

Lichtinduzierte Reaktionen, XI¹⁾**Photochemische Öffnung linear-konjugierter Cyclohexadienone zu den *seco*-isomeren Dienylketenen**

Gerhard Quinkert*, Bernd Bronstert²⁾, Dieter Eger³⁾, Peter Michaelis⁴⁾, Peter Jürges²⁾, Günter Prescher²⁾, Andreas Syldatk⁵⁾ und Heinz-Helmuth Perkampus

Institute für Organische Chemie der Technischen Universität Braunschweig und der Universität Frankfurt/Main, Laboratorium Niederrad, D-6000 Frankfurt/M. 70, Theodor-Stern-Kai 7

Eingegangen am 14. August 1975

Am Beispiel von 6,6-Dimethyl-2,4-cyclohexadienon (**1**) wurde die lichtinduzierte *cyclo/seco*-Isomerisierung linear-konjugierter Cyclohexadienone studiert. Durch UV-Bestrahlung von **1** in aprotischen Lösungsmitteln bei Temperaturen $< -60^{\circ}\text{C}$ läßt sich das in einer spektroskopisch einheitlichen Reaktion entstehende, bei Raumtemperatur kinetisch instabile Dienylketen **4** „einfrieren“. IR-, NMR- und Elektronenabsorptions-Spektroskopie bei $< -60^{\circ}\text{C}$ belegen die Struktur des Transienten sowie die praktisch vollständig verlaufende, wärmeinduzierte *seco/cyclo*-Isomerisierung zu **1**. Zusätzlich zu oder statt der Fähigkeit zu recyclisieren lagert **4** protische Nucleophile an. Wird **1** in Gegenwart von Wasser oder Cyclohexylamin mit UV-Licht bestrahlt, so erhält man in einer spektroskopisch einheitlichen Reaktion **2a** oder **b** mit Ausbeuten von $> 95\%$. Ihre Konstitution und Ligandenorientierung an der zweifach substituierten Doppelbindung wurden durch Folgeprodukte und Spektren sichergestellt. Da **1*** keine nachweisbare Emission erkennen läßt, müssen für die Identifizierung des photoreaktiven Elektronenisomeren sowie des zugehörigen Spinisomeren andere Indizien herangezogen werden. Die von der Wellenlänge des eingestrahlteten Lichts (313 nm: π^*,π -Anregung; 365 nm: π^*,n -Anregung) unabhängige Quantenausbeute spricht für das energetisch tiefer liegende π^*,n -Elektronenisomere, die nicht stattfindende Reaktionslöschung durch Piperylen für das Auftreten des Singulett-Spinisomeren, ohne daß ein extrem kurzlebiges Triplett-Spinisomeres ausgeschlossen werden kann. — Die Apparatur zur Bestimmung der Quantenausbeute sowie die Küvette zur spektroskopischen Messung im IR-Bereich bei variabler Temperatur werden im einzelnen beschrieben.

Light-Induced Reactions, XI¹⁾**Photochemical Cleavage of Linearly Conjugated Cyclohexadienones Affording *seco*-Isomeric Dienyl Ketenes**

The light-induced *cyclo/seco*-isomerization of linearly conjugated cyclohexadienones has been studied taking 6,6-dimethyl-2,4-cyclohexadienone (**1**) as an example. The dienyl ketene **4**, kinetically unstable at room temperature, is produced in a spectroscopically simple reaction by u. v. irradiation.

¹⁾ X. Mitteil.: G. Vitt, E. Hädicke und G. Quinkert, Chem. Ber. 109, 518 (1976).

²⁾ Dissertation, Techn. Univ. Braunschweig 1970.

³⁾ Diplomarbeit und Dissertation, Techn. Univ. Braunschweig 1965 und 1968.

⁴⁾ Dissertation, Techn. Univ. Braunschweig 1972.

⁵⁾ Dissertation, Techn. Univ. Braunschweig 1974.

tion of **1** in aprotic solvents and can be trapped at temperatures $< -60^{\circ}\text{C}$. The structure of the transient as well as the heat-induced *seco/cyclo*-isomerization reforming **1** is proved by means of i. r., n. m. r., and electronic absorption spectroscopy at $< -60^{\circ}\text{C}$. In addition to or instead of recycling **4** adds protic nucleophiles. When **1** is irradiated with u. v. light in the presence of water or cyclohexylamine, **2a** or **b** is formed in a spectroscopically simple reaction in yields of $> 95\%$. The constitution of **2a**, **b** and the orientation of ligands at the doubly substituted double bond follow unambiguously from reaction products and spectroscopic data. Since **1*** does not show any detectable emission other evidence has to be used to identify the photoreactive electronic isomer and the corresponding spin isomer. The quantum yield, which is independent of the wave length of the exciting light (313 nm: π^*,π excitation; 365 nm: π^*,n excitation), is in accord with the formation of the energetically lower π^*,n electronic isomer; the observation that the photoreaction is not quenched by piperylene indicates the occurrence of the singlet spin isomer, although an extremely short-lived triplet spin isomer cannot be rigorously excluded. — The equipment for the determination of quantum yields and the i. r. cell for use at variable temperatures are presented in detail.

1. Einleitung

1958 wurde die Chemie elektronen-angeregter linear-konjugierter Cyclohexadienone erstmals erwähnt⁶⁾; inzwischen versteht man deren Photochemie in kondensierter Phase recht gut. Über Ergebnisse aus unserem Laboratorium haben wir in Kurzmitteilungen⁷⁾, Fortschrittsberichten⁸⁻¹⁰⁾ und Vorträgen^{11,12)} berichtet. Mit dieser Mitteilung beginnt eine Serie, in der wir im wesentlichen die ausstehenden experimentellen Details nachliefern.

Das gründlich studierte 6,6-Dimethyl-2,4-cyclohexadienon (**1**) wird durch Pyrolyse des leicht zugänglichen Dimethylfulvenepoxids¹³⁾ erhalten. Es zeichnet sich durch einen verhältnismäßig hohen Dampfdruck und eine große Neigung zur Dimerisierung aus und verlangt besondere Umsicht bei der Reinigung (s. 5.1.1.1). Elektronenspektroskopisch sind die beiden charakteristischen Absorptionsgebiete (π^*,n und π^*,π) leicht auszumachen, deren Wellenlängentrennung in der Reihe gesättigte Kohlenwasserstoffe/Äthanol/2,2,2-Trifluoräthanol allerdings abnimmt (s. 5.1.1.1).

2. UV-Bestrahlung von 6,6-Dimethyl-2,4-cyclohexadienon (**1**) bei Raumtemperatur in Gegenwart protischer Nucleophile

Bestrahlt man **1** mit dem von Duranglas durchgelassenen UV-Licht einer Quecksilberhochdrucklampe in siedendem, wasserhaltigem Äther, so erhält man (3Z)-6-Methyl-3,5-heptadiensäure (**2a**)¹⁴⁾; in Äthanol als Lösungsmittel entsteht der Äthylester (s. 5.1.1.1) und in cyclohexylamin-haltigem Äther das zugehörige *N*-Cyclohexylamid **2b** (s. 5.1.1.2). Die chemische Ausbeute übersteigt 95%¹⁵⁾.

⁶⁾ D. H. R. Barton und G. Quinkert, Proc. Chem. Soc., London **1958**, 197.

⁷⁾ G. Quinkert, M. Hintzmann, P. Michaelis und P. Jürges, Angew. Chem. **82**, 219 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 238 (1970).

