

64. Organische Photochemie im Spiegel von *Helvetica Chimica Acta*¹⁾

von Heinz Heimgartner und Hans-Jürgen Hansen

Organisch-chemisches Institut der Universität, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

Auf dem speziellen Gebiet der organischen Chemie gibt es so viele Reaktionen, welche durch Licht hervorgerufen werden, dass es keine Schwierigkeiten machen dürfte, einige herauszufinden, welche praktischen Wert haben.

Giacomo Ciamician, 1912

Einleitung. – Es gibt ein Bild, genauer gesagt, eine Photographie, die jeder organische Photochemiker irgendwann einmal beeindruckt betrachtet hat (vgl. z. B. [2–5]). Sie zeigt einen kleinen, eher schwächtigen Mann in einem dunklen, hochgeschlossenen Anzug, mit heller Mütze, die Arme leicht nach vorn fallenlassend, auf einer sonnenüberfluteten, hellen Dachterrasse stehend und, den Kopf etwas nach rechts gewandt, eine Unzahl von in Reihen neben- und übereinander vor einer weissen Fassadenwand angeordnete Glaskolben betrachtend. Diese Aneinanderreihung von Glaskolben setzt sich, im Hintergrund des Bildes sich verlierend, fort auf dem Terrassensims und der Umrandung eines von rechts ins Bild stossenden, höher gelegenen Gebäudedaches. Ohne Zweifel, dieses Bild vermittelt einen Eindruck von der Intensität, mit der *Giacomo Ciamician* (vgl. a. [6]) und sein kongenialer experimenteller Partner und Freund *Paul Silber* [2] sich ab der Jahrhundertwende in Bologna der systematischen Erforschung der durch Sonnenlicht ausgelösten chemischen Umwandlungen zuwandten²⁾. Zwar lassen sich die Anfänge einer eigentlichen organischen Photochemie bis in die Zeit *Louis Bernard Guyton de Morveaus* [10], des Mitbegründers der ‘Ecole polytechnique’, der Licht und Wärme als gewichtlose Grundstoffe noch unter die gemäss *Boyle* definierten Elemente rechnete [11]³⁾, zurück-

¹⁾ Dieser Aufsatz stellt den zweiten Teil zu unserem 1992 veröffentlichten historischen Rückblick dar [1]. Wir behandeln in ihm die Zeit von 1930 bis 1980, blicken also auf jene 50 Jahre zurück, in denen die moderne organische Photochemie sich entwickelt hat.

²⁾ Auf der beschriebenen Photographie lassen sich mehr als 170 Glaskolben ausmachen. Sie blieben bis in die 50er Jahre hinein das Reaktionsgefäss der ‘Sonnenlicht-Photochemiker’. *Fritz Klätte* [7a] (vgl. [7b]), der Entdecker der Photopolymerisation der Vinyl-acetate in der *Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron* (vgl. D. R. P. 281 687 und 281 688 von 1913) hat in grösseren Glasballons dieser Art im Ersten Weltkrieg rund 50 000 kg (!) Vinyl-chloroacetat im Sonnenlicht polymerisiert, das als Kunststoff ‘Mowilith’ zum Einsatz kam [8]. Auch die mit Sonnenlicht und Chlorophyll bewirkte technische Synthese von Ascaridol (vgl. später) wurde in vergleichbaren Glasballons noch Anfang der 50er Jahre vollzogen (vgl. Bild 1 in [9]).

³⁾ *Antoine Laurent Lavoisier*, mit dem *de Morveau* zusammenarbeitete, übernahm diese Ansicht noch in sein 1789 erschienenes berühmtes und wegweisendes zweibändiges Werk ‘*Traité élémentaire de chimie, présenté dans un ordre nouveau et d’après les découvertes modernes*’.

⁴⁾ Es sei an das berühmte Buch des Genfer Gelehrten *Jean Senebier* über die Auswirkungen des Sonnenlichtes auf Pflanzen, Harze, Öle, Holzarten, Farben, etc. erinnert [12].

verfolgen⁴), und viele bedeutende Chemiker des 19. und angehenden 20. Jahrhunderts haben sich mit den ‘Chemischen Wirkungen des Lichts’ [13] beschäftigt⁵), aber es sind *Ciamician* und *Silber*, die von 1900 bis 1914 mit ihren Untersuchungen und strukturellen Aufklärungen die organische Photochemie als eigenständige wissenschaftliche Disziplin begründet haben.

Ciamician hat über seine photochemischen Arbeiten mit *Silber* mindestens zweimal ausserhalb Italiens zusammenfassend berichtet [16] [17]⁶). Sein Vortrag als italienischer Delegierter vor dem ‘International Congress of Applied Chemistry’ am 11. September 1912, der anschliessend in mehrere Sprachen übersetzt wurde [2] [3] und den Titel ‘*Die Photochemie der Zukunft*’ [17] trug, hat seine Wirkung auch auf die nachfolgenden Jahrzehnte des 20. Jahrhunderts ausgeübt (vgl. auch [18]). Das ungefilterte wie auch das gefilterte Sonnenlicht diente noch lange als erste Strahlenquelle⁷), und die Arbeiten von *Ciamician* und *Silber* sind Leitfäden und erste Referenz bis in die 30er Jahre hinein⁸).

Wir belegen diese Aussage mit zwei photochemischen Arbeiten, die 1933 in den *HCA* erschienen sind. In der ersten Arbeit (*Fig. 1*) [24] setzt sich **Alfred Berthoud** (vgl. a. [1]) mit dem Einfluss von Lichtintensität, Temperatur und Sauerstoff-Konzentration auf die photochemische Benzpinakol-Bildung aus Benzophenon und EtOH auseinander. Die zweite Arbeit, von **Robert-E. Steiger** (*Fig. 2*) [25], beschäftigt sich mit der photochemischen Instabilität gewisser 1-Nitronaphthaline mit 8-ständiger Me-Gruppe.

In der Zeit nach dem Ersten Weltkrieg und bis in die 30er Jahre hinein verlagerte sich das Interesse der Photochemiker mehr auf das Studium photochemischer Elementarprozesse in der Gas-Phase⁹), und es fehlte noch das theoretische Instrumentarium, um eine Ordnung in die Fülle der beobachteten photochemischen Reaktionen zu bringen. Die 30er Jahre sind fraglos die Schnittstelle der ‘alten’ und der ‘neuen’ Photochemie. Dies

⁵) Wir verweisen auf die umfassenden historischen Darlegungen und Notizen in **Johann (Iwan) Plotnikows** ‘*Allgemeine Photochemie*’, die in zweiter Auflage 1936 erschienen ist [14] sowie in **Alfred Benraths** ‘*Lehrbuch der Photochemie*’ von 1912 [15] und auf einen neueren Aufsatz von **Heinz D. Roth** ‘*Die Anfänge der Organischen Photochemie*’ [5].

⁶) In seinem Vortrag ‘*Sur les actions chimiques de la lumière*’, den *Ciamician* am 6. Juni 1908 vor der Société chimique in Paris gehalten hat, beschreibt er kurz die damals vorherrschende Meinung über die elementare Wirkung des Lichts nach der Absorption: ‘*Nous pourrions admettre que les rayons absorbés chimiquement servent en partie à élever ce qu’on pourrait appeler la température photochimique. Comme la chaleur, même lorsqu’elle agit chimiquement, doit servir en partie à élever la température thermométrique, de même la lumière devrait accomplir un pareil double travail, outre celui qui est dû à l’absorption ordinaire*’ [16].

⁷) Erst Mitte der 30er Jahre erfuhren die Hg-Hochdrucklampen und die Leuchtstoffröhren durch technologische Fortschritte eine weite Verbreitung als Strahlungsquellen [19]. Aber noch 1946 lautet der Titel einer berühmten Arbeit von **Alexander Schönberg** und **Ahmed Mustafa**, in der sie Arbeiten von *Ciamician* und *Silber* wieder aufgreifen, ‘*Reactions of Non-Enolizable Ketones in Sunlight*’ [20], und in dem ersten grösseren Übersichtsartikel der 50er Jahre ‘*Photochemical Reactions*’ von **C. R. Masson**, **V. Boekelheide** und **W. Albert Noyes, Jr.** [21] steht bei mehr als der Hälfte der referierten organischen Photoreaktionen die Bemerkung ‘sunlight’. Ja selbst **Frank R. Stermitz** vollzieht 1968 die nahezu quantitativ verlaufende Photoethylierung von Phenanthridin in salzsaurem EtOH durch 14tägiges Stehenlassen der Reaktionslösung in ‘Colorado Sunlight’ [22] (vgl. auch später), und **Albert Eschenmoser** und Mitarbeiter bewerkstelligen ihren berühmten photochemischen (A/D-Secocorrin → Corrin)-Ringschluss gemäss ihrer ersten Mitteilung [23] anfangs mit Zürcher Sonnenlicht (vgl. auch später).

⁸) Die photochemischen Arbeiten von *Ciamician* und *Silber* wurden mit dem Ausbruch des Ersten Weltkrieges eingestellt. *Silber* kehrte 1915, nach der Kriegserklärung zwischen Italien und Deutschland, aus Sicherheitsgründen nach Deutschland zurück (vgl. [2] [3]).

⁹) Vgl. hierzu typische Photochemie-Bücher der Zeit z. B. [14] [26] [27].

Oxydation photochimique de l'alcool éthylique en présence
de la benzophénone

par A. Berthoud.

(24. IV. 33.)

Ciamician et *Silber* ont observé que si on expose à la lumière une solution alcoolique de benzophénone, l'alcool est oxydé en aldéhyde, tandis que la benzophénone est réduite et donne la benzopinacone, selon l'équation:



Fig. 1

De la sensibilité à la lumière des composés nitrés aromatiques I.
Dérivés péri du nitro-1-naphtalène

par Robert-E. Steiger.

(1. VI. 33.)

Les recherches de *Ciamician* et *Silber*¹⁾, celles de *Sachs* et de ses collaborateurs²⁾ avaient révélé que certains composés nitrés aromatiques, les dérivés ortho du nitrobenzène, subissent des transformations chimiques sous l'action des rayons lumineux.

La réaction photochimique la mieux connue³⁾ est la transformation de l'aldéhyde o-nitrobenzoïque en acide o-nitroso-benzoïque, découverte par *Ciamician* et *Silber*.

Fig. 2

wird bestens dokumentiert durch das schon erwähnte Werk von *Plotnikow* [14], das in geradezu monumentaler Weise noch einmal alle Gebiete der Photochemie, einschliesslich der Photobiologie und Photographie, im Zusammenhang betrachtet. *Plotnikow* fasst darin seine erstmals 1918, unter dem Einfluss der Valenzlehre von *Walther Kossel*, *Gilbert N. Lewis* sowie *Irving Langmuir* formulierte Theorie der 'Photochemischen Valenz' nochmals in sechs Punkten als Ordnungsprinzip aller beobachteten anorganischen und organischen Photoreaktionen zusammen [28]. Wir geben sie aus chemiehistorischem Interesse hier wieder.

1. Jedes Element oder jede Verbindung, die freie Valenzelektronen, Doppelbindung, dreifache Bindung, gespannte Zustände besitzt, ist photochemisch als ungesättigt zu betrachten und besitzt eine bestimmte photochemische Aktivität.
2. Die Photoaktivität der Elemente ist eine periodische Eigenschaft derselben.
3. Das Licht hat das Bestreben, ein photochemisch ungesättigtes System in ein gesättigtes überzuführen, wobei die Prozesse sowohl arbeitsspeichernd als auch arbeitsspeichernd verlaufen können.
4. Bleibt bei photochemischer Umsetzung der Sättigungszustand unverändert, so bedingen die herrschenden Energieverhältnisse den Reaktionsverlauf; die längeren, energieweichen Wellen beeinflussen vorzugsweise die arbeitsspeichernden und die kürzeren die arbeitsspeichernden Vorgänge.

5. Die photochemisch ungesättigten Elemente und Verbindungen können auch als Lichtkatalysatoren auftreten. Das innere Wesen der photochemischen Katalyse besteht darin, dass in das System neue Streifen der photochemischen Absorption eingeführt werden, die allen photochemischen Grundgesetzen unterworfen sind.
6. Die eigentliche Sphäre der photochemischen Wirkung befindet sich in dem äussersten Ringe des Atommodells, wo die Elektronen in bestimmter Weise zueinander koordiniert und den chemischen Einwirkungen zugänglich sind.

In gewisser Weise ist damit das 'Ciamician-Zeitalter' der organischen Photochemie abgeschlossen, abgeschlossen in dem Masse, wie sein theoretisches Bindungskonzept, die erweiterte Valenzlehre, keine tieferen Einsichten mehr zu vermitteln vermag. Anfang der 30er Jahre erscheint aber auch ein neues Buch 'Grundlagen der Photochemie' von **Karl Friedrich Bonhoeffer** und **Paul Harteck** [29], das auf der neuen Quantentheorie fussend den Weg in die Zukunft weist. Diese Zukunft, die unsere Vergangenheit ist, wollen wir auf den folgenden Seiten anhand von organischen photochemischen Arbeiten, die in den *HCA* erschienen sind, bespiegeln¹⁰⁾.

Arbeiten vor 1950. – Anfang der 30er Jahre werden zwei wichtige photochemische Reaktionen des Riboflavins (Lactoflavin) aufgefunden, bei denen die in ihrer Konfiguration noch unbekannte Pentose-Seitenkette¹¹⁾ abgebaut wird. **Otto Warburg** und **W. Christian** [33] beobachteten, dass Lactoflavin bei Bestrahlung in stark alkalischer Lösung unter O₂-Ausschluss in einen Stoff umgewandelt wird, den sie Lumiflavin nennen. **R. Kuhn**, **H. Rudy** und **Theodor Wagner-Jauregg** [34]¹²⁾ berichten, dass Lactoflavin bei Belichtung in neutraler Lösung eine Leuko-Form bildet, die sie 'Deuteroleukoflavin' nennen und die sich in alkalischer Lösung zu Lumiflavin umsetzen lässt [36]. Andererseits berichten **P. Karrer** und Mitarbeiter [37] in den *HCA* (Fig. 3), dass aus Lactoflavin in neutraler oder schwach saurer Lösung unter O₂-Zutritt durch Tages- oder Sonnenlicht ein anderes Produkt gebildet wird, das sie Lumichrom nennen¹³⁾, und dem sie durch Fluoreszenzvergleiche die Struktur des 6,7-Dimethylalloxazins zuweisen. Unter dem Konkurrenzdruck der Heidelberger Gruppe erscheint noch im selben Heft der *HCA* eine zweite Arbeit von **Karrer et al.** [40], in der sie nachweisen, dass Lumiflavin photochemisch

¹⁰⁾ Bezüglich einer knappen Übersicht der neuesten Entwicklung in der Photochemie, s. [30].

¹¹⁾ Erst Anfang 1935 gelingt es **Paul Karrer** und Mitarbeitern [31a] sowie **Richard Kuhn** und Mitarbeitern (**Kuhn-Weygandscher Flavin-Ringschluss**) [31b] durch Synthese zu zeigen, dass es der D-Ribityl-Rest ist, der an N(10) des Flavin-Gerüsts gebunden ist (vgl. a. [32]).

¹²⁾ **Th. Wagner-Jauregg** [35], Sohn des Mediziners und Nobelpreisträgers **Julius Wagner-Jauregg**, wurde am 2. Mai 1903 in Wien geboren. Seine Chemie-Studien absolvierte er in Wien und München, wo er 1926 bei **R. Kuhn** promovierte. Er folgte **R. Kuhn** an die ETH-Zürich und nach Heidelberg, wo er sich 1933 habilitierte. Nach Tätigkeiten als Forschungsleiter am 'Georg-Speyer-Haus', Frankfurt (Main), und den *Chemical Corps Medical Laboratories*, Maryland, sowie Lehrtätigkeit an der Universität Frankfurt (Main) übernahm er von 1955–1972 die Leitung der Forschungsabteilung der Firma **Siegfried AG**, Zofingen. Er starb am 19. Februar 1992 in Zofingen.

¹³⁾ Auch **R. Kuhn et al.** [38] hatten bei ihren Photolyse-Experimenten mit Lactoflavin diesen Körper beobachtet, aber erst später einen strengen chemischen Beweis seiner Struktur geliefert (vgl. hierzu auch **Kuhn's 'Bemerkungen zu Abhandlungen von P. Karrer und seinen Mitarbeitern über Flavine'** [39]).

112. Ein neues Bestrahlungsprodukt des Lactoflavins: Lumichrom

von P. Karrer, H. Salomon, K. Schöpp, E. Schlittler und H. Fritzsche.

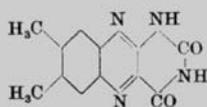
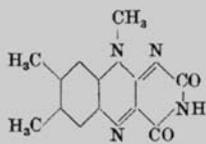
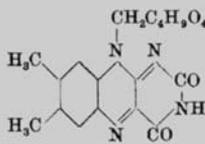
(12. VII. 34.)

Die bisher bekannt gewordenen Bestrahlungsprodukte des Lactoflavins bilden sich unter Bedingungen, wie sie unter natürlichen Verhältnissen kaum vorkommen dürften: Lumiflavin in relativ stark alkalischer Lösung (*O. Warburg* und *W. Christian*¹⁾, Deuteroleukoflavin (*R. Kuhn*, *Rudy* und *Wagner-Jauregg*²⁾ unter Sauerstoffausschluss.

Belichtet man neutrale (oder schwach saure) Flavinlösungen bei Zutritt von Luft durch Tages- bzw. Sonnenlicht, so entsteht, wie wir gefunden haben, ein neues, schön krystallisiertes Bestrahlungsprodukt, das wir Lumichrom nennen; daneben treten noch andere Produkte auf. Die Art des Lösungsmittels ist von Bedeutung für die Ausbeute; recht gut ist sie in verdünntem Methanol.

¹⁾ Naturwiss. 20, 688, 980 (1932); Bioch. Z. 254, 438 (1932), 257, 492 (1933).

²⁾ B. 66, 1950 (1933).

6,7-Dimethyl-alloxazin
LumichromA
LumiflavinB
Lactoflavin

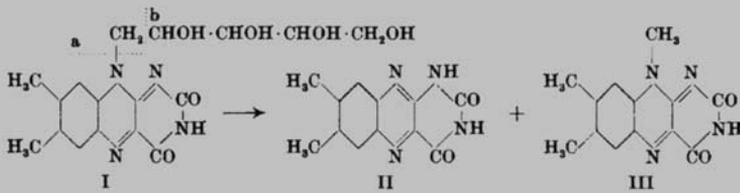
nicht mehr ins Lumichrom umgewandelt werden kann. Wohl aber werden Isalloxazin-Derivate, die an N(10) hydroxylierte Alkyl-Ketten mit mehr als einem C-Atom tragen, durch Belichtung in Alloxazin übergeführt (vgl. a. [41]). Somit können *Karrer et al.* schon in dieser Mitteilung ein allgemeines photochemisches Abbau-Schema für Lactoflavin und seine Abkömmlinge aufstellen, das auch heute noch seine Gültigkeit hat (*Fig. 4*) [40]¹⁴⁾.

128. Synthese Lactoflavin-ähnlicher Verbindungen

von P. Karrer, H. Salomon, K. Schöpp und E. Schlittler.

(18. VIII. 34.)

¹⁴⁾ Vgl. hierzu auch [42] sowie [43] [44]. Dass auch 10-Alkyl- und 10-Cycloalkylisalloxazine [45] sowie 8-Alkyl-lumazine [46] den 'Lumichrom-Abbau' eingehen, haben *W. R. Knappe et al.* gezeigt. Auch die photochemische Dealkylierung von entsprechend substituierten Chinolen, Isochinolinen, Pyridinen, Phenanthridinen, Pyrazinen, etc. [47] lässt sich als 'Lumichrom-Abbau' verstehen. Über die reduktive Photoalkylierung des Flavin-Gerüsts berichten später *W. H. Walker*, *P. Hemmerich* und *V. Massey* in den *HCA* [48].

Fig. 4
(Forts.)

Bei der Lichtspaltung, die zum Lumichrom führt, wird die Verbindung bei a, bei der Lichtspaltung, die Lumiflavin ergibt, bei b zerlegt.

Später untersuchen *Karrer* und *Sanz* [49] die photochemische Bildung eines fluoreszierenden Stoffes aus dem Thiazol-Baustein des Vitamin B₁ (*Fig. 5*) und zeigen, dass dieser photochemisch aus einer durch die Synthese bedingten Verunreinigung des Thiazols, dem entsprechenden 2-Chloro-Derivat, entsteht (vgl. a. [50])¹⁵⁾.

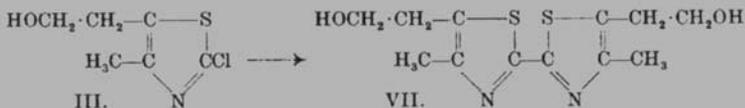
Fig. 5

161. Über die Photosynthese eines fluoreszierenden Stoffes der Thiazolreihe (Vitachrom)

von P. Karrer und M. C. Sanz¹⁾.

(23. VII. 43.)

Bei Bestrahlungsversuchen der Thiazolkomponente des Aneurins (4-Methyl-5-oxyäthyl-thiazol²⁾) auf der photochemischen Wirkplatte wurde von *R. Stämpfli*³⁾ das Auftreten einer starken Fluoreszenz im Gebiete zwischen 210 und 400 m μ beobachtet. Dieselbe starke Fluoreszenz tritt auf bei der Bestrahlung einer wässrigen Lösung desselben Präparates mit einer Quecksilberdampflampe: schon nach einer Minute Bestrahlungsdauer erscheint die Lösung hellblau fluoreszierend im *Wood'schen* Licht. Die Fluoreszenz nimmt während einer langen Bestrahlungsdauer (bis zu 40 Stunden) sehr stark zu.



¹⁵⁾ Es handelt sich bei der beobachteten Photoreaktion also um ein frühes Beispiel für eine Photo-Ullmann-Kupplung, die später in ihrer intramolekularen Variante grosse Bedeutung für Naturstoff-Synthesen, insbesondere der von Alkaloiden erlangten sollte (vgl. [51]).

Hans von Halban¹⁶⁾, seit 1930 Ordinarius für physikalische Chemie an der Universität Zürich, hatte schon in seiner Würzburger Zeit mit Mitarbeitern festgestellt, dass Tetrabenzoyl-äthylen in zwei Kristall-Modifikationen auftreten kann, von denen sich die eine im Licht rasch gelb färbt, während die andere Form lichtunempfindlich ist [53]. Aus der lichtempfindlichen Form entsteht dabei ein Strukturisomeres des Tetrabenzoyl-äthylens, das aus beiden Kristall-Formen auch bei Bestrahlung in Lösung erhalten wird. 1944 greift *von Halban* mit *H. Keller* diese Arbeiten wieder auf (*Fig. 6*) [54] und überprüft chemisch

Fig. 6

146. Über die Photochemie des Tetrabenzoyl-äthylens III¹⁾

von **H. Keller** und **H. v. Halban**.

(27. VI. 44.)

Bei den früheren Untersuchungen über dieses Thema war es nicht gelungen, Anhaltspunkte für die Konstitution der beim Belichten von Tetrabenzoyl-äthylen entstehenden gelben Verbindung zu gewinnen, die vorläufig als „B“ bezeichnet wurde. Es konnte nur festgestellt werden, dass diese Verbindung die gleiche Bruttozusammensetzung und das gleiche Molekulargewicht hat wie Tetrabenzoyl-äthylen. Wir haben nun nach so langer Unterbrechung diese Untersuchung wieder aufgenommen in der Hoffnung, dass die in der Zwischenzeit erfolgte Erweiterung und Vertiefung der Kenntnisse über die Zusammenhänge zwischen Konstitution und Absorptionsspektrum es ermöglichen könnten, hier weiter zu kommen.

und spektroskopisch sehr sorgfältig die Ausgangsmaterialien und das wenig beständige Photoprodukt (vgl. [55]). In Zusammenarbeit mit dem jungen **Hans Schmid** gelingt es schliesslich, einen plausiblen Struktur-Vorschlag für das Photoprodukt der Festkörper-Reaktion zu machen (vgl. III in *Fig. 7*) [56]¹⁷⁾.

¹⁶⁾ **Johann Ritter von Halban** studierte zwei Semester Maschinenbau in seiner Vaterstadt Wien, bevor er an die Universität Zürich wechselte, um Chemie zu studieren. Seine Promotionsarbeit 'Untersuchungen über Chromammoniumverbindungen' führte er von Ostern 1900 bis August 1901 bei *Alfred Werner* aus. Nach Assistenzjahren bei *Wilhelm Ostwald* und *Max Le Blanc* an der Universität Leipzig habilitierte er sich 1906 an der Universität Würzburg. 1923 übernahm er dort die Leitung des Physikalisch-chemischen Laboratoriums [52].

¹⁷⁾ Erst 30 Jahre später zeigen **J. R. Cannon et al.** durch die Röntgenstruktur-Analyse der beiden Kristall-Modifikationen des Tetrabenzoyl-äthylens, dass sie sich in der konformationellen Anordnung der vier um die Äthylen-Bindung gruppierten Benzoyl-Gruppen unterscheiden [57]. In der photoreaktiven Form liegen alle Benzoyl-Gruppen in der *s-cis*-Konformation bezüglich der Äthylen-Bindung vor. Die Photoreaktion besteht in einer 1,5-C,O-Verschiebung einer der Ph-Gruppen, gefolgt von einem thermischen doppelten Ringschluss zum Endprodukt, dem 6-Phenoxy-4,6,8-triphenyl-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octa-4,8-dien-2-on, dessen Struktur ebenfalls röntgenographisch bestimmt wird. Die Photochemie der Benzoyl-äthylene in Lösung, deren Studium bis in die Anfänge dieses Jahrhunderts zurückreicht (vgl. [58]), wurde seit 1962 eingehender untersucht (vgl. [59]).

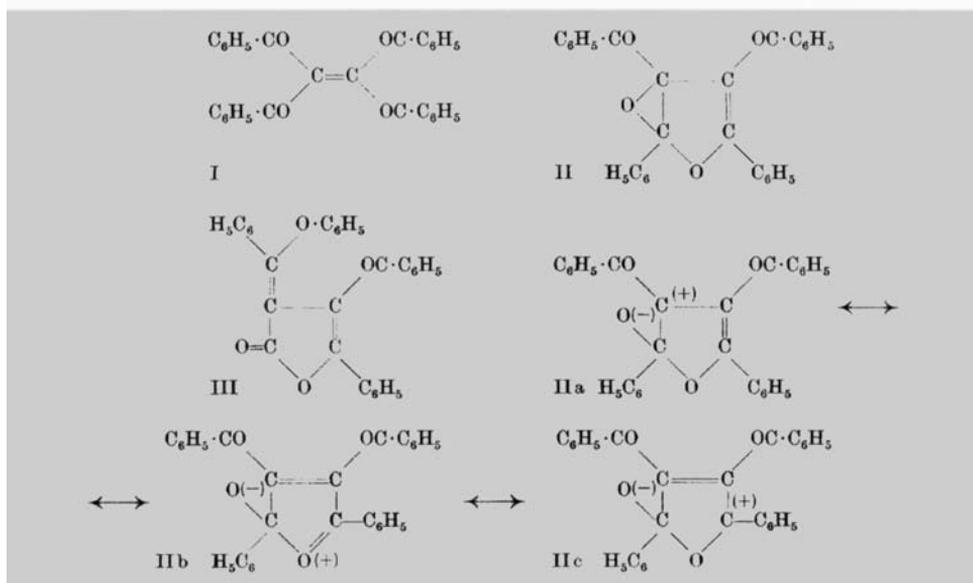
Fig. 7

251. Über die zwei Formen und die Hydrierung des
Tetrabenzoyläthylens.

(Über die Photochemie des Tetrabenzoyläthylens IX)

von H. Schmid, M. Hochweber und H. von Halban †.

(14. IX. 48.)



Arbeiten nach 1950. – Um 1950 beginnt die Zeit der systematischen Bearbeitung photochemischer Prozesse organischer Verbindungen. *Günther Otto Schenck* war 1943 im Arbeitskreis von *Karl Ziegler* die erste photochemische Naturstoff-Synthese, nämlich die des Ascaridols, durch Sonnenlicht und Chlorophyll-sensibilisierte Anlagerung von Sauerstoff an α -Terpinen gelungen [60]. Neun Jahre danach erscheint von *Schenck* ein Vortragsreferat in der *Angew. Chem.* mit dem Titel ‘*Probleme präparativer Photochemie*’ [9], in welchem er seine Forschungsergebnisse der lichtsensibilisierten Reaktion von Sauerstoff mit Dienen zusammenfasst – auch im Hinblick auf eine technische Anwendung¹⁸⁾.

Nach 1950 beginnt man auch in der Schweiz, photochemische Prozesse organischer Substrate systematisch zu untersuchen. Ein Beispiel dazu stellt die Untersuchung der direkten Photobromierung von Cholesteryl-estern in allylischer Stellung an C(7) durch

¹⁸⁾ Die technische, photochemische Synthese der enantiomeren Rosenoxide, die von *G. Ohloff*, *E. Klein* und *G. O. Schenck* entwickelt wurde, ist ein Ergebnis dieser Arbeiten (vgl. [61]).

*Hermann Schaltegger*¹⁹⁾ dar [64]. *Schaltegger* umgeht dadurch das vom technischen Standpunkt aus etwas umständliche *Ziegler*'sche Verfahren der allylischen Bromierung mit *N*-Bromosuccinimid (*Fig. 8*) [64].

Fig. 8

263. Die direkte Photobromierung der Cholesterylester in der Allylstellung (C₇-Position)

Sterine als ioniode Systeme III

von *H. Schaltegger*.

(19. X. 50.)

Über die Bromierung des Cholesterins mit Bromsuccinimid nach der *Ziegler*'schen Allylbromierung²⁾ sind zahlreiche Arbeiten³⁾ erschienen. Der Umweg über das Bromsuccinimid schien nach allen bisherigen Erfahrungen notwendig, da bekanntlich Cholesterylester bei der Reaktion mit freiem Brom 5,6-Dibromaddition erleiden.

Auf die Bedeutung des in 7-Stellung substituierten Cholesterins braucht nicht besonders hingewiesen zu werden. Die intensive Bearbeitung, welche die 7-Oxy- bzw. 7-Halogencholesterine in den Jahren seit der klassisch gewordenen Synthese von *Windaus* und Mitarbeitern⁴⁾ erfahren haben, zeigt dies deutlich.

George Büchi untersucht mit seinen Mitarbeitern Mitte der 50er Jahre 'Lichtkatalysierte organische Reaktionen' (*Fig. 9*)²⁰⁾. Mit *N. C. Yang* findet er die photochemische *trans,cis*-Isomerisierung bei den Iononen, die beim β -Ionon Anlass zur spontanen Cyclisierung zum Pyran-Derivat gibt (*Fig. 9*) [69]. Die gleiche Reaktionsfolge beobachteten später *Oskar Jeger* und Mitarbeiter [70] bei der Bestrahlung von Iso-methyl- β -ionon mit Licht der Wellenlänge ≥ 300 nm (*Fig. 10*)²¹⁾. Im Zusammenhang mit diesen Arbeiten sind auch Untersuchungen von *Peter Schiess* und *Ch. Suter* zum photochemischen Verhalten von 5-Phenylpenta-2,4-dienaldehyden (*Fig. 11*) [71] mit cyclisch fixierter zentraler

¹⁹⁾ *H. Schaltegger*, im damals noch österreichischen Meran geboren, absolvierte in Wien eine Drogistenlehre, bevor er 1938 an der HTL-Winterthur das Chemie-Diplom erwarb. Nach Eintritt in die Firma *Dr. A. Wander AG* studierte er neben seiner Industrietätigkeit an der Universität Bern Chemie. Nach der Promotion trat er 1958 als Oberassistent ins Organisch-chemische Institut der Universität Bern ein. 1962 erfolgte seine Habilitation unter gleichzeitiger Ernennung zum Extraordinarius, der 1971 die Beförderung zum Ordinarius für synthetische organische Chemie folgte. Er starb am 16. April 1985 in Bern [62]. In der *Dr. A. Wander AG* beschäftigte sich *Schaltegger* Anfang der 50er Jahre mit der Verfahrensentwicklung und Fabrikation von Verbindungen der Vitamin-D-Familie [62] (vgl. [63]).

²⁰⁾ Schon 1954 hatten *Büchi et al.* [65] eine alte Arbeit von *Emanuele Paternò* und *G. Chieffi* [66] wieder aufgegriffen und gezeigt, dass bei der Photoreaktion von Aldehyden und Ketonen mit 2-Methylbut-2-en in der Tat Oxetane gebildet werden (bezüglich der synthetischen Anwendung der *Paternò-Büchi*-Reaktion vgl. [67]). Über die photochemische Oxetan-Bildung mit Cyclohexenonen und Olefinen in Konkurrenz zur *de-Mayo*-Reaktion berichten *Paul Margaretha* und Mitarbeiter in den *HCA* [68].

²¹⁾ Das Iso-methyl- α -ionon zeigt, wie *Jeger et al.* finden, neben der *trans,cis*-Isomerisierung ein komplexes photochemisches Verhalten [70].

Fig. 9

160. Lichtkatalysierte organische Reaktionen.

3. Mitteilung¹⁾.

Cis- α -Jonon

von G. Büchi und N. C. Yang.

(28. VI. 55.)

Wir haben versucht das Problem durch Synthese der beiden *cis*-Isomeren der Jonone zu lösen. Es ist seit langem bekannt, dass *cis-trans*-Isomere in vielen Fällen, in Gegenwart von UV.-Licht, gegenseitig überführbar sind. Wir konnten kürzlich zeigen, dass die Bestrahlung von β -Jonon (I) nicht zum *cis*-Isomeren II führt, da sich dieses spontan durch Cyclisation zum bicyclischen Pyran III stabilisiert¹⁾.

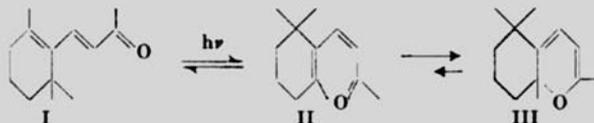


Fig. 10

296. Zur Photochemie des Iso-methyl- α , (*E*)-jonons¹⁾

von Josef Becker²⁾, Josef Ehrenfreund³⁾, Oskar Jeger²⁾,
Günther Ohloff²⁾ und Hans Richard Wolf²⁾

(15. X. 74)

Fig. 11

282. Valenzisomerisierung von *cis*-Dienonen, III Lichtinduzierte Umlagerung von 5-Phenyl-penta- 2,4-dienaldehyden [1]

von P. Schless und Chr. Suter

Institut für Organische Chemie der Universität Basel

(8. VII. 71)

cis-(C=C)-Bindungen zu sehen. Die Autoren zeigen, dass in diesem Fall durch die Bestrahlung bei -60° Ketene durch eine [1,5]-Verschiebung des H-Atoms der Aldehyd-Gruppe auf die terminale (C=C)-Bindung gebildet werden. Die Rückreaktion zum Ausgangsmaterial läuft rein thermisch ab.

Ende der 50er Jahre berichten *Karl Bernauer*, *H. Schmid* und *P. Karrer* über eine interessante Photoreaktion des *C*-Dihydrotoxiferin-chlorids (Fig. 12), das unter Aufnahme von Sauerstoff ins *C*-Curarin I umgewandelt wird, wie die beschriebene einfache

Fig. 12

**210. Photochemie des C-Dihydro-toxiferins (C-Alkaloids-K).
Präparative Umwandlung in C-Curarin-I und C-Calebassin.**

27. Mitteilung über Calebassen-Alkaloide¹⁾

von **K. Bernauer, H. Schmid und P. Karrer.**

(11. IX. 57.)

Reines C-Dihydro-toxiferinchlorid ist farblos. Setzt man es dem Licht aus, so nimmt es bald eine rötlichbraune Farbe an²⁾. Diese Beobachtung und der Befund, dass alte, ehemals analysenreine Dihydro-toxiferin-Präparate C-Curarin-I in papierchromatographisch nachweisbarer Menge enthielten, haben uns veranlasst, zu prüfen, ob sich Dihydro-toxiferin durch Belichten in Curarin umwandeln lässt.

Dies ist tatsächlich möglich, wie durch folgende einfache Versuchsanordnung evident wird: Auf einen Chromatographie-Papierbogen werden zwei Flecke reinsten Dihydro-toxiferinchlorids aufgetragen. Ein Fleck wird durch schwarzes Papier abgedeckt, während auf den anderen ca. 25 Std. das Sonnenlicht einwirkt. Anschliessendes Entwickeln des Chromatogrammes zeigt, dass der belichtete Fleck neben wenig Ausgangsmaterial viel Curarin enthält, ausserdem in geringen Mengen weitere, z. T. fluoreszierende Substanzen, die nicht identifiziert werden konnten.

Versuchsanordnung verdeutlicht [72]. Diese photochemische Schlüsselreaktion, die später modellhaft von *Karlheinz Pfoertner* und *Bernauer* untersucht wurde [73], erlaubte es, eine ganze Reihe von *Calebassen*-Alkaloide miteinander zu korrelieren, bevor ihre genaue Struktur bekannt war (vgl. [74]). Diese beim C-Dihydrotoxiferin-chlorid aufgefundene Photoreaktion veranlasste *H. Schmid*, sich in den nachfolgenden Jahren systematisch mit der Photochemie von N-Heterocyclen und allgemein der (C=N)-Bindung zu beschäftigen.

Im Jahre 1957 publizieren auch *Jeger et al.* die ersten Arbeiten zu umfangreichen strukturellen und stereochemischen Untersuchungen im Rahmen des Studiums des photochemischen Verhaltens von Steroid-dienonen und vom Santonin (Fig. 13 und 14) [75] [76].

Fig. 13

60. Photochemische Reaktionen.

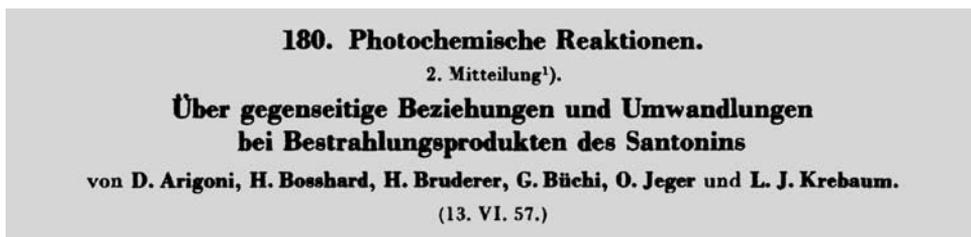
1. Mitteilung.

