

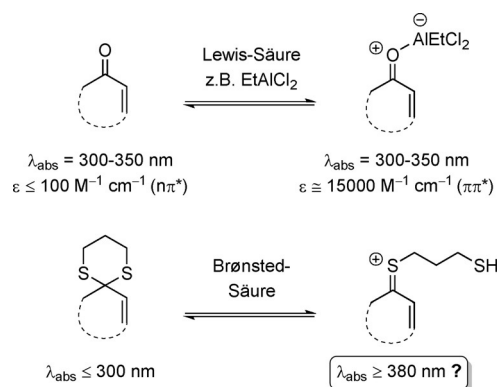
Brønsted-Säure-Katalyse der [2+2]-Photocycloaddition von Enondithianen bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht

Christoph Brenninger, Alexander Pöthig und Thorsten Bach*

In memoriam Marcus Hübel

Abstract: Die intramolekulare [2+2]-Photocycloaddition von Enonen, deren Carbonylgruppe als 1,3-Dithian geschützt ist (Enondithiane), gelang unter Verwendung einer Brønsted-Säure (7.5–10 Mol-%) mit sichtbarem Licht ($\lambda = 405$ nm). Entscheidend für den Erfolg der Reaktion ist vermutlich die Bildung von farbigen Thioniumionen, die Intermediate des Katalysezyklus sind. Als Produkte werden in sehr guten Ausbeuten (78–90 %) Cyclobutane erhalten. Es wird gezeigt, dass die Dithianeinheit reduktiv oder oxidativ entfernt werden kann, ohne das photochemisch aufgebaute Ringgerüst zu beeinträchtigen.

Von allen photochemischen Reaktionen kommt der [2+2]-Photocycloaddition die größte synthetische Bedeutung zu.^[1] Sie ermöglicht den gleichzeitigen Aufbau von zwei C-C-Bindungen und von bis zu vier stereogenen Zentren. Damit ähnelt sie der thermischen [4+2]-Cycloaddition, der Diels-Alder-Reaktion, die einen ähnlich hohen Anstieg der Komplexität erlaubt. Der entstehende Ring ist bei der [2+2]-Photocycloaddition ein gespannter Vierring (Cyclobutan), der zahlreiche Optionen für eine Weiterfunktionalisierung bietet.^[2,3] Die photochemisch anregbare Komponente bei der [2+2]-Photocycloaddition ist häufig eine cyclische α,β -ungesättigte Carbonylverbindung, deren olefinische Doppelbindung die Reaktion mit einem geeigneten Alken entweder intermolekular oder intramolekular eingeht. Durch das Einbinden in einen Zyklus wird vermieden, dass im angeregten Zustand eine *E/Z*-Isomerisierung zur Desaktivierung führt. Die Konjugation mit einer Carbonylgruppe ermöglicht eine direkte langwellige Anregung, die bei Cycloalkenonen (Enonen) typischerweise in einem Bereich von $\lambda_{\text{abs}} = 300$ –350 nm erfolgt (Schema 1).^[4]



Schema 1. Das durch Koordination einer Lewis-Säure an ein Enon entstehende Oniumion besitzt eine starke Absorption im Wellenlängenbereich $\lambda_{\text{abs}} = 300$ –350 nm (oben). Lässt sich durch Protonierung eines 1,3-Dithians ein Thioniumion erzeugen (unten), das im sichtbaren Bereich ($\lambda_{\text{abs}} > 380$ nm) absorbiert?

Kürzlich konnten wir zeigen, dass die langwellige Absorption von typischen Enonen durch Komplexierung mit einer Lewis-Säure intensiver wird.^[5] Diese Beobachtung steht im Einklang mit früheren Untersuchungen, die über ein ähnliches Verhalten bei Cumarinen und anderen α,β -ungesättigten β -Aryl-substituierten Carbonylverbindungen berichteten.^[6] Der Grund für die Erhöhung ist eine bathochrome Verschiebung der kurzwelligen $\pi\pi^*$ -Absorption.^[5c] Dadurch wird es möglich, mit chiralen Lewis-Säuren [2+2]-Photocycloadditionen enantioselektiv durchzuführen.^[5,7,8]

