

## 81. Photochemische Cyclisierung von *o*-, *m*-, *p*-Allylanisolen und *o*-Allylanilinen

52. Mitteilung über Photoreaktionen<sup>1)</sup>

von Ursula Koch-Pomeranz<sup>2)</sup> und Hans Schmid

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

und Hans-Jürgen Hansen

Institut de chimie organique de l'Université, Pérolles, CH-1701 Fribourg

(13. I. 77)

---

### Photochemical Cyclization of *o*-, *m*-, *p*-Allylanisoles and *o*-Allylanilines

#### Summary

The compounds irradiated are summarized in *Scheme 1*. 2-Allylaniline and *N*-Alkyl Derivatives. Irradiation (*ca.* 3 h) of compounds **1–3** with a high pressure mercury lamp in benzene solution under argon (quartz vessel) gave in 40–80% yield the corresponding 2-methylindolines **20**, **22** and **25**, respectively (*Scheme 3*). Tetrahydroquinolines (**23**, **26**) were formed only in minor amounts (0,5%). Irradiation in methanol solution yielded in addition to the indolines the 2-(2'-methoxypropyl)-anilines **21**, **24** and **27**, respectively, in a ratio of *ca.* 0.3, 1.5 and 1.0 with respect to the indolines (*Scheme 3*). Similar results were obtained in ethanol solution. The observation that the photoreactions in benzene or methanol are not quenched by (*E*)-piperylene or sensitized by acetone suggests that the transformation starts from the singlet manifold of the aniline chromophor. As outlined in *Scheme 11* it is proposed that the excited molecules undergo an intramolecular electron transfer to give an acceptor(olefinic side chain)/donor(aniline part) complex (EDA complex; see [28]) of type {**a**, **b**} in which the positive charge is mainly located at the nitrogen atom and the negative charge at C(3') of the allyl substituent. That the negative charge resides predominantly at C(3') – independently of alkyl substitution at C(3') (see experiments cited in [26]) – may be due to electrostatic attraction of the charges. Thus, the following H-transfer occurs almost regiospecifically to give the singlet diradical **c** which cyclizes directly or *via* the spirocyclopropane derivative **d** to the indoline derivative **22**. Intermediate **d** is also responsible for the formation of the 2'-methoxypropyl compounds: It is suggested that in the polar solvent methanol **d** is partially converted to the zwitterion **e**, the immediate precursor of **24**. Experiments with the deuteriated reactants *N*-d-**2** and 2'-d<sub>1</sub>-**2** (*Scheme 3*) are in agreement with the proposed mechanism.

<sup>1)</sup> 51. Mitt.: siehe [1].

<sup>2)</sup> Teil der Dissertation, Universität Zürich 1976.

*N,N*-Dialkyl-2-allylanilines and Allylanisoles. Upon irradiation in methanol or benzene, these aniline derivatives undergo cyclization to give as the only products the corresponding 2-cyclopropylanilines in 50–70% yield (*Scheme 4*). 2-, 3- and 4-allylated anisoles behave in the same way on irradiation (*Schemes 6–8*) as long as the allyl group carries no substituent ( $\text{CH}_3$ , Cl) at the double bond (*Schemes 9, 10*). No photolytic cyclopropane ring formation is observed with the naphthalene derivatives **7**, **8**, **17** or **18** (*Scheme 1*). Experiments with the deuteriated compounds 2'-d<sub>1</sub>-**4** and 1',1'-d<sub>2</sub>-**11** - synthesized according to *Scheme 2* - indicate that in all cases the cyclopropane formation occurs with concomitant 1,2 aryl migration (*Schemes 5, 6*) which characterizes the reaction as an aromatic di- $\pi$ -methane rearrangement (*Scheme 14*). In contrast to the photoreactions described above the cyclopropane ring formation can be sensitized by acetone or quenched totally by (*E*)-piperylene. A comparison of the triplet energies ( $E_T$ ) of the aromatic and olefinic chromophor of the reactants (*cf.* Table 4) shows that the di- $\pi$ -methane rearrangement is only effective when  $E_T$  of the aryl part is lower than that of the olefinic part, but not by more than 20 kcal/mol. In substrates carrying substituents at the olefinic double bond the energy of  $T_1$  of the allyl group drops beneath that of the aryl part. In these cases no di- $\pi$ -methane rearrangement is observed because an effective deactivation of  $T_1$  of the aryl part occurs by (*E*)/(*Z*) isomerization of the side chain as is demonstrated by the photochemical behaviour of compound **10** (*Scheme 10*). This concept seems to be of general significance for related di- $\pi$ -methane rearrangements in cyclic systems (*cf.* *Scheme 16*; further examples: *Scheme 15*).

---

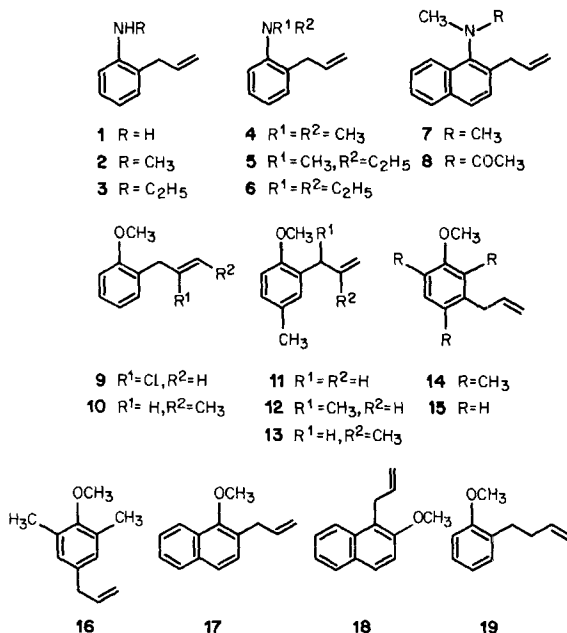
**Einleitung.** - Im Anschluss an frühere Untersuchungen über die Photocyclisierung von 2-Allylphenolen zu 2-Methylcumaranen und Chromanen [2] [3] (vgl. auch [4]) haben wir uns mit dem photochemischen Verhalten von *o*-, *m*- und *p*-Allylanisolen und *o*-Allylanilinen beschäftigt (vgl. auch [5]). In einem ersten Teil (Kap. 1) beschreiben wir die Photoreaktion von 2-Allylanilin (**1**) und seinen *N*-monoalkylierten Derivaten **2** und **3** (*Scheme 1*). Kap. 2 behandelt das photochemische Verhalten der *N,N*-Dialkyl-2-allylaniline **4–6** sowie der Naphthalinderivate **7** und **8**. Zu Vergleichszwecken wurde auch die Photochemie der allylierten Anisole **9**, **10**, **15** und der Anisolabkömmlinge **11–14**, **16–18** sowie des 2-(3'-Butenyl)anisols (**19**) studiert (*Scheme 1*).

Die 2-Allylaniline wurden durch säurekatalysierte (vgl. [6]) bzw. Zinkchlorid-katalysierte Umlagerung (vgl. [7]) der entsprechenden *N*-allylierten Verbindungen hergestellt<sup>3</sup>). Die *N,N*-dialkylierten Formen wurden durch anschliessende Alkylierung mit Methyl- bzw. Äthyljodid in Gegenwart von Kaliumcarbonat gewonnen. Die 2- und 4-allylierten Anisole und ihre Derivate wurden durch *Claisen*-Umlagerung der Allyl-phenyläther und anschliessende Methylierung erhalten; bezüglich der Herstellung von **14**, **15** und **19** vgl. [9], [10] bzw. [1]. Für mechanistische Untersuchungen wurden noch 2-(2'-Deuterioallyl)-*N*-methylanilin (2'-d<sub>1</sub>-**2**) und sein

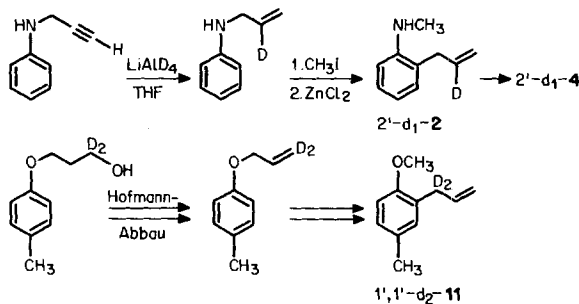
---

<sup>3</sup>) 2-Allylaniline lassen sich, wie neuerdings berichtet wurde [8], auch aus 2-Bromanilinen und  $\pi$ -Allylnickelbromid gewinnen.

## Schema 1



## Schema 2



*N,N*-Dimethylderivat 2'-d<sub>1</sub>-4 auf dem in *Schema 2* angegebenen Weg<sup>4)</sup> synthetisiert. 2-(1',1'-Dideuterioallyl)-4-methylanisol (1',1'-d<sub>2</sub>-11) bildete sich durch *Claisen*-Umlagerung des entsprechenden  $\gamma$ -dideuterierten Äthers, der analog zu einem früher beschriebenen Weg [12] aus 3-Brom-1,1-dideuteriopropanol und *p*-Cresol via (3,3-Dideuterio-3-hydroxypropyl)-tolyläther erhalten wurde.

2-Allylanilin (**1**) und die *N*-monoalkylierten Aniline **2** und **3** zeigen im UV-Spektrum (Cyclohexan) ausgeprägte Maxima bei 285–293 (LE-Bande) und bei 234–244 nm (CT-Bande) mit  $\epsilon$ -Werten von 2400–3200 bzw. 8000–12 000<sup>5)</sup>. Bei den

4) *N*-Methyl-*N*-(2-propinyl)anilin lässt sich unter gleichen Bedingungen mit Lithiumaluminiumdeuterid nicht reduzieren (vgl. auch [11]).

5) Im Gegensatz zu 2-Allylphenolen (vgl. [13]) zeigen die *N*-monoalkylierten 2-Allylaniline im IR-Spektrum keine Bande für intramolekulare H-Brücken.

*N,N*-dialkylierten Anilinen **4-6** wird die LE-Bande im UV.-Spektrum (Cyclohexan) aufgrund der behinderten Konjugation (vgl. [14]) hypsochrom verschoben und erscheint nur noch als Schulter bei ca. 275 nm mit deutlich reduzierten  $\epsilon$ -Werten (vgl. Tab. 1). Die CT-Bande wird leicht bathochrom verschoben und liegt bei etwa 250 nm. Auch hier sind die  $\epsilon$ -Werte im Vergleich zu denjenigen von **1-3** etwa um die Hälfte reduziert. Ganz analoge Effekte werden in den UV.-Spektren von *N*-Methyl-*o*-toluidin [15] und *N,N*-Dimethyl-*o*-toluidin beobachtet [16] (vgl. auch [14] und Tab. 1), d. h. eine Wechselwirkung des Äthylenchromophors der Allylkette und des Anilinchromophors ist in den Absorptionsspektren der 2-allylierten Aniline nicht erkennbar.

Tabelle 1. Charakteristische UV.-Maxima von substituierten 2-Allylanilinen

Verbindung	UV.-Banden $\lambda_{\max}$ : nm ( $\epsilon$ ) Cyclohexan		Verbindung	UV.-Banden $\lambda_{\max}$ : nm ( $\epsilon$ ) Cyclohexan	
	LE-Bande	CT-Bande		LE-Bande	CT-Bande
<b>1</b>	286 (2430)	234 (7920)	<b>4</b>	276 (1200)	249 (5310)
<b>2</b>	292 (3170)	242 (12000)	<b>5</b>	275 (2190)	251 (5000)
<b>3</b>	293 (2910)	244 (11000)	<b>6</b>	275 (1240)	252 (3650)
<i>N</i> -Methyl- <i>o</i> -toluidin [15]	-	244 (12000)	<i>N,N</i> -Dimethyl- <i>o</i> -toluidin [16]	272 (1200)	248 (6300)
			<i>N,N</i> -Dimethyl-2-propylanilin [17]	-	248 (4690)














Die UV.-Spektren (Cyclohexan) der beschriebenen Anisole zeigen die für diese Verbindungsklasse typischen Doppel-Maxima vom LE-Typ im Bereich von 275-285 nm mit  $\epsilon$ -Werten von  $\approx 2000$  [18]. Ein homokonjugativer Einfluss der Allylseitenkette auf die UV.-Spektren ist nicht zu erkennen.

Bei den nachfolgenden Bestrahlungsversuchen wird primär im wesentlichen also der Chromophor des aromatischen Rings angeregt.

**1. Bestrahlung der 2-Allylaniline.** - Diese und die nachfolgenden Bestrahlungen (Kap. 2) wurden bei 10-15° in Quarzgefäßen unter Argon mit einer Quecksilberhochdrucklampe bei Reaktandkonzentrationen von  $10^{-2}$ - $10^{-3}$  M ausgeführt. Bei Sensibilisierungsexperimenten mit Ketonen wurden Pyrexgefäße verwendet. Die Photostabilität der Produkte unter den Reaktionsbedingungen wurden durch Kontrolleexperimente sichergestellt. Bei präparativen Ansätzen beziehen sich die Ausbeuteangaben auf gereinigte Produkte. Ansonsten wurden die Produktzusammensetzungen gas-chromatographisch ermittelt.

Die Ergebnisse der Bestrahlungen der 2-Allylaniline **1-3** in Benzol- und Methanollösung sind in *Schema 3* zusammengestellt. Die Bestrahlung in Benzol führte in 40 bis 80% Ausbeute zu den entsprechenden 2-Methylindolinen **20**, **22** bzw. **25**. Die Photolyse von **2** und **3** ergab noch in Spuren die Tetrahydrochinoline **23** bzw. **26**. Des weiteren führte die Bestrahlung von *N*-deutertem **2** in Benzol zu einem einheitlichen  $d_1$ -**22**, das laut NMR.-Analyse das Deuteriumatom ausschliesslich in der 2-ständigen Methylgruppe trug. Andererseits ergab 2'- $d_1$ -**2** in Benzol

Schema 3. Ergebnisse der Bestrahlung von 2-Allylanilin (1), 2-Allyl-N-methylanilin (2) und 2-Allyl-äthylanilin (3)

Reaktand	Bestrahlungsdauer (Std.)	Lösungsmittel	Produkte (präp. Ausbeute)
<b>1</b>	2,8	Benzol	 <b>20</b> (40%)
<b>1</b>	2	Methanol	<b>20</b> (17%) +  <b>21</b> (52%)
<b>2</b>	3	Benzol	 +  <b>22</b> (75%) <b>23</b> (0,5%) <sup>a)</sup>
<b>2</b>	1,5	Methanol	<b>22</b> (41%) +  <b>24</b> (28%)
<i>N</i> -d-2	3	Benzol	 b) <b>1'-d<sub>1</sub>-22</b> (61%)
<i>N</i> -d-2	1,5	<i>O</i> -Deuteriomethanol	<b>1'-d<sub>1</sub>-22</b> (41%) +  <b>3'-d<sub>1</sub>-24</b> (2)
2'-d <sub>1</sub> -2	3	Benzol	 b) <b>2-d<sub>1</sub>-22</b> (76%)
2'-d <sub>1</sub> -2	1,5	Methanol	<b>2-d<sub>1</sub>-22</b> (40%) +  <b>2'-d<sub>1</sub>-24</b> (28%)
<b>3</b>	3,5	Benzol	 +  <b>25</b> (82%) <b>26</b> (0,4%) <sup>a)</sup>
<b>3</b>	2	Methanol	<b>25</b> (39%) +  <b>27</b> (27%)
<b>3</b>	2	Äthanol	<b>25</b> (25%) +  <b>28</b> (24%)

a) Gas-chromatographisch bestimmt.

b) Ob sich deuteriertes **23** gebildet hatte, wurde nicht geprüft.

2-d<sub>1</sub>-22. Wie *Schema 3* zeigt, lieferte die Photolyse der Aniline in Methanol neben den erwähnten Indolinen (17–40%) die 2-(2'-Methoxypropyl)aniline **21**, **24** und **27** in Ausbeuten von ca. 30–50%. Bei der Bestrahlung von **3** in Äthanol bildete sich neben dem Indolin **25** die Äthoxyverbindung **28** in 24% Ausbeute, in 2-Propanol hingegen ein komplexes Gemisch, das nicht weiter untersucht wurde.

Die Bestrahlungsexperimente mit den deuterierten Verbindungen in Methanol verliefen eindeutig (*Schema 3*). 2'-d<sub>1</sub>-2 lieferte 2-d<sub>1</sub>-22 (40%) und 2'-d<sub>1</sub>-24 (28%), d. h. im protischen Lösungsmittel Methanol wurde das 2'-ständige Deuteriumatom im Reaktanden nicht ausgetauscht. Bei der Bestrahlung von *N*-d-2 in *O*-Deuteriomethanol bildeten sich 28% 3'-d<sub>1</sub>-24 und 41% 1'-d<sub>1</sub>-22. Letztere Verbindung enthielt im Gegensatz zu 3'-d<sub>1</sub>-24 noch Deuteriumatome im aromatischen Kern (NMR.- und MS.-Evidenz), welche sich laut NMR.-Spektrum weitgehend in den Stellen 4 und 6, d. h. in *m*-Stellung zum Stickstoffatom befanden.

Kontrollexperimente zeigten, dass 1,2-Dimethylindolin (**22**) nach 1,5 Std. Bestrahlen in *O*-Deuteriomethanol 32% (0,65 D entsprechend) Deuterium in Stellung 4 und 6 eingebaut hatte. Weitere Photoexperimente (2 stdg. Bestrahlung) mit *N*-Methyl-, *N,N*-Dimethylanilin und den entsprechenden *o*-Toluidinen in *O*-Deuteriomethanol ergaben nur einen geringfügigen D-Einbau<sup>6)</sup>.

Die photochemische Indolinbildung in Benzol und Methanol<sup>7)</sup> war durch die Zugabe von 3 Moläquivalenten (*E*)-Piperylen nicht unterdrückbar. Auch die Bildung der Methoxyverbindungen in Methanol<sup>7)</sup> wurde durch diesen Löscher nicht beeinflusst.

Von Interesse ist die Beobachtung, dass die Bestrahlung von **2** und **3** in 0,1 *N* Natriummethanolat-Lösung die Indoline **22** bzw. **25** und die 2'-Methoxypropyl-Verbindungen **24** bzw. **27** in nahezu gleicher Menge ergab wie in reinem Methanol. Beim Versuch mit **3** wurde als weiteres Produkt 1-Äthyl-2-methylindol in Mengen von 10–15% gebildet<sup>8)</sup>. Die Bildung von **25** und **27** trat auch in 0,1 *N* methanolischer Salzsäure ein; die Photoreaktion verlief jedoch mindestens dreimal langsamer als in reinem Methanol und das Verhältnis **25**:**27** änderte sich dabei von 1,3:1 auf 0,4:1 (analytische Versuche; vgl. exper. Teil).

