

- [6] F. S. FAWCETT, Chem. Reviews 47, 219 (1950); B. M. WEPSTER, in W. KLYNE & P. B. D. DE LA MARE, «Progress in Stereochemistry», Part. II, Butterworths, London 1958, S. 99.
- [7] C. A. GROB, H. P. FISCHER, W. RAUDENBUSCH & J. ZERGENYI, Helv. 47, 1003 (1964).
- [8] Vgl. z. B. M. F. VERTHLETT, B. F. LAMBERT & W. J. TAYLOR, J. Amer. chem. Soc. 86, 729 (1964).
- [9] V. BRASCHLER, C. A. GROB & A. KAISER, Helv. 46, 2646 (1963).
- [10] H. P. FISCHER & C. A. GROB, Helv. 45, 2528 (1962).
- [11] K. ALDER, K. HEIMBACH & R. REUBKE, Chem. Ber. 91, 1516 (1958).
- [12] R. SEKA & O. TRAMPOSCH, Ber. deutsch. chem. Ges. 75, 1379 (1942).
- [13] L. G. DONARUMA & W. Z. HELDT, «Organic Reactions», Vol. 17, 1, London 1960.
- [14] W. C. WILDMAN & D. R. SAUNDERS, J. Amer. chem. Soc. 76, 946 (1954).
- [15] P. A. S. SMITH in «Molecular Rearrangements», Teil I, von P. DE MAYO, Interscience, London 1963, S. 483 ff.
- [16] R. D'ARCY, C. A. GROB, T. KAFFENBERGER & V. KRASNOBAJEV, Helv. 49, 185 (1966).
- [17] H. PRACEJUS & E. KÖHLER, J. prakt. Chem. 280, 367 (1959).
- [18] P. G. GASSMANN & B. L. FOX, J. org. Chemistry 32, 480 (1967).
- [19] K. ALDER, H. KRIEGER & H. WEISS, Chem. Ber. 88, 144 (1955).
- [20] G. KOMPPA, Ber. deutsch. chem. Ges. 68, 1267 (1935).
- [21] Vgl. A. VOGEL «Practical Organic Chemistry», 3. Aufl., London 1956, S. 167.

266. Stereoselektive Umwandlung von [2.2.2.2.2]Metacyclophan in ein *all-trans*-Hexaen

von K. Burri und W. Jenny

(14. X. 1967)

Allgemeines zur Synthese. – In einer kürzlich erfolgten Mitteilung [1] haben wir die Tauglichkeit der WURTZ-Reaktion zur Darstellung höherer [2.2. ...]Metacyclophane nachgewiesen. Das so zugänglich gewordene [2.2.2.2.2]Metacyclophan (I) hat unser Syntheseprojekt, das auf den Aufbau einer neuen Klasse höherer, kondensierter Ringsysteme [2] (im vorliegenden Fall auf die Synthese von [12]Coronaphen (III)) hinzielt, einen wesentlichen Schritt weitergeführt.

Nach der Darstellung von [2.2.2.2.2]Metacyclophan (I) unternahmen wir Versuche, diese Molekel durch direkte Dehydrierung in III überzuführen. Eine Voruntersuchung ergab, dass dabei wegen der nur mässigen thermischen Stabilität von I eine Temperatur von 300°C nicht überschritten werden sollte. In Frage kamen daher die schonende Methode mit Rhodium auf Alox (und Benzol als H-Acceptor), mit deren Hilfe die Synthese von Hexahelicen geglückt war [3], und Aluminiumchlorid in CS₂ (Modellbeispiel: Dehydrierung von 1,2-Di(1'-naphthyl)-äthan zu Picen [4]).

Während aus einem Ansatz mit AlCl₃/CS₂ kein einheitliches Produkt zu fassen war, konnten wir aus einem Dehydrierungsansatz mit Rh/Al₂O₃ in Benzol neben viel Ausgangsmaterial das offenkettige Metaxylylen II isolieren (II wurde identifiziert durch Vergleich mit Material, das wir früher auf anderem Wege [1] erhalten hatten). Der für diese hydrierende Spaltung benötigte Wasserstoff wurde offenbar anderen [2.2.2.2.2]-Metacyclophan-Molekeln entzogen; massenspektrometrisch liessen sich nämlich im Rohprodukt ausser I und II mit geringer Intensität Molekel-Ionen der Massenzahlen *m/e* 622 (I-H₂) und *m/e* 612 (I-6H₂) nachweisen.