Auf der Suche nach Substraten, die keine nennenswerte langwellige Absorption aufweisen, die aber nach Aktivierung mit einer Säure eine starke bathochrome Verschiebung zeigen, haben wir Enone getestet, deren Carbonylgruppe in ein 1,3-Dithian überführt wurde (Enondithiane). Das mutmaßlich durch Protonierung entstehende Thioniumion sollte im sichtbaren Bereich anregbar sein ($\lambda_{\text{abs}} > 380$ nm)^[9] und damit eventuell eine Brønsted-Säure-katalysierte [2+2]-Photocycloaddition eingehen. Eine Hintergrundreaktion sollte komplett vermieden werden. Wir berichten hier über erste Ergebnisse unserer Studien.

In Voruntersuchungen wurden die UV/Vis-Spektren von cyclischen *S,S*-Acetalen des 3-(4-Pentenyl)-cyclohex-2-enons gemessen. Dabei zeigte sich, dass erwartungsgemäß keine signifikante Absorption in einem Wellenlängenbereich von $\lambda \geq 300$ nm zu detektieren war. Repräsentativ ist das Spektrum des Dithians **1a**^[10] in Abbildung 1 gezeigt (gepunktete Linie). Bei Zugabe von Bis(trifluormethansulfonyl)imid Tf₂NH (Tf = Trifluormethansulfonyl) als Brønsted-Säure war

[*] M. Sc. C. Brenninger, Dr. A. Pöthig, Prof. Dr. T. Bach
Department Chemie und Catalysis Research Center (CRC)
Technische Universität München
Lichtenbergstr. 4, 85747 Garching (Deutschland)
E-Mail: thorsten.bach@ch.tum.de
Homepage: http://www.oc1.ch.tum.de/home_en/

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) der Autoren sind unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201700837> zu finden.

© 2017 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution-NonCommercial License, die eine Nutzung, Verbreitung und Vervielfältigung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird.

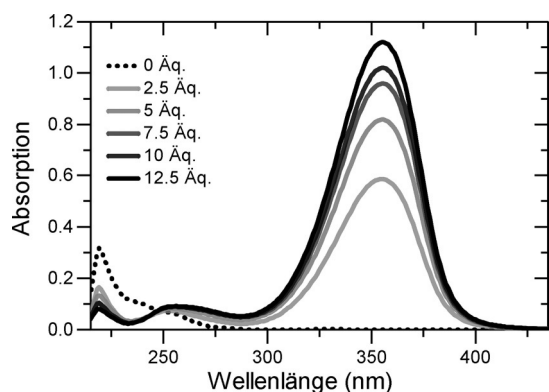


Abbildung 1. UV/Vis-Spektrum der Verbindung **1a** in CH_2Cl_2 als Lösungsmittel ($c = 0.5 \text{ mM}$) ohne Brønsted-Säure (.....) und nach Zugabe von verschiedenen Äquivalenten von Tf_2NH (—).

eine gelbe Farbe und eine starke langwellige Absorption zu beobachten, die für das Dithian **1a** ihr Maximum bei $\lambda_{\text{abs}} = 356 \text{ nm}$ hat und in den sichtbaren Bereich hineinragt. Die Absorption erreichte nach Zugabe von 12.5 Äquivalenten der Brønsted-Säure ihre Sättigung, und unter Annahme einer vollständigen Umsetzung des Dithians beträgt der errechnete Wert für den Absorptionskoeffizienten $23900 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

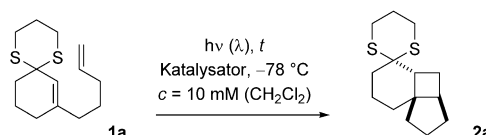
Da die Absorption des mutmaßlichen Thioniumions im sichtbaren Bereich liegt, wurde versucht, in Gegenwart katalytischer Mengen einer Brønsted-Säure eine Reaktion mit Licht der Wellenlänge $\lambda \geq 380 \text{ nm}$ zu induzieren. Hierzu wurden Leuchtdioden (LEDs) verwendet, die eine scharfe Emissionsbande aufweisen.^[11] Erfreulicherweise lieferte das 1,3-Dithian **1a** unter Verwendung von 10 Mol-% Tf_2NH bei $\lambda = 398 \text{ nm}$ in der Tat das Produkt **2a** einer intramolekularen [2+2]-Photocycloaddition (Tabelle 1, Eintrag 1). Es zeigte sich damit dem entsprechenden 1,3-Dithiolan deutlich überlegen, das unter den gleichen Bedingungen keine Reaktion ergab.^[12]

