

## Bekannte und neue Reaktionstypen bei der Photoreaktion von Stilbenen mit cyclischen Iminen

Gerd Kaupp\* und Heinz-Willi Gräter

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg,  
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg

Eingegangen am 15. Januar 1981

Die Photoreaktionen von Stilben und 1,4-Diphenyl-1,3-butadien mit Coffein, sowie von Stilben mit Benzothiazol, 1-Methylimidazol und 2-(Methylthio)benzothiazol werden im Hinblick auf bekannte ([2 + 2]- [3, 4, 13, 14, 31], [2 + 4]-Cycloaddition [5, 15], insertierende [2 + 2]-Addition [32]), mechanistisch neue (unkatalysierte substituierende [2 + 2]-Addition [20, 29]) und grundsätzlich neue Reaktionstypen (substituierende [2 + 2]-Addition mit Substituentenwanderung und Spaltung einer Doppelbindung [6, 21], substituierende [2 + 2]-Addition mit Spaltung einer Doppelbindung [7, zwei Wege], intermolekularer Austausch von Vinylsubstituenten [8, 22]) untersucht. Die Produkte werden isoliert und analytisch, spektroskopisch (UV,  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR), sowie durch chemische Umwandlungen [Photospaltungen (Propellane 3, 4, 13, 14, Azetan 31, Tetrahydropyridin-Derivat 15), Pyrolyse (15), Umlagerung (25), Alkylierung (16, 17) und Protonierung (24)] charakterisiert. Die neuen Reaktionstypen, für die keine Präzedenzfälle existieren, werden über 1,4-Diradikale formuliert.

### Known and New Types of Reactions in the Photoreaction of Stilbenes with Cyclic Imines

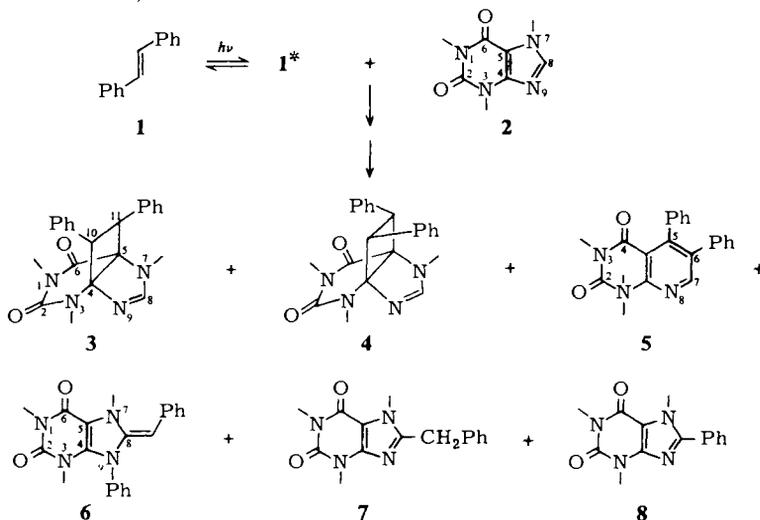
The photoreactions of stilbene and 1,4-diphenyl-1,3-butadiene with caffeine and of stilbene with benzothiazole, 1-methylimidazole and 2-(methylthio)benzothiazole have been investigated with respect to known ([2 + 2]- [3, 4, 13, 14, 31], [2 + 4]-cycloaddition [5, 15], inserting [2 + 2]-addition [32]), mechanistically new (uncatalyzed, substitutive [2 + 2]-addition [20, 29]) and principally new reaction types (substitutive [2 + 2]-addition with substituent migration and cleavage of a double bond [6, 21], substitutive [2 + 2]-addition with cleavage of a double bond [7, two approaches], intermolecular exchange of vinyl substituents [8, 22]). The products are isolated and characterized analytically, spectroscopically (UV,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR) and by chemical transformations [photocleavages (propellanes 3, 4, 13, 14, azetane derivative 31, tetrahydropyridine derivative 15), pyrolysis (15), rearrangement (25), alkylation (16, 17), and protonation (24)]. The new reaction types are without precedence. They are formulated to occur via 1,4-diradicals.

Bei thermischen<sup>1)</sup> und photochemischen<sup>2)</sup> cyclovinylgen Mehrzentrenreaktionen treten Diradikale als kurzlebige Zwischenprodukte auf. Dies läßt sich kinetisch<sup>1,2)</sup>, stereochemisch<sup>2-5)</sup> und spektroskopisch<sup>6,7)</sup> nachweisen. Zusätzlich geben sich kurzlebige Diradikale durch Wasserstoffwanderungen<sup>8,9)</sup> und Umlagerungen<sup>10)</sup> zu erkennen. Für die Produktbildung ist entscheidend, welche isomeren Diradikale gebildet werden<sup>4,5,10,11)</sup> und welche besonderen Eigenschaften diese besitzen<sup>1,2,3,6,10,12)</sup>.

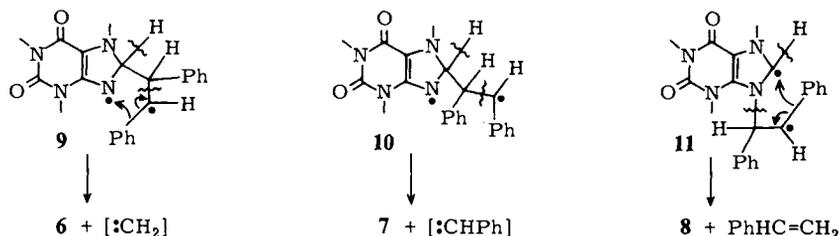
Wir berichten zusammenfassend über interessante Produkte bei der Photoreaktion von Stilben und 1,4-Diphenyl-1,3-butadien mit verhältnismäßig elektronenreichen Stickstoffheterocyclen. Dabei konkurrieren mehrere bekannte mit drei grundsätzlich neuen Reaktionstypen.

### Coffein und Stilben sowie Diphenylbutadien

Die Entdeckung prinzipiell neuer Reaktionstypen setzt analytische Hilfsgruppen an wenig empfindlichen reagierenden Systemen voraus, so daß möglichst viele Produkte erkannt, isoliert und konstitutionell aufgeklärt werden können. Das stabile als Elektronendonator bekannte<sup>13)</sup> Coffein (**2**) besitzt 3 verschiedene *N*-Methylgruppen, die für <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Leitsignale in den Produkten sorgen. Nach den bisherigen Erfahrungen mit präparativ ergebnissen Propellansynthesen<sup>10)</sup> sollte die Reaktivität an der zentralen Doppelbindung von **2** gegenüber elektronisch angeregtem *trans*-Stilben (**1\***) so gering sein, daß Ausweichreaktionen an der C=N-Doppelbindung zu erwarten sind. Wenigstens einige der nach neuen Reaktionstypen entstehenden Produkte sollten angesichts des stabilen Ringsystems gefaßt werden können. Diese Erwartungen haben sich erfüllt<sup>14)</sup>. **1\*** reagiert mit **2** zu den Propellanen **3** und **4** ([2 + 2]-Addition an die zentrale Doppelbindung), zum Heterocyclus **5** (zweifellos [4 + 2]-Addition an die Positionen 5 und 8 von **2** mit nachfolgender Methylamin-Eliminierung) und nach bisher unbekanntem, komplizierten Reaktionstypen zu **6**, **7** sowie **8** im Verhältnis 28:6:3:43:10:10. Die Produktbilanz ist bei einem Umsatz des Stilbens (*cis* + *trans*) von 50% und 7% Bildung von Stilbendimeren<sup>9)</sup> zu 96% ausgeglichen<sup>14)</sup>. Der Nachweis von Benzaldehyd zeigt, daß weitere, nicht erfaßte Produkte entstehen (offensichtlich unter Beteiligung der Carbonylgruppen von **2**, s. Exp. Teil). Die drei neuen Reaktionstypen, die bisher ohne Beispiel sind, beteiligen sich stärker am Reaktionsgeschehen als die gängigen Cycloadditionen. Vor allem die auf anderen Wegen schwer vorstellbare Synthese des Endiamins **6** erscheint präparativ ergebnisreich, auch wenn die Ausbeute 17% beträgt (350 mg **6** aus 1.0 g **1** nach 50% Umsatz).

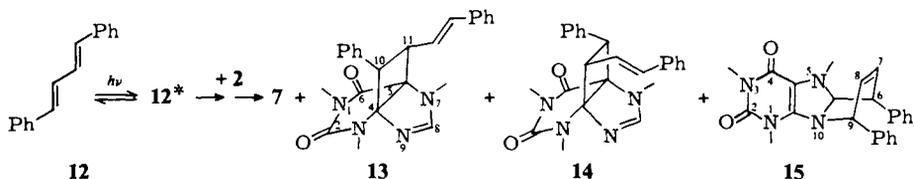


Bei der Bildung von **6**, **7** und **8** sind Fragmentierungen beteiligt, denn es gehen Carben, Phenylcarben bzw. Styrol verloren. Davon läßt sich Phenylcarben mit Methanol zu Benzylmethylether abfangen und nachweisen (s. Exp. Teil). Diese ungewöhnlichen stöchiometrischen Eigenschaften erschweren zweifellos eine zufällige Entdeckung der drei neuen Reaktionstypen, bei denen Addition, H- und Phenylwanderungen sowie Fragmentierungen zusammenwirken. Ihre Formulierung am Beispiel der Entstehung von **6**, **7** und **8** ist besonders einfach, übersichtlich und (angesichts des hohen Energieinhalts realer Diradikale) realistisch, wenn man von den entsprechenden Diradikalen **9**, **10** und **11** ausgeht, die nach dem Primärangriff von **1\*** an die C=N-Doppelbindung von **2** entstehen können, auch wenn dies mechanistisch noch nicht direkt abgesichert ist.



