

# Photocycloadditionen mit $\alpha$ - und $\beta$ -Naphthaldehyd: Vollständige Umkehr der Diastereoselektivität als Konsequenz unterschiedlich konfigurierter elektronischer Zustände

Axel G. Griesbeck<sup>\*a</sup>, Harald Mauder<sup>a</sup>, Karl Peters<sup>b</sup>, Eva-Maria Peters<sup>b</sup> und Hans Georg von Schnering<sup>b</sup>

Institut für Organische Chemie, Universität Würzburg<sup>a</sup>,  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung<sup>b</sup>,  
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 13. September 1990

**Key Words:** Paternò-Büchi reaction / Spin-correlation effect / Photocycloadditions / Naphthaldehydes

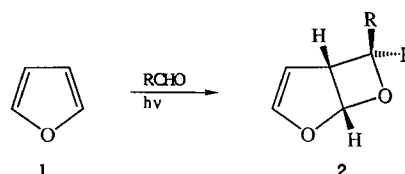
## Photocycloadditions with $\alpha$ - and $\beta$ -Naphthaldehyde: Complete Inversion of Diastereoselectivity as a Consequence of Differently Configured Electronic States

The diastereoselectivity of the [2 + 2] photocycloaddition reaction between aromatic aldehydes and 2,3-dihydrofuran (**3**) is completely inverted when changing the electronic configuration of the excited triplet from  $^3(\pi\pi^*)$  to  $^3(\pi\pi^*)$ . Mesityl-aldehyde, which corresponds to the first case, reacts *endo*-selectively, whereas  $\alpha$ - and  $\beta$ -naphthaldehyde (with low-lying  $\pi\pi^*$  triplets and reactive  $n\pi^*$  singlets) react *exo*-selectively. The configuration of the  $\alpha$ -naphthaldehyde adduct is proven

by means of X-ray structure analysis. This type of spin-correlation effect can be rationalized by comparing the conformation of the reactive biradical intermediates for rapid intersystem crossing and/or bond closure. In the furan (**1**) case, this effect cannot be observed. All carbonyl compounds investigated here react *exo*-selectively. A possible explanation for this pronounced selectivity is the assumption of a secondary orbital effect.

Die Regioselektivität der Paternò-Büchi-Reaktion zwischen elektronisch angeregten Carbonyl-Verbindungen und elektronenreichen Alkenen kann in vielen Fällen über das Diradikalmodell<sup>1)</sup> erklärt werden. Besonders nützlich ist dieses Konzept bei der Vorhersage der Regioselektivität der Photoaddition an cyclische Enol-ether wie Furan<sup>2)</sup> oder 2,3-Dihydrofuran<sup>3)</sup>. Während nämlich im ersten Fall ausschließlich 6-substituierte 2,7-Dioxabicyclo[3.2.0]-hept-3-ene gebildet werden, können bei der Addition an 2,3-Dihydrofuran nur die 2,6-Dioxabicyclo[3.2.0]heptane beobachtet werden. Diese Olefine eignen sich deshalb ausgezeichnet für die Untersuchung der Stereoselektivität beim Einsatz prochiraler Carbonyl-Verbindungen. Wir konnten zeigen, daß die Cycloaddition zwischen aromatischen Aldehyden und Furan nur *exo*-konfigurierte Produkte liefert, während bei der entsprechenden Reaktion mit 2,3-Dihydrofuran überwiegend die *endo*-Oxetane gebildet werden<sup>4)</sup>. Diese unterschiedliche Diastereoselektivität kann mit Hilfe der Salem-Regeln<sup>5)</sup> für die geschwindigkeitsbestimmenden Faktoren des ISC (Inter System Crossing) rationalisiert werden<sup>6)</sup>. Entscheidend für die Anwendung dieses Konzepts ist die genaue Kenntnis der elektronischen Konfiguration der angeregten Carbonyl-Komponente. So ist es für Benzaldehyd und Alkyl-substituierte Analoga der Triplett- $n\pi^*$ -Zustand, der als reaktives längerlebigeres Intermediat auftritt<sup>7)</sup>. Bei den aliphatischen Carbonyl-Verbindungen ist die ISC-Geschwindigkeit für den  $^1n\pi^* \rightarrow ^3n\pi^*$ -Übergang kleiner<sup>8)</sup>, deshalb sind auch beide Zustände in bimolekularen Prozessen reaktiv. Wir haben nun die Photocycloadditionen einer Reihe von Aldehyden an Furan (**1**) und 2,3-Dihydrofuran (**3**) untersucht und eine signifikante Abhängigkeit der Diastereoselektivität von der elektronischen Konfiguration des angeregten Zustandes gefunden.