**2. Bestrahlung der *N,N*-Dialkyl-2-allylaniline und Allylanisole.** – 2.1. *N,N*-Dialkylaniline. Die Photochemie der Titelverbindungen nimmt einen ganz anderen Verlauf als die der *N*-monoalkylierten Aniline. Bestrahlung von **4**, **5** und **6** in Methanol<sup>9)</sup> führte in guten Ausbeuten zu den entsprechenden Cyclopropylanilinen **29**, **30** bzw. **31** (*Schema 4*), deren Struktur sich eindeutig aus den spektralen Daten ableiten liess (vgl. exper. Teil). Die Quantenausbeute der Abnahme von **4** bei Bestrahlung bei 280 nm wurde zu 0,030 ± 0,005 bestimmt. Methanol-Additionsprodukte analog zu **24** wurden nicht beobachtet (Nachweisbarkeitsgrenze ≈ 0,1%).

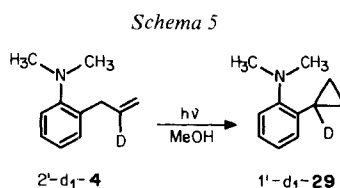
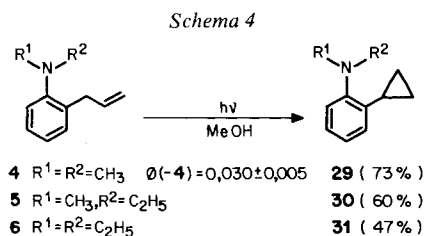
6) Diese offenbar bisher noch nicht beobachteten Photodeuterierungen werden näher untersucht.

7) Bei der Bestrahlung von **3** in Methanol in Gegenwart von (*E*)-Piperylen bildete sich ein komplexes Gemisch, das aber **25** und **27** enthielt (vgl. Tab. 5, exper. Teil).

8) Das Indolderivat bildete sich auch bei der Bestrahlung von **25** in 0,1 *N* Natriummethanolat-Lösung. Analog verhielt sich *N*-Methylindolin. Dehydrierung der Indolinderivate wurde auch erreicht durch Bestrahlung der methanolischen Lösung in Gegenwart von Sauerstoff oder Benzophenon (vgl. exper. Teil).

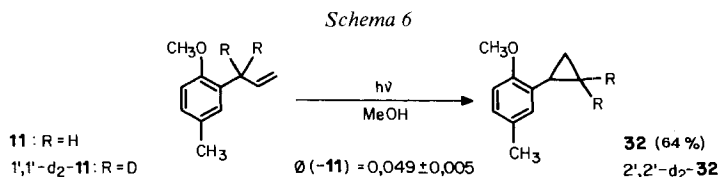
9) Die Photoreaktionen in Benzol verlaufen mit schlechteren Ausbeuten (vgl. exper. Teil).

Die Bestrahlung von 2-Allyl-*N,N*-dimethylanilin (**4**) in *O*-Deuteriomethanol ergab keinen D-Einbau im Cyclopropylprodukt **29**. Andererseits lieferte die Bestrahlung von 2'-d<sub>1</sub>-**4** das entsprechende Cyclopropylderivat **29**, das das Deuteriumatom laut NMR.-Analyse ausschliesslich in 1'-Stellung enthielt (*Schema 5*).



Die Cyclopropanringbildung konnte bei der Bestrahlung von **5** in Gegenwart von 3 Moläquivalenten (*E*)-Piperylen vollständig unterdrückt werden. Auch die Bestrahlung von **5** in 0,1 *N* methanolischer Salzsäure führte nicht zur Cyclopropanringbildung; das erwartete Produkt **30** war unter den letztgenannten Bestrahlungsbedingungen stabil. Abschliessend sei bemerkt, dass sich weder 2-Allyl-*N,N*-dimethyl-1-naphthylamin (**7**) noch *N*-Acetyl-2-allyl-*N*-methyl-1-naphthylamin (**8**) (*Schema 1*) bei der Bestrahlung in Methanol in die entsprechenden Cyclopropan-derivate umwandeln liessen.

2.2. *Allylanisole*. Wie die nachfolgenden Versuche zeigen, lassen sich auch Allylanisole photochemisch zu den entsprechenden Cyclopropylverbindungen isomerisieren: 11stdg. Bestrahlung von 2-Allyl-4-methylanisol (**11**) in Methanol lieferte in 64% Ausbeute 2-Cyclopropyl-4-methylanisol (**32**) (*Schema 6*); die Quantenausbeute der Reaktand-Abnahme betrug bei Bestrahlung bei 280 nm 0,049 ± 0,005. Die Photoisomerisierung **11** → **32** liess sich - allerdings mit geringeren Ausbeuten - auch in Benzol, Acetonitril, Essigsäure oder Cyclohexan durchführen (vgl. exper. Teil<sup>10</sup>). Die Photoreaktion von 1',1'-d<sub>2</sub>-**11** in Methanol führte erwartungsgemäss zu 2',2'-d<sub>2</sub>-**32** (*Schema 6*). Bestrahlung von **11** in *O*-Deuteriomethanol ergab keinen Deuteriumeinbau im Produkt **32**. Des weiteren liess sich zeigen, dass **11** bei der Bestrahlung in Methanol durch Pyrexfilter weitgehend unverändert blieb, während es in Aceton unter gleichen Bedingungen in **32** übergeführt wurde. Im Einklang hiermit steht der Befund, dass die Bildung von **32** in Methanol in Gegenwart von 3 Moläquivalenten (*E*)-Piperylen vollständig unterdrückt wurde.

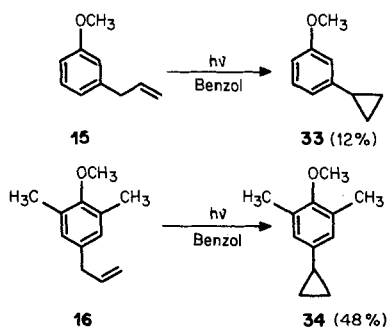


<sup>10)</sup> Wie Vorversuche gezeigt haben, lässt sich auch der (3,4,5,6-Tetrahydro-2*H*-pyran-2-yl)äther von 2-Allylphenol bei Bestrahlung in Aceton cyclisieren; milde Hydrolyse liefert 2-Cyclopropylphenol (s. exper. Teil).

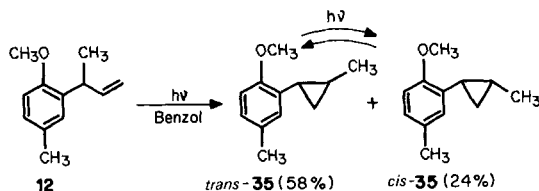
Ebenfalls liessen sich 3-Allylanisol (**15**) und 4-Allyl-2,6-dimethylanisol (**16**) in Benzol durch 135 bzw. 187stdg. Bestrahlung in **33** (12% gas-chromatographisch bestimmte Ausbeute) bzw. **34** (48% gas-chromatographisch bestimmte Ausbeute) umwandeln (*Schema 7*). Wie die Bestrahlungsdauern und die Ausbeuten zeigen, verlaufen aber diese Isomerisierungen wesentlich schlechter als die von **11**. Keine Cyclopropanringbildung wurde bei der Bestrahlung von 3-Allyl-2,4,6-trimethylanisol (**14**) beobachtet. Methylsubstitution im Allylrest der Anisole wirkte sich unterschiedlich auf die photochemische Cyclopropanringbildung aus: 2-(1'-Methylallyl)-4-methylanisol (**12**) ergab bei 18stdg. Bestrahlung in Benzol in 86% Ausbeute ein (5:2)-Gemisch aus *trans*- und *cis*-2-(2'-Methylcyclopropyl)-4-methylanisol (*trans*- und *cis*-**35**) (*Schema 8*), die sich durch präparative Gas-Chromatographie auftrennen liessen. Bei kleinen Photoumsätzen von **12** (*ca.* 1%) betrug das Verhältnis *trans/cis*-**35** 5:1 (in Benzol) bzw. 6:1 (in Methanol). Bestrahlungsexperimente mit *trans*- und *cis*-**35** in Benzol oder Methanol zeigten, dass sich die beiden Stereoisomere ineinander umwandeln, wobei sich in Benzol ein photostationäres Verhältnis von *ca.* 3-3,5:1 (*trans/cis*) ausbildete. Keine photochemische Isomerisierung wurde bei der Bestrahlung von 2-(2'-Methylallyl)-4-methylanisol (**13**) in Benzol, Acetonitril bzw. Aceton/Pyrexfilter beobachtet (*Schema 9*). Andererseits erwies sich auf unabhängigem Wege vorbereitetes 2-(1'-Methylcyclopropyl)anisol (**36**) unter diesen Bestrahlungsbedingungen als stabil. Auch die Bestrahlung von 2-(2'-Chlorallyl)anisol (**9**) führte nicht zu einem Cyclopropylderivat.

Wenig erfolgreich verlief auch die Bestrahlung von (*E*)-2-(2'-Butenyl)anisol ((*E*)-**10**)<sup>11)</sup> in Benzol. Nach 20 Std. Reaktion hatte sich ein konstantes Verhältnis

Schema 7



Schema 8

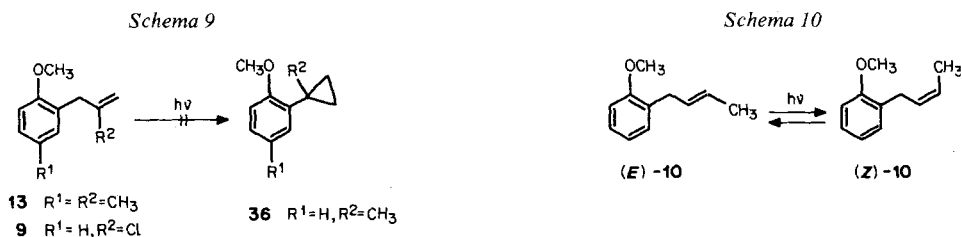


<sup>11)</sup> *Ca.* 11% des (*Z*)-Isomeren enthaltend.



(*E*)-10/(*Z*)-10 von 0,87:1 ausgebildet, während die erwarteten *trans*- und *cis*-Cyclopropanverbindungen nicht entstanden (GC.-Evidenz) (Schema 10). Die (*E*)/(*Z*) Isomerisierung liess sich durch Zugabe von 3 Moläquivalenten (*E*)-Piperylen wirksam verlangsamen ((*E*)/(*Z*)-10=2,4:1; 3 Std.). Abschliessend sei bemerkt dass die allylierten Naphthalinderivate **17** und **18** bei der Bestrahlung in Benzol Methanol, Aceton oder Eisessig unverändert blieben; auch 2-(3'-Butenyl)anisol (**19**) (Benzollösung) war weitgehend photostabil.

Die Konstitution der beschriebenen Cyclopropylanisole liess sich eindeutig aus ihren NMR.- und IR.-Spektren ableiten (siehe exper. Teil).



**3. Diskussion.** - 3.1. Zur Bildung der Indoline und 2'-Alkoxypropyl-Verbindungen aus den 2-Allylanilin-Derivaten (vgl. Schema 3). Bei den in Schema 3 dargestellten Umwandlungen handelt es sich aus folgenden Gründen mit grosser Wahrscheinlichkeit um Reaktionen, die vom S<sub>1</sub>-Zustand der Anilin-Verbindungen ausgehen: 1. die Bildung der Produkte wird durch die Zugabe von überschüssigem (*E*)-Piperylen ( $E_T = 59,2$  kcal/mol; für Anilin  $E_T = 76,6$  kcal/mol; vgl. Tab. 3) nicht beeinflusst; 2. bei einer Triplett-Reaktion wäre eher mit der Bildung von hydrierten oder hydroxymethylierten Produkten als mit Methoxyverbindungen zu rechnen.

Die Photoreaktion der in Schema 3 aufgeführten Anilin-Derivate zeigt eine formale Analogie zur Photoreaktion von 2-Allylphenolen [2] (vgl. Tab. 2). Für die Bildung von Cumaranen und Chromanen aus 2-Allylphenolen bei der Bestrahlung in Benzol wird die um ca. 6 pK<sub>a</sub>-Einheiten erhöhte Acidität (pK<sub>a</sub><sup>\*</sup> 3-4) der 2-Allylphenole im S<sub>1</sub>-Zustand (vgl. Tab. 2) verantwortlich gemacht. Danach soll es

Tabelle 2. Photochemischer Ringschluss von 2-Allylphenol und 2-Allyl-N-äthylanilin (**3**)

Reaktand	Bestrahlungszeit (Std.) / Ausbeute [%]	5-Ring-Verbindung [%]	6-Ring-Verbindung [%]	pK <sub>a</sub>	pK <sub>a</sub> <sup>*a)</sup>
X = 0	16/35	90	10	10,2 <sup>b)</sup>	3,3 <sup>b)</sup>
X = NC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ( <b>3</b> )	3,5/80	99,5 ( <b>25</b> )	0,5 ( <b>26</b> )	≥ 14 (27) <sup>c)</sup>	12,2 (20) <sup>d)</sup>

a) pK<sub>a</sub><sup>\*</sup>-Werte für den ersten angeregten Singulett-Zustand.  
 b) Werte für 2-Äthylphenol (in Wasser) [19-21].  
 c) Wert für 2-Naphthylamin in Wasser [22]; in Klammern Wert für Anilin in 2-Propanol [23].  
 d) Wert für 2-Naphthylamin in Wasser [22] [24]; in Klammern abgeschätzter Wert für Anilin.

im angeregten Singulett-Zustand<sup>12)</sup> zu einer durch die schon im Grundzustand vorhandene Wasserstoffbrücke zur C,C-Doppelbindung begünstigten, intramolekularen Protonierung der Allylseitenkette kommen. Diese führt erwartungsgemäss zum stabileren sekundären Carbeniumion, so dass die Cumarin-Verbindung, die auch bei externer Protonierung im Grundzustand überwiegend entsteht (vgl. [2]), das Hauptprodukt bildet<sup>13)</sup>. Nach [25] scheint keine direkte Korrelation zwischen der Quantenausbeute oder der chemischen Ausbeute der Cyclisierung in Benzol und den sich zwischen 3,5 und 5,5 bewegenden  $pK_a^*$ -Werten der Phenole in wässriger Lösung zu bestehen. Der geschilderte Cyclisierungsmechanismus kann für die 2-Allylaniline aus folgenden Gründen nicht zutreffen: 1. Zwar zeigen auch Anilinabkömmlinge im  $S_1$ -Zustand eine um ca. 6  $pK_a$ -Einheiten erhöhte Acidität ( $pK_a^*$  für 2-Naphthylamin = 12,2 [22] [24]; vgl. Tab. 2 und [19]), doch reicht dieser Aciditätsprung infolge der geringen Grundzustandsacidität der Anilinkörper ( $pK_a$  für 2-Naphthylamin  $\geq 14$  [22]; vgl. Tab. 2) nicht aus, um die Doppelbindung der Seitenkette intramolekular zu protonieren<sup>14)</sup>. 2. Im Gegensatz zu den 2-Allylphenolen bilden die 2-Allylaniline praktisch keine 6-Ring-Produkte (vgl. Tab. 2), auch dann nicht, wenn die Bildung der 6-Ring-Produkte durch Methylsubstitution in  $\gamma$ -Stellung der Allylkette begünstigt sein sollte. So gibt 2-(2'-Butenyl)phenol und 2-(1'-Methyl-2'-butenyl)phenol bei Bestrahlung die entsprechenden Cumarane und Chromane im Verhältnis 30:70 bzw. 36:56<sup>13)</sup>. Die entsprechenden *N*-Methylanilin-Derivate liefern hingegen fast ausschliesslich die entsprechenden Indoline (Gehalt an Tetrahydrochinolinen  $\leq 5\%$  [26]). 3. Aus Tab. 2 lässt sich erkennen, dass die Photocyclisierung der 2-Allylaniline offenbar rascher und mit besseren Ausbeuten erfolgt als die der vergleichbaren 2-Allylphenole [2] [26].

Aus diesen Gründen schlagen wir für die Photocyclisierung der 2-Allylaniline den in *Schema 11* wiedergegebenen Elektronentransfer-Mechanismus mit anschließender intramolekularer Protonenübertragung vor. Ein vergleichbarer Mechanismus wurde schon von *Becker* [27] für die Photocyclisierung der 2-Allylphenole diskutiert. Im angeregten Singulett-Zustand kommt es zur Ausbildung eines intramolekularen Acceptor/Donor-Komplexes (EDA-Komplex) vom Typ {a, b} (*Schema 11*). Es ist bekannt und besonders von *Förster* und von *Weller et al.* ([28] [29] und dort zitierte Literatur) untersucht worden, dass die Fluoreszenz aromatischer Kohlenwasserstoffe A durch typische Elektronendonatoren D (wie Methoxy- und Aminosubstituierte Benzole) in unpolaren Lösungsmitteln einer Fluoreszenzumschaltung unterliegt, die auf der Bildung angeregter Singulett-EDA-Komplexe<sup>15)</sup> ( $A^-/D^+$ ) beruht. Ähnliche Phänomene treten auch bei der Fluoreszenzlöschung von Aromaten durch Olefine wie Piperlylen und durch Quadricyclen auf [29]. Die Energie  $E(A^-/D^+)$ , um welche die angeregten EDA-Komplexe über dem Grundzustand der getrennten Molekeln liegen, lässt sich nach *Weller et al.* [30] aus den polaro-

<sup>12)</sup> 2-Allyl-4-methoxycarbonylphenol reagiert *via* den Triplett-Zustand [25].

<sup>13)</sup> Methylsubstitution in  $\gamma$ -Stellung der Seitenkette fördert erwartungsgemäss die Bildung der 6-Ring-Produkte (vgl. [2]).

<sup>14)</sup> Wie erwähnt (Fussnote 5) zeigen 2-Allylaniline auch keine intramolekularen Wasserstoffbrücken.

<sup>15)</sup> Für die Bildung solcher Komplexe kann sowohl A als auch D die primär angeregte Komponente darstellen [30].

graphisch bestimmten Oxydationspotentialen  $E(D/D^+)$  der Donatoren und der Reduktionspotentialen  $E(A/A^-)$  der Acceptoren nach der empirischen Beziehung

$$E(A^-/D^+) = 23,06 [E(D/D^+) - E(A/A^-)] + 3,0 \text{ kcal/mol}$$

berechnen. In Tab. 3 sind die abgeschätzten  $E(A^-/D^+)$ -Werte für *N,N*-Diäthylanilin bzw. Anisol und Propen zusammen mit den gemessenen Energien ( $E_S$ ) der  $S_1$ -Zustände der Substrate angegeben. Man sieht, dass im Falle von *N,N*-Diäthylanilin und Propen ein EDA-Komplex möglich sein sollte, da er eine geringere Energie besitzt als der  $S_1$ -Zustand von *N,N*-Diäthylanilin. Ähnliches sollte auch für Anilin gelten. Dagegen kann sich im Falle von Anisol und Propen offenbar - wenn überhaupt - nur ein schwacher EDA-Komplex ausbilden.