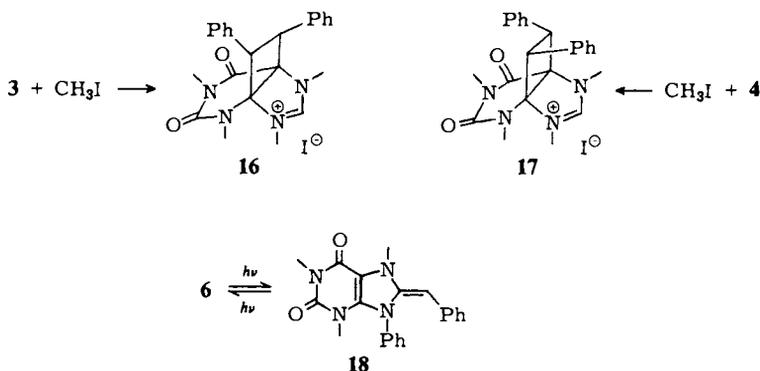
In **9** wandert die Phenylgruppe zum Radikalstickstoff und hinterläßt ein Carbenzentrum. Dieses kann durch Wanderung des Wasserstoffatoms ein 1,3-Diradikal bilden<sup>15</sup>, das wie bei Dreiringöffnungen<sup>16</sup> zum Alken **6** und zu Carben zerfällt. Im 1,4-Diradikal **10** wird durch 1,2-H-Wanderung die C=N-Doppelbindung von **7** gebildet und Phenylcarben verdrängt. Im isomeren 1,4-Diradikal **11** wandert die Phenylgruppe zum Radikalkohlenstoff und hinterläßt ein Carben, das sich durch H-Wanderung unter Bildung der C=N-Doppelbindung von **8** und Styrolabspaltung stabilisiert.

Wie **1\***, so wird auch elektronisch angeregtes 1,4-Diphenyl-1,3-butadien (**12\***) von **2** abgefangen. Diesmal überwiegen die [2 + 2]-Cycloadditionen zu den Propellanen **13** und **14** sowie die [4 + 2]-Cycloaddition an die C=N-Doppelbindung zu **15** (im Verhältnis 2:1:2.2). Es werden bei einer nur zu 79% ausgeglichenen Produktbilanz als weiteres Beispiel für den zweiten neuen Reaktionstyp 1.5% 8-Benzylcoffein (**7**) isoliert. **7** entsteht hierbei vermutlich aus einem Zwischenprodukt vinylog **10** mit Verdrängung des entsprechenden Allylcarbens. Die Isolierung von Zimtaldehyd legt wieder die Bildung labiler Spirooxtane nahe (s. Exp. Teil).



Die Konstitutionen und Konfigurationen der Photolyseprodukte sind analytisch und UV-, <sup>1</sup>H-NMR-, <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch (s. Lit.<sup>14</sup>) und Exp. Teil) belegt. Auch die

Quartärsalze **16**, **17** und das im Photogleichgewicht entstehende *Z*-Isomere **18** sind konfigurationssichernd. Schon ohne detaillierte Kenntnis der Invertomerie an den vermutlich nicht völlig planar konfigurierten Stickstoffatomen gelingt die stereochemische Zuordnung bei **3**, **4**, **13** und **14** mit Hilfe der  $^1\text{H-NMR}$ -Vierringprotonensignale, deren Lage die unterschiedlichen Anisotropieeffekte und Elektronendichteverteilungen in den Fünf- und Sechsringen widerspiegelt. Man erkennt in Tab. 1 die Hochfeldverschiebung der über den Heterodoppelbindungen liegenden H und kräftige, die *trans*-Stellung belegende Tieffeldverschiebungen unter dem Einfluß der positiven Ladung in den Methiodiden **16** und **17**. Bei **17** ist der Interplanarwinkel zwischen 10-H und 11-H laut  $^1\text{H-NMR}$ -Kopplungskonstante und der Erwartungen von Molekülmodellen gegenüber **3**, **4** und **16** durch Vierringfaltung aufgeweitet<sup>5,17</sup>. Dadurch taucht 11-H besonders tief in den Bereich der positiven Ladung ein und kommt bei außergewöhnlich tiefem Feld zur Resonanz.



Tab. 1.  $^1\text{H-NMR}$ -Signale ( $\delta$ [ppm] und  $J$ [Hz]) der Vierring-H,  $\text{NCH}_3$  und 8-H der Propellane **3**, **4**, **16**, **17**, **13** und **14** in  $\text{CDCl}_3$

Verb.	$J_{10/11\text{-H}}$	$\delta_{10\text{-H}}$	$\delta_{11\text{-H}}$	$\text{NCH}_3$ -Signale	$\delta_{8\text{-H}}$
<b>3</b>	10	4.26	3.96	3.18; 3.16; 3.12	7.02
<b>4</b>	10	4.21	4.35	3.37; 2.56; 2.45	7.19
<b>16</b>	10	4.70	4.30	3.64; 3.25; 3.15; 2.85	10.10
<b>17</b>	12	4.51	5.60	3.48; 3.33; 2.87; 2.48	9.92
<b>13</b>	9	3.58	3.73	3.15; 3.14; 3.11	7.08
<b>14</b>	8.5	3.92	3.51	3.11; 3.06; 2.91	7.10

Bei **13** und **14** sind die Interplanarwinkel zwischen 10-H und 11-H laut  $^1\text{H-NMR}$ -Kopplungskonstanten und wieder im Einklang mit Molekülmodellen (der *trans*-Styrylrest weicht in seiner gestreckten Konformation jeweils einer  $\text{NCH}_3$ -Wechselwirkung aus) gegenüber **3**, **4** und **16** durch entgegengesetzte Vierringfaltung verkleinert. Dies wirkt sich aber kaum auf die Resonanzfrequenzen der  $\text{NCH}_3$ -Signale aus (offenbar gleiche Invertomerie bei **3**, **13** und **14**). Man erkennt in den Paaren **3/13** und **4/14** erwartungsgemäß ähnliche Hochfeldverschiebungsbeiträge der Styrylgruppe sowohl

bei den  $\alpha$ -ständigen ( $\Delta\delta = 0.23$  bzw.  $0.29$ ) als auch bei den  $\beta$ -ständigen H ( $\Delta\delta = 0.68$  bzw.  $0.84$ ) in den entsprechenden Positionen, so daß an der Zuordnung kein Zweifel besteht.

Die *trans*-Doppelbindung in **13** bzw. **14** wird durch die langwellig wohlstrukturierten UV-Spektren gesichert (s. Exp. Teil), da eine *cis*-Doppelbindung in beiden Fällen sterisch stark beeinflußt wäre<sup>5</sup>). Für **6** läßt sich die *E*-Konfiguration durch photoreversible Erzeugung des energiereicheren, längerwellig absorbierenden *Z*-Isomeren **18** stützen (s. Exp. Teil).

Die Propellane **3**, **4**, **13**, **14** und das Sechsringsprodukt **15** zerfallen erwartungsgemäß beim Belichten sehr schnell (auch schon bei 83 und 15 K, s. Exp. Teil) zu **2** und **1** bzw. **12**. Bei **15** gelingt die Cycloreversion sehr leicht auch thermisch. Da beim Schmelzpunkt aus **15** stereospezifisch *trans*, *trans*-**12** entsteht (s. Exp. Teil), müssen die Phenylgruppen in **15** auf derselben Ringseite stehen. Die <sup>1</sup>H-NMR-Kopplungskonstante zwischen 5a- und 6-H von 4 Hz belegt dabei eine Wannenkongformation des 1,2,5,6-Tetrahydro-pyridinrings (Interplanarwinkel von ca. 60°; freies Elektronenpaar von N-10, 5a-H und die Phenylgruppen auf der  $\beta$ -Seite des Sechsrings).

