

237. Photochemie von 1,1-Dimethyl-4-phenyl- und 1-Methyl-1-phenyl-1,2-dihydronaphthalin; Nachweis einer photochemischen, sigmatropischen [1,7]H-Verschiebung

41. Mitteilung über Photoreaktionen¹⁾

von Ulrich Widmer, Heinz Helmgartner und Hans Schmid

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich

(27. VIII. 75)

Photochemistry of 1,1-dimethyl-4-phenyl- and 1-Methyl-1-phenyl-1,2-dihydronaphthalene; evidence for a photochemical, sigmatropic [1,7]H-shift. *Summary.* Irradiation of 1,1-dimethyl-4-phenyl-1,2-dihydronaphthalene (**11**) and 1-methyl-1-phenyl-1,2-dihydronaphthalene (**8**) in pentane were investigated at -112° to -118° , using a mercury high pressure lamp. The [1,5]-hydrogen-shift products **13** and **17**, respectively, the [1,7]-hydrogen-shift products **15** and **10**, respectively and the photochemical *Diels-Alder* products **14** and **18**, respectively, were obtained, presumably *via* the ω -vinyl-*o*-quinodimethane intermediates **12** and **9** (*Schema 3*).

Irradiation of the 1,2-dihydronaphthalene **11** at -181° to -183° in a 2,2-dimethylbutane/pentane matrix, gave rise to an UV.-maximum at 402 nm which is assigned to the *o*-quinodimethane derivative **12**. After warming the solution around -130° or to room temperature, a product mixture was obtained, which mainly consist of the [1,7]-hydrogen-shift product **15** accompanied by the [1,5]-hydrogen-shift products **13** and **16** and the photochemical *Diels-Alder* product **14** (Table 1). When the *o*-quinodimethane intermediate **12** was irradiated with 406 nm-light, the longwavelength absorption completely disappeared. This solution, after warming-up, yielded mainly the [1,5]-hydrogen-shift products **13** and **16** together with the bicyclic compound **14** and surprisingly a small amount of the [1,7]-hydrogen-shift product **15** (Table 1).

Similar experiments were carried out with the 1,2-dihydronaphthalene **8**. The results clearly indicate that irradiation of the *o*-quinodimethane **9** at -180° to -185° with 406 nm-light caused [1,5]- and [1,7]-hydrogen shifts in a ratio of approximately 1:1 (Table 2).

From the experiments described above it follows, that the phenyl-substituted α -methyl- ω -vinyl-*o*-quinodimethanes **12** and **9** undergo upon irradiation with light of $\lambda > 400$ nm, besides photochemical *Diels-Alder* reactions, also [1,5]- and [1,7]-hydrogen shifts.

It is remarkable that the thermal [1,7]-hydrogen-shifts of the *o*-quinodimethanes **12** and **9** occur readily around -130° , whilst a temperature of -70° is needed to promote [1,7]-hydrogen-shifts in the non-phenylated *o*-quinodimethanes of the type **2** (*Schema 1*). The phenyl group in ω - or α -position may enter into conjugation with the π -system in the helical transition state of the [1,7]-hydrogen shift, but not in the reactants **12** and **9**.

Bestrahlung von an C(1) alkylierten (durch Methyl, Äthyl oder Dimethyl) 1,2-Dihydronaphthalinen in Pentan- oder Hexanlösung mit 254 nm-Licht oder Licht einer Quecksilber-Hochdrucklampe bei Raumtemperatur führt zunächst unter Ringöffnung zu unbeständigen ω -Vinyl-*o*-chinodimethanen²⁾ [2–4]. Diese konnten bisher nicht direkt nachgewiesen werden. Sie gehen eine rasche thermische [1,7]H-Verschiebung unter Bildung von 1-(Z)-Propenyl-2-vinyl-benzolderivaten ein. Diese Primärprodukte

¹⁾ 40. Mitt. s. [1].

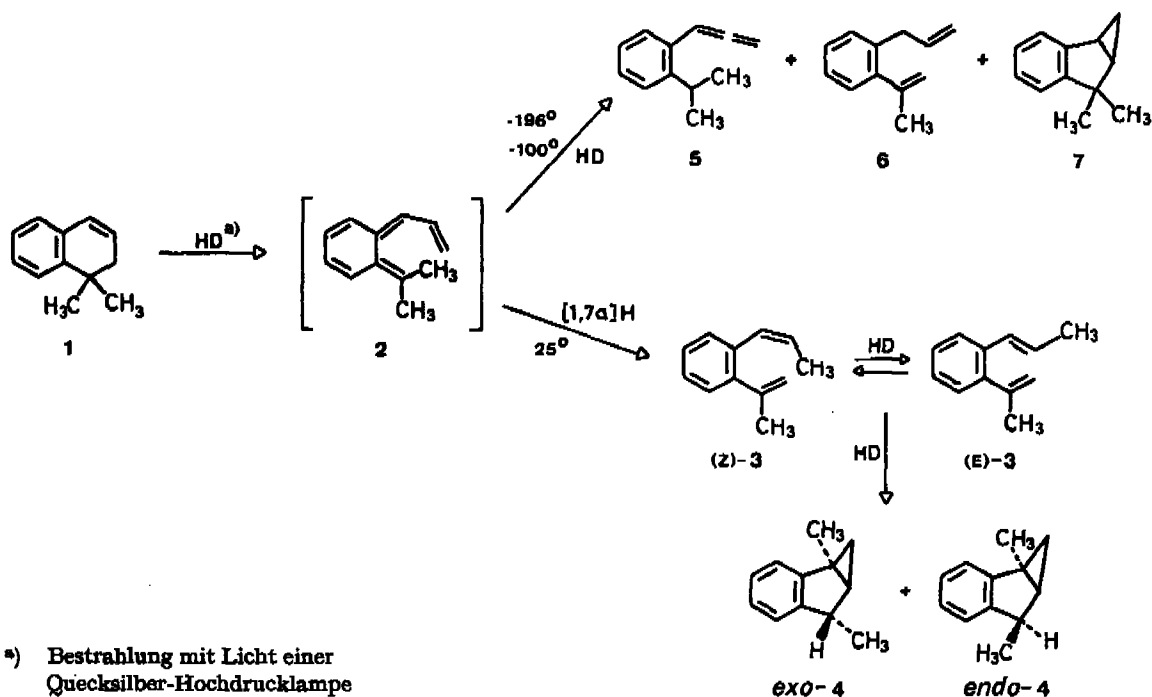
²⁾ Als ω -Vinyl-*o*-chinodimethane werden in dieser Arbeit 5-(2-Propenyliden)-6-methyliden-cyclohexa-1,3-diene des Typs **2** bezeichnet.

können dann unter der Einwirkung von 254 nm-Licht oder Licht einer Quecksilber-Hochdrucklampe (HD.-Lampe) eine (*Z*) \rightleftharpoons (*E*)-Isomerisierung und eine photochemische *Diels-Alder*-Reaktion eingehen. Die aufgeführten Reaktionen sind am Beispiel des 1,1-Dimethyl-1,2-dihydronaphthalins (**1**) in *Schema 1* wiedergegeben.

1,2-Dihydronaphthaline, die an C(2) eine Methylgruppe aufweisen, verhalten sich analog [2].

Bestrahlung von **1** in Pentanlösung bei -100° oder in einer 2,2-Dimethylbutan/Pentan-Matrix (DMBP-Matrix) bei -196° mit einer HD.-Lampe gibt an Stelle der Produkte **3** und **4** die Verbindungen **5**, **6** und **7** (*Schema 1*). Die beiden erstgenannten resultieren aus photochemischen [1,5]H-Verschiebungen im *o*-Chinodimethan-Zwischenprodukt **2**.