Die Paternò-Büchi-Reaktion mit Furan (**1**) verläuft in allen Fällen hoch *exo*-diastereoselektiv. So konnte bei der Reaktion mit Acetaldehyd nur noch 3% des *endo*-Diastereomeren detektiert werden.

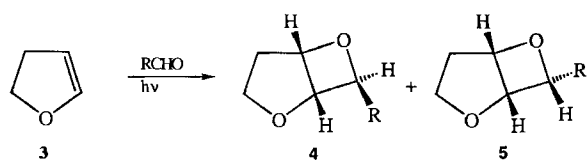


R	d.r. <sup>a)</sup>	Ausb. (%)	
Methyl	97 : 3	72	<b>2a</b>
Mesityl	> 98 : 2	90	<b>2b</b>
$\alpha$ -Naphthyl	> 98 : 2	82	<b>2c</b>
$\beta$ -Naphthyl	> 98 : 2	84	<b>2d</b>

<sup>a)</sup>d.r.: Diastereomerenverhältnis

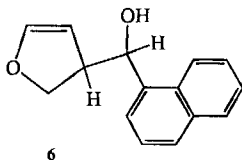
Die Addition von Mesitylaldehyd an Furan (**1**) verläuft auch in niedrig konzentrierten Lösungen der Substrate (1 : 1) in Benzol rasch unter ausschließlicher Bildung des *exo*-Diastereomeren **2b** ab. Hingegen müssen die entsprechenden Umsetzungen mit  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthaldehyd in Furan (**1**) als Lösungsmittel durchgeführt werden (Aldehyd/Olefin = 1 : 60 bis 1 : 100), um einen Verbrauch der Carbonyl-Komponente registrieren zu können. Wird die Reaktion nach 50proz. Umsatz des Aldehyds abgebrochen, so können wiederum nur die *exo*-Produkte **2c** und **2d** isoliert werden.

Deutlich unterschiedliche Ergebnisse ergeben sich bei der Photocycloaddition an 2,3-Dihydrofuran (**3**): So wird Acetaldehyd (völlig regioselektiv unter Bildung des 2,6-Dioxabicyclus) mit einer Diastereoselektivität von 55 : 45 zugunsten des *exo*-Oxetans **4a** addiert. Diese Selektivität ist vom Lösungsmittel unabhängig und konnte sowohl in Benzol, Methylcyclohexan als auch Acetonitril beobachtet werden.



R	d.r.	Ausb. (%)	
Methyl	55:45	76	<b>4a/5a</b>
Mesityl	< 2:98	97	<b>4b/5b</b>
$\alpha$ -Naphthyl	> 98:2	55	<b>4c/5c</b>
$\beta$ -Naphthyl	> 98:2	53	<b>4d/5d</b>

Wird Piperylen als Triplettlöcher zugesetzt, verändert sich die Diastereoselektivität in den Fehlergrenzen ( $\pm 2\%$ ,  $^1\text{H-NMR}$ - und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Integration bzw. Kapillar-GC-Analyse) ebenfalls nicht. Mit Mesitylaldehyd als Carbonyl-Komponente kann ausschließlich das *endo*-Diastereomer **5b** detektiert werden<sup>6)</sup>. Wird nun  $\alpha$ -Naphthaldehyd eingesetzt, sinkt wie im Furan-Fall die Reaktionsgeschwindigkeit signifikant ab. Das Olefin muß wiederum als Lösungsmittel eingesetzt werden, um überhaupt eine Umsetzung zu erzielen. Nach 70proz. Umsatz können drei Produkte isoliert werden: Oxetan **4c** mit 55% und zwei diastereomere Carbinole **6** (d.r. = 55:45) mit 29% Ausbeute. Das Oxetan als Produkt der Photocycloaddition fällt diastereomerenrein an. Aufgrund der charakteristisch unterschiedlichen NMR-Daten von **4c** im Vergleich zum Mesityl-Derivat **5b** haben wir diesem Oxetan die *exo*-Stereochemie zugeordnet.



