

Reinhard W. Hoffmann\*) und Karl R. Eicken

## Photochemie aus höher angeregten Zuständen: Photoumlagerungen in Enamiden

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 24. März 1969)

Durch langwelliges UV-Licht ( $>300$  nm) werden die Enamide **3** zum  $S_1$ -Zustand angeregt, der nach Übergang in den  $T_1$ -Zustand eine *cis-trans*-Isomerisierung auslöst, die sich auch photosensibilisiert erreichen läßt. Bei Bestrahlung mit ungefiltertem UV-Licht werden die Enamide **3** zusätzlich zum  $S_2$ -Zustand angeregt, der sich unter 1.3-Acylyerschiebung zu **5** stabilisiert. Diese 1.3-Acylyerschiebung verläuft teilweise intermolekular, wobei die Acylgruppe als Radikal wandert.

Ausgehend von Untersuchungen über die 1.3-Alkylyerschiebung bei der Bestrahlung von Ketenacetalen<sup>1-3</sup>) versuchten wir ähnliche photochemische Umlagerungen in Enaminen auszulösen, doch waren die Ergebnisse wenig versprechend<sup>4</sup>). Da aber Enolester<sup>5</sup>) und Phenolester<sup>6</sup>) photochemische 1.3-Acylyerschiebungen eingehen, wandten wir uns den Enamiden zu, bei denen bereits vereinzelt eine photochemische 1.3-Acylyerschiebung beobachtet worden war<sup>7</sup>), die formal der Photoanilid-Umlagerung<sup>6</sup>) entspricht. Wir haben nun das photochemische Verhalten der *N*-Acylstyrylamine<sup>8</sup>) **1** und **3** näher untersucht<sup>9</sup>), die in der *trans*-Konfiguration vorliegen und im UV zwei Maxima bei 223 nm ( $\log \epsilon$  4.0–4.2) und bei 287 nm (4.25–4.35) aufweisen.

\*) Neue Anschrift: Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt.

1) R. W. Hoffmann, J. Schneider und H. Häuser, Chem. Ber. **99**, 1892 (1966).

2) J. E. Baldwin und L. E. Walker, J. Amer. chem. Soc. **88**, 3769, 4191 (1966).

3) W. Kirmse und M. Buschhoff, Angew. Chem. **77**, 681 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 692 (1965).

4) K. R. Eicken, Dissertat., Univ. Heidelberg 1968.

5) M. Gorodetsky und Y. Mazur, Tetrahedron [London] **22**, 3607 (1966), dort weitere Literatur.

6) V. I. Stenberg, in O. L. Chapman, Organic Photochemistry Bd. 1, S. 128, M. Dekker Inc. New York, 1967; D. Belluš und P. Hrdlovič, Chem. Reviews **67**, 599 (1967).

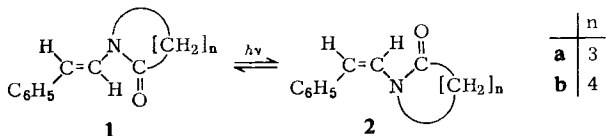
7) 7a) E. Bertele, H. Boos, J. D. Dunitz, F. Elsinger, A. Eschenmoser, J. Felner, H. P. Gribi, H. Gschwend, E. F. Meyer, M. Pesaro und R. Scheffold, Angew. Chem. **76**, 393 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 490 (1964); 7b) P. T. Izzo und A. S. Kende, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 5731; 7c) N. C. Yang und G. R. Lenz, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 4897; 7d) I. Ninomiya, T. Naito und T. Mori, ebenda **1969**, 2259.

8) H. Böhme und G. Berg, Chem. Ber. **99**, 2127 (1966).

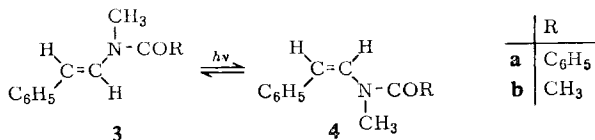
9) Vgl. Kurzmitteil.: R. W. Hoffmann und K. R. Eicken, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 1759.

### A) *cis-trans*-Isomerisierung

Eine Lösung von **1a** in Cyclohexan wurde mit ungefiltertem Licht eines Hg-Hochdruckbrenners solange bestrahlt, bis sich das UV-Spektrum nicht mehr weiter veränderte (Verschiebung des Maximums nach 270 nm). Dabei erhielt man zu 83% ein Isomergemisch, das sich durch Säulenchromatographie in **1a** und **2a** im Verhältnis 1:5 auftrennen ließ. Zum Unterschied von der *trans*-Verbindung **1a** (AB-Spektrum der olefinischen Protonen bei  $\tau$  2.39 und 4.17,  $J = 15$  Hz) zeigte die *cis*-Verbindung **2a** ein AB-Spektrum bei  $\tau$  3.18 und 4.01,  $J = 10$  Hz. Unter der Einwirkung von Jod ließ sich **2a** quantitativ in **1a** zurückverwandeln. Das erhaltene Verhältnis von **1a**:**2a** = 1:5 spiegelt die Lage des Photogleichgewichts wider, denn bei der Bestrahlung von **2a** erhielt man eine identische Mischung von **1a** und **2a**.



Entsprechend führte die Bestrahlung von **1b** zu 80% einer 1:3-Mischung aus **1b** und **2b**. Eine saubere photochemische *cis-trans*-Isomerisierung offenkettiger Enamide, wie **3**, gelang nur, wenn man mit Licht ( $>300$  nm) selektiv in das langwellige Ende der Absorption bei 287 nm einstrahlte. Nachdem das UV-Spektrum der Lösung keine weiteren Veränderungen mehr zeigte, erhielt man so aus **3a** eine Mischung, die laut NMR aus **3a** und **4a** im Verhältnis 3:2 bestand. Ganz analog führte die Bestrahlung von **3b** zu einem **3b/4b**-Gemisch im Verhältnis 1:4. Auch hier konnte **4b** mittels Jod quantitativ zu **3b** zurückisomerisiert werden.



Derartige photochemische *cis-trans*-Isomerisierungen an Styrylderivaten verlaufen im allgemeinen über Triplett-Zustände<sup>10</sup>. Insofern sollte die Isomerisierung auch photosensibilisiert möglich sein. Bei der Bestrahlung von **3b** in Gegenwart von Benzophenon (Triplett-Energie 68 kcal<sup>11</sup>) mit Licht  $>340$  nm wurde alles eingestrahle Licht vom Benzophenon absorbiert. Dabei resultierte eine Mischung von **3b** und **4b** im Verhältnis 1:1. Andere Produkte wurden nicht gebildet. Die Sensibilisierung der Isomerisierung mit Fluorenon ( $E_T = 53$  kcal<sup>11</sup>) führte zum selben Ergebnis. Demnach sollte die obere Grenze für die Energie des  $T_1$ -Zustandes von **3b** um 3–5 kcal niedriger<sup>12</sup>, also bei  $<50$  kcal liegen, was gut zu dem für Stilbene ermittelten Wert ( $E_T$  ca. 49 kcal<sup>13</sup>) paßt. Dementsprechend ließ sich die direkte

<sup>10</sup> K. A. Muszkat, D. Gegiou und E. Fischer, J. Amer. chem. Soc. **89**, 4814 (1967); dort weitere Literatur.

