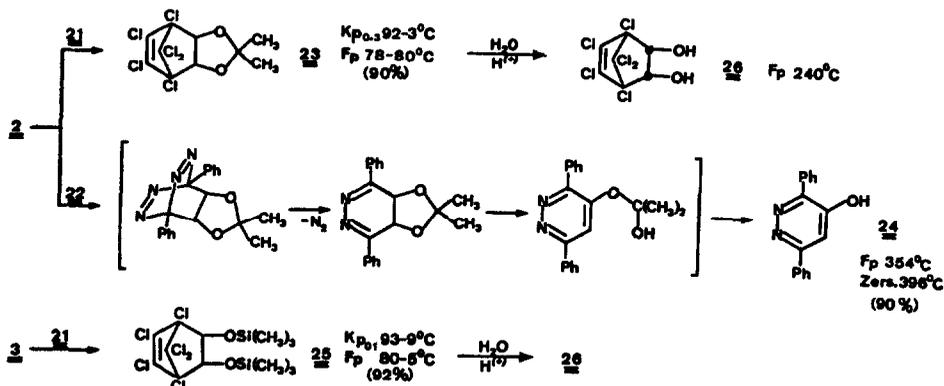


Die Photoreaktionen lassen sich in allen Fällen sensibilisiert (Acetophenon, Aceton) oder durch direkte Bestrahlung in einem inerten Lösungsmittel durchführen. Bei allen Reaktionen von 2 entsteht mit Ausnahme an 6 das Dimerisationsprodukt 12. Hier wird also 6 die angeregte Spezies sein. In allen anderen Fällen muß man aufgrund dieses Verhaltens annehmen, daß die Additionen zumindest teilweise über 2 im Anregungszustand verlaufen. Durch geeignete Wahl der Konzentrationsverhältnisse von 2 zu 5 bzw. 7 werden entweder die Addukte 8, 9 bzw. 11 oder 12 zum Hauptprodukt.

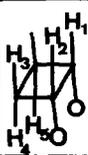
Photochemische Addukte von 1 mit 5 und 7 sind bisher nicht beschrieben worden. Die bereits bekannten Cycloaddukte von 1 an 6¹⁾ und das Dimerisationsprodukt von 1¹⁾ entstehen zwar in guten Ausbeuten, jedoch ist die Reaktivität gegenüber diesen Substraten deutlich geringer als bei 2 bzw. 3. Dieses komplementäre Reaktionsverhalten gegenüber elektroneninversen Olefinen zwischen angeregtem 2, 3 bzw. 4 einerseits und 1 andererseits läßt sich auch bei den thermischen (4+2)-Cycloadditionen beobachten. Während 2 mit Hexachlorcyclopentadien 21 und 3,6-Diphenyl-1,2,4,5-tetrazin 22¹⁷⁾ im Sinne einer Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf¹⁸⁻²⁰⁾ bereits bei milden Bedingungen zu den Addukten 23-25 reagieren, bildet sich aus 1 und 21 erst bei 180 °C das entsprechende Diels-Alder-Produkt^{4,21)}.



11 und 14 lassen sich über 17 in das Osazon 19 überführen, das identisch ist mit dem aus 1,3-Dihydroxy-3-methylbutan-2-on²²⁾ synthetisiertem Osazon. 12 läßt sich in das bereits bekannte 18 und 20¹⁾ sowie 23 und 25 in das von verschiedenen Arbeitskreisen untersuchte Diol 26^{4,21)} überführen. 24 ist identisch mit dem von V. Sprio²³⁾ beschriebenen Produkt.

Die Strukturen der übrigen noch nicht bekannten Addukte wurden spektroskopisch durch MS, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, IR und durch Elementaranalysen gesichert.

	¹³ C-NMR δ [ppm] bez. TMS in CDCl ₃ (RT)										
	C=O	C=O	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	OOCH ₃	CH ₃ anti C ₇	CH ₃ syn C ₈	CH ₃ anti C ₆	CH ₃ syn C ₅
anti <u>8</u> (22)	171,89	114,28	81,52	72,44	55,05	36,89	51,06	27,02	26,34	25,07 22,86	
syn <u>9</u> (22)	169,87	113,33	80,37	73,30	48,23	41,93	50,97	20,52	25,68 25,20	19,54	

