

# Photochemische und thermische Additionen von Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester an Thiophen und 2,5-Dimethylthiophen 1b)

Hans Jochen Kuhn und Klaus Gollnick <sup>1a)</sup>

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abteilung Strahlenchemie,  
D-4330 Mülheim a. d. Ruhr 1, Stiftstraße 34–36

Eingegangen am 5. Mai 1972

Die thermische Diensynthese von Acetylenedicarbonsäure-dimethylester, Diphenylacetylen und 2-Butin mit Thiophen oder 2,5-Dimethylthiophen führt zwischen 165 und 330° unter Eliminierung von Schwefel zu entsprechend substituierten Benzolderivaten. Sowohl die sensibilisierte als auch die unsensibilisierte Photoaddition von Acetylenedicarbonsäure-dimethylester an Thiophen oder 2,5-Dimethylthiophen liefern bei Raumtemperatur ebenfalls Phthalsäure-dimethylester bzw. dessen 3,6-Dimethyl-Homologes. Die sensibilisierte Photoaddition verläuft über Triplet-angeregte Thiophene und wird mechanistisch interpretiert als eine über biradikalische Zwischenstufen entweder unmittelbar unter Schwefeleliminierung zum Phthalester oder zunächst zum 1,4-Addukt führende formale Diels-Alder-Reaktion mit anschließender Schwefelabspaltung.

## Photochemical and Thermal Addition Reactions of Dimethyl Acetylenedicarboxylate with Thiophene and 2,5-Dimethylthiophene <sup>1b)</sup>

Thermal diene synthesis of dimethyl acetylenedicarboxylate, diphenylacetylene, and 2-butyne with thiophene or 2,5-dimethylthiophene at temperatures between 165 and 330° leads to substituted benzene derivatives with concomitant sulfur elimination. At room temperature the sensitized and non-sensitized photo-addition of dimethyl acetylenedicarboxylate to thiophene or 2,5-dimethylthiophene yield also dimethyl phthalate and the 3,6-dimethyl-substituted dimethyl phthalate, respectively. The sensitized photoreaction proceeds *via* triplet-excited thiophenes and is mechanistically interpreted as occurring *via* biradical intermediates that either undergo ring-closure directly to the phthalate under simultaneous sulfur elimination or lead to unstable 1,4-addition products with subsequent sulfur extrusion; in the latter case, the photo-addition would occur formally as a Diels-Alder reaction.

Photochemische Additionen von Acetylenverbindungen an homocyclische Aromaten <sup>2–10)</sup>, an Verbindungen mit isolierten Doppelbindungen <sup>11–18)</sup> und an die C=C-Doppelbindung

1) <sup>1a)</sup> Neue Adresse: Institut für Organische Chemie der Universität, D-8000 München 2, Karlstraße 23. – <sup>1b)</sup> Vorläufige Mitteil.: H. J. Kuhn und K. Gollnick, Tetrahedron Lett. **1972**, 1909.

2) E. Grovenstein und D. V. Rao, Tetrahedron Lett. **1961**, 148.

3) D. Bryce-Smith und J. E. Lodge, Proc. Chem. Soc. (London) **1961**, 333.

4) D. Bryce-Smith und J. E. Lodge, J. Chem. Soc. **1963**, 695.

5) P. J. Collin und W. H. F. Sasse, Tetrahedron Lett. **1968**, 1689.

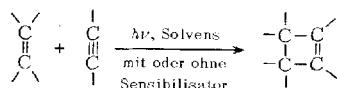
6) G. Sugowdz, P. J. Collin und W. H. F. Sasse, Tetrahedron Lett. **1969**, 3843.

7) E. Grovenstein, T. C. Campbell und T. Shihara, J. Org. Chem. **34**, 2418 (1969).

8) W. H. F. Sasse, Aust. J. Chem. **22**, 1257 (1969).

9) W. H. F. Sasse, P. J. Collin, D. B. Roberts und G. Sugowdz, Aust. J. Chem. **24**, 2151 (1971).

$\alpha,\beta$ -ungesättigter Carbonylverbindungen wie Cyclopentenone<sup>19-21)</sup>, Chromon<sup>22)</sup>, Flavone<sup>23)</sup> 2,6-Dimethyl-4-pyron<sup>24)</sup>, *p*-Chinone<sup>25-31)</sup>, Cyclohexendione<sup>32)</sup>, Cyclobuten-1,2-dicarbon-säureester<sup>33)</sup> sowie Maleinsäureanhydrid und seine Derivate<sup>34-38)</sup> werden seit etwa zehn Jahren intensiv untersucht. Primärprodukte dieser Reaktionen sind Cyclobutenderivate, die nach dem folgenden Schema entstehen, und zwar sowohl bei direkter Bestrahlung der Komponenten als auch in Gegenwart eines Photosensibilisators wie Benzophenon.



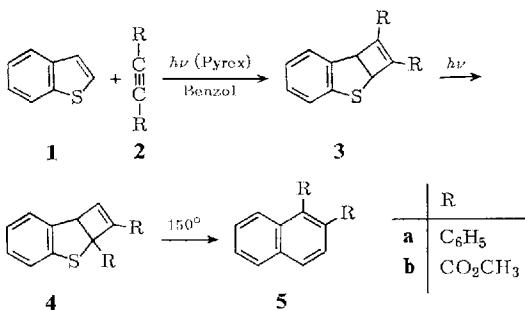
Bei der Photoaddition von Acetylenen an Benzol oder Naphthalin reagieren die primär entstandenen Cyclobutenderivate unter den Reaktionsbedingungen weiter<sup>5, 10, 39)</sup>.

Für die durch Benzophenon sensibilisierte Addition von Acetylenen an Maleinsäureanhydrid wird eine Mehrstufenreaktion diskutiert, bei der es (nach Übertragung von Triplet-Energie vom Benzophenon auf Maleinsäureanhydrid) durch Addition der Acetylenverbindung an Triplet-Maleinsäureanhydrid zur Bildung eines 1,4-Diradikals kommt, das dann zum Cyclobutenring abreagiert<sup>38)</sup>. Entsprechende Mehrstufenreaktionen wurden auch für die Photoadditionen anderer  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Carbonylverbindungen an Acetylene vorgeschlagen<sup>40-42)</sup>.

- 10) P. J. Collin und W. H. F. Sasse, Aust. J. Chem. **24**, 2325 (1971).
- 11) H. M. Rosenberg und P. Serve, J. Org. Chem. **33**, 1653 (1968).
- 12) M. Hara, Y. Odaira und S. Tsutsumi, Tetrahedron **22**, 95 (1966).
- 13) T. Kubota, K. Shima und H. Sakurai, Chem. Commun. (J. Chem. Soc., Ser. D) **1971**, 360.
- 14) O. L. Chapman und W. R. Adams, J. Am. Chem. Soc. **89**, 4243 (1967).
- 15) D. C. Owsley und J. J. Bloomfield, J. Am. Chem. Soc. **93**, 782 (1971).
- 16) J. C. Hinshaw, Chem. Commun. (J. Chem. Soc., Ser. D) **1971**, 630.
- 17) J. Tancrede und M. Rosenblum, Synthesis **1971**, 219.
- 18) H.-D. Scharf und H. Seidler, Chem. Ber. **104**, 2995 (1971).
- 19) P. E. Eaton, Tetrahedron Lett. **1964**, 3695.
- 20) R. Criegee und H. Furrer, Chem. Ber. **97**, 2949 (1964).
- 21) R. L. Cargill, M. E. Beckham, A. E. Siebert und J. Dorn, J. Org. Chem. **30**, 3647 (1965).
- 22) J. W. Hanifin und E. Cohen, J. Am. Chem. Soc. **91**, 4494 (1969).
- 23) A. Schönberg und G. D. Khandelwal, Chem. Ber. **103**, 2780 (1970).
- 24) J. W. Hanifin und E. Cohen, J. Org. Chem. **36**, 910 (1971).
- 25) H. E. Zimmerman und L. Craft, Tetrahedron Lett. **1964**, 2131.
- 26) D. Bryce-Smith, G. I. Fray und A. Gilbert, Tetrahedron Lett. **1964**, 2137.
- 27) S. P. Pappas und B. C. Pappas, Tetrahedron Lett. **1967**, 1597.
- 28) S. P. Pappas und N. A. Portnoy, J. Org. Chem. **33**, 2200 (1968).
- 29) S. Farid, W. Kothe und G. Pfundt, Tetrahedron Lett. **1968**, 4147.
- 30) W. Kothe, Tetrahedron Lett. **1969**, 5201.
- 31) S. P. Pappas, B. C. Pappas und N. A. Portnoy, J. Org. Chem. **34**, 520 (1969).
- 32) J. A. Barltrop und D. Giles, J. Chem. Soc. C **1969**, 105.
- 33) D. Seebach, Chem. Ber. **97**, 2953 (1964).
- 34) R. Askan, Chem. Ber. **98**, 2322 (1965).
- 35) H.-D. Scharf und F. Korte, Angew. Chem. **77**, 452 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **4**, 429 (1965).
- 36) R. Criegee, U. Zirngibl, H. Furrer, D. Seebach und G. Freund, Chem. Ber. **97**, 2942 (1964).
- 37) G. Koltzenburg, P. G. Fuss und J. Leitich, Tetrahedron Lett. **1966**, 3409.
- 38) W. Hartmann, Chem. Ber. **102**, 3974 (1969).
- 39) D. Bryce-Smith, A. Gilbert und J. Grzonka, Chem. Commun. (J. Chem. Soc., Ser. D) **1970**, 498.
- 40) J. A. Barltrop und B. Hesp, J. Chem. Soc. C **1967**, 1625.
- 41) D. Bryce-Smith, A. Gilbert und M. G. Johnson, J. Chem. Soc. C **1967**, 383.
- 42) W. Kothe, Dissertation, Univ. Bonn 1969.

Wenig ist dagegen bekannt über den Mechanismus der zu Cyclobutenderivaten führenden unsensibilisierten Photoadditionen von Acetylenlderivaten an homocyclische Aromaten und Verbindungen mit isolierten C=C-Doppelbindungen. Prinzipiell könnten hier Singulett-angeregte Acetylene mit C=C-Doppelbindungen in einer nach den Woodward-Hoffmann-Regeln<sup>43)</sup> erlaubten elektrocyclischen [2 + 2]-Reaktion direkt zu den Cyclobutenderivaten reagieren, wie es auch für die Reaktionen des Acetylendicarbonsäure-dimethylesters<sup>7)</sup> oder des Phenylacetylencarbonsäure-methylesters<sup>39)</sup> mit Benzol diskutiert wird. Hingegen wird für die Photoaddition von Naphthalin an Diphenylacetylen angenommen, daß aus Singulett-angeregtem Naphthalin und Diphenylacetylen zunächst ein Singulett-Exciplex entsteht, der sich dann in das Cyclobutenderivat umwandelt<sup>8)</sup>, während die zu 1,2-Cyclobutendicarbonsäureester führende Photoreaktion von Acetylendicarbonsäure-dimethylester mit Äthylen über das diradikalische Additionsprodukt von Äthylen an Triplet-Acetylendicarbonsäure-ester formuliert wird<sup>15)</sup>. In den meisten Fällen bleibt jedoch die Frage nach der angeregten Komponente und ihrer Multiplizität offen, und nur in zwei Fällen wird ausdrücklich bemerkt<sup>12,39)</sup>, daß charge-transfer-Komplexe zwischen Acetylenverbindung und dem olefinischen Partner nicht auftreten.

Auch bei der kürzlich von *Sasse et al.*<sup>44)</sup> beschriebenen unsensibilisierten Photocycloaddition von Diphenylacetylen (**2a**) an Benzo[b]thiophen (**1**) entsteht als Primärprodukt ein Cyclobutenderivat (**3a**), welches sich aber unter den Reaktionsbedingungen leicht zum Cyclobutenderivat **4a** photoisomerisiert. Im Gegensatz zum thermisch stabileren **3a** lässt sich **4a** bei etwa 150° in 1,2-Diphenylnaphthalin (**5a**) umwandeln. Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**2b**) wurde von *Neckers et al.*<sup>45)</sup> an **1** photoaddiert, wobei allerdings nicht das erwartete Primärprodukt **3b**, sondern nur das umgelagerte Cyclobutenderivat **4b** gefaßt wurde. Zum Mechanismus der zu den Primärprodukten **3** führenden Photoreaktionen wurde auch in diesen Arbeiten nichts mitgeteilt (vgl. jedoch S. 690 und l. c. 89)).



Während zu Cyclobutanen führende Photoadditionen von Maleinsäureanhydrid und -derivaten an Thiophen<sup>46–48)</sup>, 2,5-Dimethylthiophen<sup>49)</sup> und Benzo[b]thiophen<sup>50)</sup> sowie von Halogenäthylenen<sup>51)</sup> an Thiophen und Benzothiophen gleichermaßen bekannt sind, wurden den oben erwähnten Additionen von **2** an **1** analoge Photoreaktionen zwischen Acetylenverbindungen und dem heteroaromatischen Grundkörper Thiophen noch nicht beschrieben.

