4), 31.4 (t, C-6), 36.6 (t, C-3), 37.9 (d, C-5), 53.2 (d, C-1), 74.6 (d, C-7), 114.8, 120.9, 129.5 (je d, Aromaten-C), 156.6 (s, C<sub>ipso</sub>, Aromat), 218.8 (s, C-2). — MS (70 eV, HT/HH-Gemisch):  $m/z$  (%) = 203 (1) [M<sup>+</sup> + 1], 202 (7) [M<sup>+</sup>], 120 (100), 109 (16), 81 (20), 79 (22), 66 (14), 55 (20), 39 (20).

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (202.3) Ber. C 77.20 H 7.28 Gef. C 77.38 H 6.98

Belichtung von **1** mit 2,3-Dihydrofuran (**10**): 1.00 g (12.2 mmol) **1** und 18.6 g (265 mmol) **10** ergaben 1.83 g (99%) farbloses Öl. Produktverteilung (KGC): >99% Photocycloadditionsprodukte (**11**-HH/HT = 22:78). Bei den Isomeren **11**-HT betrug das *endo*/*exo*-Verhältnis (KGC) 4:96, bei **11**-HH wurde ausschließlich das *exo*-Isomere erhalten (>99%). Die Säulenchromatographie von 1.70 g Rohproduktes lieferte folgende Fraktionen: i) 40 mg *endo*-**11**-HT und *exo*-**11**-HH (74:26), ii) 580 mg *exo*-**11**-HT und *exo*-**11**-HH, iii) 378 mg *exo*-**11**-HT und Zersetzungsprodukte des Rohproduktes auf der Säule.

*cis,trans,cis*-3-Oxatricyclo[5.3.0.0<sup>2,6</sup>]deca-8-on (*exo*-**11**-HT):  $R_t$  = 12.30 min. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz):  $\delta$  = 1.74–1.83 (m, 2H, 5-H), 1.91–2.12 (m, 2H, 9-, 10-H), 2.13–2.26 (m, 2H, 7-, 10-H), 2.52 (m, 1H, 9-H), 2.65 (ddd,  $J$  = 2.8/7.1 Hz, 1H, 1-H), 2.74 (m,  $J$  = 5.5 Hz, 1H, 6-H), 3.83 (dd,  $J$  = 6.4/8.9 Hz, 1H, 4-H), 4.08 (ddd,  $J$  = 4.0/8.9 Hz, 1H, 4-H), 4.34 (dd,  $J$  = 2.8/5.5 Hz, 1H, 2-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 63 MHz):  $\delta$  = 25.3 (t, C-10), 31.6 (t, C-5), 36.6 (t, C-9), 41.8 (d, C-1), 42.0 (d, C-6), 46.5 (d, C-7), 66.9 (t, C-4), 82.6 (d, C-2), 220.3 (s, C-8). — IR (CCl<sub>4</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 2960 cm<sup>-1</sup>, 2875, 1745, 1445, 1420, 1360, 1285, 1220, 1175, 1125, 1079, 975.

*cis,cis,cis*-3-Oxatricyclo[5.3.0.0<sup>2,6</sup>]deca-8-on (*endo*-**11**-HT):  $R_t$  = 11.30 min. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz):  $\delta$  = 1.60–2.65 (m, 6H), 2.78 (m, 1H, 7-H), 3.03 (m, 1H, 6-H), 3.24 (m,  $J$  = 8.2 Hz, 1H, 10-H), 3.70 (dt,  $J$  = 7.4/9.1 Hz, 1H, 4-H), 3.85 (ddd,  $J$  = 4.7/4.7/8.1 Hz, 1H, 4-H), 4.56 (ddd,  $J$  = 2.0/6.0/6.0 Hz, 1H, 2-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 63 MHz):  $\delta$  = 18.9 (t, C-10), 27.4 (t, C-5), 37.5 (t, C-9), 40.2 (d, C-7), 41.2 (d, C-6), 44.4 (d, C-1), 70.5 (t, C-4), 79.1 (d, C-2), 222.0 (s, C-8).