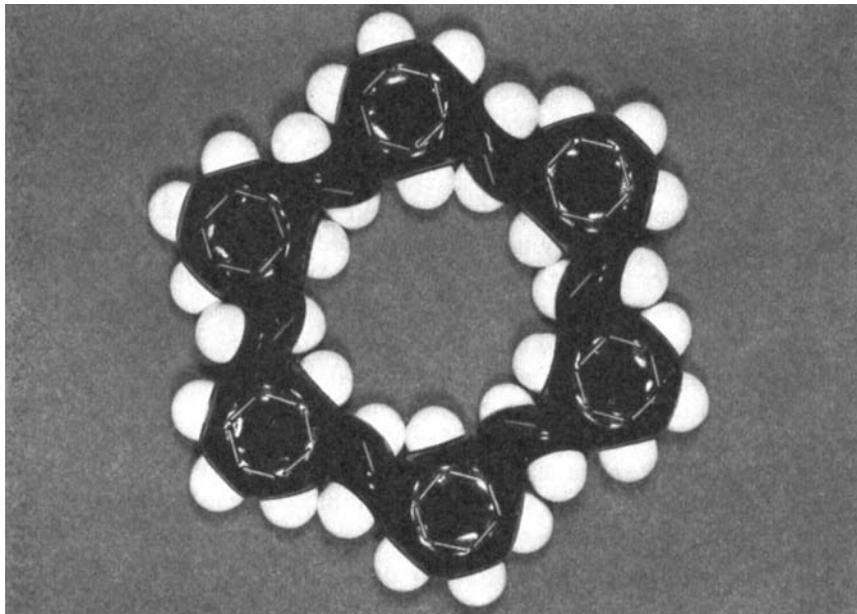
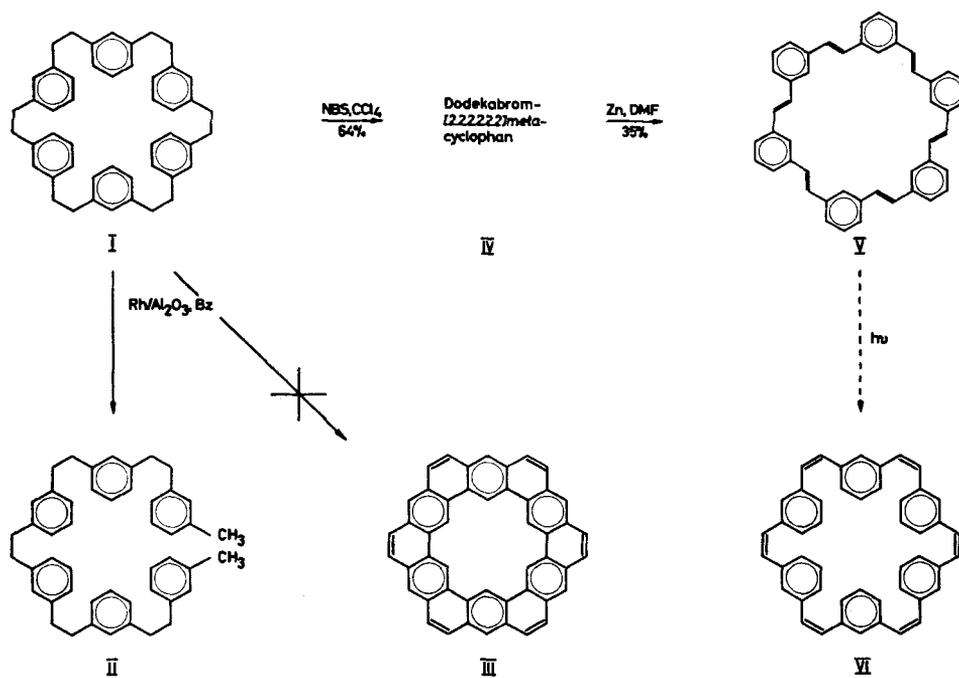


Fig. 1

Diese wenig ermutigenden Ergebnisse veranlassten uns, die Möglichkeit einer indirekten, stufenweisen Dehydrierung zu prüfen. Einerseits war bekannt, dass die Bromierung von Bibenzyl mit N-Bromsuccinimid in hohem Masse stereoselektiv verläuft und *meso*- α, α' -Dibrombibenzyl liefert [5], andererseits zeigten Modellbetrachtungen mit STUART-BRIEGLER-Kalotten, dass von allen (reaktionskinetisch geforderten) *all-meso*-Formen von Dodecabrom-[2.2.2.2.2.2]metacyclophan (IV) die zentrosymmetrische Form aus sterischen Gründen bevorzugt sein müsste. Wir glauben daher, unserem durch Behandlung mit N-Bromsuccinimid erhaltenen kristallinen, bei 230–233° unter Zersetzung schmelzenden Dodecabromid IV diese Struktur zuschreiben zu dürfen.

