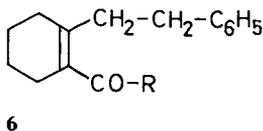
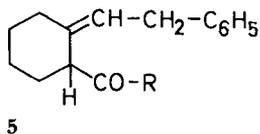




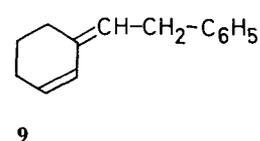
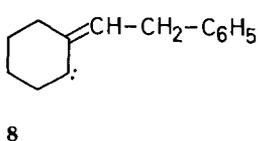
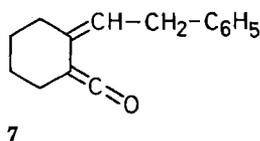
Aldehyds **1** aus. Statt dessen lässt sich ein farbloses Öl vom Sdp. 100–110°/0,01 Torr isolieren, das aus zwei durch Gas-Chromatographie abtrennbaren Isomeren im Verhältnis 2:3 besteht, die beide durch Addition von einer Molekel Äthanol an **1** entstanden sind. Auf Grund der spektroskopischen Daten kommen ihnen die Strukturen **5a** und **6a** zu.

Im IR.-Spektrum von **5a** erscheinen die für eine Estergruppe charakteristischen Banden bei 1735 und 1180  $\text{cm}^{-1}$ . Im NMR.-Spektrum sind neben den Signalen für den Phenylrest und die Äthoxygruppe ein Dublett bei  $\delta$  3,35 sowie ein Triplet bei  $\delta$  5,4 ( $J = 7,5$  Hz) zu erkennen, welche der Phenyläthyliden-Seitenkette entsprechen. Ausserdem erscheint ein breites Signal bei  $\delta$  3,6, das dem Proton in  $\alpha$ -Stellung zur Carbonylgruppe zuzuordnen ist. – **6a** zeigt eine breite UV.-Bande bei 218 nm ( $\epsilon = 7500$ ) und IR.-Absorption bei 1710, 1630 und 1230  $\text{cm}^{-1}$  ( $\alpha, \beta$ -ungesättigter Ester). Im NMR.-Spektrum tritt neben den Signalen für die Protonen der Phenyl- und der Äthoxygruppe ein breites, vier Protonen entsprechendes Singlett bei  $\delta$  2,66 auf, welches den beiden Methylengruppen der Seitenkette zukommt. Die acht übrigen Protonen geben Anlass zu zwei breiten Signalen um  $\delta$  1,5 und 2,0 entsprechend den zwei allylischen und den zwei weiteren Methylengruppen im Cyclohexenring.

Aus dem eventuell photochemisch primär entstandenen 2*H*-Pyran **3** lässt sich eine Bildung der beiden Ester **5a** und **6a** kaum formulieren. Verständlich wird ihre Entstehung jedoch, wenn als Zwischenprodukt das ungesättigte Keten **7** angenommen wird, das durch 1,2- bzw. 1,4-Addition von Alkohol in die Verbindungen **5a** und **6a** übergehen kann. Beim Bestrahlen von **1** in Gegenwart anderer H-aktiver Verbindungen treten ebenfalls Produkte auf, welche sich von **7** ableiten: So bildet sich in Methanol zu 70% ein Gemisch der beiden Methylester **5b** und **6b** im Verhältnis 7:1. In Äthanol in Gegenwart von Ammoniak entstehen die Amide **5c** (41%) und **6c** (30%). Eine Bildung der Äthylester kann bei letzterem Versuch auch gas-chromatographisch nicht nachgewiesen werden. Schliesslich führt Belichtung in Äther in Gegenwart von Anilin zu den Aniliden **5d** (53%) und **6d** (8%)<sup>1)</sup>.



**a** R = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>  
**b** = OCH<sub>3</sub>  
**c** = NH<sub>2</sub>  
**d** = NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>



Die für die isomeren Methylester, Amide und Anilide vorgeschlagenen Strukturen **5b, c** und **d** resp. **6b, c** und **d** stützen sich auf die Summenformeln und die spektroskopischen Daten, insbesondere die Kernresonanzspektren, welche denjenigen der Äthylester **5a** und **6a** entsprechen. Die Konfiguration der exocyclischen Doppelbindung in den Verbindungen **5a–d** kann nicht aus spektroskopischen Befunden abge-

1) Spuren eines weiteren Produktes werden aus Kristallisationsmutterlaugen von **5d** isoliert. Da dessen UV.- und IR.-Spektren sich weitgehend mit denjenigen von **5d** decken, handelt es sich vielleicht um dessen geometrisches Isomeres.

leitet werden. Wie unten jedoch gezeigt wird, bildet sich das Keten **7**, der Vorläufer dieser Verbindungen, in der *Z*-Konfiguration. Diese darf daher auch für die Doppelbindung der aus **7** gebildeten Säurederivate **5** angenommen werden.

Bestrahlung von *cis*- bzw. *trans*-Form des Aldehyds **1** in ätherischer Lösung bewirkt zunächst eine rasche *cis-trans*-Isomerisierung, was sich an der Zu- bzw. Abnahme der charakteristischen UV.-Bande von *trans*-**1** bei 324 nm zeigt. Das sich einstellende, photostationäre *cis,trans*-Verhältnis liegt bei Verwendung eines Hg-Niederdruckbrenners zwischen 0,3 und 0,6. Der zu Beginn raschen Extinktionsänderung folgt eine etwas langsamere, über längere Zeit lineare Abnahme der Extinktion unter Bildung des Ketens **7**, die zum Schluss vollständig ist.