In den intramolekularen EDA-Komplexen der 2-Allylaniline ist die positive Ladung zweifellos zur Hauptsache am Stickstoffatom lokalisiert (Schema 11) während die negative Ladung - besonders bei den 2-(2'-Butenyl)anilin-Derivaten (vgl. [26]) - *a priori* auf C( $\beta$ ) und C( $\gamma$ ) der Seitenkette verteilt sein kann. Aus

Schema 11

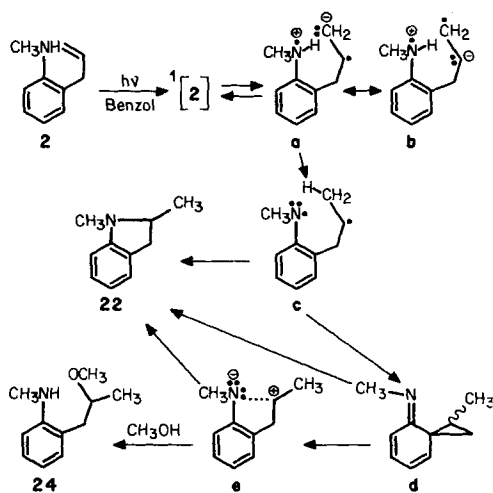


Tabelle 3. Geschätzte Energien von EDA-Komplexen

Substrat	$E_S$ (kcal/mol)	$E(D/D^+)$ (Volt) <sup>a)</sup>	$E(A/A^-)$ (Volt) <sup>b)</sup>	$E(A^-/D^+)$ (kcal/mol)
<i>N,N</i> -Diäthylanilin	88 [31]	+ 0,76 [28]	-	81
Anisol	103 [32]	+ 1,76 [33]	-	104
Propen	138 [34]	-	> -2,6	-

a) In Acetonitril.

b) Die Reduktionspotentiale von Olefinen lassen sich polarographisch nicht bestimmen [35]. Der angegebene Wert stellt eine untere Grenze dar ( $E(A/A^-)$  von Vinylbromid = -2,65 V [36]).

elektrostatischen Gründen wird der Komplex eine Konformation und eine Ladungsverteilung annehmen, in welcher die positive und die negative Ladung möglichst nahe beieinander liegen. Unabhängig von der Substitution durch Alkylreste wird deshalb das C( $\gamma$ ) der Allylgruppe die grösste negative Ladungsdichte aufweisen. Es ist deshalb zu erwarten, dass bei der nachfolgenden intramolekularen<sup>16)</sup> Protonenübertragung bevorzugt das C( $\gamma$ ), unabhängig von seiner Substitution, das Proton vom Stickstoffatom aufnimmt, wobei sich das Singulett-Diradikal **c** bildet<sup>17)</sup>.

Ringschluss liefert das Indolin **22** und das Spirocyclopropan-Derivat **d**, vermutlich mit *trans*-Stellung der Methylgruppe des Cyclopropanringes in bezug auf das die Iminogruppe tragende C-Atom. Bei Abwesenheit von Nucleophilen wandelt sich letzteres thermisch in **22** um. Formal entspricht diese Umwandlung einer [Iminomethyl-cyclopropan  $\rightarrow$  Pyrrolin]-Umlagerung, die in der Sauerstoffreihe schon bei Raumtemperatur und darunter abläuft (vgl. [41]). Schliesslich besteht bei *cis*-Stellung des die Iminogruppe tragenden C-Atoms und der Methylgruppe des Cyclopropanringes im Zwischenprodukt **d** noch die Möglichkeit einer Rückführung von **d** in den Ausgangsstoff **2** durch eine, zweifellos schon bei Raumtemperatur rasch ablaufende Homo-[1,5]-H-Verschiebung (vgl. [42]). Aufgrund der Bestrahlungsergebnisse von *N*-**d-2** (*Schema 3*) in Benzol bzw. *O*-Deuteriomethanol wird dieser Weg aber - wenn überhaupt - nur in untergeordnetem Masse besprochen. Die geringe negative Ladungsdichte am C( $\beta$ ) der Seitenkette des EDA-Komplexes (mesomere Formel **b**) ist nach unserer Auffassung dafür verantwortlich, dass sich bei der Photolyse von **2** und vergleichbaren Verbindungen (vgl. [26]) nahezu keine *N*-alkylierten 1,2,3,4-Tetrahydrochinolin-Derivate bilden. Die Produktbildung bei der Photolyse von 2-Allylanilin-Derivaten ist somit durch die Ladungsverteilung im EDA-Komplex bestimmt, während sie bei der Photolyse von 2-Allylphenolen weitgehend durch die Stabilität des durch Protonenübertragung entstehenden Zwitterions kontrolliert wird.

Zu diskutieren bleibt noch die Bildung von **24** bei der Photolyse von **2** in Methanol. Die Addition von Methanol könnte direkt an die C,C-Doppelbindung erfolgen oder aber über die in *Schema 11* angeführte Spiroverbindung **d**.

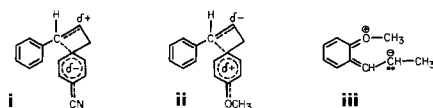
Die direkte Addition von Methanol an die allylische Doppelbindung in den Anilin-Derivaten halten wir für unwahrscheinlich, da solche Photoadditionen spezielle Reaktanden erfordern. Sie tritt ein bei direkter oder sensibilisierter Bestrahlung von Cyclohexen- oder Cyclohepten-Derivaten, die über ihre starkgespannten *trans*-Formen reagieren (vgl. [43-46] [47] und dort zitierte Literatur). Auch Cycloalkenone addieren bei der Bestrahlung über ihre *trans*-Formen Nucleophile [47]. Bicyclische Olefine wie Norbornen, die aus sterischen Gründen bei der Bestrahlung nicht in die *trans*-Form über-

<sup>16)</sup> Auch bei Triplett-EDA-Komplexen, wie sie z. B. bei der Photoreduktion von Ketonen durch Amine auftreten, erfolgt die Protonenübertragung innerhalb des Komplexes (vgl. [37] [38]).

<sup>17)</sup> Es gibt keine Hinweise für die Stabilisierung von 2-Phenyläthylradikalen. Die Aktivierungsenthalpien der Thermolyse von 2,2-Azopropanen betragen für die Dipropyl-Verbindung 39,9 kcal/mol, für die Dineopentyl-Verbindung 32,3 kcal/mol und für die Dibenzyl-Verbindung 35,6 kcal/mol [39]. Der Wert für die Dibenzyl-Verbindung liegt zwischen den beiden erstgenannten und die Unterschiede können zweifellos auf rein sterische Faktoren zurückgeführt werden.

Es sei erwähnt, dass sich 4-allylierte Aniline bei der Bestrahlung in Methanol analog verhalten: Aus 4-(1',1'-Dimethylallyl)-2,6-dimethylanilin bildete sich als einziges Produkt 4-(3'-Methoxy-3'-methyl-2'-butyl)-2,6-dimethylanilin, was darauf hinweist, dass in diesem Falle 1,1,2,5,7-Pentamethyl-spiro[2.5]octa-4,7-dien-6-imin als Zwischenprodukt durchlaufen wird [40].

gehen können, reagieren mit Methanol aus ihrer Triplett-Form zu Hydroxymethyl-Derivaten [43]<sup>18</sup>. Nach Beobachtungen von *Hixson et al.* [50-53] addieren auch Styrolerivate photochemisch Methanol an die Doppelbindung.  $\beta$ -Benzylstyrol lagert sich dabei zuerst in 1,2-Diphenylcyclopropan um, das photochemisch durch Methanol zum 1-Methoxy-1,3-diphenylpropan geöffnet wird [50]. Für die direkte Methanol-Addition an  $\beta$ -Benzylstyrole sind polare Gruppen wie die Cyano- oder Methoxygruppe in *p*-Stellung des Benzylrestes erforderlich. Aus  $\beta$ -(*p*-Cyanobenzyl)styrol wird in einer Singulett-Photoreaktion 1-(*p*-Cyanophenyl)-2-methoxy-3-phenylpropan gebildet [50] [51]. Andererseits entsteht aus  $\beta$ -(*p*-Methoxybenzyl)styrol bei Bestrahlung in Methanol 1-Methoxy-1-(*p*-methoxyphenyl)-3-phenylpropan [52]. Für die dirigierende Wirkung der Substituenten werden dipolare Anregungszustände des Typs **i** bzw. **ii** verantwortlich gemacht [50-52].



Neuerdings wurde beobachtet, dass auch  $\beta$ -(*t*-Butyl)styrol und  $\beta$ -(*t*-Butyl)-*p*-methoxystyrol photochemisch Methanol addieren unter Bildung der entsprechenden 1-Methoxy-1-aryl-4,4-dimethylbutane [50]. Auch *o*-Methoxy- und *o*-Hydroxy-propenylbenzol addieren Methanol photochemisch in Gegenwart von Salzsäure, wobei die entsprechenden *o*-Methoxy-propyl-Derivate entstehen [54]<sup>19</sup>. Für diese Photoaddition wird ein zwitterionischer Anregungszustand der Propenylverbindung vom Typ **iii** verantwortlich gemacht<sup>20</sup>.

Es besteht somit offenbar kein direkter Weg der photochemischen Methanol-Addition an die isolierte Doppelbindung in den 2-Allylanilinen. Die photochemische regiospezifische Methanol-Addition an die 2-Allylaniline lässt sich hingegen gut erklären, wenn man die Spiroverbindung **d** (Schema 11) als Zwischenprodukt annimmt. In Methanol oder Äthanol kann **d** im Gleichgewicht stehen mit der dipolaren (zwitterionischen) Struktur **e**<sup>21</sup>, die einem intramolekularen «internen Ionenpaar» entspricht. Reaktion mit Methanol führt dann zu **24**<sup>22</sup>. Auch ein direkter Ringschluss **e** → **22** ist denkbar. Die Umwandlung von **d** oder **e** in **2** spielt in Methanol keine Rolle (vgl. die Photolyse von *N*-**d-2** in *O*-Deuteriomethanol, Schema 3). Das zwitterionische Zwischenprodukt **e** geht ferner nicht in *N*-Methyl-2-propenylanilin über.

Aufgrund des vorgeschlagenen Mechanismus ist es verständlich, dass sich bei der Photolyse von **2** in 0,1N Natriummethanolat-Lösung das gleiche Verhältnis von **22:24** bildet wie bei der Reaktion in reinem Methanol (vgl. Kap. 1).

Zu den Übergängen **d** → **22** und **d** → **24** gibt es Analoga in der Sauerstoffreihe:

Die Chinone vom Typ **37** geben bei der Tieftemperaturbestrahlung ( $-80^{\circ}$ ) in Dimethoxyäthan die Spirodienone vom Typ **38** (Schema 12), aus welchen sich beim Aufwärmen auf Raumtemperatur ein Gemisch von **39** und **40** bildet [41]. Das Zwischenprodukt **38** besitzt notwendigerweise eine in *cis*-Stellung zur Ketogruppe haftende Methylgruppe am Cyclopropanring, wodurch die Homo-[1,5]-H-Verschiebung **38** → **39**

<sup>18</sup>) Einen Sonderfall stellt die Bestrahlung von *endo*-2-Hydroxymethyl- bzw. *endo*-2-Dimethylhydroxymethyl-5-norbornen in Methanol/Benzol dar [48] (vgl. auch [49]), wobei sich die OH-Gruppe intramolekular an die 5,6-Doppelbindung unter Bildung von 4-Oxatricyclo[4.3.0.0<sup>3,8</sup>]nonan-Derivaten addiert.

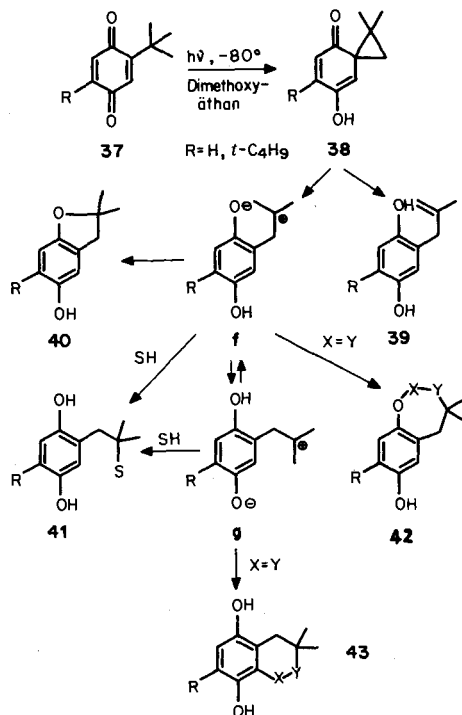
<sup>19</sup>) In gleicher Weise werden Essigsäure und Ameisensäure addiert [54].

<sup>20</sup>) Für weitere Beispiele vgl. [55] [56].

<sup>21</sup>) Auch die beim Erhitzen erfolgende Racemisierung und Solvolyse von optisch aktivem 1,1-Diphenyl-2-cyano-cyclopropan-2-carbonsäure-methylester erfolgt über 1,3-Zwitterionen [57].

<sup>22</sup>) Aufgrund der intramolekularen Ionenpaarbildung sollte die Addition von Methanol weitgehend unter Inversion an C(2') erfolgen.

Schema 12







mit der formalen [Acylcyclopropan  $\rightarrow$  Dihydrofuran]-Umlagerung  $38 \rightarrow f \rightarrow 40$  konkurrieren kann. In Anwesenheit von protischen Lösungsmitteln SH (S = Alkoxy, Acyloxy) entstehen *via* f die Solvolysen-Verbindungen vom Typ 41, und mit Dipolarophilen X=Y (Aceton, Acetonitril) die Additionsverbindungen vom Typ 42. Das Zwitterion f steht im Gleichgewicht mit seinem Tautomerem g, das sich ebenfalls mit X=Y zu 43 abfangen lässt [41]. Cyclohexadienonspirocyclopropane, die mit 38 verwandt sind, entstehen als kurzlebige Zwischenprodukte bei der thermischen Homo-[1,5]-H-Verschiebung von 2-Allylphenolen [42]. Beim Erhitzen von 1-Allyl-2-naphthol in Wasser auf  $200^\circ$  wird das entsprechende Spirodienon-Zwischenprodukt zum Teil in 1-(2'-Hydroxypropyl)-2-naphthol übergeführt [58]. Im gleichen Sinne erfolgt die Methanolyse von natürlich vorkommenden 7-Hydroxy-1-methyl-spiro[2.5]oct-4-en-3,6-dion-Derivaten [59]. Das Gleiche gilt für die Hydrolyse – auch unter Säurekatalyse – von 1-Methyl- und 1,1-Dimethyl-5,7-di(*t*-butyl)-spiro[2.5]octa-4,7-dien-6-on [60].

Wie erwähnt lieferte 2-Allyl-*N*-äthylanilin (3) auch bei Bestrahlung in 0,1 *N* methanolischer Salzsäurelösung ein Gemisch des entsprechenden Indolins 25 und der Methoxyverbindung 27 (Kap. 1), wenn auch langsamer als in reinem Methanol. Die  $pK_a$ -Werte des 4-Methoxyanilinium-Ions, des 2-Naphthylammonium-Ions und des *N*-Äthyl-2-methylanilinium-Ions (als Modell für das 2-Allyl-*N*-äthylanilinium-Ion) betragen 5,2, 4,1 bzw. 4,9 [61]. Von den beiden ersten Ionen sind auch die  $pK_a^*$ -Werte des  $S_1$ -Zustandes bekannt, sie betragen  $-0,8$  [62] bzw.  $-2$  [63]; für das *N*-Äthyl-2-methylanilinium-Ion bzw. für  $3\text{-H}^+$  ergibt sich somit ein  $pK_a^*$ -Wert von *ca.*  $-1$ . Daraus folgt, dass 3, welches im Grundzustand in 0,1 *N* methanolischer Salzsäure vollständig protoniert ist, im  $S_1$ -Zustand in der sauren Lösung als freie Base vorliegt. Die Photoreaktion wird also auch in der sauren Lösung gemäss Schema 11

ablaufen<sup>23</sup>). Der in *Schema 11* postulierte Mechanismus der Photoaddition von Alkoholen an die nicht konjugierte Doppelbindung von 2-Allylanilinen ist neu<sup>24</sup>).

3.2. Zur Bildung der Cyclopropylaniline und -anisole. Die photochemische Bildung der 2-Cyclopropyl-*N,N*-dialkylaniline ist in den *Schemata 4 und 5* (Kap. 2.1), diejenige der Cyclopropylanisole in den *Schemata 6-8* (Kap. 2.2) zusammengefasst. Inzwischen wurde berichtet, dass auch 2-Allylanisol [54] [64] und 4-Allylanisol bei der Bestrahlung in Methanol, Essigsäure oder Aceton in die entsprechenden Cyclopropanderivate übergeführt werden. Da wir feststellten, dass die Bildung von Cyclopropanderivaten in Gegenwart von (*E*)-Piperylen vollständig unterdrückt wurde, handelt es sich hierbei sehr wahrscheinlich um eine Triplett-Reaktion. Diese Annahme wird gestützt durch die Sensibilisierbarkeit der Reaktion mittels Aceton ( $E_T = 79-82$  kcal/mol). In Tabelle 4 sind Singulett- und Triplett-Energien von einigen Benzol- und Naphthalinderivaten sowie Olefinen zusammengestellt (vgl. [31]). Man erkennt, dass die Triplett-Energie ( $E_T$ ) des Anisolchromophors etwa 81 kcal/mol und die des Anilinchromophors  $\leq 76$  kcal/mol beträgt. Für die unsubstituierte Allylseitenkette lässt sich die Triplett-Energie aus den Werten für Äthylen ( $\leq 82$  kcal/mol) und *cis*-Buten (78,2 kcal/mol) zu etwa 80-81 kcal/mol abschätzen.

