

- (a), R = R¹ = CH₃; X = OH
(b), R = R¹ = CH₃; X = NH-C₆H₁₁
(c), R = C₆H₅; R¹ = CH₃; X = NH-C₆H₁₁
(d), R = CH₃; R¹ = C₆H₅; X = NH-C₆H₁₁

Verb.	Fp (°C)	UV (nm) (ε) [a]	IR (cm ⁻¹) [b]	NMR (τ) [c]
(2b)	85	240 (24500)	3240, 1640	8.23 8.19
(3b)	100.5–101.5	240 (25300)	3280, 1640, 960	8.26 (ψ s)
(2c)	120–122	279 (23000)	3320, 1640	7.82
(2d)	100–100.5	255 (17000)	3320, 1640	7.89
(3c)	137–138	279 (27000)	3320, 1640, 960	7.87

[a] In Äther. [b] In KBr; alle Banden sehr intensiv. [c] Singulett allylischer Methylprotonen; HA 100; in CDCl₃; ψ s = Pseudosingulett.

Bande bei 960 cm⁻¹ verlangt die Z-Konfiguration^[5] der 3,4-Doppelbindung^[6]; das durch Isomerisierung mit Jod aus (2b) zugängliche Konfigurations-Isomere (3b) weist dagegen die CH-Kippeschwingung auf, die für eine zweifach substituierte Äthylenbindung mit E-Konfiguration^[5] charakteristisch ist.

Die Zusammensetzung des aus rac. 6-Methyl-6-phenylcyclohexa-2,4-dienon (1b)^[3] zugänglichen Photoprodukts hängt von der Wellenlänge des Erregerlichts ab. In Gegenwart von Cyclohexylamin bewirkt 313-nm-Licht keine einheitliche Umwandlung (eine Kurvenschar, die zwei linear unabhängige Teilreaktionen umfaßt, schneidet den Koordinatenursprung eines Extinktionsdifferenzen-Diagramms^[4]), wobei (2d) neben Spuren von (2c) und (3c) entsteht. Wie die Untersuchung der getrennt eingesetzten Amide (2c), (2d) und (3c) zeigt, photoisomerisieren (2c) und (3c) unter den Bestrahlungsbedingungen praktisch vollständig zu (2d).

Unter sonst gleichen Bedingungen überführt 365-nm-Licht (1b) in ein Gemisch der 3Z,5Z- und 3Z,5E-Isomeren (2d) bzw. (2c). Laut Extinktionsdifferenzen-Diagramm ist diese Umsetzung einheitlich. (2c) und (2d) lassen sich weder durch direkte Einstrahlung von 365-nm-Licht noch durch Sensibilisierung über elektronenenergetisch angeregtes (1b) isomerisieren^[8]. Konstitution und Konfiguration von (2c), (2d) und (3c) folgen aus den spektroskopischen Eigenschaften der Isomeren und gehen eindeutig aus dem übersichtlichen Zusammenhang mit deren synthetischen Vor- und Folgeprodukten hervor^[9].

Eingegangen am 9. Januar 1970 [Z 146a]

[*] Prof. Dr. G. Quinkert, Dr. M. Hintzmann, P. Michaelis und P. Jürges
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
33 Braunschweig, Schleinitzstraße

[1] Diese Arbeit wurde von der Farbwerke Hoechst AG, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[2] D. H. R. Barton u. G. Quinkert, J. chem. Soc. (London) 1960, 1.

[3] K. Alder, F. H. Flock u. H. Lessenich, Chem. Ber. 90, 1709 (1957).

[4] H. Mauser, Z. Naturforsch. 23b, 1025 (1968).

[5] Zur eindeutigen Notation der Stereoisomerie in bezug auf eine Doppelbindung s. J. E. Blackwood, C. L. Gladys, K. L. Loening, A. E. Petrarca u. J. E. Rush, J. Amer. chem. Soc. 90, 509 (1968).

[6] Wegen der hohen Absorptionsintensität war ursprünglich [2] die E-Konfiguration dieser Doppelbindung angenommen worden. Ein Vergleich der UV-Daten der Konfigurations-Isomeren-

paare (2b)/(3b) und (2c)/(3c) zeigt die Unzulänglichkeit dieses Kriteriums; s. [7].

[7] P. M. Collins u. H. Hart, J. chem. Soc. (London) C 1967, 1197.

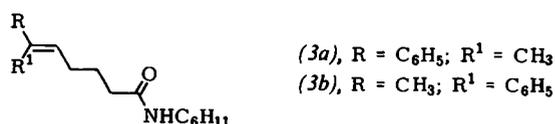
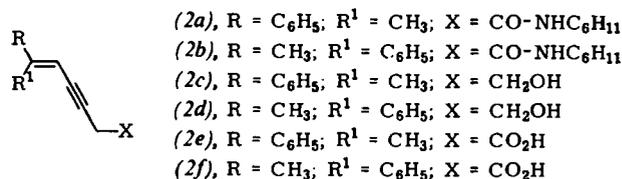
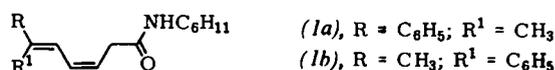
[8] Daß keine sensibilisierte Photo-Isomerisierung vorliegt, wurde durch Bestrahlen eines Gemisches aus dem jeweiligen Amid und (1b) in Äthanol mit 365-nm-Licht sichergestellt.