Unterhalb  $-20^{\circ}$  ist **7** stabil; es wurde bei dieser Temperatur untersucht. Seine Lösung weist die für Dialkylketene charakteristische gelbgrüne Farbe auf. Im UV.-Spektrum findet man starke Endabsorption ( $\epsilon = 10000$  bei 220 nm); im IR.-Spektrum (Fig. 1) tritt eine intensive Bande bei  $2110\text{ cm}^{-1}$  auf, welche beim Erwärmen auf Zimmertemperatur allmählich unter Rückbildung der Carbonylbande von **1** bei  $1665\text{ cm}^{-1}$  verschwindet. Das Fehlen einer Enolätherbande um  $1610\text{ cm}^{-1}$  [5] zeigt

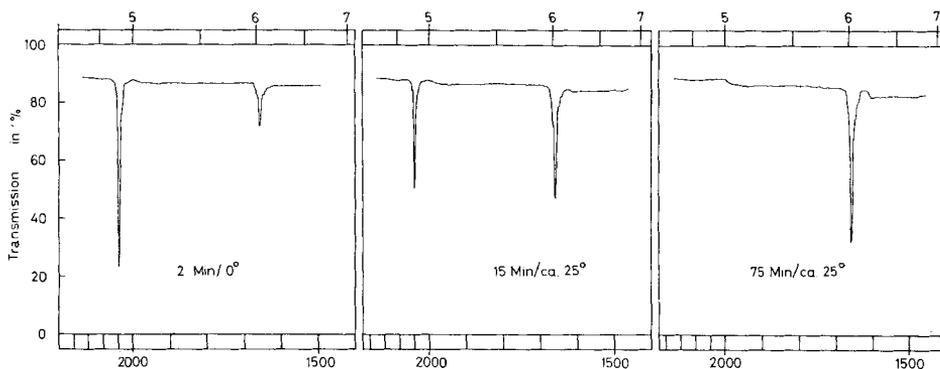


Fig. 1. IR.-Spektrum (1500–2500  $\text{cm}^{-1}$ ) der belichteten Lösung von Aldehyd **1** in  $\text{CCl}_4$

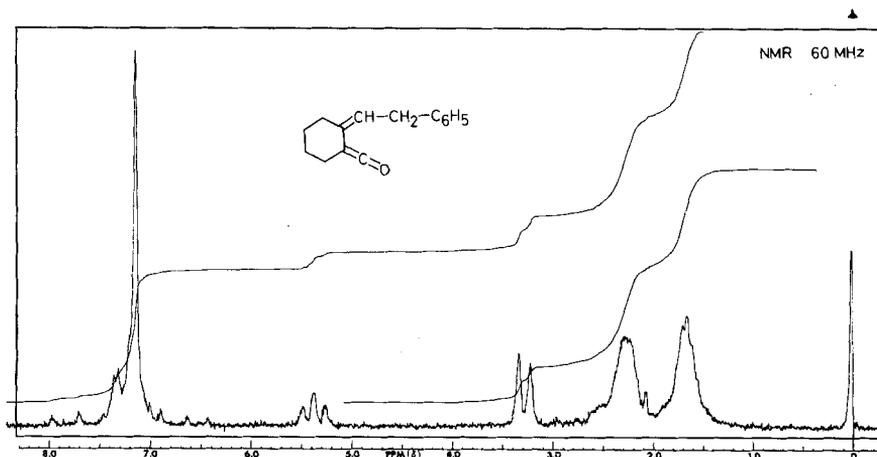


Fig. 2. NMR.-Spektrum der belichteten Lösung von Aldehyd **1** in  $\text{CCl}_4$  bei  $-10^{\circ}$

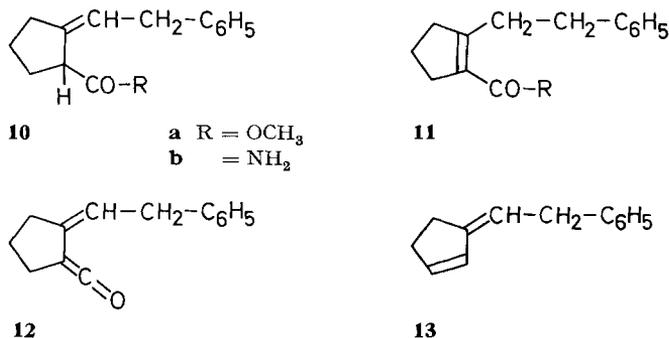
überdies an, dass sich neben **7** kein thermolabiles 2*H*-Pyran **3** aus **1** gebildet hat. Im NMR.-Spektrum (Fig. 2) gibt die Phenyläthyliden-Seitenkette Anlass zu einem Triplett für das Vinylproton bei  $\delta$  5,38 und einem Dublett für die Methylengruppe bei  $\delta$  3,30 ( $J = 7$  Hz).

Wird eine ätherische Lösung von **1** nach vollständiger Umwandlung in **7** während längerer Zeit mit dem ungefilterten Licht eines Hg-Hochdruckbrenners weiterbestrahlt, so lässt sich in einer Ausbeute von 42% ein farbloses öliges Photoprodukt  $C_{14}H_{16}$  isolieren. Die dafür vorgeschlagene Struktur **9** stützt sich auf seine intensive UV.-Absorptionsbande bei 238 nm ( $\epsilon = 23000$ ), das für die Phenyläthylidengruppe charakteristische Signal im NMR.-Spektrum und seine Hydrierbarkeit zu (2-Phenyläthyl)-cyclohexan. Die Bildung von **9** lässt sich formulieren über das Carben **8**, das Decarbonylierungsprodukt von **7**<sup>2)</sup>.

Wie der Aldehyd **1** verhält sich auch sein niedriges Homologe, der Pentadien-aldehyd **2**. Beim Bestrahlen der *cis*- oder der *trans*-Form von **2** in Äther wird nach rascher *cis-trans*-Isomerisierung das bei  $-20^\circ$  stabile, gelbgrüne Keten **12** gebildet. Mit Ammoniak entsteht aus letzterem ein Gemisch von Amiden, aus welchem wir die Verbindung **10b** in 29% Ausbeute isolieren konnten. Bei der Bestrahlung von **2** in Methanol bildet sich zu 70% ein 2:1-Gemisch der Methyl ester **10a** und **11a** als farbloses Öl.