Schema 1

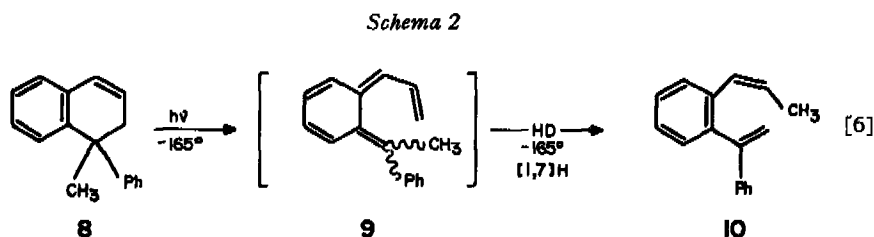


Das in kleiner Menge gebildete **7** stellt das photochemische *Diels-Alder*-Produkt von **2** dar. Die photochemischen Umwandlungen von **2** erfordern Licht der Wellenlänge ≥ 400 nm (HD.-Lampe, vgl. [5]). Im Temperaturbereich von -196° bis -100° tritt also keine thermische [1,7]H-Verschiebung ein. Diese läuft aber bereits bei -70° ab. Bei dieser Temperatur entstehen aus dem *o*-Chinodimethan-Zwischenprodukt **2** alle in *Schema 1* aufgeführten Produkte.

Havinga et al. haben gezeigt [6], dass die Bestrahlung von 1-Methyl-1-phenyl-1,2-dihydronaphthalin (**8**; $\lambda_{\max} = 262$ nm) mit einer HD.-Lampe bei -165° (Methyl-

cyclohexan/Isopentan 1:3) zur Ausbildung eines neuen UV.-Maximums bei 410 nm führt³⁾.

Aufgrund von Berechnungen (vgl. dazu [7]) wurde dieses Absorptionsmaximum dem *o*-Chinodimethan-Zwischenprodukt **9** zugeschrieben [6]. Es veränderte sich bei -165° im Dunkeln nicht. Bei weiterer Bestrahlung bei -165° bildete sich jedoch ein neues UV.-Maximum bei 252 nm aus, das dem [1,7]H-Verschiebungsprodukt **10** zugewiesen wurde (Schema 2). Aus dem Tieftemperaturexperiment wurde **10** nicht isoliert. Dieses Experiment impliziert die Existenz von *photochemischen* [1,7]H-Verschiebungen. Da bei der Tieftemperatur-Bestrahlung von 1,1-Dimethyl-1,2-dihydronaphthalin (**1**) aber keine [1,7]H-Verschiebungsprodukte beobachtet worden sind [3], scheint zwischen unseren Experimenten und denjenigen der Leidener-Gruppe ein Widerspruch zu bestehen. Aus diesem Grund haben wir die Tieftemperaturphotolyse von 1-Methyl-1-phenyl-1,2-dihydronaphthalin (**8**) nochmals untersucht. Da bei Tieftemperaturbestrahlungen von alkylierten 1,2-Dihydronaphthalinen wie z.B. **1** keine langwellig absorbierenden Zwischenprodukte beobachtet werden konnten, haben wir in die Untersuchung auch das 1,1-Dimethyl-4-phenyl-1,2-dihydronaphthalin (**11**) eingeschlossen.



Dies geschah in der Hoffnung, durch die 4-ständige Phenylgruppe das zu erwartende *o*-Chinodimethan-Zwischenprodukt etwas zu stabilisieren und so dem direkten Nachweis zugänglich zu machen.

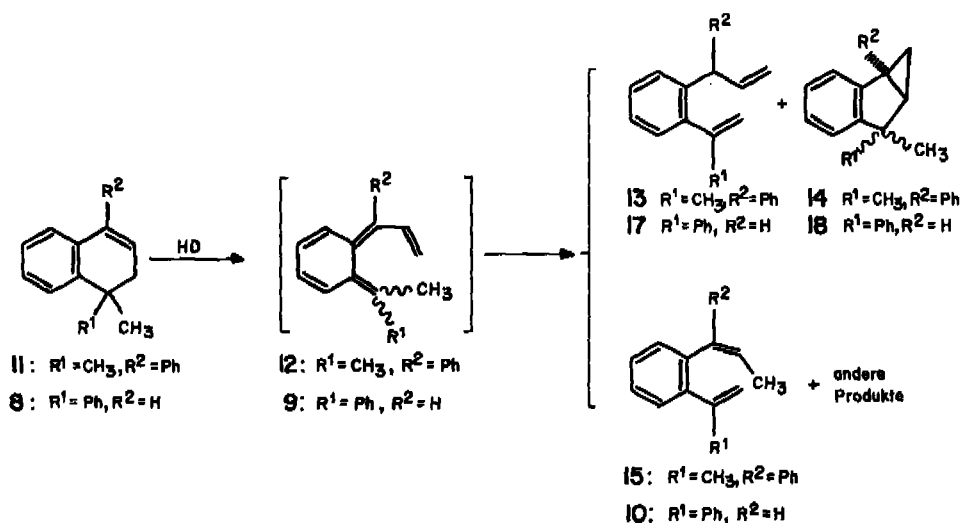
Bestrahlung einer auf -112° bis -118° abgekühlten $2 \cdot 10^{-3}M$ Pentanlösung von 1,1-Dimethyl-4-phenyl-1,2-dihydronaphthalin (**11**) mit einer HD.-Lampe während 24 Min. lieferte neben 5% unverändertem **11** ein Gemisch aus 31% 1-(1-Phenylallyl)-2-isopropenyl-benzol (**13**), 14,7% 1-Phenyl-4,4-dimethyl-benzobicyclo[3.1.0]hex-2-en (**14**), 42% 1-(1-Phenylpropenyl)-2-isopropenyl-benzol (**15**) sowie 7,6% von drei nicht identifizierten Nebenprodukten (gas-chromatographische (GC.)-Analyse an Glaskapillarkolonnen [8] (Schema 3)). Durch präparative GC. wurden die drei Kohlenwasserstoffe **13**, **14** und **15** in reiner Form erhalten und anhand der spektralen Daten, insbesondere der NMR.-Spektren, charakterisiert [2] [3] (vgl. exper. Teil). Die Verbindung **13** ist das Resultat einer [1,5]H-Verschiebung, **14** dasjenige einer photochemischen *Diels-Alder*-Reaktion und **15** dasjenige einer [1,7]H-Verschiebung des postulierten *o*-Chinodimethan-Zwischenproduktes **12**.

Polychromatische Bestrahlung (HD.-Lampe hinter einem Nickelsulfat/Kobaltsulfat-Filter: 250–350 nm-Licht [9]) von **11** ($\lambda_{\max} = 268$ nm) in einer DMBP-Matrix

³⁾ Bei Tieftemperaturbestrahlungen von 1,1-Dimethyl- und 1,1-Diäthyl-1,2-dihydronaphthalin konnte das Auftreten eines langwelligeren Maximums nicht beobachtet werden [6].

($c \approx 1 \cdot 10^{-3} M$) bei -181° bis -183° während 2000 s führte zur Ausbildung eines neuen Absorptionsmaximums bei 402 nm, das dem *o*-Chinodimethan-Zwischenprodukt **12** zugeschrieben wird.

Schema 3



Beim Auftauen verschwand das UV.-Maximum die gas-chromatographische Analyse der Lösung ergab die in Tab. 1 angegebenen Resultate⁴⁾ (Experimente Ia, b). Der Umsatz betrug ca. 3,3%⁵⁾. In einem andern Versuch (Tab. 1, Experiment II) wurde das DMBP-Glas so lange (ca. 170 Min.) auf -127° bis -128° erwärmt, bis das Maximum bei 402 nm verschwunden war. Nach dem Auftauen wurde dieselbe Produktverteilung gefunden wie in den Experimenten I. Im Experiment III wurde bei -183° mit monochromatischem Licht der Wellenlänge 406 ± 3 nm so lange bestrahlt (ca. 70 s), bis das Maximum verschwunden war. Die ermittelte Produktzusammensetzung (Tab. 1) unterscheidet sich stark von derjenigen der Experimente I und II.

