

Lindlar-Katalysator in Methanol in (1a) bzw. (1b) verschiebt sich das Problem der Ermittlung der Konstitution und Konfiguration von den Dienenen 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 = Multiplett; 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).

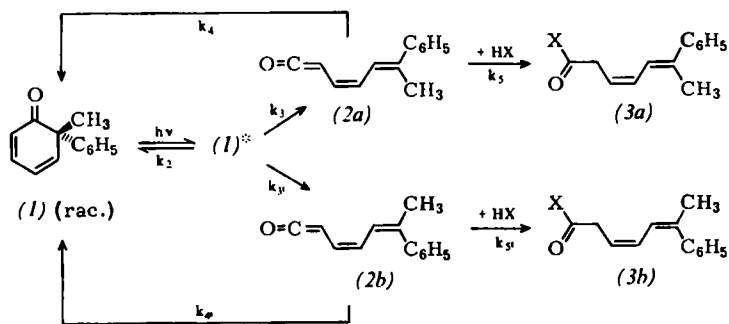
[4] P. Läger, M. Prost u. R. Charlier, Helv. chim. Acta 42, 2379 (1959).

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

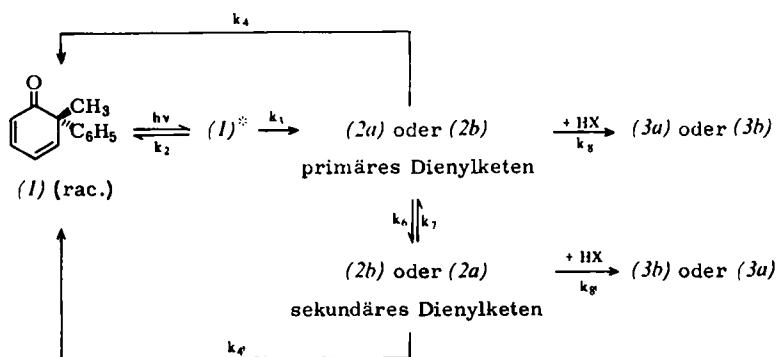
Tieftemperatur-spektroskopischer Nachweis zweier Konfigurations-isomerer Dienylketene aus 6-Methyl-6-phenylcyclohexa-2,4-dienon^[1]

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

Wie bereits in einem anderen Fall berichtet [5a], läßt sich aus dem UV-Spektrum einer bei -185°C mit 365-nm-Licht (Abb. 1) bestrahlten Lösung von (1) in Methylcyclohexan/Isopentan (1 : 4) die Bildung eines Photoprodukts erkennen, das bei Temperaturerhöhung in einer Dunkelreaktion (1) zurückliefert $[t_{1/2} = 48$ (-8.5), 95 (-15.4), 135 (-18.8) und 345 min (-26.3°C)]. Vor und nach der Belichtung bei -155°C in Paraffin aufgenommene IR-Spektren (Abb. 2) belegen die

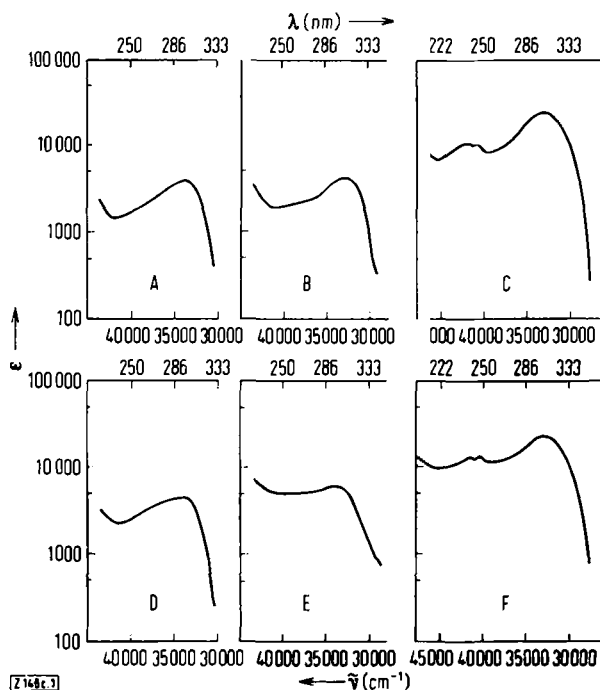


Abb. 1. UV-Spektren nach verschiedenen Phasen der cyclo/seco-Isomerisierung. A: (1) in Methylcyclohexan/Isopentan (1 : 4) bei Raumtemperatur; B: bei -185°C ; C: nach vollständiger Umsetzung mit 365-nm-Licht; D: nach Erwärmen auf Raumtemperatur; E: bei -185°C ; F: nach erneuter Bestrahlung mit 365-nm-Licht (zu 94% Rückbildung des Photoprodukts).

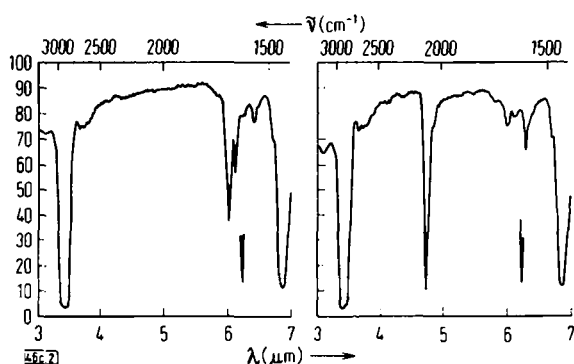


Abb. 2. Teil der IR-Spektren vor (links) und nach (rechts) der Bestrahlung von (1) in Paraffin bei -155°C mit 365-nm-Licht.