Lichtkatalysierte Dienon-Phenol-Umlagerung¹⁾

von **H. Dutler, H. Bosshard und O. Jeger.**

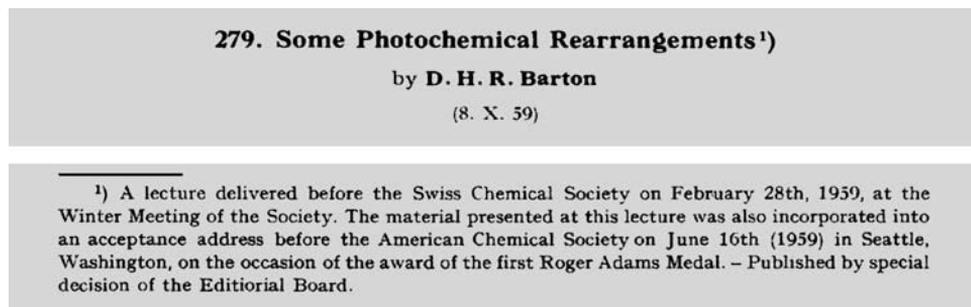
(4. II. 57.)

Fig. 14



Die Beachtung, die die organische Photochemie zu dieser Zeit bei den Wissenschaftlern in der Schweiz fand, geht u. a. daraus hervor, dass **Derek H. R. Barton**, der sich in jener Zeit intensiv mit photochemischen Reaktionen auseinandersetzte (vgl. [77] [78]), anlässlich der Winterversammlung 1959 der *Schweizerischen Chemischen Gesellschaft* einen Vortrag mit dem Titel '*Some Photochemical Rearrangements*' hielt. Auf besonderen Beschluss wurde der Text dieses Vortrages in den *HCA* publiziert (Fig. 15) [77].

Fig. 15



Es sind im wesentlichen zwei grosse Schulen der organischen Photochemie, die sich in dieser Zeit in der Schweiz herausbilden, nämlich die von *Oskar Jeger*²²⁾ und seinen Schülern an der ETH-Zürich und die von *Hans Schmid*²³⁾ und seinen Schülern an der Universität Zürich²⁴⁾.

²²⁾ *Jeger* weist 1982 in einem Vortrag vor der *Chemischen Gesellschaft Basel* darauf hin, dass ihn die Bewunderung, die er als Doktorand für die in den 30er Jahren von *Adolf Windaus* am Ergosterin ausgeführten photochemischen Untersuchungen empfand, zu der eigenen photochemischen Arbeit antrieb [79].

²³⁾ *H. Schmid* hat seine Mitarbeiter mehrfach darauf hingewiesen, dass es die frühe Zusammenarbeit mit *von Halban* beim photochemischen Tetrabenzoylthylen-Rätsel und die im *Karrerschen* Arbeitskreis zufällig aufgefundene Photoreaktion des C-Dihydrotoxiferin-chlorids waren, die ihn veranlassten, sich dem Studium des photochemischen Verhaltens heterocyclischer Systeme zuzuwenden.

²⁴⁾ Es ist sicher kein Zufall, dass die beiden photochemischen Schulen gerade in jener Zeit sich herausbilden, in welcher an beiden Institutionen ihre grossen Leiter in den Ruhestand treten und eine Neubestimmung der Forschungsverantwortung und -aufgaben damit einhergeht.

Später wächst aus der *Jegerschen* Gruppe die von **Kurt Schaffner**²⁵⁾ heraus, und in der *F. Hoffmann-La Roche AG*, Basel, entsteht eine kleine, sehr aktive photochemische Gruppe um *Pfoertner*, die sich vor allem mit der Technifizierung der photochemischen Synthese von Vitamin D₃ beschäftigt, die 1972 Produktionsreife erlangt.

Überblickt man die fast 150 photochemischen Arbeiten, die *Jeger* und sein erweiterter Arbeitskreis in den *HCA* publiziert haben, so lassen sich mehrere Schwerpunkte des Forschungsinteresses erkennen. Ende der 50er Jahre wird, wie schon erwähnt (vgl. *Fig. 14*), das komplexe photochemische Verhalten des Santonins und seiner Photoprodukte näher untersucht und diese Arbeiten auf Steroid-diene ausgedehnt (vgl. *Fig. 13*). Die Beschäftigung mit dem photochemischen Verhalten von Steroid-ketonen führt zur Auffindung der Cyclobutanol-Bildung bei dieser Stoffklasse. Die photochemische Umlagerung von α,β -Epoxy-ketonen zu 1,3-Dicarbonyl-Verbindungen wird zu einem weiteren grossen Forschungsthema. Dabei wird das Grundsystem vielgestaltig abgewandelt, so dass nicht nur Steroid-Strukturen, sondern schliesslich auch Ionon-epoxide und Epoxydiene in die Untersuchungen mit einbezogen werden.

Wir gehen zunächst auf die Santonin- und Steroid-dienon-Arbeiten ein, die zum Teil in freundschaftlichem Miteinander und Wettstreit mit anderen Forschungsgruppen entstanden²⁶⁾. Die Untersuchung der Photochemie des Santonins, bei der auf Ergebnisse, die bis weit in die 'Vor-Ciamician-Zeit' zurückreichen (vgl. die in [5] [76] zitierte Literatur), zurückgegriffen werden kann, führt zur Isolierung und Charakterisierung eines neuen und, wie sich zeigt, primären Photoproduktes, das Lumisantonin genannt wird. Es wird auch von *Barton et al.* bei ihren Untersuchungen aufgefunden (vgl. [77]). Es nimmt, wie *Fig. 16* aus der Arbeit von *Jeger et al.* zeigt, eine Schlüsselstellung unter den Bestrahlungsprodukten des Santonins ein [76] und stellt, wie viele weitere Untersuchungen organischer Photochemiker ergeben, den entscheidenden primären Photoprodukt-Typ aller Cyclohexa-2,5-dien-1-one dar [89] (vgl. auch [80] und *Fussnote 26*).

Die Struktur der Photosantoninsäure (vgl. *Fig. 16*), die bei der Bestrahlung von Santonin in alkalischem Milieu entsteht, aber, wie *Jeger* und Mitarbeiter zeigen, auch in einer Dunkelreaktion aus Lumisantonin in 2N KOH in MeOH/H₂O gebildet wird, klären *E. Schott*, *D. Arigoni* und *O. Jeger* auf [90]²⁷⁾.

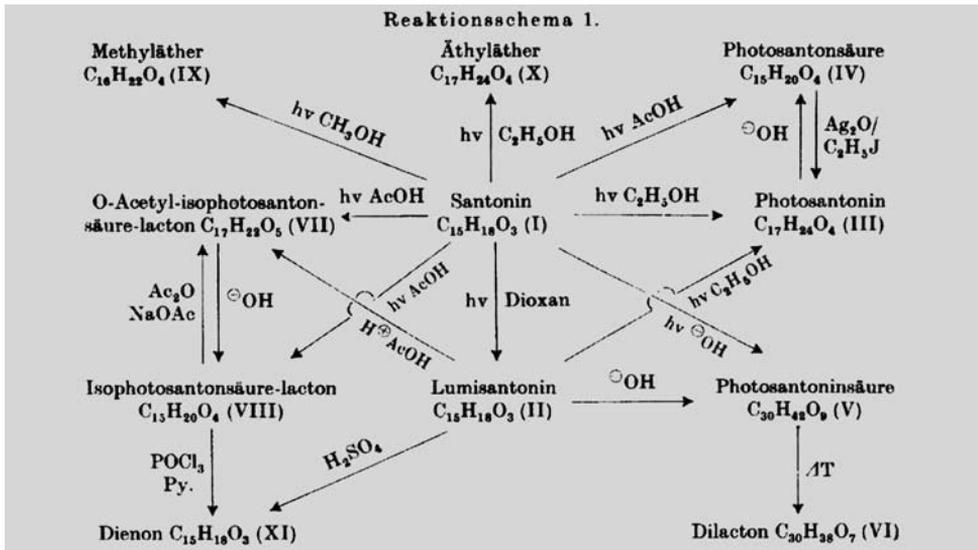
Die Beobachtung der Bildung des Lumisantonins als primäres Photoprodukt des Santonins wird zum Leitfaden der Interpretation des photochemischen Verhaltens von Steroid-dienonen. Wie *Jeger* und Mitarbeiter experimentell belegen, zeigen nicht nur

²⁵⁾ *Schaffner*, der sich 1964 an der ETH-Zürich für das Fach organische Radikalchemie habilitierte, war von 1971–76 als Ordinarius für organische Chemie an der Universität Genf tätig. 1976 wurde er als Direktor an das MPI für Strahlenchemie, Mülheim a. d. Ruhr, berufen.

²⁶⁾ Wir erinnern in diesem Zusammenhang an Arbeiten von *D.H.R. Barton* (vgl. *Fig. 15*) [77], *G. Büchi*, *W. Cocker* und *E.E. van Tamelen*. Die erzielten Ergebnisse der Zeit bis 1964 sind von *Schaffner* ausführlich diskutiert worden [80]. Anfang der 60er Jahre beginnt auch *Howard E. Zimmerman* mit seinen Mitarbeitern den Mechanismus der Photoumlagerung gekreuzt konjugierter Cyclohexadienone auf breiter Basis zu untersuchen (vgl. hierzu [81] [82]), was schliesslich zur Entwicklung des mechanistischen Konzepts der Di- π -Methan-Umlagerung führt (vgl. hierzu [83–85]). Die Di- π -Methan-Umlagerung und ihre strukturellen Varianten wie z. B. die Oxa-Di- π -Methan-Umlagerung (vgl. hierzu [86] [87]) stellen einen der universellsten Bindungsreorganisationsprozesse des angeregten Zustandes dar, dessen Potential in neuerer Zeit – vor allem in seiner Oxa-Variante – auch synthetisch genutzt wird (vgl. hierzu [88]).

²⁷⁾ Die Bestrahlung des Santonins in protischen Lösungsmitteln und in Säuren, die u. a. zum Isophotosantoninsäure-lacton führt, wird später von *K. Schaffner-Sabba* eingehend untersucht und darüber in den *HCA* berichtet [91].

Fig. 16



Steroid-dienone, die eine Me-Gruppe an C(4) tragen, also echte Struktur-Analogue des Santonins darstellen, ein gleiches photochemisches Verhalten wie Santonin selbst [92]. Allerdings ist das photochemische Verhalten der Steroid-dienone wesentlich komplexer. So beobachteten *Jeger* und Mitarbeiter bei der Bestrahlung von *O*-Acetyl-1-dehydro-

Fig. 17

271. Photochemische Reaktionen

16. Mitteilung¹⁾

Photochemische Umwandlungen von *O*-Acetyl-1-dehydrotestosteron I²⁾

von H. Dutler^{3a)}, C. Ganter^{3b)}, H. Ryf^{3c)}, E. C. Utzinger^{3d)}, K. Weinberg^{3e)},
K. Schaffner, D. Arigoni und O. Jeger

(25. IX. 62)

Tabelle 1. Ausbeuten an reinen Bestrahlungsprodukten aus *O*-Acetyl-1-dehydrotestosteron (1)
(Lichtquelle: Quecksilber-Hochdrucklampe; Lösungsmittel: Dioxan)

Produkte	Bestrahlungsdauer	
	1 ¹ / ₂ Std	9 Std
Ausgangsmaterial (1)	12%	–
Keton A ₁ (4)	18%	–
Keton A ₂ (18)	1%	–
Keton A ₃ (23)	11%	–
Keton A ₄ (44)	2%	–
Phenolgemisch	37%	–
17- <i>O</i> -Acetyl-1-methyl- δ -stradiol (Phenol B ₁ ; 2)	–	15%
1-Hydroxy-17 β -acetoxy-4-methyl- $\Delta^{1,3,5,10}$ - δ -stratrien (Phenol B ₂ ; 3)	–	4%
2-Hydroxy-17 β -acetoxy-4-methyl- $\Delta^{1,3,5,10}$ - δ -stratrien (Phenol B ₃ ; 50)	–	2%
4-Hydroxy-17 β -acetoxy-2-methyl- $\Delta^{1,3,5,10}$ - δ -stratrien (Phenol B ₄ ; 58)	–	8%

testosteron in Dioxan-Lösung (vgl. *Fig. 13* und *17*) die Bildung von mindestens vier neuen Ketonen und vier phenolischen Produkten [93]. Bei der Bestrahlung in Eisessig-Lösung können sogar mindestens elf Photoprodukte nachgewiesen werden [94]. Kontrollversuche mit den strukturell aufgeklärten Photoprodukten erlauben es den Autoren, Bildungswege der Photoprodukte zu formulieren, die schliesslich von einem einzigen primären Photoprodukt (A_3 in *Fig. 18*) ausgehen, das das entsprechende Struktur-Analogue zum Lumisantonin darstellt²⁸⁾. Der der *Fig. 18* hinzugefügte Original-Text vermittelt einen

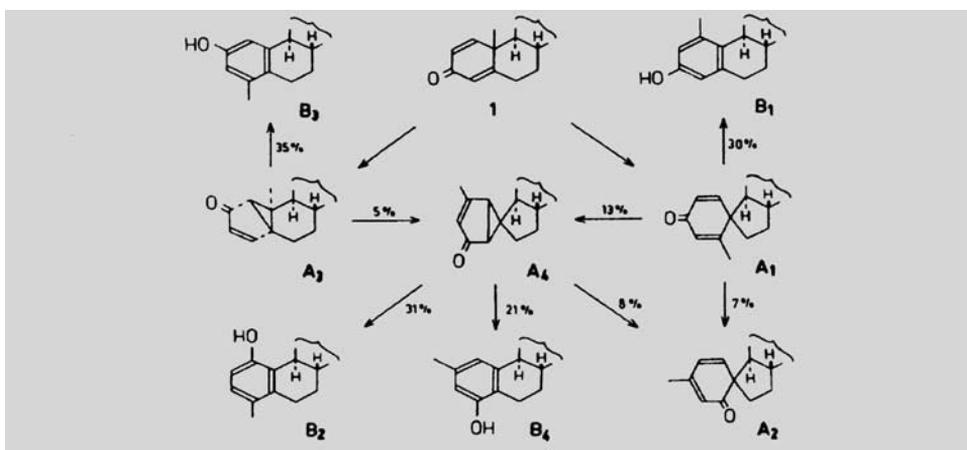
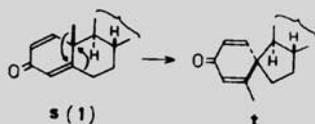


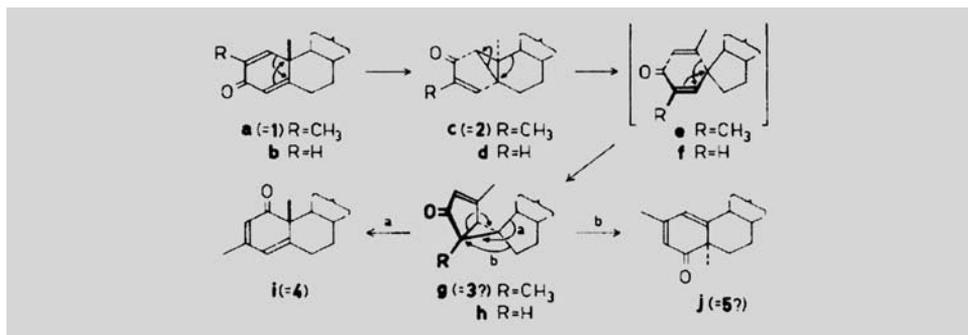
Fig. 18

Einem andern Typus von lichtkatalysierter Isomerisierung scheinen hingegen die Bildung des Ketons A_1 (**4**) aus *O*-Acetyl-1-dehydro-testosteron (**1**) sowie die Bildung der 4 phenolischen Produkte B_1 - B_4 anzugehören, da in all diesen Fällen eine C-C-Bindung des Ringes B wandern muss. In der Annahme, dass eine unmittelbare Beziehung zwischen **1** und **4** besteht, würde eine solche Wanderung der Stufe $s \rightarrow t$ entsprechen. Auf Grund dieses Schemas sollte A_1 (**4**) die in der Partialformel **t** wiedergegebene Stereochemie aufweisen. Vorläufig lässt sich aber die Möglichkeit nicht ausschliessen, dass A_1 (**4**) über A_3 (**23**) nach dem Schema **u** \rightarrow **v** entsteht, was zu einem mit **t** an der spirocyclischen Verknüpfungsstelle diastereomeren Produkt führen würde. Obwohl bisher experimentell kein direkter Übergang zwischen A_1 (**4**) und A_3 (**23**) ermittelt werden konnte, scheint auf Grund der Tatsache, dass beide Ketone bei der Nachbestrahlung ein gemeinsames Produkt (A_4) liefern, eine eindeutige stereochemische Beziehung zwischen diesen Verbindungen naheliegend. Hier liegt wiederum ein Fall vor, wo die Bestimmung der Stereochemie des Produktes eine Auswahl unter den in Betracht kommenden Reaktionswegen ermöglichen würde.



²⁸⁾ In der Tat stellen *Jeger* und Mitarbeiter fest, dass bei der Bestrahlung von *O*-Acetyl-1-dehydrotestosteron in Dioxan-Lösung mit Licht der Wellenlänge 254 nm fast ausschliesslich das primäre Photoprodukt A_3 gebildet wird [94].

Fig. 19



Eindruck von der abwägenden und sorgfältigen Argumentationsweise der Autoren. Weitere Untersuchungen (vgl. Fig. 19) [95] – auch anderer Forschungsgruppen mit Modell-Dienonen (vgl. [80] [82] [88]) – zeigen, dass auch der Dienon-Typ A_1 photochemisch aus A_3 gebildet wird. Jeger und Mitarbeiter fassen ihre Ergebnisse der Photochemie von Steroid-dienonen 1966 in einer umfangreichen Arbeit in den *HCA* zusammen [96] und bemerken am Schluss dieser Arbeit (Fig. 20):

Fig. 20

Zum Abschluss sei noch einmal darauf hingewiesen, dass beim momentanen Stand der Strukturanalyse für die Mehrzahl der Photoprodukte vom Typus 2, 4–9, 11–13 und 17–23 verschiedene Detailfragen, die vorwiegend sterischer Natur sind, noch nicht auf unabhängige Weise geklärt sind. Die Ableitung der in den Formelschemata 2, 3 und 19 vorgeschlagenen Strukturen dieser Verbindungen beruht auf detaillierten Mechanismen der Dienon- und Bicyclohexenon-Umlagerungen (Formelschemata 12 und 20), die unter Berücksichtigung der feststehenden Reaktionssequenzen postuliert wurden. Beide Postulate – sowohl die Festlegung der noch nicht reslos aufgeklärten Strukturen als auch die Annahme von exakten Umlagerungsmodi, wie sie in den Abschnitten 2.1 und 2.2 erörtert wurden (siehe insbesondere die Formulierungen $m \rightarrow n$ und $n \rightarrow o \rightarrow p$) – sind komplexer und gestatten allein eine umfassende und weitgehendst lückenlose Interpretation der beobachteten Photoisomerisierungen.

Diese Aussagen markieren eine gewisse Zäsur in der organischen Photochemie jener Zeit, indem sie zum Ausdruck bringen, dass der chemische Teil der Photochemie, der sich mit der eindeutigen konstitutionellen und stereochemischen (Reaktant/Produkt)-Korrelation beschäftigt, zu einem gewissen Abschluss gekommen ist und die künftige Entwicklung sich der physikalischen Seite der organischen Photochemie zuwendet, d. h. dem Charakter der elektronisch angeregten Zustände und der daraus sich ergebenden Selektivität photochemischer Umsetzungen²⁹).

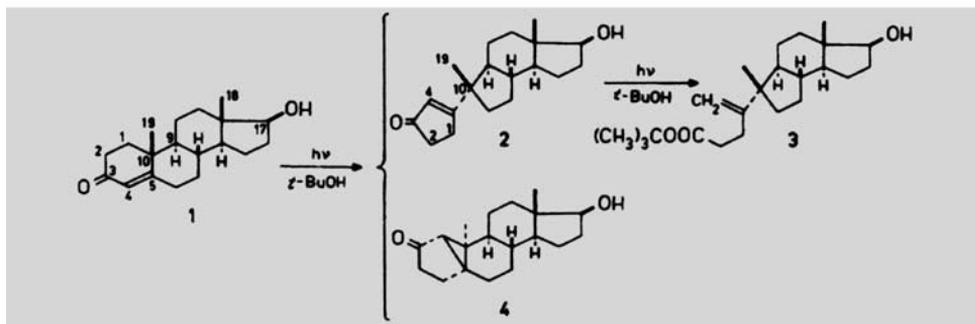
²⁹ Es ist kein Zufall, dass das nun schon klassische Vademecum des organischen Photochemikers, das in besonderer Weise auch die physikalisch-chemischen Aspekte mit behandelt, nämlich *Nicholas J. Turros* 'Molecular Photochemistry' Mitte der 60er Jahre erstmals aufgelegt wird [97]. Und auch das berühmte Werk von *Jack G. Calvert* und *James N. Pitts, Jr.*, 'Photochemistry', das mehr auf die physikalisch-technischen Grundlagen der Photochemie eingeht, erscheint Mitte der 60er Jahre [98].

Weitere Arbeiten von *Jeger* und Mitarbeitern sowie *Schaffner* und Mitarbeitern behandeln – ergänzend zu den früheren Arbeiten – das photochemische Verhalten von 10β -Acetoxy- und 10β -Hydroxysteroid-dienonen [99], 2-Formylsteroid-dienonen [100], 11-Oxosteroid-dienonen [101] sowie 6,7-Cyclopropasteroid-dienonen [102].

In den 60er Jahren greifen *Jeger* und Mitarbeiter und *Schaffner* und Mitarbeiter auch die Untersuchung des photochemischen Verhaltens von Steroid-Ring-*A*-enonen auf, von denen vor allem photochemische Dimerisierungsreaktionen schon bekannt waren (vgl. die in [103] [104] zit. Lit.). **Paul D. Gardner** und Mitarbeiter hatten 1962 bei der Bestrahlung von Cholest-4-en-3-on in *t*-BuOH ein neues monomeres Photoprodukt mit Cyclopropyl-ke-ton-Struktur aufgefunden [105]. Ein analoges Photoprodukt (**4**) wird auch bei der Bestrahlung von Testosteron (**1**) in *t*-BuOH gefunden, das darüber hinaus von einem zweiten Photoprodukt (**2**) begleitet wird (*Fig. 21*) [103]. Des weiteren wird eine starke Lösungsmittelabhängigkeit der Enon-Photochemie beobachtet, indem bei der Bestrahlung von Testosteron-acetat in Et₂O neben einem Dimeren vor allen Dingen ein Photo-Pinakol unter Erhaltung der Δ^4 -Doppelbindung³⁰) und zwei diastereoisomere Et₂O-Addukte erhalten werden. Die Bestrahlung in EtOH hingegen liefert vor allem das Photoreduktionsprodukt der Δ^4 -Doppelbindung³¹).

Fig. 21

277. Photochemische Reaktionen
 24. Mitteilung¹⁾
Die UV.-Bestrahlung von Testosteron und 3-Oxo-17 β -acetoxy- $\Delta^{1:5}$ -androstadien
 (Vorläufige Mitteilung)
 von **B. Nann, D. Gravel, R. Schorta, H. Wehrli, K. Schaffner und O. Jeger**
 Herrn Professor Dr. TH. POSTERNAK zum 60. Geburtstag gewidmet
 (24. VIII. 63)

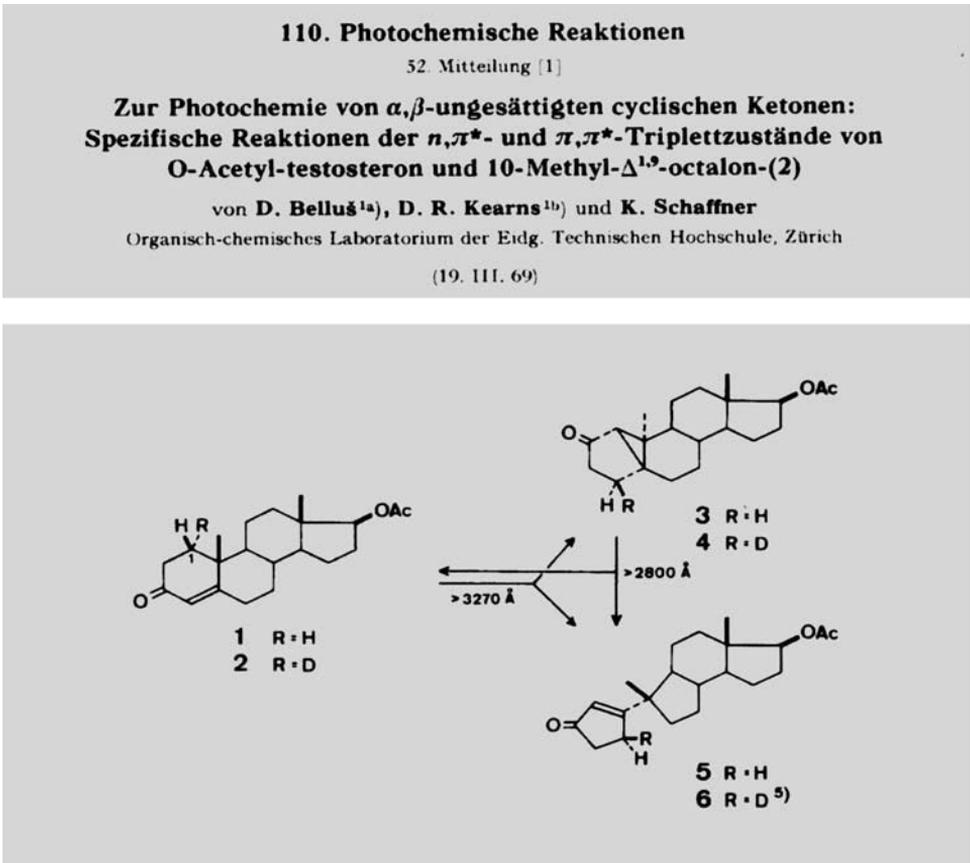


³⁰⁾ In diesem Zusammenhang sei auf eine Arbeit von *Pfoertner* hingewiesen, der 1972 in den *HCA* berichtet, dass die Photoreaktion des 3-Acetylcumarins in *i*-PrOH unter Aufhebung der (C=C)-Bindung zum C(4), C(4')-verknüpften Dihydro-Dimeren führt [106].

³¹⁾ Beim von ihnen erstmals synthetisierten 10α -Testosteron stellen *Jeger* und Mitarbeiter fest, dass es photochemisch hauptsächlich unter Verschiebung der Δ^4 -Doppelbindung in die Δ^5 -Stellung reagiert [107]. Diese Beobachtung führt dazu, auch die Photochemie von 3-Oxo- $\Delta^{1:5}$ -steroiden, die als partiell dekonjugierte Steroid-dienone aufgefasst werden können, zu untersuchen [108].

In einer Arbeit mit **Daniel Bellus** und **David R. Kearns** klärt **Schaffner** die Lösungs- mittelabhängigkeit und Stereochemie der photochemischen Enon-Reaktionen weitgehend ab [109]. Durch selektive Bestrahlungen sowie Sensibilisierungs- und Löschversuche zeigen die Autoren, dass beide Photoprodukte des Testosteron-acetats in *t*-BuOH aus Triplett-Zuständen gebildet werden (*Fig. 22*). Versuche mit [1α - ^3H]Testosteron-acetat

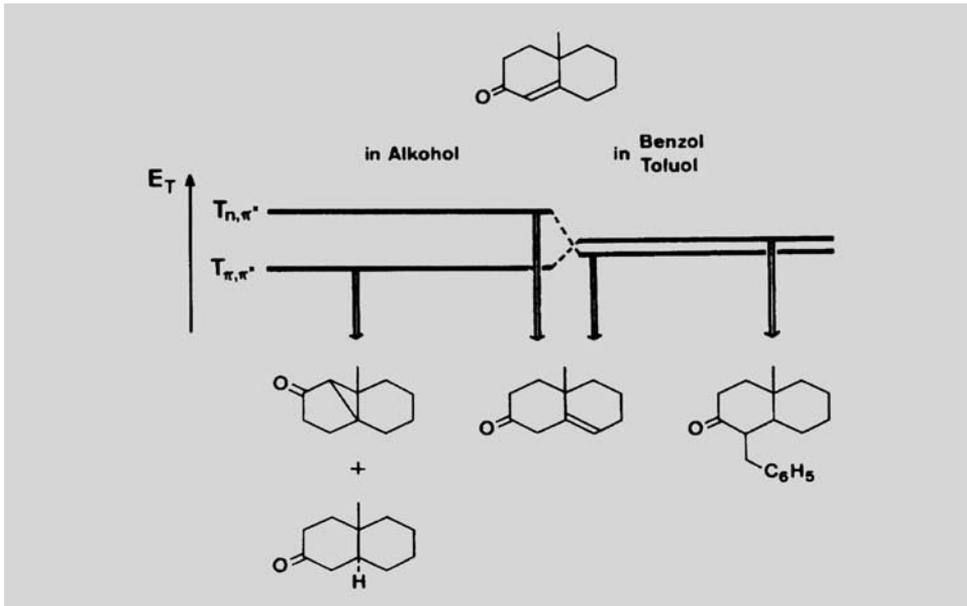
Fig. 22



belegen, dass die Photoreaktionen stereospezifisch verlaufen. Weitere Versuche mit 10-Methyl- $\Delta^{1,9}$ -octal-2-on als Modell-Verbindung erlauben es, die beobachteten Photoreaktionen dem unterschiedlichen Reaktionsverhalten der entsprechenden n,π^* - und π,π^* -Triplett-Zustände des Enon-Chromophors und ihren unterschiedlichen Solvatationseigenschaften zuzuschreiben (*Fig. 23*)³²⁾.

³²⁾ Bezüglich des Toluol-Adduktes in *Fig. 23* vgl. [110].

Fig. 23



Spezifisch $\pi \rightarrow \pi^*$ -induzierte Enon-Reaktionen, die offenbar direkt aus dem zweiten Singulett-Anregungszustand erfolgen, beobachteten *Jeger* und Mitarbeiter und *Schaffner* und Mitarbeiter bei der Bestrahlung von 10-(Dimethoxymethyl)- Δ^4 -octal-2-onen, deren Ergebnisse *Gloor* und *Schaffner* in einer späteren Arbeit zusammenfassen (Fig. 24) [111] (vgl. auch [112])³³⁾.

Die ($n \rightarrow \pi^*$)-Anregung von **12** führt zur (C=C)-Bindungsverschiebung (\rightarrow **35**) und zur Bildung der Cyclopropyl-keton-Struktur (\rightarrow **36**) (vgl. [114]), während die ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Anregung zur 1,3-Verschiebung der Dimethoxymethyl-Gruppe (\rightarrow **37**) Anlass gibt (vgl. [115]).

Fig. 24

192. Spezifisch $\pi \rightarrow \pi^*$ -induzierte Reaktionen von γ -Dimethoxymethylcyclohexen-2-onen: 1,3-Umlagerung und Wasserstoffabstraktion durch das α -Kohlenstoffatom¹⁾

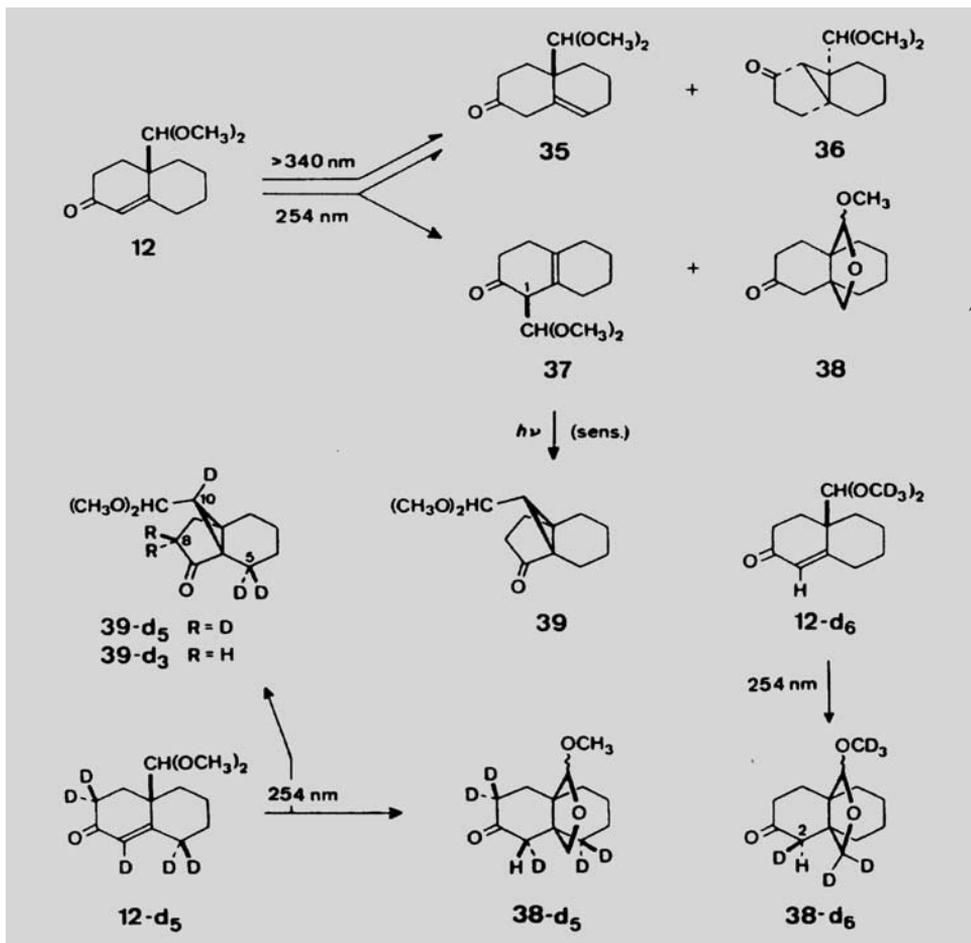
von **Jean Gloor^{2a)}** und **Kurt Schaffner^{2b)}**

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, 8006 Zürich
und

Département de Chimie Organique, Université de Genève, 1211 Genève 4

(10. VI. 74)

³³⁾ Der Ausgangspunkt zu diesen Arbeiten war offenbar eine Untersuchung des photochemischen Verhaltens von 17 β -Acetoxy-3,19-dioxo- Δ^4 -androst-4-en [113].

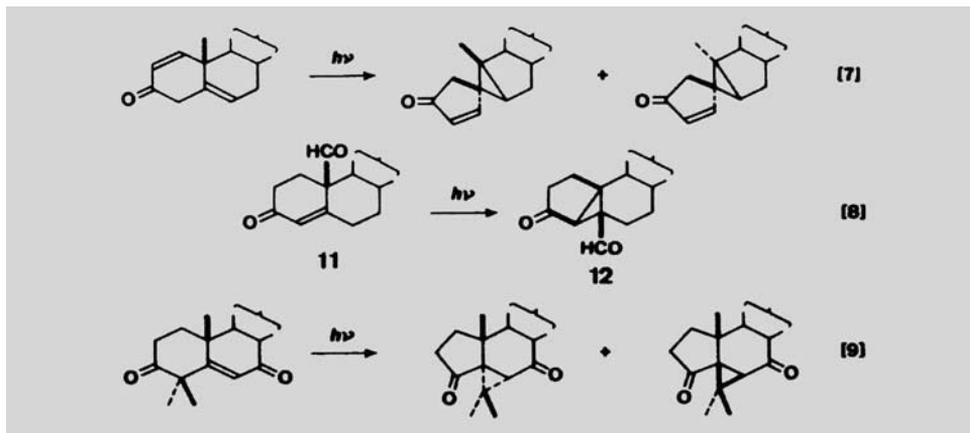
Fig. 24
(Forts.)

[116]). Letztere Verbindung (37) wird durch Triplett-Sensibilisierung in einer Oxa-Di- π -Methan-Umlagerung in ein neues Cyclopropyl-keton (\rightarrow 39) umgewandelt. In Konkurrenz zur 1,3-Verschiebung der Dimethoxymethyl-Gruppe wird eine H-Abspaltung aus dieser Gruppe, gefolgt vom Ringschluss zu einem 12-Oxa[4.4.3]propellan (\rightarrow 38), beobachtet. Diese letztgenannte Reaktionsfolge führt dazu, auch das photochemische Verhalten von 10-Propenyl- Δ^4 -octal-2-onen zu studieren [117], um damit photochemische Wege zu [4.4.3]Propellanen zu erkunden.

Die Untersuchung der Photoreaktivität von bichromophoren Enon-Systemen führten Jeger und Mitarbeiter und insbesondere Schaffner und Mitarbeiter dazu, sich auch mit den in Konkurrenz zur Enon-Photochemie ablaufenden Di- π -Methan- und Oxa-Di- π -Methan-Umlagerungen näher zu befassen (vgl. Fig. 25)³⁴). Für die unter [9] (Fig. 25)

³⁴) Die in Fig. 25 angegebenen Literaturzitate [7–9] sind in dieser Arbeit unter [108] [113] bzw. [118] zu finden.

Fig. 25



aufgeführte Triplett-sensibilisierte Oxa-di- π -Methan-Umlagerung wird durch stereospezifische C[2 H $_3$]-Markierung ein schrittweiser Umlagerungsmechanismus als der wahrscheinlichste erkannt (für weitere Beispiele s. [119]).