Die Elementaranalyse ergab stets einen etwas zu niedrigen Bromgehalt, selbst wenn I mit 30% Überschuss an N-Bromsuccinimid umgesetzt wurde. Unsere Aufarbeitungsmethoden (Waschen mit heissem Wasser bzw. Chromatographie an Kieselgel) vermochten offenbar das gebildete Succinimid nicht restlos vom Dodecabromid abzutrennen.

Sechsfache *trans*-Eliminierung von Br₂ aus einem *all-meso*-Dodecabromid müsste zu einem *all-trans*-Hexaen V führen, dessen zentrosymmetrisches STUART-BRIEGLER-Modell in Fig. 1 abgebildet ist. Das Modell ist spannungsfrei und kann mühelos eine ebene Konformation einnehmen. Seine olefinischen Doppelbindungen sind drehbar und im Modell in einer wahrscheinlichen Lage fixiert.

Die Abspaltung von 6 Br₂ aus dem Dodecabromid IV gelang mit Zink in siedendem Dimethylformamid (Äthanol vermag IV nicht zu lösen). Nach 5 Minuten Reaktionszeit kristallisierte das Hexaen V in schwachgelben Nadeln aus, die bereits nach einer Kristallisation aus Dimethylsulfoxid analysenrein waren. Die Verbindung schmilzt bis 500° nicht, zersetzt sich aber langsam ab 320°. Die Kristalle von [2.2.2.2.2.2]Metacyclophan-*all-trans*-hexaen (V) halten mit ungewöhnlicher Hartnäckigkeit Lösungsmittel zurück. Nach 20 Stunden Trocknung bei 100°/0,005 Torr ergaben die Elementaranalysen Werte, die auf einen Gehalt von 10% (0,87 Äquivalent) Dimethylsulfoxid stimmen; nach 30 Stunden Trocknung bei 180°/0,005 Torr wurden noch 1,6% (0,14 Äquivalent) Dimethylsulfoxid gemessen, und erst nach 40 Stunden Trocknung bei 200°/0,005 Torr stimmten die Analysenwerte gut auf die Formel C₄₈H₃₆. Derartige Beobachtungen wurden wiederholt bei Ringverbindungen gemacht, deren Struktur wie hier einen grösseren Innenraum aufweist [6]. Die Lösungsmittelmolekel ist im Innenraum des Ringes gewissermassen «eingeschlossen».

[2.2.2.2.2.2]Metacyclophan-*all-trans*-hexaen ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln äusserst schwerlöslich und praktisch unlöslich in konzentrierter Schwefelsäure. In Benzol und Dioxan lassen sich in der Kälte ca. 10⁻⁴M, in Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid ca. 10⁻³M Lösungen herstellen; AsCl₃ dagegen löst die Verbindung gut. Lösungen in Dimethylsulfoxid erscheinen bei Tageslicht infolge Fluoreszenz bläulich, und selbst äusserst verdünnte Lösungen fluoreszieren intensiv blau bei 350 nm. In kristallinem Zustand fluoresziert dieses Ringsystem nicht.

Spektroskopische Strukturbeweise für das Hexaen V. – Das *Massenspektrum* besteht im wesentlichen aus einem sehr intensiven Molekel-Ionenpik bei *m/e* 612 und einem wenig intensiven Pik bei *m/e* 306, der vom doppelt geladenen Ion stammt. Aus der geringen Intensität von M⁺⁺ (M⁺:M⁺⁺ ≈ 30:1) schliessen wir auf kurze Lebens-

dauer des doppelt geladenen Kations. Bei Massenzahlen oberhalb m/e 306 treten keine Fragmente auf. Die Aufnahme des Spektrums erfordert Tiegeltemperaturen über 500°C .

Das *UV.-Spektrum* (10^{-5}M in Dioxan) zeichnet sich durch ein Maximum mit grosser Extinktion bei 303 nm ($\epsilon = 152000$) aus. Bei 315 nm und 332 nm sind Inflexionen erkennbar. In Fig. 2 werden die UV.-Spektren von [2.2.2.2.2.2]Metacyclo-

