

Alkine und Cumulene, XV¹⁾

Über die Photodimerisierung konjugierter Enine

Ludwig Eisenhuth, Herbert Siegel und Henning Hopf*²⁾

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 18. März 1981

Vinylacetylen (**1a**) dimerisiert bei Bestrahlung in Gegenwart von Triplettensensibilisatoren mit einer Triplettenergie >250 KJ/mol zu *cis*- und *trans*-1,2-Diethinylcyclobutan (*cis*- und *trans*-**2**) sowie kleineren Mengen an 4-Ethynyl-1-vinylcyclobuten (**3**). Die Auswirkung von Substituenten auf diese Reaktion wird untersucht: während Alkyl-, Vinyl- und Phenylsubstituenten in 4-Stellung von **1a** keinen Einfluß auf die Photoaddition haben, dimerisieren 2-substituierte Enine nur noch in schlechten Ausbeuten zu den entsprechenden Cyclobutanen. Schließlich bilden 1-substituierte Vinylacetylene (außer den obigen Substituenten wurde der Einfluß von Ethynyl-, Chlor- und Methoxyresten untersucht) keine Photodimeren, sondern werden lediglich *cis-trans*-isomerisiert. Der Mechanismus der Photoaddition wird diskutiert.

Alkynes and Cumulenes, XV¹⁾

On the Photodimerization of Conjugated Enynes

On irradiation in the presence of triplet sensitizers having a triplet energy >250 KJ/mol, vinylacetylene (**1a**) dimerizes to *cis*- and *trans*-1,2-diethinylcyclobutane (*cis*- and *trans*-**2**) as well as minor amounts of 4-ethynyl-1-vinylcyclobutene (**3**). The effect of substituents on the course of the reaction is investigated: whereas alkyl, vinyl, and phenyl substituents, respectively, in the 4-position of **1a** do not influence the photoaddition, 2-substituted enynes yield the corresponding cyclobutanes in poor yields only. Finally, 1-substituted vinylacetylenes (besides the substituents mentioned above the influence of ethynyl, chloro, and methoxy groups has been investigated) do not provide photodimers; they are *cis-trans*-isomerized instead. The mechanism of the photoaddition is discussed.

Photochemische Dimerisierungen von Olefinen zu Cyclobutanen zählen zu den ältesten und präparativ wichtigsten Vierring-Synthesen der Organischen Chemie. Wie die Durchsicht der mehrfach zusammengefaßten Literatur zeigt^{3a-c)}, unterliegt diese Reaktion in der Art der Olefin-substituenten kaum Beschränkungen, wengleich Vinyl-, Aryl- und Carboxylgruppen (und deren Derivate) in den meisten Untersuchungen bevorzugt werden. Demgegenüber spielt die Photodimerisierung von Alkylgruppen tragenden Alkenen bislang praktisch keine Rolle: Die Literatur enthält lediglich drei Hinweise auf die [2 + 2]-Dimerisierung konjugierter Enine bei photochemischer Anregung.

So liefern 1-Buten-3-in (**1a**, Vinylacetylen) und 2-Methyl-1-buten-3-in (**1c**) bei der mit aromatischen Ketonen sensibilisierten Reaktion *trans*- und *cis*-1,2-Diethinylcyclobutan (*trans*- und *cis*-**2**, s. u.)^{4a-c)} bzw. *trans*- und *cis*-1,2-Dimethyl-1,2-diethinylcyclobutan (*trans*- und *cis*-**6c**, s. u.)^{4a,5)}

Chem. Ber. 114 (1981)

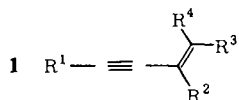
und 7,7-Dichlor-5-oxo-1-phenyl-3,6-heptadien-1-in geht in 3,4-Diphenyl(phenylethynyl)-1,2-bis-(3,3-dichlorpropenoyl)cyclobutan über, wenn seine Kristalle längere Zeit dem Tageslicht ausgesetzt werden⁶⁾. In allen bisher beschriebenen Fällen reagiert also die Doppelbindung bevorzugt.

Da 1,2-Diethinylcyclobutane nicht nur überraschende thermische Isomerisierungen eingehen^{4b,c)}, sondern sich wegen der vielfältigen Abwandlungsmöglichkeiten der Dreifachbindungen auch als Ausgangsmaterialien in der Cyclobutan-Chemie anbieten^{7a,b)}, erschien es sinnvoll, das photochemische Verhalten einfacher Enine auf möglichst breiter Basis zu untersuchen. Neben den in dieser Arbeit erstmals ausführlich^{4b,c)} beschriebenen Photodimerisierungen galt dabei das Interesse vornehmlich der Photoaddition an andere Doppel- und Dreifachbindungssysteme^{7b)}.

Auswahl und Darstellung der Enine

Tab. 1 faßt die in dieser Untersuchung bestrahlten konjugierten Enine zusammen. Sowohl der Stammkohlenwasserstoff Vinylacetylen (1a) als auch sein 2-Methylderivat (1c) wurden erneut untersucht, da einerseits in den älteren Arbeiten^{4a,5)} die Bildung von (nicht identifizierten) Nebenprodukten bemerkt, andererseits diese ersten Dimerisierungsexperimente in ihren Ausbeuten noch nicht optimiert worden waren.

Tab. 1. In dieser Arbeit verwendete Vinylacetylene und ihre Herstellungsverfahren



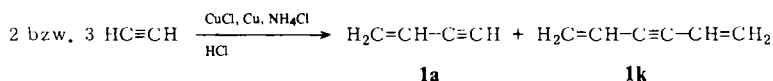
| 1 | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | Methode |
|---|-------------------------------------|---|-------------------------------|-------------------------------|---------|
| a | H | H | H | H | 1, 2 |
| b | CH ₃ | H | H | H | 4 |
| c | H | CH ₃ | H | H | 2 |
| d | H | H | CH ₃ | H | 2 |
| e | H | H | H | CH ₃ | 2 |
| f | H | CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ | H | H | 2 |
| g | C ₆ H ₅ | H | H | H | 2 |
| h | H | C ₆ H ₅ | H | H | 2 |
| i | H | H | C ₆ H ₅ | H | 2 |
| j | H | H | H | C ₆ H ₅ | 2 |
| k | CH=CH ₂ | H | H | H | 1 |
| l | H | CH=CH ₂ | H | H | 3 |
| m | H | H | CH=CH ₂ | H | 3 |
| n | H | H | H | CH=CH ₂ | 3 |
| o | H | H | C≡CH | H | 2 |
| p | H | H | H | C≡CH | 2 |
| q | H ₂ C=CH-CH ₂ | H | H | H | 4 |
| r | H | H | Cl | H | 1, 2 |
| s | H | H | H | Cl | 1, 2 |
| t | H | H | OCH ₃ | H | 3 |
| u | H | H | H | OCH ₃ | *) |

*) Kommerziell erhältliches Produkt der Chemischen Werke Hüls⁸⁾.

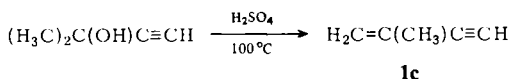
Bei der Auswahl der Enine wurde darauf geachtet, die vollständigen Serien der Methyl-, Vinyl- und Phenylderivate zur Verfügung zu haben. Zu ihrer Darstellung sowie der verschiedener

Ethynyl-, Chlor- und Methoxyderivate (s. Tab. 1) kommen die folgenden Methoden, die in der Tabelle in der jeweiligen Zeile mitaufgeführt sind, zur Anwendung:

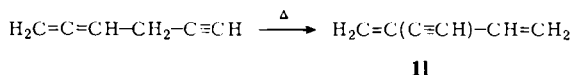
1. Aufbaureaktionen aus kleineren Kohlenwasserstoffeinheiten, z. B.:



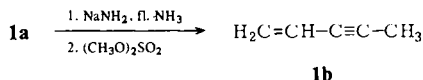
2. Eliminierungen aus Verbindungen gleicher Kohlenstoffzahl unter Erhaltung des Kohlenstoffgerüsts, z. B.:



3. Umlagerungen von isomeren Kohlenwasserstoffen, z. B.:



4. Aufbaureaktionen aus anderen Eninen durch Alkylierungs- und verwandte Reaktionen:



Die meisten der Enine **1a** – **u** sind literaturbekannt, eines ist im Handel erhältlich (**u**)⁸⁾. Einzelheiten ihrer Darstellung und spektroskopische Eigenschaften werden deshalb im Exp. Teil nur dann angegeben, wenn sie über die Literaturdaten hinausgehen bzw. mit ihnen nicht übereinstimmen.