Ein schönes Beispiel für das unterschiedliche reaktive Verhalten von Singulett- und Triplett-angeregten Zuständen wird von *Schaffner* und Mitarbeitern auch bei 2-Cyclopentenyl-methyl-ketonen aufgefunden (vgl. [120]), deren Photochemie (vgl. Fig. 26) in

Fig. 26

106. The Photochemistry of 2-Cyclopentenyl Methyl Ketones¹⁾

by Hans-Ulrich Gonzenbach, Inga-Mai Tegmo-Larsson, Jean-Pierre Grosclaude, and Kurt Schaffner²⁾

Département de Chimie Organique, Université de Genève, 1211 Genève 4

Dedicated to Professor R. B. Woodward on his 60th anniversary

(20.1.77)

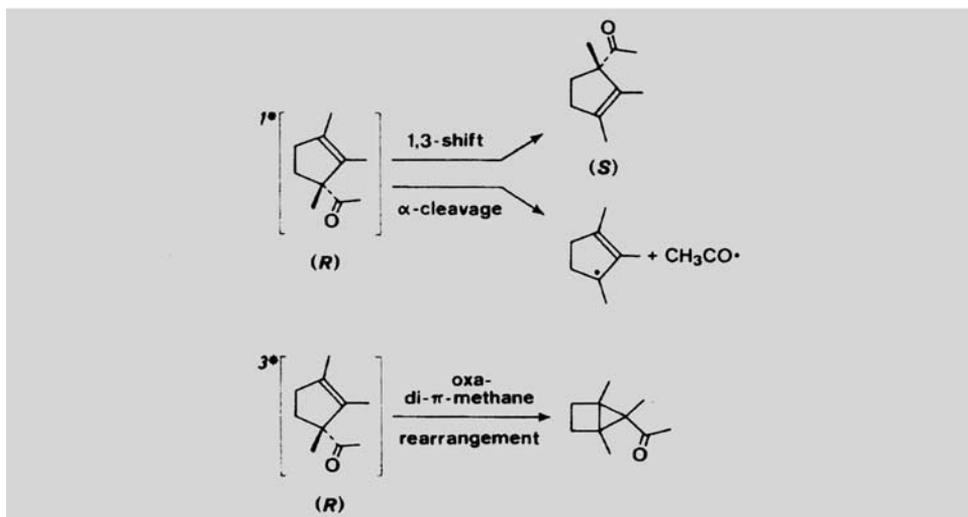


Fig. 28

239. Photochemische Reaktionen

37. Mitteilung [1]

Die Beeinflussung der photochemischen Umsetzungen von gesättigten Ketonen durch α -Substituenten

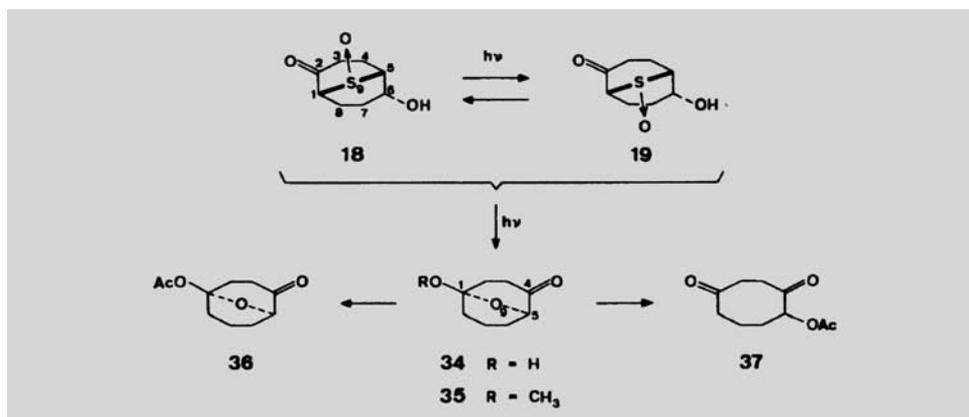
(Vorläufige Mitteilung)

von G. Hüppi [2], Frl. G. Eggart, S. Iwasaki¹⁾, H. Wehrli, K. Schaffner und O. Jeger

(18. VII. 66)

Hauptsache die entsprechenden α,β -ungesättigten Ketone, aber auch Umlagerungen, die als typisch für die Photochemie der entsprechenden α,β -Epoxy-ketone zu bezeichnen sind, werden beobachtet (Fig. 28). *Camille Ganter* und *J.-F. Moser* beschäftigen sich später mit der Photochemie α -Sulfoxy-substituierter Ketone und beobachten neben einer rasch ablaufenden Stereomutation den lichtinduzierten Bruch der (C–S)-Bindung (gefolgt von transannularer 1,5-H-Verschiebung und Hydrolyse im gezeigten Beispiel; vgl. Fig. 29) [130]³⁶⁾.

Fig. 29



Bedeutender als die genannten Untersuchungen sind aber sicher die zur erwähnten Photochemie von α,β -Epoxy-ketonen und ihrer Vinyl-Analoga, über die *Jeger* und *Schaffner* 1964 [132] und 1970 [133] in *Pure and Appl. Chem.* zusammenfassend berichten. Wiederum ist *HCA* das Forum zur Darlegung erster Versuchsergebnisse (Fig. 30) [134] [135] und zur späteren Diskussion detaillierter Untersuchungen (Fig. 31) [136]. Zwar hatte schon *Sven Bodfors* 1918 gefunden, dass die Epoxide von Benzalacetophenonen bei der Bestrahlung in die entsprechenden Dibenzoylmethane übergehen [137], aber erst die systematischen Untersuchungen von *Jeger*, *Schaffner* und Mitarbeitern und anderer Autoren (vgl. [138] für die Arbeiten bis 1966), die über 40 Jahre später einsetzen, zeigen die strukturelle Bandbreite der photochemischen 1,3-Diketon-Bildung aus Epoxy-keto-

³⁶⁾ Entsprechende Sulfide gehen nur die *Norrish-Typ-I*-Spaltung der (C–C)-Bindung ein [131].

Fig. 30

118. Photochemische Reaktionen13. Mitteilung¹⁾**Zur photochemischen Umlagerung von 3-Oxo-4,5-oxido-Steroiden
in 10(5→4)-abeo-Steroide**

(Vorläufige Mitteilung)

von **C. Lehmann, K. Schaffner und O. Jeger**

(20. III. 62)

147. Photochemische Reaktionen29. Mitteilung [1]¹⁾**Zum Mechanismus der photochemischen Umlagerung
von 3-Oxo-4,5-oxido-Steroiden**

(Vorläufige Mitteilung)

von **H. Wehrli, C. Lehmann [2], K. Schaffner und O. Jeger**

(12. VI. 64)

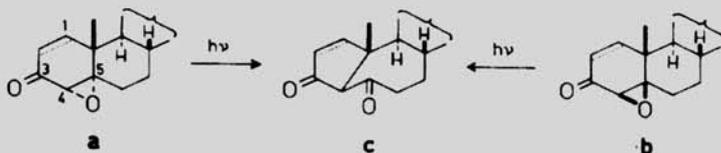
(a – c: Ring A gesättigt und Δ^1 -ungesättigt.)

Fig. 31

259. Photochemische Reaktionen

38. Mitteilung [1]

**Photoisomerisierung von α, β -Epoxyketonen I.
Die Umlagerung von 3-Oxo-4,5-oxido-Steroiden zu 3,5-Dioxo-
10(5→4)-abeo-Derivaten**von **H. Wehrli, C. Lehmann [2], P. Keller, J. J. Bonet [3], K. Schaffner
und O. Jeger**

(3. IX. 66)

253. Photochemische Reaktionen

42. Mitteilung [1]

**Photoisomerisierung von α, β -Epoxyketonen II
Der sterische Verlauf der Umlagerung von 3-Oxo-4,5-oxido-Steroiden**von **H. Wehrli, C. Lehmann [2], T. Izuka, K. Schaffner und O. Jeger**

(14. X. 67)

nen auf. Wie die *HCA*-Autoren feststellen, gehen gesättigte Epoxy-ketone der Steroide durch ($n \rightarrow \pi^*$)-Anregung und entsprechende konjugierte Epoxy-ketone durch ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Anregung eine sehr einheitlich verlaufende Umlagerung des Steroid-Gerüsts zu einer Perhydroazulendion-Partialstruktur ein (vgl. *Fig. 30*). Durch die direkte Bestrahlung von 17β -Acetoxy- $6\alpha,7\alpha$ -oxido-3-oxo- Δ^4 -androsten (vgl. **7** in *Fig. 32*) in Dioxan-Lösung wird ein partialsynthetischer Zugang zu der Verbindungsklasse der *B*-Norsteroide (vgl. **10** in *Fig. 32*) eröffnet [139] (vgl. auch [140]). Weitere Bestrahlungsexperimente mit den stereoisomeren 17β -Acetoxy-3-oxo-9,10-oxido- Δ^4 -östrenen zeigen, dass auch Ring *C* der Steroide in einen Siebenring umgelagert werden kann [141], wobei je nach dem Wanderungsverhalten Ring *B* erhalten bleibt oder zu einem Fünfring verengt wird³⁷⁾.

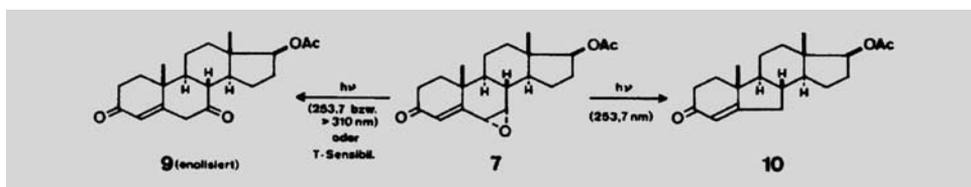


Fig. 32

Ab 1973 wendet sich das Interesse von *Jeger* und Mitarbeitern den im Vergleich zu den Epoxy-ketonen konformationell beweglicheren Ionon-epoxiden zu. Photolyse-Versuche mit *trans*- β -Ionon-epoxid in Pentan-Lösung führen hauptsächlich zu fünf Produkten (vgl. *Fig. 33*; **12–16**) [143] (vgl. auch [144]). Ein detaillierteres Bild der Produktbildung veröffentlichen *Jeger* und Mitarbeiter 1977 in den *HCA* (*Fig. 34*) [145]. Bei der ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Anregung wird die (C(1')–C(6'))-Bindung unter Bildung der entsprechenden cyclischen Carbonyl-ylid-Struktur gebrochen³⁸⁾, aus der sich die Verbindungen **8** und **9**

Fig. 33

201. Photochemische Reaktionen

73. Mitteilung [1]

Neuartige Photoreaktionen des (\pm)-*trans*- β -Jonon-epoxids

von **Beat R. von Wartburg**, **Hans R. Wolf** und **Oskar Jeger**

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, 8006 Zürich

(22. VI. 73)

³⁷⁾ Spirocyclische α,β -Epoxy-ketone lassen sich photochemisch in gleicher Weise in spirocyclische 1,3-Diketone umwandeln [142], was ein weiterer Beleg für die generelle Bedeutung dieser photochemischen Struktur-Umwandlungen ist.

³⁸⁾ Die Vorstellung, dass Epoxide bei der direkten Photolyse in ihre entsprechenden Carbonyl-ylid-Strukturen übergeführt werden, bildet sich in den 60er Jahren heraus (vgl. [146a] für die bis 1970 vorliegenden Ergebnisse und [146b] für die Ergebnisse des Zeitraumes von 1970 bis 1983). Neuere Arbeiten zeigen, dass Epoxide auch unter PET (Photoinduced Electron Transfer)-Bedingungen den (C–C)-Bindungsbruch eingehen (vgl. dazu die in [147] zit. Lit.). Die Bildung von cyclischen Carbonyl-ylid-Strukturen weisen *Jeger* und Mitarbeiter 1979 auch durch die Photoracemisierung von optisch aktiven γ,δ -Epoxy-enonen nach und berichten darüber in den *HCA* [148].

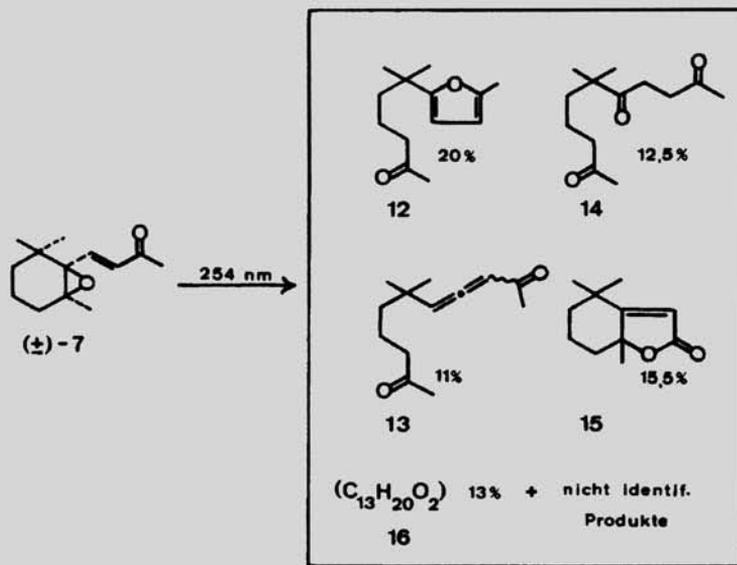
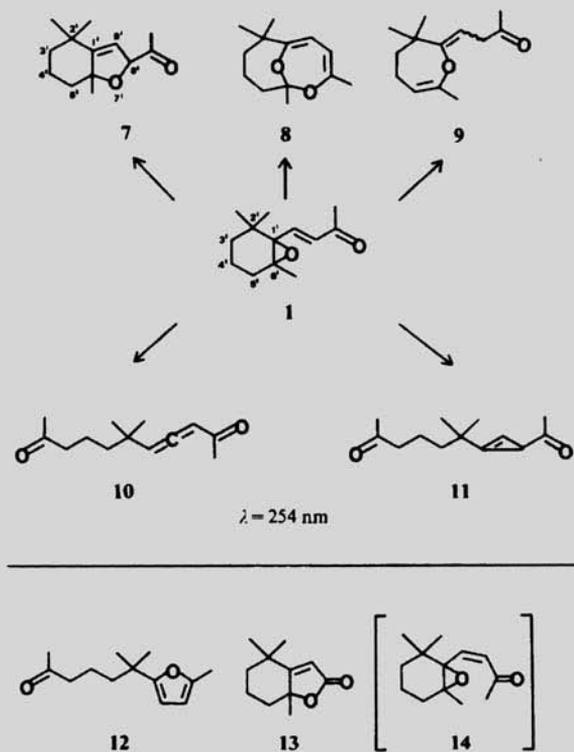
Fig. 33
(Forts.)

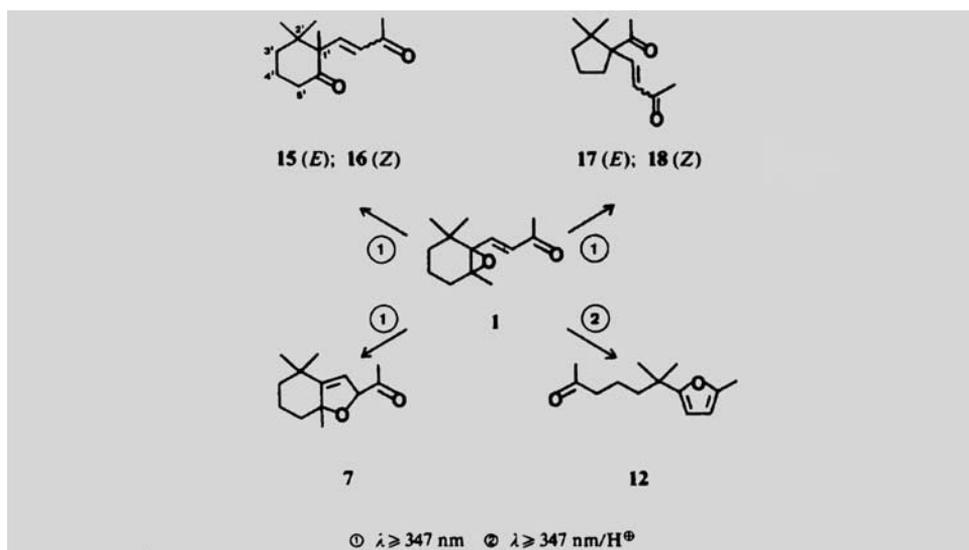
Fig. 34



ergeben (Fig. 34). Durch Fragmentierung der Carbonyl-ylid-Struktur (Bruch der $C(1')-O$ -Bindung) resultiert eine Carben-Struktur, aus der durch Ringschluss das Cyclopropen **11** und durch [1,2]-H-Verschiebung das Allen **10** entsteht. Durch [1,3]-O-Verschiebung im π, π^* -angeregten **1** bildet sich das Furanon **7**, das durch eine rasche Autoxidation in **13** übergeht.

Die ($n \rightarrow \pi^*$)-Anregung von **1** (Fig. 35) gibt Anlass zur Spaltung der $C(1')-O$ -Bindung. Wanderung der Me-Gruppe von $C(6')$ an $C(1')$ ergibt die Cyclohexanone **15** und **16**, während die Wanderung des ringständigen $C(5')$ -Atoms an $C(1')$ zu den Cyclopentanonen **17** und **18** führt. Verbindung **7** entspricht der intramolekularen Rekombination des ursprünglichen Epoxy-O-Atoms mit $C(2)$ der Vinyl-keton-Struktur. Das Furan-Derivat **12** erweist sich als das säurekatalysierte Cyclisierungsprodukt der (*Z*)-Form von **1** (vgl. **14** in Fig. 34) [149]³⁹). Mit einer Vielzahl weiterer Untersuchungen belegen Jeger und Mitarbeiter und sein erweiterter Arbeitskreis dieses Grundmuster photochemischen Verhaltens π, π^* - und n, π^* -angeregter Epoxy-enone [150] und -inone [151]⁴⁰).

Fig. 35



Auch für entsprechende, durch *Wittig*-Reaktion aus den Epoxy-enonen gewonnene Epoxy-diene können Jeger und Mitarbeiter ein ähnliches photochemisches Verhalten nachweisen (Fig. 36) [155] (vgl. auch [156]). ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Anregung der Verbindungen (vgl. Fig. 37; **1** und **4**) führt über Carbonyl-ylide und Carbene zu Cyclopropenen (vgl. **2** und **6**),

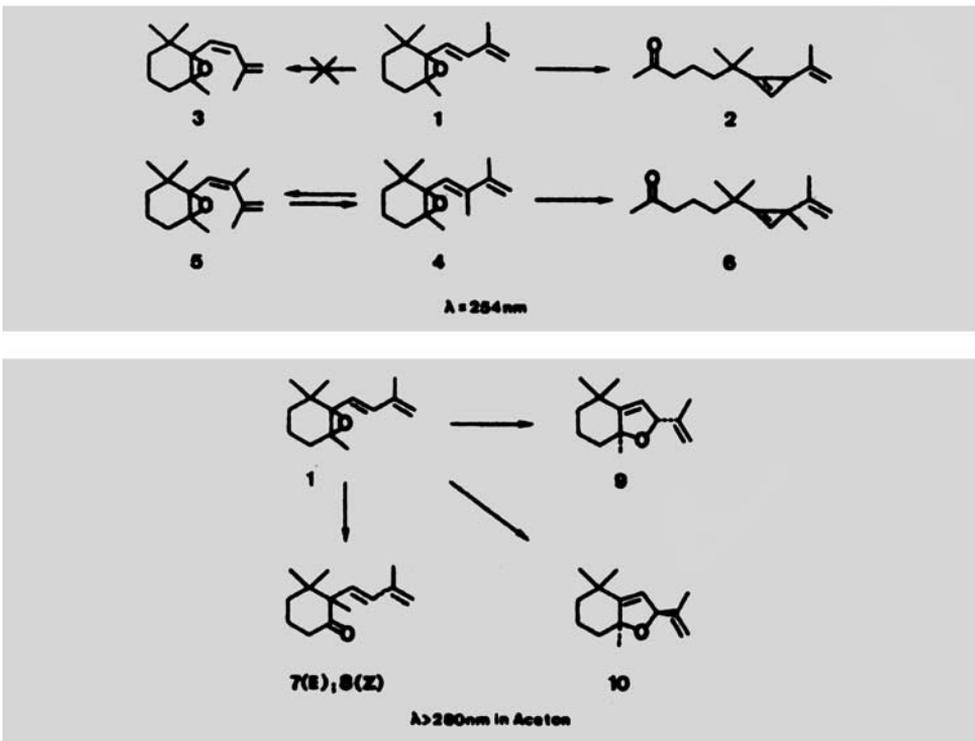
³⁹) (*E*),(*Z*)-Isomerisierungen bei γ, δ -Epoxy-enonen vom Typ **1**, gefolgt vom Ringschluss zu Furanen, sowie C,C-Wanderungsprodukte hatten auch *W. Skorianetz* und *Günther Ohloff* bei der sensibilisierten Bestrahlung beobachtet [144].

⁴⁰) Auch das photochemische Verhalten von Cyclopropan-Analoga [152], von α, β -ungesättigten γ, δ -Epoxy-carbonsäure-estern [153] und von cyclischen Epoxy-enonen, den Epoxy-eucarvonnen [154], wird untersucht und darüber in den *HCA* berichtet.

Fig. 36

93. Photochemische Reaktionen
 89. Mitteilung [1]
Zur Photochemie konjugierter Epoxy-diene I.
Versuche mit (E), β -Jonyliden-epoxiden
 von Alex Peter Alder, Hans Richard Wolf und Oskar Jeger
 Organisch-chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen
 Hochschule, CH-8006 Zürich
 (30. I. 76)

Fig. 37



während die Triplett-sensibilisierte ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Anregung unter Bruch der (O–C(1'))-Bindung bei **1** zu den erwarteten Produkten **7–10** Anlass gibt (Fig. 37).

Wir kommen nun auf die photochemische Cyclobutanol-Bildung bei der Bestrahlung von 20- und 11-Oxosteroiden in Kohlenwasserstoffen zu sprechen, über die Jeger und Mitarbeiter erstmals 1959 in den *HCA* berichten (Fig. 38) [157]⁴¹). Eine genaue Untersu-

⁴¹) Erst 1958 hatten *N. C. Yang* und *D.-D. H. Yang* bei der Bestrahlung von Alkan-2-onen in Kohlenwasserstoff-Lösung die Bildung von Cyclobutanolen beobachtet [158] (*P. J. Wagner* hat mehrfach zusammenfassend über die *Norrish-Typ-II*-Spaltung von Carbonyl-Verbindungen und die dazu konkurrierende Cyclobutanol-Bildung berichtet [159]).

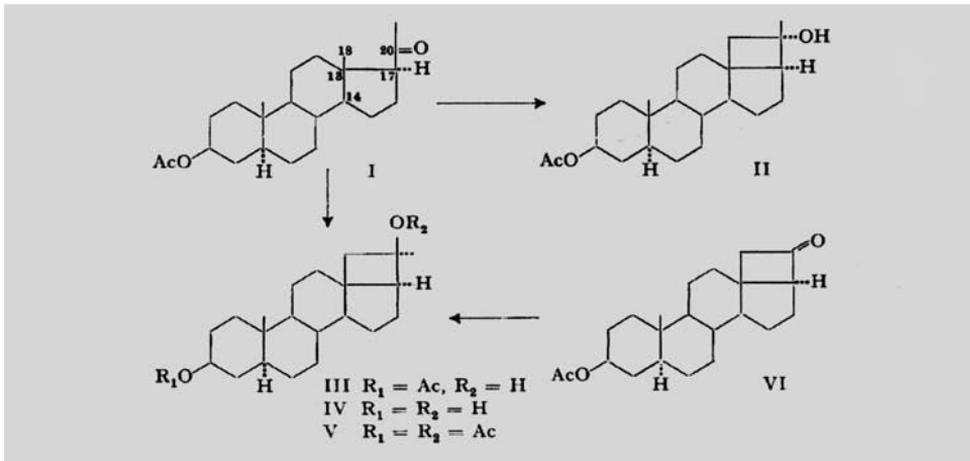
229. Über Steroide und Sexualhormone

212. Mitteilung^{1) 2)}

Photochemische Umwandlungen von 20-Keto-pregnan-Verbindungen³⁾

von P. Buchschacher⁴⁾, M. Cereghetti, H. Wehrli, K. Schaffner
und O. Jeger

(26. VIII. 59)

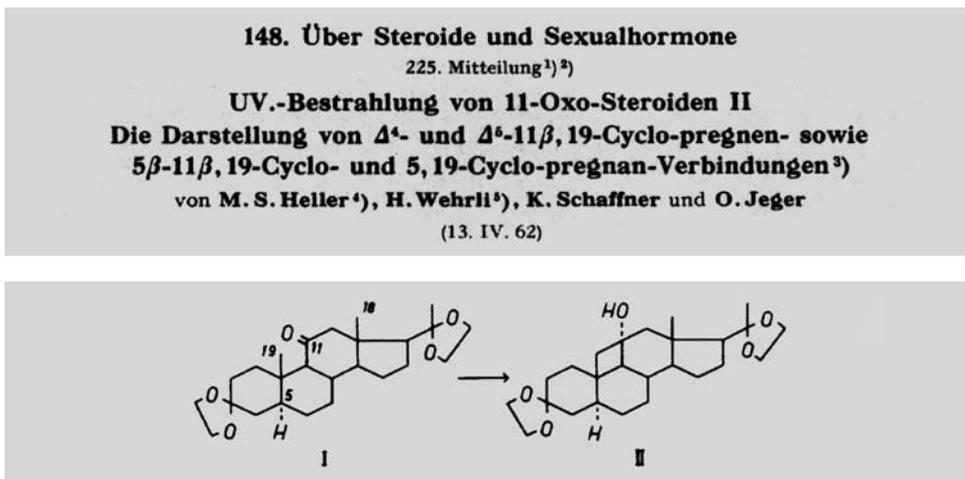


chung der Bestrahlungsprodukte von 3β-Acetoxy-20-keto-5α-pregnan (I; vgl. Fig. 39) in Alkohol-Lösung ergab, dass in einem Verhältnis von 3:1 zwei stereoisomere 3β-Acetoxy-20-hydroxy-18,20-cyclopregnane (II und III) gebildet werden. Damit war prinzipiell eine Funktionalisierung der nicht aktivierten C(8)-Me-Gruppe erreicht worden (vgl. [160]). Eine direkte Funktionalisierung der C(18)-Me-Gruppe wurde bei der Bestrahlung von 21-Acetoxy-3,3-(ethylendioxy)-20-oxo-Δ⁵-pregnan beobachtet, das neben dem erwarteten Cyclobutanol auch ein entsprechendes cyclisches Acetal bei der Bestrahlung bildet [161] (für weitere Beispiele vgl. [162]).

Selektive Cyclobutanol-Bildung wurde von Jeger und Mitarbeitern auch bei der Bestrahlung von 11-Oxo-steroiden wie dem 3,20-(Diethylendioxy)-11-oxo-5α-pregnan in ethanolischer Lösung beobachtet [163], wobei die Vierring-Bildung unter Einbezug der nicht aktivierten C(19)-Me-Gruppe erfolgt (Fig. 40)⁴²⁾. Bei der Bestrahlung eines 11-Oxo-Δ¹⁴-steroids wurde in guten Ausbeuten sogar die Bildung eines Cyclopropanols beobachtet [165], das sich basenkatalysiert bei höherer Temperatur wieder in die Ausgangsverbin-

⁴²⁾ Die in den HCA – allerdings mit mechanistischen Vorbehalten – formulierte Folgerung, dass auch die C(18)-Me-Gruppe bei 11-Oxolanostanol sich an der photochemischen Cyclobutanol-Bildung beteiligen kann, erwies sich später als ein Fehlschluss, der auf einem irtümlichen Bericht eines Drittlaboratoriums beruhte [164].

Fig. 40

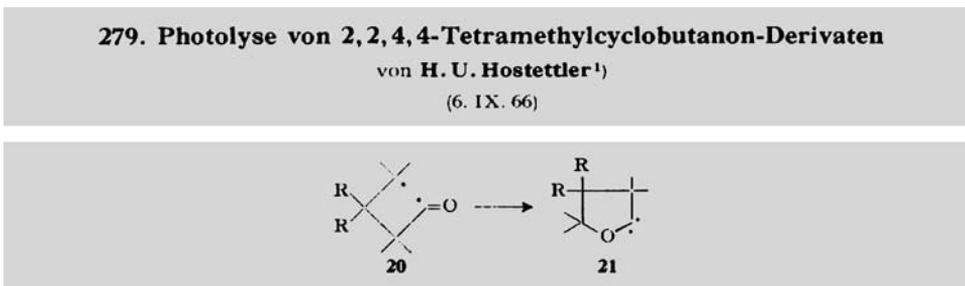


dung überführen lässt. Schliesslich wird bei der Bestrahlung von 19-Oxo-5 β - und -5 α -androstan neben der Bildung von entsprechenden Decarboxylierungsprodukten auch die Bildung von sekundären Cyclobutanolen festgestellt [166]⁴³⁾.

Bevor wir auf die über 70 Arbeiten, die *H. Schmid* und sein erweiterter Arbeitskreis in den *HCA* zu photochemischen Fragestellungen veröffentlicht haben, zu sprechen kommen, sei auf einige wichtige photochemische Arbeiten anderer Forscher in den *HCA* eingegangen.

Mitte der 60er Jahre mehren sich die experimentellen Befunde, die darauf schliessen lassen, dass Cyclobutanone bei der Bestrahlung nicht nur unter Decarboxylierung zu Cyclopropanen und unter Cycloreversion und Verlust von Ketenen zu Alkenen reagieren, sondern sich auch unter Ringerweiterung zu Oxycarbenen umlagern können, die dimerisieren oder mit Alkoholen zu Acetalen reagieren (vgl.z. B. [89b]). Die Arbeit von *H. U. Hostettler* (Fig. 41) gehört zu diesen frühen Beispielen von photochemischen (Cyclobutanon \rightarrow Oxacyclopentan-2-yliden)-Umlagerungen [169].

Fig. 41



⁴³⁾ Cyclobutanol-Bildung wird von *E. P. Müller* und *Jeger* auch bei der Bestrahlung von (1,2-Epoxy-6,6-dimethylcyclohex-1-yl)-methyl-ketonen beobachtet [167]. Dass in ganz ähnlicher Weise photochemisch auch *N*-Phenacylformamide in β -Lactame umlagert werden können, weist später *H. Wehrli* in einer Arbeit in den *HCA* nach [168].

Von 1965–1969 war **Horst Prinzbach** als Extraordinarius für organische Chemie an der Universität Lausanne tätig. In diese Zeit fällt seine Beschäftigung mit der intramolekularen photochemischen $[2 + 2]$ -Cycloaddition von 7-Heteronorbornadien und verwandter Norbornadien-Strukturen sowie der thermischen Umwandlung der gebildeten

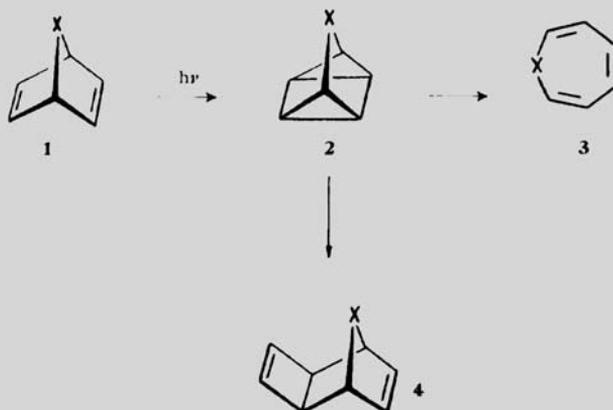
Fig. 42

102. Photochemische Umwandlungen. XVIII [1] Photochemische Isomerisierung annellierter Oxanorbordiene

Vorläufige Mitteilung¹⁾von **H. Prinzbach²⁾**, **P. Würsch²⁾**, **P. Vogel²⁾**, **W. Tochtermann²⁾** und **C. Franke³⁾**Laboratoire de Chimie Organique, Université de Lausanne, und
Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

(2. V. 68)

Die lichtinduzierte $[2\pi \rightarrow 2\sigma]$ Valenzisomerisierung der bicyclischen Hetero-norbordiene **1** wird durch die Art der Substitution an den beiden formal isolierten C-C-Doppelbindungen wenig beeinflusst. Den damit in beachtlicher Vielfalt und in durchweg brauchbaren Ausbeuten zugänglichen Photoprodukten **2** kommt u. a. wegen der glatten pyrolytischen Spaltung zu den Heterotropilidenen **3** [2] und wegen ihrer Bis-homo-dien-Eigenschaften gegenüber reaktionsfähigen dienophilen Partnern (z. B. **2** \rightarrow **4**) [3] präparative Bedeutung zu.



Produkte in entsprechende Tropiliden-Derivate (Fig. 42) [170] (vgl. a. [171]). Auf diesen Wegen gelingt **Prinzbach** und **Pierre Vogel** die Herstellung eines 'stabilen' Benzol-oxids (Fig. 43) [172]⁴⁴⁾.

⁴⁴⁾ Bezüglich weiterer Arbeiten von **Prinzbach** und Mitarbeitern in den *HCA*, die in diesen Themenkreis fallen, s. [173].

Fig. 43

45. Photochemische Umwandlungen. XXVII [1]**Ein «stabiles» Benzoloxid**Vorläufige Mitteilung¹⁾von **H. Prinzbach** und **P. Vogel**

Institut de Chimie organique, Université de Lausanne

(9. I. 69)

Die von den organischen Photochemikern in den 60er Jahren gesammelten Erkenntnisse über das selektiv chemische Verhalten gezielt angesteuerter Anregungszustände von chromophoren Systemen zeigen sich sehr deutlich in einer Arbeit von *Pfoertner* aus dem Jahr 1970, in welcher er auf die Ähnlichkeit des Absorptionsverhaltens von Nitrit-Ionen und von der (C=O)-Gruppe aufmerksam macht (Fig. 44) [174]. Durch Einstrahlung in

Fig. 44

108. α -Oximierung von gesättigten Ketonen durch das photochemisch angeregte Nitrit-Ionvon **K. Pfoertner**Chemische Forschungsabteilung der *F. Hoffmann-La Roche & Co. AG*, BaselHerrn Dr. *O. Isler* zum 60. Geburtstag gewidmet

(13. IV. 70)

Die beim Nitrit-Ion, d.h. bei einem dreiatomigen Ion der Symmetrieklasse C_{2v} , auftretende asymmetrische Schwingung ermöglicht nämlich zusätzlich zum erlaubten $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang einen zweiten, verbotenen, so dass man im Gegensatz zur Carbonylgruppe beim Nitrit-Ion zwei langwellige Absorptionsbanden beobachtet, die beide zu $n \rightarrow \pi^*$ -Übergängen (unterschiedlicher Symmetrie) gehören.

Tabelle 1. Vergleich des Verhaltens von Nitrit-Ion [3] und Carbonylgruppe [4] bei der Lichtabsorption

Nitrit-Ion NO_2^-	Carbonylgruppe $> \text{C}=\text{O}$
<i>Kurzwellige Absorptionsbande:</i>	<i>Kurzwellige Absorptionsbande:</i>
$\lambda_{\text{max}} = 238 \text{ nm}$ (in H_2O)	$\lambda_{\text{max}} \cong 190 \text{ nm}$
$\epsilon_{\text{max}} = 5380$	$\epsilon_{\text{max}} \cong 1000$
Rotverschiebung mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels	Rotverschiebung mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels
Elektronenübergang: $\pi \rightarrow \pi^*$	Elektronenübergang: $\pi \rightarrow \pi^*$
<i>Erste langwellige Absorptionsbande:</i>	
$\lambda_{\text{max}} = 288 \text{ nm}$ (in H_2O)	
$\epsilon_{\text{max}} = 9,4$	
Lage der Bande unabhängig, Intensität der Bande abhängig von der Polarität des Lösungsmittels	
Elektronenübergang: $n \rightarrow \pi^*$	
<i>Zweite langwellige Absorptionsbande:</i>	<i>Langwellige Absorptionsbande:</i>
$\lambda_{\text{max}} = 355 \text{ nm}$ (in H_2O)	$\lambda_{\text{max}} \cong 280 \text{ nm}$
$\epsilon_{\text{max}} = 22,5$	$\epsilon_{\text{max}} \cong 10$
Blauverschiebung mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels	Blauverschiebung mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels
Elektronenübergang: $n \rightarrow \pi^*$	Elektronenübergang: $n \rightarrow \pi^*$

die längstwellige Absorptionsbande der Nitrit-Ionen in wässriger Lösung in Gegenwart von Aceton gelingt es ihm, Aceton (und auch Ethyl-methyl-eton) zu oximieren.

Eine der am intensivsten und modellhaftesten untersuchten Photoreaktionen an einer komplexen organischen Verbindung ist sicher die der Ring-Öffnung von Ergosterin und 7-Dehydrocholesterin zum Prävitamin D₂ bzw. D₃, die sich thermisch unter [1,7]-H-Verschiebung in Vitamin D₂ bzw. D₃ umlagern, aber auch photochemisch unter *cis,trans*-Isomerisierung in die entsprechenden biologisch unwirksamen Tachysterine übergehen können⁴⁵⁾. Für eine Technifizierung der Synthese von Vitamin D₃ ausgehend von 7-Dehydrocholesterin ist die Kenntnis über den genauen Verlauf der geschilderten Photoreaktionen unerlässlich. *Pfoertner* veröffentlicht 1972 in den *HCA* die Ergebnisse einer erstmals durchgeführten mathematischen Multikomponentenanalyse der zeitabhängigen Summenabsorptionsspektren aller beteiligten Photoprodukte des Ergosterins, die die Grundlagen zu dem technischen Verfahren bilden, nach dem die *F. Hoffmann-La Roche AG* in Basel seit dieser Zeit Vitamin D₃ herstellt (*Fig. 45*) [177]. Der Vergleich der Absorptionsspektren (*Fig. 46*) und Quantenausbeuten der involvierten Verbindungen der D₂-Reihe zeigt, dass bei Bestrahlung von Ergosterin oder auch Lumisterin mit Licht der Wellenlänge 254 nm auch die gebildeten Produkte, vor allem Prävitamin D₂ angeregt werden, so dass die wichtigste und nicht unterdrückbare Folgereaktion die *cis,trans*-Isomerisierung von Prävitamin D₂ ist⁴⁶⁾.

Eine, wie schon früher erwähnt, auch technisch nutzbare Photoreaktion ist die lichtsensibilisierte Bildung von Singulett-Sauerstoff, was *G. O. Schenck* vor 50 Jahren erstmals nutzte, um Ascaridol herzustellen (*vide supra*). In der Tat erscheinen auch in den *HCA* immer wieder Arbeiten, die diesem Thema gewidmet sind. So berichten *E. Demole* und *P. Enggist* 1968 über die sensibilisierte Photo-Oxygenierung von Homosafransäure-methyl-

Fig. 45

96. Photochemie in der Vitamin D-Reihe

I. Kinetik und Quantenausbeuten der Ergosterinbestrahlung bei $\lambda = 253,7$ nm

von **K. Pfoertner** und **J. P. Weber**

Aus der chemischen Forschungsabteilung und der Abteilung für Physik und physikalische Chemie
der *F. Hoffmann-La Roche & Co. AG*

(21. 2. 72)

⁴⁵⁾ Es ist das grosse Verdienst der Leidener Schule um *Egbert Havinga* [175], aufbauend auf den Arbeiten von *Windaus* und Mitarbeitern, in über 20jähriger Forschungsarbeit die photochemischen Reaktionen des gesamten Vitamin-D-Komplexes im Detail untersucht und aufgeklärt zu haben. Als Träger der *Paul-Karrer-Medaille* fasst *Havinga* die erzielten Ergebnisse in der 14. *Paul-Karrer-Vorlesung* 1973 an der Universität Zürich zusammen [176].

⁴⁶⁾ *Pfoertner* beschreibt in seiner zweiten Arbeit zum ersten Mal auch den Einfluss der Konformation von Trienen auf ihre Photochemie [177]. – Neuere Untersuchungen haben gezeigt, dass Tachysterin bei Bestrahlung in Gegenwart von Triplett-Sensibilisatoren passender Triplett-Energie wie Anthracen [178] oder auch Fluorescein-Abkömmlingen [179] weitgehend in Prävitamin D umgewandelt wird (vgl. a. [180]).

Fig. 45
(Forts.)