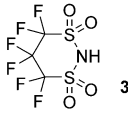
Beim Testen weiterer Säuren ragten die starken Brønsted-Säuren HOTf (Eintrag 2), $\text{C}_6\text{F}_5\text{CHTf}_2$ (Eintrag 5) und das Imid **3** (Eintrag 6) hervor, während eine schwächere Säure (CSA = Camphersulfonsäure, Eintrag 3) und die Lewis-Säure $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (Eintrag 4) schlechter abschnitten. Das Ausbleiben der Reaktion mit CSA korreliert mit der Tatsache, dass im UV/Vis-Spektrum von **1a** selbst bei Zugabe von 40 Äquiv. dieser Säure keine langwellige Absorption auftaucht (siehe Hintergrundinformationen).

Es wurde sichergestellt, dass die Reaktion tatsächlich lichtinduziert ist (Eintrag 7). Da das Imid **3** die stärkste Reaktionsbeschleunigung aufwies, wurde die Katalysatormenge erniedrigt. Der Umsatz war selbst bei Verwendung von 7.5 Mol-% nach 3.5 Stunden bereits vollständig (Eintrag 8), und es war möglich, Licht längerer Wellenlänge ($\lambda = 405 \text{ nm}$) zu verwenden, ohne dass die Ausbeute sank (Eintrag 9). Diese Bedingungen wurden für die Reaktion weiterer Dithiane **1** verwendet (Tabelle 2).

Das in δ -Position dimethylierte Analogon **1b** des Enddithians **1a** reagierte ebenso glatt wie die Stammverbindung (Eintrag 1). Die in der Seitenkette dimethylierte Verbindung **1c** war etwas reaktionsträger und benötigte eine

Tabelle 1: Optimierung der Reaktionsbedingungen für die Brønsted-Säure-katalysierte [2+2]-Photocycloaddition des 1,3-Dithians **1a** zum Cyclobutan **2a**.



| Eintrag | Katalysator ^[a] | Mol-% | λ [nm] | t ^[b] [h] | Ausb. ^[c] [%] |
|---------|--|-------|------------------|------------------------|--------------------------|
| 1 | Tf_2NH | 10 | 398 | 2.5 | 88 |
| 2 | HOTf | 10 | 398 | 3.0 | 81 |
| 3 | CSA | 10 | 398 | 26.0 | — ^[d] |
| 4 | $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ | 10 | 398 | 22.0 | 44 |
| 5 | $\text{C}_6\text{F}_5\text{CHTf}_2$ | 10 | 398 | 5.5 | 86 |
| 6 |  | 10 | 398 | 1.5 | 86 |
| 7 | 3 | 10 | — ^[e] | 3.5 | — ^[d] |
| 8 | 3 | 7.5 | 398 | 3.5 | 86 |
| 9 | 3 | 7.5 | 405 | 3.5 | 85 ^[f] |

[a] Alle Reaktionen wurden bei einer Ansatzgröße von 0.1 mmol mit einer LED-Lampe (7 W Leistung; Emission bei der angegebenen Wellenlänge)^[11] als Lichtquelle durchgeführt.^[13] Kühlbad: Aceton/Trockeneis.

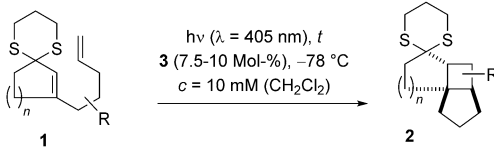
[b] Bestrahlungsdauer. [c] Ausbeute an isoliertem Produkt. [d] Keine Reaktion. Das Edukt wurde zurückgewonnen. [e] Die Reaktion wurde ohne Bestrahlung durchgeführt. [f] Die Reaktion gelang unter nahezu identischen Bedingungen auch in größerem Maßstab (1.6 mmol) ($c = 20 \text{ mM}$, 16 h Reaktionszeit, 10 W, 93% Ausbeute).