⁸⁾ G. Quinkert, Angew. Chem. **77**, 229 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **4**, 211 (1965).

⁹⁾ G. Quinkert, Angew. Chem. **84**, 1157 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 1072 (1972).

¹⁰⁾ G. Quinkert, Angew. Chem. **87**, 851 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 790 (1975).

¹¹⁾ G. Quinkert, Photochem. Photobiol. **7**, 783 (1968).

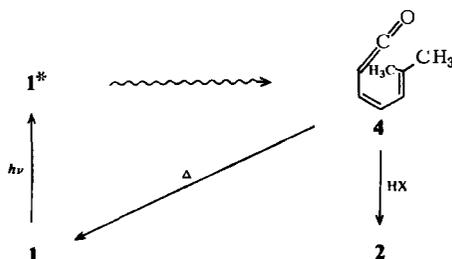
¹²⁾ G. Quinkert, Pure Appl. Chem. **33**, 285 (1973).

¹³⁾ K. Alder, F. H. Flock und H. Lessenich, Chem. Ber. **90**, 1709 (1957).

¹⁴⁾ D. H. R. Barton und G. Quinkert, J. Chem. Soc. **1960**, 1.

¹⁵⁾ Früher beschriebene geringere Ausbeuten beziehen sich auf Umsetzungen, die entweder nicht zu Ende geführt wurden und/oder bei denen das Edukt von minderer Qualität war.

ihrer Derivate) aus linear-konjugierten Cyclohexadienonen allerdings als ein komplexer Prozeß aufgefaßt worden; man formulierte als Mechanismus eine nucleophile Addition einer Verbindung HX an ein intermediär auftretendes, besonders wegen seiner vermuteten Fähigkeit zur Recyclisierung kinetisch instabiles Dienylketen 4.



Im Gegensatz zur spektroskopischen Reaktionsanalyse bei Raumtemperatur, die selbst bei Ausschluß des protischen Nucleophils nicht erkennen läßt, ob diese Deutung zutrifft, bestätigen tieftemperatur-spektroskopische Untersuchungen, daß das elektronen-angeregte 2,4-Cyclohexadienon 1^* tatsächlich zum Dienylketen 4 isomerisiert.

Besonders überzeugend sind die strukturellen Informationen über den photochemisch erzeugten Transienten 4 durch IR-Spektroskopie bei -63°C (charakteristische Absorption für die Ketengruppierung bei 2120 cm^{-1} ; s. 5.2.2.3) sowie durch $^1\text{H-NMR-Spektroskopie}$ bei -60°C (Pseudodoublett für das aldoketenische Proton¹⁸⁾ bei $\tau = 5.65$; s. 5.2.3). Beide Methoden belegen darüber hinaus die wärmeinduzierte *seco/cyclo*-Isomerisierung, da bei Temperaturerhöhung auf Raumtemperatur jeweils statt des typischen Transientenspektrums wieder das Edukt-Spektrum auftritt. Bei -70°C durchgeführte UV-Messungen bekräftigen in ihrer größeren quantitativen Zuverlässigkeit die thermo-reversible *cyclo/seco*-Photoisomerisierung (s. 5.2.1.2; der dienylketenische Transient zeigt die charakteristischen Absorptionsmaxima eines konjugierten Hexatriens¹⁹⁾) und gestatten ferner die Messung der Cyclisierungsgeschwindigkeit zu 1 (Halbwertszeit ca. 12 min bei -15.4°C ; s. 5.2.1.3).

Aus der Tatsache, daß man für UV-Bestrahlungen von 1 mit 365-nm-Licht bei -60°C in Methylenechlorid (s. 5.2.4) und bei -189°C in Methylcyclohexan/Isopentan (1:4) (s. 5.2.1.1) jeweils eine Kurvenschar mit isobestischem Punkt erhält, resultiert der spektroskopisch einheitliche Verlauf¹⁷⁾ der photochemischen Ringöffnung zu 4.

4. Quantenausbeuten bei Variation der Wellenlänge des Anregungslichts oder bei Anwesenheit von Piperlylen

Für das linear-konjugierte Cyclohexadienon nach der Lichtabsorption, symbolisch mit „ 1^* “ bezeichnet, bieten sich unter Berücksichtigung der Elektronenstruktur und des Spinzustands a priori zwei Elektronenisomere²⁰⁾ (hauptsächlich mit π^*,n - oder vornehmlich mit π^*,π -Charakter) und bei jedem von ihnen zwei Spinisomere²⁰⁾ (mit Singulett-

¹⁸⁾ Über $^1\text{H-NMR-Spektren}$ von Aldoketenen bei -80°C s. auch O. L. Chapman, M. Kane, J. D. Lassila, R. L. Loeschen und H. E. Wright, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 6856 (1969).

¹⁹⁾ H. H. Inhoffen und G. Quinkert, Chem. Ber. **87**, 1418 (1954).

²⁰⁾ Zur Zweckmäßigkeit, neben dem topologischen Aspekt der Strukturisomerie den elektronischen Aspekt zu berücksichtigen, s. l. c.¹⁰⁾.

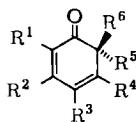
oder mit Triplett-Charakter) an, von denen eines (oder mehrere) für die nachfolgende Ringöffnung die Rolle des eigentlichen Edukts spielt (spielen).

Die oftmals so wichtige Informationsquelle „Emissionslicht“ existiert hier nicht. Da die Quantenausbeute für verschwindendes Edukt bei der lichtinduzierten Säurederivatbildung von der Wellenlänge des eingestrahlt Lichts (313 nm: π^*,π -Anregung; 365 nm: π^*,n -Anregung) unabhängig ist (s. 5.1.3.4), kommt das relativ zum Elektronenisomeren vornehmlich mit π^*,π -Charakter energetisch tiefer liegende Elektronenisomere hauptsächlich mit π^*,n -Charakter als das photoreaktive Elektronenisomere in Betracht; auf jeden Fall dann, wenn der durch die Quantenausbeute ausgedrückte Verteilungsgrad der bei der Lichtabsorption aufgenommenen Energiemenge auf die verschiedenen, miteinander konkurrierenden Desaktivierungsprozesse als eine für jedes Elektronenisomere charakteristische Größe anzusehen ist.

Die Quantenausbeute, mit der **1** bei UV-Bestrahlung (mit 313- oder mit 365-nm-Licht) seiner äthanolischen piperylen-haltigen Lösungen verschwindet, wird durch den bewährten Löscher für das jeweilige Triplett-Spinisomere der Keton-Elektronenisomeren hauptsächlich mit π^*,n -Charakter²¹⁾ nicht beeinflusst (s. 5.1.3.4): Entweder ist das Triplett-Spinisomere des Elektronenisomeren **1*** hauptsächlich mit π^*,n -Charakter nicht löschar, weil es zu kurzlebig ist oder weil eine Interkombination vom zugehörigen Singulett-Spinisomeren, dessen kurzer Lebensdauer (großer Reaktivität) wegen, erst gar nicht zustande kommt.

Ausblick: Außer mit **1** \equiv **5a** haben wir uns mit in 2- bis 6-Stellung substituierten Derivaten **5b–g** beschäftigt²²⁾; sofern die hierbei erhaltenen Resultate über den Analogiefund hinausgehen, werden sie in Kürze publiziert werden.