<sup>11</sup> J. G. Calvert und J. N. Pitts jr., Photochemistry, S. 298, John Wiley & Sons Inc., New York 1966.

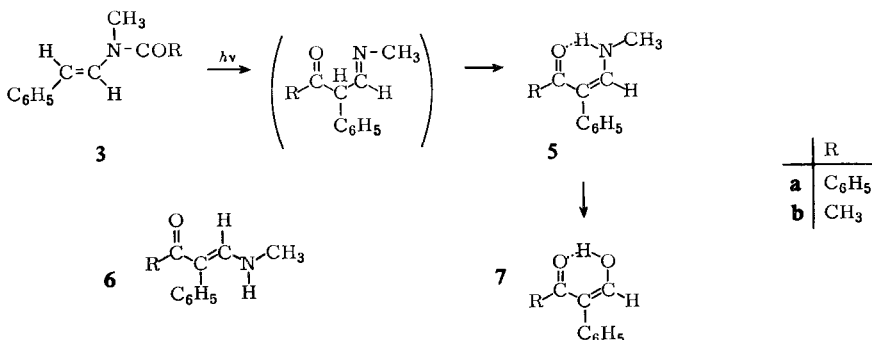
<sup>12</sup> S. z. B. I. M. Hartmann, W. Hartmann und G. O. Schenck, Chem. Ber. **100**, 3146 (1967).

<sup>13</sup> S. z. B. W. G. Herkstroeter und G. S. Hammond, J. Amer. chem. Soc. **88**, 4769 (1966).

*cis-trans*-Isomerisierung von **3b** mit Licht  $> 300$  nm durch die Gegenwart von 2,3-Dimethyl-butadien ( $E_T \approx 60$  kcal<sup>14</sup>) oder von Cyclohexadien-(1,3) ( $E_T = 53$  kcal<sup>14</sup>), die beide unter diesen Bedingungen kein Licht absorbieren, nicht unterdrücken. Andere gebräuchliche Sensibilisatoren oder Löschesubstanzen mit einer Triplett-Energie von  $< 50$  kcal überlappen in ihrer UV-Absorption zu stark mit der von **3b**, was eine weitergehende Untersuchung verhinderte.

### B) 1,3-Acylverschiebung

Bestrahlte man dagegen **3b** in Cyclohexan, Benzol oder Methanol mit ungefiltertem Licht eines Hg-Hochdruckbrenners, so beobachtete man im UV-Spektrum neben der Verschiebung des Maximums bei 284 nm das Auftreten einer Schulter bei 315 bis 355 nm. Es war neben **4b** ein weiteres Isomeres, **5b**, entstanden, das mit methanol. Eisen(III)-chlorid-Lösung eine blauviolette Farbreaktion zeigte. **5b** ließ sich durch vorsichtige Hydrolyse zum bekannten Hydroxymethylenketon (**7b**) abbauen, aus dem es durch Einwirkung von Methylamin wiedergewonnen werden konnte. Wie das



NMR-Spektrum (Signal des N-H-Wasserstoffs bei  $\tau -0.1$ ) zeigte<sup>15</sup>, liegt **5b** ausschließlich in der wasserstoffverbrückten Form vor. Im Gegensatz zu verwandten Substanzen<sup>7c, 15</sup> ließ sich die gestreckte Form **6** nicht im Gleichgewicht nachweisen. Da die Lage derartiger Gleichgewichte nicht nur vom Solvens, sondern auch stark von sterischen Effekten abhängt<sup>15</sup>, mag dies dem Vorhandensein der Phenylgruppe zuzuschreiben sein. **5b** lagerte sich beim Bestrahlen weder in **6b** noch in **3b** oder **4b** um; die beobachtete 1,3-Acylverschiebung ist also irreversibel. Eine derartige 1,3-Acylverschiebung läßt sich bei Enamiden sonst weder thermisch<sup>8, 16, 17</sup> noch durch Einwirkung von Säuren<sup>17</sup> erreichen.

Nach fünfstündiger Bestrahlung (wie oben) von **3a** hatte sich nicht nur **4a** gebildet, sondern 20% hatten sich analog in **5a** umgelagert, das sich zum bekannten **7a** hydrolysieren ließ. **5a** lag ebenfalls nur in der wasserstoffverbrückten Form vor.

Bei diesen Versuchen ist aus **3** unter 1,3-Acylverschiebung sicher zunächst die „Keto-Form“ von **5** entstanden, die sich in einer raschen prototropen Reaktion zur

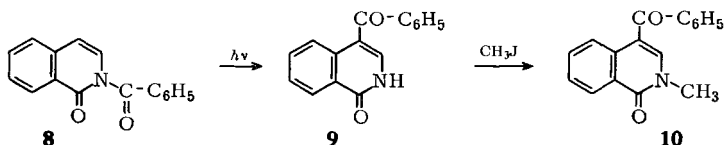
<sup>14</sup> D. F. Evans, J. chem. Soc. [London] **1960**, 1735.

<sup>15</sup> G. O. Dudek und G. P. Volpp, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2697 (1963).

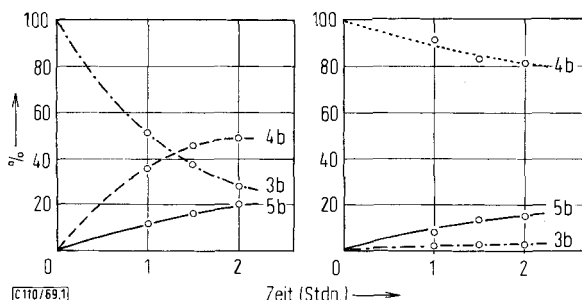
<sup>16</sup> H. Möhrle, Arch. Pharmaz. **297**, 474 (1964); D. Ben-Ishai und R. Giger, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 4523.

<sup>17</sup> W. Ziegenbein und W. Franke, Chem. Ber. **90**, 2291 (1957); F. Eiden und B. S. Nagar, Arch. Pharmaz. **297**, 488 (1964).

wasserstoffverbrückten Struktur **5** stabilisiert. So stellte sich die Frage, wieweit die Möglichkeit zur Ausbildung der wasserstoffverbrückten Form für das Gelingen der 1,3-Acylverschiebung maßgeblich ist. Es zeigte sich, daß auch **8** beim Bestrahlen glatt zum nicht wasserstoffverbrückten **9** umgelagert wird, das durch Methylierung zum bekannten **10** charakterisiert wurde, wobei **9** und **10** gleichartige, für Isocarbostyryle charakteristische<sup>18)</sup>, UV-Spektren besitzen.