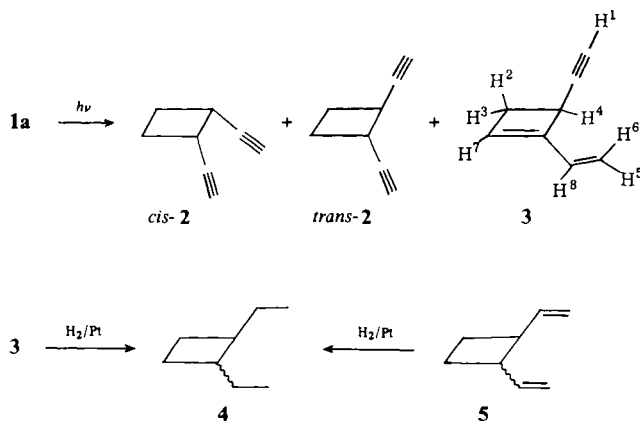
Photodimerisierungen

Die Bestrahlungsexperimente wurden überwiegend bei Raumtemperatur mit einer 450-W-Hanovia-Lampe durchgeführt, bei den empfindlicheren Vinylacetylenen auch bei tieferen Temperaturen. Die zu bestrahlenden Proben wurden in Substanz in 15-ml-Pyrexampullen eingebracht, mit Sensibilisator (meistens Michlers Keton oder Benzophenon, ca. 0.3 g) gesättigt und nach mehrmaligem Entgasen unter Vakuum abgeschmolzen. Zur Bestrahlung wurden die Ampullen entweder in einer Entfernung von 3 cm vor dem Kühlmantel der Photolampe befestigt oder an dieser in einer Karussell-Apparatur vorbeigeführt. Der Fortschritt der Photodimerisierungen läßt sich qualitativ durch eine Kontraktion des Ampulleninhalts erkennen, quantitativ wurde das Reaktionsende durch GC- und NMR-Analyse bestimmt.

a) Bestrahlung von **1a**

Die Bestrahlung von **1a** in Gegenwart von Triplettensensibilisatoren mit einer Triplettenergie >250 KJ/mol (Xanthon, $E_T = 310.5$; Acetophenon = 308; Benzaldehyd =

301; Carbazol = 293.4; Triphenylamin = 293.4; Benzophenon = 286.7; Michlers Keton = 255.3 KJ/mol, alle Werte aus Lit.⁹⁾ lieferte gute (60%) bis sehr gute (85%) Ausbeuten an *cis*- und *trans*-**2** sowie wechselnde Mengen (0.2 – 15%) eines dritten, bisher unidentifizierten Kohlenwasserstoffs, bei dem es sich laut spektroskopischen und chemischen Strukturhinweisen um 4-Ethynyl-1-vinylcyclobuten (**3**) handelt (s. u.). Durch GC/MS-Kopplung läßt sich ein weiteres Dimeres (Molekülpeak bei $m/e = 104$, C_8H_8) nachweisen, das jedoch nur in so kleinen Mengen anfällt, daß seine Charakterisierung scheiterte.



Bei Triplettenergien <250 KJ/mol fällt die Effektivität der Sensibilisatoren (z. B. Chrysen = 239.4; α -Acetonaphthon = 236 KJ/mol⁹⁾) stark ab, und unterhalb von 230 KJ/mol (z. B. Biacetyl = 229, Fluorenon = 223 und Pyren = 203.8 KJ/mol⁹⁾) werden **2** und **3** nur noch in Ausbeuten <2% gebildet. Das *cis*-/*trans*-**2**-Verhältnis bleibt jedoch über den gesamten Energiebereich nahezu konstant bei ca. 1 : 2. Die Triplettenergie von **1a** dürfte demnach um 250 KJ/mol liegen. Auffällig ist, daß in Gegenwart von Sensibilisatoren im unteren E_T -Bereich **1a** größtenteils zu polymeren Verbindungen reagiert, während bei Verwendung von Hochenergie-Sensibilisatoren kaum Polymerenbildung beobachtet, d. h. nicht zu **2** und **3** umgesetztes **1a** bei der Aufarbeitung zurück-erhalten wird.

Das Photodimere **3** (C_8H_8 -Zusammensetzung durch Elementaranalyse und Massenspektrum) zeigt im Schwingungsspektrum (Chloroform) Maxima bei 3300 (s) und 2120 (m, $-C\equiv CH$) sowie bei 3095 (w), 3055 (w), 1575 (s), 980 (m) und 825 cm^{-1} (m-s, $-CH=CH-$, $-CH=CH_2$); die Methylengruppe absorbiert in Form dreier überlappender Banden zwischen 3020 und 2800 cm^{-1} (w-m). Im Elektronenspektrum (Ethanol) absorbiert die konjugierte Dieneinheit bei 230 nm ($\epsilon = 16000$). Das ¹H-Kernresonanzspektrum ist erwartungsgemäß sehr signalreich, jedoch können ihm die wichtigsten Kopplungskonstanten in einer Analyse 1. Ordnung entnommen werden: $\delta = 2.18$ (d, $J = 2.5$ Hz, 1H, H¹), 2.45 (ps-d, $J_{23} = 15$, J_{27} ca. 1 Hz, 1H, H²), 2.80 (ps-dd, $J_{23} = 15$, $J_{34} = 5$ Hz, 1H, H³), 3.53 (m, 1H, H⁴), 5.13 (ps-dd, $J_{58} = 10$, $J_{56} = 1.5$ Hz, 1H, H⁵), 5.34 (ps-dd, $J_{68} = 16$, $J_{65} = 1.5$ Hz, 1H, H⁶), 5.87 (ps-s, 1H, H⁷) und 6.23 (dd, $J_{68} = 16$, $J_{58} = 10$ Hz, 1H, H⁸).

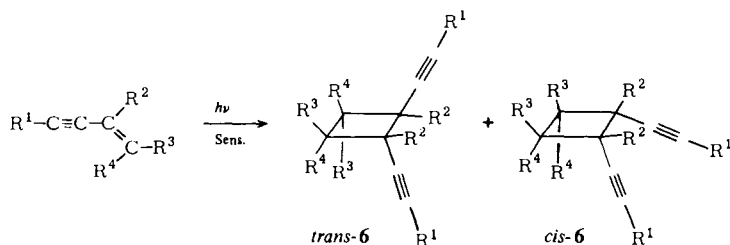
Die Nachbarstellung von Vinyl- und Ethinylgruppe in **3** wurde durch Hydrierung (Pt) und Vergleich der gaschromatographischen Retentionszeiten der Produkte mit denen von *trans*- und *cis*-1,2-Diethylcyclobutan (**4**) bestimmt, wobei die gesättigten Kohlenwasserstoffe durch katalytische Hydrierung der entsprechenden Diene **5** erhalten wurden.

Die direkte Bestrahlung von **1a** (Quecksilberniederdrucklampe, 30 h) lieferte vorerst keine isolierbaren Produkte: Außer süßlich riechenden Oligomeren wurden nur Spuren von *trans*-**2** sowie zweier weiterer Verbindungen erhalten, die wiederum aus Substanzmangel nicht charakterisiert werden konnten.

b) Bestrahlung der Alkylderivate **1b–f** und der Phenylderivate **1g–j**

Die mit Michlers Keton sensibilisierte Photoaddition von 1-Penten-3-in (**1b**) liefert in sehr guter Ausbeute *trans*- und *cis*-1,2-Di-1-propinylcyclobutan (*trans*- bzw. *cis*-**6b**), neben 10% polymerer Verbindungen. Beide Kohlenwasserstoffe wurden bereits früher durch Methylierung der Natriumsalze von **2** mit Methyljodid in fl. Ammoniak hergestellt^{4c)}. Die Photodimerisierung von **1c** ist literaturbekannt^{4b,c,5)}. Im Vergleich zur [2 + 2]-Addition von **1b** fällt der deutlich schlechtere Umsatz auf, bei gleichzeitiger Verschiebung des Produktverhältnisses zugunsten von *trans*-**6c**.

trans- und *cis*-3-Penten-1-in (**1d** bzw. **e**) dimerisieren bei mehrtägiger Bestrahlung in Gegenwart von Benzophenon, Michlers Keton, Acetophenon oder Benzil nicht. Stattdessen tritt eine *trans*-*cis*-Isomerisierung ein, die im photostationären Zustand 51% **1d** und 49% **1e** enthält (GC-Analyse).



| 1 | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | Dimere 6 | Ausb. % | <i>trans</i> - 6 % | <i>cis</i> - 6 % |
|----------|-------------------------------|--|-------------------------------|-------------------------------|--------------------|------------|------------------------------|----------------------------|
| b | CH ₃ | H | H | H | b | 84 | 55 | 45 |
| c | H | CH ₃ | H | H | c | 25 | 90 | 10 |
| d | H | H | CH ₃ | H | d | 0 | – | – |
| e | H | H | H | CH ₃ | e | 0 | – | – |
| f | H | –CH ₂ CH ₂ CH ₂ – | H | H | f | 89 | 98 | 0 |
| g | C ₆ H ₅ | H | H | H | g | 78 | 28 | 72 |
| h | H | C ₆ H ₅ | H | H | h | Spur | – | – |
| i | H | H | C ₆ H ₅ | H | i | 0 | – | – |
| j | H | H | H | C ₆ H ₅ | j | 0 | – | – |

Dieses Resultat ist insofern überraschend, als das olefinische Pendant beider Enine, 1,3-Pentadien (Piperylen), zwar deutlich langsamer als 1,3-Butadien reagiert, aber im-

merhin noch in guter Ausbeute (60%) verschiedene 1,2-Dialkylcyclobutane liefert¹⁰⁾. Vermutlich erleiden auch **1b** und **c** (degenerierte) Photoisomerisierungen, jedoch können diese Prozesse offensichtlich mit der Cyclodimerisierung nicht konkurrieren (s.u.). Um zu vermeiden, daß die Anregungsenergie in einer folgenlosen Reaktion vergeudet wird, muß dem Enin-System die Möglichkeit der Isomerisierung genommen werden. Aus diesem Grunde wurde **1f** in Gegenwart von Michlers Keton bestrahlt: nach 46 h hatte sich *trans*-**6f** in sehr guter Ausbeute gebildet. Die angegebene Stereochemie wurde zwar nicht bewiesen, ist aber aus sterischen Gründen plausibler als die der Alternative *cis*-**6f** (vgl. die überwiegende Bildung von *trans*-**6c** bei der Bestrahlung von **1c**).