Tabelle 4. Singulett- und Triplett-Energien einiger Benzol- und Naphthalinderivate und Olefine

Substrat	$E_S$	Lösungsmittel	Ref.	$E_T$	Lösungsmittel	Ref.	
	R = H	110	a)	[31] [68]	84,3	b)	[31]
	R = OH	103	a)	[31] [69]	81,7	b)	[31] [70]
	R = OCH <sub>3</sub>	103	b)	[31] [68]	80,8	b)	[31]
	R = NH <sub>2</sub>	96,6	a)	[31] [68]	76,6	b)	[31] [70]
	R = N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$\geq 86$	-	[71]	$\geq 69$	c)	[71]
	R = H	92	b)	[31] [72]	60,9	b)	[31] [73]
	R = 1-OH	91,3	b)	[31] [69]	58,6	b)	[31] [70]
	R = 2-OH	86,7	b)	[31] [69]	60,3	b)	[31] [70]
	R = 1-NH <sub>2</sub>	-	-	-	54,3	b)	[31] [70]
	R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = H	-	-	-	$\leq 82$	d)	[31] [74]
	R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = CH <sub>3</sub>	$\sim 138$	Gasphase	[31] [34]	78,2	Gasphase	[31] [75]
	R <sup>1</sup> = H, R <sup>2</sup> = Vinyl	-	-	-	59,7	d)	[31] [76]
	R <sup>1</sup> = H, R <sup>2</sup> = Propenyl	-	-	-	59,2	d)	[31] [76]
	$\sim 97$	Gasphase	[31] [77]	52,4	d)	[31] [76]	

a) Methylcyclohexan/2-Methylbutan 4:1.

b) Äther/Isopentan/Äthanol 5:5:2.

c) Äthanol/Äther 2:1.

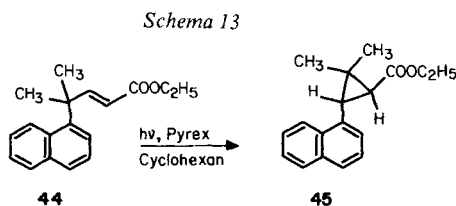
d) Chloroform/O<sub>2</sub>.

<sup>23</sup>) Formal stellt die Umwandlung **2**  $\rightarrow$  **d** eine photochemische intramolekulare En-Reaktion dar, für die allerdings noch keine Beispiele existieren. Für das Auftreten des Tetrahydrochinolins **23** (*Schema 3*) müsste man die Existenz einer inversen photochemischen En-Reaktion unter Ausbildung eines Spiro[3.5]nona-5,7-dien-9-imins annehmen, das sich leicht in **23** umlagert.

<sup>24</sup>) Eine Untersuchung der Photochemie von *m*- und *p*-allylierten Anilinen und Phenolen steht noch aus (vgl. Fussnote 17), zweiter Absatz).

Der  $E_T$ -Wert der  $\gamma$ -methylierten Allylkette (2-Butenylrest) sollte kaum von dem des *cis*-Butens abweichen, was auch für den  $\beta$ -Methylallylrest gelten sollte.

Wie erwähnt wird bei Bestrahlung der Allylaniline und -anisoole ausschliesslich der aromatische Ring angeregt. Die Bestrahlungsergebnisse zeigen nun deutlich, dass die photochemische Umwandlung der Allylseitenkette zum Cyclopropanring nur dann abläuft, wenn die  $E_T$ -Werte des Anilin- und Anisolchromophors kleiner ( $E_T(\text{Allyl}) - E_T(\text{Anilin}) \leq 5$  kcal/mol) oder höchstens gleich gross ( $E_T(\text{Allyl}) - E_T(\text{Anisol}) \cong 0$  kcal/mol) sind wie diejenigen der Allylreste. In diesen Fällen bleibt die Triplett-Energie weitgehend im aromatischen Ring lokalisiert. Keine Photoreaktion tritt ein, wenn die Triplett-Energie des aromatischen Rings wie in den Naphthalinderivaten **7**, **8** sowie **17** und **18** (Schema 1) zu tief liegt ( $E_T = 54\text{--}61$  kcal/mol;  $\Delta E_T \approx 20\text{--}25$  kcal/mol; vgl. Tab. 4). Wird die Allylseitenkette bei Naphthalinderivaten jedoch so verändert, dass ihre Triplett-Energie nur wenige kcal/mol höher liegt als die des Naphthalinchromophors, so tritt wiederum Bildung des Cyclopropanrings ein, wie kürzlich mit der Überführung des Naphthylacrylesterderivates **44** in **45** gezeigt worden ist [65] (Schema 13). Diese Reaktion wird durch Triplettensensibili-



sierung mit Xanthon ( $E_T = 74,1$  kcal/mol) deutlich beschleunigt<sup>25</sup>). Wird der  $E_T$ -Wert des Allylrestes durch Methylsubstitution in 2'- oder 3'-Stellung oder durch Chlorsubstitution in 2'-Stellung knapp unter 78 kcal/mol gesenkt (vgl. Tab. 4), so kann vermutlich eine effiziente Triplett-Energieübertragung vom aromatischen Ring auf die substituierte Allylkette stattfinden. Desaktivierung wird dann durch (*E*) $\rightleftharpoons$ (*Z*)-Isomerisierung erreicht<sup>26</sup>) und die Cyclopropanringbildung unterbleibt. So kann jedenfalls das photochemische Verhalten der 2'- und 3'-substituierten Anisole **13**, **9** und **10** erklärt werden (Schemata 9 und 10). Auch (*E*)-1-Phenyl-2-buten geht bei der Bestrahlung in Lösung ausschliesslich (*E*) $\rightleftharpoons$ (*Z*)-Isomerisierung ein ( $E_T(\text{Allyl}) - E_T(\text{Benzol}) = -6$  kcal/mol; vgl. Tab. 4). Dasselbe gilt bei der Triplett-sensibilisierten Photolyse dieser Verbindung. Bei der Photolyse in Gasphase hingegen tritt die Cyclopropanbildung ein. Es wurde gezeigt, dass diese Cyclisierung von einem vibronisch angeregten  $T_1$ -Zustand des Benzolringes ausgeht [67]. Für die (*E*) $\rightleftharpoons$ (*Z*)-Isomerisierung hingegen ist der vibronisch nicht angeregte  $T_1$ -Zustand des Butenylrestes verantwortlich.

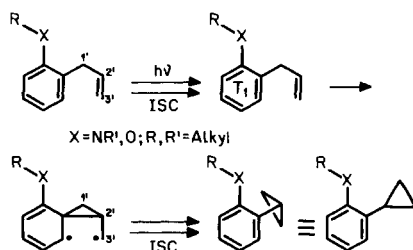
<sup>25</sup>) Die Bildung eines Cyclopropanrings vom Triplettzustand des aromatischen Rings aus könnte auch im Falle von 2-(2',4'-Pentadienyl)-1-(*N,N*-dimethylamino)naphthalin möglich sein ( $\Delta E_T \approx 5$  kcal/mol; vgl. Tab. 4).

<sup>26</sup>) Prinzip des «Freien Rotators» von Zimmerman (vgl. [66]).



Alle beschriebenen, in Lösung ablaufenden Photoreaktionen, die zu einem Cyclopropanderivat führen, lassen sich als aromatische Di- $\pi$ -methan-Umlagerungen auffassen, die vom  $T_1$ -Zustand des aromatischen Chromophors ausgehen. Dass bei den Experimenten mit den 2-Allylanilin- und 2-, 3-, 4-Allylanisolderivaten im Verlaufe der chemischen Desaktivierung des  $T_1$ -Zustandes der Phenylrest eine 1,2-Umlagerung eingeht, zeigen die Bestrahlungsversuche mit 2'-d<sub>1</sub>-**4** (Schema 5) und 1', 1'-d<sub>2</sub>-**11** (Schema 6) sowie die Umwandlung von **12** in **35** (Schema 8)<sup>27)</sup>. Schema 14 zeigt den allgemeinen Verlauf dieser Umlagerungen. Dem gleichen Reaktionstyp folgt die Cyclopropanbildung aus dem *m*- und *p*-Allylanisol **15** bzw. **16** (Schema 7)<sup>28)</sup>.

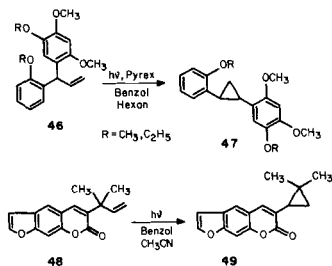
Schema 14



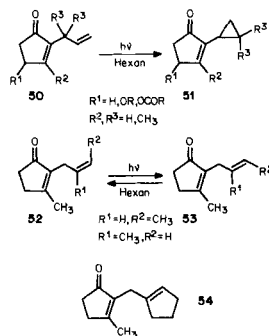
Auch die schon früher beobachtete Umwandlung der Latifolin-Derivate **46** zu **47** (Pyrex, Benzol oder Hexan) ist von dieser Art (Schema 15) [79]. Aufgrund der von den Autoren gemachten Beobachtungen, wonach sich unter den gleichen Bedingungen 2-Allylanisol, 4-Allyl-1,2-dimethoxybenzol sowie 1-(1'-Methoxyphenyl)-3-(2', 4', 5'-trimethoxyphenyl)propen nicht cyclisieren, folgt, dass bei der Photoumwandlung **46** → **47** der Hydroxyhydrochinonrest wandert. Ein weiteres Beispiel stellt die photochemische Umwandlung des Chalepsins (**48**) in das Cyclopropyl-furocumarin **49** dar [80].

Kürzlich wurde über Triplett-Di- $\pi$ -methan-Umlagerungen in der Reihe der 2-Allyl-2-cyclopentenone berichtet (Schema 16) [81]. Die Umlagerung der Verbindungen vom Typ **50** in **51** ist durch Acetophenon oder Chlorbenzol sensibilisierbar und durch 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien löschbar. In Stellung 2'- oder 3'-methylierte Allyl-2-cyclopentenone vom Typ **52** geben nur (*E*) = (*Z*)-Isomerisierung. Diese Verhältnisse liegen gleich wie bei den von uns untersuchten 2-allylierten Anisolen. Keine Cyclopropanbildung, sondern nur Übergang in Polymere erleidet die Verbindung **54** bei der Bestrah-

Schema 15



Schema 16



<sup>27)</sup> Eine Methylgruppenwanderung ist unwahrscheinlich [78].

<sup>28)</sup> Vermutlich auf sterische Gründe ist das Ausbleiben der Cyclopropanbildung bei 3-Allyl-2,4,6-trimethylanisol (**14**) zurückzuführen.

lung. Die Triplettenergien des 2-Cyclopentenonskeletts beträgt etwa 78–79 kcal/mol [82]. Sie liegt somit etwas tiefer als diejenige des an C(2') und C(3') nicht substituierten Allylrestes. Bei den an C(2') oder C(3') methylierten Allylverbindungen erscheint wie im Falle der allylierten Anisole eine Energieübertragung auf den Allylrest möglich, so dass die Cyclisierung ausbleibt. Die Photocyclisierung der Cyclopentenonderivate **50** lässt sich somit gemäss *Schema 14* formulieren; wir meinen, dass in allen Fällen der 5-Oxo-1-cyclopentylrest wandert. Das Ausbleiben der Cyclisierung im Falle der Verbindung **54** wurde auf sterische Gründe zurückgeführt [81]. Falls aber der  $E_T$ -Wert der Cyclopenten-Doppelbindung  $\leq 78$  kcal/mol ist, kann diese nach Anregung zu der beobachteten Polymerisation Anlass geben. Es ist wenig wahrscheinlich, dass sterische Faktoren eine Rolle spielen für das photochemische Verhalten von 2'- oder 3'-methylierten Allylderivaten im Vergleich zu den nicht methylierten oder 1'-methylierten; insbesondere da sonst die Photoprodukte von 2-(1'-Methylallyl)-4-methylanisol (**12**) und 2-(2'-Butenyl)anisol (**10**) (abgesehen von der kernständigen Methylgruppe) das gleiche Cyclopropanderivat geben müssten. Die Verbindung **10** bleibt aber bei der Bestrahlung praktisch unverändert.

Di- $\pi$ -methan-Umlagerungen acyclischer und cyclischer Systeme gehen sonst gewöhnlich vom  $S_1$ -Zustand aus (vgl. [66]). In der aromatischen Reihe trifft dies zu bei Benzylderivaten, die mit einem konjugierten System wie dem Acrylester-[65], dem Acrylnitril-[83], Butadien-[84] oder Styrylchromophor (vgl. die in [66] zitierten Beispiele) verbunden sind.

Wir danken Fr. *Vreni Konrad* für experimentelle Mitarbeit, Herrn Dr. *W. Heinzlmann*, Physikalisch-chemisches Institut der Universität Zürich, für seine Hilfsbereitschaft, der instrumentellen Analytik des Hauses für Analysen und Spektren und dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* für die gewährte Unterstützung.

### Experimenteller Teil

**Allgemeine Bemerkungen.** - UV.-Spektren: Angabe von  $\lambda_{\max}$  in nm ( $\epsilon$ ). - IR.-Spektren als Film, Angaben in  $\text{cm}^{-1}$ . - NMR.-Spektren bei 60 oder 100 MHz; chemische Verschiebungen (Bereiche oder Signalzentren) in ppm relativ zu internem Tetramethylsilan ( $=0$  ppm), Kopplungskonstanten  $J$  in Hz;  $s$  = Singulett,  $d$  = Dublett,  $t$  = Triplett,  $q$  = Quartett,  $qi$  = Quintett,  $se$  = Sextett,  $m$  = Multiplett, FS. = Feinstruktur. - Massenspektren (MS.) an einem CEC-21-110-B-Gerät oder *Varian* MAT-711-Gerät (Direkt-einlass, 70 eV); Angaben der Pike in  $m/e$  (%). - Analytische Gas-Chromatogramme (GC.) an *C. Erba*-Geräten (FID) mit XE-60- oder Emulphor-beladenen Glaskapillarkolonnen (Kapillar-GC.) nach *Grob* [85] und Wasserstoff als Trägergas. Die quantitative Auswertung der Kapillar-GC. erfolgte mit einem elektronischen Integrator (*Infotronics* CRS-101), die angegebenen Werte stellen das Mittel aus drei Kapillar-GC. 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-Platten (*Merck*-H<sub>254</sub>); präparative Dünnschichtchromatogramme (präp. DC.) an Platten der Dimension 20  $\times$  20 cm beschichtet mit jeweils ca. 30 g Kieselgel (*Merck* PF<sub>254</sub>). Sprühreagens: 10proz. Phosphormolybdänsäure in Alkohol. Säulenchromatographie an Kieselgel (*Merck*; 0,05–0,2 mm). Lauf- bzw. Elutionsmittel war in allen Fällen Pentan/Äther 9:1. Destillation kleiner Substanzmengen im Kugelrohr bei den jeweils angegebenen Drucken und Luftbadtemp. Abdampfoperationen in einem Rotationsverdampfer bei 20–40°/15 Torr.

**1. Herstellung der 2-Allyl-aniline.** - Die 2-allylierten Aniline wurden nach [6] oder [7] bereitet; bezüglich detaillierter Angaben siehe unter<sup>2)</sup> zitierte Dissertation. Die Methylierung bzw. Äthylierung der *N*-Monomethyl- bzw. *N*-Monoäthyl-derivate erfolgte durch Umsetzung mit Methyl- bzw. Äthyljodid in siedendem Aceton in Gegenwart von trockenem Kaliumcarbonat (vgl. 1.1.2).

1.1. 2-(2'-Deuterioallyl)-*N*-methylanilin (2'-*d*<sub>1</sub>-2). 1.1.1. *N*-(2'-Deuterioallyl)anilin. 6,0 g (46 mmol) *N*-(2'-Propinyl)anilin (vgl. [86]) wurden in 30 ml trockenem Tetrahydrofuran gelöst und langsam zu 3,0 g (72 mmol) LiAlD<sub>4</sub> in 15 ml Tetrahydrofuran getropft. Das Gemisch wurde 20 Std. unter Rückfluss gekocht, dann auf 0° gekühlt und langsam mit Eiswasser versetzt. Nach Zugabe von 2 g NaOH und Entfernung des Lösungsmittels wurde 3mal mit je 150 ml Äther extrahiert und die organische Phase

getrocknet. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Rückstand bei 67°/0,01 Torr destilliert: 5,11 (84%) eines leicht gelblichen Öls, welches laut Kapillar-GC. zu 97% aus *N*-(2'-Deuterioallyl)anilin bestand. - IR. (Film): 3410 (NH), 990 (CD=CH<sub>2</sub>; sehr schwach), 920 (CD=CH<sub>2</sub>; sehr stark). - NMR (CDCl<sub>3</sub>): 7,3-6,4 (*m*, 5 arom. H), 5,3-5,0 (*m*, 2H-C(3')), 3,68 (br. *s*, 2H-C(1') und HN), im Bereich von 6,3-5,5 (H-C(2')) konnte kein Signal integriert werden. - MS.: 134 (*M*<sup>+</sup>, 75), 133 (58), 106 (100). - Die Verbrennungsanalyse ergab 1,02 D/Molekel.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>DN (134,26) Ber. C 80,51 H 7,51 N 10,43% Gef. C 80,49 H 7,21 N 10,38%

1.1.2. 2-(2'-Deuterioallyl)-*N*-methylanilin (2'-*d*<sub>1</sub>-2). 5,0 g *N*-(2'-Deuterioallyl)anilin (37 mmol) wurden in 30 ml Aceton gelöst, mit 6,9 g (50 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 7,1 g (50 mmol) Methyljodid versetzt und 24 Std. bei 22° gerührt. Laut Kapillar-GC. bestand das Gemisch zu 90% aus *N*-(2'-Deuterioallyl)-*N*-methylanilin und zu 10% aus Edukt. Es wurde durch Chromatographie an Kieselgel gereinigt. Destillation bei 52°/0,03 Torr ergab 3,9 g (71%) reines *N*-(2'-Deuterioallyl)-*N*-methylanilin. - NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 7,4-6,5 (*m*, 5 arom. H), 5,13 (schwaches *m*, 2H-C(3')), 3,95 (*m*, 2H-C(1')), 2,92 (*s*, CH<sub>3</sub>N).

Die Umlagerung des Anilins mit ZnCl<sub>2</sub> bei 140° in Xylol zu 2'-*d*<sub>1</sub>-2 erfolgte nach [7]. - IR. (Film): 3440 (NH), 1622 (CD=CH<sub>2</sub>), 915 (CD=CH<sub>2</sub>), 748 (4 benachbarte arom. H). - NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 7,4-6,5 (*m*, 4 arom. H), 5,1-4,95 (*m*, 2H-C(3')), 3,25 (br. *s* mit FS., 2H-C(1') und HN), 2,82 (*s*, CH<sub>3</sub>N). - MS.: 148 (*M*<sup>+</sup>, 94), 133 (87), 118 (100), 91 (38). - Die Verbrennungsanalyse ergab 1,08 D/Molekel.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>DN (148,23) Ber. C 81,03 H 8,16 N 9,45% Gef. C 80,83 H 7,50 N 9,65%

1.2. 2-(2'-Deuterioallyl)-*N,N*-dimethylanilin (2'-*d*<sub>1</sub>-4). 2'-*d*<sub>1</sub>-2 wurde gemäss 1.1.2. methyliert. - IR. (Film): 1628 (CD=CH<sub>2</sub>), 912 (CD=CH<sub>2</sub>). - NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 7,3-6,9 (*m*, 4 arom. H), 5,3-4,9 (*m*, 2H-C(3')), 3,50 (br. *s*, 2H-C(1')), 2,68 (*s*, 2 CH<sub>3</sub>-N). - MS.: 161 (*M*<sup>+</sup>, 92), 147 (55), 132 (100). - Die Verbrennungsanalyse ergab 1,04 D/Molekel.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>DN (162,32) Ber. C 81,58 H 8,90 N 9,51% Gef. C 81,15 H 8,52 N 8,87%

**2. Herstellung der Allylaryl-methyläther.** - Die Herstellung der entsprechenden allylierten Phenole erfolgte nach [87] (vgl. auch [88]). Ihre Methylierung wurde nach folgender allgemeiner Arbeitsvorschrift ausgeführt (vgl. auch [86]): 0,03 mol des Phenols wurden in 30 ml Aceton (*puriss.*) gelöst, mit 3 g wasserfreiem K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 0,06 mol Methyljodid versetzt und 10-15 Std. unter Rückfluss gekocht, bis im DC. kein Phenol mehr nachzuweisen war. Anschliessend wurden die Salze abfiltriert, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand i. HV. destilliert.