<sup>43)</sup> R. B. Woodward und R. Hoffmann, Angew. Chem. **81**, 797 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 781 (1969).

<sup>44)</sup> W. H. F. Sasse, P. J. Collin und D. B. Roberts, Tetrahedron Lett. **1969**, 4791.

<sup>45)</sup> D. C. Neckers, J. H. Dopper und H. Wynberg, Tetrahedron Lett. **1969**, 2913.

<sup>46)</sup> R. Steinmetz, Fortschr. Chem. Forsch. **7**, 445 (1967).

<sup>47)</sup> G. O. Schenck, W. Hartmann und R. Steinmetz, Chem. Ber. **96**, 498 (1963).

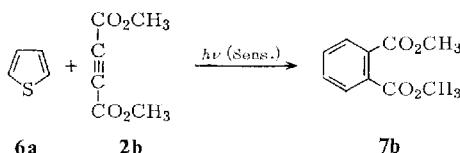
<sup>48)</sup> C. Rivas, S. Krestonosich, E. Payo und L. Cortés, Acta ci. venezolana **21**, 28 (1970).

<sup>49)</sup> C. Rivas, M. Vélez und O. Crescente, Chem. Commun. (J. Chem. Soc., Ser. D) **1970**, 1474.

<sup>50)</sup> H. J. Kuhn und K. Gollnick, unveröffentlicht.

<sup>51)</sup> D. C. Neckers, J. H. Dopper und H. Wynberg, J. Org. Chem. **35**, 1582 (1970).

Erste in dieser Richtung unternommene Versuche zeigten uns bereits, daß die sensibilisierte wie die unsensibilisierte Photoreaktion von Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**2b**) an Thiophen (**6a**) nur zu Phthalsäure-dimethylester (**7b**) führen<sup>1b</sup>.



Zwei einfache Möglichkeiten der Erklärung dieses Befundes boten sich an. Entweder reagieren die Komponenten wie in allen anderen Fällen von Acetylen-Additionen unter Bildung eines (hier dann thermisch sehr instabilen) Cyclobutenringes, der unter S-Abspaltung — eventuell nach vorangegangener Umlagerung in die entsprechende Thiepinverbindung — in den Phthalester übergeht, oder aber es handelt sich um eine photochemische 1,4-Cycloaddition zum (thermisch bisher nicht darstellbaren) Diels-Alder-Addukt, welches ebenfalls Schwefel eliminiert und in **7b** übergeht. Wir untersuchten deshalb sowohl die thermische wie die photochemische Addition von Acetylenverbindungen an Thiophen und 2,5-Dimethylthiophen unter verschiedenen Bedingungen und berichten im folgenden über unsere bisherigen Ergebnisse.

Die Belichtung von Acetylendicarbonester **2b** in Furan durch Quarz liefert u. a. 7-Oxaquadricycländicarbonester<sup>52)</sup>, den Prinzbach et al.<sup>53)</sup> durch intramolekulare Photocyclisierung des thermisch erhaltenen Diels-Alder-Addukts darstellten. Gandhi und Chadha<sup>54)</sup> belichteten ebenfalls **2b** in Furan durch Quarz und isolierten ein 1:1- sowie ein 1:2-Addukt (*exo-exo*), deren Herkunft aus thermischen Reaktionen sie zwar nicht ausschlossen, aber auch nicht sicherstellten. Ein Vergleich mit den Daten der thermisch erhältlichen Diels-Alder-Addukte<sup>53,55,56)</sup> erweist, daß es sich wahrscheinlich um die gleichen Verbindungen handelt. Jedoch bleibt noch die Frage offen, ob die Bildung der Diels-Alder-Addukte unter Belichtung denn tatsächlich photochemisch oder aber nur thermisch geschieht<sup>\*)</sup>. Während die thermische Reaktion ein nach den Woodward-Hoffmann-Regeln<sup>43)</sup> erlaubter Prozeß ist, ist die photochemische Reaktion als Einstufenreaktion nach diesen Regeln verboten. Wir untersuchten daher diese Frage am Beispiel des 2,5-Dimethylfurans, dessen Belichtung in Gegenwart von **2b** ebenfalls das entsprechende Diels-Alder-Addukt liefern soll<sup>52)</sup>.

<sup>\*)</sup> Pyrrol, dessen Aromatizität größer als die des Furans und dessen Neigung zur thermischen Addition von Dienophilen in 1,4-Stellung gering ist, geht mit **2b** eine 1,2-Photoadditionsreaktion zu 3,4-Bis(methoxycarbonyl)-1*H*-azepin ein<sup>57)</sup>. Ganz analog erfolgt die thermische Umsetzung von 1,3-Dimethylindol mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester in Gegenwart von Bortrifluorid-Ätherat zum 3,4-Bis(methoxycarbonyl)-1,5-dimethyl-1*H*-1-benzazepin<sup>58)</sup>.

<sup>52)</sup> S.-P. Mannsfeld, Dissertation, Univ. Göttingen 1963.

<sup>53)</sup> H. Prinzbach, M. Arguëlles und E. Druckrey, Angew. Chem. **78**, 1057 (1966), dort Zit. 3; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **5**, 1039 (1966), H. Prinzbach, Pure Appl. Chem. **16**, 17 (1968), dort S. 19.

<sup>54)</sup> R. P. Gandhi und V. K. Chadha, Chem. Commun. **1968**, 552. Diese Reaktion wird inzwischen bereits als Photoreaktion referiert: S. T. Reid, Advan. Heterocycl. Chem. **11**, 51 (1970).

<sup>55)</sup> G. Stork, E. E. van Tamelen, J. L. Friedmann und A. W. Burgstahler, J. Am. Chem. Soc. **75**, 384 (1953).

<sup>56)</sup> J. Kallos und P. Deslongchamps, Can. J. Chem. **44**, 1239 (1966).

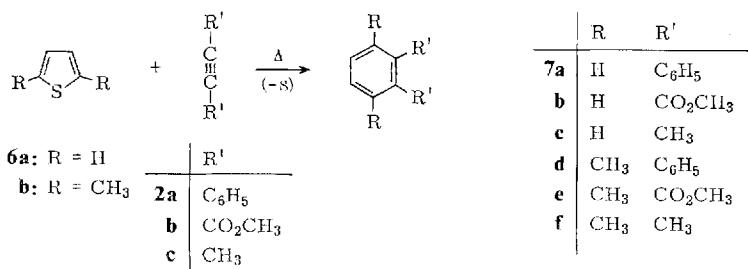
<sup>57)</sup> R. P. Gandhi und V. K. Chadha, Indian J. Chem. **9**, 305 (1971).

<sup>58)</sup> F. Fried, J. B. Taylor und R. Westwood, Chem. Commun. (J. Chem. Soc., Ser. D) **1971**, 1226.

## Thermische Additionen von Acetylenverbindungen an Thiophen und 2,5-Dimethylthiophen

Im Gegensatz zu Furan bzw. 2,5-Dimethylfuran, die mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**2b**) bei Raumtemperatur reagieren, bleiben Mischungen oder Lösungen von Thiophen (**6a**) oder 2,5-Dimethylthiophen (**6b**) mit Diphenylacetylen (**2a**) oder **2b** auch nach mehrstündigem Erhitzen auf ca. 100° unverändert. Die Inaktivität von Thiophen sowie von alkyl- und phenylsubstituierten Thiophenen als Dien oder Dienophil wurde von verschiedenen Seiten beschrieben<sup>59–61</sup>.

Wie wir jedoch fanden, setzt oberhalb 150° eine Reaktion zwischen Thiophen (**6a**) und Diphenylacetylen (**2a**) ein, die zwischen 200 und 280° unter Eliminierung von Schwefel als Hauptprodukt *o*-Terphenyl (**7a**) liefert. Daneben entstehen Diphenylthiophen, Diphenyläthan sowie *cis*- und *trans*-Stilben (vgl. Tab. 1). Bei 200–300° treten **6a** und 2-Butin (**2c**) zum *o*-Xylool (**7c**) zusammen, während **6a** mit **2b** bereits bei etwa 160° zum Phthalsäure-dimethylester (**7b**) reagiert.



2,5-Dimethylthiophen (**6b**) reagiert mit **2a** und **c** erst bei 250–330°, wobei im letzteren Falle ein Gemisch der drei isomeren Tetramethylbenzole entsteht. Mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**2b**) sind auch hier weniger drastische Bedingungen (165° in Anisol oder 180° im Einschmelzrohr) notwendig, um eine Addition an **6b** unter Schwefelabspaltung und Bildung von 3,6-Dimethylphthalsäure-dimethylester (**7e**) zu erreichen.

Interessant ist, daß 2,5-Dimethylthiophen (**6b**) mit **2a** oder **c** 1:1-Addukte ergibt. Im letzteren Falle wandelt sich das Addukt bei höherer Temperatur unter Entschwefelung in Tetramethylbenzol um. Dieser Befund sowie der massenspektrometrische Nachweis von Thiophendicarbonsäure-dimethylester (wahrscheinlich **9**) bzw. Diphenylthiophen bei der thermischen Addition von **6a** an **2b** bzw. **2a** und die ausschließliche Bildung des 3,6-Dimethylphthalsäure-dimethylesters bei der Addition von **6b** an **2b** stehen mit der Annahme in Einklang, daß die Benzolderivate über Diels-Alder-Addukte vom Typ des 7-Thiabicyclo[2.2.1]cyclohepta-2,5-diens (**8**) entstehen, die

<sup>59)</sup> A. S. Onishchenko, Diene Synthesis, S. 580, Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem 1964.

<sup>60)</sup> A. Wassermann, Diels-Alder Reactions, S. 11, Elsevier Publ. Co., Amsterdam 1965; R. Fuks und H. G. Viehe, S. 493 in H. G. Viehe, Chemistry of Acetylenes, Dekker, New York 1969.

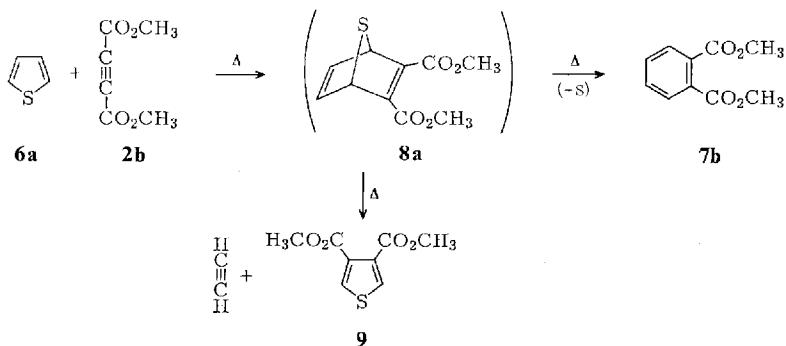
<sup>61)</sup> Nach Abschluß unserer Versuche berichteten R. Helder und H. Wynberg, Tetrahedron Lett. **1972**, 605, über die thermische Diensynthese von Thiophenen mit Dicyanacetylen.

Tab. 1. Thermische Addition von Acetylenverbindungen an Thiophen und 2,5-Dimethylthiophen im Bombenrohr

Thio-phen	Acetyl-en	Temp. (°C)	Reakt.-dauer (h)	Anteil Benzol-derivat im Prod.-gemisch nach GC Rel. Flächen-% <sup>a)</sup>	Weitere identifizierte Produkte nach GC und MS (Rel. Flächen-% <sup>a)</sup>
<b>6a</b>	<b>2a</b>	200–280	44	38	<b>7a</b> Diphenylthiophen <sup>b)</sup> Diphenyläthan (27), <i>cis</i> - und <i>trans</i> -Stilben (26)
<b>6a</b>	<b>2b</b>	ca. 165	24	56	<b>7b</b> Thiophendicarbonsäure-dimethylester (11) <sup>b)</sup>
<b>6a</b>	<b>2c</b>	200–300	44	— <sup>d)</sup>	<b>7c</b> <i>m</i> - und/oder <i>p</i> -Xylool
<b>6b</b>	<b>2a</b>	ca. 250	24	—	<b>7d</b> 1:1-Addukt C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> S, <i>cis</i> - und <i>trans</i> -Stilben
<b>6b</b>	<b>2b</b>	ca. 180	24	42	<b>7e</b>
<b>6b</b>	<b>2b</b>	165	48 <sup>c)</sup>	14	<b>7e</b>
<b>6b</b>	<b>2c</b>	ca. 330–350	60	— <sup>d)</sup>	<b>7f</b> 1,2,3,5- und 1,2,4,5-Tetramethylbenzol
<b>6b</b>	<b>2c</b>	ca. 300	24	2	<b>7f</b> zwei 1:1-Addukte C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> S (40 bzw. 60); 1,2,3,5- und 1,2,4,5-Tetramethylbenzol (3 bzw. 1)

<sup>a)</sup> GC-Flächen-%, bez. auf flüchtiges Material.<sup>b)</sup> Stellung der Substituenten nicht ermittelt.<sup>c)</sup> In Anisol unter Rückfluß.<sup>d)</sup> Nachgewiesen, aber nicht quantitativ bestimmt.

unter den Bildungsbedingungen instabil sind. Der bei der Addition von **6a** an **2b** beobachtete Thiophendicarbonsäureester **9** ist dann als Produkt einer Retro-Diels-Alder-Reaktion von **8a** anzusehen.