Die Phenylverbindungen **1g–j** verhalten sich ähnlich wie ihre Methylanaloga: 4-Phenyl-1-buten-3-in (**1g**) dimerisiert in hoher Ausbeute zu *trans*- und *cis*-**6g**, 2-Phenyl-1-buten-3-in (**1h**) liefert nur noch Spuren eines Photodimeren (vermutlich eines Gemisches aus *trans*- und *cis*-**6h**) und zwischen *trans*- und *cis*-1-Phenyl-1-buten-3-in (**1i** bzw. **j**) stellt sich wiederum ein Gleichgewicht ein, das nach 48stündiger Bestrahlung aus 70% **1i** und 30% **1j** besteht, gleichgültig, von welchem Isomeren man ausgeht.

Aus den spektroskopischen Daten der Photodimeren **6g** (Exp. Teil) geht die relative Anordnung der Phenylethynylsubstituenten nicht zweifelsfrei hervor. Die angegebenen Konfigurationen von *trans*- und *cis*-**6g** wurden aufgrund der chemischen Verschiebungen der Signale der tertiären Protonen der Cyclobutanringe getroffen. In allen Dialkylcyclobutanen, in denen die Substituentenanordnung durch chemische Korrelation bewiesen wurde (s.o.), absorbieren die Methinprotonen des *trans*-Isomeren bei höherem Feld. Gilt dieser Zusammenhang auch für **6g**, muß angenommen werden, daß das Hauptprodukt die sterisch ungünstigere *cis*-Konfiguration besitzt. Andererseits ist schwer abschätzbar, welchen Einfluß die Phenylsubstituenten auf den ohnehin recht kleinen Unterschied zwischen den δ -Werten der Methinprotonen beider Diastereomeren haben ($\Delta\delta$ ca. 0.2–0.3). Ein chemischer Strukturbeweis, beispielsweise durch Synthese von *trans*-**6g** aus *trans*-**2**, wurde nicht durchgeführt.

c) Bestrahlung der Vinylderivate **1k–n**

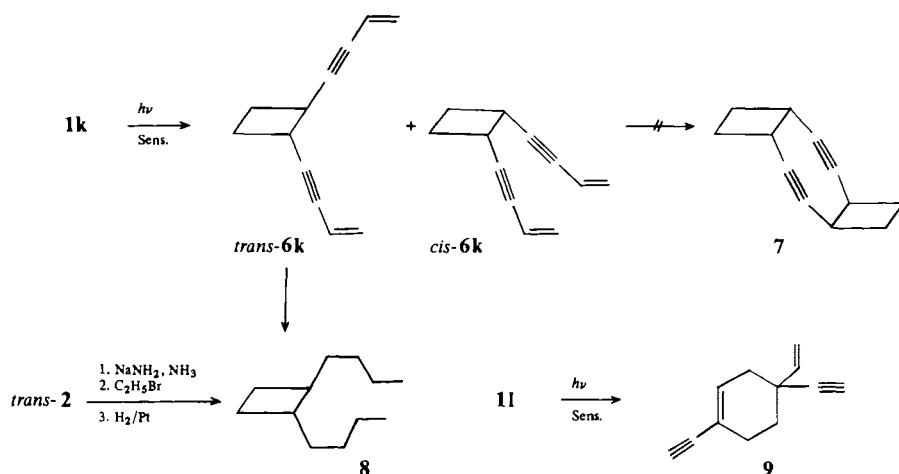
Eine separate Behandlung der Photochemie der Dienine **1k–n** ist deshalb gerechtfertigt, weil in dieser Kohlenwasserstoffserie neben den schon beschriebenen [2 + 2]-Additionen bzw. *cis-trans*-Isomerisierungen als dritte Photoreaktion eine [2 + 4]-Cycloaddition auftritt, die sich als Sekundärprozeß der geometrischen Äquilibrierung anschließt.

Normal verhält sich lediglich das 4-substituierte Enin: 1,5-Hexadien-3-in (**1k**) liefert bei der Bestrahlung in Gegenwart von Benzophenon bei -60°C mit ca. 50% Ausbeute ein Gemisch, das zu gleichen Teilen aus *trans*- und *cis*-1,2-Di-3-buten-1-inylcyclobutan besteht (*trans*- und *cis*-**6k**).

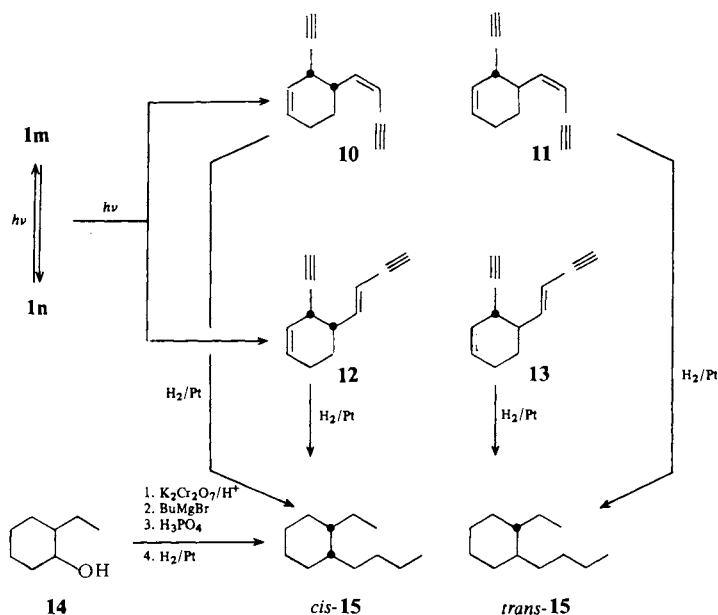
Die Strukturen beider Cyclobutane ergeben sich wieder aus den spektroskopischen Daten (Exp. Teil); die *trans*-Konfiguration von *trans*-**6k** wurde auf chemischem Wege durch Totalhydrierung zu *trans*-1,2-Di-butylcyclobutan (**8**) bewiesen, das auf unabhängige Weise durch Ethylierung von *trans*-**2** und katalytische Hydrierung des dabei gebildeten Dibutylcyclobutans hergestellt wurde.

Da *cis*-**6k** über zwei auf den ersten Blick günstig zueinanderstehende Vinylacetylen-substituenten verfügt, wurde versucht, in einer weiteren sensibilisierten Photoreaktion (Benzophenon) bei hoher Verdünnung in Tetrachlormethan eine intramolekulare Cy-

cloaddition zum Tricyclus **7** zu erzielen. Wie periodisch aufgenommene Kernresonanzspektren zeigten, gelang es nicht, auf diesem Wege ein Derivat des 1,5-Cyclooctadiins¹¹⁾ herzustellen.



Die Bestrahlung von 2-Ethynyl-1,3-butadien (**11**; mit Michlers Keton) liefert in der Hauptsache polymere Produkte; dennoch konnte aus der etherlöslichen Fraktion in geringer Ausbeute ein Kohlenwasserstoff isoliert werden, dem aufgrund der spektroskopischen Daten (Exp. Teil) die Struktur des [2 + 4]-Addukts **9** zugeschrieben werden muß. Formal entspricht **9** dem dritten Hauptprodukt der Butadien-Dimerisierung, 4-Vinylcyclohexen³⁾.

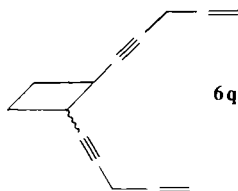


Bei der mit Michlers Keton sensibilisierten Photodimerisierung von *trans*-(**1m**) bzw. *cis*-1,3-Hexadien-5-in (**1n**) entsteht unabhängig vom Ausgangsmaterial ein Gemisch gleicher Zusammensetzung der Cyclohexene **10**–**13**. Obwohl sich die gaschromatographisch gereinigten Dimeren in den spektroskopischen Eigenschaften erwartungsgemäß ähneln (Exp. Teil), gelingt es, ihre Strukturen durch ^1H -Kernresonanzspektroskopie und katalytische Hydrierung zu sichern. Die im Butenyl-Substituenten *cis*-konfigurierten Kohlenwasserstoffe **10** und **11** sind an einer Kopplungskonstanten von 11.5 Hz zu erkennen, während für **12** und **13** 16.5 Hz beobachtet wird.