*cis,trans,cis*-3-Oxatricyclo[5.3.0.0<sup>2,6</sup>]deca-10-on (*exo*-**11**-HH):  $R_t$  = 11.05 min. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz):  $\delta$  = 1.74–1.83 (m, 2H, 5-H), 1.84–1.90 (m, 2H, 8-H), 2.10–2.20 (m, 2H, 9-H), 2.43 (m, 2H, 1-, 6-H), 2.74 (m, 1H, 7-H), 3.85 (m,  $J$  = 8.9 Hz, 1H, 4-H), 4.17 (d,  $J$  = 8.9 Hz, 1H, 4-H), 4.35 (dd,  $J$  = 1.1/5.4 Hz, 1H, 2-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 63 MHz):  $\delta$  = 23.3 (t, C-8), 31.7 (t, C-5), 37.2 (t, C-9), 37.7 (d, C-7), 45.4 (d, C-6), 52.8 (d, C-1), 67.5 (t, C-4), 78.0 (d, C-2), 219.0 (s, C-10).

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (152.2) Ber. C 71.02 H 7.95 Gef. C 71.30 H 8.34

# CAS-Registry-Nummern

1: 930-30-3 / 2: 109-92-2 / 3: 926-65-8 / 4: 766-94-9 / *endo*-**5**-HT: 57761-92-9 / *exo*-**5**-HT: 57794-35-1 / *endo*-**5**-HH: 138921-96-7 / *exo*-**5**-HH: 138921-97-8 / *endo*-**6**-HT: 138857-23-5 / *exo*-**6**-HT: 138921-98-9 / *endo*-**6**-HH: 138857-24-6 / *exo*-**6**-HH: 138921-99-0 / *endo*-**7**-HH: 138857-25-7 / *exo*-**7**-HH: 138922-00-6 / *endo*-**7**-HT: 138857-26-8 / *exo*-**7**-HT: 138922-01-7 / 8: 21876-87-9 / 9: 2065-43-2 / 10: 1191-99-7 / *exo*-**11**-HT: 138857-27-9 / *endo*-**11**-HT: 138922-02-8 / *exo*-**11**-HH: 138857-28-0

