

Tabelle 1. Un- und mono-methylierte *o*-Chinolacetate, deren π^*,π -Absorptionsmaxima in Alkohol Basiswert und Positionsinkremente (in nm) für höher-methylierte Derivate liefern.

Dienon	UV-Maximum gemessen
1a	298 nm
1b	304.5 nm
1c	299 nm
1d	305.5 nm
1e	307.5 nm

Tabelle 2. Mit den für *o*-Chinolacetate charakteristischen Kennwerten (Tabelle 1) berechnete und in alkoholischer Lösung gemessene π^*,π -Absorptionsmaxima (in nm).

Dienon	UV-Maximum berechnet	UV-Maximum gemessen
1f	305	306
1g	311	311
1h	313	313
1i	306	307
1j	308	308
1k	314	317
1l	312	313
1m	314	314
1n	320	320
1o	315	315
1p	321	321

Die Zuordnung wird durch eine analoge Korrelation der ^{13}C -NMR-Verschiebungen mit der Zahl und Position weiterer Methylgruppen an den ungesättigten Ringzentren gestützt^[6]. Tabelle 3 enthält die Basiswerte und Inkremente für sämtliche Ring-C-Atome. Tabelle 4 zeigt anhand einer Auswahl, welche die problematischen Fälle (1f) und (1h) sowie (1l) und (1n) einschließt, wie zuverlässig die Identifizierung für die einzelnen Verbindungen aus Familie (1) ist.

Tabelle 3. Basiswerte und Positionsinkremente zur Berechnung der ^{13}C -NMR-Verschiebungen für die methylsubstituierten 6-Acetoxy-6-methyl-2,4-cyclohexadienone (1f) bis (1p).

δ	Methyl-position	Verschiebung (ppm) der Ringkohlenstoffatome bei Methylsubstitution					
		C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
126.4	C-2	+0.5	+7.7	-3.8	+0.1	-2.8	-0.1
126.8	C-3	-0.9	-2.8	+2.0	+3.8	-1.2	-1.1
121.8	C-4	-0.3	-0.7	+4.1	+8.1	-6.1	-0.8
121.8	C-5	+1.1	-2.6	+1.2	-2.7	+0.1	+3.2

Tabelle 4. Mit den für *o*-Chinolacetate charakteristischen Kennwerten (Tabelle 3) berechnete und in CDCl_3 gemessene ^{13}C -NMR-Verschiebungen.

Dienon	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
1f	198.2 ber. 198.0	129.0 gem.	146.5 146.2	126.9 127.0	138.7 138.2	77.9 77.9
1g	198.8 ber. 198.7	133.5 133.1	140.9 141.0	130.0 129.9	133.8 133.9	78.2 78.3
1h	200.2 ber. 199.9	131.5 131.4	138.0 137.9	119.2 118.8	150.0 149.3	82.2 82.3
1j	198.6 ber. 198.6	121.0 121.5	153.8 153.5	122.9 123.1	151.6 151.3	81.2 81.2
1l	197.9 ber. 198.2	128.3 129.5	148.3 148.2	131.5 131.6	133.8 134.2	77.1 78.2
1n	199.9 ber. 199.9	130.8 130.4	144.5 143.8	125.0 124.3	141.6 141.8	81.4 81.9

Die Werte für (1f) und (1h) bzw. (1l) und (1n) unterscheiden sich deutlich genug, um eine sichere Identifizierung zu gewährleisten.

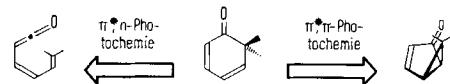
Eingegangen am 21. März 1979 [Z 248a]