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
5a	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃
b	H	H	H	H	CH ₃	C ₆ H ₅ ^{7,9,10,12)}
c	H	H	H	H	CH ₃	C ₆ H ₁₁ ⁴⁾
d	H	H	H	H	CH ₃	OCOCH ₃ ²⁻⁴⁾
e	H	H	H	H	CH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅ ⁴⁾
f	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	OCOCH ₃ ^{2-5,11,23)}
g	CH ₃ ^{2,4)}					



Die Arbeit wurde von der *Hoechst AG*, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* großzügig unterstützt. — B. B. und P. J. waren zeitweilig Stipendiaten der *Schering AG*. Den genannten Institutionen gebührt unser Dank.

²¹⁾ Die potentielle Komplikation, daß bei hohen Piperylen-Konzentrationen auch Singulett-Spinisomere gelöst werden können, ist hier ohne Bedeutung. Zwar sinkt die Quantenausbeute bei sehr hoher Piperylen-Konzentration; es läßt sich jedoch zeigen, daß der Grund hierfür die zwangsläufig erniedrigte Konzentration des protischen Nucleophils Äthanol ist (s. 5.1.3.4).

²²⁾ Zu entsprechenden Untersuchungen aus anderen Laboratorien s. Fußnote auf S. 1167 (1082) in l. c.⁹⁾; Fußnote 19 in l. c.¹²⁾ ist beim Druck verstümmelt worden, sie lautet vollständig: In the meantime dienylketenes have been detected electron spectroscopically²⁰⁾, IR. spectroscopically²¹⁾, and N. M. R. spectroscopically²²⁾.

²³⁾ G. Quinkert, B. Bronstert und K. R. Schmieder, *Angew. Chem.* **84**, 638 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 637 (1972).

Experimenteller Teil

Schmp. (unkorrigiert): Heitzschmikroskop nach Kofler. – UV: Zeiss PMQ II/Cary 15. – IR: Perkin-Elmer 257/Beckman 5A. – NMR: Varian T 60, in CDCl_3 , TMS als interner Standard. – Emissionsspektroskopie: Hitachi MPF-2A, bei Raumtemp. und -196°C in Küvetten, die ein Abschmelzen der entgasten Lösungen [Methylcyclohexan/Isopentan (1 : 4) oder Äther/Isopentan/Äthanol (5 : 2 : 5)] sowie außer der Messung der Emission auch diejenige der Absorption zuließen. – Dünnschichtchromatographie (DC): Kieselgel G, Merck; 1 h bei 140°C aktiviert; die Substanzen wurden im Fluotest-Gerät (Quarzlampenges.) oder durch Joddampf sichtbar gemacht. – Präparative Schichtchromatographie (präp. SC): Kieselgel HF₂₅₄₊₃₆₆, Merck; Plattengröße 1 m \times 20 cm; Schichtdicke 1 mm; 4 h bei 140°C aktiviert. – Säulenchromatographie: Kieselgel (0.02 bis 0.5 mm) Woelm. – Analytische Gaschromatographie (GC): F & M 810 mit Dual Flame Detector; 6-ft. Trennsäule mit Silicone Gum Rubber GE-SE 30 auf Chromosorb W-AW (80 mesh). – Als Kryomaten dienen die Colora-Kälte-Thermostaten TK 90 und TK 30.

5.1. UV-Bestrahlung von 1 bei Raumtemperatur in Gegenwart protischer Nucleophile

5.1.1. Zur Struktur des isolierten Produkts

5.1.1.1. (3Z)-6-Methyl-3,5-heptadiensäure (2a): Das zur Darstellung von 2a, b benötigte 6,6-Dimethyl-2,4-cyclohexadienon (1) wurde nach bekannter Vorschrift¹³⁾ dargestellt. Die Reinigung des Pyrolysats wurde in der abgebildeten Apparatur vorgenommen.

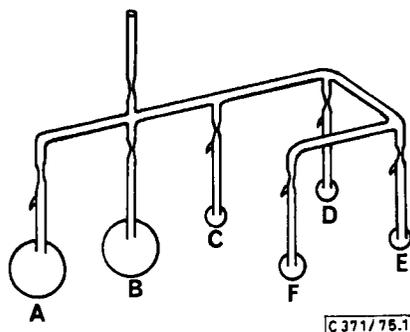


Abb. 1. Vorrichtung zur Reinigung von 1 durch fraktionierte Destillation

Dazu nahm man das Rohprodukt in etwa dem gleichen Volumen Methylenchlorid auf und brachte die Lösung in die Kugel B. Die Apparatur wurde für einen vierfachen Einfrier/Evakuier/Auftau-Cyclus vorübergehend an ein Hochvakuumssystem angeschlossen. Sodann brachte man Kugel A in den Dampfraum oberhalb des Flüssigkeitsspiegels eines zur Hälfte mit flüssigem Stickstoff gefüllten Dewar-Gefäßes. Sobald sich das bis dahin farblose Destillat gelb zu färben begann, wurden die Kugeln A und B in flüssigen Stickstoff getaucht, und Kugel A wurde abgeschmolzen. Anschließend brachte man Kugel C in den Dampfraum oberhalb des Kühlmittels. Nachdem das restliche Lösungsmittel mit wenig gelb gefärbtem 1 einkondensiert worden war, wurde auch diese Kugel abgeschmolzen; in gleicher Weise verfuhr man mit den restlichen Kugeln. Die abgeschmolzenen Kugeln wurden bis zur Verwendung des Inhalts unter flüssigem Stickstoff aufbewahrt. Der Rückstand in Kugel B erwies sich bei richtiger Durchführung der Pyrolyse als praktisch reines 6,6-Dimethylfulvenepoxid; auf Grund ihrer UV-Spektren enthielten die Kugeln E und F reines 1 als hellgelbes Öl. – UV (Methylcyclohexan/Isopentan = 1 : 4): λ_{max} (ϵ) = 294 (5200), 361 (102), 379 (101); Schultern bei 350 (82), 395 (67), 415 nm (24). – UV (Äthanol): λ_{max} (ϵ) = 301 (5100); Schultern bei 355 nm (203). – UV (2,2,2-Trifluoräthanol): λ_{max} (ϵ) = 305 nm (5100) (s. Abb. 2 in l. c.¹²⁾).

Eine von Stickstoff durchperlte Lösung von 680 mg **1** (λ_{\max} 301 nm; $\epsilon = 5060$) in 200 ml 96proz. Äthanol bestrahlte man unter Verwendung einer Quecksilberhochdruck-Tauchlampe (Q 81, Quarzlampenges.), die mit einem von Wasser durchflossenen Kühlfinger aus Duranglas umgeben war. Da nach 80 und 90 min entnommene Proben der Reaktionslösung UV-spektroskopisch übereinstimmten, wurde die Bestrahlung nach 1.5 h beendet. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer hinterblieb ein öliges Produkt (802 mg), das in der DC (Cyclohexan/Essigester = 9 : 1) neben hauptsächlich Ester untergeordnet die zugehörige Carbonsäure **2a** erkennen ließ. Die Reinigung des Bestrahlungsprodukts geschah durch Chromatographie an Kieselgel (19.5 g); Cyclohexan/Benzol (9 : 1) eluierten 780 mg Ester (83%). — UV (Methylcyclohexan): λ_{\max} (ϵ) = 238 nm (24030). — IR (CDCl₃): 1735 (Estercarbonyl), 1645 cm⁻¹ (C=C).