- [1] 4. Mitteilung: A. G. Griesbeck, S. Stadtmüller, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6923–6928.
- [2] [2a] S. W. Baldwin, *Org. Photochem.* **1981**, *5*, 123–225. — [2b] A. C. Weedon in *Synthetic Organic Photochemistry* (Hrsg.: W. M. Horspool), Plenum, New York, **1984**, 61. — [2c] M. Demuth, G. Mikhail, *Synthesis* **1989**, 145–162.
- [3] [3a] A. C. Weedon, D. F. Wong, *J. Photochem.* **1987**, *38*, 289–299. — [3b] H. Morrison, O. Rodriguez, *J. Photochem.* **1975**, *3*, 471–474. — [3c] P. Borrel, J. D. Holmes, *J. Photochem.* **1973**, *1*, 433–441.
- [4] P. de Mayo, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 41–47.
- [5] E. J. Corey, R. B. Mitra, H. Uda, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 485–492.
- [6] E. J. Corey, J. D. Bass, R. LeMahieu, R. B. Mitra, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 5570–5583.
- [7] R. O. Loutfy, P. de Mayo, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3559–3564.
- [8] D. I. Schuster, N. Kaprinidis, D. J. Wink, J. C. Dewan, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 561–567.
- [9] A. Rudolph, A. C. Weedon, *Can. J. Chem.* **1990**, *68*, 1590–1597.
- [10] [10a] R. A. Caldwell, T. Majima, C. Pac, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 629–630. — [10b] S. C. Freilich, K. S. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3819–3822.
- [11] [11a] R. A. Caldwell, D. Creed, *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 45–50. — [11b] S. S. Shaik, N. D. Epitotis, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 18–29. — [11c] S. S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3184–3196.
- [12] D. I. Schuster, G. E. Heibel, J. Woning, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1381–1382; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1345.
- [13] [13a] A. G. Griesbeck, S. Stadtmüller, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 357–362. — [13b] A. G. Griesbeck, S. Stadtmüller, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1281–1283.
- [14] L. Salem, C. Rowland, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 86–106; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 92–112.
- [15] [15a] C. Doubleday, J. Mc Iver, M. Page, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7909–7913. — [15b] L. Caracci, C. Doubleday Jr., T. R. Furlani, H. F. King, J. W. McIver Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5323–5330. — [15c] W. G. Dauben, L. Salem, M. J. Turro, *Acc. Chem. Res.* **1975**, *8*, 41–54.
- [16] O. L. Chapman, T. H. Koch, F. Klein, P. J. Nelson, E. L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1657–1658.
- [17] E. A. Hill, R. J. Theissen, C. E. Cannon, R. Miller, R. B. Guthrie, A. T. Chen, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 1191–1199.
- [18] D. Termont, D. De Keukeleire, M. Vandewalle, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1977**, 2349–2353.
- [19] [19a] P. A. Wender in *Photochemistry in Organic Synthesis* (Hrsg.: J. D. Coyle), Special Publ. 57, Royal Society of Chemistry, **1986**, S. 163. — [19b] J. M. Coxon, B. Halton, *Organic Photochemistry*, 2. Aufl., Cambridge Univ. Press, **1987**, S. 149. — [19c] A. Gilbert, J. Baggott, *Essentials of Molecular Photochemistry*, Blackwell Scientific Publications, **1991**, S. 275.
- [20] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 2. Aufl., Georg-Thieme Verlag Stuttgart-New York, **1983**, S. 146, 572.
- [21] Sybyl-Molecular-Modelling software; Version 5.41; Tripos Associates.
- [22] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902–3909 [Mopac: QCPE#455 Mopac: A general Molecular Orbital Package (Version 6.0)].
- [23] Finite PC, INDO-Calculation to NMR-coupling constants by N. S. Ostlund, Department of Chemistry, Arkansas USA; Konvertiert und modifiziert von R. Musio, Department of Chemistry, Universität Bari.
- [24] [24a] H. Ziffer, I. W. Levin, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 4956–4960. — [24b] H. Ziffer, H. M. Fales, G. W. A. Milne, F. H. Field, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 1597–1600. — [24c] J. L. Ruhlén, P. A. Leermakers, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 4944–4948. — [24d] P. E. Eaton, W. S. Hurt, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5038

- bis 5039. — <sup>[24e]</sup> P. E. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 2344 bis 2348. — <sup>[24f]</sup> P. J. Wagner, D. J. Bucheck, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5090–5097.
- <sup>[25]</sup> M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 2. Aufl., Georg-Thieme Verlag Stuttgart-New York, **1984**, S. 144, 238.
- <sup>[26]</sup> D. I. Schuster in *The Chemistry of Enones* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport) (The Chemistry of Functional Groups), Wiley, **1989**, 629–635.
- <sup>[27]</sup> P. G. Bauslaugh, *Synthesis*, **1970**, 287–300.
- <sup>[28]</sup> <sup>[28a]</sup> P. Margaretha, *Tetrahedron* **1973**, *29*, 1317–1319. — <sup>[28b]</sup> P. Margaretha, *Chimia* **1975**, *29*, 203–209. — <sup>[28c]</sup> T. Ogino, T. Kubota, K. Manaka, *Chem. Lett.* **1976**, 323–326.
- <sup>[29]</sup> E. D. Mihelich, D. J. Eickhoff, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4135–4137.
- <sup>[30]</sup> W. Watanabe, L. Conlon, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 2828–2833.
- <sup>[31]</sup> <sup>[31a]</sup> W. M. Lauer, M. A. Spielman, *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *55*, 1572–1574. — <sup>[31b]</sup> W. M. Lauer, M. A. Spielman, *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, *53*, 1533–1536.

[420/91]