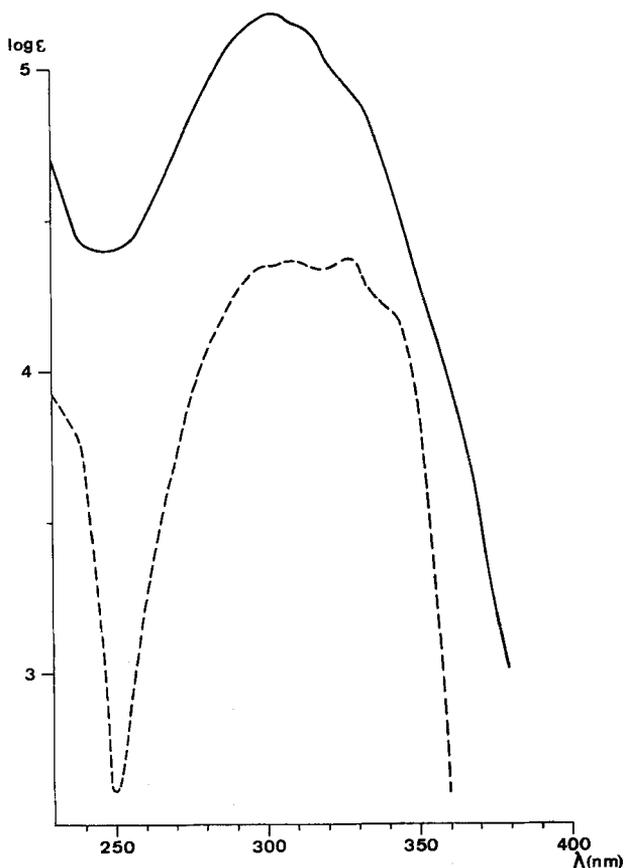


Fig. 2. UV.-Spektren von [2.2.2.2.2.2]Metacyclophan-all-trans-hexaen (—) und *trans*-Stilben (-----) in Dioxan

phan-all-trans-hexaen und *trans*-Stilben ($5 \cdot 10^{-5}\text{M}$ in Dioxan) verglichen. *trans*-Stilben bildet zwei Maxima ($\lambda_{\text{max}1}$ 310 nm, $\epsilon = 23200$; $\lambda_{\text{max}2}$ 328 nm, $\epsilon = 23300$), eine Inflexion bei 342 nm und eine wenig ausgeprägte Inflexion bei 300 nm (die entsprechende Schulter fehlt beim Hexaen). Der Extinktionskoeffizient des all-trans-Hexaens V ist somit von der Grössenordnung, die bei sechsmaligem Auftreten des Strukturelementes *trans*-Stilben in der Molekel zu erwarten war. Ein kleineres ϵ wäre nur bei Anwesenheit von *cis*-Doppelbindungen oder bei eingeschränkter Drehbarkeit der *trans*-Doppelbindungen zu fordern; so absorbiert etwa Tribenzocyclo-dodecahexaen [7], dessen drei *trans*-Doppelbindungen aus sterischen Gründen senkrecht zur