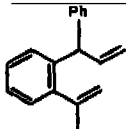
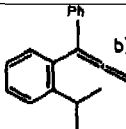
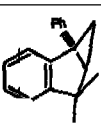
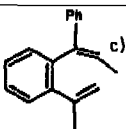
Analoge Experimente wurden mit 1-Methyl-1-phenyl-1,2-dihydronaphthalin (**8**) ausgeführt. Bestrahlung (HD.-Lampe) dieser Verbindung in Pentanlösung ($c =$

4) Das in kleiner Menge gebildete Allenylderivat **16** wurde nicht mit Sicherheit identifiziert. Die Beobachtung, wonach das Verhältnis dieses Produktes aus den Experimenten I und II zu der Verbindung aus dem Experiment III = 0,4 innerhalb der Fehlergrenze dasselbe ist wie das Verhältnis von **13** aus den Experimenten I und II zu **13** aus dem Experiment III = 0,45, spricht dafür, dass es sich bei dem Nebenprodukt um das zu erwartende (Schema 1) Allen 1-(1-Phenylallenyl)-2-isopropyl-benzol (**16**) handelt.

5) Aufgrund dieses Umsatzes lässt sich für das Absorptionsmaximum des *o*-Chinodimethans bei 402 nm ein ϵ von ca. 9500 abschätzen (vgl. das Absorptionsspektrum von *o*-Chinodimethan mit $\lambda_{max} = 373$ nm, $\epsilon = 6000$ [10] und von $\alpha, \alpha, \omega, \omega$ -Tetraphenyl-*o*-chinodimethan mit $\lambda_{max} = 519$ nm, $\epsilon = 9100$ [11]). Bei längeren Bestrahlungsdauern konnte keine Erhöhung der Extinktion des UV.-Maximums beobachtet werden. Dies kann entweder auf der Einstellung eines photostationären Gleichgewichtes zwischen **11** und **12** oder auf photochemisch unwirksamer Lichtabsorption durch gebildetes **12** beruhen.

$3 \cdot 10^{-3}M$) bei -112° bis -118° gab die in *Schema 3* aufgeführten Produkte (GC.-Analyse): 3% unverändertes Ausgangsmaterial **8**, 22% 1-Allyl-2-(1-phenylvinyl)-benzol (**17**), 42% 4-Methyl-4-phenyl-benzobicyclo[3.1.0]hex-2-en (**18**) und 5,6% 1-(*Z*)-Propenyl-2-(1-phenylvinyl)-benzol (**10**)⁶⁾ (*Schema 3*). Durch präp. GC. konnte **18** in reiner Form, **10** und **17** aber nur als Gemisch isoliert werden. Die Strukturzuordnungen wurden aufgrund der spektralen Daten getroffen (vgl. exper. Teil).

Tabelle 1. Gas-chromatographische Analyse der Tieftemperaturbestrahlungsprodukte von 1,1-Dimethyl-4-phenyl-1,2-dihydronaphthalin (**11**) bei -181° bis -183° in DMBP

Exper. No.	Behandlung der bestrahlten DMBP-Matrix	Produkte ^{a)}				Umsatz (%)
		 13 (%)	 16 (%)	 14 (%)	 15 (%)	
Ia } Ib }	Erwärmen auf Raumtemp.	25,5 24,5	4,5 4,5	11,0 11,0	59,0 60,0	3,2 3,4
II	Erwärmen auf -128° bis -127°	23,5	5,5	10,0	61,0	3,0
IIIa } IIIb }	70 s Bestrahlung bei 406 nm	54,5 54,0	12,0 12,0	29,5 29,5	4,0 4,5	3,3 3,5

a) Die Produktzusammensetzung wurde gas-chromatographisch mit Octadecan als internem Standard bestimmt.
 b) Vgl. Fussnote 4.
 c) Es kann nicht mit Sicherheit angegeben werden, ob es sich um das (*Z*)- oder (*E*)-Isomere handelt.

Bestrahlung von **8** mit einer HD.-Lampe in einer DMBP-Matrix ($c \approx 1 \cdot 10^{-3}M$) bei -183° bis -185° während 2500 s führte zur Ausbildung eines Absorptionsmaximums bei 406 nm, das beim Auftauen im Dunkeln verschwand. Die Produktzusammensetzung ist in Tab. 2 (Experiment IV) angegeben. Wurde die bei -183° bis -185° bestrahlte Lösung von **8** bei -135° bis zum Verschwinden des Maximums gehalten, so erhielt man nach dem Auftauen das in Tab. 2 (Experiment V) angegebene Produktgemisch. Das dem *o*-Chinodimethan **9** zugeschriebene Absorptionsmaximum bei 406 nm besitzt eine ungefähre Extinktion von 10000. In weiteren Versuchen (Experimente VI, Tab. 2) wurde bei -183° durch monochromatische Einstrahlung bei 406 nm das UV.-Maximum von **9** zum Verschwinden gebracht, wozu eine Bestrahlungsdauer von 750 s nötig war. Die GC.-Analyse zeigte, dass jetzt das Verhältnis von **17/10** 0,9 beträgt, während es in den Experimenten IV und V nur 0,04–0,05 aus-

a) Es traten in einer Gesamtausbeute von 27,5% noch sieben Nebenprodukte auf (keines zu mehr als 8%), die nicht identifiziert werden konnten.

machte. Längere Bestrahlungsdauer mit 406 nm-Licht bei -183° führte zu keiner nennenswerten Änderung des ca. 1:1-Verhältnisses von 17/10⁷ 8).

Tabelle 2. Gas-chromatographische Analyse der Tieftemperaturbestrahlungsprodukte von 1-Methyl-1-phenyl-1,2-dihydronaphthalin (8) bei -183° bis -185° in DMBP

Exper. No.	Behandlung der bestrahlten DMBP-Matrix	Produkte ^{a)} b)			Umsatz (%)	
		17 (%)	10 (%)	nichtident. ^{c)} Nebenprod. A (%)		
IV	Erwärmen auf Raumtemp.	4,0	92,5	3,5	4,5	
V	Erwärmen auf -135°	4,5	92,0	3,5	4,5	
VIa	750 s Bestrahlung bei 406 nm ^{d)}	45,0	52,0	3,0	5,4	
VIb		950 s Bestrahlung bei 406 nm	48,5	48,5	3,0	5,3
VIc		1500 s Bestrahlung bei 406 nm	49,0	48,5	2,5	5,2

a) S. Fussnote a in Tab. 1.

b) Das bicyclische Produkt 18 konnte gas-chromatographisch nicht nachgewiesen werden.

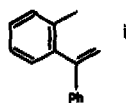
c) Vgl. Fussnote 7.

d) Das Absorptionsmaximum von 10 (406 nm) war nach 750 s Bestrahlung verschwunden.

Diskussion. - Die Tieftemperaturbestrahlungsexperimente von 1,1-Dimethyl-4-phenyl-1,2-dihydronaphthalin (11) zeigen das Auftreten eines Zwischenproduktes mit einem $\lambda_{\max} = 402$ nm, bei dem es sich zweifellos um das *o*-Chinodimethan 12 handelt (Schema 3). Durch monochromatische Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 406 nm bei -181° bis -183° (Tab. 1, Experiment III) wird dieses *o*-Chinodimethan durch photochemische [1,5]H-Verschiebungen zur Hauptsache in das Allylderivat 13 und zu einem kleinen Teil in das (wie erwähnt nicht mit Sicherheit identifizierte) 1-(1-Phenylallyl)-2-isopropyl-benzol (16) umgewandelt. Parallel dazu entsteht durch photochemische *Diels-Alder*-Reaktion das Benzobicyclo[3.1.0]hex-2-en 14. Zu einem geringen Teil scheint auch eine photochemische [1,7]H-Verschiebung einzutreten, die

7) Das nicht identifizierte Nebenprodukt stellt wahrscheinlich ein thermisches Folgeprodukt (und somit nicht das 1-Allyl-2-(1-phenyläthyl)-benzol) dar, da es in allen Experimenten zu gleichen Anteilen gebildet wird. Interessanterweise konnte bei keinem der Versuche IV-VI das zu erwartende *Diels-Alder*-Produkt 4-Methyl-4-phenyl-benzobicyclo[3.1.0]hex-2-en (18) nachgewiesen werden. Dies könnte dadurch bedingt sein, dass das *o*-Chinodimethan 9 in der Matrix in einer für die interne *Diels-Alder*-Reaktion ungünstigen Konformation vorliegt.