Für die Belichtung von Ergosterin in Isopropylalkohol mit $\lambda = 253,7$ nm bei $18,3^\circ$ bis zu einem Umsatz von 78,1% erhielten wir folgende Werte für die Quantenausbeuten:

Reaktion: Ergosterin \rightarrow Prävitamin D₂ $\varphi_{12} = 0,31(4)$

Prävitamin D₂ \rightarrow Tachysterin₂ $\varphi_{23} = 0,18(8)$

Tachysterin₂ \rightarrow Prävitamin D₂ $\varphi_{32} = 0,07(8)$

Eine Rückreaktion von Prävitamin D₂ zum Ergosterin (Ringschluss), konnten wir innerhalb unserer Messgenauigkeit nicht feststellen. Da auch die Entstehung eines ringgeschlossenen Produktes mit der zum Ausgangsmaterial inversen Konfiguration an C(9) und C(10) in den eingangs beschriebenen Experimenten nicht nachgewiesen werden konnte, nehmen wir an, dass Licht der Wellenlänge 253,7 nm den Ring B der $\Delta^{5,7}$ -Steroide nur zu öffnen, aber nicht zu schliessen vermag. Wir schlagen daher vor, für diesen Spektralbereich die Reaktionen des Schemas 1 durch diejenigen des Schemas 2 zu ersetzen, bei dem sich die Reversibilität auf die 6,7-*cis/trans*-Isomerisation beschränkt.

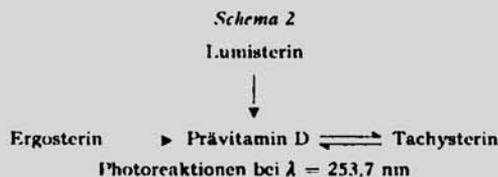


Fig. 46

97. Photochemie in der Vitamin D-Reihe

II. Die Wellenlängenabhängigkeit der Photoisomerisationen des Präcalciferols

von K. Pfoertner

Aus der chemischen Forschungsabteilung der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG

(21. 11. 72)

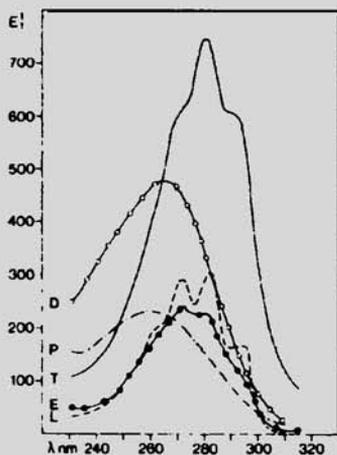


Fig. 1. Spektren von L, E, T, P und D nach [4] und nach eigenen Messungen

L = Lumisterin, E = Ergosterin, T = Tachysterin,
P = Prävitamin D, D = Vitamin D

ester (Fig. 47) [181]. *K. H. Schulte-Elte*, *B. L. Müller* und *G. Ohloff* beschäftigen sich später mit der Photo-Oxygenierung von β -Damascolen, die als Hauptprodukte die entsprechenden Epoxy-ketone liefert (Fig. 48) [182], die sich einfach in β -Damasconon und seine Abkömmlinge umwandeln lassen. 1979 erscheint von den Forschern der *Firmenich* eine umfangreiche Untersuchung zur Selektivität der Reaktion von Singulett-Sauerstoff mit Allyl-alkoholen unter Bildung von Epoxy-ketonen und -aldehyden (Fig. 49) [183]. Einen ungewöhnlichen Verlauf der Photo-Oxygenierung beobachten *Ohloff* und Mitarbeiter bei der Reaktion von Singulett-Sauerstoff mit 6,6-Dimethylfulven (Fig. 50) [184].

55. Synthèse des (\pm)-loliolide, (\pm)-actinidiolide, (\pm)-dihydroactinidiolide et dérivés à partir d'acide homosafrique. Photooxygénation sensibilisée de l'homosafrenate de méthyle

par **Edouard Demole et Paul Enggist**

FIRMENICH & Cie, Laboratoire de Recherches, Genève

(20 II 68)

Fig. 47

203. Die farbstoffsensibilisierte Photo-Oxygenierung von β -Damascol. Ein einfaches Verfahren zur Darstellung von β -Damasconon

von **K. H. Schulte-Elte, B. L. Müller** und **G. Ohloff**

Firmenich & Cie, Forschungslaboratorium, Genf

Herrn Dr. *Roger Firmenich* zum 65. Geburtstag gewidmet

(4. IX. 71)

Fig. 48

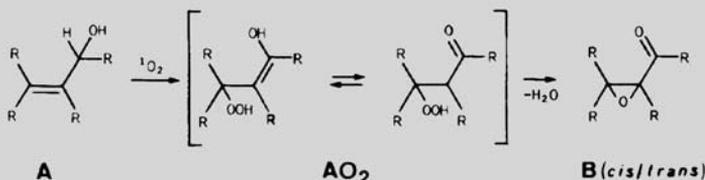


Fig. 49

205. Farbstoffsensibilisierte Photo-Oxygenierung von 6,6-Dimethylfulven *) Eine neue 1,2-Dioxolan-Umlagerung

von **W. Skorjanetz, K. H. Schulte-Elte** und **G. Ohloff**

Firmenich & Cie., Forschungslaboratorium, Genf

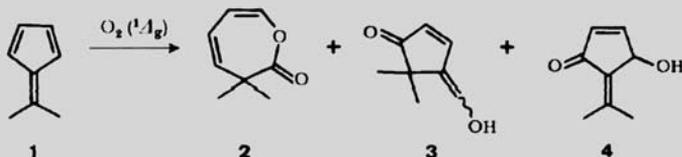
Herrn Dr. *Roger Firmenich* zum 65. Geburtstag gewidmet

(6. IX. 71)

Fig. 50

Fig. 50
(Forts.)

Photochemisch erzeugter Singulett-Sauerstoff, $O_2(^1A_g)$, reagiert mit 6,6-Dimethylfulven (**1**)¹⁾ in Lösung bei 15–20° zu den Verbindungen **2**, **3** und **4**, die durch Kombi-



Von besonderer mechanistischer Bedeutung sind die Arbeiten von *Charles W. Jefford* und Mitarbeitern, die der Reaktion von gespannten bicyclischen Olefinen mit Singulett-Sauerstoff gewidmet sind (*Fig. 51*) [185] (vgl. a. [186]). Die formale [2 + 2]-Addition von Singulett-Sauerstoff und Olefinen zu 1,2-Dioxetanen, die vor allem mit Elektronendonorsubstituierten Olefinen glatt verläuft (vgl. [187]), wird mit Biadamantyliden untersucht (*Fig. 52*) [188]. Die Bildung von 1,2-Dioxetanen gewinnt besonderes Interesse, als *Jefford* und Mitarbeiter zeigen können, dass sich 1,2-Dioxetane unter Säure-Katalyse in Gegenwart von Aldehyden zu 1,2,4-Trioxane umsetzen lassen (*Fig. 53*) [189]⁴⁷⁾.

Fig. 51

246. Reaction of Singlet Oxygen with 2-Methylnorborn-2-ene, 2-Methylidenenorbornane, and their 7,7-Dimethyl Derivatives. The Transition State Geometry for Hydroperoxidation.

by **Charles W. Jefford** and **André F. Boschung**
Department of Organic Chemistry, University of Geneva
1211 Geneva 4, Switzerland

(9. VIII. 74)

Fig. 52

260. The Reaction of Biadamantylidene with Singlet Oxygen in the Presence of Dyes [1]

by **Charles W. Jefford** and **André F. Boschung**
Département de Chimie Organique, Université de Genève, 1211 Genève 4, Switzerland

(2. IX. 77)

⁴⁷⁾ Wir erinnern daran, dass gerade zehn Jahre zuvor erstmals ein Naturstoff, Qinghaosu, mit Antimalaria-Wirkung und einer 1,2,4-Trioxan-Partialstruktur isoliert und charakterisiert worden war (vgl. [190]).

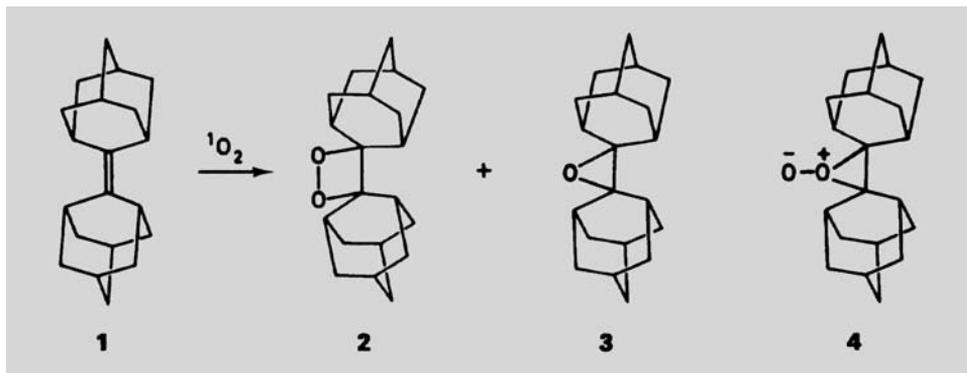
Fig. 52
(Forts.)

Fig. 53

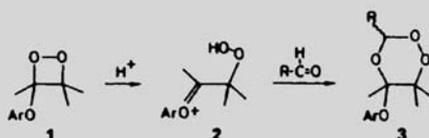
262. A New Reaction of 1,2-Dioxetanes

Formation of 1,2,4-Trioxanes from Aldehydes

by Charles W. Jefford*, John Boukouvalas and Shigeo Kohmoto

Department of Organic Chemistry, University of Geneva, CH-1211 Geneva 4

(7. XI. 83)



Die geschilderten Photo-Oxygenierungsarbeiten sind auch im Zusammenhang mit der photochemischen Autoxidation von Gallenfarbstoffen und Vitamin-B₁₂-Derivaten zu sehen. *M. Bois-Choussy* und *Michel Barbier* (Fig. 54) [191] berichten 1980 über Modell-Untersuchungen mit Biliverdin-Derivaten zur Photoautoxidation dieser Stoffklasse. *Bernhard Kräutler*, *R. Stepánek* und *G. Holze* beschäftigen sich mit der lichtinduzierten Oxygenierung von Corrin-Derivaten in sehr beispielhafter Weise (Fig. 55) [192] (vgl. a. [193]).

Fig. 54

115. Photochemistry of Biliverdin IX δ as a Model for the Study of the Photoproducts from Natural Biliverdin IX γ (Pterobilin)

by Michèle Bois-Choussy and Michel Barbier

Institut de Chimie des Substances Naturelles, CNRS, F-91190 Gif-sur-Yvette, France

(29. X. 79)

Fig. 55

4. The Light-Induced Oxygenation of the B-Didehydrocorrinoide Vitamin-B₁₂ Derivative 'Pyrocobester'

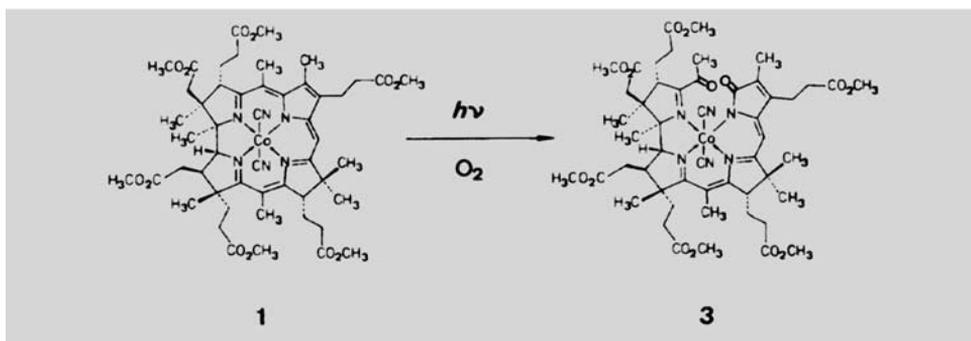
by Bernhard Kräutler¹⁾ and René Štěpánek

Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule,
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich

and Gerhard Holze²⁾

Institut für Organische Chemie der TU Berlin, Strasse des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

(10.XI.82)



Mitte der 50er Jahre entdecken *E. Havinga*, *R. O. de Jongh* und *W. Dorst* die Photo-substitution von Nitrophenyl-phosphaten und -sulfaten in wässriger Lösung (vgl. [194]). Gut zehn Jahre später fasst *Havinga* die Forschungsergebnisse der Leidener Gruppe in einem Vortrag in Fribourg zusammen (Fig. 56) [195]. 1972 berichten *P. Seiler* und *Jakob*

Fig. 56

267. Photoreactions of Aromatic Molecules¹⁾

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

(28 VI 67)

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

Wirz in den *HCA* über die Photohydrolyse CF₃-substituierter Phenole und Naphthole zu den entsprechenden Hydroxybenzoe- und -naphthoesäuren (Fig. 57) [196] und zeigen, dass die Geschwindigkeit dieser Photosubstitution in der Seitenkette gut mit der Ladungsdichte am Reaktionsort im S₁-Zustand der Reaktanten korreliert werden kann. Im

273. Struktur und photochemische Reaktivität: Photohydrolyse von Trifluormethylsubstituierten Phenolen und Naphtholen¹⁾

von P. Sella²⁾ und J. Wirz

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel

(7. VIII. 72)

Die erste lichtinduzierte Substitution einer aromatischen Verbindung wurde 1956 durch *Havinga, de Jongh & Dorst* [2] beschrieben. Seither sind insbesondere durch die Arbeitsgruppe von *Havinga* [3], *Letsinger* [4] und *Zimmerman* [5] zahlreiche weitere Reaktionen dieses Types gefunden worden. Orientierungsregeln, welche die relativen Reaktivitäten von nicht äquivalenten Positionen am aromatischen Ring beschreiben, sind für thermische und photochemische Reaktionen verschieden. Während für den Grundzustand die qualitative Regel $o \sim p > m$ gilt, entspricht die Mehrzahl der Photoreaktionen dem Schema $m \geq o > p$.

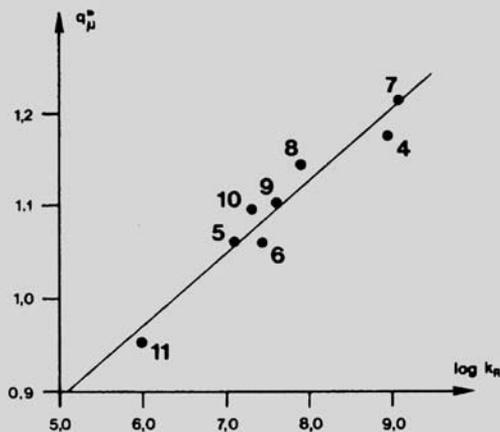


Fig. 2. Vergleich zwischen photochemischer Reaktivität und Ladungsdichte im Zustand S_1 beim Reaktionszentrum

selben Jahr weist *Nikolaus Baumann* nach, dass Dibenzyldiazomethan (**I** in der abgebildeten Tab. 5; Fig. 58) in *i*-PrOH über seinen S_1 -Zustand zu dem entsprechenden Keten-Abfangprodukt, α -Benzoyl- α -phenyllessigsäure-isopropylester, und über seinen T_1 -Zustand zu Dibenzyldiazomethan reagiert [197]. Für das Intersystem-Crossing $S_1 \rightarrow T_1$ findet er eine Energie-Barriere, die die Temperatur- und Wellenlängenabhängigkeit der geschilderten Photoreaktion verständlich werden lässt. Ebenfalls 1972 berichtet *Jacques Kagan* in den *HCA* über Details der photochemischen Methylencyclopropan-Umlagerung bei *Feist*chen Estern (Fig. 59) [198]. Ein Jahr später beschäftigen sich *Ohloff* und Mitarbeiter

Fig. 58

**275. Die Photochemie von Diazo-dibenzoylmethan
Eine wellenlängen- und temperaturabhängige Photoreaktion**

von **N. Baumann**

Forschungsabteilung der CIBA-GEIGY, Photochemie AG, Fribourg

(3. VII. 72)

Tabelle 5. Population des S_1 - und T_1 -Niveaus von I als F_n (Anregungswellenlänge λ)

λ	S_1 in %	T_1 in %
366 nm	72	27
313 nm	~50	~50
254 nm	36	63

Fig. 59

**124. The Photochemical Methylenecyclopropane Rearrangement
of Feist's Ester**

by **Jacques Kagan**

Chemistry Department, University of Illinois at Chicago Circle, Chicago, Illinois 60607,
and Ecole de Chimie, Université de Genève, Switzerland

(22 II 72)

sowie **Paul Müller** und *J.-C. Perlberger* mit der photochemischen *trans,cis*-Isomerisierung und Umlagerung von 1,2-Divinylcyclopropanen zu Cycloheptadienen, in welcher sie ein mögliches biologisches Modell für die Bildung gewisser, natürlich vorkommender Cycloheptadien-Strukturen sehen (Fig. 60) [199].

Fig. 60

**193. Thermal and Photochemical Rearrangements of
Divinylcyclopropanes to Cycloheptadienes. –
A Model for the Biosynthesis of the Cycloheptadiene Derivatives
found in a Seaweed (*Dictyopteris*)**

Preliminary Communication

by **Wilhelm Pickenhagen, Ferdinand Näf** and **Günther Ohloff**

Firmenich S.A., Research Laboratory, 1211 Geneva 8

Paul Müller and **Jean-Claude Perlberger**

University of Geneva, Department of Organic Chemistry

Dedicated to Professor *Edgar Lederer* on the occasion of his 65th birthday

(20. V. 73)

Von den vielen, in den *HCA* publizierten Arbeiten, die sich mit photochemischen [2 + 2]-Cycloadditionen beschäftigen⁴⁸⁾, greifen wir zwei heraus. *W. Fröstl* und *P. Margaretha* beobachten bei der intramolekularen *de-Mayo*-Reaktion von 6-Allylcyclohex-2-enonen eine Abhängigkeit der Regioselektivität der Produkt-Bildung vom Substituenten an C(2') der Alkyl-Kette (*Fig. 61*) [201]⁴⁹⁾. Über interessante, synthetisch nutzbare intramolekulare *de-Mayo*-Reaktionen berichten 1979 *Wolfgang Oppolzer* und *T. Geoffrey C. Bird* in den *HCA* (*Fig. 62*) [203]. Die Anwesenheit der AcO-Gruppe in den tricyclischen Produkten erlaubt ihre basenkatalysierte Ring-Öffnung zu bicyclischen Diketonen. Ein Jahr danach nutzen *Oppolzer* und *R. D. Wylie* eine vergleichbare Reaktionsfolge zur Synthese von β -Bulnesen und seinem 1-Epi-Isomeren [204].

234. Intramolecular [2 + 2]-Photocycloadditions of 6-Allyl-2-cyclohexenones. Formation of Tricyclo[3.3.1.0^{2,7}]nonan-6-ones and Tricyclo[4.2.1.0^{3,8}]nonan-7-ones

by **Wolfgang Fröstl** and **Paul Margaretha**

Département de Chimie Organique, Université de Genève
30, quai Ernest Ansermet, CH-1211 Geneva 4, Switzerland

(10. VI. 76)

Fig. 61

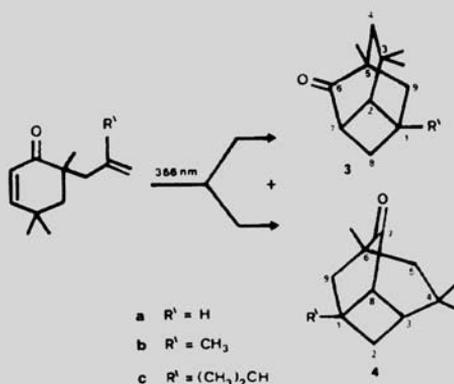


Table 2. Product Distribution 3:4 as a Function of the Solvent, and Quantum Yields for the Irradiation ($\lambda = 366$ nm) of Air-degassed Solutions of 2a-c in Cyclohexane at Room Temperature (Average Error: +7%)

	solvent	2a	2b	2c
3:4	CH ₃ CN	100:0	79:21	67:33
	C ₆ H ₁₂	100:0	71:29	58:42
ϕ_2	C ₆ H ₁₂	0.19	0.14	0.20

⁴⁸⁾ Bezüglich einer Übersicht zu diesem Thema vgl. [200].

⁴⁹⁾ Die tricyclischen Photoprodukte 3 (vgl. *Fig. 61*) selbst gehen bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 254 nm wieder eine Photoreaktion ein [202].

Dass auch andere Strukturen bei elektronischer Anregung unter neutralen Bedingungen Reaktionen eingehen können, die im Grundzustand nur unter Säure-Katalyse eintreten, zeigen **Juan-Julio Bonet** und Mitarbeiter durch die Bestrahlung der (*E*)- und (*Z*)-Oxime von Testosteron und 17 β -Acetoxyandrosta-4,6-dien-3-on in hydroxylhaltigen Lösungsmitteln (Fig. 64) [211]. Während diese Oxime unter Säure-Katalyse im Grundzustand nur die Ring-*A*-Lactame der Alkyl-Wanderung (\rightarrow 11) ergeben, bilden sie unter UV-Bestrahlung neben anderen Produkten auch die Ring-*A*-Lactame der Vinyl-Wanderung (\rightarrow 12).

Fig. 64

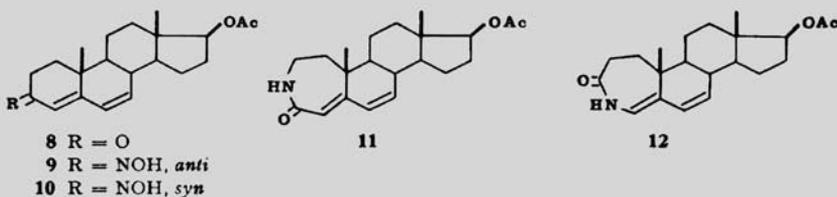
147. Photochemical Reactions. VI. Photo-Beckmann Rearrangement with Vinyl Migration¹⁾

Preliminary Communication

by Miguel Armengol, Esperanza Coll, María Reixach, José M. Ribalta, José Repollés and Juan-Julio Bonet

Instituto Químico de Sarriá, Barcelona-17, Spain

(31. III. 76)



In den 60er und 70er Jahren häufen sich die Befunde, die darauf hinweisen, dass viele Photoreaktionen durch Elektronentransfer im angeregten Zustand ausgelöst werden (vgl. z. B. [212–214]). Ein frühes Beispiel eines solchen Prozesses mit synthetischer Bedeutung ist die Photocyclisierung von Chloroacetamiden, über die erstmals **Bernhard Witkop** und seine Mitarbeiter, **Omazu Yonemitsu** und **Peter Cerutti** 1966 berichten [215]. Zehn Jahre später veröffentlichen Forschungskemiker der *Sandoz* die Ergebnisse der Photocyclisierung von 1-[3-(Chloroacetylamino)propyl]-3-methylindol (Fig. 65; 1) [216], die zu drei verschiedenen, isomeren Cyclisierungsprodukten (2–4) führt.

Fig. 65

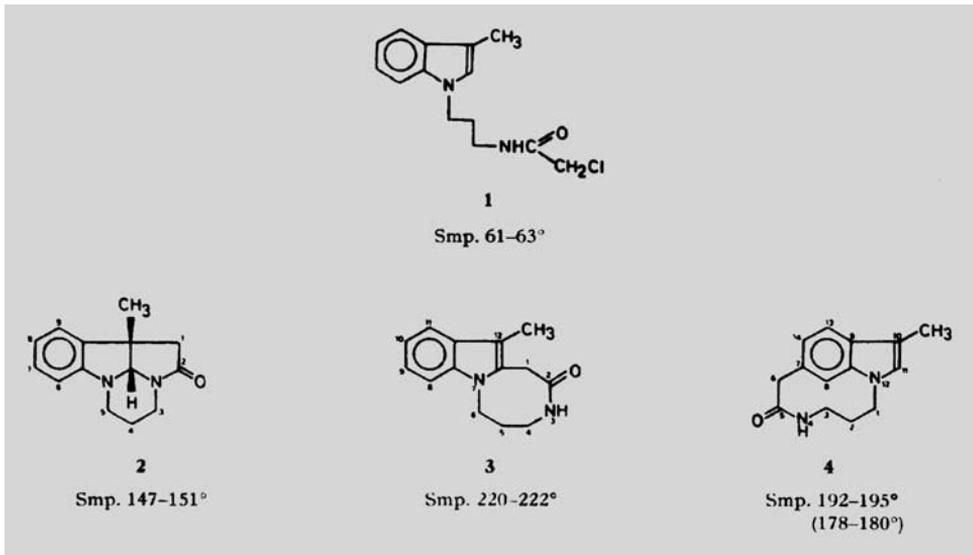
290. Photocyclisierung von 1-[3-(Chloroacetylamino)propyl]-3-methylindol

12. Mitteilung über synthetische Indol-Verbindungen¹⁾

von Othmar Schindler †, Peter Niklaus*, Urs Stauss und Hans Peter Härter

Forschungsinstitut *Wander* A.G., 3001 Bern; **Sandoz AG.*, Pharma-Departement, Chemische Forschung, 4002 Basel

(1. X. 76)

Fig. 65
(Forts.)

In mehreren Arbeiten, die in den *HCA* erscheinen, beschäftigt sich *Shigeo Iwasaki* aus dem erweiterten Arbeitskreis von *Jeger* mit dem photochemischen Verhalten von Carbonsäure-imidazoliden, die bei der Bestrahlung eine *Photo-Fries-Umlagerung* eingehen [217] (vgl. a. [218]). Wir greifen die zweite Arbeit von *Iwasaki* heraus, in welcher er die *Photo-Fries-Umlagerung* von Carbonsäure-imidazoliden zu 2- und 5-Acylimidazolen beschreibt, die ihrerseits in einer photochemischen Folgereaktion eine effiziente *Norrish-Typ-I-Spaltung* zu dem um zwei C-Atome ärmeren 1-Alken eingehen (*Fig. 66*) [217]. Der Autor weist damit den Weg zu einem neuartigen photochemischen Carbonsäure-Abbau, den er selbst an Gallensäuren und Lanosterin-Derivaten mit Gesamtausbeuten von > 50% durchspielt.

Fig. 66

295. Photochemische Reaktionen

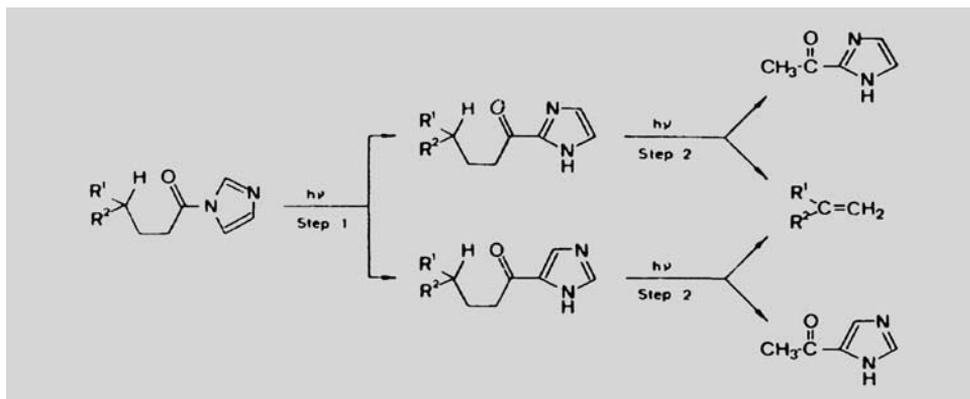
92. Mitteilung [1]

Photochemistry of Imidazolides II. C₂-C₃ Cleavage of Carboxylic Acid Chains. A Convenient New Method for the Side-Chain Degradation of Bile Acids and of Lanosterol

by **Shigeo Iwasaki**¹⁾

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidgenössischen Technischen Hochschule, CH-8006 Zürich

(6. X. 76)

Fig. 66
(Forts.)

In den beiden längsten, je in *HCA* veröffentlichten ‘Vorläufigen Mitteilungen’⁵⁰⁾ setzen sich *Eschenmoser* und Mitarbeiter mit einer der methodisch und theoretisch interessantesten Photoreaktionen auseinander. Es handelt sich um die photochemische, templatgesteuerte (*A/D*-Secocorrin → Corrin)-Cyclisierung, die in ihrer ursprünglich veröffentlichten Variante in einem Pd^{II}-Komplex mit Sonnenlicht vollzogen wurde [23] (vgl. *Fussnote* 7). Die erste Arbeit beschäftigt sich mit der Frage, inwieweit die Photoreaktion, die in einer 1,16-H-Verschiebung, gefolgt von einer thermischen 16 π -Elektrocyclisierung besteht, auch durch chemisch bzw. elektrochemisch eingeleitete Redox-Reaktionen im

95. Versuche zur Redox-Simulation der photochemischen *A/D*-Secocorrin → Corrin-Cycloisomerisierung. Elektrochemische Oxydation von Nickel(II)-1-methylen-2,2,7,7,12,12-hexamethyl-15-cyan-1,19-secocorrinat-perchlorat

Vorläufige Mitteilung

von **Bernhard Kräutler**¹⁾, **Andreas Pfaltz**, **René Nordmann**, **Keith O. Hodgson**²⁾,
Jack D. Dunitz und **Albert Eschenmoser**

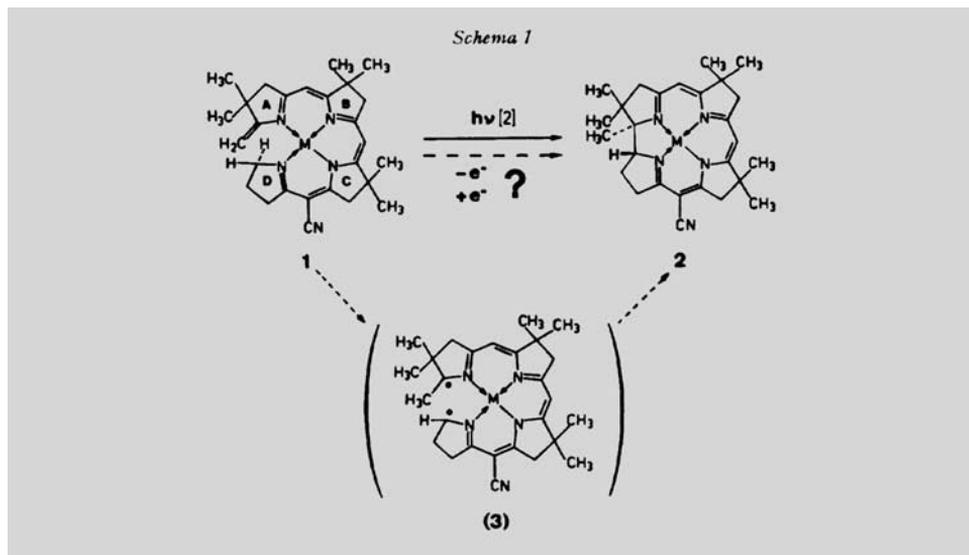
Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Technischen Hochschule, Universitätsstrasse 16, CH-8006 Zürich

Hans-Herloff Inhoffen zum 70. Geburtstag gewidmet

(11. II. 76)

Fig. 67

⁵⁰⁾ Wir mutmassen, dass sich diese Aussage auf alle wichtigen chemischen Zeitschriften ausdehnen lässt.

Fig. 67
(Forts.)

Dunkeln ersetzt werden kann (Fig. 67) [219]. Wörtlich bemerken die Autoren zu dieser Fragestellung (Fig. 68) [219]:

Fig. 68

... Ausgelöst wurden unsere Versuche durch die einfache Vorstellung, wonach ein z.B. elektrochemisch erzeugtes A/D-Secocorrin-Kationradikal bei Rückreduktion durch ein negatives Überschuss-Potential den elektronischen Grundzustand des Secocorrin-Edukts nicht unbedingt direkt, sondern wahrscheinlicher *via* eine Kaskade elektronisch angeregter Zustände erreichen würde; dabei sollte grundsätzlich beim Durchgang durch den tiefsten angeregten Zustand jene Strukturumwandlung eintreten, welche für das Verhalten des Edukts nach Lichtanregung bzw. Triplettsensibilisierung⁴⁾ so charakteristisch ist.

⁴⁾ Die Produkterzeugung bei der lichtinduzierten (A → D)-Cycloisomerisierung der A/D-secocorrinoiden Zink- und Cadmiumkomplexe geschieht hauptsächlich *via* Triplettsensibilisierung des Edukts durch das Produkt (unveröffentlichte Ergebnisse von N. Bühler [3] & R. Neier [4], vgl. [2d]).

Die Versuche ergeben, dass das gesteckte Ziel nicht erreichbar ist, wohl aber ein neues elektrochemisches Verfahren entwickelt wurde, das in nahezu quantitativer Ausbeute zu einem Secocorrin-oxid-Ni^{II}-Komplex führt (Fig. 69) [219].

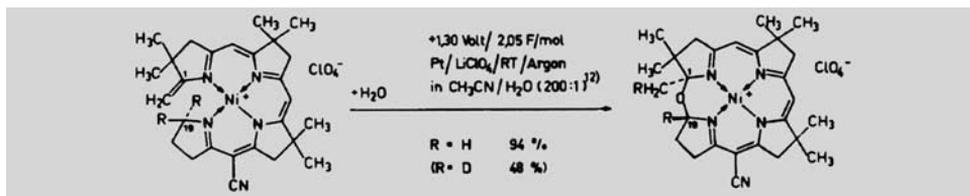


Fig. 69

In der zweiten Arbeit (Fig. 70) [220] weisen Eschenmoser und Mitarbeiter nach, dass die photochemische (*A/D*-Secocorrin → Corrin)-Cyclisierung auch dann mit hoher Effizienz eintritt, wenn C(19) des Secocorrin-Gerüsts einen Methoxycarbonyl-Substituenten

Fig. 70

259. Photochemische und nicht-photochemische *A/D*-Secocorrin → Corrin-Cyclisierungen bei 19-Carboxy- und 19-Formyl-1-methylen-1,19-secocorrinaten. Decarboxylierbarkeit und Deformylierbarkeit von Nickel(II)-19-carboxy- bzw. 19-formyl-corrinaten

Vorläufige Mitteilung¹⁾

von Andreas Pfaltz²⁾, Niklaus Bühler³⁾, Reinhard Neier, Koichi Hirai und Albert Eschenmoser

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule,
 Universitätsstrasse 16, CH-8092 Zürich

(5. X. 77)

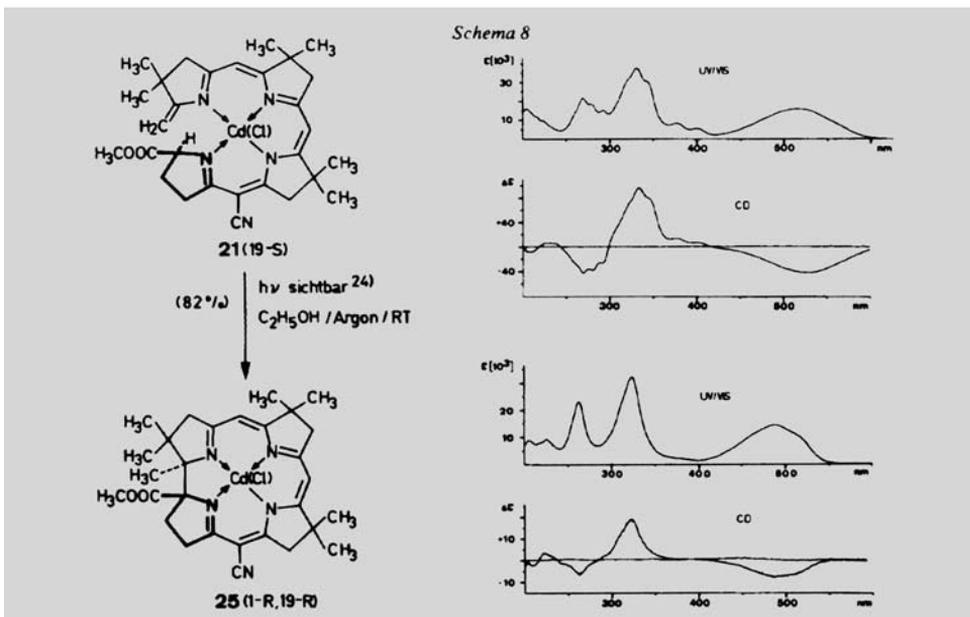


Fig. 71

trägt (Fig. 71) [220]. Dabei bestimmt die Konfiguration an C(19) die Corrin-Konfiguration an C(1) und C(19). Wörtlich stellen die Autoren dazu fest (Fig. 72):

Fig. 72

Der Vergleich der CD.-Spektrn (*Schema 8*) bestätigt, dass der Ringschluss bezüglich des Chiralitätszentrums C(19) unter Retention erfolgt; die Chromophorhelizität hat in Edukt und Produkt den gleichen Sinn. Die CD.-Spektrn sowohl von Edukt und Produkt sind in ihrer Struktur sehr ähnlich den jeweiligen CD.-Spektrn der entsprechenden Cadmiumkomplexe, die in der natürlichen Reihe im Zuge der photochemischen Variante der Cobyrssäuresynthese angetroffen wurden²⁵); da dort der Sinn der Chromophorhelizität des Cyclisierungsprodukts eindeutig feststeht, bedeutet die Verwandtschaft der CD.-Spektrn eine unabhängige Bestätigung der Helizitätszuordnung für die Cadmiumkomplexe **21** und **25**.

Abschliessend wenden wir uns den photochemischen Arbeiten von *Hans Schmid* und seinem Arbeitskreis zu.

1. *Photochemie der Imin- und Iminium-Gruppierung*. Bei der Bestrahlung von Tetrahydrocarbazoleninium-Salzen und Tetrahydrocarbazoleninen in MeOH in Gegenwart von Aceton oder Benzophenon wird die Reduktion und die formale Anlagerung von MeOH an die (C=N)-Bindung unter Bildung entsprechender CH₂OH-Verbindungen festgestellt (*Fig. 73*) [221]. Letztere werden teilweise auch in Form ihrer formal mit Formaldehyd gebildeten cyclischen Aminoacetale aufgefunden. Bei der Ausdehnung dieser photochemischen Untersuchung auf 3,4-Dihydro-1-methylisochinoline und *N*-Methylbenzalimin wird die Bildung von entsprechenden Dihydro-Dimeren beobachtet,

Fig. 73

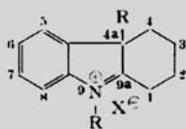
236. Photoreaktionen von Methanol mit N-Heterocyclen

1. Mitteilung

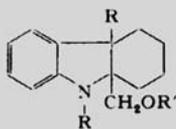
von P. Cerutti und H. Schmid

(17. VIII. 62)

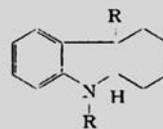
Ausgehend von Lichtreaktionen, die im Zusammenhang mit Strukturaufklärungen und Korrelationsreaktionen in der Reihe der sich vom Indol ableitenden Curare-Alkaloide beobachtet wurden¹⁾, haben wir uns zum Ziel gesetzt, das photochemische Verhalten einfacher Indolderivate zu untersuchen. In der vorliegenden Arbeit werden Photoreaktionen von Indolenin- und Indoleninium-Derivaten sowie von Indolinen mit Methanol behandelt.