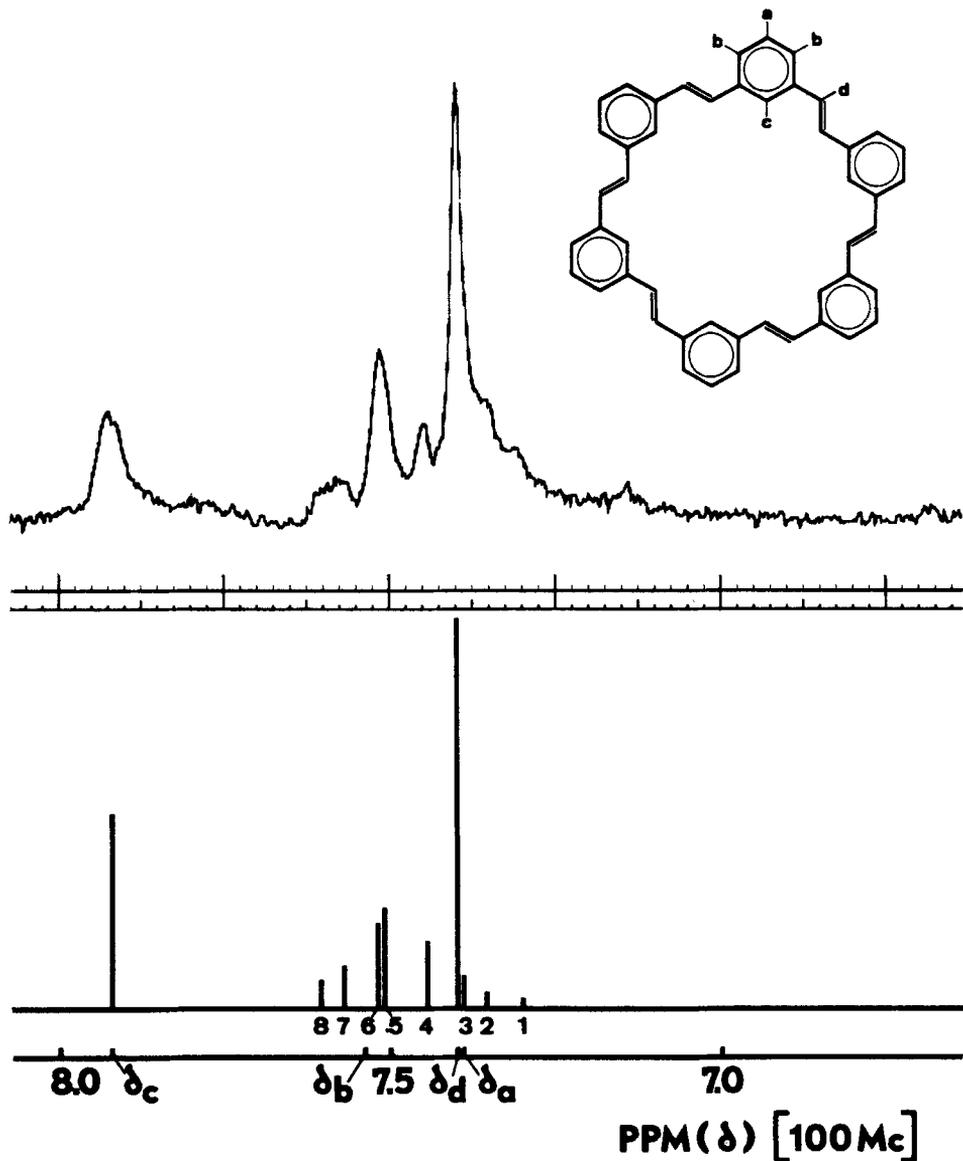


Fig. 3. Experimentelles (oben) und berechnetes (unten) NMR.-Spektrum von [2.2.2.2.2]Metacyclophan-all-trans-hexaen (V)

Ringebene fixiert sind, bei kürzeren Wellen und mit geringerer Extinktion (λ_{max} 267 nm, $\epsilon = 36800$). Schon das UV.-Spektrum gestattet daher, das Vorliegen eines *all-cis*-Isomeren VI mit einiger Sicherheit auszuschliessen.

Bis auf weiteres ungeklärt bleibt die Verschiebung des Absorptionsmaximums und der Inflexionen unseres ungesättigten Ringsystems um ca. 10 nm nach kürzeren Wellen gegenüber der Vergleichssubstanz *trans*-Stilben; Untersuchungen über den

Einfluss des Ringschlusses auf die Bandenlage bei solchen Verbindungen scheinen noch nicht durchgeführt worden zu sein.

Das IR.-Spektrum (fest in KBr) ist mit der Struktur eines *all-trans*-Hexaens vereinbar; dem Strukturelement der *trans*-Doppelbindung haben wir versuchsweise folgende Banden zugeordnet (*s* = stark, *m* = mittel, *w* = schwach): 3020 cm^{-1} (*w*), C–H-Valenzschwingung; 1307 cm^{-1} (*w*), C–H-«in-plane»-Deformationsschwingung; 949 cm^{-1} (*s*), C–H-«out-of-plane»-Deformationsschwingung. Wohl aus Symmetriegründen fehlt die C=C-Valenzschwingung bei 1625 cm^{-1} . Die Anwesenheit von *cis*-Doppelbindungen müsste sich durch eine starke Bande bei ca. 775 cm^{-1} (C–H-«out-of-plane»-Deformationsschwingung) bemerkbar machen. Sie fehlt ebenfalls. Die übrigen Banden ordnen wir dem 1,3-disubstituierten Benzolring zu: 1590 cm^{-1} (*m*), C–C-«skeletal in-plane vibration»; 876 cm^{-1} (*m*), C–H-«out-of-plane»-Deformationsschwingung (alleinstehendes H); 790 cm^{-1} (*s*), C–H-«out-of-plane»-Deformationsschwingung (drei benachbarte H); 686 cm^{-1} (*s*), C–C-«out-of-plane»-Spreizschwingung. Auch das IR.-Spektrum spricht demnach gegen das Vorliegen eines *cis*-Isomeren VI.

Das NMR.-Spektrum (in AsCl_3 ; 100 MHz, Tetramethylsilan als interne Referenzsubstanz) ist sehr einfach; es zeigt zwei relativ breite Signale für die aromatischen Protonen ($\delta_a = \delta_b = 7,45$ ppm, $\delta_c = 7,80$ ppm) im Intensitätsverhältnis 3:1, und ein scharfes Signal bei $\delta_d = 7,22$ ppm für die Vinylprotonen, ebenfalls von der geforderten Intensität. Das Fehlen aliphatischer Protonen geht aus diesem Spektrum eindeutig hervor.