Das NOE-Differenzspektrum zeigte bei Sättigung des Signals der Protonen an C-3 eine Verstärkung (8,6%) der Resonanz von 7-H. Die Kristallstrukturanalyse von **4c**<sup>9)</sup> bestätigte unsere Annahme (Abb. 1). Von der (*endo*-konfigurierten) Mesityl-Verbindung **5b** konnte keine Kristallstrukturanalyse durchgeführt werden, da der Röntgenstrahl den Kristall in kurzer Zeit zerstörte, ein Effekt, den wir auch bei der Bestrahlung von **5b** mit kurzzeitigem Licht ( $\lambda < 300\text{ nm}$ ) feststellen konnten. Bei der Umsetzung von 2,3-Dihydrofuran (**3**) mit  $\beta$ -Naphthaldehyd wurde ebenfalls nur ein Oxetan-

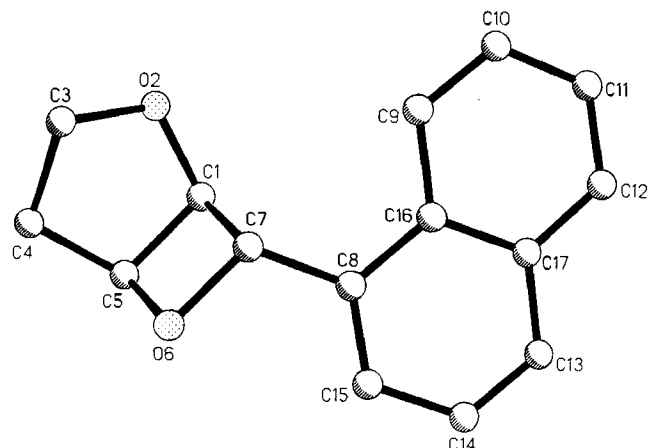


Abb. 1. Struktur von **4c** im Kristall

Diastereomer, **4d**, gebildet, allerdings konnte hier kein Carbinol beobachtet werden.

Die räumlich anspruchsvollen Substituenten Mesityl bzw. Naphthyl führen also im Vergleich mit dem „kleinen“ Methyl-Substituenten zu einer Erhöhung der Diastereoselektivität der Paternò-Büchi-Reaktion und das sowohl bei der Umsetzung mit Furan (**1**) als auch mit 2,3-Dihydrofuran (**3**). Während aber mit Furan (**1**) die dirigierende Richtung konstant bleibt, kehrt sie sich im Dihydrofuran-Fall um. Dieser Effekt kann nicht über sterische Einflüsse erklärt werden, vielmehr ist es die elektronische Konfiguration der angeregten Carbonyl-Komponente, die sich hier ausdrückt.

Die Photocycloaddition von Acetaldehyd ist, wie die Versuche mit Piperylen als Triplettlöcher ergaben, überwiegend eine Reaktion über den  $^1\pi^*$ -Zustand. Die Diastereoselektivität ist bei der Addition an Furan bereits größer 97%, und jede Aldehyd-Komponente RCHO mit einem sterisch anspruchsvolleren Substituenten R führt zur ausschließlichen (in den Meßgrenzen) Bildung des *exo*-Diastereomeren, und zwar sowohl aus dem  $^1\pi^*$ - als auch aus dem  $^3\pi^*$ -Zustand. Dieser Effekt konnte auch bei anderen cyclischen 1,3-Dienen wie Cyclopentadien<sup>10)</sup> oder 1,3-Cyclohexadien<sup>11)</sup> beobachtet werden. Eine Sekundärorbital-Wechselwirkung (zwischen dem Allyl-Radikalteil und dem  $\alpha$ -Oxy-Radikal) kann hier als Erklärung für die hohe Selektivität herangezogen werden. Bei der Paternò-Büchi-Reaktion von Acetaldehyd mit 2,3-Dihydrofuran (**3**) werden die diastereomeren Oxetane ca. 1:1 gebildet, die Richtung der Selektivitätslenkung ist also noch nicht auszumachen.

