

256. Photochemisches Verhalten von 1- und 2-alkylierten 1,2-Dihydronaphthalinen¹⁾

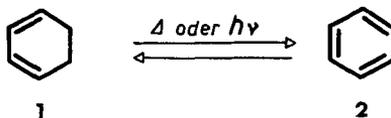
von H. Heimgartner [3], L. Ulrich, H. -J. Hansen und H. Schmid

Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

(27. VIII. 71)

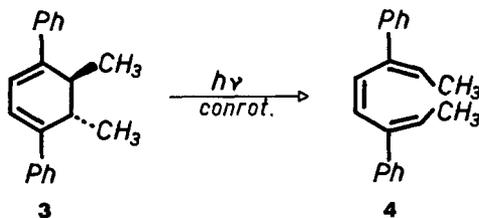
Summary. Irradiation of 1-alkyl-substituted 1,2-dihydronaphthalenes (**10**, **11**, **12**) with a low-pressure mercury lamp yields by ring opening ω -vinyl-*o*-quinodimethanes, which undergo [1, 7] H-shifts to give 1,2-divinyl-benzenes (**8**, **18**, **23**; cf. schemes 2, 3 and 4). In a further photoreaction of the divinylbenzenes, benzobicyclo[3.1.0]hex-2-enes (**17**, **19**, **22**) are formed. 2-Alkyl-substituted 1,2-dihydronaphthalenes (**13**, **14**, **15**, **16**) are transformed by irradiation into ω -vinyl-*o*-quinodimethanes, which show [1, 7] H-shifts to yield in this case 2-(buta-1', 3'-dienyl)-toluences (**9**, **25**, **26**, **27**; cf. schemes 6 and 7). The irradiation of 1-methyl- (**10**) and 1-ethyl-1,2-dihydronaphthalene (**11**) with a high-pressure mercury lamp produces, besides the products of irradiation using the low-pressure lamp, 2-ethyl-allenylbenzene (**24**), and (from **11**) 4-*exo*-ethyl-benzobicyclo[3.1.0]hex-2-ene (*exo*-**20**) and 2-propyl-allenylbenzene (**21**), respectively (cf. scheme 5). Obviously, these products arise from a photoreaction of the primarily formed ω -vinyl-*o*-quinodimethanes **a**.

1. Einleitung. – Die reversible Isomerisierung von Cyclohexa-1,3-dienen (**1**) in Hexa-1,3,5-triene (**2**) lässt sich sowohl thermisch als auch photochemisch bewirken. Die photochemischen Ringöffnungen sind an einer Vielzahl von Substraten unter-



sucht worden (vgl. [4]). Bekanntestes Beispiel ist sicher die lichtinduzierte Umwandlung von Ergosterin in Präcalciferol, die über den ersten Singulettzustand verlaufen soll [4e].

Photochemisch erfolgt die Ringöffnung der Cyclohexa-1,3-diene conrotatorisch [4] [5]. Interessanterweise bildet sich photochemisch z. B. aus *trans*-5,6-Dimethyl-1,4-diphenyl-cyclohexa-1,3-dien (**3**) nur *cis,cis,cis*-3,6-Diphenyl-octa-2,4,6-trien (**4**) und nicht das ebenfalls Orbitalsymmetrie-erlaubte *trans,cis,trans*-Produkt [4].

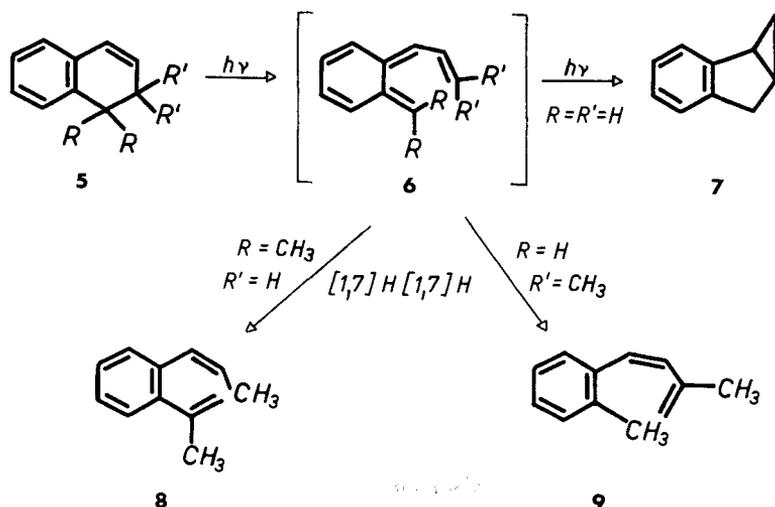


¹⁾ 16. Mitteilung über Photoreaktionen; 14. Mitteilung, s. [1]; 15. Mitteilung, s. [2].

Nach Untersuchungen von *Baldwin & Krueger* [4m] am α -Phellandren soll sich ein im Reaktanden pseudoaxial stehender Substituent bei der photochemischen conrotatorischen Ringöffnung stets ringeinwärts, d. h. zur *cis*-Lage im Produkt, bewegen. Häufig werden bei *cis*-ständigen Alkylsubstituenten im Produkt thermisch sehr leicht verlaufende [1,7a]-Wasserstoffverschiebungen als Folgereaktionen beobachtet [4c] [4e] [4l].

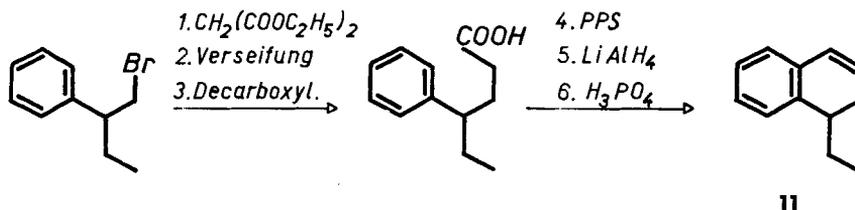
Im Rahmen unserer Untersuchungen über aromatische sigmatropische H-Verschiebungen (vgl. [2] [6]) untersuchten wir das photochemische Verhalten von 1- und 2-alkylierten 1,2-Dihydronaphthalinen, die als 1,2-Benzocyclohexa-1,3-diene betrachtet werden können. Nach Versuchen von *Cookson, de Costa & Hudec* [7] wird 1,2-Dihydronaphthalin (**5**; R = R' = H) photochemisch über das *o*-Chinodimethan **6** in Benzobicyclo[3.1.0]hex-2-en (**7**) umgewandelt. In einer neueren Arbeit hat *Salisbury* [8] gezeigt, dass die Bildung von **7** von der eingestrahlten Wellenlänge abhängig ist. Nur Licht der Wellenlänge 400 nm vermag die Bildung von **7** zu induzieren. Bei Bestrahlung von **5** (R = R' = H) in Hexanlösung mit Licht der Wellenlänge 280 nm werden nur 1,4-Dihydronaphthalin, Naphtalin und *cis*- und *trans*-Phenylbutadien neben viel polymerem Material gebildet. Nach Beobachtungen von *Kleinhuys, Wijting & Havinga* [9] tritt bei der Bestrahlung von **5** (R = R' = H) in ätherischer Lösung mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe neben **7** und Naphtalin auch noch Tetralin auf.

Bei Anwesenheit von *cis*-Alkylsubstituenten im Zwischenprodukt **6** sollten [1,7]-H-Verschiebungen, die zu alkylierten 1,2-Divinylbenzolen vom Typ **8** bzw. 2-(Buta-1,3-dienyl)-toluolen vom Typ **9** führen, nach der photochemischen Ringöffnung der 1,2-Dihydronaphthaline **5** in den Vordergrund treten [2] [9].



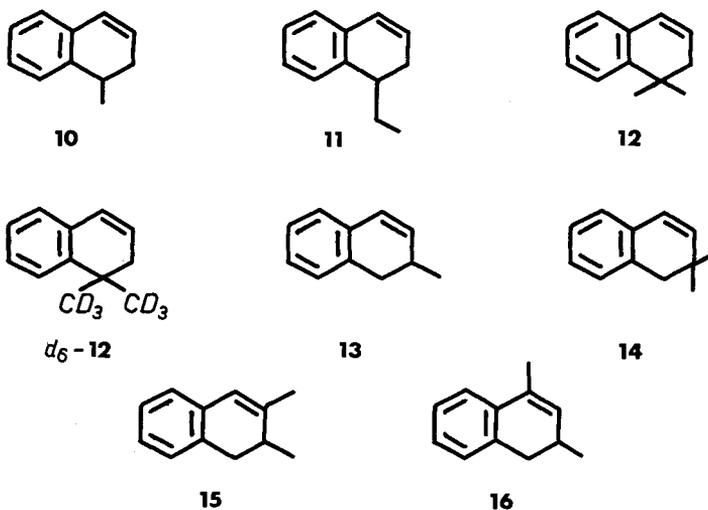
2. Herstellung der 1,2-Dihydronaphthaline. – Für die photochemischen Versuche wurden die in Formelschema 1 aufgeführten 1,2-Dihydronaphthaline hergestellt. **10**, **11**, **13**, **15** und **16** wurden nach Standardmethoden über eine Malonesterkondensation mit den entsprechenden Phenylalkylbromiden gemäss dem für die Synthese

von **11** wiedergegebenen Reaktionsschema gewonnen. Die analoge Herstellung von **15** und **16** ist in der Literatur beschrieben (vgl. [10] bzw. [11]).



PPS = Polyphosphorsäure

Formelschema 1



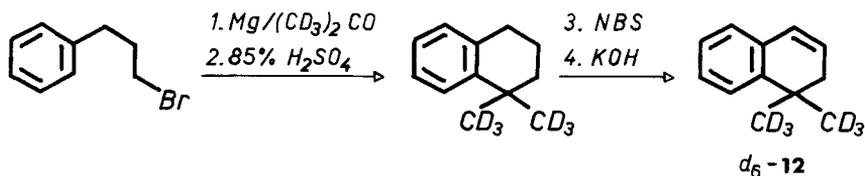
Die Alkylierungen des Malonsäure-diäthylesters waren in allen Fällen von Bromwasserstoffeliminierungen begleitet, so dass die Ausbeuten an alkylierten Malonsäure-diäthylestern in der Regel 50% nicht überstiegen. Die Herstellung von **15** gelang nur über die Methylierung des nach dem ersten Schritt erhaltenen β -Phenylisopropylmalonsäure-diäthylesters (vgl. [10]). Versuche, Methylmalonsäure-diäthylester direkt mit β -Phenylisopropylbromid zu alkylieren, führten ausschliesslich zur Bromwasserstoffabspaltung aus dem Bromid.

Bei der Wasserabspaltung aus den entsprechenden 1-Tetralolen mit 85-proz. Phosphorsäure bei 110° traten stets auch die entsprechenden Naphtaline in Mengen bis zu 10% auf²⁾. Die Naphtaline liessen sich leicht durch Chromatographie der Reaktionsprodukte an Kieselgel, das mit 10% Pikrinsäure beladen war, mittels Elution mit Pentan entfernen.

²⁾ Andere Wasserabspaltungsmethoden, z. B. Phosphoroxychlorid/Pyridin, lieferten grössere Mengen der Naphtaline. **13** und **15** wurden aus den entsprechenden 1-Tetralolen durch Erhitzen mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid/Pyridin im Bombenrohr auf 140° gewonnen.

Bei der Herstellung des 2,4-Dimethyl-1,2-dihydronaphthalins (**16**) wurde neben 1,3-Dimethylnaphthalin auch noch das Auftreten der hydrierten Verbindungen, nämlich *trans*- und *cis*-1,3-Dimethyltetralin beobachtet. Die Dimethyltetraline liessen sich durch präparative Gas-Chromatographie abtrennen.

1,1-Dimethyl- und 2,2-Dimethyl-1,2-dihydronaphthalin (**12** und **14**) wurden nach Literaturangaben (vgl. [12] bzw. [13]) bereitet. Die Synthese von d_6 -**12** ist nachstehend skizziert. Der massenspektrometrisch bestimmte Deuteriumgehalt in d_6 -**12** be-



NBS = N-Bromsuccinimid

Tabelle 1. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten in den NMR.-Spektren von 1,2-Dihydronaphthalinen in Tetrachlorkohlenstoff^{a)}

Verbindung	H an C-1	H an C-2	H an C-3	H an C-4	Alkylsubstituenten
 10	2,87; Sextett $J_{1, \text{CH}_3} = J_{1,2}$ $=7,0$	2,66–1,90; <i>M</i>	5,84; $D \times T$ $J_{3,4} = 9,5$ $J_{2,3} = 4,5$	6,36; $D \times T$ $J_{2,4} \approx 1,5$	1,21; <i>D</i> , CH_3 an C-1
 12	–	2,18; $D \times D$ $J_{2,3} = 4,5$ $J_{2,4} = 1,5$	5,83; $D \times D$ $J_{3,4} = 9,5$	6,37; $D \times T$	1,24; <i>S</i> , 2 CH_3 an C-1
 d_6 - 12	–	2,18; $D \times D$ $J_{2,3} = 4,5$ $J_{2,4} = 1,5$	5,83; $D \times D$ $J_{3,4} = 9,5$	6,37; $D \times T$	1,26; br. <i>S</i> , Rest-signal für CH_3 an C-1; 2,7% H
 11	2,00–2,80; <i>M</i>	2,00–2,80; <i>M</i>	5,70–5,94; <i>M</i>	6,34; <i>D</i> mit Feinstr. $J_{3,4} = 9,5$	1,55; <i>M</i> , 2 H an C-1'; 0,87; <i>T</i> , CH_3 an C-1'; $J_{1',2'} = 6,5$
 13	2,10–3,05; <i>M</i>	2,10–3,05; <i>M</i>	5,77; $D \times D$ $J_{3,4} = 10,0$ $J_{2,3} = 3,0$	6,32; $D \times D$ $J_{2,4} = 1,5$	1,09; <i>D</i> , CH_3 an C-2; $J_{\text{CH}_3,2} = 6,0$
 14	2,61; <i>S</i>	–	5,63; <i>D</i> , $J_{3,4} = 10,0$	6,23; <i>D</i>	1,01; <i>S</i> , 2 CH_3 an C-2
 15	2,49 und 2,98; 2 $D \times D$, $J_{\text{gem}} = 15$, $J_{1,2} = 5$ bzw. 7,0	2,08–2,38; <i>M</i>	–	6,07; <i>Q</i> $J_{4, \text{CH}_3} \approx 1$	1,88; <i>D</i> , CH_3 an C-3; 0,97; <i>D</i> , CH_3 an C-2; $J_{\text{CH}_3,2} = 7,0$
 16	2,25–2,90; <i>M</i>	2,25–2,90; <i>M</i>	5,57; <i>S</i> mit Feinstr.	–	1,99; <i>D</i> , CH_3 an C-4 $J_{\text{CH}_3,3} = 1,5$ 1,04; <i>D</i> , CH_3 an C-2 $J_{\text{CH}_3,2} = 7,0$

^{a)} Angaben in ppm bezogen auf Tetramethylsilan als internem Standard; Kopplungen in Hz; Spektren bei 100 MHz. Die aromatischen Protonen erscheinen bei allen Verbindungen als *M* bei 6,6–7,3 ppm. *S*=Singulett, *D*=Dublett, *T*=Triplett, *Q*=Quartett und *M*=Multiplett.

trug 5,95 D/Molekel ($d_6 = 95\%$, $d_5 = 5\%$), der NMR.-spektroskopisch bestimmte 5,84 D/Molekel.

Die für die photochemischen Versuche eingesetzten 1,2-Dihydronaphthaline waren gas-chromatographisch einheitlich. Die ihren NMR.-Spektren entnommenen chemischen Verschiebungen und Kopplungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt (vgl. hierzu [14]). Die charakteristischen Banden ihrer IR.-Spektren (vgl. Tab. 2) stimmen mit den Spektren vergleichbarer 1,2-Dihydronaphthaline gut überein [15].

Tabelle 2. IR.-Banden und UV.-Extremwerte der 1,2-Dihydronaphthaline

Verbindung	IR.-Spektrum (Film)			UV.-Spektrum (Hexan)	
	$\nu_{C=C, \text{konj.}}$	δ_{Aromat}		λ_{max} (log ϵ)	λ_{min} (log ϵ)
 10	1633, 1600	1487	—	293 S ^a) (2,60), 262 (3,98), 257 (3,99), 221,5 (4,24), 215 (4,37), 209,5 (4,34)	230,5 (3,33), 219,5 (4,19), 212 (4,33)
 11	1630, 1600	1485	—	294 S (2,57), 264 (3,98), 257,5 (4,00), 222 (4,27), 215 (4,41), 210 (4,37)	231 (3,33), 220 (4,23), 212 (4,40)
 12	1638, 1602	1485	1383, 1361	293 S (2,63), 262,5 (4,07), 257 (4,06), 222 (4,28), 215 (4,43), 209,5 (4,40)	230,5 (3,37), 220 (4,22), 212 (4,39)
 13	1601	1489	—	295 (2,72), 260 (3,97), 223,5 (4,17), 216,5 (4,35), 211, (4,33)	293 (2,70), 231 (3,30), 221,5 (4,14), 214 (4,32)
 14	—	1488	1375, 1360	294 (2,73), 262 (4,01), 257 (4,00), 221,5 (4,19), 215 (4,36), 210 (4,32)	292 (2,69), 230 (3,35), 219,5 (4,13), 212 (4,20)
 15	1652, 1603	1575, 1487	—	296 (2,82), 270 (4,08), 262 (4,09), 225 (4,14), 218,5 (4,29), 213 (4,32)	267 (4,07), 234,5 (3,46), 224 (4,13), 215,5 (4,27)
 16	1640, 1630, 1603	1488	—	293 (3,00), 265 S (3,91), 259 (3,94), 223 (4,21), 216,5 (4,32), 211 (4,27)	291 (2,98), 2,31 (3,28), 221 (4,13), 213,5 (4,24)

a) S = Schulter

Die in den UV.-Spektren (Hexan) von 1,2-Dihydronaphthalinen auftretende Überlagerung des Benzolchromophors durch die Absorptionsbanden der konjugierten Sechsring-Doppelbindung (vgl. [16]) führt in allen Fällen zu einem breiten Maximum bei 257–270 nm ($\log \epsilon \approx 4,0$), das teilweise als schwach aufgespaltene Doppelbande vorliegt (vgl. Tab. 2). Charakteristisch für die vermessenen 1,2-Dihydronaphthaline ist eine schwache Bande bei 293–295 nm ($\log \epsilon = 2,6\text{--}3,0$) [16] [17], die beim 1,2-Dihydronaphthalin selbst mit der kurzwelligsten Bande seines Fluoreszenzspektrums zusammenfällt [18] und somit dem (0–0)-Übergang zugeordnet werden kann.

3. Photochemisches Verhalten der 1,2-Dihydronaphthaline. – Die präparativen Photoreaktionen der 1,2-Dihydronaphthaline wurden in der Regel in $2,0\text{--}2,8 \times 10^{-2} \text{ M}$ Hexanlösung unter Durchleiten von Argon mit einer Quecksilber-Niederdrucklampe (TNN-15/32, Quarzlampengesellschaft m.b.H., Hanau) bei $20\text{--}25^\circ$ in Quarz-

gefässen durchgeführt. Die Verwendung der Niederdrucklampe ($\lambda_{\text{Emiss.}} = 253,7 \text{ nm}$) erlaubte eine selektive, nahezu optimale Einstrahlung in das Maximum der 1,2-Dihydronaphthaline bei 257–270 nm.

In einigen Fällen, bei denen die Niederdrucklampe eine schlechte Ausbeute an Photoprodukten ergab, wurden auch $2,5\text{--}2,8 \times 10^{-2} \text{ M}$ Hexan- und Äther-Lösungen der 1,2-Dihydronaphthaline mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe (TQ 150, *Quarzlampengesellschaft m.b.H.*, Hanau) in Quarzgefässen bestrahlt.

Analytische Bestrahlungen wurden in 10mal verdünnten Lösungen ausgeführt.

3.1. *1-Alkylierte-1,2-Dihydronaphthaline*. 1,1-Dimethyl-1,2-dihydronaphthalin (**12**) lieferte bei präparativer Bestrahlung in Hexanlösung mit der Niederdrucklampe nach 28 Min. (vgl. Tab. 3) bei 50% Umsetzung von **12** zur Hauptsache ein Photo-

Tabelle 3. *Bestrahlung von 1,1-Dimethyl-1,2-dihydronaphthalin (12) in Hexan bei 25° a) b)*

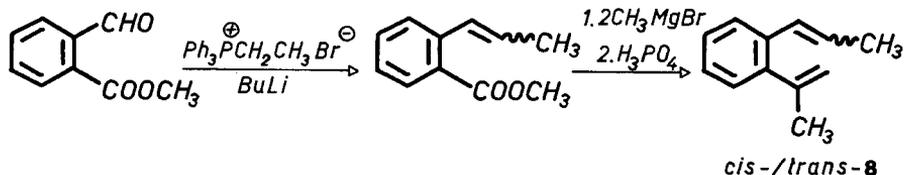
Bestrahlungszeit (Min.)	Umsetzung (%)	<i>exo</i> - 17 (%)	<i>cis</i> - 8 (%)	<i>endo</i> - 17 (%)	<i>trans</i> - 8 (%)
5	11	0,8	8,8	0,8	< 0,2
10	23	2,6	17,0	2,3	0,4
20	44	7,0	27,7	6,2	1,3
35	66	14,4	33,7	12,7	2,1
60	90	31,8	22,8	26,9	1,5
130	99	49,8	1,2	37,6	< 0,1

a) Bestrahlung in 1-cm-Quarzküvette, $c = 6,6 \times 10^{-3} \text{ M}$, Niederdrucklampe, Lampenabstand 5 cm.

b) Gas-chromatographische Auswertung, Standard Hexadecan.

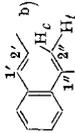
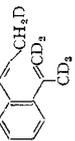
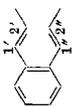
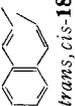
produkt, das durch Chromatographie an Kieselgel, welches mit 10% Silbernitrat beladen war, mittels Elution mit Pentan rein gewonnen wurde. Auf Grund des NMR.-Spektrums (vgl. Tab. 4) und des Vergleichs mit einer unabhängig synthetisierten Probe³⁾ handelt es sich um 1-*cis*-Propenyl-2-isopropenyl-benzol (*cis*-**8**) (vgl. auch [9]). Die Kopplung zwischen H an C-1' und H an C-2' beträgt 11 Hz, im Gegensatz zu 16 Hz in der *trans*-Verbindung³⁾. Neben *cis*-**8** traten noch drei weitere Photoprodukte in Mengen $\leq 7\%$ auf, von denen eines auf Grund seiner gas-chromatographischen Retentionszeit durch Vergleich mit einer authentischen Probe³⁾ als *trans*-**8** identifiziert werden konnte. Die Menge der beiden anderen Photoprodukte nahm bei längerer Bestrahlungszeit auf Kosten des gebildeten *cis*-**8** zu. Nach $1\frac{3}{4}$ -stdg. Bestrahlung von **12** (95% Umsetzung) bildeten sie die Hauptprodukte und konnten in 42% Gesamtausbeute isoliert werden. Ihr Verhältnis betrug etwa 6,5:5. Rein wurden sie

³⁾ 1-*cis*- und 1-*trans*-Propenyl-2-isopropenyl-benzol (*cis*- und *trans*-**8**) wurden wie folgt hergestellt:



Sie wurden durch präparative Gas-Chromatographie aufgetrennt (vgl. exp. Teil).