8) Die Allylverbindung 17 besitzt zweifellos ein ähnliches UV.-Spektrum wie der Kohlenwasserstoff 2-Methyl- α -phenyl-styrol (1), für den ein $\lambda_{\max} = 249$ nm mit $\epsilon = 11200$ (Cyclohexan) angegeben wird [12]. Dem (*Z*)-Propenylderivat 10 wird ein UV.-Maximum bei 252 nm ($\epsilon = 20000$, Isooctan) zugeschrieben [6]. Aufgrund des UV.-Spektrums einer photolytierten Lösung von 8 lässt sich somit nicht angeben, ob 10 und/oder 17 gebildet worden ist.



zum Propenylderivat **15** führt. Nach vollständigem Umsatz des *o*-Chinodimethans **12** finden sich nämlich nach dem Auftauen im Produktgemisch kleine Mengen **15** vor. Das Verhältnis photochemische [1,5]H-Verschiebung zu photochemischer [1,7]H-Verschiebung beträgt 16 (Tab. 1, Experiment III).

Wird die das *o*-Chinodimethan **12** enthaltende Matrix im Dunkeln aufgetaut oder im Dunkeln bei -127° bis -128° bis zum Verschwinden des Absorptionsmaximums bei 402 nm gehalten, so enthält das Produktgemisch (gleicher Umsatz wie vorhin) zur Hauptsache das Propenylderivat **15** (Tab. 1, Experimente I und II). Von den gefundenen 60 Relativ-% **15** stammen nur etwa 2-3% von der photochemischen [1,7]H-Verschiebung im *o*-Chinodimethan **12**. Es sei erwähnt, dass die bei den Experimenten I und II auftretenden Photoprodukte **13**, **14** und **16** durch Überbestrahlung des *o*-Chinodimethan-Zwischenproduktes **12** und nicht thermisch entstanden sind. Das Verhältnis $(13 + 16)/14$ beträgt bei den Experimenten I und II 2,7, bei den Experimenten III 2,2, d. h. die Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenze überein.

Es ist bemerkenswert, dass im *o*-Chinodimethan **12** die thermische [1,7]H-Verschiebung schon bei -127° bis -128° stattfindet, während dieselbe Reaktion im *o*-Chinodimethan **2** (Schema 7) erst bei einer um etwa 50° höheren Temperatur (-70° [3]; siehe später) abläuft.

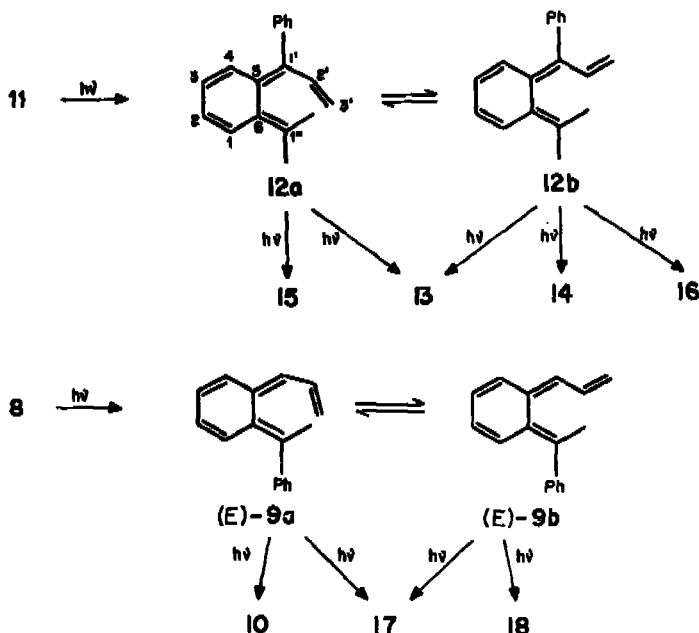
Der hauptsächlichliche Unterschied im photochemischen Verhalten des 1-Methyl-1-phenyl-1,2-dihydronaphthalins (**8**) gegenüber **11** liegt darin, dass das bei -183° bis -185° photochemisch erzeugte *o*-Chinodimethan **9** (Schema 3) bei monochromatischer Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 406 nm bei derselben Temperatur in einem erheblichen Ausmass eine photochemische [1,7]H-Verschiebung zum Propenylderivat **10** eingeht. Das Verhältnis photochemisches [1,5]H-Verschiebungsprodukt/photochemisches [1,7]H-Verschiebungsprodukt beträgt etwa 1 (Tab. 2, Experimente VI). Auch im *o*-Chinodimethan **9** erfolgt die thermische [1,7]H-Verschiebung schon bei -135° (von den 92 Relativ-% an **10** in den Experimenten IV und V entstammen nur etwa 4-5% einer photochemischen [1,7]H-Verschiebung).

Die Annahme der Existenz einer photochemischen [1,7]H-Verschiebung im *o*-Chinodimethan **9** (Schema 2 [6]) wird durch unsere Experimente bestätigt.

Zusammenfassend ergibt sich, dass in α -Methyl- ω -vinyl-*o*-chinodimethanen grundsätzlich photochemische [1,5]H-Verschiebungen (zu 1-Allyl-2-vinyl-benzolen bzw. 1-Allyl-2-äthyl-benzolen) sowie photochemische [1,7]H-Verschiebungen (zu 1-Propenyl-2-vinyl-benzolen) stattfinden können. Die letztgenannte Reaktion wurde bisher nur in phenyl-substituierten α -Methyl- ω -vinyl-*o*-chinodimethanen (**9**, **12**) beobachtet, wobei eine Phenylgruppe in ω -Stellung eine geringe, in α -Stellung eine grosse Begünstigung der [1,7]H-Verschiebung bewirkt.

Das *o*-Chinodimethan **12** mit (*Z*)-Konfiguration der C(5),C(1')-Doppelbindung kann in zwei Konformationen **12a** und **12b** (Schema 4) vorliegen, die beide um die formale Einfachbindung C(1')-C(2') verdrillt sind. Der angeregte (Singulett)-Zustand des *o*-Chinodimethans mit einer **12b** entsprechenden Geometrie ist verantwortlich für die Photo-Diels-Alder-Reaktion [13] [14], die photochemische [1,5]H-Verschiebung zum Allenylbenzol **16** [14] und grundsätzlich auch für die photochemische [1,5]H-Verschiebung zum Allylbenzol **13**. [1,7]H-Verschiebungen sind aus stereochemischen Gründen nicht möglich. Der der Geometrie **12a** entsprechende angeregte Zustand kann eine [1,5]H-Verschiebung zum Allylbenzol **13** und eine [1,7]H-Ver-

Schema 4



schiebung zum Propenylbenzol-Derivat **15** eingehen. Die Beobachtung, wonach ausser **8** an C(4) unsubstituierte 1,2-Dihydronaphthaline keine photochemische [1,7]H-Verschiebung eingehen, lässt vermuten, dass in diesen Fällen nur angeregte Zustände des *o*-Chinodimethans mit einer **12b** entsprechenden Konformation populiert sind. Die Einführung eines Substituenten (Phenyl in **11**) in die 4-Stellung begünstigt wegen der Phenyl-(H-C(3'))-Wechselwirkung in **12b** relativ zum *o*-Chinodimethan des Typs **2** (ohne Substituent an C(4)) die Konformation **12a**, die für eine [1,7]H-Verschiebung notwendig ist⁹⁾.

Die Bedeutung von Grundzustandskonformations-Gleichgewichten für Photo-reaktionen wurde schon mehrmals diskutiert [13–15].

