

Wie bereits in einem anderen Fall berichtet [5a], läßt sich aus dem UV-Spektrum einer bei  $-185^{\circ}\text{C}$  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 ( $-26.3^{\circ}\text{C}$ )]. Vor und nach der Belichtung bei  $-155^{\circ}\text{C}$  in Paraffin aufgenommene IR-Spektren (Abb. 2) belegen die

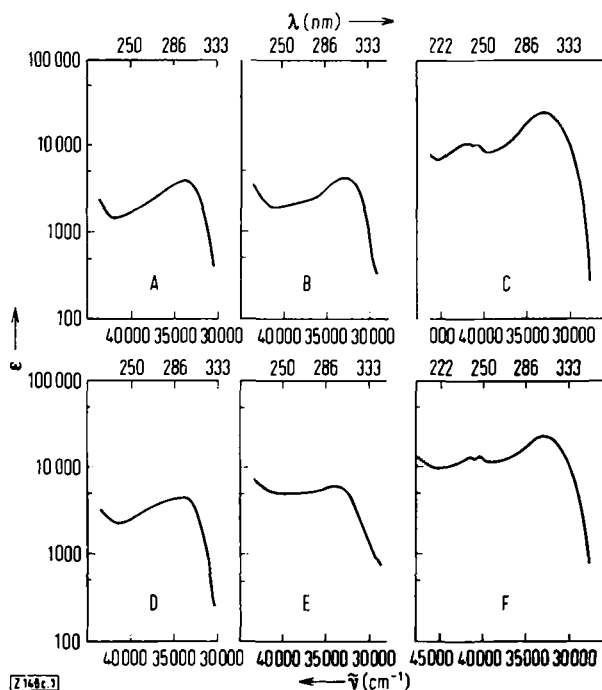


Abb. 1. UV-Spektren nach verschiedenen Phasen der cyclo/seco-Isomerisierung. A: (1) in Methylcyclohexan/Isopentan (1 : 4) bei Raumtemperatur; B: bei  $-185^{\circ}\text{C}$ ; C: nach vollständiger Umsetzung mit 365-nm-Licht; D: nach Erwärmen auf Raumtemperatur; E: bei  $-185^{\circ}\text{C}$ ; F: nach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

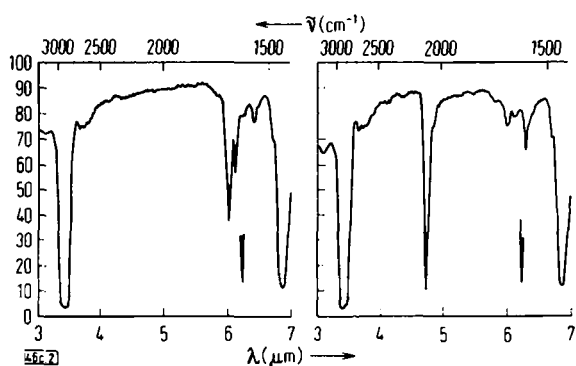


Abb. 2. Teil der IR-Spektren vor (links) und nach (rechts) der Bestrahlung von (1) in Paraffin bei  $-155^{\circ}\text{C}$  mit 365-nm-Licht.

#### NMR-Spektren des Photoprodukts.

Protonenart Bedingung	Keten-H [a] $\tau$ ; J (Hz)	Methyl-H $\tau$
HA 100; $\text{CDCl}_3$	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; $\text{CDCl}_3$	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  $-70^{\circ}\text{C}$  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  $-80^{\circ}\text{C}$  berichten kürzlich O. L. Chapman, M. Kane, J. D. Lassila, R. L. Loesch u. H. E. Wright, J. Amer. chem. Soc. 91, 6856 (1969).