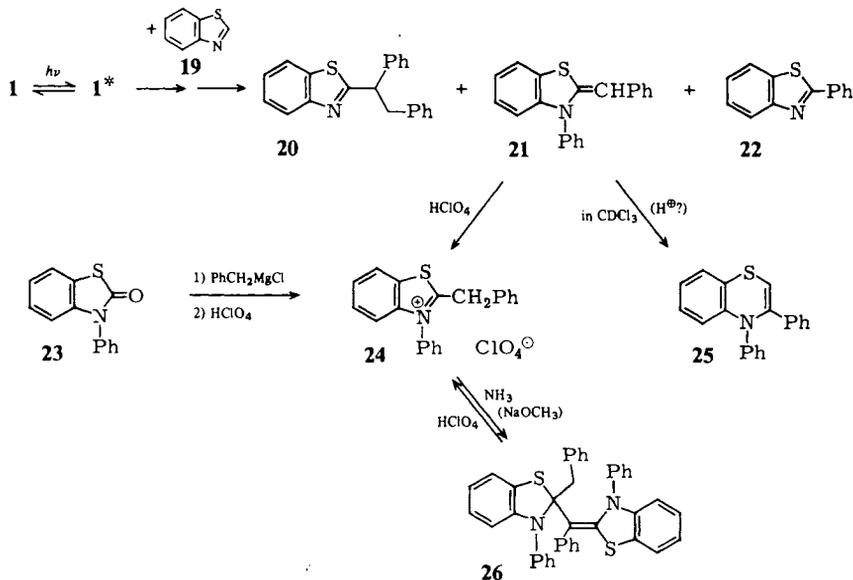
An der Konstitution von **6** lassen vor allem die Fernkopplungen im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum<sup>14</sup>) keinen Zweifel. **7**<sup>18</sup>) und **8**<sup>19</sup>) sind bekannte Verbindungen, und das Substitutionsmuster von **5** wird mit dem hohen  $\delta$ -Wert von 7-H ( $8.71$  ppm)<sup>14</sup>) im Vergleich zur 5- oder 6-Stellung in diesem Ringsystem<sup>20</sup>) gesichert.

Eine einfache Erklärung dafür, daß **10** nicht auch im Sinne einer 1,3-H-Wanderung unter Vermeidung der Fragmentierung reagiert (Beispiele für diesen Typ s. u.), läßt sich derzeit nicht geben. Ebenso überraschend ist das Fehlen von Azetanen durch Vierring-schluß von **9** oder **11** (Beispiel dafür s. u.).

## Stilben und Benzothiazol sowie 1-Methylimidazol

Die Entdeckung von drei grundsätzlich neuen Reaktionstypen bei den Photoreaktionen mit Coffein (**2**) legt nahe, entsprechende Reaktionsweisen bei weiteren Stickstoffheterocyclen direkt zu suchen. Benzothiazol (**19**) besitzt im Gegensatz zu **2** kaum noch brauchbare <sup>1</sup>H-NMR-Leitsignale und beim 1-Methylimidazol (**27**) interessiert die Konkurrenz von C=N- und C=C-Doppelbindungsadditionen. Diese Versuche sind lohnend, auch wenn nicht erwartet werden kann, daß alle denkbaren Primärprodukte (mangels Stabilität) zu fassen sind.

Die Belichtung von **1** in Gegenwart von **19** führt zur Isolierung von **20**, **21** und **22** (im Verhältnis 2:2:1) bei wenig ausgeglichener Produktbilanz. Man erkennt, daß hier zwei der neuen Reaktionstypen (Reaktion über ein Diradikal analog **9** zu **21** und Reaktion über ein Diradikal analog **11** zu **22**) genutzt werden. Daneben gibt es die beim Diradikal **10** vermißte 1,3-H-Verschiebung aus einem zu **10** analogen Diradikal (vgl. **28**) ohne Fragmentierung zum Produkt der substituierenden [2 + 2]-Addition **20**. Von diesem Reaktionstyp kennt man bisher nur unter Protonenkatalyse verlaufende Beispiele<sup>21a</sup>). Auch diese Umsetzungen sind präparativ interessant, obwohl die Ausbeuten gering und präp. hplc-Trennungen erforderlich sind.

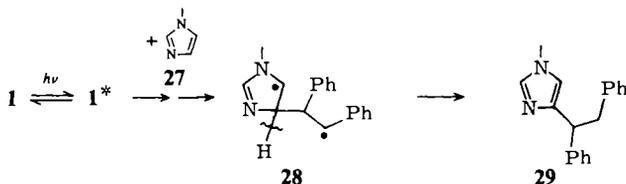


Das die Chromatographie überlebende, zu **24** protonierbare **21** ist sehr empfindlich und lagert sich beim Stehenlassen von  $\text{CDCl}_3$ -Lösungen im Sinne einer zweifachen 1,2-Verschiebung (Ar-S und Ph) entlang der exocyclischen Doppelbindung zum 4H-1,4-Benzothiazin-Derivat **25** um. Es ist zu vermuten, daß Säurespuren katalytisch wirken und daß die Reaktion über *o*-chinoide Zwischenprodukte verläuft (für Ringaufweitungen durch zweifache 1,2-Verschiebung gibt es Analogien bei Benzofuran-Abkömmlingen<sup>22)</sup>).

Die Photosynthese von **21** ist wertvoll, weil die Deprotonierung des unabhängig synthetisierbaren Quartärsalzes **24**<sup>23)</sup> mit Basen nicht wie beschrieben<sup>23)</sup> zu **21**, sondern gleich zu dessen Dimeren **26** führt, das mit Perchlorsäure wieder **24** bildet.

Die Konstitutionen der beschriebenen neuen Produkte sind analytisch und spektroskopisch (s. Exp. Teil) gesichert. Auffällig sind die Unterschiede der UV-Spektren von **21** und **26**. Die deutlich längerwellige Absorption von **26** spricht für die (auch in verwandten Fällen angenommene<sup>24)</sup> *E*-Konfiguration von **26**, bei der die beiden Benzothiazolinringe so nahe benachbart sind, daß sie sich gegenseitig beeinflussen.

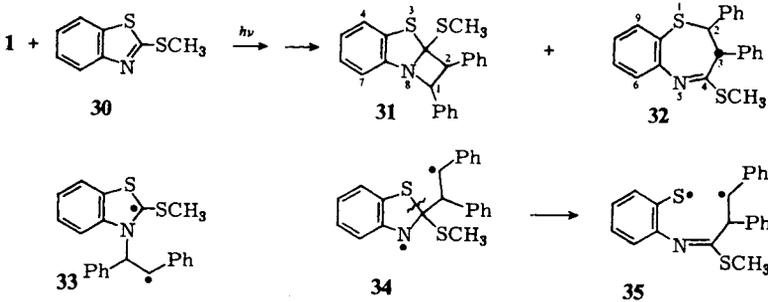
Beim Versuch, die bei **2** und **19** gefundenen Reaktionsweisen auf 1-Methylimidazol zu übertragen, konnte nur **29**, als zweites Beispiel einer unkatalysierten substituierenden [2 + 2]-Addition, isoliert und charakterisiert werden. Diese Reaktion dürfte über das



Diradikal **28** verlaufen. Die Konstitution von **29** ergibt sich eindeutig aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Kopplungskonstanten [s. auch Fußnote<sup>28</sup>]; gleiche Fernkopplung von 2-H und 5-H mit den Methyl-H). Die Reaktion läuft nicht wie bei **2** und **19** bevorzugt am Kohlenstoffatom zwischen den Heteroatomen ab. Angesichts der schlechten Produktbilanz ist aber sicher, daß weitere Produkte die Aufarbeitung nicht überlebten.

### Stilben und 2-(Methylthio)benzothiazol

Die mit **2**, **19** und **27** erzielten Ergebnisse legen zu prüfen nahe, wie sich ein die Elektronendichte an der heterocyclischen C=N-Doppelbindung erhöhender Substituent auf das Reaktionsergebnis auswirkt, auch wenn dadurch zusätzliche sterische Hinderung eingebaut wird und wenn dann nicht mehr sicher zu entscheiden ist, welcher der Partner als elektronisch angeregte Komponente zu betrachten ist. Man isoliert bei der Photoaddition von Stilben (**1**) an 2-(Methylthio)benzothiazol (**30**) das Azetan-Derivat **31** und den Siebenringheterocyclus **32**.



Im Gegensatz zum Diradikal **11** scheint in **33** der Vierringschluß leichter zu sein als eine stereoelektronisch aufwendigere Phenylwanderung. Obwohl hochsubstituierte Azetane bekannt sind<sup>25</sup>, erscheint die Konstitution von **31** mit einem Vierring-C auf der Orthoester-Oxidationsstufe ungewöhnlich. Bei der Bildung von **32** (vermutlich über **34** und **35**) insertiert Stilben in die Ring-C-S-Bindung. Dies gelingt erwartungsgemäß leichter als eine Methylthiogruppen-Wanderung und findet eine Analogie bei der Insertion von Alkenen in die C-N-Bindung von 1*H*-3-Ethoxyisoindol-1-on und *N*-Methylphthalimid<sup>26</sup>.

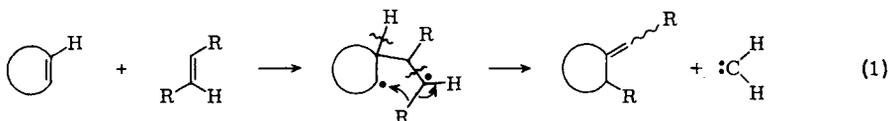
Die Konstitutionen der isolierten Photoaddukte sind analytisch und spektroskopisch (UV,  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C-NMR}$ ) sowie durch ihr Photolyseverhalten gesichert. Die UV-Spektren von **30**, **31** und **32** sind nach Intensität, Lage und Strukturierung, wie erwartet, charakteristisch verschieden (s. Exp. Teil). **31** ist (auch bei 83 und 15 K) sehr photolabil, was die Tetrahydroazet-Struktureinheit sichert. Demgegenüber ist **32** sehr photostabil.