I: R = CH₃; X = J
 II: R = CH₃; X = Cl
 III: R = C₂H₅; X = Cl



IV: R = CH₃; R' = H
 V: R = CH₃; R' = COCH₃
 VI: R = C₂H₅; R' = H



VII: R = CH₃
 VIII: R = C₂H₅

die in Form ihrer cyclischen, formal mit Formaldehyd entstandenen Aminale auftreten (Fig. 74 [222]⁵¹). Etwas später werden in den *HCA* auch die Ergebnisse der Bestrahlung einfacher Iminium-Salze in MeOH in Gegenwart von Benzophenon mitgeteilt [224]⁵². Auch hier wird die Bildung entsprechender CH₂OH-substituierter Verbindungen beobachtet (Fig. 75). Im Rahmen der geschilderten Untersuchungen wird auch erneut das schon seit der Jahrhundertwende bekannte photochemische Verhalten von Acridin in MeOH und EtOH kritisch untersucht und die Untersuchung auf Acridinium-Ionen

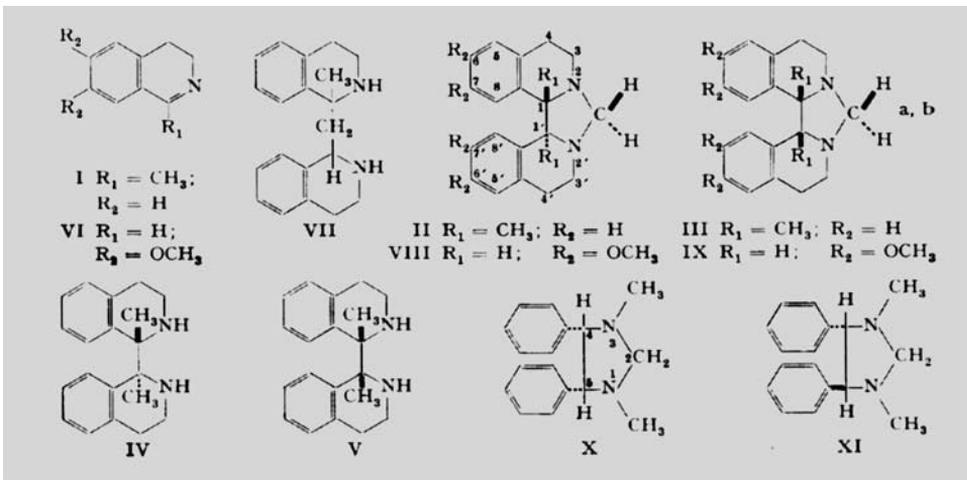


Fig. 74

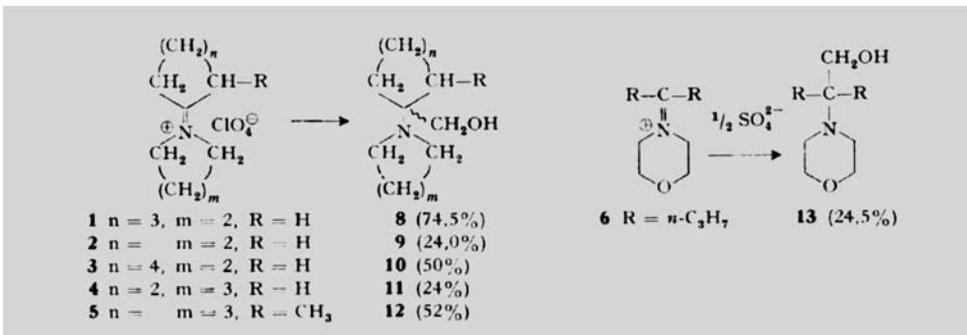


Fig. 75

⁵¹) In Arbeiten, die einige Jahre später erscheinen, wird von *Martin Fischer* sowie von *Albert Padwa* und Mitarbeitern gezeigt, dass die Photoreduktion und die Dihydrodimerisierung von Iminen, die formal mit der Photo-Pinakol-Bildung verglichen werden kann, nicht über elektronisch angeregte Imine erfolgt, sondern dass es vielmehr die zugesetzten oder durch Hydrolyse der Imine auftretenden Carbonyl-Verbindungen mit ihren photochemisch gebildeten Hydroxymethyl-Radikalen sind, die für die beobachteten 'Photoprodukte' der Imine verantwortlich sind (vgl. die in [223] zitierte Lit.).

⁵²) Die eigentliche Photochemie der Iminium-Verbindungen, die von Elektronentransfer-Prozessen bestimmt ist, wird erst Ende der 70er Jahre von *Patrick S. Mariano* erschlossen (vgl. [225]).

ausgedehnt [226]. Neben den bekannten 9,9'-Bisacridanen und Acridanen werden dabei erstmals 9-(1-Hydroxyalkyl)acridane erhalten⁵³⁾⁵⁴⁾.

Bei der Bestrahlung von 4-Methylcinnolin und Chinoxalinen in Ethern wird die Bildung der entsprechenden 4- bzw. 2-(1-Alkoxyalkyl)-substituierten Heterocyclen bzw. ihrer Dihydro-Formen beobachtet und darüber in den *HCA* berichtet [228]⁵⁵⁾.

2. *Photoisomerisierung von Fünfring-Heterocyclen.* Eine der wohl wichtigsten photochemischen Skelett-Umlagerungen beobachten *Schmid* und Mitarbeiter, als sie Indazole in MeOH, AcOEt oder Dioxan bestrahlen und ihre Umwandlung in Benzimidazole feststellen. Sie berichten über diese Befunde 1964 in *Tetrahedron Lett.* [229] und bemerken zusätzlich, dass sie auch die photochemische Umwandlung von Pyrazolen in Imidazole beobachtet hätten⁵⁶⁾. Die photochemische Umwandlung von Pyrazolen in Imidazole und von Benzisoxazolen in Benzoxazole und Salicylsäurenitrile wird ebenfalls in vorläufiger, knapper Form 1965 bzw. Anfang 1966 in *Chimia* mitgeteilt [231] [232]. Die volle Mitteilung zu den Photoreaktionen der Indazole und Pyrazole erscheint 1967 in den *HCA* (Fig. 76) [233]. Während bei den Pyrazolen die Umlagerung zu Imidazolen ganz allge-

Fig. 76

236. Photoisomerisierung von Pyrazolen und Indazolen zu Imidazolen bzw. Benzimidazolen und 2-Amino-benzonitrilen

von H. Tiefenthaler, W. Dörscheln, H. Göth und H. Schmid¹⁾

(14. IX. 67)

Im Rahmen unserer Arbeiten über die Photochemie von Heterocyclen wurde festgestellt, dass Indazole und Pyrazole [2], [3], Benzisoxazole [4] und 3-Hydroxyisoxazole [5] photoisomerisiert werden. In der vorliegenden Arbeit berichten wir nun über die inzwischen weitergeführten Untersuchungen über das photochemische Verhalten von Pyrazolen und Indazolen.

mein mit und ohne Substituenten am N(1) und/oder den Ring-C-Atomen beobachtet wird (Fig. 77) und dafür das Auftreten eines Azirin-Zwischenproduktes **a** postuliert wird, tritt bei den Indazolen die Umlagerung zu Benzimidazolen nur ein, wenn N(1) unsubstituiert ist (Fig. 78) oder von N(2)-alkylierten 2*H*-Indazolen (Fig. 79) ausgegangen wird.

⁵³⁾ Diese Arbeit stellt eine wichtige Vorläuferuntersuchung zu den später, vor allem durch *Frank R. Stermitz et al.* aufgefundenen Photoalkylierungen von Azabenzolen (Phenanthridin-, Chinolin- und Isochinolin-Abkömmlinge) in angesäuerten Alkoholen als Lösungs- und Alkylierungsmittel dar [22] (vgl. *Fussnote 7*).

⁵⁴⁾ Später weist *Pfoertner* ein ähnliches photochemisches Verhalten auch beim 4,6-Dimethylpyrimidin-2-ol und seinem Thio-Analogen nach [227].

⁵⁵⁾ In dieser Arbeit weisen *Schmid* und Mitarbeiter in Ergänzung zu ihren vorangegangenen Untersuchungen erstmals auch das Auftreten gemischter Photo-Pinakole aus Ketonen mit MeOH nach.

⁵⁶⁾ Die Photoumlagerung erregte sofort das wissenschaftliche Interesse, so dass die Berichterstatter der '*Highlights from Current Literature*' in *Chemistry and Industry* ob der Vertauschung von C- und N-Atomen in den Heterocyclen launig dazu bemerken: '*Misprints continue to become true in photochemistry! This month H. Tiefenthaler et al. (Tetrahedron Lett., 1964, 2999) report a one-step conversion of indazoles into benzimidazoles*' [230].

Fig. 77

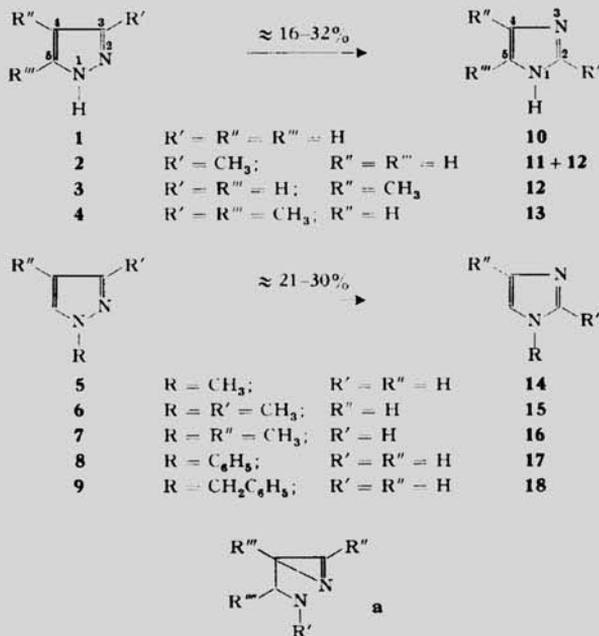


Fig. 78

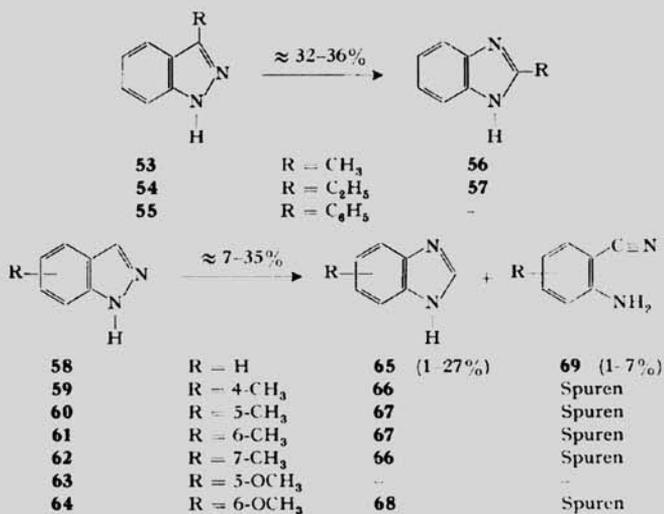
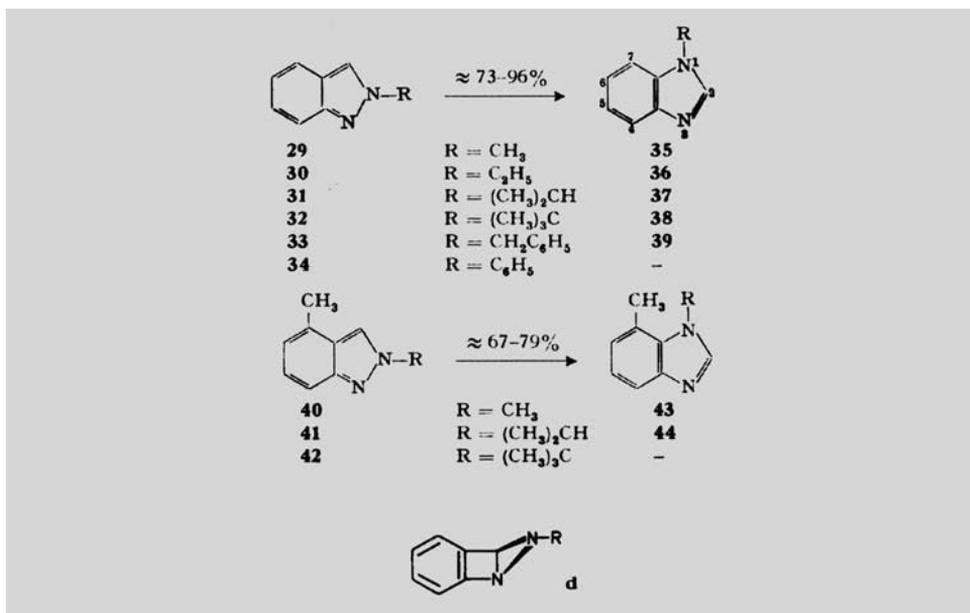
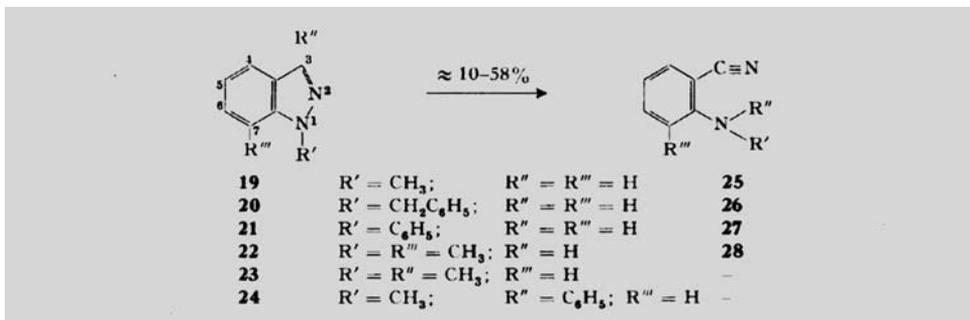


Fig. 79



Bei der Umlagerung letzterer wird das Zwischenprodukt **d** als primäres Photoprodukt postuliert. Die Photoreaktion der 1-substituierten Indazole ergibt ausschliesslich unter Ring-Öffnung die entsprechenden *N*-substituierten 2-Aminobenzonitrile (Fig. 80)⁵⁷⁾.

Fig. 80



⁵⁷⁾ Kurze Zeit nach den ersten Mitteilungen von *H. Schmid* und Mitarbeitern veröffentlichten *James P. Ferris* und *Leslie E. Orgel* die Photoisomerisierung von Diaminomaleinsäuredinitril in 5-Amino-4-cyanoimidazol und die von 3-Amino-4-cyanopyrazol in dasselbe Imidazol-Derivat [234] – photochemische Umwandlungen, die von besonderem Interesse für die präbiotische Chemie (*Ferris-Orgel-Reaktion*; vgl. [235]) sind. Kurze Zeit darauf berichten *Edwin F. Ullman* und *B. Singh* über den mechanistischen Verlauf der reversiblen Photoisomerisierung von 3,5-Diphenylisoxazol in 2,5-Diphenyloxazol, bei der sie als Zwischenprodukt 2-Benzoyl-3-phenyl-2*H*-azirin nachweisen können [236]. Letzteres geht in Abhängigkeit von der Bestrahlungswellenlänge in das Isoxazol oder Oxazol über. In der Folge häufen sich die photochemischen Arbeiten, die sich mit Skelett-Umlagerungen der beschriebenen Art bei Fünfring-Heterocyclen beschäftigen (vgl. [237] für die Literatur bis 1968, [238] für die Literatur bis ca. 1978 und [239] für die Literatur bis ca. 1982).

Über eine weitere, biologisch interessante Photoisomerisierung berichten *H. Schmid* und *Conrad H. Eugster* und Mitarbeiter im gleichen Jahr in den *HCA*. Sie zeigen, dass Ibotensäure (**1**), ein Inhaltsstoff des Fliegenpilzes, bei der Bestrahlung in wässriger Lösung in Muscazon (**3**), einem gelegentlichen Begleitstoff der Ibotensäure, umgewandelt wird (Fig. 81) [240]. Ebenso finden sie, dass auch das Decarboxylierungsprodukt der Ibotensäure, Muscimol (**2**), bei der Bestrahlung die (Isoxazol→Oxazol)-Umlagerung (\rightarrow **4**) eingeht.

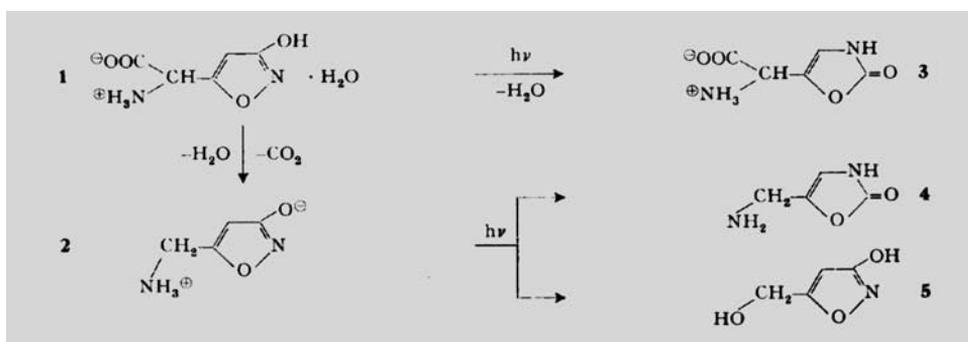


Fig. 81

Zu Beginn des Wintersemesters 1964 wird *Heinrich Labhart* [241] als Vorsteher des Physikalisch-chemischen Instituts an die Universität Zürich berufen⁵⁸⁾. Er übernahm es, in Absprache mit *H. Schmid*, die in der *Schmid'schen* Gruppe aufgefundenen photochemischen 'Bindungsüberkreuzungsreaktionen' quantenchemisch und photophysikalisch näher zu untersuchen, besonders für den Fall der sehr einheitlich verlaufenden Photoisomerisierung von 2-Alkyl-2*H*-indazolen in 1-Alkylbenzimidazole. Über die mit seinen Mitarbeitern *W. Heinzelmann* und *J.-P. Dubois* erzielten Ergebnisse berichtet *Labhart* erstmals 1970 zusammenfassend [242]. Die spektroskopischen Untersuchungen ergeben, dass die 2-Alkyl-2*H*-indazole bei der Bestrahlung über ihren S_1 -Zustand zu einem Zwischenprodukt reagieren, aus dem thermisch sowohl das 2-Alkyl-2*H*-indazol zurückgebildet wird, als auch das umgelagerte 1-Alkylbenzimidazol entstehen kann. PPP-SCF-Berechnungen des S_1 -Zustandes von 2-Methyl-2*H*-indazol belegen, dass ein disrotatorischer Ringchluss zwischen N(1) und C(3) zu einem Zwischenprodukt des Typs **d** (Fig. 79) symmetrie-erlaubt ist (vgl. [243]). In der Tat gelingt es später *Willy Heinzelmann*, *Michael Märky* und *Paul Gilgen* durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bei -40 bis -60° die Struktur des primären Photoproduktes der 2-Alkyl-2*H*-indazole als **d** (Fig. 79) zu bestimmen [244]⁵⁹⁾. Für die photochemische Umlagerung postulieren sie das in Fig. 82 wiedergegebene Reak-

⁵⁸⁾ Als Nachfolger von *Klaus Clusius*, der im Mai 1963 unerwartet verstorben war (vgl. [1]).

⁵⁹⁾ Bei der Photolyse von 2-Methylisindol können *Rettig* und *Wirz* ein solches Photoprodukt nicht nachweisen [245].

Fig. 82

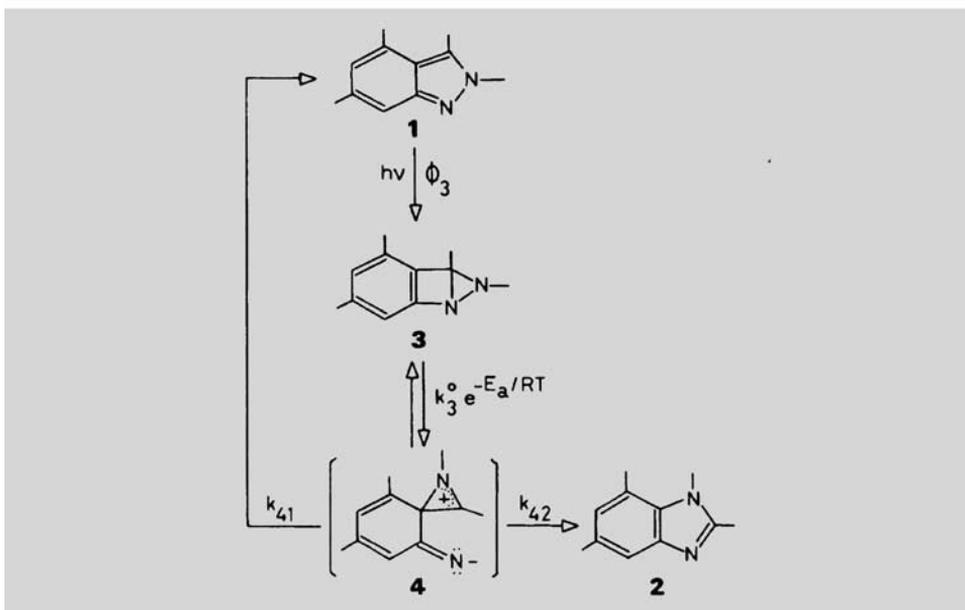
**160. Zum Mechanismus der photochemischen Umwandlung von
2-Alkyl-indazolen in 1-Alkyl-benzimidazole.**

I. Struktur und Reaktivität eines Zwischenproduktes

von **Willy Heinzelmann, Michael Märky** und **Paul Gilgen**

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich

(15. XII. 75)



tionsschema. Aufgrund detaillierter photophysikalischer Messungen muss dieses Reaktionsbild aber noch verfeinert werden, da zwei im thermischen Gleichgewicht sich befindende Singulett-Zustände nachgewiesen werden können (Fig. 83) [246]⁶⁰.

Auch die photochemische Umlagerung der Benzisoxazole in Benzoxazole und Salicylsäurenitrile wird von *Heinzelmann* und *Märky* näher untersucht und ein vollständiges Reaktionsschema entworfen (Fig. 84) [248]⁶¹.

⁶⁰) Die Temperaturabhängigkeit der photochemischen Umwandlung von 1,5-Dimethylpyrazol in 1,2- und 1,4-Dimethylimidazol wurde erst kürzlich untersucht [247].

⁶¹) Das Auftreten von 2-Hydroxybenzisonitril war kurz zuvor auch von *Ferris* und *Antonucci* [249] beobachtet worden.

Fig. 83

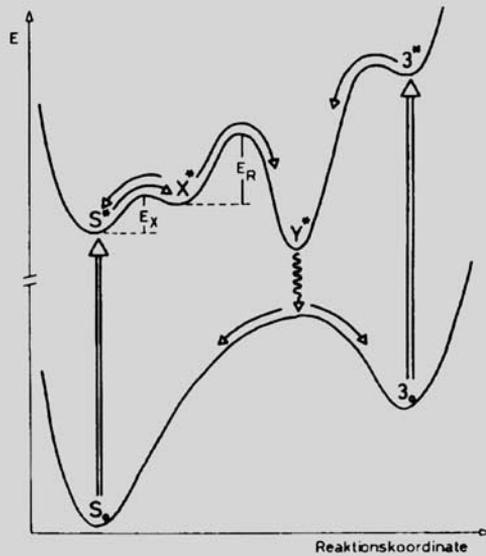
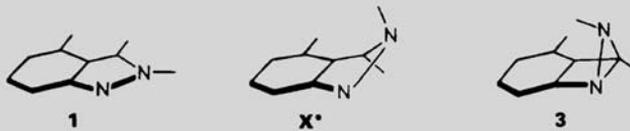


Fig.11. Schnitte durch die Energie-Hyperflächen der angeregten Singulett-Zustände und des Grundzustandes entlang der Reaktionskoordinaten 1 - X - Y - 3



Die schon von *Ullman* und *Singh* untersuchte photochemische (Isoxazol→Oxazol)-Umlagerung (vgl. *Fussnote 57*) wird im Lichte der thermischen *Cornforth*-Umlagerung von 4-Acylisoxazolen in 4-Acyloxazole nochmals einer kritischen mechanistischen Prüfung unterzogen, indem u. a. 4-Trideuterioacetyl-5-methyl-3-phenylisoxazol photochemisch umgelagert wird (*Fig. 85*) [250]⁶²). Das Auftreten des, abgesehen von der Isotopensubstitution symmetrischen 2*H*-Azirins **46** (*Fig. 85*) wird durch die gefundene Gleichverteilung der D-Markierung in **35** (*Fig. 85*) belegt.

Weitere photochemische Untersuchungen sind dem Benzfuran [252], den 1-Alkylbenztriazolen [253] und den 2,1-Benzisothiazolen [254] gewidmet. Beim Benzfuran wird als photochemisches Primärprodukt das entsprechende [2 + 3]-Cycloreversionsprodukt

⁶²) Bezüglich einer neueren Arbeit zu diesem Thema s. [251].

Fig. 84

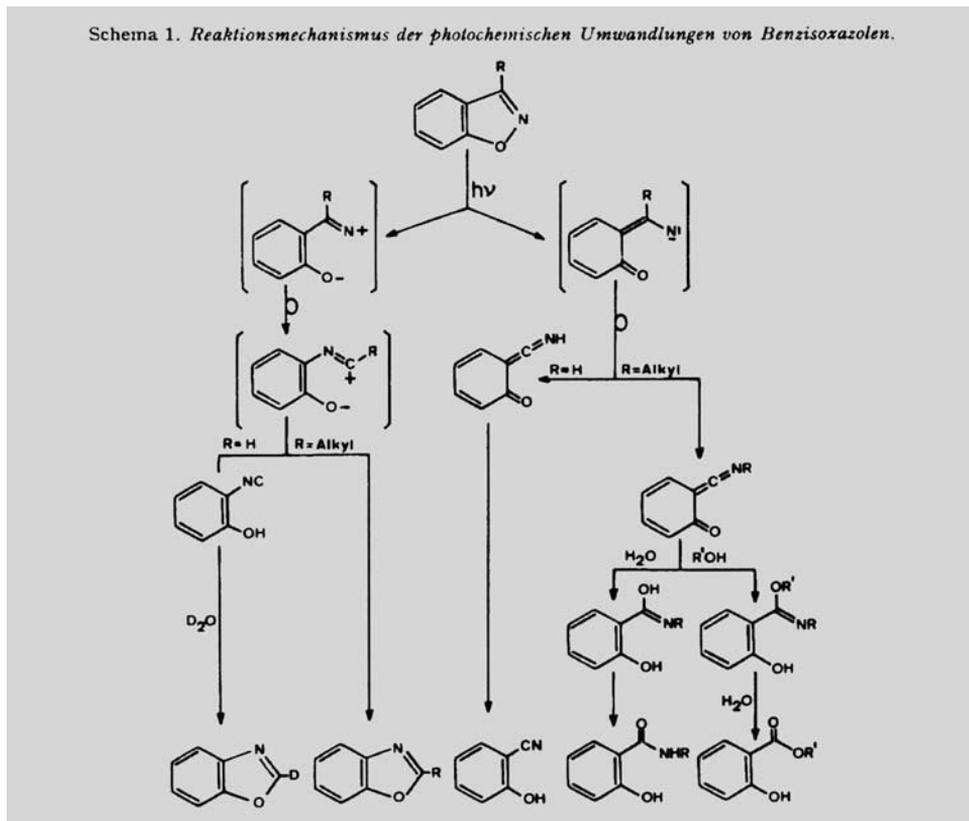


Fig. 85

216. Photochemie von in 4-Stellung substituierten 5-Methyl-3-phenyl-isoxazolen¹⁾

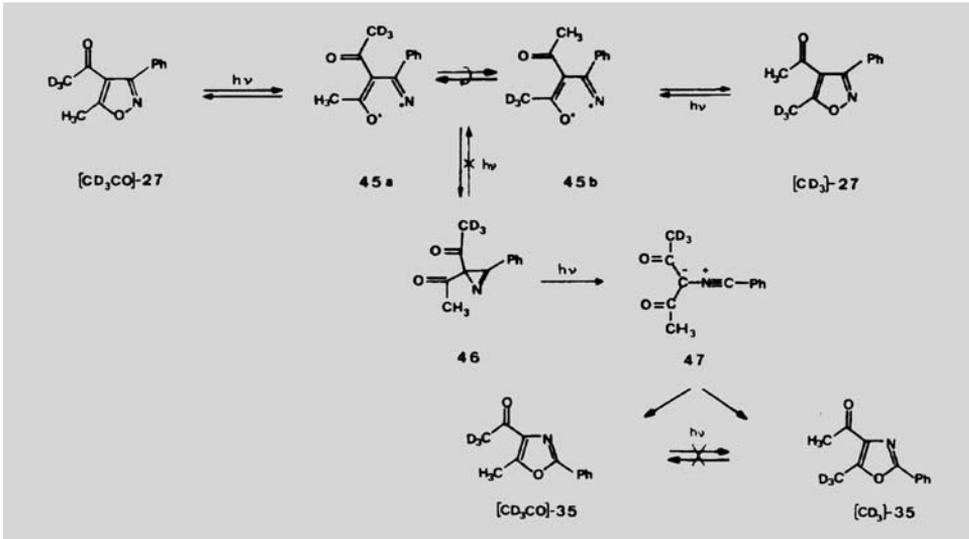
44. Mitteilung über Photoreaktionen²⁾

von **Kurt Dietliker³⁾**, **Paul Gilgen⁴⁾**, **Heinz Helmgartner** und **Hans Schmid**
Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich

(25. III. 76)

mit terminaler Nitril- und Nitril-oxid-Gruppierung postuliert (vgl. auch [255]). *Heinzelmann* und *Märky* untersuchen später die Photochemie des Benzfurazans erneut (Fig. 86) [256] und können die Nitril-oxid-Zwischenstufe ($\rightarrow 5$) direkt nachweisen und ihre thermische Rückreaktion zum Benzfurazan sowie photochemische Vorwärtsreaktionen zum Isocyanat ($\rightarrow 8$) feststellen. Die Photochemie der Benzotriazole erweist sich als interessant [257], da die 2-Alkylbenzotriazole sich als weitgehend photostabil erweisen im

Fig. 4
(For



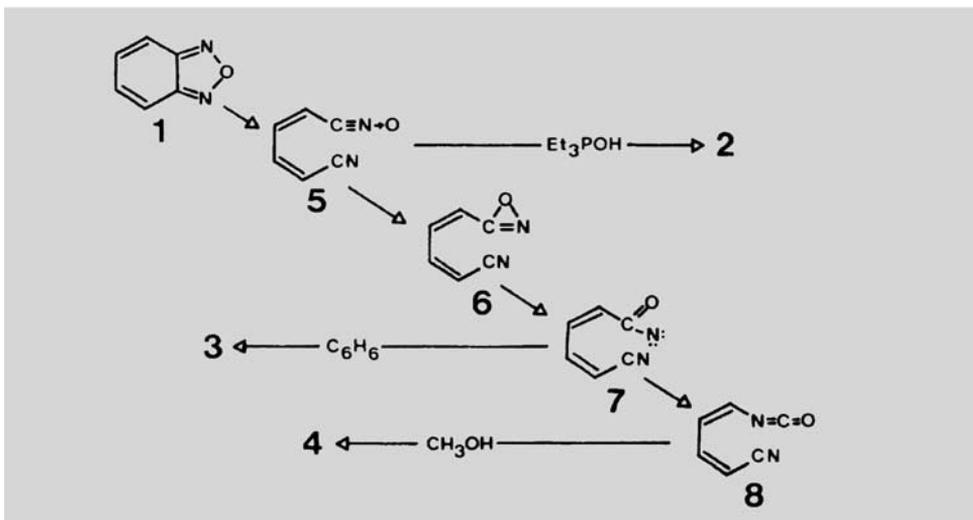
293. Zum Mechanismus der Photochemie des Benzofurazans

von **Willy Heinzelmann** und **Paul Gilgen**

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich
Rämistrasse 76, 8001 Zürich

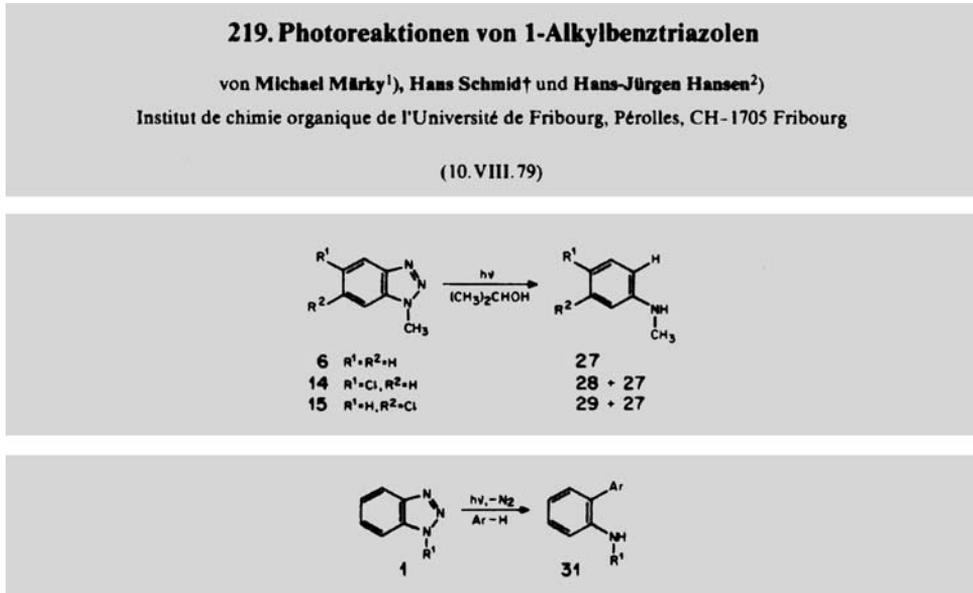
(1. X. 76)

Fig



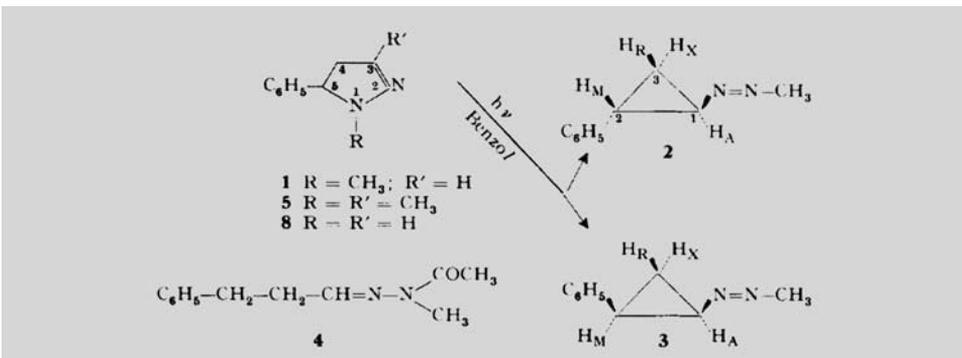
Gegensatz zu ihren 1-Alkyl-Isomeren, die unter N_2 -Abspaltung in 1,3-Diradikale übergehen, die z. B. von aromatischen Kohlenwasserstoffen abgefangen und von Alkoholen reduziert werden (Fig. 87).

Fig. 87



Auch Dihydro-Derivate von Fünfring-Heteroaromaten werden in die photochemischen Untersuchungen mit einbezogen. Bei der Photolyse von 1-Methyl-5-phenyl-2-pyrazolin in Benzol-Lösung wird die Bildung von *trans*- und *cis*-1-(Methylazo)-5-phenylcyclopropan beobachtet (Fig. 88) [258] und damit ein frühes Beispiel der photochemischen Umwandlung von Dihydro-Derivaten der Fünfring-Heteroaromaten unter Ring-Veren-

Fig. 88



gung zu entsprechenden Cyclopropan-Verbindungen bzw. ihrer Hetero-Analoga geliefert⁶³). In einer späteren Arbeit zeigen *P. S. Engel* und *G. A. Bodager*, dass bei der Photoreaktion von **1** (Fig. 88) neben **2** und **3** als Hauptprodukt, aus der photochemischen Spaltung der (N–N)-Bindung resultierend, β -(Methylamino)- β -phenylpropionitril gebildet wird [260].

Bedeutender ist die Untersuchung der Photolyse von 3,5-Diaryl-2-isoxazolinen, da sie zur Entdeckung der photochemischen Umwandlung von 3-Phenyl-2*H*-azirinen in Benzoxazolidinone führte [261]⁶⁴). Es wird festgestellt (Fig. 89), dass die 2-Isioxazoline (vgl. **1**) bei der Bestrahlung in Benzol-Lösung vor allem zwei Produkte ergeben, nämlich 4,5-Diaryl-3-oxazoline (vgl. **2**) und β -Amino-chalcone (vgl. **3**). Die Bildung der β -Amino-chalcone

79. Photoinduced Reactions of Aryl-2*H*-azirines with Carbonyl Compounds¹⁾

Preliminary Communication²⁾

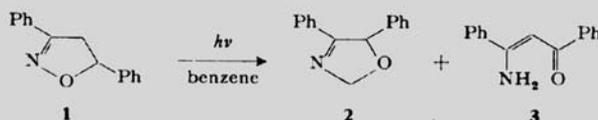
by *H. Glezendanner, M. Märky, B. Jackson, H.-J. Hansen, and H. Schmid*

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich

(7. V. 71)

Fig. 89

In course of the investigation of photochemical behaviour of 2-isoxazolines, we observed that the irradiation of 3,5-diphenyl-2-isoxazoline (**1**), in benzene solution, gave 4,5-diphenyl-3-oxazoline (**2**) and β -amino-chalcone (**3**) in 7 and 5% yield, respectively [2].