[9] G. Quinkert, M. Hintzmann, P. Michaelis, P. Jürges u. U. Krüger, Angew. Chem. 82, 220 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, Heft 3 (1970).

Synthese und Konfigurationsbestimmung der 3Z,5E-, 3Z,5Z- und 3E,5E-konfigurierten N-Cyclohexyl-6-phenylhepta-3,5-diensäureamide^[1]

Von Gerhard Quinkert, Manfred Hintzmann, Peter Michaelis, Peter Jürges und Uwe Krüger^[*]

Unter Bedingungen, die eine nachträgliche Isomerisierung primär entstehender Säureamide ausschließen, bewirkt die in Gegenwart von Cyclohexylamin vorgenommene Bestrahlung des achiralen 6,6-Dimethylcyclohexa-2,4-dienons^[2] mit Licht der Wellenlänge 365 nm die Bildung des N-Cyclohexyl-6-methylhepta-3,5-diensäureamids, während unter den gleichen Bedingungen das chirale (rac.) 6-Methyl-6-phenylcyclohexa-2,4-dienon in die 3Z,5E- und 3Z,5Z-konfigurierten N-Cyclohexyl-6-phenylhepta-3,5-diensäureamide (1a) und (1b) umgewandelt wird^[2]. Mit der erfolgreichen Überführung der Enine (2a) und (2b) durch partielle Hydrierung am



Verb.	Fp. (°C)	UV (nm) (ε) [a]	IR (cm ⁻¹) [b]	NMR (τ) [c]
(2a)	101.5–102	274 (17000)	3425 ^s , 1670 ^s [d]	7.69 s
(2b)	110–111	269 (12900)	3330 ^s , 1647 ^s [d]	7.80 s
(2c)	49–50	275 (21900)	3560 ^s , 3420 ^s , 2200 ^w	7.70 d; J = 1.5 Hz
(2d)	ölig	271 (11500)	3640–3125 ^s , 2217 ^w [e]	7.88 s
(2e)	120–121	274 (20900)	3570–2740 ^s , 1724 ^s , 2220 ^w	7.70 s
(2f)	74–75	270 (11800)	3450–2780 ^s , 1718 ^s , 2227 ^w	7.84 s
(3a)	78–79	245 (12000)	3320 ^s , 1640 ^s [d]	7.98 s
(3b)	95–96	232 (6170)	3320 ^s , 1640 ^s [d]	7.98 s

[a] In Äther. [b] Wenn nicht anders vermerkt in CHCl₃; s = sehr intensiv, w = wenig intensiv. [c] Signale allylischer Methylprotonen; HA 100; in CDCl₃; s = Singulett, d = Dublett. [d] In KBr. [e] Als Film gemessen.

Lindlar-Katalysator in Methanol in (1a) bzw. (1b) verschiebt sich das Problem der Ermittlung der Konstitution und Konfiguration von den Dien- zu den Eninen. Das Isomerenpaar (2a)/(2b) ist durch Synthese leicht zugänglich (s. u.), und seine Komponenten lassen sich durch den *Nuclear-Overhauser-Effekt*^[3] sicher zuordnen.

zusätzliche Einstrahlung	Rel. Intensität [a] von Vinyl-H	
	bei (2a)	bei (2b)
ohne	19.0 (m)	18.0 (m)
in CH ₃ bei (2a)	18.5 (t)	—
in CH ₃ bei (2b)	—	22.5 (t)

[a] Bezogen auf Phenyl-H = 100; m = Multipllett; t = Triplet.

Das 3Z,5E-Konfigurations-Isomere (1a) sowie das daraus und aus (1b) durch Isomerisierung mit Jod zugängliche 3E,5E-Konfigurations-Isomere gehen bei der selektiven katalytischen Hydrierung (Pt in Eisessig) in (3a) über; unter den gleichen Bedingungen entsteht aus dem 3Z,5Z-Konfigurations-Isomeren (1b) das Styrol-Derivat (3b).

(2a) und (2b) wurden in konventioneller Weise dargestellt: 2-Phenyl-4-pentin-2-ol^[4] ergibt bei der POCl₃/Pyridin-Dehydratisierung ein Gemisch der konfigurations-isomeren 4-Phenyl-3-penten-1-ine; durch Umsetzung ihrer Li-Verbindungen mit Äthylenoxid entsteht neben (2d) hauptsächlich (2c), die chromatographisch voneinander getrennt werden. Oxidation mit dem Jones-Reagens^[5] wandelt (2c) bzw. (2d) in (2e) bzw. (2f) um. Durch Einwirkung von Dicyclohexylcarbodiimid und Cyclohexylamin entstehen aus (2e) bzw. (2f) die Amide (2a) bzw. (2b). Der Übergang von der 5E- in die 5Z-Reihe ist sowohl von (2c) als auch von (2a) aus möglich; beide Verbindungen photoisomerisieren bei direkter Bestrahlung mit Licht des Wellenlängenbereichs > 300 nm (im photostationären Zustand herrschen die 5Z-konfigurierten Isomeren vor).