Die Unterscheidung innerhalb der Paare **10/11** bzw. **12/13** gelingt durch katalytische Hydrierung zu *cis*- bzw. *trans*-1-Butyl-2-ethylcyclohexan (**15**), die ihrerseits durch Routinemethoden aus 2-Ethylcyclohexanol (**14**) erhalten werden. Die jeweilige sterische Zuordnung ergibt sich aus analogen Hydrierexperimenten, wobei insbesondere die bevorzugte katalytische Hydrierung von 1,2-Dimethylcyclohexen, 2-Methylmethylencyclohexan und 2,3-Dimethylcyclohexen zu *cis*-1,2-Dimethylcyclohexan von Bedeutung ist¹²⁾, da diese Cyclohexene im Strukturtyp den *cis*- bzw. *trans*-**15** vorausgehenden Olefinen entsprechen. Zwar muß bei der katalytischen Hydrierung hochsubstituierter Alkene mit Doppelbindungswanderungen gerechnet werden, die das stereochemische Resultat der Reduktion gelegentlich drastisch beeinflussen¹³⁾, jedoch können diese Konkurrenzreaktionen durch Wahl geeigneter Bedingungen hintan gehalten werden; hierzu zählen insbesondere die Verwendung kleiner Katalysatormengen, wobei Platin anderen Metallen vorzuziehen ist, sowie das Arbeiten bei Normaldruck.

d) Bestrahlung der Enine **1o**–**u**

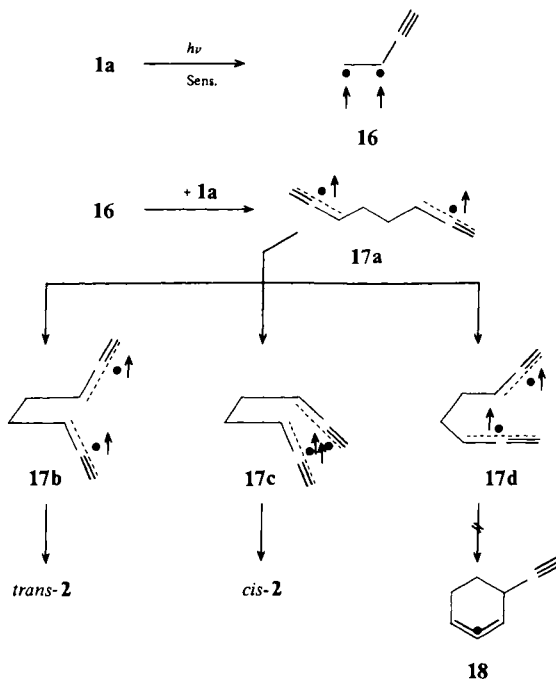
Diese Gruppe bietet gegenüber den schon behandelten Vinylacetylderivaten keine neuen Resultate: wie die obigen 4-substituierten Enine dimerisiert 1,6-Heptadien-3-in (**1q**) in guter Ausbeute zu *trans*- und *cis*-1,2-Di-4-penten-1-inylcyclobutan (*trans*- bzw. *cis*-**6q**, Produktverhältnis 9:1), während die 1-substituierten Verbindungen *trans*- bzw. *cis*-3-Hexen-1,5-diin (**1o**, **p**), -1-Chlor-1-buten-3-in (**1r**, **s**) und -1-Methoxy-1-buten-3-in (**1t**, **u**) lediglich photoisomerisiert werden.



Überlegungen zum Reaktionsmechanismus

Die obigen Resultate fügen sich z. T. in ein mechanistisches Schema ein, das insbesondere von *Hammond* und Mitarbeitern für die sensibilisierte Photodimerisierung konjugierter Diene erarbeitet worden ist^{3c)}. Vereinfacht besteht dieser Mechanismus aus drei Schritten: Anregung des Substrats durch den Triplettensensibilisator zu einem Triplett-diradikal, Verknüpfung dieser Zwischenstufe mit einem Dienmolekül im

Grundzustand zu einem „dimeren“ Diradikal, das nach konformativen Änderungen und Spinumkehr zu den Photoaddukten – im einfachsten Fall *cis*- und *trans*-1,2-Divinylcyclobutan und 4-Vinylcyclohexen – reagiert. Auf das „Dehydro-1,3-butadien“ Vinylacetylen (**1a**) angewendet, ergibt sich das im Schema skizzierte Bild.



Energietransfer vom Triplett des Sensibilisators führt zum angeregten Vinylacetylen **16**, das ein zweites Molekül **1a** addiert und dadurch die sich im raschen konformativen Gleichgewicht befindlichen Zwischenstufen **17a**–**d** bildet; im Schlußschritt cyclisieren **17b** und **c** nach Spinumkehr zu *trans*- bzw. *cis*-2. Sechsringbildung *via* **17d** erfolgt nicht, da sie zu dem sehr instabilen 1,2-Cyclohexadien **18** führen würde.

In Übereinstimmung mit diesem Reaktionsverlauf wirken sich Substituenten an der Dreifachbindung von **1a** auf die Photoaddition kaum aus: sie sind an ein Kohlenstoffatom gebunden, das nicht unmittelbares Reaktionszentrum ist. Da die Substituenten aber die Radikalzwischenstufen zu stabilisieren vermögen, wird eine Vergrößerung der Dimerisierungsgeschwindigkeit beobachtet. Die an C-2 substituierten Enine reagieren ähnlich wie Isopren, das deutlich langsamer als 1,3-Butadien photodimerisiert^{14a,b}). Vermutlich beeinträchtigt der Substituent aufgrund seiner Raumerfüllung besonders den dritten Reaktionsschritt, jedoch könnte auch schon die Annäherung eines Triplett-radikals vom Typ **16** an ein entsprechendes Enin im Grundzustand erschwert sein. Im Vergleich zu 1-substituierten Dienen, Prototyp: Piperlylen, überrascht das Verhalten der entsprechenden Enine: Obwohl erstere auch einer *cis-trans*-Photoisomerisierung unterliegen, dimerisieren sie zu den entsprechenden [2 + 2]-Addukten^{10,14}), während bei ihren höher ungesättigten Analoga in keinem Fall Vierringbildung eintritt. Es ist

plausibel, eine Reaktionsminderung durch Substituenten in dieser Position zu erwarten, da die reaktionseinleitende C–C-Verknüpfung durch sterische Hinderung erschwert wird. Unverständlich ist, daß überhaupt keine Photodimeren isoliert werden konnten; eine besondere Instabilität der möglichen Cycloaddukte – und damit die Gefahr der Zersetzung während der Aufarbeitung – ist nicht anzunehmen.

Die beobachtete *cis-trans*-Isomerisierung weist darauf hin, daß der erste Schritt der Photoreaktion, die Anregung des Enins, tatsächlich stattgefunden hat, nicht aber die C–C-Verknüpfung zu den 1,4-Diradikalen. Möglicherweise reicht die Lebensdauer der Triplets von Eninen wie **1d** und **e** lediglich für die relativ schnelle, intramolekulare Isomerisierung aus, nicht aber für die in diesem Fall sterisch erschwerte Addition an ein weiteres 1-substituiertes Enin.

Insgesamt bieten Vinylacetylen und seine Derivate gegenüber 1,3-Butadienen in [2 + 2]-Photoadditionen zwei präparativ wichtige Vorteile. Als funktionelle Gruppe ist die C≡C-Dreifachbindung in ihrer Umwandelbarkeit der C=C-Doppelbindung überlegen. Und in Eninen wird bei geeigneten Sensibilisatoren regiospezifisch nur an die Doppelbindung addiert, was sich besonders günstig bei Dimerisierungen substituierter Systeme auswirkt.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Studienstiftung des deutschen Volkes* (Promotionsstipendium für L. E.) für die Förderung dieser Arbeit. Der *BASF-Aktiengesellschaft* sind wir für die stete Überlassung diverser Acetylenverbindungen dankbar.

Experimenteller Teil

NMR-Spektren: Varian A 60, Varian A 56/60, Bruker WH 90, TMS innerer Standard, in CDCl₃, falls nicht anders vermerkt. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 221 und Beckman IR-8. – UV-Spektren: Cary 14. – Massenspektren: Varian MAT CH-5. – Schmp.: Kofler-Heizmikroskop, unkorrigiert. – Gaschromatographie: Varian 920 (präparativ), Perkin-Elmer F-11 (analytisch).

Synthese der Enine

1-Buten-3-in (**1a**, Vinylacetylen) wurde entweder durch Dehydrohalogenierung von 1,4-Dichlor-2-buten mit Natriumamid/fl. Ammoniak¹⁵⁾ oder aus 1,3-Dichlor-2-buten mit Kaliumhydroxid in Ethylenglycol¹⁶⁾ hergestellt. Bei der Trimerisierung von Acetylen zu **1k** (s. u.) fällt **1a** als Nebenprodukt an. Das sauberste **1a** liefert die erste Methode, beim zweiten Verfahren enthält das Produktgemisch wechselnde Mengen von 2-Chlor-1,3-butadien (Chloropren).

1-Penten-3-in (**1b**)¹⁷⁾, *2-Methyl-1-buten-3-in* (**1c**)¹⁸⁾, *trans-* (**1d**) und *cis-* (**1e**)¹⁹⁾ wurden nach Literaturangaben hergestellt (¹H-NMR-Daten der gaschromatographisch getrennten Isomeren **1d** und **e** in CCl₄: δ = 2.64 (dd, *J*₁ = 6.7, *J*₂ = 1.2 Hz, 3H, CH₃), 3.43 (m, 1H, C≡CH), 5.42 (dm, *J*_d ≈ 16 Hz, 1H, C≡C–CH), 6.17 (dq, *J*_d = 16, *J*_q = 6.7 Hz, 1H, C≡C–C=CH) bzw. 1.90 (dd, *J*₁ = 6.7, *J*₂ = 1.3 Hz, 3H, CH₃), 3.00 (m, 1H, C≡CH), 5.44 (dm, *J*_d = 11.0 Hz, C≡C–CH), 6.02 (dq, *J*_d = 11.0, *J*_q = 6.7 Hz, 1H, C≡C–C=CH). *1-Ethylcyclopenten* (**1f**) ist gleichfalls literaturbekannt^{20a, b)}, jedoch sind seine spektroskopischen Daten unvollständig: IR (Film): 3294 (s), 3062 (w), 2952 (s), 2843 (s), 2099 (w), 1602 (w) und 814 cm⁻¹ (s). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.50–2.13 (m, 2H, CH₂), 1.16–2.65 (m, 4H, CH₂C=C), 2.98 (ps-s, 1H, C≡CH) und 6.05 (ps-s, 1H, C=CH).