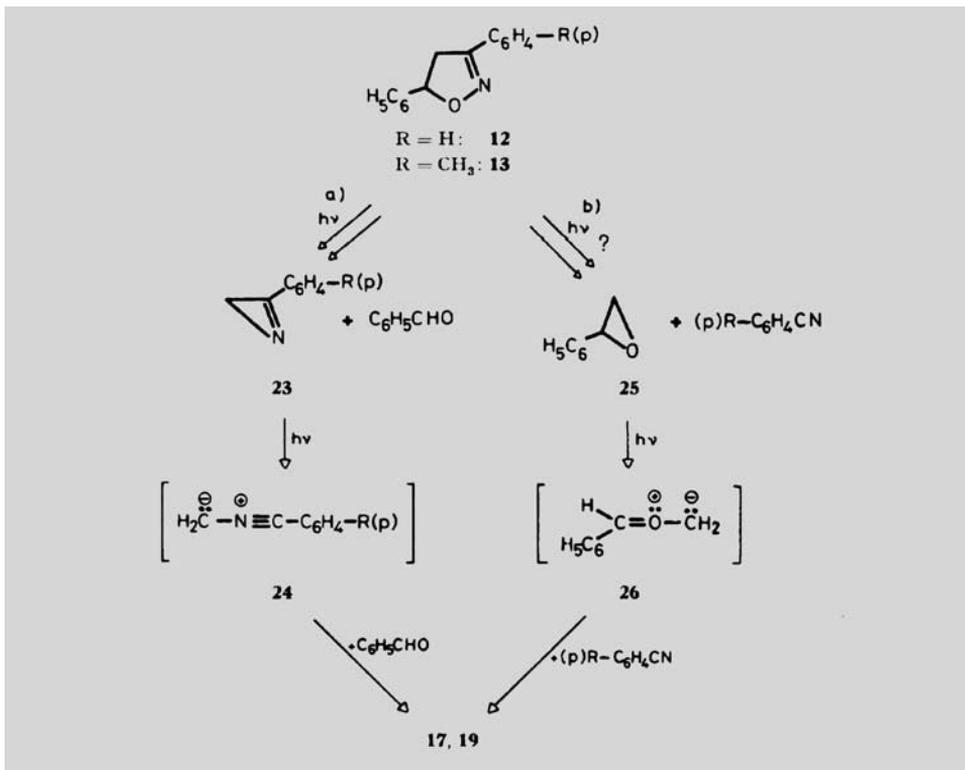
lässt sich problemlos durch Spaltung der (O–N)-Bindung, gefolgt von H-Wanderung erklären [264]. Für die Bildung der 3-Oxazoline, für die aufgrund ihrer Struktur ein Bildungsweg gemäss der photochemischen (Isoxazol→Oxazol)-Umlagerung auszuschliessen ist, ergeben sich nach Spaltung der (O–N)-Bindung zwei alternative Reaktionswege (Fig. 90). Der eine führt über 3-Aryl-2*H*-azirine und Benzaldehyd, der andere über Styrol-oxide und Benzoxazine zu den Produkten⁶⁵). Da sich Benzaldehyd unter den Reaktionsprodukten nachweisen lässt, und die Bestrahlung von 3-Phenyl-2*H*-azirinen in Gegenwart von aromatischen Aldehyden ebenfalls 3-Oxazoline ergibt [261] [266], war der

⁶³) Zur photochemischen Zersetzung von 1-Pyrazolinen äussern sich *Jeger* und Mitarbeiter 1960 in den *HCA* [259].

⁶⁴) Unabhängig wurde diese Photoreaktion der 2*H*-Azirine auch von *Padwa* und *Smolanoff* aufgefunden [262] (vgl. auch [263]). *H. Schmid* berichtete erstmals am 'Deuxième Congrès International de Chimie Hétérocyclique' in Montpellier 1969 über die Ergebnisse der Zürcher Gruppe.

⁶⁵) Die Photochemie der 2-Isioxazoline hat später vor allem *T. Mukai* untersucht (vgl. [265]).

Fig. 90



Reaktionsweg über diese gesichert. Die Bestrahlung der 2-Isoxazolone in MeOH-Lösung führt zu einem ganz anderen Produktmuster, in welchem neben den β -Aminochalconen auch 2-Arylchinoline und entsprechende Chalconoxime vertreten sind [264].

3. *Photosolvolyse von Fünfring-Benzoheterocyclen.* Labhart und Dubois hatten bei der Untersuchung der Photoisomerisierung von 2-Methyl-2H-indazol in 1-Methylbenzimidazol beobachtet, dass die Photoreaktion bei pH-Werten von ≤ 3 nicht mehr eintritt [243]. Der Gruppe von H. Schmid fiel die Aufgabe zu, abzuklären, was chemisch dabei 'los' sei. Es stellt sich schon bald heraus, dass alle untersuchten Fünfring-Benzoheterocyclen in saurem Medium bei vollständiger Protonierung in gleicher Weise eine Photosolvolyse des Fünfringes eingehen unter Bildung der entsprechenden, durch das Solvens in 3- bzw. 5-Stellung substituierten 2-Amino- bzw. 2-Hydroxybenzaldehyde bzw. -phenone (Fig. 91) [267]. Interessanterweise ist die Photoreaktion der Anthranile in stark saurer Lösung unabhängig auch von **Edgardo Giovannini** und seinen Mitarbeitern am Organisch-chemischen Institut der Universität Fribourg entdeckt worden (Fig. 92) [268] [269]. Diese über photochemisch gebildete Singulett-Nitrenium-Ionen bzw. Oxenium-Ionen verlaufenden Reaktionen passen sich bestens in das mechanistische Bild der *Bamberger-Umlagerung* ein [270] (vgl. auch [271]). Detaillierte Untersuchungen zeigen, dass sterisch gehinderte Singulett-Nitrenium-Ionen, offenbar über ihren Triplett-Zustand, nur Reduk-

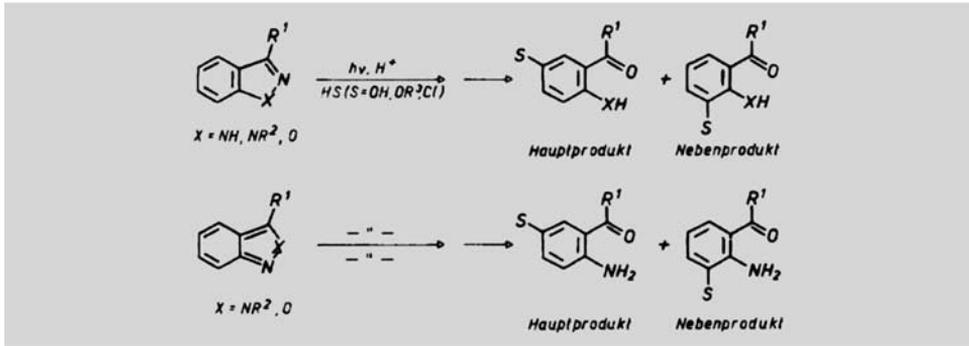
312. Photolyse von Indazolen, Benzisoxazolen und Anthranilen in saurer Lösung¹⁾

Vorläufige Mitteilung²⁾

von **M. Georgarakis [2], Th. Doppler [3], M. Märky, H.-J. Hansen und H. Schmid**
Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich

(28. X. 71)

Fig. 91

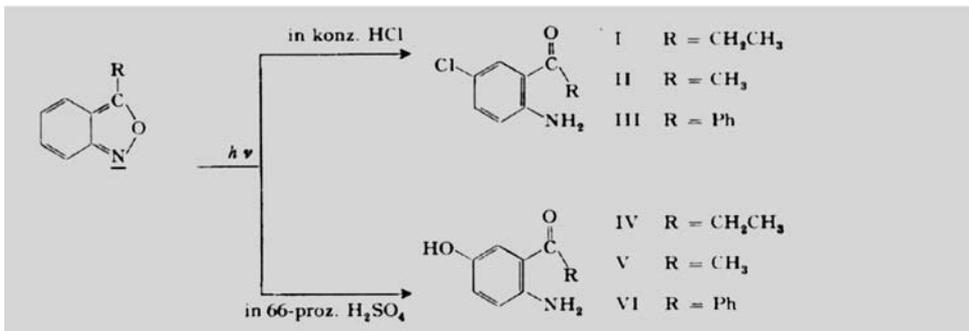


229. Photoinduzierte nucleophile Substitution von 3-substituierten 2,1-Benzisoxazolen (unter Ringöffnung)

von **E. Giovannini, J. Rosales¹⁾ und B. de Souza**
Organisch-chemisches Institut der Universität Fribourg

(21. VII. 71)

Fig. 92



tionsprodukte ergeben (Fig. 93) [272]. Für die Photoreaktion der Anthranile wird eine deutliche Abhängigkeit der Produktbildung von der H_2SO_4 -Konzentration festgestellt (Fig. 94⁶⁶⁾) [273]. Die Photosolvolyse unter Ring-Substitution lässt sich bei den schwach basischen 1,2-Benzisoxazolen nur in 96proz. H_2SO_4 vollziehen. Bei niedrigeren Säure-

⁶⁶⁾ Verbindung **8b** und **9b** in Fig. 94 stellen die entsprechenden 2-Amino-5- bzw. -3-hydroxyacetophenone dar.

Fig. 93

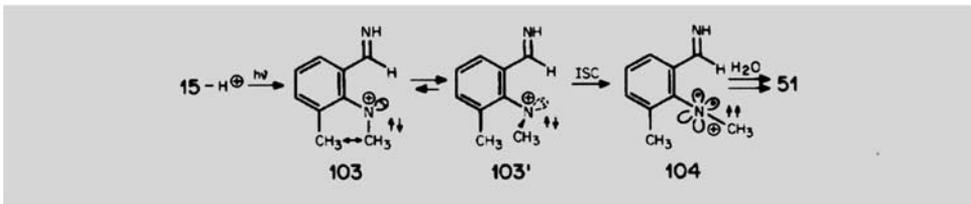
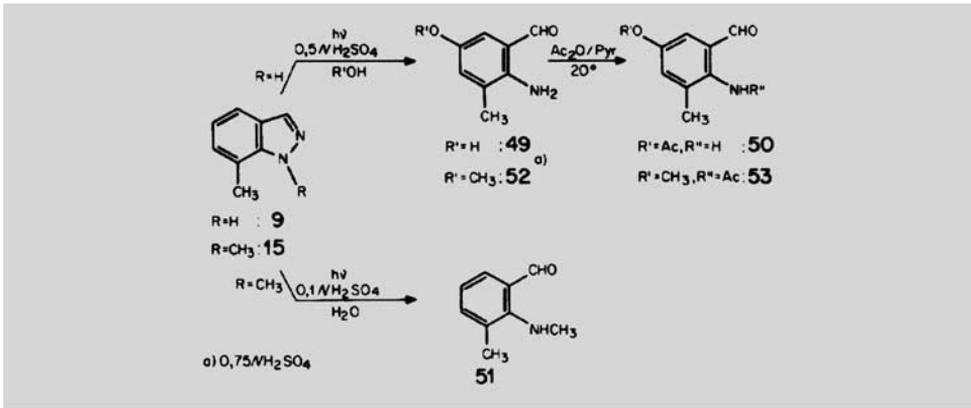
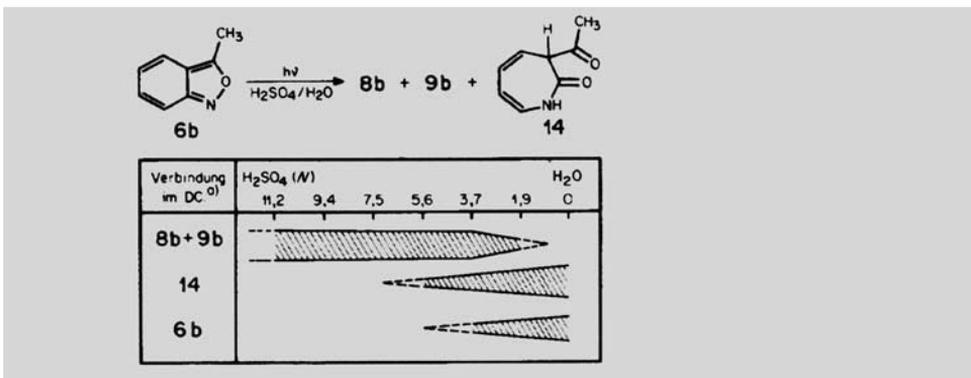


Fig. 94



Konzentrationen tritt die Photoisomerisierung zum entsprechenden Benzoxazol ein, das dann hydrolysiert wird (Fig. 95) [274].

Genaue Untersuchungen der pH-Abhängigkeit der Photolyse von 2-Alkyl-2H-indazolen durch *Heinzelmann* und *Märky* offenbaren, dass in mittleren pH-Bereichen Dihydroazepinone gebildet werden (Fig. 96) [275] (vgl. [276]). Das vollständige Produktbild (Fig. 97) [277] wird von den $\text{p}K_a$ -Werten der involvierten Spezies bestimmt (vgl. die Protonierungsgleichgewichte in den Fig. 98 und 99 und die dazu gehörenden $\text{p}K_a$ -Werte in Fig. 100) [277] (vgl. auch [278]).

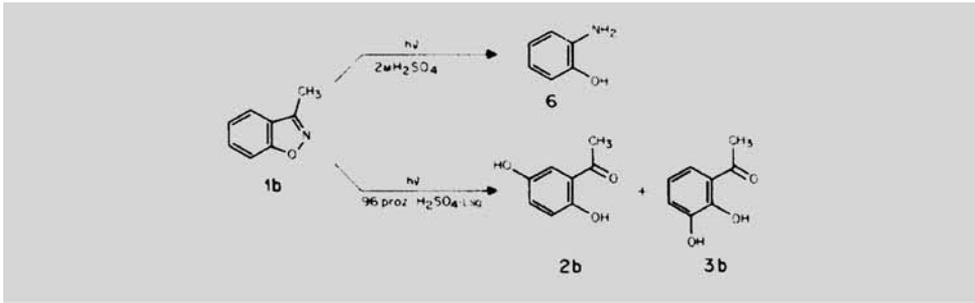


Fig. 95

191. Photosynthese von Dihydroazepinonen aus 2-Alkyl-indazolen
 von **W. Heinzelmann** und **M. Märky**
 Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich
 (28. V. 73)

Fig. 96

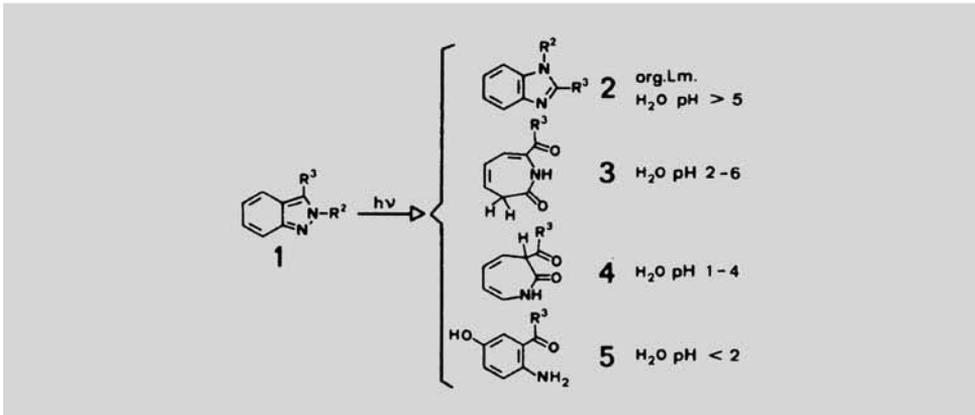


Fig. 97

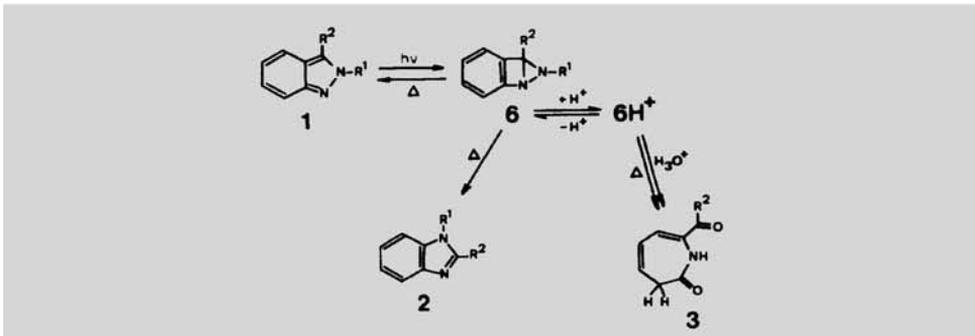


Fig. 98

Fig. 99

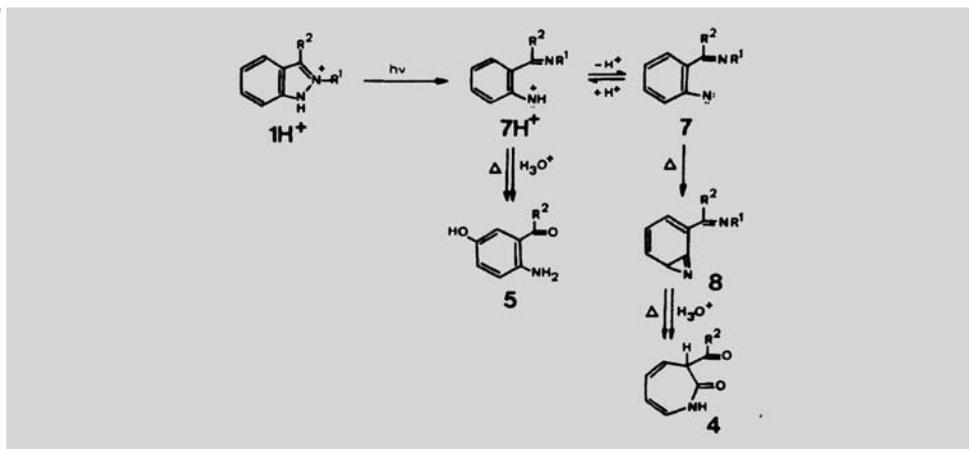


Fig. 100

Tabelle. *pK*-Werte von Indazolen **1** im Grundzustand und im tiefsten angeregten Singulett-Zustand sowie der photochemischen Zwischenprodukte **6** und **7** (Schemata 2 und 3) (Raumtemperatur, ± 0,2 pH-Einheiten)

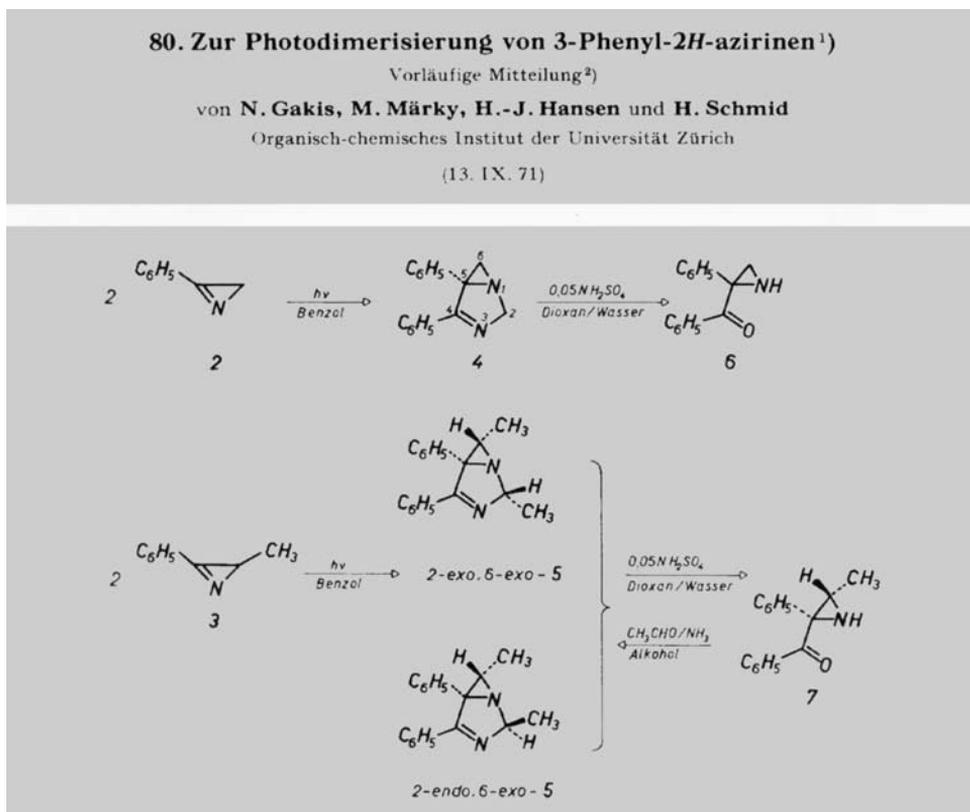
R ¹	R ²	<i>pK</i> (1)	<i>pK</i> (1*)	<i>pK</i> (6)	<i>pK</i> (7)
CH ₃	CH ₃	3,2	2,8	5,8	2,1
CH ₃	H	2,0	2,2	5,5	nicht bestimmt
C(CH ₃) ₃	H	2,2	2,8	6,2	0,9

4. *Photochemische Bildung von Nitrilium-betainen.* Die photochemische Umwandlung von 2*H*-Azirinen in Nitril-ylide erweist sich als die effizienteste Methode zur Gewinnung von Nitril-yliden unter neutralen Bedingungen (vgl. [263]). *H. Schmid* und Mitarbeiter beschreiben in den *HCA* die photochemische Umsetzung ($\lambda > 300$ nm) von 3-Phenyl-2*H*-azirinen mit Aldehyden [266], Ketonen [279] [280], 1,4-Chinonen [281] [282], Azodicarbonsäure-estern [283], Carbonsäure-chloriden [284], Vinylphosphonium-bromiden [285], Benzoyl- und Vinyl-phosphonaten [286], Carbonsäure-estern [287], aktivierten Nitrilen [279] [288], Heterokumulenen [289], Kohlendioxid [290] und Elektronenakzeptor-substituierten Olefinen [288] [291]. Über die Reaktion mit 2- und 4-Vinylpyridin haben *Pfoertner* und Mitarbeiter berichtet [292]. Die Photoreaktionen von 3-(2-Thienyl)-2,2-dimethyl-2*H*-azirin mit Vinylpyridinen und Ketonen haben *Pfoertner* und *Zell* untersucht [293].

Durch Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 254 nm lassen sich auch 3-Benzyl-, 3-Alkyl- und sogar 3-(*N*-Methyl-*N*-phenylamino)-2*H*-azirine in ihre Nitril-ylid-Formen überführen und diese mit Dipolarophilen abfangen. Als Dipolarophile werden verwendet: Kohlendioxid [294], Trifluoressigsäure-methylester [294–296], Difluoressigsäure-methylester [295], Aceton und 1,1,1-Trifluor-propanon [295], Acetylendicarbonsäure-dimethylester [296], Azodicarbonsäure-ester [296] und ‘Push-Pull’-Olefine [296].

Aus der Fülle des Materials greifen wir zwei weitere Arbeiten heraus. Bei der Photo-reaktion der 3-Phenyl-2*H*-azirine wird beobachtet, dass die gebildeten Benzonitril-ylide auch mit den 3-Phenyl-2*H*-azirinen selbst als Dipolarophile zu reagieren vermögen (Fig. 101) [297]. 1973 gelingt es *H. Schmid* und Mitarbeitern, durch Tieftemperaturbestrah-

Fig. 101



lung von 3-Phenyl-2*H*-azirinen die Nitril-ylid-Stufe erstmals direkt UV-spektroskopisch nachzuweisen und zu zeigen, dass die Nitril-ylide bei Einstrahlung in ihre längstwellige Absorptionsbande wieder zu 3-Phenyl-2*H*-azirinen reagieren (Fig. 102) [298]⁶⁷⁾.

⁶⁷⁾ Es zeigte sich, dass dieses photochemische Reversibilitätsprinzip für alle 1,3-dipolaren Formen gilt (vgl. z. B. Fig. 86 für Nitril-oxide). Bei den Aza-Analoga der Nitril-ylide, den Diazo-Verbindungen, ist die reversible photochemische Umwandlung in 3*H*-Diazirine gut untersucht (vgl. z. B. [299]). **André S. Dreiding** und Mitarbeitern gelang unter Nutzung dieses Prinzips erstmals die Herstellung von Triaziridinen, worüber sie in den *HCA* ausführlich berichteten [300]. Der primäre photochemische Schritt der Pyridinium-betaine stellt ebenfalls die Bildung der entsprechenden Dreiringe dar (vgl. hierzu die von **Jacques Streith** und Mitarbeitern in den *HCA* beschriebene Photoreaktion von Pyridiniumimininen, die über die thermische Ring-Öffnung der photochemisch gebildeten 1,7-Diazanorcaradien-Strukturen zu 1,2-Diazepinen führt [301]).

Fig. 102

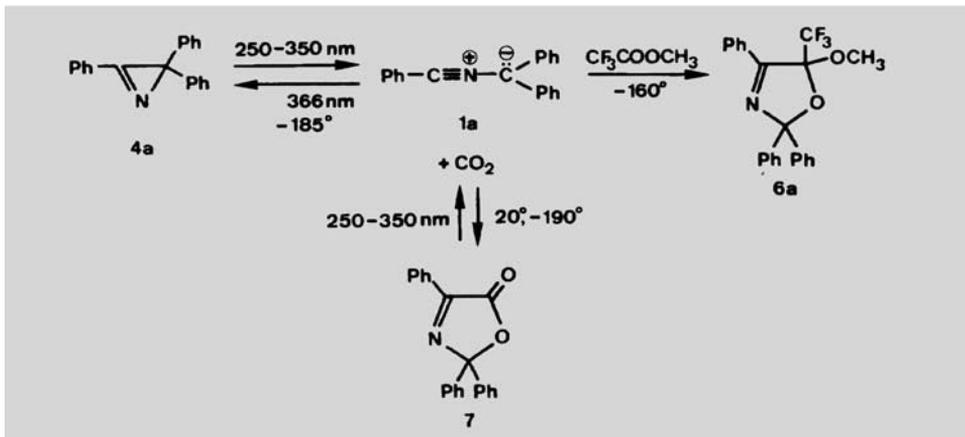
165. Tieftemperaturbestrahlungen von 3-Phenyl-2H-azirinen¹⁾

von **Willi Sieber²⁾**, **Paul Gilgen**, **Stanislav Chaloupka**,
Hans-Jürgen Hansen^{*}) und **Hans Schmid**

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich

^{*}) Institut de chimie organique de l'Université de Fribourg

(8. V. 73)



Eine genaue Untersuchung der Tieftemperatur-Chemie der photochemisch gebildeten Benzonitril-ylide ergibt, dass diese schon bei -160° bis -150° mit sich selbst reagieren unter Bildung entsprechender 2,5-Diazahexa-1,3,5-triene (Fig. 103 und 104) [302].

Fig. 103

289. Photochemische Erzeugung und Reaktionen des Benzonitril-benzylids

42. Mitteilung über Photoreaktionen¹⁾

von **Alexander Orahovats**, **Heinz Heimgartner** und **Hans Schmid**

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich

und **Willy Heinzelmann**

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

(6. X. 75)

Fig. 103
(Forts.)

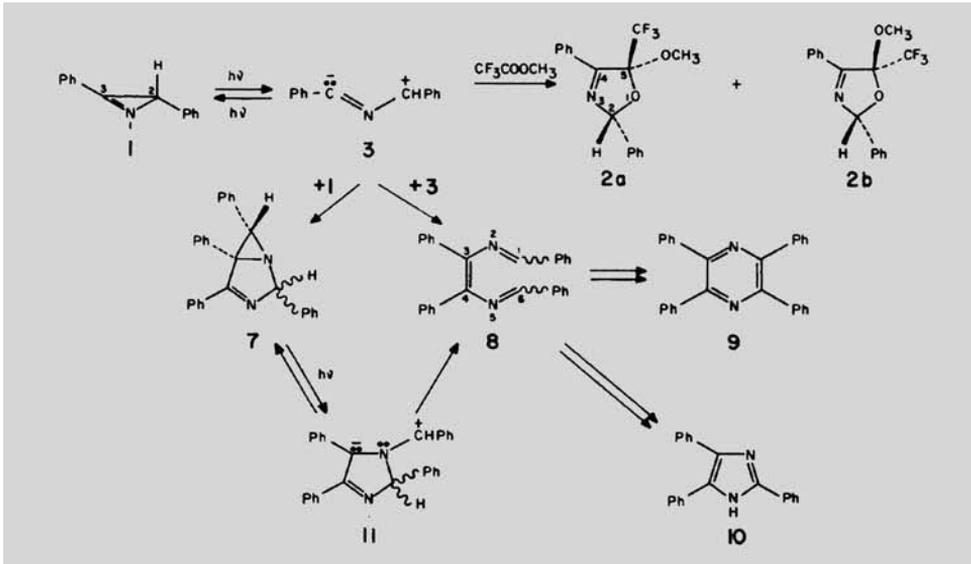


Fig. 104

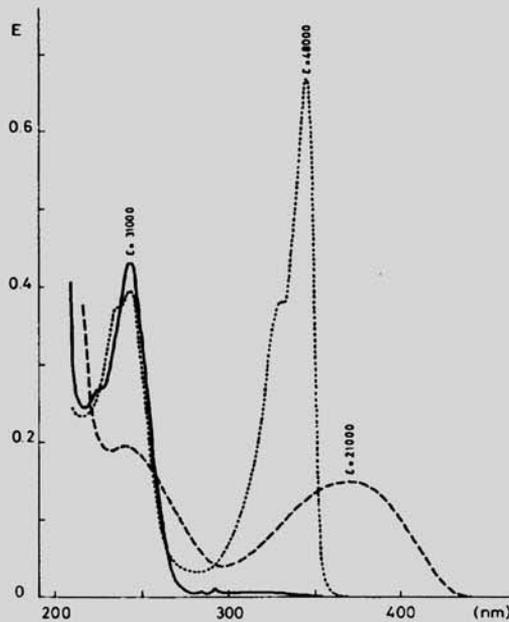
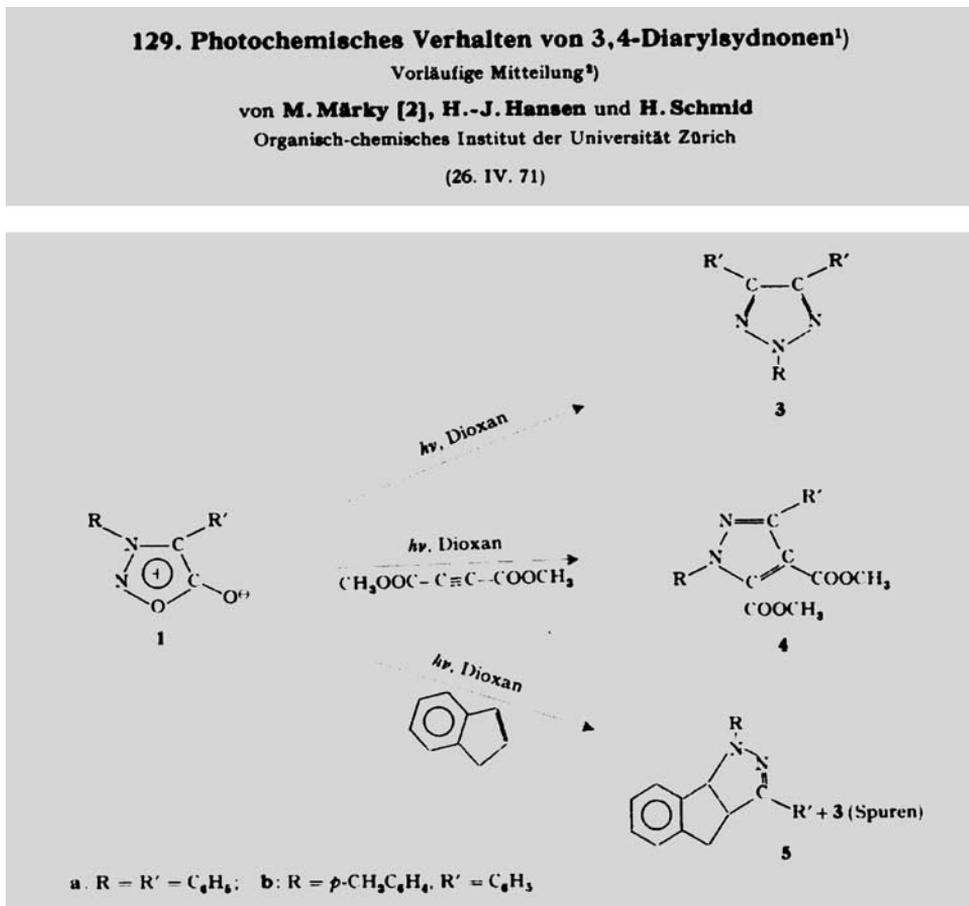


Fig. 3. Bildung von 1,3,4,6-Tetraphenyl-2,5-diaza-1,3,5-hexatrien (8) aus Benzonitril-benzylid (3) in DMBP bei tiefen Temperaturen

- Spektrum des 2,3-Diphenyl-2H-azirins (1) bei Raumtemperatur
- Spektrum nach Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 255 nm bei -196° ($\geq 95\%$ Nitril-ylid 3)
- Spektrum der bestrahlten Lösung nach Erwärmung auf Raumtemperatur ($\geq 95\%$ 2,5-Diazahexatrien 8)

Im Rahmen der Beschäftigung mit den photochemisch gebildeten Nitril-yliden wird auch die Photochemie von 3,4-Diarylsydnonen untersucht (Fig. 105) [303]⁶⁸). Es zeigt sich, dass Sydnone gute photochemische Quellen für Nitril-imine sind⁶⁹)⁷⁰). Von besonderem Interesse ist dabei die Bildung der Triazole, die aus der Dimerisierung der Nitril-imine hervorgehen, in Analogie zur Bildung der 2,5-Diazahexa-1,3,5-triene aus Nitril-yliden [305].

Fig. 105



⁶⁸) Schon 1966 hatten *C. H. Krauch, J. Kuhls* und *H. J. Piek* [304] bei der Bestrahlung von 3-Phenylsydnon in Benzol 3-Phenyl-1,3,4-oxadiazolin-2-on erhalten und seine Bildung auf das Auftreten eines entsprechenden Nitril-imins zurückgeführt. 1971 wurden gleich von mehreren Arbeitsgruppen Bestrahlungsexperimente mit 3,4-disubstituierten Sydnonen beschrieben, die alle das Auftreten von Nitril-iminen belegen (vgl. die in [305] zitierte Literatur).

⁶⁹) Es sei daran erinnert, dass sich Sydnone auch thermisch als Azomethin-imine mit Dipolarophilen umsetzen lassen unter anschließendem Verlust von CO_2 [306].

⁷⁰) *Pfoertner* und *Foricher* beschreiben später in den *HCA* die Photolyse von 3-Methyl-4-phenylsydnon in Gegenwart verschiedener Dipolarophile [307].

Bei der Herstellung von Sydnonen mit intramolekular verankertem Dipolarophil gelingt es erstmals, das primäre thermische Additionsprodukt der Azomethinimin-Struktur der Sydnone zu isolieren (*Fig. 106*) [308] [309]. Photochemisch ergeben die Sydnone das erwartete intramolekulare Abfangprodukt der Nitril-imin-Struktur. Die Bildung von Triazolonen wird nur beobachtet, wenn die intramolekular angebotene (C=C)-Bindung als Dipolarophil räumlich zu weit entfernt ist [308]. Die gleichen Beobachtungen werden gemacht, wenn die intramolekular angebotenen Nitril-imine photochemisch oder auch thermisch aus den entsprechenden Tetrazolonen generiert werden (*Fig. 107*) [310] [311]. In

Fig. 106

105. Thermische und photochemisch induzierte intramolekulare, 1,3-dipolare Cycloadditionen von 4-Phenyl-3-(2-allylphenyl)-sydnon

Vorläufige Mitteilung¹⁾

53. Mitteilung über Photoreaktionen²⁾

von **Hansruedi Meier³⁾**, **Heinz Heimgartner** und **Hans Schmid†**

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

(17. II. 77)

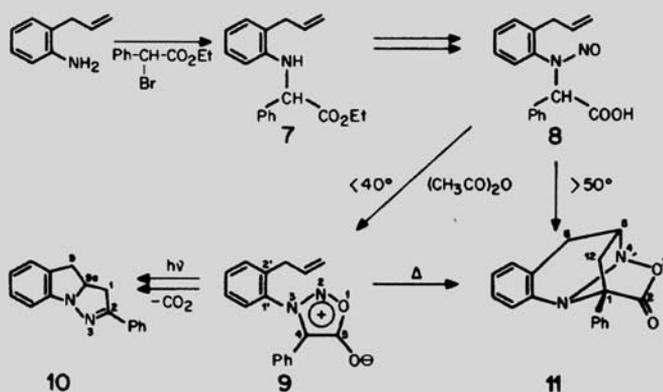


Fig. 107

297. Thermisch und photochemisch induzierte intramolekulare, 1,3-dipolare Cycloadditionen von 5-(2-Allyloxyphenyl)-2-phenyltetrazol

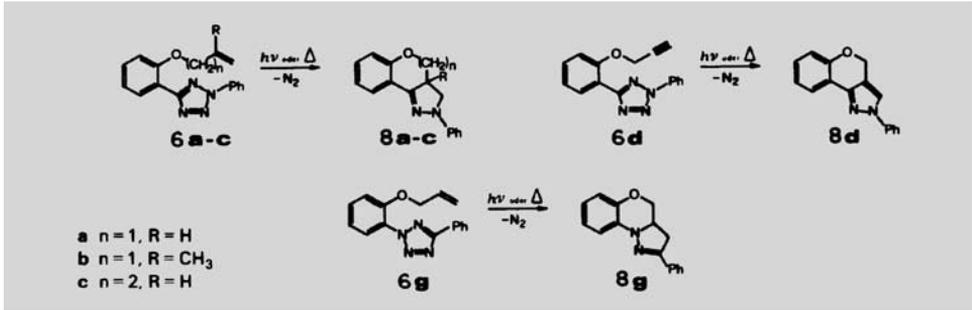
Vorläufige Mitteilung¹⁾

54. Mitteilung über Photoreaktionen²⁾

von **Hansruedi Meier³⁾** und **Heinz Heimgartner**

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

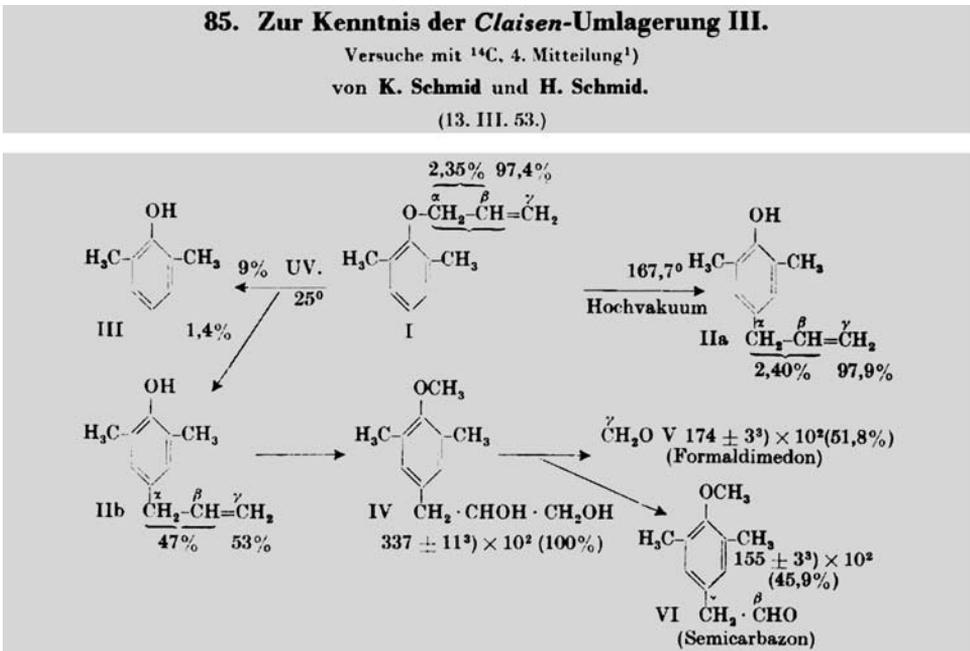
(7. XI. 77)

Fig. 107
(Forts.)

diesem Fall lassen sich die photochemisch erzeugten Nitril-imine bei -185° spektroskopisch direkt nachweisen [311]⁷¹⁾.