Bei fortgesetzter Bestrahlung des Ketens **12** in Äther ohne Pyrexfilter spaltet dieses wie **7** Kohlenmonoxid ab unter Bildung von 22% Dien **13** (neben polymerem Produkt), dessen Struktur sich aus den spektroskopischen Daten und der Hydrierbarkeit zu 2-Phenyläthylcyclopentan ergibt.

Der Aldehyd **1** zeigt bei  $-196^\circ$  keine Phosphoreszenz<sup>3)</sup>. Falls bei Bestrahlung von **1** ein Triplettzustand erreicht wird, muss dessen Lebensdauer extrem kurz sein. In Übereinstimmung hiermit gelang es nicht, die Photoreaktionen von **1** durch Zu-



gabe von Naphtalin zu löschen. Beim Bestrahlen von **1** in Methanol in Gegenwart von Aceton oder Acetophenon als Triplettensensibilatoren ergibt sich keine Verlangsamung der *cis,trans*-Isomerisierung der  $\gamma,\delta$ -Doppelbindung gegenüber Versuchen ohne Sensibilatoren. Hingegen wird die Bildung der Ester **5b** und **6b** in Methanol

<sup>2)</sup> Die Decarbonylierung ist ein wichtiger photochemischer Primärprozess aliphatischer Ketene in der Gasphase [6]. Neuerdings wurde sie auch in Lösung bei aromatischen [7] und alicyclischen [8] Ketenen beobachtet.

<sup>3)</sup> Wir danken Prof. K. Schaffner für die Durchführung der Phosphoreszenzmessungen.

mit Aceton deutlich verlangsamt und durch Acetophenon fast vollständig unterbunden. Dies weist darauf hin, dass zwar die *cis,trans*-Isomerisierung nicht aber die Ketenbildung über einen Triplettzustand von **1** verläuft<sup>4)</sup>.

**Isomerisierung der Ketene 7 und 12 im Dunkeln.** – Wie erwähnt bilden sich aus den Ketenen **7** und **12** im Dunkeln bereits bei Zimmertemperatur die Aldehyde **1** bzw. **2** in sehr guter Ausbeute zurück<sup>5)</sup>. Diese Reaktion lässt sich durch Messung der zeitlichen Zunahme der charakteristischen langwelligen UV.-Absorptionsbande der Aldehyde **1** und **2** um 320 nm leicht verfolgen. Sie verläuft für **7** und **12** über mehrere Halbwertszeiten streng nach der ersten Ordnung. (Geschwindigkeitskonstanten: Tabelle 1.) Die Isomerisierung **7** → **1** ist in Acetonitril nur 4,0mal rascher als in Cyclohexan. Diese relativ geringe Lösungsmittelabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit weist darauf hin, dass zwischen dem Keten **7** und dem Übergangszustand der Isomerisierungsreaktion nur ein geringer Polaritätsunterschied besteht. Der beobachtete, stark negative Wert für die Aktivierungsentropie kann daher nicht auf Solvatationseffekte im Übergangszustand zurückgeführt werden [9], sondern spricht für einen intramolekularen Verlauf der [1,5]-Wasserstoffverschiebung [10].

Die Rückisomerisierung **12** → **2** erfolgt nur etwa halb so rasch wie die von **7** zu **1** (s. Tab.1). Dies ist wohl darauf zurückzuführen, dass in **12** die beiden Kohlenstoffatome, zwischen welchen ein H-Atom übertragen wird, infolge der Spreizung der beiden zum Fünfring exocyclischen Gruppen weiter voneinander entfernt sind als in **7**.

Tab. 1. Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  der Umlagerung der Ketene **7** und **12**<sup>a)</sup>

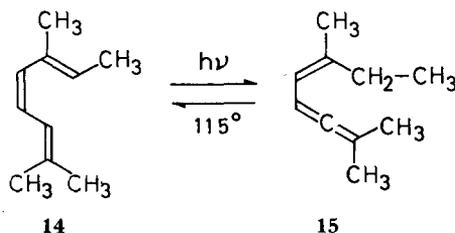
Keten	Lösungsmittel	Temp.	$k_1 \cdot 10^4$ (s <sup>-1</sup> )	Aktivierungsparameter für <b>7</b>
<b>7</b>	Äther	3,2°	0,816	$\Delta H^\ddagger = 17,2 \pm 0,8$ kcal/Mol
<b>7</b>	Äther	16,5°	2,87	
<b>7</b>	Äther	30,2°	10,96	$\Delta S^\ddagger = -15,2 \pm 2,5$ cal/Mol · Grad
<b>7</b>	Cyclohexan	16,6°	1,85	
<b>7</b>	Acetonitril	16,6°	7,42	
<b>12</b>	Äther	30,3°	5,75	

a) Mittlere Abweichung der  $k_1$ -Werte:  $\pm 1,5\%$ .

Eine intramolekulare [1,5]-Wasserstoffverschiebung ist nur möglich, wenn das H-Atom zwischen zwei räumlich benachbarten Zentren übertragen wird. Aus diesem Grunde darf für die Ketene **7** und **12** (und für die daraus gebildeten Säurederivate **5** bzw. **10**) die *Z*-Konfiguration angenommen werden.

- 4) Für die Sensibilisierungsversuche wurde ein Hg-Niederdruckbrenner (93% der UV.-Emission bei 254 nm) verwendet. In den Versuchen mit Aceton wurden etwa 25%, in denjenigen mit Acetophenon etwa 1% der Strahlung von 254 nm durch den Aldehyd **1** direkt absorbiert. Es ist denkbar, dass die in Gegenwart der Triplettensensibilisatoren gebildeten Photoprodukte **5b** und **6b** aus demjenigen Anteil an **1** entstanden sind, der direkt angeregt worden ist.
- 5) Der zurückgewonnene Aldehyd **1** zeigt nach dem Kernresonanzspektrum ein *cis/trans*-Verhältnis von 3:97. Es lässt sich nicht entscheiden, ob der Anteil an *cis*-Form von **1** aus **7** entstanden ist oder ein Überrest des bei der Bestrahlung nicht vollständig umgesetzten *cis-trans*-Gemisches von **1** darstellt.