Die Stereochemie am Vierring von **31** läßt sich bei einer 1-H/2-H-Kopplungskonstante von 8 Hz aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nicht zuverlässig ablesen. Auch die  $\gamma$ -Effekte durch *syn*-Thioethergruppen auf die quartären Phenyl-C im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ermöglichen naturgemäß keine Entscheidung. Es kann aber vermutet werden, daß wie bei anderen [2 + 2]-Photocycloadditionen *trans*-ständige Phenylgruppen vorliegen<sup>5,27</sup>. Im Gegensatz dazu ist die *trans*-Stereochemie im Siebenring von **32**

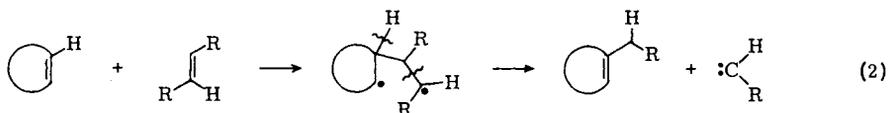
( $J_{2,H/3-H} = 12$  Hz; beide Phenylgruppen  $\psi$ -äquatorial) sicher, und gleichzeitig wird (zusätzlich mit  $\delta_{C-2} = 174.6$ ) die Alternativstruktur 2-(2-Methylthio-1,2-diphenylethyl)-benzothiazol zuverlässig ausgeschlossen<sup>28</sup>).

### Anmerkungen

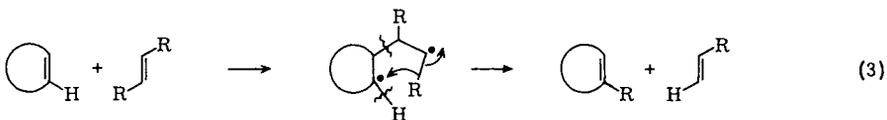
Die komplizierten neuen Reaktionstypen, bei denen Umlagerungen und Fragmentierungen (z. T. mit Carbenbildungen) auf den photochemischen Primärschritt (Diradikalbildung) folgen, sind bisher ohne Beispiel und wurden offenbar auch nicht quantenmechanisch vorhergesagt. Sie können dennoch mit höherer Ausbeute ablaufen (6, 7, 8 oder 21, 22) als die wohlbekanntes Vierring- ([2 + 2]-Cycloadditionen) bzw. Sechsringbildungen ([2 + 4]-Cycloadditionen)<sup>12</sup> und diese können auch von den bisher seltenen<sup>21,26</sup> substituierenden oder insertierenden [2 + 2]-Additionen überspielt werden (20, 29 bzw. 32). Da sich bereits jetzt ein präparatives Interesse an den bekannten (z. B. 3, 13, 15, 29, 31, 32) und den neuen Reaktionsweisen (z. B. 6, 21/25) erkennen läßt und da die neuen Typen vermutlich nicht auf C=N-Doppelbindungen beschränkt bleiben dürften, ist schon vor dem Abschluß detaillierter mechanistischer Untersuchungen eine allgemeine Formulierung und Klassifizierung ratsam, um die Suche nach weiteren Beispielen zu erleichtern (Gl. 1, 2, 3). Wir haben jeweils 2 Beispiele für die folgenden Reaktionstypen beschrieben:



Substituierende [2 + 2]-Addition mit Substituentenwanderung und Spaltung einer Doppelbindung



Substituierende [2 + 2]-Addition mit Spaltung einer Doppelbindung



Intermolekularer Austausch von Vinylsubstituenten

Die Typen nach Gl. 1, 2, 3 konkurrieren prinzipiell mit Cycloadditionen (Cycloreversionen), H-(R)-Wanderungen, Umlagerungen und Stereoisomerisierungen<sup>9</sup>. Gl. 3 unterscheidet sich deutlich von schwermetallkatalysierten<sup>29</sup> oder photochemischen<sup>5,9,30</sup> Olefin-Metathesen (das sind Transalkylierungen und nicht Transalkylierungen)<sup>29</sup>. Das Diradikalkonzept, d. h. die Extrapolation von Diradikalmechanismen bei Referenzsystemen<sup>1-8</sup>) auf mangels hoher Ausbeuten mechanistisch weniger ergiebige Reaktionen, bringt zunächst Ordnung in die komplizierte Kon-

kurrenzsituation und dürfte wie bei der Klasse der cyclovinylgen Mehrzentrenreaktionen<sup>10,12</sup> mit zunehmender Erfahrung auch ein Verständnis für die jetzt noch empirisch festzustellenden Selektivitätspräferenzen erleichtern.

Da energiereiche, kurzlebige Diradikale thermisch und photochemisch erzeugt werden können<sup>1,2</sup>), lohnt es sich, die Frage nach der Produktbilanz bei wenig selektiven Reaktionen bei der Aktivierungsarten auch im Lichte der Gl. 1, 2, 3 (oder noch weiterer bisher unentdeckter Reaktionstypen) zu stellen. Solange aber die Natur und die Überlebens- und Erfassungschancen der möglichen Produkte nicht vorhersehbar sind, kann nicht damit gerechnet werden, sehr schnell ein vollständiges Bild zu gewinnen (wir haben hier noch keine vollständig ausgeglichenen Produktbilanzen). Dazu kommen die erhöhten Schwierigkeiten der Konstitutionsaufklärung von unerwarteten Produkten. Thermolabile Primärprodukte müssen möglichst photochemisch oder blitzpyrolytisch<sup>31</sup>) erzeugt, oder in geeigneter Weise abgefangen werden.

Weitere Erleichterungen bei der Suche nach neuen Beispielen für die Typen der Gl. 1, 2, 3 sind zu erwarten, wenn 1,4-Diradikale intramolekular erzeugt werden. So führt beispielsweise die Photolyse zahlreicher Phenylcyclobutanderivate bei 298 K und 83 K neben [2 + 2]-Cycloreversionen und Stereoisomerisierungen zu bisher unbekanntem, langwelliges Licht absorbierenden Verbindungen<sup>4,5</sup>) (vgl. 31, s. Exp. Teil). Es bleibt zu untersuchen, ob diese nach Gl. 1, 2, 3 oder nach noch unentdeckten Reaktionstypen entstehen.

Für den Fortschritt und die Weiterentwicklung der Chemie sind Bemühungen um neue Reaktionstypen unverzichtbar. Es gilt, sie präparativ zu nutzen und gleichzeitig mechanistisch zu untersuchen. So interessiert die Natur der Doppelbindungen und der Reste R auf das Wanderungs- und Fragmentierungsverhalten von 1,4-Diradikalen als erster Schritt für ein besseres Verständnis der drei grundlegend neuen Reaktionstypen (Gl. 1, 2, 3).

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Wissenschaftlichen Gesellschaft Freiburg, Breisgau*, unterstützt. Herrn Dr. D. Hunkler danken wir für die Messung der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren, Herrn Stud.Rat E. Jostkleigrewe für die Laserexperimente und Messungen bei 15 K.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte, UV-, <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren (mit Entkopplung), (präparative) Hochdruckflüssigchromatographie (hplc), (präparative) Schichtchromatographie (DC), präparative Belichtungseinrichtungen, Lichtfilter, Molekülmodelle, Tieftemperaturtechniken (MTHF = 2-Methyltetrahydrofuran) und Mikroanalysen: s. Lit.<sup>10,12</sup>). Für die Belichtungen bei 308 (Xe/HCl) und 277 nm (Kr/F<sub>2</sub>, Ramanverschiebung der 248.4-nm-Emission mit H<sub>2</sub>) dient ein Excimerlaser EMG 102 der Fa. Lambda Physik, Göttingen, als Lichtquelle. Die Versuche bei 15 K werden in Quarzküvetten (Schichtdicke 0.5 mm) unter Verwendung eines Air Products Displex Kryostaten mit geschlossenem Heliumkreislauf durchgeführt. Der Fortgang der Belichtungen wird durch UV- und <sup>1</sup>H-NMR-Messungen verfolgt.

*Photolyse von Stilben (1) in Gegenwart von Coffein [3,7-Dihydro-1,3,7-trimethyl-1H-purin-2,6-dion] (2):* Arbeitsvorschrift, Isolierung der Produkte, Ausbeuten, Schmelzpunkte, <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR-Spektren in Lit.<sup>14</sup>). Laut <sup>1</sup>H-NMR-Analyse sind im Rohextrakt bereits die Signale aller isolierten Produkte vorhanden.

*3,4,5,7-Tetrahydro-1,3,7-trimethyl-10-syn,11-anti-diphenyl-4,5-ethano-1H-purin-2,6-dion* (**3**): UV (CH<sub>3</sub>CN):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 258 (sh, 3.51), 264 (sh, 3.45), 272 (sh, 3.34), 280 nm (sh, 3.18).