5. *Photochemische Umlagerungen.* Offenbar sind es *Kharasch et al.* gewesen, die 1952 erstmals die Photolyse von Allyl-phenyl-ether in *i*-PrOH untersuchen und finden, dass sich dabei 4-Allylphenol und Phenol zu etwa gleichen Anteilen bilden [313]. Schon ein Jahr später zeigen *K. Schmid* und *H. Schmid* durch die Photolyse von [3-¹⁴C]Allyl-(2,6-dimethylphenyl)-ether, dass sich im entsprechenden 4-Allylphenol die ¹⁴C-Markierung nahezu gleichmässig auf C(1) und C(3) der Allyl-Kette verteilt (*Fig. 108*) [314] (vgl. a.

Fig. 108



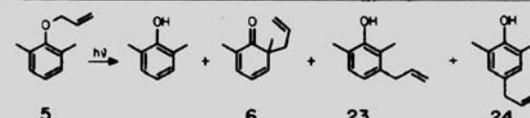
⁷¹⁾ Wie *Iwasaki* und Mitarbeiter fanden, gehen 2-Acyltetrazole bei der Bestrahlung oder auch beim Erwärmen unter Verlust von N_2 in 2-Alkyl-1,3,4-oxadiazole über [312].

[1], Fussnote 66), was für einen radikalischen Verlauf der photochemischen *Claisen*-Umlagerung spricht. Erst 20 Jahre später werden diese Arbeiten wieder aufgenommen und in Zusammenarbeit mit **Hanns Fischer** und **Waldemar Adam** durch CIDNP-Experimente der radikalische Verlauf der *Photo-Claisen*-Umlagerung von (2-Methallyl)-(4-methylphenyl)-ether belegt [315]. Die vollen experimentellen Einzelheiten zu dieser Arbeit werden 1978 in den *HCA* publiziert (*Fig. 109*) [316]. Als neue Erkenntnis kommt hinzu, dass bei der Bestrahlung der Allyl-phenyl-ether in Toluol mit Licht der Wellenlänge 254 nm zu einem beträchtlichen Ausmass auch 6-Allylcyclohexa-2,4-dienone gebildet werden können (vgl. Tab. 4 in *Fig. 109*).

Fig. 109

34. Zur Photochemie von Allylaryläthern
 55. Mitteilung über Photoreaktionen¹⁾
 von **Hans-Rudolf Waespe**²⁾, **Heinz Heimgartner** und **Hans Schmid** †
 Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich
Hans-Jürgen Hansen
 Institut de chimie organique de l'Université de Fribourg, Péroles, CH-1705 Fribourg
Henning Paul und **Hanns Fischer**
 Physikalisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich
 Zum ehrenden Andenken an Prof. Dr. *Heinrich Labhart*
 (16.XI.77)

Tabelle 4. Bestrahlung von Allyl-(2,6-dimethylphenyl)äther (5)^{a)}

Lösungsmittel	Bestrahlungs-dauer (Std.)					
		5 (%)	(%)	6 (%)	23 (%)	24 (%)
Toluol	61 ^{b)}	22,3	7,8	34,8	5,8	4,4
Toluol/Methanol 95:5	15	11,7	12,0	2,6	0,2	14,6
Methanol	95	24,5	7,4	0,3	0,1	21,4

^{a)} Siehe *Tabelle 1*. Fussnote ^{a)}. ^{b)} Hg-Niederdrucklampe (6 Watt).

Durch CIDNP-Experimente wird 1973 auch der radikalische Verlauf der *Photo-Fries*-Umlagerung von *N*-Acyl-11-methylhexahydrocarbazolen sichergestellt [317]. *Fig. 110* gibt die Zusammensetzung der Photolyse-Gemische in Hexan der untersuchten *N*-Acyl-11-methylhexahydrocarbazole wieder⁷²⁾.

⁷²⁾ Über *Photo-Fries*-Umlagerungen haben in den *HCA* auch *Bellus* und *Schaffner* [318], *Yogev* und Mitarbeiter [319] sowie *Iwasaki et al.* [218] berichtet.

Fig. 110

Tabelle 1. Produktzusammensetzung der Reaktionsgemische der Bestrahlung der *N*-Acyl-indoline 6-10^{a)}

R	(%) (Formelnr.)	(%) 2	(%) 1	(%) (Formelnr.)	(%) (Formelnr.)
H-CO-	3	6	34	47	-
CH ₃ CO-	14	7	39	-	15
CH ₃ (CH ₂) ₄ CO-	10	8	36,5	-	13
(CH ₃) ₃ CCO-	19,5	9	56,5	-	9,5
C ₄ H ₉ CO-	34,5	10	16	-	4

^{a)} Genaue Reaktionsbedingungen siehe exper. Teil.

Im Rahmen der näheren Untersuchung der von *György Fráter* und *H. Schmid* entdeckten thermischen [5,5]-sigmatropen Umlagerung von (Penta-2,4-dienyl)-phenylethern [320] wird beim Mesityl-ether die Bildung von zwei tricyclischen Ketonen beobachtet, die nur aus der intramolekularen *Diels-Alder*-Reaktion eines entsprechenden 6-(Penta-2,4-dienyl)-2,4,6-trimethylcyclohexadienons hervorgegangen sein können [321]. Kontrollexperimente zeigen, dass solche tricyclischen Ketone viel leichter und in wesentlich besseren Ausbeuten durch direkte *C*-Alkylierung der entsprechenden Natriumphenolate in Benzol zugänglich sind. Da solche tricyclischen Ketone (vgl. **1** in Fig. 111) sowohl eine Oxa-di- π -Methan- als auch eine Oxa-di- π -Ethan-Teilstruktur aufweisen, werden sie von *Schmid*, *Fráter* und *Kenji Hayakawa* auf ihr photochemisches Verhalten überprüft (Fig. 111) [322]. Es zeigt sich, dass die genannten Ketone (z. B. **1**) bei direkter Bestrahlung in Et₂O eine (im gezeigten Fall reversible) 1,3-Acyl-Verschiebung (\rightarrow **3**) eingehen, wobei das Acylverschiebungsprodukt in einer Folgereaktion photochemisch decarboxyliert wird (\rightarrow **4**). Bei Aceton-sensibilisierter Reaktion wird in der Tat das entsprechende Oxa-di- π -Methan-Umlagerungsprodukt erhalten (\rightarrow **5**), das selbst, Aceton-sensibilisiert, einer neuartigen 1,4-Acyl-Verschiebung unterliegt.

Fig. 111

62. Photochemie von tricyclischen $\beta, \gamma, \gamma', \delta'$ -ungesättigten Ketonen

50. Mitteilung über Photoreaktionen

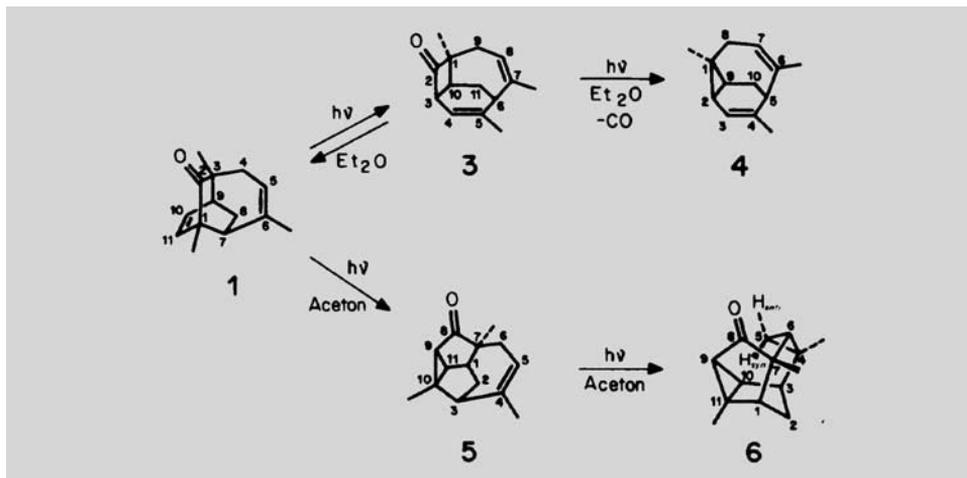
von *Kenji Hayakawa* und *Hans Schmid*¹⁾

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

und *György Fráter*

Socar AG, Überlandstrasse 138, CH-8600 Dübendorf

(29. XII. 76)

Fig. 111
(Forts.)

6. *Photochemie von Allylphenolen und -anilinen.* 1966 machen Fräter und H. Schmid eine wichtige Entdeckung. Bei der Bestrahlung von 2-Allylphenolen in Benzol beobachten sie die Bildung entsprechender Cumarane und Chromane etwa im gleichen Verhältnis wie sie auch bei der säurekatalysierten Cyclisierungsreaktion im Grundzustand auftreten (Fig. 112) [323]⁷³). Damit war erstmals erkannt worden, dass durch die erhöhte Acidität des Phenols im S_1 -Zustand (vgl. hierzu [325]) eine Protonierungsreaktion ausgelöst werden kann⁷⁴) – begünstigt durch das Vorliegen einer intramolekularen OH,π -Brücke im Grundzustand⁷⁵).

Fig. 112

30. Über die photochemische Cyclisierung von 2-Allylphenolen¹⁾

von Gy. Fräter und H. Schmid

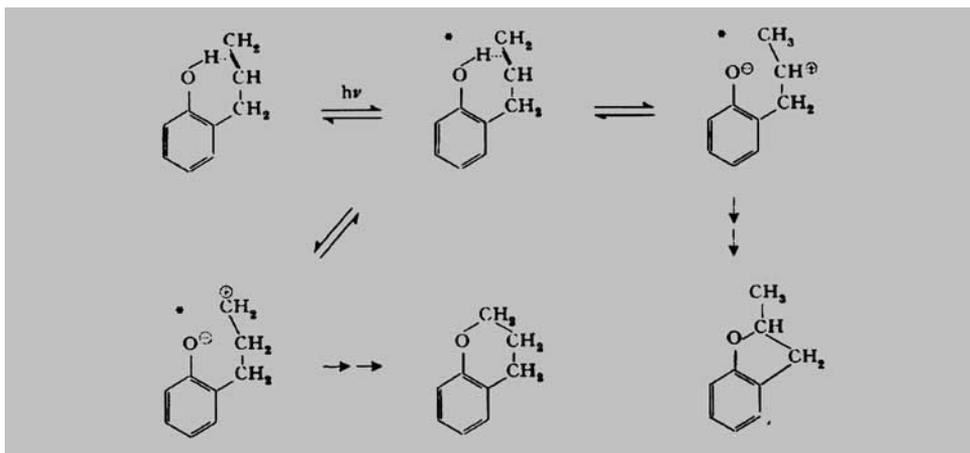
(3. XII. 66)

Anlässlich einer anderen Untersuchung haben wir festgestellt, dass 2-Allylphenole bei Belichtung in cyclische Äther umgewandelt werden. Bestrahlt wurden die Allylphenole 1 bis 7 in $5 \times 10^{-2} \text{ M}$ Lösung in Benzol unter Argon mit einer Hg-Hochdrucklampe während 16 Std. bei 20° .

⁷³) Unabhängig wurde diese photochemische Cyclisierung von 2-Allylphenolen auch von W. M. Horspool and P. L. Pauson aufgefunden. Sie berichten darüber fünf Wochen nach Fräter und Schmid in den *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* [324].

⁷⁴) Reaktionen, die über geänderte (Säure/Base)-Eigenschaften eines angeregten Zustandes ausgelöst werden, haben kürzlich P. Wan und D. Shikla diskutiert [326].

⁷⁵) Wenn die Bildung dieser intramolekularen OH,π -Brücke verhindert wird, findet die Photocyclisierung nicht mehr statt (vgl. z. B. [327]).

Fig. 112
(Forts.)

Bei photochemischen Cyclisierungsversuchen mit 2-(1-Arylallyl)phenolen wird von *H. Schmid* und Mitarbeitern eine neue photochemische (Cumaran → Cumaran)-Umlagerung aufgefunden (Fig. 113) [328].

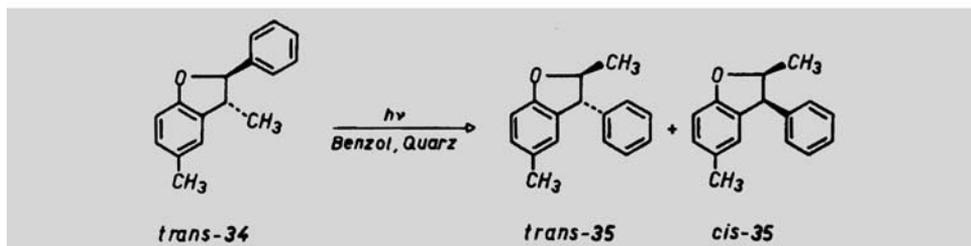
Fig. 113

159. Eine neue 2-Allylphenol-Cumaran-Umlagerung

von *E. Schmid*¹⁾, *Gy. Fráter*²⁾, *H.-J. Hansen* und *H. Schmid*

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich

(8. V. 72)



Die Übertragung der photochemischen (2-Allylphenol → Cumaran)-Cyclisierung auf entsprechende 2-Allylaniline ergibt das zunächst verblüffende Resultat, dass diese die photochemische Cyclisierung zu den entsprechenden Indolinen sehr leicht eingehen, wenngleich ihre Acidität wesentlich geringer ist als die der Phenole (Fig. 114) [329]. Bei der Bestrahlung der 2-Allylaniline in MeOH⁷⁶⁾ werden auch die entsprechenden *Markow-*

⁷⁶⁾ Die Photocyclisierung der 2-Allylphenole verläuft in MeOH fast gar nicht mehr, zumindest aber stark gehemmt. Die Situation ändert sich, wenn 2-Allylphenolate in MeOH bestrahlt werden (vgl. [330]). Die photochemische Cyclisierung von 2-Allylanilinen wurde unabhängig auch von *A. Lattes* und Mitarbeitern beobachtet [331].

21. Photochemical Cyclization of Allylated Anisole and N-Alkyl Aniline Derivatives

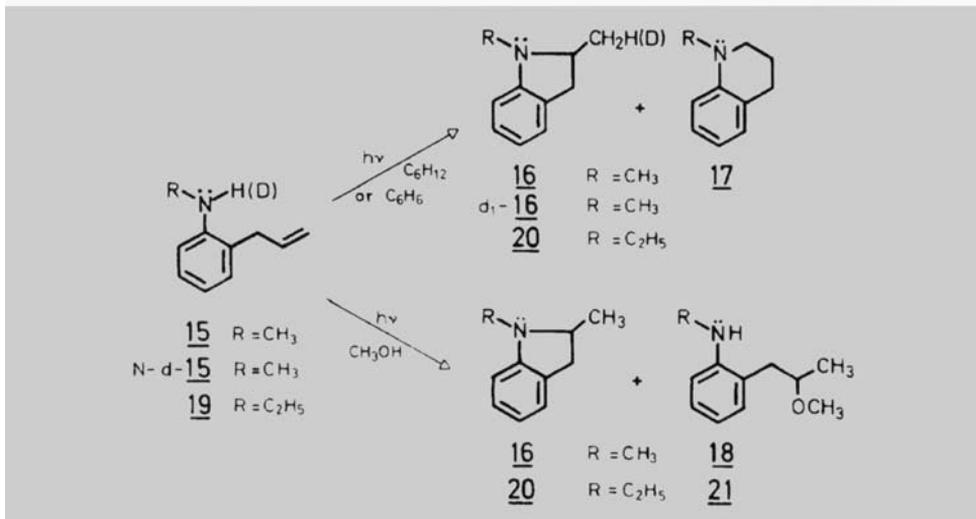
Preliminary Communication¹⁾

by Ursula Koch-Pomeranz²⁾, Hans-Jürgen Hansen^{*)} and Hans Schmid

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Ramistrasse 76, 8001 Zürich

^{*)} Institut de chimie organique de l'Université de Fribourg, Pérolles, 1700 Fribourg

(12. XII. 74)



nikow-Additionsprodukte von MeOH an die allylische (C=C)-Bindung aufgefunden. Eine genauere Untersuchung dieser Reaktionen zeigt, dass die Photocyclisierung der 2-Allylaniline im Gegensatz zu der der 2-Allylphenole stark vom Methylierungsgrad an der (C=C)-Bindung der Allyl-Gruppe abhängig ist (Fig. 115) [332], was für die Bildung eines intramolekularen CT-Komplexes im S₁-Zustand im Falle der 2-Allylaniline spricht (Fig. 115). Versuche mit optisch aktiven 2-Allylanilinen [333] und mit spezifisch deuterierten 4-Allylanilinen [334] stützen diese Vorstellung.

Tabelle 1
Vergleichende Bestrahlungsexperimente mit 2-allylierten N-Methylanilinen und Phenolen^{a)}

R	Allyl	1'-Methylallyl	2'-Butenyl ^{b)}	3'-Methyl-2'-butenyl
$\phi_{rel} (X = CH_3N^{\oplus})$	1.00	0.92	0.41	< 0.1
$\phi_{rel} (X = O)^d)$	1.00	1.06	1.02	0.99

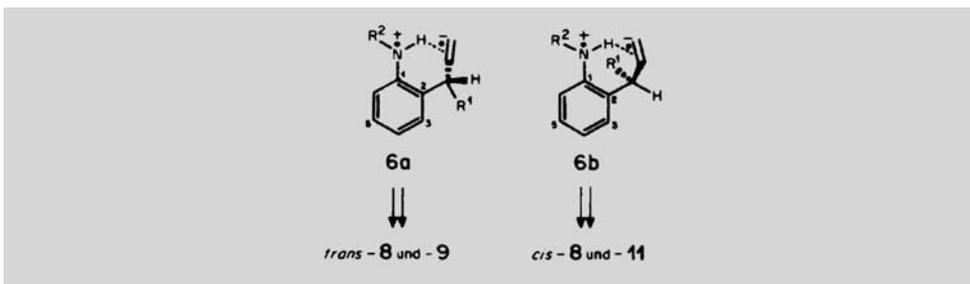
^{a)} ϕ_{rel} = relative Quantenausbeute der Abnahme des Reaktanden, bestimmt in einer Karussell-Bestrahlungsapparatur.

^{b)} Die präparative Bestrahlung von 2-(2'-Butenyl)-N-methylanilin (20) in Methanol führte bei 86% Umsatz zu 50,0% 2-Äthyl-1-methylindolin (49) und 30,2% 2-(2'-Methoxybutyl)-N-methylanilin (50).

^{c)} In Methanol, Vycor-Filter, 15-W-Quecksilber-Niederdrucklampe.

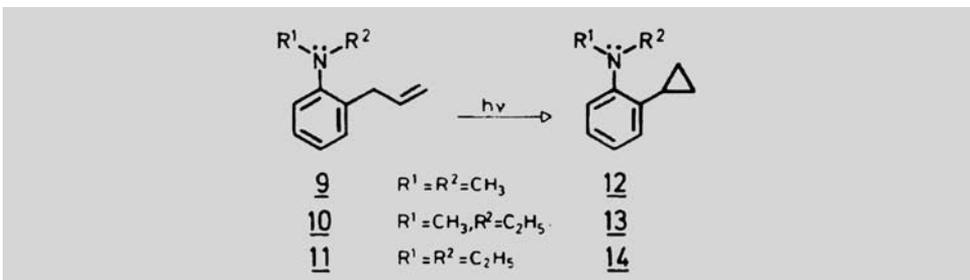
^{d)} In Cyclohexan, Vycor-Filter, 125-W-Quecksilber-Hochdrucklampe.



Fig. 115
(Forts.)

Ein weiterer interessanter Befund ist der, dass *N,N*-Dialkyl-2- und -4-allylaniline bei der Bestrahlung sehr leicht eine aromatische Triplett-Di- π -Methan-Umlagerung eingehen (Fig. 116) [293]. Die Untersuchung dieser Reaktion mit optisch aktivem (–)-(*S*)-*N,N*-Dimethyl-2-(1-methylallyl)anilin ergibt, dass die Umlagerung stufenweise erfolgen muss [335]⁷⁷⁾78).

Fig. 116



Ein weiterer wichtiger photochemischer Elementarprozess ist der der Photoenolisierung (vgl. [340]). *Rommel* und *Wirz* berichten 1977 in den *HCA*, dass 5-Methyl-1,4-naphthochinon sowohl bei ($\pi \rightarrow \pi^*$)- als auch bei ($n \rightarrow \pi^*$)-Anregung die Photoenolisierung eingeht, obwohl dabei aus strukturellen Gründen ein (*Z*)-konfiguriertes Enol gebildet wird (Fig. 117) [341]. In einer weiteren Veröffentlichung, die noch im gleichen Jahr in den *HCA* erscheint, wird die Untersuchung auf 2-Methylacetophenon und verwandte Verbindungen ausgedehnt [342]. Zwei Jahre später erscheint von *Bigot* und *Pfau* eine SCF-CI-Studie zur Photoenolisierung von (*Z*)-But-2-enal in den *HCA* [343].

⁷⁷⁾ Die Photolyse der entsprechenden, durch Protonierung erhaltenen 2-Allylanilinium-Ionen in MeOH ergibt 2-Methoxyindane [336].

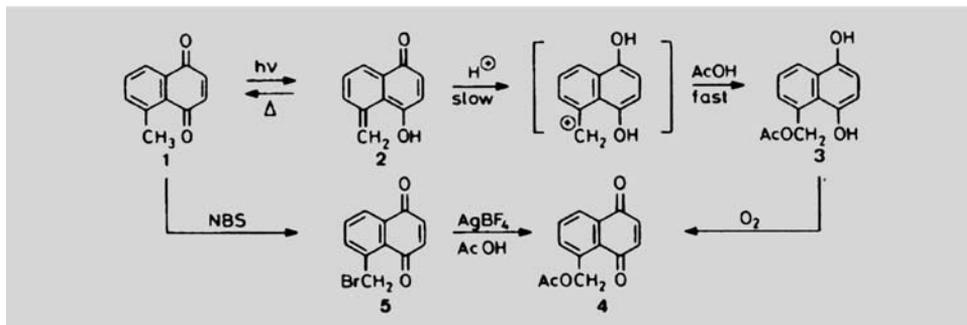
⁷⁸⁾ Aromatische Di- π -Methan-Umlagerungen wurden auch von *Prinzbach* und Mitarbeitern [337], *Bender* und *Wilson* [338] sowie *Schaffner* und Mitarbeitern [339] in den *HCA* beschrieben.

5. The Photoenol Tautomer of 5-Methyl-1,4-naphthoquinone

by Erika Rommel and Jakob Wirz¹⁾

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Basel
Klingelbergstrasse 80, CH-4056 Basel

(5. X. 76)



7. *Photochemisches Verhalten von Vinylaromaten.* 1969 berichten **Richard C. Cookson et al.**, dass die Bestrahlung von 1,2-Dihydronaphthalin in Et₂O Benzobicyclo[3.1.0]hex-2-en ergibt [334]. Durch Deuterierungsexperimente wird sichergestellt, dass dabei als Zwischenprodukte ω -Vinylchinodimethan auftritt, welches in einem zweiten photochemischen Schritt eine intramolekulare [4 + 2]-Addition zum beobachteten Photoprodukt eingeht (vgl. hierzu auch [345]). Im Zusammenhang mit Untersuchungen über thermische aromatische sigmatrope H-Verschiebungen (vgl. [346]) wird in der *Schmid*-Gruppe die Frage überprüft, inwieweit Alkyl-Substituenten an den Termini des intermediär auftretenden ω -Vinylchinodimethans das Produktbild der Photolyse von 1,2-Dihydronaphthalinen durch H-Verschiebungen beeinflussen können (*Fig. 118*) [347]. In der Tat zeigt sich (*Fig. 119*), dass die Photolyse ($\lambda = 254$ nm) von 1-alkylierten 1,2-Dihydronaphthalinen zu entsprechenden 1,2-Divinylbenzolen (\rightarrow 6) und die von 2-alkylierten 1,2-Dihydronaphthalinen zu 2-(Buta-1,3-dienyl)toluolen (\rightarrow 7) führt. Die 1,2-Divinylbenzole gehen dabei eine weitere Photoreaktion ein, die Benzobicyclo[3.1.0]hex-2-ene (\rightarrow 5) ergibt, und die früher schon an einem gesonderten Beispiel untersucht worden waren [348]. Das

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

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

Organisch-Chemisches Institut der Universität Zurich

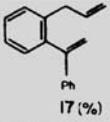
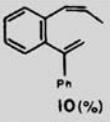
(27. VIII. 71)

$\leq -100^\circ$ wird durch die Photoreaktivität des primär gebildeten ω -Vinylchinodimethans (vgl. **11**) bestimmt, die zu [1,5]-H-Verschiebungen (\rightarrow **12** und **13**) sowie zu der schon von *Cookson et al.* beobachteten intramolekularen [4 + 2]-Addition Anlass gibt⁷⁹⁾.

Weitere Bestrahlungsversuche mit 1-Methyl-1-phenyl-1,2-dihydronaphthalin bei tiefer Temperatur ergeben, dass, wie schon *Havinga* und Mitarbeiter gefunden hatten [351], das entsprechende ω -Vinylchinodimethan mit dem längstwelligsten Absorptionsmaximum bei 406 nm gebildet wird. Beim Aufwärmen treten als neue Verbindungen 1-(2-Allylphenyl)-1-phenylethen (\rightarrow **17**) und 1-Phenyl-1-{2-[(*Z*)-propenyl]phenyl}ethen (\rightarrow **10**) auf (*Fig. 121*) [352]. Interessanterweise entstehen diese beiden Verbindungen auch, wenn bei -185° in das längstwellige Maximum des primär gebildeten Chinodimethans eingestrahlt wird. Allerdings werden **17** und **10** dabei in einem ganz anderen Verhältnis gebildet, was bedeutet, dass ω -Vinylchinodimethane auch photochemisch induzierte [1,7]-H-Verschiebungen eingehen können.

Fig. 121

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

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

a) S. Fussnote a in Tab. 1.

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

c) Vgl. Fussnote 7.

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

Zum Abschluss dieses historischen Rückblicks bilden wir einen photochemisch-thermischen Kreisprozess ab (*Fig. 122*) [353], der von *H. Schmid* und Mitarbeitern 1976 untersucht wird, also kurz nach der ersten grossen, weltweiten Energiekrise. *H. Schmid* war stolz auf diesen Prozess, der neben je einer photochemischen [2 + 2]-Addition und -Reversion zwei thermische [3,3]-sigmatrope Umlagerungen beinhaltet. Die detaillierte Untersuchung solcher Kreisprozesse als Energiespeichersysteme war ihm nicht mehr vergönnt.

⁷⁹⁾ Wir erwähnen am Rande, dass die Phenylallene vom Typ **12** (*Fig. 120*) bei 170° via [1,5]-H-Verschiebungen wieder in die Chinodimethane vom Typ **11** übergeführt werden, die dann über eine [1,7]-H-Verschiebung ausschliesslich *cis*-**6** ergeben [350].

Fig. 122

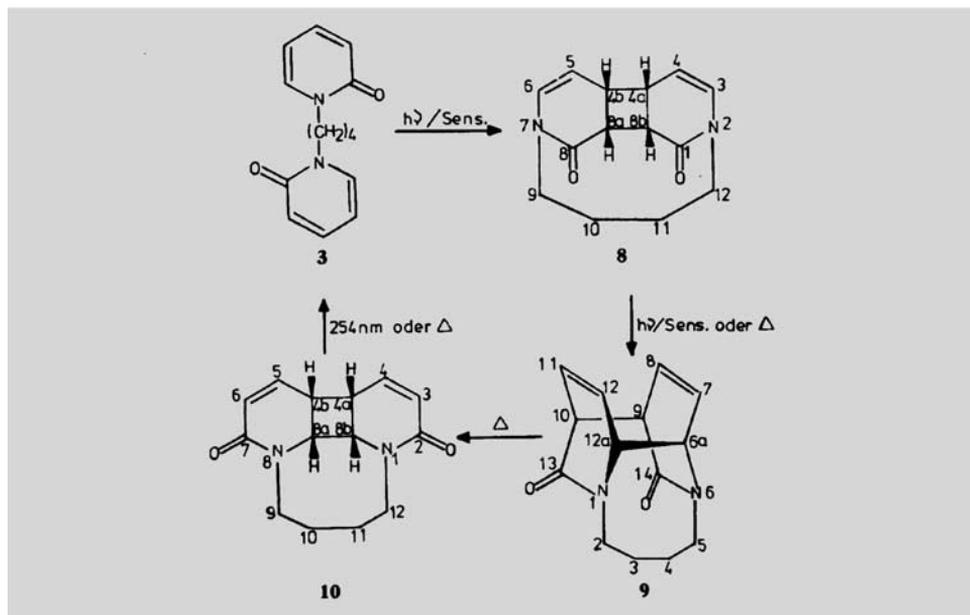
303. Photocyclisierungen von 1, 1'-Polymethylen-di-2-pyridonen

46. Mitteilung über Photoreaktionen¹⁾

von **Yushin Nakamura²⁾**, **Janos Zsindely** und **Hans Schmid**

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

(18. IX. 76)



Wir danken Herrn Prof. Dr. Kurt Schaffner für die freundliche Einsicht des Manuskripts.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. Heimgartner, H.-J. Hansen, *Helv. Chim. Acta* **1992**, *75*, 359.
- [2] N. D. Heindel, M. A. Pfau, *J. Chem. Educ.* **1965**, *42*, 383.
- [3] L. Moggi, M. F. Manfrin, *EPA Newslett.* **1978**, *4*.
- [4] *Swiss Chem.* **1984**, Heft 6, S. 45ff.
- [5] H.-D. Roth, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1220.
- [6] R. Nasini, *J. Chem. Soc.* **1926**, 996.
- [7] a) Dr. Klattes 'Pionierpatente – Bildung von Kunstharzen durch Licht', Dokumente aus Hoechst Archiven Nr. 10 (Hrsg. H. W. Flemming), Hoechst 1965; b) *Anerkennung Dr. Klattes in der IG.*, Dokumente aus Hoechst Archiven Nr. 17 (Hrsg. H. W. Flemming), Hoechst 1966.
- [8] W. O. Herrmann in [7a], S. 65ff.
- [9] G. O. Schenck, *Angew. Chem.* **1972**, *64*, 12.
- [10] E. von Meyer, 'Geschichte der Chemie', 4. Aufl., Verlag von Veit & Comp., Leipzig, 1914, S. 161.
- [11] G. Lockemann, 'Geschichte der Chemie', Zweiter Band, Sammlung Göschen, Band 265/265a, Walter de Gruyter & Co., Berlin, 1955, S. 10ff.
- [12] J. Senebier, 'Recherches sur l'influence de la lumière solaire pour metamorphoser l'air fixe en air pur par la végétation', B. Chirol, Genève, 1783.

- [13] F. Weigert, 'Die chemischen Wirkungen des Lichts', *Ahrens' Sammlg. chem. u. chem.-techn. Vorträge* **1912**, 17, 183.
- [14] J. Plotnikow, 'Allgemeine Photochemie – Ein Hand- und Lehrbuch für Studium und Forschung', zweite Aufl., Walter de Gruyter & Co., Berlin–Leipzig, 1936.
- [15] A. Benrath, 'Lehrbuch der Photochemie', Carl Winter's Universitätsbuchhandlung, Heidelberg, 1912.
- [16] G. Ciamician, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 4^e Série, **1908**, tome III, S. I.
- [17] G. Ciamician, *Ahrens' Sammlg. chem. u. chem.-techn. Vorträge* **1913**, 19, 3.
- [18] *Ind. Eng. Chem.* **1927**, 19, 1306.
- [19] B. Kühl, 'Lichterzeugung', in 'Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie', 4. Aufl., Bd. 16, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1978, S. 215ff.
- [20] A. Schönberg, A. Mustafa, *Chem. Rev.* **1947**, 47, 181.
- [21] C. R. Masson, V. Boeckelheide, W. A. Noyes, Jr., in 'Technique of Organic Chemistry', Ed. A. Weissberger, Interscience Publ., Inc., New York, 1956, Vol. II, S. 257ff.
- [22] F. R. Stermitz, R. P. Seiler, D. E. Nicodem, *J. Org. Chem.* **1968**, 33, 1136.
- [23] Y. Yamada, D. Miljkovic, P. Wehrli, B. Golding, P. Löliger, R. Keese, K. Müller, A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* **1969**, 81, 301.
- [24] A. Berthoud, *Helv. Chim. Acta* **1933**, 16, 592.
- [25] R.-E. Steiger, *Helv. Chim. Acta* **1933**, 16, 793.
- [26] G. K. Rollefson, M. Burton, 'Photochemistry and the Mechanism of Chemical Reactions', Prentice-Hall, Inc., New York, 1939.
- [27] E. J. Bowen, 'The Chemical Aspects of Light', 2nd edn., Clarendon Press, Oxford, 1946.
- [28] S. [14], S. 384ff. und insbesondere S. 407.
- [29] K. F. Bonhoeffer, P. Harteck, 'Grundlagen der Photochemie', Steinkopff Verlag, Dresden, 1933.
- [30] V. Ramamurthy, N. J. Turro, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1.
- [31] a) P. Karrer, K. Schöpp, F. Benz, *Helv. Chim. Acta* **1935**, 18, 426; vgl. a. H. von Euler, P. Karrer, M. Malmberg, K. Schöpp, F. Benz, B. Becker, P. Frei, *ibid.* **1935**, 18, 522; b) R. Kuhn, K. Reinemund, H. Kaltschmitt, R. Ströbele, H. Trischmann, *Naturwissenschaften* **1935**, 23, 260; vgl. a. R. Kuhn, K. Reinemund, F. Weygand, R. Ströbele, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1935**, 68, 1765.
- [32] F. Müller, S. Ghisla, A. Bader, in 'Vitamine II', Eds. O. Isler, G. Brubacher, S. Ghisla und B. Kräutler, G. Thieme, Stuttgart, 1988, S. 50.
- [33] O. Warburg, W. Christian, *Naturwissenschaften* **1932**, 20, 980; vgl. auch O. Warburg, W. Christian, *Biochem. Z.* **1932**, 254, 438; *ibid.* **1933**, 257, 492; *ibid.* **1933**, 258, 496.
- [34] R. Kuhn, H. Rudy, Th. Wagner-Jauregg, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1933**, 66, 1950.
- [35] Th. Wagner-Jauregg, 'Mein Lebensweg als bioorganischer Chemiker', Wissenssch. Verlagsges., Stuttgart, 1985; U. Jahn, *Arzneim.-Forsch.* **1968**, 18, 765; E. Barrelet, *ibid.* **1973**, 23, 741.
- [36] R. Kuhn, H. Rudy, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1934**, 67, 1936.
- [37] P. Karrer, H. Salomon, K. Schöpp, E. Schlittler, H. Fritzsche, *Helv. Chim. Acta* **1934**, 17, 1010.
- [38] R. Kuhn, K. Reinemund, F. Weygand, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1934**, 67, 1460.
- [39] R. Kuhn, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1935**, 68, 172.
- [40] P. Karrer, H. Salomon, K. Schöpp, E. Schlittler, *Helv. Chim. Acta* **1934**, 17, 1165.
- [41] P. Karrer, T. Köbner, H. Salomon, F. Zehender, *Helv. Chim. Acta* **1935**, 18, 266; P. Karrer, H. F. Meerwein, *ibid.* **1935**, 18, 480.
- [42] S. [32], S. 80.
- [43] G. R. Penzer, G. K. Radda, *Quart. Rev.* **1976**, 21, 43.
- [44] P. F. Heelis, *Chem. Soc. Rev.* **1982**, 11, 15.
- [45] M. Gladys, W. R. Knappe, *Chem. Ber.* **1974**, 107, 3658.
- [46] V. J. Ram, W. R. Knappe, W. Pfeleiderer, *Liebigs Ann. Chem.* **1982**, 762.
- [47] F. R. Stermitz, C. C. Wei, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 3103; F. R. Stermitz, W. H. Huang, D. J. Blythin, A. Hoeft, *J. Heterocycl. Chem.* **1972**, 9, 1289.
- [48] W. H. Walker, P. Hemmerich, V. Massey, *Helv. Chim. Acta* **1967**, 50, 2269.
- [49] P. Karrer, M. C. Sanz, *Helv. Chim. Acta* **1943**, 26, 1778.
- [50] P. Karrer, M. C. Sanz, *Helv. Chim. Acta* **1944**, 27, 619.
- [51] T. Kametani, K. Fukumoto, *Acc. Chem. Res.* **1972**, 5, 212; *Heterocycles* **1977**, 8, 509ff.; J. Grimshaw, A. P. de Silva, *Chem. Soc. Rev.* **1981**, 10, 181; D. De Keukeleire, S.-L. He, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 367ff.
- [52] M. Kofler, *Helv. Chim. Acta* **1948**, 31, 120.
- [53] H. von Halban, H. Geigel, *Z. Phys. Chem.* **1920**, 96, 233; H. von Halban, R. Rast, *ibid.* **1931**, 107, 303.