Eine ähnliche Beobachtung machten kürzlich *Potts* et al.<sup>62)</sup> bei der thermischen Addition von **2b** an das mesoionische Ringsystem des *anhydro*-2,3-Diphenyl- bzw. -2,3,5-Triphenyl-4-hydroxythiazolium-hydroxids, wobei die als Zwischenprodukte angenommenen 1,4-Cycloaddukte im ersten Falle unter Schwefelabspaltung in den 1,6-Diphenyl-2-pyridon-4,5-dicarbonsäure-dimethylester bzw. im letzteren Falle unter Eliminierung von Phenylisocyanat in 2,5-Diphenylthiophen-3,4-dicarbonsäure-dimethylester übergingen.

<sup>62)</sup> *K. T. Potts, E. Houghton und U. P. Singh, Chem. Commun. (J. Chem. Soc., Ser. D)* **1969**, 1129.

## Photochemische Addition von Acetylendicarbonsäure-dimethylester an Thiophen und 2,5-Dimethylthiophen

Die photochemische Addition von Diphenylacetylen (**2a**) an Thiophen (**6a**) oder 2,5-Dimethylthiophen (**6b**) sowie von 2-Butin (**2c**) an **6a**, **b** oder Benzo[*b*]thiophen (**1**) gelang weder durch direkte Bestrahlung der Komponenten, wobei außer im letztgenannten Fall das Licht überwiegend von der Acetylenkomponente absorbiert wird, noch durch Photosensibilisierung mit hochenergetischen Triplett-Sensibilisatoren. Auch unter Bedingungen, die eine wenigstens teilweise direkte Anregung des Thiophens erlauben, war keine Reaktion mit **2a** zu erreichen, von der Bildung geringer Mengen von unlöslichen Polymeren abgesehen. Ebensowenig führte  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ -Bestrahlung in Benzol zu einer Reaktion von **2a** oder **c** mit **6a**. In Tab. 6 (exp. Teil) sind die Reaktionsbedingungen dieser Versuche zusammengestellt.

Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**2b**) läßt sich dagegen unsensibilisiert oder mit hochenergetischen Triplett-Sensibilisatoren sensibilisiert sowohl an Thiophen als auch an 2,5-Dimethylthiophen unter Schwefelabspaltung zum Phthalsäure-dimethylester (**7b**) bzw. zum 3,6-Dimethylphthalsäure-dimethylester (**7c**) photoaddieren. Tab. 2 zeigt, wie die Reaktion mit Thiophen durch Lösungsmittel und Sensibilisatoren beeinflußt werden kann.

Die 254-nm-Bestrahlung von **2b** und **6a** in *n*-Pantan — ein 40facher Überschuß an **6a** ermöglichte teilweise direkte Einstrahlung in das Thiophen — sowie die  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ -Bestrahlung in Benzol lieferten nur geringe Mengen (0.5 bzw. 2%) **7b**. Besser geeignet ist die Verwendung von Hg-Hochdrucklicht  $\geq$  ca. 280 nm (Solidex-Glasfilter). Als bestes Lösungsmittel erwies sich hier das Aceton, welches gleichzeitig Sensibilisatorwirkung besitzt; unter Goldbraunfärbung und Eliminierung von Schwefel entsteht als einziges faßbares Produkt der Phthalsäure-dimethylester. In den übrigen Lösungsmitteln (Tab. 2) werden Photoreaktionen von **2b** mit dem Lösungsmittel beobachtet, die auch in Abwesenheit von **6a** auftreten.

So erhält man in Diäthyläther mindestens zwei Produkte, die nach ihren Massenspektren als 1:1-Addukte aus Diäthyläther und **2b** angesehen werden können. Zwar wurde kein Molekülpeak gefunden, jedoch die charakteristischen Bruchstücke 201 ( $M - \text{CH}_3$ ) und 185 ( $M - \text{OCH}_4$ ). Das in Äthanol auftretende Nebenprodukt ist wahrscheinlich für die im Massenspektrum auftretende Massenzahl 188 (1:1-Addukt aus **2b** und Äthanol) verantwortlich. Nähere Untersuchungen über diese Reaktionen des Acetylendicarbonsäureesters haben wir nicht angestellt<sup>67)</sup>. Bei der Belichtung von **2b** in Benzol durch Quarz entsteht u. a. Cyclo-octatetraen-1,2-dicarbonsäure-dimethylester 24,7). Unter unseren Reaktionsbedingungen traten jedoch nur geringe Mengen (ca. 0.5%) Nebenprodukte auf, die nicht untersucht wurden.

In allen vier Lösungsmitteln läßt sich eine deutliche Sensibilisatorabhängigkeit der Phthalsäureester-Ausbeute erkennen. In Äther und Äthanol beschleunigt Benzophenon die Reaktion des Acetylendicarbonsäureesters mit den Lösungsmitteln auf Kosten der Adduktbildung mit dem Thiophen, während es in Benzol die Adduktbildung beschleunigt und in Aceton ohne Wirkung ist. Sensibilisatoren, die eine niedrigere Triplett-Energie als Benzophenon besitzen, sind in allen Lösungsmitteln wirkungslos. Daß es in Aceton trotz Zusatzes von Diphenylacetylen oder Triphenylen zur Bildung von Phthalsäureester kommt, liegt daran, daß in diesen Fällen Aceton noch

Tab. 2. Photoreaktion von Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**2b**) mit Thiophen (**6a**) zu Phthalsäure-dimethylester (**7b**) in verschiedenen Lösungsmitteln und in Gegenwart verschiedener Sensibilisatoren.

Reaktionsbedingungen: 0.04 mol Thiophen, 0.04 mol Acetylendicarbonsäure-dimethylester, 50 ml Solvens. Solidex-Tauchlampenapparatur mit Philips Hg-Hochdrucklampe HP 125 W, Magnetrührung,  $N_2$ , ca. 18°C

Solvans	mol	Sensibilisator oder Inhibitor	$E_T$ (kcal/mol) <sup>a)</sup>	Zu Phthalsäureester umgesetzter Acetylendicarbonester (Gew.-%) <sup>b)</sup>			
				nach 2.2	7.2	12.2	22.2 h
<i>Thiophen</i>							
Äther	—	—	—	0.05	0.3	0.9	1.5
Äther	0.023	Benzophenon	68.5	—	Spuren		
Äther	0.045	Propiophenon	74.6	1.7	2.4	3.1	4.8
Äthanol	—	—	—	0	0.05	0.1	0.3
Äthanol	0.10	Piperylen <sup>c)</sup>	56.9/58.8	0	0	0	0
Äthanol	0.015	Thioxanthon	65.5	0	0	0	0
Äthanol	0.023	Benzophenon	68.5	—	Spuren		
Äthanol	0.045	Propiophenon	74.6	2.3	4.0	4.3	5.7
Benzol	—	—	—	0	0.05	0.1	0.2
Benzol	0.015 <sup>d)</sup>	Thioxanthon	65.5	0	0	0	0
Benzol	0.006	Triphenylen <sup>e)</sup>	66.6	0	0	0	0
Benzol	0.035	Fluoren	67.6	0	0	0	0
Benzol	0.023	Benzophenon	68.5	1.3	2.4	2.9	3.4
Benzol	0.100	Biphenyl <sup>f)</sup>	69.5	0	0	0	0
Benzol	0.0015	Dibenzothiophen	69.7	0.2	0.3	0.3	0.5
Benzol	0.0012	Carbazol	70.1	0	0	0	0
Benzol	0.045	Propiophenon	74.6	2.2	3.4	4.0	5.4
Aceton	0.68	Aceton	ca. 78—80	0.7	1.2	1.9	2.7
Aceton	0.10	Piperylen <sup>c)</sup>	56.9/58.8	0	0	0	0
Aceton	0.0017	Diphenylacetylen	61.8	0.9	1.3	1.7	2.8
Aceton	0.017	Diphenylacetylen	61.8	0	0	0	0.2
Aceton	0.10	2-Butin	—	1.2	1.6	2.1	3.0
Aceton	0.006	Triphenylen <sup>e)</sup>	66.6	0	0.4	0.5	0.9
Aceton	0.023	Benzophenon	68.5	0.8	1.2	1.7	2.1
Aceton	0.01 <sup>d)</sup>	Xanthon	74.2	—	4.3	4.9	6.2
Aceton	0.045	Propiophenon	74.6	0.7	2.2	2.5	3.7
Aceton	0.11	Propiophenon	74.6	—	3.6	4.5	6.1
<i>2,5-Dimethylthiophen</i>							
Aceton	0.68	Aceton	ca. 78	80	1.3	3.4	5.1

<sup>a)</sup> vgl. I. c. <sup>63,64</sup>.

<sup>b)</sup> Gaschromatographisch bestimmt an 5% OV 1 auf Chromosorb G, 80—200°. Reproduzierbarkeit auf ca.  $\pm 10\%$  der angegebenen Werte.

<sup>c)</sup> cis-trans-Isomerengemisch. Ein Teil von **2b** wird durch die thermische Diensynthese mit Piperylen<sup>39)</sup> verbraucht. Flächen-%-Verhältnis 6-Methyl-3,6-dihydropthalsäure-dimethylester : **2b** nach Beendigung der Belichtung: in Äthanol 52 : 48, in Aceton 66 : 30.

<sup>d)</sup> Übersättigte Lösung. <sup>e)</sup> Vgl. I. c. <sup>65</sup>. <sup>f)</sup> Vgl. I. c. <sup>66</sup>.

immer Licht absorbiert; offensichtlich sind diese beiden Verbindungen weder Sensibilisatoren der Phthalsäureester-Bildung noch effektive Inhibitoren dieser Reaktion. Die Wirkung von Diphenylacetylen in höherer Konzentration scheint daher eher auf einem Lichtfiltereffekt zu beruhen als auf einer Löschung der photochemisch an-

geregten Spezies. Der typische Triplet-Löscher Piperylen<sup>63)</sup> hingegen inhibiert die Phthalsäureester-Bildung sowohl in Äthanol als auch in Aceton ebenso vollständig wie die Reaktion von **2b** mit Äthanol. Propiophenon sensibilisiert die Reaktion in allen verwendeten Lösungsmitteln und wirkt in Aceton als zusätzlicher Sensibilisator, dessen Effektivität mit steigender Konzentration infolge wachsender Lichtabsorption zunimmt.

Auch mit 2,5-Dimethylthiophen und Acetylendicarbonsäure-dimethylester beobachtet man eine deutliche Abhängigkeit der Dimethylphthalester-Ausbeute vom Sensibilisator (Tab. 3). Verbindungen mit Triplet-Energien unter etwa 62 kcal/mol sind als Sensibilisatoren für die Photoaddukt-Bildung wirkungslos; Piperylen hemmt die Photoaddition. Gegenüber der Reaktion mit Thiophen ist diejenige mit 2,5-Dimethylthiophen durch eine höhere Quantenausbeute charakterisiert (vgl. Tab. 2 unten).

Tab. 3. Photoreaktion von Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**2b**) mit 2,5-Dimethylthiophen (**6b**) zu 3,6-Dimethylphthalsäure-dimethylester (**7e**) in Benzol bzw. Aceton in Gegenwart verschiedener Sensibilisatoren

Reaktionsbedingungen: 0.02 mol 2,5-Dimethylthiophen, 0.04 mol Acetylendicarbonsäure-dimethylester, 50 ml Solvens. Solidex-Tauchlampenapparatur mit Philips Hg-Hochdrucklampe HP 125 W (nicht identisch mit der für Tab. 2 verwendeten Lampe), Magnetrührung, Argon, ca. 20°C

Solvans	Sensibilisator oder Inhibitor	mol	ET (kcal/mol) <sup>b)</sup>	Zu 3,6-Dimethylphthalsäure-dimethylester <sup>a)</sup> umgesetzter Acetylendicarbonsäure-dimethylester (Gew.-%)			
				nach 2.2	7.2	12.2	22.2 h
Benzol	—	—	—	0.10	0.20	0.25	0.44
Benzol	0.10	Piperylen <sup>c)</sup>	56.9/58.8	—	—	0.07	0.16
Benzol	0.003	β-Acetonaphthon	59.3	—	—	—	0.06
Benzol	0.016	Naphthalin	60.9	—	—	—	0.06
Benzol	0.022	Phenanthren	62.2	—	—	—	0.12
Benzol	0.0008	Anthracinon	62.4	0.20	0.78	1.12	1.80
Benzol	0.015 <sup>d)</sup>	Thioxanthon	65.5	1.30	2.17	2.70	3.77
Benzol	0.006	Triphenylen <sup>e)</sup>	66.6	0.22	0.40	0.61	0.70
Benzol	0.023	Benzophenon	68.5	11.95	21.30	25.70	28.60
Benzol	0.0015	Dibenzothiophen	69.7	0.56	1.40	1.87	2.77
Benzol	0.045	Propiophenon	74.6	11.20	19.40	24.60	29.70
Aceton	0.68	Aceton	ca. 78–80	2.58	6.10	7.43	9.73
Aceton	0.10	Piperylen <sup>c)</sup>	56.9/58.8	—	—	0.13	0.26
Aceton	0.023	Benzophenon	68.5	6.90	17.40	24.20	31.50
Aceton	0.045	Propiophenon	74.6	7.20	11.10	17.70	22.50
Aceton	0.11	Propiophenon	74.6	13.80	26.20	32.50	40.30

<sup>a)</sup> Gaschromatographisch bestimmt an 1% Carbowax 20 M auf Chromosorb G, 80–220°. Reproduzierbarkeit auf ca.  $\pm 10\%$  der angegebenen Werte.