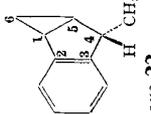
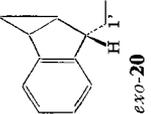
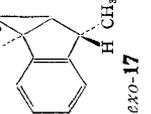
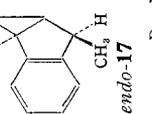
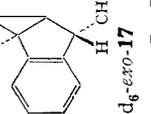
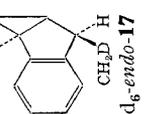
Tabelle 4. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten in den NMR.-Spektren von 1,2-Divinylbenzolen in Tetrachlorhohlstoff^{a)}

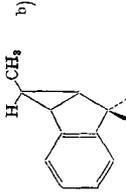
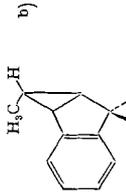
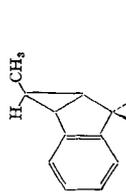
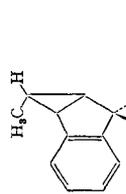
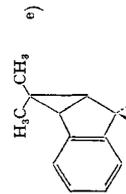
Verbindung	H an C-1'	H an C-1''	H an C-2'	H an C-2''	Alkylsubstituenten
 $trans\text{-}8$	6,50; $D \times Q$ $J_{1',2'} = 16,0$ $J_{1',CH_3} = 1,5$	—	6,03; $D \times Q$ $J_{2',CH_3} = 7,0$	5,15; M, H_t 4,84; M, H_c	1,99; Q, CH_3 an C-1'' $J_{2'',CH_3} = 1,5$ 1,86; $D \times D, CH_3$ an C-2'
 $cis\text{-}8$	6,41; $D \times Q$ $J_{1',2'} = 11,0$ $J_{1',CH_3} = 2,0$	—	5,67; $D \times Q$ $J_{2',CH_3} = 7,0$	5,09; M, H_t 4,84; M, H_c	2,00; Q, CH_3 an C-1'' $J_{2'',CH_3} = 1,5$ 1,77; $D \times D, CH_3$ an C-2'
 $d_6\text{-}cis\text{-}8$	6,42; $D \times T$ $J_{1',2'} = 11,0$ $J_{1',CH_2D} = 2,0$	—	5,67; $D \times T$ mit Feinstr. $J_{2',CH_2D} = 7,0$	—	1,77; $D \times D \times T$ CH_2D an C-2', $J_{gemH,D}$ $= J_{1',CH_2D} = 2,0$
 $trans\text{-}18$	6,59; $D \times Q$ $J_{1',2'} = J_{1'',2''} = 15,5$ $J_{1',CH_3} = J_{1'',CH_3} = 1,5$	—	5,94; $D \times Q$ $J_{2',CH_3} = J_{2'',CH_3} = 6,5$	—	1,88; $D \times D, CH_3$ an C-2' und C-2''
 $trans, cis\text{-}18$ [19]	6,48; $D \times Q$ $J_{1',2'} = 15,5$ $J_{1',CH_3} = 1,5$	6,46; $D \times Q$ $J_{1'',2''} = 10,5$ $J_{1'',CH_3} = 2,0$	5,99; $D \times Q$ $J_{2',CH_3} = 6,5$	5,76; $D \times Q$ $J_{2'',CH_3} = 6,5$	1,88; $D \times D, CH_3$ an C-2' 1,69; $D \times D,$ CH_3 an C-2''
 $cis, cis\text{-}18$ [19]	6,36; $D \times Q$ $J_{1',2'} = J_{1'',2''} = 11,5$ $J_{1',CH_3} = J_{1'',CH_3} = 2,0$	—	5,70; $D \times Q$ $J_{2',CH_3} = J_{2'',CH_3} = 7,0$	—	1,73; $D \times D, CH_3$ an C-2' und C-2''

a) Siehe Fussnote in Tabelle 1. Die aromatischen Protonen erscheinen bei $cis\text{-}8$, $d_6\text{-}cis\text{-}8$ und $cis, cis\text{-}18$ als S bei 7,1 ppm; bei den übrigen Verbindungen als M bei 7,45–6,95 ppm.

b) Werte dem Spektrum eines 1:1-Gemisches von $trans\text{-}$ und $cis\text{-}8$ entnommen.

Tabelle 5. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten in den NMR.-Spektren von alkyli-substituierten Benzobicyclo[3.1.0]hex-2-enen in Deuteriochloroform^{a)}

Verbindung	H an C-1	H an C-4	H an C-5	H an C-6	Alkylsubstituenten
 <i>exo-22</i>	2,36; <i>M</i>	3,10; \bar{Q} $J_{4, \text{CH}_3} = 7,0$ $J_{4,5} \approx 0$	1,59; <i>M</i>	1,04; <i>T</i> × <i>D</i> $H_{\text{exo}}, J_{1, \text{exo}} =$ $J_{5, \text{exo}} = 8,0; J_{\text{gem}} = 4,0$ 0,05; \bar{Q} , H_{endo} $J_{1, \text{endo}} = J_{5, \text{endo}} = 4,0$	1,24; <i>D</i> , $\text{CH}_3(\text{exo})$ an C-4
 <i>exo-20</i>	2,42; <i>M</i>	3,08; <i>T</i> mit Feinstr. $J_{4,1'} \approx 7; J_{4,5} \approx 0$	1,9-1,4; <i>M</i> von H an C-1' überdeckt	1,12; <i>T</i> × <i>D</i> $H_{\text{exo}}, J_{1, \text{exo}} =$ $J_{5, \text{exo}} = 8,0; J_{\text{gem}} = 4,0$ 0,08; \bar{Q} , H_{endo} $J_{1, \text{endo}} = J_{5, \text{endo}} = 4,0$	1,73; <i>M</i> , 2H an C-1' 1,02; <i>T</i> , CH_3 an C-1' $J_{\text{CH}_3, 1'} = 7,0$
 <i>exo-17</i>	—	3,04; \bar{Q} $J_{4, \text{CH}_3} = 7,0$ $J_{4,5} \approx 0$	1,43; <i>D</i> × <i>D</i> $J_{5, \text{exo}} = 8,0$ $J_{5, \text{endo}} = 4,0$	0,95; <i>D</i> × <i>D</i> , H_{exo} $J_{\text{gem}} = 4,0$ 0,21; <i>T</i> , H_{endo} $J_{\text{gem}} = J_{5, \text{endo}}$	1,57; <i>S</i> , CH_3 an C-1 1,25; <i>D</i> , CH_3 an C-4
 <i>endo-17</i>	—	3,61; \bar{Q}_i $J_{4, \text{CH}_3} = J_{4,5} = 7,0$	1,70; <i>M</i>	0,75; <i>D</i> × <i>D</i> $H_{\text{exo}}, J_{\text{gem}} = 4,0$ $J_{5, \text{exo}} = 8,0$ 0,24; <i>T</i> , H_{endo} $J_{\text{gem}} = J_{5, \text{endo}}$	1,56; <i>S</i> , CH_3 an C-1 1,31; <i>D</i> , CH_3 an C-4
 <i>dg-exo-17</i>	—	3,09; <i>T</i> $J_{4, \text{CH}_2\text{D}} = 7,0$ $J_{4,5} \approx 0$	1,46; breites <i>S</i>	—	1,29; <i>D</i> × <i>T</i> , CH_2D an C-4, $J_{\text{gemH}, \text{D}} \approx 2$
 <i>dg-endo-17</i>	—	3,62; \bar{Q} $J_{4, \text{CH}_2\text{D}} = J_{4,5} = 7,0$	1,68; breites <i>D</i>	—	1,32; <i>D</i> × <i>T</i> , CH_2D an C-4, $J_{\text{gemH}, \text{D}} \approx 2$

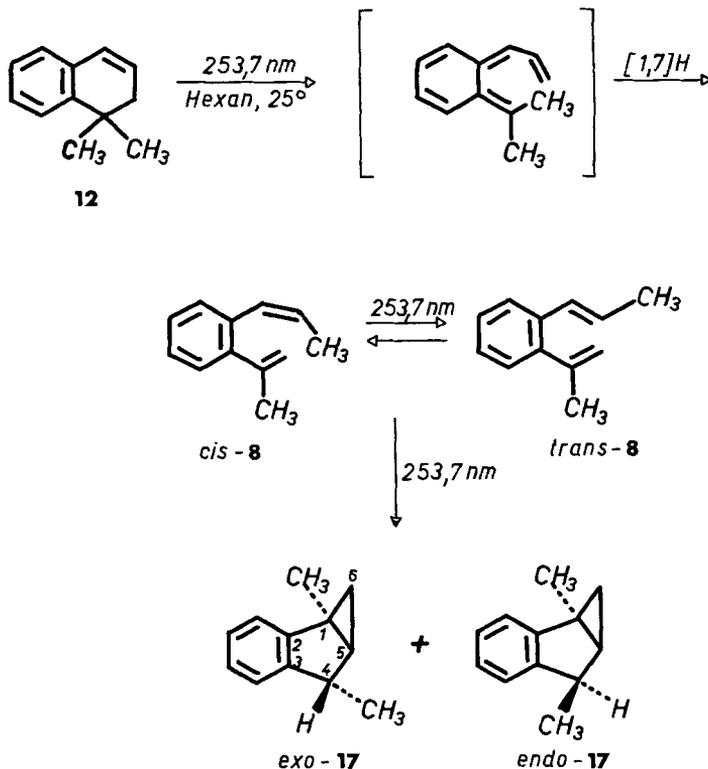
Verbindung	H an C-1	H an C-4	H an C-5	H an C-6	Alkylsubstituenten
 <p>146</p>	$2,21; D \times D \times D$ $J_{1,5} = 6,0$ $J_{1,endo} = 2,0$ $J_{1,arom.} \approx 2,0^c)$	$3,20; Q$ $J_4, CH_3 = 7,0$ $J_{4,5} \approx 0$	$1,5-1,1$ von Methylsignalen überdeckt	$0,48; M$	$1,31; D, CH_3$ an C-4 $1,20; D, CH_3$ an C-6 $J_{CH_3,endo} = 6,0$
 <p>4-<i>exo</i>, 6-<i>exo</i>-19</p>	$2,59; D \times D \times D$ $J_{1,exo} = 8,0$ $J_{1,5} = 6,5$ $J_{1,arom.} = 2,0^c)$	$3,02; Q$ $J_4, CH_3 = 7,0$ $J_{4,5} \approx 0$	$1,66; D \times D$ $J_{5,exo} = 8,0$	$1,5-1,1$ von Methylsignalen überdeckt	$1,35; D, CH_3$ an C-4 $0,65; D, CH_3$ an C-6 $J_{CH_3,exo} = 6,0$
 <p>4-<i>exo</i>, 6-<i>endo</i>-19</p>	$2,09; D \times D$ $J_{1,5} = 6,5$ $J_{1,endo} \approx 2$	$3,58; Qi$ $J_4, CH_3 = J_{4,5}$ $= 6,5$	$1,61; T \times D$ $J_{5,endo} = 3,0$	$0,48; M$	$1,35; D, CH_3$ an C-4 $1,13; D, CH_3$ an C-6 $J_{CH_3,endo} = 6,0$
 <p>4-<i>endo</i>, 6-<i>exo</i>-19</p>	$2,44; M$	$3,52; Qi$ $J_4, CH_3 = J_{4,5}$ ≈ 7	$d)$	$1,14; M$	$1,39; D, CH_3$ an C-4 $0,66; D, CH_3$ an C-6 $J_{CH_3,exo} = 6,0$
 <p>4-<i>endo</i>, 6-<i>endo</i>-19</p>	$2,15; D$ $J_{1,5} = 6,0$	$-$	$1,25; D$	$-$	$1,35; S, CH_3$ an C-4 (<i>endo</i>) $1,16$ und $1,12; 2, S,$ CH_3 an C-4 (<i>exo</i>) und CH_3 an C-6 (<i>exo</i>) und $0,66; S, CH_3$ an C-6 (<i>endo</i>)

- a) Interner Standard: Chloroform. Die aromatischen Protonen erscheinen in allen Verbindungen als M bei 6,9-7,2 ppm (CCl_4). Vgl. Fussnote a in Tabelle 1.
- b) Werte dem Spektrum eines 1:2-Gemisches von 4-*exo*, 6-*exo*- und 4-*exo*, 6-*endo*-19 entnommen.
- c) Kopplungspartner nicht bekannt. Wahrscheinlich findet eine Kopplung mit einem aromatischen Proton statt.
- d) Die Position von H an C-5 konnte nicht bestimmt werden, da 4-*endo*, 6-*endo*-19 noch etwa 75% 1-*trans*, 2-*cis*-Dipropenylbenzol (*trans*, *cis*-18) enthielt.
- e) Werte zu Vergleichszwecken der Arbeit [2] entnommen.

durch präparative Gas-Chromatographie gewonnen. Bei dem in grösserer Menge gebildeten Produkt handelt es sich um *exo*- und bei dem in kleinerer Menge gebildeten um *endo*-1,4-Dimethyl-benzobicyclo[3.1.0]hex-2-en (*exo*- und *endo*-**17**), wie aus den NMR.-Spektren⁴⁾ (vgl. Tab. 5) der Verbindungen folgt: In *endo*-**17** erscheint H an C-4 bei 3,61 ppm als Quintett mit $J = 7$ Hz, während in *exo*-**17** H an C-4 bei 3,04 ppm als Quartett mit $J = 7$ Hz vorliegt. In *endo*-**17** tritt auf Grund der starren, nahezu ekliptischen Anordnung der H-Atome an C-4 und C-5 eine Kopplung von etwa 7 Hz zwischen diesen Atomen auf; in *exo*-**17** ist diese Kopplung wegen der annähernd orthogonalen Stellung von H an C-4 und H an C-5 praktisch null, so dass nur noch die Kopplung zwischen H an C-4 und der Methylgruppe an C-4 zu erkennen ist.

exo- und *endo*-**17** wurden auch bei der Bestrahlung von *cis*-**8** bei 20–25° im gleichen Verhältnis wie bei der Bestrahlung von **12** gebildet. Daneben traten intermediär kleine Mengen ($\leq 5\%$) von *trans*-**8** auf. Bei der Bestrahlung von **12** in siedendem Hexan änderte sich das *exo*/*endo*-**17**-Verhältnis nicht, während bei einer Bestrahlung bei –40 bis –70° bei geringer Umsetzung das *exo*/*endo*-**17**-Verhältnis leicht zugunsten des *endo*-Produktes verschoben wurde⁵⁾. Die Bestrahlung von reinem *endo*- und *exo*-**17**

Formelschema 2



⁴⁾ Siehe Fussnote ^{a)} in Tabelle 1.

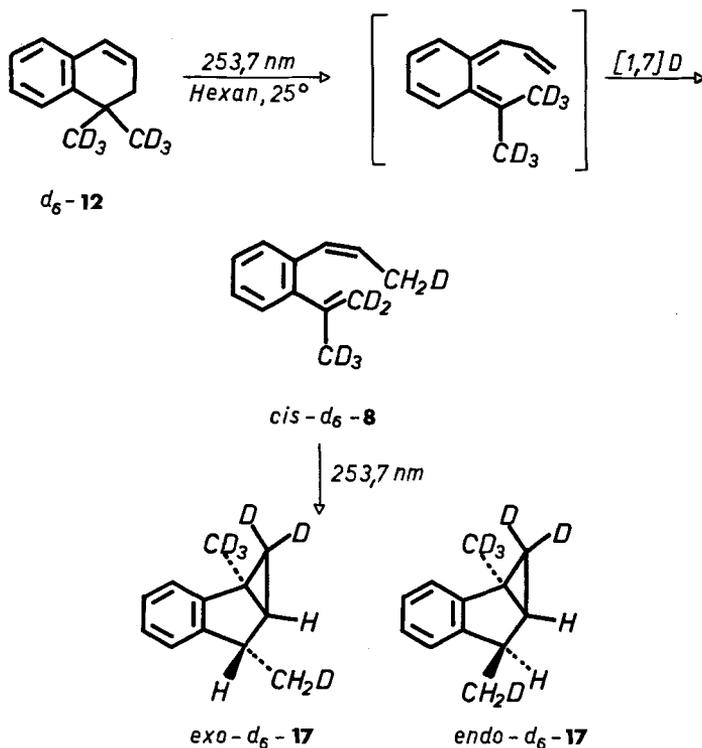
⁵⁾ Genaue Untersuchungen der Abhängigkeit des *exo*/*endo*-**17**-Verhältnisses von der Stereochemie der Reaktanden und der Reaktionstemperatur sind z. Zt. im Gange.

ergab weitere Photoprodukte, die aber nicht näher untersucht wurden (vgl. [2]). Eine Photo-Umwandlung von *exo*-**17** in *endo*-**17** und *vice versa* wurde nicht beobachtet.

Die Photoreaktionen von 1,1-Dimethyl-1,2-dihydronaphthalin (**12**) lassen sich durch das Formelschema 2 zusammenfassen (vgl. auch [9]).

Um abzuklären, ob die der Photoreaktion von **12** folgende Wasserstoffübertragung intramolekular erfolgt und nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion ist (vgl. auch Abschnitt 4 und [9]), wurde d_6 -**12** unter den gleichen Bedingungen wie **12** bestrahlt. d_6 -**12** lieferte die gleichen Photoprodukte wie **12**, wobei weder eine Differenz in der Geschwindigkeit der Photoreaktionen noch eine Änderung in den Produktverhältnissen festgestellt wurde. Das nach 30% Umsetzung isolierte, deuterierte *cis*-**8** enthielt laut NMR.-Spektrum 1,00 D in der Methylgruppe an C-2' und die restlichen D-Atome an C-2'' und in der Methylgruppe an C-1''. Die CH_2D -Gruppe erscheint bei 1,77 ppm als Dublett ($J \approx 7$ Hz), wobei jede Dublettlinie zu einem 1:2:2:1-Quartett aufgespalten ist, da die allylische Kopplung etwa gleich gross wie die geminale H,D-Kopplung ($J \approx 2$ Hz) ist (vgl. Tab. 4). Die Anwesenheit von einem D-Atom in der CH_2D -Gruppe ergibt sich auch aus der Multiplizität der Signale von H an C-2' (Dublett \times Triplett, wobei jede Triplettlinie eine weitere etwa 1 Hz grosse, dreifache Aufspaltung, verursacht durch die H,D-Kopplung in der $\text{C}=\text{C}\begin{matrix} \text{H} \\ \text{CH}_2\text{D} \end{matrix}$ -Gruppierung, zeigt) und der Signale von H an C-1' (Dublett \times Triplett,

Formelschema 3



im Gegensatz zu Dublett \times Quartett in der H-Verbindung). Massenspektrometrisch liessen sich weder d_5 -⁶⁾ noch d_7 -Molekeln in *cis*- d_6 -**8** nachweisen, was die intramolekulare Natur der D- und damit auch der H-Übertragung beweist.

Eine 2-stdg. Bestrahlung von d_6 -**12** lieferte *exo*- und *endo*- d_6 -**17**, die (nach gas-chromatographischer Auftrennung) massenspektrometrisch dieselbe D-Verteilung wie die Ausgangsverbindung zeigten (vgl. exp. Teil). Für die NMR.-spektroskopisch ermittelte D-Verteilung s. Formelschema 3 (vgl. auch Tab. 5).

Ganz ähnlich wie 1,1-Dimethyl-1,2-dihydronaphtalin (**12**) verhielt sich auch 1-Äthyl-1,2-dihydronaphtalin (**11**) bei der Bestrahlung mit einer Niederdrucklampe in Hexanlösung, wengleich die Ausbeute an Photoprodukten 10% (bei 50% Umsetzung) nicht überstieg. Wie eine gas-chromatographische Verfolgung der Photo-reaktion von **11** zeigt (vgl. Tab. 6), ist das erste Photoprodukt, das schon nach 5 Min. Bestrahlungszeit sichtbar wird, 1-*trans*,2-*cis*-Dipropenylbenzol (*trans*,*cis*-**18**). Nach weiteren 10 Min. Bestrahlung treten daneben noch *cis*,*cis*- und *trans*,*trans*-**18** in Erscheinung sowie geringe Mengen der Photofolgeprodukte der 1,2-Dipropenylbenzole **18**, nämlich die stereoisomeren 4,6-Dimethyl-benzobicyclo[3.1.0]hex-2-ene (**19**). Bei 90% Umsetzung von **11** beträgt das Verhältnis von **18** und **19** etwa 1:1. Bei Bestrahlung von reinem *trans*,*cis*-**18** werden dieselben Photoprodukte wie bei der Bestrahlung von **11** gebildet (vgl. Tab. 7). Bei 50% Umsetzung beträgt die Ausbeute an Photoprodukten hier 25%⁷⁾. Die Photoreaktion von 1-Äthyl-1,2-dihydronaphtalin (**11**) bei der Bestrahlung mit einer Niederdrucklampe ist in Formelschema 4 wieder-gegeben.

Tabelle 7. Bestrahlung von 1-*trans*,2-*cis*-Dipropenylbenzol (*trans*,*cis*-**18**) in Hexan bei 25°^{a)} b)

Bestrah- lungszeit	1,2-Dipropenylbenzole			Benzobicyclo[3.1.0]hex-2-ene		
	<i>cis</i> , <i>cis</i> - 18	<i>trans</i> , <i>cis</i> - 18	<i>trans</i> , <i>trans</i> - 18	4- <i>exo</i> ,6- <i>exo</i> - 19 + 4- <i>exo</i> ,6- <i>endo</i> - 19 ^{c)}	4- <i>endo</i> ,6- <i>exo</i> - 19	4- <i>endo</i> ,6- <i>endo</i> - 19
(Min.)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
0	3,6	92,9	3,5	—	—	—
5	3,4	89,3	4,1	0,5	—	—
15	4,0	86,4	5,4	1,2	0,5	—
30	4,6	83,5	6,9	1,7	0,8	—
60	4,9	74,2	7,8	2,3	0,9	—
90	5,1	61,0	8,3	2,6	1,0	< 0,5
120	6,1	56,0	9,1	2,9	1,3	0,5
300	5,3	42,5	8,5	5,0	4,0	1,5

a) Angaben siehe Fussnote a, Tabelle 6, $c = 6,3 \times 10^{-2}$ M.

b) Angaben siehe Fussnote b, Tabelle 6.

c) Angaben siehe Fussnote c, Tabelle 6.

Die drei isomeren 1,2-Dipropenylbenzole (**18**) wurden durch eine unabhängige Synthese aus Phtaldialdehyd und Äthyl-triphenyl-phosphoniumbromid in einer Wittig-Reaktion erhalten [6a] (vgl. auch [19]) und gas-chromatographisch aufgetrennt.

⁶⁾ Es lagen nicht mehr d_5 -Molekeln als im Edukt (d_6 -**12**) vor.

⁷⁾ Die geringere Ausbeute an Photoprodukten ausgehend von **11** im Vergleich zu *trans*,*cis*-**18** scheint auf einen grösseren Anteil Nebenreaktionen im ersten Reaktionsschritt von **11** zurückzuführen zu sein.

Tabelle 6. Bestrahlung von 1-Äthyl-1,2-dihydro-naphthalin (11) in Hexan bei 25° a) b)

Bestrahlungszeit (Min.)	Umsetzung (%)	Prozent 18+19 bezogen auf umges. 11	1,2-Dipropenylbenzole		Benzobicyclo[3.1.0]hex-2-ene	
			<i>cis</i> , <i>cis</i> - 18	<i>trans</i> , <i>cis</i> - 18	<i>trans</i> , <i>trans</i> - 18	4- <i>exo</i> , 6- <i>exo</i> - 19 + 4- <i>exo</i> , 6- <i>endo</i> - 19 ^{c)}
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
5	10,5	2,5	—	2,5	—	—
15	31	7,7	0,5	4,8	1,4	0,4
30	49,5	9,6	0,7	5,4	2,0	0,5
60	73,5	10,5	0,8	4,9	2,0	0,6
80	85,5	8,9	0,6	3,4	1,4	0,9
100	89	8,7	0,5	2,4	1,1	1,2

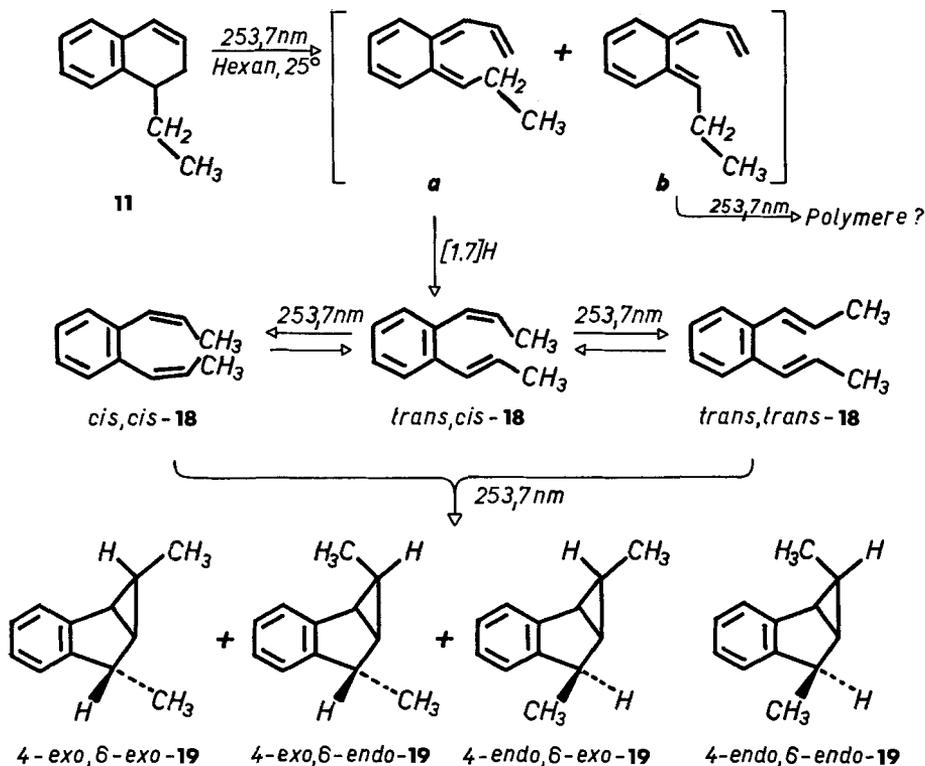
a) Bestrahlung mit einer Niederdrucklampe in 1-cm-Quarzküvetten, $c = 1,01 \times 10^{-2}$ M, Lampenabstand 5 cm.

b) Gas-chromatographische Auswertung, Standard Pentadecan.

c) Die beiden Isomeren liessen sich gas-chromatographisch nicht trennen (vgl. exp. Teil).