Im Fall des 1-Methyl-1-phenyl-1,2-dihydronaphthalins (**8**) müssen die beobachtete photochemische [1,5]H-Verschiebung zum Allylbenzol-Derivat **17** und die photochemische [1,7]H-Verschiebung zum Propenylderivat **10** vom (*E*)-konfigurierten *o*-Chinodimethan (*E*)-**9** ausgehen¹⁰⁾. Eine Deutung, weshalb diese photochemische [1,7]H-Verschiebung nur dann aufzutreten scheint, wenn im 1,2-Dihydronaphthalin an C(1) oder an C(4) ein Phenylrest (oder möglicherweise dessen Äquivalent) haftet, können wir z. Zt. nicht geben. Es könnte jedoch bedeutungsvoll sein, dass sowohl **9** als auch **12** Derivate eines α -Phenyl-*o*-chinodimethans (5-Benzyliden-6-methyliden-cyclohexa-1,3-diens) darstellen. Auch Effekte, wie sie für die thermischen [1,7]H-Verschiebungen diskutiert werden, können eine Rolle spielen.

⁹⁾ Falls diese Analyse richtig ist, müssten auch andere in Stellung 4 mit grossen Resten substituierte 1,1-Dimethyl-1,2-dihydronaphthaline photochemische [1,7]H-Verschiebungen zeigen (vgl. hingegen auch später).

¹⁰⁾ Photo-Diels-Alder-Produkte können sich sowohl vom (*E*)- als auch vom (*Z*)-konfigurierten *o*-Chinodimethan **9** herleiten.

Es gibt keine Befunde, die eine Aussage über die Stereochemie der erwähnten photochemischen H-Verschiebungen erlauben. Aus sterischen Gründen erscheint es fraglich, ob es sich dabei um die «erlaubten» [16] [1,5a]- bzw. [1,7s]-Prozesse handelt.

Die Beobachtung, wonach in den phenylsubstituierten ω -Vinyl-*o*-chinodimethanen (*E*)-**9a** und **12a** die *thermischen* [1,7]H-Verschiebungen bei um ca. 50° niedrigerer Temperatur ablaufen als im ω -Vinyl-*o*-chinodimethan **2**, könnte darauf zurückzuführen sein, dass im Grundzustand der *o*-Chinodimethane (*E*)-**9a** und **12a** der α - bzw. ω -ständige Phenylkern aus sterischen Gründen stark aus der Ebene des π -Systems herausgedreht ist. Im helicalen Übergangszustand kann die Phenylgruppe hingegen in Konjugation mit dem pericyclischen π -System treten. Diese relative Stabilisierung des Übergangszustandes dürfte für die relative Beschleunigung der thermischen [1,7]H-Verschiebung in den *o*-Chinodimethanen **9** und **12** verantwortlich sein.

Dass thermische [1,7]H-Verschiebungen schon bei -130° ablaufen, ist bemerkenswert. Die Differenz der abgeschätzten Bildungswärmen der *o*-Chinodimethane **9** und **12** gegenüber den Propenylbenzolen **10** und **15** beträgt ca. 16,2 bzw. 14,4 kcal/mol¹¹). Diese Enthalpie-Differenz ist zweifellos die treibende Kraft der Umlagerung. Auf der andern Seite beträgt die Bildungsenthalpie-Differenz zwischen 5-Methylidencyclohexa-1,3-dien («*o*-Semibenzol») und Toluol 26,5 kcal/mol. Das «*o*-Semibenzol» ist aber bei Raumtemperatur einige Zeit beständig [18]. Der um Zehnerpotenzen raschere Ablauf der [1,7]H-Verschiebung in **9** und **12** zeigt die Orbitalsymmetriekontrolle ([1,7a]) dieser H-Verschiebung auf.

Wir danken Herrn Prof. M. Hesse und seinen Mitarbeitern für Massenspektren, Herrn Prof. W. von Philipsborn für NMR.-Spektren, Herrn Prof. K. Grob für seine Hilfe bei der Gas-Chromatographie und der mikroanalytischen Abteilung unter Leitung von Herrn H. Frohofer für Analysen und IR.-Spektren.

Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung danken wir für die Unterstützung der Arbeit.

Experimenteller Teil

(unter Mitarbeit von B. Arnet)

Allgemeine Bemerkungen. – Bzgl. Smp., NMR-, IR- und Massenspektren (MS.) sowie Abdampfoperationen und Lösungsmittelreinigung vgl. [19]. UV.-Spektren in Hexan, Angabe der Extremwerte (*S* = Schulter) in nm (log ϵ). Analytische Gas-Chromatographie (GC.) an Glaskapillaren nach Grob [8]; verwendete Kolonnen: OV-17 bzw. SF-96; 16 m \times 0,28 mm. Analytische Dünnschichtchromatogramme (DC.) an Fertigfolien (Polygram Sil N-HR/UV₂₅₄ Macherey-Nagel). Präparative GC. (präp. GC.) an einem C. Erba-Gerät an einer mit 10% Apiezon L auf Chromosorb W (60–80 mesh) gefüllten Stahlsäule (2 m \times 1 cm).

Präparative Bestrahlungen bei tiefer Temperatur wurden in einem Photoreaktor unter Stickstoff mit einer Tauchlampe (Hg-Hochdruckstrahler TQ-150 der Quarzlampengesellschaft mbH Hanau) durchgeführt. Lösungsmittel: Pentan (pures, Fluha). Für die analytischen Bestrahlungen bei tiefen Temperaturen wurde die in [20] beschriebene Apparatur verwendet. Lösungsmittel: 2,2-Dimethylbutan/Pentan (8:3) (DMBP; Merck). Interner GC.-Standard: Octadecan (Fluha). Die erhaltenen Gemische wurden gas-chromatographisch mit Hilfe eines elektronischen Integrators (Infotronics CRS-101) analysiert (angegeben wird der Mittelwert aus mindestens 4 Chromatogrammen). Die Auswertung erfolgte mit einem Tischcomputer (Wang 500).

1. Synthese der 1,2-Dihydronaphthaline. – 1.1. *1,1-Dimethyl-4-phenyl-1,2-dihydronaphthalin* (**11**). 1,74 g (10 mmol) 4,4-Dimethyl-1-tetralon [21] wurden nach [22] mit 1 Moläquiv. Phenylmagnesiumbromid umgesetzt und 4 Std. auf Rückflusstemperatur erhitzt. Nach üblicher

¹¹) Die Bildungswärmen (ΔH_f°) wurden mit den Benson'schen Inkrementen berechnet [17].

Aufarbeitung erhielt man 2,52 g eines öligen Gemisches, welches neben ca. 25% Ausgangsmaterial 4,4-Dimethyl-1-phenyl-1-tetralol enthält. Eine Probe davon wurde durch präp. DC. an Kieselgel (Pentan/Äther 9:1) gereinigt. - NMR. (100 MHz): 7,5-6,8 (*m*; 9 arom. H); 2,54 (*br. s*; Hydroxyl-H); 2,2-1,15 (*m*; je 2H an C(2) und C(3)); 1,35 und 1,28 (2 *s*; 2CH₃ an C(4)). Das Gesamtintegral von 2,2-1,15 entspricht 10 H.