- [54] H. Keller, H. von Halban, *Helv. Chim. Acta* **1944**, *27*, 1253.
- [55] H. Keller, H. von Halban, *Helv. Chim. Acta* **1945**, *28*, 59; *ibid.* **1945**, *28*, 542; H. Keller, E. Brandenberger, H. von Halban, *ibid.* **1946**, *29*, 1466.
- [56] H. Schmid, M. Hochweber, H. von Halban, *Helv. Chim. Acta* **1947**, *30*, 423; *ibid.* **1947**, *30*, 1135; *ibid.* **1948**, *31*, 1899.
- [57] J. R. Cannon, V. A. Patrick, C. L. Raston, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1978**, *31*, 1265.
- [58] C. Paal, H. Schulze, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1900**, *33*, 3795; *ibid.* **1902**, *35*, 168; E. Oliveri-Mandalà, E. Calderaro, *Gazz. Chim. Ital.* **1914**, *44II*, 85.
- [59] J. R. Scheffer, M. Garcia-Garibay, O. Nalamasu, *Org. Photochem.* **1987**, *8*, 323.
- [60] G. O. Schenck, K. Ziegler, *Naturwissenschaften* **1944**, *32*, 125; G. O. Schenck, *Südd. Apoth. Z.* **1948**, *88*, 3.
- [61] G. Ohloff, *Helv. Chim. Acta* **1992**, *75*, 1341.
- [62] H. Nitschmann, *Chimia* **1970**, *24*, 377; *ibid.* **1978**, *32*, 412.
- [63] O. Isler, G. Brubacher, 'Vitamine I', G. Thieme, Stuttgart, 1982, S. 90.
- [64] H. Schaltegger, *Helv. Chim. Acta* **1950**, *33*, 2101.
- [65] G. Büchi, C. G. Inman, E. S. Lipinsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 4327.
- [66] E. Paternò, G. Chieffi, *Gazz. Chim. Ital.* **1909**, *39*, 341.
- [67] G. Jones, *Org. Photochem.* **1981**, *5*, 1.
- [68] G. V. Thi, P. Margaretha, *Helv. Chim. Acta* **1976**, *59*, 2236; I. Altmeyer, P. Margaretha, *ibid.* **1977**, *60*, 874.
- [69] G. Büchi, N. C. Yang, *Helv. Chim. Acta* **1955**, *38*, 1338.
- [70] J. Becker, J. Ehrenfreund, O. Jeger, G. Ohloff, H. R. Wolf, *Helv. Chim. Acta* **1974**, *57*, 2679.
- [71] P. Schiess, Chr. Suter, *Helv. Chim. Acta* **1971**, *54*, 2636; vgl. auch P. Schiess, *ibid.* **1972**, *55*, 2365.
- [72] K. Bernauer, H. Schmid, P. Karrer, *Helv. Chim. Acta* **1957**, *40*, 1999; F. Berlage, K. Bernauer, H. Schmid, P. Karrer, *ibid.* **1958**, *41*, 683.
- [73] K. Pfoertner, K. Bernauer, *Helv. Chim. Acta* **1968**, *51*, 1787.
- [74] K. Bernauer, *Fortschr. Chem. Org. Naturst.* **1959**, *17*, 183; A. Guggisberg, M. Hesse, *Helv. Chim. Acta* **1992**, *75*, 647.
- [75] H. Dutler, H. Bosshard, O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* **1957**, *40*, 494.
- [76] D. Arigoni, H. Bosshard, H. Bruderer, G. Büchi, O. Jeger, L. J. Krebaum, *Helv. Chim. Acta* **1957**, *40*, 1732.
- [77] D. H. R. Barton, *Helv. Chim. Acta* **1959**, *42*, 2604.
- [78] M. Akhtar, *Adv. Photochem.* **1964**, *2*, 263.
- [79] O. Jeger, *Chimia* **1982**, *36*, 401.
- [80] K. Schaffner, *Fortschr. Chem. Org. Naturst.* **1964**, *22*, 1; vgl. auch P. J. Kropp, *Org. Photochem.* **1967**, *1*, 1.
- [81] H. E. Zimmerman, *Pure Appl. Chem.* **1964**, *9*, 493.
- [82] K. Schaffner, M. Demuth, in 'Rearrangements in Ground and Excited States', Ed. P. de Mayo, Academic Press, New York, 1980, Vol. 3, S. 281.
- [83] S. S. Hixson, P. S. Mariano, H. E. Zimmerman, *Chem. Rev.* **1973**, *73*, 531.
- [84] H. E. Zimmerman, *Org. Photochem.* **1991**, *11*, 1.
- [85] H. E. Zimmerman, in 'Rearrangements in Ground and Excited States', Ed. P. de Mayo, Academic Press, New York, 1980, Vol. 3, S. 131.
- [86] K. N. Houk, *Chem. Rev.* **1976**, *76*, 1.
- [87] M. Demuth, *Org. Photochem.* **1991**, *11*, 37.
- [88] M. Demuth, P. R. Raghavan, C. Carter, K. Nakano, K. Schaffner, *Helv. Chim. Acta* **1980**, *63*, 2434; M. Demuth, R. Ritterskamp, K. Schaffner, *ibid.* **1984**, *67*, 2023; ferner die Übersichten von K. Schaffner, M. Demuth, in 'Modern Synthetic Methods 1986', Ed. R. Scheffold, Springer Verlag, Berlin, 1986, S. 61; M. Demuth, *ibid.* S. 89; M. Demuth, G. Mikhail, *Synthesis* **1989**, 145.
- [89] a) H. E. Zimmerman, *Adv. Photochem.* **1963**, *1*, 183; O. L. Chapman, *ibid.* **1963**, *1*, 323; K. Schaffner, *ibid.* **1966**, *4*, 81; b) O. L. Chapman, D. S. Weiss, *Org. Photochem.* **1973**, *3*, 197; c) D. I. Schuster, *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 65.
- [90] E. Schott, D. Arigoni, O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* **1963**, *46*, 307.
- [91] K. Schaffner-Sabba, *Helv. Chim. Acta* **1969**, *52*, 1237.
- [92] K. Weinberg, E. C. Utzinger, D. Arigoni, O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* **1960**, *43*, 236.
- [93] H. Dutler, C. Ganter, H. Ryf, E. C. Utzinger, K. Weinberg, K. Schaffner, D. Arigoni, O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* **1962**, *45*, 2346.
- [94] C. Ganter, E. C. Utzinger, K. Schaffner, D. Arigoni, O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* **1962**, *45*, 2403.
- [95] C. Ganter, F. Greuter, D. Kägi, K. Schaffner, O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* **1964**, *47*, 627; s. ferner J. Hoigné, K. Schaffner, R. Wenger, *ibid.* **1965**, *48*, 527.

- [96] J. Frei, C. Ganter, D. Kägi, K. Kocsis, M. Miljkovic, A. Siewinski, R. Wenger, K. Schaffner, O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* **1966**, *49*, 1049.
- [97] N. J. Turro, 'Molecular Photochemistry', W. A. Benjamin, New York, 1967.
- [98] J. G. Calvert, J. N. Pitts, Jr., 'Photochemistry', J. Wiley & Sons, New York, 1966.
- [99] R. Warszawski, K. Schaffner, O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* **1960**, *43*, 500; C. Ganter, R. Warszawski, H. Wehrli, K. Schaffner, O. Jeger, *ibid.* **1963**, *46*, 320.
- [100] E. Altenburger, H. Wehrli, K. Schaffner, *Helv. Chim. Acta* **1963**, *46*, 2753.
- [101] Lj. Lorenc, M. Miljkovic, K. Schaffner, O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* **1966**, *49*, 1183.
- [102] J. Pfister, H. Wehrli, K. Schaffner, *Helv. Chim. Acta* **1967**, *50*, 166.
- [103] B. Nann, D. Gravel, R. Schorta, H. Wehrli, K. Schaffner, O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* **1963**, *46*, 2473.
- [104] D. I. Schuster, in 'Rearrangements in Ground and Excited States', Ed. P. de Mayo, Academic Press, New York, 1980, Vol. 3, S. 167.
- [105] W. W. Kwie, B. A. Shoulders, P. D. Gardner, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 2268; vgl. auch B. A. Shoulders, W. W. Kwie, W. Klyne, P. D. Gardner, *Tetrahedron* **1965**, *21*, 2973.
- [106] K.-H. Pfoertner, *Helv. Chim. Acta* **1976**, *59*, 834.
- [107] H. Wehrli, R. Wenger, K. Schaffner, O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* **1963**, *46*, 678; S. Kuwata, K. Schaffner, *ibid.* **1968**, *52*, 173; vgl. hierzu auch P. Margaretha, K. Schaffner, *ibid.* **1973**, *56*, 2884.
- [108] B. Nann, H. Wehrli, K. Schaffner, O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* **1965**, *48*, 1680.
- [109] D. Bellus, D. R. Kearns, K. Schaffner, *Helv. Chim. Acta* **1969**, *52*, 971.
- [110] D. Bellus, K. Schaffner, *Helv. Chim. Acta* **1969**, *52*, 1010; R. Reinfried, D. Bellus, K. Schaffner, *ibid.* **1971**, *54*, 1517; vgl. auch K. Schaffner, *Pure Appl. Chem., Suppl.* **1971**, *1*, 405.
- [111] J. Gloor, K. Schaffner, *Helv. Chim. Acta* **1974**, *57*, 1815.
- [112] M. Karvas, F. Marti, H. Wehrli, K. Schaffner, O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* **1974**, *57*, 1851; F. Marti, H. Wehrli, O. Jeger, *ibid.* **1973**, *56*, 2698.
- [113] E. Pfenninger, D. E. Poel, C. Berse, H. Wehrli, K. Schaffner, O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* **1968**, *51*, 772.
- [114] J. Gloor, K. Schaffner, O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* **1971**, *54*, 1864.
- [115] J. Gloor, G. Bernardinelli, R. Gerdil, K. Schaffner, *Helv. Chim. Acta* **1973**, *56*, 2520.
- [116] R. Mariaca, K. Schaffner, *Helv. Chim. Acta* **1979**, *62*, 119.
- [117] F. Nobs, U. Burger, K. Schaffner, *Helv. Chim. Acta* **1977**, *60*, 1607.
- [118] S. Domb, G. Bozzato, J. A. Saboz, K. Schaffner, *Helv. Chim. Acta* **1969**, *52*, 2436; S. Domb, K. Schaffner, *ibid.* **1970**, *53*, 677; *ibid.* **1970**, *53*, 1765.
- [119] J. A. Vallet, J. Boix, J.-J. Bonet, M. C. Briansó, C. Miravittles, J. L. Briansó, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 1158; J. A. Vallet, A. Cánovas, J. Boix, J.-J. Bonet, *ibid.* **1978**, *61*, 1165.
- [120] K. Schaffner, *Pure Appl. Chem.* **1973**, *33*, 329; *Tetrahedron* **1976**, *32*, 641.
- [121] I.-M. Tegmo-Larsson, H.-U. Gonzenbach, K. Schaffner, *Helv. Chim. Acta* **1976**, *59*, 1376; H.-U. Gonzenbach, I.-M. Tegmo-Larsson, J.-P. Grosclaude, K. Schaffner, *ibid.* **1977**, *60*, 1091.
- [122] A. Henne, N. P. Y. Siew, K. Schaffner, *Helv. Chim. Acta* **1979**, *62*, 1952; D. E. Sadler, K. Hildenbrand, K. Schaffner, *ibid.* **1982**, *65*, 2071; vgl. hierzu auch H.-U. Gonzenbach, K. Schaffner, B. Blank, H. Fischer, *ibid.* **1973**, *56*, 1741; B. Reimann, D. E. Sadler, K. Schaffner, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5527.
- [123] H. Eichenberger, K. Tsutsumi, G. de Weck, H. R. Wolf, *Helv. Chim. Acta* **1980**, *63*, 1499.
- [124] U. Klinsmann, J. Gauthier, K. Schaffner, M. Pasternak, B. Fuchs, *Helv. Chim. Acta* **1972**, *55*, 2643; vgl. hierzu auch E. Baggiolini, E. G. Herzog, S. Iwasaki, R. Schorta, K. Schaffner, *ibid.* **1967**, *50*, 297.
- [125] S. J. Cristol, T. H. Bindel, *Org. Photochem.* **1983**, *6*, 327.
- [126] K. Schaffner, *Pure Appl. Chem.* **1968**, *16*, 75.
- [127] S. Iwasaki, K. Schaffner, *Helv. Chim. Acta* **1968**, *51*, 557.
- [128] G. Hüppi, G. Eggart, S. Iwasaki, H. Wehrli, K. Schaffner, O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* **1966**, *49*, 1986; A. Tuinman, S. Iwasaki, K. Schaffner, O. Jeger, *ibid.* **1968**, *51*, 1778.
- [129] H. Wehrli, M. Cereghetti, K. Schaffner, O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* **1960**, *43*, 367.
- [130] C. Ganter, J.-F. Moser, *Helv. Chim. Acta* **1971**, *54*, 2228.
- [131] C. Ganter, J.-F. Moser, *Helv. Chim. Acta* **1968**, *51*, 300; *ibid.* **1969**, *52*, 725; *ibid.* **1969**, *52*, 967.
- [132] O. Jeger, K. Schaffner, H. Wehrli, *Pure Appl. Chem.* **1964**, *9*, 555.
- [133] O. Jeger, K. Schaffner, *Pure Appl. Chem.* **1970**, *21*, 247.
- [134] C. Lehmann, K. Schaffner, O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* **1962**, *45*, 1031.
- [135] H. Wehrli, C. Lehmann, K. Schaffner, O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* **1964**, *47*, 1336.
- [136] H. Wehrli, C. Lehmann, P. Keller, J.-J. Bonet, K. Schaffner, O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* **1966**, *49*, 2218; H. Wehrli, C. Lehmann, T. Iizuka, K. Schaffner, O. Jeger, *ibid.* **1967**, *50*, 2403.

- [137] S. Bodfors, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1918**, *51*, 214.
- [138] A. Padwa, *Org. Photochem.* **1967**, *1*, 91.
- [139] J. A. Saboz, T. Iizuka, H. Wehrli, K. Schaffner, O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* **1968**, *51*, 1362.
- [140] A. K. Dey, H. R. Wolf, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 626.
- [141] D. Bauer, T. Iizuka, K. Schaffner, O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* **1972**, *55*, 852.
- [142] H. J. Wüthrich, A. Siewinski, K. Schaffner, O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* **1973**, *56*, 239.
- [143] B. R. von Wartburg, H. R. Wolf, O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* **1973**, *56*, 1948.
- [144] W. Skorianetz, G. Ohloff, *Helv. Chim. Acta* **1973**, *56*, 2151.
- [145] B. Frei, H. Eichenberger, B. von Wartburg, H. R. Wolf, O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* **1977**, *60*, 2968.
- [146] a) S. T. Reid, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1970**, *11*, 1; b) S. T. Reid, *ibid.* **1983**, *33*, 1.
- [147] F. Müller, J. Mattay, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 99.
- [148] B. Frei, H. R. Wolf, O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* **1979**, *62*, 1668.
- [149] B. Frei, G. de Weck, K. Müllen, H. R. Wolf, O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* **1979**, *62*, 552.
- [150] J. Ehrenfreund, Y. Gaoni, O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* **1974**, *57*, 2704; H. Eichenberger, H. R. Wolf, O. Jeger, *ibid.* **1976**, *59*, 1253; B. Frei, H. R. Wolf, O. Jeger, *ibid.* **1979**, *62*, 1645; K. Murato, H. R. Wolf, O. Jeger, *ibid.* **1980**, *63*, 2212; K. Murato, B. Frei, H. R. Wolf, O. Jeger, *ibid.* **1980**, *63*, 2221; N. Nakamura, W. B. Schweizer, B. Frei, H. R. Wolf, O. Jeger, *ibid.* **1980**, *63*, 2230.
- [151] H. Eichenberger, H. R. Wolf, O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* **1977**, *60*, 743.
- [152] K. Ishii, H. R. Wolf, O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* **1980**, *63*, 1520.
- [153] A. P. Alder, H. R. Wolf, O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* **1980**, *63*, 1833; K. Murato, B. Frei, W. B. Schweizer, H. R. Wolf, O. Jeger, *ibid.* **1980**, *63*, 1856.
- [154] A. P. Alder, H. R. Wolf, *Helv. Chim. Acta* **1975**, *58*, 1048; B. Frei, H. R. Wolf, *ibid.* **1976**, *59*, 82; K. Tsutsumi, H. R. Wolf, *ibid.* **1980**, *63*, 2370.
- [155] A. P. Alder, H. R. Wolf, O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* **1976**, *59*, 907; *ibid.* **1978**, *61*, 2681.
- [156] A. P. Alder, H. R. Wolf, O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 198.
- [157] P. Buchschacher, M. Cereghetti, H. Wehrli, K. Schaffner, O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* **1959**, *42*, 2122.
- [158] N. C. Yang, D.-D. H. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 2913.
- [159] P. J. Wagner, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 168; P. J. Wagner, in 'Rearrangements in Ground and Excited States', Ed. P. de Mayo, Academic Press, New York, 1980, S. 381; P. Wagner, B.-S. Park, *Org. Photochem.* **1991**, *11*, 227.
- [160] M. Cereghetti, H. Wehrli, K. Schaffner, O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* **1960**, *43*, 354.
- [161] H. Wehrli, M. Cereghetti, K. Schaffner, O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* **1960**, *43*, 367.
- [162] H. Wehrli, M. Cereghetti, K. Schaffner, J. Urech, E. Vischer, *Helv. Chim. Acta* **1961**, *44*, 1927.
- [163] H. Wehrli, M. S. Heller, K. Schaffner, O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* **1961**, *44*, 2162; M. S. Heller, H. Wehrli, K. Schaffner, O. Jeger, *ibid.* **1962**, *45*, 1261; J. Iriarte, K. Schaffner, O. Jeger, *ibid.* **1963**, *46*, 1599.
- [164] E. Altenburger, H. Wehrli, K. Schaffner, *Helv. Chim. Acta* **1965**, *48*, 704; vgl. dazu R. Imhof, W. Graf, H. Wehrli, K. Schaffner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1969**, 852.
- [165] P. Gull, H. Wehrli, O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* **1971**, *54*, 2158.
- [166] J. Hill, J. Iriarte, K. Schaffner, O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* **1966**, *49*, 292.
- [167] E. P. Müller, O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* **1975**, *58*, 2173.
- [168] H. Wehrli, *Helv. Chim. Acta* **1980**, *63*, 1915.
- [169] H. U. Hostettler, *Helv. Chim. Acta* **1966**, *49*, 2417.
- [170] H. Prinzbach, P. Würsch, P. Vogel, W. Tochtermann, C. Franke, *Helv. Chim. Acta* **1968**, *51*, 911.
- [171] H. Prinzbach, *Pure Appl. Chem.* **1968**, *16*, 17.
- [172] H. Prinzbach, P. Vogel, *Helv. Chim. Acta* **1969**, *52*, 396.
- [173] W. Eberbach, H. Prinzbach, *Helv. Chim. Acta* **1967**, *50*, 2490; G. Kaupp, H. Prinzbach, *ibid.* **1969**, *52*, 956; H. Prinzbach, J. Rivier, *ibid.* **1970**, *53*, 2201; H. Prinzbach, J. Rivier, G. Englert, *ibid.* **1970**, *53*, 2219; W. Eberbach, M. Perroud-Argüelles, H. Achenbach, E. Druckrey, H. Prinzbach, *ibid.* **1971**, *54*, 2579.
- [174] K. Pfoertner, *Helv. Chim. Acta* **1970**, *53*, 922.
- [175] J. Cornélisse, H. J. C. Jacobs, 'Egbert Havinga, 1909–1988', *EPA Newsllett.* **1989**, No. 35, S. 3; E. Havinga, 'Enjoying Organic Chemistry 1927–87', Ed. J. I. Seeman, American Chemical Society, Washington, 1992.
- [176] E. Havinga, *Experientia* **1973**, *29*, 1181.
- [177] K. Pfoertner, J. P. Weber, *Helv. Chim. Acta* **1972**, *55*, 921; K. Pfoertner, *ibid.* **1972**, *55*, 937.
- [178] W. G. Dauben, R. B. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 355, 5780.
- [179] H.-J. Hansen, K. Pfoertner, Eur. Pat. Appl. EP 130509, 1985 (CA: **1985**, *103*, 105224).

- [180] A. M. Braun, M.-T. Maurette, E. Oliveros, 'Technologie Photochimique', Presses polytechniques romandes, Lausanne 1986, S. 483ff.
- [181] E. Demole, P. Enggist, *Helv. Chim. Acta* **1968**, *51*, 481.
- [182] K.-H. Schulte-Elte, B. L. Müller, G. Ohloff, *Helv. Chim. Acta* **1971**, *54*, 1899.
- [183] K.-H. Schulte-Elte, B. L. Müller, H. Pamingle, *Helv. Chim. Acta* **1979**, *62*, 816.
- [184] W. Skorianetz, K. H. Schulte-Elte, G. Ohloff, *Helv. Chim. Acta* **1971**, *54*, 1913.
- [185] C. W. Jefford, A. F. Boschung, *Helv. Chim. Acta* **1974**, *57*, 2242.
- [186] C. W. Jefford, A. F. Boschung, *Helv. Chim. Acta* **1974**, *57*, 2257; C. W. Jefford, A. F. Boschung, C. G. Rimbault, *ibid.* **1976**, *59*, 2542.
- [187] C. W. Jefford, J. Boukouvalas, S. Kohmoto, G. Bernardinelli, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 2081.
- [188] C. W. Jefford, A. F. Boschung, *Helv. Chim. Acta* **1977**, *60*, 2673.
- [189] C. W. Jefford, J. Boukouvalas, S. Kohmoto, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 2615.
- [190] X. Lou, H. J. C. Yeh, A. Brossi, J. L. Flippin-Anderson, R. Gilardi, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 1515; A. R. Butler, Y.-L. Wu, *Chem. Soc. Rev.* **1992**, *21*, 85.
- [191] M. Bois-Choussy, M. Barbier, *Helv. Chim. Acta* **1980**, *63*, 1098.
- [192] B. Kräutler, R. Stepánek, G. Holzer, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 44.
- [193] B. Kräutler, *Helv. Chim. Acta* **1982**, *65*, 1941; B. Kräutler, R. Stepánek, *ibid.* **1983**, *66*, 1493.
- [194] J. Cornelisse, G. P. de Gunst, E. Havinga, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1975**, *11*, 225.
- [195] E. Havinga, R. O. de Jong, M. E. Kronenberg, *Helv. Chim. Acta* **1967**, *50*, 2550.
- [196] P. Seiler, J. Wirz, *Helv. Chim. Acta* **1972**, *55*, 2693.
- [197] N. Baumann, *Helv. Chim. Acta* **1972**, *55*, 2716.
- [198] J. Kagan, *Helv. Chim. Acta* **1972**, *55*, 1219.
- [199] W. Pickenhagen, F. Näf, G. Ohloff, P. Müller, J.-C. Perlberger, *Helv. Chim. Acta* **1973**, *56*, 1868.
- [200] D. Becker, N. Haddad, *Org. Photochem.* **1989**, *10*, 1.
- [201] W. Fröstl, P. Margaretha, *Helv. Chim. Acta* **1976**, *59*, 2244.
- [202] P. Margaretha, *Helv. Chim. Acta* **1976**, *59*, 2902.
- [203] W. Oppolzer, T. G. C. Bird, *Helv. Chim. Acta* **1979**, *62*, 1199.
- [204] W. Oppolzer, R. D. Wylie, *Helv. Chim. Acta* **1980**, *63*, 1198.
- [205] J. A. Marshall, R. D. Carroll, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4092.
- [206] J. Jousset-Dubien, R. Bonneau, P. Fournier de Violet, in 'Excited States in Organic Chemistry and Biochemistry', Eds. B. Pullman and N. Goldblum, D. Reidel Publ. Comp., Dordrecht, 1977, S. 271.
- [207] J. A. Marshall, *Acc. Chem. Res.* **1969**, *2*, 33.
- [208] J. A. Marshall, A. R. Hochstetler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1967**, 732.
- [209] I. Flament, G. Salvadori, K.-H. Schulte-Elte, B. Maurer, R. Näf, F. Näf, *Chimia* **1992**, *46*, 345.
- [210] A. F. Thomas, M. Ozainne, *Helv. Chim. Acta* **1976**, *59*, 1243.
- [211] M. Armengol, E. Coll, M. Reixach, J. M. Ribalta, J. Repollés, J.-J. Bonet, *Helv. Chim. Acta* **1976**, *59*, 1393.
- [212] P. H. Mazzocchi, *Org. Photochem.* **1981**, *5*, 421.
- [213] R. J. Sundberg, *Org. Photochem.* **1983**, *6*, 121.
- [214] A. Lablache-Combiere, in 'Photoinduced Electron Transfer', Eds. M. A. Fox und M. Chanon, Elsevier, Amsterdam, 1988, Part C, S. 135.
- [215] O. Yonemitsu, P. Cerutti, B. Witkop, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 3941.
- [216] O. Schindler, P. Niklaus, U. Stauss, H. P. Härter, *Helv. Chim. Acta* **1976**, *59*, 2704.
- [217] S. Iwasaki, *Helv. Chim. Acta* **1976**, *59*, 2753.
- [218] S. Iwasaki, *Helv. Chim. Acta* **1976**, *59*, 2738; T. Yatsunami, S. Iwasaki, *ibid.* **1978**, *61*, 2823; S. Iwasaki, *ibid.* **1978**, *61*, 2831, 2843.
- [219] B. Kräutler, A. Pfaltz, R. Nordmann, K. O. Hodgson, J. D. Dunitz, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **1976**, *59*, 924.
- [200] A. Pfaltz, N. Bühler, R. Neier, K. Hirai, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **1977**, *60*, 2653.
- [221] P. Cerutti, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1962**, *45*, 1992.
- [222] P. Cerutti, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1964**, *47*, 203.
- [223] A. Padwa, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 37.
- [224] W. Dörscheln, H. Tiefenthaler, H. Göth, P. Cerutti, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1967**, *50*, 1759.
- [225] P. S. Mariano, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 3845; P. S. Mariano, *Org. Photochem.* **1987**, *9*, 1; P. S. Mariano, in 'Photoinduced Electron Transfer', Eds. M. A. Fox und M. Chanon, Elsevier, Amsterdam, 1988, Part C, S. 372.
- [226] H. Göth, P. Cerutti, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1965**, *48*, 1395.

- [227] K. Pfoertner, *Helv. Chim. Acta* **1975**, *58*, 865.
- [228] T. T. Chen, W. Dörscheln, H. Göth, M. Hesse, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1968**, *51*, 632.
- [229] H. Tiefenthaler, W. Dörscheln, H. Göth, H. Schmid, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 2999.
- [230] *Chem. Ind.* **1964**, 1816.
- [231] H. Göth, H. Tiefenthaler, W. Dörscheln, *Chimia* **1965**, *19*, 596.
- [232] H. Göth, H. Schmid, *Chimia* **1966**, *20*, 148.
- [233] H. Tiefenthaler, W. Dörscheln, H. Göth, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1967**, *50*, 2244.
- [234] J. P. Ferris, L. E. Orgel, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1074.
- [235] J. P. Ferris, W. J. Hagan, Jr., *Tetrahedron* **1984**, *40*, 1093.
- [236] E. F. Ullman, B. Singh, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1844; *ibid.* **1967**, *89*, 6911.
- [237] P. Beak, W. R. Messer, *Org. Photochem.* **1969**, *2*, 117.
- [238] A. Padwa, in 'Rearrangements in Ground and Excited States', Ed. P. de Mayo, Academic Press, New York, 1980, Part 3, S. 501.
- [239] G. L'abbé, *J. Heterocycl. Chem.* **1984**, *21*, 627.
- [240] H. Göth, A. R. Gagneux, C. H. Eugster, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1967**, *50*, 137.
- [241] G. Wagnière, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 30.
- [242] H. Labhart, W. Heinzelmann, J.-P. Dubois, *Pure Appl. Chem.* **1970**, *24*, 495.
- [243] J.-P. Dubois, H. Labhart, *Chimia* **1969**, *23*, 109.
- [244] W. Heinzelmann, M. Märky, G. Gilgen, *Helv. Chim. Acta* **1976**, *59*, 1512.
- [245] W. Rettig, J. Wirz, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 444.
- [246] W. Heinzelmann, M. Märky, P. Gilgen, *Helv. Chim. Acta* **1976**, *59*, 1528.
- [247] R. E. Connors, D. S. Burns, E. M. Kurzweil, J. W. Pavlik, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1937.
- [248] W. Heinzelmann, M. Märky, *Helv. Chim. Acta* **1974**, *57*, 376.
- [249] J. P. Ferris, F. R. Antonucci, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 126; J. P. Ferris, F. R. Antonucci, R. W. Trimmer, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 919.
- [250] K. Dietliker, P. Gilgen, H. Heimgartner, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1976**, *59*, 2074; vgl. auch K. Dietliker, Dissertation, Universität Zürich, 1980.
- [251] R. R. Sauer, L. M. Hadel, A. A. Scimone, T. A. Stevenson, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 4011.
- [252] M. Georganakis, H. J. Rosenkranz, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1971**, *54*, 819.
- [253] M. Märky, H. Schmid, H.-J. Hansen, *Helv. Chim. Acta* **1979**, *62*, 2129.
- [254] B. Jackson, H. Schmid, H.-J. Hansen, *Helv. Chim. Acta* **1979**, *62*, 391.
- [255] G. Bianchi, R. Gandolfi, in '1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry', Ed. A. Padwa, Wiley-Interscience, New York, 1984, Vol. 2, S. 451.
- [256] W. Heinzelmann, P. Gilgen, *Helv. Chim. Acta* **1976**, *59*, 2727.
- [257] M. Märky, Th. Doppler, H.-J. Hansen, H. Schmid, *Chimia* **1969**, *23*, 230.
- [258] H. J. Rosenkranz, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1968**, *51*, 1628.
- [259] K. Kocsis, P. G. Ferrini, D. Arigoni, O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* **1960**, *43*, 2178.
- [260] P. S. Engel, G. A. Bodager, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 4792.
- [261] H. Giezendanner, M. Märky, B. Jackson, H.-J. Hansen, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1972**, *55*, 746.
- [262] A. Padwa, J. Smolanoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 548.
- [263] H.-J. Hansen, H. Heimgartner, in '1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry', Ed. A. Padwa, Wiley-Interscience, New York, 1984, Vol. 1, S. 177.
- [264] H. Giezendanner, H. J. Rosenkranz, H.-J. Hansen, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1973**, *56*, 2588.
- [265] T. Mukai, T. Kumagi, O. Seshimoto, *Pure Appl. Chem.* **1977**, *49*, 287.
- [266] H. Giezendanner, H. Heimgartner, B. Jackson, T. Winkler, H.-J. Hansen, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1973**, *56*, 2611.
- [267] M. Georganakis, Th. Doppler, M. Märky, H.-J. Hansen, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1971**, *54*, 2916.
- [268] E. Giovannini, J. Rosales, B. de Souza, *Helv. Chim. Acta* **1971**, *54*, 2111.
- [269] E. Giovannini, B. F. S. E. de Souza, *Helv. Chim. Acta* **1979**, *62*, 185.
- [270] Th. Doppler, H.-J. Hansen, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1972**, *55*, 1730.
- [271] Th. Doppler, H. Schmid, H.-J. Hansen, *Helv. Chim. Acta* **1979**, *62*, 304.
- [272] M. Georganakis, H. Schmid, H.-J. Hansen, *Helv. Chim. Acta* **1979**, *62*, 234.
- [273] Th. Doppler, H. Schmid, H.-J. Hansen, *Helv. Chim. Acta* **1979**, *62*, 271.
- [274] Th. Doppler, H. Schmid, H.-J. Hansen, *Helv. Chim. Acta* **1979**, *62*, 314.
- [275] W. Heinzelmann, M. Märky, *Helv. Chim. Acta* **1973**, *56*, 1852.
- [276] W. Heinzelmann, M. Märky, P. Gilgen, *Helv. Chim. Acta* **1976**, *59*, 2362.

- [277] W. Heinzelmann, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 618.
- [278] W. Heinzelmann, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 234.
- [279] B. Jackson, M. Märky, H.-J. Hansen, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1972**, *55*, 919.
- [280] P. Claus, P. Gilgen, H.-J. Hansen, H. Heimgartner, B. Jackson, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1974**, *57*, 2173.
- [281] P. Gilgen, B. Jackson, H.-J. Hansen, H. Heimgartner, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1974**, *57*, 2634.
- [282] W. Stegmann, P. Uebelhart, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 2252.
- [283] P. Gilgen, H. Heimgartner, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1974**, *54*, 1382.
- [284] U. Schmid, P. Gilgen, H. Heimgartner, H.-J. Hansen, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1974**, *57*, 1393.
- [285] N. Gakis, H. Heimgartner, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1974**, *57*, 1403.
- [286] N. Gakis, H. Heimgartner, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1975**, *58*, 748.
- [287] P. Gilgen, H.-J. Hansen, H. Heimgartner, W. Sieber, P. Uebelhart, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1975**, *58*, 1739.
- [288] W. Stegmann, P. Gilgen, H. Heimgartner, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1976**, *59*, 1018.
- [289] B. Jackson, N. Gakis, M. Märky, H.-J. Hansen, W. von Philipsborn, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1972**, *55*, 916.
- [290] N. Gakis, M. Märky, H.-J. Hansen, H. Heimgartner, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1976**, *59*, 2149.
- [291] U. Gerber, H. Heimgartner, H. Schmid, W. Heinzelmann, *Helv. Chim. Acta* **1977**, *60*, 687.
- [292] L. Aeppli, K. Bernauer, F. Schneider, K. Strub, W. E. Oberhänsli, K.-H. Pfoertner, *Helv. Chim. Acta* **1980**, *63*, 630.
- [293] K.-H. Pfoertner, R. Zell, *Helv. Chim. Acta* **1980**, *63*, 645.
- [294] A. Orahovats, B. Jackson, H. Heimgartner, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1973**, *56*, 2007.
- [295] A. Orahovats, H. Heimgartner, H. Schmid, W. Heinzelmann, *Helv. Chim. Acta* **1974**, *57*, 2626.
- [296] K. Dietliker, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 262.
- [297] N. Gakis, M. Märky, H.-J. Hansen, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1972**, *55*, 748.
- [298] W. Sieber, P. Gilgen, S. Chaloupka, H.-J. Hansen, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1973**, *56*, 1679.
- [299] R. A. Franich, G. Lowe, J. Parker, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1972**, 2034; Y.-Z. Li, G. B. Schuster, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3804.
- [300] L. Hoesch, Ch. Leuenberger, H. Hilpert, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* **1982**, *65*, 2682; H. Hilpert, L. Hoesch, A. S. Dreiding, *ibid.* **1985**, *68*, 1691.
- [301] H. Fritz, R. Gleiter, M. Nastasi, J.-L. Schuppiser, J. Streith, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 2887.
- [302] A. Orahovats, H. Heimgartner, H. Schmid, W. Heinzelmann, *Helv. Chim. Acta* **1975**, *58*, 2662.
- [303] M. Märky, H.-J. Hansen, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1971**, *54*, 1275.
- [304] C.H. Krauch, J. Kuhls, H.-J. Piek, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 4043.
- [305] M. Märky, H. Meier, A. Wunderli, H. Heimgartner, H. Schmid, H.-J. Hansen, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 1477.
- [306] R. Huisgen, H. Gotthardt, R. Grashey, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 536.
- [307] K.-H. Pfoertner, J. Foricher, *Helv. Chim. Acta* **1980**, *63*, 653.
- [308] H. Meier, H. Heimgartner, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1977**, *60*, 1087.
- [309] H. Meier, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 927.
- [310] H. Meier, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1977**, *60*, 3035.
- [311] H. Meier, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 1283.
- [312] K. Murato, T. Yatsumani, S. Iwasaki, *Helv. Chim. Acta* **1980**, *63*, 588.
- [313] M. S. Kharasch, G. Stampa, W. Nudenberg, *Science* **1952**, *116*, 309.
- [314] K. Schmid, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1953**, *36*, 687.
- [315] W. Adam, H. Fischer, H.-J. Hansen, H. Heimgartner, H. Schmid, H.-R. Waespe, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 669.
- [316] H.-R. Waespe, H. Heimgartner, H. Schmid, H.-J. Hansen, H. Paul, H. Fischer, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 401.
- [317] B. Winkler-Lardelli, H. J. Rosenkranz, H.-J. Hansen, H. Schmid, B. Blank, H. Fischer, *Helv. Chim. Acta* **1973**, *56*, 2628.
- [318] D. Bellus, K. Schaffner, *Helv. Chim. Acta* **1968**, *51*, 221; D. Bellus, K. Schaffner, J. Hoigné, *ibid.* **1968**, *51*, 1980.
- [319] D. Veierov, T. Bercovici, E. Fischer, Y. Mazur, A. Yogev, *Helv. Chim. Acta* **1975**, *58*, 1240.
- [320] Gy. Fráter, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1968**, *51*, 190; *ibid.* **1970**, *53*, 269.
- [321] H. Greuter, Gy. Fráter, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1972**, *55*, 526; H. Greuter, H. Schmid, Gy. Fráter, *ibid.* **1977**, *60*, 1701.

- [322] K. Hayakawa, H. Schmid, Gy. Fráter, *Helv. Chim. Acta* **1977**, *60*, 561.
- [323] Gy. Fráter, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1967**, *50*, 255.
- [324] W. M. Horspool, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1967**, 195.
- [325] J. F. Ireland, P. A. H. Wyatt, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1976**, *12*, 131.
- [326] P. Wan, D. Shukla, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 571.
- [327] S. Geresh, O. Levy, Y. Markovits, A. Shani, *Tetrahedron* **1975**, *31*, 2803.
- [328] E. Schmid, Gy. Fráter, H.-J. Hansen, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1972**, *55*, 1625.
- [329] U. Koch-Pomeranz, H.-J. Hansen, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1975**, *58*, 178; U. Koch-Pomeranz, H. Schmid, H.-J. Hansen, *ibid.* **1977**, *60*, 768.
- [330] G. Kitamura, T. Imagawa, M. Kawanisi, *Tetrahedron* **1978**, *34*, 3451.
- [331] N. Paillous, A. Lattes, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 4945; K. Krowicki, N. Paillous, M. Rivière, A. Lattes, *J. Heterocycl. Chem.* **1976**, *13*, 555.
- [332] S. Jolidon, H.-J. Hansen, *Helv. Chim. Acta* **1979**, *62*, 2581.
- [333] B. Scholl, H.-J. Hansen, *Helv. Chim. Acta* **1980**, *63*, 1823.
- [334] H. Bader, H.-J. Hansen, *Helv. Chim. Acta* **1979**, *62*, 2613.
- [335] B. Scholl, H.-J. Hansen, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 1936.
- [336] B. Scholl, S. Jolidon, H.-J. Hansen, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 184.
- [337] W. Eberhard, P. Würsch, H. Prinzbach, *Helv. Chim. Acta* **1970**, *53*, 1235.
- [338] C. O. Bender, J. Wilson, *Helv. Chim. Acta* **1976**, *59*, 1469.
- [339] M. Demuth, C. O. Bender, S. E. Braslavsky, H. Görner, U. Burger, W. Amrein, K. Schaffner, *Helv. Chim. Acta* **1979**, *62*, 847.
- [340] P. G. Sammes, *Tetrahedron* **1976**, *32*, 405; R. M. Wilson, *Org. Photochem.* **1985**, *7*, 373ff.
- [341] E. Rommel, J. Wirz, *Helv. Chim. Acta* **1977**, *60*, 38.
- [342] R. Haag, J. Wirz, P. J. Wagner, *Helv. Chim. Acta* **1977**, *60*, 2595.
- [343] A. S. B. Bigot, M. Pfau, *Helv. Chim. Acta* **1979**, *62*, 699.
- [344] R. C. Cookson, S. M. de B. Costa, J. Hudec, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1969**, 1272.
- [345] W. G. Dauben, E. L. McInnis, D. M. Michno, in 'Rearrangements in Ground and Excited States', Ed. P. de Mayo, Academic Press, New York, 1980, Vol. 3, S. 91; W. H. Laarhoven, *Org. Photochem.* **1987**, *9*, 129; *ibid.* **1989**, *10*, 163.
- [346] H.-J. Hansen, H. Schmid, *Chimia* **1970**, *24*, 89.
- [347] H. Heimgartner, L. Ulrich, H.-J. Hansen, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1971**, *54*, 2313.
- [348] L. Ulrich, H.-J. Hansen, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1970**, *53*, 1323.
- [349] W. Sieber, H. Heimgartner, H.-J. Hansen, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1972**, *55*, 3005.
- [350] H. Heimgartner, J. Zsindely, H.-J. Hansen, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1970**, *53*, 1212; *ibid.* **1973**, *56*, 2924.
- [351] H. Kleinhuis, R. L. C. Wijting, E. Havinga, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 255.
- [352] U. Widmer, H. Heimgartner, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1975**, *58*, 2210.
- [353] Y. Nakamura, J. Zsindely, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1976**, *59*, 2841.