Ein besser aufgelöstes Spektrum konnte in Hexadeuterodimethylsulfoxid (ca. 10^{-3} M Lösung) mit Hilfe des «CAT»¹⁾ nach 222 Durchgängen registriert werden (100 MHz, Tetramethylsilan als interne Referenzsubstanz; vgl. Fig. 3). Wir deuten es als AB_2C -Spektrum, überlagert von einem Singlett für die Vinylprotonen. In der unteren Hälfte von Fig. 3 sind die Banden 1–8 eines auf Grund der Angaben $\delta_a = 7,39$, $\delta_b = 7,54$ ppm und $J_{ab} = 7,7$ Hz berechneten AB_2C -Spektrums ersichtlich. Die Signale für die *c*- und die Vinyl(*d*)-Protonen wurden mit den entsprechenden Intensitäten als Singlette ebenfalls in das theoretische Spektrum aufgenommen ($\delta_c = 7,92$, $\delta_d = 7,40$ ppm). Die vernachlässigte Kopplung *m*-ständiger Protonen ($J_{bc} \approx 1-2$ Hz) lässt sich aus dem experimentellen Spektrum nicht genau bestimmen, gibt jedoch Anlass zu einer deutlich sichtbaren Verbreiterung der Signale für die *b*- und *c*-Protonen. Die Integration ist im Einklang mit unserer Deutung: $(H_a + H_d):H_b:H_c = 3:2:1$.

Die Lage der chemischen Verschiebungen – *c*-Protonen bei tiefstem, *a*-Protonen bei höchstem Feld – entspricht Verhältnissen, die auch im Spektrum des Hexa-*m*-phenylens von STAAB & BINNIG [8] gefunden wurden. Naturgemäss sind die *c*-Protonen in unserem Fall weniger stark «entschirmt», da der induktive Einfluss benachbarter Benzolringe auf die inneren Protonen mit zunehmendem Ringradius abnimmt. Dass eine Entschirmung dennoch deutlich nachweisbar ist, erhärtet unsere Vorstellung vom annähernd ebenen Bau dieser Molekel. Die Benzolringe scheinen jedenfalls nicht so stark aus der Ringebene herausgedreht zu sein wie im [2.2.2.2.2]Metacyclophan, wo die *c*-Protonen bei höchstem Feld absorbieren [1].

¹⁾ "1024-channel computer of average transients". Wir danken Herrn J. MÄRKI und den Forschungslaboratorien der VARIAN AG, Zürich, für die Aufnahme dieses Spektrums.

Momentan untersuchen wir, ob sich unser *all-trans*-Hexaen V photochemisch durch Cyclodehydrierung über sein *all-cis*-Isomeres VI in [12]Coronaphen (III) überführen lässt. Parallel zu diesen Untersuchungen wird versucht, III über stereospezifische *cis*-Hydrierung des entsprechenden Hexains zu erhalten.

Herrn Prof. R. SIGNER (Universität Bern) sowie den Herren PD Dr. R. F. ZÜRCHER (NMR.), Dr. F. STUBER (NMR.) und Dr. H. HÜRZELER (Massenspektren) in den physikalischen Laboratorien der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel, danken wir für ihr stetes Interesse an dieser Arbeit, und der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT in Basel für die grosszügige Unterstützung.

Experimentelles. – *Allgemeine Bemerkungen.* Die *Smp.* wurden auf einem KOFLER-Block bestimmt und sind unkorrigiert. Zur Aufnahme des *NMR.-Spektrums* in $AsCl_3$ diente ein VARIAN HA-100-Gerät, zur Aufnahme der *Massenspektren* ein ATLAS-Massenspektrometer CH 4 mit Ofeniononenquelle und SEV-Ionenauffänger. Die *Elementaranalysen* verdanken wir den mikroanalytischen Laboratorien (Leitung Dr. W. PADOWETZ) der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel.

Dehydrierungsversuch von [2.2.2.2.2]Metacyclophan (I)² mit Rh/Al_2O_3 . 62 mg I, *Smp.* 128–129°, 70 mg 5-proz. Rh auf Alox (FLUKA *puriss.*) und 1,4 ml Benzol (FLUKA *puriss.*) werden unter 99,99-proz. N_2 in eine Glasampulle von 3,5 ml Inhalt eingeschmolzen. Ein Schüttelautoklav (50 ml) wurde mit Benzol und dieser (in Glaswatte verpackten) Ampulle beschickt und 13 Std.

Chromatographie des Dehydrierungs-Rohproduktes

Säule von 1,6 cm Durchmesser mit 30 g Kieselgel (MERCCK, 0,05–0,2 mm), Füllhöhe 32 cm; Substanz: 54 mg Rohprodukt des Dehydrierungsversuchs, gelöst in 8 ml Hexan/Benzol (1:1) auf Säule aufgetragen; Eluiermittel: Hexan/Benzol (1:1)

Fraktion Nr.	ml	mg	Aussehen
1	68	–	
2	10	3,1	gelbl. Öl
3	10	8,5	gelblich, fest
4	10	13,4	gelblich, fest
5	11	21,0	weiss, krist.
6	10	8,2	weiss, krist.
7	20	0,8	weiss, krist.

