

34. Zur Photochemie von Allylaryläthern

55. Mitteilung über Photoreaktionen¹⁾

von Hans-Rudolf Waespe²⁾, 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, Pérolles, 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)

On the Photochemistry of Allyl Aryl Ethers

Summary

The photochemical reactions of different allyl aryl ethers (*Scheme 3*) were investigated in hydrocarbons (Chap. 3.1) and in alcoholic solvents (Chap. 3.2). The composition of the photoproducts depended very much on the nature of the solvent. Irradiation (3–95 h) of different methyl substituted allyl aryl ethers (**1**, **3**, **5**, **7** and **11**) with a low pressure mercury lamp ($\lambda_{\text{Emiss.}} = 254 \text{ nm}$; 6 or 15 Watt) under argon (quartz vessel) resulted in the formation of 2-, 3- and 4-substituted phenols, dienones and products of consecutive reactions (*Tables 1–4* and *6*). The results suggested that all products were formed by homolytic cleavage of the C–O bond in the singlet state of the ethers to intermediate radical-geminates (*Scheme 5*) followed by radical recombination of the two fragments. No products were formed by concerted processes (*Table 5*, *Schemes 5* and *6*).

Upon irradiation of allyl aryl ethers lacking alkyl substituents at position 4 (**1** and **5**) in protic solvents, mainly 2- and 4-allylated phenols were obtained (*Tables 1* and *4*); 3-allylated phenols were formed only in small amounts (0.02%). However, in aromatic hydrocarbons or cyclohexane 3-allylated phenols were obtained from **1**, **5** and **11** in significant amounts (3–11%; *Tables 1*, *4* and *6*). *E.g.*, upon irradiation of allyl-2,6-dimethylphenyl ether (**5**) in toluene, the main photoproduct was 6-allyl-2,6-dimethyl-2,4-cyclohexadien-1-one (**6**) besides 3- and 4-allyl-2,6-dimethylphenol (**23** and **24**). Irradiation of **5** in methanol afforded **23** and **6** only in traces, whereas **24** was the main product.

¹⁾ 54. Mitt.: Siehe [1].

²⁾ Zum Teil aus der Dissertation von H.-R. Waespe, Universität Zürich 1974; neue Adresse: Ciba-Geigy AG, Werk Rosental, CH-4002 Basel.

Ethers alkylated at position 4 (**3** and **7**) yielded 3-allylated phenols after irradiation in hydrocarbons and in methanol (*Tables 2 and 3*).

The time independent equilibration of deuterium labelling in the allyl chain of dienone d_3 -**6** obtained upon irradiation of 2,6-dimethylphenyl-2',3',3'-trideuterio-allyl ether (2',3',3'- d_3 -**5**) (*cf. Table 5*) demonstrated that the photolysis of aromatic allyl ethers did not occur by a [1s,3s]-sigmatropic process (*cf. Chap. 3.1.4.2*).

For the photochemical formation of 3-allylated phenols, the following two mechanisms may be envisaged: 1. According to CIDNP measurements [12] at least one portion of the 3-allylated phenols **14**, **20** and **23** is produced *via* a direct recombination of the triplet-geminate, which is formed from the singlet-radical-geminate *via* intersystem crossing (*Scheme 5*, pathway d). 2. Formation of 4-allyl-2,5-cyclohexadien-1-ones (**III**, **IV** and **12**) could occur *via* a singlet-geminate (*Scheme 5*, pathway c). These dienones undergo photochemical excitation and give bicyclic intermediates, which after further photoexcitation are finally transformed into the 3-allylated phenols **14**, **20** and **23** (*cf. Scheme 6*, pathway g, h and i). This path allows the formation of significant amounts of 3-allylated phenols (3–11%) during photo-Claisen-rearrangement of allyl phenyl ethers lacking a substituent at position 4. The lifetimes of the initially formed 4-monosubstituted dienones **III** and **IV** in hydrocarbons were long enough to permit photochemical isomerization to 3-allylated phenols. In protic solvents however, a fast enolization of **3** and **IV** to 4-allylated phenols is expected, so that the photochemical isomerization is interrupted. The presence of bases which catalyse this heterolytic enolization further suppress the photochemical isomerization (*Table 1*). The very small amount (0.01–0.1%) of 3-allylphenols, which were still formed after the irradiation of allyl aryl ethers lacking a substituent at position 4 in protic solvents or under basic conditions, must be produced by direct radical recombination within the triplet-geminate (*cf. Scheme 5*, pathway m and n). Free phenoxy and allyl radicals were also formed from the triplet-geminate (*cf. ESR. experiments, Chap. 5*). The former yielded the observed phenols after hydrogen abstraction from the solvent.

A crossover experiment with tritiated ether 3'-t-**3** and ether **1** suggested that recombination of free phenoxy and allyl radicals during photolysis did occur only to a very small extent (2 – 0.1%; *cf. Chap. 4*). The photochemical transformation of (*E*)- or (*Z*)-2'-butenyl-2,6-dimethylphenyl ether ((*E*)- and (*Z*)-**11**, respectively) to (*E*)- or (*Z*)-6-(2'-butenyl)-2,6-dimethyl-2,4-cyclohexadien-1-one ((*E*)- and (*Z*)-**26**, respectively) at 7° showed, that the configurational integrity of the allyl radical was maintained (90–95%) until the recombination had occurred (*Table 6*).

1. Einleitung. – Die Photochemie von Allylaryläthern wurde in den letzten Jahren wiederholt untersucht. Als erste berichteten *Kharasch, Stampa & Nudenberg* [2] im Jahre 1952, dass sich bei der Bestrahlung von Allylphenyläther (**1**) in 2-Propanol mit UV.-Licht in ungefähr gleichen Mengen 4-Allylphenol (**2**) und Phenol bildet. Später wurde gezeigt [3], dass 3'-[^{14}C]-Allyl-(2,6-dimethylphenyl)-äther bei der Bestrahlung in Substanz neben 9% 2,6-Dimethylphenol in 1,4% Ausbeute 4-Allyl-2,6-dimethylphenol ergibt, in dem die Radioaktivität nahezu gleichmässig auf die Kohlenstoffatome C(1') und C(3') der Allylseitenkette

verteilt ist. Für diese Umlagerung wurde ein radikalischer Mechanismus diskutiert³⁾.

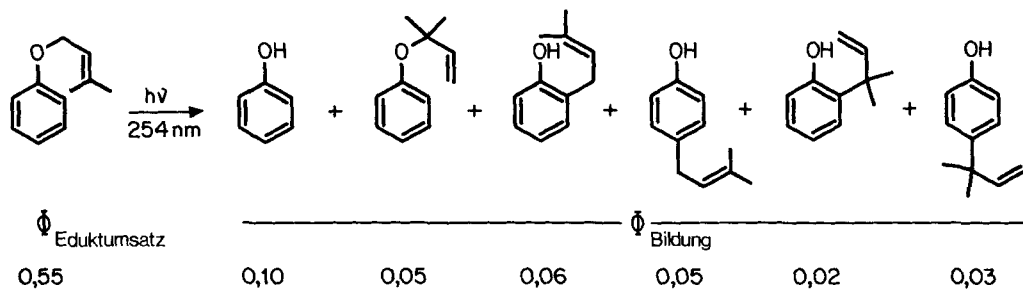
Bestrahlung von verschiedenen Allylphenyläthern (**1**, (*E*)-2'-Butenyl-phenyläther, 3',3'-Dimethylallyl-phenyläther) in 95proz. Äthanol mit einer Quecksilber-Mitteldrucklampe hinter Quarz führte in 17-28proz. Ausbeute zu 2- und in 16-23proz. Ausbeute zu 4-allylierten Phenolen [5]. Daneben entstand noch freies Phenol (gas-chromatographische Analyse). Z.B. ergab (*E*)-2'-Butenyl-phenyläther unter diesen Bedingungen ein nahezu (1:1:1)-Gemisch von (*E*)-2-(2'-Butenyl)-, (*Z*)-2-(2'-Butenyl)- und 2-(1'-Methylallyl)phenol, und Allyl-(4-methylphenyl)äther (**3**) führte in 35% Ausbeute zu 2-Allyl-4-methylphenol (**4**) [5]. In keinem Fall wurde das Auftreten 3-allylierter Phenole beobachtet. Ferner wurde gezeigt, dass die 2-allylierten Phenole nicht in die 4-allylierten übergehen und dass die Bestrahlung einer Mischung von Allyl-(4-*t*-butylphenyl)äther und 3',3'-Dimethylallyl- oder (*E*)-2'-Butenyl-phenyläther keine Kreuzprodukte ergab. Es wurde postuliert, dass die Umlagerungsprodukte durch Rekombination von photolytisch gebildeten Allyl-Aryloxy-Radikalpaaren zustandekommen. Bei der photochemischen Umlagerung von (*E*)-2'-Butenyl-phenyläther konnte nicht entschieden werden, ob die (*E*,*Z*)-Isomerisierung der Doppelbindung vor, während oder nach der Umlagerung erfolgt war [5].

Ähnliche Ergebnisse erhielt eine japanische Arbeitsgruppe bei der Untersuchung der Photolyse (Quecksilber-Niederdrucklampe; 2-Propanol) von Allylphenyläther (**1**), (*E*)-2'-Butenyl-phenyläther und Allyl-(3,5-dimethylphenyl)äther [6]. Bei der Bestrahlung eines Gemisches von Allyl-(3,5-dimethylphenyl)äther und (*E*)-2'-Butenyl-phenyläther (*c* je 5proz.) entstanden gemäss gas-chromatographischer Analyse keinerlei Kreuzprodukte. Eine weitere japanische Gruppe hat kürzlich gezeigt [7], dass die Photolyse von Allylphenyläther (**1**) mit einer Quecksilber-Niederdrucklampe durch Zusatz von Piperlylen nicht gehemmt wird. Das Verhältnis (2-Allylphenol + 4-Allylphenol)/Phenol war umgekehrt proportional zur Viskosität der verwendeten Lösungsmittel. Es betrug für eine 0,1M Benzollösung 1,7 und für eine 0,1M Cyclohexanlösung 2,0. Die Allylphenole wurden dabei als Produkte von Radikalpaaren, Phenol selbst als Folgeprodukte von freien Phenoxylradikalen aufgefasst. Zugabe von Triplettensensibilisatoren (Acetophenon, Benzophenon u.a.m.) setzte das oben angegebene Verhältnis auf 0,3-0,1 herab. Die Quantenausbeute für die Bildung des Phenols wurde dabei wenig verändert [7].

Neuerdings wurde auch die Photolyse von 3',3'-Dimethylallyl-phenyläther mit 254-nm-Licht quantitativ untersucht [8]. Die Resultate der Bestrahlung in Cyclohexanlösung sind in *Schema 1* aufgeführt. 3-allylierte Phenole wurden nicht nachgewiesen. Ein ähnliches Produktverhältnis wurde auch bei der Photolyse in der Gasphase bei 1 atm beobachtet. Zugabe von NO verhinderte die Bildung der Umlagerungsprodukte. Es wurde deshalb angenommen, dass alle Umlagerungsprodukte durch einen radikalischen Dissoziations-Rekombinations-Mechanismus gebildet werden. Ferner wurde wahrscheinlich gemacht, dass die Homolyse der

³⁾ Die versuchsweise gegebene Deutung [4], dass die gefundene Radioaktivitätsverteilung im 4-Allyl-2,6-dimethylphenol durch zwei mit gleicher Quantenausbeute verlaufende Umlagerungsmodi zustande kommt, nämlich eine zweimalige sigmatropische [1s,3s]- und eine [3s,5s]-Umlagerung, ist, wie auch in dieser Arbeit gezeigt wird, nicht zutreffend.

Schema 1. Quantenausbeuten für die Photoreaktion von 3',3'-Dimethylallyl-phenyläther in Cyclohexan



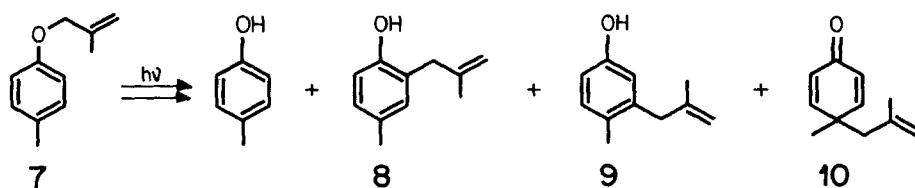
O, C-Bindung nicht *via* 'Intersystem crossing' des $S_1(\pi\pi^*)$ -Zustandes zu einem $T_1(\sigma\sigma^*_{C-O})$ -Zustand erfolgt, sondern von vibronisch höher angeregten Zuständen der (C–O)-Bindung ausgeht.

Schon vor Erscheinen der Arbeiten [7] und [8] wurde in unserem Laboratorium mit der Untersuchung der Photolyse von Allylaryläthern begonnen, wobei zum ersten Mal auch das Auftreten von 3-allylierten Phenolen beobachtet wurde [9] [10].

Kürzlich wurden Blitzlichtphotolyse-Experimente mit Allylphenyläther (1), Allyl-(4-methylphenyl)äther (3) und Allyl-(2,6-dimethylphenyl)äther (5) in alkoholischer Lösung bei Raumtemperatur ausgeführt. Dabei wurden kurzlebige Zwischenprodukte entdeckt [11]. Bei den einen handelte es sich um die entsprechenden Phenoxyradikale mit einer Lebensdauer von *ca.* 300 μ s, bei den andern um die entsprechenden 6-Allyl-2,4-cyclohexadienone mit einer Lebensdauer von 4,2 bzw. 11,8 ms; 6-Allyl-2,6-dimethyl-2,4-cyclohexadien-1-on (6) ist stabil (vgl. hierzu auch *Schemata* 5 und 6). Das Auftreten von Allylradikalen oder 2,5-Cyclohexadien-1-onen wurde nicht beobachtet [11].

