

PHOTOCHEMISCHE BILDUNG VON PHENYL-METHYLCARBEN (1)

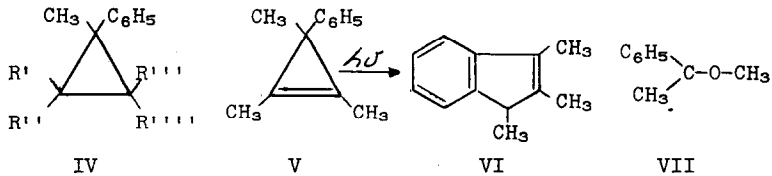
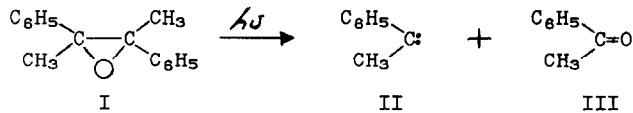
Haukur Kristinsson

Chemistry Department, Tulane University

New Orleans, Louisiana (USA)

(Received 25 March 1966)

Phenyl-methylcarben (II), bisher nicht beschrieben, wird neben Acetophenon (III) bei der Bestrahlung von trans- α, α' -Dimethylstilbenoxyd (I)(2) in Freiheit gesetzt.



- (a) $\text{R}'=\text{R}''=\text{CH}_3$; $\text{R}'''=\text{R}''''=\text{H}$. (b) $\text{R}'=\text{R}''''=\text{CH}_3$; $\text{R}'''=\text{R}''=\text{H}$
 (c) $\text{R}'=\text{R}''=\text{R}'''=\text{R}''''=\text{CH}_3$

Diese Fragmentierung geschieht in voller Analogie zu der Photolyse von Stilbenoxyd und Tetraphenylloxiran zu Phenylcarben bzw. Diphenylcarben (1).

Die Bestrahlung (3) von (I) in reinem Alken liefert 1-Phenyl-1-methylcyclopropan (IV) in guten Ausbeuten (40-60 %)(4).

Bei der Photolyse von (I) in 2-Butin führt die Anlagerung des Carbens an die Dreifachbindung zu 1,2,3-Trimethyl-3-phenylcyclopropan (V). Das Cyclopropan (V) wurde aber in geringer Ausbeute isoliert (10 %), das Hauptprodukt ist hier sein photochemisches Umlagerungsprodukt, das 1,2,3-Trimethylinden (VI) (5)(40 %). Früher ist von uns über die photochemische Umlagerung von 3-Phenylcyclopropenen zu Indenen berichtet worden (1a).

Der nucleophile Charakter (6) von (II) zeigt sich bei der Photolyse von (I) in Methanol/Benzol. Der α -Phenäthyl-methyläther (VII) wurde in 50 % Ausbeute isoliert.

Die Reaktionsprodukte wurden gaschromatographisch getrennt und durch Ihre Analyse, IR und NMR-Spektren identifiziert.

In der Tabelle sind die Werte der NMR-Absorption der Methylprotonen einiger der Reaktionsprodukte von (II) aufgeführt.

(IVa)	$\tau = 8,64S; 8,75S; 9,28S.$
(IVb)	$\tau = 8,71S; 8,78D; 9,25D.$
(IVc)	$\tau = 8,78S; 8,85S; 9,07S.$
(V)	$\tau = 8,05S; 8,54S.$
(VII)	$\tau = 6,89S; 8,65D.$

Bei 60 MHz in CCl_4 mit Tetramethylsilan als innerem Standard. S=Singulett; D=Dublett.

Professor G. W. Griffin sei für sein förderndes Interesse und Army Office (Durham) für finanzielle Unterstützung gedankt. Professor L. Skattebøl sei für die Vergleichssubstanz gedankt.

References:

- (1) III.Mitteilung über "Photochemie der Phenyloxirane".-
(a) II.Mitteilung: H. Kristinsson and G. W. Griffin, J.Amer.Chem.Soc. 88 (1966) im Druck.- (b) I.Mitteilung: H. Kristinsson und G. W. Griffin, Angew.Chem. 77, 859 (1965). Angew.Chem.internat. Edit. 4, 859 (1965)
- (2) Dargestellt durch Oxidation von trans- α,α' Dimethylstilben mit 40 % Peressigsäure in 90 % Ausbeute.
- (3) 40 Stunden bei 35°C. Als Lichtquelle wurde ein luftgekühlter Rayonet Chamber Reactor (Southern New England Ultraviolet Comp., Middletown, Conn., USA) mit 16 Niederdruck-Hg-Lampen (8W) benutzt. Bei leichtflüchtigen Alkenen oder Acetylenen wurde eine Druckflasche aus Quartz als Strahlungsgefäß benutzt.
- (4) Die Ausbeute bezieht sich auf die umgesetzte Menge von (I). Nach 40 Stunden Bestrahlung wurden 30-50 % des Epoxyds zurückgewonnen.
- (5) L. Skattebøl and B. Boulette, J.Org.Chem. 31, 81 (1966)
- (6) W. Kirmse, L. Horner und H. Hoffmann, Liebigs Ann. Chem. 614, 19 (1958). W.Kirmse, ibid. 666, 9 (1963)