Eingegangen am 9. Januar 1970 [Z 146b]

[*] Prof. Dr. G. Quinkert, Dr. M. Hintzmann, P. Michaelis und P. Jürges
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
33 Braunschweig, Schleinitzstraße

Dr. U. Krüger
Gesellschaft für Molekularbiologische Forschung mbH
3301 Stöckheim

[1] Diese Arbeit wurde von der Farbwerke Hoechst AG, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[2] G. Quinkert, M. Hintzmann, P. Michaelis u. P. Jürges, *Angew. Chem.* 82, 219 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, Heft 3 (1970).

[3] F. A. L. Anet u. A. J. R. Bourn, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 5250 (1965).

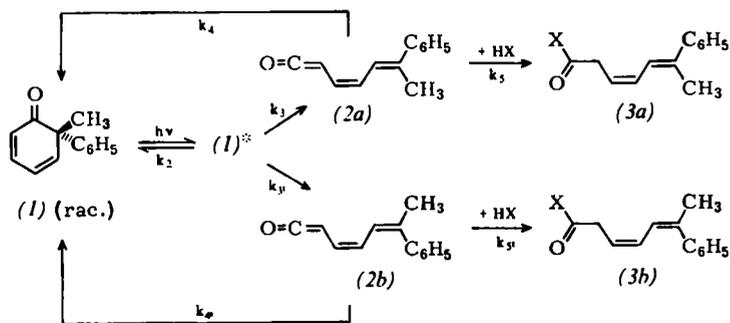
[4] P. Läger, M. Prost u. R. Charlier, *Helv. chim. Acta* 42, 2379 (1959).

[5] K. Bowden, I. M. Heilbron, E. R. H. Jones u. B. C. L. Weedon, *J. chem. Soc. (London)* 1946, 39.

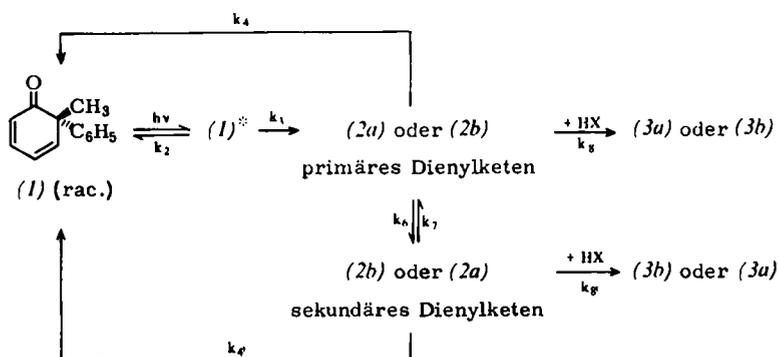
Tieftemperatur-spektroskopischer Nachweis zweier konfigurations-isomerer Dienylketene aus 6-Methyl-6-phenylcyclohexa-2,4-dienon^[1]

Von Gerhard Quinkert, Bernd Bronstert, Peter Michaelis und Uwe Krüger^[*]

Stereochemische Aussagen über die ursprünglich intuitiv postulierte^[2] lichtinduzierte *cyclo/seco*-Isomerisierung *rac.* Cyclohexa-2,4-dienone mit einem Chiralitätszentrum an C-6 zu den Dienylketenen basieren bislang auf der Anzahl^[3] und Konfiguration^[4] der als Folgeprodukte geltenden Derivate 6,6-disubstituierter Hexa-3,5-diensäuren. Mit der *Tieftemperatur-Technik*^[5] lassen sich die bei Raumtemperatur kinetisch instabilen *seco*-Isomeren UV-^[5,6] und IR-spektroskopisch^[5-7] unmittelbar nachweisen. Wie wir fanden, wird 6-Methyl-6-phenylcyclohexa-2,4-dienon (1) durch Einstrahlung von Licht der Wellenlänge 365 nm in Gegenwart von Cyclohexylamin in zwei konfigurationsisomere *N*-Cyclohexyl-6-phenylhepta-3,5-diensäureamide^[8] mit 3Z,5E- bzw. 3Z,5Z-Konfiguration, (3a) bzw. (3b), im Verhältnis 1 : 1.8 übergeführt. Damit erhebt sich die Frage, ob primär zwei konfigurations-isomere Dienylketene entstehen, die durch Addition des anwesenden protonischen Nucleophils in die isolierten Säurederivate übergehen.



Schema 1



Schema 2