

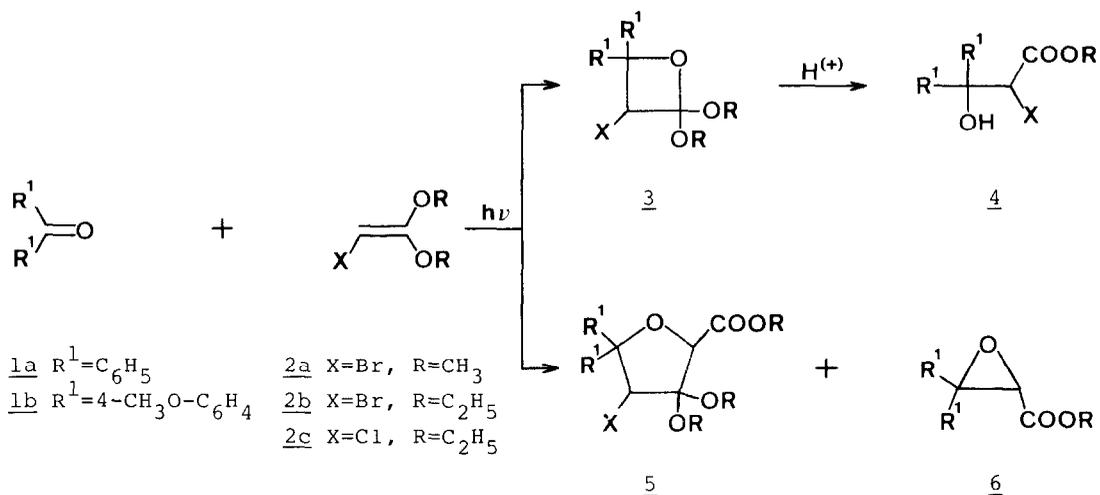
CARBONYL-YLIDE ALS ZWISCHENSTUFEN DER PHOTOREAKTION
 AROMATISCHER KETONE MIT HALOGENKETENACETALEN

Pieter Ooms * und Willy Hartmann

Zentralbereich Zentrale Forschung und Entwicklung
 Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Bayer AG
 D-4150 Krefeld-Uerdingen

Abstract: Photoreactions of benzophenones 1 with haloketene acetals 2 yield oxetanes 3 and tetrahydrofuran carboxylic esters 5 as major products. A mechanism with the intermediate formation of 1,4-diradicals and carbonyl ylides is discussed.

Wie wir kürzlich gezeigt haben, nimmt die Reaktion von Thionen im n, π^* -Tripletzustand mit Bromketenacetalen einen überraschenden Verlauf ¹. Statt der erwarteten Thietane ² erhält man aus aromatischen Thionen Acrylsäureester sowie Tetrahydrothiophencarbonsäureester und aus Adamantanthion 1,3-Dithiolancarbonsäureester. Die plausible Erklärung dieser Ergebnisse bietet ein Mechanismus mit der intermediären Bildung von 1,4-Diradikalen und deren Fragmentierung zu Thiocarbonyl-yliden ¹. In dieser Mitteilung berichten wir über eine analoge Fragmentierung von Diradikalen bei der Photoreaktion von aromatischen Ketonen mit Halogenketenacetalen.



Belichtet man Lösungen von Benzophenon (1a, 0.02 Mol) oder 4,4-Dimethoxybenzophenon (1b) und einem Halogenketenacetal 2 (0.05 Mol) in Benzol (150 ml) 20 Stunden bei Raumtemperatur (Quecksilber-Hochdruckbrenner Philips HPK 125 W,

Pyrex-Filter), so entstehen Gemische der Oxetane 3 und der Tetrahydrofuran-carbonsäureester 5 ³ in Verhältnissen 3:5=0.7 bis 1.5 (¹H-NMR-Analyse) sowie geringe Mengen (<5 %) der Glycidester 6. Säulenchromatographie (Merck Kieselgel 60, Laufmittel Petrolether/Ethylacetat=50:1) liefert die Tetrahydrofuran-carbonsäureester 5 (Tabelle 1). Die Oxetane 3 sind als ringgespannte Orthoester sehr hydrolyseempfindlich und gehen unter den Trennbedingungen in die 2-Hydroxycarbonsäureester 4 (Tabelle 2) über ^{4,5}.