In der Zwischenzeit haben wir mit Hilfe der CIDNP-Methode gezeigt, dass bei der Photoumlagerung von 2'-Methylallyl-(4-methylphenyl)äther (7) primär geminate Radikalpaare (2-Methylallyl/4-Methylphenoxy) im Singulettzustand entstehen, die partiell in den Triplettzustand übergehen [12]. Aus den Singulettpaaren werden durch Rekombination 7, 4-Methyl-2-(2'-methylallyl)phenol (8) und 4-Methyl-4-(2'-methylallyl)-2,5-cyclohexadien-1-on (10) gebildet. Die Triplettpaare gehen zumindest teilweise in 4-Methyl-3-(2'-methylallyl)phenol (9) über (*Schema* 2). Da das 3-allylierte Produkt 9 auch in Gegenwart des Radikalfängers Tributylzinnhydrid entstand, wurde geschlossen, dass es nicht über freie 4-Methylphenoxy- und 2-Methylallylradikale gebildet wird. Von freien Phenoxyradikalen hingegen leitet sich das ebenfalls als Photoprodukt aufgefundene 4-Methylphenol ab.

Schema 2



CIDNP-Effekte wurden neuerdings auch bei der Photolyse von Benzylphenyläthern beobachtet. Insbesondere erlaubten sie, 4-Benzyl-2,5-cyclohexadien-1-on als Zwischenprodukt für die Bildung von 4-Benzylphenol nachzuweisen [13].

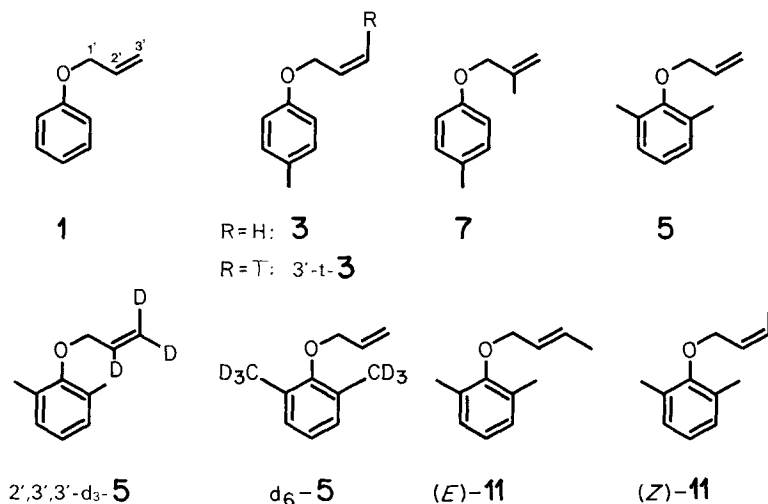
2. Herstellung der Allylaryläther und der Vergleichssubstanzen. - Die zur Bestrahlung eingesetzten Allylaryläther sind in *Schema 3* zusammengefasst. 2',3',3'-d₃-**5** wurde aus (2,6-Dimethylphenyl)-2'-propinyläther entsprechend [14] hergestellt. 2,6-Bis(trideuteriomethyl)phenol, das nach Standardverfahren aus 1-Nitro-2,6-bis(trideuteriomethyl)benzol gewonnen wurde, lieferte d₆-**5**. Die Deuterierung des 2,6-Dimethyl-1-nitrobenzols erfolgte durch viermalige sukzessive Behandlung mit 1N NaOD in D₂O/Diäthylenglykoldimethyläther 1:1 bei 210° im Bombenrohr (vgl. [15]). Die Nitroverbindung enthielt 6,0 D/Molekel in den beiden Methylgruppen, der Äther d₆-**5** 5,9 D/Molekel (NMR.). Für Kreuzexperimente wurde noch 3'-t-**3** durch Hydrierung von 3'-Tritio-2'-propinyl-phenyläther hergestellt.

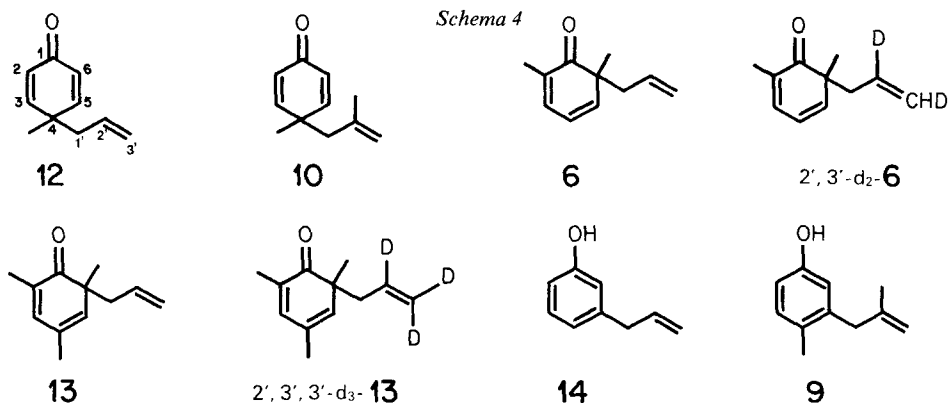
Von den später zu erwähnenden Cyclohexadienon-Abkömmlingen (*Schema 4*) wurde **10** durch Methylallylierung von 4-Methylphenol in wässriger Phase gewonnen (vgl. [16]), 2',3'-d₂-**6** durch katalytische Deuterierung des entsprechenden 2'-Propinyl-dienons und 2',3',3'-d₃-**13** durch analoge Deuterierung von 6-(3'-Deuterio-2'-propinyl)-2,4,6-trimethyl-2,4-cyclohexadien-1-on (vgl. [14] [17], exper. Teil).

Von den Phenolen wurde 3-Allylphenol (**14**) ausgehend von der Grignardverbindung des 3-Bromanisols durch Umsetzung mit Allylbromid gefolgt von Demethylierung gewonnen. 4-Methyl-3-(2'-methylallyl)phenol (**9**) wurde durch Dienon-Phenol-Umlagerung aus dem Dienon **10** erhalten (vgl. [14]).

3. Bestrahlungen. - Die Bestrahlungen wurden mit einer Ausnahme (7, vgl. unten) mit Hg-Niederdruck-Lampen (λ (Emiss.) = 254 nm; 6 oder 15 Watt) ausgeführt. Die Konzentration an Substrat betrug $2,5\text{--}5 \cdot 10^{-2}$ M. Bei der Bestrahlung in

Schema 3





aromatischen Lösungsmitteln wurde mehr als 98% des absorbierten Lichtes vom Lösungsmittel aufgenommen, das in diesen Fällen vermutlich als Singulett-Sensibilisator wirkte. Die gas-chromatographisch (Kapillar-GC.) erhaltenen Resultate der Bestrahlungen in reinen Kohlenwasserstoffen und in alkoholischen Lösungsmitteln sind in den *Tabellen 1–6* zusammengestellt. Es werden zunächst die Experimente in reinen Kohlenwasserstoff-Lösungen, dann diejenigen in alkoholischen Lösungen besprochen.

3.1. *Photolysen in reinen Kohlenwasserstoffen.* 3.1.1. *Von Allylphenyläther (1).* Bestrahlung von **1** in Toluol ergab die in *Tabelle 1* zusammengefassten Resultate⁴⁾.

Tabelle 1. *Bestrahlungen von Allylphenyläther (1)^{a)}*

Lösungsmittel	Bestrah- lungs- dauer (Std.)		$h\nu$						
		1	Präp. Aus- beute	15	16	17	14	2	
		(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	
Toluol	22	1,3	47,8 ^{b)}	10,2	9,4	9,1	0,4	11,1	7,4
Cyclohexan	70	11	49	7,4	13,8	8,7	0,5	2,6	15,0
Methanol	36	1,8	68	7,7	29,8	0,6	–	0,012	28,7
Methanol + 0,1 Mol-Äquiv. Triäthylamin	49 ^{c)}	3,0	73,3	7,1	25,0	0,3	–	0,008	22,1
2-Propanol	32	2,8	74,8	3,1	30,6	0,2	–	0,024	23,7

^{a)} Ausbeuten bezogen auf nach der Photolyse zugesetztes Mesityl als Standard; wenn keine andern Angaben gemacht werden, wurden die Bestrahlungen mit einer Hg-Niederdrucklampe (15 Watt) durchgeführt.

^{b)} 36,2% Phenole, 11,6% Neutralprodukte.

^{c)} Hg-Niederdrucklampe (6 Watt).

⁴⁾ Wenn nichts anderes angegeben wird, erfolgte die Bestrahlung mit einer 15-Watt-Niederdrucklampe bei 11°. Ergebnisse zu verschiedenen Bestrahlungszeiten sind in [18] angegeben.

Tabelle 2. Bestrahlung von Allyl-(4-methylphenyl)äther (3)^{a)}

Lösungsmittel	Bestrahlungs- dauer (Std.)	 $\xrightarrow{h\nu}$	Präp.	Aus-	3	4	18	19	20	12	21	+ A	+ B	+ C	+ D
		(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Toluol	9	26,6	65,7 ^{b)}	10,5	8,6	1,1	0,1	1,7	5,1	1,4	0,5	0,7	0,8	0,5	0,1
Methanol	16 ^{d)}	25,7	63,1 ^{c)}	6,1	26,2	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-

^{a)} Siehe Tabelle 1, Fussnote ^{a)}.

^{b)} 29,3% Phenole, 36,4% Neutralprodukte.

^{c)} 37,4% Phenole, 25,7% Neutralprodukte.

^{d)} Hg-Niederdrucklampe (6 Watt).

Von besonderem Interesse ist die Bildung von 3-Allylphenol (**14**)⁵). 2-Methylcumaran (**16**) und Chroman (**17**) entstanden, wie schon früher gezeigt wurde [19] [20], durch Photocyclisierung aus 2-Allylphenol (**15**). Das Verhältnis (**15** + **16** + **17**)/(**2** + **14**) betrug 1,0 und war unabhängig von der Bestrahlungsdauer.

3- und 4-Allylphenol (**14** bzw. **2**) wurden unter den Bestrahlungsbedingungen kaum verändert. Bei langer Bestrahlungsdauer entstanden einige % hochmolekulare Produkte; das Auftreten von niedrigmolekularen Photoprodukten wie die Di- π -methan-Umlagerungsprodukte 3- bzw. 4-Cyclopropylphenol wurde nicht beobachtet (vgl. [21]).

3.1.2. *Von Allyl-(4-methylphenyl)äther (3)*. Die Bestrahlungsergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Bei den zwei neutralen Produkten **A** und **B** handelt es sich sehr wahrscheinlich um *endo*- und *exo*-6-Allyl-6-methyl-3-bicyclo[3.1.0]hexen-2-on (vgl. VI in Schema 6), bei **C** und **D** um 2-Allyl-3-methyl- bzw. 4-Allyl-3-methylphenol (vgl. VIII bzw. VII in Schema 6)⁶). Diese Produkte wie auch **21** sind Folgeprodukte von Photoreaktionen des kreuzkonjugierten Dienons **12** (siehe später). Das Verhältnis (**4** + **18**)/(**12** + **20** + **21** + **A** + **B** + **C** + **D**) veränderte sich nur wenig mit der Bestrahlungsdauer (3 Std.: 1,3, 19 Std.: 2,1), das Verhältnis **12**/(**A** + **B** + **C** + **D**) nahm erwartungsgemäss im Laufe der Bestrahlung ab (3 Std.: 2,3, 19 Std.: 0,9) und das Verhältnis **20**/(**12** + **21** + **A** + **B** + **C** + **D**) etwas zu (von 0,2 auf 0,5).

Die Bestrahlung des kreuzkonjugierten Dienons **12** ergab nach 55 Std. 34% Gemisch aus **21**, **A** und **B** und 37% Phenole (**4**, **20**, **C** und **D**). Diese Produkte entstehen durch prinzipiell bekannte Photoreaktionen kreuzkonjugierter Cyclohexadienone [22–24]. Das Verhältnis des 3-Allylphenols **20** zum Dienon **21** betrug 1,2. Nach 90stdg. Bestrahlung des Äthers **3** wurde ein (**20**/**21**)-Verhältnis von 1,6 ermittelt. Diese Werte zeigen, dass das bei der Bestrahlung von **3** gebildete 3-Allylphenol **20** zum grossen Teil durch eine Photoreaktion des kreuzkonjugierten

Tabelle 3. Bestrahlung von 2'-Methylallyl-(4-methylphenyl)äther (**7**)^{a)}

Lösungsmittel	Bestrahlungsdauer (Std.)		$h\nu$				
		7	Präp. Ausbeute	8	22	9	10
		(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Toluol	91,5	17,2	65,8 ^{b)}	30,4	5,0	33,5	1,3
Toluol	3,0 ^{c)}	13,2	81 ^{d)}	37,4	5,4	29,2	2,7
Methanol	35 ^{e)}	6,4	70,3 ^{e)}	21,5	62,5	5,7	0,1

^{a)} Siehe Tabelle 1, Fussnote ^{a)}.

^{b)} 36,6% Phenole, 29,2% Neutralprodukte.

^{c)} Hg-Hochdrucklampe (150 Watt), Pyrexfilter.

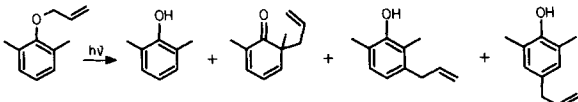
^{d)} 47% Phenole, 34% Neutralprodukte.

