

Forschung Wissenschaft

Zyklische Oxa-Enone: Untersuchungen mechanistischer und stereochemischer Aspekte der [2+2]-Photocycloaddition von Enonen an Olefine*

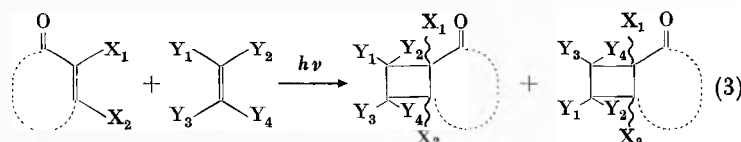
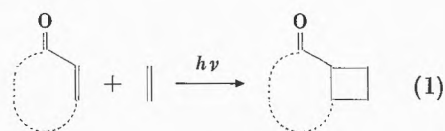
Von Paul Margaretha

Département de Chimie Organique, Université de Genève, CH-1211 Genève 4

Summary

Oxa-enones proved to be very suitable model compounds for mechanistic and stereochemical investigations of enone photocycloadditions. New conclusions concerning the orientation of addition, the formation of *cis*- and *trans*-fused adducts, and primary bonding were obtained. The great difference in reactivities found for endo- and exocyclic oxa-enones is explained by a difference in the geometries of the corresponding enone-olefin exciplexes.

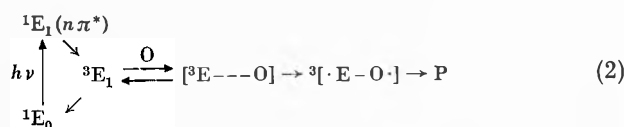
Zyklische α, β -ungesättigte Ketone können verschiedene photochemische Reaktionen eingehen, darunter auch solche, die typisch für Ketone im allgemeinen sind, wie Oxetanbildung oder Wasserstoffabstraktion¹. Charakteristische Reaktionen von zyklischen Enonen sind Gerüstumlagerungen bei 4,4-disubstituierten Cyclohexenonen² und im besonderen [2+2]-Cycloadditionen (Gl. 1).



Solche Cycloadditionen von Enonen an Olefine sind im letzten Jahrzehnt zu einem stark untersuchten Teilgebiet der organischen Photochemie geworden, nicht zuletzt wegen ihrer Bedeutung für die organische Synthese, ermöglichen doch die vom experimentellen Standpunkt günstige Lage der langwelligen Absorptionsbande der Enone ($\lambda_{\max} \approx 310$ nm) und die hohen Quantenausbeuten die einfache Darstellung von Cyclobutanen in guten Ausbeuten.

Drei «klassische» Übersichtsartikel³⁻⁵ sind zu diesem Thema erschienen. Im jüngsten dieser Artikel⁵ wird das reaktive Enon-Molekül als ein Triplett mit $E_T \approx 70$ kcal/mol charakterisiert. Nach $n-\pi^*$ -Anregung zum ersten angeregten Singulettzustand und quantitativer Spinumkehr zum tiefsten Triplettzustand kann nun das angeregte Enon (3E_1) strahlend oder strahlungslos zum Grundzustand (1E_0) deaktivieren oder aber in Gegenwart eines Olefins (O) – dieses kann selbstverständlich auch ein anderes Enon-Molekül sein – einen aktivierten Komplex geben, der über ein Diradikal zu den Produkten (P) weiterreagiert (Gl. 2).

* Teil der Habilitationsschrift (Universität Genf, April 1974) und neuere Ergebnisse. Eingang bei der Redaktion: 14. April 1975.

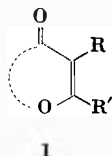


Bei der Addition eines Enons an ein Olefin können eine Vielfalt von Cyclobutanisomeren gebildet werden (Gl. 3). Diese unterscheiden sich einerseits durch ihre Konstitution, die durch die Orientierung der Addition bestimmt wird, sowie durch ihre Konfiguration. Hier sind die relativen Stellungen der Substituenten X und Y am Cyclobutan (*syn* oder *anti*) und die Verknüpfung der Ringe (*cis* oder *trans*) maßgebend.

Diese Vielfalt an möglichen Produkten bedeutet für die Anwendung der Reaktion in spezifischen Synthesen ein grundlegendes Hindernis, das aber durch geeignete Wahl der Faktoren, welche die Stereochemie der Produkte beeinflussen, umgangen werden kann. Zur Erforschung dieser stereochemischen und regioselektiven Aspekte schienen zyklische Oxa-Enone (1)⁶, d.h. zyklische Enone, die in β -Stellung mit einer endozyklischen Sauerstofffunktion substituiert sind, als Modellverbindungen zweckmäßig, da sie zwei wichtige Vorteile mit sich bringen, und zwar:

1. Quantenchemische Berechnungen hatten gezeigt, daß die Ladungstrennung in der C–C-Doppelbindung sowohl im Grund- wie im angeregten (Triplett-) Zustand durch die Einführung des Sauerstoffsubstituenten größer wird. Vorausgesetzt, daß elektronische Faktoren die Orientierung der Addition beeinflussen, wie dies für Additionen von Cyclohexenon behauptet wurde⁷, sollte dadurch die Regioselektivität zunehmen, d.h. Photodimerisierung und Photoadditionen an polarisierte Olefine könnten regio-spezifisch verlaufen. Damit würde die Zahl der Addukte reduziert und ihre Auftrennung erleichtert.