- [1] J. Derkosc, K. Kaltenegger, Monatsh. Chem. 88, 778 (1957).
- [2] A. J. Waring, Adv. Alicyclic Chem. 1, 188 (1966); Oesterr. Chem. Ztg. 68, 232 (1967).
- [3] Ist Kohlenstoff der Koordinationszahl 4 in beiden Liganden an C-6 Zentralatom, kommen als Basiswert 301 und als Positionsinkremente 7, 0, 10 und 16 nm in Betracht.
- [4] Setzt man voraus, daß die Konstitution der phenolischen Edukte bekannt ist, gibt es für zwölf Mitglieder der durch den Graphen von Abb. 1 repräsentierten Familie überhaupt keinen Zweifel an ihrer Konstitution. Bei (1a), (1c), (1d), (1e), (1i), (1j), (1k), (1o) ist in den zugrundeliegenden Phenolen nur eine der beiden *o*-Positionen substituiert; der Acetoxyligand muß schon dort eintreten, wenn ein *o*-Chinolacetat entstehen soll. Bei (1b), (1g), (1m), (1p) weisen die zugrundeliegenden Phenole homotope Methylliganden an C-2 und C-6 auf; in welche der beiden *o*-Positionen der Acetoxyligand auch immer eintritt, es resultiert jedesmal dasselbe *o*-Chinolacetat.
- [5] 2,3,6-Trimethylphenol sowie 2,3,4,6-Tetramethylphenol sind jeweils mit einem Paar konstitutionsisomeren *o*-Chinolacetate verknüpft.
- [6] Es wurde bereits früher gezeigt, daß sich chemische Verschiebungen aus ^{13}C -NMR-Spektren eignen, um Zahl und Position der Methylliganden bei linear-konjuguierten Cyclohexadienonen zu bestimmen: R. Hollenstein, W. von Philipsborn, Helv. Chim. Acta 55, 2030 (1972).

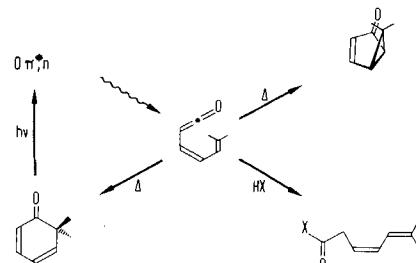
Zur Frage π^*,n - und π^*,π -selektiver Photochemie bei 2,4-Cyclohexadienonen^[**]

Von Gerhard Quinkert, Franz Cech, Erna Kleiner und Dieter Rehm^[†]

Elektroisomere^[2] unterscheiden sich grundsätzlich durch Struktur, Energieinhalt und Reaktionsverhalten voneinander. Linear-konjugierte Cyclohexadienone werden gern als Beispiele angeführt^[3]. Es ist gängige Lehrmeinung, daß elektroisomere 2,4-Cyclohexadienone hauptsächlich mit π^*,n -Charakter zu den konstitutionsisomeren Dienylketenen^[4] und elektroisomere 2,4-Cyclohexadienone hauptsächlich mit π^*,π -Charakter zu den konstitutionsisomeren Bicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-onen^[5] reagieren:



Die von Griffiths und Hart^[5a] postulierte und in unserem Laboratorium zunächst akzeptierte^[2,4b,6] π^*,π -Photochemie linear-konjugierter Cyclohexadienone hält den experimentellen Untersuchungen jedoch nicht stand. In Wirklichkeit sind auch die bicyclischen Ketone uneingeschränkt Produkte der π^*,n -Photochemie^[7]. Sie entstehen durch Bicyclisierung



[†] Prof. Dr. G. Quinkert, Dr. F. Cech, Dr. E. Kleiner, Prof. Dr. D. Rehm
Institut für Organische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

[**] 20. Zuschrift über lichtinduzierte Reaktionen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Hoechst AG unterstützt. — 19. Zuschrift: [1].

der dienylketenischen Transienten. Dieser Prozeß konkurriert prinzipiell mit der Recyclisierung^[8] und/oder mit der Addition protonischer Nucleophile^[4]:

Wie sich das Dienylketen in einem gegebenen Fall auf die drei Reaktionskanäle verteilt, hängt vom Reaktionsmedium und dem Substitutionsmuster^[9] ab. Tabelle 1 greift aus der Familie methylierter *o*-Chinolacetate^[1] Prototypen heraus,

Tabelle 1. Der nivellierende bzw. individualisierende Einfluß von Methanol bzw. TFE auf Photoreaktion und -produkt, aufgezeigt am Beispiel der Eduktprototypen (1a)–(1c) (die Formeln – hier anders als im Text nicht *kursiv* bezeichnet – stehen für Racemate und für die jeweils angegebene Ligandenorientierung an den einzelnen CC-Doppelbindungen oder Dreiringen).