NMR-Spektren des Photoprodukts.

Protonenart Bedingung	Keten-H [a] τ ; J (Hz)	Methyl-H τ
HA 100; CDCl_3	5.56 (d/J = 10.8), 5.59 (d/J = 10.8)	7.85
HA 100; $\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{D}_6$ (3 : 1)	5.83 (d/J = 10.1), 5.85 (d/J = 10.1)	7.90 u. 7.93
A 60; CDCl_3	5.45 (d/J = 11), 5.42 (d/J = 11)	7.76

[a] Typisch für eine Reihe untersuchter Dienyl-aldoketene, abwesend bei Dienyl-ketoketenen. J des aus 6,6-Dimethylcyclohexa-2,4-dienon erhältlichen Dienylketens beträgt 10.8 Hz.

ketenische Natur des Photoprodukts und damit die angenommene [2] Ringöffnung. Die bei -70°C unter verschiedenen Bedingungen gewonnenen NMR-Spektren [9] des Photoprodukts (Tabelle) zeigen, daß in diesem Fall zwei Ketene (2a) und (2b) nebeneinander vorliegen. Rasche Temperaturerhöhung führt vollständig zu (1) zurück, Zugabe von Cyclohexylamin (HX) bewirkt die Bildung von (3a) und (3b). Die angeführten qualitativen Befunde sind sowohl mit Reaktionsschema 1 als auch mit Reaktionsschema 2 vereinbar.

Eingegangen am 9. Januar 1970 [Z 146c]

[*] Prof. Dr. G. Quinkert, B. Bronstert und P. Michaelis
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] D. H. R. Barton u. G. Quinkert, J. chem. Soc. (London) 1960, 1.

[3] J. E. Baldwin u. M. C. McDaniel, J. Amer. chem. Soc. 90, 6118 (1968).

[4] M. R. Morris u. A. J. Waring, Chem. Commun. 1969, 526.

[5] a) G. Quinkert, Photochem. and Photobiol. 7, 783 (1968); b) G. Quinkert, M. Finke, J. Palmowski u. W.-W. Wiersdorff, Molecular Photochem. 1, 453 (1969).

[6] J. D. Hobson, M. M. Al Holly u. J. R. Malpass, Chem. Commun. 1968, 764.

[7] O. L. Chapman u. J. D. Lassila, J. Amer. chem. Soc. 90, 2449 (1968); J. Griffiths u. H. Hart, ibid. 90, 3297 (1968).

[8] a) G. Quinkert, M. Hintzmann, P. Michaelis u. P. Jürges, Angew. Chem. 82, 219 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, Heft 3 (1970); b) G. Quinkert, M. Hintzmann, P. Michaelis, P. Jürges u. U. Krüger, Angew. Chem. 82, 220 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, Heft 3 (1970).

[9] Über NMR-Spektren von Aldoketenen bei -80°C berichten kürzlich O. L. Chapman, M. Kane, J. D. Lassila, R. L. Loesch u. H. E. Wright, J. Amer. chem. Soc. 91, 6856 (1969).

Die beiden konfigurations-isomeren Dienylketene als primäre Photoprodukte aus n,π^* -angeregtem 6-Methyl-6-phenylcyclohexa-2,4-dienon [1]

Von Heinz H. Perkampus, Günter Prescher, Bernd Bronstert und Gerhard Quinkert [1*]

Die lichtinduzierte Reaktion von 6-Methyl-6-phenylcyclohexa-2,4-dienon (1) führt in Gegenwart von Cyclohexylamin (HX) zu den konfigurations-isomeren N-Cyclohexyl-6-phenylhepta-3,5-diensäureamiden (3a) und (3b). Tieftemperatur-spektroskopisch ließen sich zwei konfigurations-isomere Dienylketene (2a) und (2b) intermediär nachweisen. Die Reaktion könnte nach Schema 1 oder Schema 2 verlaufen [2].

Die Schemata 1 und 2 unterscheiden sich nach Art und/oder Anzahl linear unabhängiger Reaktionen voneinander. Extinktionsdifferenzen-Diagramme liefern in solchen Fällen bequem erhältliche Indizien zur Differenzierung [3]. Sie können sich im vorliegenden Beispiel auf den Gesamtprozeß der photochemischen Säurederivat-Bildung [4] oder auf die durch Temperatur-Erniedrigung begrenzt untersuchbare lichtinduzierte cyclo/seco-Isomerisierung [2] beziehen.

Für die durch Licht der Wellenlänge 365 nm bewirkte Ringöffnung von (1) in Äther/Isopentan/Äthanol (5 : 5 : 2) bei -185°C oder in Methylcyclohexan/Isopentan (1 : 4) bei -70°C erhält man lineare Extinktionsdifferenzen-Diagramme. Dieser Befund steht mit Schema 1 in Einklang, wogegen Schema 2 nur zutreffen kann, wenn die Konzentration entweder von primären oder sekundären Dienylketenen, in Übereinstimmung mit den Bedingungen der Bodenstein-Hypothese, sehr klein ist. Da aber bei -70°C NMR-spektrosko-