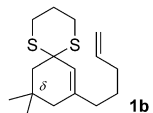
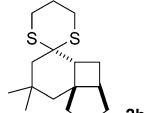
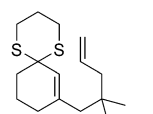
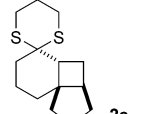
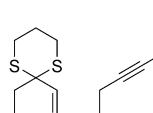
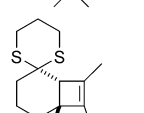
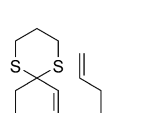
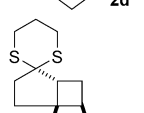
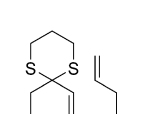
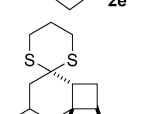
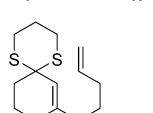
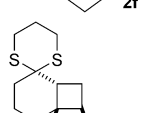
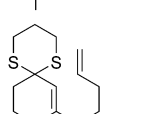
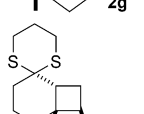
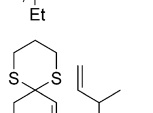
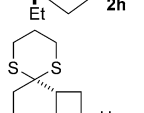
höhere Bestrahlungsdauer sowie eine höhere Katalysatorbelastung, um vollständigen Umsatz zu gewährleisten (Eintrag 2). Bemerkenswert ist die Reaktion des Dithians **1d** zum gespannten Cyclobutan **2d**, die in sehr guter Ausbeute gelang (Eintrag 3). Bei Cyclopentenondithian **1e** war bereits visuell zu erkennen, dass die bathochrome Verschiebung nach Brønsted-Säure-Zugabe nicht so ausgeprägt ist,^[14] und die Reaktion wurde daher bei $\lambda = 366 \text{ nm}$ durchgeführt (Eintrag 4). Bei der Umsetzung der chiralen Substrate **1f–1i** wurde wieder sichtbares Licht ($\lambda = 405 \text{ nm}$) verwendet, und die Ausbeuten waren in allen Fällen sehr hoch (Einträge 5–8).

Erwartungsgemäß führt das stereogene Zentrum in δ -Position nur zu einer geringen Seitendifferenzierung, und das Produkt **2f** wurde als Gemisch von Diastereomeren (d.r. = Diastereomerenverhältnis) isoliert (Eintrag 5). Die Lenkung durch ein stereogenes Zentrum in γ -Position ist exzellent, und sowohl das Produkt **2g** (Eintrag 6) als auch das Produkt **2h** (Eintrag 7) war diastereomerenrein. Bedingt durch die 1,3-Allylspannung^[15] reagierte auch das Substrat **1i** mit hoher Diastereoselektivität (Eintrag 8). Die Zuordnung der Relativkonfiguration erfolgte zumeist zweifelsfrei durch ein- und zweidimensionale NMR-Spektren und NOESY-Experimente (vgl. Hintergrundinformationen). Für das Produkt **2g** war jedoch eine Kristallstruktur notwendig, um die Relativkonfiguration einwandfrei zu klären (Abbildung 2). Die Konfiguration von Produkt **2h** wurde als zu **2g** analog angenommen.