2.1. 2-(1',1'-Dideuterioallyl)-4-methylanisol (1',1'-*d*<sub>2</sub>-11). 2.1.1. (3',3'-Dideuterioallyl)(4-methylphenyl)äther. In Analogie zur Herstellung von ([3'-<sup>14</sup>C]-Allyl)phenyläther [12] wurde 3-Brompropionsäuremethylester mit LiAlD<sub>4</sub> zum 3-Brom-1,1-dideuteriopropanol reduziert. Umsetzung mit *p*-Kresol (vgl. [12]) lieferte den (3',3'-Dideuterio-3'-hydroxypropyl)(4-methylphenyl)äther, der in die entsprechende 3'-Jodverbindung übergeführt wurde. Reaktion mit Trimethylamin und Hoffmann-Abbau ergab (3',3'-Dideuterioallyl)(4-methylphenyl)äther in einer Ausbeute von 45%, bezogen auf eingesetztes *p*-Kresol. - IR.: 1617 (CH=CD<sub>2</sub>), 1214 (OCH<sub>3</sub>), 815 (2 benachbarte arom. H). - NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 7,15-6,55 (*AA'**BB'*-System, 4 arom. H), 3,95 (br. *s*, H-C(2')), 4,38 (*d*, *J*(1',2')=5, 2H-C(1')), 2,20 (*s*, H<sub>3</sub>C-C(4)). Im Bereich von 5,2-4,8 (H-C(3')) konnten keine H-Signale integriert werden. - MS.: 164 (*M*<sup>+</sup>, 92), 135 (32), 107 (100), 77 (60). - Die Verbindung enthielt 1,93 D/Molekel.

2.1.2. Umlagerung von (3',3'-Dideuterioallyl)(4-methylphenyl)äther und anschliessende Methylierung. 1 g (6,25 mmol) des Äthers wurde in 15 ml Decan gelöst, in ein Bombenrohr eingeschmolzen und 15 Std. auf 200° erhitzt. Aufarbeitung nach [12] lieferte 870 mg (87%) 2-(1',1'-Dideuterioallyl)-4-methylphenol, das wie üblich zu 1',1'-*d*<sub>2</sub>-11 methyliert wurde. - IR.: 1639 (CH=CH<sub>2</sub>), 1255/1234 (aromat. Äther), 1000/913 (CH=CH<sub>2</sub>). - NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 7,15-6,90 (*m*, H-C(3), -C(5)), 6,75 (*d* mit FS., *J*(6,5)=9, H-C(6)), 6,2-5,8 (*d*×*d*, *J*(2',3')=17,5 und 10, H-C(2')), 5,06 und 5,03 (2 *d*×*d*, teilweise überlagert, *J*(gem)=2, 2H-C(3')), 2,28 (*s*, H<sub>3</sub>C-C(4)). Im Bereich von 3,3 (H-C(1')) konnten keine Signale integriert werden. - MS.: 164 (*M*<sup>+</sup>, 100), 149 (51), 133 (35), 121 (40), 106 (20). - Die Verbrennungsanalyse ergab 1,99 D/Molekel.

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>D<sub>2</sub>O (164,25) Ber. C 80,44 H 7,36 D 14,29% Gef. C 80,23 H 7,54 D 14,24%

2.2. 3-Allylanisol (15). 3,0 g 3-Bromanisol (0,016 mol) wurden in 5 ml trockenem Äther gelöst und langsam zu 0,39 g (0,016 Gramm-Atome) Mg in 15 ml Äther getropft. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde 4 Std. unter Rückfluss gekocht. Dann wurden langsam 1,94 g (0,016 mol) frisch destilliertes Allylbromid

in 5 ml Äther zugegeben. Nach 1 Std. Kochen unter Rückfluss wurde zum gekühlten Gemisch Eiswasser und 10proz.  $H_2SO_4$  gegeben. Das Produkt wurde in Äther (3mal 100 ml) aufgenommen. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde bei 45°/0,02 Torr destilliert: 1,44 g (61%) (**15**), das durch präp. GC. gereinigt wurde. - UV. (Cyclohexan): 278,5 (2060), 271,5 (2020), 226 (6490); min. 276 (13740), 240 (172); Schulter 266 (1415). - IR. (Film): 1645 ( $CH=CH_2$ ), 1262 (aromat. Äther), 998/916 ( $CH=CH_2$ ), 780 (3 benachbarte aromat. H). - NMR. ( $CDCl_3$ ): 7,28 (*t*,  $J(5,6)=J(5,4)=8$ , H-C(5)), 7,0-6,6 (*m*, H-C(2), -C(4), -C(6)), 6,45-5,7 (*m*, H-C(2')), 5,4-4,9 (*m*, 2H-C(3')), 3,88 (*s*,  $CH_3O$ ), 3,42 (*d* mit FS.,  $J(1',2')=7$ , 2H-C(1')). - MS.: 148 ( $M^+$ , 100), 133 (25), 105 (30), 91 (30).

$C_{10}H_{12}O$  (148,21) Ber. C 81,15 H 8,17% Gef. C 81,14 H 8,04%

2.3. 2-(1'-Methylcyclopropyl)anisol (**36**) (vgl. [89]). 10 mg Silberacetat wurden in 10 ml Eisessig erwärmt und 1,7 g granuliertes Zink und 100 mg pulverisiertes Zink dazugegeben. Das Gemisch wurde 30 Sek. gerührt, das Lösungsmittel abgossen und der Rückstand 3mal mit 10 ml Eisessig und dann 5mal mit Äther gewaschen. Zu diesem Zink/Silber-Katalysator in 15 ml trockenem Äther wurden 3,4 g (0,013 mol) Methylenjodid getropft. Nach 1 Std. Kochen unter Rückfluss wurden langsam 1,48 g (0,01 mol) 2-Isopropenylanisol zugegeben. Das Gemisch wurde 15 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach dieser Zeit lag ein (1:1)-Gemisch von Edukt und Produkt **36** vor, welches sich nicht mehr veränderte. Es wurde nochmals mit 1,8 g Zink/Silber-Katalysator und 3,4 g Methylenjodid behandelt und das Gemisch 15 Std. unter Rückfluss gekocht. Dann wurde auf 0° gekühlt und mit 2,52 g (0,032 mol) Pyridin versetzt. Der ausgefallene Festkörper wurde abgenutscht und 3mal mit je 50 ml Äther gewaschen, das Filtrat eingeeigt und der Rückstand i.HV. bei 48°/0,1 Torr destilliert: 753 mg (47%) **36**, welches nach Kapillar-GC.-Analyse 98% rein war. - IR.: 1238 (aromat. Äther), 1033/1018, 855 (Cyclopropan), 753 (4 benachbarte aromat. H). - NMR. ( $CDCl_3$ ): 7,35-6,70 (*m*, 4 aromat. H), 3,88 (*s*,  $CH_3O$ ), 1,30 (*s*,  $H_3C-C(1')$ ), 0,65 (*m*, 2H-C(2'), 2H-C(3')). - MS.: 162 ( $M^+$ , 32), 147 (64), 131 (69), 115 (32), 105 (41), 91 (100), 77 (48), 63 (36).

$C_{11}H_{14}O$  (162,23) Ber. C 81,55 H 8,71% Gef. C 81,46 H 8,73%

2.4. (2-Allylphenyl) (3,4,5,6-tetrahydro-2H-pyran-2-yl)äther. Zu einer Lösung von 5,3 g (39 mmol) 2-Allylphenol in 50 ml Äther wurden unter Eiskühlung 10 g (104 mmol) 3,4-Dihydro-2H-pyran getropft, welches 0,2 ml konz. Salzsäure enthielt. Nach 1,5 Std. Stehenlassen bei RT. wurde in 100 ml Äther aufgenommen und 3mal mit 20 ml 10proz. Natriumhydroxid gewaschen. Der Äther wurde abgezogen und der Rückstand an einer Aloxsäule aufgetrennt: 2,35 g (30%) (2-Allylphenyl)(3,4,5,6-tetrahydro-2H-pyran-2-yl)äther in einer Reinheit von 99%. - UV. (Cyclohexan): 276 (1360), 269 (1660), 217 (7240); min. 274 (1335), 238 (420). - IR. (Film): 1640 ( $CH=CH_2$ ), 1605 (Aromat), 1238 (Ar-O-C), 970/920 ( $CH=CH_2$ ), 750 (4 benachbarte aromat. H). - NMR. ( $CDCl_3$ ): 7,25-6,70 (*m*, 4 aromat. H), 6,4-5,25 (*m*, H-C(2')), 5,42 (*m*, H-C(2'')), 5,3-4,8 (*m*, 2H-C(3')), 4,2-3,4 (*m*, 2H-C(6'')), teilweise verdeckt), 3,5-3,3 (*m*, 2H-C(1')), 2,2-1,3 (*m*, 6H, 2H-C(3''), -C(4''), -C(5'')). - MS.: 218 ( $M^+$ , 15), 134 (80), 85 (100).

3. Bestrahlungsexperimente. - Allgemeine Bestrahlungsbedingungen. Für die photochemischen Versuche wurden Lösungsmittel der Firma Fluka (Qualität: «puriss.» oder «für UV.-Spektroskopie») und der Firma Merck (Qualität: Uvasol) verwendet. Die Lösungen (Temp. 10-15°) wurden vor und während der Bestrahlung mit trockenem Argon gespült. Als Strahlungsquelle diente eine Quecksilber-Hochdrucklampe des Typs TQ 150. Die Bestrahlungsgefäße waren zylinderförmige oder halbkreisförmige Quarzgefäße von 35 bzw. 65-120 ml Inhalt. Parallel zu jedem Bestrahlungsversuch wurde ein gleicher Ansatz bei RT. im Dunkeln stehengelassen. In allen diesen Fällen wurden die Edukte unverändert zurückgewonnen.

3.1. Bestrahlung der 2-Allylaniline. - 3.1.1. 2-Allylanilin (**1**). - 3.1.1.1. In Methanol. 300 mg (2,3 mmol) **1** wurden in 95 ml Methanol 2 Std. bestrahlt. Das Lösungsmittel wurde abgedampft und der Rückstand mit präp. DC. aufgetrennt: 56 mg (17%) 2-Methylindolin (**20**), welches noch 12% Edukt **1** enthielt, und 194 mg (52%) 2-(2'-Methoxypropyl)anilin (**21**) (Reinheit laut Kapillar-GC. 98%). Indolin **20**: IR. (Film): 3375 (NH), 1612 (Aromat), 748 (4 benachbarte aromat. H). - NMR. ( $CDCl_3$ ): 7,3-6,3 (*m*, H-C(4), -C(5), -C(6), -C(7)), 4,3-6,6 (*m*, H-C(2)), 3,5 (br. *s*, HN), 3,1 (*d* × *d*,  $J(gem)=15$ ,  $J(3,2)=8$ , H-C(3)), 2,5 (*d* × *d*,  $J(gem)=15$ ,  $J(3,2)=8$ , H-C(3)), 1,22 (*d*,  $J(CH_3, 2)=7$ ,  $H_3C-C(2)$ ). - MS.: 133 ( $M^+$ , 28), 118 (100), 91 (38), 63 (89), 51 (98).

$C_9H_{11}N$  (133,26) Ber. C 81,15 H 8,32 N 10,51% Gef. C 80,87 H 8,07 N 10,62%

Methylierung von **20** ergab **22** (DC., Kapillar-GC.- und IR.-Evidenz).

Methoxyverbindung **21**: IR. (Film): 3360 (NH<sub>2</sub>), 1610 (Aromat), 750 (4 benachbarte arom. H). - NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 7,3-6,4 (*m*, H-C(3), -C(4), -C(5), -C(6)), 3,9 (br. *s*, H<sub>2</sub>N), 3,58 (*se*, teilweise verdeckt,  $J(2',1') \approx J(2',3')$ , H-C(2')), 3,30 (*s*, CH<sub>3</sub>O), 2,82/2,50 (*AB*-Teile eines *ABX*-Systems,  $J(\text{gem}) = 17$ ,  $J(1',2') = 7$  und 5, 2H-C(1')), 1,10 (*d*,  $J(\text{CH}_3, 2') = 7$ , 3H-C(3')). - MS.: 165 (*M*<sup>+</sup>, 2), 164 (3), 118 (59), 106 (74), 91 (41), 77 (82), 59 (88), 39 (100).

C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>NO (165,25) Ber. C 72,68 H 9,15 N 8,47% Gef. C 72,44 H 9,18 N 8,42%

3.1.1.2. In Benzol. Bestrahlung von 146 mg (1,1 mmol) **1** in 90 ml Benzol während 160 Min. lieferte nach Destillation 72 mg (50%) eines Gemisches aus 80% **20**, 10% Edukt und 10% eines nicht identifizierten Nebenproduktes. Der nicht destillierbare Anteil betrug 122 mg.

3.1.2. 2-Allyl-N-methylanilin (**2**). 3.1.2.1. In Cyclohexan. 1,0 g **2** wurde in 500 ml Cyclohexan (1,36 · 10<sup>-2</sup>M) 4 Std. bestrahlt. Laut Kapillar-GC. bestand das Gemisch aus 96% 1,2-Dimethylindolin (**22**), 2,5% Edukt **2**, 0,7% 1-Methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin (**23**)<sup>29</sup> und zwei nicht identifizierten Nebenprodukten von insgesamt 1,0%. Destillation bei 46°/0,04 Torr ergab 844 mg (84%) des Gemisches. Edukt **2** sowie eines der beiden Nebenprodukte liessen sich nach Acetylierung mit Essigsäureanhydrid abtrennen. Die weitere Reinigung erfolgte durch präp. DC.: 782,5 mg (78,2%) **22** (Reinheit 98,6%). - UV. (Cyclohexan): 299 (2660), 253 (10560), 212 (8380); min. 277 (1386), 224 (3420). - IR. (Film): 1611 (Aromat), 750 (4 benachbarte arom. H). - NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 7,2-6,9 (*m*, H-C(4), -C(6)), 6,61 (*t* mit FS., H-C(5)), 6,41 (*d* mit FS., H-C(7)), 3,6-3,1 (*m*, H-C(2)), 2,90 (*d* × *d*,  $J(\text{gem}) = 15$ ,  $J(3,2) = 8$ , 1H-C(3)), 2,64 (*s*, CH<sub>3</sub>N), 2,52 (*d* × *d*, teilweise verdeckt,  $J(\text{gem}) = 15$ ,  $J(3,2) = 10$ , 1H-C(3)), 1,27 (*d*,  $J(\text{CH}_3, 2) = 5,5$ , H<sub>3</sub>C-C(2)). - MS.: 147 (*M*<sup>+</sup>, 34), 145 (25), 144 (24), 132 (100), 117 (26).

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N (147,22) Ber. C 81,63 H 8,84 N 9,51% Gef. C 81,39 H 8,76 N 9,21%

3.1.2.2. In Methanol. 250 mg **2** wurden 1,5 Std. in 170 ml Methanol (1,0 · 10<sup>-2</sup>M) bestrahlt. Neben **22** entstand ein weiteres Produkt. Das Gemisch wurde durch präp. GC. aufgetrennt und ergab 102 mg (41%) **22**, welches noch 5% **2** enthielt, und 86,1 mg (28%) 2-(2'-Methoxypropyl)-N-methylanilin (**24**), welches bei 72-75°/0,05 Torr destilliert wurde. - IR. (Film): 3390 (NH), 1612/1595 (Aromat), 752 (4 benachbarte arom. H). - NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 7,3-6,5 (*m*, 4 arom. H), 4,43 (br. *s*, HN), 3,52 (*se*, teilweise verdeckt,  $J(2',1') = J(2',3') = 7$ , H-C(2')), 3,24 (CH<sub>3</sub>O), 2,80 (*s*, CH<sub>3</sub>N), 2,63 (*AB* × *d*, teilweise verdeckt,  $J(\text{gem}) = 12$ ,  $J(1',2') = 6$ , 2H-(1')), 1,15 (*d*,  $J(\text{CH}_3, 2) = 7$ , 3H-C(3')). - MS.: 179 (*M*<sup>+</sup>, 41), 164 (5), 146 (4), 132 (5), 120 (100), 106 (6), 91 (14).

C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>NO (179,25) Ber. C 73,80 H 9,57 N 7,82% Gef. C 73,99 H 9,49 N 7,74%

3.1.2.3. In O-Deuteriomethanol. 250 mg (1,7 mmol) *N*-**d**-**2** wurden in 15 ml CH<sub>3</sub>OD 1,5 Std. bestrahlt. Der Rückstand wurde mittels präp. DC. aufgetrennt in 110 mg (41%) 1-Methyl-2-deuterio-methyl-indolin (1'-*d*-**22**) und 85 mg (28%) 2-(3'-Deuterio-2'-methoxypropyl)anilin (3'-*d*-**24**) mit einer Reinheit von 92% (8% **2**) bzw. > 99%. Indolin 1'-*d*-**22**: NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 7,3-7,0 (*m*, 1,35 H, H-C(4), -C(6)), 6,8-6,6 (*m*, 1,03 H, H-C(5)), 6,48 (*d*, 0,72 H, H-C(7)), 3,7-2,4 (*m*, H-C(2), 2H-C(3) und CH<sub>3</sub>N), 1,35 (*m*, 1,74 H, H<sub>2</sub>DC-C(2)). Als Integrationsstandard diente der Bereich 3,7-2,4 (= 6H). - MS.: 150 (8), 149 (30), 148 (29), 147 (17), 133 (100), 132 (83), 118 (29), 117 (23), 93 (3), 92 (10), 91 (12), 90 (8), 89 (5). - Die Verbrennungsanalyse ergab 1,73 D/Molekel.