400 mg Ester wurden in 15 ml 3proz. methanol. Kaliumhydroxidlösung bei Raumtemp. über Nacht stehengelassen. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man 310 mg Rohprodukt, das unterhalb von -40°C aus Petroläther (<40°C) umkristallisiert wurde. Die erhaltene Carbonsäure **2a** (234 mg, 70%) erwies sich in der DC (Cyclohexan/Essigester/Eisessig = 9 : 1 : 0.3) als einheitlich. Schmp. und Misch-Schmp. mit authent. Material¹⁴⁾ 48–50°C. — UV (Äthanol): λ_{\max} (ϵ) = 238 nm (24000). — IR (CCl₄): 3542, 2500–3400 (OH), 1732 (Estercarbonyl), 1675 u. 1632 cm⁻¹ (konj. Dien).

5.1.1.2. (3Z)-N-Cyclohexyl-6-methyl-3,5-heptadienamid (**2b**): Eine Lösung von 837.6 mg **1** und 4.5 ml frisch dest. Cyclohexylamin in 400 ml wasserfreiem Äther wurde unter Durchperlen von gereinigtem Stickstoff in einem mit Wasserkühlung versehenen Bestrahlungsgefäß aus Duranglas unter Verwendung eines Rayonet-Reaktors (The Southern New England Ultraviolet Co.; 3500 Å-Lampensatz) 3 h bestrahlt. Die Reaktionslösung hatte sich nach 30 min entfärbt und ließ bei Bestrahlungsende UV-spektroskopisch kein Edukt mehr erkennen. Das Lösungsmittel wurde im Rotationsverdampfer weitgehend abgezogen. Zur Entfernung noch vorhandenen Cyclohexylamins wurde dreimal Äthanol zugegeben und i. Vak. entfernt. Die Lösung des Rohproduktes in Methylenchlorid wusch man mit dest. Wasser. Dfe wäbr. Phase wurde abpipettiert, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand 2.5 h i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 1.49 g (98%), Schmp: 85°C; Umkristallisieren aus Äther/Petroläther änderte den Schmp. nicht. — UV (Äther): λ_{\max} (ϵ) = 241 nm (25600). — IR (KBr): 3240 (NH), 1640 cm⁻¹ (Amidcarbonyl). — NMR (CDCl₃; HA 100): $\tau = 8.0-9.0$ (br. m, 11 H, Cyclohexyl-H), 8.21 (s, 3 H, CH₃), 8.18 (s, 3 H, CH₃), 6.93 (d, 2 H, CH₂), 6.3 (br. m, 1 H, NH), 3.4–4.8 (br. m, 3 H, Vinyl-H).

C₁₄H₂₃NO (221.3) Ber. C 75.97 H 10.47 N 6.33 Gef. C 75.73 H 10.23 N 6.33

5.1.1.3. (3E)-N-Cyclohexyl-6-methyl-3,5-heptadienamid (**3**): Eine Lösung von 200 mg **2b** in 50 ml Äther wurde mit 8 mg Jod versetzt und 30 min mit einer 500 W Argar-Photolampe (Philips; 15 cm Abstand) belichtet. Die Reaktionslösung schüttelte man mit überschüssiger wäbr. Natriumthiosulfatlösung durch, trocknete die organische Phase (Magnesiumsulfat) und engte ein. DC (Cyclohexan/Essigester = 7 : 3) und GC (Säulentemp. 190°C) ließen neben dem Edukt ein einheitliches Produkt erkennen. Die Trennung geschah durch präp. SC (dreimaliges Entwickeln mit Cyclohexan/Essigester = 7 : 3). Der Substanzinhalt der unteren Zone (110 mg, 55%) wurde aus Äther/Petroläther umkristallisiert. Schmp. 100.5–101.5°C. — UV (Äther): λ_{\max} (ϵ) = 240 nm (25700). — IR (KBr): 3280 (NH), 1640 (Amidcarbonyl), 960 cm⁻¹ (E-HC=CH). — NMR (CDCl₃; HA 100): $\tau = 8.0-9.0$ (br. m, 10 H, Cyclohexyl, sek.), 7.76 (s, 6 H, CH₃), 7.03 (dt, 2 H, CH₂), 6.74 (br. m, 1 H, NH), 6.32 (br. m, 1 H, Cyclohexyl, tert.), 3.3–4.6 (m, 3 H, Vinyl).

C₁₄H₂₃NO (221.3) Ber. C 75.97 H 10.47 N 6.33 Gef. C 75.92 H 10.18 N 6.15

5.1.1.4. Malonsäure-methylester-cyclohexylamid: In eine Lösung von 860 mg **2b** in 50 ml Methylenchlorid leitete man bei -70°C bis zur bleibenden schwachen Blaufärbung Ozon ein. Der Überschub wurde durch Stickstoff ausgetrieben. Nach Erwärmen der Reaktionslösung auf Raumtemp. fügte man eine Lösung von 570 mg Chrom(VI)-oxid in 20 ml Eisessig zu, rührte 1 h, gab Methanol

zu (Beseitigung von CrO_3), versetzte mit 1 ml 40proz. wäbr. Schwefelsäure und 500 ml Benzol, engte im Rotationsverdampfer weitgehend ein, verteilte zwischen Wasser und Äther und arbeitete in der üblichen Weise auf. Bevor die getrocknete Ätherlösung eingedampft wurde, fügte man überschüssige äther. Diazomethanlösung zu. Das Rohprodukt (366 mg) reinigte man durch präp. SC (Cyclohexan/Essigester = 4:1) und kristallisierte die Hauptfraktion aus Äther um. Schmp. 79°C . – IR (KBr): 3270 (NH), 1735 (Estercarbonyl), 1645 cm^{-1} (Amidcarbonyl). – NMR: $\tau = 8.8\text{--}9.0$ (m, 10H, Cyclohexyl, sek.), 6.75 (s, 2H, CH_2), 6.30 (s, 3H, OCH_3), 6.20 (m, 1H, Cyclohexyl, tert.), 3.05 (m, 1H, NH).

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}_3$ (199.2) Ber. C 60.28 H 8.60 N 7.03 Gef. C 60.24 H 8.39 N 7.12

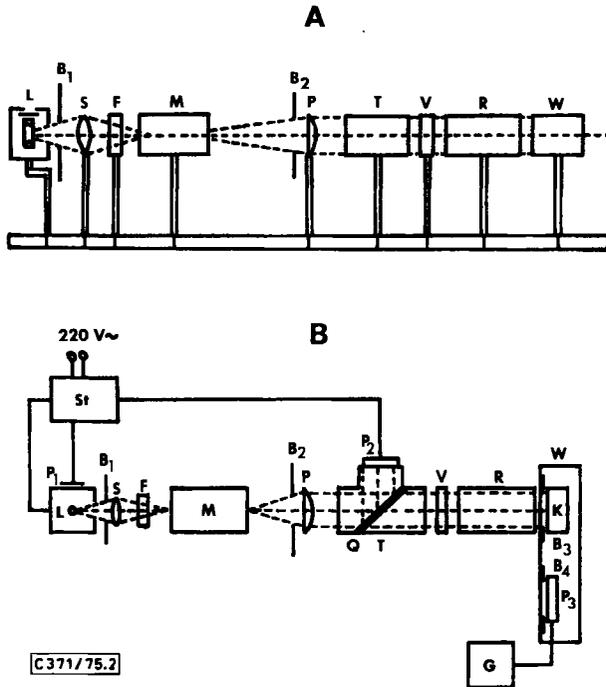


Abb. 2. Aufbauskeizze (A) und Blockdiagramm (B) der Apparatur zur Bestimmung der Quantenausbeuten.