Bekanntermaßen ist die Dithiangruppe reaktiv oder oxidativ abzuspalten,^[16] und die Abspaltung vollzog sich auch

Tabelle 2: Brønsted-Säure-katalysierte [2+2]-Photocycloaddition verschiedener Dithiane **1**^[10] bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht.



| Eintrag | Substrat ^[a] | t ^[b] [h] | Produkt | Ausb. ^[c] [%] |
|---------|---|----------------------|---|--------------------------|
| 1 |  | 5 |  | 80 ^[d] |
| 2 |  | 22 |  | 78 ^[e] |
| 3 |  | 24 |  | 86 ^[e] |
| 4 |  | 21 |  | 78 ^[d,f] |
| 5 |  | 24 |  | 90 ^[e,g] |
| 6 |  | 21 |  | 89 ^[e,h] |
| 7 |  | 24 |  | 79 ^[e,h] |
| 8 |  | 6 |  | 85 ^[d,i] |

[a] Alle Reaktionen wurden bei einer Ansatzgröße von 0.1 mmol mit einer LED-Lampe (7 W Leistung; $\lambda = 405$ nm)^[11] als Lichtquelle durchgeführt.^[13] Kühlbad: Aceton/Trockeneis. [b] Bestrahlungsdauer. [c] Ausbeute an isoliertem Produkt. [d] 7.5 Mol-% Katalysator. [e] 10 Mol-% Katalysator. [f] Bestrahlung bei $\lambda = 366$ nm. [g] d.r. = 60/40. [h] d.r. $\geq 95/5$. [i] d.r. = 90/10.

an den tricyclischen Produkten **2** der [2+2]-Photocycloaddition ohne Probleme. Die reduktive Entschwefelung^[17] wurde beispielhaft mit dem Produkt **2b** durchgeführt und lieferte den flüchtigen Kohlenwasserstoff **4**^[18] in 75% Ausbeute (Schema 2). Durch Behandlung des Produkts **2a** mit (Bis-trifluoroacetoxy)iodbenzol^[19] wurde das Keton **5** in 84% Aus-

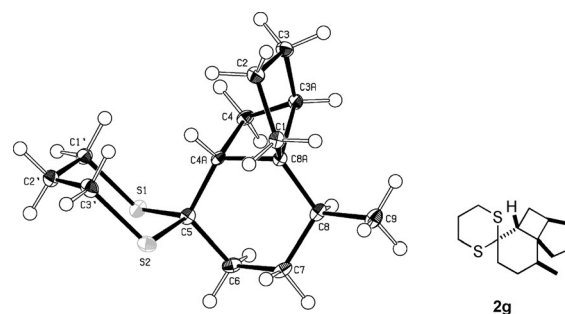
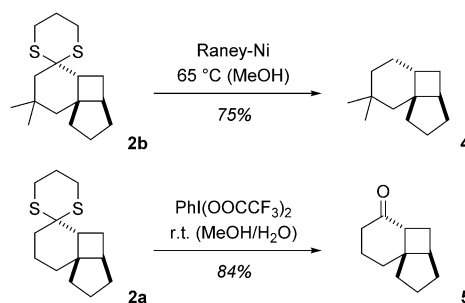
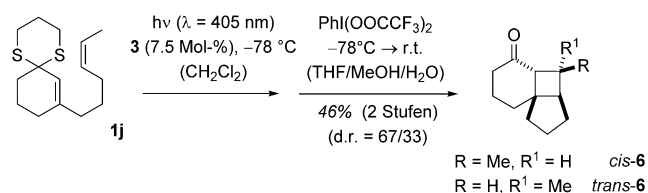


Abbildung 2. Bestätigung der Relativkonfiguration des Produkts **2g** durch Kristallstrukturanalyse.



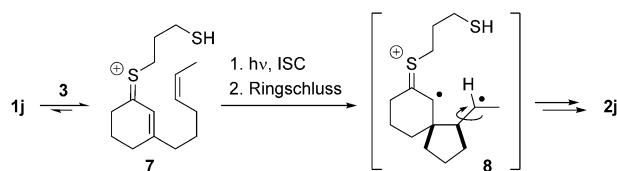
Schema 2. Reduktive (**2b** \rightarrow **4**) und oxidative (**2a** \rightarrow **5**) Entfernung der Dithianeinheit in den Produkten **2** der [2+2]-Photocycloaddition.

beute erhalten. Die Abspaltung lässt sich auch ohne Isolierung der Dithiane nutzen, um die entsprechenden Ketone zu erzeugen. Im Falle des Substrats **1j** etwa war die Abtrennung des Produkts **2j** von Verunreinigungen nicht möglich. Daher wurde die Dithiangruppe oxidativ entfernt, und das reine Produkt **6** wurde als Gemisch der beiden Diastereomere *cis*-**6** und *trans*-**6** erhalten (Schema 3).