Edukt	Methanol		Trifluorethan	
	Produkt	Reaktion	Produkt	Reaktion
1a	4a	A	4d	A
1b	4b	A	3b	B+R
1c	4c	A	1c	R

A : Adduktbildung
B : Bicyclisierung
R : Recyclisierung

a: R¹=R²=H, X=OCH₃
 b: R¹=CH₃, R²=H, X=OCH₃
 c: R¹=H, R²=CH₃, X=OCH₃
 d: R¹=R²=H, X=OCF₃

auf deren Photoprodukte Methanol einen nivellierenden, 2,2,2-Trifluorethanol (TFE) einen individualisierenden Effekt hat.

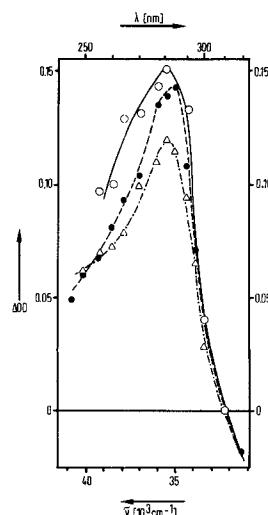


Abb. 1. Absorptionsdifferenzspektren der Blitzlichtphotolyse von (1b) bei Raumtemperatur in Cyclohexan (—, $5.15 \cdot 10^{-5}$ M), Methanol (----, $9.03 \cdot 10^{-6}$ M) und TFE (· · ·, $3.32 \cdot 10^{-5}$ M).

Am Beispiel von (1b) ist ersichtlich, daß der dienylketenische Transient (2b) in Cyclohexan, Methanol oder TFE blitzlichtspektroskopisch sicher nachgewiesen werden kann.

Den Transmissions/Zeit-Kurven von Abbildung 2 ist zu entnehmen, daß in TFE (2a) ausschließlich zum 1,2-Addukt (4d) reagiert, (2b) zum einen Teil zu (1b) recyclisiert, zum anderen Teil zu (3b) bicyclisiert und (2c) ausschließlich zu (1c) recycliert^[9].

o-Chinolacetaten steht nach wie vor ein chemischer Reaktionsweg offen, der auf der π^*,π -Hyperfläche beginnt. Es handelt sich um die zu Resorcinmonoacetaten führende lichtinduzierte Dienon/Phenol-Umlagerung^[4a]. So isomeric-

siert z. B. (1b) bei der direkten Bestrahlung in wasserfreiem Ether zu 3-Acetoxy-2,6-dimethylphenol. Diese Umlagerung geschieht auch beim Erwärmen von (1b) in Gegenwart des „Depotsensibilisators“ Tetramethyl-1,2-dioxetan oder durch Photosensibilisierung. Da Sensibilisatoren bis hinunter zu ei-