4-Phenyl-1-buten-3-in (1g): Eine Lösung von *p*-Toluolsulfonylchlorid (29 g, 0.15 mol) in 10 g warmem Pyridin wurde zur Erzeugung kleiner Kristalle rasch abgekühlt, und zu der entstandenen Suspension wurden unter Rühren und Kühlen (25 °C) während 0.5 h 21 g (0.145 mol) 4-Phenyl-3-butin-1-ol gegeben. Nach Stehenlassen über Nacht wurde unter Eiskühlung hydrolysiert und mit Ether aufgearbeitet. Das nach Abdestillieren des Lösungsmittels zurückbleibende Tosylat (36 g, 0.11 mol, 76%) wurde ohne weitere Reinigung in 150 ml Dimethylsulfoxid gelöst, und 17 g (0.11 mol) 1,8-Diazabicyclo[3.3.0]undecen (DBU) wurden zugegeben. Nach 12 h wurde auf Eis gegossen, mit Ether aufgenommen und das Lösungsmittel nach Trocknen über Natriumsulfat im Rotationsverdampfer abgezogen. Das zurückbleibende Öl wurde durch Vakuumtransfer bei 10^{-3} Torr gereinigt: 17.5 g (56%) **1g**. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 5.30 - 6.25$ (m, 3H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 7.05 – 7.50 (m, 5H, C_6H_5). – IR-Spektren und weitere Daten: Lit.²¹⁾.

2-Phenyl-1-buten-3-in (1h) ist zwar beschrieben²²⁾, jedoch konnte die zu seiner Darstellung verwendete Dehydratisierung von 2-Phenyl-3-butin-2-ol (Farchan Chemical Corp.) nicht reproduziert werden. Zahlreiche Versuche in Gegenwart verschiedener Säuren lieferten lediglich ein Produktgemisch, das im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zwei Dubletts ($J = 8.0$ Hz) bei $\delta = 10.10$ und 9.40 aufweist, neben Multipletts bei 7.30 (5H) und Pseudodubletts bei 6.32 und 6.06 ($J = 8.0$ Hz, je 1H) und 2.45 bzw. 2.16 ($J = 1.5$ Hz, je 3H). Diese Signale deuten ebenso wie das IR-Spektrum mit einer intensiven Bande bei 1690 cm^{-1} darauf hin, daß statt **1h** in allen Fällen ein Gemisch aus (*E*)- und (*Z*)-3-Phenylbutenal entstanden ist, vermutlich Produkte einer Meyer-Schuster-Umlagerung²³⁾. Spektroskopische Mengen von **1h** wurden erhalten, als man 3.0 g (20 mmol) 2-Phenyl-3-butin-2-ol mit 3.8 g (20 mmol) *p*-Toluolsulfonylchlorid in 10 ml Pyridin versetzte und über Nacht im Kühlschrank aufbewahrte. Nach Hydrolyse mit verd. Salzsäure wurde mit Chloroform extrahiert und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Einengen wurde **1h** gaschromatographisch (6-m-SE-30, 70 °C) isoliert. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.98$ (ps-s, 1H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 5.71 (m, 1H, $\text{C}=\text{CH}_2$), 5.93 (m, 1H, $\text{C}=\text{CH}_2$) und 7.20 – 7.55 (m, 5H, C_6H_5). – IR (CDCl_3): 3320 (s), 3115 (w), 3090 (w), 3070 (w), 3040 (w), 2960 (w), 2930 (w), 2880 (w), 1950 (w), 1890 (w), 1810 (w), 1730 (w) und 1600 cm^{-1} (m).

trans-(1i) und cis-1-Phenyl-1-buten-3-in (1j): Eine Lösung von 1-Brom-1-phenyl-3-butin²⁴⁾ in 25 ml Benzol wurde unter Rühren mit 15 g (10 mmol) DBU versetzt und nach mehrstündigem Stehenlassen bei Raumtemp. mit Ether gründlich extrahiert. Die organische Phase wurde neutralgewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Das Rohgemisch aus **1i/1j** (6.0 g, 67%) wurde durch Vakuumtransfer gereinigt und gaschromatographisch (6-m-C20M, 130 °C) in seine beiden Komponenten zerlegt: **1j** (20%, relat. Retentionszeit 0.9): IR (Film): 3290 (s), 2100 (w), 1950 (w), 1870 (w), 1800 (w), 1750 (w), 1610 (w-m) und 686 cm^{-1} (s). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 3.33$ (dd, $J_1 = 2.3$, $J_2 = 1.0$ Hz, 1H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 5.66 (dd, $J_1 = 12.0$, $J_2 = 2.3$ Hz, 1H, $\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}$), 6.69 (dd, $J_1 = 12.0$, $J_2 = 1.0$ Hz, 1H, $\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$) und 7.33 (m, 5H, C_6H_5); **1i** (80%, relat. Retentionszeit 1.0): IR (Film): 3290 (s), 2100 (w-m), 1950 (w), 1870 (w), 1800 (w), 1751 (w), 1610 (w) und 950 cm^{-1} (s). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 3.06$ (d, $J = 2.3$ Hz, 1H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 6.11 (dd, $J_1 = 17.0$, $J_2 = 2.3$ Hz, 1H, $\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}$), 7.05 (d, $J = 17.0$ Hz, 1H, $\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$), 7.37 (m, 5H, C_6H_5). Weitere physikalische Daten von **1i** und **j**: Lit.²⁵⁾.

1,5-Hexadien-3-in²⁶⁾ (**1k**), **2-Ethynyl-1,3-butadien** (**1l**)²⁷⁾, **trans-(1m)** und **cis-1,3-Hexadien-5-in** (**1n**)²⁸⁾ sowie **trans-(1o)** und **cis-3-Hexen-1,5-diin** (**1p**)²⁹⁾ wurden wie **1,6-Heptadien-3-in** (**1q**)³⁰⁾ nach Literaturangaben hergestellt.

trans- und cis-1-Chlor-1-buten-3-in (**1r,s**) wurden entweder durch Dehydrochlorierung von 1,4-Dichlor-2-butin mit alkoholischer Kaliumhydroxid-Lösung hergestellt³¹⁾ oder (in besseren Ausbeuten) durch Wittig-Reaktion aus Propionaldehyd: Dazu wurde zu einer Lösung von 7.8 g (120 mmol) *n*-Butyllithium in 120 ml Hexan/Tetrahydrofuran (1 : 1) bei -70°C eine Suspension von

39.8 g (150 mmol) (Chlormethyl)triphenylphosphoniumchlorid in 100 ml Tetrahydrofuran getropft, wobei sich sofort das tiefrote Phosphoran bildete. Bei anschließender Zugabe von 5.6 g (100 mmol) Propionaldehyd bei -70°C hellte sich die Farbe auf. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemp. wurden die flüchtigen Bestandteile im Hochvak. aus dem Produktgemisch herausdestilliert und das Destillat mehrfach mit Wasser gewaschen, mit Ether extrahiert und die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Aus der eingeengten Etherlösung lassen sich **1r** und **1s** durch Gaschromatographie (6-m-SE-30, 55°C) abtrennen. Entgegen den Angaben der Lit.³¹⁾ sind die beiden Isomeren bei Raumtemp. ohne Zersetzung handhabbar; Gesamtausb. 1.7 g (20%). **1r** (65%, relat. Retentionszeit 0.8): IR (CCl_4): 3312 (s), 3080 (m), 2960 (m), 1605 (w) und 918 cm^{-1} (s). $-\text{}^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.88$ (d, $J = 2.5$ Hz, 1 H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 5.90 (dd, $J_1 = 13.5$, $J_2 = 2.5$ Hz, 1 H, $\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}$), 6.57 (d, $J = 13.5$ Hz, 1 H, CClH). **1s** (35%, relat. Retentionszeit 1.0): IR (CCl_4): 3314 (s), 3085 (w), 2960 (w) und 1590 cm^{-1} (w). $-\text{}^1\text{H-NMR}$: $\delta = 3.24$ (dd, $J_1 = 2.3$, $J_2 = 1.0$ Hz, 1 H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 5.80 (dd, $J_1 = 7.5$, $J_2 = 2.3$ Hz, 1 H, $\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}$), 6.44 (dd, $J_1 = 7.5$, $J_2 = 1.0$ Hz, 1 H, CClH).