^{e)} 56,3% Phenole, 14,0% Neutralprodukte.

⁵⁾ 3- und 4-Allylphenol (**2**) liessen sich nur als Trimethylsilyläther durch Kapillar-GC. voneinander trennen.

⁶⁾ Diese Zuordnung steht mit den Kapillar-GC.-Retentionszeiten in Einklang.

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).

Dienons **12** gebildet worden sein muss. Bei der Bestrahlung von **3** entstanden in grösserer Menge Phenole (Tabelle 2), die einen Einfluss auf die Bildung des 3-Allylphenols **20** haben könnten. Deshalb wurde das Dienon **12** noch in Gegenwart von 6 Mol-Äquiv. 4-Methylphenol bestrahlt. Die Photolyse verlief offensichtlich langsamer als in Abwesenheit von 4-Methylphenol, nennenswerte Unterschiede in der Produktzusammensetzung traten aber nicht auf.

3.1.3. Von 2'-Methylallyl-(4-methylphenyl)äther (**7**). Die Ergebnisse der Bestrahlung von **7** in Toluol mit einer Hg-Nieder- oder -Hochdrucklampe sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Hauptprodukte stellten das 2-(2'-Methylallyl)phenol **8** und dessen photochemisches Folgeprodukt **22** dar.

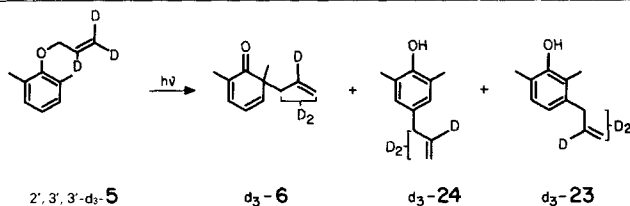
3.1.4. Von Allyl-(2,6-dimethylphenyl)äther (**5**) und seinen Deuterio-Isotop-Isomeren 2',3',3'-d₃-**5** und d₆-**5**. 3.1.4.1. Von Allyl-(2,6-dimethylphenyl)äther (**5**). Das Ergebnis einer Bestrahlung von **5** ist in Tabelle 4 zusammengestellt. Hauptprodukt war das linearkonjugierte Dienon **6**, das unter den Photolysebedingungen stabil war⁷⁾. Das Verhältnis des 4-Allylphenols **24** zum 3-Allylphenol **23** nahm bei der Bestrahlung allmählich ab (von 2,4 nach ca. 14 Std. auf 0,8 nach 61 Std.).

Ähnliche Resultate zeitigte auch die Bestrahlung von **5** in Benzol, 1,4-Dimethylbenzol oder Cyclohexan, wobei für die Photolysegeschwindigkeit die Reihenfolge Cyclohexan ≪ Benzol < Toluol ≈ 1,4-Dimethylbenzol gefunden wurde⁸⁾. Erwähnt sei noch, dass sich 2,6-Dimethylphenyl-propyläther unter den Photolysebedingungen kaum veränderte.

3.1.4.2. Von 2,6-Dimethylphenyl-(2',3',3'-trideuterioallyl)äther (2',3',3'-d₃-**5**). Um Beteiligungen von sigmatropischen Umlagerungen bei der Photolyse von **5** auszuschliessen, wurde sein Isotop-Isomeres 2',3',3'-d₃-**5** unter den in Tabelle 5 angegebenen Bedingungen bestrahlt und der Äther **5**, das Dienon **6** sowie das Gemisch der beiden Phenole **23** und **24** dünnschichtchromatographisch aufgetrennt. Die NMR-spektroskopisch bestimmte D-Verteilung in der Allylseitenkette von **5** und **6** ist für verschiedene Bestrahlungszeiten in Tabelle 5 wiedergegeben. Danach bestand das Dienon **6** unabhängig von der Bestrahlungsdauer aus einem (1:1)-Gemisch der Isotop-Isomeren 1',1',2'- und 2',3',3'-d₃-**6**. Die gemessenen NMR.-

⁷⁾ Die trifft nicht mehr zu bei der Photolyse mit einer Hg-Hochdrucklampe hinter Quarz.

⁸⁾ Der Äther **5** erwies sich bei der Bestrahlung in Cyclohexanlösung mit einer Hg-Hochdrucklampe hinter Pyrex in Gegenwart von Benzophenon als stabil.

Tabelle 5. Bestrahlung von 2,6-Dimethylphenyl-(2',3',3'-trideuterioallyl)äther (2',3',3'-d₃-5) in Toluol bei 7° mit der Hg-Niederdrucklampe

Bestrahlungsdauer (Std.)	Deuteriumverteilung ^{a)}			
	in 5 an		in 6 an	
	C(1')	C(2') und C(3')	C(1')	C(2') und C(3')
0	0,09	2,94	—	—
4	0,15	2,80	1,01	2,06
9	0,28	2,74	0,96	1,98
90	0,89	2,18	1,00	2,01

^{a)} Die Deuteriumverteilung in d₃-5 und in d₃-6 wurde NMR.-spektroskopisch nach thermischer Umlagerung in das 4-Allylphenol d₃-24 bestimmt.

Integrationswerte können nicht auf eine durch reversible, photochemische [1,3]-H- und -D-Verschiebungen verursachte, intramolekulare D-Verteilung in der Allylseitenkette von 6 beruhen, da im Bereich für H—C(1') und H—C(3') je ein scharfes s beobachtet wird. Bei einer intramolekularen D-Verteilung müsste eine Molekelsorte 1',2',3'-d₃-6 auftreten, in der das Signal von H—C(1') durch die geminale Kopplung mit dem D-Atom eine Aufspaltung von etwa 2 Hz zeigen sollte. Ferner wäre noch eine allylische H, H-Kopplung von der gleichen Grössenordnung zu erwarten.

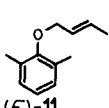
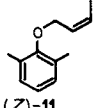
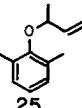
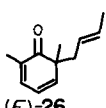
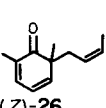
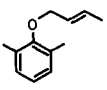
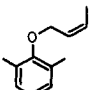
Zur Kontrolle wurde noch 6-(2',3'-Dideuterioallyl)-2,6-dimethyl- (2',3'-d₂-6) und 6-(2',3',3'-Trideuterioallyl)-2,4,6-trimethyl-2,4-cyclohexadien-1-on (2',3',3'-d₃-13) in Toluollösung bei 7° mit einer Hg-Niederdrucklampe bestrahlt. Es trat dabei keine Veränderung der D-Verteilung ein, d.h. die D-Verteilung im Dienon d₃-6 aus der Bestrahlung des Äthers 2',3',3'-d₃-5 kann nicht auf eine nachträgliche Photoäquilibrierung *via* eine denkbare [3,5]-Umlagerung im Dienon zurückgeführt werden.

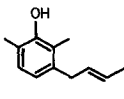
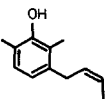
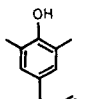
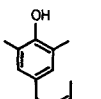
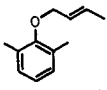
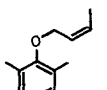
Auch bei den Phenolen d₃-23 und d₃-24, nach 90stdg. Bestrahlung von 2',3',3'-d₃-5 im Verhältnis von 1:2,25 entstanden, wurden gemäss NMR.-spektroskopischer Analyse gleiche Anteile der isotop-isomeren Verbindungen 1',1',2'- und 2',3',3'-d₃-23 bzw. -24 beobachtet.

Aus den NMR.-spektroskopisch ermittelten D-Verteilungswerten von d₃-5 ist ersichtlich, dass sich 5 während der Bestrahlung durch O, C-Kupplung teilweise zurückgebildet hatte. Nach 90stdg. Bestrahlungsdauer, nach welcher noch 7,2% Äther vorhanden waren, wurde eine schon nahezu statistische Deuteriumverteilung beobachtet, d.h. 80–90% des Äthers mussten durch einen C, O-Rekombinationsprozess zurückgebildet worden sein.

3.1.4.3. Von Allyl-(2,6-bis(trideuteriomethyl)phenyl)äther (d₆-5). Die bei der Bestrahlung von d₆-5 (Toluol, 11°, Hg-Niederdrucklampe) erhaltenen phenolischen Produkte wurden chromatographisch aufgetrennt (s. exper. Teil). Aufgrund des

Tabelle 6. Zusammensetzung des Photolysegemisches von (E)- und (Z)-2'-Butenyl-(2,6-dimethylphenyl)äther ((E)- und (Z)-11)^{a)}

Edukt	Rel. Ausbeuten (%) der Äther ^{b)}			Rel. Ausbeuten (%) der Dienone ^{b)c)}	
					
	(E)-11	(Z)-11	25	(E)-26	(Z)-26
 (E)-11 (+4,2%(Z)-11)	67,2	7,6	25,2	90,4	9,6
	25,0			10,4	
 (Z)-11 (+3,1%(E)-11)	4,9	71,6	23,5	10,7	89,3
	26,8			7,5	

Edukt	Rel. Ausbeuten (%) der Phenole ^{b)d)}						
							
	(E)-27	(Z)-27	28	(E)-29	(Z)-29	30	
 (E)-11 (+4,2%(Z)-11)	47,3	20,5	3,2	9,1	11,7	1,4	6,8
	21,2						
 (Z)-11 (+3,1%(E)-11)	36,2	19,3	14,4	14,9	6,6	2,8	5,8
	22,1						

^{a)} 78stdg. Bestrahlung mit der Hg-Niederdrucklampe (6 Watt) in Toluol ($c = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$).

^{b)} Unter den geschweiften Klammern präp. Ausbeuten.

^{c)} Eventuell entstandenes 6-(1'-Methylallyl)-2,6-dimethyl-2,4-cyclohexadien-1-on hätte nicht nachgewiesen werden können, da sich dieses Dienon schon bei RT. im wesentlichen zu (E)- und (Z)-29 umlagert (vgl. [25] [26]).

^{d)} Die gas-chromatographische Analyse des Phenolanteiles erfolgte nach Methylierung der Phenole. Bezüglich der Methyläther vgl. [14].

NMR.-Spektrums enthielt weder d_6 -23 noch d_6 -24 Wasserstoffatome in den aromatischen Methylgruppen (Fehlergrenze $< 0,1 \text{ H}$). Auf die Bedeutung dieses Befundes wird im Diskussionsteil eingegangen.

3.1.5. Von (E)- und (Z)-2'-Butenyl-(2,6-dimethylphenyl)äther ((E)- und (Z)-11). Die Bestrahlungsergebnisse mit (E)- und (Z)-11 sind in Tabelle 6 wiedergegeben. Die gebildeten 6-(2'-Butenyl)cyclohexadienone (E)- und (Z)-26 wurden isoliert und

charakterisiert. Es ist bemerkenswert, dass die Wanderung des Butenylrestes vom Sauerstoffatom der Äther (*E*)- bzw. (*Z*)-**11** an das C(6) dieser Dienone mit hoher Stereoselektivität (90–95%) erfolgte. Diese Reaktion liesse sich für die Gewinnung des sonst nur schwer zugänglichen (*Z*)-**26** aus (*Z*)-**11** ausnützen. Sowohl (*E*)- als auch (*Z*)-**26** waren unter den Bestrahlungsbedingungen stabil.

Das Auftreten des 2,6-Dimethylphenyl-(1'-methylallyl)äthers (**25**) zeigt, dass die nach der Bestrahlung isolierten Äther zum grössten Teil durch eine Radikalrekombination von Butenyl- und 2,6-Dimethylphenoxyradikal gebildet worden sind (vgl. Diskussion). Das (*E*/*Z*)-Verhältnis der zurückisolierten Äther **11** ist nahezu gleich wie bei den Dienonen **26**.

Bei den phenolischen Produkten betrug das Verhältnis der 3-allylierten zu den 4-allylierten Phenolen 1,65:1 bei der Bestrahlung von (*E*)-**11** bzw. 3,2:1 bei der Bestrahlung von (*Z*)-**11**. Diese (*E*/*Z*)-Verhältnisse sind aber für die eigentliche Photoreaktion nicht mehr signifikant, da bekannt ist, dass 2'-Butenylphenole einer photochemischen (*E*/*Z*)-Isomerisierung unterliegen [5] (vgl. auch [21]).

3.2. *Photolysen in alkoholischen Lösungsmitteln.* 3.2.1. *Von Allylphenyläther (1; Tabelle 1).* Die Photolyse in Alkoholen verlief langsamer als in Toluol, dafür war die Ausbeute an Photoprodukten grösser. Am auffälligsten war die geringe Bildung von 3-Allylphenol (**14**) bei der Bestrahlung von **1** in Methanol. Die Verhältnisse $(\mathbf{15} + \mathbf{16} + \mathbf{17})/\mathbf{14}$ und $\mathbf{2}/\mathbf{14}$ betrugen in Toluol 1,7 bzw. 0,67, in Methanol dagegen 2500 bzw. 2400. Bei Zugabe von 10 mol-% Triäthylamin zur methanolischen Lösung von **1** entstand **14**, zwar in äusserst kleiner, aber in immer noch signifikanter Menge (0,008%). Bei allen Photolyseversuchen lag das Verhältnis von **15** zu **2** zwischen 1,0 und 1,3, und die cyclischen Äther **16** und **17** traten nur noch in geringer Menge auf.

Ähnlich wie in Methanol verhielt sich **1** bei der Photolyse in 2-Propanol. Die Photolyse von **1** in Cyclohexan verlief ähnlich wie diejenige in Toluol (vgl. *Tabelle 1*). In Cyclohexan/2-Propanol 95:5 wurden aber nahezu die gleichen Bestrahlungsergebnisse wie in reinem 2-Propanol erzielt.