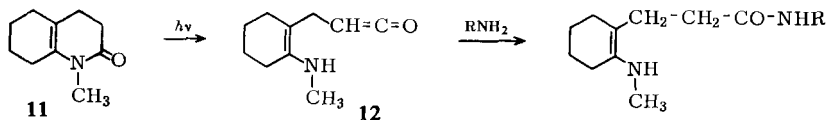


Diese Befunde zeigen, daß grundsätzlich auch Enamide mit einer *cis*-konfigurierten Doppelbindung 1,3-Acylverschiebung eingehen können. Insofern interessierte es, ob die Bildung von **5b** ihren Ausgang von **3b** oder von **4b** nimmt. Verfolgt man NMR-spektroskopisch die Zeitabhängigkeit der Konzentrationen von **3b**, **4b** und **5b** bei der Bestrahlung einmal von **3b** und zum anderen von **4b** (s. Abbild.), so entnimmt man, daß die 1,3-Acylverschiebung der *cis-trans*-Isomerisierung überlagert ist, und daß sie in **3b** und **4b** größenordnungsmäßig gleich schnell verläuft.



Zeitabhängigkeit der Zusammensetzung des Reaktionsgemischs bei der Bestrahlung von **3b** bzw. von **4b**

Daraus sieht man, daß **3a**, **3b**, **4b**, **8** und wahrscheinlich auch **4a** beim Einstrahlen in die kurzwellige Bande eine 1,3-Acylverschiebung eingehen. Warum aber nicht **1a** und **2a** bzw. **1b** und **2b**? Aufschlußreich ist die Beobachtung<sup>19)</sup>, daß **11** beim Bestrahlen vermutlich zum Keten **12** isomerisiert wird<sup>20)</sup>, das mit Aminen zum Säureamid abgefangen wurde.

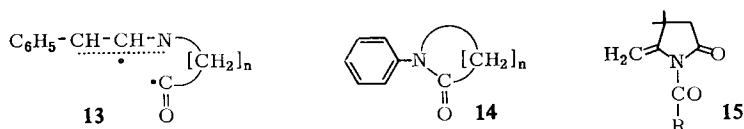


<sup>18)</sup> G. W. Ewing und E. A. Steck, J. Amer. chem. Soc. **68**, 2181 (1946); E. J. Moriconi und F. J. Creegan, J. org. Chemistry **31**, 2090 (1966).

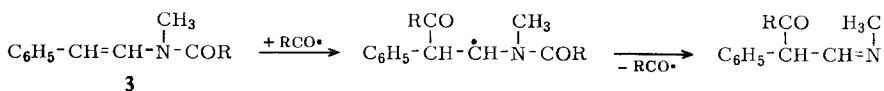
<sup>19)</sup> Z. Horii, Y. Hori und C. Iwata, Chem. Commun. **1968**, 1424.

<sup>20)</sup> Bei der Bestrahlung von 3,4-Dihydro-cumarin werden anstelle des entsprechenden Ketens andere Zwischenstufen für die Bildung offenkettiger Produkte diskutiert: C. D. Gutsche und B. A. M. Oude-Alink, J. Amer. chem. Soc. **90**, 5855 (1968).

Die Spaltung entspricht der photochemischen  $\alpha$ -Spaltung cyclischer Ketone zu einem Alkyl/Acyl-Radikalpaar<sup>21</sup>. Nimmt man an, daß auch die photochemische 1.3-Acylverschiebung der Enamide über ein 1-Aza-allyl/Acyl-Radikalpaar verläuft, so versteht man, daß zwar offenkettige Enamide die 1.3-Acylverschiebung erleiden, während das aus Enamiden mit endocyclischer Carbonylgruppe hervorgehende Diradikal **13** wegen der angeketteten Acylgruppe bevorzugt zum Ausgangsmaterial rekombiniert. Damit wird die Quantenausbeute für die 1.3-Acylverschiebung drastisch gesenkt. Dieser Vorstellung entsprechen Beobachtungen bei der Photoanilid-Umlagerung an **14**, die erst mit  $n > 5$  den gewünschten Verlauf nimmt<sup>22</sup>. Auch in **8** wanderte die exocyclische und nicht die endocyclische Carbonylgruppe, während bei **15** bevorzugt, aber nicht ausschließlich, die exocyclische Carbonylgruppe verschoben wird<sup>7a, 23</sup>.



Sofern die Acylgruppe bei der photochemischen 1.3-Acylverschiebung als Radikal wandert, sollten sich die Acylradikale abfangen lassen. Dafür eignet sich die Reaktion von Benzoylradikalen mit Tetrachlorkohlenstoff zu Benzoylchlorid<sup>24</sup>, denn nach Bestrahlung von **3a** in Tetrachlorkohlenstoff mit Licht  $> 260$  nm, das die 1.3-Acylverschiebung an sich auslöst, erhielt man neben 50% unverändertem Enamid auch Benzoylchlorid, das als Benzanilid (30%) charakterisiert wurde. Dagegen ließ sich **5a** nicht nachweisen, möglicherweise, weil die 1.3-Acylverschiebung durch das Abfangen der Benzoylradikale unterdrückt worden war. Das sollte man vor allem dann erwarten, wenn die 1.3-Acylverschiebung eine von Acylradikalen induzierte Kettenreaktion ist, wie dies für die  $\beta$ -Radiolyse von *N*-Sulfonyl-enaminen gilt<sup>25</sup>.



In diesem Fall sollte sich die 1.3-Acylverschiebung durch Benzoylradikale induzieren lassen, die z.B. photochemisch aus Dibenzoyldiazen<sup>26</sup> zugänglich sind. Bei der Bestrahlung von **3a** in Gegenwart von Dibenzoyldiazen mit Licht  $> 315$  nm lagerte sich **3a** wohl in **4a**, nicht aber in **5a** um. Das Dibenzoyldiazen war jedoch zu Benzoylradikalen zersetzt worden, wie die charakteristische<sup>26</sup> Bildung von Di- und Tribenzoylhydrazin zeigte. Lediglich Benzil konnte nicht aufgefunden werden, da es mit **3a** eine Photocycloaddition zu einem 1.4-Dioxen-Derivat eingeht<sup>27</sup>.

<sup>21</sup> G. Quinkert, *Angew. Chem.* **77**, 229 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 211 (1965).

<sup>22</sup> M. Fischer, *Chem. Ber.* **102**, 342 (1969).

<sup>23</sup> A. Eschenmoser, persönl. Mitteilung.

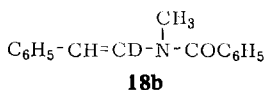
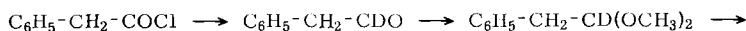
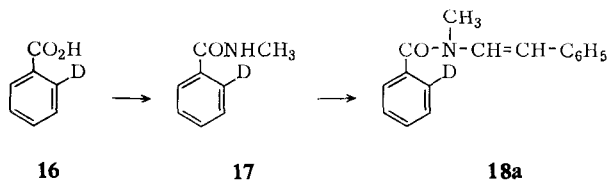
<sup>24</sup> S. Winstein und F. H. Seubold jr., *J. Amer. chem. Soc.* **69**, 2916 (1947); J. E. Leffler und W. B. Bond, ebenda **78**, 335 (1956).

<sup>25</sup> F. W. Stacey, J. C. Sauer und B. C. McKusick, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 987 (1959).

<sup>26</sup> L. Horner und W. Naumann, *Liebigs Ann. Chem.* **587**, 93 (1954).

<sup>27</sup> K. R. Eicken, *Liebigs Ann. Chem.*, im Druck.