Die Belichtung ( $\lambda = 250; 290$  nm) bei 83 K und ( $\lambda = 277$  nm) bei 15 K in MTHF führt zum schnellen Zerfall in **1** und **2** ( $\lambda_{\max} = 265$  sh, 270 sh, 277, 286, 297 sh, 299.5, 303 sh, 313, 328.5 nm); die entsprechende Belichtung bei 25 °C führt zusätzlich zur *trans*  $\rightleftharpoons$  *cis*-Isomerisierung des gebildeten **1**.

C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (374.4) Ber. C 70.57 H 5.92 N 14.96 Gef. C 70.67 H 5.76 N 15.08

Durch Auflösen von 50 mg **3** in 2 ml Methyljodid, 2 d Stehenlassen bei Raumtemp. und Abdampfen des überschüssigen Reagens erhält man *2,3,4,5,6,7-Hexahydro-1,3,7,9-tetramethyl-2,6-dioxo-10-syn,11-anti-diphenyl-4,5-ethano-1H-purinium-iodid* (**16**): <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 10.10$  (8-H, s); 7.8–7.1 (10 Aromaten-H, m); 4.70 (1 H, AB,  $J = 10$  Hz); 4.30 (1 H, BA,  $J = 10$  Hz); 3.64 (3 H, s); 3.25 (3 H, s); 3.15 (3 H, s); 2.85 (3 H, s).

*3,4,5,7-Tetrahydro-1,3,7-trimethyl-10-anti,11-syn-diphenyl-4,5-ethano-1H-purin-2,6-dion* (**4**): UV (CH<sub>3</sub>CN):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 258 (sh, 3.48), 264 (sh, 3.42), 272 (sh, 3.31), 280 nm (sh, 3.16). Die Belichtung ( $\lambda = 250; 290$  nm) bei 83 K in 2-Methyltetrahydrofuran führt wie bei **3** zur schnellen Bildung von **1** und **2**.

C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (374.4) Ber. C 70.57 H 5.92 N 14.96 Gef. C 70.43 H 5.70 N 14.97

Durch Auflösen von 20 mg **4** in 2 ml Methyljodid, 2 d Stehenlassen bei Raumtemp. und Abdampfen des überschüssigen Reagens erhält man *2,3,4,5,6,7-Hexahydro-1,3,7,9-tetramethyl-2,6-dioxo-10-anti,11-syn-diphenyl-4,5-ethano-1H-purinium-iodid* (**17**): <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 9.92$  (8-H, s); 7.75–7.1 (10 Aromaten-H, m); 5.60 (1 H, AB,  $J = 12$  Hz); 4.51 (1 H, BA,  $J = 12$  Hz); 3.48 (3 H, s); 3.33 (3 H, s); 2.87 (3 H, s); 2.48 (3 H, s).

*1,3-Dimethyl-5,6-diphenylpyrido[2,3-d]pyrimidin-2,4(1H,3H)-dion* (**5**): UV (CH<sub>3</sub>CN):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 230 (sh, 4.37), 250 (sh, 4.27), 325 nm (3.80).

C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (343.4) Ber. C 73.45 H 4.99 N 12.24 Gef. C 73.16 H 4.69 N 12.19

*8-Benzyliden-3,7,8,9-tetrahydro-1,3,7-trimethyl-9-phenyl-1H-purin-2,6-dion* (**6**): UV (CH<sub>3</sub>CN):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 223 (sh, 4.37), 277.5 (4.43), 300 (sh, 4.27), 318 nm (sh, 4.11).

C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (360.4) Ber. C 69.98 H 5.59 N 15.55 Gef. C 70.01 H 5.63 N 15.33

Die monochromatische Belichtung ( $\lambda = 253.7$  nm, UV-Küvette) einer verdünnten Lösung von **6** in Acetonitril führt zu einer schnellen Abnahme des Absorptionsmaximums bei 277.5 nm auf 80% (2 min) und zur Verstärkung bzw. Neuausbildung langwelliger Schultern ( $\lambda = 300, 320, 340, 350$  nm), die teilweise bzw. ganz dem energiereicheren *Z*-Isomeren **18** zugeordnet werden. Anschließend langwellige Belichtung ( $\lambda = 365$  nm, bandpass 9.6 nm, 10 min) führt zur fast vollständigen Rückbildung des Ausgangsspektrums. Längerdauernde Belichtung (253.7 nm, 5; 10 min) führt irreversibel zu Nebenprodukten (Aufbau eines Absorptionsmaximums bei 252 nm).

*8-Benzyl-3,7-dihydro-1,3,7-trimethyl-1H-purin-2,6-dion* (**7**)<sup>18</sup>): UV (CH<sub>3</sub>CN):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 230 (sh, 3.93), 269 (sh, 4.06), 276 (4.12), 284 nm (sh, 4.01).

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (284.2) Ber. C 63.37 H 5.67 N 19.71 Gef. C 63.08 H 5.48 N 19.83

*3,7-Dihydro-1,3,7-trimethyl-8-phenyl-1H-purin-2,6-dion* (**8**)<sup>19</sup>): UV (CH<sub>3</sub>CN):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 233 (4.35), 297 nm (4.25).

*Abfangen von Phenylcarben mit Methanol zu Benzylmethylether*: 1.0 g (5.5 mmol) **1** und 10 g (51 mmol) **2** in 150 ml Dichlormethan sowie 50 ml Methanol werden unter N<sub>2</sub> 5 d bei 20–25 °C mit einem Quecksilberhochdruckbrenner (Philips HPK 125 W) durch ein Pyrexfilter belichtet. Man verdampft das Lösungsmittel rotierend i. Vak., kondensiert anschließend flüchtiges Mate-

rial bei  $25^{\circ}\text{C}/5 \cdot 10^{-4}$  Torr in eine auf  $-196^{\circ}\text{C}$  gekühlte Vorlage und weist  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch 7 mg (1%) Benzylmethylether nach. –  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 7.2$  (5 Aromaten-H, br. s); 4.4 (2H, s); 3.25 (3H, s).

Daneben wird bei diesem Versuch *Benzaldehyd* gewonnen, der möglicherweise durch Reaktion von **1\*** mit den Carbonylgruppen von **2** zu thermolabilen Spirooxetanen entsteht. Die weiteren Zerfallsprodukte überleben aber die Aufarbeitung nicht (Produktbilanz in Dichlormethan: 96%<sup>14</sup>).

*Photolyse von 1,4-Diphenyl-1,3-butadien (12) in Gegenwart von 2*: 1.0 g (4.85 mmol) **12** und 10 g (51 mmol) **2** werden in 130 ml Dichlormethan unter Stickstoff 3 d mit einem Quecksilberhochdruckbrenner (Hanau Q-81) durch ein Bandpaßfilter (Wertheimer UVW-55,  $310 < \lambda < 410$  nm) belichtet. Man dampft das Lösungsmittel rotierend i. Vak. ab und extrahiert den Rückstand zweimal mit je 250 ml Cyclohexan bei Raumtemp. Der Extrakt wird eingedampft (1.6 g) und durch präp. DC (300 g  $\text{SiO}_2$ , Benzol/Cyclohexan = 1:1) aufgetrennt. Man eluiert mit Ethylacetat 350 mg (35%) Dimere und Isomere von **12**, 80 mg (8%) **12**, eine Fraktion aus 80 mg (8%) **12**, 20 mg Zimtaldehyd (im Rohextrakt nicht enthalten) und 60 mg **2**, eine Fraktion aus 145 mg **15**, 96 mg **2**, 22 mg (15%) **7**, 12 mg **13**, 5 mg **14** und 2 nicht aufgeklärten Produkten (<0.5%), sowie die Startfraktion mit 56 mg (zusammen 10.5%) **15**, 172 mg (zusammen 9.5%) **13**, 87 mg (zusammen 4.5%) **14** und 60 mg **2**. **13**, **14**, **15** und **7** werden durch nochmalige Schichtchromatographie der betreffenden Fraktionen (200 g  $\text{SiO}_2$ , Ethylacetat) und Kristallisation analysenrein erhalten.

*3,4,5,7-Tetrahydro-1,3,7-trimethyl-10-syn-phenyl-11-anti-(trans-2-phenylethenyl)-4,5-ethano-1H-purin-2,6-dion (13)*: Schmp.  $93-96^{\circ}\text{C}$  (Blasenbildung) ( $\text{CH}_3\text{OH}$ , 12 h getrocknet,  $25^{\circ}\text{C}/5 \cdot 10^{-4}$  Torr). – UV:  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 254 (sh, 4.43), 258 (4.45), 268 (sh, 4.36), 275 (sh, 4.17), 284 (sh, 3.82), 293 nm (3.51). –  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.40-7.15$  (10 Aromaten-H, m); 7.08 (8-H, s); 6.50–6.45 (2H, m); 3.77–3.69 (11-H, mAB,  $J = 9$  Hz); 3.58 (10-H, BA,  $J = 9$  Hz); 3.15 (3H, s); 3.14 (3H, s); 3.11 (3H, s). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (20 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 163.2$  (C-6); 159.1 (C-8,  $J = 194$  Hz); 151.0 (C-2); 136.5; 133.0; 128.9 (2C); 128.5 (2C); 127.9; 127.8 (2C); 127.7 (2C); 126.5 (2C); 125.6; 84.1 (C-4); 66.3 (C-5); 55.9 (C-10,  $J = 135$  Hz); 52.8 (C-11,  $J = 139$  Hz); 30.2 (q,  $J = 139$  Hz); 29.1 (q,  $J = 140$  Hz); 27.5 (q,  $J = 142$  Hz).