**Schlussbemerkungen.** – Die Ketenbildung aus den Pentadienaldehyden **1** und **2** ist eine neuartige Photoreaktion, die formal der bei konjugierten Trienen beobachteten Photoisomerisierung zu Cumulenen ähnelt. So entsteht aus *allo*-Ocimen (**14**) beim Belichten durch eine [1,5]-Verschiebung eines Vinylwasserstoffatoms 2,6-Dimethyl-2,3,5-octatrien (**15**) [11]. Eine analoge lichtinduzierte Umlagerung ist auch für 1,3,5-Hexatrien in der Gasphase [12] und für 2-Äthoxycarbonyl-1,3,5-hexatrien in Lösung [13] beschrieben worden.



Bemerkenswert ist die hohe Reaktivität der Ketene **7** und **12**, die im Dunkeln bereits bei Zimmertemperatur die konjugiert ungesättigten Aldehyde **1** und **2** unter intramolekularer [1,5]-Verschiebung zurückbilden<sup>6)</sup>. Die Aktivierungsenergie für diese Umlagerung liegt um etwa 10 kcal/Mol niedriger als bei anderen unkatalysierten sigmatropischen [1,5]H-Verschiebungen in offenkettigen Systemen [15]. Die bei der Bildung der Aldehyde **1** und **2** aus **7** bzw. **12** sich ausbildende Konjugation der Doppelbindungen mit dem Phenylrest wird den Übergangszustand in einem gewissen Mass stabilisieren und so die [1,5]H-Verschiebung erleichtern. Ausschlaggebend für die grosse Reaktivität von **7** und **12** dürfte jedoch der hohe Energiegehalt ihrer Heterocumulengruppierung sein. Jedenfalls ist auffallend, dass auch Vinylcumulene wie zum Beispiel **15** sich leichter als offenkettige 1,3-Diene durch intramolekulare [1,5]H-Verschiebung isomerisieren [11] [16].

Wir danken dem *Schweizerischen Nationalfonds* (Projekt 5037-2) sowie der Firma *CIBA-GEIGY AG* für die Unterstützung dieser Arbeit. Der *CIBA-Stiftung* danken wir für einen Ausrüstungsbeitrag.

### Experimenteller Teil

**1. Allgemeines.** – Die Smp. sind auf dem *Kofler*-Block bestimmt und korrigiert; Fehlergrenze  $\pm 2^\circ$ . Die Lage der NMR.-Signale wird in ppm ( $\delta$ ) gegen Tetramethylsilan als internem Standard ( $\delta = 0$ ) angegeben; *s* (Singlett), *d* (Dublett), *t* (Triplett), *q* (Quartett), *m* (Multiplett), *b* (breit). Zur analytischen Gas-Chromatographie diente ein Modell 700 der Firma *F u. M* (10% SE-30 oder Polyphenyläther auf Chromosorb W), zur präparativen Gas-Chromatographie ein *Aerograph* Autoprep 700 (10% Carbowax 20M auf Chromosorb W). Für die Photoreaktionen wurden die folgenden UV.-Brenner benützt: Hg-Hochdruckbrenner TQ 81 und Hg-Niederdruckbrenner TNK 6/20 (93% der UV.-Strahlungsenergie bei 254 nm) beide von der *Quarzlampen GmbH*, Hanau. Es wurden Tauchgefässe mit Glasfritten zur Spülung mit Stickstoff (99,99%) und mit seitlichen Ansätzen zur Probeentnahme verwendet. Für die Tieftemperaturversuche wurde das Gefäss durch Eintauchen in Aceton/Trockeneis gekühlt.

**2. Photolyse von 2-(2-Phenyläthenyl)-cyclohex-1-en-carbaldehyd (1).** – 2.1. *In Äthanol.* Eine Lösung von 318 mg Aldehyd **1** (*trans*-Form, Smp. 80–82° [2]) in 140 ml absolutem Äthanol

<sup>6)</sup> Die Umlagerung **7** → **1** verläuft etwa gleich rasch wie die [1,5]H-Wanderung im ausserordentlich reaktiven 5-Methylcyclopentadien [14].

wird im Bestrahlungsgefäß mit Pyrexeneinsatz unter Stickstoffspülung 3 Std. bei  $-60^\circ$  mit dem Hg-Hochdruckbrenner bestrahlt bis zu einem Umsatz von 90% (Kontrolle an Hand der UV.-Bande bei 324 nm). Eindampfen der farblosen Lösung im Rotationsverdampfer ergibt 392 mg blassgelbes Öl, das nach Chromatographie mit Benzol an 35 g Kieselgel 279 mg eines Gemisches der Ester **5a** und **6a** im Verhältnis 2:3 liefert. Auftrennung durch präparative Gas-Chromatographie ergibt als Komponente mit kleinerer Retentionszeit 47 mg 2-(2-Phenyläthyliden)-cyclohexancarbonsäure-äthylester (**5a**), welcher im Kugelrohr bei  $95-105^\circ/0,03$  Torr destilliert. Farblose Flüssigkeit von süßlichem Geruch. IR. (Film): 1735 ( $\nu$ C=O), 1180 ( $\nu$ C–O–C)  $\text{cm}^{-1}$ . NMR. ( $\text{CCl}_4$ ): 1,22 t, 3 H und 4,10 q, 2 H ( $J = 7$  Hz) ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ); 1,30–2,40 m, 8 H; 3,60 b, 1 H (C=C–CH–C=O); 3,35 d, 2 H und 5,40 t, 1 H ( $J = 7,5$  Hz) (=CH– $\text{CH}_2$ ); 7,13 s, 5 H (Phenyl-H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_2$  (258,35) Ber. C 79,03 H 8,58% Gef. C 78,94 H 8,57%