2,12 g des Reaktionsgemisches wurden unter Stickstoff mit 200 μ l 85proz. Phosphorsäure versetzt und während 10 Min. auf 120° erhitzt. Das Gemisch wurde in 50 ml Wasser aufgenommen und mit Äther erschöpfend extrahiert. Die Ätherphase wurde mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Im DC. (Hexan/Äther 6:1) konnten 4,4-Dimethyl-1-tetralon (Rf = 0,27) und 1,1-Dimethyl-4-phenyl-1,2-dihydronaphthalin (11) (Rf = 0,52) nachgewiesen werden. Letzteres wurde durch Chromatographie an 20 g Kieselgel in GC.-reiner Form erhalten. Destillation bei 95-105°/0,03 Torr lieferte 1,25 g 11 (53% bezogen auf eingesetztes Tetralon) als farbloses Öl¹²⁾. - UV.: λ_{\max} 286 (S; 3,58), 267,5(3,91), 238 (S; 4,05), 226(4,43), 219(4,35); λ_{\min} 247,5(3,83), 225(4,33). - IR. (Film): 1607, 1498 (Aromat), 1388, 1363 (C(CH₃)₂), 779, 759 (4 benachbarte arom. H). - NMR. (100 MHz): 7,35-6,85 (*m*; 9 arom. H); 5,86 (*t*, J(3,2) = 4,8; H an C(3)); 2,28 (*d*, J(2,3) = 4,8; 2H an C(2)); 1,31 (*s*; 2 CH₃ an C(1)). - MS.: 234 (M⁺, 82), 219(100), 204(28), 191(32), 101(18), 91(7).

C₁₈H₁₈ (234,32) Ber. C 92,26 H 7,74% Gef. C 92,46 H 7,82%

1.2. 1-Methyl-1-phenyl-1,2-dihydronaphthalin (8) [23]. - 1.2.1. 1-Methyl-1-phenyl-tetralin. Durch Umsetzen des Grignard-Reagens aus 50 g (0,251 mol) 3-Phenylpropylbromid mit 24 g (0,2 mol) Acetophenon in Äther erhielt man nach [22] 43,6 g (72,6%) 2,5-Diphenyl-2-pentanol als farbloses Öl (Destillation bei 130-135°/0,01 Torr). - IR. (Film): 3571 (OH frei), 3450 (OH gebunden), 1607, 1500 (Aromat), 1377 (C-CH₃). - NMR. (100 MHz): 7,4-6,8 (*m*; 10 arom. H); 5,66 (*s*; Hydroxyl-H); 2,44 (*t*, J(5,4) = 6,6; 2H an C(5)); 1,95-1,15 (*m*; 2H an C(3) und 2H an C(4)); 1,45 (*s*; 3H an C(1)). Das Integral von 1,95-1,15 entspricht 7 H.

40 g (0,17 mol) 2,5-Diphenyl-2-pentanol wurden zu 100 ml 85proz. Schwefelsäure, welche auf 0° abgekühlt worden war, getropft, während 20 Min. gerührt und dann mit Eis versetzt. Schliesslich neutralisierte man mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und extrahierte mit Äther. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel i. V. entfernt und der Rückstand bei 105-110°/0,02 Torr destilliert. Man erhielt neben Harzen 16,6 g (46,1%) 1-Methyl-1-phenyl-tetralin als farbloses Öl, welches im GC. noch 7 Verunreinigungen (insgesamt 3,9%) zeigte. - IR. (Film): 1603, 1498 (Aromat), 1377 (C-CH₃). - NMR. (60 MHz): 7,35-6,95 (*m*; 9 arom. H); 2,87 (*t*, J(4,3) = 6,2; 2H an C(4)); 2,2-1,55 (*m*; 2H an C(2) und 2H an C(3)); 1,83 (*s*; CH₃ an C(1)). Das Gesamtintegral von 2,2-1,55 entspricht 7 H.

C₁₇H₁₈ (222,30) Ber. C 91,84 H 8,16% Gef. C 92,02 H 8,09%

1.2.2. 1-Methyl-1-phenyl-1,2-dihydronaphthalin (8). 12,2 g (55 mmol) 1-Methyl-1-phenyl-tetralin wurden nach Braude [23] in 250 ml trockenem Tetrachlorkohlenstoff gelöst, mit 13,5 g (84 mmol) N-Bromsuccinimid und 200 mg Dibenzoylperoxid versetzt und auf Rückflusstemperatur erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde abgekühlt und das Succinimid abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde i. V. entfernt und der Rückstand (16,3 g) direkt zur Dehydrohalogenierung eingesetzt; 14,3 g des bromierten Rohproduktes wurden während 2 Std. mit 28 g pulverisiertem, trockenem Kaliumhydroxid auf 140-150° erhitzt. Schliesslich wurde mit Wasser verdünnt, in Äther aufgenommen, die Ätherphase mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Chromatographie an 200 g Kieselgel (Hexan/Äther 4:1) lieferte nach Destillation bei 95-105°/0,02 Torr 3,56 g (39,1%) 8, welches noch 5 Verunreinigungen (insgesamt 4,5%) enthielt. Durch präp. GC. an Apiezon L wurde 8 in GC.-reiner Form erhalten. - UV.: λ_{\max} 264 (4,01), 258 (4,01), 221 (4,30); λ_{\min} 262 (4,00), 237 (3,99). - IR. (Film): 1603, 1499, 1489 (Aromat), 1371 (C-CH₃), 702 (-CH=CH- (Z)). - NMR. (100 MHz): 7,3-6,8 (*m*; 9 arom. H); 6,39 (*d* \times *t*, J(4,3) = 9,5, J(4,2) = 1,2; H an C(4)); 5,86 (*d* \times *t*, J(3,4) = 9,5, J(3,2) = 4,5; H an C(3)); 2,83 (*d* \times *d* \times *d*, J(gem) = 17,8, J(2,3) = 4,5, J(2,4) = 1,2; 1H an C(2)); 2,40 (*d* \times *d* \times *d*, J(gem) = 17,8, J(2,3) = 4,5, J(2,4) = 1,2; 1H an C(2)); 1,63 (*s*; CH₃ an C(1)). - MS.: 220 (M⁺, 53), 205(100), 192(10), 178(17), 165(7), 143(14), 128(21), 115(14), 101(8), 91(9), 77(10).

C₁₇H₁₈ (220,30) Ber. C 92,67 H 7,33% Gef. C 92,86 H 7,52%

¹²⁾ Daneben wurden 610 mg 4,4-Dimethyl-1-tetralon zurückisoliert.

2. Bestrahlungen der 1,2-Dihydronaphthaline. - 2.1. *1,1-Dimethyl-4-phenyl-1,2-dihydronaphthalin* (11). 2.1.1. *Präparative Bestrahlung.* 910 mg; (3,88 mmol) 11 wurden in 2 l Pentan gelöst und auf -112° bis -118° abgekühlt¹³⁾. Die Lösung wurde mit einer Hg-Hochdrucklampe hinter Quarz bestrahlt. Nach 5 Min. hatte sich die Lösung intensiv gelb verfärbt; nach 24 Min. war gas-chromatographisch noch 5% Edukt nachzuweisen. Das Lösungsmittel wurde i. V. entfernt und der Rückstand bei $105-115^{\circ}/0,02$ Torr destilliert. Man erhielt 820 mg (90,1%) eines farblosen Öls, dessen Zusammensetzung gas-chromatographisch ermittelt wurde. Neben 30,9% 1-(1-Phenylallyl)-2-isopropenyl-benzol (13), 14,7% 1-Phenyl-4,4-dimethyl-benzobicyclo [3.1.0]hex-2-en (14) und 41,7% 1-((Z)-1-Phenylpropenyl)-2-isopropenyl-benzol (15)¹⁴⁾ war noch 5,1% 11 vorhanden. Durch 2malige präp. GC. wurden die Produkte weitgehend rein erhalten. 13 wurde bei $75-85^{\circ}/0,02$ Torr destilliert und enthielt noch 0,6% 15. - UV.: λ_{\max} 216 (4,27). - IR. (Film): 1640 (C=C), 1602, 1493 (Aromat), 1373 (C-CH₃), 997, 918 (CH=CH₂), 901 (C=CH₂). - NMR. (100 MHz): 7,35-6,9 (m; 9 aromat. H); 6,23 (d × d × d, J (trans) ≈ 17, J (cis) ≈ 10,5, J (2', 1') = 6,5; H an C(2'')); 5,3-4,7 (m; 2H an C(3'), 2H an C(2''), sowie H an C(1'')); 1,97 (s mit Feinaufspaltung; CH₃ an C(1'')). - MS.: 234 (M⁺, 32), 219(100), 204(54), 191(54), 178(17), 165(16), 143(88), 128(29), 115(40), 91(32), 77(16).

