

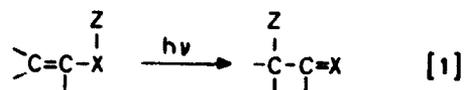
PHOTOCHEMISCHE UMLAGERUNGEN IN ENAMIDEN

Reinhard W. Hoffmann ^{*)} und Karl R. Eicken

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Received in Germany 23 December 1967)

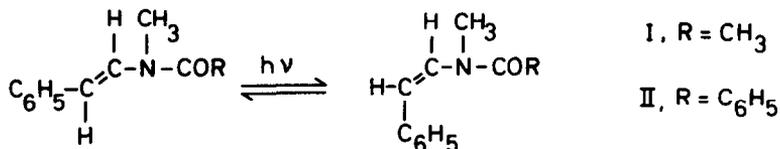
Beim Bestrahlen von Enoläthern beobachtet man häufig eine 1.3-Alkylverschiebung, Gl. 1. (X=O, Z=Alk.) (1). Enolester (2), sowie Phenolester (3) unterliegen einer analogen photochemischen 1.3-Acylverschiebung (X=O, Z=RCO). Bei Enamiden ist eine entsprechende photochemische 1.3-Acylverschiebung bisher nur gelegentlich beobachtet worden (4).



Wir haben das photochemische Verhalten von Enamiden anhand der Verbindungen I und II näher untersucht.

Cis-trans-Isomerisierung

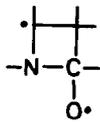
Trans-I wurde in Cyclohexan mit gefiltertem Licht (>300 m μ) so lange bestrahlt, bis das UV-Spektrum der Lösung keine wesentliche Veränderung mehr zeigte. Dabei hatte sich das Absorptionsmaximum von 284m μ nach 272 m μ verschoben. Wie u.a. die NMR-spektroskopische Analyse der Produkte zeigte, war lediglich eine cis-trans-Isomerisierung des eingesetzten Enamids eingetreten. Über die Lage der erhaltenen Photogleichgewichte gibt die Tabelle Auskunft.



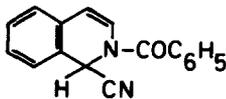
Diese Isomerisierung nimmt ihren Ausgang wahrscheinlich vom ³($\pi-\pi^*$)-Zustand des Enamids, denn beim Einstrahlen von Licht (>340 m μ) wird trans-I sowohl in Gegenwart von Benzophenon, als auch von Fluorenon zu einer cis-trans-Mischung = 1 : 1 isomerisiert. In Abwesenheit der Sensibilisatoren tritt unter diesen Bedingungen keine Photoisomerisierung ein. Andererseits ließ sich beim Bestrahlen (>300 m μ) in Gegenwart von 2.3-Dimethylbutadien (E_T = 60 Kal (5)) oder von 1.3-Cyclohexa-

^{*)} Neue Anschrift: Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Schloßgartenstr. 2.

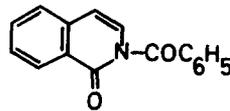
ließe sich das Ausbleiben einer 1.3-Acylverschiebung bei III mit der Annahme der Bildung einer 1.4-diradikalischen Zwischenstufe VI bei der 1.3-Acylverschiebung deuten; jedoch erscheint dies unwahrscheinlich, da sowohl VII (4b), als auch VIII beim Belichten glatt eine 1.3-Acylverschiebung eingehen, wobei VI als Bicyclo(3.1.1)hepten-2-Derivat erheblich gespannt sein müßte.



VI



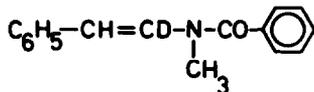
VII



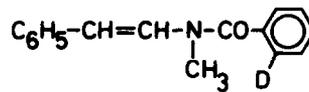
VIII

Viel wahrscheinlicher erleiden die Enamide beim Bestrahlen eine Dissoziation in ein Acyl- und ein 1-Aza-allyl-Radikal, die dann zum Umlagerungsprodukt rekombinieren können. Dies ließ sich durch Bestrahlen ($>260 \text{ m}\mu$) von trans-II in Tetrachlorkohlenstoff nachweisen. Denn in diesem Solvens werden die gebildeten Benzoyl-Radikale zu Benzoylchlorid abgefangen, das in 20-proz. Ausbeute als Benzanilid charakterisiert wurde, während eine 1.3-Acylverschiebung zu V ausblieb.