Die Reaktion über  $^3\pi^*$ -Zustände (z. B. bei Mesitylaldehyd) ist *endo*-selektiv und spricht stark auf den Raumanpruch des Substituenten R an (z. B. für R = Ph ist d.r. = 88:12<sup>6)</sup>). Dieser Effekt kann über die Geometrie der 1,4-Diradikal-Intermediate beim ISC zur Singulettpotentialfläche plausibel gemacht werden („spin-inversion control of stereoselectivity“<sup>12)</sup>) (Abb. 2). Bei den Naphthaldehyden ist jedoch der niedrigste Triplett-Zustand vom  $\pi\pi^*$ -Typ<sup>13)</sup> und sollte deshalb an Carbonyl-Reaktionen nicht beteiligt sein. Konsequenterweise wird die Produktstereochemie dann über die Reaktion mit dem kurzlebigen  $^1\pi^*$ -Zustand gesteuert. Dafür sprechen eine Reihe von Tatsachen: (a) die geringe Reaktivität der Naphthaldehyde<sup>14)</sup>, (b) die bekannte stereospezifische Addition an *cis*- und *trans*-Buten<sup>15)</sup>, (c) die Unempfindlichkeit der Photocycloaddition gegenüber der Anwesenheit von Triplett-Löschern wie z. B. Sauerstoff und (d) die effiziente Löschung der Naphthaldehyd-Fluoreszenz bei Zugabe von 2,3-Dihydrofuran (**3**). Bei der Reaktion über den  $^1\pi^*$ -Zustand treten aber keine Spinrestriktionen auf; die Cycloaddition kann konzertiert bzw. über ein extrem kurzlebiges Singulett-1,4-Diradikal ablaufen, und die Salem-Regeln<sup>5)</sup> spielen keine Rolle mehr. In diesem Fall wird dann, wie die Versuche klar zeigen, das thermodynamisch günstigere<sup>16)</sup> *exo*-Produkt gebildet.

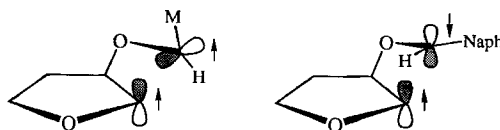


Abb. 2. 1,4-Diradikale bei der Paternò-Büchi-Reaktion mit **3** (M = Mesityl; Naph = Naphthyl)

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* (Liebig-Stipendium für A. G. G.) und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (DFG-Projekt Gr 881/2-1) für finanzielle Unterstützung.

## Experimenteller Teil

Die eingesetzten Olefine wurden jeweils destillativ gereinigt. — Schmp.: Büchi 535. — IR: Perkin-Elmer 1420. —  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -

Photocycloadditionen mit  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthaldehyd

NMR: Bruker WM 80, AC 200; Lösungen in  $\text{CDCl}_3$  mit Tetramethylsilan als internem Standard. — MS: Finnigan MAT 90.

**Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV):** In einer Pyrex-Tauchschicht-apparatur werden je 12.8 mmol des Aldehyds in einer Lösung von absol. Olefin **1** oder **3** bei  $-10^\circ\text{C}$  unter  $\text{N}_2$  mit einem 150-W-Quecksilber-Hochdruckbrenner bestrahlt. Eventuell vorhandene Säurespuren werden durch Zugabe von Kaliumcarbonat abgepuffert. Anschließend wird vom Kaliumcarbonat abfiltriert, das überschüssige Olefin **1** oder **3** bei 20 mbar abdestilliert und der verbleibende Rückstand an Kieselgel [Petrolether/Essigester (10:1)] chromatographiert.

**exo-6-( $\alpha$ -Naphthyl)-2,7-dioxabicyclo[3.2.0]hept-3-en (2c):** 2.00 g (12.8 mmol)  $\alpha$ -Naphthaldehyd und 150 ml **1** wurden nach der AAV 15 h (50% Umsatz) bestrahlt. Nach Aufarbeitung und chromatographischer Reinigung erhielt man so 1.15 g (82%) eines leicht gelben Öls. — IR (Film):  $\tilde{\nu} = 3110\text{ cm}^{-1}$ , 3010, 2950 (C—H); 1635, 1535; 1155, 1070, 1025, 970 (C—O); 825, 805. —  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.63$  (cm,  $J = 2.9, 2.6, 1.2$  Hz, 1H, 5-H), 5.64 (dd,  $J = 2.9, 2.9$  Hz, 1H, 4-H), 6.21 (d,  $J = 3.3$  Hz, 1H, 6-H), 6.49 (dt,  $J = 4.6, 0.6$  Hz, 1H, 1-H), 6.80 (dt,  $J = 2.7, 1.0$  Hz, 1H, 3-H), 7.30–7.47 (mehrere m, 4H, Naphthyl-H), 7.65–7.80 (mehrere m, 3H, Naphthyl-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz):  $\delta = 52.0$  (d), 90.3 (d), 103.9 (d), 108.2 (d), 121.2 (d), 122.2 (d), 125.5 (d), 125.8 (d), 126.3 (d), 128.0 (d), 129.0 (d), 133.5 (s), 136.8 (s), 142.5 (s), 149.0 (d). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 224 (0.3) [ $\text{M}^+$ ], 200 (9), 165 (10), 156 (100), 155 (43), 141 (16), 128 (53), 127 (35), 68 (29), 39 (17).