B_1, B_2 = Blenden zur Minderung der Streustrahlung. – B_3, B_4 = Blenden zur gleichmäßigen Ausleuchtung von Küvette oder Photoelement; Fensterflächen: $17 \cdot 32\text{ mm}$. – F = Filterküvette aus Quarz (zur Minderung der IR-Strahlung mit 5.7proz. wäbr. Kupfersulfatlösung gefüllt). – G = Lichtmarkengalvanometer (Microva AL 4, Kipp & Zonen, Delft). – L = UV-Brenner ST 75. – M = Gittermonochromator (Bausch & Lomb, 1200 Striche/mm; die Spaltweiten müssen so gewählt werden, daß die Austrittsstrahlung hinreichend monochromatisch ist; Überprüfung durch Intensitätsmaximierung mit Hilfe von P_3). – P = Plankonvexlinse aus Quarz ($\varnothing = 65\text{ mm}$; $f = 100\text{ mm}$; erzeugt weitgehend paralleles Licht). – P_1, P_2, P_3 = Photoelemente (S 28 bzw. S 50 B. Lange, Berlin). – Q = Quarzplatte. – R = Rohr zum Schutz gegen Fremdlicht. – S = Bikonvexlinse aus Quarz ($\varnothing = 42\text{ mm}$; $f = 50\text{ mm}$; bildet den UV-Brenner auf Eingangsspalt des Monochromators ab). – St = Steuergerät für Brenner. – T = Strahlenteiler. – V = Kameraverschluß (zur Unterbrechung des Strahlengangs). – W = Wechselschieber mit Temperiermantel für Küvettenhalterung, magnetischer Rührvorrichtung und Temperiermantel für Photoelement P_3 , der es gestattet, die Küvette oder das Photoelement reproduzierbar an dieselbe Stelle im Strahlengang zu bringen; ausgesparte Fläche $17 \cdot 32\text{ mm}$

Zur Darstellung einer authent. Probe von Malonsäure-methylester-cyclohexylamid brachte man eine Lösung von 66 g Malonsäure-dimethylester und 28 g Kaliumhydroxid in 500 ml Methanol 1 h zum Sieden. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in Wasser aufgenommen und durch Zugabe wäbr. Salzsäure bis pH 1 angesäuert. Durch Ausäthern erhielt man ein gelbliches Öl, das destilliert wurde (Sdp. 118°C/0.6 Torr). 35 g der Hauptfraktion (37.5 g) wurden 2 h mit 53 g Thionylchlorid auf 80°C gehalten. Nach Abziehen unverbrauchten Thionylchlorids destillierte man den Rückstand (Sdp. 60°C/15 Torr) und setzte anschließend 27.5 g der Hauptfraktion (30.6 g), in 250 ml wasserfreiem Methylenchlorid gelöst, mit einer Lösung von 40 g Cyclohexylamin in 250 ml Methylenchlorid um. Das Gemisch wurde in 500 ml Eiswasser eingetragen. Aus der getrockneten (Magnesiumsulfat) organischen Phase erhielt man nach Abziehen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer ein kristallines Rohprodukt, das nach Umkristallisieren aus Äther bei 79°C schmolz (32 g). Misch-Schmp. mit dem vorstehend erhaltenen Produkt ohne Depression, identische Spektren.

5.1.2. Formalkinetische Analyse der Bestrahlung von 1 in Gegenwart von Cyclohexylamin

Eine äther. Lösung, $6.73 \cdot 10^{-5}$ M an 1 und $2.7 \cdot 10^{-3}$ M an Cyclohexylamin, wurde in einer speziellen Bestrahlungsküvette (s. Abb. 7 in l. c.²⁴⁾) und unter Verwendung einer besonderen Bestrahlungsapparatur (s. Abb. 5a und 5b in l. c.¹²⁾ sowie Abb. 8 und 9 in l. c.²⁴⁾) belichtet; eingestellte Wellenlänge: 313 (365) nm; Spaltweiten jeweils 8/8 mm; Bestrahlungszeiten: 51 (240) min. Die nach 0.5, 1, 2, 3, 5, 7, 9, 12, 31 und 51 (1, 6, 15, 35, 60, 120 und 240) min gemessenen Absorptionskurven schnitten sich jeweils in einem isosbestischen Punkt [263.5 nm ($\epsilon = 1250$)], die konstruierten ED-Diagramme¹⁷⁾ (s. Abb. 7 in l. c.¹²⁾) waren linear. Die GC-Untersuchungen der Bestrahlungsproben (isotherm, 190°C) ergaben, daß in beiden Fällen ausschließlich und vollständig 2b gebildet worden war.

5.1.3. Quantenausbeuten

5.1.3.1. Apparatur (s. Abb. 2): Als Strahlungsquelle (L) diente ein Quecksilberhochdruckbrenner (ST 75 der Quarzlampeges.), der von einem Netzgerät (St) mit einem Brennstrom von ca. 0.95 A versorgt wurde. Das Netzgerät gestattete es, den Brennstrom (und damit die Strahlstärke des Brenners) nach einer der drei folgenden Varianten zu steuern:

a) Der Brennstrom wird über das Photoelement P_1 gesteuert. Ändert sich die Bestrahlungsstärke von P_1 (um eine Überlastung des Photoelements zu vermeiden, wird eine Lochblende vorgeschaltet), sorgt eine Änderung des Brennstroms für die Einhaltung der ursprünglichen Strahlstärke der Strahlungsquelle.

b) Der Brennstrom wird über das Photoelement P_2 gesteuert. Ändert sich die Bestrahlungsstärke von P_2 (durch Änderung der Strahlstärke des Brenners, der Lichtdurchlässigkeit der Filterküvette oder des Monochromators), sorgt eine Änderung des Brennstroms für Einhaltung der ursprünglichen Strahlstärke der Strahlungsquelle.

c) Der Brennstrom wird durch das Netzgerät konstant gehalten. Tatsächlich war die Bestrahlungsstärke am Ort der Küvette über Stunden hinaus konstant ($\pm 1\%$). Geringfügige Änderungen der Strahlungsstärke, die im Lauf der Zeit durch Alterung des Brenners auftreten, wurden durch Änderung des Brennstroms per Hand ausgeglichen.

Variante c) wurde der relativ starken Ermüdungserscheinungen der Photozellen wegen (in der Bestrahlungsstärke am Ort der Küvette findet sich die Zeitcharakteristik des jeweiligen Photoelements wieder) verwendet.

Die Suprasil-Küvette (Sonderanfertigung Hellma; Schichtdicke 20 mm, innere Breite 20 mm, innere Höhe 38 mm) besitzt planparallele Fenster und geht im oberen Teil in einen Duranstützen über, mit dem sie nötigenfalls an eine Hochvakuumapparatur angeschmolzen werden kann. Im

²⁴⁾ G. Quinkert, M. Finke, J. Palmowski und W.-W. Wiersdorff, Mol. Photochem. 1, 433 (1969).

7 mm starken Boden ist eine zylindrische Vertiefung ($\varnothing = 18$ mm) eingefräst, die zur Führung eines Magnetrührstabs dient²⁵⁾. Die Küvettenhalterung vermag die beschriebene Küvette sowie eine Vergleichsküvette aufzunehmen und ist jeweils in einen Temperiermantel am Wechselschieber W (während der Bestrahlung) oder (während der Messung der Extinktionsänderung) im Probenwechsler des UV-Spektralphotometers (Zeiss, PMQ II mit Doppelmonochromator) eingepaßt.