Demnach ist die 1.3-Acylverschiebung keine Radikalkettenreaktion, doch deutet die Möglichkeit, Benzoylradikale abzufangen (s. oben), auf einen zumindest teilweise intermolekularen Reaktionsablauf hin. Das Ausmaß einer intermolekularen Reaktion wurde in einem Kreuzungsversuch anhand der spezifisch deuterierten Enamide **18a** und **b** untersucht, deren Synthese im folgenden skizziert sei.



Benzoesäure-2d<sup>28</sup> (**16**) ließ sich mit Thionylchlorid nur unter erheblichen Deuteriumverlusten in Benzoylchlorid überführen. Daher wurde **16** mit Methylisothiocyanat<sup>29</sup> unmittelbar in **17** umgewandelt, das mit Phenylacetaldehyd-dimethylacetal zu **18a** kondensiert wurde. Das im Styrylteil markierte Substrat erhielt man ausgehend von Phenylacetylchlorid, das nach *Brown*<sup>30</sup> zum Phenylacetaldehyd-1d reduziert wurde. Dieser wurde acetalisiert und mit *N*-Methyl-benzamid kondensiert. Der Deuteriumgehalt von **18a** und **b** und von deren Bestrahlungsprodukten wurde massenspektrometrisch zu  $\pm 0.2\%$  bestimmt.

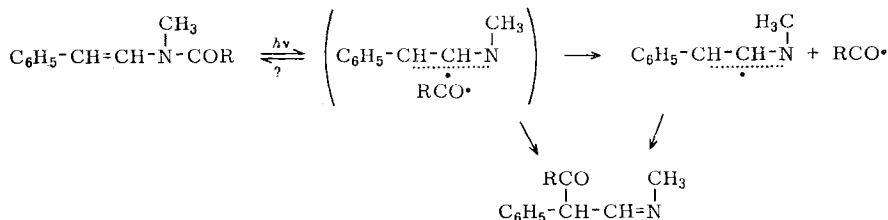
Eine benzolische Lösung einer 1:1-Mischung von **18a** (25.4% d<sub>0</sub>; 74.6% d<sub>1</sub>; 0.0% d<sub>2</sub>) und **18b** (0.0% d<sub>0</sub>; 97.8% d<sub>1</sub>; 2.2% d<sub>2</sub>) zeigte bei Raumtemperatur keine Deuterium-Umverteilung. Beim Bestrahlen resultierte **5a** (14.3% d<sub>0</sub>; 83.4% d<sub>1</sub>; 2.4% d<sub>2</sub>). Die Lage der Deuteriumatome in **18a** und **b** ist so gewählt, daß für die 1.3-Acylverschiebung kein nennenswerter H/D-Isotopeneffekt erwartet wird. Deswegen sollten bei vollkommen intermolekularem Verlauf die Benzoyl- und die 1-Aza-allyl-Radikale statistisch miteinander kombinieren, was einer Deuterium-Verteilung von 31.4% d<sub>0</sub>; 49.4% d<sub>1</sub>; 19.0% d<sub>2</sub> und 0.2% d<sub>3</sub> in **5a** entspräche. Bei vollkommen intramolekularem Verlauf erwartet man eine Deuterium-Verteilung, die dem arithmetischen Mittel von **18a** und **18b** entspricht (12.7% d<sub>0</sub>; 86.2% d<sub>1</sub>; 1.1% d<sub>2</sub>). Aus der gefundenen Isotopenverteilung folgt<sup>4</sup>, daß die Reaktion zu  $8 \pm 2\%$  intermolekular abgelaufen ist.

<sup>28</sup> J. D. Roberts, D. A. Semenov, H. E. Simmons jr. und L. A. Carlsmith, J. Amer. chem. Soc. **78**, 601 (1956).

<sup>29</sup> P. Kay, Ber. dtsch. chem. Ges. **26**, 2848 (1893).

<sup>30</sup> H. C. Brown und A. Tsukamoto, J. Amer. chem. Soc. **83**, 4549 (1961).

Damit ergibt sich als Gesamtbild der photochemischen 1.3-Acylverschiebung folgendes Schema:



Wie bei der Photoanilid-Umlagerung<sup>31)</sup> verläuft die Reaktion teilweise intermolekular, denn offensichtlich sind das Anilinyll- wie das 1-Aza-allyl-Radikal langlebig genug, um auch außerhalb des Lösungsmittelkäfigs mit einem Acylradikal zu kombinieren. Dagegen verläuft die photochemische 1.3-Acylverschiebung bei Enolestern zu mehr als 97% intramolekular<sup>32)</sup>, und auch die Photo-Fries-Umlagerung durchläuft eine sehr fest gebundene Zwischenstufe, deren Charakter als Radikalpaar noch nicht gesichert ist<sup>33)</sup>. Falls dabei Aroxyl-Radikale frei werden, reagieren sie sofort mit dem Lösungsmittel.

### C) Reaktivität der verschiedenen Anregungszustände

Die Enamide **3** gehören zu den wenigen Verbindungen<sup>34)</sup>, die je nach der Wellenlänge des eingestrahlt Lichts verschiedene Photoreaktionen eingehen. Es ist naheliegend, die Ursache für die durch langwelliges Licht ausgelöste *cis-trans*-Isomerisierung in der  $\pi\text{-}\pi^*$ -Anregung der Styrylgruppe zu suchen, die normalerweise in diesem Wellenlängenbereich erfolgt. Da sich diese Isomerisierung durch Benzophenon oder durch Fluorenon sensibilisieren läßt, dürfte sie vom  $T_1$ -Zustand ausgehen. Demnach sollte auch die unsensibilisierte *cis-trans*-Isomerisierung über den  $T_1$ -Zustand verlaufen, der rasch aus dem  $S_1$ -Zustand entstehen muß. Dieser z. B. auch bei den Stilbenen rasch eintretende Singulett-Triplett-Übergang wird bei **3** durch die im Molekül vorhandene Carbonylgruppe weiter erleichtert<sup>10)</sup>.

Für die mit kurzwelligem Licht ausgelöste 1.3-Acylverschiebung muß somit ein anderer als der  $S_1$ -Zustand, wahrscheinlich also der  $S_2$ -Zustand verantwortlich sein. Da im Wellenlängenbereich von 240–250 nm der  $n\text{-}\pi^*$ -Übergang der Amidgruppe zu suchen ist<sup>35)</sup>, könnte deren Anregung zum  $S_2$ -Zustand des Moleküls führen. Nun löst die  $n\text{-}\pi^*$ -Anregung der Amide eine Dissoziation aus<sup>36)</sup>, wie sie hier als erster Schritt der 1.3-Acylverschiebung diskutiert wird. Es bleibt aber offen, ob der  $S_2$ -Zustand vor der Dissoziation noch in den  $T_2$ -Zustand übergeht.

<sup>31)</sup> D. Elad, D. V. Rao und V. I. Stenberg, J. org. Chemistry **30**, 3252 (1965).

<sup>32)</sup> A. Yogev, M. Gorodetsky und Y. Mazur, J. Amer. chem. Soc. **86**, 5208 (1964).

<sup>33)</sup> M. R. Sandner, E. Hedaya und D. J. Trecker, J. Amer. chem. Soc. **90**, 7249 (1968).