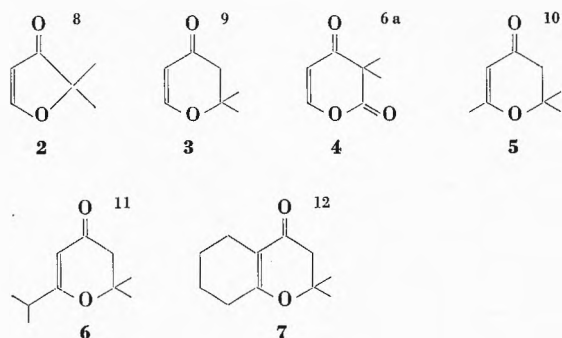
2. Die Produktanalyse mittels NMR wird, im besonderen für Addukte von **1** mit $R = R' = H$, wesentlich vereinfacht, da durch die große Differenz in den chemischen Verschiebungen dieser beiden Protonen unkomplizierte Spektren erster Ordnung für die Cyclobutane erhalten werden.



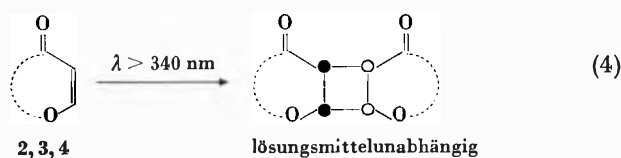
Ein weiterer Vorteil von Oxa-Enonen ist die Verschiebung der kurzwelligen UV-Absorptionsbande zu längeren Wellenlängen (**1**: $\lambda_{\max} \approx 255$ nm, Cyclopentenon: $\lambda_{\max} = 220$ nm). Vom experimentellen Standpunkt werden $\pi-\pi^*$ -Anregungen, welche allerdings in diesem Artikel unberücksichtigt bleiben, bequemer gestaltet. In den folgenden Abschnitten werden nun die gemachten Beobachtungen und die daraus gezogenen Schlüsse in einzelnen diskutiert.

Konstitutionsisomerie

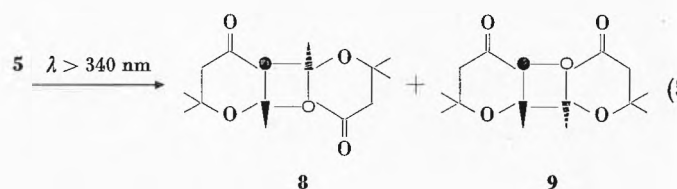
Die folgenden Verbindungen **2** bis **7** wurden für die Untersuchungen zur Frage der Orientierung der Addition verwendet. Sie erfüllen alle die analytische Voraussetzung, daß die NMR-Spektren der Addukte möglichst einfach sein sollen, und zeigen zugleich den Einfluß von Ringgröße und Substituenten am Ring.



Photodimerisierung: In Abwesenheit von Olefinen wurden drei verschiedene Verhaltensweisen (Gl. 4 bis 6) beobachtet.



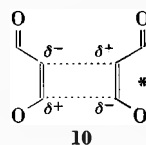
Diese Verhaltensweisen lassen sich folgendermaßen erklären. Die in Gl. (4) beobachtete Regiospezifität steht in Einklang mit dem von Corey⁷ postulierten inter-



Hexan: **8** : **9** = 65 : 35
 CH₃CN: **8** : **9** = 0 : 100

6, 7 $\xrightarrow{\lambda > 340 \text{ nm}}$ keine Reaktion (6)

mediären π -Komplex zwischen angeregtem Enon und Olefin – hier dem Enon selbst. Quantenchemische Berechnungen haben gezeigt, daß die Vorzeichen der partiellen Ladungen an den Kohlenstoffatomen der Doppelbindung sich beim Übergang vom Grund- zum angeregten Triplet-Zustand umkehren. Dies sollte zu einem Excimeren **10** mit der angegebenen Ladungsverteilung führen, woraus dann nur Kopf-Kopf-Dimere entstehen würden.

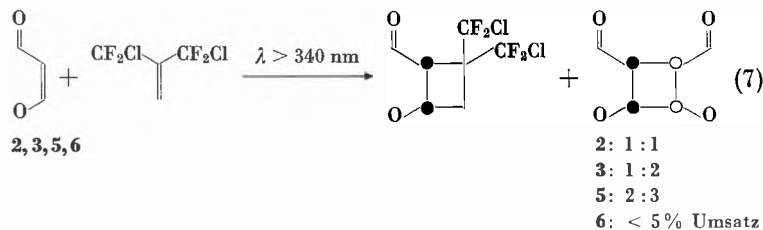


In Verbindung **5** ist die Ladungstrennung durch den Alkylsubstituenten leicht verringert¹³. Dadurch gewinnen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen im Grundzustand^{14, 15} in unpolaren Lösungsmitteln an Bedeutung, so daß in Hexan hauptsächlich das Kopf-Schwanz-Dimere **8** gebildet wird. In polaren Lösungsmitteln werden diese Wechselwirkungen geschwächt, so daß wiederum die Ladungstrennung maßgebend wird und zur regiospezifischen Bildung von **9** führt. Das Verhalten von **5** ähnelt stark dem von Cyclohexenon¹⁴, Cyclopentenon¹⁶ oder 3-Methylcyclopentenon^{17, 18}. Bei all diesen Enonen wurde eine ähnliche Lösungsmittelabhängigkeit für die Dimerisierung beobachtet, allerdings nicht so akzentuiert wie für das Oxa-Enon **5**, da auch in polaren Lösungsmitteln die Bildung von Kopf-Schwanz-Dimeren nicht ausbleibt.