Die Zuordnung erfolgte auf Grund der NMR.-Spektren (vgl. Tab. 4), der IR.-Banden und der UV.-Spektren (vgl. exp. Teil). Die isomeren 4,6-Dimethyl-benzobicyclo-[3,1,0]hex-2-ene (4-*exo*,6-*exo*-, 4-*exo*,6-*endo*-, 4-*endo*,6-*exo*-, und 4-*endo*,6-*endo*-**19**) wurden aus einem präparativen Bestrahlungsansatz von *cis,cis*-**18** durch präparative Gas-Chromatographie gewonnen; 4-*exo*,6-*exo*- und 4-*exo*,6-*endo*-**19** wurden dabei nicht aufgetrennt. Auch an einer Glaskapillarkolonne (Beladung mit XE 60) zeigten die beiden Isomeren die gleiche Retentionszeit. Die Zuordnung der isomeren Verbin-

Formelschema 4



dungen (vgl. Tab. 5) erfolgte durch Vergleich mit den NMR.-Spektren von *exo*- und *endo*-**17** sowie von 4,4,6,6-Tetramethyl-benzobicyclo[3.1.0]hex-2-en [2] (vgl. auch [20]). Sie beruhen vor allem auf den verschiedenen chemischen Verschiebungen der Methylgruppe an C-6 bei *endo*- oder bei *exo*-Stellung (hervorgerufen durch die anisotrope Wirkung des Benzolringes bei *endo*-Stellung) sowie auf den Kopplungen zwischen H an C-4 und H an C-5, die bei *endo*-ständigem H an C-4 (Methylgruppe an C-4 also *exo*-ständig) etwa 0 Hz betragen (vgl. *exo*- und *endo*-**17**).

Einen anderen Verlauf nimmt die Photoreaktion von **11** bei Bestrahlung in Hexan- oder Äther-Lösung mit einer Hochdrucklampe. Bei einer analytischen Bestrahlung von **11** in Ätherlösung ($c = 6,3 \times 10^{-3} M$) erhielt man nach 30 Min. das folgende Produktgemisch (geordnet nach steigender gas-chromatographischer Reten-

tionszeit, vgl. exp. Teil): 3% eines Gemisches aus 4-*exo*,6-*exo*- und 4-*exo*,6-*endo*-**19**, 5,6% *cis*,*cis*-**18**, 19,1% 4-*exo*-Äthyl-benzobicyclo[3.1.0]hex-2-en (*exo*-**20**), 15,4% *cis*,*trans*-**18**, 33% Edukt **11**, 18,2% 2-Propyl-allenylbenzol (**21**) und 5,5% *trans*,*trans*-**18**. Dabei betrug die Gesamtumsetzung von **11** bezogen auf Hexadecan als Standard 74%, d. h. 26% war polymeres Material⁸⁾. Die beiden neuen Photoprodukte, nämlich *exo*-**20** und **21**, wurden rein aus einem präparativen Bestrahlungsansatz von **11** in Äther durch präparative Gas-Chromatographie gewonnen. Ihre Struktur folgt eindeutig aus ihren spektralen Eigenschaften (vgl. exp. Teil). *exo*-**20** zeigt im NMR.-Spektrum (vgl. Tab. 5) eine Äthylgruppe an C-4. Das benzyllische H an C-4 erscheint als Triplett, womit die *exo*-Stellung der Äthylgruppe an C-4 festgelegt ist, da keine Kopplung mit H an C-5 beobachtet wird, was nur bei *endo*-ständigem H möglich ist (vgl. *exo*- und *endo*-**17**). Die Struktur des 2-Propyl-allenylbenzols für **21** folgt ebenfalls aus dem NMR.-Spektrum. Für das H an C-1' beobachtet man ein Triplett mit $J_{1',3'} = 6,5$ Hz bei 6,30 ppm, während die beiden H an C-3' in einer für endständige Vinylgruppen typischen Position bei 5,05 ppm als Dublett erscheinen (vgl. [6b] [21]). Die Propylgruppe zeigt Resonanzpositionen bei 2,62 ppm (2H), 1,6 ppm (2H) und 0,96 ppm (3H). Die Allenstruktur ergibt sich auch aus der Bande bei 1940 cm^{-1} im IR.-Spektrum von **21**. Die Photoreaktionen von 1-Äthyl-1,2-dihydronaphthalin (**11**) bei Bestrahlung mit einer Hochdrucklampe sind in Formelschema 5 zusammengestellt.

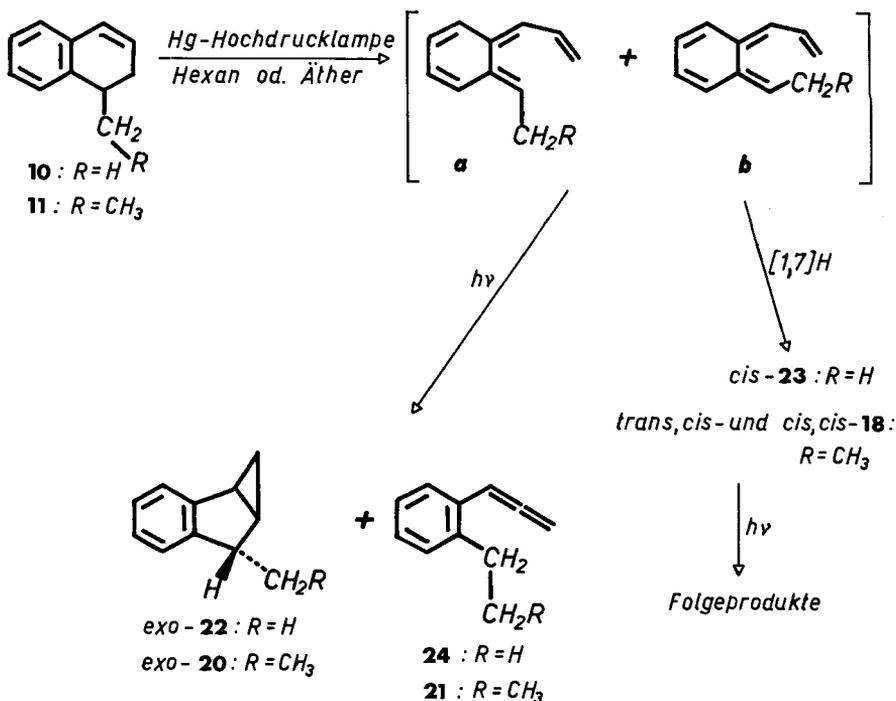
Analog zu **11** verhält sich 1-Methyl-1,2-dihydronaphthalin (**10**). Bei Bestrahlung mit einer Niederdrucklampe beobachtet man bei etwa 50% Umsetzung von **10** neben viel polymerem Material in geringer Menge 4 neue Photoprodukte im Verhältnis von etwa 1:3:1:2 (geordnet nach steigender gas-chromatographischer Retentionszeit; Gesamtausbeute bezogen auf Hexadecan als Standard 8,3%). Das Produkt mit der kleinsten Retentionszeit wurde eindeutig als 4-*exo*-Methyl-benzobicyclo[3.1.0]hex-2-en (*exo*-**22**) durch gas-chromatographischen Vergleich identifiziert (*vide infra*). Bei den anderen Photoprodukten handelt es sich wahrscheinlich um 1-*cis*-Propenyl-2-vinyl-benzol (*cis*-**23**), *endo*-**22** und *trans*-**23**. Diese Annahmen beruhen auf einem gas-chromatographischen Vergleich der Retentionszeiten mit denjenigen der Photoprodukte der Bestrahlung von **12** und auf ihrer Bildung in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit (vgl. Tab. 17, exp. Teil). Bei Bestrahlung von **10** in Hexan- oder Äther-Lösung mit einer Hochdrucklampe treten die Photoprodukte der Niederdrucklampenbestrahlung mit Ausnahme von *exo*-**22** nur in untergeordneter Menge auf. Hauptprodukte der Bestrahlung waren *exo*-**22** und 2-Äthyl-allenylbenzol (**24**) (vgl. [9]). In ätherischer Lösung bildeten sich bei 99% Photo-Umsetzung des Eduktes **10** 27% *exo*-**22** und 17% **24**. Die Ausbeute an **24** sank bei Bestrahlung in Hexanlösung auf 7%. *exo*-**22** und **24** wurden durch präparative Gas-Chromatographie isoliert. Ihre Strukturzuordnung erfolgte auf Grund ihrer NMR.- und IR.-Spektren (vgl. Tab. 5 und exp. Teil). Die Ergebnisse der Hochdruckbestrahlung von **10** sind in Formelschema 5 angegeben.

3.2. 2-Alkylierte 1,2-Dihydronaphthaline. Bei Bestrahlung von 2-Methyl-1,2-dihydronaphthalin (**13**) in 0,01 M Hexanlösung mit einer Niederdrucklampe trat schon nach 5 Min. Trübung ein. Im Gas-Chromatogramm liessen sich zwei neue Photoprodukte nachweisen, die die gleiche Retentionszeit besaßen wie unabhängig syn-

⁸⁾ Bei langer Bestrahlungszeit überwiegen *exo*-**20** und **21** (vgl. exp. Teil).

thetisiertes 2-*cis*- bzw. 2-*trans*-(Buta-1',3'-dienyl)-toluol (*cis*- und *trans*-**25**) (vgl. [22]). Die Abhängigkeit der Bildung von *cis*- und *trans*-**25** von der Umsetzung des Eduktes **13** ist in Tabelle 8 aufgeführt. Die beste Ausbeute an den Photoprodukten **25** wird bei 75% Umsetzung beobachtet. Deutlich ist zu erkennen, dass bei der Photoreaktion zuerst *cis*-**25** entsteht. Zwei in geringen Mengen auftretende, weitere Photoprodukte wurden nicht identifiziert.

Formelschema 5

Tabelle 8. Bestrahlung von 2-Methyl-1,2-dihydronaphthalin (**13**) in Hexan bei 25°^{a)} b)

Bestrahlungszeit (Min.)	Umsetzung (%)	2-(Buta-1',3'-dienyl)-toluole <i>cis</i> - 25 (%)	<i>trans</i> - 25 (%)	<i>cis</i> - 25 / <i>trans</i> - 25
5	6	0,4	—	
10	15	0,8	< 0,1	> 10
20	17	1,15	0,6	1,8
40	28	1,8	1,0	1,8
60	33	3,7	2,9	1,3
90	39	4,5	4,5	1,0
120	46	4,6	5,1	0,89
180	50	5,0	6,1	0,81
240	56	5,2	7,3	0,72
360	75	3,5	8,8	0,4

a) Siehe Fussnote a, Tabelle 6; $c = 6,5 \times 10^{-3}$ M.

b) Siehe Fussnote b, Tabelle 6.

Eine sehr einheitliche Photoreaktion zeigte 2,2-Dimethyl-1,2-dihydronaphthalin (**14**) bei Bestrahlung mit der Niederdrucklampe (s. Formelschema 6). Nach 10 Min. Bestrahlung in Hexanlösung war **14** zu 50% umgesetzt und es traten 21% 2-*trans*- und 19% 2-*cis*-(3'-Methyl-buta-1', 3'-dienyl)-toluol (*trans*-**9** und *cis*-**9**) auf. Bei 1 Min. Bestrahlung (6% Umsetzung, vgl. Tab. 9) erhielt man 3,9% *cis*- und 1,6% *trans*-**9**.

Tabelle 9. Bestrahlung von 2,2-Dimethyl-1,2-dihydronaphthalin (**14**) in Hexan bei 25°^{a)} b)

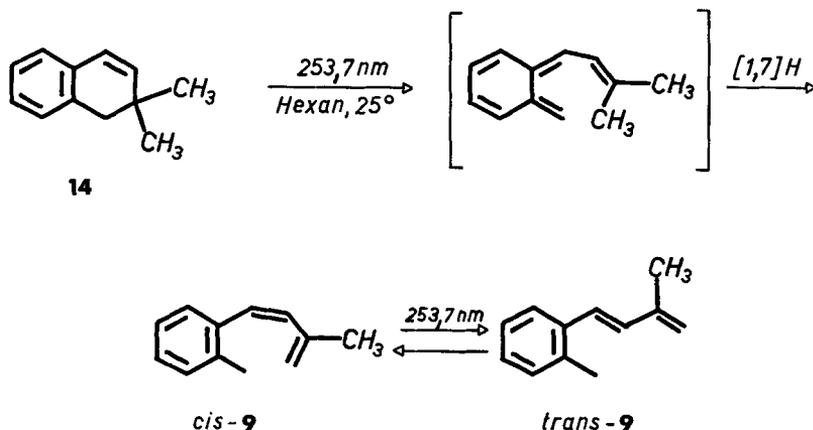
Bestrahlungszeit (Min.)	Umsetzung (%)	2-(3'-Methyl-buta-1', 3'-dienyl)-toluole <i>cis</i> - 9 (%)	<i>trans</i> - 9 (%)	<i>cis</i> - 9 / <i>trans</i> - 9
1	6	3,9	1,6	2,44
3	12	7,1	4,3	1,66
5	22	12,3	8,6	1,43
10	47	20,8	22,6	0,93
20	70	23,2	41,0	0,57
35	91	18,3	63,5	0,29
60	97	11,6	73,5	0,16
120	99	11,0	71,0	0,15 ⁴

a) Siehe Fussnote a, Tabelle 6; $c = 6,45 \times 10^{-3}$ M.

b) Siehe Fussnote b, Tabelle 6.

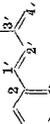
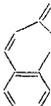
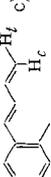
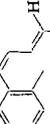
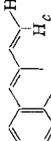
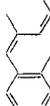
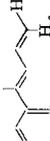
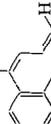
Wie der Tabelle 9 zu entnehmen ist, überwiegt bei längerer Bestrahlungszeit das *trans*-Produkt. Nach 2-stdg. Bestrahlung (99% Umsetzung) beträgt das *cis*-/*trans*-**9**-Verhältnis 0,15⁴. Eine Bestrahlung von reinem *trans*-**9** unter den gleichen Bedingungen lieferte ein *cis*-/*trans*-**9**-Verhältnis von 0,15¹. Durch präparative Dünnschichtchromatographie liessen sich aus einem präparativen Photoansatz 63% *trans*-**9** in reiner Form gewinnen. Die Struktur von *trans*-**9** ergibt sich eindeutig aus dem NMR.-Spektrum (vgl. Tab. 10) in Dimethylsulfoxid ($J_{1',2'} = 16,0$ Hz)⁹⁾, den IR.- und UV.-Spektren (vgl. exp. Teil, Tab. 15) und einer unabhängigen Wittig-Synthese aus *o*-Tolylaldehyd und β -Methylallyl-triphenyl-phosphoniumchlorid. *cis*-**9** (NMR.:

Formelschema 6



⁹⁾ In Tetrachlorkohlenstoff und auch in Hexadeuteriobenzol erscheinen die H an C-1' und an C-2' als scharfes Singulett bei 6,65 bzw. 6,74 ppm.

Tabelle 10. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten in den NMR.-Spektren von 2-(Buta-1', 3'-dienyl)-toluolen^{a)}

Verbindung	H an C-1'	H an C-2'	H an C-3'	H an C-4'	Methylsubstituenten
 <i>trans-9</i>	6,84 (6,65; S) <i>D</i> , $J_{1',2'}=16$	6,73 (6,65; S) <i>D</i>	–	5,18 (5,02; <i>M</i>) <i>D</i> mit Feinstr. $J_{4',CH_3}=1,5$ 5,11 (5,02; <i>M</i>) <i>M</i> $J_{CH_3,4'}=1,5$ und 1	2,33; S, CH ₃ an C-1 (2,32; S) 1,94; <i>D</i> × <i>D</i> , CH ₃ an C-3' (1,95; <i>D</i> × <i>D</i>) $J_{CH_3,4'}=1,5$ und 1
 <i>cis-9</i>	6,38; <i>D</i> $J_{1',2'}=12,0$	6,19; <i>D</i>	–	4,89; breites S	2,22; S, CH ₃ an C-1; 1,48; S mit Feinstr. CH ₃ an C-3'
 <i>trans-25</i>	Protonen liessen sich nicht zuordnen, teilweise überdeckt von arom. Protonen, Bereich: 7,1–6,2			5,18; <i>D</i> × <i>D</i> mit Feinstr. H_c , $J_{gem} \approx 1,5$ 5,04; <i>D</i> × <i>D</i> mit Feinstr. H_t	2,08; S, CH ₃ an C-1
 <i>cis-25</i>	6,38; breites <i>D</i> , $J_{1',2'}=11,5$	6,18; <i>D</i> × <i>D</i> $J_{2',3'}=10,0$	6,72; <i>D</i> × <i>T</i> $J_{3',4',c}=16,5$ $J_{3',4',t}=10,0$	5,20; <i>D</i> × <i>D</i> mit Feinstr. H_c $J_{gem} \approx 1,5$; 4,99; <i>D</i> mit Feinstr. H_t	2,06; S, CH ₃ an C-1
 <i>trans-26</i>	6,47; breites S	–	6,51; <i>D</i> × <i>D</i> $J_{3',4',c}=17,5$ $J_{3',4',t}=11,0$	5,22; <i>D</i> , H_c 5,09; <i>D</i> , H_t $J_{CH_3,1'}=1,3$	2,25; S, CH ₃ an C-1 1,83; <i>D</i> , CH ₃ an C-2' $J_{CH_3,1'}=1,3$
 <i>cis-26</i>	6,42; breites S mit Feinstr.	–	6,60; <i>D</i> × <i>D</i> × <i>D</i> $J_{3',4',c}=17,5$ $J_{3',4',t}=11,5$ $J_{3',1'}=1$	5,25; <i>D</i> × <i>D</i> × <i>D</i> H_c , $J_{1',4',c}=0,8$ 5,07; <i>D</i> × <i>T</i> , H_t $J_{gem}=1,5$ $J_{4',1'}=1,5$	2,25; S, CH ₃ an C-1 2,03; <i>D</i> , CH ₃ an C-2' $J_{CH_3,1'}=1,3$
 <i>trans-27</i>	–	5,89; <i>D</i> mit Feinstr. $J_{2',3'}=11,0$	6,63; <i>D</i> × <i>D</i> × <i>D</i> $J_{3',4',c}=17,0$ $J_{3',4',t}=10,0$	5,12; <i>D</i> × <i>D</i> $J_{gem} \approx 2$, H_c 5,09; <i>D</i> × <i>D</i> , H_t	2,24; S, CH ₃ an C-1 2,03; <i>D</i> , CH ₃ an C-1' $J_{CH_3,2'}=1,5$
 <i>cis-27</i>	–	6,16; <i>D</i> × <i>Q</i> $J_{2',3'}=10,5$ $J_{2',CH_3} \approx 1,5$	6,92; <i>D</i> × <i>D</i> × <i>D</i> $J_{3',4',c}=16,5$ $J_{3',4',t}=9,5$	5,10; <i>D</i> × <i>D</i> mit Feinstr. H_c , $J_{gem} \approx 3$; 4,86; <i>D</i> × <i>D</i> mit Feinstr. H_t	2,18; S, CH ₃ an C-1 2,01; <i>D</i> , CH ₃ an C-1' $J_{gem} \approx 3$; 4,86; <i>D</i> × <i>D</i> mit Feinstr. H_t

a) Chemische Verschiebungen soweit nicht anders angegeben in Tetrachlorkohlenstoff; vgl. auch Fussnote a in Tabelle 1. Die aromatischen Protonen erscheinen bei *cis-9*, *trans-* und *cis-26* als S bei 7,05 ppm, bei den übrigen Verbindungen als M bei 7,55–6,95 ppm.

b) Chemische Verschiebungen in Dimethylsulfoxid-*d*₆ in Klammern die Werte in Tetrachlorkohlenstoff.

c) Chemische Verschiebungen in Hexadeuteriobenzol.

$J_{1,2'} = 12,0$ Hz) wurde durch präparative Gas-Chromatographie aus dem Wittig-Ansatz gewonnen und seine Identität mit dem Photoprodukt aus **14** durch Vergleich der gas-chromatographischen Retentionszeiten an drei verschieden beladenen Glas-kapillarkolonnen [23] sichergestellt.

Analog zu **14** und sehr einheitlich verläuft auch die Photoreaktion von 2,3-Dimethyl-1,2-dihydronaphthalin (**15**) bei Bestrahlung mit einer Niederdrucklampe (s. Formelschema 7).

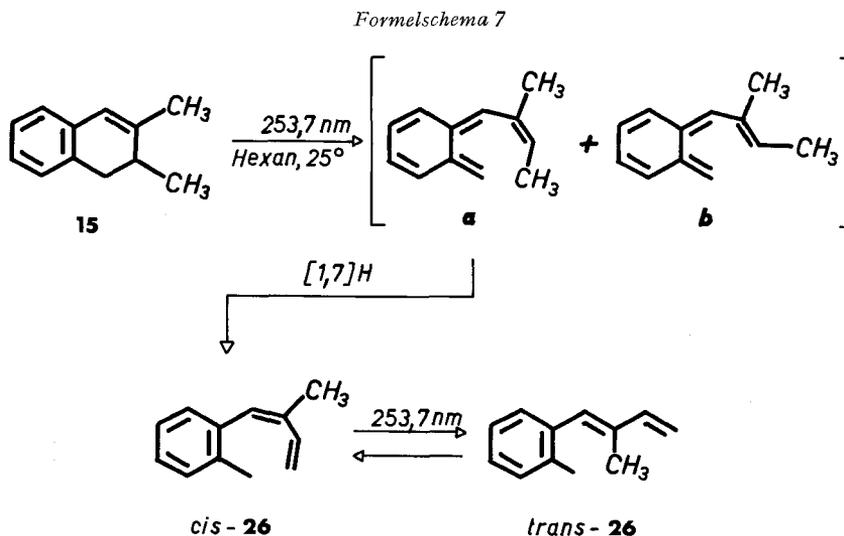
Nach 10 Min. Bestrahlung von **15** in Hexanlösung beobachtet man das überwiegende Auftreten von *cis*-**26** bei einem *cis*-/*trans*-**26**-Verhältnis von ca. 4,7. Dieses Verhältnis sinkt im Laufe der Bestrahlung und beträgt schliesslich 1,5 (vgl. Tab. 11).

Tabelle 11. Bestrahlung von 2,3-Dimethyl-1,2-dihydronaphthalin (**15**) in Hexan bei 25°
Verhältnis der gebildeten 2-*cis*- und 2-*trans*-(2'-Methyl-buta-1',3'-dienyl)-toluole (*cis*- und *trans*-**26**) in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit^{a)}

Bestrahlungszeit (Min.)	<i>cis</i> - 26 / <i>trans</i> - 26	Bestrahlungszeit (Min.)	<i>cis</i> - 26 / <i>trans</i> - 26
10	4,74	100	1,73
20	3,92	160	1,56
50	1,99	270	1,54

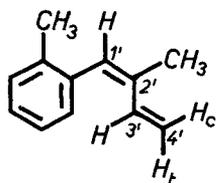
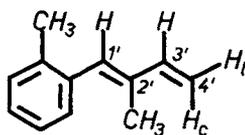
a) Siehe Fussnoten a und b in Tabelle 6; $c = 9,11 \times 10^{-3}$ M.