<sup>34)</sup> E. F. Ullman, Accounts of Chem. Research **1**, 353 (1968); S. Kuwata und K. Schaffner, Helv. chim. Acta **52**, 173 (1969); dort weitere Literatur.

<sup>35)</sup> G. H. Booth und R. G. W. Norrish, J. chem. Soc. [London] **1952**, 188.

<sup>36)</sup> D. H. Volman, J. Amer. chem. Soc. **63**, 2000 (1941); B. C. Spall und E. W. R. Steacie, Proc. Roy. Soc. **239A**, 1 (1957).

Neuere Beobachtungen weisen indirekt darauf hin, daß auch bei der Photo-Fries-Umlagerung<sup>33)</sup> und bei der  $\gamma$ -radiolytisch ausgelösten Anilid-Umlagerung<sup>37)</sup> höhere Anregungszustände beteiligt sind.

Diese Untersuchungen wurden durch die Unterstützung des *Fonds der Chemischen Industrie*, durch die Gewährung eines *Fritz-ter-Meer-Stipendiums* an K. R. E. und durch Chemikalienspenden von Seiten der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik* ermöglicht. Diesen Institutionen danken wir herzlich.

## Beschreibung der Versuche

Alle Schmelzpunktsangaben sind korrigiert. Die IR-Spektren wurden im KBr-Preßling mit dem Perkin-Elmer-Spektrophotometer 21, die UV-Spektren in Cyclohexan mit dem Leitz-Unicam SP 800 aufgenommen.

Zur *Photolyse* bestrahlte man die Reaktionslösung unter trockenem Stickstoff:

I) in einer 170 ccm fassenden Umlaufapparatur<sup>38)</sup> mit einer Tauchlampe Q 81 der Quarzlampen GmbH Hanau.

II) unter Durchleiten von Stickstoff in einem Quarzrohr (25 × 2.5 cm), das parallel zu einem wassergekühlten Brenner Q 700 der Quarzlampen GmbH Hanau angebracht war. Zwischen Lampe und Reaktionsrohr befanden sich: A) 10 cm einer 0.175 *m* wäbr. CuSO<sub>4</sub>-Lösung; B) 2 cm derselben Lösung; C) 0.5 cm Wasser; D) 1 cm 1.87 *m* CuNO<sub>3</sub>-Lösung + 10 cm Wasser; E) 1 cm 0.0245 *m* wäbr. Kaliumbiphtalat-Lösung + 10 cm Wasser.

III) wie unter II), doch ohne Durchleiten von Stickstoff; die Probe(n) wurde(n) um die Lampe rotiert.

1) *Bestrahlung von N-trans-Styryl-pyrrolidon-(2) (1a)*: Nach 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub>stdg. Bestrahlen (I) einer Lösung von 500 mg (2.67 mMol) **1a**<sup>8)</sup> in Cyclohexan bei 35° hatte sich das UV-Maximum von 288 nach 270 nm verschoben, das sich bei 24stdg. Bestrahlung nicht weiter veränderte. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand an 100 g Kieselgel mit Äther chromatographiert und ergab 343 mg öliges **2a** (69%) sowie 68 mg (14%) **1a** vom Schmp. und Misch-Schmp. 128–129°.

**2a** kristallisierte aus Äther in farbl. Kristallen vom Schmp. 72–73.5°.

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>NO (187.2) Ber. C 76.97 H 6.99 N 7.48 Gef. C 76.74 H 6.99 N 7.78

NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  2.73 s (5H), 3.18 und 4.01 AB, *J* = 10 Hz (2H), 6.81 t, *J* = 6.5 Hz (2H) und 7.4–8.3 m (4H).

2) *Thermische Isomerisierung von N-cis-Styryl-pyrrolidon-(2) (2a)*: 30 mg **2a** und 10 mg *Jod* wurden in 5 ccm wasserfreiem Benzol 15 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von 5 ccm Methylenchlorid wurde mit verd. Natriumhydrogensulfatlösung gewaschen und über CaCl<sub>2</sub> getrocknet. Die nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibenden 30 mg Substanz waren nach Umkristallisieren aus Äthylacetat im Schmp. und Misch-Schmp. von 129–130° mit *N-trans-Styryl-pyrrolidon-(2) (1a)* identisch.

3) *Bestrahlung von N-cis-Styryl-pyrrolidon-(2) (2a)*: 500 mg (2.67 mMol) **2a** (UV 267 nm, log  $\epsilon$  4.15; 220 nm, 4.00) wurden 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stdn. wie unter 1) bestrahlt, wonach die Lösung ein zu 1) identisches UV-Spektrum aufwies. Aufarbeitung wie unter 1) ergab 63 mg (13%) **1a** und 366 mg (73%) **2a**.

4) *Bestrahlung von N-trans-Styryl-piperidon-(2) (1b)*: 500 mg (2.5 mMol) **1b**<sup>8)</sup> wurden wie unter 1) bestrahlt, wobei sich das UV-Spektrum nach 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stdn. nicht weiter veränderte.

<sup>37)</sup> D. Bellaš, K. Schaffner und J. Hoigné, Helv. chim. Acta **51**, 1980 (1968).

<sup>38)</sup> G. Wittig und H. F. Ebel, Liebigs Ann. Chem. **650**, 20 (1961).



Die Aufarbeitung wie unter 1) ergab 106 mg (21%) **1b** vom Schmp. und Misch-Schmp. 108–109°, sowie 305 mg (60%) *N-cis-Styryl-piperidon-(2)* (**2b**) als Öl, das aus Petroläther (40–60°) bei –70° kristallisiert wurde: Schmp. 58–59°.

C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>NO (201.3) Ber. C 77.58 H 7.51 N 6.96 Gef. C 77.42 H 7.59 N 6.99

NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ 2.72 s (5H), 3.16 und 3.90 AB, *J* = 9.5 Hz (2H), 6.78 t, *J* = 6 Hz (2H), 7.25–7.8 m (2H) und 7.9–8.6 m (4H).

5) *Bestrahlung von N-Methyl-N-trans-styryl-benzamid (3a) mit Licht >315 nm*: Nach 6stdg. Bestrahlen (IIA) einer Lösung von 300 mg **3a**<sup>8)</sup> in 60 ccm Cyclohexan hatte sich das UV-Maximum von 288 nm nach 280 nm verschoben und veränderte sich bei 22stdg. weiterer Bestrahlung nicht mehr. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde die Substanz durch Anreiben mit Äther bei –70° kristallisiert, Schmelzbereich 80–95°. Im NMR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>) erkennt man neben den Signalen von **3a** (τ 2.2–2.7 s + d, *J* = 14.5 Hz (6H), 2.92 s (5H), 4.15 d, *J* = 14.5 Hz (1H) und 6.76 s (3H)) ein m bei 2.1–3.5, ein d bei 3.67, *J* = 9 Hz, ein d bei 4.30, *J* = 9 Hz, und ein s bei 7.02, die **4a** zugeschrieben werden. Aus den Intensitäten der Signale der *N*-Methyl-Protonen ergab sich das Verhältnis von **3a**:**4a** = 3:2.