Tabelle 1: 3,3-Dialkoxytetrahydrofuran-carbonsäureester 5 ⁶

R ¹	X	R	Ausb. (%)	Fp. (°C)	IR (KBr)	¹ H-NMR (CDCl ₃)	
					$\nu_{C=O}$ (cm ⁻¹)	δ_{H-2}	δ_{H-4}
C ₆ H ₅	Br	CH ₃	42	103-105	1770	5.16	4.58
C ₆ H ₅	Br	C ₂ H ₅	45	102-103	1730	5.19	4.53
4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	Br	CH ₃	40	115-117	1740	5.12	4.56
4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	Br	C ₂ H ₅	35	117-118	1760	5.12	4.49
C ₆ H ₅	Cl	C ₂ H ₅	36	95.5-97	1730	5.07	4.53
4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	Cl	C ₂ H ₅	10	98-101	1760	5.09	4.60

Tabelle 2: 2-Hydroxycarbonsäureester 4 ⁶

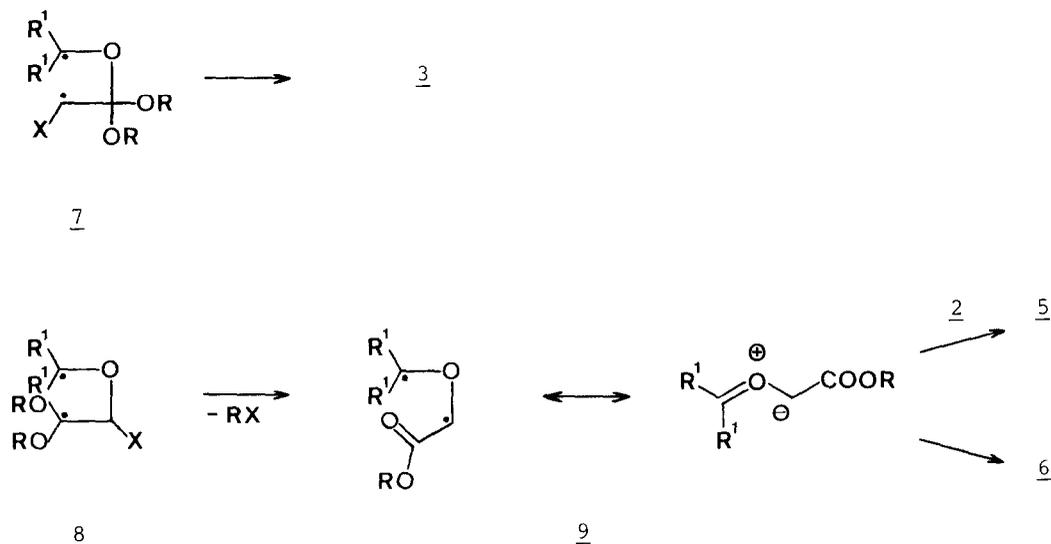
R ¹	X	R	Ausb. (%)	Fp. (°C)	IR (KBr)	¹ H-NMR (CDCl ₃)
					$\nu_{C=O}$ (cm ⁻¹)	δ_{H-1}
C ₆ H ₅	Br	CH ₃	50	140-141	1720	5.26
C ₆ H ₅	Br	C ₂ H ₅	33	128-129	1720	5.29
4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	Br	CH ₃	21	136-137	1715	5.19
4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	Br	C ₂ H ₅	a)			
C ₆ H ₅	Cl	C ₂ H ₅	55	125-126	1720	5.24
4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	Cl	C ₂ H ₅	a)			

a) undefinierte Zersetzung der Oxetane 3 bei der chromatographischen Trennung

Belichtet man eine Lösung von 1a, 2a und Glycidester 6 (R¹=C₆H₅, R=CH₃) in Benzol, so ist keine Inhibierung ⁷ der Photoreaktion zu beobachten. 3 und 5 entstehen unter diesen Bedingungen im gleichen Verhältnis wie in Abwesenheit des Glycidesters 6, der selbst unverändert bleibt.

Die Paterno-Büchi-Reaktion mit elektronenreichen Olefinen zeigt eine nur mäßige Regioselektivität ^{8,9}. So liefert die Addition von 1a an 1,1-Diethoxypropen, ein in Struktur und Donorqualität mit 2 vergleichbares Substrat, die regioisomeren Oxetane in etwa gleichen Mengen ⁸. Es gibt überzeugende Argumente dafür, daß bei der Reaktion n, π^* -angeregter Ketone mit elektronenreichen Olefinen zunächst Exciplexe entstehen, und daß Faktoren wie Ladungsver-