	$^1\text{H-NMR } \delta \text{ [ppm]}$									
	H_1	H_2	H_3	H_4	H_5	CH_3	COOCH_3	O_2CCH_3 O_2CCH_3	$\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$	Anmerkung
<u>8</u>	4,06	4,60	-	2,54	-	0,95 1,12	3,54	1,20 1,45	-	$J_{12}=5,2 \text{ Hz}$ $J_{24}=4,2 \text{ Hz}$ CCl_4
<u>9</u>	4,00	4,67	2,63	-	-	1,16	3,52	1,16 1,46	-	$J_{12}=4,8 \text{ Hz}$ $J_{23}=5,4 \text{ Hz}$ CCl_4
<u>10</u>	4,60	4,60	-	-	-	1,26	-	1,26 1,58	-	CDCl_3
<u>11</u>	5,63	4,42	-	-	-	1,20 1,31	-	1,31 1,61	-	$J_{12}=2,6 \text{ Hz}$ CCl_4
<u>12</u>	4,25	4,25	-	4,25	4,25	-	-	1,20 1,40	-	CCl_4
<u>13</u>	3,82	- 4,40	-	-	-	1,27 -1,43	-	-	0,25	kap. mit CHCl_3
<u>14</u>		3,85 5,20	-	-	-	1,29 1,37	-	-	0,20	$J_{12}=3,2 \text{ Hz}$ kap. mit CHCl_3
<u>15</u>	3,76	4,38	-	2,73	-	0,94 1,14	3,60	-	-	$J_{12}=5,4 \text{ Hz}$ $J_{24}=7,0 \text{ Hz}$ CDCl_3
<u>16</u>	3,68	4,62	2,72	-	-	1,15 1,28	3,68	-	-	$J_{12}=4,8 \text{ Hz}$ $J_{23}=5,4 \text{ Hz}$ CCl_4
<u>18</u>	3,63	3,63	-	3,63	3,63	-	-	-	-	DMSO
<u>20</u>	5,25	5,25	-	5,25	5,25	-	-	-	-	DMSO

Sub.	IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	Sub.	IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	$^1\text{H-NMR}$
<u>8</u>	CO: 1730 (KBr)	<u>18</u>	OH: 3300 (KBr)	
<u>9</u>	CO: 1735 (CCl_4)	<u>19</u>	NH: 3260 3220-90 (KBr)	
<u>10</u>	CO: 1780,1840 (KBr)	<u>20</u>	CO: 1765, 1815 (KBr)	
<u>13</u>	CO: 1780,1840 SiCH_3 : δ_{sy} 1253 (CCl_4) Si-O-C : ν_{sy} 850-950	<u>23</u>	C=C: 1604 (KBr)	$\delta(\text{CH}_3)$: 1,29/1,36ppm (CCl_4) $\delta(\text{OCH})$: 4,89ppm
<u>14</u>	SiCH_3 : δ_{sy} 1251 Si-O-C : ν_{sy} 840-900 (kap)	<u>24</u>	OH: 3450 =CH: 3050 C=N, C=C(Aromat): 1390,1510 1550	äußerst schwer löslich in DMSO in der Hitze löslich
<u>15</u>	OH: 3250, 3360 (KBr) CO: 1725	<u>25</u>	C=C: 1602 (CCl_4)	$\delta(\text{SiCH}_3)$: 0,40 (CCl_4) $\delta(\text{OCH})$: 4,63 (CCl_4)
<u>16</u>	OH: 3450 (kap) CO: 1725	<u>26</u>	OH: 3310, 3410 (KBr) C=C: 1600	
<u>17</u> ²⁸⁾	OH: 3400 CO: 1695 (schwach) (Nujol)	<u>3</u>	=C-H: 3040 (kap) C=C: 1660 (stark) (kap)	$\delta(\text{SiCH}_3)$: 0,25ppm (kap, CHCl_3) $\delta(=\text{CH})$: 5,40ppm $J_{\text{HH}}=3,37\text{Hz}$; $J_{13\text{CH}}=182\text{Hz}^*$
		<u>4</u>	=C-H: 3035 C=C: 1660 (sehr schwach)	$\delta(\text{SiCH}_3)$: 0,20ppm (kap mit CHCl_3) $\delta(=\text{CH})$: 6,53ppm $J_{\text{HH}}=10,2\text{Hz}$; $J_{13\text{CH}}=177\text{Hz}^*$

* 270 MHz $^1\text{H-NMR}$ (^{13}C -Satellitenspektrum)

Synthese von Z-Bis-trimethylsiloxy-Äthylen 3

In einem 1-l-Dreihalskolben mit Hershberg-Rührer, Kühler, Trockenrohr und Gaseinleitung werden 46 g (2gatom) Natrium in abs. Xylol geschmolzen und zu einer feinen Dispersion zerkleinert. Nach dem Abkühlen dekantiert man vom Xylol und wäscht 3mal mit abs. Äther. Dann gibt man 216 g (2 Mol) Trimethylchlorosilan in 500 ml abs. Äther gelöst hinzu und tropft im Stickstoffatm 88 g (1 Mol) Ameisensäure-n-propylester²⁷⁾ unter gleichzeitigem Erhitzen innerhalb von 5-6 Std. zu. Man läßt abkühlen, filtriert unter N₂-Atmosphäre vom NaCl ab und destilliert nach Abziehen des Äthers über eine 10 cm-Vigreux-Kolonne das Z-Isomere 3.