Die Komponente mit grösserer Retentionszeit ergibt nach Destillation im Kugelrohr bei  $105-115^\circ/0,05$  Torr 64 mg 2-(2-Phenyläthyl)-cyclohex-1-en-carbonsäure-äthylester (**6a**) als farbloses Öl. UV. (Äthanol):  $\lambda_{\text{max}}$  218 (7500), 230 (Schulter) nm ( $\epsilon$ ). IR. (Film): 1710 ( $\nu$ C=O), 1630 ( $\nu$ C=C), 1230 ( $\nu$ C–O–C)  $\text{cm}^{-1}$ . NMR. ( $\text{CCl}_4$ ): 1,26 t, 3 H, und 4,12 q, 2 H ( $J = 7$  Hz) ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ); 1,4–1,7 b, 4 H, und 1,9–2,4 b, 4 H; 2,66 s, 4 H (=C– $\text{CH}_2\text{CH}_2$ -phenyl); 7,10 s, 5 H (Phenyl-H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_2$  (258,35) Ber. C 79,03 H 8,58% Gef. C 79,01 H 8,64%

2.2. *In Methanol.* Eine Lösung von 101 mg Aldehyd **1** in 140 ml absolutem Methanol wird bei  $30^\circ$  mit dem Hg-Niederdruckbrenner bestrahlt bis die UV.-Absorption bei 324 nm auf 7% des Anfangswertes abgesunken ist (60 Min.). Nach dem Eindampfen wird der gelbe ölige Rückstand an 15 g Kieselgel chromatographiert. Mit Benzol/Petroläther (50:50) werden 79 mg eines Gemisches der Ester **5b** und **6b** im Verhältnis 7:1 eluiert. Das Gemisch erscheint auf dem Dünnschichtchromatogramm als einheitlicher Fleck. Destillation im Kugelrohr bei  $90-100^\circ/0,01$  Torr ergibt ein farbloses Öl von angenehm süßlichem Geruch. UV. (Äthanol): Endabsorption:  $\epsilon = 10000$  bei 210 nm. IR. (Film): 1735 ( $\nu$ C=O), 1200 ( $\nu$ C–O–C)  $\text{cm}^{-1}$ . NMR. ( $\text{CCl}_4$ ): 1,4–1,8 b und 1,9–2,4 b (alicyclische  $\text{CH}_2$ ); 2,65 s (=C– $\text{CH}_2\text{CH}_2$ -phenyl in **6b**); 3,35 d und 5,38 t ( $J = 7$  Hz) (=CH– $\text{CH}_2$ -phenyl in **5b**); 3,5–3,7 b (=C–CH–C=O in **5b**); 3,60 s ( $\text{CH}_3$ -O); 7,10 s (Phenyl-H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_2$  (244,32) Ber. C 78,65 H 8,25 Gef. C 78,47 H 8,28

2.3. *In Äther/Anilin.* Eine Lösung von 396 mg Aldehyd **1** in 130 ml absolutem Äther wird nach Zugabe von 10 ml redestilliertem Anilin wie unter 2.1 während  $1\frac{1}{2}$  Std. bestrahlt. Dann wird die Lösung mehrmals mit verd. Salzsäure extrahiert, mit Hydrogencarbonat und Wasser neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand (490 mg) wird an 30 g Kieselgel chromatographiert. Aus den mit Benzol eluierten Fraktionen werden durch Kristallisation aus Diisopropyläther 202 mg 2-(2-Phenyläthyliden)-cyclohexancarbonsäureanilid (**5d**) vom Smp.  $72-74^\circ$  erhalten. Rechromatographie der Mutterlaugen liefert weitere 98 mg. Wiederholte Umkristallisation aus Diisopropyläther ergibt **5d** in farblosen Nadelbüscheln vom Smp.  $74,5-75^\circ$ . UV. (Äthanol):  $\lambda_{\text{max}}$  242 (15200) nm ( $\epsilon$ ). IR. (KBr): 3290 ( $\nu$ NH), 1650, 1535  $\text{cm}^{-1}$ . NMR. ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,1–1,9 b, 6 H, und 2,0–2,4 b, 2 H (alicyclische  $\text{CH}_2$ ); 2,4–2,8 b, 1 H (NH); 3,45 d, 2 H, und 5,78 t, 1 H ( $J = 7,5$  Hz) (=CH– $\text{CH}_2$ -phenyl); 3,7 b, 1 H (=C–CH–CO); 7,0–7,5 m, 10 H (aromatische H).

$\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{NO}$  (305,4) Ber. C 82,58 H 7,59 N 4,59% Gef. C 82,39 H 7,62 N 4,78%

Chromatographie der Mutterlaugen von **5d** ergibt durch Elution mit Petroläther/Benzol (25:75) 17 mg uneinheitliches Produkt, aus dem durch Kristallisation aus Äther/Petroläther wenig feine Nadeln vom Smp.  $99-100,5^\circ$  erhalten werden (vermutlich Stereoisomeres von **5a**). UV. (Äthanol):  $\lambda_{\text{max}}$  243 (14200) nm ( $\epsilon$ ). IR. (KBr): 3290, 3260 ( $\nu$ NH), 1665, 1545  $\text{cm}^{-1}$ .

Durch Elution mit Benzol/Äther (90:10) werden 47 mg gelbes Harz erhalten. Wiederholte Umkristallisation aus Äther liefert daraus 13 mg 2-(2-Phenyläthyl)-cyclohex-1-en-carbonsäureanilid (**6d**) als Würfel vom Smp.  $133-136^\circ$ . Aus den Mutterlaugen werden weitere 18 mg vom Smp.  $130-134^\circ$  isoliert. UV. (Äthanol):  $\lambda_{\text{max}}$  315 (280) (Schulter), 247 (14500) nm ( $\epsilon$ ). IR. (KBr): 3285 ( $\nu$ NH), 1655, 1635, 1535  $\text{cm}^{-1}$ . NMR. ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,45–1,85 b, 4 H und 2,00–2,45 b, 4 H (alicyclische  $\text{CH}_2$ ); 2,65 m, 4 H (=C– $\text{CH}_2\text{CH}_2$ -phenyl); 6,5 b, 1 H (NH); 7,0–7,5 m, 10 H (aromatische H).