5.1.3.2. *Eichung der Anordnung: UV-Brenner L – Photoelement P₃ – Galvanometer G:* Verwendet wurde das chemische Aktinometer von Hatchard und Parker²⁶⁾. Ein durch Auswägen bestimmtes Volumen der Aktinometerlösung wurde in der Küvette eine Zeit t bestrahlt (alle Operationen in einem nur durch Rotlicht beleuchteten Raum). Aus dem Umsatz des Aktinometers ließen sich mit Hilfe der bekannten Quantenausbeuten (313 nm: 1.24; 365 nm: 1.21) die Intensitäten J_0 in (Quanten/s) ermitteln. Kurz vor und nach der Bestrahlung wurde das bei $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ konstant gehaltene Photoelement P₃ in den Strahlengang gebracht. Wegen der bereits erwähnten Stabilität der Strahlungsquelle erhielt man bei beiden Ablesungen denselben Wert. Der Quotient (Quanten/s · μA) ist der Eichfaktor der Anlage, mit dem über eine erneute Messung des Photostroms vor der Bestrahlung der zu untersuchenden Substanz die Intensität J_0 in (Quanten/s) an der Innenseite des Küvetteneingangsfensters ermittelt werden kann. Die Eichung erfolgte wegen der alterungsbedingten Intensitätsabnahme des Brenners einmal pro Woche; in dieser Zeitspanne blieb der Eichfaktor innerhalb der analytischen Genauigkeit des Aktinometers (1–1.5%). Es wurde darauf geachtet, daß die Intensität, bei der geeicht wurde, sich nur um wenige Prozent von derjenigen unterschied, bei der man die unbekannte Quantenausbeute bestimmte. Zur aktinometrischen Bestimmung von J_0 muß die Apparatekonstante des bestrahlten Volumens bekannt sein; sie beträgt in unserem Fall 10.88 ml.

5.1.3.3. *Messung:* Der photochemische Umsatz (zeitl. Konzentrationsabnahme des 2,4-Cyclohexadienons 1) wurde UV-spektrophotometrisch bei der Wellenlänge des eingestrahnten Lichts gemessen. Man unterbrach hierzu die Bestrahlung nach der Zeit t und wechselte den Küvettenhalter mit den beiden Küvetten vom Temperiermantel des Wechselschiebers aus der Apparatur zur Bestimmung der Quantenausbeute (s. Abb. 2) zum Temperiermantel des Probenwechslers im UV-Spektralphotometer (beide wurden konstant auf $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ gehalten). Um die Extinktionsänderung $\Delta E = E_0 - E_t$ möglichst genau messen zu können, wendete man das Verfahren der differentiellen Spektralphotometrie²⁷⁾ an: in der Vergleichsküvette befand sich die unbestrahlte Substratlösung mit der Extinktion E_0 , so daß am Instrument E unmittelbar abgelesen werden konnte. Die bei der Einstrahlungswellenlänge gemessene – bzw. die aus der gemessenen Extinktion berechnete – Durchlässigkeit berücksichtigt den von der Substratlösung absorbierten Anteil von J_0 .

5.1.3.4. *Ergebnisse:* Nachstehende Daten beziehen sich der Reihe nach auf Lösungsmittel, Einstrahlungswellenlänge, molare Extinktion (Wellenlänge), Photostrom, Intensität J_0 , Bestrahlungsdauer, Extinktion E_0 bei der Einstrahlungswellenlänge, Extinktionsänderung E nach der Bestrahlungszeit, über mindestens fünf Messungen gemittelte Quantenausbeute²⁸⁾. Temp. der Temperiermäntel am Wechselschieber und Probenwechsler (s. oben) stets $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

²⁵⁾ H. F. Wasgestian und H. L. Schläfer, Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main) 51, 208 (1966).

²⁶⁾ s. J. G. Calvert und J. N. Pitts jr., Photochemistry, S. 783, John Wiley, New York 1966.

²⁷⁾ N. Pestemer, Anleitung zum Messen von Absorptionsspektren im UV und Sichtbaren, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1964.

²⁸⁾ Der mittlere Fehler, um die eine Einzelmessung der Quantenausbeute zur Zeit t vom Mittel abwich, liegt bei $\pm 1-2\%$. Er ist somit nur wenig größer als die Fehler bei der Extinktionsmessung ($\pm 1\%$). Die absolute Genauigkeit der Quantenausbeuten hängt noch von derjenigen des Aktinometers ab; legt man die Messungen aus zwei Laboratorien [C. G. Hatchard und C. A. Parker, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A 235, 518 (1956); J. Lee und H. H. Seliger, J. Chem. Phys. 40, 519 (1964)] zugrunde, so beträgt sie höchstens $\pm 3\%$, so daß die absolute Genauigkeit der Quantenausbeute bei etwa $\pm 7-8\%$ liegen dürfte.

1. *Meßreihe*: Äthanol, 313 nm, 5148 (301 nm) und 4277 (313 nm), 15 μA , $3,68 \cdot 10^{13}$ Quanten $\cdot \text{s}^{-1}$, 900 s, 2,57, 0,137, $\Phi = 0,54$.

2. *Meßreihe*: Äthanol, 366 nm, 5277 (301 nm), 208 (365 nm) und 203 (366 nm), 35 μA , $7,80 \cdot 10^{13}$ Quanten $\cdot \text{s}^{-1}$, 180 min, 2,187, 0,165, $\Phi = 0,55$.

3. *Meßreihe*: Äthanol (1 M an Cyclohexylamin), 313 nm, 4343 (313 nm), 15 μA , $3,68 \cdot 10^{13}$ Quanten $\cdot \text{s}^{-1}$, 900 s, 2,515, 0,137, $\Phi = 0,54$.

4. *Meßreihe*: Äthanol (1 M an Cyclohexylamin), 366 nm, 197 (365 nm) und 193 (366 nm), 35 μA , $7,806 \cdot 10^{13}$ Quanten $\cdot \text{s}^{-1}$, 150 min, 2,08, 0,138, $\Phi = 0,55$.

5. *Meßreihe*²⁹⁾: Äthanol (0,1 M an Piperylen), 313 nm, 3920 (313), 15 μA , $3,733 \cdot 10^{13}$ Quanten $\cdot \text{s}^{-1}$, 900 s, 2,00, 0,138, $\Phi = 0,59$.

Die nachstehenden Meßreihen unterscheiden sich von der 5. Meßreihe nur (in dieser Reihenfolge) in der Piperylen-Konzentration, Extinktion E_0 bei der Einstrahlungswellenlänge, Extinktionsänderung E nach der Bestrahlungszeit, über mindestens fünf Messungen gemittelte Quantenausbeute.

6. *Meßreihe*: 1 M, 2,00, 0,138, $\Phi = 0,63$.

7. *Meßreihe*: 2 M, 2,00, 0,139, $\Phi = 0,63$.

8. *Meßreihe*: 4 M, 2,00, 0,132, $\Phi = 0,59$.

9. *Meßreihe*: 6 M, 1,70, 0,129, $\Phi = 0,57$.

10. *Meßreihe*: 8 M, 1,70, 0,122, $\Phi = 0,54$.

Ersetzt man die hohen Piperylen-Konzentrationen durch entsprechende Konzentrationen an Isopentan³⁰⁾, so erhält man folgende Werte:

11. *Meßreihe*: 6 M, 1,70, 0,121, $\Phi = 0,60$.

12. *Meßreihe*: 8 M, 1,70, 0,106, $\Phi = 0,54$.

Abschließend gilt:

13. *Meßreihe*: Äthanol (4 M an Piperylen), 366 nm, 164 (366), 35 μA , $7,556 \cdot 10^{13}$ Quanten $\cdot \text{s}^{-1}$, 156 min, 1,90, 0,128, $\Phi = 0,63$.