teilung, Polarisationsvermögen und Polarisierbarkeit der Partner im Komplex die Aufteilung in die isomeren 1,4-Diradikale bestimmen¹⁰. Auch der Reaktion von 1 mit 2 unterstellen wir eine solche Steuerung. Die Exciplexe zerfallen hier dann in die 1,4-Diradikale 7 und 8, von denen 7 (nach Spininversion) zu den 2,2-Dialkoxyoxetanen 3 cyclisieren. Die Diradikale 8 erleiden



hingegen heterolytische β -Spaltung der C-X-Bindung, die möglicherweise schneller als die Spininversion ist¹¹, und gehen durch Entalkylierung in die Carbonyl-ylide 9 über¹. Diese schließen in untergeordnetem Maß zu den Glycidestern 6. Hauptreaktion ist die regiospezifische 1,3-dipolare Cycloaddition an die Halogenketenacetale 2 zu den Tetrahydrofuran-carbonsäureestern 5. Für die beiden mit 9 strukturell eng verwandten Carbonyl-ylide 10 und 11 ist



die Cycloaddition an elektronenarme Olefine bekannt¹². Man kann daher annehmen, daß das Carbonyl-ylid 9 nach der Klassifizierung von 1,3-Dipolen zum Typ II gehört, der durch zwei vergleichbar starke HOMO-LUMO-Wechselwirkungen gekennzeichnet ist¹³.

Literaturverzeichnis und Fußnoten

1. P.H.J. Ooms, W. Hartmann, Angew. Chem., **97**, 999 (1985); Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **24**, 976 (1985).
2. P.H.J. Ooms, W. Hartmann, Tetrahedron Lett., **28**, 2701 (1987).
3. Die Tetrahydrofuran-carbonsäureester 5 werden als sterisch einheitliche Verbindungen erhalten, für die wir trans-Konfigurationen annehmen.
4. H.W. Scheeren, R.W. Aben, P.H.J. Ooms, R.J.F. Nivard, J. Org. Chem., **42**, 3128 (1977).
5. Auch bei der Säulenchromatographie an Aluminiumoxid (Merck Aluminiumoxid 90, Aktivitätsstufe II-III) sind die Oxetane 3 nicht stabil. In einem Fall (3, $R^1=C_6H_5$, $R=CH_3$, $X=Br$) gelang die Isolierung: Ausbeute 42 %; Öl, Sdp. 250°C (0.32 Torr), Kugelrohrdestillation. 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 7.58-7.08 (m, 10 H, 2 C_6H_5); 5.31 (s, 1H, H_3); 3.53 (s, 3H, OCH_3); 3.30 (s, 3H, OCH_3). Der Orthoester 3 mit $R^1=4-CH_3O-C_6H_4$, $R=CH_3$, $X=Br$ erleidet unter diesen Bedingungen eine Spaltung in 1-Brom-2,2-bis-(4-methoxyphenyl)-ethen; Ausbeute 40 %; Fp. 86-87°C; 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 7.23 (d, 2H), 7.12 (d, 2H), 6.88 (d, 2H), 6.78 (d, 2H), $J=8.4$ Hz, 2 C_6H_4 ; 6.57 (s, 1H); 3.81 (s, 3H, OCH_3); 3.78 (s, 3H, OCH_3).
6. Alle isolierten Verbindungen ergeben korrekte Elementaranalysen.
7. I.J. Lev, K. Ishikawa, N.S. Bhacca, G.W. Griffin, J. Org. Chem., **41**, 2654 (1976); G.A. Lee, J. Org. Chem., **41**, 2656 (1976).
8. S.H. Schroeter, J.C.S. Chem. Comm., **1969**, 12.
9. S.H. Schroeter, C.M. Orlando Jr., J. Org. Chem., **34**, 1181 (1969).
10. I.E. Kochevar, P.J. Wagner, J. Am. Chem. Soc., **94**, 3859 (1972); R.A. Caldwell, G.W. Sovocool, R.P. Gajewski, J. Am. Chem. Soc., **95**, 2549 (1973); N.E. Schore, N.J. Turro, J. Am. Chem. Soc., **97**, 2482 (1975).
11. S.C. Freilich, K.S. Peters, J. Am. Chem. Soc., **107**, 3819 (1985).
12. R. Huisgen, P. de March, J. Am. Chem. Soc., **104**, 4953 (1982).
13. R. Sustmann, H. Trill, Angew. Chem., **84**, 887 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **11**, 838 (1972); K.N. Houk, J. Sims, C.R. Watts, L.J. Luskus, J. Am. Chem. Soc., **95**, 7301 (1973).

(Received in Germany 21 May 1987)