2.4. *In Äthanol mit Ammoniak.* In 140 ml absolutem Äthanol, das Spuren von Ammoniak enthält, werden 250 mg Aldehyd **1** wie unter 2.2 belichtet. Nach 6 Std. wird das Lösungsmittel entfernt und der gelbe, harzige Rückstand an 50 g Kieselgel chromatographiert. Mit Chloroform werden 25 mg Aldehyd **1**, *trans*-Form, eluiert (Smp. und Misch-Smp.  $80-82^\circ$ ). Weitere Elution mit

Chloroform ergibt 110 mg blassgelbes, im Dünnschichtchromatogramm einheitliches Öl, welches nach Destillation im Kugelrohr bei 145–155°/0,01 Torr erstarrt. Umkristallisation aus Methanol/Wasser und aus Äther/Petroläther liefert 2-(2-Phenyläthyliden)-cyclohexancarbonsäureamid (**5c**) als farblose, feine Nadeln vom Smp. 65,5–67°, welche bei längerem Stehen an der Luft zerfließen. IR. (Film): 3470, 3340 ( $\nu$ NH), 1680–1650 breit  $\text{cm}^{-1}$ . NMR. ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,1–2,7 *b*, 8 H; 3,42 *d*, 2 H, und 5,62 *t*, 1 H ( $J = 7,5$  Hz) ( $=\text{CH}-\text{CH}_2$ -phenyl); 3,5–3,7 *b*, 1 H ( $=\text{C}-\text{CH}-\text{C}=\text{O}$ ); 5,6–6,2 *b*, 2 H ( $\text{NH}_2$ ); 7,20 *s*, 5 H (Phenyl-H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}$  (229,32) Ber. C 78,56 H 8,35 N 6,11% Gef. C 78,66 H 8,37 N 6,21%

Durch weitere Elution mit Chloroform werden 77 mg Kristalle erhalten, die aus Chloroform/Petroläther 2-(2-Phenyläthyl)-cyclohex-1-en-carbonsäureamid (**6c**) in Form feiner Prismen vom Smp. 114,5–115,5° liefern. IR. (KBr): 3385, 3180 ( $\nu$ NH), 1665, 1615  $\text{cm}^{-1}$ . NMR. 100 MHz ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,45–1,75 *b*, 4 H, und 1,95–2,25 *b*, 4 H (alicyclische  $\text{CH}_2$ ); 2,45 *t*, 2 H, und 2,70 *t*, 2 H ( $J = 7$  Hz) ( $=\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2$ -phenyl); 4,75 *b*, 1 H, und 5,70 *b*, 1 H ( $\text{NH}_2$ ); 7,00–7,30 *m*, 5 H (Phenyl-H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}$  (229,32) Ber. C 78,56 H 8,35 N 6,11% Gef. C 78,48 H 8,07 N 6,60%

2.5. 2-(2-Phenyläthyliden)-1-carbonylcyclohexan (**7**). Im Bestrahlungsgefäß mit Pyrexeneinsatz werden 180 mg **1** (*trans*-Form) in 140 ml über  $\text{P}_2\text{O}_5$  destilliertem  $\text{CCl}_4$  gelöst. Nach 40 Min. Bestrahlung mit dem Hg-Hochdruckbrenner bei  $-20^\circ$  unter Stickstoffspülung wird die Lösung in einen vorgekühlten 500-ml-Schließkolben übergeführt und im Hochvakuum unter Erwärmung in Eiswasser eingedampft. Der Rückstand, das gelbe ölige Keten **7**, zeigt folgende spektrale Daten: UV. (Äther): Endabsorption,  $\epsilon = 10000$  bei 220 nm. IR. ( $\text{CCl}_4$ ) (Fig. 1): 2110  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}=\text{O}$ ). NMR. ( $\text{CCl}_4$ ) (Fig. 2): 1,40–1,95, 4H, und 2,00–2,65, 4H; 3,30 *d*, 2H, und 5,38 *t*, 1H ( $J = 7$  Hz) ( $=\text{CH}-\text{CH}_2$ -phenyl); 7,0–7,4 *m*, 5 H (Phenyl-H).

Eine durch Belichtung bei  $-60^\circ$  wie oben aus 160 mg Aldehyd **1** in absolutem Äther bereitete Lösung des Ketens **7** wird 18 Std. unter Stickstoff bei Zimmertemperatur gehalten. Nach dem UV.-Spektrum hat sich Aldehyd **1**, *trans*-Form, zu 93% zurückgebildet. Einengen des Gemisches und Chromatographie an 10 g Kieselgel ergibt 124 mg blassgelbes Öl, welches nach NMR.-Spektrum zu 97% aus *trans*- und zu 3% aus *cis*-Form des Aldehyds **1** besteht.

2.6. 3-(2-Phenyläthyliden)-cyclohexen (**9**). Durch den Quarzeinsatz werden 250 mg Aldehyd **1** in 140 ml absolutem Äther bei  $-60^\circ$  mit dem Hg-Hochdruckbrenner bestrahlt. Nach 100 Min. zeigt eine Probe beim Erwärmen auf  $30^\circ$  keine Zunahme der UV.-Absorption bei 320 nm mehr. Die Lösung wird bei  $30^\circ$  im Vakuum eingedampft und der braune Rückstand sofort an Kieselgel chromatographiert. Elution mit Petroläther liefert 65 mg Dien **9** als farblose Flüssigkeit, die im Kugelrohr bei 90–100°/1,2 Torr destilliert. UV. (Äthanol):  $\lambda_{\text{max}}$  238 (23000) nm ( $\epsilon$ ). NMR. ( $\text{CCl}_4$ ): 1,5–2,0 *b*, 2 H, und 2,0–2,5 *b*, 4 H (alicyclische  $\text{CH}_2$ ); 3,4 *d*, 2 H, und 5,25 *t*, 1 H ( $J = 7,5$  Hz) ( $=\text{CH}-\text{CH}_2$ -phenyl); 5,50–5,60 *b*, 2 H ( $\text{CH}=\text{CH}$ ); 7,15 *s*, 5 H (Phenyl-H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}$  (184,3) Ber. C 91,25 H 8,75% Gef. C 91,49 H 8,92%