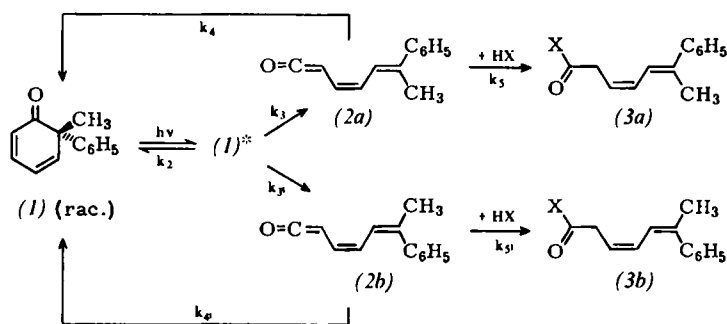
#### Die beiden konfigurations-isomeren Dienylketene als primäre Photoprodukte aus $n,\pi^*$ -angeregtem 6-Methyl-6-phenylcyclohexa-2,4-dienon [1]

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

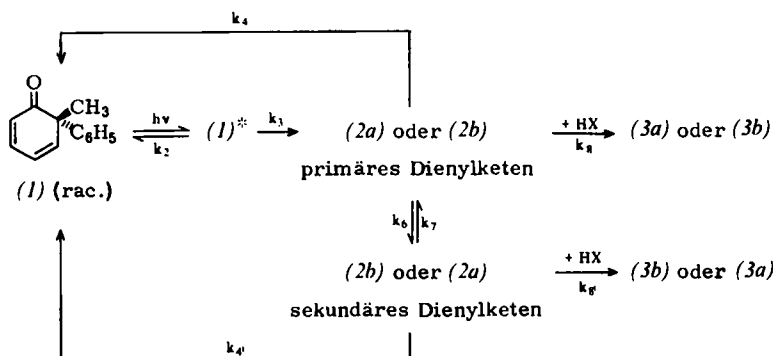
Die lichtinduzierte Reaktion von 6-Methyl-6-phenylcyclohexa-2,4-dienon (1) führt in Gegenwart von Cyclohexylamin (HX) zu den konfigurations-isomeren N-Cyclohexyl-6-phenylhepta-3,5-diensäureamiden (3a) und (3b). Tieftemperatur-spektroskopisch ließen sich zwei konfigurations-isomere Dienylketene (2a) und (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  $-185^{\circ}\text{C}$  oder in Methylcyclohexan/Isopentan (1 : 4) bei  $-70^{\circ}\text{C}$  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  $-70^{\circ}\text{C}$  NMR-spektrosko-



Schema 1



Schema 2

pisch zwei Ketene in vergleichbaren Konzentrationen nachgewiesen wurden<sup>[2]</sup>, scheidet Schema 2 aus. Licht der Wellenlänge 365 nm überführt (1) bei Raumtemperatur wie bei -70 °C in Gegenwart protonischer Nucleophile in die Derivate der beiden 6-Phenylhepta-3,5-diensäuren mit 3Z,5E- sowie 3Z,5Z-Konfiguration, (3a) und (3b), unter Bedingungen also, unter denen sich die Produkte als kinetisch stabil erweisen<sup>[4]</sup>.

Die unter diesen Bedingungen in Äther/Isopentan (1 : 1) vorgenommene photochemische Säurederivat-Bildung ist ebenfalls durch lineare Extinktionsdifferenzen-Diagramme charakterisiert<sup>[4]</sup>. Im Bereich einer Nucleophil-Konzentration von etwa 0.1 mol/l ist die Geradensteigung im Falle von Äthanol von der jeweiligen Konzentration abhängig, im Falle des stärker nucleophilen Cyclohexylamins dagegen konzentrations-invariant. Diese Befunde sind nach der für Schema 1 gültigen Beziehung<sup>[5]</sup>

$$\frac{\Delta E_1}{\Delta E_2} = \frac{(\epsilon_{(3a)} - \epsilon_{(1)})_1 + b(\epsilon_{(3b)} - \epsilon_{(1)})_1}{(\epsilon_{(3a)} - \epsilon_{(1)})_2 + b(\epsilon_{(3b)} - \epsilon_{(1)})_1}$$