3.2.2. *Von Allyl-(4-methylphenyl)äther (3; Tabelle 2).* Die Photoumwandlung von **3** in Methanol verlief ebenfalls etwas langsamer als in Toluol, gab aber phenolische Produkte in wesentlich grösserer Ausbeute. Neben dem dominierenden 2-Allyl-4-methylphenol (**4**) entstanden deutliche Mengen (5–6%) 3-Allyl-4-methylphenol (**20**) auf Kosten von 4-Allyl-4-methyl-2,5-cyclohexadien-1-on (**12**). Das Verhältnis $(\mathbf{4} + \mathbf{18} + \mathbf{19})/\mathbf{20}$ betrug in Toluol 5,7 und in Methanol 5,2, dies in krassem Gegensatz zu den Verhältnissen bei der Bestrahlung des Äthers **1**.

3.2.3. *Von 2'-Methylallyl-(4-methylphenyl)äther (7).* Bei der Bestrahlung von **7** in Methanol mit einer Hg-Hochdrucklampe wurden CIDNP-Effekte beobachtet (vgl. [12]). Bei einer analogen präparativen Bestrahlung (vgl. *Tabelle 3*) wurden ähnliche Ergebnisse erzielt wie bei der Bestrahlung von Allyl-(4-methylphenyl)-äther (**3**) mit der Hg-Niederdrucklampe. Erwartungsgemäss bildete sich aber bei der Photolyse von **7** mehr cyclischer Äther **22**.

3.2.4. *Von Allyl-(2,6-dimethylphenyl)äther (5; Tabelle 4).* Der Äther **5** mit unbesetzter 4-Stellung verhielt sich in bezug auf die Bildung von 3-allyliertem Phenol **23** ähnlich wie **1**. Während das Verhältnis 4-Allyl-(**24**)/3-Allyl-2,6-dimethylphenol (**23**) bei der Bestrahlung in Toluol nur 0,76 betrug, stieg es bei der Bestrahlung

in Methanol auf etwa 214. Schon ein geringer Methanolzusatz (5%) zur Toluollösung von **5** liess das erwähnte Verhältnis auf 73 ansteigen. Beachtenswert ist noch, dass bei der Bestrahlung von **5** in Methanol nahezu kein Dienon **6** – das Hauptprodukt der Bestrahlung von **5** in Toluol – mehr auftrat. Dies ist auf seine Photoinstabilität in Methanol zurückzuführen⁹⁾.

4. Kreuzexperimente. – Im Hinblick auf den im folgenden Kapitel beschriebenen ESR.-spektroskopischen Nachweis des Auftretens freier Allyl- und Phenoxyradikale bei der Photo-*Claisen*-Umlagerung in Lösung haben wir ergänzende Kreuzversuche ausgeführt: 1) Wie schon in der Einleitung erwähnt, wurden nach der Bestrahlung von Gemischen verschiedener Allylaryläther gas-chromatographisch keine Kreuzprodukte nachgewiesen [5] [6]. Von uns wurde im weiteren gefunden, dass bei der Bestrahlung von Allylphenyläther (**1**) in Benzol ($c = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) in Gegenwart einer äquimolaren Menge 2,6-Dimethylphenol neben den in *Tabelle 1* aufgeführten Produkten keine allylierten Produkte des 2,6-Dimethylphenols auftraten (Nachweisbarkeitsgrenze $< 0,5\%$). Damit in Übereinstimmung steht die Beobachtung, dass bei der Bestrahlung von Allylaryläthern keine diallylierten Produkte entstehen. 2) Um unabhängig von der Nachweisbarkeitsgrenze in der Kapillar-GC. zu sein, wurde ein Kreuzexperiment mit dem spezifisch tritierten Äther 3'-t-**3** und dem Äther **1** im Zusammenhang mit den ESR.-Experimenten ausgeführt. Zu diesem Zweck wurde eine 2-Propanollösung des Äthergemisches ($1,216 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ in bezug auf 3'-t-**3** und $1,507 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ in bezug auf **1**¹⁰⁾) in einer 0,4-mm-Quarzdurchflussküvette des ESR.-Spektrometers mit einer 1-kW-Hochdrucklampe bei $13 \pm 3^\circ$ bestrahlt (vgl. Kap. 5). Die gas-chromatographische Analyse ergab danach die folgende Produktzusammensetzung: 46,5% **1**, 35,6% **3**, 1% Phenol, 2,4% 4-Methylphenol, 12% 2-Allylphenol (**15**), 3,2% 4-Allylphenol (**2**) und 18% 2-Allyl-4-methylphenol (**4**). Das Dienon **12** sowie cyclische Äther (vgl. *Tabellen 1* und *2*) liessen sich nicht in signifikanter Menge nachweisen. Zum Nachweis von Kreuzprodukten wurde aus der Neutralfraktion der Äther **1** und aus der Phenolfraction das 2-Allylphenol (**15**) mittels präparativer Gas-Chromatographie isoliert. Äther **1** wurde mit inaktivem Material verdünnt, thermisch zu **15** umgelagert und dieses als Phenylurethanderivat durch Umkristallisation bis zur konstanten Aktivität gereinigt. Die molare Aktivität des Präparates entsprach 0,06% derjenigen von 3'-t-**3**, was bei Annahme einer statistischen Verteilung der Bildung von 0,11% Kreuzprodukt t-**1** entspricht. Über das Phenylurethanderivat wurde auch das 2-Allylphenol (**15**) gereinigt. Seine molare Aktivität betrug 1,04% von derjenigen an 3'-t-**3**, d. h. es hatten sich 2,0% Kreuzprodukt t-**15** gebildet. Dieses Resultat zeigt, dass bei diesem Bestrahlungsexperiment die Bildung von Rekombinationsprodukten freier Radikale kaum ins Gewicht fällt. Es ist deshalb nicht verwunderlich, dass bei den Experi-

⁹⁾ 6-Benzyl-2,4,6-trimethyl-2,4-cyclohexadien-1-on [14] wurde bei 40min. Bestrahlen in Methanol zu 50% zerstört. Bestrahlung mit der Hg-Hochdrucklampe ergab ein Gemisch der 2,4,6-Trimethyl-7-phenylheptadiensäure-methylester.

¹⁰⁾ Die Konzentrationen wurden aufgrund der unterschiedlichen Extinktionskoeffizienten der UV.-Absorption bei 276 nm gewählt.

menten ohne ^3H -Markierung keine Kreuzprodukte nachgewiesen werden konnten¹¹⁾.

5. ESR.-Experimente. - Lösungen der Äther **1** und **3** wurden bei langsamem Durchfluss in einer 0,4-mm-Küvette im Hohlraumresonator eines ESR.-Spektrometers der UV.-Strahlung einer 1-kW-Xe-Hg-Hochdrucklampe (*Hanovia* 977-B-1) ausgesetzt. Gleichzeitig wurden die ESR.-Spektren der entstehenden Radikale aufgenommen. Der Versuchsaufbau ist in [27] eingehend beschrieben. Alle Experimente wurden mit einer Durchflussgeschwindigkeit von 0,59 ml/Min. durchgeführt. Die Proben temperatur war $13 \pm 3^\circ$.

Allylphenyläther (1). Bei der Photolyse von **1** ($c = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) in 2-Propanol wurden die Radikale Allyl und Phenoxy beobachtet. Ihre Aufspaltungsparameter und g -Faktoren (Allyl: $a_1(2\text{ H}) = 1,489 \text{ mT}$, $a_2(2\text{ H}) = 1,402 \text{ mT}$, $a_3(1\text{ H}) = 0,425 \text{ mT}$, $g = 2,0025$; Phenoxy: $a_1(2\text{ H}) = 0,678 \text{ mT}$, $a_2(2\text{ H}) = 0,196 \text{ mT}$, $a_3(1\text{ H}) = 1,005 \text{ mT}$, $g = 2,0049$) stimmen gut mit Literaturangaben [28-30] überein.

Allyl-(4-methylphenyl)äther (3). Bestrahlung von **3** ($c = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) in 2-Propanol, Cyclohexan, 2,3-Dimethylbutan und Benzol lieferte die Radikale Allyl und 4-Methylphenoxy in einem Konzentrationsverhältnis [4-Methylphenoxy]/[Allyl] von $0,8 \pm 0,3$. Aufspaltungsparameter und g -Faktor des 4-Methylphenoxyradikals ($a_1(2\text{ H}) = 0,639 \text{ mT}$, $a_2(2\text{ H}) = 0,160 \text{ mT}$, $a_3(3\text{ H}) = 1,203 \text{ mT}$, $g = 2,0048$) stimmen ebenfalls gut mit Literaturwerten [30] überein.

Allylphenyläther (1) und Allyl-(4-methylphenyl)äther (3). ESR.-Spektren von 2-Propanollösungen, die gleichzeitig **1** und **3** enthielten (je $1,35 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, oder $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ an **1** und $1,2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ an **3'**-t-**3**) zeigten die Radikale 4-Methylphenoxy, Phenoxy und Allyl im Konzentrationsverhältnis 3,5:1:6,5. Das Verhältnis der Konzentrationen von Phenoxytyp- zu Allylradikalen betrug somit $0,7 \pm 0,3$.

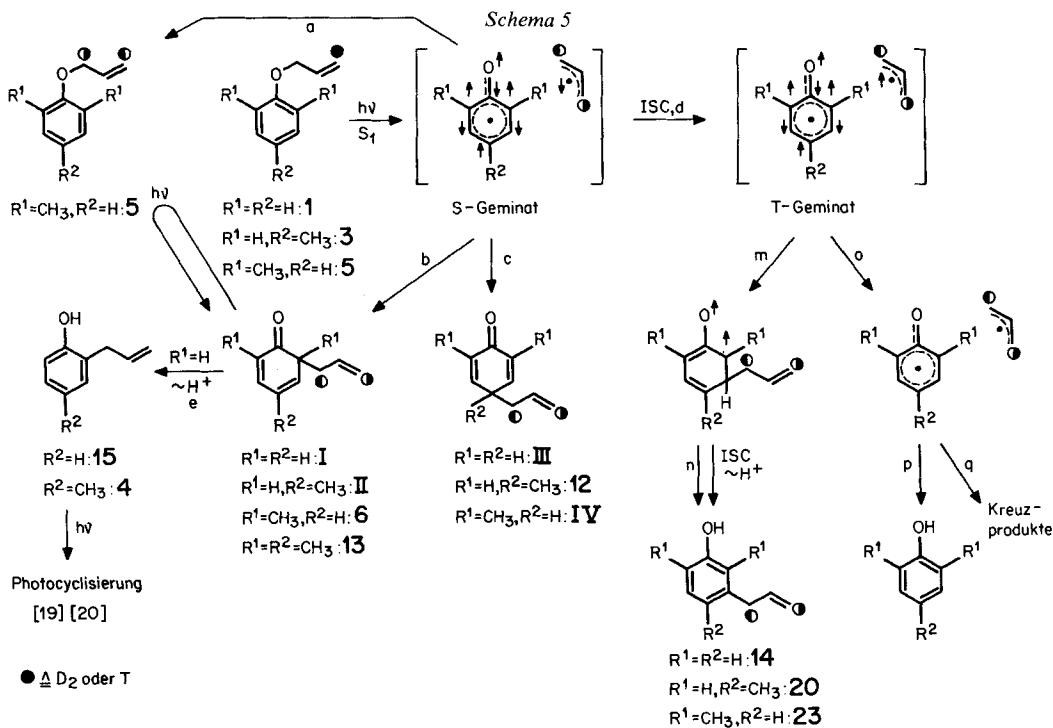
Offenbar werden stets in der Grössenordnung gleiche Konzentrationen von Phenoxytyp- und Allylradikalen gefunden, wie es bei Radikalbildung durch homolytische Spaltung der Äther und annähernd gleichen Radikal-Lebensdauern zu erwarten ist. Wie in der Einleitung ausgeführt, entstehen die hier ESR.-spektroskopisch nachgewiesenen Radikale aus geminaten Radikalpaaren, welche sich nicht unmittelbar nach ihrer Bildung zu Produkten rekombinieren. Die folgenden Überlegungen lassen es als wahrscheinlich erscheinen, dass nur ein relativ geringer Anteil der primären Geminale in freie Radikale zerfällt: In Kapitel 4 wurde gezeigt, dass die Umsetzung an Äther bei den Bestrahlungen im ESR.-Spektrometer etwa 60% beträgt. Aus der Verweildauer der Lösungen in der Küvette von rund 5 s und der Ausgangskonzentration von $2,7 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ folgt damit eine untere Grenze für die Bildungsrate I_G von Geminaten von $I_G = 0,6 \cdot 2,7 \cdot 10^{-2} / 5 = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Die wahre Bildungsrate muss höher sein, da ja partiell Äther zurückgebildet wird. Aus der Intensität der Signale in den ESR.-Spektren lässt sich als obere

¹¹⁾ Bestrahlung eines Gemisches von **1** und **7** in Benzol ($c = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) unter anderen Bedingungen, nämlich mit einer Hg-Hochdrucklampe hinter Pyrex, gab nach 8 Std. ein Gemisch folgender Zusammensetzung: 90,4% **1**, 36,6% **7**, 2,7% Phenol, 15,6% 4-Methylphenol, 0,5% 2-Allylphenol (**15**), 3,2% 4-Methyl-2-(2'-methylallyl)phenol (**8**) und wahrscheinlich 0,6% des Kreuzproduktes Allyl-(4-methylphenyl)äther (**3**; Kapillar-GC.-Nachweis an zwei Kolonnen). In Anwesenheit von Benzophenon nahm die Menge an Photoprodukten ab.