<sup>b)</sup> vgl. I. c. 63,64).

<sup>c)</sup> S. Fußnote <sup>c)</sup> zu Tab. 2. In Benzol 37:58, in Aceton 28:64.

<sup>d)</sup> Übersättigte Lösung.

<sup>e)</sup> Vgl. I. c. 63).

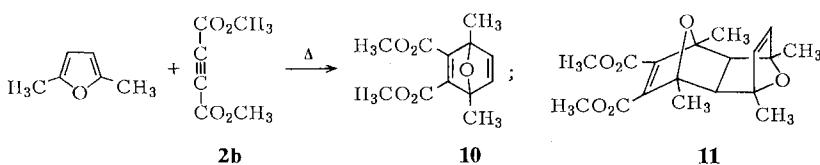
<sup>63)</sup> A. A. Lamola, S. 17, 92ff. und N. J. Turro, S. 133, 194ff., in Energy Transfer and Organic Photochemistry (Technique of Organic Chemistry, Bd. XIV, P. A. Leermakers und A. Weissberger, Herausgeber), Interscience Publ., New York 1969.

In der Photoreaktion von **6b** mit **2b** entsteht ausschließlich 3,6-Dimethylphthaläure-dimethylester (**7e**), der nicht nur gaschromatographisch identifiziert, sondern auch isoliert und mit authentischem Material verglichen wurde.

Versuche, durch Belichtung von **6a** und **2b** in Aceton bei  $-70^\circ$  ein schwefelhaltiges Primärprodukt darzustellen und mittels NMR-Spektroskopie bei  $-60^\circ$  und Differentialthermalyse bei tiefer Temperatur<sup>68)</sup> zu untersuchen, blieben vergeblich. Bei Kurzzeitbelichtungen von **6a** bzw. **b** und **2b** (ab 30 s) in Aceton bei  $+15$  oder  $-70^\circ$  konnte ebenfalls kein anderes Produkt als **7b** bzw. **e** gaschromatographisch nachgewiesen werden. Auch bei tiefer Temperatur entsteht mit annähernd gleicher Reaktionsgeschwindigkeit wie bei Raumtemperatur der entsprechende Phthalsäureester. Aus Löslichkeitsgründen konnten tiefere Temperaturen nicht angewendet werden. Einziger experimenteller Hinweis darauf, daß die Reaktion über ein schwefelhaltiges Zwischenprodukt verläuft, ist der Befund, daß die Belichtung von **6a** und **2b** in Aceton bei Konzentrationen  $>$  ca. 1 M zur Abscheidung unlöslicher, klebriger brauner Polymerer am Lampenschacht führt, die die ungefähre Elementarzusammensetzung eines 1:1-Adduktes aufweisen.

### Thermische Addition von Acetylendicarbonsäure-dimethylester an 2,5-Dimethylfuran unter Lichtausschluß oder unter Belichtung

Acetylendicarbonsäure-dimethylester reagiert thermisch mit 2,5-Dimethylfuran zum Diels-Alder-Addukt<sup>69)</sup>. Dieses Produkt soll auch bei Belichtung der Komponenten entstehen<sup>52)</sup>. Um festzustellen, ob die Belichtung die Diels-Alder-Reaktion beeinflußt, verfolgten wir diese Reaktion gaschromatographisch bei konstanter Temperatur ( $19.8 \pm 0.1^\circ$ ) sowohl im Dunkeln wie – bei sonst gleichen Bedingungen – unter Belichtung und fanden, daß innerhalb der Fehlergrenzen nach gleichen Reaktionszeiten gleiche Umsätze zu **10** erreicht werden, gleich, ob die Lösung durch Quarz oder durch Solidexglas ( $\lambda >$  ca. 280 nm) belichtet wird oder nicht (Tab. 7, exp. Teil).



In Acetonlösung ließ sich die Reaktion wegen des geringeren Umsatzes nur mit verminderter Genauigkeit verfolgen. Die thermische Reaktion wird jedoch auch hier durch bis zu 6 stündige Belichtung nicht signifikant beeinflußt.

Bei der thermischen Dunkelreaktion erhielten wir, von Verunreinigungen in der Größenordnung von 0.1 – 0.2 % abgesehen, keine Nebenprodukte<sup>70)</sup>. Bei längerer Belichtung (Tab. 7)

64) P. S. Engel und B. M. Monroe, *Advan. Photochem.* **8**, 245, 296 (1971).

65) A. B. Smith und W. C. Agosta, *Chem. Commun.* (J. Chem. Soc., Ser. D) **1970**, 466.

66) P. J. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 2820 (1967).

67) Zur Photoreaktion von Diphenylacetylen mit Methanol vgl. T. D. Roberts, L. Ardemann und H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 6185 (1969).

68) E. Koch, *Angew. Chem.* **82**, 306 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 288 (1970).

69) K. Alder und K. H. Backendorf, *Liebigs Ann. Chem.* **535**, 101 (1938).

70) Das *exo*, *endo*-Bis-Addukt **11** (*J. D. Slee* und *E. LeGoff*, *J. Org. Chem.* **35**, 3879 (1970)), Darstellung vgl. exp. Teil, ließ sich nicht nachweisen.

entstanden bis zu etwa 10 Flächen-% Nebenprodukte, die photochemisch entstanden sein können, jedoch noch nicht näher untersucht wurden. Das bei destillativer Aufarbeitung belichteter Ansätze beobachtete 1,2-Diacetyläthylen<sup>71,72)</sup> ist vermutlich als Autoxidationsprodukt des 2,5-Dimethylfurans<sup>73)</sup> anzusehen (vgl. exp. Teil).

### Eingrenzung der Triplettenergien von Acetylendicarbonsäure-dimethylester, Thiophen und 2,5-Dimethylthiophen

Während unter unseren Versuchsbedingungen bei den direkten Bestrahlungen von **2b** und **6a** bzw. **b** (Tab. 2 und 3) ausschließlich der Acetylenester das eingestrahlte Licht ( $\lambda > 280$  nm) absorbiert, erfolgt in den sensibilisierten Versuchen die Lichtabsorption im wesentlichen durch den Sensibilisator. Da hierbei vor allem die hochenergetischen Carbonyl-Sensibilisatoren wie Aceton, Propiophenon und Benzophenon wirksam waren, deren Singulett-Lebensdauern (Benzophenon:  $\tau_s \lesssim 10^{-10}$  s) infolge ihres effektiven Singulett-Triplett-Übergangs ( $\Phi_{isc} \sim 1.0$ ) viel zu klein sind, um eine Übertragung von Singulett-Anregungsenergie auf die in Verdünnung vorliegenden Reaktanden zu ermöglichen, liegt offenbar eine Energieübertragung vom Triplett-angeregten Sensibilisator auf eine (oder beide) Reaktionskomponente(n) vor. Komplexe<sup>74)</sup> aus **6a** bzw. **b** mit **2b** kommen als Licht absorbierende oder Energieübertragende Spezies nicht in Frage, denn in den UV-Spektren sind keine charge-transfer-Banden zu beobachten.

Über den Ablauf der *unsensibilisierten* Adduktbildung (und der Reaktion angeregten Acetylenesters mit Äther und Äthanol) lassen sich bisher keine Aussagen machen. Ob ein Singulett- oder Triplett-angeregter Acetylenester mit der Thiophenkomponente zum Addukt reagiert, oder ob zunächst die vom Acetylenester absorbierte Energie auf das Thiophensystem übertragen werden muß, worauf dann das Singulett- oder Triplett-angeregte Thiophen mit dem Acetylenester im Grundzustand zum Addukt abreagiert — diese Fragen müssen zunächst offenbleiben. Die unsensibilisierte Adduktbildung des 2,5-Dimethylthiophens kann selbst durch 2 m Piperylen nicht vollständig unterdrückt werden. Dies ist jedoch keine eindeutiger Beweis dafür, daß der durch Piperylen nicht lösichbare Anteil der Adduktbildung über Singulett-angeregte Komponenten verläuft. Die Erklärung könnte nämlich auch sein, daß die Energiedifferenz zwischen Triplett-Piperylen und der für die Adduktbildung verantwortlichen Triplett-Komponente nur gering ist, wodurch die Löschwirkung des Piperylens infolge reversibler Energieübertragung stark herabgesetzt würde (s. u.).

Zur Klärung der Frage nach dem Energieakzeptor bei der *sensibilisierten* Adduktbildung versuchten wir, die Triplettenergien der Reaktionspartner aus ihren Emissions- oder Absorptionspektraten *direkt* zu bestimmen.

<sup>71)</sup> O. Diels und S. Olsen, J. Prakt. Chem. NF **156**, 285 (1940).

<sup>72)</sup> D. B. Denney, L. C. Smith, J. Song, C. J. Rossi und C. D. Hall, J. Org. Chem. **28**, 778 (1963).

<sup>73)</sup> G. O. Schenck, Ber. Deut. Chem. Ges. **77**, 661 (1944).

<sup>74)</sup> Über Komplexbildung von Thiophen mit Dienophilen vgl. Z. Yoshida und T. Kobayashi, Tetrahedron **26**, 267 (1970); C. W. P. Crowne und P. G. Farrell, Trans. Faraday Soc. **62**, 18 (1966).

Die meisten der wenigen bisher bekannten Triplettenergien von Acetylenhomologen sind von *Evans*<sup>75,76)</sup> nach der von ihm eingeführten Methode<sup>77)</sup> der Absorptionsmessung an hohen Schichtdicken (z. B. 5 cm) konzentrierter (um 1 M) Lösungen (z. B. CHCl<sub>3</sub>) unter Sauerstoffdruck (bis ca. 140 at) bestimmt worden. Dieses Verfahren beruht auf der Induktion in der Regel nicht beobachtbarer Übergänge vom Singulett-Grundzustand zum niedrigsten Triplett-Zustand durch Spin-Bahn-Wechselwirkung mit dem Sauerstoff. Häufig lassen sich auf diese Weise wesentlich intensivere Banden induzieren als durch intermolekulare Wechselwirkung mit schweren Atomen wie Jod (Alkyljodid) oder Xenon<sup>78,79)</sup>. Jedoch gelang weder für 2-Butin noch für Acetylendicarbonsäure-dimethylester, die beide nicht phosphoreszieren, der Nachweis eines S<sub>0</sub> → T<sub>1</sub>-Überganges durch Messung der UV-Absorption in CHCl<sub>3</sub> unter O<sub>2</sub>-Druck oder unter Normaldruck in Äthyl- oder Propyljodid. Den von *Evans*<sup>76)</sup> gefundenen längstwelligen Übergang im Spektrum des Diphenylacetylen konnten wir dagegen reproduzieren und durch Nachweis des entsprechenden 0-0-Übergangs im Phosphoreszenzspektrum bestätigen (Tab. 4).

Tab. 4. T<sub>1</sub> → S<sub>0</sub>- bzw. S<sub>0</sub> → T<sub>1</sub>-Übergänge und Triplettenergien von Thiophen- und Acetylenhomologen

Verbindung	kürzestwellige Bande im Phosphoreszenzspektrum bei 77 K, EPA oder Äthanol			längstwellige Bande im Absorptionsspektrum unter 100 <sup>a)</sup> at O <sub>2</sub> -Druck, CHCl <sub>3</sub> , 20°C		
	cm <sup>-1</sup>	kcal/mol	Lit.	cm <sup>-1</sup>	kcal/mol	Lit.
2-Butin	—		a)	—		a)
Phenylacetylen	—			25190	72.0	80)
Diphenylacetylen	21650	61.8	a)	21800	62.3	a)
				21860	62.5	75)
Acetylendicarbonsäure-dimethylester	—		a)	—		a)
Thiophen	—		a, 81)	—		a, 82)
2,5-Dimethylthiophen	—		a)	—		a)
Benzol[b]thiophen	23700	67.7	a)	23970	68.5	80)
	24010	68.6	81)	—		
Dibenzothiophen	24000	68.6	a)	24300 <sup>b)</sup>	69.5	a)
	24325	69.5	81)	—		

a) Diese Arbeit.

b) Absorptionsspektrum bei Normalbedingungen, 2 M in Äthyljodid.