$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2 + 1 \text{ CH}_3\text{OH}$  (432.5) Ber. C 69.42 H 6.53 N 12.95 Gef. C 69.29 H 6.59 N 12.97

Beim Belichten von **13** (253.7 nm; UV-Küvette,  $\text{CH}_3\text{CN}/20^{\circ}\text{C}$  oder MTHF/83 K sowie 15 K auch bei 308 nm) wird sehr schnell das charakteristische UV-Spektrum von **12** (überwiegend *trans,trans*-, trotz Folgephotolyse<sup>4</sup>) und **2** aufgebaut.

*3,4,5,7-Tetrahydro-1,3,7-trimethyl-11-syn-phenyl-10-anti-(trans-2-phenylethenyl)-4,5-ethano-1H-purin-2,6-dion (14)*: Trotz Reinigung durch präp. hplc (32 mm-Säule, 10  $\mu\text{m}$  LiChrosorb RP-18, 80proz.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) konnte das nicht unzersetzt destillierbare **14** nicht zur Kristallisation gebracht werden. – UV ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 261, 269 (sh), 275 (sh), 284 (sh), 292 nm. –  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.40-7.30$  (3 Aromaten-H, m); 7.21–7.05 (5 Aromaten-H, m), 7.10 (8-H, s); 6.85–6.76 (2 Aromaten-H, m); 6.64 (1H, br. AB,  $J = 11.5$ ;  $\Delta\nu_{1/2} = 2$  Hz); 6.04 (1H, dBA,  $J = 11.5$ ; 10 Hz); 3.92 (10-H, br. dAB,  $J = 10$ ; 8.5;  $\Delta\nu_{1/2} = 2$  Hz); 3.51 (11-H, br. BA,  $J = 8.5$ ;  $\Delta\nu_{1/2} = 1.5$  Hz); 3.11 (3H, s); 3.06 (3H, s); 2.91 (3H, s). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (20 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 163.1$  (C-6); 158.8 (d, C-8); 150.8 (C-2); 136.4; 136.1; 132.5; 128.9 (2C); 128.5; 128.4 (2C); 128.2 (2C); 128.0 (2C); 127.2 (2C); 84.0 (C-4); 65.9 (C-5); 54.4 (C-11); 50.9 (C-10); 30.1; 28.9; 27.4.

Beim Belichten von **14** (253.7 nm; UV-Küvette,  $\text{CH}_3\text{CN}/20^{\circ}\text{C}$  oder MTHF/83 K) wird sehr schnell das charakteristische UV-Spektrum von **12** (überwiegend *trans,trans*-)<sup>4</sup> und **2** aufgebaut.

*[5aR-(5 $\alpha$ ,6 $\beta$ ,9 $\beta$ ,10 $\alpha$ )]-5,5a,6,9-Tetrahydro-1,3,5-trimethyl-6,9-diphenylpyrido[1,2-e]purin-2,4-(1H,3H)-dion (15)*: Schmp.  $136^{\circ}\text{C}$  ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) (Bildung neuer Kristalle: Zers. zu **2** und isomeren-

freiem **12**, wie die hplc-UV-Analyse zeigt). – UV (CH<sub>3</sub>CN):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 247 (sh, 3.82), 258 (sh, 3.54), 267 (sh, 3.24), 283 (3.13), 310 nm (sh, 2.66). – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.39 bis 7.26 (10 Aromaten-H, m); 5.73 (7-H, mAB,  $J$  = 13 Hz); 5.61 (8-H, ddBA,  $J$  = 13; 2.5; 2.5 Hz); 5.03 (5a-H, dd,  $J$  = 4; 1.5 Hz); 4.44–4.38 (9-H, m); 4.28–4.21 (6-H, m); 3.22 (3H, s); 3.03 (3H, s); 2.74 (3H, s). – <sup>13</sup>C-NMR (63 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 169.6 (C-4); 160.1 (C-2); 150.6 (C-10a); 140.8; 137.9; 129.3; 129.0 (C-4a); 130.7 (d,  $J$  = 155 Hz); 129.0 (3C); 128.5 (5C); 128.2; 127.2 (d,  $J$  = 155 Hz); 89.5 (C-5a,  $J$  = 160 Hz); 55.6 (C-9,  $J$  = 133 Hz); 51.9 (C-6,  $J$  = 126 Hz); 31.5 (q,  $J$  = 136 Hz); 30.3 (q,  $J$  = 144 Hz); 27.5 (q,  $J$  = 143 Hz).

C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (400.5) Ber. C 71.98 H 6.04 N 13.99 Gef. C 72.08 H 5.82 N 14.10

Beim Belichten von **15** (253.7 nm, UV-Küvette, CH<sub>3</sub>CN/20°C oder MTHF/83 K sowie 15 K auch bei 308 nm) wird sehr schnell das charakteristische UV-Spektrum von **12** (überwiegend *trans,trans*-<sup>4</sup>) und **2** aufgebaut.

*Belichtung von 1 in Gegenwart von Benzothiazol (19)*<sup>14</sup>: 1.0 g (5.5 mmol) **1** und 10.5 g (78 mmol) **19** werden in 160 ml Benzol unter Stickstoff 6 d mit einem Quecksilberhochdruckbrenner (Hanau, Q-81) durch ein Pyrexfilter bei 20–25°C belichtet. Die Lichteintrittsfläche wird täglich vom braungelben Belag befreit. Man verdampft das Lösungsmittel und destilliert überschüssiges **19** i. Vak. (5 · 10<sup>-4</sup> Torr) bei einer Badtemp. von maximal 60°C in eine auf 77 K gekühlte Vorlage. Der Rückstand (1.4 g) wird durch präp. DC (300 g SiO<sub>2</sub>, Benzol/Cyclohexan = 1:1) aufgetrennt. Man erhält neben 220 mg **1** + *cis*-Stilben + Stilbendimeren<sup>9</sup>) 1.09 g einer Mischfraktion, die durch nochmalige präp. DC (300 g SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CCl<sub>4</sub> = 1:1) neben noch vorhandenem **19**, Oligomeren, Polymeren sowie zahlreichen nicht identifizierten Nebenprodukten (diese mit Ausbeuten bis 30 mg) 510 mg eines 1:1-Gemischs (<sup>1</sup>H-NMR-Integration) von **20** (15%) und **21** (15%) liefert. Diese werden durch präp. hplc (10 µm LiChrosorb RP-18, 32 mm-Säule, 69proz. CH<sub>3</sub>OH, Fließgeschwindigkeit 30 ml/min, 4 Injektionen) getrennt. Daneben fallen 12 mg **22** an und aus den angrenzenden DC-Fractionen können mittels präp. hplc noch 70 mg (zusammen 7%) **22** isoliert werden.

*2-(1,2-Diphenylethyl)benzothiazol (20)*: Schmp. 53–54°C (CH<sub>3</sub>OH). – UV (CH<sub>3</sub>CN):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 253 (3.99), 255 (sh, 3.98), 261 (sh, 3.92), 275 (sh, 3.37), 283.5 (3.30), 294 nm (3.16). – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.04–7.99 (1H, m); 7.78–7.73 (1H, m); 7.46–7.07 (12H, m); 4.66 (1H, dd,  $J$  = 8.5; 7 Hz); 3.82 (1H, dAB,  $J$  = 14; 7 Hz); 3.43 (1H, dBA,  $J$  = 14; 8.5 Hz). – <sup>13</sup>C-NMR (63 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 174.3 (m); 153.4 (dd,  $J$  = 10; 7 Hz); 141.4 (m); 139.3 (m); 135.5 (dd,  $J$  = 11; 7 Hz); 129.3 (2C, dt,  $J$  = 158; 6 Hz); 128.8 (2C, dd,  $J$  = 161; 7 Hz); 128.5 (2C, dt,  $J$  = 160; 6 Hz); 128.4 (2C, dd,  $J$  = 160; 7 Hz); 127.5 (dt,  $J$  = 162; 7 Hz); 126.4 (dt,  $J$  = 161; 7 Hz); 126.0 (dd,  $J$  = 162; 8 Hz); 124.9 (dd,  $J$  = 163; 8 Hz); 123.1 (dd,  $J$  = 164; 8 Hz); 121.6 (dd,  $J$  = 165; 8 Hz); 52.8 (md,  $J$  = 131 Hz); 42.0 (mt,  $J$  = 130 Hz).

C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>NS (315.4) Ber. C 79.96 H 5.43 N 4.44 Gef. C 79.84 H 5.23 N 4.23

*2-Benzyliden-2,3-dihydro-3-phenylbenzothiazol (21)*: UV (80proz. CH<sub>3</sub>OH):  $\lambda_{\max}$  = 273, 295 (sh), 305 (sh), 324 nm (sh). – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.12–8.07 (1H, m); 7.87 bis 7.82 (1H, m); 7.54–7.33 (7H, m); 7.30 (1H, s); 7.23–7.17 (5H, m). – <sup>13</sup>C-NMR (63 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 153.7; 140.8; 136.5; 136.0; 135.3; 134.1 (br. d,  $J$  = 152 Hz); 129.7 (2C); 128.6 (2C); 128.4 (3C); 128.2; 127.6 (2C); 126.1; 125.5; 123.9; 121.8.