Schema 3. Kombination der [2+2]-Photocycloaddition mit einer oxidativen Spaltung der Dithiangruppe, um direkt von Substrat **1j** zu den Ketonen **6** zu gelangen.

Die [2+2]-Photocycloaddition des (*Z*)-konfigurierten Substrats **1j** verläuft stereospezifisch. Das Verhältnis der beiden diastereomeren Cyclobutane betrug nach GC-Analyse bereits vor Abspaltung der Dithiangruppe 67:33. Dieser Befund deutet darauf hin, dass die Reaktion über ein Triplett-1,4-Diradikal **8** verläuft,^[20] in dem eine freie Rotation um die markierte Einfachbindung möglich ist (Schema 4). Für den Fall des Substrats **1j** erfolgt die Anregung somit über das Thioniumion **7**, wobei es nach Intersystem-Crossing (ISC) zum Ringschluss kommt. Die starke Absorption des Thio-



Scheme 4. Vermuteter mechanistischer Verlauf der Brønsted-Säure-katalysierten [2+2]-Photocycloaddition, beispielhaft für das Substrat **1j** gezeigt.

niumions (Abbildung 1) deutet darauf hin, dass durch dessen Anregung ein $\pi\pi^*$ -Singulettzustand (S_1) besetzt wird.^[21]

Die Konfiguration der C=S-Doppelbindung in **7** ist nicht geklärt, aber die Sensibilität der Reaktion gegenüber sterischer Hinderung am terminalen Ende der olefinischen Doppelbindung spricht für die gezeigte (*Z*)-Konfiguration. Auch in den Reaktionsprodukten (vgl. Abbildung 2) weist die Dithiangruppe auf den Cyclobutanring zu, was zeigt, dass die Kohlenstoffkette am Schwefel eine Präferenz für diese Anordnung hat.

Zusammenfassend ist es uns erstmals gelungen, [2+2]-Photocycloadditionen von Derivaten cyclischer Enone mit sichtbarem Licht durchzuführen. Die erhaltenen Dithiane **2** eröffnen weitere Möglichkeiten für eine chemische Funktionalisierung. Das wichtigste Ergebnis dieser Studie aber scheint zu sein, dass katalytische Mengen einer Brønsted-Säure ausreichen, um einen photochemisch nicht gangbaren Reaktionspfad zugänglich zu machen. Wir sind überzeugt, dass mit dieser Strategie einer katalytischen Chromophoraktivierung auch weitere Umsetzungen mit sichtbarem Licht durchführbar sein werden, die bislang nur bei UV-Bestrahlung möglich waren. Überdies eröffnet die Verwendung von chiralen 1,3-Dithianen^[22] oder von chiralen Brønsted-Säuren^[23] unter Umständen eine enantioselektive Reaktionsführung, die in dieser Weise für die klassische [2+2]-Photocycloaddition von Enonen nicht möglich ist.

Danksagung

Diese Arbeiten wurden durch den European Research Council im Rahmen des Horizon 2020 Rahmenprogramms (grant agreement No 665951 – ELICOS) unterstützt. Wir danken Dr. Andreas Bauer und M.Sc. Philipp Altmann für ihre Hilfe bei Messungen der Fluoreszenzspektren.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: Brønsted-Säuren · Cycloaddition · Diastereoselektivität · Enone · Homogene Katalyse · Photochemie

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 4337–4341
Angew. Chem. **2017**, *129*, 4401–4405