Methoxyverbindung 3'-*d*-**24**: NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 7,4-6,4 (*m*, 4,18 H, 4 arom. H), 4,6 (br. *s*, HN), 3,9-2,4 (*m*, CH<sub>3</sub>N, CH<sub>3</sub>O, 2H-C(1') und H-C(2')), 1,18 (*m*, 2,19 H, 2H-C(3')). Als Integrationsstandard diente der Bereich von 3,9-2,4 (= 9H). - MS.: 180 (*M*<sup>+</sup>, 31), 165 (6), 146 (5), 132 (15), 120 (100), 91 (20), 60 (41). - Die Verbrennungsanalyse ergab 0,97 D/Molekel.

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>DNO Ber. C 73,29 H 8,85 N 7,78% Gef. C 73,01 H 9,08 N 7,67%

3.1.2.4. Bestrahlung von 2-Allyl-N-deuterio-N-methylanilin (*N*-*d*-**2**): 250 mg *N*-*d*-**2** (hergestellt durch H/D-Austausch in **2** mit CH<sub>3</sub>OD) wurden in 35 ml Benzol (5,0 · 10<sup>-2</sup>M) 3 Std. bestrahlt. Es wurden 198 mg (79%) eines Gemisches aus 89% 1'-*d*-**22** und 10% **2** isoliert. Edukt **2** wurde im Gemisch in das *N*-Acetat übergeführt und als solches durch präp. DC. abgetrennt. Man erhielt 152 mg (61%)

<sup>29</sup>) Identifiziert durch GC.-Vergleich mit unabhängig durch Methylierung von 1,2,3,4-Tetrahydrochinolin gewonnenem Material. - UV. (Cyclohexan): 303 (2580), 258 (10000), 216 (9220); min. 284 (1575), 227 (3490).

1'-d<sub>1</sub>-**22** in einer Reinheit von 99%. - NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 7,2-6,9 (*m*, H-C(4), -C(6)), 6,8-6,3 (*m*, H-C(5), -C(7)), 3,7-2,4 (*m*, H-C(2), 2H-C(3) und CH<sub>3</sub>N), 1,26 (*m*, H<sub>2</sub>DC-C(2)). - MS.: 148 (*M*<sup>+</sup>, 31), 132 (100), 117 (30), 91 (11). - Die Verbrennungsanalyse ergab 1,13 D/Molekel.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>DN (148,23) Ber. C 81,03 H 8,16 N 9,45% Gef. C 81,03 H 7,92 N 9,35%

3.1.2.5. *Bestrahlung von 22 in O-Deuteriomethanol*. 52 mg **22** wurden in 10 ml CH<sub>3</sub>OD (3,54 · 10<sup>-2</sup>M) 1,5 Std. bestrahlt. 38 mg **22** wurden zurückgewonnen. - NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 7,2-6,9 (*m*, 1,35 H, H-C(4), -C(6)), 6,8-6,3 (*m*, 2,08 H, H-C(5), -C(7)), 3,6-3,1 (*m*, H-C(2), 2H-C(3) und CH<sub>3</sub>N), 1,26 (*d*, 3H, H<sub>3</sub>C-C(2)). Als Integrationsstandard diente der Bereich von 3,6-3,1 (= 6 H). - MS.: 149 (8), 148 (31), 147 (21), 134 (24), 133 (100), 132 (62), 119 (8), 118 (32), 117 (21), 93 (3,5), 92 (14), 91 (13,5). - Die Verbrennungsanalyse ergab 1,2 D/Molekel.

3.1.2.6. *Kontrollbestrahlung von Anilinen in O-Deuteriomethanol*. Je 50 mg von 2-Methylanilin, 2-Methyl-*N*-methylanilin, *N,N*-Dimethylanilin und *N,N*-Diäthylanilin wurden in je 5 ml *O*-Deuteriomethanol 2 Std. bestrahlt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurden die Produkte mit präp. DC. gereinigt und i.HV. destilliert. Die MS. liessen in allen Fällen nur einen geringen D-Einbau in den aromatischen Kern erkennen.

3.1.2.7. *Bestrahlung von 2 in CH<sub>3</sub>ONa/CH<sub>3</sub>OH*. 24 mg **2** wurden in 7 ml 0,1N methanolischer Natriummethanolatlösung 1,5 Std. bestrahlt. Laut GC.-Analyse bestand das Gemisch aus 39% Edukt **2**, 25% **22** und 36% **24**.

3.1.3. 2-(2'-Deuterioallyl)-*N*-methylanilin (2'-d<sub>1</sub>-**2**). 3.1.3.1. *In Benzol*. 200 mg 2'-d<sub>1</sub>-**2** wurden in 35 ml Benzol (3,86 · 10<sup>-2</sup>M) 3 Std. bestrahlt: 153 mg (76%) 2-Deuterio-1,2-dimethylindolin (2-d<sub>1</sub>-**22**). - NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 7,3-6,8 (*m*, 2H, H-C(4), -C(6)), 6,8-6,2 (*m*, 2H, H-C(5), -C(7)), im Bereich 3,7-3,3 (H-C(2)) konnten keine Signale integriert werden, 3,3-2,5 (*m*, teilweise verdeckt, 2H-C(3)), 2,70 (*s*, CH<sub>3</sub>N), 1,28 (*br. s*, H<sub>3</sub>C-C(2)). - MS.: 148 (*M*<sup>+</sup>, 23), 133 (100), 118 (36), 92 (30), 91 (10), 90 (6). - Die Verbrennungsanalyse ergab 1,05 D/Molekel.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>DN (148,23) Ber. C 81,03 H 8,16 N 9,45% Gef. C 81,24 H 8,16 N 9,21%

3.1.3.2. *In Methanol*. 200 mg 2'-d<sub>1</sub>-**2** wurden in 35 ml Methanol (3,86 · 10<sup>-2</sup>M) 1,5 Std. bestrahlt. Trennung der Produkte mittels präp. DC. und Destillation ergaben 81 mg (40%) 2-d<sub>1</sub>-**22** und 67 mg (28%) 2-(2'-Deuterio-2'-methoxypropyl)-*N*-methylanilin (2'-d<sub>1</sub>-**24**). 2'-d<sub>1</sub>-**24**: NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 7,3-6,4 (*m*, 4H, H-C(3), -C(4), -C(5), -C(6)), 4,6 (*br. s*, HN), 3,23 (*s*, CH<sub>3</sub>O), 2,76 (*s*, CH<sub>3</sub>N), im Bereich 3,9-3,3 (H-C(2')) konnte kein Signal integriert werden, 2,7-2,3 (*AB*-System, 2H-C(1')), 1,05 (*s*, leicht aufgespalten; 3H-C(3')). - MS.: 180 (*M*<sup>+</sup>, 21) 165 (5), 148 (11), 133 (42), 120 (100), 91 (25). - Die Verbrennungsanalyse ergab 1,02 D/Molekel.

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>DNO (180,27) Ber. C 73,23 H 8,85 N 7,78% Gef. C 73,36 H 9,11 N 7,48%

3.1.4. *Bestrahlung von 2-Allyl-N-äthylanilin (3)*. 3.1.4.1. *In Benzol*. 1,0 g **3** wurde in 475 ml Benzol (1,30 · 10<sup>-2</sup>M) 3,5 Std. bestrahlt. Das Benzol wurde abgezogen und der Rückstand bei 54°/0,03 Torr destilliert: 870 mg (87%) eines Gemisches aus 95% 1-Äthyl-2-methylindolin (**25**), 4% Edukt (**3**) und 0,5% 1-Äthyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin (**26**)<sup>30</sup>). Ausgangssubstanz **3** wurde nach Überführung in das *N*-Acetat durch präp. DC. entfernt. **25**: UV. (Cyclohexan): 304 (2500), 257 (10930), 213 (9567); min. 281 (1167), 226 (2933). - IR. (Film): 1610 (Aromat), 742 (4 benachbarte arom. H). - NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 7,2-6,9 (*m*, H-C(4), -C(6)), 6,58 (*t* mit FS., H-C(5)), 6,38 (*d* mit FS., H-C(7)), 3,9-3,5 (*m*, H-C(2)), 3,4-2,9 (*m*, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>N und H-C(3)), 2,75-2,4 (*d* × *d*, *J*(gem) = 16, *J*(3,2) = 10, H-C(3)), 1,30 (*d*, teilweise verdeckt, H<sub>3</sub>C-C(2)), 1,10 (*t*, teilweise verdeckt, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>N).

C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>N (161,25) Ber. C 81,94 H 9,38 N 8,69% Gef. C 81,69 H 9,48 N 8,47%

3.1.4.2. *In Methanol*. 250 mg **3** wurden 2 Std. in 85 ml Methanol (1,83 · 10<sup>-2</sup>M) bestrahlt: 101 mg (39%) **25** (Kapillar-GC.-Reinheit 96,5%; 3,5% Edukt) und 81 mg (27%) *N*-Äthyl-2-(2'-methoxypropyl)-anilin (**27**) (Kapillar-GC.-Reinheit 98,5%), das bei 52°/0,06 Torr destilliert wurde. **27**: UV. (Cyclohexan): 295 (2917), 247 (11670), 212 (11180); min. 269 (972), 223 (3752). - IR.: 3328 (NH), 1607/1590 (Aromat),

<sup>30</sup>) Identifiziert durch GC.-Vergleich mit unabhängig durch Äthylierung von 1,2,3,4-Tetrahydrochinolin gewonnenem Material.

745 (4 benachbarte arom. H). - NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 7,25-6,85 (*m*, 2 arom. H), 6,7-6,5 (*m*, 2 arom. H), 4,50 (br. *s*, HN), 3,7-3,35 (*m*, H-C(2')), 3,26 (*s*, CH<sub>3</sub>O), 3,10 (*q*, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>N), 2,68 (*AB* × *d*, *J*(*gem*) = 14, 2H-C(1')), 1,25 (*t*, teilweise überlagert, *J*(3',2') = 7, 3H-C(3')). - MS.: 193 (*M*<sup>+</sup>, 33), 178 (8), 162 (10), 147 (6), 134 (100), 59 (25).

C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>NO (193,29) Ber. C 74,67 H 9,91 N 7,25% Gef. C 75,09 H 10,14 N 7,15%

3.1.4.3. In *O*-Deuteriomethanol. 200 mg **3** wurden in 25 ml CH<sub>3</sub>OD (4,97 · 10<sup>-2</sup>M) 4,75 Std. bestrahlt. Das entstandene Gemisch aus 1-Äthyl-2-deuteriomethyl-indolin (1'-d<sub>1</sub>-**25**) und *N*-Äthyl-2-(3'-deuterio-2'-methoxypropyl)anilin (3'-d<sub>1</sub>-**27**) wurde mit präp. DC. in 80 mg (40%) 1'-d<sub>1</sub>-**25** (Reinheit 90%, 10% Edukt **3**) und 84 mg (36%) 3'-d<sub>1</sub>-**27** getrennt. Das Ausgangsmaterial **3** wurde als Acetat abgetrennt. Indolin 1'-d<sub>1</sub>-**25**: NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 7,2-6,9 (*m*, 1,03 H, H-C(4), -C(6)), 7,65-6,3 (*m*, 1,75 H, H-C(5), -C(7)), 3,95-3,50 (*m*, H-C(2)), 3,4-2,85 (*m*, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>N und 1H-C(3)), 2,70-2,35 (*d* × *d*, *J*(*gem*) = 16, *J*(3,2) = 10, H-C(3)), 1,35-0,95 (*m*, H<sub>2</sub>DC-C(2) und CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>N). Als Integrationsstandard diente der Bereich von 3,4-2,85 (= 3 H). - MS.: 164 (*M*<sup>+</sup>, 2,5), 163 (9), 162 (10), 148 (43), 147 (100), 146 (100), 119 (64), 118 (93), 117 (57), 93 (16), 92 (48), 91 (65), 79 (18), 78 (37), 77 (37). - Die Verbindung enthielt laut Verbrennungsanalyse 1,30 D/Molekel.

Methoxyverbindung 3'-d<sub>1</sub>-**27**: NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 7,3-6,8 (*m*, 2 arom. H), 6,8-6,45 (*m*, 2 arom. H), 4,55 (br. *s*, HN), 3,57 (*qi* mit FS., teilweise verdeckt, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>N), 2,68 (*m*, 2H-C(1')), 1,17 (*t*, teilweise überlagert, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>N), 1,5-0,8 (*m*, teilweise verdeckt, 2H-C(3')). - MS.: 194 (*M*<sup>+</sup>, 22), 179 (11), 162 (10), 134 (100), 60 (30). - Die Verbrennungsanalyse ergab 0,97 D/Molekel.

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>DNO (194,30) Ber. C 74,18 H 9,34 N 7,21% Gef. C 74,18 H 9,23 N 6,95%

3.1.4.4. In Äthanol. 250 mg **3** wurden in 95 ml Äthanol (1,63 · 10<sup>-2</sup>M) 1 Std. und 50 Min. bestrahlt. Die Lösung färbte sich stark gelb. Das Gemisch wurde mit präp. DC. aufgetrennt. Nach Destillation bei 74°/0,2 Torr wurden 78 mg (24%) 2-(2'-Äthoxypropyl)-*N*-äthylanilin (**28**) und 113 mg (45%) eines Gemisches aus 56% **25**, 26% Edukt **3** und 4 Nebenprodukten von insgesamt 18% isoliert. Das Gemisch wurde nicht weiter untersucht. Äthoxyverbindung **28**: IR. (Film): 3325 (NH), 743 (4 benachbarte arom. H). - NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 7,3-6,4 (*m*, H-C(3), -C(4), -C(5), -C(6)), 4,74 (br. *s*, HN), 3,9-2,8 (*m*, H-C(2'), CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>N, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O), 2,74 und 2,64 (*AB*-Teile eines *ABX*-Systems, 2H-C(1')), 1,4-1,0 (2*t* und 1*d*, überlagert, 3H-C(3'), CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>N, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O). - MS.: 207 (*M*<sup>+</sup>, 21), 178 (19), 134 (100), 118 (25), 91 (19).

C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>NO (207,32) Ber. C 75,32 H 10,21 N 6,66% Gef. C 75,61 H 10,27 N 6,54%

3.1.4.5. In 2-Propanol. 250 mg **3** wurden in 95 ml 2-Propanol bestrahlt. Nach 10 Min. färbte sich die Lösung stark gelb. Nach 1 Std. hatte sich laut GC. ein Gemisch aus mindestens 20 Komponenten gebildet, welches nicht weiter untersucht wurde.

3.1.4.6. Unter verschiedenen Bedingungen. Jeweils 22 mg (0,14 mmol) **3** wurden unter den in Tab. 5 angegebenen Bedingungen 90 Min. bestrahlt und dann die Zusammensetzung mittels GC. bestimmt.

3.1.5. Bestrahlung von 2-Allyl-*N,N*-dimethylanilin (**4**). - 3.1.5.1. In Methanol. 300 mg **4** wurden in 85 ml Methanol (2,19 · 10<sup>-2</sup>M) 5,5 Std. bestrahlt. Destillation des Produktes bei 38°/0,04 Torr ergab 230 mg (77%) eines Gemisches aus 94% 2-Cyclopropyl-*N,N*-dimethylanilin (**29**) und 6% Edukt **4**. Es war kein Methanol-Additionsprodukt nachweisbar. **29**: UV. (Cyclohexan): 250 (6560), 220 (11900); min. 234 (4600); Schulter 284 (1492). - IR. (Film): 1605 (Aromat), 1055/1045/1022 (Cyclopropan), 750 (4 benachbarte arom. H). - NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 7,2-6,5 (*m*, H-C(3), -C(4), -C(5), -C(6)), 2,72 (br. *s*, 2 H<sub>3</sub>C-N), 2,29 (*m*, H-C(1')), 1,1-0,5 (*m*, 2H-C(2'), 2H-C(3')). - MS.: 161 (*M*<sup>+</sup>, 94), 160 (60), 146 (97), 132 (61), 117 (100).

C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>N (161,25) Ber. C 81,94 H 9,38 N 8,69% Gef. C 82,00 H 9,14 N 8,39%

3.1.5.2. Quenchversuch mit Piperlylen. Zu einer Lösung von 35 mg (0,22 mmol) **4** und 20 mg Hexadecan (Standard) in Methanol wurden 52 mg (0,65 mmol) Piperlylen gegeben. Bestrahlung der Lösung während 5,5 Std. lieferte kein Produkt **29**. Ohne Zusatz von Piperlylen entstand im gleichen Zeitraum ein Gemisch aus 42% Edukt **4** und 58% Produkt **29**.

3.1.6. Bestrahlung von 2-(2'-Deuterioallyl)-*N,N*-dimethylanilin (2'-d<sub>1</sub>-**4**). 2'-d<sub>1</sub>-**4** wurde wie unter 3.1.5.1. beschrieben bestrahlt und 1'-d<sub>1</sub>-**29** in 74% Ausbeute isoliert. - NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 7,2-6,5 (*m*, 4H, H-C(3), -C(4), -C(5), -C(6)), 2,78 (*s*, 2H<sub>3</sub>C-N), bei 2,3 (H-C(1')) konnte kein Signal integriert

Tabelle 5. *Zusammensetzung der Reaktionsgemische aus 3 unter den angegebenen Bestrahlungsbedingungen*

Lösungsmittel	Zusatz	Edukt 3 (%)	25 (%)	27 (%)	N-Äthyl-2-methylindol (%)
Methanol	-	-	57	43	-
Methanol	0,1 mol HCl	67	9	24	-
Methanol	0,1 mol CH <sub>3</sub> ONa	46	9,1	8,9	35,6 <sup>a)</sup>
Methanol	55 mg Piperylen	7,6	4,5	16 <sup>b)</sup>	-
Benzol	55 mg Piperylen	12	79	-	-

a) Durch Bestrahlung von 25 in 0,1N CH<sub>3</sub>ONa in Methanol wurde gezeigt, dass N-Äthyl-2-methylindol ein Folgeprodukt von 25 ist.

b) Es entstand ein komplexes Reaktionsgemisch.

werden, 1,10-0,55 (*m*, 2H-C(2'), 2H-C(3')). - MS.: 162 (*M*<sup>+</sup>, 74), 161 (49), 147 (77), 132 (61), 131 (61), 118 (100). - Die Verbrennungsanalyse ergab 1,02 D/Molekel.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>DN (162,23) Ber. C 81,39 H 8,69 N 8,63% Gef. C 81,47 H 8,85 N 8,70%

3.1.7. *Bestrahlung von 2-Allyl-N-äthyl-N-methylanilin (5)*. 3.1.7.1. *In Benzol*. 1,0 g 5 wurde in 475 ml Benzol (1,2 · 10<sup>-2</sup>M) 25 Std. bestrahlt. Die Lösung färbte sich stark gelb. Es wurden 653 mg (65,3%) eines Gemisches isoliert, welches laut Kapillar-GC. aus 78% N-Äthyl-2-cyclopropyl-N-methylanilin (30), 21% Edukt 5 sowie 1% Nebenprodukt bestand. Das Gemisch wurde nochmals in 475 ml Benzol gelöst und weitere 4 Std. bestrahlt. Destillation bei 49°/0,04 Torr ergab 443 mg (44,3%) eines Gemisches aus 97% 30, 2,2% Edukt 5 und 0,7% eines Nebenproduktes. 30: UV. (Cyclohexan): 251 (5600), 218 (13035); min. 236 (3849); Schulter 282 (1400). - IR. (Film): 1600 (Aromat), 1060/1035/1019 (Cyclopropan), 742 (4 benachbarte arom. H). - NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 7,2-6,4 (*m*, H-C(3), -C(4), -C(5), -C(6)), 3,00 (*q*, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>N), 2,74 (*s*, CH<sub>3</sub>N), 2,5-2,0 (*m*, H-C(1')), 1,08 (*t*, teilweise überlagert, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>N), 1,1-0,5 (*m*, 2H-C(2'), 2H-C(3')). - MS.: 175 (*M*<sup>+</sup>, 100), 160 (83), 146 (96), 130 (63), 117 (92).