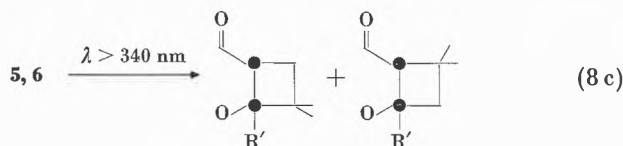
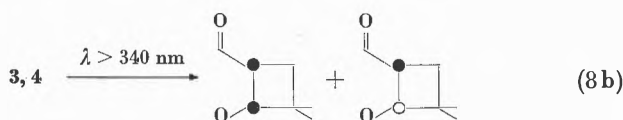
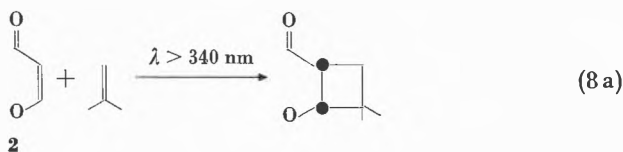
Wird der Substituent sperriger, wie dies in **6** und **7** der Fall ist, so tritt keine Dimerisierung mehr ein. Auch hier findet sich ein ähnliches Verhalten bei entsprechend substituierten Cycloalkenonen^{2, 19}. Übermäßige sterische Behinderung verlangsamt die Reaktion derart, daß das angeregte Molekül ausschließlich zum Grundzustand desaktiviert.

Die in Gl. 4 und 5 beobachtete Stereospezifität kann ebenfalls erklärt werden. Eaton³ hatte gefunden, daß bei der Addition von Enonen an elektronenarme Olefine – darauf soll später noch zurückgekommen werden – keine *trans*-verknüpften Addukte gebildet werden. Für

2, 3, 4 und 5 ist die Bildung von *syn*-Dimeren wegen wechselseitiger Behinderung durch die Methylgruppen nicht möglich, so daß ausschließlich die *cis-anti-cis*-Isomeren erhalten werden. Allerdings ist nur die Regiospezifität charakteristisch für das Oxa-Enon-System. Ähnliche sterische Einschränkungen würden auch bei analogen Enonen beobachtet werden.



Addition an polarisierte Olefine: Als Modellreaktionen wurden die Addition von 2 bis 6 an 3-Chlor-3,3-difluor-2-chloridifluormethylpropen und an Isobutylen untersucht. Folgende Verhaltensweisen wurden beobachtet (Gl. 7, 8).



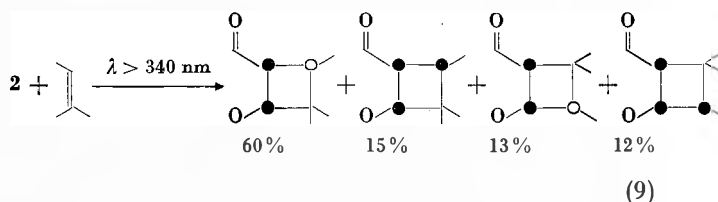
5: 1 : 1 R' = CH₃
6: 1 : 5 R' = *i*-C₃H₇
lösungsmittelunabhängig

Auch hier verlaufen – mit Ausnahme der Additionen in Gl. (8c) – alle Reaktionen regiospezifisch. Die Orientierung der Addition wird wiederum durch die Ladungsverteilung in der C–C-Doppelbindung des angeregten Oxa-Enon-Moleküls bestimmt. Auch hier werden bei der Addition an das elektronenarme Olefin keine *trans*-verknüpften Addukte gebildet, ebenfalls nicht bei der Addition von 2 an Isobutylen, da allgemein *trans*-verknüpfte Bicyclo[3,2,0]-heptane eine zu große Spannung aufweisen würden. Interessant sind die Ergebnisse in Gl. (8c)²⁰: Ähnlich wie bei der Dimerisierung von 5 (Gl. 5) geht auch hier durch die Einführung des Alkylsubstituenten die Regiospezifität verloren, jedoch gegensätzlich dazu ist das Produktverhältnis lösungsmittelunabhängig, ein Hinweis, daß auch Dipol-Dipol-

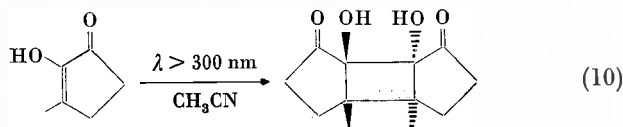
Wechselwirkungen keine Rolle spielen, sondern daß lediglich die Größe des Substituenten (Methyl bzw. Isopropyl) die relative Menge des «elektronisch falschen» Produktes bestimmen.

Ein Vergleich mit dem Verhalten analoger Enone ist nur teilweise möglich, da nur wenige Additionen an elektronenarme Olefine – abgesehen von Dimerisierungen – untersucht worden sind. Additionen an Acrylonitril sind ein solches Beispiel, aber entweder wurde die Stereochemie der Cyclobutane nicht vollständig aufgeklärt^{7, 21} oder es deutet die Geschwindigkeit auf eine Kettenreaktion hin²¹. Bei der Addition von Cyclohexanon an Isobutylen⁷ entstehen ähnliche Addukte wie für 3 oder 4, daneben aber die Cyclobutane mit der verkehrten Orientierung. Bei der Addition von 3-Methylcyclohexanon an Isobutylen^{7, 21} werden sogar überhaupt keine Cyclobutane mit der «richtigen elektronischen» Orientierung gebildet.