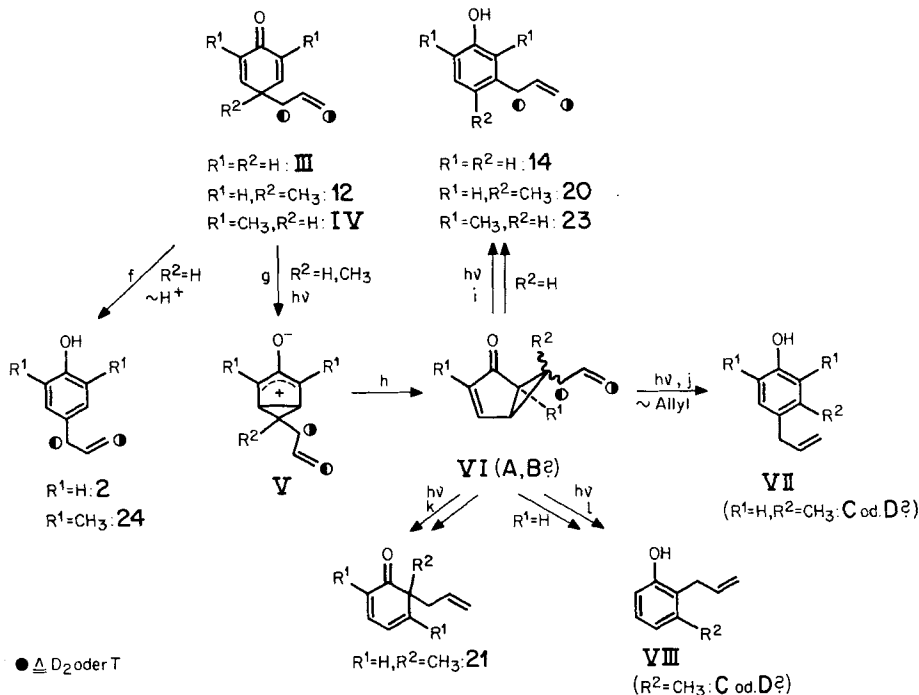
Grenze eine Allylradikal-Konzentration von $[R] = 3 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ abschätzen. Unter stationären Bedingungen, wie sie im ESR.-Experiment angewandt wurden, ist $[R] = (I_R/2kt)^{1/2}$, wobei I_R die Radikal-Bildungsrate und $2kt$ die Geschwindigkeitskonstante der Termination der Allylradikale bedeuten. In den von uns benutzten niederviskosen Lösungsmitteln sollte $2kt \approx 5 \cdot 10^9 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ s}^{-1}$ betragen [31]. Damit folgt als obere Grenze für die Radikalbildungsrate $I_R = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Offenbar ist $I_R \ll I_G$, womit klar ist, dass der wesentliche Anteil der Produktbildung in geminaten Radikalpaaren erfolgt. Dies stimmt mit den Ergebnissen der Kreuzexperimente gut überein (Kap. 4).

6. Diskussion. - Die früher von uns und anderen Autoren erhaltenen und in der vorliegenden Arbeit neu hinzugekommenen Resultate über die Photo-Claisen-Umlagerung in Lösung sind unter Berücksichtigung der kürzlich mit 7 erhaltenen Ergebnisse [12] in den *Schemata* 5 und 6 zusammengefasst. Die direkte Bestrahlung der Allylaryläther (vgl. 1, 3, 5; *Schema* 5) führt sehr wahrscheinlich über den S_1 -Zustand [7] [8] zunächst zu Singulett-Allyl-Phenoxy-Radikalgeminaten. Von diesen leiten sich nahezu alle aufgefundenen Photoprodukte ab. Dies folgt aus den erwähnten CIDNP-Versuchen [12] sowie den in der Einleitung [5] [6] und in Kapitel 4 beschriebenen Kreuzversuchen.

In den S-Geminaten sind die Enden des (unsubstituierten) Allylradikalteils in bezug auf alle Reaktionszentren des Phenoxyradikalteils äquivalent, wie aus den in Kapitel 3.1.4.2 aufgeführten Experimenten mit 2',3',3'-d₃-5 hervorgeht. Damit ist



Schema 6



die von *Carroll & Hammond* [8] angetönte Möglichkeit auszuschliessen, dass im Geminat eine ausgeprägte Rekombination der beiden Radikale vor Erreichung des vollständigen Vibrations- und Rotationsgleichgewichtes eintritt. Auszuschliessen ist auch einmal mehr die Beteiligung von pericyclischen Reaktionen bei der Photoumlagerung der Äther.

Radikalrekombination im Singulett-Geminat führt über Weg a zurück zum Allyläther bzw. bei einem nicht symmetrischen Allylradikal zu einem Gemisch von isomeren Allyläthern. Durch eine Rekombination entsprechend Weg b entstehen 6-Allyl-2,4-cyclohexadien-1-one (**I**, **II**, **6**, **13**)¹². Die 2,6-disubstituierten Dienone **6** und **13** sind in nicht protischen Lösungsmitteln weitgehend photostabil (keine Umwandlung in Allyläther oder allylierte Phenole). Die an C(6) unsubstituierten Dienone (Lebensdauer in Äthanol einige ms [11]) erleiden dagegen auch in Kohlenwasserstoffen offenbar eine rasche heterolytische Enolisierung zu 2-Allylphenolen gemäss Weg e. Es ist noch nicht abgeklärt, ob die Enolisierung auch photochemisch induzierbar ist.

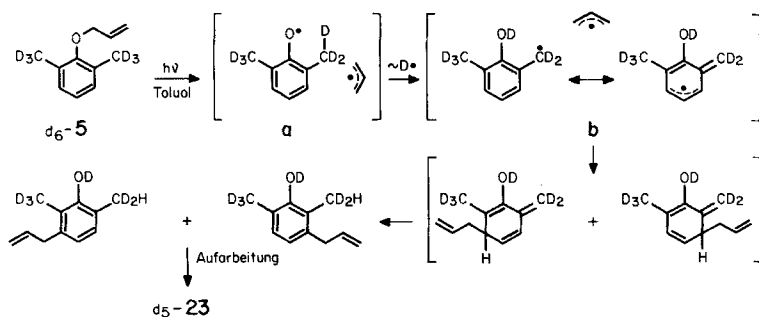
Wie in Kap. 3.1.5 gezeigt wurde, bleibt bei der photochemischen Umwandlung von (*E*)- oder (*Z*)-2'-Butenyl-(2,6-dimethylphenyl)äther ((*E*)- oder (*Z*)-**11**) in die entsprechenden 6-(2'-Butenyl)-2,4-cyclohexadienone **26** die Konfiguration der wandernden Butenylgruppe zu mehr als 90–95% erhalten. Die Rotationsbarriere ($\Delta G^\ddagger$) für die (*E/Z*)-Isomerisierung des Butenylradikals beträgt $\leq 14,3 \pm 2,5$ kcal/mol bei

¹²) Römische Ziffern beziehen sich auf nicht isolierte Zwischenprodukte.

90° [32]¹³). Dies bedeutet, dass die freie Enthalpie der Rekombinationsreaktion kleiner sein muss als dieser Wert. Als weitere Singulett-Rekombination der Geminat-Radikale bietet sich über Weg c die Bildung von 4-Allyl-2,5-cyclohexadienonen (III, IV, **12**) an. Diese Dienone sind durch $\lambda_{\max}$ -Werte von 250–260 nm gekennzeichnet (vgl. [16] [34] [35]). Im Falle der an C(4) monosubstituierten Dienone III und IV führt die heterolytische oder photochemisch induzierte (durch 254-nm-Licht)¹⁴) Enolisierung zu den 4-allylierten Phenolen **2** bzw. **24** (Schema 6, Weg f). Die heterolytische Enolisierung verläuft erwartungsgemäss besonders rasch in protischen Lösungsmitteln und wird durch Zugabe von Basen (Triäthylamin) katalysiert.

In nicht protischen Lösungsmitteln (z. B. Toluol) ist die Lebensdauer von III und IV gross genug (vgl. [38]), um die bekannten photochemischen Umlagerungen solcher Dienone einzugehen [22 c] (vgl. auch [39] [40]), die mit ähnlichen Quantenausbeuten erfolgen wie die Photolyse der Allylphenyläther¹⁵). Auf diese Weise lässt sich *via* die Wege g, h und i die Bildung der 3-allylierten Phenole **14**, **20** und **23** in Kohlenwasserstoff-Lösungsmitteln erklären. Beim Allyl-(2,6-dimethylphenyl)äther (**5**) besteht im Prinzip noch die Möglichkeit, dass das 3-Allyl-2,6-dimethylphenol (**23**) *via* eine intramolekulare Wasserstoffwanderung im Phenoxyteil des S-Geminats gemäss Schema 7 entsteht¹⁶). Der Versuch mit d₆-**5** schliesst diese Möglichkeit jedoch aus, da sich sonst d₅-**23** hätte bilden müssen, was nicht beobachtet wurde (vgl. Kap. 3.1.4.3).

Schema 7

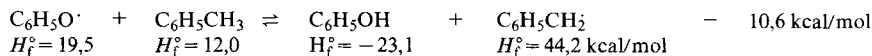


¹³) Die Aktivierungsparameter für die Rotation im 1,1-Dicyano-2-(*t*-butyl)allyl-Radikal betragen (im Temperaturbereich von -10 bis +40° gemessen): $\Delta G^\ddagger = 9,0$ kcal/mol, $\log A = 13,18$ und $E_a = 9,6$ kcal/mol [33].

¹⁴) UV.-Bestrahlung einer Lösung von 4-Brom-2,6-di(*t*-butyl)-2,5-cyclohexadien-1-on [36] in Cyclohexan führt rasch zu 4-Brom-2,6-di(*t*-butyl)phenol [37].

¹⁵) Für die Photoreaktion von 4,4-Dimethyl-2,5-cyclohexadien-1-on beträgt die Quantenausbeute 0,4 [23], für diejenige des entsprechenden 4,4-Diphenylderivates sogar 0,85 [22c]. Bei der Photolyse von Allylphenyläthern wurde eine Quantenausbeute von >0,13–0,18 für Allylphenyläther selbst [7] und von 0,55–0,75 für das 3',3'-Dimethylallylderivat bestimmt [8].

¹⁶) Eine Abschätzung der Bildungswärmen ΔH_f° von Toluol, Phenol, dem Benzyl- und Phenoxyradikal [41] führt zum Ergebnis, dass das folgende Gleichgewicht stark auf der Seite des Benzylradikals liegt:



Vom thermodynamischen Standpunkt aus erscheint deshalb die Umwandlung **a** → **b** (Schema 7) durchaus möglich. Allerdings sind (1,4)-H-Wanderungen, wie sie im S-Geminat eintreten müssten, auch in anderen Systemen bisher nie beobachtet worden [42].

In protischen Lösungsmitteln bzw. in Gegenwart von Aminen (vgl. *Tab. 1* und *4*) liess sich bei der Bestrahlung der Äther **1** und **5** die Bildung der 3-allylierten Phenole **14** und **23** zugunsten der 4-allylierten Phenole **2** und **24** nahezu ganz unterdrücken. Der aber auch unter protischen bzw. basischen Bedingungen gefundene, äusserst geringe Anteil an 3-allylierten Phenolen muss aufgrund der CIDNP-Experimente [12] einer direkten Radikalrekombination entstammen, die im Triplett-Radikalgeminat vonstatten geht (*Schema 5*, Wege m und n). Letzteres bildet sich aus dem Singulett-Radikalgeminat durch ein «Intersystem-Crossing» (Weg d).

Aus dem Triplett-Geminat entstehen auch die freien Phenoxy- und Allylradikale (Weg o), die sich wie in Kapitel 5 ausgeführt auch ESR.-spektroskopisch nachweisen liessen (vgl. [11]). Aus den freien Phenoxyradikalen bilden sich durch H-Abstraktion aus Lösungsmittelmolekeln die beobachteten Phenole (Weg p). Wie die Versuche mit dem tritierten Äther 3'-t-3 zeigten, spielen Rekombinationen zwischen den freien Phenoxy- und Allylradikalen eine sehr untergeordnete Rolle (Weg q; vgl. auch Kap. 4).

Bei der Bestrahlung des Äthers **3** in Kohlenwasserstoffen tritt neben dem kreuzkonjugierten Dienon **12** in geringen Mengen auch noch das linearkonjugierte Dienon **21** auf (vgl. *Tab. 2*), das wie schon erwähnt ein Folgeprodukt von angeregtem **12** ist (vgl. [23]), d. h. seine Bildung erfolgt *via* g, h und k (*Schema 6*). In gleicher Weise (Weg g, h, j bzw. l) werden sehr wahrscheinlich auch **C** und **D** gebildet.

Mit dem hier diskutierten allgemeinen *Schema* der Photoreaktivität von Allylphenyläthern steht die Photolyse vergleichbarer Systeme im Einklang. Im besonderen sei auf die lichtinduzierten Umlagerungen von Benzylphenyläthern [5] [13], von Aryloxy-essigsäuren [5], von Carbonsäure-arylestern (Photo-Fries-Umlagerung) [43] [44], von Carbonsäure-aniliden (vgl. [45] und dort zitierte Literatur) sowie von *N*-Allyl- und *N*-Alkylanilinen [46] [47] hingewiesen. Hervorzuheben ist noch die Photoisomerisierung von Alkylphenyläthern, in deren Verlauf neben 2- und 4-allylierten Phenolen auch die entsprechenden 3-alkylierten Phenole – sogar bei der Bestrahlung der Äther in Methanol – auftreten [38] [48]. Die Bildung der 3-Alkylphenole lässt sich in Gegenwart von katalytischen Mengen Salzsäure oder Natriummethanolat in Methanol ganz unterdrücken. Durch Markierungsexperimente wurde auch in diesem Falle gezeigt, dass die 3-alkylierten Produkte *via* die beschriebenen Photoreaktionen der intermediär entstehenden 4-Alkyl-2,5-cyclohexadien-1-one entstehen.