Denselben *cis*-/*trans*-**26**-Wert erhält man auch bei Bestrahlung von reinem *cis*-**26**. Die photochemische *cis*-*trans*-Isomerisierung liess sich auch bei der Bestrahlung in einem Hexan/Piperylen-Gemisch (1:0,8) nicht unterdrücken. Bei Bestrahlung von **15** in



Benzol und auch in Äther wurde dasselbe photochemische Verhalten von **15** beobachtet (vgl. exp. Teil). *cis*- und *trans*-**26** traten auch auf, wenn bei -20 bis -40° oder bei -80° (gefrorenes Hexan) bestrahlt wurde.

Aus einer präparativen Bestrahlung von **15** erhielt man in 75% Ausbeute ein *cis*-/*trans*-**26**-Gemisch, aus welchem beide Komponenten durch präparative Dünnschichtchromatographie an Kieselgel mit Pentan als Laufmittel rein gewonnen

*cis* - **26***trans* - **26**

wurden. Die Strukturzuordnungen beruhen auf NMR.-spektroskopischen Befunden. H_t an C-4' erscheint in *cis*-**26** als Dublett mit Triplett-Feinstruktur, da hier auf Grund der *trans,trans*-Stellung von H an C-1' und H_t an C-4' die Kopplung zwischen den beiden Protonen gerade so gross ist wie die geminale Kopplung zwischen H_t und H_c an C-4'. Sie beträgt 1,5 Hz. Die vergleichbare Kopplung im Butadien beträgt 1,30 Hz [24]. Eine entsprechende *trans,trans*-Anordnung ist in *trans*-**26** nicht vorhanden. Die Kopplung zwischen H an C-1' und H_t an C-4' ist hier < 1 Hz. Die Kopplung zwischen H an C-1' und der Methylgruppe an C-2' ist in beiden Isomeren gleich gross und beträgt 1,3 Hz. Ein Unterschied besteht aber in den chemischen Verschiebungen der Methylgruppe an C-2'. Sie erscheint in *cis*-**26** bei 2,03 ppm und in *trans*-**26** bei 1,83 ppm. In der Regel ist in *ortho*-substituierten Propenylbenzolen das Signal der zum Phenylkern *cis*-ständigen Methylgruppe im Vergleich zu dem der *trans*-ständigen Methylgruppe um ca. 0,2 ppm nach höherem Feld verschoben (vgl. Tab. 10); bei *cis*-**9** ist es im Vergleich zu *trans*-**9** um 0,5 ppm nach höherem Feld verschoben (vgl. Tab. 10).

Tabelle 12. Bestrahlung von 2,4-Dimethyl-1,2-dihydronaphthalin (**16**) in Hexan bei 25° a) b)

Bestrahlungszeit (Min.)	Umsetzung (%)	2-(1'-Methyl-buta-1',3'-dienyl)-toluole		<i>cis</i> - 27 / <i>trans</i> - 27
		<i>cis</i> - 27 (%)	<i>trans</i> - 27 (%)	
30	11,5	1,1	0,14	7,8
60	16	2,13	0,47	4,55
120	32	3,52	1,21	2,90
180	41	4,42	1,94	2,27
300	49	5,35	2,40	2,23
420	56	6,68	3,14	2,14
600	60	7,69	3,65	2,12
780	64	8,51	4,02	2,12
1080	71,5	8,87	4,28	2,08

a) Siehe Fussnote a in Tabelle 6; $c = 4,80 \times 10^{-3}$ M.

b) Siehe Fussnote b in Tabelle 6.

Im Vergleich zu den 2-alkylierten 1,2-Dihydronaphthalinen **14** und **15** reagierte 2,4-Dimethyl-1,2-dihydronaphthalin (**16**) bei der Bestrahlung mit der Niederdrucklampe in Hexanlösung träge (vgl. Tab. 12). Nach 20 Std. konnten aus einem Bestrahlungsansatz durch präparative Gas-Chromatographie neben Ausgangsmaterial zwei

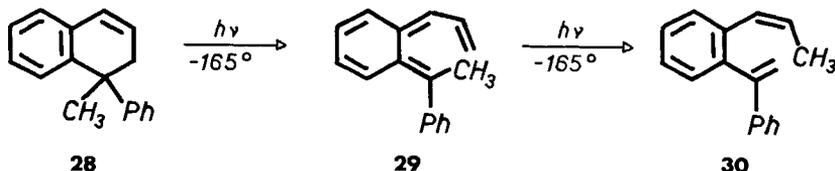
Photoprodukte isoliert werden, die 2-*cis*- und 2-*trans*-(1'-Methyl-buta-1',3'-dienyl)-toluol (*cis*- und *trans*-**27**) darstellten. Im analytischen Gas-Chromatogramm des Bestrahlungsansatzes von **16** wurden noch weitere aber nicht charakterisierte Photoprodukte (ca. 10% der Menge von *cis*- und *trans*-**27**) beobachtet, die eine im Vergleich zu *cis*- und *trans*-**27** etwa dreimal grössere Retentionszeit besaßen. Die Abhängigkeit der Bildung von *cis*- und *trans*-**27** von der Umsetzungszeit ist in Tabelle 12 angegeben.

Die Zuordnung von *cis*- und *trans*-**27** ergibt sich aus der Beobachtung, dass im NMR.-Spektrum (vgl. Tab. 10) von *cis*-**27** das Signal für H an C-3' bei 5,92 ppm erscheint, während es in der *trans*-Verbindung bei 6,63 ppm liegt. Diese grosse Differenz in den chemischen Verschiebungen ist erklärbar, wenn man der Verbindung mit H an C-3' bei 5,92 ppm die *cis*-Struktur zuschreibt, da H an C-3' auf diese Weise stärker als in der *trans*-Verbindung in den Anisotropiebereich des Benzolkernes gerät. Einen ähnlichen Effekt beobachtet man auch bei *cis*- und *trans*-**9**, die an C-3' eine Methylgruppe tragen. Deren Signal erscheint in der *cis*-Verbindung bei 1,46 ppm und in der *trans*-Form bei 1,95 ppm. Ein weiterer Strukturbeweis für *cis*- und *trans*-**27** folgt aus den UV.-Spektren; *cis*-**27** zeigt ein Absorptionsmaximum bei 232,5 nm, während es bei *trans*-**27** auf Grund der geringeren sterischen Wechselwirkungen des Butadienylrestes mit der Methylgruppe an C-1 um 8 nm nach grösseren Wellenlängen verschoben erscheint (vgl. auch [25]).

4. Diskussion. - Die angeführten photochemischen Versuche zeigen, dass sich 1- und 2-alkylierte 1,2-Dihydronaphtaline (Formelschemata 2 bis 4 bzw. 6, 7) bei der Bestrahlung mit einer Niederdrucklampe ähnlich verhalten. Im photochemischen Primärschritt der Reaktion wird die (C-1/C-2)-Bindung unter Bildung einer reaktiven *o*-Chinodimethan-Zwischenstufe geöffnet. Alle beobachteten Photoprodukte setzen eine [1,7]-Wasserstoffverschiebung auf dieser Stufe voraus. Die Bildung von Photoprodukten ($\geq 2\%$) der *o*-Chinodimethane ohne H-Verschiebungen, wie z. B. die Bildung von Benzobicyclo[3.1.0]hexenen vom Typ **7** nach Cookson *et al.* [7], wurde in keinem Fall beobachtet. Dies steht im Einklang mit den Versuchen von Salisbury [8], der zeigte, dass für die photochemische Bildung von Benzobicyclo[3.1.0]hexen (**7**) aus *o*-Vinyl-chinodimethan Licht der Wellenlänge 400 nm erforderlich ist (*vide infra*). Die bei der Photoreaktion von 1,1-Dimethyl- (**12**, Formelschemata 2, 3) und 1-Äthyl-1,2-dihydronaphtalin (**11**, Formelschema 4) isolierten Benzobicyclo[3.1.0]hexene **17** bzw. **19** stellen Photoprodukte der 1,2-Divinylbenzole **8** bzw. **18** dar, da diese Systeme bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 254 nm in Benzobicyclo[3.1.0]hexene übergehen (vgl. [2] [26]).

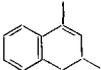
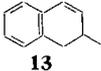
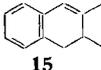
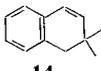
Ob die Bildung der *o*-Chinodimethane aus einem Singulett- oder einem Triplett-Zustand heraus erfolgt, kann z. Z. nicht mit Sicherheit entschieden werden. Da die Photoreaktion von 2,3-Dimethyl-1,2-dihydronaphtalin (**15**) in Hexan/Piperylen 1:0,8 nur wenig verlangsamt wird (Faktor ca. ≤ 2 ; vgl. Tab. 18), kann man annehmen, dass die Ringöffnung der Dihydronaphtaline, wie diejenige der Cyclohexa-1,3-diene [4e] [4m], aus einem Singulett-Zustand heraus erfolgt. Die nachfolgenden [1,7]-H-Verschiebungen könnten sowohl photochemisch (vgl. z. B. [27]) als auch thermisch erfolgen. Kleinhuis, Wijting & Havinga [9] fanden, dass die Bestrahlung von 1-Methyl-1-phenyl-1,2-dihydronaphtalin (**28**) bei -165° mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe im ersten Schritt eine neue Verbindung (\equiv **29**) mit einem UV.-Maximum bei

410 nm liefert. **29** ist bei -165° thermisch stabil. Bei längerer Bestrahlung bei -165° nimmt die Menge von **29** wieder ab, und es wird die Bildung von 1-*cis*-Propenyl-2-(1''-phenylvinyl)-benzol (**30**) beobachtet, was dafür spricht, dass zumindest bei -165° die H-Verschiebung photochemisch erfolgen kann. Es ist anzunehmen, dass bei Bestrahlungen mit einer Niederdrucklampe bei Raumtemperatur thermische H-Verschiebungen mit den photochemischen zuallermindest konkurrieren können, da aromatische Verbindungen entstehen und es bekannt ist, dass thermische [1,7]-H-Verschiebungen in Hexatriensystemen schon unter 100° ¹⁰⁾ ablaufen können (vgl. z. B. [4c] [41] [28]). Thermische H-Verschiebungen in alkylierten Vinyl-*o*-chinodimethanen wurden von uns schon beschrieben [6].



Die sigmatropischen H-Verschiebungen in den *o*-Chinodimethanen, die entweder zu 1,2-Divinylbenzolen (ausgehend von 1-alkylierten 1,2-Dihydronaphthalinen) oder zu 2-Butadienyltoluolen (ausgehend von 2-alkylierten 1,2-Dihydronaphthalinen) führen, erfordern einen im relevanten Hexatriensystem *cis*-stehenden Alkylsubstituenten. Bei 1,1-Dimethyl- und 2,2-Dimethyl-1,2-dihydronaphthalin (**12** bzw. **14**) steht immer eine Methylgruppe im Zwischenprodukt in *cis*-Stellung zum Hexatriensystem, weshalb hier besonders einheitlich und rasch verlaufende Photoreaktionen beobachtet werden (vgl. Tab. 13). Bei 1-Methyl- (**10**), 1-Äthyl- (**11**), 2-Methyl- (**13**), 2,3-Dimethyl- (**15**) und 2,4-Dimethyl-1,2-dihydronaphthalin (**16**) können sowohl *cis*- als auch *trans*-

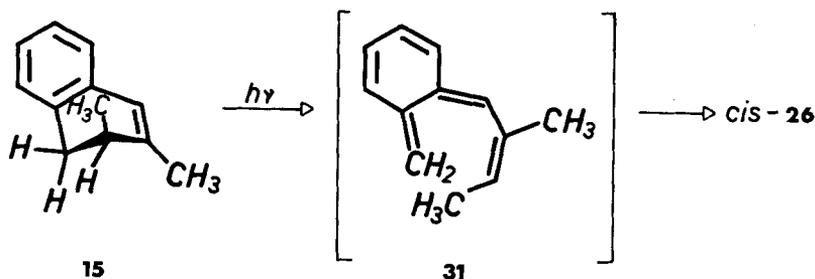
Tabelle 13. Halbwertszeiten für die Abnahme der 1,2-Dihydronaphthaline bei der Bestrahlung mit einer Niederdrucklampe in Hexan bei 25° ^{a)}

Verbindung	$\tau_{1/2}$ (Min.)	Verbindung	$\tau_{1/2}$ (Min.)
	300		30
	180		25
	90		10
	50		

a) Bestrahlung in 1-cm-Quarzküvetten, Lampenabstand 5 cm.

¹⁰⁾ Die thermische [1,7]-H-Verschiebung in *cis,cis,cis*-3,6-Diphenyl-octa-2,4,6-trien (**4**) läuft schon bei 24° mit $\tau_{1/2} \sim 44,5$ Min. ($\Delta H^\ddagger = 14,9$ kcal/Mol, $\Delta S^\ddagger = -25$ e. u.) ab [41].

isomere Chinodimethane erwartet werden (vgl. Formelschemata 4, 5 und 7, Form **a** bzw. **b**), von denen nur die *cis*-Formen sigmatropische H-Verschiebungen eingehen können. Die Ausbeute an Photoprodukten bei der Bestrahlung mit einer Niederdrucklampe ist in diesen Fällen mit Ausnahme von **15** wesentlich geringer als bei **12** oder **14** (vgl. Tab. 3, 6, 8, 9, 11 und 12). Es ist anzunehmen, dass die *trans*-alkylsubstituierten *o*-Chinodimethane unter den Photolysebedingungen unkontrollierte Nebenreaktionen eingehen. Die hohe Ausbeute an Photoprodukten bei **15** fällt in der Reihe der 1- bzw. 2-monoalkylsubstituierten 1,2-Dihydronaphtaline auf. Wir werten diesen Befund als Indiz für die fast ausschliessliche Bildung des *cis*-konfigurierten *o*-Chinodimethans **31** bei der photochemischen Ringöffnung von **15**. Es ist anzunehmen, dass im Grundzustand von **15** die Konformation mit pseudoaxialer Lage der Methylgruppe an C-2 stark bevorzugt ist, da die Methylgruppe in dieser Anordnung die geringere sterische Wechselwirkung mit der Methylgruppe an C-3 und den Wasserstoffatomen an C-1 zeigt. Unter der Voraussetzung, dass die photochemische Ringöffnung von **15** konzertiert abläuft, sollte die pseudoaxiale Methylgruppe an C-2 nach den in der



Einleitung angeführten Befunden von *Baldwin & Krueger* [4m] ausschliesslich in die *cis*-Lage im *o*-Chinodimethan **31** bewegt werden¹¹⁾. Ähnliche Argumente lassen sich heranziehen, um die ausschliessliche Bildung von *cis,cis,cis*-3,6-Diphenyl-octa-2,4,6-trien (**4**) bei der Photolyse von *trans*-5,6-Dimethyl-1,4-diphenyl-cyclohexa-1,3-dien (**3**) zu erklären [41].

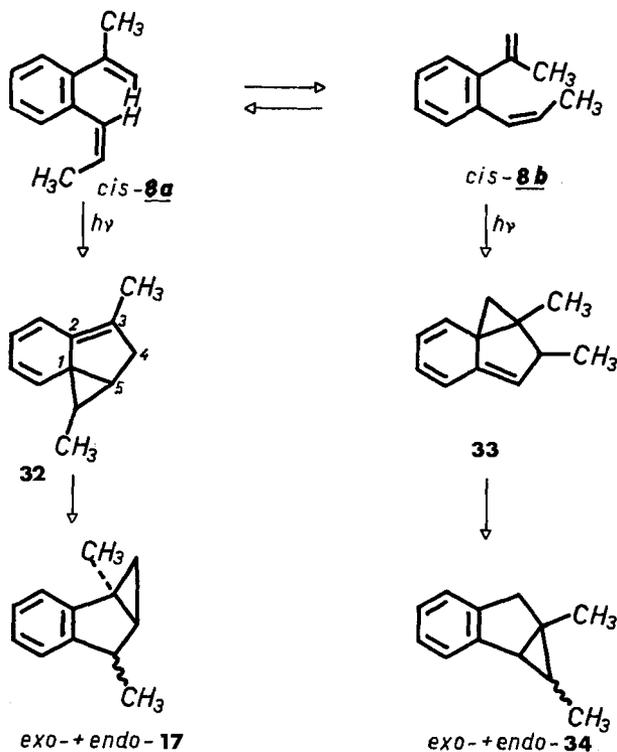
Die stereospezifischen H-Übertragungen in den *cis*-alkylsubstituierten *o*-Chinodimethanen erfordern die Bildung von *cis*-konfigurierten 1,2-Divinylbenzolen bzw. 2-Butadienyltoluolen. Dies konnte in keinem Fall eindeutig beobachtet werden. *trans*-konfigurierte Produkte treten in kleinen Mengen auch schon bei geringer Umsetzung der Dihydronaphtaline auf (vgl. Tab. 3, 6, 8, 9, 11 und 12). Die separate Bestrahlung von *trans,cis*-**18** (Tab. 7), *cis*-**26** oder auch *trans*-**9** zeigt jedoch, dass in diesen Fällen die *cis-trans*-Isomerisierung mit ähnlicher Geschwindigkeit wie die Photoreaktion der entsprechenden Dihydronaphtaline **11**, **15** bzw. **14** abläuft, so dass die *trans*-konfigurierten Produkte auch schon bei kurzer Bestrahlungszeit zu erwarten sind. Für die photochemische Umwandlung von Ergosterin in Präcalciferol wurde bei 254 nm und Raumtemperatur eine Quantenausbeute von 0,29 bestimmt¹²⁾. Die photochemische *cis-trans*-Isomerisierung von Präcalciferol in Tachysterol bei 254 nm und Raumtemperatur verläuft mit einer ähnlichen Quantenausbeute von

¹¹⁾ Ausführlichere Untersuchungen zur Stereochemie der photochemischen Ringöffnung von alkylierten 1,2-Dihydronaphtalinen sind im Gange.

¹²⁾ K. Pfortner, Vortrag am physik.-chem. Institut der Universität Zürich, Februar 1971.

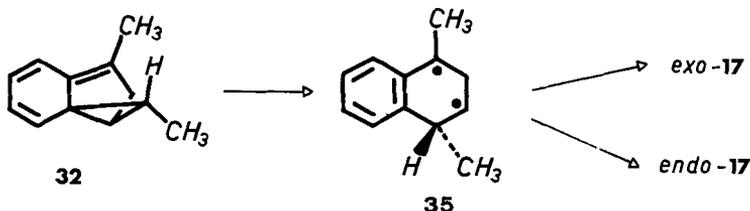
0,17¹²). Auch in diesem Fall kann also die photochemische Ringöffnung nicht von der nachfolgenden *cis-trans*-Isomerisierung getrennt werden.

Die photochemische Umwandlung von 1,2-Divinylbenzolen in Benzobicyclo[3.1.0]hex-2-ene ist schon an mehreren Beispielen untersucht worden (vgl. [2] [26]). Inwieweit die Photoreaktionen der isomeren 1,2-Dipropenylbenzole **18** im ersten Reaktionsschritt stereospezifisch im Sinne eines $\pi_s^4 + \pi_a^2$ - bzw. $\pi_a^4 + \pi_s^2$ -Prozesses verlaufen, kann nicht angegeben werden, da die photochemische *cis-trans*-Isomerisierung der Edukte **18** etwa mit vergleichbarer Geschwindigkeit wie die Produktbildung abläuft (Tab. 7). Die Photo-Umwandlung von 1-*cis*- bzw. 1-*trans*-Propenyl-2-isopropenyl-benzol (*cis*- und *trans*-**8**) kann *a priori* über die Zwischenprodukte **32** und **33** zwei verschieden substituierte Benzobicyclo[3.1.0]hex-2-ene, nämlich **17** und **34**, liefern. Die einzig beobachteten Photoprodukte sind *exo*- und *endo*-**17**. Wir nehmen deshalb an, dass eine Photoreaktion aus der Konformation *cis*-**8b** heraus wegen der starken sterischen Wechselwirkung der beiden Methylgruppen an C-1' und C-2' sehr erschwert ist. In **33** würden sich die Methylgruppen an benachbarten C-Atomen befinden¹³). Im Falle der Photoreaktion von 1-Isobutenyl-2-vinyl-benzol wurden die beiden möglichen strukturisomeren Dimethyl-benzobicyclo[3.1.0]hexene zu etwa gleichen Anteilen beobachtet [20]. Die Umlagerung der postulierten Zwischenstufe **32** in *exo*- und *endo*-**17** entspricht formal einer [1,3]-sigmatropischen C-Verschiebung,



¹³) Ähnliche Argumente können auch für die Photoreaktion von *trans*-**8** angeführt werden.

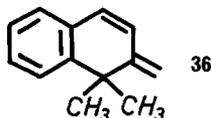
die sowohl thermisch ([1a, 3s]-Prozess) als auch photochemisch ([1s, 3s]-Prozess) ablaufen könnte. Die «wandernde» σ -Bindung (C-1/C-5) liegt auf Grund der starren Stereochemie des Zwischenproduktes **32** nahezu in der Ebene der π -Bindung (C-2/C-3), was für beide Prozesse einen konzertierten Verlauf wenig wahrscheinlich macht. Für eine in struktureller Hinsicht ähnliche Reaktion, nämlich die thermische Isomerisierung der stereoisomeren 6,7-Dimethyl-bicyclo[3.2.0]hept-6-ene, wurde ein radikalischer Verlauf gesichert [29]. Im Falle des Zwischenproduktes **32** würde eine radikalische Umwandlung zu dem stabilen Benzylalkyl-diradikal **35** führen, das dann zu *exo*- und *endo*-**17** abreagieren kann.



Die Photoreaktion von 1-Methyl- und 1-Äthyl-1,2-dihydronaphthalin (**10** bzw. **11**; Formelschema 5) verläuft anders bei Bestrahlung mit einer Hochdrucklampe. Die Bildung von 4-*exo*-Methyl-bicyclo[3.1.0]hex-2-en (*exo*-**22**) aus **10** kann auf zwei Wegen erfolgen: 1) Nach der photochemischen Ringöffnung von **10** wird das *o*-Chinodimethan **a** (vgl. Formelschema 5) photochemisch direkt zu *exo*-**22** [9] cyclisiert, wie es von Cookson *et al.* für die Photoreaktion von 1,2-Dihydronaphthalin vorgeschlagen wurde. 2) Das *o*-Chinodimethan **b** geht eine [1,7]-Wasserstoffverschiebung ein unter Bildung von 1-*cis*-Propenyl-2-vinyl-benzol (*cis*-**23**), das dann photochemisch zu *exo*-**22** abreagiert.

Eine klare Entscheidung zwischen den beiden Möglichkeiten liefert die Bestrahlung von **11** mit einer Hochdrucklampe. Neben den aus der Bestrahlung mit der Niederdrucklampe bekannten Produkten, nämlich den isomeren 1,2-Dipropenylbenzolen (**18**) und den isomeren 4,6-Dimethyl-benzobicyclo[3.1.0]hex-2-enen (**19**), tritt neu 4-*exo*-Äthyl-benzobicyclo[3.1.0]hex-2-en (*exo*-**20**) auf. Während die Bildung von **18** und **19** [1,7]-Wasserstoffverschiebungen erfordert, kann *exo*-**20** nur aus einer direkten photochemischen Cyclisierung der *o*-Chinodimethan-Zwischenstufe resultieren. Wir nehmen an, dass bei der photochemischen Ringöffnung von **10** bzw. **11** *o*-Chinodimethane mit *trans*- und *cis*-ständiger Alkylgruppe (Methyl bzw. Äthyl) gebildet werden. Die *cis*-alkylsubstituierten *o*-Chinodimethane gehen dann rasche [1,7]-H-Verschiebungen ein. Man beobachtet die gleichen Photoprodukte wie bei der Niederdrucklampenbestrahlung. Die *trans*-alkylsubstituierten *o*-Chinodimethane können bei Bestrahlung mit einer Hochdrucklampe nochmals angeregt werden (vgl. [8]), wobei die Benzobicyclo[3.1.0]hex-2-ene **20** bzw. **22**, und durch eine photochemische [1,5]-Wasserstoffverschiebung die 2-Alkyl-allenylbenzole **21** bzw. **24** (vgl. Formelschema 5) entstehen. Photochemische [1,5]-Wasserstoffverschiebungen in Hexatrienen, die zu Vinylallen führen, sind bekannt [30]. Ob die Benzobicyclo[3.1.0]hexene und 2-Alkyl-allenylbenzole aus demselben oder aus verschiedenen angeregten Zuständen der *o*-Chinodimethane entstehen, ist zur Zeit nicht bekannt und wird untersucht.