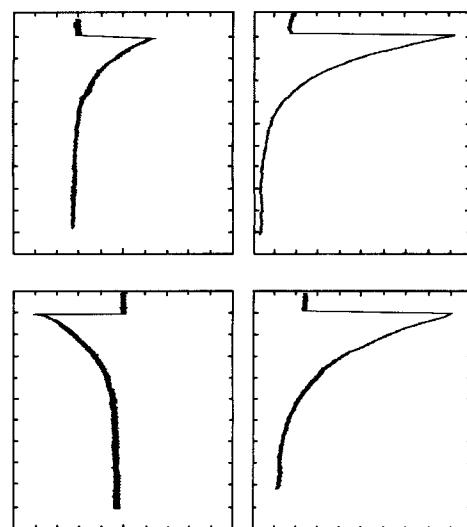


Abb. 2. Meßkurve der Blitzlichtphotolyse (ca. 300 J elektrische Energie pro Blitz) bei Raumtemperatur in TFE. – Oben links: (1a) [$1.04 \cdot 10^{-5}$ M, $\lambda = 280$ nm, $ZB = 2$ s/Skt., Sens./Skt. = 0.05 V, $V_0 = 1.00$ V] reagiert über (2a) vollständig zu (4d) [bei 280 nm absorbiert (4d) weniger als (1a), ohne daß bei 325 nm Recyclisierung [bei 325 nm absorbiert praktisch nur (1a)] festzustellen wäre. – Oben rechts: (1b) [$3.32 \cdot 10^{-5}$ M, $\lambda = 283$ nm, $ZB = 1$ s/Skt., Sens./Skt. = 0.10 V, $V_0 = 3.17$ V] reagiert über (2b) sowohl zu (3b) [bei 283 nm absorbiert (3b) weniger als (1b) als auch zu (1b) [bei 370 nm absorbiert praktisch nur noch (1b)]. – Unten links: Der aus (1c) [$1.37 \cdot 10^{-5}$ M, $\lambda = 250$ nm, $ZB = 50$ ms/Skt., Sens./Skt. = 0.05 V, $V_0 = 1.35$ V] gebildete Transient (2c) läßt weder Adduktbildung noch Bicyclisierung erkennen [bei 250 nm würden (3c) und das entsprechende Addukt stärker absorbieren als (1c)]. – Unten rechts: Der aus (1c) [$1.37 \cdot 10^{-5}$ M, $\lambda = 325$ nm, $ZB = 50$ ms/Skt., Sens./Skt. = 0.05 V, $V_0 = 2.53$ V] gebildete Transient (2c) recyclisiert vollständig zu (1c) [bei 325 nm absorbiert praktisch nur (1c)].

ner Triplettenergie von 42 kcal/mol wirksam sind, kommt nur das energetisch zutiefstliegende Triplett-Spinisomer des elektroisomeren 2,4-Cyclohexadienons mit π^*,π -Charakter in Betracht (vgl. Fußnote 27a in^[2]).

Eingegangen am 21. März 1979 [Z 248b]

- [1] G. Quinkert, G. Dürner, E. Kleiner, E. Haupt, D. Leibfritz, Angew. Chem. 91, 584 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, No. 7 (1979).
- [2] Vgl. G. Quinkert, Angew. Chem. 87, 851 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 790 (1975). Statt des unhandlichen Ausdrucks „Elektronenstruktur-Iso-mere“ verwenden wir die griffigere Bezeichnung „Elektroisomere“.
- [3] J. A. Barltrop, J. D. Coyle: Excited States in Organic Chemistry. Wiley, London 1975; D. O. Cowan, R. L. Drisko: Elements of Organic Photochemistry. Plenum Press, New York 1976; W. M. Horspool: Aspects of Organic Photochemistry. Academic Press, London 1976.
- [4] a) D. H. R. Barton, G. Quinkert, J. Chem. Soc. 1960, 1; b) G. Quinkert, Pure Appl. Chem. 33, 285 (1973).
- [5] a) J. Griffiths, H. Hart, J. Am. Chem. Soc. 90, 5296 (1968); b) H. Hart, Pure Appl. Chem. 33, 247 (1973).
- [6] G. Quinkert, B. Bronster, K. R. Schmieder, Angew. Chem. 84, 638 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 637 (1972); G. Quinkert, ibid. 84, 1157 (1972) bzw. 11, 1072 (1972).
- [7] Diese Ansicht wurde ursprünglich von Griffiths und Hart vertreten [J. Am. Chem. Soc. 90, 3297 (1968)], doch bald darauf um die nicht länger haltbare π^*,π -Route [5a] erweitert [5b].
- [8] G. Quinkert, H. Englert, F. Cech, A. Stegk, E. Haupt, D. Leibfritz, D. Rehm, Chem. Ber. 112, 310 (1979).
- [9] Unter Berücksichtigung der Rotamere des jeweiligen Transienten läßt sich dies konformationsanalytisch begründen: G. Quinkert et al., noch unveröffentlicht.