6) *Bestrahlung von N-Methyl-N-trans-styryl-acetamid (3b) mit Licht >300 nm*: Neun Proben von je 500 mg **3b** in 60 ccm Cyclohexan wurden je 20 Stdn. bestrahlt (IIIB). Aus der konstanten UV-Extinktion bei 275 nm errechnete sich ein Verhältnis von **3b**:**4b** = 1:4. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurde in 2 ccm Äther aufgenommen und mit einem Kristall **4b** (aus Versuch 11) bei –40° angeimpft. Die erhaltenen Kristalle ergaben nach Waschen mit eiskaltem Äther und nach mehrfachem Umkristallisieren aus Äther 1.62 g (36%) farbloses *N-Methyl-N-cis-styryl-acetamid (4b)* vom Schmp. 50–51°.

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>NO (175.2) Ber. C 75.40 H 7.31 N 8.05 Gef. C 75.54 H 7.53 N 8.08

UV: 271 (log ε 4.11), 219 nm (3.98).

NMR (CCl<sub>4</sub>): τ 2.77 s (5H), 3.81 AB, *J* = 9 Hz (2H), 7.13 s (3H) und 7.99 s (3H).

7) *Thermische Isomerisierung von N-Methyl-N-cis-styryl-acetamid (4b)*: 30 mg **4b** wurden, wie unter 2) beschrieben, mit *Jod* behandelt. Das quantitativ erhaltene Produkt wurde aus Methanol umkristallisiert und war nach Schmp. und Misch-Schmp. (80–81°) mit **3b** identisch.

8) *Benzophenon-sensibilisierte Isomerisierung von N-Methyl-N-trans-styryl-acetamid (3b)*: Eine Lösung von 300 mg **3b** und von 300 mg *Benzophenon* in 60 ccm Cyclohexan wurde 4 Stdn. bestrahlt (IIID). Nach Abziehen des Cyclohexans i. Vak. wurde der Rückstand an 50 g Kieselgel chromatographiert. Mit Benzol/Cyclohexan (1:1) eluierte man 287 mg *Benzophenon*, dann mit Äther 290 mg eines farblosen Öls, dessen NMR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>) in gleicher Intensität die Signale von **4b** und von **3b** (τ 2.5–3.05 s + d (6H), 4.2 d, *J* = 14 Hz (1H), 6.87 s (3H) und 7.8 s (3H)) zeigte. Im Kontrollversuch ohne *Benzophenon* erhielt man reines **3b** zurück; **4b** ließ sich dünnschichtchromatographisch (Äthylacetat) nicht nachweisen.

9) *Fluorenon-sensibilisierte Isomerisierung von N-Methyl-N-trans-styryl-acetamid (3b)*: 300 mg **3b** und 300 mg *Fluorenon* wurden wie unter 8) bestrahlt und aufgearbeitet. Der Versuch und der Kontrollversuch brachten zu 8) identische Ergebnisse.

10) *Versuch zur Unterdrückung der Isomerisierung von N-Methyl-N-trans-styryl-acetamid (3b) durch Energieübertragung*

a) *Zusatz von 2.3-Dimethyl-butadien*: Eine Lösung von 150 mg **3b** in 5 ccm Cyclohexan und 15 ccm *2.3-Dimethyl-butadien* wurde gleichzeitig wie eine Lösung von 150 mg **3b** in 20 ccm Cyclohexan für 1 Stde. bestrahlt (IIIE). Im Dünnschichtchromatogramm (Laufmittel Äthylacetat) zeigten beide Lösungen qualitativ gleiche Mengen an **3b** und **4b**.

b) *Zusatz von Cyclohexadien-(1.3)*: 50 mg **3b** wurden einmal in 5 ccm Cyclohexadien-(1.3) und 2 ccm Cyclohexan, einmal in 7 ccm Cyclohexan wie oben bestrahlt, wobei in beiden Fällen qualitativ **3b** und **4b** im selben Verhältnis vorlagen.

11) *Bestrahlung von N-Methyl-N-trans-styryl-acetamid (3b) mit ungefiltertem Licht*: Nach 3 stdg. Bestrahlen (I) von 500 mg **3b** in Cyclohexan war die UV-Absorption bei 284 nm zurückgegangen und gleichzeitig eine Schulter bei 315–355 nm entstanden. Der durch Abziehen des Lösungsmittels aus vier Ansätzen erhaltene Rückstand wurde bei 0.01 Torr (Bad 125°) destilliert und ergab 1.23 g eines hellgelben Öls.

600 mg dieses Öls wurden durch Chromatographie an 130 g Kieselgel mit Äthylacetat aufgetrennt: 81 mg **3b** vom Schmp. und Misch-Schmp. 80–81° und 455 mg eines gelben Öls, das nach erneuter Destillation laut NMR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>) nur aus **4b** und  $\beta$ -Methylamino-*a*-acetyl-styrol (**5b**) im Verhältnis 4 : 3 bestand.

Eine Lösung von 1.26 g des nicht chromatographierten Öls in 50 ccm Äther wurde mit der Lösung von 510 mg Oxalsäure-dihydrat in 12 ccm Methanol und 12 ccm Wasser 18 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Eindampfen i. Vak. wurde der Rückstand in 5 ccm Wasser aufgenommen und viermal mit je 5 ccm Äther extrahiert. Die ätherische Phase wurde zunächst mit verd. Natriumhydrogencarbonatlösung neutral gewaschen und dann dreimal mit je 2.5 ccm 2*n* NaOH extrahiert (Extrakt A).

Die Ätherphase wurde nach dem Eindampfen (600 mg Rückstand) an 70 g Kieselgel mit Äthylacetat chromatographiert: 48 mg nicht identifiziertes Öl; 62 mg **3b**; 107 mg einer Mischung von **3b** und **4b**; 333 mg **4b**, das nach Umkristallisieren aus Äther durch Schmp. und Misch-Schmp. von 50–51° charakterisiert wurde.

Extrakt A wurde mit 10 ccm Äther überschichtet und unter Eiskühlung durch Zutropfen von 4*n* HCl gegen Lackmus angesäuert. Die Ätherphase wurde abgetrennt und die wäbr. Phase noch dreimal mit je 5 ccm Äther extrahiert. Nach Trocknen der vereinigten ätherischen Lösungen über MgSO<sub>4</sub> und Abziehen des Äthers erhielt man 370 mg (32%) farbloses  $\beta$ -Hydroxy-*a*-acetyl-styrol (**7b**), nach Schmp. und Misch-Schmp. von 71–73° sowie IR-Spektrum identisch mit authent. **7b**<sup>39</sup>).

12)  $\beta$ -Methylamino-*a*-acetyl-styrol (**5b**): Zu einer Lösung von 6.50 g (40 mMol) **7b**<sup>39</sup> in 10 ccm Methanol und 10 ccm Chloroform ließ man bei Raumtemperatur unter Rühren eine gekühlte Lösung von 1.24 g (40 mMol) trockenem Methylamin in 5 ccm Chloroform eintropfen. Bei der exothermen Reaktion färbte sich die Lösung rotbraun. Nach 2 stdg. Stehenlassen unter Verschuß zog man das Lösungsmittel i. Vak. ab, nahm in 50 ccm Äther auf und trocknete über MgSO<sub>4</sub>. Bei der Fraktionierung erhielt man bei 85–89°/0.01 Torr 4.56 g (66%) **5b** als hellgelbes Öl.