2.7. (2-Phenyläthyl)-cyclohexan. Eine Lösung von 38 mg **9** in 15 ml Essigester wird bei Normaldruck über 100 mg 10-proz. Pd/C hydriert. Nach 1 Std. wird vom Katalysator abfiltriert, das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand im Kugelrohr bei 90–100°/1 Torr destilliert: 25 mg (2-Phenyläthyl)-cyclohexan als farbloses Öl ( $n_{\text{D}}^{24,5^\circ} = 1,5149$ , Lit. [17]:  $n_{\text{D}}^{20^\circ} = 1,5183$ ).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}$  (188,3) Ber. C 89,29 H 10,70% Gef. C 89,14 H 10,75%

Eine authentische Probe, die durch Addition von Phenyläthyl-magnesiumbromid an Cyclohexanon, Wasserabspaltung mit Jod und katalytische Hydrierung des gebildeten Olefins dargestellt wurde, zeigt ein identisches IR.-Spektrum.

3. Photolyse von 2-(2-Phenyläthenyl)-cyclopent-1-en-carbaldehyd (**2**). – 3.1. In Methanol. Eine Lösung von 94 mg Aldehyd **2** (*trans*-Form vom Smp. 100–102°) in 140 ml absolutem Methanol wird wie unter 2.2 bestrahlt. Nach 60 Min. (Umsatz 90%) wird die Lösung eingedampft und der ölige Rückstand an 15 g Kieselgel chromatographiert. Das mit Benzol/Petroläther (50:50) eluierte Produkt liefert durch Destillation im Kugelrohr bei 80–90°/0,01 Torr 63 mg eines Gemisches der Ester **10a** und **11a** im Verhältnis 2:1 als farblose Flüssigkeit. UV. (Äthanol): Schulter: 235 (4500) nm ( $\epsilon$ ). IR. (Film): 1735, 1710 ( $\nu$ C=O), 1640 ( $\nu$ C=C)  $\text{cm}^{-1}$ . NMR. ( $\text{CCl}_4$ ): 1,5–2,6 *b* (alicyclische  $\text{CH}_2$ ); 2,75 *s* ( $=\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2$ -phenyl in **11a**); 3,32 *d* und 5,50 *t*, *b* ( $J = 7$  Hz), ( $=\text{CH}-\text{CH}_2$ -phenyl in **10a**); 3,51 und 3,62 *s* ( $\text{CH}_3\text{O}$ ); 6,9–7,2 *m* (Phenyl-H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2$  (230,31) Ber. C 78,23 H 7,88% Gef. C 77,98 H 7,81%

3.2. *In Äther/Ammoniak*. Eine Lösung von 311 mg **2** in 140 ml absolutem Äther wird 3 Std. wie unter 2.1 bestrahlt. Durch die gelbgrüne Lösung wird während 15 Min. Ammoniak geleitet. Die nun entfärbte Lösung wird nach 1 Std. Stehen bei Zimmertemperatur abgedampft. Der Rückstand wird an 80 g Kieselgel chromatographiert. Mit Benzol/Chloroform (50:50) werden 35 mg Edukt zurückgewonnen. Mit Benzol/Chloroform (20:80) werden 274 mg gelbes Öl eluiert. Kristallisation aus Chloroform/Äther liefert 95 mg 2-(2-Phenyläthyliden)-cyclopentancarbonsäureamid (**10b**) in farblosen Nadeln vom Smp. 111–113°; nach mehrmaligem Umlösen aus demselben Lösungsmittelgemisch Smp. 114–116°. IR. (KBr): 3350, 3180 ( $\nu$  NH), 1655, 1625  $\text{cm}^{-1}$ . NMR. ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,5–2,7, 6 H; 3,35 *d*, 2 H, und 5,70 *t*, 1 H ( $J = 7$  Hz) (=CH–CH<sub>2</sub>-phenyl); 5,45–6,00 *b*, 2 H (NH<sub>2</sub>) (tauscht mit D<sub>2</sub>O langsam aus); 7,15 *s*, 5 H (Phenyl-H).

C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>NO (215,30) Ber. C 78,10 H 7,96 N 6,51% Gef. C 77,92 H 7,90 N 6,68%

3.3. *3-(2-Phenyläthyliden)-cyclopenten* (**13**). Im Bestrahlungsgefäß mit Quarzeinsatz wird eine Lösung von 300 mg **2** in 140 ml absolutem Äther unter Stickstoff bei –60° mit dem Hg-Hochdruckbrenner 3 Std. bestrahlt. Nach dem Eindampfen wird der Rückstand an 80 g Kieselgel chromatographiert. Mit Petroläther/Benzol wird blassgelbes Öl eluiert, welches nach Destillation im Kugelrohr bei 90–95°/2 Torr 56 mg **13** als farbloses Öl ergibt. UV. (Äthanol):  $\lambda_{\text{max}}$  242 (18000) nm ( $\epsilon$ ). NMR. ( $\text{CCl}_4$ ): 2,50 *b*, 4 H; 3,20–3,50 *b*, 2 H (=C–CH<sub>2</sub>-phenyl); 5,20–6,50 *b*, 3 H (Vinyl-H); 7,05 *s*, 5 H (Phenyl-H).

Eine Lösung von 45 mg **13** in 20 ml Essigester wird über 50 mg 10-proz. Pd/C hydriert. Vom Katalysator wird abfiltriert, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand im Kugelrohr destilliert. Bei 80°/1 Torr gehen 28 mg (2-Phenyläthyl)-cyclopentan als farbloses Öl über. Die IR.- und NMR.-Spektren dieses Öls sind deckungsgleich mit denjenigen einer authentischen Probe, erhalten durch Addition von Phenyläthylmagnesiumbromid an Cyclopentanon, gefolgt von Wasserabspaltung und Hydrierung des Olefins [18].