Reduziert man die Polarisation im Olefin, z. B. bei der Addition von 2, 3 oder 4 an 2-Methyl-2-buten, so geht die Regiospezifität ebenfalls verloren; die Reaktion bleibt jedoch regioselektiv: die Addukte mit der «elektronisch richtigen» Konstitution machen 75% des Gemisches aus (Gl. 9).

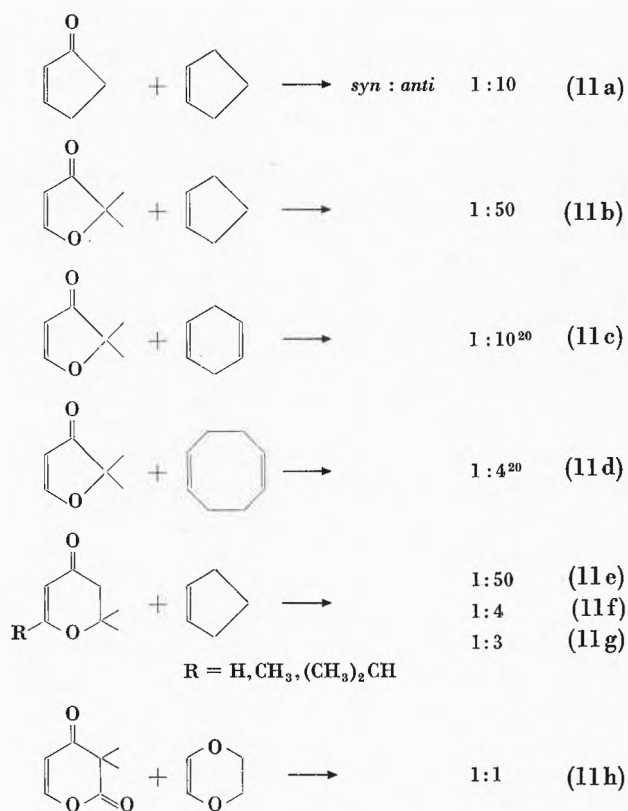


Zusammenfassend zu diesem Aspekt kann gesagt werden, daß die Orientierung der Addition an polarisierte Olefine primär durch die Ladungsverteilung in der C–C-Doppelbindung des angeregten Oxa-Enon-Moleküls bestimmt wird. Bei Enonen oder am C_β alkylierten Oxa-Enonen, wo diese Ladungstrennung geringer ist, bewirken dipolare Wechselwirkungen – diese sind lösungsmittelabhängig – und die Größe des Substituenten die Bildung «elektronisch falscher» Addukte, wobei diese sogar zu Hauptprodukten werden können. Diese Aussagen gelten nur beschränkt für Enone mit Substituenten am β-Kohlenstoff der C–C-Doppelbindung, welche stark elektronisch mit eben dieser in Wechselwirkung stehen²². Substituenten dieser Art am α-Kohlenstoff scheinen nur geringen Einfluß auszuüben: so erhält man z. B. bei der Dimerisierung von 2-Hydroxy-3-methylcyclopentenon spezifisch das Kopf-Kopf-Dimere²³ (Gl. 10).



Konfigurationsisomerie

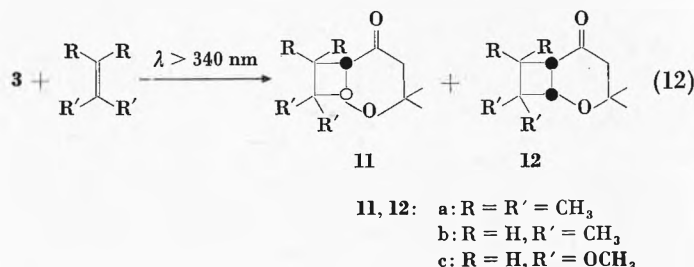
Für das Verhältnis von *syn*- zu *anti*-Addukten sind meistens sterische Faktoren maßgebend. Es werden in den Fällen überwiegend *anti*-Addukte gebildet, wo dadurch zwei raumfüllende Substituenten am Cyclobutanring in *trans*-Stellung ausweichen können. Eaton³ erwähnt, daß bei der Addition von Enonen an zyklische Olefine das *syn* : *anti*-Verhältnis gleich bei der ersten Bindungsbildung festgelegt wird, während dies bei der Addition an azyklische Olefine nicht der Fall zu sein braucht. In Gl. (9) findet sich ein solches Beispiel. Unter Annahme einer primären Bindungsbildung an C_β – darauf soll später noch zurückgekommen werden – führt der Ringschluß bei den ersten zwei Addukten überwiegend zu dem Produkt, wo Carbonylgruppe und Methylgruppe *trans* stehen, also das *anti*-Addukt. Die letzten zwei Produkte entstehen in etwa gleichen Mengen, da der kinetisch kontrollierte Additionsschritt unselektiv ist. In Gl. (11) sind einige Beispiele von solchen *syn/anti*-Produkt-Verhältnissen wiedergegeben.