$$b = \frac{k_3}{k_3'} \cdot \frac{(1 + k_4/k_5 \cdot c(\text{HX}))}{(1 + k_5'/k_5 \cdot c(\text{HX}))}$$

für die Steigung der Geraden im Extinktionsdifferenzen-Diagramm bei den Wellenlängen 1 und 2 zu erwarten. Für Äthanol sind die Quotienten  $k_4/(k_5 \cdot c(\text{HX}))$  bzw.  $k_4/(k_5' \cdot c(\text{HX}))$  im verwendeten Konzentrationsbereich gegen 1 nicht vernachlässigbar; für Cyclohexylamin ist die Grenzbedingung,  $b = k_3/k_3'$ , bereits erreicht<sup>[6,7]</sup>.

Da die ketenischen Primärprodukte recyclieren und/oder Nucleophile addieren, ist auch die Quantenausbeute für das Verschwinden von (1) von der Stärke und Konzentration des protonischen Nucleophils abhängig. Unter Grenzbedingungen<sup>[5]</sup>, die vom Cyclohexylamin bereits bei viel geringerer Konzentration als vom Äthanol erreicht werden, gilt der gleiche, von der verwendeten Wellenlänge (365 und 313 nm<sup>[8]</sup>)

sowie vom Zusatz von Piperiden und der Anwesenheit von Sauerstoff unbeeinflusste numerische Wert für die Quantenausbeute ( $\phi = 0.55$ ). Diese Beobachtungen sind zwanglos mit einem  $n, \pi^*$ -angeregten Cyclohexadienon<sup>[9]</sup> mit Singulett-Charakter vereinbar, aus dem nebeneinander die beiden Dienylketene (2a) und (2b) entstehen.

Eingegangen am 9. Januar 1970 [Z 146d]

[\*] Prof. Dr. H. H. Perkampus und Dr. G. Prescher  
Institut für Physikalische Chemie der Universität  
4 Düsseldorf, Bonnerstraße

Prof. Dr. G. Quinkert und B. Bronstert  
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität  
33 Braunschweig, Schleinitzstraße

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

[2] G. Quinkert, B. Bronstert, P. Michaelis u. U. Krüger, Angew. Chem. 82, 221 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, Heft 3 (1970).

[3] H. Mauser, Z. Naturforsch. 23b, 1021 (1968).

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

[5] G. Prescher, Dissertation, Technische Universität Braunschweig 1970.

[6] b gilt und ist im Verlauf einer Additionsreaktion konstant; 1. unter Voraussetzung der Bodenstern-Hypothese für (1)\*, (2a) und (2b); 2. für  $c(\text{HX}) (\approx 0.1 \text{ mol/l}) \gg c(1) (\approx 10^{-4} \text{ mol/l})$ .

[7] Konzentrationsinvarianz bei genügend großem  $c(\text{HX})$  könnte für Schema 2 nur gelten, wenn  $k_5 c(\text{HX}) \gg k_6$ , d. h. bei Auftreten nur eines Additionsprodukts.

[8] 313-nm-Licht wandelt den Primäranteil von (3a) nachträglich in (3b) um. Die Quantenausbeute dieser Isomerisierung ist jedoch separat bestimmbar ( $\phi = 0.47$ ).

[9] Unabhängig davon, ob die Einstrahlung ins  $\pi, \pi^*$ - oder ins  $n, \pi^*$ -Absorptionsgebiet vorgenommen wird, stellt sich der energieärmere  $n, \pi^*$ -Zustand ein. Extreme äußere Bedingungen können die Reihenfolge der beiden Singulett-Zustände umkehren [s. J. Griffiths u. H. Hart, J. Amer. chem. Soc. 90, 5296 (1968)].