C<sub>13</sub>H<sub>18</sub> (174,29) Ber. C 89,59 H 10,41% Gef. C 89,65 H 10,57%

**4. Sensibilisierungsversuche.** – Als Lichtquelle für die Sensibilisierungsversuche diente ein bei 30° thermostatisierter Hg-Niederdruckbrenner (93% der UV.-Emission bei 254 nm). Für jeden Ansatz wurden 80 mg **1** in 140 ml Keton/Methanolgemisch gelöst und unter N<sub>2</sub>-Spülung bestrahlt. Die Konzentration der *trans*-Form wurde anhand der UV.-Absorption von Probelösungen bestimmt. Nach Erreichen eines Umsatzes von 95% wurde die Lösung eingedampft. Die gebildeten Methylester **5b** und **6b** wurden aus dem Rückstand durch Säulenchromatographie und Destillation isoliert.

Tab. 2. *Sensibilisierungsversuche mit 1 in abs. CH<sub>3</sub>OH*

Sensibilisator	Absorption durch <b>1</b> bei 254 nm	Ausbeute an <sup>a)</sup> <b>5b</b> und <b>6b</b>
–	100%	80%
Aceton (10 M)	25%	25%
Acetophenon (0,8 M)	1%	8%

a) Mittelwerte aus je drei bis vier Einzelbestimmungen.

**5. Kinetische Messungen.** – Die Rückbildung der Aldehyde **1** und **2** aus den Ketenen **7** bzw. **12** wurde UV.-spektroskopisch mit einem Spektrophotometer *Beckman* DB und angeschlossenem Schreiber verfolgt. Zur Thermostatisierung wurde das thermisch isolierte Zellenabteil an einen Ultrathermostaten angeschlossen. Die Temperatur des Zellenabteils wurde mittels geeichter Präzisionsthermometer bestimmt. Die Extinktion der Proben wurde über mindestens drei Halbwertszeiten verfolgt; bei jeder Temperatur wurden drei unabhängige Messungen durchgeführt.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Vorläufige Mitteilung: *P. Schiess & Chr. Suter*, *Chimia* 22, 483 (1968).  
 [2] *P. Schiess, R. Seeger & Chr. Suter*, *Helv.* 53, 1713 (1970).  
 [3] *E. Havinga, R. J. de Kock & R. P. Rappoldt*, *Tetrahedron* 11, 276 (1960); *R. Srinivasan*, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 2806 (1961); *G. J. Fonken*, *Tetrahedron Letters* 1962, 549.

- [4] K. R. Huffman & E. F. Ullman, J. Amer. chem. Soc. 89, 5629 (1967).  
[5] G. Büchi & N. Yang, Chemistry & Ind. 1955, 357; J. Amer. chem. Soc. 79, 2318 (1957); A. Hinnen & J. Dreux, Bull. Soc. chim. France 1964, 1492.  
[6] J. G. Calvert & J. N. Pitts, «Photochemistry», S. 392, Wiley, New York 1966.  
[7] H. E. Zimmermann & D. H. Paskovitch, J. Amer. chem. Soc. 86, 2149 (1964); H. Nozaki, M. Nakano & K. Kondo, Tetrahedron 22, 477 (1966); L. A. Milesima, Dokl. Akad. Nauk SSR 182, 386 (1968).  
[8] C. D. Gutsche & J. W. Baum, Tetrahedron Letters 1965, 2301; J. Amer. chem. Soc. 90, 5862 (1968).  
[9] A. A. Frost & R. G. Pearson, «Kinetics and Mechanism», S. 127, Wiley, New York 1966.  
[10] H. E. O'Neal & S. W. Benson, J. physic. Chemistry 71, 2903 (1967).  
[11] K. J. Crowley, Proc. chem. Soc. 1964, 17; J. org. Chemistry 33, 3679 (1968).  
[12] R. Srinivasan, J. Amer. chem. Soc. 83, 2806 (1961).  
[13] H. Prinzbach & E. Druckrey, Tetrahedron Letters 1965, 2959.  
[14] S. McLean & P. Haynes, Tetrahedron 21, 2329 (1965).  
[15] H. M. Frey & R. Walsh, Chem. Revs. 69, 103 (1969); W. H. Roth, Chimia 20, 229 (1966).  
[16] B. Skattebøl, Tetrahedron 25, 4933 (1969).  
[17] L. Schmerling, R. W. Welch & J. P. Luvisi, J. Amer. chem. Soc. 79, 2636 (1957).  
[18] J. I. Denisenko, Ber. deutsch. chem. Ges. 69, 2183 (1936).

## 283. Studies of Oriented Monolayers on Solid Surfaces by Ellipsometry

by R. Steiger

Research Department, CIBA-GEIGY Photochemie Ltd., 1701 Fribourg

(19. VII. 71)

*Zusammenfassung.* Anhand ellipsometrischer Messungen an orientierten Monoschichten von Cd-Arachidat, Perylen, Tripalmitin und Cyaninen auf aufgedampftem Gold oder auf reinen Silberbromideinkristallen wird gezeigt, dass damit Dicke und optische Konstanten solcher Monoschichten sehr genau bestimmt sowie Rückschlüsse über deren Stabilität (Kristallisation, Assoziationsverhalten, Reorientierung usw.) gezogen werden können.

Das abnormale Verhalten des komplexen Refraktionsindex der ersten paar Monoschichten lässt auf die Gegenwart von absorbierenden Bereichen an der Grenze zwischen Substrat und Schichtsystem schliessen.

Several authors [1] have shown that the *Drude* relationships [2] are still successful for the interpretation of ellipsometric measurements below and at monolayer<sup>1)</sup> coverage.

The direct relation between ellipticity of fatty acid monolayers spread on liquid surfaces and length of the carbon atom chain of the acid has been demonstrated by Bouhet [3]. Rothen [4] used multilayers of barium stearate deposited on metal slides to calibrate his ellipsometer. Since then, several optical studies of fatty acid films on various substrates have been undertaken [5]; these generally led to the accurate determination of the optical constants and the thickness of the built-up layers.

It is the aim of this paper to extend these experiments, and to show how oriented monolayers of other organic compounds deposited on gold and AgBr-crystals, can be studied by ellipsometry.

<sup>1)</sup> Simplified term for 'monomolecular layers'.