cis-1-Methoxy-1-buten-3-in (**1u**) ist ein Handelsprodukt⁸⁾; sein *trans*-Isomeres (**1t**) wurde aus ihm hergestellt, indem man eine gesättigte Lösung von Michlers Keton in 3.0 g (37 mmol) **1u** in einer Pyrexampulle 3 d bei 25°C bestrahlte. Aus dem bräunlichen Produktgemisch wurden die Photoisomeren gaschromatographisch (6-m-DEGS, 60°C) abgetrennt; Gesamtausb. 2.9 g (97%). **1t** (31%, relat. Retentionszeit 0.8): IR (CCl_4): 3290 (s), 3062 (w-m), 2840 (m), 2104 (m), 1632 (s), 1628 (s), 1285 (w) und 970 cm^{-1} (w). $-\text{}^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.65$ (d, $J = 2.3$ Hz, 1 H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 3.57 (s, 3 H, OCH_3), 4.80 (dd, $J_1 = 2.3$, $J_2 = 13.0$ Hz, 1 H, $=\text{CHC}\equiv$), 6.91 (d, $J = 13$ Hz, 1 H, $=\text{CHOCH}_3$). **1u** (69%, relat. Retentionszeit 1.0): IR (CCl_4): 3290 (s), 3060–2900 (w, mehrere Banden), 2856 (m), 2100 (m), 1628 (s) und 730 cm^{-1} (m). $-\text{}^1\text{H-NMR}$: $\delta = 3.06$ (dd, $J_1 = 2.3$, $J_2 = 1.0$ Hz, 1 H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 3.89 (s, 3 H, OCH_3), 4.49 (dd, $J_1 = 2.3$, $J_2 = 6.5$ Hz, 1 H, $=\text{CHC}\equiv$), 6.32 (dd, $J_1 = 6.5$, $J_2 = 1.0$ Hz, 1 H, $=\text{CHOCH}_3$).

Die Darstellung der Photodimeren *cis*- und *trans*-**2**⁴⁾ sowie *cis*- und *trans*-**6b**^{4,5)} wurde bereits beschrieben. Zur Gewinnung von 4-Ethynyl-1-vinylcyclobuten (**3**) wurden 2.8 g (54 mmol) **1a** in Gegenwart von ca. 50 mg (2 Tropfen) Benzaldehyd 3 d bei 20°C belichtet. Unverändertes **1a** wurde abdestilliert, und die Reaktionsprodukte wurden zum Abtrennen des Sensibilisators und ca. 5% polymerer Produkte bei 0.01 Torr/ 30°C destilliert: 1.7 g (61%) Produktgemisch, das zu 11.6% aus **3**, 54.1% *trans*-**2** und 34.3% *cis*-**2** (GC-Analyse, 4-m-DES, 70°C , relat. Retentionszeiten 1.0:1.1:1.6) bestand. Durch präparative Gaschromatographie (3-m-DEGS, 65°C) erhielt man analysenreines **3** als farblose Flüssigkeit. $-\text{Spektroskopische Daten: siehe Hauptteil. - MS: } m/e = 104$ (M^+ , 48%), 103 (95), 102 (16), 78 (100), 77 (59), 76 (16), 65 (12), 63 (16), 52 (40), 51 (36), 50 (16) und 39 (26).

C_8H_8 (104.2) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 93.19 H 7.87

Zur katalytischen Hydrierung wurden ca. 30 mg GC-reines **3** in 2 ml Pentan über Platin erschöpfend hydriert. Die beiden im Verhältnis 1:1 entstandenen Produkte wurden nach Abfiltrieren des Katalysators durch Vergleich der Retentionszeiten mit authentischem Material als *trans*- und *cis*-1,2-Diethylcyclobutan (**4**) identifiziert; relative Retentionszeiten *trans*/*cis*-**4**: DEGS, 60°C 1.0:1.24, OPN, 70°C 1.0:1.35.

trans- und *cis*-1,2-Di-1-propinylcyclobutan (*trans*- und *cis*-**6b**) lassen sich entweder durch Methylierung von *trans*- und *cis*-**2** darstellen^{4c)} oder durch Photodimerisierung von 1-Penten-3-in (**1b**). Dazu wurden 1.5 g (22.8 mmol) **1b** in einer Pyrexampulle mit einer Spatelspitze Michlers Keton versetzt, entgast, eingeschmolzen und 50 h bei 25°C bestrahlt. Das Photolysat bestand neben wenig polymerem Material (0.16 g, 10%), das beim Vakuumtransfer mit dem Sensibilisator im Rückstand blieb, aus unumgesetztem **1b** (0.19 g, 13%) und den beiden Photodimeren *trans*-

und *cis-6b* (1.1 g, 77% bzw. 84%, bez. auf umgesetztes **1b**), die durch präparative Gaschromatographie (6-m-DEGS, 105 °C) getrennt wurden; Produktanteile: *cis-6a*: 45% (relat. Retentionszeit 0.75), *trans-6a*: 45% (1.0). Spektroskopische Eigenschaften: Lit. ^{4c}).

1-Ethylcyclopenten (**1f**, 2.0 g, 21.5 mmol) wurde in Gegenwart von Michlers Keton photodimerisiert. Nach 46 h bei 25 °C hatten 90% des Enins (NMR-Analyse) zu einem Öl reagiert, das durch Kugelrohrdestillation (90 °C, 0.2 Torr) vorgereinigt wurde (analytisches GC: 2 Produkte, relat. Retentionszeiten 0.8 (98%) und 1.0 (2%)); bei der anschließenden Sublimation im Wasserstrahlvak. (50 °C) fiel das Hauptprodukt *trans-1,2-Diethinyl-anti-tricyclo[5.3.0.0^{2,6}]decan* (**6f**) in farblosen Würfeln vom Schmp. 39–40 °C an (1.6 g, 80 bzw. 89%, bezogen auf umgesetztes **1f**). – IR (CCl₄): 3290 (m), 3280 (m), 2960–2845 (m-w, mehrere Banden), 2090 (w), 1450 (s) und 1430 cm⁻¹ (s). – ¹H-NMR: δ = 1.14–2.30 (m), darin scharfes Singulett bei 2.14 (C≡CH). – UV (Ethanol): Endabsorption. – MS: *m/e* = 184 (M⁺, 1.5%), 183 (7), 155 (22), 141 (30), 93 (35) und 92 (100); **6f** weist einen intensiven mentholartigen Geruch auf.

C₁₄H₁₆ (184.3) Ber. C 91.25 H 8.75 Gef. C 90.72 H 8.88

Zur Photodimerisierung von *4-Phenyl-1-buten-3-in* (**1g**) wurde eine Lösung von 1.8 g (14 mmol) **1g** in der doppelten Menge Pentan in Gegenwart von Benzophenon 46 h bei 25 °C bestrahlt. Das Produktgemisch, das ca. 5% Ausgangsmaterial enthielt, wurde an Kieselgel chromatographiert (CCl₄): *trans-1,2-Bis(phenylethynyl)cyclobutan* (*trans-6g*): 0.40 g (22%), *R_F* = 0.35, farbloses Öl. – IR (CCl₄): 3080–2860 (w-m, mehrere Banden), 2200 (w), 1952 (w), 1882 (w), 1810 (w) und 1757 cm⁻¹ (w). – ¹H-NMR: δ = 2.00–2.40 (m, 4H, CH₂CH₂), 3.15–3.50 (m, 2H, CH) und 7.05–7.55 (m, 10H, C₆H₅). – UV (Ethanol): λ_{max} = 280 (ε = 1260), 273 (3400), 256 (41 000) und 242 nm (40 300). – MS: *m/e* = 256 (M⁺, 7%), 129 (16), 128 (100) und 102 (14).

C₂₀H₁₆ (256.3) Ber. C 93.71 H 6.29 Gef. C 93.42 H 6.29

cis-1,2-Bis(phenylethynyl)cyclobutan (*cis-6g*): 1.0 g (56%), *R_F* = 0.27, farbloses Öl. – IR (CCl₄): 3080–2860 (m-w, mehrere Banden), 2200 (w), 1954 (w), 1883 (w), 1810 (w) und 1757 cm⁻¹ (w). – ¹H-NMR: δ = 2.15–2.45 (m, 4H, CH₂CH₂), 3.30–3.65 (m, 2H, CH), 7.05–7.55 (m, 10H, C₆H₅). – UV (Ethanol): λ_{max} = 280 (ε = 880), 273 (1460), 256 (25 800) und 242 nm (32 200). – MS: *m/e* = 256 (M⁺, 7%), 178 (21), 165 (23), 128 (100) und 102 (11).

C₂₀H₁₆ (256.3) Ber. C 93.71 H 6.29 Gef. C 93.80 H 6.06

Die Bestrahlung von *2-Phenyl-1-buten-3-in* (**1h**, 20 mg, 0.016 mmol, in 1 ml Tetrachlormethan, Benzophenon) in einem abgeschmolzenen NMR-Rohr zeigte, daß die olefinischen Protonen nach 16 h bei 25 °C verschwunden und durch neue Signale im Bereich von δ = 2–3 ersetzt worden waren. Eine genaue Charakterisierung des Produktgemisches, vermutlich *cis*- und *trans-6h*, scheiterte an Materialmangel.

