

Notiz über eine anomale Photoaddition an ein Chinon

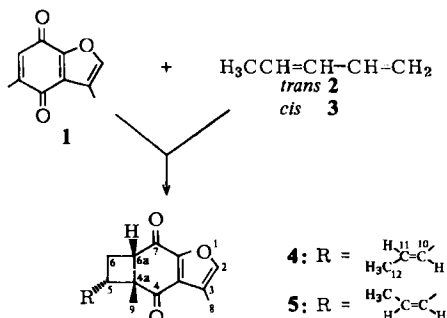
Ferdinand Bohlmann* und Hans-Jürgen Förster

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin,
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Eingegangen am 20. August 1976

Im Zusammenhang von Dien-Synthesen des Furochinons **1** mit 1,3-Pentadien¹⁾ haben wir beobachtet, daß bei Raumtemperatur im diffusen Tageslicht eine Reaktion erfolgt, bei der es sich ganz offensichtlich nicht um eine Dien-Synthese, sondern um eine Photoaddition handelt. Beide Isomeren (**2** und **3**) addieren sich in wenigen Stunden glatt an das Chinon **1**.

Die Konstitutionen **4** bzw. **5** für die Additionsprodukte folgen aus den ¹H-NMR-Spektren sowie aus Entkopplungsexperimenten (jeweils nur ein Antipode angegeben).



Tab.: ¹H-NMR-Daten von **4** und **5** (δ-Werte in ppm, 270 MHz, TMS als innerer Standard, CDCl₃)

	4	5
2-H	q 7.52 (<i>J</i> = 1 Hz)	q 7.54 (<i>J</i> = 1 Hz)
5-H	ddm 3.13 (<i>J</i> = 9 und 9 Hz)	m 3.49
6α-H	ddd 2.57 (<i>J</i> = 12, 11 und 9 Hz)	ddd 2.47 (<i>J</i> = 12, 10.5 und 8.5 Hz)
6β-H	ddd 2.27 (<i>J</i> = 12, 9 und 4 Hz)	ddd 2.38 (<i>J</i> = 12, 9 und 5 Hz)
6a-H	ddd 2.99 (<i>J</i> = 11, 4 und 1 Hz)	ddd 3.13 (<i>J</i> = 10.5, 5 und 1 Hz)
8-H	d 2.31 (<i>J</i> = 1 Hz)	d 2.32 (<i>J</i> = 1 Hz)
9-H	s 1.35	s 1.38
10-H	m 5.48	ddq 5.46 (<i>J</i> = 10.5, 8.5 und 1.5 Hz)
11-H	m 5.48	ddq 5.66 (<i>J</i> = 10.5, 6.5 und 1 Hz)
12-H	m 1.72	dd 1.56 (<i>J</i> = 6.5 und 1.5 Hz)

Die Zuordnung der Signale für 6α- und 6β-H ist nicht gesichert, entsprechend lassen sich auch die zugehörigen Kopplungen nicht eindeutig angeben, obwohl an den Konstitutionen kein Zweifel besteht. Damit ist jedoch eindeutig gezeigt worden, daß die Photoaddition nicht wie sonst üblich²⁾ an der Chinoncarbonylgruppe, sondern an der C=C-Bindung erfolgt ist.

¹⁾ Vgl. F. Bohlmann, H.-J. Förster und C. Fischer, Liebigs Ann. Chem. 1976, 1487.

²⁾ J. A. Barltrop und B. Hesp, J. Chem. Soc. 1965, 5182.

Experimenteller Teil

Cycloaddition von 1 an 2 bzw. 3: 100 mg **1**¹⁾ in 5 ml Ether versetzte man mit 0.2 ml **2** bzw. **3** und ließ 8 h im Glaskolben in diffusem Tageslicht (bei Sonnenschein) stehen. Nach Abdampfen des Lösungsmittels reinigte man durch DC (SiO₂, GF 254) (Ether/Petrolether 1:1) und erhielt 87 mg **4** bzw. 90 mg **5**.

4 β -Methyl-5 α -(trans-1-propenyl)-4a,5 β ,6,6 β -tetrahydrocyclobuta[f]benzofuran-4,7-dion (4): Racemat, farblose Kristalle aus Ether/Petrolether, Schmp. 110°C. — IR: Furanketon 1675, 1595, 1530 cm⁻¹.

4 β -Methyl-5 α -(cis-1-propenyl)-4a,5 β ,6,6 β -tetrahydrocyclobuta[f]benzofuran-4,7-dion (5): Racemat, farblose Kristalle aus Ether/Petrolether, Schmp. 130°C. — IR: Furanketon 1675, 1595, 1530 cm⁻¹.

C₁₅H₁₆O₃ (244.3) Ber. C 73.75 H 6.60 **5:** Gef. C 73.28 H 6.56

4: Gef. C 73.39 H 6.50

Bei der Umsetzung von **1** und **2** im Dunkeln erfolgte auch nach 14 Tagen keine Reaktion.

[376/76]