5.2. UV-Bestrahlung von 1 bei tiefer Temperatur in Abwesenheit protischer Nucleophile

5.2.1. Elektronenabsorptions-spektroskopische Information

5.2.1.1. *Zur Bildung eines bei tiefer Temperatur kinetisch stabilen Transienten*: Eine $4,3 \cdot 10^{-5}$ M Lösung von 1 in Methylcyclohexan/Isopentan (1 : 4) wurde bei -189°C in einer Tieftemperaturküvette (s. Abb. 7 in l. c.²⁴⁾) vermessen: $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 296$ (5150), 358 (250), 376 (193), 395 (143), 417 nm (50). Anschließend bestrahlte man unter Verwendung einer besonderen Apparatur (s. Abb. 5a und 5b in l. c.¹²⁾ sowie Abb. 8 in l. c.²⁴⁾; Spaltweiten 10/10 mm) 75 min mit 365-nm-Licht und nahm von Zeit zu Zeit Spektren auf; die erhaltenen Kurvenscharen schnitten sich jeweils in einem

²⁹⁾ Das von der 5. bis zur 13. Meßreihe verwendete 2,4-Cyclohexadienon 1 ist von geringerer Qualität als in den ersten vier Meßreihen. Nur der letztere Fall liefert daher zuverlässige Quantenausbeuten; im ersten Fall geht es lediglich um Feststellung der nicht stattfindenden Reaktionslöschung durch zugesetztes Piperylen.

³⁰⁾ Da erst oberhalb einer für das protische Nucleophil charakteristischen Grenzkonzentration jedes gebildete Dienylketen-Molekül abgefangen und von der wärmeinduzierten *seco/cyclo*-Isomerisierung ausgeschlossen wird, bewirken – wie die Vergleichsmeßreihen 11 und 12 mit Isopentan statt mit Piperylen zeigen – relativ hohe Konzentrationen an diesen Kohlenwasserstoffen (relativ niedrige Konzentrationen an Äthanol) eine triviale Minderung der Quantenausbeute.

isobestischen Punkt (290.5 nm; $\epsilon = 4000$). Nach dieser Zeit war keine Spektren-Änderung mehr festzustellen: $\lambda_{\max}(\epsilon) = 264$ (28400), 274 (37800), 286 (30500), 390 nm (130) (s. Abb. 8 in l. c.¹²).

5.2.1.2. *Zum Nachweis einer thermo-reversiblen Photoisomerisierung:* Eine $3.94 \cdot 10^{-5}$ M Lösung von **1** in Methylcyclohexan/Isopentan (1 : 4) wurde bei -70°C in einer Tieftemperaturküvette (s. Abb. 7 in l. c.²⁴) im umgebauten Küvettenraum eines Cary-Spektrophotometers Modell 15 (s. Abb. 9 in l. c.²⁴) vermessen: $\lambda_{\max}(\epsilon) = 293$ nm (4220) (s. A von Abb. 9 in l. c.¹²). Nach 274 min Bestrahlen bei -70°C mit 365-nm-Licht (Spaltweiten 10/10 mm) nahm man erneut ein Absorptionsspektrum auf: $\lambda_{\max}(\epsilon) = 263$ (19540), 272 (23580), 284 nm (17150) (s. B von Abb. 9 in l. c.¹²). Anschließend wurde auf Raumtemp. erwärmt und wieder auf -70°C abgekühlt: $\lambda_{\max}(\epsilon) = 293$ nm (4260) (s. C von Abb. 9 in l. c.¹²). Schließlich bestrahlte man 290 min unter den zuvor erwähnten Bedingungen: $\lambda_{\max}(\epsilon) = 263$ (19070), 272 (23050), 284 nm (16820) (s. D von Abb. 9 in l. c.¹²).

5.2.1.3. *Zur Bestimmung der Halbwertszeit des kinetisch instabilen Transienten:* Ca. $4 \cdot 10^{-5}$ M Lösungen von **1** in Methylcyclohexan/Isopentan (1 : 4) wurden bei -70°C (Kryomat) in einer Tieftemperaturküvette (s. Abb. 7 in l. c.²⁴) im umgebauten Küvettenraum eines Cary-Spektrophotometers Modell 15 (s. Abb. 9 in l. c.²⁴) solange mit 365 nm-Licht bestrahlt, bis spektroskopisch keine Veränderung mehr nachzuweisen war (ca. 5 h). Durch ein Ventil konnte das auf die Meßtemp. ($-15.4 \pm 0.1^\circ\text{C}$) gehaltene Kühlmittel eines zweiten Kryomaten durch die Küvette geleitet werden. Die zur Überbrückung benutzten Silikonschläuche waren mit Moosgummi isoliert; die angegebenen Temp. wurden mit einem Kupferkonstantan-Thermoelement gemessen.

Die nachfolgenden Daten beziehen sich der Reihe nach auf Reaktionsdauer t [min], abgelesene Extinktion E (Gesamtabsorptionsintensität), korrigierte Extinktion $E_{k(t)}$ (Absorptionsintensität nur des Transienten), Quotient von $E_{k(t)}$ zu $E_{k(0)}$ (ebenfalls korrigiert): 3 min, 0.867, 0.715, 0.850; 7 min, 0.740, 0.588, 0.696; 10 min, 0.632, 0.480, 0.567; 13 min, 0.547, 0.395, 0.467; 16 min, 0.462, 0.310, 0.367; 20 min, 0.408, 0.256, 0.303; 24 min, 0.358, 0.206, 0.244; 28 min, 0.308, 0.156, 0.185; 33 min, 0.263, 0.111, 0.131; 41 min, 0.223, 0.071, 0.084; 58 min, 0.174, 0.022, 0.026. Diese Messung entspricht einem Mittelwert von fünf Messungen (Abweichungen 6%). Trägt man $\lg E_{k(t)}/E_{k(0)}$

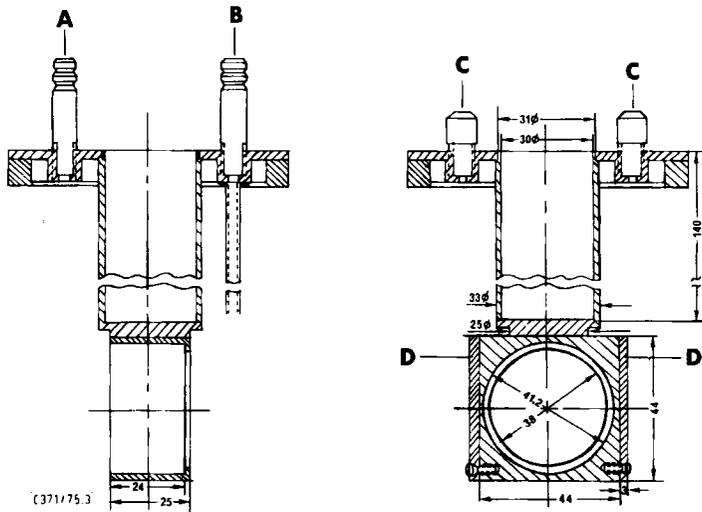


Abb. 3. Schnittzeichnungen vom inneren Einsatz mit Probenhalterung der Küvette zur spektroskopischen Messung im IR-Bereich bei variabler Temperatur. A: Austrittsöffnung für N_2 ; B: Eintrittsöffnung für N_2 ; C: Durchführungen für elektrische Zuleitungen für Heizung; D: angeschraubte Heizelemente. Zahlenangaben in mm

gegen t [min] auf, so erhält man eine Gerade mit der Neigung $-(1/2.303)k$; daraus errechnet sich k zu $5.9 \cdot 10^{-2}$ [min^{-1}] und $T_{1/2}$ zu 12 min.