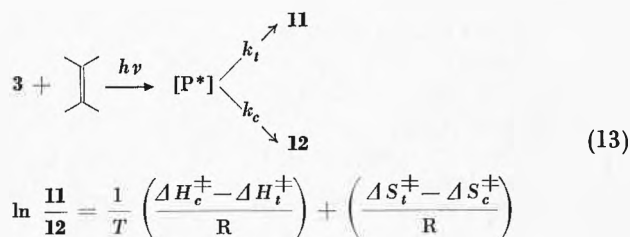
Gleichungen (11 e bis g) zeigen, daß durch Einführung von sterischen Substituenten am C_β im Oxa-Enon die Bildung des *syn*-Isomeren relativ begünstigt wird. Interessant ist die hohe Ausbeute an *syn*-Addukt in Gl. (11 h) (50%). Ein ähnlicher Fall wurde von Bauslaugh (Zitat 29 in⁴) bei der Addition von 2-Acetylcyclopentenon an 2,3-Dihydrofuran beobachtet und durch dipolare Wechselwirkungen in den intermediären Diradi-

kalen erklärt. Jedenfalls scheint festzustehen, daß bei Anwesenheit von Sauerstoffs substituenten im olefinischen Partner (zyklische Vinyläther) die Menge des *syn*-Isomeren wesentlich zunimmt.

Mit der Bildung von *cis*- und *trans*-verknüpften Addukten befaßt sich eine Arbeit von Chapman²⁴. Bei der Addition von 4,4-Dimethyl-2-Cyclohexanon an 1,1-Dimethoxyäthylen werden je ein *cis*- und ein *trans*-verknüpftes Addukt gebildet. Da diese beiden in Gegenwart von Di-*t*-butylnitroxyl als Quencher verschiedene Stern-Vollmer-Geraden ergaben, wurden hierfür zwei verschiedene Enon-Triplets postuliert. Diese Ansicht wurde dann insofern geändert, als zwei verschiedene Exciplexe zu den jeweiligen Produkten führen sollten. Für Versuche in dieser Richtung wurde **3** als Modellverbindung gewählt, da die *trans*-Addukte von **4** unter den angewandten gaschromatographischen Bedingungen instabil waren. Die Belichtung von **3** in Gegenwart der Olefine 2,3-Dimethyl-2-buten, Isobutylene und 1,1-Dimethoxyäthylen führt in jedem der Fälle zu je einem *cis*- und *trans*-verknüpften Oxabicyclo [4,2,0] octanon, die konstitutionsisomer sind (Gl. 12). Das Mengenverhältnis **11** : **12** ist temperatur- und teilweise lösungsmittelabhängig, aber unabhängig von der relativen Konzentration des Olefins.

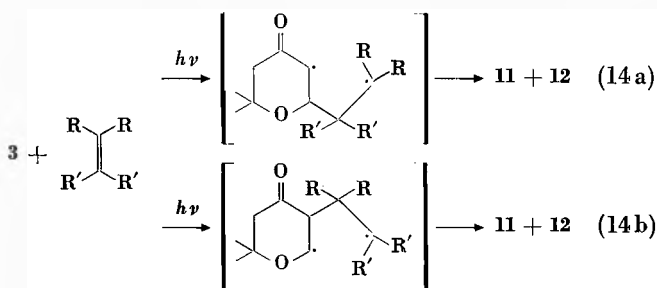


Für diese Additionen wurde eine lineare Beziehung zwischen dem Logarithmus des Produktverhältnisses **11** : **12** und der reziproken Temperatur gefunden. Dieses Ergebnis weist auf ein einziges gemeinsames Zwischenprodukt, das zur Bildung beider Produkte führt, hin, da es in Einklang mit der in Gl. (13) abgeleiteten Beziehung für eine Reaktion steht, bei der zwei konkurrierende geschwindigkeitsbestimmende Schritte über ein Zwischenprodukt verlaufen.



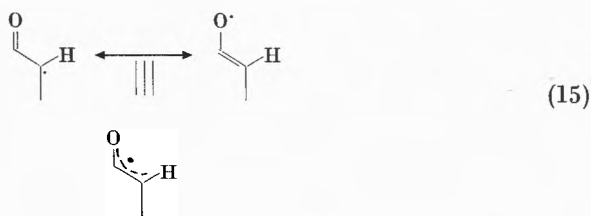
Die so erhaltenen Differenzen der Aktivierungsparameter in Hexan als Lösungsmittel betragen: $\Delta H_c^\ddagger - \Delta H_t^\ddagger$ (in

kcal/mol): a: -0,16, b: 0,42, c: 0,40. $\Delta S_i^\ddagger - \Delta S_e^\ddagger$ (in cal/grad/mol): a: -0,16, b: -1,06, c: -2,86. Diese Werte lassen zwei Überlegungen zu: erstens zeigt es sich, daß die Aktivierungsentropien für den Ringschluß zu den *trans*-verknüpften Addukten stets negativer sind, was auf deren größere Starrheit zurückzuführen ist. Zweitens erlaubten die fast gleichen Differenzen der Aktivierungsenthalpien für die Addition von 3 an Isobutylen und 1,1-Dimethoxyäthylen (b,c) im Gegensatz zu der für die Addition an 2,3-Dimethyl-2-buten (a) die Annahme von zwei verschiedenen Reaktionswegen, wobei sich diese vermutlich in den Zentren der Sequenz Addition-Ringschluß unterscheiden (Gl.14).