Zum Schluss sei noch erwähnt, dass die Photoreaktionen der alkylierten 1,2-Dihydronaphthaline nicht beobachtet werden bei der Bestrahlung von 1,1-Dimethyl-2-methylen-1,2-dihydronaphthalin (**36**), das sowohl bei der Bestrahlung mit einer Niederdrucklampe als auch mit einer Hochdrucklampe keine definierten Photoprodukte ergab.



Wir danken Herrn Prof. *M. Hesse* für Massenspektren, Herrn Prof. *K. Grob* für wertvolle Ratschläge bei gas-chromatographischen Problemen und Herrn *H. Frohofer* und seiner analytischen Abteilung für Analysen und IR.-Spektren. Die vorliegende Arbeit wurde wiederum in dankenswerter Weise vom *Schweizerischen Nationalfonds* unterstützt.

Experimenteller Teil

(unter teilweiser Mitarbeit von **S. Chaloupka**)

Allgemeine Bemerkungen. – *UV.-Spektren* in Hexan (Uvasol, *Merck*), Angaben der Extremwerte in nm (*loge*). *IR.-Spektren* in CCl_4 oder als Film, Angaben in cm^{-1} . *NMR.-Spektren* in CCl_4 , Hexadeuteriobenzol oder Hexadeuteriodimethylsulfoxid (d_6 -DMSO) bei 60 oder 100 MHz; chemische Verschiebungen (Bereiche oder Signalzentren) in ppm relativ zu internem Tetramethylsilan (TMS) = 0; *S* = Singulett, *D* = Dublett, *T* = Triplett, *Q* = Quartett, *Qi* = Quintett, *M* = Multiplett. *Massenspektren* (*MS*) an einem CEC-21-110 B-Gerät bei 70 eV, Direkteinlass; Angaben der Pike in *m/e* (%).

Analytische Gas-Chromatogramme an den *C. Erba*-Geräten P-A1D/2f (FID) und GI (FID) mit Glaskapillarkolonnen (KGC.) nach *Grob* [23] (22 bis 26 m \times 35 mm), beladen mit XE-60 oder F-50; Trägergas Wasserstoff. Die quantitative Auswertung der KGC. erfolgte mit einem elektronischen Integrator (Infotronics CRS-101); die angegebenen Werte stellen die Mittel aus drei KGC. dar. *Präparative Gas-Chromatographie* (präp. GC.) an einem *C. Erba*-Gerät an einer mit 15% XE-60 auf Chromosorb W (60–80 mesh) gefüllten Glassäule (2 m \times 1 cm). *Dünnschichtchromatogramme* (DC.) auf Kieselgel-*Merck*-HF₂₅₄₊₃₆₆-Platten; präparative Dünnschichtchromatographie (präp. DC.) an Kieselgel *Merck* PF₂₅₄ auf Platten der Dimension 20 \times 20 cm, beschichtet mit 30 g Adsorptionsmittel. Sprühreagenz: 1-proz. soda-alkalische Kaliumpermanganatlösung. *Säulenchromatographie* an Kieselgel *Merck* (0,05–0,2 mm), mit 10% Silbernitrat oder 10% Pikrinsäure beladenem Kieselgel *Merck* (0,05–0,2 mm). – *Destillation* kleiner Mengen im Kugelrohr (Luftbad). Abdampfoperationen im Rotationsverdampfer bei 30°/12 Torr.

Die *Bestrahlungen* wurden mit den vorwiegend monochromatischen Hg-Niederdruckstrahlern (TNN-15/32) oder mit Hg-Hochdruckstrahlern (TQ-150) der Firma *Quarzlampengesellschaft mbH* Hanau durchgeführt. Als Bestrahlungsgefäße dienten für präparative Ansätze Quarzküvetten von 65 bzw. 120 ml Inhalt mit halbkreisförmigem Querschnitt [31], für analytische Ansätze Quarzküvetten der Dimension 1 \times 1 cm, die im Abstand von wenigen cm vom Brenner aufgehängt wurden. Für die Bestrahlung in siedendem Hexan tauchte man die Quarzküvette ca. 1 cm tief in ein Ölbad. Der Strahler wurde in einen mit fliessendem Wasser gekühlten Quarzmantel getaucht. Die Photoreaktionen wurden gas-chromatographisch verfolgt. Lösungsmittel: Hexan (Uvasol) der Firma *Merck* und über Alox (basisch, Aktivitätsstufe I) der Firma *Woelm* filtrierter Diäthyläther.

1. Synthese der 1,2-Dihydronaphthaline

1.1. **1-Methyl-1,2-dihydronaphthalin (10).** – 1.1.1. *4-Methyl-1-tetralon (37).* 10 g 4-Phenylvaleriansäure (EGA) wurden mit Polyphosphorsäure (*Fluka, pract.*) bei 120° cyclisiert (vgl. [32]). Das erkaltete Gemisch wurde in Wasser aufgenommen und das 4-Methyl-1-tetralon (**37**) ausgeäthert. Das Rohprodukt wurde an Kieselgel mit Pentan/Äther 9:1 chromatographiert. Destillation bei 90–110°/0,2 Torr ergab 4,9 g **37** (55% d. Th.). IR. (Film): 1685 (>C=O konj.), 1602 und 1480 (Aromat), 766 (4 benachbarte arom. H). NMR. (CCl_4 , 100 MHz): 7,88 (*M*; arom. H an C-8),

7,48–7,08 (*M*; 3 arom. H), 3,00 (*M*; H an C-4), 2,52 (*M*; 2 H an C-2), 2,36–1,46 (*M*; 2 H an C-3), 1,35 (*D*); *J* ≈ 7 Hz; CH₃ an C-4).

C₁₁H₁₂O (160,21) Ber. C 82,46 H 7,55% Gef. C 82,34 H 7,27%

1.1.2. *1-Methyl-1,2-dihydronaphthalin* (**10**). Zu einer Lösung von 0,38 g (10,0 mMol) Lithiumaluminiumhydrid in 50 ml Äther tropfte man 4,9 g (30,2 mMol) **37**. Nach 1 Std. Kochen unter Rückfluss wurde mit Wasser und 10-proz. Schwefelsäure aufgearbeitet. Das Reduktionsprodukt wurde mit Äther ausgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgedampft. Das rohe *4-Methyl-1-tetralol* wurde mit 4 g 85-proz. Phosphorsäure 30 Min. auf 120° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Gemisch in Eiswasser aufgenommen und das Dihydronaphthalin mit Äther extrahiert. Abdampfen des Äthers und Destillation bei 70–85°/0,07 Torr ergab 2,7 g (74,5%) *1-Methyl-1,2-dihydronaphthalin* (**10**). UV. und IR.: s. Tabelle 2. NMR.: s. Tabelle 1. MS.: 144 (*M*⁺, 37), 130 (12), 129 (10), 128 (35), 127 (14), 115 (16), 102 (5), 91 (4), 77 (6).

C₁₁H₁₂ (144,22) Ber. C 91,62 H 8,38% Gef. C 91,54 H 8,17%

1.2. **1-Äthyl-1,2-dihydronaphthalin** (**11**). – 1.2.1. *4-Äthyl-1-tetralon* (**38**). 2-Phenylbutylbromid (vgl. [33]) wurde in 45% Ausbeute aus 2-Phenylbuttersäure (*Fluka, puriss.*) durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in Äther und Umsetzung mit PBr₃ bei 0° gewonnen. Kondensation mit Malonsäure-diäthylester (in Analogie zu [10]), Verseifung und Decarboxylierung ergab 4-Phenylcapronsäure (Ausbeute 30%). Durch Cyclisierung mit Polyphosphorsäure bei 120° erhielt man daraus rohes 4-Äthyl-1-tetralon (88%), das durch Chromatographie an Kieselgel mit Pentan/Äther 9:1 rein gewonnen wurde. Destillation bei 140–150°/11 Torr. IR. (Film): 1683 (>C=O konj.), 1602 und 1480 (Aromat), 763 (4 benachbarte arom. H). NMR. (CCl₄, 60 MHz): 7,87 (*D* × *D*; *J*₁ = 8 Hz, *J*₂ ≈ 2 Hz; 1 arom. H an C-8), 7,23 (*M*; 3 arom. H), 3,10–2,35 (*M*; 2 H an C-2 und 1 H an C-4), 2,30–1,40 (*M*; 2 H an C-3 und 2 H an C-1'), 0,99 (*T*; *J* = 7 Hz; CH₃ an C-1'). MS.: 174 (*M*⁺, 39), 160 (5), 145 (100), 131 (16), 118 (21), 117 (37), 115 (22), 103 (6), 91 (19), 77 (7).

C₁₂H₁₄O (174,24) Ber. C 82,72 H 8,09% Gef. C 82,57 H 8,21%

1.2.2. *4-Äthyl-1-tetralol* (**39**). 2,0 g (11,5 mMol) **38** wurden zu einer Lösung von 0,12 g (3,2 mMol) Lithiumaluminiumhydrid in Äther getropft und mit Wasser und 10-proz. Schwefelsäure aufgearbeitet. Destillation bei 130°/11 Torr ergab 1,94 g (96%) Tetralol **39**. IR. (Film): 3310 (OH geb.), 1608, 1583 und 1489 (Aromat), 756 (4 benachbarte arom. H). NMR. (CCl₄, 60 MHz): 7,03 (*M*; 4 arom. H), 4,42 (*M*; H an C-1), 3,46 (breites S; Hydroxyl-H), 2,52 (*M*; H an C-4), 1,71 (*M*; je 2 H an C-2, C-3 und C-1'), 0,93 (*T*; *J* = 7 Hz; CH₃ an C-1').

C₁₂H₁₆O (176,25) Ber. C 81,77 H 9,15% Gef. C 81,75 H 9,31%

1.2.3. *1-Äthyl-1,2-dihydronaphthalin* (**11**). 900 mg (5,1 mMol) **39** erhitze man mit 0,8 ml 85-proz. Phosphorsäure 3 Std. auf 110°, dann wurde Pentan zugegeben und die Pentanphase mit Wasser gewaschen. Chromatographie an Kieselgel mit Pentan und Destillation bei 90–95°/11 Torr ergab 800 mg (87%) **11**. UV. und IR.: s. Tabelle 2. NMR.: s. Tabelle 1. MS.: 158 (*M*⁺, 21), 130 (13), 129 (100), 128 (34), 127 (12), 115 (7), 102 (3), 91 (4), 77 (5).

C₁₂H₁₄ (158,24) Ber. C 91,09 H 8,91% Gef. C 90,92 H 8,79%

1.3. **1,1-Dimethyl-1,2-dihydronaphthalin** (**12**) (vgl. [12]) wurde nach *Braude et al.* [12] synthetisiert. *Grignard*-Reaktion von 3-Phenylpropylbromid (*Fluka, purum*) und Aceton und säurekatalysierte Cyclisierung des Alkohols führten zum *1,1-Dimethyltetralin* (48%). NMR. (CCl₄, 60 MHz): 7,37–6,68 (*M*; 4 arom. H), 2,70 (*M*; 2 H an C-4), 2,04–1,46 (*M*; 2 H an C-2 und 2 H an C-3), 1,24 (*S*; 2 CH₃ an C-1). Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid und basische Dehydrohalogenierung ergab 87% *1,2-Dihydronaphthalin* **12**. UV. und IR.: s. Tabelle 2. NMR.: s. Tabelle 1. MS.: 158 (*M*⁺, 29), 143 (100), 142 (6), 141 (11), 128 (40), 127 (8), 115 (18), 102 (2), 91 (3), 89 (2), 77 (2).

C₁₂H₁₄ (158,24) Ber. C 91,08 H 8,92% Gef. C 90,86 H 8,99%

1.3.1. *1,1-Di-(d₃-methyl)-1,2-dihydronaphthalin* (*d₆-12*). 30 g (0,15 Mol) 3-Phenylpropylbromid wurden mit Magnesium und 10 g (0,155 Mol) Hexadeuterioaceton (*Fluka, puriss.*, 99,5 Atom% Deuterium) umgesetzt (vgl. [12]). Nach Destillation bei 92–102°/0,6 Torr erhielt man 16,3 g (57%) *1,1-Di-(d₃-methyl)-4-phenylbutan-1-ol*. NMR. (CCl₄, 60 MHz): 7,09 (*S*; 5,00 arom. H), 3,02 (*S*; 0,98 Hydroxyl-H), 2,54 (*M*; 2,05 H an C-4), 2,00–1,08 (*M*; 3,93 H).

15 g (82 mMol) deuterierter Alkohol wurden mit 85-proz. Schwefelsäure cyclisiert. Destillation bei 80–100°/1 Torr ergab 7,3 g (54%) *1,1-Di-(d₃-methyl)-tetralin*. NMR. (CCl₄, 60 MHz): 7,41–6,62

(*M*; 4 arom. H), 2,70 (*M*; 2 H an C-4), 2,05–1,43 (*M*; 2 H an C-2 und 2 H an C-3), 1,23 (*S*; Restsignal der CH₃ an C-1; 0,06 H, 99% deuteriert).

7,0 g (42,5 mMol) 1,1-Di-(*d*₃-methyl)-tetralin, 0,1 g Benzoylperoxid und 8,0 g (45 mMol) *N*-Bromsuccinimid wurden in 100 ml Tetrachlorkohlenstoff 30 Min. zum Rückfluss erhitzt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde feingepulvertes Kaliumhydroxid zugegeben und 2 Std. auf 140–150° erhitzt. Das Rohprodukt chromatographierte man an mit 10% Silbernitrat beladenem Kieselgel mit Hexan/Äther 9:1. Destillation bei 90–95°/10 Torr ergab 1,1 g (15,2%) reines *d*₆-**12**. IR. (Film): 2218 (ν C–D), 2170–2050 (weitere [C–D]-Schwingungen), 1942, 1908 und 1811 (Obertöne des Aromats, *o*-disubstit.), 1639 und 1601 (C=C konj.), 1485 (Aromat), 775 und 748 (4 benachbarte arom. H), 687 ($\text{H} > \text{C} = \text{C} < \text{H}$). NMR.: s. Tabelle 1. MS.: 164 (*M*⁺-*d*₆, 26), 163 (*M*⁺-*d*₅, 2), 147–142 (146 = 100%), 132–127 (128 = 26%), 118–115 (117 = 9%).

D-At. pro Mol.: 5,84 (NMR.); 5,95 (MS.); 5,76 (Verbrennungsanalyse).

C₁₂H₈D₆ (164,24) Ber. C 87,74% Gef. C 87,68%

1.4. **2-Methyl-1,2-dihydronaphthalin (13)**. – 1.4.1. *3-Methyl-1-tetralon (40)*. Benzyl-methylcarbinol (*Fluka, purum*) wurde mit Phosphortribromid zum β -Phenylisopropylbromid und dieses nach [10] mit Malonsäure-diäthylester zum β -Phenylisopropylmalonsäure-diäthylester umgesetzt (Ausbeute 33%). 2,32 g dieses Produktes wurden verseift und decarboxyliert. Die Cyclisierung erfolgte durch Erhitzen mit Polyphosphorsäure auf 100°. Das Gemisch wurde auf Eis gegossen, mit Äther extrahiert und mit Natriumcarbonatlösung gewaschen. Destillation bei 136°/12 Torr ergab 0,96 g (71%) Tetralon **40**. IR. (CCl₄): 1970, 1943 und 1830 (Obertöne des Aromats, *o*-disubstit.), 1691 ($> \text{C} = \text{O}$ konj.), 1604 und 1484 (Aromat). NMR. (CCl₄, 100 MHz): 7,91 (*D* × *D*; *J*₁ = 8 Hz, *J*₂ ≈ 2 Hz; 1 arom. H an C-8), 7,58–6,88 (*M*; 3 arom. H), 3,18–1,94 (*M*; 2 H an C-2, 2 H an C-4 und 1 H an C-3), 1,14 (*D*; *J* ≈ 6 Hz; CH₃ an C-3).

C₁₁H₁₂O (160,21) Ber. C 82,46 H 7,55% Gef. C 82,20 H 7,40%

1.4.2. *3-Methyl-1-tetralol (41)*. 0,85 g (5,3 mMol) **40** wurde mit Lithiumaluminiumhydrid reduziert (vgl. 1.2.2.). Nach Umkristallisation aus Benzol/Pentan erhielt man 0,83 g (96%) **41**. Smp. 95–97°. IR. (CHCl₃): 3588 und 3430 (freie und geb. OH), 1946, 1927, 1833 und 1810 (Obertöne des Aromats, *o*-disubstit.), 1606, 1580 und 1488 (Aromat). NMR. (CDCl₃, 100 MHz): 7,59 (*M*; 1 arom. H an C-8), 7,30–7,00 (*M*; 3 arom. H), 4,82 (breites S mit Feinstruktur; H an C-1), 3,00–2,10 (*M*; 3 H), 2,10–1,65 (*M*; 2 H), 1,40 (*D* × *D*; *J*₁ = 12 Hz, *J*₂ = 10 Hz; 1 H), 1,08 (*D*; *J* = 7 Hz; CH₃ an C-3). C₁₁H₁₄O (162,22) Ber. C 81,44 H 8,70% Gef. C 81,24 H 8,41%

1.4.3. *2-Methyl-1,2-dihydronaphthalin (13)*. Eine Mischung von 0,1 g (0,62 mMol) **41**, 270 mg (1,4 mMol) *p*-Toluolsulfochlorid und 2 ml Pyridin wurde in einem Bombenrohr 15 Std. auf 140° erhitzt, dann in Eiswasser gegossen und mit Pentan extrahiert. Die Pentanphasen wurden mit 1 *N* Salzsäure und 5-proz. Natriumcarbonatlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der ölige Rückstand wurde präparativ an Kieselgel und an mit 10% Pikrinsäure beladenem Kieselgel (Laufmittel Pentan) chromatographiert und bei 100°/12 Torr destilliert. Ausbeute 49 mg (55%). UV. und IR.: s. Tabelle 2. NMR.: s. Tabelle 1. MS.: 144 (*M*⁺, 40), 143 (6), 129 (100), 128 (38), 127 (15), 115 (17), 102 (6), 89 (4), 77 (7).

1.5. **2,2-Dimethyl-1,2-dihydronaphthalin (14)** (vgl. [13]). – *3,3-Dimethyl-1-tetralon* wurde nach [13] durch *Grignard*-Addition von 30 g (0,24 Mol) Benzylchlorid (*Fluka, puriss.*) und 27 g (0,18 Mol) Isopropylidencyanessigsäure-äthylester [34], Verseifung, Decarboxylierung und Cyclisierung mit Polyphosphorsäure in einer Ausbeute von 14% gewonnen. NMR. (CCl₄, 60 MHz): 8,00–7,75 (*M*; 1 arom. H an C-8), 7,55–6,95 (*M*; 3 arom. H), 2,78 (breites S; 2 H an C-4), 2,36 (breites S; 2 H an C-2), 1,05 (*S*; 2 CH₃ an C-2).

Reduktion von 3,5 g (0,02 Mol) 3,3-Dimethyltetralon mit Lithiumaluminiumhydrid und Dehydratisierung mit 85-proz. Phosphorsäure bei 110° ergab 2,1 g (66%) **14**. UV. und IR.: s. Tabelle 2. NMR.: s. Tabelle 1. MS.: 158 (*M*⁺, 31), 143 (100), 142 (7), 141 (13), 129 (8), 128 (42), 127 (8), 115 (18), 102 (3), 91 (3), 89 (3), 77 (5).

C₁₂H₁₄O (158,24) Ber. C 91,08 H 8,92% Gef. C 90,86 H 8,85%

1.6. **2,3-Dimethyl-1,2-dihydronaphthalin (15)** (vgl. [10]). – 1.6.1. *2,3-Dimethyl-1-tetralon (42)*. β -Phenylisopropylmalonsäure-diäthylester (vgl. 1.4.1.) wurde nach [10] mit Methyljodid

methyliert. Verseifung und Decarboxylierung des Malonsäurederivates führte zur α,β -Dimethyl- γ -phenyl-buttersäure (40%). 3,0 g (15,6 mMol) davon wurden mit 85 g Polyphosphorsäure cyclisiert (vgl. 1.4.1.). Nach Filtration über Kieselgel und Destillation bei 75°/1 Torr erhielt man 2,66 g (96%) Tetralon **42**. IR. (CCl_4): 1688 (>C=O konj.), 1603 und 1480 (Aromat). NMR. (CCl_4 , 60 MHz): 7,88 ($D \times D$; $J_1 \approx 7$ Hz, $J_2 \approx 2$ Hz; 1 arom. H an C-8), 7,50–6,88 (M ; 3 arom. H), 3,33–1,60 (M ; 2 H an C-4, je 1 H an C-2 und C-3), 1,33–0,75 (4 D ; $J \approx 7$ Hz; CH_3 an C-2 und C-3).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}$ (174,23) Ber. C 82,72 H 8,10% Gef. C 82,82 H 8,21%

1.6.2. *2,3-Dimethyl-1-tetralol* (**43**). Eine Lösung von 2,61 g (15 mMol) **42** in 30 ml Äther wurde zu 0,25 g (6,7 mMol) Lithiumaluminiumhydrid in 20 ml Äther getropft. Dann wurde 2 Std. bei 20° und 6 Std. unter Rückfluss gerührt. Nach üblicher Aufarbeitung wurde aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert; 2,1 g (80%) Stereoisomerenmisch; Smp. 117–125°. IR. (CCl_4): 3596 und 3370 (freie und geb. OH), 1604, 1579 und 1448 (Aromat). NMR. (CCl_4 , 100 MHz): Alle Signalbereiche sind sehr breit, da es sich um ein Gemisch mehrerer Stereoisomeren handelt. 7,42 (M ; 1 arom. H an C-8), 6,98 (M ; 3 arom. H), 4,67, 4,39 und 4,09 (je breites D ; $J \approx 4, 3$ bzw. 7 Hz; 1 H an C-1), 2,84–2,22 (M ; 3 H), 2,22–1,80 (M ; 1 H), 1,80–0,68 (M ; CH_3 an C-2 und C-3 und ein weiteres H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}$ (176,24) Ber. C 81,77 H 9,15% Gef. C 81,92 H 9,11%

1.6.3. *2,3-Dimethyl-1,2-dihydronaphthalin* (**15**). 720 mg (4,1 mMol) **43** und 1,65 g (8,2 mMol) *p*-Toluolsulfochlorid wurden mit 12 ml Pyridin in einem Bombenrohr 15 Std. auf 140° erhitzt. Aufarbeitung wie unter 1.4.3. beschrieben. Destillation bei 115°/12 Torr ergab 333 mg (52%) Dimethyl-dihydronaphthalin **15**. UV. und IR.: s. Tabelle 2. NMR.: s. Tabelle 1. MS.: 158 (M^+ , 43), 143 (100), 142 (11), 141 (17), 128 (52), 127 (12), 115 (26), 102 (4), 89 (4), 77 (7).

1.7. *2,4-Dimethyl-1,2-dihydronaphthalin* (**16**) (vgl. [11]). – 1.7.1. *1,3-Dimethyl-1-tetralol* (**44**). Nach Quillet, Duperrier & Dreux [11] wurden 1,5 g (9,3 mMol) 3-Methyl-1-tetralon (**40**) (vgl. 1.4.1.) mit einer äquimolaren Menge Methylmagnesiumbromid umgesetzt. Umkristallisation aus Pentan ergab 1,23 g (75%) Tetralol **44**. Smp. 82°. IR. (CCl_4): 3595 (freies OH), 3460–3340 (OH geb.), 1950, 1925 und 1820 (Obertöne des Aromats, *o*-disubstit.), 1605, 1576 und 1488 (Aromat). NMR. (CCl_4 , 100 MHz): 7,60–7,26 (M ; 1 arom. H an C-8), 7,26–6,75 (M ; 3 arom. H), 2,96–1,42 (M ; 5 H), 2,23 (S ; Hydroxyl-H, durch Säurezusatz verschiebbar), 1,33 (S ; CH_3 an C-1), 1,02 (D ; $J \approx 6$ Hz; CH_3 an C-3).