} (hauptsächlich Ausgangsmaterial)

Chromatographie der Fraktion 4

Säule und Eluiermittel wie oben; Substanz: 13,4 mg der Fraktion 4, gelöst in 5 ml Hexan aufgetragen

Fraktion Nr.	ml	mg	Aussehen
4.1	64	–	
4.2	11,6	0,8	gelb, fest
4.3	6	4,8	farbl. Öl, wird fest beim Stehen
4.4	4	2,9	farbl. Öl, wird fest beim Stehen
4.5	4,5	1,8	farbl. Öl
4.6	4,1	1,6	farbl. Öl
4.7	15,5	2,2	weiss, krist. (hauptsächlich Ausgangsmaterial)
4.8	25	–	

²) Darstellung vgl. [1].

unter Schütteln auf 300°C gehalten (Druck erreicht ca. 50 Atm.). Die resultierende, schwach grünliche Lösung fluoresziert blau bei 350 nm. Der Katalysator wird abfiltriert und mit Benzol ausgewaschen; das Filtrat wird im Rotationsverdampfer abgedampft und getrocknet: 58 mg grünlich-weiße, teilweise kristalline Masse. Massenspektrum: Molekel-Ionen bei m/e 626, 624 (Ausgangsmaterial), 622 und 612.

Fraktion 4.3 aus 4 ml Pentan umkristallisiert: ca. 3 mg farblose Blättchen vom Smp. 90–92°. Keine Smp.-Depression mit offenkettigem *Metaxylylen II* vom Smp. 92–93°, das früher auf anderem Wege isoliert wurde [1]. Das Massenspektrum ist ebenfalls identisch mit dem bereits diskutierten [1] Spektrum von II (Molekelionen-Pik bei m/e 626).

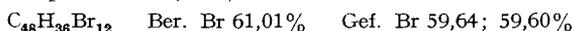
Dodecabrom-[2.2.2.2.2]metacyclophan (IV). – 1. Umsetzung von I mit äquivalenter Menge *N*-Bromsuccinimid: 50 mg I, Smp. 128–129°, 180 mg *N*-Bromsuccinimid (FLUKA purum) und 4 mg Dibenzoylperoxid (FLUKA puriss.) werden in 25 ml CCl_4 (dest. über P_2O_5) unter Rückfluss gekocht. Bromierte Verbindung und Succinimid beginnen dabei nach ca. $\frac{1}{2}$ Std. als weisser Niederschlag auszufallen. Nach 24 Std. wird CCl_4 im Rotationsverdampfer entfernt und der feste, gelblich-weiße Rückstand in 30 ml Methylenchlorid gelöst.

Chromatographie

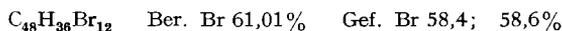
Säule von 3 cm Durchmesser mit 100 g Kieselgel (MERCK, 0,05–0,2 mm), Füllhöhe 28 cm; Substanz: ca. 230 mg Rohprodukt (s. o.), gelöst in 30 ml Methylenchlorid aufgetragen; Eluiermittel: Methylenchlorid

Fraktion Nr.	ml	mg	Aussehen
1	120	–	
2	170	112	weiss, fest
3	250	6	farbloses Öl

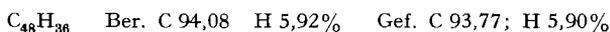
Fraktion 2 in 30 ml Methylenchlorid gelöst, Lösung unter Erwärmen langsam mit 30 ml Methanol verdünnt (kräftige Trübung). Nach einigen Std. wird abfiltriert, mit Methanol gewaschen und 14 Std. im Hochvakuum bei 75° getrocknet: 75 mg (60%) IV in farblosen mikroskopischen Prismen vom Smp. 230–233° (Zers.).