In bezug auf die hier beschriebene Photolyse von Allylphenyläthern sei abschliessend bemerkt, dass sie für die Herstellung von kreuzkonjugierten oder auch linearkonjugierten Cyclohexadienonen durchaus präparatives Interesse besitzt. Insbesondere ist hierbei an die Synthese von in der Allylseitenkette einheitlich konfigurierten Dienonen ausgehend von den leicht herstellbaren Äthern zu denken.

Wir danken unseren spektroskopischen und mikroanalytischen Abteilungen für Spektren, Analysen und Tritiumbestimmungen sowie Prof. K. Grob, EAWAG, Dübendorf, für die Hilfe bei gas-chromatographischen Problemen. Der eine von uns (H.-R. W.) dankt dem Stipendienfonds zur Unterstützung von Doktoranden auf dem Gebiete der Chemie für ein Stipendium. Die Arbeit wurde wiederum in dankenswerter Weise vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. Siehe [21]. Alle Bestrahlungen wurden, wenn nichts anderes angegeben ist, bei 11° unter Argon mit einer Hg-Niederdrucklampe (6 oder 15 Watt) durchgeführt. Bezüglich ²H-Bestimmungen durch Verbrennungsanalyse vgl. [49]; bezüglich ³H-Bestimmungen vgl. [50].

1. Herstellung der Allylaryläther. – Allylphenyläther (**1**) [51], Allyl-(4-methylphenyl)äther (**3**) [52], 2'-Methylallyl-(4-methylphenyl)äther (**7**) [52], Allyl-(2,6-dimethylphenyl)äther (**5**) [53] sowie (*E*)- und (*Z*)-2'-Butenyl-(2,6-dimethylphenyl)äther ((*E*)- und (*Z*)-**11**)¹⁷⁾ [54] wurden nach Standardverfahren bereitet und in analysenreiner Form eingesetzt.

1.1. 2,6-Dimethylphenyl-(2',3',3'-trideuterioallyl)äther (2',3',3'-**d**₃-**5**). 2,6-Dimethylphenyl-(2'-propinyl)äther [55] [56] wurde in Portionen von 1,0 g in 9,2 ml Dioxan und 5 ml D₂O in Gegenwart von 41 mg Kaliumcarbonat¹⁸⁾ 15 Std. unter Rückfluss gekocht. Es wurde mit der berechneten Menge (36 mg) Essigsäure neutralisiert, Wasser zugesetzt und das Produkt in Pentan aufgenommen. Destillation bei 60°/0,1 Torr gab 0,95 g 3'-Deuterio-2'-propinyl-(2,6-dimethylphenyl)äther. – IR.: 2580 (C≡C–D), keine Bande bei 3300 (C≡C–H). – NMR.: 6,88 (s, 3 arom. H); 4,40 (s, 2,00 H, 2 H–C(1')); 2,27 (s, H₃C–C(2), –C(6)). – MS.: 161 (*M*⁺, 36), 160 (7), 146 (36), 133 (27), 121 (89), 118 (42), 91 (93), 77 (100), 39 (60), 28 (80). – Gesamt-D-Gehalt laut Verbrennungsanalyse 1,03 D/Molekel.

Zur Herstellung von 2',3',3'-**d**₃-**5** wurde der deuterierte 2'-Propinyläther in Portionen von 800 mg in 10 ml Decan mit 20 mg Lindlarkatalysator¹⁹⁾ in Gegenwart von 120 mg frisch destilliertem Chinolin deuteriert. Nach ca. 2 Std. war 1 mol D₂ aufgenommen worden. Katalysator, Decan und Chinolin wurden durch Filtration über eine Kieselgelsäule mit Pentan als Laufmittel abgetrennt. Destillation ergab 650 mg (81,3%) 2',3',3'-**d**₃-**5**, das laut Kapillar-GC. 3–5% 2,6-Dimethylphenyl-(pentadeuterio-propyl)äther enthält. – NMR.: 7,05 (s, 2,86 arom. H); 5,8–5,2 (0,14 H, H–C(2'), –C(3')); 4,37 (s, 1,81 H, H–C(1')); 2,23 (s, 6,00 H (Standard), H₃C–C(2), –C(6)). – MS.: 165 (*M*⁺, 76), 150 (31), 121 (100), 91 (30), 77 (35), 44 (21). – Gesamt-D-Gehalt laut NMR. 3,05 D/Molekel, laut Verbrennungsanalyse 2,52 D/Molekel.

Zur Kontrolle wurden 135 mg 2',3',3'-**d**₃-**5** in 0,7 ml *N,N*-Diäthylanilin 16 Std. auf 180° erhitzt (vgl. [55]). Nach Aufarbeitung und Destillation bei 65–70°/0,05 Torr wurde reines 2',3',3'-**d**₃-**24** erhalten. – NMR.: 6,66 (s, 1,92 arom. H); 5,8–4,8 (0,06 H, H–C(2'), –C(3')); 4,41 (s, HO); 3,18 (s, 1,91 H, H–C(1')); 2,13 (s, 6,00 H (Standard), H₃C–C(2), –C(6)). – Gesamt-D-Gehalt laut NMR. 3,03 D/Molekel, laut Verbrennungsanalyse 3,09 D/Molekel.

C₁₁H₁₁D₃O (165,13) Ber. C 79,94 H 6,71% Gef. C 79,88 H 6,40%

1.2. Allyl-(2,6-bis(trideuteriomethyl)phenyl)äther (**d**₆-**5**). 1.2.1. 1-Nitro-2,6-bis(trideuteriomethyl)-benzol (vgl. [15]). 15,0 g 2,6-Dimethyl-1-nitrobenzol wurden in sechs Portionen von 2,5 g in je 12,5 ml 2*N* NaOD (0,575 g Natrium in 12,5 ml D₂O gelöst) und 12,5 ml Diäthylenglykol-dimethyläther (über Natrium getrocknet und unter Argon destilliert) im Bombenrohr 16 Std. auf 210–220° erhitzt. Diese Deuterierungsprozedur wurde mit frischem 2*N* NaOD in Diäthylenglykol-dimethyläther 3mal wiederholt und ergab schliesslich 6,6 g (42%) 1-Nitro-2,6-bis(trideuteriomethyl)benzol. – NMR.: 7,4–6,9 (*m*, 3,00 H (Standard), arom. H); 2,28 (0,07 H, Restsignal von H₃C–C(2), –C(6)). – Gesamt-D-Gehalt laut NMR. 5,93 D/Molekel, laut Verbrennungsanalyse 6,12 D/Molekel.

1.2.2. 2,6-Bis(trideuteriomethyl)phenol. 6,6 g **d**₆-Dimethylnitrobenzol (siehe 1.2.1) wurden unter Vibromischung während 60 Min. in eine heisse Suspension (110°) aus 50 ml Eisessig, 21 ml 66,6proz. Schwefelsäure und 14,50 g aktiviertem Zinkstaub getropft. Die Mischung wurde darauf mit 52,0 g Natriumhydroxid in 250 ml Wasser im Eisbad neutralisiert und das 2,6-Bis(trideuteriomethyl)anilin durch Wasserdampfdestillation in einer Ausbeute von 4,8 g (90%) isoliert. Das deuterierte Anilin wurde in üblicher Weise *via* Diazotierung [57] in das entsprechende Phenol übergeführt, von dem durch Sublimation im Kugelrohr bei 50–55°/0,02 Torr 3,8 g (80%) erhalten wurden.

1.2.3. Herstellung des Allyläthers **d**₆-**5**. 3,72 g deuteriertes Phenol (siehe 1.2.2) wurden nach

¹⁷⁾ (*E*)-**11** enthält laut Kapillar-GC. noch 4,2% (*Z*)-**11** und (*Z*)-**11** 3,1% (*E*)-**11**.

¹⁸⁾ Kaliumcarbonat wurde vorher 1,5 Std. im Nickeltiegel geglüht.

¹⁹⁾ Der Lindlarkatalysator war durch mehrtägiges Stehenlassen in D₂O und Trocknen i.HV. bei 40–50° vorbehandelt worden.

Vorschrift [55] zum Allyläther **d₆-5** umgesetzt. Destillation bei 30–35°/0,02 Torr ergab 4,57 g (92%) **d₆-5**. – NMR.: 7,1–6,8 (*m*, 3,00 H (Standard), arom. H); 6,35–5,75 (*m*, 1,00 H, H–C(2')); 5,6–5,0 (*m*, 2,10 H, H–C(3')); 4,35–4,15 (*d* mit Feinstruktur, $J(1',2')=5,0$, 2,00 H, H–C(1')); 2,22 (0,10 H, Restsignal von H₃C–C(2), –C(6)). – Gesamt-D-Gehalt laut NMR. 5,91 D/Molekel, laut Verbrennungsanalyse 5,76 D/Molekel.

1.3. 4-Methylphenyl-(3'-tritioallyl)äther (3'-*t*-3) (vgl. [14]). 1.3.1. 4-Methylphenyl-(3'-tritio-2'-propinyl)äther. 0,730 g 4-Methylphenyl-(2'-propinyl)äther wurden in 6 ml Dioxan und 0,2 ml Tritiumwasser ($1 \cdot 10^{-2}$ M; Gesamtaktivität 1 Ci) in Gegenwart von 30 mg wasserfreiem Kaliumcarbonat 15 Std. im Bombenrohr auf 85–90° erhitzt. Der Ansatz wurde mit der berechneten Menge (26 mg) Essigsäure neutralisiert, Wasser zugesetzt und das Produkt in Pentan aufgenommen. Der Rückstand der getrockneten Pentanphase wurde in einem mit Tritiumwasser vorbehandelten Kugelrohr bei 105–108°/14 Torr destilliert: 0,713 g (98%). Gemessene Tritiumaktivität: $2,82 \pm 0,06 \cdot 10^{10}$ dpm/mmol; dies entspricht einer Einbaurate von 28,2%.

1.3.2. Hydrierung des Propinyläthers zu 3'-*t*-3. 0,710 g (4,86 mmol) Propinyläther (s. 1.3.1) wurden in 8 ml Decan mit 16 mg Lindlarkatalysator in Gegenwart von 95 mg frisch destilliertem Chinolin bei 25°/719 Torr hydriert. Nach ca. 2 Std. waren 1,1 Mol-Äquiv. H₂ aufgenommen worden. Es wurde vom Katalysator abfiltriert und das Decan und Chinolin durch Filtration über eine Kieselgelsäule (Pentan) entfernt. Anschliessend wurde das Produkt mit Pentan/Äther 9:1 eluiert und bei 93°/22 Torr destilliert: 0,572 g (80%) 3'-*t*-3. Im Kapillar-GC. waren 7% 4-Methylphenyl-propyläther zu erkennen, die durch präp. DC. (AgNO₃-imprägniert, Pentan/Äther 9:1) abgetrennt wurden. Bestimmung der Tritiumaktivität in 3'-*t*-3: $2,708 \pm 0,06 \cdot 10^{10}$ dpm/mmol.

Zur Kontrolle wurden 0,085 g 3'-*t*-3 in 0,511 g frisch destilliertem *N,N*-Diäthylanilin i. HV. in ein Pyrex-Bömbchen eingeschmolzen und 16 Std. auf 180° erhitzt. Destillation des Rohprodukts bei 35–40°/0,2 Torr ergab 0,072 g (85%) 4-Methyl-2-(1'-tritioallyl)phenol (**4**). Die weitere Reinigung von **4** erfolgte über das Phenylurethan (Smp. 66,4°), das bis zur konstanten Tritiumaktivität aus Petroläther umkristallisiert wurde. Gemessene Tritiumaktivität: $2,718 \pm 0,06 \cdot 10^{10}$ dpm/mmol.

2. Herstellung der Dienone. – 2.1. 4-Allyl-4-methyl-2,5-cyclohexadien-1-on (**12**). Herstellung siehe [16]. Bei der Kapillar-GC.-Analyse entstanden durch thermische Umlagerung ca. 15% (Mittelwert aus 3 Analysen) 2-Allyl-4-methylphenol (**4**).

2.2. 4-Methyl-4-(2'-methylallyl)-2,5-cyclohexadien-1-on (**10**). Es wurde in Analogie zu [16] in 14% Ausbeute erhalten. – UV.: 235 (11500). – IR.: 1668, 1609 (Dienon), 1631 (C=C). – NMR.: 6,72 und 6,10 (*AA'**BB'*-System, $J(A,B)=10$, H–C(2), –C(6) bzw. H–C(3), –C(5)); 4,80 und 4,65 (2 *m*, 2 H–C(3')); 2,34 (*s*, 2 H–C(1')); 1,67 (*d*, $J \approx 1$, H₃C–C(2')); 1,27 (*s*, H₃C–C(4)).

C₁₁H₁₄O (162,22) Ber. C 81,43 H 8,70% Gef. C 81,70 H 8,62%

2.3. 6-(2',3'-Dideuterioallyl)-2,6-dimethyl-2,4-cyclohexadien-1-on (2',3'-*d*₂-**6**). 2.3.1. 2,6-Dimethyl-6-(2'-propinyl)-2,4-cyclohexadien-1-on. Eine Lösung von 24,4 g (0,20 mol) 2,6-Dimethylphenol in 220 ml trockenem Benzol wurde mit 0,20 mol Natriumhydrid in 220 ml trockenem Benzol und dann mit 0,76 mol 2-Propinylbromid versetzt (vgl. [58]). Die Reinigung des Propinyldienons erfolgte durch Chromatographie und Destillation bei 40°/0,05 Torr (ca. 28% Ausbeute). Das Dienon war im Kapillar-GC. einheitlich. – IR.: 3380 (C≡C–H), 1670, 1650 (Dienon). – NMR.: 6,9–6,7 (*m*, H–C(3)); 6,4–6,1 (*m*, H–C(4), –C(5)); 2,6–2,2 (*m*, 2 H–C(1')); 1,92 (*t*, $J(3',1')=2,5$, H–C(3')); 1,87 (*d*, $J(\text{CH}_3, \text{H–C}(3))=1,5$, H₃C–C(2)); 1,22 (*s*, H₃C–C(6)).