C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>N (175,28) Ber. C 82,30 H 9,59 N 7,99% Gef. C 82,54 H 9,79 N 7,89%

3.1.7.2. *In Methanol*. 300 mg 5 wurden in 80 ml Methanol (2,14 · 10<sup>-2</sup>M) während 7,5 Std. bestrahlt: 180 mg (60%) 30 in einer Reinheit von 98%.

3.1.7.3. *In 0,1N methanolischer Salzsäure*. 62 mg 5 wurden in 7 ml 0,1N methanolischer Salzsäure 3 Std. bestrahlt. Laut GC.-Analyse hatte sich in dieser Zeit kein 30 gebildet.

3.1.8. *Bestrahlung von 2-Allyl-N,N-diäthylanilin (6)*. 730 mg 6 wurden in 475 ml Methanol (8,13 · 10<sup>-3</sup>M) 57 Std. bestrahlt. Destillation bei 47°/0,03 Torr ergab 489 mg (67%) eines Gemisches aus 82% N,N-Diäthyl-2-cyclopropylanilin (31), 4% Edukt 6 und 14% von 7 weiteren Nebenprodukten. Reinigung mit präp. DC. lieferte 380 mg (52%) eines Gemisches aus 91% 31 und 9% 6. - IR. (Film): 1600 (Aromat), 1065/1032/1019 (Cyclopropan), 745 (4 benachbarte arom. H). - NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 7,2-6,5 (*m*, H-C(3), -C(4), -C(5), -C(6)), 3,05 (*q*, 2CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>N), 2,6-2,3 (*m*, H-C(1')), 1,00 (*t*, teilweise verdeckt, 2CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>N), 1,1-0,4 (*m*, 2H-C(2'), 2H-C(3')). - MS.: 189 (*M*<sup>+</sup>, 62), 174 (100), 160 (90), 144 (72), 130 (99), 117 (89), 91 (74), 77 (53).

C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>N (189,30) Ber. C 82,48 H 10,11 N 7,40% Gef. C 82,50 H 9,98 N 7,27%



3.1.9. *Bestrahlung von 2-Allyl-N,N-dimethylnaphthylamin (7) bzw. N-Acetyl-2-allyl-N-methylnaphthalin (8)*. 60 mg **7** bzw. **8** wurden in 35 ml Methanol 14 Std. bestrahlt. Laut Kapillar-GC.-Analyse hatte sich in beiden Fällen kein Produkt gebildet. 52 mg (87%) **7** bzw. 37,2 mg **8** (62%) konnten unverändert zurückisoliert werden.

### 3.2. Bestrahlung der Allylaryl-methyläther.

3.2.1. *2-Allyl-4-methylanisol (11)*. 3.2.1.1. *In Benzol*. 757 mg (4,8 mmol) **11** wurden in 750 ml Benzol ( $6,23 \cdot 10^{-3}M$ ) 15 Std. bestrahlt, wobei sich ein Gemisch aus 2-Cyclopropylanisol (**32**) und **11** im Verhältnis von 1:2 bildete (Kapillar-GC.). Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Rückstand durch präp. DC. gereinigt. Destillation bei  $42^\circ/0,01$  Torr lieferte 544 mg (71%) des Gemisches aus **11** und **32**. Präp. GC. ergab 131 mg **32** (17%) in 99,5proz. Reinheit. - UV. (Cyclohexan): 286 (2520), 280,5 (2680), 228 (8670), 212 (8400); min. 284 (2480), 248 (248), 217 (7570); Schulter 291 (1848). - IR.: 1248/1229 (aromat. Äther), 1035/1020, 835 (Cyclopropan), 803 (2 benachbarte aromat. H). - NMR. ( $CDCl_3$ ): 6,90 ( $d \times d$ ,  $J(5,6) \approx 8$ ,  $J(5,3) \approx 2$ , H-C(5)), 6,75 ( $d$ , H-C(6)), 6,63 ( $d$ , H-C(3)), 3,80 ( $s$ ,  $CH_3O$ ), 2,26 ( $s$ ,  $H_3C-C(4)$ ), 2,4-2,1 ( $m$ , H-C(1')), 1,06-0,50 ( $m$ , 2H-C(2'), 2H-C(3')). - MS.: 162 ( $M^+$ , 100), 147 (39), 131 (26), 119 (26), 105 (24), 91 (28).

$C_{11}H_{14}O$  (162,23) Ber. C 81,55 H 8,71% Gef. C 81,71 H 8,92%

3.2.1.2. *Bestrahlungsversuche von 11 in Methanol, Acetonitril, Essigsäure, Cyclohexan, Äther, Aceton bzw. Tetrachlorkohlenstoff*. Mit Ausnahme von Tetrachlorkohlenstoff wurde in allen Lösungsmitteln die Photoumwandlung von **11** in **32** beobachtet, auch bei der Bestrahlung von **11** in Aceton hinter Pyrex (für detaillierte Angaben siehe die unter<sup>2)</sup> zitierte Dissertation).

3.2.1.3. *Quenchversuch mit Piperlylen*. Zu 45 mg (0,28 mmol) **11** in 7 ml Methanol wurden 67 mg (0,84 mmol) Piperlylen gegeben. Nach 5,5 Std. konnte im GC. kein Produkt **32** nachgewiesen werden. Ebenfalls kein **32** wurde bei der Bestrahlung von **11** in Methanol hinter Pyrexfilter gebildet. Im Quarzgefäß und ohne Zusatz von Piperlylen wurden unter denselben Bedingungen 27% **32** nachgewiesen.

3.2.2. *4-Methyl-2-(1'-methylallyl)anisol (12)*. 3.2.2.1. *In Benzol*. 1,0 g **12** wurde in 500 ml Benzol ( $1,14 \cdot 10^{-2}M$ ) 18 Std. bestrahlt. Laut Kapillar-GC. waren neben 1% unreaktiertem **12** zwei Hauptprodukte zu 23,6 und 57,7% (*cis*- und *trans*-**35**) sowie zwei nicht identifizierte Nebenprodukte zu 1 und 3,5% im Gemisch vorhanden. Destillation bei  $52^\circ/0,06$  Torr ergab 863 mg (86,3%) Gemisch. Der nicht destillierbare Rückstand betrug 138 mg. Das Gemisch wurde durch präp. GC. aufgetrennt. *cis*-4-Methyl-2-(2'-methylcyclopropyl)anisol (*cis*-**35**). - UV. (Cyclohexan): 286 (2662), 280 (2730), 225,5 (8640), 213 (8110); min. 284 (2330), 250 (652), 215,5 (8020); Schulter 276 (2610). - IR.: 1248/1223 (aromat. Äther), 1036/887 (Cyclopropan), 803 (2 benachbarte aromat. H). - NMR. ( $CDCl_3$ ): 7,09 ( $d \times d$ ,  $J(5,6) \approx 8$ ,  $J(5,3) \approx 2$ , H-C(5)), 6,97 ( $d$ , H-C(6)), 6,87 ( $d$ , H-C(3)), 3,93 ( $s$ ,  $CH_3O$ ), 2,39 ( $s$ ,  $H_3C-C(4)$ ), 2,19 ( $t \times d$ ,  $J(1',2') \approx J(1',3') \approx 8,5$  (*cis*),  $J(1',3') \approx 6$  (*trans*), H-C(1')), 0,87 ( $d$ ,  $J(CH_3, 2') \approx 6$ ,  $H_3C-C(2')$ ), 1,55-0,9 ( $m$ , H-C(2'), -C(3')), 0,67 ( $q$ -artig, H-C(3') *trans* zu  $CH_3$  und Aryl). - MS.: 176 ( $M^+$ , 58), 161 (78), 145 (43), 105 (100), 91 (67).

*trans*-4-Methyl-2-(2'-methylcyclopropyl)anisol (*trans*-**35**). - UV. (Cyclohexan): 285,5 (6500), 280,5 (6600), 229 (14400), min. 283,5 (6300), 257 (2730); Schulter 291 (5075). - IR.: 1248/1227 (aromat. Äther), 1039/888 (Cyclopropan), 803 (2 benachbarte aromat. H). - NMR. ( $CDCl_3$ ): 6,85 ( $d \times d$ ,  $J(5,6) \approx 8$ ,  $J(5,3) \approx 2$ , H-C(5)), 6,68 ( $d$ , H-C(6)), 6,56 ( $d$ , H-C(3)), 3,78 ( $s$ ,  $CH_3O$ ), 2,19 ( $s$ ,  $H_3C-C(4)$ ), 1,85 ( $t \times d$ ,  $J(1',2') \approx J(1',3') \approx 4,5$  (*trans*),  $J(1',3') \approx 8,5$  (*cis*), H-C(1')), 1,18 ( $d$ ,  $J(CH_3, 2') = 5$  H,  $H_3C-C(2')$ ), 1,2-0,5 ( $m$ , H-C(2'), -C(3')). - MS.: 176 ( $M^+$ , 100), 161 (92), 145 (29), 131 (15), 115 (17), 105 (48), 91 (23), 77 (17).

3.2.2.2. *Kurzzeitbestrahlung von 12*. *In Benzol*. 30 mg **12** wurden in 12 ml Benzol ( $2,3 \cdot 10^{-2}M$ ) bestrahlt. Die Reaktion wurde im Kapillar-GC. verfolgt (Auswahl aus einer grösseren Anzahl von Messpunkten):

Zeit (Min.)	20	40	120	270	600
<i>cis</i> - <b>35</b> (%)	0,110	0,303	1,41	4,77	15,06
<i>trans</i> - <b>35</b> (%)	0,528	0,13	3,00	7,19	18,31
<i>trans</i> - <b>35</b> / <i>cis</i> - <b>35</b>	4,88	3,60	2,13	1,51	1,22

In Methanol. 20 mg **12** wurden in 7 ml Methanol ( $1,6 \cdot 10^{-2}M$ ) bestrahlt. Die Reaktion wurde im Kapillar-GC. verfolgt (Auswahl aus einer grösseren Anzahl von Messpunkten):

Zeit (Min.)	25	45	120	600
cis- <b>35</b> (%)	0,100	0,420	3,55	15,90
trans- <b>35</b> (%)	0,59	1,82	8,81	25,3
trans- <b>35</b> /cis- <b>35</b>	5,90	4,33	2,48	1,52

3.2.2.3. *Bestrahlung eines cis/trans-35-Gemisches in Benzol.* 10,0 mg cis/trans-**35** und 5 mg Hexadecan als Standard wurden in 5,0 ml Benzol ( $1,14 \cdot 10^{-2}M$ ) 4,5 Std. bestrahlt. Die Reaktion wurde im Kapillar-GC. verfolgt (Auswahl aus einer grösseren Anzahl von Messpunkten):

Zeit (Min.)	0	5	10	20	30	120	270
trans- <b>35</b> /cis- <b>35</b>	2,27	2,30	2,39	2,55	2,54	3,57	4,25
Hexadecan (%)	15,98	18,73	19,92	19,64	20,44	21,62	21,90

3.2.2.4. *Bestrahlung von trans-35 in Benzol und Methanol.* 10,0 mg trans-**35** und 5,0 mg Hexadecan wurden in 5,0 ml Benzol bzw. Methanol ( $1,14 \cdot 10^{-2}M$ ) bestrahlt und die Reaktion im Kapillar-GC. verfolgt (Auswahl aus einer grösseren Anzahl von Messpunkten):

Zeit (Min.)	0	5	10	40	120	245	330	660
Benzol								
trans- <b>35</b> /cis- <b>35</b>	42,4	12,5	7,0	3,0	3,0	3,1	-	-
Hexadecan (%)	38,1	42,5	42,9	44,8	46,0	46,4	-	-
Methanol								
trans- <b>35</b> /cis- <b>35</b>	48,4	36,4	27,3	10,2	3,0	-	1,6	1,1
Hexadecan (%)	37,4	37,8	38,3	39,8	41,0	-	42,5	42,9

3.2.2.5. *Bestrahlung von cis-35 in Benzol.* 10,0 mg cis-**35** wurden zusammen mit 7,0 mg Hexadecan in 5,0 ml Benzol ( $1,14 \cdot 10^{-2}M$ ) bestrahlt und die Reaktion im Kapillar-GC. verfolgt (Auswahl aus einer grösseren Anzahl von Messpunkten):

Zeit (Min.)	0	2,5	10	20	60	120
trans- <b>35</b> /cis- <b>35</b>	-	0,14	1,14	2,49	3,59	4,08
Hexadecan (%)	66,2	67,1	66,9	67,6	67,2	68,7

3.2.3. *4-Methyl-2-(2'-Methylallyl)anisol (13).* 177,0 mg **13** wurden in 85 ml Benzol ( $1,17 \cdot 10^{-2}M$ ) 37 Std. bestrahlt. Im Kapillar-GC. liess sich kein Produkt nachweisen. Entfernung des Lösungsmittels und Destillation ergaben 150 mg reines **13** (85%; IR.- und Kapillar-GC.-Evidenz). Es verblieb ein nicht destillierbarer Rückstand von 29 mg (15%).

3.2.4. *2-(1'-Methylcyclopropyl)anisol (36)* (vgl. 2.3.). 101,0 mg **36** wurden in Methanol ( $4,52 \cdot 10^{-2}M$ ) 2 Std. bestrahlt. Im Kapillar-GC. wurde während der Bestrahlung (2 Min.-120 Min.) nur **36**, aber kein 2-(2'-Methylallyl)anisol nachgewiesen<sup>31)</sup>. Destillation bei 47°/0,1 Torr ergab 69 mg (68%) **36** (IR.-Evidenz).

<sup>31)</sup> Die Verbindung **36** war auch unter monochromatischer Bestrahlung bei 280 nm photostabil.

3.2.5. 4-Allyl-2,6-dimethylanisol (**16**), 491 mg **16** wurden in 450 ml Benzol ( $6,2 \cdot 10^{-2}M$ ) 187 Std. bestrahlt. Laut Kapillar-GC.-Analyse hatte sich neben **16** (35%) 4-Cyclopropyl-2,6-dimethylanisol (**34**) (61%) gebildet. Daneben liessen sich noch 5 nicht identifizierte Nebenprodukte von insgesamt 4% nachweisen. Destillation bei  $47^{\circ}/0,1$  Torr lieferte 394 mg (80%) des Gemisches von **16** und **34**, das durch präp. GC. aufgetrennt wurde: 98 mg (20%) **34**, das noch 5% **16** erhielt. - UV. (Cyclohexan): 282 (1360), 222 (8900); min. 265 (921); Schulter 293 (1165), 272 (1140), 245 (4560), 231 (8600). - IR. (Film): 1228 (aromat. Äther), 1022/853 (Cyclopropan), 865 (isoliertes aromat. H). - NMR. ( $CDCl_3$ ): 6,75 (s, H-C(3), -C(5)), 3,72 (s,  $CH_3O$ ), 2,27 (s, 6H,  $H_3C-C(2)$ , -C(6)), 2,05-1,50 (m, H-C(1')), 1,08-0,45 (m, 2H-C(2'), 2H-C(3')). - MS.: 176 ( $M^+$ , 87), 161 (100), 145 (24), 115 (13), 91 (17).

$C_{12}H_{16}O$  (176,26) Ber. C 81,89 H 9,16% Gef. C 81,70 H 8,95%

3.2.6. (E)-2-(2'-Butenyl)anisol ((E)-**10**), 299 mg **10**, welches 11% des (Z)-Isomeren enthielt, wurden in 85 ml Benzol ( $2,18 \cdot 10^{-2}M$ ) 70 Std. bestrahlt. Nach 20 Std. betrug das (E)/(Z)-Verhältnis 0,98, nach 39 Std. 0,87 und nach 70 Std. 0,87. Neben (E)/(Z)-**10** (86%) liessen sich im Kapillar-GC. weitere 8 Produkte (14%) nachweisen, von denen keines zu mehr als 4,5% vertreten war<sup>32</sup>). Destillation bei  $36^{\circ}/0,1$  Torr lieferte 185 mg (62%) farbloses Öl. Der nicht destillierbare Anteil betrug 101 mg (35%).

3.2.6.1. Quenchesversuch mit Piperylen. 46 mg ( $2,84 \cdot 10^{-4}$  mol) (E)-**10** und 70 mg ( $8,5 \cdot 10^{-4}$  mol) Piperylen wurden in 7 ml Methanol bestrahlt. Resultate in Tab. 6, zusammen mit denjenigen der Bestrahlung von 51 mg (E)-**10** in 7 ml Methanol.

Tabelle 6. Bestrahlung von (E)-**10** in Methanol mit und ohne Zusatz von Piperylen

Bestrahlungsdauer (Min.)	(E)/(Z)-Verhältnis von <b>10</b>	
	ohne Piperylen	mit Piperylen
9	9	9
60	1,77	3,17
120	1,19	2,45
180	1,03	2,43

3.2.7. 2-(3'-Butenyl)anisol (**19**), 50,0 mg **19** (vgl. [90]) wurden 28 Std. in 35 ml Benzol ( $0,88 \cdot 10^{-2}M$ ) bestrahlt. Destillation lieferte 42 mg (84%) eines Gemisches aus 92% **19** und 8 weiteren Produkten von insgesamt 8%.

3.2.8. 3-Allyl-2,4,6-trimethylanisol (**14**), 50,0 mg **14** wurden in 35 ml Benzol bestrahlt. Nach 38 Std. war kein Produkt nachzuweisen. 40 mg (80%) **14** wurden durch Destillation zurückgewonnen.