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>NO (175.2) Ber. C 75.40 H 7.31 N 8.05 Gef. C 75.19 H 7.61 N 8.10

IR (CCl<sub>4</sub>): 3260, 1650, 1600, 1550/cm.

UV: 315 (log  $\epsilon$  4.05), 264 (3.86), 216 nm (3.74).

NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau$  –0.1 s (breit) (1H), 2.83 s (5H), 3.6 d,  $J$  = 12 Hz (1H), 7.01 d,  $J$  = 5 Hz (3H) und 8.10 s (3H).

175 mg (1 mMol) **5b** ließen sich, wie unter 11) beschrieben, in 57proz. Ausb. zu **7b** hydrolysieren.

500 mg (2.85 mMol) **5b** wurden 6 Stdn. wie unter 11) bestrahlt. Dabei zeigte sich weder im UV-Spektrum noch im Dünnschichtchromatogramm eine Veränderung.

<sup>39</sup> C. Alberti, Gazz. chim. ital. **87**, 729 (1957).

13) *Bestrahlung von N-Methyl-N-trans-styryl-benzamid (3a) mit ungefiltertem Licht:* Nach 5 stdg. Bestrahlen (I) von 1.00 g (4.2 mMol) **3a** in Cyclohexan bei 35° war die UV-Absorption bei 288 nm zurückgegangen und gleichzeitig eine neue bei 350 nm entstanden. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand an 100 g Kieselgel mit Äther chromatographiert. Zunächst eluierte man 660 mg (65%) eines gelben Öls, das nach Umkristallisieren aus Aceton rohes **3a** vom Schmp. 95–105° ergab. Dann erhielt man 204 mg (20%) gelbes  $\alpha$ -Methylaminomethylen-desoxybenzoin (**5a**), das, aus wenig Äther umkristallisiert, bei 94–95° schmolz.

$C_{16}H_{15}NO$  (237.0) Ber. C 80.98 H 6.37 N 5.90 Gef. C 80.83 H 6.48 N 5.96

IR: 1640, 1600, 1580 und 1550/cm.

UV: 350 (log  $\epsilon$  4.01), 268 (3.91), 240 (3.95), 218 nm (3.92).

NMR ( $CCl_4$ ):  $\tau$  –0.4 s (breit) (1H), 2.90 s, 3.02 s, 3.23 d (11H) und 7.00 d,  $J = 5$  Hz (3H).

*Hydrolyse:* Eine Lösung von 100 mg (0.4 mMol) **5a** in 5 ccm Methanol und 5 ccm Äther wurde mit einer Lösung von 52 mg (0.4 mMol) Oxalsäure-dihydrat in 2 ccm Wasser vereinigt und 21 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand zwischen 3 ccm Wasser und 10 ccm Äther verteilt. Die Ätherphase wurde erst mit Natriumhydrogencarbonatlösung neutral gewaschen, dann zweimal mit je 2 ccm 2n NaOH extrahiert. Beim Ansäuern dieser Extrakte mit verd. Schwefelsäure unter Kühlung mit Eis/Kochsalzmischung fielen 70 mg Substanz aus, die den Schmp. 75–80° der  $\alpha$ -Form des  $\alpha$ -Hydroxymethylen-desoxybenzoin (**7a**)<sup>40)</sup> zeigten. Nach dem Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser erhielt man die  $\beta$ -Form von **7a**, die im Schmp. und Misch-Schmp. von 111–112° mit einem authent. Präparat<sup>40)</sup> übereinstimmte.

14) *Bestrahlung von 2-Benzoyl-isocarbostryl (8):* 500 mg (2.0 mMol) **8**<sup>41)</sup> wurden 22 Stdn. in Benzol bestrahlt (I). Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand an 90 g Kieselgel mit Äther chromatographiert, wobei 190 mg (38%) farbloses 4-Benzoyl-isocarbostryl (**9**) vom Schmp. 194–197° resultierten. Nach Umfällen aus Methylenchlorid/Äther Schmp. 198–199°.

$C_{16}H_{11}NO_2$  (249.3) Ber. C 77.10 H 4.45 N 5.62 Gef. C 76.94 H 4.53 N 5.83

IR: 3185, 3060, 3000, 2960, 2940, 1675, 1640 und 1620/cm.

UV: 335 (Schulter) (log  $\epsilon$  3.93), 321 (4.08), 310 (Schulter) (4.00), 240 nm (4.28).

NMR ( $CDCl_3$ ):  $\tau$  –2.18 s (1H), 1.4–1.7 m (2H) und 2.1–2.8 m (8H).

15) *2-Methyl-4-benzoyl-isocarbostryl (10):* Eine Suspension von 160 mg (0.64 mMol) **9** in 2 ccm Äthanol und 0.5 ccm Wasser wurde erst mit 0.33 ccm 2n äthanol. KOH, dann mit 185 mg (1.3 mMol) Methyljodid versetzt und 45 Min. unter Rückfluß gekocht. Dabei wurden nach 30 Min. nochmals je zwei Tropfen äthanol. KOH und Methyljodid zugesetzt. Es wurde filtriert und i.Vak. zur Trockne eingedampft. Der mit Wasser gewaschene Rückstand, 170 mg (100%), war farbloses **10** vom Schmp. 129–132°, das nach dem Umkristallisieren aus Äthanol durch Schmp. und Misch-Schmp. von 133–134° mit authent. **10**<sup>42)</sup> identifiziert wurde.

16) *Kinetik der Bestrahlung von 3b bzw. 4b:* Eine Probe von 200 mg **3b** bzw. **4b** wurde in 50 ccm Benzol gleichzeitig für eine bestimmte Zeit bestrahlt (IIIC). Das Volumen wurde auf 0.5 ccm eingengt und dann wurden die relativen Konzentrationen an **3b**, **4b** und **5b** anhand der Intensität der N-Methyl-Signale im NMR-Spektrum bestimmt. Resultate s. Abbild. S. 2990.

<sup>40)</sup> W. Wislicenus und A. Rething, Liebigs Ann. Chem. **379**, 229 (1911).

<sup>41)</sup> M. M. Robison und B. L. Robison, J. org. Chemistry **21**, 1337 (1956).

<sup>42)</sup> M. Sainsbury, S. F. Dyke und A. R. Marshall, Tetrahedron [London] **22**, 2445 (1966).

17) *Bestrahlung von N-Methyl-N-trans-styryl-benzamid (3a) in Tetrachlorkohlenstoff*: 500 mg (2.1 mMol) **3a** wurden 15 Stdn. in wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff bestrahlt (I, Solidex-Filter). Das Lösungsmittel wurde bei 35°/65 Torr über eine 40 cm lange Vigreux-Kolonne abdestilliert und der Rückstand 30 Min. mit wasserfreiem Petroläther (40–60°) ausgekocht. Nach einer Stde. bei –30° war aus dem Petroläther das nicht umgesetzte **3a** auskristallisiert (aus Aceton 250 mg vom Schmp. und Misch-Schmp. 110–112°). Zur Mutterlauge gab man eine Lösung von 60 mg (0.7 mMol) frisch dest. Anilin in 2 ccm absol. Petroläther, worauf langsam 56 mg (30%, bez. auf umgesetztes **3a**) Benzanilid auskristallisierten, die, aus wäbr. Äthanol umkristallisiert, Schmp. und Misch-Schmp. 159–161° zeigten.