Einen Phosphoreszenz- bzw. einen S<sub>0</sub> → T<sub>1</sub>-Übergang des Thiophens zu messen, haben bereits andere Autoren<sup>81,82)</sup> vergeblich versucht. Auch in unseren Messungen mit zonen geschmolzenem Thiophen oder 2,5-Dimethylthiophen ließen sich weder neue Absorptionsbanden (1 M in Propyl- oder Äthyljodid, Meßbereich 18 bis 28 · 10<sup>3</sup> cm<sup>-1</sup>) noch Phosphores-

<sup>75)</sup> D. F. Evans, J. Chem. Soc. **1957**, 1351.

<sup>76)</sup> D. F. Evans, J. Chem. Soc. **1960**, 1735.

<sup>77)</sup> D. F. Evans, The Oxygen Pressure Method, S. 586 in W. Foerst (Herausgeber), Optische Anregung organischer Systeme, Verlag Chemie, Weinheim 1966; vgl. auch G. J. Hoyink, Accounts Chem. Res. **2**, 114 (1969); S. P. McGlynn, T. Azumi und M. Kinoshita, Molecular Spectroscopy of the Triplet State, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J. 1969.

<sup>78)</sup> D. F. Evans, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **255**, 55 (1960).

<sup>79)</sup> A. Grabowska, Spectrochim. Acta **19**, 307 (1963).

<sup>80)</sup> D. F. Evans, J. Chem. Soc. **1959**, 2753.

<sup>81)</sup> R. C. Heckman, J. Mol. Spectrosc. **2**, 27 (1958).

<sup>82)</sup> F. D. Evans, J. Chem. Soc. **1957**, 3885.

zenzbanden (Äthanol oder Äthanol/Äthyljodid, 77 K) nachweisen, von der Emission langwellig anregbarer Verunreinigungen des Thiophens und des Lösungsmittels abgesehen. Auch mit der *Evans*-Methode hatten wir keinen Erfolg: 100 at Sauerstoffdruck bewirken zwar eine langwellige Verschiebung der Absorptionskante von Thiophen bzw. 2,5-Dimethylthiophen (0.5 M in  $\text{CHCl}_3$  oder Hexafluorpropanol), ein diskreter Übergang ließ sich aber nicht nachweisen.

Bei der Anwendung *indirekter* Methoden zur Bestimmung der gesuchten Triplettenergien stießen wir ebenfalls auf Schwierigkeiten. So wurde die Phosphoreszenz von Propiophenon (0.05 M in Äthanol, 77 K, langwellige Anregung bei 345 nm) durch Zusätze von Acetylendicarbonsäure-dimethylester (0.023 M), 2,5-Dimethylthiophen (0.045 M) oder Thiophen (0.033 M) nicht gelöscht, obwohl entweder der Acetylenester oder die Thiophene bei der sensibilisierten Adduktbildung in der flüssigen Phase offensichtlich Energie vom Propiophenon übernehmen. Auch Benzo[*b*]thiophen (0.016 M) und Diphenylacetylen (0.028 M), deren Triplettenergien um 6 bzw. 14 kcal/mol unterhalb der des Propiophenons liegen, bewirkten keine bzw. nur eine geringe Löschung der Propiophenon-Phosphoreszenz. Die Ursache sehen wir in zu geringen Inhibitorkonzentrationen, die jedoch nicht erhöht werden konnten, ohne den glasartigen Zustand der erstarrten Lösungen zu zerstören.

Da auch diese Methode zu keinem Resultat geführt hatte, machten wir uns schließlich die mit chemischen Methoden leicht verfolgbare Photo-Pinakolisierung des Benzophenons<sup>83)</sup> zunutze, welche quantitativ über Triplettsangeregtes Benzophenon verläuft. Tab. 5 zeigt die Abhängigkeit der Benzpinakol-Ausbeute von der Konzentration verschiedener Zusätze, vom Lösungsmittel (in Cyclohexan läuft die Reaktion langsamer als in Isopropylalkohol) und der Belichtungszeit. Thiophen und 2-Butin beeinflussen die Reaktion erst in hoher Konzentration, 2,5-Dimethylthiophen und Diphenylacetylen hemmen sie schon in niedriger Konzentration vollständig. Die Hemmung durch Acetylendicarbonester und Benzo[*b*]thiophen liegt zwischen diesen Extremen.

Die zunehmende Löschwirkung kann näherungsweise als parallel zu einer abfallenden Skala der Triplettenergien der Zusätze angesehen werden. Die ersten drei Verbindungen sollten dann  $E_T$ -Werte oberhalb oder gleich der des Benzophenons besitzen, während die Triplettenergie des 2,5-Dimethylthiophens zwischen etwa 62 (Diphenylacetylen) und 68 kcal/mol (Benzo[*b*]thiophen) einzurordnen wäre.

Triplettsangeregtes Cyclopentenon<sup>19,20,84)</sup> ( $E_T$  73.6 kcal/mol)<sup>85)</sup>, Chromon<sup>22)</sup> ( $E_T$  75.1 kcal/mol) oder Vinylencarbonat<sup>17)</sup> ( $E_T$  ca. 70 kcal/mol)<sup>86)</sup> reagieren mit 2-Butin unter Cycloadduktbildung. Die Triplettenergie des 2-Butins dürfte demnach höher als ca. 74 kcal/mol liegen. *Scharf*<sup>18)</sup> diskutiert sogar einen Wert von 90 kcal/mol. Unter der Voraussetzung, daß die Photocycloaddition von Acetylendicarbonsäure-dimethylester an Norbornen<sup>12)</sup> ( $E_T$  ca. 72 kcal/mol, S. 218 in l. c.<sup>63)</sup>) über Tripletts-Acetylenester verläuft, sollte dessen Triplettenergie kleiner als 72 kcal/mol sein. Die Reaktion von Äthylen ( $E_T$  82 kcal/mol)<sup>76)</sup> mit Tripletts-Acetylendicarbonsäure-dimethylester<sup>15)</sup> läßt den Schluß zu, daß dessen  $E_T$  niedriger als 82 kcal/mol sein muß.

<sup>83)</sup> W. M. Moore, G. S. Hammond und R. P. Foss, J. Am. Chem. Soc. **83**, 2789 (1961).

<sup>84)</sup> P. de Mayo, Accounts Chem. Res. **4**, 41 (1971).

<sup>85)</sup> R. O. Loutfy und P. de Mayo, Chem. Commun. (J. Chem. Soc., Ser. D) **1970**, 1040.

<sup>86)</sup> W. Hartmann und R. Steinmetz, Chem. Ber. **100**, 217 (1967).

Tab. 5. Hemmung der Photoreduktion von Benzophenon ( $E_T$  68.5 kcal/mol) in Cyclohexan oder Isopropylalkohol durch verschiedene Zusätze bei 20° unter Argon.

Thermostatisierter rotierender Photoreaktor PR-20 (Brückl, München) mit zentral angeordneter Hg-Lampe Philips HP 125 W im Solidex-Schacht. Je 8 mmol Benzophenon in 10 ml Lösungsmittel. Gravimetrische Bestimmung des Benzpinakols, Identifizierung durch Zersetzungspunkt und IR-Spektrum

Lösungsmittel	Zusatz	Konz. (mol/l)	Benzpinakol-Ausbeute <sup>a)</sup> (%, bzg. auf die ungehemmte Reaktion)		
			2 <sup>b)</sup>	5 <sup>c)</sup>	10 <sup>d)</sup> 15 <sup>e)</sup> h
Cyclohexan	Thiophen	0.1	100	100	
Isopropylalkohol		0.1	100	100	
Isopropylalkohol		0.4	71	100	100
Isopropylalkohol		1.0	36	93	99
Cyclohexan	2-Butin	0.1	0	87	
Isopropylalkohol		0.1	90	91	100
Isopropylalkohol		0.4	30	68	77
Isopropylalkohol		1.0	0	15	31
Cyclohexan	Acetylendicarbonsäure- dimethylester	0.1	0	0	49
Isopropylalkohol		0.1	16	68	83
Isopropylalkohol		0.4	0	0	35
Isopropylalkohol		1.0	0	0	0
Cyclohexan	Benzo[b]thiophen ( $E_T$ 68.6 kcal/mol)	0.1	0	0	47
Isopropylalkohol		0.1	0	35	54
Isopropylalkohol		0.4	0	0	16
Isopropylalkohol		1.0	0	0	0
Cyclohexan	2,5-Dimethylthiophen	0.1	0	0	0
Isopropylalkohol		0.1	0	0	10f)
Isopropylalkohol		0.4	0	0	0
Isopropylalkohol		1.0	0	0	0
Cyclohexan	Diphenylacetylen ( $E_T$ 62.5 kcal/mol)	0.1	0	0	0
Isopropylalkohol		0.1	0	0	2
Isopropylalkohol		0.4	0	0	0
Isopropylalkohol		1.0	0	0	0

a) Reproduzierbarkeit ca.  $\pm 5\%$ .

b) Umsatz der ungehemmten Reaktion in Isopropylalkohol nach 2 h 17.7%, c) 41.8%, d) 69.5%, e) in Cyclohexan nach 15 h 12.3%.

f) Das Oxetan aus Benzophenon und 2,5-Dimethylthiophen<sup>49)</sup> trat unter den Reaktionsbedingungen nicht auf.

Für Thiophen wird in einer uns bisher nicht zugänglichen Arbeit<sup>87)</sup> eine Triplettennergie von 69 kcal/mol genannt. Falls man aus der Sensibilisator-Abhängigkeit<sup>46)</sup> der Photoaddition von Maleinsäureanhydrid und seinen Methylderivaten an Thiophen<sup>46-48)</sup> und 2,5-Dimethylthiophen<sup>49)</sup> auf eine Energieübertragung vom Sensibilisator auf die Anhydride ( $E_T$  zwischen etwa 61 und 72 kcal/mol, Lit. zit. in l. c.<sup>88)</sup>) schließen darf, ergibt sich für Thiophen eine über 72, für 2,5-Dimethylthiophen eine über 61 kcal/mol liegende Triplettennergie.

Die verschiedene Abhängigkeit des Umsatzes von Acetylendicarbonsäure-dimethylester mit Thiophen bzw. 2,5-Dimethylthiophen von der Triplettennergie der verwen-

<sup>87)</sup> R. V. Naumann, Thesis, Univ. California, Berkeley 1949; zit. in O. L. Chapman (Herausgeber), Organic Photochemistry, Bd. 2, S. 13, Dekker, New York 1969.

<sup>88)</sup> H.-D. Scharf, H. Leismann und H. Lechner, Chem. Ber. 104, 847 (1971).

deten Sensibilisatoren läßt sich nun am einfachsten mit der Annahme verstehen, daß die Triplettennergie vom Sensibilisator in beiden Fällen auf die Thiophen-Komponente übertragen wird.

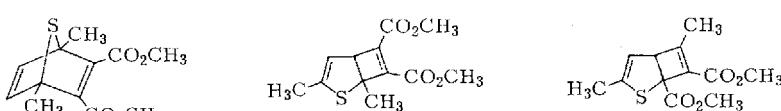
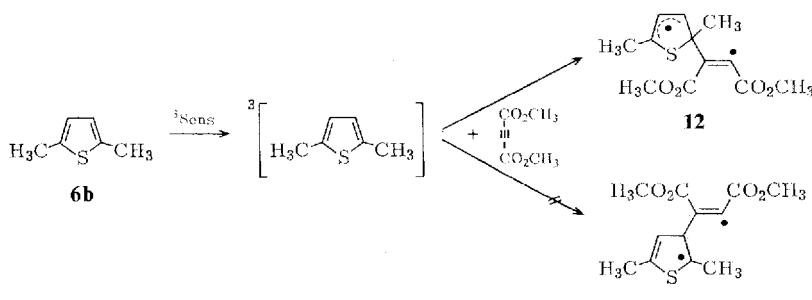
Unter dieser Voraussetzung lassen sich dann die Triplettennergien von 2,5-Dimethylthiophen und Thiophen nach Tab. 3 und 2 um 62 bzw. 70 kcal/mol ansetzen. Für die Triplettennergie des 2,5-Dimethylthiophens erscheint der Wert von etwa 62 kcal/mol auch deshalb sehr plausibel, weil Piperylen selbst bei hohen Konzentrationen die Dimethylphthalester-Bildung nicht vollständig zu löschen vermag, denn bei einer Triplettennergie-Differenz von etwa 3 kcal/mol oder weniger kann eine reversible Energieübertragung auftreten.