3.2.9. 3-Allylanisol (**15**), 800 mg **15** wurden in 470 ml Benzol ( $1,15 \cdot 10^{-2}M$ ) 135 Std. bestrahlt. Destillation bei  $52^{\circ}/0,01$  Torr lieferte 326 mg (41%) eines Gemisches aus 2-Cyclopropylanisol (**33**) und Edukt **15** im Verhältnis von 1:2,5. Daneben wurden im Kapillar-GC. noch zwei Nebenprodukte von insgesamt 5% nachgewiesen. Das Gemisch wurde am präp. GC. aufgetrennt: 42 mg (5,2%) **33**, welches noch 3% **15** und 4,5% eines der unbekanntenen Nebenprodukte enthielt. - UV. (Cyclohexan): 281 (125), 274 (1870), 222 (7600); min. 278 (143), 245 (370). - IR. (Film): 1258/1240 aromat. Äther), 1042/1020, 853 (Cyclopropan). - NMR. ( $CCl_4$ ): 7,4-7,7 (m, H-C(5)), 6,9-6,6 (m, H-C(2), -C(4), -C(6)), 3,82 (s,  $CH_3O$ ), 2,2-1,6 (m, H-C(1')), 1,25-0,6 (m, 2H-C(2'), 2H-C(3')). - MS.: 148 ( $M^+$ , 100), 133 (18), 117 (45), 105 (19), 91 (19).

$C_{10}H_{12}O$  (148,21) Ber. C 81,15 H 8,17% Gef. C 80,91 H 8,82%

<sup>32</sup>) Alle beschriebenen Cyclopropyl-arylverbindungen zeigten im GC. eine grössere Retentionszeit als ihre entsprechenden Allylvorläufer. Im Falle des Bestrahlungsgemisches von (E)-**10** wurde nur eine Verbindung (4,5%) mit grösserer Retentionszeit nachgewiesen. Bei dieser kann es sich kaum um 2-(2'-Methylcyclopropyl)anisol handeln, da sie in diesem Falle als *cis/trans*-Gemisch vorliegen sollte (vgl. Bestrahlung von 4-Methyl-2-(1'-methylallyl)anisol (**12**) unter 3.2.2).

3.2.10. *2-(2'-Chlorallyl)anisol* (**9**). 50,0 mg **9** wurden in 35 ml Benzol ( $7,85 \cdot 10^{-3}M$ ) 73 Std. bestrahlt. Im Kapillar-GC. wurde nur ein Produkt von ca. 3% (in bezug auf **9**) nachgewiesen. Destillation ergab 45 mg (90%) **9** zurück.

3.2.11. *(2-Allyl-1-naphthyl)methyläther* (**17**). Der Äther **17** wurde in Benzol, Methanol und Aceton (Pyrexfilter) bestrahlt. Es konnte kein Produkt nachgewiesen werden.

3.2.12. *(1-Allyl-2-naphthyl)methyläther* (**18**). Der Äther **18** wurde in Benzol, Methanol, Aceton (Pyrexfilter) und Eisessig bestrahlt. Es konnte kein Produkt nachgewiesen werden.

3.2.13. *2-(1',1'-Dideuterioallyl)-4-methylanisol* ( $1',1'-d_2$ -**11**). Die deuterierte Verbindung  $1',1'-d_2$ -**11** wurde wie unter 3.2.1.2 beschrieben bestrahlt. Nach Destillation wurde 2-(2',2'-Dideuteriocyclopropyl)-anisol ( $2',2'-d_2$ -**32**) in einer Ausbeute von 76% isoliert. Laut Kapillar-GC.-Analyse enthielt  $2',2'-d_2$ -**32** noch 7%  $1',1'-d_2$ -**11**. – IR. (Film): 1248/1228 (aromat. Äther), 1040 (Cyclopropan), 805 (2 benachbarte aromat. H). – NMR. ( $CDCl_3$ ): 6,90 ( $d \times d$ ,  $J(5,6) \approx 8$ ,  $J(5,3) \approx 2$ , H–C(5)), 6,75 ( $d$ , H–C(6)), 6,63 ( $d$ , H–C(3)), 3,80 ( $s$ ,  $CH_3O$ ), 2,26 ( $s$ ,  $H_3C-C(4)$ ), 2,3–2,0 ( $m$ , teilweise verdeckt, H–C(1')), 1,05–0,8 (br.  $d \times d$ ,  $J(1',3') \approx 8,5$  (*cis*),  $J(gem) \approx 4$ , H–C(3') *trans* zum Phenylkern), 0,8–0,55 (*t*-artig,  $J(1',3') = J(gem) \approx 4,5$ , H–C(3') *cis* zum Phenylkern). – MS.: 164 ( $M^+$ , 100), 149 (64), 133 (69), 121 (53), 105 (45). – Die Verbrennungsanalyse ergab 2,07 D/Molekel.

$C_{11}H_{12}D_2O$  Ber. C 80,44 H 7,37% Gef. C 80,36 H 7,47%

3.2.14. *(2-Allylphenyl)(3,4,5,6-tetrahydro-2H-pyran-2-yl)äther*. 300 mg dieses Äthers wurden in 95 ml Aceton (Pyrexfilter) 88 Std. bestrahlt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand bei  $95^{\circ}/0,01$  Torr destilliert. 157 mg (52%) eines Gemisches aus Edukt (24,5%) und einem Produkt (75,5%). Das Gemisch wurde zuerst 2 Std. in einem Gemisch aus Dioxan und 10proz. Salzsäure gerührt und anschliessend in Äther aufgenommen. GC.-Vergleich mit authentischem Material bewies die Anwesenheit von 2-Cyclopropylphenol [91].

3.2.15. *Bestimmung der Quantenausbeuten bei 4 und 11* (vgl. [92]). Die Bestrahlung erfolgte in Methanol bei 280 nm in Photometerküvetten mit eingebautem Glasrührer bei RT. Die Lösungen wurden vor den Messungen mit Argon gespült. Der Quantenfluss wurde mit Hilfe der Apparatur von *Heinzelmann & Hubacher* [93][94] bestimmt. Er betrug  $8,37 \cdot 10^{15}$  Qu/sec. Als Actinometer wurde 2-Methylindazol ( $\phi = 0,15$ ) verwendet. Die Produktzusammensetzung wurde mittels GC. bestimmt.

3.2.15.1. *2-Allyl-N,N-dimethylanilin* (**4**). 123,2 mg **4** wurden zusammen mit 10,8 mg Hexadecan in 100 ml Methanol gelöst ( $8,0 \cdot 10^{-3}M$ ). Je 3mal 2,0 ml wurden bei 280 nm während 5000 sec. bestrahlt. Die Quantenausbeute betrug  $0,030 \pm 0,005$ .

3.2.15.2. *2-Allyl-4-methylanisol* (**11**). 108,2 mg **5** und 8,5 mg Hexadecan wurden in 100 ml Methanol ( $6,7 \cdot 10^{-3}M$ ) wie unter 3.2.15.1 behandelt: Quantenausbeute  $0,049 \pm 0,005$ .

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] U. Gerber, H. Heimgartner, H. Schmid & W. Heinzelmann, *Helv.* 60, 74 (1977).
- [2] Gy. Fráter & H. Schmid, *Helv.* 50, 255 (1967).
- [3] E. Schmid, Gy. Fráter, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* 55, 1625 (1972).
- [4] W. M. Horspool & P. L. Pauson, *Chem. Commun.* 1967, 195.
- [5] U. Koch-Pomeranz, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* 58, 178 (1975).
- [6] S. Jolidon & H.-J. Hansen, *Helv.* 60, Nr. 978 (1977).
- [7] M. Schmid, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* 56, 105 (1973).
- [8] L. S. Hegedus, G. F. Allen & E. I. Waterman, *J. Amer. chem. Soc.* 98, 2674 (1976).
- [9] H.-R. Waespe, Dissertation, Universität Zürich, 1974.
- [10] J. Borgulya, R. Madeja, P. Fahrni, H.-J. Hansen, H. Schmid & R. Barner, *Helv.* 56, 14 (1973).
- [11] B. Franzus & E. I. Snyder, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 3423 (1965); K. D. McMichael, *ibid.* 89, 2943 (1967).
- [12] K. Schmid & H. Schmid, *Helv.* 35, 1879 (1952).
- [13] M. Oki, H. Hosoya & H. Iwamura, *Bull. chem. Soc. Japan* 34, 1391 (1961); M. Oki & K. Murai, *ibid.* 33, 784 (1960).
- [14] H. Suzuki, 'Electronic Absorption and Geometry of Organic Molecules', Academic Press, New York 1967.

- [15] *N. I. Kudryashova & N. V. Kromov-Borisov*, *Ž. Organ. Chimii* 2, 578 (1966).
- [16] *H. B. Klevens & J. R. Platt*, *J. Amer. chem. Soc.* 71, 1714 (1949).
- [17] *H. Booth, F. E. King & J. Parrich*, *J. chem. Soc.* 1958, 2302.
- [18] *A. Burawoy & J. T. Chamberlain*, *J. chem. Soc.* 1952, 2310.
- [19] *J. F. Ireland & P. A. H. Wyatt*, *Adv. phys. org. Chemistry* 12, 131 (1976).
- [20] *W. Bartok, R. B. Hartman & P. J. Lucchesi*, *Photochemistry & Photobiology* 4, 499 (1965).
- [21] *I. Avigal, J. Feitelson & M. Ottolenghi*, *J. chem. Physics* 50, 2614 (1969).
- [22] *Th. Förster*, *Z. Elektrochem.* 54, 531 (1950).
- [23] *D. J. Cram*, 'Fundamentals of Carbanion Chemistry', Academic Press, New York 1965, S. 4 und 41.
- [24] *D. D. Rosebrook & W. W. Brandt*, *J. phys. Chemistry* 70, 3857 (1966).
- [25] *S. Houry, S. Geresh & A. Shani*, *Israel J. Chemistry* 11, 805 (1973).
- [26] *K. Krowicki, N. Paillous, M. Rivière & A. Lattes*, *J. heterocycl. Chemistry* 13, 555 (1976); vgl. auch *A. Lattes*, 'Lectures in Heterocyclic Chemistry', HeteroCorporation, Orem (Utah) 1976, Vol. III, S. S-93.
- [27] *H. D. Becker* in *S. Patai's 'The Chemistry of the Hydroxyl Group'*, Interscience Publ., New York 1971, Part. II, S. 835.
- [28] *D. Rehm & A. Weller*, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 73, 834 (1969); *B. Stevens*, *Adv. Photochemistry* 8, 161 (1971).
- [29] *B. S. Solomon, C. Steel & A. Weller*, *Chem. Commun.* 1969, 927.
- [30] *H. Knibbe, D. Rehm & A. Weller*, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 73, 839 (1969).
- [31] *S. L. Murov*, 'Handbook of Photochemistry', Marcel Dekker, New York 1973.
- [32] *J. Petruska*, *J. chem. Physics* 34, 1120 (1961).
- [33] *A. Zweig, W. G. Hodgson & W. H. Jura*, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 4124 und 4130 (1964).
- [34] Selected Ultraviolet Spectral Data, American Petroleum Inst., Project 44, Serial No. 96.
- [35] *P. Zumann & Ch. L. Perrin*, 'Organic Polarography', Interscience Publ., New York 1963.
- [36] *L. Meites*, 'Polarographic Techniques', Interscience Publ., New York 1955.
- [37] *R. S. Davidson & P. R. Steiner*, *Chem. Commun.* 1971, 1115.
- [38] *R. O. Loufty & R. O. Loufty*, *Canad. J. Chemistry* 50, 4052 (1972).
- [39] *B. K. Bandlish, A. W. Garner, M. L. Hodges & J. W. Timberlake*, *J. Amer. chem. Soc.* 97, 5856 (1975).
- [40] *S. Jolidon & H.-J. Hansen*, unveröffentlichte Resultate.
- [41] *S. Farid*, *Chem. Commun.* 1970, 303; vgl. *C. M. Orlando, jr., H. Mark, A. K. Bose & M. S. Manhas*, *Tetrahedron Letters* 1966, 3003.
- [42] *H.-J. Hansen & H. Schmid*, *Chimia* 24, 89 (1970); *H.-J. Hansen* in *B. S. Thyagarajan's 'Mechanisms of Molecular Migrations'*, Interscience, New York 1970, Vol. 3, S. 177.
- [43] *P. J. Kropp*, *J. Amer. chem. Soc.* 91, 5783 (1969).
- [44] *J. A. Marshall & R. D. Caroll*, *J. Amer. chem. Soc.* 88, 4092 (1966).
- [45] *T. Okada, K. Shibata, M. Kawanisi & H. Nozaki*, *Tetrahedron Letters* 1970, 859.
- [46] *P. J. Kropp, E. J. Reardon, jr., Z. L. F. Gaibel, K. F. Williard & J. H. Hattaway, jr.*, *J. Amer. chem. Soc.* 95, 7058 (1973).
- [47] *R. Noyori & M. Kato*, *Bull. chem. Soc. Japan* 47, 1460 (1974).
- [48] *P. J. Kropp & H. J. Krauss*, *J. Amer. chem. Soc.* 91, 7466 (1969).
- [49] *H. A. Bruson & T. W. Riener*, U.S. Patent 2,440,220 (1948); *Chem. Abstr.* 42, 5471 (1948).
- [50] *S. S. Hixson*, *Tetrahedron Letters* 1973, 277.
- [51] *S. S. Hixson & D. W. Garrett*, *J. Amer. chem. Soc.* 96, 4872 (1974).
- [52] *S. S. Hixson*, *J. Amer. chem. Soc.* 94, 2505 (1972).
- [53] *S. S. Hixson*, *J. Amer. chem. Soc.* 96, 4866 (1974).
- [54] *N. Miyamoto & H. Nozaki*, *Tetrahedron* 29, 3819 (1973).
- [55] *D. W. Rao, V. Lamberti & H. M. Gardner*, *Tetrahedron Letters* 1968, 1613.
- [56] *S. F. Nelsen & P. J. Hintz*, *J. Amer. chem. Soc.* 91, 6190 (1969).
- [57] *E. W. Yankee, F. D. Badea, N. E. Howe & D. J. Cram*, *J. Amer. chem. Soc.* 95, 4210 (1976), vgl. *A. B. Chmurny & D. J. Cram*, *ibid.* 95, 4247 (1973).
- [58] *A. Habich, R. Barner, W. v. Philipsborn & H. Schmid*, *Helv.* 48, 1297 (1965).
- [59] *C. H. Eugster*, *Chimia* 27, 657 (1973); *P. Rüedi*, Dissertation, Universität Zürich 1972.
- [60] *I. S. Belostotskaya, A. A. Volod'kin & V. V. Ershov*, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Chim.* 1968, 1087; *Chem. Abstr.* 69, 96040 (1968); *L. H. Schwartz, R. V. Flor & U. P. Gullo*, *J. org. Chemistry* 39, 219 (1974).

- [61] *N. F. Hall & M. R. Sprinkle*, *J. Amer. chem. Soc.* **54**, 3469 (1932).
- [62] *T. S. Godfrey, G. Porter & P. Suppan*, *Discuss. Faraday Soc.* **39**, 194 (1965).
- [63] *A. C. Hopkinson & P. A. H. Wyatt*, *J. chem. Soc. (B)* **1967**, 1333.
- [64] *T. Clark & D. A. M. Watkins*, *J. chem. Soc. Perkin I*, **1974**, 2124.
- [65] *S. S. Hixson & J. C. Tausta*, *Tetrahedron Letters* **1974**, 2007.
- [66] *S. S. Hixson, P. S. Mariano & H. E. Zimmermann*, *Chem. Rev.* **73**, 531 (1973).
- [67] *M. Comtet*, *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 7761 (1969); **92**, 5308 (1970).
- [68] *J. B. Birks*, 'Photophysics of Aromatic Molecules', Wiley Interscience, New York 1970.
- [69] *UV. Atlas of Organic Compounds*, Plenum Press, New York, Code F1/1.
- [70] *D. S. McClure*, *J. chem. Physics* **17**, 905 (1949).
- [71] *V. L. Ermolaev*, *Opt. Spectry (USSR)*, *Engl. Tr.* **11**, 266 (1961).
- [72] *E. Clar*, 'Polycyclic Hydrocarbons', Academic Press, New York 1964.
- [73] *W. Siebrand*, *J. chem. Physics* **47**, 2411 (1967).
- [74] *M. W. Schmidt & E. K. C. Lee*, *J. Amer. chem. Soc.* **92**, 3579 (1970).
- [75] *G. P. Semeluk & R. D. S. Stevens*, *Canad. J. Chemistry* **49**, 2452 (1971).
- [76] *R. E. Kellog & W. T. Simpson*, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 4230 (1965).
- [77] *V. Henry & L. W. Pickett*, *J. chem. Physics* **7**, 439 (1939).
- [78] *S. S. Hixson*, *J. Amer. chem. Soc.* **98**, 1271 (1976).
- [79] *D. Kumari & S. K. Mukerjee*, *Tetrahedron Letters* **1967**, 4169.
- [80] *J. Reisch & K. Szendrei*, *Arch. Pharmaz.* **308**, 983 (1975).
- [81] *M. J. Bullivant & G. Pattenden*, *J. chem. Soc. Perkin I*, **1976**, 249.
- [82] *G. Marsh, D. R. Kearns & K. Schaffner*, *J. Amer. chem. Soc.* **93**, 3129 (1971).
- [83] *R. C. Cookson, A. B. B. Ferreira & K. Salisbury*, *Chem. Commun.* **1974**, 665; *A. B. B. Ferreira & K. Salisbury*, *Euchem Research Conference, on 'Useful Preparative Aspects of Photochemistry'*, Sept. 1975, Ghent, Belgien.
- [84] *H. Kristinsson & G. S. Hammond*, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 5968 (1967).
- [85] *K. Grob*, *Helv.* **48**, 1362 (1965); *ibid.* **51**, 718 (1968).
- [86] *S. Marcinkiewicz, J. Green & P. Mamalis*, *Tetrahedron* **14**, 203 (1961).
- [87] *Gy. Fráter, A. Habich, H.-J. Hansen & H. Schmid*, *Helv.* **52**, 335 (1969).
- [88] *D. S. Tarbell*, *Org. React.* **2**, 1 (1944).
- [89] *J. M. Denis, C. Girard & J. M. Conia*, *Synthesis* **1972**, 549.
- [90] *M. Oki & H. Iwamura*, *Bull. chem. Soc. Japan* **33**, 681 (1960).
- [91] *R. Ya. Levina, Yu. S. Shabarov & V. K. Potapov*, *Ž. obšč. Chim.* **30**, 3874 (1960).
- [92] *A. Orahovats, H. Heimgartner, H. Schmid & W. Heinzelmann*, *Helv.* **58**, 2662 (1975).
- [93] *W. Heinzelmann, M. Märky & P. Gilgen*, *Helv.* **59**, 1512 (1976).
- [94] *W. Heinzelmann & E. Hubacher*, *Chimia*, in Vorbereitung.