Damit ist die Frage gestellt, wie weit die 1.3-Acylverschiebung beim Bestrahlen von II inter- oder intramolekular abläuft. Deswegen wurde eine 0.04 m Lösung einer 1:1-Mischung von IX und X in Benzol bestrahlt, wobei sich ein intermolekularer Ablauf der 1.3-Acylverschiebung u.a. dadurch zu erkennen gibt, daß im Umlagerungsprodukt V dideterierte Moleküle enthalten sind.



IX



X

Aus dem massenspektrometrisch bestimmten Deuterierungsgrad des entstandenen V läßt sich ableiten, daß $8 \pm 2 \%$ der 1.3-Acylverschiebung intermolekular verlaufen waren. Damit ähnelt die photochemische 1.3-Acylverschiebung in Enamiden der in Acylaniliden (3), die im Gegensatz zu der der Phenolester (3) ebenfalls einen teilweisen intermolekularen Verlauf nimmt.

Dieser intermolekulare Anteil der Reaktion ist nicht auf eine durch Benzoyl-Radikale induzierte Kettenreaktion zurückzuführen. Denn die durch Bestrahlen ($>315 \text{ m}\mu$) aus Dibenzoyldiimid in Gegenwart von II freigesetzten Benzoyl-Radikale lösten keine 1.3-Acylverschiebung in II aus.

Bei teilweise intermolekularem Verlauf der 1.3-Acylverschiebung sollten auch Dimere der 1-Aza-allyl-Radikale, bzw. der Benzoyl-Radikale auftreten. Benzil ließ sich jedoch bei der Bestrahlung von II nicht nachweisen, da es mit II in einer Photo-Cycloaddition 1.4-Dioxen-Derivate ergibt. Dagegen erhielt man bei

der eine 1.3-Alkylverschiebung bewirkenden Bestrahlung von N-Dibenzyl-N-(B-styryl)amin stets geringe Mengen an Dibenzyl.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Untersuchung. Zusätzlich dankt Herr K.R.Eicken der Fritz ter-Meer-Stiftung besonders für ein Stipendium.

L i t e r a t u r

- (1) J.E.Baldwin und L.E.Walker, J.Amer.Chem.Soc. 88, 3769 (1966); R.W.Hoffmann J.Schneider und H.Häuser, Chem.Ber. 99, 1892 (1966); dort jeweils weitere Hinweise.
- (2) A.Yogev, M.Gorodetsky und Y.Mazur, J.Amer.Chem.Soc. 86, 5208 (1964).
- (3) V.I.Stenberg in O.L.Chapman. Organic Photochemistry, 1, 127, M.Dekker Inc. New York 1967.
- (4) a) E.Bertele, H.Boos, J.D.Dunitz, F.Elsinger, A.Eschenmoser, I.Felner, H.P.Gribi, H.Gschwend, E.F.Meyer, M.Pesaro und R.Scheffold, Angew.Chem. 76, 393 (1964);
b) P.T.Izzo und A.S.Kende, Tetrahedron Letters, 1966, 5731;
c) N.C.Yang und G.R.Lenz, Tetrahedron Letters 1967, 4897.
- (5) A.J.Fry, R.S.H.Liu und G.S.Hammond, J.Amer.Chem.Soc. 88, 4782 (1966).
- (6) Das cis-Isomere wurde jeweils isoliert und nach den herkömmlichen Methoden charakterisiert.
- (7) S.z.B. W.G.Herkstroeter und G.S.Hammond, J.Amer.Chem.Soc. 88, 4769 (1966).
- (8) Vgl. die ähnlichen Befunde bei der Photo-Fries-Umlagerung: M.R.Sandner und D.J.Trecker, J.Amer.Chem.Soc. 89, 5725 (1967).