Bei der Photodimerisierung (–60 °C, Benzophenon) von *1,5-Hexadien-3-in* (**1k**, 2.0 g, 25.6 mmol) waren nach 40 h 80% des Ausgangsmaterials verschwunden. Neben polymerem Rückstand (0.60 g, 30%) fiel beim Vakuumtransfer eine farblose Flüssigkeit (1.0 g, 50%) an, die gaschromatographisch (6-m-SE 30, 100 °C) in *trans*- und *cis-1,2-Di-3-buten-1-inylcyclobutan* (*trans*- und *cis-6k*) zerlegt wurde. *trans-6k* (0.50 g, 50%, relat. Retentionszeit 0.9): IR (CCl₄): 3105 (m), 3015 (m), 2992 (s), 2955 (s), 2870 (w), 2210 (m), 1606 (s), 1585 (m), 1440 (m), 1410 (m) und 1334 cm⁻¹ (m). – ¹H-NMR: δ = 1.85–2.45 (m, 4H, CH₂CH₂), 2.95–3.30 (m, 2H, CH) und 5.15–6.10 (m, 6H, CH=CH₂). – UV (Ethanol): λ_{max} = 228 (ε = 24 000) und 238 nm (21 000). – MS: *m/e* = 156 (M⁺, 2%), 141 (15), 78 (100), 77 (19) und 52 (21).

C₁₂H₁₂ (156.2) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 92.02 H 7.98

cis-6k (0.50 g, 50%, relat. Retentionszeit 1.0): IR (CCl₄): 3105 (m), 2996 (s), 2954 (s), 2868 (m), 2218 (m), 1606 (s), 1584 (w), 1440 (w), 1410 (m) und 1334 cm⁻¹ (m). – ¹H-NMR: δ = 1.95–2.26

(m, 4H, CH₂CH₂), 3.20–3.60 (m, 2H, CH) und 5.20–6.15 (m, 6H, CH=CH₂). – UV (Ethanol): λ_{\max} = 227 (ϵ = 22400) und 238 nm (18200). – MS: m/e = 156 (M⁺, 2%), 141 (15), 78 (100) und 77 (19).

C₁₂H₁₂ (156.2) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 91.96 H 7.90

Wiederholung des Experiments bei Raumtemp. lieferte nur polymere Produkte.

trans-**6k** (30 mg, 0.20 mmol) wurde in Eisessig über Platin in 3 h quantitativ zu *trans*-1,2-Di-butylcyclobutan (**8**) hydriert. Nach dem Massenspektrum [m/e = 168 (M⁺, 7%), 139 (12), 111 (17), 98 (24), 84 (37), 67 (75), 54 (100) und 53 (87)] und GC-Retentionsverhalten ist **8** identisch mit einer aus *trans*-1,2-Di-1-butinylcyclobutan erhaltenen Probe.

Bei der Photodimerisierung von 2-Ethynyl-1,3-butadien (**11**, 1.0 g (13 mmol), Michlers Keton) war das Reaktionsgemisch nach 50 h bei 25 °C hochviskos geworden. Durch GC-Trennung (6-m-SE 30, 120 °C) des Etherextrakts wurden ca. 20 mg (2%) 1,4-Diethynyl-4-vinylcyclohexen (**9**) als farblose Flüssigkeit erhalten: IR (CCl₄): 3308 (s), 3096–2836 (w-m, mehrere Banden), 2108 (m), 2100 (m), 1640 (m), 1447 (m), 1433 (s) und 1406 cm⁻¹ (m). – ¹H-NMR: δ = 1.50–3.00 (m, 8H, CH₂, C≡CH), 4.95–6.20 (m, 4H, CH=C und CH=CH₂). – UV (Ethanol): λ_{\max} = 223 nm (ϵ = 12500). – MS: m/e = 156 (M⁺, 21%) 155 (46), 141 (78), 128 (51), 115 (60), 78 (153), 77 (48) und 52 (42).

Zur Photodimerisierung von *trans*-1,3-Hexadien-5-in (**1m**) wurde eine Lösung von Michlers Keton (ca. 150 mg, 0.55 mol) in 2.9 g (37 mmol) **1m** 50 h bei 25 °C belichtet. Aus dem Produktgemisch wurden bei ca. 95% Umsatz (NMR-Analyse) im Hochvak. 1.7 g (59%) dimere Kohlenwasserstoffe herausdestilliert; der polymere Rückstand wurde verworfen. Bei der gaschromatographischen Trennung (6-m-DEGS, 130) eluierten die vier Kohlenwasserstoffe **10**–**13** (relat. Retentionszeiten 0.5:0.6:0.9:1.0), deren spektroskopische und analytische Daten Tab. 2 zusammenfaßt. Die Bestrahlung des *cis*-Isomeren **1n** führte zum gleichen Resultat (Ausb. 57%).

Zur katalytischen Hydrierung wurden ca. 30–50-mg-Portionen (0.2–0.3 mmol) von **10**–**13** in jeweils 5 ml Ether gelöst und über Platin totalhydriert. Die Paare **10/12** lieferten dabei *cis*-1-Butyl-2-ethylcyclohexan (*cis*-**15**), relat. Retentionszeit auf einer 6-m-Carbowax-Säule (60 °C) 0.9; MS: m/e = 168 (M⁺, 13%), 139 (18), 138 (3), 110 (49), 109 (9), 81 (58), 69 (100), 56 (11) und 55 (54), während aus **11/13** *trans*-1-Butyl-2-ethylcyclohexan (*trans*-**15**) erhalten wurde; relat. Retentionszeit 1.0; MS: m/e = 168 (M⁺, 9%), 139 (20), 138 (5), 110 (53), 109 (14), 81 (56), 69 (100), 56 (13) und 55 (57).

Die authentischen Kohlenwasserstoffe *cis*- und *trans*-**15** wurden folgendermaßen erhalten: Zu einer Lösung von 21.4 g (0.17 mol) 2-Ethylcyclohexanol (**14**) in 100 ml Ether wurden bei 25 °C 18 g (60 mmol) Kaliumdichromat in 14 ml Schwefelsäure und 80 ml Wasser gegeben und 2 h gerührt. Nach Aufarbeitung und Destillation wurden 15.3 g (70%) 2-Ethylcyclohexanon (Sdp. 66–70 °C/12 Torr, Lit.³²⁾ 184–186 °C/760 Torr) erhalten. Eine Lösung dieses Ketons in 50 ml Ether tropfte man zu einer Lösung von *n*-Butylmagnesiumbromid (aus 3.0 g (0.12 mol) Magnesium und 16.5 g (0.12 mol) *n*-Butylbromid) in 120 ml Ether und erhitzte 1 h zum Sieden. Nach Aufarbeitung verblieben 22 g (70%) 1-Butyl-2-ethylcyclohexanol, das ohne weitere Reinigung verwendet wurde. Zur Dehydratisierung wurden 5.0 g (27 mmol) des Alkohols mit 0.5 g 85proz. Phosphorsäure versetzt und in einer Destillationsapparatur auf 160 °C erwärmt. Das Olefingemisch wurde gaschromatographisch gereinigt (6-m-SE 30, 130 °C, 3.0 g, 67%), sein Massenspektrum zeigte den erwarteten Molekülpeak bei m/e = 166 (C₁₂H₂₂). Einen Teil (0.20 g, 12 mmol) dieses Gemischs hydrierte man in 5 ml Eisessig über Platin. Die gaschromatographische Fraktionierung (6-m-DEGS, 90 °C) lieferte zwei farblose Flüssigkeiten: *trans*-**15** (33%) und *cis*-**15** (67%), die nach den Retentionszeiten und Massenspektren mit den oben aus **11/13** bzw. **10/12** hergestellten Kohlenwasserstoffen identisch waren.

trans- und *cis*-3-Hexen-1,5-dien (**1o** bzw. **1p**, jeweils 1.0 g, 13 mmol) waren nach 45 h Bestrahlung bei 0 °C in Gegenwart von Michlers Keton in Produktgemische gleicher Zusammensetzung übergegangen (NMR-Analyse). Aus **1o**: 85% **1o** und 15% **1p**; aus **1p**: 80% **1o** und 20% **1p**.