Die Frage, warum Diphenylacetylen und 2-Butin, deren Triplettennergien unter- bzw. oberhalb derjenigen des Acetylenesters **2b** liegen, weder mit Thiophen noch mit 2,5-Dimethylthiophen reagieren, läßt sich ebenfalls am besten unter der Annahme beantworten, daß die Thiophene die Tripletts-angeregten Komponenten in unseren Photoadditionsreaktionen sind. Im Falle des Diphenylacetylens würde in Gegenwart von Tripletts-angeregtem Thiophen oder 2,5-Dimethylthiophen stets als effektivste Reaktion die Energieübertragung auf das Diphenylacetylen zu erwarten sein. Tripletts-Diphenylacetylen sollte dann aber nur sehr wenig effektiv mit den Thiophenen (im Grundzustand) zu Addukten reagieren können. Tatsächlich haben *Dopper* und *Neckers*<sup>89)</sup> beobachtet, daß die Photoaddition von Benzo[b]thiophen (**1**) an Diphenylacetylen wesentlich schlechter verläuft als diejenige von **1** an den Acetylenester **2b**. Dieser Befund scheint uns folgendermaßen erklärbar: Da in beiden Fällen **1** das Licht absorbiert und vermutlich danach aus seinem Triplettszustand ( $E_T \approx 68$  kcal/mol) heraus reagiert, kommt es im Falle von Diphenylacetylen ( $E_T \approx 62$  kcal/mol) zur bevorzugten Energieübertragung, im Falle des Acetylenesters ( $E_T \geq 68$  kcal/mol) zur bevorzugten Additionsreaktion. Die von den Autoren<sup>89)</sup> mit Diphenylacetylen ebenfalls beobachtete Abhängigkeit von der Benzo[b]thiophen-Konzentration (diese muß wesentlich höher sein als die des Diphenylacetylens) wie von Spuren Sauerstoff spricht ebenfalls dafür, daß hier eine Energieübertragung auf Diphenylacetylen unter Ausbildung des Diphenylacetylen-Triplets stattgefunden hat, welches besser durch Spuren Sauerstoff gelöscht wird als Tripletts-Benzo[b]thiophen und dessen Lebensdauer offenbar so gering ist, daß höhere Konzentrationen an Benzo[b]thiophen notwendig sind, damit eine Reaktion stattfinden kann. Erfolgt nun weiterhin die Reaktion von Acetylenen (im Grundzustand) mit Tripletts-angeregten Thiophenen um so effektiver je elektrophiler die Substituenten am Acetylen sind (also in gleicher Weise wie wir sie für die thermische Diensynthese zwischen den Komponenten beobachteten), so wäre eine Abnahme der Reaktionsfähigkeit von Acetylendicarbonester über Diphenylacetylen zu 2-Butin zu erwarten. Dies hätte dann zur Folge, daß — obwohl keine Energieübertragung von den Thiophenen auf 2-Butin stattfindet — eine Reaktion von Tripletts-angeregten Thiophenen mit 2-Butin praktisch unterbleibt. Wie wir fanden, unterbleibt die Reaktion von 2-Butin nicht nur mit Tripletts-angeregtem Thiophen und 2,5-Dimethylthiophen, sondern auch mit Benzo[b]thiophen.

<sup>89)</sup> J. H. Dopper und D. C. Neckers, J. Org. Chem. **36**, 3755 (1971).

## Zum Mechanismus der photosensibilisierten Addition von 2,5-Dimethylthiophen oder Thiophen an Acetylendicarbonsäure-dimethylester

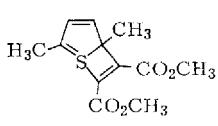
Die Photoaddition von 2,5-Dimethylthiophen (**6b**) an Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**2b**) führt — wie erwähnt — ausschließlich zu 3,6-Dimethylphthalsäure-dimethylester (**7e**). Als Triplettreaktion muß die Photoaddition in mindestens zwei Teilschritten verlaufen, deren erster wohl eher zum stabileren Biradikal **12** als zum weniger stabilen **13** führen sollte. Prinzipiell könnte **12** nun zum Diels-Alder-Addukt **8b**, zum 2,3-Cycloaddukt **14** oder zum 1,2-Cycloaddukt **16** reagieren. Von diesen Zwischenprodukten würde nur das Diels-Alder-Addukt direkt und ausschließlich unter S-Eliminierung in den einzig isolierten 3,6-Dimethylphthalester übergehen können.



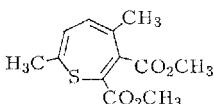
gb

14

15



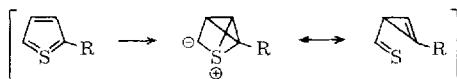
16



17

Von **14** könnte man erwarten, daß es in Analogie zum Benzo[*b*]thiophen-Diphenyl-acetylen-Addukt **3**<sup>44)</sup> zu **15** photoisomerisiert. Wäre nun **15** unerwarteterweise thermisch so instabil, daß man es selbst bei  $-60^\circ$  nicht beobachten kann, so müßte man dies auch für den Vorläufer **14** vermuten; dessen thermisches S-Eliminierungsprodukt, der 3,4-Dimethylphthalester, wird jedoch nicht gebildet. Das 1,2-Cycloaddukt **16** würde zwar die ausschließliche Bildung von **7e** als über ein Thiepin **17** verlaufend verstehen lassen, doch sollte man dann auch bei der Photoaddition von Acetylenester an Benzo[*b*]thiophen<sup>89)</sup> das Auftreten von Benzothiepinen erwarten.

Bei direkter Anregung von Thiophenen entstehen angeregte Singulettzustände; für die Wanderung von Substituenten werden valenzisomere Zwischenstufen angenommen<sup>90)</sup>.



Die Addition von Acetylendicarbonester an die 1,2-Position (C—S) solcher valenzisomeren Thiophene würde zu energiereichen Zwischenprodukten führen, die sich zu Thiepinen oder zu Phthalestern des Typs 7 stabilisieren könnten. Für die Beteiligung angeregter Singulettzustände an der Photoreaktion zwischen **2b** und **6** haben wir jedoch keinen Hinweis.

Zwanglos scheint uns nur die Annahme eines Ringschlusses von **12** direkt zum Phthalester **7e** unter gleichzeitiger Schwefeleliminierung oder zum Diels-Alder-Addukt **8b** unter anschließender S-Eliminierung zu sein. Ob **8** durch geeignete Substituenten stabilisiert und so eine Photosynthese des 7-Thiabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-Systems<sup>91)</sup> verwirklicht werden kann, sollen weitere Versuche zeigen.

Im Falle des Benzo[*b*]thiophens<sup>44,89)</sup> steht der Weg zum Diels-Alder-Addukt jedoch nicht zur Verfügung, da hier die Aromatizität des Benzolringes aufgehoben werden müßte.

Wenn daher auch im Falle der Benzo[*b*]thiophen/Acetylenderivat-Addition ein entsprechendes Diradikal zunächst gebildet wird, so sollte dieses zum entsprechenden Cyclobuten-derivat **3** den Ring schließen. Tatsächlich läßt sich so die Bildung aller bislang dargestellten Benzo[*b*]thiophen/Acetylen-Addukte<sup>44,45,89)</sup> erklären, wenn wir annehmen, daß 1) stets das stabilste Diradikal aus **1** und der Acetylenkomponenten entsteht, welches dann zu **3** ring-schließt, und 2) diese Verbindung **3** im Sinne der ursprünglichen Annahme von *Sasse* et al.<sup>44)</sup> wie auch von *Neckers* et al.<sup>45)</sup> photochemisch zum isomeren Cyclobuten **4** umgelagert wird.

Die Isolierung von **3a** neben **4a** im Falle der Reaktion von **1** mit **2a** spricht für die diskutierte Reaktionsfolge. In diesem Fall kann aber **3a** aus einer Reaktion von Triplettsangeregtem Diphenylacetylen und Benzo[*b*]thiophen (im Grundzustand) entstanden sein (s.o.). Die Darstellung von **3b** oder analogen Cycloaddukten aus **1** und **2b**, Propiolsäure-methylester oder Phenylpropiolsäure-methylester gelang jedoch bisher nicht<sup>89)</sup>. Dies führte *Dopper* und *Neckers*<sup>89)</sup> dazu, die Bildung von **3a** durch 2,3-Cycloaddition als einen Spezialfall anzusehen und zu vermuten, daß in der Regel eine 1,3-Addition der Acetylenkomponenten an den Schwefel und das C-Atom 3 von **1** mit anschließender Umlagerung zu Addukten des Typs **4** stattfindet. Welcher Reaktionsweg wirklich eingeschlagen wird, kann erst dann entschieden werden, wenn Addukte des Typs **3** mit Sicherheit ausgeschlossen bzw. nachgewiesen worden sind.

Frau Ing. grad. *I. Kuhlmann* und Fräulein *H. Stephan* danken wir für ihre Hilfe bei der Durchführung der Versuche. Für zahlreiche gaschromatographische Analysen danken wir besonders Fräulein *U. Rauhut*.

Den Mitarbeitern in der massenspektrometrischen, der gaschromatographischen und den spektroskopischen Abteilungen unseres Hauses sind wir ebenfalls für ihre Unterstützung Dank schuldig.

<sup>90)</sup> *H. Wynberg*, Accounts Chem. Res. **4**, 65 (1971).

<sup>91)</sup> Zum gesättigten Grundkörper 7-Thiabicyclo[2.2.1]heptan vgl. *E. J. Corey* und *E. Block*, J. Org. Chem. **34**, 1233 (1969).

## Experimenteller Teil

Die Chemikalien und Lösungsmittel waren von der Qualität puriss. oder z. A.; Thiophen und 2,5-Dimethylthiophen purum Fluka wurden durch fraktionierte Destillation gereinigt, ebenso 2,5-Dimethylfuran pract. Fluka und Acetylendicarbonsäure-dimethylester purum Fluka, die bei  $-30^\circ$  im Dunkeln unter Argon aufbewahrt wurden. Für die Phosphoreszenzmessungen reinigte man diese Stoffe anschließend durch Zonenschmelzen. NMR-Spektren: Varian A 60 oder HA 100 mit Tetramethylsilan als internem Standard. Massenspektren: Varian MAT CH 5. Elementaranalysen: Dornis und Kolbe: 433 Mülheim/Ruhr. Phosphoreszenzmessungen: Entgaste Lösungen in EPA oder Äthanol bei  $-196^\circ$ ; Aminco-Keirs Spectrophosphorimeter oder Perkin-Elmer-Hitachi Fluorescence Spectrophotometer MPF-2A. Absorptionsmessungen unter  $O_2$ -Druck: Cary 17 Spectrophotometer, 5-cm-Küvetten.

Für die analytische Gaschromatographie (GC) der Reaktionsgemische aus Acetylendicarbonsäure-dimethylester verwendete man 5% OV 1 oder 1% 20 M auf Chromosorb G bei  $80-200$  bzw.  $220^\circ$ ; die Gemische aus Diphenylacetylen bzw. 2-Butin wurden an SE 52 oder OV 17 getrennt, die isomeren Tetramethylbenzole auf einer 50 m 1 G 27 bei  $160^\circ$ ; die Identität der Proben von 3,6-Dimethylphthalsäure-dimethylester verschiedener Herkunft wurde an einer 25-m-Glaskapillarsäule mit PPG bei  $140^\circ$  geprüft. Die gaschromatographisch ermittelten Gehalte wurden für die Tab. 2 und 3 auf Umsatz in Gewichts-% umgerechnet; andere Angaben stellen Flächen-% exclusive Thiophen oder Dimethylthiophen und Lösungsmittel dar. Die präparativen Trennungen wurden an einer 18-cm-Glassäule mit Apiezon M 20% bei  $225^\circ$  vorgenommen.

Tab. 6. Vergebliche Versuche zur photo- oder strahlenchemischen Addition von Diphenylacetylen (**2a**) und 2-Butin (**2c**) an Thiophen (**6a**), 2,5-Dimethylthiophen (**6b**) bzw. Benzof[b]-thiophen (**1**) bei ca.  $15^\circ$  und Bestrahlungszeiten zwischen 30 und 80 h. Gaschromatographische Produktkontrolle

Komponenten	Solvens	Sensibilisator	Komponenten	Solvens	Sensibilisator
<b>2a + 6a</b>	n-Pentan <sup>a, b, c)</sup>	—	<b>2c + 6a</b>	Benzol <sup>a, c)</sup>	—
Äther <sup>d)</sup>	—	—	— <sup>a, c)</sup>	—	—
Äther <sup>d)</sup>	Propiophenon	—	n-Pentan <sup>a, c)</sup>	—	—
Aceton <sup>a)</sup>	Aceton	—	Aceton <sup>d)</sup>	Aceton	—
Aceton <sup>d)</sup>	Aceton	—	Methyl- cyclohexan <sup>d)</sup>	Propiophenon	—
Aceton <sup>d)</sup>	Benzophenon	—	Benzol <sup>d)</sup>	Dibenzothiophen	—
Benzol <sup>d)</sup>	Dibenzothiophen	—	Benzol <sup>c)</sup>	—	—
Benzol <sup>e)</sup>	—	—	—	—	—
<b>2a + 6b</b>	n-Pentan <sup>a, b, f)</sup>	—	<b>2c + 6b</b>	n-Pentan <sup>a, c)</sup>	—
Aceton <sup>d)</sup>	Aceton	—	Aceton <sup>d)</sup>	Aceton	—
<b>2c + 1</b>	Benzol <sup>d)</sup>	—			
	Aceton <sup>d)</sup>	Aceton			

<sup>a)</sup> Quarzgefäß, Srinivasan-Reaktor (254 nm), ent gast, ca.  $25-30^\circ$ .