2. Umsetzung von I mit einem Überschuss an *N*-Bromsuccinimid: 97,5 mg I, Smp. 128–129°, 432 mg (30% Überschuss) *N*-Bromsuccinimid (FLUKA purum, umkristallisiert aus Wasser) und eine Spur Dibenzoylperoxid (FLUKA puriss.) werden in 10 ml CCl_4 (dest. über P_2O_5) unter Rückfluss gekocht. Bromierte Verbindung und Succinimid beginnen bereits nach 4 Min. unter Bräunlichfärbung der Lösung auszufallen. Nach $2\frac{1}{2}$ Std. werden 5 ml CCl_4 im Rotationsverdampfer entfernt, das verbleibende Gemisch wird mit 10 ml Methanol verdünnt, nochmals kurz erhitzt, filtriert, der gelblich-weiße Festkörper auf dem Filter mit drei 2-ml-Portionen heissem Wasser gewaschen und im Vakuum bei 100° getrocknet: 206 mg schwach gelbliches Pulver. Man nimmt mit 15 ml Methylenchlorid auf und verdünnt in der Hitze langsam mit 35 ml Methanol. Nach einigen Std. wird abfiltriert, mit Methanol gewaschen und 10 Std. im Hochvakuum bei 75° getrocknet: 156 mg (64%) IV in farblosen, mikroskopischen Prismen vom Smp. 230–233° (Zers.).



[2.2.2.2.2] *Metacyclophan*-all-trans-hexaen (V). 125 mg Dodecabrom-[2.2.2.2.2] *metacyclophan* (IV) vom Smp. 230–233° (Br 58,6%) werden mit 1,4 g Zinkstaub in 8 ml Dimethylformamid 5 Min. gekocht. Dann filtriert man vom Zink ab und lässt das Filtrat stehen: es kristallisieren 24,5 mg schwach gelbe Nadeln. Umkristallisation aus 7 ml Dimethylsulfoxid liefert 17 mg (35%) schwach gelbe Nadeln von analysenreinem V, Smp. > 500°, langsame Zers. ab 320°. Mol.-Gew. 612,82 (massenspektrometrisch). UV-, NMR- und IR-Spektren vgl. theoretischer Teil. Zur Analyse 40 Std. bei 200°/0,005 Torr getrocknet.



SUMMARY

Starting from [2.2.2.2.2]metacyclophane the synthesis of [2.2.2.2.2.2]metacyclophane-*all-trans*-hexaene *via* dodecabromo-[2.2.2.2.2.2]metacyclophane is described. The structure of the new ring system was confirmed by UV-, IR-, NMR-, and mass spectra analyses.

Institut für Organische Chemie
der Universität Bern
Forschungslaboratorien der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT
Basel, Farbstoffabteilung

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] K. BURRI & W. JENNY, *Helv.* 50, 1978 (1967).
- [2] R. PETER & W. JENNY, *Helv.* 49, 2123 (1966).
- [3] M. S. NEWMAN & D. LEDNICER, *J. Amer. chem. Soc.* 78, 4765 (1956).
- [4] L. RUZICKA & H. HOESLI, *Helv.* 17, 470 (1934); NG. PH. BUU-HOÏ, NG. HOÁN & P. JACQUIGNON, *J. chem. Soc.* 1957, 1381.
- [5] F. D. GREENE, W. A. REMERS & J. W. WILSON, *J. Amer. chem. Soc.* 79, 1416 (1957).
- [6] J. DALE, *J. chem. Soc.* 1963, 95.
- [7] H. A. STAAB, F. GRAF & B. JUNGE, *Tetrahedron Letters* 1966, 743.
- [8] H. A. STAAB & F. BINNIG, *Chem. Ber.* 100, 293 (1967).

267. Photoreactions of Aromatic Molecules¹⁾

by E. Havinga, R. O. de Jongh and M. E. Kronenberg

(28 VI 67)

Chemistry to-day is in a state of rapid evolution. In this evolution photochemistry plays a stimulating role. If we survey the field of photochemistry of aromatic molecules we feel, if not in a brave, then certainly in a new world. To begin with, let us just mention the spectacular transformation and addition reactions that the benzene ring system itself has been found to undergo upon illumination with ultraviolet light. The aromatic nucleus, known for its rigidity in the ground-state, becomes an extremely flexible and extrovert acrobat when being doped with a light quantum! It is clear that a very interesting new field has been opened by the light-induced rearrangements discovered by VAN TAMELEN [1], KAPLAN [2], BURGSTÄHLER [3], BRYCE-SMITH [4], FARENHORST [5], and others.

As a result of our investigations at Leiden, attention is concentrated in this review on a second type of aromatic photoreactions, *i. e.* the photosubstitutions. In this field, which we had the good luck to hit upon some 12 years ago [6], one again feels somewhat like Alice in Wonderland when comparing the phenomena with the familiar thermal reactions. Exchanges of substituents considered as very difficult or non-occurring in benzene chemistry, proceed smoothly upon irradiation under appropriate, mostly mild conditions. Thus, *p*-nitroaniline is obtained by just the opposite way to

¹⁾ Contents of a lecture given at: the Symposium on Organic Photochemistry, organized by the Swiss Chemical Society, Fribourg, 25. 2. 1967. Published by special permission of the Editorial Board.