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2$  (224.23) Ber. C 80.34 H 5.39 Gef. C 80.13 H 5.19

**exo-6-( $\beta$ -Naphthyl)-2,7-dioxabicyclo[3.2.0]hept-3-en (2d):** 2.00 g (12.8 mmol)  $\beta$ -Naphthaldehyd und 150 ml **1** wurden nach der AAV 15 h (50% Umsatz) bestrahlt. Nach Aufarbeitung und chromatographischer Reinigung erhielt man so 1.18 g (84%) leicht gelbliche Nadeln, Schmp. 85–86.5 $^\circ\text{C}$ . — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3080\text{ cm}^{-1}$ , 3000, 2910 (C—H); 1135, 1060, 1045, 960 (C—O); 835, 750, 690. —  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.74$  (ddd,  $J = 3.7, 3.0, 1.2$  Hz, 1H, 5-H), 5.53 (dd,  $J = 2.9, 2.9$  Hz, 1H, 4-H), 5.75 (d,  $J = 3.2$  Hz, 1H, 6-H), 6.64 (dt,  $J = 4.4, 0.7$  Hz, 1H, 1-H), 6.76 (dt,  $J = 2.9, 0.9$  Hz, 1H, 3-H), 7.46–7.56 (mehrere m, 3H, Naphthyl-H), 7.84–7.94 (mehrere m, 4H, Naphthyl-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz):  $\delta = 52.5$  (d), 92.8 (d), 104.2 (d), 108.3 (d), 122.9 (d), 124.2 (d), 126.2 (d), 126.4 (d), 127.7 (d), 128.1 (d), 128.7 (d), 133.1 (s), 133.1 (s), 138.4 (s), 148.5 (d). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 224 (2.7) [ $\text{M}^+$ ], 195 (5), 165 (8), 156 (100), 155 (65), 127 (52), 77 (6), 68 (20), 51 (5), 39 (16).

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2$  (224.23) Ber. C 80.34 H 5.39 Gef. C 80.59 H 5.29

**exo-7-( $\alpha$ -Naphthyl)-2,6-dioxabicyclo[3.2.0]heptan (4c):** 2.00 g (12.8 mmol)  $\alpha$ -Naphthaldehyd und 150 ml **3** wurden nach der AAV 48 h (70% Umsatz) bestrahlt. Nach Aufarbeitung und chromatographischer Reinigung erhielt man so 1.11 g (55%) farblose Prismen, Schmp. 96–97.5 $^\circ\text{C}$ . — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3000\text{ cm}^{-1}$ , 2980, 2900 (C—H); 1605, 1520; 1220, 1180, 1080, 980 (C—O), 900, 812. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):  $\delta = 1.84$  (dddd,  $J = 13.8, 11.0, 8.4, 4.2$  Hz, 1H, 4- $\text{H}_{\text{eq}}$ ), 2.34 (dd,  $J = 13.8, 4.5$  Hz, 1H, 4- $\text{H}_{\text{ax}}$ ), 4.44–4.62 (m, 2H, 3- $\text{H}_{\text{ax}}$ , 3- $\text{H}_{\text{eq}}$ ), 4.73 (ddd,  $J = 4.2, 2.6, 0.5$  Hz, 1H, 1-H), 5.52 (dd,  $J = 4.2, 4.2$  Hz, 1H, 5-H), 6.09 (dd,  $J = 1.3, 0.6$  Hz, 1H, 7-H), 7.48–7.58 (mehrere m, 3H, Naphthyl-H), 7.74–7.94 (mehrere m, 4H, Naphthyl-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz):  $\delta = 33.7$  (t), 67.9 (t), 83.3 (d), 85.4 (d), 86.2 (d), 121.4 (d), 122.7 (d), 125.4 (d), 125.8 (d), 126.3 (d), 127.7 (d), 128.8 (d), 133.5 (s), 133.5 (s), 135.3 (s). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 226 (6) [ $\text{M}^+$ ], 157 (49), 156 (100), 141 (22), 128 (78), 115 (14), 77 (13), 70 (87), 57 (13), 42 (34).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2$  (226.27) Ber. C 79.60 H 6.23 Gef. C 79.10 H 6.21