5.2.2. IR-Spektroskopischer Nachweis der thermo-reversiblen cyclo/seco-Photoisomerisierung

5.2.2.1. *Apparatur*: Eine Schnittzeichnung der Küvette zur spektroskopischen Messung im IR-Bereich bei variabler Temp. (nachstehend kurz „Küvette“ genannt) findet man in Abb. 6 von l. c.¹²⁾. Äußerer Mantel und innerer Einsatz stammen von der Research & Industrial Comp., London. Abb. 3 enthält die Seiten- und Vorderansichten des veränderten Einsatzes: An den Eintrittsstutzen für trockenen Stickstoff (zur Vermeidung von Wasserkondensation an der Innenseite der Außenfenster sowie an der Außenseite der Innenfenster) ist ein bis zur Probenhalterung reichendes Messingrohr angelötet; an die Stirnseiten der Probenhalterung sind ferner zwei Heizelemente (Versorgungsspannung 22 V³¹⁾) angebracht, um die Substanzprobe rasch auf eine höhere Temp. bringen zu können. Abb. 4 zeigt die Einzelheiten des Probenhalters, die zusammengesetzt in die Probenhalterung passen.

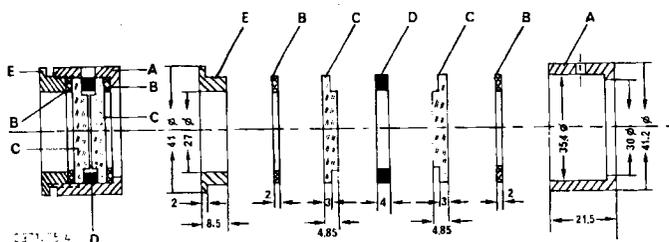


Abb. 4. Schnittzeichnungen vom Probenhalter, zusammengesetzt (links) und mit getrennt aufgeführten Einzelteilen. A: Gewindehülse (mit Gewindebohrung für Madenschraube) zur Aufnahme der übrigen Einzelteile; B: Teflonringe; C: abgestufte Natriumchloridfenster; D: Abstandsring aus Teflon mit Bohrung zur Probeneinführung; E: Gewinding. Zahlenangaben in mm

5.2.2.2. *Messung*: Man brachte die zu untersuchende Lösung mit einer Injektionsnadel durch Bohrungen in Halterung und Abstandsring (s. Abb. 4) zwischen die Natriumchloridfenster (Abstand 0.3 mm). Nach Verschließen mit einer Madenschraube installierte man den Probenhalter (s. Abb. 3) mit Küvette auf einer optischen Bank. Hinter ihr befand sich ein Oberflächenkonkavspiegel ($f = 150$ mm, $\varnothing = 100$ mm; Spindler & Hoyer, Göttingen); vor ihr war eine Filterküvette aus Quarz (zur Minderung der IR-Strahlung mit Wasser oder einer 5.7 proz. Kupfersulfatlösung gefüllt), geeignete Filter (zur Eliminierung des unerwünschten Wellenlängenbereichs im Bestrahlungslicht) sowie die Bestrahlungslampe angebracht. Nach angemessenen Bestrahlungsintervallen überführte man die Küvette in ein IR-Spektrophotometer (Beckman IR 5A) und nahm das Spektrum auf (im Referenzstrahlengang nur mit Lösungsmittel gefüllte Küvette).

5.2.2.3. *Ergebnisse*: Eine $1.39 \cdot 10^{-2}$ M Lösung von I in Chloroform wurde in der Küvette auf -63°C gebracht und vermessen: $\nu_{\text{max}} = 1660, 1630 \text{ cm}^{-1}$ (s. A von Abb. 10 in l. c.¹²⁾). Nach 15 min Bestrahlen mit dem von Filtern (WG 2, 3 mm und UG 5, 1 mm; Schott & Gen., Mainz) durchgelassenen Licht eines Quecksilberhochdruckbrenners (HBO 200; Osram) nahm man erneut ein Spektrum auf: $\nu_{\text{max}} = 2120 \text{ cm}^{-1}$ (s. B von Abb. 10 in l. c.¹²⁾). Anschließend wurde die Substanzprobe auf Raumtemp. erwärmt und, sobald IR-spektroskopisch keine Änderung mehr festgestellt werden konnte, wieder auf -63°C abgekühlt. Schließlich nahm man wieder ein IR-Spektrum auf: $\nu_{\text{max}} = 1660, 1630 \text{ cm}^{-1}$ (s. C von Abb. 10 in l. c.¹²⁾).

³¹⁾ Die Außenseite der Außenfenster wurde durch elektrische Heizung leicht über Raumtemp. gehalten.

5.2.3. ¹H-NMR-Spektroskopische Information über die thermo-reversible Photoisomerisierung

Die Lösung von 25 mg **1** in 0.3 ml Deuteriochloroform wurde mit 4 Tropfen Tetramethylsilan versetzt und in ein NMR-Röhrchen gegeben, das i. Vak. entgast und abgeschmolzen wurde. NMR-Spektrum des Edukts bei -60°C : $\tau = 8.75$ (s, 6H, CH₃), 3.82 (m, 3H, Vinyl), 2.98 (m, 1H, Vinyl) (s. A von Abb. 11 in l. c.¹²⁾). Die abgeschmolzene NMR-Probe wurde in einem Bestrahlungsgefäß aus Duran, das an einen Kryostaten angeschlossen war, im Rayonet-Reaktor mit Licht der Wellenlänge oberhalb 340 nm (3500 Å-Lampensatz; 1 cm Schichtdicke einer Filterlösung von 100 mg 2,7-Dimethyl-3,6-diaza-2,6-cycloheptadien-hydroperchlorat in 1 Liter Wasser) bei -58°C so lange bestrahlt, bis das Edukt NMR-spektroskopisch nicht mehr nachzuweisen war: $\tau = 8.24$ (s, 3H, CH₃), 8.17 (s, 3H, CH₃), 5.65 (d, $J = 12$ Hz, 1H, Aldoketen), 3.96–4.5 (m, 3H, Vinyl) (s. B von Abb. 11 in l. c.¹²⁾). Nach Erwärmen der Bestrahlungsprobe auf Raumtemp. stellte sich das NMR-Spektrum des Edukts wieder ein.

5.2.4. Formalkinetische Analyse der Bestrahlung von **1** bei -60°C in Methylenechlorid

Eine $4.6 \cdot 10^{-5}$ M Lösung von **1** in Methylenechlorid wurde in einer speziellen Bestrahlungsküvette (s. Abb. 7 in l. c.²⁴⁾) und unter Verwendung einer besonderen Bestrahlungsapparatur (s. Abb. 5a und 5b in l. c.¹²⁾ sowie Abb. 8 und 9 in l. c.²⁴⁾) bei -60°C belichtet; eingestellte Wellenlänge 365 nm, Spaltweiten 10/10 mm. Die nach 1, 2, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 16 und 43 min gemessenen Absorptionskurven schnitten sich in einem isosbestischen Punkt [294.5 nm ($\epsilon = 3950$)]. Das konstruierte ED-Diagramm (s. Abb. 12 in l. c.¹²⁾) war linear.

[371/75]