- [1] Übersichten: a) M. T. Crimmins, T. L. Reinhold, *Org. React.* **1993**, *44*, 297–588; b) J. Mattay, R. Conrads, R. Hoffmann in *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)* 4. Aufl., Band E 21c (Hrsg.: G. Helmchen, R. W. Hoffmann, J. Mulzer, E. Schaumann), Thieme, Stuttgart **1995**, S. 3085–3132; c) P. Margaretha in *Molecular and Supramolecular Photochemistry, Vol. 12* (Hrsg.: A. G. Griesbeck, J. Mattay), Dekker, New York, **2005**, S. 211–237; d) J. P. Hehn, C. Müller, T. Bach in *Handbook of Synthetic Photochemistry* (Hrsg.: A. Albini, M. Fagnoni), Wiley-VCH, Weinheim, **2009**, S. 171–215; e) S. Poplata, A. Tröster, Y. Q. Zou, T. Bach, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 9748–9815.
- [2] Übersicht: J. C. Namyslo, D. E. Kaufmann, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1485–1537.
- [3] Zu Anwendungen in der Totalsynthese, siehe: a) J. Iriondo-Alberdi, M. F. Greaney, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 4801–4815; b) N. Hoffmann, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 1052–1103; c) T. Bach, J. P. Hehn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1000–1045; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1032–1077; d) M. D. Kärkäs, J. A. Porco, Jr., C. R. J. Stephenson, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 9683–9747.
- [4] Ausgewählte Literaturstellen zur Photophysik von α,β -ungesättigten Cycloalkenonen: a) G. Marsh, D. R. Kearns, K. Schaffner, *Helv. Chim. Acta* **1968**, *51*, 1890–1899; b) R. Bonneau, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3816–3822; c) O. Schalk, M. S. Schuurman, G. Wu, P. Lang, M. Mücke, R. Feifel, A. Stolow, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 2279–2287; d) J. Cao, Z.-Z. Xie, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 6931–6945.
- [5] a) R. Brimiouille, T. Bach, *Science* **2013**, *342*, 840–843; b) R. Brimiouille, T. Bach, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 12921–12924; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 13135–13138; c) R. Brimiouille, A. Bauer, T. Bach, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 5170–5176.
- [6] a) F. D. Lewis, D. K. Howard, J. D. Oxman, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3344–3345; b) S. C. Shim, E. I. Kim, K. T. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.* **1987**, *8*, 140–144; c) F. D. Lewis, S. V. Baranczyk, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8653–8661; d) H. Görner, T. Wolff, *Photochem. Photobiol.* **2008**, *84*, 1224–1230; e) H. Guo, E. Herdtweck, T. Bach, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7782–7785; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7948–7951; f) N. Vallavoju, S. Selvakumar, S. Jockusch, M. P. Sibi, J. Sivaguru, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5604–5608; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 5710–5714.
- [7] Übersicht: R. Brimiouille, D. Lenhart, M. M. Maturi, T. Bach, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 3872–3890; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 3944–3963.
- [8] Die für die energetische Absenkung des π^* -Orbitals verantwortliche Lewis-Säure-Koordination beeinflusst vermutlich in gleicher Weise auch den $\pi\pi^*$ -Triplettzustand: T. R. Blum, Z. D. Miller, D. M. Bates, I. A. Guzei, T. P. Yoon, *Science* **2016**, *354*, 1391–1395.
- [9] Frühe Hinweise auf eine langwellige Absorption von Thioniumionen finden sich in: a) B. Föhlich, E. Haug, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 2324–2337; b) J. Fabian, H. Hartmann, *Tetrahedron* **1973**, *29*, 2597–2608; c) L. Carlsen, A. Holm, *Acta Chem. Scand. B* **1976**, *30*, 277–279; d) M. Ali, D. P. N. Satchell, V. T. Le, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 917–922.
- [10] Die 1,3-Dithiane wurde aus den entsprechenden Cycloalk-2-enonen mit 1,3-Propandithiol und $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ in Methanol hergestellt: E. J. Corey, A. X. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 710–714. Weitere Details finden sich in den Hintergrundinformationen.
- [11] Die Emissionsspektren der verwendeten LEDs finden sich in den Hintergrundinformationen.
- [12] Das zu **1a** analoge 1,3-Dithiolan benötigt nach UV/Vis-Analyse für eine merkliche langwellige Absorption eine sehr viel höhere Säuremenge (siehe Hintergrundinformationen). Unter den katalytischen Reaktionsbedingungen ist anscheinend die Konzen-