Bei RT. dimerisierte sich das Propinyldienon leicht zu einem farblosen, kristallinen Produkt (Smp. 119,7°). – IR. (KBr): 1765, 1710 (C=O). – MS.: 320 (*M*⁺, 3), 305 (3), 161 (100), 160 (97), 145 (78), 132 (19), 121 (43), 117 (56), 91 (40), 77 (24).

2.3.2. Deuterierung des Propinyldienons zu 2',3'-*d*₂-**6**. 0,540 g Propinyldienon (s. 2.3.1) wurden in 8 ml Decan mit 21 mg vorbehandeltem Lindlarkatalysator¹⁹) in Gegenwart von 120 mg frisch destilliertem Chinolin deuteriert. Ausbeute nach Reinigung mittels präp. DC. und Destillation 0,139 g (25,7%). – NMR.: 6,8–6,6 (*m*, 1,00 H (Standard), H–C(3)); 6,08 (*m*, 1,95 H, H–C(4), –C(5)); 5,1–4,8 (*m*, 0,90 H, H–C(2'), –C(3')); 2,7–1,9 (*AB*-System, 2,59 H, H–C(1')); 1,82 (*d*, $J \approx 1,5$, 3,00 H, H₃C–C(2)); 1,12 (*s*, 3,00 H, H₃C–C(6)).

Zur Kontrolle wurden 0,063 g 2',3'-*d*₂-**6** in der 5fachen Menge *N,N*-Diäthylanilin 1 Std. auf 180° erhitzt. 1',2'-*d*₂-**24** wurde gemäss [55] isoliert. – NMR.: 6,67 (*s*, 2,09 arom. H); 5,3–4,7 (*m*, 1,99 H, H–C(2')),

-C(3')); 4,27 (s, HO); 3,5-2,8 (m, 1,05 H, H-C(1')); 2,16 (s, 6,00 H (Standard), H₃C-C(2), -C(6)). - Gesamt-D-Gehalt laut NMR. 1,96 D/Molekel, laut Verbrennungsanalyse 2,15 D/Molekel.

2.4. 2,4,6-Trimethyl-6-(2',3',3'-trideuterioallyl)-2,4-cyclohexadien-1-on (2',3',3'-d₃-**13**). Gemäss 2.3.1 wurden aus 13,6 g (0,10 mol) Mesitol und 45,2 g (0,38 mol) 2-Propinylbromid 13,60 g (78,2%) 2,4,6-Trimethyl-6-(2'-propinyl)-2,4-cyclohexadien-1-on erhalten. Spektrale Daten siehe [59].

2.4.1. 6-(3'-Deuterio-2'-propinyl)-2,4,6-trimethyl-2,4-cyclohexadien-1-on [59]. Die Deuterierung des Propinylidienons erfolgte gemäss [59]. Gesamt-D-Gehalt laut Verbrennungsanalyse 0,98 D/Molekel.

2.4.2. Deuterierung des 3'-Deuterio-2'-propinylidienons zu 2',3',3'-d₃-**13**. Es wurde wie unter 2.3.2 Verfahren und aus 0,419 g Propinylidienon (s. 2.4.1) 0,158 g (37%) 2',3',3'-d₃-**13** erhalten. - NMR.: 6,62 (schmales m, 0,88 H, H-C(3)); 5,80 (schmales m, 0,85 H, H-C(5)); 5,5-4,5 (m, 0,40 H, H-C(2')), -C(3')); 2,8-2,1 (AB-System, 1,76 H, H-C(1')); 1,93 (d, 3,00 H, H₃C-C(2)); 1,83 (s mit Feinstruktur, 3,00 H, H₃C-C(4)); 1,10 (s, 3,00 H (Standard), H₃C-C(6)). - Gesamt-D-Gehalt laut NMR. 2,84 D/Molekel, laut Verbrennungsanalyse 2,98 D/Molekel.

C₁₂H₁₃D₃O (179,15) Ber. C 80,38 H 7,37% Gef. C 80,65 H 7,31%

Zur Kontrolle wurden 0,077 g 2',3',3'-d₃-**13** gemäss 2.3.2 zum entsprechenden Äther umgelagert, von dem nach präp. DC. 0,026 g (34%) erhalten wurden. - NMR.: 6,70 (s, 1,90 H, H-C(3), -C(5)); 5,7-4,8 (m, 1,77 H, H-C(2')), -C(3')); 4,8-3,8 (0,20 H, H-C(1')); 1,20 (s, 9,00 H (Standard), H₃C-C(2), -C(4), -C(6)). - Gesamt-D-Gehalt laut NMR. 3,03 D/Molekel, laut Verbrennungsanalyse 3,20 D/Molekel.

3. Herstellung der Phenole. - 2-Allylphenol (**15**) [51] [52], 4-Allylphenol (**2**) [60] [61], 2-Allyl-4-methylphenol (**4**) [62], 3-Allyl-4-methylphenol (**20**) [14], 4-Methyl-2-(2'-methylallyl)phenol (**8**) [52], 4-Allyl-2,6-dimethylphenol (**24**) [53] [63] [64], 3-Allyl-2,6-dimethylphenol (**23**) [14] und 2,4-Diallylphenol [51] [64] wurden nach Standardverfahren bereitet und lagen in reiner Form vor.

3.1. 3-Allylphenol (**14**) (vgl. [65]). 1,46 g (0,01 mol) 3-Allylanisol [21] wurden in 33 ml Methylenchlorid gelöst und unter Kühlen in Aceton/Trockeneis mit 1 ml (0,01 mol) Bortribromid in 6,7 ml Methylenchlorid versetzt (vgl. [66]). Nach Stehenlassen über Nacht bei RT. wurde hydrolysiert und in üblicher Weise aufgearbeitet. Destillation bei 55-60°/0,02 Torr lieferte 0,79 g (59%) **14**. - NMR.: 7,2-6,9 (m, H-C(5)); 6,8-6,5 (m, H-C(2), -C(4), -C(6)); 6,2-5,7 (m, H-C(2')); 5,2-4,9 (m, 2 H-C(3')); 3,80 (s, HO); 3,4-3,2 (d mit Feinstruktur, J(1',2')=6,0, 2 H-C(1')).

C₉H₁₀O (134,17) Ber. C 80,56 H 7,51% Gef. C 80,34 H 7,61%

3.2. 4-Methyl-3-(2'-methylallyl)phenol (**9**). 1,00 g Dienon **10** wurde in 40 ml Essigsäure-anhydrid und 0,1 ml konz. Schwefelsäure bei RT. umgelagert und der Ansatz wie unter [14] für die Herstellung von **20** beschrieben aufgearbeitet. Mehrfache präp. DC. (Pentan/Äther 4:1) und Destillation bei 80-90°/0,02 Torr lieferte 0,34 g (34%) **9**, das im Kapillar-GC. weniger als 3% Verunreinigungen aufwies. - IR.: 3310 (OH), 1652 (C=C), 1616, 1593 und 1504 (Aromat), 892 (isol. arom. H), 812 (2 benachb. arom. H). - NMR.: 6,86 (d mit Feinstruktur, J(6,5)=9,0, 1 arom. H); 6,48 (m, 2 arom. H); 5,61 (s, HO); 4,73 und 4,51 (2 br. s, 2 H-C(3')); 3,18 (s, 2 H-C(1')); 2,14 (s, H₃C-C(4)); 1,68 (br. s, H₃C-C(2')).

C₁₁H₁₄O (162,22) Ber. C 81,44 H 8,70% Gef. C 81,33 H 8,47%

4. Herstellung der cyclischen Äther. - 2-Methylcumaran (**16**) [19a], 2,5-Dimethylcumaran (**18**) [67], 2,2,5-Trimethylcumaran (**22**) [68] und Chroman (**17**) [52] wurden nach Standardverfahren hergestellt und lagen in reiner Form vor.

5. Herstellung der Silyläther. - Die Silyläther der Phenole wurden zur gas-chromatographischen Trennung und Identifizierung der allylierten Phenole hergestellt. Alle Phenole und Phenolmischungen wurden nach der gleichen Methode [69] mit der äquimolaren Menge N,O-Bis(trimethylsilyl)acetamid in frisch über Phosphorpentoxid destilliertem Acetonitril silyliert, indem unter Rühren 9 Std. auf 80° erhitzt wurde. Die Silylierung wurde im Kapillar-GC. verfolgt und verlief quantitativ. Zur Eichung wurden 2-Allylphenol (**15**) und 2-Methylcumaran (**16**) genau im Verhältnis von 1:1 eingewogen. Laut Kapillar-GC. bestand das Gemisch aus 44,9% **15** und 55,1% **16** (Mittel aus 6 Bestimmungen). Dann wurde das Gemisch nach den oben angegebenen Standardbedingungen silyliert und wieder der Kapillar-GC.-

Analyse unterworfen, welche 53,0% silyliertes 2-Allylphenol (**15**) und 47,0% 2-Methylcumaran (**16**) anzeigte.

6. Bestrahlungsexperimente. – 6.1. *Bestrahlung von Allylphenyläther (1)* (vgl. auch [5] [7]). 6.1.1. *In Toluol.* 0,134 g **1** wurden in 40 ml Toluol ($c = 2,50 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) bestrahlt (6 Watt). Die Reaktion wurde gas-chromatographisch verfolgt und die Pike auf 2 verschiedenen Glaskapillarkolonnen durch Zumischen von authentischen Substanzen zugeordnet. Die Bestimmung der Produktverhältnisse in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer erfolgte ohne externen Standard. Nach 100 Std. wurden im Kapillar-GC. 0,8% **1**, 29,6 und 1,8% cyclischer Äther **16** bzw. **17** und 67,8% phenolische Anteile festgestellt. Von letzteren entfielen 27,6% auf Spaltungsphenol, 11,2% auf 2-Allylphenol (**15**) und 29,0% auf 3- und 4-Allylphenol (**14** bzw. **2**). Letzteres erschien im Kapillar-GC. an XE-60-, Apiezon- und Emulphor-beladenen Glaskapillarkolonnen mit 3-Allylphenol (**14**) zusammen. Auch die entsprechenden Methyläther wurden an diesen Kolonnen nicht aufgetrennt. Nur die Silylderivate von **14** und **2** liessen sich an Emulphor trennen. Die Phenole wurden mit Claisenlauge aus der Photolösung extrahiert und in üblicher Weise aufgearbeitet: 0,055 g (41,3%) Phenole, 0,024 g (17,6%) Neutralprodukte. Für die Bestimmung der Zusammensetzung der Phenolfraction wurde wie in Kap. 5 beschrieben silyliert, wonach sich **15**, **14**, **2** und Spaltungsphenol nachweisen liessen. 2,4- und 2,6-Diallylphenol waren laut Kapillar-GC. nicht entstanden.

In einem zweiten Experiment wurden 0,321 g **1** in 80 ml Toluol ($c = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) bestrahlt (15 Watt). Nach 22 Std. wurden 0,116 g (36,2%) phenolische und 0,037 g (11,6%) neutrale Produkte isoliert. Kapillar-GC.: siehe Tabelle 1.

6.1.2. *In Benzol in Gegenwart von 2,6-Dimethylphenol.* 0,268 g **1** ($c = 2,50 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) wurden mit 0,244 g 2,6-Dimethylphenol ($c = 2,50 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) in 80 ml Benzol 47, 84 und 111 Std. bestrahlt (15 Watt). Die Analyse der Produkte erfolgte mittels Kapillar-GC. Kreuzprodukte liessen sich dabei anhand von Vergleichssubstanzen nicht nachweisen (Nachweisbarkeitsgrenze 0,5%).

6.1.3. *In Cyclohexan.* 0,321 g **1** wurden in 80 ml Cyclohexan ($c = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) bestrahlt (15 Watt). Nach 70 Std. hatte sich ein braun-gelber, flockiger Niederschlag gebildet; Ausbeute an isolierten Photoprodukten 0,158 g (49%). Kapillar-GC.: siehe Tabelle 1.

6.1.4. *In Cyclohexan/2-Propanol 95:5.* 0,321 g **1** wurden in 80 ml Cyclohexan/2-Propanol 95:5 22 Std. bestrahlt (15 Watt). Ausbeute an isolierten Photoprodukten: 0,230 g (71,5%). Kapillar-GC.: 1,6% **1**, 0,2% **16** (kein **17** nachweisbar) und 57,3% phenolische Anteile (7,7% Spaltungsphenol, 23,0% **15** und 26,6% **14** und **2**). Nach der üblichen Trennung von **14** und **2** via die Silyläther wurde **14** zu 0,084% bez. auf externen Standard nachgewiesen.

6.1.5. *In 2-Propanol.* 0,321 g **1** wurden in 80 ml 2-Propanol ($c = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) 32 Std. bestrahlt (15 Watt). Ausbeute an isolierten Photoprodukten 0,240 g (74,8%). Kapillar-GC.: siehe Tabelle 1.

6.1.6. *In Methanol.* 0,321 g **1** wurden in 80 ml Methanol ($c = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) 36 Std. bestrahlt (15 Watt). Ausbeute an Photoprodukten 0,219 g (68%). Kapillar-GC.: siehe Tabelle 1.