Tab. 2. Spektroskopische Daten der 1,3-Hexadien-5-in-Dimeren **10** – **13**

| | 10 | 11 | 12 | 13 |
|--|---|---|---|---|
| NMR, $\delta(J)$ (CCl ₄ /TMS) | | | | |
| CH ₂ | 1.45 – 2.30 m (4H) | 1.20 – 2.40 m (4H) | 1.50 – 2.60 m (5H) | 1.20 – 3.10 m (6H) |
| CH | 2.70 – 3.25 m (2H) | 2.70 – 3.20 m (2H) | 3.10 m (1H) | |
| C \equiv CH | 2.02 (1H) d (2.2 Hz) | 1.94 (1H) d (2.2 Hz) | 2.06 (1H) d (2.2 Hz) | 1.99 (1H) d (2.2 Hz) |
| C = C – C \equiv CH | 2.99 (1H) d (2.2 Hz) | 3.02 (1H) d (2.2 Hz) | 2.69 (1H) d (2.2 Hz) | 2.71 (1H) d (2.2 Hz) |
| C = CH – C \equiv C | 5.50 (1H) d (11.5 Hz) d (2.2 Hz) | 5.30 – 5.63 d (11.5 Hz) d (2.2 Hz) | 5.50 (1H) d (16.5 Hz) d (2.2 Hz) | 5.53 (1H) d (16.5 Hz) d (2.2 Hz) d (1.0 Hz) |
| CH = CH | 5.73 (2H) p-d (2.2 Hz) | 5.66 (2H) m | 5.70 (2H) p-d (2.2 Hz) | 5.66 (2H) m |
| CH = C – C \equiv C | 6.10 (1H) d (11.5 Hz) d (8.5 Hz) | 5.91 (1H) d (11.5 Hz) d (8.5 Hz) | 6.33 (1H) d (16.5 Hz) d (8.0 Hz) | 6.21 (1H) d (16.5 Hz) d (7.0 Hz) |
| IR (cm ⁻¹) (CCl ₄) | | | | |
| ν C = C – H | 3314 (s) | 3314 (s) | 3315 (s) | 3312 (s) |
| ν C = C | 2100 (w) | 2100 (w) | 2104 (w) | 2106 (w) |
| ν C = C – H | 3035 (m) | 3033 (m) | 3036 (m) | 3035 (m) |
| ν C = C (Ring) | 1655 (w) | 1650 (w) | 1650 (w) | 1650 (w) |
| ν C = C (Kette) | 1620 (w) | 1620 (w) | 1630 (w) | 1630 (w) |
| δ CH ₂ | 1451 (m) | 1446 (m) | 1450 (m) | 1446 (m) |
| δ CH ₂ | 1436 (m) | 1430 (m) | 1430 (m) | 1430 (m) |
| UV (Ethanol) | | | | |
| λ_{\max} (nm) | 224 | 224 | 225 | 225 |
| ϵ | 13700 | 12800 | 15200 | 14900 |
| MS (<i>m/e</i> , relat. Int., %)) | 156 (M ⁺ , 6), 155 (31), 141 (33), 115 (25), 78 (100), 52 (19) | 156 (M ⁺ , 4), 155 (27), 141 (34), 115 (25), 104 (43), 78 (100), 52 (21) | 156 (M ⁺ , 4), 155 (21), 141 (25), 115 (21), 78 (100), 52 (19) | 156 (M ⁺ , 5), 155 (21), 141 (29), 115 (22), 78 (100), 52 (18) |
| Elementaranalyse C ₁₂ H ₁₂ (156.2) | | | | |
| Ber. C 92.26 | 92.15 | 91.99 | 91.99 | 91.87 |
| H 7.74 | 7.92 | 8.02 | 8.00 | 7.94 |

Zur Photodimerisierung von 1,6-Heptadien-3-in (**1q**) wurde 1.0 g (11 mmol) in Gegenwart von Michlers Keton 60 h bei 25 °C bestrahlt. Bei der Destillation des Photolysats im Hochvak. gingen zunächst 0.10 g (10%) **1q** über, danach 0.70 g (70%) Photoprodukte, während 0.20 g (20%) im polymeren Rückstand verblieben. Präparative Gaschromatographie (6-m-DEGS, 150 °C) lieferte

außer einem nicht identifizierten Produkt [Anteil 10%, relat. Retentionszeit 1.4, möglicherweise *cis*-1,2-Di-4-penten-1-inylcyclobutan (*cis*-6q)] als farblose Flüssigkeit *trans*-1,2-Di-4-penten-1-inylcyclobutan (*trans*-6q) (90%, 1.0). – IR (CCl₄): 3090 (m), 3016 (m), 2990 (s), 2815 (s), 1641 (s), 1440 (m), 1282 (m), 988 (s) und 912 cm⁻¹ (s). – ¹H-NMR: δ = 1.70–2.25 (m; 4H, CH₂CH₂), 2.18–3.15 (m, 6H, CH, CH₂) und 4.90–6.20 (m, 6H, CH=CH₂). – UV (Ethanol): Endabsorption. – MS: *m/e* = 184 (M⁺, 0.5%), 183 (1), 155 (9), 141 (11), 128 (25), 115 (11), 92 (40) und 91 (100).

C₁₄H₁₆ (184.3) Ber. C 91.25 H 8.75 Gef. C 91.50 H 8.85

trans- und *cis*-1-Chlor-1-buten-3-in (**1r** bzw. **1s**) photoäquilibrieren in Gegenwart von Michlers Keton nach 4 d bei 25°C. Aus **1r**: 95% **1r** und 5% **1s**; aus **1s**: 95% **1r** und 5% **1s** (NMR-Analyse).

- 1) XIV. Mitteil.: R. Schneider, H. Siegel und H. Hopf, Liebigs Ann. Chem., im Druck.
- 2) Neue Anschrift: Institut für Organische Chemie, Technische Universität Braunschweig, Schleinitzstraße, D-3300 Braunschweig.
- 3) ^{3a}) D. Seebach in Houben-Weyl-Müller, Methoden der Organischen Chemie, Bd. 4, Teil 4, Isocyclische Vierring-Verbindungen, Thieme Verlag, Stuttgart 1971. – ^{3b}) G. Kaupp in Houben-Weyl-Müller, Methoden der Organischen Chemie, Bd. 4, Teil 5a, Photochemie I, S. 278 ff., Thieme Verlag, Stuttgart 1979. – ^{3c}) Behandlung in den Lehrbüchern der Organischen Photochemie, z. B. D. O. Cowan und R. L. Drisko, Elements of Organic Photochemistry, S. 423 ff., Plenum Press, New York 1976.
- 4) ^{4a}) G. T. Kwiatkowsky und D. B. Selley, Tetrahedron Lett. **1968**, 3471. – ^{4b}) L. Eisenhuth und H. Hopf, J. Am. Chem. Soc. **96**, 5667 (1974). – ^{4c}) L. Eisenhuth und H. Hopf, Chem. Ber. **108**, 2635 (1975); vgl. L. Eisenhuth und H. Hopf, Tetrahedron Lett. **1976**, 1265.
- 5) G. S. Hammond und M. Herberhold, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **72**, 309 (1968).
- 6) F. Pochat und E. Levas, C. R. Acad. Sci., Ser. C, **273**, 382 (1971); vgl. F. Pochat und E. Levas, Bull. Soc. Chim. Fr. **1972**, 4197.
- 7) ^{7a}) V. Schüll und H. Hopf, Tetrahedron Lett., im Druck. – ^{7b}) H. Siegel, Dissertation, Universität Karlsruhe 1978.
- 8) Wir danken den Chemischen Werken Hüls für die Überlassung dieser Verbindung.
- 9) P. S. Engel und B. M. Monroe, Adv. Photochem. **8**, 245 (1971).
- 10) G. S. Hammond, N. J. Turro und R. S. H. Liu, J. Org. Chem. **28**, 3300 (1963).
- 11) E. Kloster-Jensen und J. Wirz, Helv. Chim. Acta **58**, 162 (1975).
- 12) S. Siegel und G. V. Smith, J. Am. Chem. Soc. **82**, 6082 (1960).
- 13) H. O. House, Modern Synthetic Reactions, 2. Aufl., S. 20 ff., Benjamin, Menlo Park 1972.
- 14) ^{14a}) R. S. H. Liu, N. J. Turro und G. S. Hammond, J. Am. Chem. Soc. **87**, 3406 (1965). – ^{14b}) G. S. Hammond und R. S. H. Liu, J. Am. Chem. Soc. **85**, 477 (1963).
- 15) L. Brandsma, Preparative Acetylenic Chemistry, S. 122, Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1971.
- 16) G. F. Hennion, C. C. Price und T. F. McKeon, Org. Synthesis, Coll. Vol. **4**, 683 (1963).
- 17) R. A. Jacobson und W. H. Carothers, J. Am. Chem. Soc. **55**, 1622 (1933).
- 18) W. H. Carothers, J. Am. Chem. Soc. **54**, 4071 (1932); vgl. M. S. Newman, W. S. Fones und W. T. Booth, ebenda **67**, 1053 (1945).
- 19) G. Eglinton und M. C. Whiting, J. Chem. Soc. **1950**, 3650.
- 20) ^{20a}) I. Heilbron, E. R. H. Jones, J. B. Toogood und B. C. L. Weedon, J. Chem. Soc. **1949**, 1827. – ^{20b}) Lit.¹⁵⁾, S. 137.
- 21) K. V. Balyan und N. A. Borovikova, Zh. Obshch. Khim. **29**, 2882 (1959) [Chem. Abstr. **54**, 10817g (1960)].

- 22) E. D. Vasil'eva, I. L. Kotlyaevsii und Yu. M. Faiershtein, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1965** (2), 322 [Chem. Abstr. **62**, 14619 (1965)].
- 23) K. H. Meyer und K. Schuster, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **55**, 819 (1922).
- 24) H. B. Henbest, E. R. H. Jones und J. M. S. Walls, *J. Chem. Soc.* **1949**, 2696.
- 25) J. Lotzberger und K. Bodendorf, *Chem. Ber.* **100**, 2020 (1967).
- 26) J. A. Niewland, W. S. Calcott, F. B. Downing und A. S. Carter, *J. Am. Chem. Soc.* **53**, 4201 (1931).
- 27) H. Hopf, *Chem. Ber.* **104**, 1499 (1971).
- 28) F. Sondheimer, D. A. Ben-Efraim und Y. Gaoni, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 1682 (1961).
- 29) W. H. Okamura und F. Sondheimer, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5991 (1967).
- 30) U. Mödlhammer und H. Hopf, *Angew. Chem.* **87**, 472 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 501 (1975).
- 31) R. Vestin, A. Borg und T. Lindblom, *Acta Chem. Scand.* **22**, 687 (1968).
- 32) L. Munday, *J. Chem. Soc.* **1961**, 4372.

[119/81]