**21** ist wenig stabil und wandelt sich schon beim Stehenlassen in CDCl<sub>3</sub> in **25** um. Mit 70proz. HClO<sub>4</sub> in Ether/Benzol kristallisiert das Perchlorat **24** (s. u.).

*2-(Benzylbenzothiazol)<sup>32</sup> (22)*: Schmp. 110–111°C (CH<sub>3</sub>OH) (Lit.<sup>32</sup>) 112–113°C). – UV (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 227 (4.32), 230 (sh, 4.30), 249 (3.94), 256 (3.93), 298 (4.30), 305 (sh, 4.28), 310 (sh, 4.25), 320 nm (4.08). – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.14–8.08 (2H, m); 8.10–8.06 (1H, m); 7.93–7.90 (1H, m); 7.54–7.47 (3H, m); 7.47–7.41 (1H, m); 7.40–7.30 (1H, m).

**3,4-Diphenyl-4H-1,4-benzothiazin (25):** 100 mg **21** in 2 ml  $\text{CDCl}_3$  (EGA Chemie, Steinheim; für NMR-Spektroskopie) lagern beim Stehenlassen (Raumtemp., 30 d) vermutlich unter dem Einfluß katalytischer Säurespuren laut  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse fast vollständig um. Man isoliert durch präp. DC (20 g  $\text{SiO}_2$ , Benzol, dann Dichlormethan) 58 mg (58%) **25**, Schmp. 86–88 °C ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ). – UV ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 266 (4.18), 324 (4.28); (80proz.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ): 265 (sh), 336 nm. –  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.06–8.01 (1 Aromaten-H, m); 7.96 (1 H, s); 7.78–7.73 (1 Aromaten-H, m); 7.48–7.37 (5 Aromaten-H, m); 7.40–7.33 (1 Aromaten-H, m); 7.31–7.27 (1 Aromaten-H, m); 7.18–7.06 (5 Aromaten-H, m).

$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{NS}$  (301.4) Ber. C 79.70 H 5.02 N 4.65 S 10.64  
Gef. C 79.96 H 4.88 N 4.44 S 10.71

**2-Benzyl-3-phenylbenzothiazolium-perchlorat<sup>23)</sup> (24):** **24** wird nach Lit.<sup>23)</sup> aus 3-Phenyl-2(3H)-benzothiazolon (**23**), Benzylmagnesiumchlorid und Perchlorsäure hergestellt und aus Eisessig umkristallisiert, Schmp. 213–214 °C (Zers.) (Lit.<sup>23)</sup> 216–217 °C).

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{ClNO}_4\text{S}$  (401.9) Ber. C 59.78 H 4.01 N 3.49 Gef. C 59.87 H 3.97 N 3.43

Dasselbe Perchlorat **24** entsteht aus **21** (s. o.) und aus **26** (s. u.).

**(E)-2-Benzyl-2,3-dihydro-3-phenyl-2-[ $\alpha$ -(3-phenyl-2(3H)-benzothiazolylden)benzyl]benzothiazol (26):** Zur Suspension von 400 mg (1.0 mmol) **24** in 15 ml Methanol fügt man 2 ml konz.  $\text{NH}_3$ , arbeitet die verklumpenden Kristalle mehrfach mit einem Spatel durch, filtriert und wäscht gut mit Methanol aus. 260 mg (86%) **26**, Schmp. 131–131.5 °C (Grünfärbung) (Methanol). Dieselbe Verbindung wird erhalten, wenn 30 mg **24** in 100 ml Methanol gelöst und in 1 h unter Rühren zu 150 mg Natriummethanolat in 20 ml Methanol getropft werden. Nach Zugabe von Wasser, Neutralisation mit Kohlensäure, Verdampfen des Lösungsmittels und Verteilung zwischen Wasser und Dichlormethan mißt man das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **26**<sup>33)</sup>. – UV ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 237 (4.18), 285 (sh, 3.68), 295 (sh, 3.81), 344 (4.38), 358 nm (sh, 4.31). –  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.64–7.17 (20 Aromaten-H, m); 7.04–6.94 (4 Aromaten-H, m); 6.91–6.83 (2 Aromaten-H, m); 6.33–6.28 (2 Aromaten-H, m); 5.36 (2H, s).

$\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{S}_2$  (602.8) Ber. C 79.70 H 5.02 N 4.65 Gef. C 79.42 H 4.77 N 4.54

100 mg **26** in 2 ml Ether und 200 mg 70proz.  $\text{HClO}_4$  bilden nach tropfenweiser Zugabe von Benzol 96 mg (72%) der farblosen Kristalle des Perchlorats **24**.

**4-(1,2-Diphenylethyl)-1-methylimidazol<sup>34)</sup> (29):** 1.0 g (5.5 mmol) **1** wird in 150 ml frisch destilliertem *N*-Methylimidazol (**27**) unter Stickstoff 28 h mit einem Quecksilberhochdruckbrenner (Hanovia TQ 718, 500 Watt) durch ein Pyrexfilter bei 20–25 °C belichtet. Man kondensiert das überschüssige **27** i. Vak. ( $5 \cdot 10^{-4}$  Torr) in eine auf 77 K gekühlte Vorlage und isoliert nach zweimaliger präp. DC (300 g  $\text{SiO}_2$ , Cyclohexan; 100 g  $\text{SiO}_2$ , Dichlormethan/Aceton = 1:1) neben 250 mg der Stilbendimeren<sup>9)</sup> 220 mg (15%) **29**, Schmp. 89 °C (Cyclohexan). Die Konstitution eines weiteren Produkts (ohne *N*-Methylgruppe) konnte noch nicht geklärt werden. – **29:**  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.37 (1H, br. s,  $\Delta\nu_{1/2}$  = 3 Hz); 7.29–7.01 (10 Aromaten-H, m); 6.50 (1H, br. s,  $\Delta\nu_{1/2}$  = 3 Hz); 4.16 (1H, dd,  $J$  = 8.5; 7 Hz); 3.57 (3H, s); 3.55 (1H, dAB,  $J$  = 13.5; 7 Hz); 3.17 (1H, dBA,  $J$  = 13.5; 8.5 Hz).

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2$  (262.4) Ber. C 82.41 H 6.92 N 10.68 Gef. C 82.48 H 6.84 N 10.63

**2-(Methylthio)benzothiazol (30):** Das käufliche Material (EGA-Chemie, Steinheim) wird i. Vak. ( $5 \cdot 10^{-4}$  Torr) destilliert. – UV ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ): s. Lit.<sup>32b)</sup>; (MTHF, 83 K):  $\lambda_{\text{max}}$  = 257 (sh), 269 (sh), 274 (sh), 277, 280 (sh), 288, 292 (sh), 299 nm. –  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.82–7.68 (1 Aromaten-H, m); 7.52–7.38 (1 Aromaten-H, m); 7.27–6.90 (2 Aromaten-H, m); 2.53 (3H, s). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (20 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 167.9 (C-2); 153.4; 135.2; 126.0; 124.0; 121.4; 120.9; 15.8 (q,  $J$  = 139 Hz).

**Belichtung von 1 in Gegenwart von 30:** 1.0 g (5.5 mmol) **1** und 9.4 g (51.8 mmol) **30** werden in 150 ml Benzol unter Stickstoff 24 h mit einem Quecksilberhochdruckbrenner (Hanau TQ 718, 500 Watt) durch ein Solidexfilter bei 20–25 °C belichtet. Man filtriert durch ein Faltenfilter, verdampft das Lösungsmittel rotierend i. Vak. und trennt im Rückstand durch präp. DC (600 g SiO<sub>2</sub>, Cyclohexan) die Addukte **31** und **32** von 380 mg Stilbenumwandlungsprodukten<sup>9)</sup> und der Hauptmenge des Überschubreagenzes **30**. Nochmalige präp DC (300 g SiO<sub>2</sub>, Benzol/Cyclohexan = 1:1) liefert 165 mg (8%) *2,2a-Dihydro-2a-methylthio-1,2-diphenyl-1H-azet[2,1-b]benzothiazol* (**31**), Schmp. 157–158 °C (Ethanol), und 425 mg (21%) *trans-2,3-Dihydro-4-methylthio-2,3-diphenyl-1,5-benzothiazepin* (**32**), Schmp. 174–175 °C.

**31:** UV (CH<sub>3</sub>CN): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 252 (sh, 3.65), 263 (sh, 3.57), 268 (sh, 3.49), 278 (sh, 3.42), 290 (sh, 3.37); (MTHF, 83 K): 253, 259, 262 (sh), 264 (sh), 269.5, 275, 280 (sh), 290 (sh), 299 nm (sh). – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.65–7.59 (2 H, m); 7.45–7.29 (7 H, m); 7.23–7.17 (2 H, m); 7.05–6.98 (1 H, m); 6.97–6.90 (1 H, m); 6.90–6.86 (1 H, m); 4.97 (1 H, AB, J = 8 Hz); 4.39 (1 H, BA, J = 8 Hz); 2.43 (3 H, s). – <sup>13</sup>C-NMR (20 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 149.3 (C-7a); 140.3 (s); 138.0 (s); 137.1 (s); 128.9 (2C); 128.6 (2C); 128.2; 127.6; 127.5 (2C); 126.9 (2C); 126.0; 125.3; 121.6; 121.6 (C-2a); 119.1; 71.1 (C-1, J = 142 Hz); 55.7 (C-2, J = 137 Hz); 13.2 (q, J = 139 Hz).