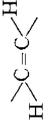
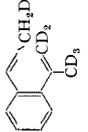
$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}$ (176,25) Ber. C 81,77 H 9,15% Gef. C 81,67 H 9,36%

1.7.2. *2,4-Dimethyl-1,2-dihydronaphthalin* (**16**). Durch Dehydratisierung von 1,1 g (6,2 mMol) **44** mit Phosphorsäure erhielt man 0,84 g (86%) rohes 2,4-Dimethyl-1,2-dihydronaphthalin. Die nach Chromatographie an mit 10% Pikrinsäure beladenem Kieselgel (Laufmittel Pentan) noch vorhandene Verunreinigung konnte nur durch präp. GC. abgetrennt werden und wurde als 1,3-Dimethyltetralin identifiziert. Das reine 2,4-Dimethyl-1,2-dihydronaphthalin (**16**) wies folgende spektralen Daten auf: UV. und IR.: s. Tabelle 2. NMR.: s. Tabelle 1. MS.: 158 (M^+ , 35), 143 (100), 142 (9), 141 (15), 129 (10), 128 (34), 127 (8), 115 (14), 102 (2), 91 (4), 89 (2), 77 (4).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}$ (158,24) Ber. C 91,09 H 8,91% Gef. C 91,36 H 9,20%

1.8. *1,1-Dimethyl-2-methylen-1,2-dihydronaphthalin* (**36**). – 1.8.1. *2,2-Dimethylbenzo[c]cyclohexa-3,5-dien-1-on* (**47**) (vgl. [35]). In Analogie zu [36] wurden 11,29 g (0,06 Mol) 2-Hydroxynaphthoesäure (*Fluka, purum*) zu 95 ml einer 70-proz. Lösung von Natrium-bis-(2-methoxy-äthoxy)-aluminiumhydrid (0,3 Mol, *Fluka*) in Benzol und 50 ml Xylol gegeben. Die Lösung wurde 36 Std. unter Rückfluss gekocht, nach dem Erkalten mit 20-proz. Schwefelsäure angesäuert, und das Produkt mit Äther extrahiert. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde *l*-Methyl-2-naphthol über eine kurze Kieselgelsäule chromatographiert und aus Hexan umkristallisiert. Man erhielt auf diese Weise 5,1 g (55%) 1-Methyl-2-naphthol vom Smp. 109–110° (Lit. [35]: Smp. 110–111°). Ein Ansatz mit 1,2 g 2-Hydroxynaphthoesäure ergab 0,7 g (74%) Reduktionsprodukt. Nach der Vorschrift in der Literatur [35] wurde das Natriumsalz aus 3,1 g (0,02 Mol) des 1-Methyl-2-naphthols hergestellt und mit 100 ml frisch destilliertem Methyljodid 4 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Chromatographie an Kieselgel mit Petroläther/Benzol (5:1) erhielt man 0,92 g (27,2%) Methyl-(1-methyl-2-naphthyl)-äther und 1,5 g (44,5%) **47** (Destillation bei 70–100°/2 Torr). UV. (Feinsprit): λ_{max} 303 (4,05), 235 (4,10), 231 (4,10); λ_{min} 250 (2,93), 233 (4,09). IR. (Film):

Tabelle 14. IR.-Banden und UV.-Extremwerte der 1,2-Divinylbenzole

Verbindung	IR.-Spektrum (Film)		δ_{Aromat}		C=CH ₂		UV.-Spektrum (Hexan)	
	$\nu_{\text{C-C, konj.}}$	$\nu_{\text{C=C}}$					λ_{max} (log ϵ)	λ_{min} (log ϵ)
 <i>cis</i> - 8	1637, 1597	1480	–	898	692	240 S ^a) (3,98)		
 <i>d</i> ₆ - <i>cis</i> - 8	1640, 1593	1475	–	713	685			
 <i>trans</i> , <i>trans</i> - 18	1652, 1611 1600	1476	958	–	–	256 (4,23) 232 (4,36)	250 (4,22)	
 <i>trans</i> , <i>cis</i> - 18	1650, 1600	1480	961	–	706	253 (4,19) 226,5 (4,28)	244 (4,17)	
 <i>cis</i> , <i>cis</i> - 18	1640, 1595	1476	–	–	715	245 S (4,12) 222 (4,27)		

a) S = Schulter.

1653 (>C=O konj.), 1619 (C=C konj.), 1598, 1560 und 1487 (Aromat), 1394 und 1376 ($\text{>C(CH}_3\text{)}_2$), 753 (4 benachbarte arom. H). NMR. (CCl_4 , 100 MHz): 7,46–7,10 (M ; 4 arom. H und H an C-5), 6,05 (D ; $J_{5,6} = 10$ Hz; H an C-6), 1,42 (S ; 2 CH_3 an C2).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}$ (172,22) Ber. C 83,69 H 7,02% Gef. C 83,42 H 6,91%

1.8.2. 1,1-Dimethyl-2-methylen-1,2-dihydronaphthalin (**36**) (vgl. [37]). Zu 0,02 Mol Äthylmagnesiumbromid in 10 ml Äther wurden 1,72 g (0,01 Mol) Dienon **47** getropft. Das Gemisch wurde 2 Std. unter Rückfluss gerührt, dann mit Eis und halbkonzentrierter Salzsäure hydrolysiert und mit Äther extrahiert. Ein DC. (Kieselgel, Pentan/Äther) zeigte, dass das gewünschte 1,2,2-Trimethylbenzo[c]cyclohexa-3,5-dien-1-ol (**48**) teilweise schon zum Kohlenwasserstoff **36** dehydratisiert war. Versuche, **48** mit H_2SO_4 oder HCl-Gas zu dehydratisieren, führten nur zu Harzen. Dagegen bildete sich bei der Destillation (50–60°/0,5 Torr) von **48** in einer Ausbeute von 62% das 1,2-Dihydronaphthalinderivat **36**. NMR. (CCl_4 , 100 MHz): 7,31 (M ; 1 arom. H), 7,15–6,92 (M ; 3 arom. H), 6,31 (D mit Feinstruktur; $J_{3,4} = 9,5$ Hz; H an C-3), 6,18 (D ; $J_{3,4} = 9,5$ Hz; H an C-4), 5,13 (T ; $J \approx 1$ Hz; 1 Methylen-H), 4,97 (S mit Feinstruktur; 1 Methylen-H), 1,42 (S ; 2 CH_3 an C-1).

2. Synthese der 1,2-Divinylbenzole und 2-(Buta-1',3'-dienyl)-toluole

2.1. 1-trans,2-trans-, 1-trans,2-cis- und 1-cis,2-cis-Dipropenylbenzol (*trans,trans-*, *trans,cis-* und *cis,cis-***18**) (vgl. [19]). Zu einer Aufschlammung von 67 g (0,18 Mol) Triphenyläthylphosphoniumbromid [38] in 250 ml trockenem Äther wurden unter Stickstoff ca. 11,5 g (0,18 Mol) Butyllithium (*Fluka*, ca. 20-proz. Lösung in Hexan) getropft. Unter Rotfärbung löste sich das Phosphoniumbromid auf, worauf eine Lösung von 12 g (0,09 Mol) Phtaldialdehyd (*Fluka, puriss.*) in 100 ml Äther zugetropft wurde. Dabei bildete sich ein farbloser Niederschlag (Triphenylphosphinoxid), der nach 15 Std. Kochen unter Rückfluss abfiltriert wurde. Das Filtrat schüttelte man mit gesättigter Natriumhydrogensulfatlösung und 5-proz. Natriumhydrogencarbonatlösung aus und chromatographierte an einer kurzen Kieselgelsäule mit Pentan. Ausbeute an Isomerenmisch 9,5 g (67%). Das Isomerenmisch wies im GC. folgende Zusammensetzung auf: 31% *cis,cis*-**18**, 50% *trans,cis*-**18** und 19% *trans,trans*-**18**¹⁴). Durch präp. GC. an einer 4 m x 19 mm XE-60-Kolonnen (F & M-Gerät, Modell 770) und Destillation bei 80–90°/11 Torr konnten die beiden ersten Isomeren rein gewonnen werden.

2.1.1. 1-cis,2-cis-Dipropenylbenzol (*cis,cis*-**18**) (vgl. [19]). UV. und IR.: s. Tabelle 14. NMR.: s. Tabelle 4. MS.: 158 (M^+ , 26), 143 (100), 142 (12), 141 (18), 129 (37), 128 (77), 127 (22), 116 (9), 115 (46), 102 (8), 91 (15), 89 (8), 77 (13).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}$ (158,24) Ber. C 91,08 H 8,92% Gef. C 90,83 H 9,13%

2.1.2. 1-trans,2-cis-Dipropenylbenzol (*trans,cis*-**18**) (vgl. [19]). UV. und IR.: s. Tabelle 14. NMR.: s. Tabelle 4. MS.: 158 (M^+ , 32), 143 (100), 142 (13), 141 (18), 129 (34), 128 (73), 127 (17), 116 (7), 115 (28), 102 (5), 91 (11), 89 (5), 77 (9).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}$ (158,24) Ber. C 91,08 H 8,92% Gef. C 90,82 H 9,21%

2.1.3. 1-trans,2-trans-Dipropenylbenzol (*trans,trans*-**18**). 3,4 g des Isomerenmisches **18** wurden zu einer Lösung von 4 g Kalium-*t*-butylat in 20 ml Dimethylsulfoxid gegeben. Nach 15 Min. Rühren bei Raumtemperatur gab man 1 l Wasser zu, schüttelte mit Pentan aus und trocknete den Extrakt über Kaliumcarbonat. *trans,trans*-**18** lag nun im Reaktionsgemisch zu 85% vor, neben 10% 6-Methyl-1,2-benzocyclohepta-1,3-dien [19] und wenig *trans,cis*-**18**. Die Nebenprodukte wurden durch präp. GC. abgetrennt. UV. und IR. von *trans,trans*-**18**: s. Tabelle 14. NMR.: s. Tabelle 4. MS.: 158 (M^+ , 28), 143 (100), 142 (15), 141 (19), 129 (40), 128 (94), 127 (20), 116 (10), 115 (42), 102 (7), 91 (12), 89 (8), 77 (13).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}$ (158,24) Ber. C 91,08 H 8,92% Gef. C 90,81 H 8,86%

2.2. 1-trans- und 1-cis-Propenyl-2-isopropenylbenzol (*trans-* und *cis-***8**). – 2.2.1. 2-trans- und 2-cis-Propenylbenzoesäure-methylester (*trans-* und *cis-***45**). Zu einer Lösung von 25 g (0,17 Mol) Phtalaldehydsäure (*Fluka, puriss.*) in 100 ml Äther und 10 ml Methanol wurden unter intensivem Rühren langsam 7,1 g (0,17 Mol) Diazomethan in ätherischer Lösung getropft. Nach 1 Std. wurde das Gemisch mit Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert und die Ätherphasen über

¹⁴) Die Zusammensetzung hängt stark von der Menge des zugesetzten Butyllithiums ab (basenkatalysierte Isomerisierung, vgl. [39] und 2.1.3.).

Kaliumsulfatgetrocknet. Destillation bei 120–130°/13 Torr ergab 22,5 g (82%) Phthalaldehydsäure-methylester, der mit einer kleinen Menge des Pseudoesters verunreinigt war. 20 g (0,12 Mol) Ester wurden in einer Wittig-Reaktion in Äther mit 45 g (0,12 Mol) Triphenyl-äthyl-phosphoniumbromid umgesetzt (vgl. 2.1.). Nach üblicher Aufarbeitung ergab die Destillation bei 95–100°/0,3 Torr 10,0 g (47%) Gemisch von *trans*- und *cis*-**45**. Gas-chromatographisch wurde das *trans/cis*-Verhältnis zu 1:2 bestimmt. IR. (Film): 1720 (>C=O Ester), 1647 und 1598 (C=C konj.), 1567 und 1480 (Aromat), 1292 und 1260 (C–O), 962 (>C=C<H), 742 (4 benachbarte arom. H), 705 (>C=C<H). NMR. (CCl_4 , 100 MHz): 7,84 (*M*; 1 arom. H), 7,28 (*M*; 3,3 H), 6,88 (*D* × *Q*; $J_1 = 11,5$ Hz, $J_2 \approx 1,7$ Hz; 0,7 H; H an C-1" in *cis*-**45**), 6,03 (*D* × *Q*; $J_1 = 15,5$ Hz, $J_2 = 6,5$ Hz; H an C-2" in *trans*-**45**), 5,74 (*D* × *Q*; $J_1 = 11,5$ Hz, $J_2 = 7,0$ Hz; H an C-2" in *cis*-**45**, Integral von 6,3–5,5 1 H), 3,82 und 3,80 (je *S*; CH_3 der Estergruppe in *cis*- und *trans*-**45**), 1,90 (*D* × *D*; $J_1 = 6,5$ Hz, $J_2 \approx 1,7$ Hz; CH_3 an C-2" in *trans*-**45**), 1,70 (*D* × *D*; $J_1 = 7,0$ Hz, $J_2 \approx 1,7$ Hz; CH_3 an C-2" in *cis*-**45**; Integral von 2,1–1,5 3 H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (176,21) Ber. C 74,97 H 6,86% Gef. C 75,22 H 6,99%

2.2.2. 2-*trans*- und 2-*cis*-Propenyl- α , α -dimethyl-benzylalkohol (*trans*- und *cis*-**46**). 8,5 g (48 mMol) 2-Propenylbenzoesäure-methylester (**45**) wurden zu einer Lösung von 11,9 g (100 mMol) Methylmagnesiumbromid in Äther gegeben und 15 Std. unter Stickstoff bei Zimmertemperatur gerührt. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man bei der Destillation (115–125°/11 Torr) 4,1 g (48%) 2-Propenyl- α , α -dimethyl-benzylalkohol (**46**). Im Gas-Chromatogramm wurde das Reaktionsprodukt als ein 1:3-Gemisch von *trans*- und *cis*-**46** bestimmt. IR. (Film): 3520 und 3370 (freies und geb. OH), 1644 und 1598 (C=C konj.), 1569 und 1480 (Aromat), 952 (>C=C<H), 760 (4 benachbarte arom. H). NMR. (CCl_4 , 100 MHz): 7,50–6,75 (*M*; 4 arom. H und H an C-1"), 5,81 (*D* × *Q*; $J_1 = 15,5$ Hz, $J_2 = 7$ Hz; H an C-2" in *trans*-**46**), 5,70 (*D* × *Q*; $J_1 = 11$ Hz, $J_2 = 7$ Hz; H an C-2" in *cis*-**46**; Integral von 6,1–5,4 1 H), 2,57 (*S*; Hydroxyl-H), 1,86 (*D* × *D*; $J_1 = 7$ Hz, $J_2 \approx 1,5$ Hz; CH_3 an C-2" in *trans*-**46**), 1,60 (*D* × *D*; $J_1 = 7$ Hz, $J_2 \approx 2$ Hz; CH_3 an C-2" in *cis*-**46**), 1,51 (*S*; 2 CH_3 an C-1' in *trans*-**46**), 1,47 (*S*; 2 CH_3 in *cis*-**46**; Integral von 2,0–1,3 9 H).

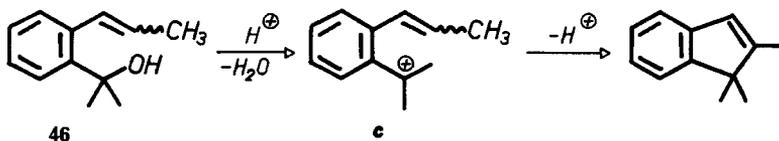
$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}$ (176,25) Ber. C 81,77 H 9,15% Gef. C 81,51 H 9,09%

2.2.3. 1-*trans*- und 1-*cis*-Propenyl-2-isopropenyl-benzol (*trans*- und *cis*-**8**). 3,4 g (19 mMol) Alkoholgemisch **46** wurden mit 0,3 g 85-proz. Phosphorsäure 1 Std. auf 120° erhitzt. Nach Verdünnen mit Wasser, Ausschütteln mit Äther, Trocknen über Kaliumsulfat und Destillation bei 77–90°/13 Torr erhielt man 2,4 g (79%) Rohprodukt. Seine Zusammensetzung wurde gas-chromatographisch zu 74% *cis*-**8**, 3,7% *trans*-**8**, 18% 1,1,2-Trimethylinden und 3,7% eines unbekanntes Produktes bestimmt.

Durch präp. GC. wurde *cis*-**8** rein gewonnen. UV. und IR.: s. Tabelle 14. NMR.: s. Tabelle 4. MS.: 158 (*M*⁺, 30), 143 (100), 142 (13), 141 (16), 129 (30), 128 (77), 127 (18), 115 (26), 106 (8), 102 (5), 91 (23), 89 (5), 77 (12), 70,5 (5).

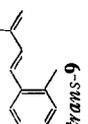
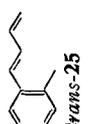
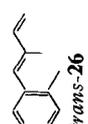
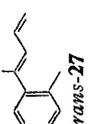
trans-**8** erhielt man nach präp. GC. als 1:1-Gemisch mit *cis*-**8**. Seine Struktur konnte eindeutig durch die Daten des NMR.-Spektrums des 1:1-Gemisches bewiesen werden (vgl. Tab. 4). 1,1,2-Trimethylinden¹⁵⁾ fiel bei der präp. GC. als reines Produkt an. Die Strukturzuordnung beruhte auf

¹⁵⁾ Die Bildung von 1,1,2-Trimethylinden lässt sich leicht durch die Cyclisierung des bei der Säuredehydratisierung des tertiären Alkohols **46** gebildeten Kations **c** erklären. Es scheint,



dass bei *trans*-**46** diese Cyclisierung die Hauptreaktion ist, während *cis*-**46** bevorzugt zu *cis*-**8** dehydratisiert wird. Eine mögliche Erklärung ergibt sich aus der Geometrie der gebildeten Kationen **c**: Während *trans*-**c** planar ist und leicht einen elektrocyclischen Ringschluss eingehen kann, ist eine planare Geometrie von *cis*-**c** nicht möglich.

Tabelle 15. IR.-Banden und UV.-Extremwerte der 2-(Buta-1', 3'-diényl)-toluole

Verbindung	IR.-Spektrum (Film)		δ_{Aromat}	$\text{H} \text{---} \text{C} = \text{C} \text{---} \text{H}$	$\text{C} = \text{CH}_2$	$\text{H} \text{---} \text{C} = \text{C} \text{---} \text{H}$	4 benachb. arom. H	UV.-Spektrum (Hexan)	
	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$	$\nu_{\text{C}=\text{H}}$						λ_{max} (log ϵ)	λ_{min} (log ϵ)
 <i>trans</i> -9	1628 1605	1486	962	885	751	310,5 (3,58), 275 (4,33), 233,5 (3,90) 226 (4,06), 219,5 (4,11), 213 (4,16)	308,5 (3,57) 238,5 (3,66) 232 (3,88) 224,5 (4,05) 218 (4,10)		
 <i>cis</i> -9	1634 1603	1594 1487	—	891	736	310 S ^a) (2,49), 238 (4,10), 211,5 (4,23)	227 (4,08)		
 <i>trans</i> -25	1632 1600	1483	948	1002 900	751	311,5 (3,57), 275 (4,39), 234 (3,92) 226,5 (4,07), 219,5 (4,13), 210 (4,21)	309,5 (3,52) 238,5 (3,70) 231 (3,89) 225 (4,06) 218 (4,11)		
 <i>cis</i> -25	1633 1603	1590 1482	—	1006 905	743	257,5 (4,16) 213,5 (4,25)	231 (3,94)		
 <i>trans</i> -26	1636 1608	1480	—	988 900	b)	260 (4,21) 213,5 (4,24)	233 (3,91)		
 <i>cis</i> -26	1635 1603	1594 1480	—	1000 907	b)	260 (4,10) 215,5 (4,17)	234 (3,95)		
 <i>trans</i> -27	1638 1604	1597 1486	—	987 905	760	240,5 (4,23) 235 S ^a) (4,19) 215,5 (4,21)	226,5 (4,14)		
 <i>cis</i> -27	1642 1603	1597 1489	—	995 900	762 731	232,5 (4,26) 218 (4,27)	226 (4,25)		

a) S = Schulter.

b) Substitutionsbande nicht sichtbar, da Spektrum in CCl_4 aufgenommen.

dem NMR.-Spektrum (CCl_4 , 100 MHz): 7,04 (M ; 4 arom. H), 6,23 (Q : $J \approx 1,5$ Hz; H an C-3), 1,88 (D ; $J \approx 1,5$ Hz; CH_3 an C-2), 1,14 (S ; 2 CH_3 an C-1).

2.3. 2-trans- und 2-cis-(Buta-1',3'-dienyl)-toluol (*trans*- und *cis*-**25**) (vgl. auch [22]). In Analogie zu [40] wurden 9,6 g (25 mMol) Triphenyl-allyl-phosphoniumbromid mit Butyllithium ins Ylid übergeführt. Nachdem alles Phosphoniumsalz gelöst war, wurden unter Rühren bei Raumtemperatur 3,0 g (25 mMol) *o*-Tolylaldehyd (*Fluka, purum*) zugetropft. Nach 20 Min. Erhitzen unter Rückfluss gab man Wasser zu und säuerte mit halbkonzentrierter Salzsäure an. Die organische Phase wurde abgetrennt und über Natriumsulfat getrocknet. Destillation bei 60–75°/1 Torr ergab 2,28 g (63%) *trans*- und *cis*-**25** im Verhältnis 0,7. Die beiden Isomeren wurden durch präp. GC. getrennt.

2.3.1. 2-trans-(*Buta-1',3'-dienyl*)-toluol (*trans*-**25**). Destillation bei 95–100°/13 Torr. UV. und IR.: s. Tabelle 15. NMR.: s. Tabelle 10. MS.: 144 (M^+ , 42), 129 (100), 128 (44), 127 (15), 115 (23), 102 (4), 91 (11), 89 (6), 77 (7), 70,5 (3).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}$ (144,22) Ber. C 91,62 H 8,38% Gef. C 91,36 H 8,53%

2.3.2. 2-cis-(*Buta-1',3'-dienyl*)-toluol (*cis*-**25**). Destillation bei 80–85°/13 Torr. UV. und IR.: s. Tabelle 15. NMR.: s. Tabelle 10. MS.: 144 (M^+ , 43), 129 (100), 128 (47), 127 (16), 115 (22), 102 (4), 91 (10), 89 (6), 77 (9), 70,5 (3).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}$ (144,22) Ber. C 91,62 H 8,38% Gef. C 91,33 H 8,39%

2.4. 2-trans- und 2-cis-(1'-Methyl-buta-1',3'-dienyl)-toluol (*trans*- und *cis*-**27**). 5,0 g (37 mMol) 2-Methylacetophenon (*Fluka, purum*) wurden in Analogie zu [40] zu einer ätherischen Lösung von 37 mMol des Triphenylphosphin-vinylmethylen getropft. Das Gemisch wurde 3 Std. bei Raumtemperatur gerührt und 5 Std. zum Rückfluss erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man 6,8 g Rohprodukt, dessen Zusammensetzung gas-chromatographisch bestimmt wurde: 79% 2-Methylacetophenon, 14% *trans*-**27**, 4% *cis*-**27** und 3% eines unbekanntes Produktes. Das Edukt wurde durch Chromatographie an Kieselgel mit Pentan als Laufmittel abgetrennt und *trans*- bzw. *cis*-**27** durch präp. GC. rein gewonnen.

2.4.1. 2-trans-(*1'-Methyl-buta-1',3'-dienyl*)-toluol (*trans*-**27**). Destillation bei 85–95°/12 Torr. UV. und IR.: s. Tabelle 15. NMR.: s. Tabelle 10. MS.: 158 (M^+ , 38), 143 (100), 142 (11), 141 (12), 129 (13), 128 (56), 127 (10), 115 (22), 102 (3), 91 (9), 77 (6), 70,5 (2).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}$ (158,24) Ber. C 91,09 H 8,91% Gef. C 91,09 H 8,82%

2.4.2. 2-cis-(*1'-Methyl-buta-1',3'-dienyl*)-toluol (*cis*-**27**). Destillation bei 80–90°/12 Torr. UV. und IR.: s. Tabelle 15. NMR.: s. Tabelle 10. MS.: 158 (M^+ , 36), 143 (100), 142 (13), 141 (15), 129 (16), 128 (55), 127 (12), 115 (25), 102 (4), 91 (11), 77 (9), 70,5 (2).