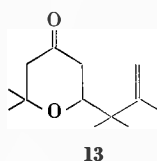


Für eine Zuordnung der Additionen von 3 an Isobutylen und 1,1-Dimethoxyäthylen bzw. an 2,3-Dimethyl-2-buten einerseits und den zwei Reaktionswegen (Gl.14a, 14b) andererseits stehen die folgenden Argumente zur Verfügung:

1. Im Gegensatz zu den anderen Produktverteilungen 11 : 12 ist das Verhältnis 11a : 12a stark lösungsmittelabhängig (11a : 12a : n-Pentan 40,4/59,6, CH₃CN 31,9/68,1). Dies weist auf ein polareres Zwischenprodukt hin. Ein Vergleich der beiden Diradikale zeigt, daß nur in jenem in Gl. (14a) eine Delokalisierung des einen Radikalzentrums in Richtung Heteroatom möglich ist (Gl.15).



2. Kleine Mengen (< 3%) der Verbindung 13 werden bei der Addition von 3 an 2,3-Dimethyl-2-buten beobachtet.



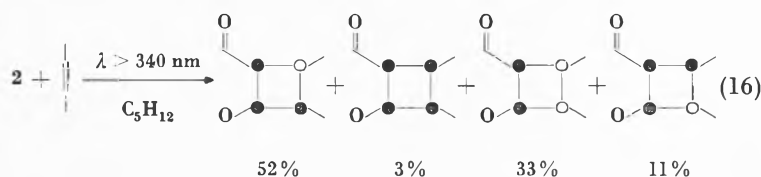
3. Die sterischen Wechselwirkungen zwischen der C=O-Gruppe des Oxa-Enons und den Substituenten R sind für das Olefin a (R = CH₃) größer.

Diese Argumente deuten alle darauf hin, daß die Addition von 3 an 2,3-Dimethyl-2-buten nach Gl. (14a) verläuft und daß 11b + 12b und 11c + 12c nach Gl. (14b) gebildet werden.

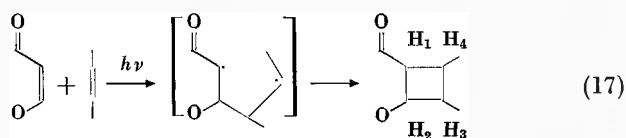
Ebenfalls von Interesse ist die Beobachtung, daß bei der Addition der alkylierten Oxa-Enone 5, 6 und 7 an Cyclopenten, Isobutylen oder 2,3-Dimethyl-2-buten keine *trans*-verknüpften Addukte gebildet werden (siehe auch Gl.8c). Eine mögliche Erklärung hierfür wäre eine durch den Substituenten am C_β veränderte Konformation des 6er-Ringes im Diradikal. In anderen Worten würde dies bedeuten, daß die Aktivierungsentropie des Ringschlusses zu den *trans*-Addukten durch die Alkylsubstituenten negativer wird. Ähnliche Beobachtungen wurden auch von anderen Autoren bei analogen Enonen gemacht^{19, 21}. Weiterhin unbeantwortet bleibt die Frage, warum bei der Addition an elektronenarme Olefine, also auch bei der Dimerisierung von Oxa-Enonen oder Enonen, keine *trans*-Addukte gebildet werden. Wohl ist anzunehmen, daß beide Geschwindigkeiten des Ringschlusses in Gl. (13), dargestellt durch k_c und k_t, langsamer werden. Warum dies aber im besonderen für k_t gelten soll, ist auch mit den neugewonnenen Schlußfolgerungen, u.a. Gl. (13) und Gl. (14), nicht verständlicher geworden.

In diesem Zusammenhang sei auch noch kurz der Aspekt der primären Bindungsbildung diskutiert, d. h. die Frage, ob der Additionsschritt bevorzugt am α- oder β-Kohlenstoff der C-C-Doppelbindung im Enon stattfinden wird. Die Ergebnisse der Addition von 2 an 2-Methyl-2-buten (Gl.9) ließen sich mit Addition an C_β erklären. Aus Gl. (14a) und Gl. (14b) geht hervor, daß Addition an C_α nur dann stattfinden wird, wenn das entsprechende Kohlenstoffatom im Olefin unsubstituiert ist. Dilling²⁵ hatte vorgeschlagen, daß die Addition von Cyclopentenon an *cis*- oder *trans*-1,2-Dichloräthylen mit primärer Bindungsbildung an C_β stattfindet. Diese Interpretation wurde später von deMayo²⁶ in Frage gestellt. Andere Autoren^{21, 27} bevorzugen die Annahme einer primären Bindungsbildung am C_α des Enons.

Neue Information hierzu lieferten die Ergebnisse der Addition von 2 an *cis*- und *trans*-2-Buten (Gl.16).



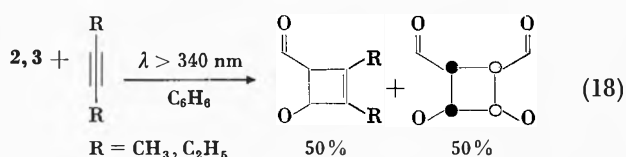
Auf Grund dieser Produktverteilung – identisch für *cis*- oder *trans*-Olefin – wird der folgende Reaktionsweg mit primärer Bindungsbildung an C_β angenommen (Gl.17):



Der Reaktionsweg besteht aus zwei Etappen: Addition von C_β in **2** an das Olefin, wobei etwa gleiche Mengen an Produkten mit *syn*- und *anti*-Stellungen für $H_2 - H_3$ gebildet werden. Danach langsamer Ringschluß an C_α , wobei die *anti*-Stellung $H_1 - H_4$ bevorzugt wird.