C₁₈H₁₈ (234,32) Ber. C 92,26 H 7,74% Gef. C 92,02 H 7,72%

15 wurde bei $80-85^{\circ}/0,02$ Torr destilliert und enthielt noch 3 Verunreinigungen (insgesamt 1,0%). - UV.: λ_{\max} 243 (S; 4,21), 219(4,29). - IR. (Film): 1637 (C=C), 1599, 1495 (Aromat), 1372 (C-CH₃), 896 (C=CH₂), 837 (C=CHR). - NMR. (100 MHz): 7,35-6,85 (m; 9 aromat. H); 6,13 (q, J (2', 3') = 6,4; H an C(2'')); 4,80 (s mit Feinaufspaltung; 1H an C(2'')); 4,65 (s mit Feinaufspaltung; 1H an C(2'')); 1,74 (s mit Feinaufspaltung; CH₃ an C(1'')); 1,62 (d, J (3', 2') = 6,4; 3H an C(3')). - MS.: 234 (M⁺, 82), 219(100), 204(41), 191(30), 143(35), 115(12), 105(20), 91(12), 77(9).

C₁₈H₁₈ (234,32) Ber. C 92,26 H 7,74% Gef. C 91,98 H 7,86%

14 wurde bei $80-85^{\circ}/0,02$ Torr destilliert und enthielt noch 4 Verunreinigungen (insgesamt 4,7%). - IR. (Film): 1606, 1500 (Aromat), 1361 (C-CH₃). - NMR. (100 MHz): 7,5-6,9 (m; 9 aromat. H); 1,8-1,25 (m; H an C(5) und H(exo) an C(6)); 1,40 und 1,33 (2 s; 2CH₃ an C(4)); 0,54 (t-artiges m; H(endo) an C(6)). - MS.: 234 (M⁺, 85), 219(100), 204(38), 191(57), 91(19).

C₁₈H₁₈ (234,32) Ber. C 92,26 H 7,74% Gef. C 91,98 H 7,65%

2.1.2. *Analytische Bestrahlung bei tiefer Temperatur.* Eine $1,051 \cdot 10^{-3}$ M Lösung von 11 in DMBP wurde auf -181° (-183°)¹⁵⁾ abgekühlt. Wurde das gebildete Glas mit einer 125 W HD-Lampe während 2000 s hinter einem NiSO₄/CoSO₄-Filter [9] bestrahlt, bildete sich ein neues, breites Absorptionsmaximum bei 402 nm aus. Längere Bestrahlungsdauer führte zu keiner weiteren Erhöhung des Maximums (vgl. 5)). Wurde die gelb gefärbte Reaktionsmatrix auf RT. erwärmt, konnten gas-chromatographisch neben 96,77% (96,61%) Edukt 11 0,82% (0,83%) 13, 0,36% (0,37%) 14 sowie 1,91% (2,04%) 15 nachgewiesen werden (vgl. Tab. 1, Experiment I)¹⁶⁾. Erfolgte die Bestrahlung von 11 analog, wurde die thermische Reaktion aber isotherm bei -128° bis -127° durchgeführt, erhielt man nach dem Auftauen neben 96,96% Edukt 11, 0,72% 13, 0,31% 14 sowie 1,85% 15. Vom unbekanntem Produkt waren 0,16% entstanden (vgl. Tab. 1, Experiment II). Eine andere Produktverteilung erhielt man jedoch, wenn das beschriebene Absorptionsmaximum bei 402 nm bei -183° (-183°) monochromatisch mit Licht der Wellenlänge 406 ± 3 nm (vgl. [20][24]) bestrahlt wurde. Nach 70 s Bestrahlungsdauer war das Maximum verschwunden. Gas-chromatographisch liessen sich nach dem Auftauen nebst 96,69% (96,52%) Edukt 11, 1,81% (1,88%) 13, 0,97% (1,02%) 14, 0,13% (0,15%) 15 sowie 0,40% (0,43%) 16 (vgl. 4)) nachweisen (Tab. 1, Experiment III).

¹³⁾ Die Temperaturmessung erfolgte mit einem geeichten Cu₁Konstantan-Thermoelement (vgl. [20]).

¹⁴⁾ Daneben entstanden 3 weitere Produkte (insgesamt 7,6%), welche aber nicht isoliert werden konnten.

¹⁵⁾ In Klammern sind die Resultate eines zweiten Experimentes angegeben.

¹⁶⁾ Ein weiteres Produkt, dem die Struktur 16 (Tab. 1) zugeschrieben wird (vgl. 4)), trat in 0,14% (0,15%) auf.

2.2. 1-Methyl-1-phenyl-1,2-dihydronaphthalin (8). - 2.2.1. Präparative Bestrahlung. 1,205 g (5,47 mmol) 8 wurden in 2 l Pentan bei -118° bis -112° wie unter 2.1.1 beschrieben während 18 Min. bestrahlt und aufgearbeitet. Destillation bei $90-95^{\circ}/0,03$ Torr gab 1.14 g (91,2%) eines Produktgemisches als farbloses Öl, welches neben 2,97% 8, 22,04% 1-Allyl-2-(1-phenylvinyl)-benzol (17), 5,64% 1-(Z)-Propyl-2-(1-phenylvinyl)-benzol (10) und 42,04% 4-Methyl-4-phenylbenzocyclo[3.1.0]hex-2-en (18¹) enthält (GC.-Analyse⁶). Die Auftrennung der Produkte durch präp. GC. ergab ein Gemisch von 17 und 10¹⁷) sowie 18 in weitgehend reiner Form. Das Gemisch von 17 und 10 wurde bei $80-85^{\circ}/0,02$ Torr destilliert. Nebst 79,5% 17 enthielt es 16,3% 10 sowie 4 Verunreinigungen (insgesamt 4,2%). - UV. (des (80:16)-Gemisches von 17 und 10): λ_{\max} 249, 231(S), 220, λ_{\min} 240. - IR. (Film): 1643 (C=C), 1618 (C=C konj.), 1605, 1498 (Aromat), 995, 906 (CH=CH₂), 705 (CH=CH, (Z)), - NMR. (100 MHz; vgl. [6]): 7,4-6,95 (m; 9 arom. H); 6,14 (d mit Feinaufspaltung, $J(1',2') = 11,3$; H an C(1') in 10); 5,95-5,3 (m; H an C(2') in 10 und 17); 5,69 (d, $J(\text{gem}) = 1,5$, 1H an C(2'') in 17); 5,64 (d, $J(\text{gem}) = 1,5$, 1H an C(2'') in 10); 5,12 (d, $J(\text{gem}) = 1,5$; 1H an C(2'') in 10 und 17); 4,95-4,7 (m; 2H an C(3') in 17); 3,12 (d x t, $J(1',2') = 6,4$, $J(1',3') = 1,0$; 2H an C(1) in 17); 1,64 (d x d, $J(3',2') = 6,8$, $J(3',1') = 1,8$; 3H an C(3') in 10). - MS.: 220 (M⁺, 47), 205(77), 192(100), 178(21), 165(15), 128(17), 115(24), 91(22), 77(10).

C₁₇H₁₆ (220,30) Ber. C 92,67 H 7,33% Gef. C 92,39 H 7,24%

18 wurde durch Destillation bei $80-85^{\circ}/0,02$ Torr als farbloses Öl erhalten und enthielt noch 7 Verunreinigungen (insgesamt 1,1%). - IR. (Film): 1609, 1583, 1498 (Aromat), 1379 (C-CH₃), 755 (4 benachbarte arom. H). - NMR. (100 MHz): 7,35-6,85 (m; 9 arom. H); 2,47 (m; H an C(1)); 2,0-1,65 (m; H an C(5)); 1,74 (s; CH₃ an C(4)). Das Integral von 2,0-1,65 entspricht 4H. 1,02 (t x d, $J(\text{exo}, 1) \approx J(\text{exo}, 5) = 8,1$, $J(\text{gem}) = 4,2$; H_{exo} an C(6)); 0,27¹⁸) (q, $J(\text{gem}) \approx J(\text{endo}, 5) \approx J(\text{endo}, 1) = 4,2$; H_{endo} an C(6)). - MS.: 220 (M⁺, 64), 205(100), 143(14), 129(17), 105(32), 91(20).