2.5. 2-trans- und 2-cis-(3'-Methyl-buta-1',3'-dienyl)-toluol (*trans*- und *cis*-**9**). Zu einer Aufschlammung von 14,8 g (42 mMol) β -Methylallyl-triphenyl-phosphoniumchlorid (hergestellt aus 0,1 Mol Triphenylphosphin und 0,12 Mol β -Methylallylchlorid (*Hüls*) in 30 ml Benzol unter Rückfluss; Ausbeute 83%, Smp. 191°) in absolutem Äther wurden ca. 2,7 g (42 mMol) Butyllithium (20-proz. Lösung in Hexan) getropft. Nach Zugabe von 4,8 g (40 mMol) *o*-Tolylaldehyd (*Fluka, purum*) wurde wie unter 2.1. aufgearbeitet. Das Rohprodukt (5,4 g; 75%) bestand aus einem Gemisch von *cis*- und *trans*-**9** im Verhältnis von 2:3 neben ca. 10% einer Verunreinigung. *trans*-**9** liess sich durch Chromatographie an Kieselgel mit Pentan rein gewinnen, während dies für *cis*-**9** nur durch präp. GC. gelang.

2.5.1. 2-trans-(*3'-Methyl-buta-1',3'-dienyl*)-toluol (*trans*-**9**). UV. und IR.: s. Tabelle 15. NMR.: s. Tabelle 10. MS.: 158 (M^+ , 40), 143 (100), 142 (14), 141 (13), 129 (10), 128 (51), 127 (10), 115 (23), 102 (3), 91 (10), 77 (10), 70,5 (3).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}$ (158,24) Ber. C 91,08 H 8,92% Gef. C 90,80 H 8,73%

2.5.2. 2-cis-(*3'-Methyl-buta-1',3'-dienyl*)-toluol (*cis*-**9**). UV. und IR.: s. Tabelle 15. NMR.: s. Tabelle 10. MS.: 158 (M^+ , 36), 143 (100), 142 (16), 141 (16), 129 (15), 128 (64), 127 (13), 115 (37), 102 (5), 91 (18), 77 (16), 70,5 (5).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}$ (158,24) Ber. C 91,08 H 8,92% Gef. C 91,03 H 9,20%

3. Bestrahlungen der 1,2-Dihydronaphthaline

3.1. Bestrahlung von 1,1-Dimethyl-1,2-dihydronaphthalin (12). – In einem analytischen Ansatz wurden in einer 1-cm-Quarzküvette 3,6 mg **12** in 3 ml Hexan ($c = 6,6 \times 10^{-3} \text{ M}$) unter Argon mit einer Niederdrucklampe (Abstand 5 cm) bestrahlt. Der Verlauf der Photoreaktion wurde gas-chromatographisch verfolgt (vgl. Tab. 3). Die Halbwertszeit der Photoreaktion wurde zu ca. 25 Min. bestimmt. Nach 5 Min. (11% Umsetzung) war 1-*cis*-Propenyl-2-isopropenyl-benzol (*cis-8*) das Hauptprodukt, während nach 130 Min. praktisch nur noch die zwei sekundären Photoprodukte *exo*- und *endo*-1,4-Dimethyl-benzobicyclo[3.1.0]hex-2-en (*exo*- und *endo-17*) vorlagen.

Eine präparative Bestrahlung von 200 mg **12** in 100 ml Hexan ($c = 1,26 \times 10^{-2} \text{ M}$) mit einer Niederdrucklampe im Argonstrom ergab nach $1\frac{3}{4}$ Std. zwei Hauptprodukte im Verhältnis 1,3 neben wenig Edukt und geringen Mengen von 4 weiteren Photoprodukten, die nicht identifiziert wurden. Das Lösungsmittel destillierte man über eine 20-cm-Vigreux-Kolonne bis auf 2 ml ab, filtrierte das Konzentrat über Kieselgel, unter Nachwaschen mit Pentan und dampfte das Filtrat ein. Der Rückstand wurde an 8 g mit 10% Silbernitrat beladenem Kieselgel mit Pentan/Äther 49:1 chromatographiert und ergab so 84 mg (42%) angereichertes Gemisch der beiden Hauptprodukte. Durch präp. GC. an einer XE-60-Kolonne wurden die beiden isomeren Kohlenwasserstoffe rein gewonnen. Das Isomere mit der kürzeren gas-chromatographischen Retentionszeit wurde als 1-Methyl-4-*exo*-methyl-benzobicyclo[3.1.0]hex-2-en (*exo-17*) identifiziert. Destillation bei 70–85°/13 Torr. IR.: s. Tabelle 16. NMR.: s. Tabelle 5. MS.: 158 (M^+ , 41), 143 (100), 142 (12), 141 (19), 129 (19), 128 (60), 127 (12), 115 (25), 102 (4), 91 (6), 77 (9), 70,5 (7).

Beim zweiten Isomeren handelte es sich um 1-Methyl-4-*endo*-methyl-benzobicyclo[3.1.0]hex-2-en (*endo-17*). IR.: s. Tabelle 16. NMR.: s. Tabelle 5. MS.: 158 (M^+ , 35), 143 (100), 142 (13), 141 (20), 129 (23), 128 (69), 127 (15), 115 (35), 102 (6), 91 (7), 77 (12), 70,5 (5).

3.1.1. *Isolierung des Zwischenproduktes bei der Bestrahlung von 1,1-Dimethyl-1,2-dihydronaphthalin (12).* Eine Lösung von 245 mg **12** in 110 ml Hexan wurde 28 Min. (d. h. bis zur maximalen Konzentration des Zwischenproduktes; ca. 50% Umsatz) im Argonstrom mit einer Niederdrucklampe bestrahlt. Ein KGC. zeigte neben Ausgangsmaterial das gewünschte Zwischenprodukt und geringe Mengen der Photoprodukte *exo*- und *endo-17* und eines weiteren Photoproduktes¹⁶⁾. Das Lösungsmittel destillierte man über eine 20-cm-Vigreux-Kolonne bis auf 2 ml ab. Der Rückstand wurde an 8 g mit 10% Silbernitrat beladenem Kieselgel zuerst mit Pentan und dann mit Pentan/Äther 99:1 chromatographiert. Die dem reinen Zwischenprodukt entsprechenden Fraktionen wurden vereinigt, eingedampft und der Rückstand bei 80°/12 Torr destilliert. Ausbeute: 75 mg (31%).

Das Zwischenprodukt wurde auf Grund seiner spektroskopischen Daten als 1-*cis*-Propenyl-2-isopropenyl-benzol (*cis-8*) identifiziert. UV. und IR.: s. Tabelle 14. NMR.: s. Tabelle 4. MS.: 158 (M^+ , 32), 143 (100), 142 (14), 141 (17), 129 (35), 128 (80), 127 (19), 115 (30), 102 (5), 91 (7), 77 (10), 70,5 (5).

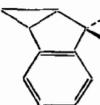
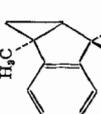
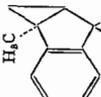
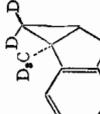
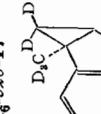
3.1.2. *Bestrahlung von 1,1-Dimethyl-1,2-dihydronaphthalin (12) in siedendem Hexan.* **12** wurde in siedendem Hexan ($c \approx 10^{-2} \text{ M}$; $t \approx 70^\circ$) mit einer Niederdrucklampe bestrahlt. Das Verhältnis von *exo-17* und *endo-17* war das gleiche wie bei der Bestrahlung bei Raumtemperatur (1,3). In siedendem Hexan verlief die Reaktion bedeutend langsamer, so dass nach 5-stdg. Bestrahlung immer noch Ausgangsmaterial vorhanden war. Das Zwischenprodukt *cis-8* wurde dabei stärker angereichert als bei der Bestrahlung bei 25°.

3.1.3. *Bestrahlung von 1,1-Dimethyl-1,2-dihydronaphthalin (12) bei tiefer Temperatur.* Bei Bestrahlung von **12** in Hexan ($c \approx 10^{-2} \text{ M}$) mit einer Niederdrucklampe bei -40° bis -70° wurden die Photoprodukte langsamer gebildet als bei 25°. Nach geringer Umsetzung (10%) war das Verhältnis *exo-17*|*endo-17* etwa 0,9.

3.1.4. *Bestrahlung von 1-cis-Propenyl-2-isopropenyl-benzol (cis-8).* *cis-8* wurde in Hexan ($c \approx 10^{-2} \text{ M}$) mit einer Niederdrucklampe bestrahlt. Es entstehen wieder die Photoprodukte *exo-17* und *endo-17*, wobei *exo-17* mengenmässig überwiegt. Im GC. liess sich auch wieder in geringer Konzentration die Bildung von *trans-8* beobachten, das gegen Ende der Reaktion wieder verschwand. Gleichzeitig bildeten sich in geringer Menge weitere nicht identifizierte Photoprodukte.

¹⁶⁾ Es handelt sich um 1-*trans*-Propenyl-2-isopropenyl-benzol (*trans-8*) (GC.-Vergleich). Seine Konzentration bleibt während der Bestrahlung immer sehr gering, und es verschwindet bei 100% Umsatz wieder.

Tabelle 16. IR.-Banden der Benzobicyclo[3.1.0]hex-2-ene^{a)}

Verbindung	Obertöne des Aromats	δ_{Aromat}	$\delta_{\text{CH}_2 \text{ sym.}}$	4 benachbarte arom. H
 <i>exo-22</i>	1940, 1900, 1835, 1792	1607, 1583, 1475	1370	751, 739
 <i>exo-20</i>	1938, 1900, 1835, 1787	1604, 1580, 1472	1377	750, 742
 <i>exo-17</i>	1936, 1895, 1790	1606, 1585, 1481	1370	763, 747
 <i>endo-17</i>	1940, 1900, 1795	1607, 1583, 1482	1376	753, 734
 <i>d₆-exo-17</i>	1939, 1900, 1793	1606, 1583, 1480		751, 747
 <i>d₆-endo-17</i>	1940, 1900, 1790	1606, 1585, 1480		748

3.1.5. *Bestrahlung von 1,1-Di-(d_3 -methyl)-1,2-dihydronaphthalin (d_6 -12)*. Eine Lösung von 400 mg d_6 -12 in 130 ml Hexan ($c = 1,94 \times 10^{-2} M$) wurde im Argonstrom mit einer Niederdrucklampe 20 Min. bestrahlt. Nach dieser Zeit war eine Umsetzung von 30% erreicht und das Zwischenprodukt d_6 -7-cis-Propenyl-2-isopropenyl-benzol (*cis*- d_6 -8) lag in maximaler Konzentration vor. Reinigung durch präp. GC. an einer XE-60-Kolonnen ergab 30 mg reines *cis*- d_6 -8. IR. (Film): 2600–2060 (ν_{C-D}), 1640 (C=C konj.) 1593, 1475 (Aromat), 1097 (δ_{CD_2}), 760 (4 benachbarte arom. H), 713 ($\nu_{C=CD_2}$). NMR.: s. Tabelle 4. MS.: 164 (M^+ - d_6 , 55), 163 (M^+ - d_6 , 6), 149–143 (148 = 100%, 146 = 79%), 134–128 (130 = 85%), 120–115 (117 = 24%). D-Bestimmungen: NMR.: 1,0 D in CH_3 an C-2', 2,9 D in CH_3 an C-1'', 1,9 D an C-2''; Verbrennungsanalyse: 5,55 D/Molekel. Das zurück-isolierte Edukt wurde unter gleichen Bedingungen während 2 Std. bestrahlt. Das Lösungsmittel destillierte man bis auf 2 ml ab und trennte die beiden isomeren Photoprodukte d_6 -*exo*-17 und d_6 -*endo*-17 durch präp. GC. an einer XE-60-Kolonnen auf.

Das Isomere mit der kürzeren gas-chromatographischen Retentionszeit wurde als d_6 -*exo*-1,4-Dimethyl-benzobicyclo[3.1.0]hex-2-en (d_6 -*exo*-17) identifiziert. IR.: s. Tabelle 16. NMR.: s. Tabelle 5. MS.: 164 (M^+ - d_6 , 71), 163 (M^+ - d_6 , 8), 149–143 (148 = 100%, 146 = 83%), 134–128 (130 = 74%), 120–115 (117 = 20%). D-Bestimmungen: MS.: 5,96 D/Molekel; Verbrennungsanalyse: 5,88 D/Molekel.

Beim zweiten Isomeren handelte es sich um d_6 -*endo*-1,4-Dimethylbenzobicyclo[3.1.0]hex-2-en (d_6 -*endo*-17). IR.: s. Tabelle 16. NMR.: s. Tabelle 5. MS.: 164 (M^+ - d_6 , 56), 163 (M^+ - d_6 , 6), 149–143 (148 = 100%, 146 = 87%), 134–128 (130 = 93%), 120–115 (117 = 28%). D-Bestimmungen: MS.: 5,99 D/Molekel; Verbrennungsanalyse: 5,57 D/Molekel.

3.2. Bestrahlungen von 1-Äthyl-1,2-dihydronaphthalin (11). – 3.2.1. *Bestrahlung von 11 mit Niederdrucklampe* (vgl. [2]). Eine Lösung von 5,2 mg 11 ($c = 1,01 \times 10^{-2} M$) und 1,2 mg Pentadecan (Standard, $c = 1,89 \times 10^{-3} M$) in 3 ml Hexan wurde bei Raumtemperatur mit einer Niederdrucklampe unter Argon bestrahlt. Das Produktgemisch wurde gas-chromatographisch analysiert und die gebildeten 1,2-Dipropenylbenzole (18) gas-chromatographisch an drei verschiedenen Glaskapillarkolonnen (XE-60, F-50, Emulphor) mit authentischem Material [6a] identifiziert (vgl. Tab. 6). Primärprodukt ist 1-trans,2-cis-Dipropenylbenzol (*trans,cis*-18), wie eine Analyse nach 5 Min. Bestrahlung zeigte. Nach längeren Bestrahlungszeiten traten alle drei 1,2-Dipropenylbenzole neben drei weiteren Photoprodukten auf. Nach 100 Min. Bestrahlung (88,6% Umsetzung) lagen diese drei Photoprodukte im Verhältnis 4,7:2:1 (Gesamtausbeute 4,6%) neben 4,0% der 1,2-Dipropenylbenzole vor. Die drei neuen Photoprodukte wurden gas-chromatographisch als *isomere 4,6-Dimethyl-benzobicyclo[3.1.0]hex-2-ene* (19, vgl. 3.2.3.) identifiziert.

3.2.2. *Bestrahlung von 1-trans,2-cis-Dipropenylbenzol (trans,cis-18)*. 30 mg *trans,cis*-18 wurden in 3 ml Hexan gelöst ($c = 6,32 \times 10^{-2} M$) und 4 mg Pentadecan ($c = 6,30 \times 10^{-3} M$) als Standard zugegeben. Die Photoreaktion bei Bestrahlung mit einer Niederdrucklampe wurde gas-chromatographisch verfolgt (vgl. Tab. 7). Neben der *cis,trans*-Isomerisierung der 1,2-Dipropenylbenzole (18) wurden wieder drei Photoprodukte beobachtet, die nach 300 Min. Bestrahlung im Verhältnis 3,3:2,7:1 (Gesamtausbeute 10,5%, neben 56,3% *cis,cis*-, *trans,cis*- und *trans,trans*-18) vorlagen. Alle Photoprodukte waren identisch mit den Produkten der Bestrahlung von 11 (GC.-Vergleich).

3.2.3. *Bestrahlung von 1-cis,2-cis-Dipropenylbenzol (cis,cis-18)*. 420 mg *cis,cis*-18 wurden in 100 ml Hexan ($c = 2,66 \times 10^{-2} M$) unter Argon bei Raumtemperatur mit einer Niederdrucklampe bestrahlt. Nach 35 Std. wurde Hexan bis auf 2 ml über eine Vigreux-Kolonnen abdestilliert und die Produkte bei 70–100°/12 Torr destilliert. Das Destillat (100 mg, 24%) wies im KGC. folgende Zusammensetzung auf: 4,0% *cis,cis*-18, 11,8% *trans,cis*-18, 9,2% *trans,trans*-18 und drei Photoprodukte mit 51,7%, 16,6% bzw. 3,5%. Durch präp. GC. wurden die drei Photoprodukte aufgetrennt und auf Grund ihrer NMR.-Spektren als *isomere 4,6-Dimethyl-benzobicyclo[3.1.0]hex-2-ene* (19) identifiziert. Fraktion I (kürzeste gas-chromatographische Retentionszeit) wurde bei 80–85°/12 Torr destilliert. Diese Fraktion wies im GC. noch ca. 10% *cis,cis*-18 auf. NMR.-Spektren in CCl_4 und $CDCl_3$ bei 100 bzw. 220 MHz (s. Tab. 5) zeigten, dass es sich um ein 2:1-Gemisch von 4-*exo*,6-*endo*- und 4-*exo*,6-*exo*-Dimethyl-benzobicyclo[3.1.0]hex-2-en (4-*exo*,6-*endo*-19 und 4-*exo*,6-*exo*-19) handelt. Fraktion II war nach Destillation bei 85–90°/12 Torr rein. Auf Grund des NMR.-Spektrums (s. Tab. 5) kam diesem Produkt die Struktur des 4-*endo*,6-*exo*-Dimethyl-benzobicyclo[3.1.0]hex-2-ens (4-*endo*,6-*exo*-19) zu. Destillation der Fraktion III bei 80–90°/12 Torr ergab ein 3:1-Gemisch

von *trans,cis*-**18** und 4-*endo*,6-*endo*-Dimethyl-benzobicyclo[3.1.0]hex-2-en (4-*endo*,6-*endo*-**19**). Aus dem NMR.-Spektrum des Gemisches konnten die chemischen Verschiebungen der 4-*endo*- und 6-*endo*-Methylgruppen und der H-Atome an C-1, C-2 und C-6 entnommen werden (s. Tab. 5). Die Identität der 4,6-Dimethyl-benzobicyclo[3.1.0]hex-2-ene (**19**) mit den Photoprodukten bei Bestrahlung von 1-Äthyl-1,2-dihydronaphthalin (**11**) wurde gas-chromatographisch an drei Glaskapillarkolonnen (XE-60, F-50, Emulphor) bewiesen.

3.2.4. *Bestrahlung von 11 mit einer Hochdrucklampe*. 400 mg Dihydronaphthalin **11** wurden in 120 ml peroxidfreiem Diäthyläther ($c = 2,11 \times 10^{-2} \text{ M}$) bei ca. 0° 3 Std. unter Argon mit einer Hg-Hochdrucklampe bestrahlt. Das Lösungsmittel destillierte man bis auf 2 ml ab. Der Rückstand wies im KGC. folgende Zusammensetzung auf: 1,9% *trans,cis*-**18**, 2,7% *trans,trans*-**18**, 14,7% eines Gemisches von 4-*exo*,6-*endo*- und 4-*exo*,6-*exo*-**19**, 2,7% 4-*endo*,6-*exo*-**19** und zwei neue Photoprodukte in Mengen von 50,6% bzw. 26,1%. Durch präp. GC. wurden die beiden unbekanntenen Photoprodukte rein gewonnen.

Die Substanz mit der kürzeren gas-chromatographischen Retentionszeit (50,6%) wurde bei 90–95°/12 Torr destilliert. Auf Grund der spektralen Daten kommt ihr die Struktur des 4-*exo*-Äthyl-benzobicyclo[3.1.0]hex-2-ens (*exo*-**20**) zu. IR.: s. Tabelle 16. NMR.: s. Tabelle 5. MS.: 158 (M^+ , 12), 143 (16), 141 (7), 130 (14), 129 (100), 128 (50), 127 (18), 115 (13), 102 (6), 91 (4), 77 (7), 70,5 (4).

Das zweite Produkt (26,1%) wurde bei 95–100°/10 Torr destilliert; es wurde als 2-Propyl-allenylbenzol (**21**) erkannt. IR. (Film): 1940 (Allen), 1600, 1574 und 1490 (Aromat), 847 ($C=C$ )^H, 754, 741 (4 benachbarte arom. H). NMR. (CCl_4 , 100 MHz): 7,30 (M ; 1 arom. H), 7,00 (M ; 3 arom. H), 6,30 (T ; $J_{1',3'}$ = 6,5 Hz; H an C-1'), 5,05 (D ; $J_{1',3'}$ = 6,5 Hz; 2 H an C-3'), 2,61 ($D \times D$; $J_{1'',2''}$ ≈ 8 bzw. 6 Hz; 2 H an C-1''), 1,61 (sextettartiges M ; 2 H an C-2''), 0,96 (T ; $J_{2'',3''}$ ≈ 7 Hz; 3 H an C-3'').

Eine analytische Bestrahlung von **11** in Äther ($c = 6,3 \times 10^{-3} \text{ M}$) mit der Hochdrucklampe bei ca. 0° ergab nach 30 Min. (74% Umsetzung) 75% gas-chromatographisch analysierbare Produkte (Standard Hexadecan). *exo*-**20** und **21** wurden in 14,4% bzw. 13,6% (Verhältnis 1,06) gebildet. Wurde **11** unter gleichen Bedingungen in Hexan ($c = 0,95 \times 10^{-2} \text{ M}$) bestrahlt, betrug die Umsetzung nach 30 Min. 97%. Bezogen auf Hexadecan als Standard wurden im KGC. 64% der Substanz wiedergefunden. Hauptprodukte waren *exo*-**20** (32,2%) und **21** (8,9%). Das Verhältnis dieser Produkte betrug somit 3,61.

3.3. *Bestrahlungen von 1-Methyl-1,2-dihydronaphthalin (10)*. – 3.3.1. *Bestrahlung von 10 mit der Niederdrucklampe*. 1,8 mg 1-Methyl-1,2-dihydronaphthalin (**10**) in 3 ml Hexan ($c = 4,17 \times 10^{-3} \text{ M}$) bestrahlte man mit einer Niederdrucklampe bei Raumtemperatur. Der gas-chromatographisch bestimmte Verlauf der Photoreaktion ist in Tabelle 17 zusammengefasst. Durch gas-chromatographischen Vergleich mit authentischem Material (vgl. 3.3.2.) wurde das Photoprodukt A als 4-*exo*-Methyl-benzobicyclo[3.1.0]hex-2-en (*exo*-**22**) identifiziert. Auf Grund ihrer Bildung bei der

Tabelle 17. *Bestrahlung von 1-Methyl-1,2-dihydronaphthalin (10) in Hexan bei 25° a) b)*

Bestrahlungszeit (Min.)	Umsetzung (%)	1-Propenyl-2-vinyl-benzole		4-Methyl-benzobicyclo[3.1.0]hex-2-ene	
		B ^{c)} <i>cis</i> - 23 (%)	D ^{c)} <i>trans</i> - 23 (%)	A ^{c)} <i>exo</i> - 22 (%)	C ^{c)} <i>endo</i> - 22 (%)
10	13	1,8	–	–	–
25	31	3,6	1,0	0,5	0,2
50	48	3,8	2,7	1,2	1,1
90	59	3,6	3,5	2,3	2,6
150	69	2,5	1,4	2,5	3,2
400	92	0,5	0,3	3,3	3,5

a) Siehe Fussnote a, Tabelle 6; $c = 4,17 \times 10^{-3} \text{ M}$.

b) Siehe Fussnote b, Tabelle 6.

c) Die gas-chromatographischen Retentionszeiten nehmen in der Reihenfolge A, B, C, D zu.

Bestrahlung von **10** und ihres gas-chromatographischen Verhaltens handelt es sich bei den Produkten B und D wahrscheinlich um *1-cis-* bzw. *1-trans-Propenyl-2-vinyl-benzol* (*cis-* bzw. *trans-23*).

3.3.2. *Bestrahlung von 10 mit der Hochdrucklampe.* Eine Lösung von 400 mg **10** in 100 ml Diäthyläther ($c = 2,78 \times 10^{-2} \text{ M}$) bestrahlte man bei 0° im Argonstrom mit einer Hg-Hochdrucklampe während 120 Min. Nachdem das Lösungsmittel bis auf ca. 2 ml abdestilliert war, bestimmte man die Zusammensetzung des Gemisches gas-chromatographisch: 45,4% *exo-22*, 1,2% *cis-23*, 5,0% des Photoproduktes C, 3,1% **10**, 1,4% *trans-23* und 37,0% eines weiteren Photoproduktes E. Durch präp. GC. erhielt man die beiden Hauptprodukte fast rein.