<sup>b)</sup> Molverhältnis 1:20 oder 1:200.

<sup>c)</sup> Bildung unlöslicher Polymerer.

<sup>d)</sup> Solidexgefäß, Hg-Hochdrucklampe ( $\lambda$  ca.  $\geq 280$  nm),  $N_2$ , ca.  $15^\circ$ .

<sup>e)</sup>  $^{60}Co$ - $\gamma$ -Bestrahlung.

<sup>f)</sup> Molverhältnis 1:30.

UV-Belichtungen: Quarzröhren  $20 \times 200$  mm in einem Rayonet Type RS Photochemical Reactor mit 7 2537 Å-U-Röhrenlampen bei ca.  $30^\circ$  unter gaschromatographischer Produktkontrolle. Entgasung nach der freeze-pump-thaw-Methode.

Für alle anderen präparativen Belichtungen dienten Solidex-Tauchlampenapparaturen mit der Philips Hg-Hochdrucklampe HP 125 W. Die Lösungen wurden magnetisch gerührt und zuvor mindestens 15 min mit Reinststickstoff oder Reinstargon gespült. — Bei den Tieftemp.-Belichtungen wurde eine an den Lauda-Ultra-Kryomaten K 90 SW (Methanol als Kühlmedium) angeschlossene Solidexapparatur mit zusätzlichem Außenkühlmantel benutzt. Die Lampe wurde außerhalb eingebettet und durch ein asbestgelagertes Quarzrohr vom Innenkühlmantel isoliert. Proben wurden mit  $-70^\circ$  kalten Polyäthylenspritzen gezogen und in vorgekühlte NMR-Röhrchen gegeben. Die Messung bei  $-60$  und  $+20^\circ$  ergab nur die Signale der Ausgangsstoffe, des Lösungsmittels Aceton und der Phthalester.

#### Thermische Additionen

- a) 250 mg Thiophen (**6a**) und 250 mg Diphenylacetylen (**2a**) wurden mit einer Spur Hydrochinon im evak. abgeschmolzenen Bombenröhren 19 h auf  $200^\circ$ , 5 h auf  $250^\circ$  und schließlich 20 h auf  $280^\circ$  erhitzt. GC und gaschromatographisch-massenspektrometrische Kopp lungsanalyse (GC-MS) ergaben: *o*-Terphenyl (**7a**) (38 Flächen-%, auf zwei verschiedenen Phasen identifiziert), Diphenyläthan (27), *cis*-Stilben (15), *trans*-Stilben (12), eine Verbindung mit Molekülpeak bei *m/e* 168 (10), sowie eine Verbindung mit der Mol.-Masse 236 [ $C_{16}H_{12}S$ ; *m/e* 236, 221 ( $M - CH_3$ ), 203, 202 ( $M - H_2S$ ), 77 ( $C_6H_5$ ); Diphenylthiophen?].
- b) 400 mg **6a** und 600 mg 2-Butin (**2c**) wurden wie oben 24 h auf  $200 - 250^\circ$ , dann 20 h auf  $280 - 300^\circ$  erhitzt. In dem Gemisch wurde mittels GC *o*-Xylol (**7c**) neben *m*- und/oder *p*-Xylol nachgewiesen.
- c) 1.1 g 2,5-Dimethylthiophen (**6b**) und 1.0 g **2a** wurden wie oben 24 h auf  $250^\circ$  erhitzt. Im Produktgemisch ließ sich durch GC-MS bzw. GC eine Verbindung mit der Mol.-Masse 290 [ $C_{20}H_{18}S$ ; *m/e* 290, 275 ( $M - CH_3$ ), 178 ( $M - C_6H_8S$ ), 258 ( $M - S$ ), 256 ( $M - H_2S$ ), 152 (178 -  $C_2H_2$ ), 77 ( $C_6H_5$ )] neben *cis*- und *trans*-Stilben und **2a** (64.5 Fl.-%) nachweisen.
- d) 1.0 g **6b** und 0.5 g **2c** wurden wie oben 24 h auf  $298 - 300^\circ$  erhitzt. Die blaßgelbe Lösung enthielt (nach steigender Retentionszeit geordnet), 1,2,4,5-, 1,2,3,5- und 1,2,3,4-Tetramethylbenzol sowie nach GC-MS zwei Stoffe mit der Mol.-Masse 166 [ $C_{10}H_{14}S$ ; *m/e* 166, 151 ( $M - CH_3$ ), 137 ( $M - C_2H_5$ ), 134 ( $M - S$ ), 117, 111, 98] im Flächenverhältnis von etwa 1:3:2:40:60.
- e) 30 h Erhitzen von 1,2,3,4-Tetramethylbenzol unter gleichen Bedingungen ergab ein Gemisch mit 1,2,4,5- und/oder 1,2,3,5-Tetramethylbenzol.
- f) Nach weiteren 48 h bei  $330 - 350^\circ$  konnten in einem Ansatz wie d) keine Addukte mehr, jedoch die drei Tetramethylbenzole neben nicht identifizierten Zersetzungprodukten nachgewiesen werden.

#### Phthalsäure-dimethylester (**7b**)

1. *Photochemisch*: Das in Belichtungsansätzen von Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**2b**) mit Thiophen (**6a**) in Aceton (0.04 bis 1.5 M) als einziges lösliches Produkt (oberhalb ca. 1 mol/l unlösliche Abscheidungen am Lampenschacht, Elementarzusammensetzung ca.  $C_{10}H_{11}SO_5$ , Blasenbildung bei  $240^\circ$ ) gaschromatographisch nachweisbare **7b** wurde durch a) Vakuumdestillation, b) Adsorptionschromatographie ( $SiO_2$  Serva 50 - 100  $\mu$ , Benzol/ $CH_2Cl_2$  1:1) oder c) präparative Gaschromatographie (s. o.) isoliert und erwies sich nach C, H-Analyse, Mol.-Masse, GC, IR-, NMR- und Massenspektrum (Vergleich mit API-Spektrum) als identisch mit authent. Ester.

Massenspektrum: *m/e* 194 ( $M^+$ ), 163 ( $M - OCH_3$ ).

NMR ( $CDCl_3$ ):  $\tau$  6.15 (s, 6H), 2,4 (m, 4H). — IR (Film):  $1735\text{ cm}^{-1}$ .

2. *Thermisch*: 400 mg **6a** und 700 mg **2b** wurden in einem evakuierten abgeschmolzenen Bombenröhren 24 h auf 160–168° erhitzt. Das viskose braune, nicht mehr nach den Ausgangsstoffen riechende Gemisch enthielt nach GC und GC-MS **2b** (1 Fl.-%), **7b** (56), eine Verbindung mit der Mol.-Masse 200 [ $C_8H_8SO_4$ ;  $m/e$  200, 169 ( $M - OCH_3$ ); Thiophendicarbonsäure-dimethylester(?), 11 Fl.-%] sowie vier nicht identifizierte Stoffe.

*3,6-Dimethylphthalsäure-anhydrid* nach *Newman*<sup>92)</sup> durch Dehydratisierung des Diels-Alder-Addukts aus 2,5-Dimethylfuran und Maleinsäureanhydrid. Schmp. 139–142° (aus Benzol).

IR (KBr): 1760, 1837; (CCl<sub>4</sub>): 1778, 1852, u. a.: 891, 910, 1193, 1245, 1502  $cm^{-1}$ .

UV-Maxima (Äther): 217 nm ( $lg \epsilon$  4.59), 254 (3.54), 308 (3.58), 319.5 (3.59).

NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  7.3 (s, 6H), 2.45 (s, 2H); (Aceton-d<sub>6</sub>): 7.45 (s, 6H), 2.3 (s, 2H); (CCl<sub>4</sub>): 7.3 (s, 6H), 2.6 (s, 2H).

Zum Vergleich wurde *3,4-Dimethylphthalsäure-anhydrid* nach *Lit.*<sup>93,94)</sup> dargestellt: Schmp. 124.5–125°. — IR (KBr): 1770, 1842  $cm^{-1}$ . — UV-Spektrum vgl. *Lit.*<sup>94)</sup>. — NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  7.35 (s), 7.53 (s) (2 CH<sub>3</sub>), 2.32 (s, 2H).

### 3,6-Dimethylphthalsäure-dimethylester (**7e**)

1. *Vergleichsdarstellung*: Durch 4-täg. Kochen des Anhydrids in absolut. Methanol/konz. Schwefelsäure; Schmp. 72–75° (aus Cyclohexan), nach GC Reinheit > 99 %. Esterzahl: 506.4 mg KOH/g entspr. 2.0 mol KOH/mol.

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (222.2) Ber. C 64.85 H 6.35 Gef. C 64.78 H 6.35

Massenspektrum:  $m/e$  222 ( $M^+$ ), 191 ( $M - OCH_3$ ), 190 ( $M - OCH_4$ ), 175 ( $M - OCH_4$ ,  $-CH_3$ ), 163 ( $M - CO_2CH_3$ ), 132 ( $M - OCH_3$ ,  $-CO_2CH_3$ ), 104 ( $M - OCH_3$ ,  $-CO_2CH_3$ ,  $-CO$ ), 91.

IR (KBr): 1708, 1730; (CCl<sub>4</sub>): 1735  $cm^{-1}$ .

NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  7.6 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 6.1 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 2.8 (s, 2H aromat.); (Aceton-d<sub>6</sub>): 7.7 (s, 6H), 6.2 (s, 6H), 2.7 (s, 2H); (CCl<sub>4</sub>): 7.6 (s, 6H), 6.15 (s, 6H), 2.8 (s, 2H).

*2,3-Dimethylterephthalsäure-dimethylester*: vgl. *Lit.*<sup>33)</sup>: Schmp. 64–65°.

*3,4-Dimethylphthalsäure-dimethylester*, wie oben aus *3,4-Dimethylphthalsäure-anhydrid*: Schmp. 55–56° (Diäthyläther). — IR (KBr): 1722, 1734  $cm^{-1}$ . — NMR (CDCl<sub>3</sub>): 7.72 (s), 7.79 (s) (2 CH<sub>3</sub>), 6.05 (s), 6.15 (s) (2 OCH<sub>3</sub>), 2.52 (q, 2H aromat.); (Aceton-d<sub>6</sub>): 7.64 (s), 7.78 (s) (2 CH<sub>3</sub>), 6.12 (s), 6.16 (s) (2 OCH<sub>3</sub>), 2.44 (q, 2H aromat.); (CCl<sub>4</sub>): 7.66 (s), 7.81 (s) (2 CH<sub>3</sub>), 6.15 (s) (2 OCH<sub>3</sub>), 2.55 (q, 2H aromat.).

3,4- und 3,6-Dimethylphthalsäure-dimethylester lassen sich gaschromatographisch (Bedingungen s. Tab. 3, Fußnote a) trennen.

2. *Photochemisch*: 7.1 g Acetylendicarbonäure-dimethylester (**2b**) und 5.6 g 2,5-Dimethylthiophen (**6b**) in 150 ml Aceton wurden 40 h belichtet. Die gaschromatograph. Analyse zeigte nach Abrotieren des Acetons und von **6b** an, daß der Umsatz von **2b** zu **7e** 23.7 Gew.-% betrug. Durch präparative GC (Destillation gelang nicht) wurde hieraus eine gelbliche Substanz vom Schmp. 66–73° isoliert, aus Benzol/Cyclohexan farblose Kristalle, Schmp. 72–74°, nach GC > 99 % rein, identisch mit authent. **7e** in Mischprobe, Spektren und Kapillar-GC. Die Verseifung mit KOH/Methanol ergab farblose Kristalle vom Schmp. 141–143°, nach Spektren- und Mischprobe identisch mit authent. 3,6-Dimethylphthalsäure-anhydrid.

<sup>92)</sup> M. S. Newman und B. T. Lord, J. Am. Chem. Soc. **66**, 733 (1944).

<sup>93)</sup> O. Brunner, H. Hofer und R. Stein, Monatsh. Chem. **63**, 79 (1933).

<sup>94)</sup> J. S. Scarpa, M. Ribi und C. H. Eugster, Helv. Chim. Acta **49**, 858 (1966).