39 g (39 %) Kap. 10mm: 52-55 °C n_D²⁰: 1,4155

Synthese von E-Bis-trimethylsiloxy-Äthylen 4

In einem Photoreaktor mit Pyrex-Filter werden 20 g 3 in 200 ml abs. Äther mit 2 g Acetophenon unter N₂ mit einer Quecksilberhochdrucklampe Philips HPK 125 W einen Tag belichtet.

Anschließend destilliert man den Äther ab und fraktioniert das 1:1 Gemisch aus 3 und 4 über eine Spaltrohrkolonne. Von 55-65 °C (12 Torr) destillieren 3 und 4 im Gemisch, von 65-70 °C (12 Torr) reines 4.

5 g (25 %) n_D²⁰: 1,4135

Literatur

- 1) W. Hartmann, R. Steinmetz
Chem. Ber. 100, 217 (1967)
- 2) S. Farid, D. Hess, C.H. Krauch
Chem. Ber. 100, 3268 (1967)
- 3) W. Hartmann
Chem. Ber. 101, 1643 (1968)
- 4) M.S. Newman, R.W. Addor
J. Amer. Chem. Soc. 77, 3789 (1955)
- 5) K. Alder, H. Wirtz, H. Koppelberg
Lieb. Ann. 601, 138 (1956)
- 6) R. Criegee, P. Becher
Chem. Ber. 90, 2516 (1957)
- 7) J. Daub, V. Trautz
THL 1970, 3265
- 8) M.S. Newman, Zia-ud-Din
J. Org. Chem. 36, 966 (1971)
- 9) N.D. Field
J. Amer. Chem. Soc. 83, 3504 (1961)
- 10) H. Teichmann, V. Prey
Lieb. Ann. Chem. 732, 121 (1970)
- 11) W. Ried, J. Omran
Lieb. Ann. Chem. 673, 120 (1964)
- 12) H.J. Dietrich, J.V. Karabinos
J. Org. Chem. 31, 1127 (1966)
- 13) H. Dworschak, F. Weygand
Chem. Ber. 101, 289 (1968)
- 14) R. Huisgen, L.A. Feiler, P. Otto
Chem. Ber. 102, 3444 (1969)
- 15) K.W. Anderson, R.H. Dewey
J. Amer. Chem. Soc. 95, 7161 (1973)
- 16) H. Leismann, H.W. Gaidetzka, J. Berix
J. Mattay, H.D. Scharf
THL im Druck
- 17) R.A. Carboni, R.V. Lindsey Jr.
J. Amer. Chem. Soc. 81, 4342 (1959)
- 18) M. Avram, L.G. Dinulescu, E. Marica,
C.D. Nenitzescu
Chem. Ber. 95, 2248 (1962)
- 19) J. Sauer, A. Mielert, D. Lang, D. Peter
Chem. Ber. 98, 1435 (1965)
- 20) J. Sauer
Angew. Chem. 78, 233 (1966); *ibid* 79, 76 (1967)
- 21) Wm.K. Johnson, T.L. Marre Patton
U.S. 2, 799, 567, July 16, 1957
- 22) I.N. Naserov, M.S. Burmistrova, A.A. Akhzem
J. Gen. Chem. USSR 29, 724 (1959)
- 23) V. Sprio, R. Pirisi
Ann. Chim. (Rome) 58, 121 (1968)
- 24) Ausgehend von Glykolaldehyd wurde Bis-trimethylsiloxyäthylen in 13 % Ausbeute erstmals synthetisiert von H. Teichmann und V. Prey¹⁰⁾
- 25) Hier wurde in Anlehnung an die von K. Rühlmann Synthesis 3, 236 (1971) beschriebene Acyloinkond. verfahren.
- 26) E. Hengge, B. Weinhardt
Monatshefte f. Chemie 105, 1275 (1974)
- 27) Adiches, J. Prakt. Chem. 145, 237 (1936)
- 28) D.M. Grant, B.V. Cheney
J. Amer. Chem. Soc. 89, 5315 (1967) - Sterisch gehinderte C-Atome erscheinen im ¹³C-NMR bei höherem Feld als sterisch weniger gehinderte.
- 28) 17 besteht offenbar aus einem Gemisch der Aldehydform und den Cyclohexylacetalformen, das zeigt auch das ¹H-NMR (in Aceton):
δ(CH₃) = 1,20; δ(OH) = 4,35; δ(HC-O) = 3,3-3,8 und 4,9-5,4; δ(CHO) = 9,7 (schwach)