Kristallographische Daten: Kristallgröße: 0.6  $\times$  0.6  $\times$  0.3 mm; monoklin; Raumgruppe  $P2_1/a$ ;  $a = 1385.9(4)$ ,  $b = 814.1(2)$ ,  $c =$

1089.5(3) pm;  $\beta = 106.02(2)^\circ$ ;  $V = 1181.6(6) \cdot 10^6\text{ pm}^3$ ;  $Z = 4$ ;  $d_{\text{ber.}} = 1.272\text{ g cm}^{-3}$ ; Diffraktometer: Siemens R3m/V; Strahlung: Mo- $K_{\alpha}$ ; Monochromator: Graphit; 3030 gemessene Reflexe, davon 2728 mit  $F > 3\sigma(F)$  für die Full-Matrix-Least-Squares-Verfeinerung verwendet;  $R = 0.065$ ;  $R_w = 0.054$ . Atomkoordinaten und Thermalparameter finden sich in Tab. 1, Bindungslängen und -winkel in Tab. 2.

**exo-7-( $\beta$ -Naphthyl)-2,6-dioxabicyclo[3.2.0]heptan (4d):** 2.00 g (12.8 mmol)  $\beta$ -Naphthaldehyd und 150 ml **3** wurden nach der AAV 48 h (70% Umsatz) bestrahlt. Nach Aufarbeitung und chromatographischer Reinigung erhielt man so 1.07 g (53%) farblose Prismen, Schmp. 78–79.5 $^\circ\text{C}$ . — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3090\text{ cm}^{-1}$ , 3005, 2905 (C—H); 1290, 1180, 1095, 1075, 985 (C—O); 970, 945, 835, 760. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):  $\delta = 1.70$  (cm,  $J = 4.2$  Hz, 1H, 4- $\text{H}_{\text{eq}}$ ), 2.19 (ddd,  $J = 13.7, 2.9, 2.7$  Hz, 1H, 4- $\text{H}_{\text{ax}}$ ), 4.32 (m, 2H, 3- $\text{H}_{\text{ax}}$ , 3- $\text{H}_{\text{eq}}$ ), 4.61 (dd,  $J = 3.8, 2.6$  Hz, 1H, 5-H), 5.48 (dd,  $J = 4.4, 3.4$  Hz, 1H, 1-H), 5.49 (d,  $J = 3.4$  Hz, 1H, 7-H), 7.36–7.45 (mehrere m, 3H, Naphthyl-H), 7.73–7.83 (mehrere m, 4H, Naphthyl-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz):  $\delta = 33.5$  (t), 67.5 (t), 83.8 (d), 85.4 (d), 88.3 (d), 122.8 (d), 123.8 (d), 126.0 (d), 126.2 (d), 127.7 (d), 128.0 (d), 128.5 (d), 133.0 (s), 133.2 (s), 137.6 (s). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 227 (1.4) [ $\text{M}^+ + 1$ ], 226 (7.8) [ $\text{M}^+$ ], 157 (50), 156 (73), 141 (20), 127 (42), 115 (8), 77 (8), 70 (100), 57 (10), 42 (32).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2$  (226.27) Ber. C 79.63 H 6.24 Gef. C 79.85 H 6.34

Tab. 1. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Thermalparameter ( $\times 10^{-1}$ ) [ $\text{pm}^2$ ] von **4c**