C₁₇H₁₆ (220,30) Ber. C 92,67 H 7,33% Gef. C 92,77 H 7,53%

2.2.2. Analytische Bestrahlungen von 8 bei tiefer Temperatur. Eine $9,782 \cdot 10^{-4}$ M Lösung von 8 in DMBP wurde auf -185° abgekühlt und wie unter 2.1.2 beschrieben während 2500 s bestrahlt. Es bildete sich ein neues, breites Absorptionsmaximum bei 406 nm, dessen Intensität bei längerer Bestrahlung nicht mehr zunahm (vgl. 6)). Wurde die gelb gefärbte Reaktionsmatrix auf RT. aufgewärmt, liessen sich gas-chromatographisch neben 95,59% 8, 0,17% 17, 4,19% 10 sowie 0,16% eines unbekanntes Produktes A (vgl. 7)) nachweisen (Tab. 2, Experiment IV). Ein zweiter Versuch, bei welchem die Matrix nach der Bestrahlung auf -135° erwärmt und diese Temperatur bis zum Verschwinden des Maximums konstant gehalten wurde, ergab neben 95,45% 8, 0,20% 17, 4,19% 10 sowie 0,16% des Produktes A (GC.) (Tab. 2; Experiment V). Eine wesentliche andere Produktverteilung erhielt man, wenn das Absorptionsmaximum bei 406 nm durch die oben beschriebene Bestrahlung bei -183° erzeugt und bei dieser Temperatur mit monochromatischem Licht (406 ± 3 nm) bis zum Verschwinden (750 s) oder länger bestrahlt wurde. Man erhielt nach dem Auftauen neben 94,56% (94,74%, 95,27%) Edukt 8, 2,46% (2,56%, 2,53%) 17, 2,83% (2,54%, 2,48%) 10 sowie 0,15% (0,16%, 0,12%) des Produktes A. Die monochromatische Nachbestrahlungszeit der drei Versuche betrug 750 s (950 s, 1500 s) (Tab. 2, Experiment IV).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. Gilgen, H.-J. Hansen, H. Heimgartner, W. Sieber, P. Uebelhart, H. Schmid, P. Schönholzer & W. E. Oberhänsli, *Helv.* 58, 1739 (1975).
- [2] H. Heimgartner, L. Ulrich, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* 54, 2313 (1971).
- [3] W. Sieber, H. Heimgartner, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* 55, 3005 (1972).
- [4] D. A. Seeley, *J. Amer. chem. Soc.* 94, 4378 (1972).
- [5] K. Salisbury, *Tetrahedron Letters* 1971, 737.
- [6] H. Kleinhuis, R. L. C. Wijting & E. Havinga, *Tetrahedron Letters* 1971, 255.
- [7] B. Tinland & C. Décoré, *Tetrahedron Letters* 1971, 3019.

17) Eine Auftrennung des Gemisches von 17 und 10 scheiterte auch an anderen gepackten GC.-Kolonnen (XE-60, OV-17 bzw. XF-1105).

18) Interner Standard: Chloroform.

- [8] K. Grob, *Helv.* 48, 1362 (1965); 51, 718 (1968).
 [9] M. Kasha, *J. optic. Soc. America* 38, 929 (1948).
 [10] C. R. Flynn & J. Michl, *J. Amer. chem. Soc.* 96, 3280 (1974).
 [11] G. Quinkert, W.-W. Wiersdorff, M. Finke, K. Opitz & F.-G. von der Haar, *Chem. Ber.* 101, 2302 (1968).
 [12] O. Körver, J. U. Veenland & Th. J. de Boer, *Rec. trav. chim. Pays-Bas* 84, 806 (1965).
 [13] a) A. Padwa, L. Brodsky & S. Clough, *J. Amer. chem. Soc.* 94, 6767 (1972); b) W. G. Dauben & M. S. Kellogg, *ibid.* 94, 8951 (1972); W. G. Dauben, M. S. Kellogg, J. I. Seeman, N. D. Vietmeyer & P. H. Wendschuh, *Pure appl. Chemistry* 33, 197 (1973); c) P. Courtot & R. Rumin, *Bull. Soc. chim. France* 1972, 4238; P. Courtot, R. Rumin & J. Mahuteau-Corvest, *Tetrahedron Letters* 1973, 899.
 [14] P. J. Vroegop, J. Lugtenburg & E. Havinga, *Tetrahedron* 29, 1393 (1973); E. Havinga, *Experientia* 29, 1181 (1973).
 [15] J. E. Baldwin & S. M. Krueger, *J. Amer. chem. Soc.* 91, 6444 (1969); C. W. Spangler & R. P. Hennis, *Chem. Commun.* 1972, 24.
 [16] R. B. Woodward & R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 81, 797 (1969); N. T. Anh, «Die Woodward-Hoffmann-Regeln und ihre Anwendung», Verlag Chemie 1972.
 [17] S. W. Benson, F. R. Cruickshank, D. M. Golden, G. R. Haugen, H. E. O'Neal, A. S. Rodgers, R. Shaw & R. Walsh, *Chem. Rev.* 69, 279 (1969).
 [18] W. J. Bailey & R. A. Baylouny, *J. org. Chemistry* 27, 3476 (1962); vgl. auch M. Rey, U. A. Huber & A. S. Dreiding, *Tetrahedron Letters* 1968, 3583.
 [19] U. Widmer, J. Zsindely, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* 56, 75 (1973).
 [20] W. Siaber, Dissertation Universität Zürich 1973.
 [21] R. T. Arnold, J. S. Buckley & J. Richter, *J. Amer. chem. Soc.* 69, 2322 (1947).
 [22] Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1965, S. 484.
 [23] E. A. Braude, L. M. Jachman, R. P. Linstead & G. Lowe, *J. chem. Soc.* 1960, 3133.
 [24] W. Stieber, P. Gilgen, S. Chaloupha, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* 56, 1679 (1973).

238. Die Struktur einer stabilen dipolaren Verbindung aus 2,2-Dimethyl-3-dimethylamino-2H-azirin und Benzoylisothiocyanat

Vorläufige Mitteilung¹⁾

von Ursula Schmid²⁾, Heinz Heimgartner und Hans Schmid

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich

Peter Schönholzer, Helmut Link und Karl Bernauer

Forschungsabteilung der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, CH-4002 Basel

(1. IX. 75)

Structure of a Stable Dipolar Compound from 2,2-Dimethyl-3-dimethylamino-2H-azirine and Benzoylisothiocyanate. *Summary.* Benzoylisothiocyanate and 2,2-dimethyl-3-dimethylamino-2H-azirine (1) react to give the dipolar compound 4,4-dimethyl-2-thiazolin-5-dimethyliminium-2-benzcarboxamidate (2), whose structure has been proved by X-ray analysis. Compound 2, upon addition of water, yields the thiourea derivative 3, whereas by acid catalyzed hydrolysis the thiazolinone derivative 4 is formed. The dipolar structure 2 is also existent in organic solvents like dimethylsulfoxide or chloroform.

Eine soeben erschienene Arbeit von *Schaumann et al.* [1] über die «Röntgenstrukturanalyse eines stabilen Dipols», des 1-Isobutan-dimethyliminium-2-[(N-phenylsulfonyl)-thiocarboxamidates] aus N,N-Dimethyl-(2-methyl-1-propenyl)-amin und

¹⁾ Eine ausführliche Mitteilung soll in dieser Zeitschrift erscheinen.

²⁾ Teil der geplanten Dissertation, Universität Zürich.