### 3. Thermisch

a) 700 mg **6b** und 700 mg **2b** wurden im evakuierten Einschlußrohr 24 h auf 180° erhitzt. GC zeigte völligen Umsatz von **2b** und 42 Fl.-% **7e** an. Präparative GC ergab **7e**, nach IR- und NMR-Spektrum sowie Kapillar-GC mit authent. Material identisch.

b) 16.8 g (0.15 mol) **6b** und 14.2 g (0.1 mol) **2b** wurden in 20 ml Anisol im 165°-Bad unter N<sub>2</sub> rückfließend erhitzt. GC zeigte nach 11 h folgende Hauptbestandteile, nach fallender Retentionszeit geordnet, an: 9 Fl.-%, 4 Fl.-% **7e**, 82 Fl.-% **2b**. Nach 24 h: 19, 8, 83 Fl.-%. Nach 48 h: 22, 14, 36 Fl.-% (Umsatz von **2b** zu **7e**: 8.4 Gew.-%). GC-MS des erstgenannten Peaks ergab als Bruchstücke lediglich *m/e* 26 (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), 28, 29, 30, 31 (OCH<sub>3</sub>), 32 (OCH<sub>4</sub>), 44 (CO<sub>2</sub>) sowie 59 (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). Es wurde fraktioniert über Chromosorb P bei 100° filtriert. Das hierbei auf 59 Fl.-% angereicherte **7e** kristallisierte aus Petroläther, Schmp. 77–78° (Misch-Schmp.).

*Reaktion von Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**2b**) mit Thiophen (**6a**) bzw. 2,5-Dimethylthiophen (**6b**) bei langwelliger Belichtung*

Je 3 ml einer Mischung von **2b** und **6a** bzw. **b** im Molverhältnis 1:1 [je 2.11 g **2b** und 1.25 g **6a** (je 14.9 mmol) bzw. 1.80 g **2b** und 1.42 g **6b** (je 12.7 mmol)] wurden auf cylindrische, mit Magnetrührern versehene Solidexgefäße verteilt, mit Argon begast und in einem rotierenden Gestell im Rayonet Type RS Reactor mit sieben 3500 Å U-Röhren bestrahlt. Der untere Teil der Gefäße war mit einem Flüssigkeitsfiltermantel (4–5 mm) versehen und in einigen Fällen zusätzlich von einem Glasfiltermantel umgeben, der obere Teil gegen Fremdlicht mit Metallfolie abgedeckt.

Beim Vermischen von farblosem **2b** mit farblosem **6a** oder **b** entsteht, wenn die Komponenten nicht ganz frisch destilliert sind, innerhalb einiger Sekunden bis Minuten eine mehr oder weniger starke Gelbfärbung, der eine nach Lage und Intensität nicht streng reproduzierbare Schulter im UV-Spektrum nahe 430 nm entspricht. Dieser Effekt ist wahrscheinlich auf Verunreinigungen zurückzuführen; er tritt auch bei Anwendung von Tetrahydrothiophen oder Pentamethylensulfid anstelle von Thiophen auf. Bei selektiver Einstrahlung von gefiltertem Licht in die Absorption der gelben Verunreinigung in einer **2b/6a**-Mischung wurde keine Produktbildung beobachtet.

Filter A: GWV-Glas, durchlässig bei 405 nm zu ca. 70 %, bei 366 nm zu ca. 5 %; B: GWCa-Glas, durchlässig bei 366 nm zu ca. 85 %, bei 334 nm zu ca. 5 %; C: Acetylendicarbonester, ε = ca. 0.07 bei 366 nm, ca. 0.45 bei 334 nm.

*Ansatz: **2b** und **6a***, frisch destilliert. Proben: 1) ohne Filter, Zusatz von 0.5 ml Benzol; 2) ohne Filter, Zusatz von 0.5 ml Propiophenon.

Nach 163 h betrug der Umsatz zu **7b** in Probe 1) weniger als 0.1 Gew.-%, in Probe 2) dagegen 3.75 % (2.2 % nach 50 h).

*Ansatz: **2b** und **6b***, frisch destilliert. Proben: 1) ohne Filter; 2) ohne Filter, Zusatz von 0.5 ml Benzol; 3) mit Filter C, Zusatz von 0.5 ml Benzol; 4) ohne Filter, Zusatz von 0.5 ml Propiophenon; 5) mit Filter C, Zusatz von 0.5 ml Propiophenon; 6) mit Filter A; 7) mit Filtern B und C; 8) mit Filtern A und C. Nach 163 h enthielten die Proben 4) und 5) 7.5 bzw. 3.1 Gew.-% **7e** (nach 50 h 4.2 bzw. 2.1 %), die Probe 1) ca. 0.1 %, alle anderen weniger als 0.1 %.

*Ansatz: **2b** und **6a***; Vergleich von frisch dest. mit gealtertem Ausgangsmaterial. Photoreaktor mit zehn 4000 Å U-Röhrenlampen (Emission zwischen 3000 und 5500 Å, Maxima bei 366, 405, 436 nm; hergestellt von Leuchtstoffwerk Heidelberg GmbH im Auftrag von Dr. E. Koerner von Gustorf). Reaktionszeit 94 h. Die höchste **7b**-Ausb. (ca. 0.05 Gcw.-%)

ergab die Mischung der frisch dest. Komponenten, die sich nicht gelb färbte. Der **7b**-Gehalt von Proben, die beim Mischen Gelbfärbung gezeigt hatten oder bzw. und durch die Filter C oder A + C bestrahlt worden waren, lag deutlich niedriger, zwischen ca.  $\leq 0.05\%$  und 0.

Tab. 7. Gaschromatogr. Verfolgung der Reaktion von Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**2b**) mit 2,5-Dimethylfuran (je 0.19 mol) zum 1:1-Diels-Alder-Addukt **10**.

Tauchlampenapparatur mit Philips HP 125 W.  $19.8 \pm 0.1^\circ\text{C}$ . Kein Lösungsmittel

Reaktionszeit	GC-Flächenverhältnis				Dunkelreaktion	
	mit Solidexfilter		mit Quarzfilter			
	<b>2b</b>	<b>10</b>	<b>2b</b>	<b>10</b>	<b>2b</b>	<b>10</b>
10 min	98.2	1.7	97.6	2.4	98.1	1.8
1 h	94.5	5.4	93.2	6.7	95.0	4.9
2 h	91.0	8.9	91.8	8.2	91.4	8.6
4 h	85.2	14.7	84.6	15.3	83.9	16.1
6 h	79.5	20.5	80.0	19.9	78.1	21.8
24 h	54.3	45.7 <sup>a)</sup>	49.9	50.1 <sup>a)</sup>	47.1	52.9
nach 28 d im Dunkeln	8.3	91.7 <sup>a)</sup>	6.7	93.3 <sup>a)</sup>	5.3	92.2

Wie oben.  $20.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ . Je 0.19 mol in 50 ml Aceton.

Für die Dunkelreaktion: Je 0.038 mol in 10 ml Aceton

Reaktionszeit	GC-Flächenverhältnis				Dunkelreaktion	
	mit Solidexfilter		mit Quarzfilter			
	<b>2b</b>	<b>10</b>	<b>2b</b>	<b>10</b>	<b>2b</b>	<b>10</b>
10 min	99.6	0.4			99.1	0.9
1 h	99.1	0.9			99.1	0.9
2 h	98.4	1.6				
4 h	98.8	1.2 <sup>a)</sup>			97.9	2.1
6 h	95.7	4.3 <sup>a)</sup>			95.4	4.6
24 h	87.9	12.1 <sup>a)</sup>			82.8	17.2

<sup>a)</sup> Nebenproduktbildung.

**1,4-Dimethyl-7-oxabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (10)**<sup>69):</sup> Die Lösung von 4.8 g (50 mmol) 2,5-Dimethylfuran und 7.1 g (50 mmol) **2b** in 25 ml Benzol wurde unter  $\text{N}_2$  60 h auf ca.  $100^\circ$  erhitzt. GC zeigte nach 40 h ein Flächenverhältnis **10:2b** wie 89:7 an. (10 h Erhitzen der unverdünnten Komponenten im Bombenrohr auf  $100^\circ$ <sup>69)</sup> ergab ein Flächenverhältnis von 85:6, das sich durch weitere 12 h Erhitzen nicht mehr änderte.) Kugelrohrdestillation bei  $120-160^\circ/4$  Torr ergab ca. 8 g (67%) eines klaren gelblichen Öls

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_5$  (238.2) Ber. C 60.50 H 5.92

Gef. C 60.43 H 5.88 Mol.-Masse 241 (vaporimetrisch in Benzol)

MS:  $m/e$  238 ( $\text{M}^+$ ), 212 ( $\text{M}-\text{C}_2\text{H}_2$ ), 207 ( $\text{M}-\text{OCH}_3$ ), 206 ( $\text{M}-\text{OCH}_4$ ), 196 ( $\text{M}-\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$ ), 180 ( $\text{M}-\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$ ), 164 (206- $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$ ?), 96 ( $\text{M}-\text{C}_2(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ ).

IR (KBr oder  $\text{CCl}_4$ ): 1720, 1640  $\text{cm}^{-1}$ .

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau$  3.03 (s, 2H), 6.21 (s, 6H), 8.22 (s, 6H).

UV-Maximum (Methanol): 284 nm ( $\epsilon = 1120$ ).

**2:1-Addukt 11 aus 2,5-Dimethylfuran und Acetylendicarbonsäure-dimethylester:** 9.6 g (0.1 mmol) 2,5-Dimethylfuran und 7.1 g (0.05 mol) **2b** wurden in 25 ml Benzol unter  $\text{N}_2$  60 h auf  $100^\circ$  erhitzt. Flüssigkeits-Säulenchromatographie (Detektion mit LKB Uvicord II bei

280 nm, 1 mm Schichtdicke) an 400 g SiO<sub>2</sub> Serva 50–100  $\mu$  ergab aus 4.01 g von flüchtigen Anteilen bei 30°/12 Torr befreitem Reaktionsgemisch durch Elution (dünnschichtchromatographische Kontrolle auf SiO<sub>2</sub> F<sub>254</sub> Merck, Benzol/Äthylacetat 9:1, Laufstrecke 10 cm, Jodfärbung) mit Benzol/Äthylacetat (9:1) 2.53 g (0.011 mol) **10** als gelbliches Öl ( $R_F$  0.40), 0.92 g (2.7 mmol) farbloses kristallines Bis-Addukt **11** ( $R_F$  0.23) vom Schmp. 96° sowie insgesamt 0.15 g Gemisch beider Stoffe.

**11** (aus Benzol/Petroläther, nach GC Reinheit 99.4%): Schmp. 106–109° (Lit. <sup>70</sup>): 107 bis 108°.

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub> (334.4) Ber. C 64.66 H 6.63

Gef. C 64.82 H 6.60 Mol.-Masse 331 (vaporimetrisch in Benzol)

MS: *m/e* 207 (M<sup>+</sup>—C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O, —OCH<sub>3</sub>), 212 (238—C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), 181 (212—OCH<sub>3</sub>), 180, 122, 96 (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O), 43 (COCH<sub>3</sub>).

UV-Maximum in Methanol: 234 nm ( $\epsilon = 4520$ ).

IR (KBr oder CCl<sub>4</sub>): 1725, 1632 cm<sup>−1</sup>.

NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  3.68 (s, 2H); 6.17 (s, 6H); 7.22 (s, 2H); 8.42 (s) und 8.48 (s) (zusammen 12H).

*1,2-Diacetyläthylen*: 5.40 g **2b** wurden in 50 ml 2,5-Dimethylfuran unter N<sub>2</sub> 50 h durch Quarz belichtet. Die Lösung enthielt danach das Addukt **10** und **2b** im Flächenverhältnis 52:24. Das Gemisch wurde *unter Luft* eingeeignet und im Kugelrohr destilliert. Aus dem Destillat (**10**, Sdp. ca. 100–110°/10<sup>−2</sup> Torr) kristallisierten ca. 200 mg gelbliche Kristalle, die aus Äther/Cyclohexan farblos erhalten wurden. Schmp. 76–78° (Lit. <sup>71</sup>): 76–78°. GC: Reinheit > 99%.

C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> (112.1) Ber. C 64.27 H 7.19

Gef. C 64.22 H 7.14

Mol.-Masse (vaporimetrisch): 167 (Benzol), 115 (Aceton), 117 (Nitromethan)

MS: *m/e* 112 (M<sup>+</sup>), 97 (M—CH<sub>3</sub>), 69 (M—CH<sub>3</sub>CO), 43 (CH<sub>3</sub>CO).

IR (KBr): 1672; (CCl<sub>4</sub>): 1690, 1620 cm<sup>−1</sup>.

NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  3.16 (s, 2H), 7.60 (s, 6H).

*2,4-Dinitrophenylhydrazone*: Schmp. 284–291° (Lit. <sup>72</sup>): 290–292°.

[158/72]