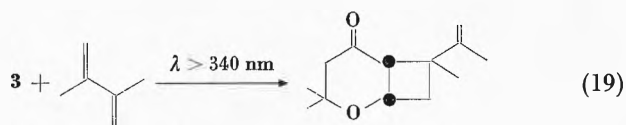
Addition an Acetylene und Diene

Die Addition von **2** oder **3** an 2-Butin und 3-Hexin verläuft langsam; man erhält ein etwa 1:1-Gemisch des Cyclobutenadduktes und des entsprechenden Dimeren²⁰ (Gl. 18). Dies könnte auf die unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften von Alkenen und Alkinen zurückzuführen sein.



Im Gegensatz dazu wurden bei der Addition von Cyclopentenon und Cyclohexenon an 3-Hexin ausschließlich die Cyclobutenaddukte gebildet²⁸. Für Cyclopentenon wurden sogar Quantenausbeuten gleicher Größenordnung für die Addition an 3-Hexin und Cyclohexen gemessen. Eine Erklärung für dieses unterschiedliche Verhalten steht zur Zeit noch aus.

Ein theoretisch ebenfalls ungeklärtes Problem bietet die Tatsache, daß bei der Addition von Enonen²⁹ oder Oxa-Enonen²⁰ an 1,3-Diene (Gl. 19) Cyclobutane in guten Ausbeuten entstehen.

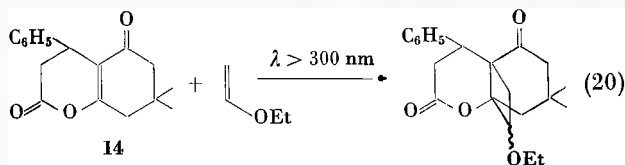


Da 1,3-Diene eine wesentlich tiefere Triplettenergie (≈ 60 kcal/mol) als die angeregten Enone ($E_T \approx 70$ kcal/mol) besitzen, wäre an und für sich ein quantitativer Energietransfer und damit verbundene Desaktivierung des Diens zu erwarten. Entweder ist nun die Triplettenergie der reaktiven Enon-Spezies tiefer, d. h. Phosphoreszenz und Cycloadditionen gehen von zwei verschiedenen Energieniveaus aus, oder aber, was wahrscheinlicher ist, ist der Energietransferprozeß nicht rein «physikalisch», d. h. es kommt dabei auch zur Ausbildung von chemischen Bindungen und damit zur Bildung der Additionsprodukte. Auszuschließen ist jedenfalls ein Mechanismus, worin nach Energietransfer vom Enon an das Dien dieses angeregte Dien an das Enon (im Grund-

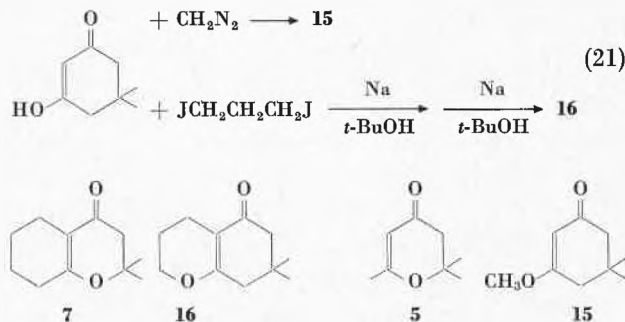
zustand) addieren würde, da entsprechend selektiv sensibilisierte Versuche mit Thioxanthon ($E_T = 65$ kcal/mol) und Michlers Keton ($E_T = 62$ kcal/mol) zu keinen Cyclobutanen wie in Gl. (19) führen²⁰.

Exozyklische Oxa-Enone³⁰

Nach diesen Untersuchungen mit endozyklischen Oxa-Enonen (**1**) war nun noch die Frage zu klären, ob eine Änderung in der relativen Stellung zwischen Sauerstoffatom und Carbonylgruppe auch eine Änderung in der Reaktivität verursachen würde. Cantrell²² hatte z. B. beobachtet, daß 3-Methoxycyclohexenon wesentlich langsamer Cycloadditionen einging als 3-Methylcyclohexenon oder Cyclohexenon selbst. Andererseits addieren Enolacetate von β -Diketonen³¹ oder Enollactone wie **14** relativ leicht^{32, 33} an Olefine (Gl. 20). Hiezu muß aber bemerkt werden, daß der Sauerstoff durch die vicinale C=O-Gruppe desaktiviert wird.



Um sterische Faktoren möglichst auszuschließen, wurde das photochemische Verhalten der Verbindungen **15** und **16** (Synthese in Gl. 21) mit dem von **5** und **7** verglichen.



Während **5** und **7** leicht Additionen an z. B. Cyclopenten, Isobutylen oder Vinyläther eingehen, sind die exozyklischen Oxa-Enone **15** und **16** unter denselben Bedingungen photostabil, d. i. unreaktiv.