- tration des Thioniumions zu gering, als dass eine [2+2]-Photocycloaddition stattfinden könnte.
- [13] Zum Aufbau der Apparatur, siehe: a) D. Rackl, V. Kais, P. Kreitmeier, O. Reiser, *Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, *10*, 2157–2165; b) D. Lenhart, A. Pöthig, T. Bach, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 6519–6523.
- [14] Diese Beobachtung wurde durch UV/Vis-Spektren untermauert. Das von **1e** abgeleitete Thioniumion besitzt das Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{abs}} = 337$ nm.
- [15] a) R. W. Hoffmann, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1841–1860; b) T. Bach, K. Jödicke, K. Kather, R. Fröhlich, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2437–2445.
- [16] Übersichten: a) D. Seebach, *Synthesis* **1969**, 17–36; b) M. Yus, C. Najera, F. Foubelo, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 6147–6212; c) A. B. Smith III, C. M. Adams, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 365–377; d) M. Nakata in *Science of Synthesis: Houben-Weyl Methods of Molecular Transformations*, Band 30 (Hrsg.: J. Otera), Thieme, Stuttgart, **2007**, S. 351–434.
- [17] a) J. Bougault, E. Cattelain, P. Chabrier, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1939**, 657–659; b) H. Hauptmann, W. F. Walter, *Chem. Rev.* **1962**, *62*, 347–404; c) D. M. Tal, E. Keinaen, Y. Mazur, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 4327–4330.
- [18] Naturstoffe mit einem Tricyclo[5.4.0.0^{1,5}]undecan-Gerüst sind bekannt: a) J. Leimner, H. Marschall, N. Meier, P. Weyerstahl, *Chem. Lett.* **1984**, *13*, 1769–1772; b) C. Zdero, F. Bohlmann, H. M. Niemeyer, *Phytochemistry* **1991**, *30*, 3683–3691; c) M.-L. Zhang, M. Dong, C.-H. Huo, L.-G. Li, F. Sauriol, Q.-W. Shi, Y.-C. Gu, H. Makabe, H. Kiyota, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 5414–5417; d) M. Dou, L. Di, L.-L. Zhou, Y.-M. Yan, X.-L. Wang, F.-J. Zhou, Z.-L. Yang, R.-T. Li, F.-F. Hou, Y.-X. Cheng, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 6064–6067.
- [19] G. Stork, K. Zhao, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 287–290.
- [20] a) D. Becker, M. Nagler, S. Hirsh, J. Ramun, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 371–373; b) D. Becker, M. Nagler, Y. Sahali, N. Haddad, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4537–4543; c) D. I. Schuster, G. Lem, N. A. Kaprinidis, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 3–22; d) D. I. Schuster in *CRC Handbook of Photochemistry and Photobiology*, 2nd ed. (Hrsg.: W. M. Horspool, F. Lenci), CRC, Boca Raton, **2004**, S. 72/1–72/24; e) M. M. Maturi, M. Wenninger, R. Alonso, A. Bauer, A. Pöthig, E. Riedle, T. Bach, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 7461–7472.
- [21] Vorläufige spektroskopische Studien haben ergeben, dass die angeregten Thioniumionen nur eine sehr schwache Fluoreszenz aufweisen ($\phi_{\text{fl}} < 0.01$).
- [22] Beispiele zu Brønsted-Säure-katalysierten Diels-Alder-Reaktionen unter Verwendung chiraler cyclischer *O,O*-Acetale: a) A. Alexakis, P. Mangeney, *Tetrahedron: Asymmetry* **1990**, *1*, 477–511; b) T. Sammakia, M. A. Berliner, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6890–6891; c) P. Kumareswaran, P. S. Vankar, M. V. R. Reddy, S. V. Pitre, R. Roy, Y. D. Vankar, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 1099–1110.
- [23] Neuere Übersichten: a) M. Mahlau, B. List, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 518–533; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 540–556; b) D. Parmar, E. Sugiono, S. Raja, M. Rueping, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 9047–9153; c) T. Akiyama, K. Mori, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 9277–9366; d) M. R. Monaco, G. Pupo, B. List, *Synlett* **2016**, 1027–1040.

Eingegangen am 24. Januar 2017,
veränderte Fassung am 9. Februar 2017
endgültige Fassung veröffentlicht am 20. März 2017