	x	y	z	U(eq)
C(1)	9221(2)	1636(3)	2310(2)	62(1)
O(2)	10099(2)	1955(2)	1933(2)	73(1)
C(3)	10792(2)	2755(4)	2984(3)	83(1)
C(4)	10159(3)	3787(4)	3618(3)	86(1)
C(5)	9196(2)	2809(3)	3392(3)	70(1)
O(6)	9254(2)	1459(2)	4279(2)	73(1)
C(7)	9310(2)	261(3)	3310(2)	56(1)
C(8)	8495(2)	-1014(3)	3060(2)	55(1)
C(9)	9177(2)	-2276(3)	1381(2)	58(1)
C(10)	9130(2)	-3460(4)	483(3)	71(1)
C(11)	8386(3)	-4670(4)	267(3)	85(1)
C(12)	7699(2)	-4673(4)	949(3)	83(1)
C(13)	7019(2)	-3440(4)	2617(4)	91(2)
C(14)	7049(3)	-2270(5)	3489(4)	97(2)
C(15)	7788(2)	-1034(4)	3721(3)	77(1)
C(16)	8473(2)	-2239(3)	2121(2)	52(1)
C(17)	7719(2)	-3472(4)	1890(3)	67(1)

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] von **4c**

C1-O2	1.412(4)	O2-C1-C5	108.4(2)
O2-C3	1.433(3)	C1-C5-C4	104.3(3)
C3-C4	1.513(5)	O2-C3-C4	105.7(2)
C4-C5	1.514(4)	C3-C4-C5	103.3(2)
C5-O6	1.451(3)	C5-C1-C7	85.6(2)
O6-C7	1.455(3)	C1-C7-O6	90.9(2)
C1-C7	1.543(4)	C1-C5-O6	91.8(2)
C1-C5	1.525(4)	C5-O6-C7	91.7(2)
C7-C8	1.503(4)		

## CAS-Registry-Nummern

**1**: 110-00-9 / **2a**: 86420-65-7 / **2b**: 130548-35-5 / **2c**: 130548-36-6 / **2d**: 130548-37-7 / **3**: 1191-99-7 / **4a**: 130548-38-8 / **4c**: 130434-14-9 / **4d**: 130434-15-0 / **5a**: 130548-39-9 / **5b**: 130548-40-2 / **6** (Diastereomer 1): 130434-16-1 / **6** (Diastereomer 2): 130434-17-2 / Acetaldehyd: 75-07-0 / Mesitylaldehyd: 487-68-3 /  $\alpha$ -Naphthaldehyd: 66-77-3 /  $\beta$ -Naphthaldehyd: 66-99-9

<sup>1)</sup> Erster spektroskopischer Nachweis: S. C. Freilich, K. S. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 3819.

<sup>2)</sup> <sup>2a)</sup> G. O. Schenck, W. Hartmann, R. Steinmetz, *Chem. Ber.* **96** (1963) 498. — <sup>2b)</sup> S. Toki, K. Shima, H. Sakurai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **38** (1965) 760. — <sup>2c)</sup> K. Shima, H. Sakurai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **39** (1966) 1806.

<sup>3)</sup> H. A. J. Carless, D. J. Haywood, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 1067.

<sup>4)</sup> A. G. Griesbeck, S. Stadtmüller, *Chem. Ber.* **123** (1990) 357.

<sup>5)</sup> L. Salem, C. Rowland, *Angew. Chem.* **84** (1972) 86; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **11** (1972) 92.

<sup>6)</sup> A. G. Griesbeck, S. Stadtmüller, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 1281.

<sup>7)</sup> N. C. Yang, R. Loeschen, D. Mitchell, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 5465.

<sup>8)</sup> D. A. Hansen, E. K. C. Lee, *J. Chem. Phys.* **62** (1975) 183.

<sup>9)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54743, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

<sup>10)</sup> G. Jones II, *Org. Photochem.* **5** (1981) 15.

<sup>11)</sup> K. Shima, T. Kubota, H. Sakurai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **49** (1976) 2567.

<sup>12)</sup> S. S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 3184.

<sup>13)</sup> D. R. Kearns, W. A. Case, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 5087.

<sup>14)</sup> [4 + 2]-Photocycloadditionen von Naphthylketonen an captodativ substituierte Olefine (über den  $^3\pi\pi^*$ -Zustand) sind bekannt: D. Döpp, C. Krüger, H. R. Memarian, Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.* **97** (1985) 1059; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1988) 1048.

<sup>15)</sup> N. C. Yang, M. Kimura, W. Eisenhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 5058.

<sup>16)</sup> Unterschiede der Bildungswärmen (*endo*- versus *exo*-Isomer) nach Kraftfeldrechnungen: **4b/5b**;  $\Delta\Delta H_f = +3.05$  kcal/mol; **4c/5c**:  $\Delta\Delta H_f = +2.1$  kcal/mol.

[308/90]