Die Phosphoreszenzspektren von **7** und **16** unterscheiden sich nur in der relativen Emissionsintensität ($\approx 100 : 1$) bei gleichen virtuellen Lebensdauern ($\tau = 120$ ms). Dies kann auf schnellere thermische Desaktivierung von **16** und somit auf einen Unterschied in der reellen Lebensdauer der beiden Triplets, oder aber auf verschiedene Geschwindigkeiten bei der Spinumkehr von S_1 nach T_1 zurückgeführt werden. Da aber für das Verbindungspaar **5** und **15** ähnlich markante Kontraste in den Reaktivitäten, aber nur sehr geringe Unterschiede in den rela-

tiven Emissionsintensitäten ($\approx 3 : 1$) beobachtet werden, sollte die Ursache für die unterschiedlichen Reaktivitäten woanders gesucht werden.

Eine mögliche Erklärung hierfür bietet die Tatsache, daß die Richtung des Dipolmoments im angeregten Oxa-Enon-Molekül für endo- bzw. exozyklische Oxa-Enone sicherlich verschieden ist. Damit wird auch die Geometrie der Exciplexe aus Oxa-Enon und Olefin verschieden, wobei nur im Falle der endozyklischen Verbindungen diese Geometrie die Bindungs- und damit die Adduktbildung begünstigt, im Falle der exozyklischen Oxa-Enone aber diese Bindungsbildung nicht stattfindet, und der angeregte Komplex wieder zu den Ausgangskomponenten desaktiviert.

Herrn Professor K.Schaffner danke ich für die freundliche Durchsicht des Manuskriptes.

Literatur

- 1 O. L. Chapman und D. S. Weiss, Photochemistry of Cyclic Ketones, *Organic Photochemistry*, Band 3, S.197 (Herausgeber: O. L. Chapman), Marcel Dekker, New York 1973.
- 2 W. G. Dauben, G. W. Shaffer und N. D. Vietmeyer, *J. Org. Chem.* 33 (1968) 4060.
- 3 P. E. Eaton, *Acc. Chem. Res.* 1 (1968) 50.
- 4 P. G. Bauslaugh, *Synthesis* 2 (1970) 287.
- 5 P. de Mayo, *Acc. Chem. Res.* 4 (1971) 41.
- 6 P. Margaretha, a) *Tetrahedron* 27 (1971) 6209; b) *Tetrahedron* 29 (1973) 1317; c) *Liebigs Ann. Chem.* 1973, 727; d) *Helv. Chim. Acta* 57 (1974) 1866; e) *Helv. Chim. Acta* 57 (1974) 2237.
- 7 E. J. Corey, J. D. Bass, R. L. Mahieu und R. J. Mitra, *J. Amer. Chem. Soc.* 86 (1964) 5570.
- 8 P. Margaretha, *Tetrahedron Letters* 1971, 4891.
- 9 E. M. Kosower und T. S. Sorensen, *J. Org. Chem.* 28 (1963) 687.
- 10 S. Gelin und R. Gelin, *Bull. Soc. Chim. France* 1968, 288.
- 11 C. S. Rouvier, Dissertation, Université d'Aix-Marseille, S.40, 1968.
- 12 R. Gelin, S. Gelin und R. Dolmazon, *Tetrahedron Letters* 1970, 3657.
- 13 W. C. Herndon, *Fortschr. chem. Forsch.* 46 (1974) 141.
- 14 P. J. Wagner und D. Bucheck, *J. Amer. Chem. Soc.* 91 (1969) 5090.
- 15 W. C. Herndon, *Mol. Photochem.* 5 (1973) 253.
- 16 G. Mark, F. Mark und O. E. Polansky, *Liebigs Ann. Chem.* 719 (1968) 151.
- 17 R. Reinfried, D. Bellus und K. Schaffner, *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 1517.
- 18 G. Mark, H. Matthäus, F. Mark, J. Leitich, D. Henneberg, G. Schomburg und O. E. Polansky, *Mh. Chem.* 102 (1971) 37.
- 19 P. Singh, *J. Org. Chem.* 36 (1971) 3334.
- 20 P. Margaretha, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 21 T. S. Cantrell, W. S. Haller und J. C. Williams, *J. Org. Chem.* 34 (1969) 509.
- 22 T. S. Cantrell, *Tetrahedron* 27 (1971) 1227.
- 23 G. Mark, F. Mark, P. Margaretha und O. E. Polansky, *Tetrahedron Letters* 1973, 237.
- 24 O. L. Chapman, T. H. Koch, F. Klein, P. J. Nelson und E. L. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.* 90 (1968) 1567.
- 25 W. L. Dilling, T. E. Tabor, F. P. Boer und P. P. North, *J. Amer. Chem. Soc.* 92 (1970) 1399.
- 26 R. O. Loufty und P. de Mayo, *Can. J. Chem.* 50 (1972) 3465.
- 27 R. M. Bowman, C. Calvo, J. J. McCullough, P. W. Rasmussen und F. F. Snyder, *J. Org. Chem.* 37 (1972) 2804.
- 28 P. de Mayo und M. C. Usselman, *Anal. Quim.* 68 (1972) 779.
- 29 T. S. Cantrell, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 3063.
- 30 P. Margaretha, GDCh-Photochemietagung Konstanz, BRD, 1974 (Vortragsreferat), S. 9.
- 31 H. Hikino und P. de Mayo, *J. Amer. Chem. Soc.* 86 (1964) 3582.
- 32 P. Margaretha, *Tetrahedron Letters* 1970, 1449.
- 33 P. Margaretha, *Angew. Chem.* 84 (1972) 308.