4-exo-Methyl-benzobicyclo[3.1.0]hex-2-en (exo-22) wurde bei $75\text{--}85^\circ/12$ Torr destilliert. IR.: s. Tabelle 16. NMR.: s. Tabelle 5. MS.: 144 (M^+ , 33) 143 (7), 129 (100), 128 (44), 127 (18), 105 (16), 92 (5).

Das Photoprodukt E wurde spektroskopisch als *2-Äthyl-allenylbenzol (24)* identifiziert. Destillation bei $80\text{--}90^\circ/12$ Torr. IR. (Film): 1940 (Allen), 1600, 1573 und 1490 (Aromat), 845 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 752 (4 benachbarte arom. H). NMR. (CCl_4 , 100 MHz): 7,41 (M ; 1 arom. H), 7,13 (M ; 3 arom. H), 6,38 (T ; $J_{1',3'} \approx 7$ Hz; H an C-1'), 5,10 (D ; $J_{1',3'} \approx 7$ Hz; 2 H an C-3'), 2,70 (Q ; $J_{1',2''} = 7,0$ Hz; 2 H an C-1'), 1,21 (T ; $J_{1',2''} = 7,0$ Hz; 3 H an C-2'').

Bei einer analytischen Bestrahlung einer ca. $4,6 \times 10^{-3} \text{ M}$ Lösung von **10** in Äther mit einer Hochdrucklampe lagen nach 25 Min. *exo-22* und **24** in Mengen von 33,0% bzw. 25,7% vor (GC.-Bestimmung, bezogen auf Hexadecan als Standard; 91,6% Umsetzung), was einem Verhältnis von 1,28 entspricht. Wurde **10** unter den gleichen Bedingungen in Hexan bestrahlt, bestimmte man im GC. nach 25 Min. (84,1% Umsetzung) 28,5% *exo-22* und 6,4% **24** (Verhältnis 4,45).

3.4. *Bestrahlung von 2-Methyl-1,2-dihydronaphtalin (13).* – 2,8 mg 2-Methyl-1,2-dihydronaphtalin (**13**) in 3 ml Hexan ($c = 6,5 \times 10^{-3} \text{ M}$) wurden bei 25° unter Argon mit einer Niederdrucklampe bestrahlt. Als Standard für die gas-chromatographische Bestimmung wurde Hexadecan zugegeben. Schon nach 5 Min. war die Lösung trübe. Im KGC. konnte in sehr geringer Menge (vgl. Tab. 8) ein Photoprodukt nachgewiesen und durch Vergleich mit authentischem Material (vgl. 2.3.) als *2-cis-(Buta-1',3'-dienyl)-toluol (cis-25)* identifiziert werden. Nach 20 Min. trat ein zweites Photoprodukt auf, das im KGC. identisch mit *trans-25* war. Die isomeren **25** blieben während der Bestrahlung Hauptprodukte. Die Ausbeuten betragen aber bei einer Umsetzung von 50% (180 Min.) nur 5,0% bzw. 6,1%, und bei 75% Umsetzung (360 Min.) 3,5% bzw. 8,8%. Die Strukturen von zwei weiteren Photoprodukten, welche nach langen Bestrahlungszeiten in geringen Mengen auftraten, wurden nicht bestimmt.

3.5. *Bestrahlung von 2,2-Dimethyl-1,2-dihydronaphtalin (14).* – Eine Lösung von 51 mg **14** in 50 ml Hexan ($c = 6,45 \times 10^{-3} \text{ M}$) wurde 2 Std. im Argonstrom mit einer Niederdrucklampe bestrahlt. Ein KGC. des Gemisches zeigte dann neben wenig Ausgangsmaterial die Anwesenheit von zwei Hauptprodukten im Verhältnis von ca. 0,17 sowie von drei weiteren Photoprodukten in sehr geringer Menge. Nun wurde über eine 20-cm-*Vigreux*-Kolonne das Lösungsmittel abdestilliert. Wiederholte präp. DC. (Kieselgel *Merck* PF₂₅₄) mit Pentan ergab das Hauptprodukt rein, das bei $100^\circ/12$ Torr destilliert wurde. Ausbeute: 32 mg (63%). Das Produkt zeigte sowohl in seinen spektroskopischen Daten als auch im KGC. Identität mit *2-trans-(3'-Methyl-buta-1',3'-dienyl)-toluol (trans-9)*; vgl. 2.5.1.). UV. und IR.: s. Tabelle 15. NMR.: s. Tabelle 10. MS.: 158 (M^+ , 46), 143 (100), 142 (19), 141 (20), 129 (15), 128 (60), 127 (14), 115 (25), 102 (4), 91 (11), 77 (14).

Das zweite Photohauptprodukt wurde durch GC.-Vergleich mit synthetischem Material (vgl. 2.5.2.) an drei Glaskapillarkolonnen (XE-60, F-50, Emulphor) als *2-cis-(3'-Methyl-buta-1',3'-dienyl)-toluol (cis-9)* charakterisiert.

Bei einer analytischen Bestrahlung ($c = 5,28 \times 10^{-3} \text{ M}$) unter gas-chromatischer Verfolgung der Bildung der Produkte (vgl. Tab. 9) nahm die Menge des Photoproduktes mit der kürzeren Retentionszeit rasch zu, erreichte nach 20 Min. ein Maximum und sank dann wieder auf Kosten des Hauptproduktes. Nach 120 Min. Bestrahlung (98% Umsetzung) betrug das Verhältnis *cis-/trans-9* 0,154 und veränderte sich bei weiterer Bestrahlung nicht mehr.

3.5.1. *Bestrahlung von 2-trans-(3'-Methyl-buta-1',3'-dienyl)-toluol (trans-9).* *trans-9* wurde in $6,6 \times 10^{-3} \text{ M}$ Hexanlösung mit einer Niederdrucklampe bestrahlt. Nach 120 Min. konnten im KGC. *cis-* und *trans-9* als einzige Produkte nachgewiesen werden. Das *cis-/trans-9*-Verhältnis betrug 0,151; bezogen auf Hexadecan als Standard lag noch $> 99\%$ der eingesetzten Substanzmenge vor.

3.6. Bestrahlung von 2,3-Dimethyl-1,2-dihydronaphtalin (15). – 3.6.1. *Bestrahlung von 15 in Hexan bei 25°* (Tabelle 18). 109 mg **15** wurden in 85 ml Hexan ($c = 8,10 \times 10^{-3} \text{ M}$) bei 25°

Tabelle 18. *Bestrahlung von 2,3-Dimethyl-1,2-dihydronaphtalin (15) in Hexan bei 25°* a) b)

Bestrah- lungszeit (Min.)	Hexan 2-(2'-Methyl-buta-1', 3'-dienyl)- toluole			Bestrah- lungszeit (Min.)	Hexan/Piperylen 1:0,8 c) 2-(2'-Methyl-buta-1', 3'-dienyl)- toluole		
	<i>cis</i> - 26 (%)	<i>trans</i> - 26 (%)	<i>cis/trans</i> - 26		<i>cis</i> - 26 (%)	<i>trans</i> - 26 (%)	<i>cis/trans</i> - 26
50	20,1	9,5	2,12	50	14,5	4,0	3,62
–	–	–	–	70	19,8	6,2	3,20
90	32,6	18,5	1,76	90	24,2	9,2	2,63
–	–	–	–	120	29,8	13,8	2,16
–	–	–	–	150	36,0	18,9	1,81
180	42,3	26,8	1,54	180	44,4	26,4	1,68
250	46,4	30,3	1,53	250	47,8	33,1	1,44
350	52,2	34,4	1,52	370	45,6	31,5	1,45

a) Siehe Fussnote a, Tabelle 6; $c = 8,10 \times 10^{-3} \text{ M}$.

b) Siehe Fussnote b, Tabelle 6.

c) Vgl. 3.6.2.

7,5 Std. im Argonstrom mit einer Niederdrucklampe bestrahlt. Ein KGC. der schwach gelb gefärbten Lösung wies zwei neue Produkte im Verhältnis von 3:2 auf. Ausgangsmaterial konnte nicht mehr nachgewiesen werden. Das Lösungsmittel wurde über eine 20-cm-*Vigreux*-Kolonne bis auf 2 ml abdestilliert, die Lösung über Kieselgel filtriert, mit Pentan nachgewaschen und das Filtrat eingedampft. Den Rückstand destillierte man bei 70°/1 Torr, wobei 82 mg (75% Ausbeute) eines Gemisches der zwei Photoprodukte A und B erhalten wurden, die man durch mehrfache präp. DC. mit Pentan als Laufmittel rein gewann. Hinsichtlich der R_f -Werte und der GC.-Retentionszeiten gilt: $R_f(A) > R_f(B)$, bzw. $R_t(A) < R_t(B)$. Die eingedampften Eluate wurden bei 70°/1 Torr destilliert.

Bei der rascher wandernden Komponente A handelte es sich um 2-*cis*-(2'-Methyl-buta-1', 3'-dienyl)-toluol (*cis*-**26**). UV. und IR.: s. Tabelle 15. NMR.: s. Tabelle 10. Die Zuordnung der Signale und die Bestimmung der Kopplungskonstanten erfolgte mit Hilfe von Doppelresonanzexperimenten. MS.: 158 (M^+ , 43), 143 (100), 142 (19), 141 (19), 129 (14), 128 (61), 127 (12), 115 (26), 105 (6), 102 (4), 91 (11), 77 (14), 70,5 (4).

Der langsamer wandernden Verbindung B wurde auf Grund des NMR.-Spektrums die Struktur des 2-*trans*-(2'-Methyl-buta-1', 3'-dienyl)-toluols (*trans*-**26**) zugeordnet. UV. und IR.: s. Tabelle 15. NMR.: s. Tabelle 10. MS.: 158 (M^+ , 44), 143 (100), 142 (19), 141 (19), 129 (15), 128 (59), 127 (13), 115 (24), 105 (4), 102 (4), 91 (9), 77 (14), 70,5 (4).

In einer analytischen Bestrahlung von 3,6 mg **15** in 2,5 ml Hexan ($c = 9,11 \times 10^{-3} \text{ M}$) bzw. 2,8 mg **15** in 1 ml Benzol ($c = 1,77 \times 10^{-2} \text{ M}$) mit einer Niederdrucklampe bei Raumtemperatur unter Argon wurde das Verhältnis *cis*-/*trans*-**26** gas-chromatographisch zu verschiedenen Zeiten bestimmt (vgl. Tab. 11). Nach 50 Min. war das Verhältnis in beiden Lösungsmitteln innerhalb der Fehlergrenzen gleich (2,0). Von 160 bis 270 Min. Bestrahlung blieben die *cis*-/*trans*-**26**-Verhältnisse in Hexan (1,56–1,54) und in Benzol (1,39–1,32) nahezu konstant.

3.6.2. *Bestrahlung von 15 bei 25° in Gegenwart von Piperylen* (Tab. 18). 2,3-Dimethyl-1,2-dihydronaphtalin (**15**) wurde in ca. 10^{-2} M Lösung auch in einem Hexan/Piperylen-Gemisch (1:0,8) bestrahlt. Dabei traten *cis*- und *trans*-**26** wieder als einzige Photoprodukte auf. Die Photoreaktion verlief unter diesen Bedingungen aber langsamer. Nach 90 Min. waren in Gegenwart von Piperylen 24,2% *cis*-**26** und 9,2% *trans*-**26** (Verhältnis 2,63) entstanden, während ohne Piperylen nach der gleichen Zeit 32,6% *cis*-**26** und 18,5% *trans*-**26** (Verhältnis 1,76) vorlagen. Wurde während 240 Min. bestrahlt, betrug die Werte 47,8% bzw. 46,4% *cis*-**26** und 33,1% bzw. 30,3% *trans*-**26** (vgl. Tab. 18; Verhältnis 1,44 bzw. 1,53).

3.6.3. *Bestrahlung von 15 in Hexan bei tiefer Temperatur.* Bei der Bestrahlung in Hexan bei -20° bis -40° wurden neben geringen Mengen eines nicht identifizierten Produktes *cis*- und *trans*-**26** gebildet. Auch bei -80° trat beim Bestrahlen keine signifikante Änderung des Verhaltens auf. Nach 50 Min. wurden gas-chromatographisch 10,3% *cis*- und 5,5% *trans*-**26** nachgewiesen, was einem *cis*-/*trans*-**26**-Verhältnis von 1,87 entspricht.

3.6.4. *Bestrahlung von 2-cis-(2'-Methyl-buta-1',3'-dienyl)-toluol (cis-26).* *cis*-**26** wurde in Hexan ($c \approx 5 \times 10^{-3} \text{ M}$) bei Raumtemperatur mit einer Niederdrucklampe bestrahlt und das *cis*-/*trans*-**26**-Verhältnis gas-chromatographisch bestimmt. Nach 20 Min. betrug dieses 1,73, nach 40 Min. 1,64 und nach 60 Min. 1,56. Bei weiterer Bestrahlung änderte sich das Verhältnis nicht mehr.

3.7. *Bestrahlung von 2,4-Dimethyl-1,2-dihydronaphtalin (16).* – 2,3 mg des Dihydronaphtalins **16** wurden in 3 ml Hexan ($c = 4,80 \times 10^{-3} \text{ M}$) mit einer Niederdrucklampe bei 25° unter Argon bestrahlt. Als Standard gab man ca. 1 mg Hexadecan zu. Die gas-chromatographisch ermittelte Zusammensetzung des Reaktionsgemisches ist aus Tabelle 12 ersichtlich. 50% Umsetzung wurde nach 300 Min. erreicht. Im KGC. wurden die zwei auftretenden Photoprodukte durch Vergleich mit synthetisiertem und aus einem präparativen Versuch isoliertem Material als 2-*cis*- und 2-*trans*-(1'-Methyl-buta-1',3'-dienyl)-toluol (*cis*- und *trans*-**27**) identifiziert. Das Verhältnis *cis*-/*trans*-**27** änderte sich von 420–1080 Min. Bestrahlungszeit kaum mehr (2,1).

In einem präparativen Ansatz wurden 320 mg **16** in 100 ml Hexan ($c = 2,03 \times 10^{-2} \text{ M}$) im Argonstrom mit einer Niederdrucklampe bestrahlt. Nach 12,5 Std. betrug das Produkt/Edukt-Verhältnis 0,33. Bestrahlung während weiterer 8 Std. brachte keine Änderung des Verhältnisses. An der Wand der Küvette hatte sich ein Belag von Polymeren gebildet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand bei 90 – $110^{\circ}/12$ Torr destilliert. Präp. GC. lieferte nach Destillation bei 90 – $100^{\circ}/11$ Torr die beiden Isomeren *cis*- und *trans*-**27** in reiner Form. Ihre Strukturen wurden aus den spektroskopischen Daten hergeleitet und durch Vergleich mit authentischem Material (vgl. 2.4.) bestätigt.

2-*trans*-(1'-Methyl-buta-1',3'-dienyl)-toluol (*trans*-**27**): UV. und IR.: s. Tabelle 15. NMR.: s. Tabelle 10. MS.: 158 (M^+ , 25), 143 (100), 142 (12), 141 (14), 129 (14), 128 (53), 127 (11), 115 (24), 102 (3), 91 (11), 77 (9), 70,5 (4).

2-*cis*-(1'-Methyl-buta-1',3'-dienyl)-toluol (*cis*-**27**): UV. und IR.: s. Tabelle 15. NMR.: s. Tabelle 10. MS.: 158 (M^+ , 34), 143 (100), 142 (14), 141 (15), 129 (16), 128 (55), 127 (12), 115 (25), 102 (4), 91 (11), 77 (8), 70,5 (3).

3.8. *Bestrahlung von 1,1-Dimethyl-2-methylen-1,2-dihydronaphtalin (36).* – Eine ca. $2 \times 10^{-3} \text{ M}$ Lösung von **36** in Hexan wurde mit einer Niederdrucklampe während 1, 2 und 3 Std. bestrahlt. Im KGC. konnte zu keiner Zeit ein Photoprodukt nachgewiesen werden. Die Bestrahlung einer ca. $2 \times 10^{-3} \text{ M}$ Lösung in Hexan, der als Standard Octadecan beigemischt wurde, mit einer Hg-Hochdrucklampe ergab nach 3,5 Std. keine gas-chromatographisch nachweisbaren Photoprodukte. Das Edukt **36** hatte aber auf den Standard bezogen um 44% abgenommen. Bei einer analogen Bestrahlung in Diäthyläther konnten ebenfalls keine Photoprodukte nachgewiesen werden.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. Märky, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* 54, 1275 (1971).
- [2] L. Ulrich, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* 53, 1323 (1970).
- [3] H. Heimgartner, Teil der geplanten Dissertation, Universität Zürich.
- [4] a) L. Velluz, G. Amiard & B. Goffinet, *Bull. Soc. chim. France* 1955, 1341; L. Velluz, B. Goffinet & G. Amiard, *Tetrahedron* 4, 241 (1958). – b) W. G. Dauben & G. J. Fonken, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 4060 (1959). – c) D. H. R. Barton, *Helv.* 42, 2604 (1959); L. Autry, D. H. R. Barton, A. K. Ganguly & W. H. Reusch, *J. chem. Soc.* 1961, 3313. – d) H. H. Inhoffen & K. Ivmscher, *Fortschr. Chem. org. Naturstoffe* 77, 70 (1959). – e) E. Havinga, R. J. de Kock & M. P. Rappoldt, *Tetrahedron* 11, 278 (1960); R. J. de Kock, N. G. Minnaard & E. Havinga, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 79, 922 (1960); E. Havinga & J. L. M. A. Schlatmann, *Tetrahedron* 16, 146 (1961); G. M. Sanders & E. Havinga, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 83, 665 (1964). – f) P. de Mayo & S. T. Reid, *Quart. Rev.* 15, 393 (1961). – g) E. J. Corey & A. G. Hortmann, *J. Amer. chem.*

- Soc. 85, 4033 (1963). – h) *E. Vogel, W. Grimme & E. Dinne*, *Tetrahedron Letters* 1965, 391. – i) *R. Srinivasan*, *Advances in Photochemistry* 4, 113 (1966). – k) *G. J. Fonken*, in *O. L. Chapman*, «Organic Photochemistry», M. Dekker, Inc., New York 1967, S. 197. – l) *P. Courtot & R. Rumin*, *Bull. Soc. chim. France* 1969, 3665; *Tetrahedron Letters* 1970, 1849. – m) *J. E. Baldwin & S. M. Krueger*, *J. Amer. chem. Soc.* 91, 6444 (1969).
- [5] *R. B. Woodward & R. Hoffmann*, *Angew. Chem.* 81, 797 (1969); *idem*, «Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie», Verlag Chemie, Weinheim 1969.
- [6] a) *H. Heimgartner, H.-J. Hansen & H. Schmid*, *Helv.* 53, 173 (1970). – b) *H. Heimgartner, J. Zsindely, H.-J. Hansen & H. Schmid*, *Helv.* 53, 1212 (1970). – c) *H.-J. Hansen & H. Schmid*, *Chimia* 24, 89 (1970).
- [7] *R. C. Cookson, S. M. de B. Costa & J. Hudec*, *Chem. Commun.* 1969, 1272.
- [8] *K. Salisbury*, *Tetrahedron Letters* 1971, 737.
- [9] *H. Kleinhuis, R. L. C. Wijting & E. Havinga*, *Tetrahedron Letters* 1971, 255.
- [10] *G. Schroeter, L. Lichtenstadt & D. Irineu*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 51, 1587 (1918).
- [11] *J. P. Quillet, A. Duperrier & J. Dreux*, *Bull. Soc. chim. France* 1967, 255.
- [12] *E. A. Braude, L. M. Jackman, R. P. Linstead & G. Lowe*, *J. chem. Soc.* 1960, 3133.
- [13] *S. Julia, A. Costantino & G. Linstrumelle*, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* 264, 407 (1967); *A. Costantino, G. Linstrumelle & S. Julia*, *Bull. Soc. chim. France* 1970, 912.
- [14] *M. J. Cook, A. R. Katritzky, F. C. Pennington & B. M. Semple*, *J. chem. Soc. (B)* 1969, 523.
- [15] *W. Hüchel, C.-M. Jennewein, M. Wartini & J. Wolfverg*, *Liebigs Ann. Chem.* 686, 51 (1965).
- [16] *W. Hüchel, E. Vevera & U. Wörfel*, *Chem. Ber.* 90, 901 (1957).
- [17] *R. A. Morton & A. J. A. Gouveia*, *J. chem. Soc.* 1934, 961.
- [18] *R. S. Becker, E. Dolan & D. E. Balke*, *J. chem. Physics* 50, 239 (1969).
- [19] *L. David & A. Kergomard*, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* 268, 986 (1969); *Tetrahedron* 27, 653 (1971).
- [20] *J. Meinwald & D. A. Seeley*, *Tetrahedron Letters* 1970, 3739, 3743.
- [21] *H. Heimgartner, J. Zsindely, H.-J. Hansen & H. Schmid*, *Helv.*, in Vorbereitung.
- [22] *E. A. Braude, E. R. H. Jones & E. S. Stein*, *J. chem. Soc.* 1947, 1087; *E. A. Braude & F. Sondheimer*, *ibid.* 1955, 3773.
- [23] *K. Grob*, *Helv.* 48, 1362 (1965); 51, 718 (1968).
- [24] *R. T. Hobgood & J. H. Goldstein*, *J. mol. Spectroscopy* 12, 76 (1964).
- [25] *Y. Pocker & M. J. Jill*, *J. Amer. chem. Soc.* 93, 691 (1971).
- [26] *M. Pomerantz*, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 694 (1967); *J. Meinwald & P. H. Mazzocchi*, *ibid.* 89, 696 (1967).
- [27] *W. R. Roth*, *Angew. Chem.* 75, 921 (1963); *A. P. ter Borg & H. Kloosterziel*, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 84, 241 (1965); *G. W. Borden, O. L. Chapman, R. Swindell & T. Tezuka*, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 2979 (1967); *J. A. Blaire & C. J. Tate*, *Chem. Commun.* 1970, 1319; *L. J. M. van de Ven, J. L. M. Keulemans-Lebbink, J. W. de Haen & H. Kloosterziel*, *ibid.* 1970, 1509.
- [28] *E. N. Marvell, G. Caple & B. Schatz*, *Tetrahedron Letters* 1965, 385; *J. L. M. A. Schlatmann, J. Pot & E. Havinga*, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 83, 1173 (1964).
- [29] *W. R. Roth & K. Enderer*, *Liebigs Ann. Chem.* 733, 44 (1970).
- [30] *R. Srinivasan*, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 2806 (1961); *K. J. Crowley*, *Proc. chem. Soc.* 1964, 17; *H. Prinzbach & E. Druckrey*, *Tetrahedron Letters* 1965, 2959.
- [31] *P. Cerutti & H. Schmid*, *Helv.* 45, 1992 (1962).
- [32] *H. R. Snyder & F. X. Werber*, *J. Amer. chem. Soc.* 72, 2965 (1950); *Org. Syntheses, Coll. Vol.* 3, 798 (1955); *M. S. Newman & S. Seshadri*, *J. org. Chemistry* 27, 76 (1962).
- [33] *C. R. Hauser, P. S. Skell, R. D. Bright & W. B. Renfrow*, *J. Amer. chem. Soc.* 69, 589 (1947).
- [34] *G. Komppa*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 33, 3550 (1900); *S. F. Birch & G. A. R. Kon*, *J. chem. Soc.* 123, 2440 (1923).
- [35] *E. Wenkert, R. D. Youssefeyeh & R. G. Lewis*, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 4675 (1960).
- [36] *M. Cerny & J. Malek*, *Tetrahedron Letters* 1969, 1739.
- [37] *H. Dannenberg & H.-H. Keller*, *Liebigs Ann. Chem.* 702, 149 (1967).
- [38] *U. Schöllkopf*, *Angew. Chem.* 71, 260 (1959).
- [39] *S. W. Elia & D. J. Cram*, *J. Amer. chem. Soc.* 88, 579 (1966); *W. v. E. Doering & R. A. Bragol*, *Tetrahedron* 22, 385 (1966).
- [40] *G. Wittig & U. Schöllkopf*, *Chem. Ber.* 87, 1318 (1954).