C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>NS<sub>2</sub> (361.5) Ber. C 73.09 H 5.30 N 3.87 S 17.74

Gef. C 72.94 H 5.22 N 3.76 S 17.79

Die Belichtung von **31** in Acetonitril bei 20 °C oder in MTHF bei 83 K und 15 K (λ = 308; 253.7 nm) führt zum schnellen Zerfall in **30** und **1**, wie die sehr charakteristischen UV-Spektren<sup>4)</sup> zeigen (**30** und **1** sind bei 83 K photostabil). Bei länger dauernder Belichtung (253.7 nm, 83 K und 15 K, einige min) werden noch längerwellige Schultern von Nebenprodukten (λ = 338, 349, 367 nm) aufgebaut.

**32:** UV (CH<sub>3</sub>CN): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 255 (4.04), 260 (sh, 4.02), 270 (3.99), 275 (3.98), 300 (3.78), Absorptionsbeginn ca. 360 nm. – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.52–7.43 (2 Aromaten-H, m); 7.29–7.23 (1 Aromaten-H, m); 7.18–7.01 (11 Aromaten-H, m); 5.24 (1 H, AB, J = 12 Hz); 4.59 (1 H, BA, J = 12 Hz); 2.41 (3 H, s). – <sup>13</sup>C-NMR (20 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 174.6 (C-4); 152.2 (C-5a); 142.7 (s); 135.8 (s); 135.3; 130.2; 129.9 (2C); 128.7 (2C); 128.3 (2C); 127.8; 127.4; 126.4 (2C); 124.6 (s); 124.4; 121.9; 62.2 (C-3, J = 136 Hz); 56.4 (C-2, J = 134 Hz); 14.1 (q, J = 141 Hz).

C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>NS<sub>2</sub> (361.5) Ber. C 73.09 H 5.30 N 3.87 S 17.74

Gef. C 72.96 H 5.10 N 3.83 S 17.79

- <sup>1)</sup> G. Kaupp und R. Dyllick-Brenzinger, *Angew. Chem.* **86**, 523 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 478 (1974); D. Hasselmann, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 3739; M. J. S. Dewar und L. E. Wade, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 290 (1973).
- <sup>2)</sup> G. Kaupp, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 844; W. R. Bergmark, G. Jones, T. E. Reinhardt und A. M. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 6665 (1978).
- <sup>3)</sup> G. Kaupp, *Angew. Chem.* **85**, 766 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 765 (1973); J. J. McCullough und C. W. Huang, *Can. J. Chem.* **47**, 757 (1969).
- <sup>4)</sup> G. Kaupp und M. Stark, *Chem. Ber.* **110**, 3084 (1977).
- <sup>5)</sup> G. Kaupp, M. Stark und H. Fritz, *Chem. Ber.* **111**, 3624 (1978).
- <sup>6)</sup> G. Kaupp, E. Teufel und H. Hopf, *Angew. Chem.* **91**, 232 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 215 (1979).
- <sup>7)</sup> G. Kaupp und D. Schmitt, *Chem. Ber.* **113**, 3932 (1980); H. Hayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **53**, 2201 (1980); M. Demuth, D. Lemmer und K. Schaffner, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 5407 (1980).
- <sup>8)</sup> R. A. Firestone, *Tetrahedron* **33**, 3009 (1977).
- <sup>9)</sup> G. Kaupp, in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, 4. Aufl., Bd. IV/5a, S. 278; 360, Thieme, Stuttgart 1976.
- <sup>10)</sup> G. Kaupp und M. Stark, *Chem. Ber.* **114**, 2217 (1981).

- 11) G. Kaupp, *Angew. Chem.* **86**, 741 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 817 (1974); G. Kaupp und W. H. Laarhoven, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 941; G. Kaupp und E. Teufel, *J. Chem. Res. (S)* **1978**, 100, (M) **1978**, 1301.
- 12) G. Kaupp und H.-W. Grüter, *Chem. Ber.* **113**, 1458 (1980).
- 13) S. Hata und S. Tomioka, *Chem. Pharm. Bull.* **16**, 2078 (1968); M. Nakano, K. Kakemi, H. Sezaki und T. Mitsunaga, *J. Pharm. Sci.* **59**, 1597 (1970); T. Higuchi und H. Kristiansen, ebenda **59**, 1601 (1970).
- 14) Vorläufige Mitteilung: G. Kaupp und H.-W. Grüter, *Angew. Chem.* **92**, 735 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 714 (1980).
- 15) Für diesen Schritt gibt es eine Analogie: M. S. Platz, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 3398 (1979).
- 16) Z. B. G. W. Griffin, *Angew. Chem.* **83**, 604 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 537 (1971); D. B. Richardson, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 2763 (1965).
- 17) R. M. Moriarty, in E. L. Eliel und N. L. Allinger, Ed., *Topics in Stereochemistry*, Vol. 8, S. 271 f., Wiley, New York 1974.
- 18) K. Bhushan und J. H. Lister, *Aust. J. Chem.* **29**, 891 (1976).
- 19) H. Goldner, G. Dietz und E. Carstens, *Liebigs Ann. Chem.* **692**, 134 (1966); A. H. Cook und G. H. Thoma, *J. Chem. Soc.* **1950**, 1884; F. Yoneda und T. Nagamatsu, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1976**, 1547.
- 20) S. Wawzonek, *J. Org. Chem.* **41**, 3149 (1976); H. Bredereck, G. Simchen, R. Wahl und F. Effenberger, *Chem. Ber.* **101**, 512 (1968).
- 21) 21a) T. Kubota und H. Sakurai, *Chem. Lett.* **1972**, 1249. – 21b) Thermische Analoga (Pyrrole und Acetylendicarbonsäure-dimethylester oder Maleinsäure): O. Diels und K. Alder, *Liebigs Ann. Chem.* **486**, 211 (1931); **490**, 267 (1931); **498**, 1 (1932).
- 22) D. M. Fitzgerald, J. F. O'Sullivan, E. M. Philbin und T. S. Wheeler, *J. Chem. Soc.* **1955**, 860; J. F. King und T. Durst, *Can. J. Chem.* **40**, 882 (1962).
- 23) H. Passing, *J. Prakt. Chem.* **153**, 1 (1939).
- 24) C. H. Alt, *J. Org. Chem.* **33**, 2858 (1968); J.-J. Vorsanger, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1968**, 955.
- 25) G. Szilágyi und H. Wamhoff, *Angew. Chem.* **92**, 1066 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 1026 (1980); T. H. Koch, R. H. Higgins und H. F. Schuster, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 431.
- 26) K. A. Howard und T. H. Koch, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 7288 (1975); P. H. Mazzocchi, S. Minamikawa und M. J. Bowen, *J. Org. Chem.* **43**, 3079 (1978); K. Maruyama und Y. Kubo, *Chem. Lett.* **1978**, 769.
- 27) Die Synthese weiterer Stereoisomere sollte Entscheidungen zulassen.
- 28) Vgl. **20** ( $J = 8.5; 7 \text{ Hz}$ ); **29** ( $J_{1\text{-H}/2\text{-H}} = 8.5; 7 \text{ Hz}$ ); 1-Ethoxy-1,2-diphenylethan ( $J_{1\text{-H}/2\text{-H}} = 7.5; 6 \text{ Hz}$ ); 1-Amino-1,2-diphenylethan ( $J_{1\text{-H}/2\text{-H}} = 6.5; 6.5 \text{ Hz}$ ); weitere Daten in Lit.<sup>10)</sup>.
- 29) N. Calderon, in S. Patai (Ed.), *The chemistry of double-bonded functional groups*, Part 2, S. 913, Wiley, New York 1977.
- 30) G. Kaupp und M. Stark, *Chem. Ber.* **111**, 3608 (1978); vgl. auch H. Meier, in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, 4. Aufl., Bd. IV/5b, S. 838 f., Thieme, Stuttgart 1976.
- 31) G. Seybold, *Angew. Chem.* **89**, 377 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 365 (1977); C. Wenstrup, *Chimia* **31**, 258 (1977); dort häufig Carbene die umlagern.
- 32) 32a) M. T. Bogert und F. D. Snell, *J. Am. Chem. Soc.* **46**, 1308 (1924). – 32b) A. Cerniani und R. Passerini, *J. Chem. Soc.* **1954**, 2261.
- 33) In Lit.<sup>23)</sup> wird einer aus **24** mit  $\text{NH}_3$  gewonnenen Verbindung mit Schmp. 129–131 °C (Zers.) die Monomer-Struktur **21** zugewiesen.
- 34) Wir danken Herrn cand. chem. T. Allmendinger für die Durchführung dieser Reaktion.

[10/81]