*Kontrollversuche*: a) 500 mg (2.1 mMol) **3a** wurden wie oben 27 Stdn. in Cyclohexan bestrahlt. Aufarbeitung wie unter 13) ergab 188 mg (37%) **5a**.

b) 10 ccm einer kaltgesättigten Lösung von **3a** in Petroläther (40–60°) wurden mit 60 mg frisch dest. Anilin versetzt. Nach 1 Stde. ließen sich dünnstichtchromatographisch nur die Ausgangsprodukte, aber kein Benzanilid nachweisen.

18) *Photolyse von Dibenzoyldiazonen*: Nach 10stdg. Bestrahlen (IIA) von 500 mg (2.1 mMol) Dibenzoyldiazonen<sup>26)</sup> in 60 ccm Benzol bei 23° war die UV-Absorption bei 465 nm verschwunden. Die blaßgelbe Lösung wurde zur Trockne gebracht und der Rückstand an 30 g Kieselgel chromatographiert. Mit Benzol eluierte man 119 mg (27%) Benzil vom Schmp. und Misch-Schmp. 94–95°. Elution mit Benzol/Methylenchlorid- und mit Methylenchlorid/Äther-Gemischen ergab 186 mg (54%) Tribenzoylhydrazin<sup>26)</sup> vom Schmp. und Misch-Schmp. 190–195° und 41 mg (8%) Dibenzoylhydrazin<sup>26)</sup> vom Schmp. und Misch-Schmp. 235–238°.

*In Gegenwart von 3a*: 500 mg (2.1 mMol) **3a** wurden in 30 ccm Benzol heiß gelöst und nach dem Erkalten mit der Lösung von 500 mg (2.1 mMol) Dibenzoyldiazonen in 30 ccm Benzol versetzt. Nach 23stdg. Bestrahlen wie oben ließ sich dünnstichtchromatographisch kein **5a** nachweisen. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Rückstand an 30 g Kieselgel chromatographiert. Mit Benzol eluierte man 25 mg einer nicht identifizierten Substanz, dann 310 mg (62%) eines Gemisches von **3a** und **4a**, vgl. Versuch 5). Die weitere Chromatographie wie oben ergab Tribenzoyl- und Dibenzoylhydrazin, jedoch kein Benzil.

#### 19) *N-Methyl-N-styryl-benzamid-2d (18a)*

a) *N-Methyl-benzamid-2d (17)*: 8.80 g (72 mMol) Benzoesäure-2d (**16**)<sup>28)</sup> (ca. 85% mono-deutertiert) und 5.40 g (74 mMol) Methylisothiocyanat wurden 20 Stdn. unter Ausschluß von Feuchtigkeit bei 120–130° unter Rückfluß erhitzt. Bei der Destillation, 135–140°/0.5 Torr, erhielt man 7.80 g farblose Substanz vom Schmp. 72–73°, die in 50 ccm Chloroform aufgenommen, mit verd. Natronlauge gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet wurde. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther (60–80°) 1:1 gewann man 5.00 g (54%) **17** vom Schmp. und Misch-Schmp. 77–78°.

b) *N-Methyl-N-styryl-benzamid-2d (18a)*: 4.75 g (35 mMol) **17**, 6.13 g (37 mMol) Phenylacetaldehyd-dimethylacetal und 0.10 g *p*-Toluolsulfonsäure wurden 1 Stde. bei 150° unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren von 1.2 g Methanol wurde der Rückstand zur Kristallisation gebracht und mehrfach mit wenig kaltem Äther gewaschen. Die so gewonnenen 3.38 g wurden mit Äther an 90 g Kieselgel chromatographiert und ergaben 2.05 g (24%) **18a**, das, aus Aceton umkristallisiert, bei 111–112° schmolz.

#### 20) *N-Methyl-N-[styryl-ad]-benzamid (18b)*

a) *Phenylacetaldehyd-1d*: Zu 4.15 g (97 mMol) Aziridin und 9.90 g (98 mMol) Triäthylamin (jeweils frisch von Kaliumhydroxid destilliert) in 100 ccm absol. Äther tropfte man bei –15° unter Stickstoff und unter Rühren während 30 Min. 15.0 g (97 mMol) Phenylacetylchlorid. Nach 30 Min. Nachrühren filtrierte man unter trockenem Stickstoff. Zum Filtrat tropfte man

während 45 Min. unter Rühren bei  $-40^{\circ}$  eine Suspension von 1.00 g (24 mMol) *Lithium-aluminiumdeuterid* in 100 ccm absol. Äther. Nach 3.5stdg. Auftauen wurde bei  $0^{\circ}$  langsam mit 60 ccm 4*n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert. Die Ätherphase wurde abgetrennt und die wäbr. Phase noch zweimal mit je 30 ccm Äther extrahiert. Der Ätherauszug ergab nach dem Trocknen über MgSO<sub>4</sub> bei der Fraktionierung 2.24 g (19%) *Phenylacetaldehyd-1d* vom Sdp.<sub>12</sub> 82–84°.

b) *Phenylacetaldehyd-1d-dimethylacetal*: 2.24 g (18 mMol) *Phenylacetaldehyd-1d* wurden nach E. Fischer<sup>43)</sup> zum *Phenylacetaldehyd-1d-dimethylacetal* umgesetzt: 1.99 g (67%) vom Sdp.<sub>12</sub> 88–92°.

c) *N-Methyl-N-[styryl-ad]-benzamid (18b)*: Aus 1.99 g (12 mMol) *Phenylacetaldehyd-1d-dimethylacetal*, 1.60 g (18 mMol) *N-Methyl-benzamid* und 30 mg *p-Toluolsulfonsäure* gewann man wie unter 19b) 730 mg (26%) **18b** vom Schmp. 111–112°.

21) *Bestrahlung einer Mischung von 18a und 18b*: Die Deuteriumisotopenverteilung (s. S. 2992) in **18a**, **18b** und im resultierenden **5a** wurde aus den Massenspektren (Atlas CH 4 Gerät) anhand der Signale bei *m/e* 237, 238 und 239 ermittelt. Die Werte sind, wenn nötig, für die Intensität des M–1-Signals korrigiert.

Eine Lösung von 250 mg **18a** und von 250 mg **18b** in 50 ccm Benzol wurde 24 Stdn. bestrahlt (IIC), worauf **5a** isoliert wurde wie unter 13) beschrieben.

Zur Kontrolle wurde eine Mischung von je 10 mg **18a** und **18b** in 2 ccm Benzol gelöst und 24 Stdn. bei Raumtemperatur aufbewahrt. In dem durch Abziehen des Benzols zurückgewonnenen **3a** wurde die Deuteriumisotopenverteilung wie oben bestimmt.

<sup>43)</sup> E. Fischer und E. Hoffa, Ber. dtsh. chem. Ges. **31**, 1989 (1898).