6.1.7. *In Methanol in Gegenwart von Triäthylamin.* 0,321 g **1** wurden in 80 ml Methanol ($c = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) zusammen mit 0,024 g ($c = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) frisch destilliertem Triäthylamin 49 Std. bestrahlt (6 Watt). Ausbeute an Photoprodukten: 0,235 g (73,3%). Kapillar-GC.: siehe Tabelle 1.

6.1.8. *In Methanol in Gegenwart von Benzophenon.* 0,321 g ($c = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) **1** und 0,044 g ($c = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) Benzophenon wurden in 80 ml Methanol mit der Hg-Hochdrucklampe hinter Pyrex 81 Std. bestrahlt. Danach wurden 41,5% **1** und 5,1% phenolische Anteile nachgewiesen (kein **16** und **17**), wovon 2,2% Spaltungsphenol, 1,6% **15** und 1,3% **14** und **2** waren. Nach der üblichen Aufarbeitung (Ausbeute 0,099 g; 30,8%) und Silylierung wurde im Kapillar-GC. **14** in 0,017% absoluter Ausbeute gefunden.

6.2. *Bestrahlung von Allyl-(4-methylphenyl)äther (3)* (vgl. [5b] [6]).

6.2.1. *In Toluol.* 0,355 g **3** wurden in 80 ml Toluol ($c = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) 9 Std. bestrahlt (15 Watt). Es wurden 0,129 g (36,4%) Neutralprodukte und 0,104 g (29,3%) phenolische Produkte erhalten. Kapillar-GC.: siehe Tabelle 2.

In einem zweiten Versuch wurden 0,153 g **3** in 40 ml Toluol ($c = 2,58 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) 90 Std. bestrahlt (6 Watt). Danach wurden 32,3% **3**, 52,9% Phenole (19,1% 2-Allyl-4-methylphenol (**4**), 4,3% 3-Allyl-4-methylphenol (**20**) und 29,5% Spaltungsphenol), 3,9% 4-Allyl-4-methyl-2,5-cyclohexadien-1-on (**12**)²⁰, 3,8% cyclischer Äther **18** und 4% der nicht identifizierten Produkte **A-D** gefunden (**19** nicht nachweisbar).

²⁰) Unter den gewählten Kapillar-GC.-Bedingungen lagerten sich, wie aus Vorversuchen ermittelt wurde, 10–15% **12** thermisch zu **4** um.

6.2.2. *In Benzol*. 0,155 g **3** wurden in 40 ml Benzol ($c = 2,60 \cdot 10^{-2} \text{M}$) bestrahlt (6 Watt). Nach 75 Std. wurden 2,9% **3**, 69,4% Phenole (18,8% **4**, 11,8% **20** und 38,8% 4-Methylphenol), 19,0% **18**, 4,2% **21** und 4,8% der nicht identifizierten Produkte **A-D** nachgewiesen (kein **12** und **19**).

6.2.3. *In Methanol* (vgl. [5b]). 0,355 g **3** wurden in 80 ml Methanol ($c = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{M}$) 16 Std. bestrahlt (6 Watt): 37,4% phenolische Anteile und 25,7% Neutralprodukte. Kapillar-GC.: siehe *Tabelle 2*.

6.2.4. *Kreuzexperiment: Bestrahlung einer Mischung von 3'-t-3 und 1 in 2-Propanol*. 180 mg (1,216 mmol) 3'-t-3 wurden mit 202 mg (1,507 mmol) **1** in 100 ml 2-Propanol in einer 0,4-mm-Durchflussküvette im ESR.-Spektrometer bestrahlt [27]. Die Bestrahlungsdauer betrug 1,7 Min./ml. Danach wurden im Kapillar-GC. 35,6% 3'-t-3, 46,5% **1** und 36,6% Phenole (18,0% **4**, 12,0% **15**, 3,2% **2** und 2,4 bzw. 1,0% der beiden Spaltungsphenole) gefunden. Dienon **12** und cyclische Äther wurden nicht nachgewiesen (Nachweisbarkeitsgrenze 0,5%).

Isolierung von **15**: Die Phenolfraction wurde mittels präp. DC. in die beiden Spaltungsphenole und **2** (zusammen 18,8 mg) sowie in **4** und **15** (zusammen 85,4 mg) aufgetrennt. Die Phenole **4** und **15** wurden dann mit Hilfe der präp. GC. voneinander getrennt. Destillation bei 95–100°/12 Torr ergab 9,542 mg **15**, das laut Kapillar-GC. noch 1,2% **4** und 4,5% unbekannte Verbindung enthielt (d.h. 8,998 mg reines **15**). Zur Verdünnung wurden 94,80 mg inaktives **15** (10,54fache Menge) zugegeben. Erneute präp. GC. des verdünnten Materials **15** (Aktivität $9,31 \pm 0,19 \cdot 10^7$ dpm/mmol) lieferte 48,2 mg, das laut Kapillar-GC. noch 0,90% einer unbekannten Verbindung enthielt. Die Tritiumaktivität betrug $4,43 \pm 0,11 \cdot 10^7$ dpm/mmol. Für eine weitere Reinigung mittels präp. GC. wurden die erhaltenen 42,5 mg **15** erneut mit 169,5 mg inaktivem **15** verdünnt. Ausbeute nach präp. GC. 104,0 mg **15**, das noch 0,55% der unbekannten Verbindung enthielt und eine Tritiumaktivität von $9,07 \pm 0,03 \cdot 10^6$ dpm/mmol besass. Für eine letzte Reinigung wurde **15** mit Phenylisocyanat in sein Phenylurethanderivat übergeführt. Nach Umkristallisationen des Phenylurethans von **15** (Smp. 106,2°) aus Ligroin wurden folgende Aktivitäten gemessen: 27933 ± 209 , 27892 ± 209 und 27617 ± 207 dpm/mg. Der letzte Wert entspricht einer molaren Aktivität von $6,99 \pm 0,05 \cdot 10^6$ dpm/mmol, oder 1,04% der Tritiumaktivität von 3'-t-3, was bei statistischer Verteilung 1,96% an gebildetem Kreuzprodukt t-15 bedeutet.

Isolierung von **1**: Aus der Neutralfraction (0,0626 g) wurden durch präp. GC. 11,03 mg **1** erhalten, das laut Kapillar-GC. rein war. Zur Verdünnung wurden 112,70 mg **1** zugegeben und die Tritiumaktivität zu $6,86 \pm 0,15 \cdot 10^6$ dpm/mmol bestimmt. Nach einer weiteren präp. GC.-Reinigung betrug die Tritiumaktivität $2,06 \pm 0,05 \cdot 10^6$ dpm/mmol. Zur zusätzlichen Reinigung wurde **1** thermisch in **15** umgelagert, das in das Phenylurethan-Derivat umgewandelt wurde. Nach 3 Umkristallisationen betrug die Aktivität 6523 ± 78 dpm/mg (Mittel aus 3 Messungen), was einer molaren Aktivität von $1,65 \pm 0,02 \cdot 10^6$ dpm/mmol bzw. 0,06% der Tritiumaktivität von 3'-t-3 entspricht. Dies bedeutet bei Berücksichtigung der statistischen Verteilung, dass 0,11% Kreuzprodukt gebildet wurden.

6.3. *Bestrahlung von 2'-Methylallyl-(4-methylphenyl)äther (7)*.

6.3.1. *In Toluol*. 0,350 g **7** wurden in 80 ml Toluol ($c = 2,70 \cdot 10^{-2} \text{M}$) 91,5 Std. bestrahlt (15 Watt): 0,102 g (29,2%) Neutralprodukte und 0,126 g (36,6%) phenolische Produkte. Kapillar-GC.: siehe *Tabelle 3*. In einem zweiten Versuch wurden 0,400 g **7** in 80 ml Toluol ($c = 3,08 \cdot 10^{-2} \text{M}$) mit einer Hochdrucklampe hinter Pyrex 3 Std. bestrahlt: 34% Neutralfraction und 47% Phenolfraction. Kapillar-GC.: siehe *Tabelle 3*.

6.3.2. *In Methanol*. 0,402 g **7** wurden in 80 ml Methanol ($c = 3,1 \cdot 10^{-2} \text{M}$) mit der Hg-Hochdrucklampe hinter Pyrex 35 Std. bestrahlt, wonach 14,0% Neutralprodukte und 56,3% Phenole isoliert wurden. Kapillar-GC.: siehe *Tabelle 3*.

6.3.3. *In Benzol in Gegenwart von 1*. 0,056 g ($c = 1,39 \cdot 10^{-2} \text{M}$) **7** und 0,046 g ($c = 1,37 \cdot 10^{-2} \text{M}$) **1** wurden in 25 ml Benzol mit der Hg-Hochdrucklampe hinter Pyrex 8 Std. bestrahlt. Im Kapillar-GC. wurden 90,4% **1**, 36,6% **7**, 0,6% Kreuzprodukt Allyl-4-methylphenyläther (3)²¹) und 22,2% phenolische Anteile (2,7 bzw. 15,6%) der beiden Spaltungsphenole, 0,5% **15**, 3,2% 4-Methyl-2-(2'-methylallyl)phenol (**8**) und 0,2% **2** nachgewiesen.

6.4. *Bestrahlung von Allyl-(2,6-dimethylphenyl)äther (5)*.

6.4.1. *In Benzol*. 0,411 g **5** wurden in 50 ml Benzol ($c = 5,07 \cdot 10^{-2} \text{M}$) 90 Std. bei 7° bestrahlt (6 Watt), wobei die Reaktion gas-chromatographisch verfolgt wurde. 6-Allyl-2,6-dimethyl-2,4-cyclohexadien-1-on (**6**; vgl. [70]), das nach 90 Std. das Hauptprodukt (27,0%) war, wurde mittels präp. DC. isoliert und im

²¹) Die Identifizierung von **3** erfolgte an 2 verschiedenen Kolonnen durch Zumischen von authentischem Material.

Kugelrohr bei 35–40°/0,05 Torr destilliert: 0,088 g (21,5%). 3-Allyl-(**23**), 4-Allyl-2,6-dimethylphenol (**24**) und 2,6-Dimethylphenol waren laut Kapillar-GC. zusammen zu 12,6% entstanden (5% Spaltungsphenol, 3% **23** und 4,5% **24**). Die Ausbeute an zurückisoliertem **5** betrug 40%.

6.4.2. *In Toluol*. 0,418 g **5** wurden in 50 ml Toluol ($c = 5,16 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) wie unter 6.4.1 bestrahlt. Das Dienon **6** wurde mittels präp. DC. isoliert und bei 35–40°/0,05 Torr destilliert: 0,111 g (26,5%). Die Phenole **23**, **24** und Spaltungsphenol ergaben zusammen 16%. Gemäss Kapillar-GC. waren davon 5% **23**, 3% **24** und 8% Spaltungsphenol. Der zurückisiolierte Äther **5** machte 7% aus. Die Kapillar-GC.-Analyse nach 61stdg. Bestrahlung ist in *Tabelle 4* angegeben.

6.4.3. *In Cyclohexan*. Auch in diesem Lösungsmittel entstand **6**. Nach 100stdg. Bestrahlung liessen sich davon 12% im Kapillar-GC. nachweisen²²⁾.

6.4.4. *In p-Xylol*. In diesem Lösungsmittel wurde **6** in 15% präp. Ausbeute erhalten.

6.4.5. *In Toluol/Methanol 95:5*. 0,389 g **5** wurden in 80 ml Toluol/Methanol 95:5 ($c = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) wie unter 6.4.1 bestrahlt (15 Watt). Nach 38 Std. (Werte für eine 15stdg. Bestrahlung sind in *Tabelle 4* angegeben) wurden im Kapillar-GC. 0,6% **5**, 0,1% **6** und 30,5% phenolische Anteile (14,5% Spaltungsphenol, 0,3% **23** und 15,5% **24**) nachgewiesen.

6.4.6. *In Toluol/Methanol 3:1*. 0,389 g **5** wurden in 80 ml Toluol/Methanol 3:1 ($c = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) wie unter 6.4.1 bestrahlt (15 Watt). Im Kapillar-GC. wurden nach 22 Std. 1% **5**, 0,2% **6** und 30% Phenole (9,5% Spaltungsphenol, 0,2% **23** und 20,5% **24**) nachgewiesen.

6.4.7. *In Methanol*. 0,321 g **5** wurden in 80 ml Methanol ($c = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) wie unter 6.4.1 bestrahlt (15 Watt). Das Dienon **6** trat nach 15 Std. zu 3% auf und nahm kontinuierlich mit zunehmender Bestrahlungsdauer ab. Nach 122 Std. war kein **6** mehr vorhanden. Hauptprodukt (19,5%) war **24**, **23** war zu 0,2% und Spaltungsphenol zu 9,8% entstanden. Äther **5** wurde zu 2,8% nachgewiesen. Die Produktzusammensetzung nach 95stdg. Bestrahlung ist in *Tabelle 4* angegeben.

6.5. *Bestrahlung von 2,6-Dimethylphenyl-(2',3',3'-trideuterioallyl)äther (2',3',3'-d₃-5)*.

6.5.1. 90 Std. *In Toluol*. 0,818 g 2',3',3'-d₃-**5** wurden in 200 ml Toluol ($c = 2,48 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) in einer Quarzküvette bei 7° bestrahlt (6 Watt). Die klare, gelbe Lösung wurde mit *Claisenlauge* ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde i. RV. eingedampft und das Dienon vom Edukt mittels präp. DC. abgetrennt. Kugelrohrdestillation bei 35°/0,05 Torr lieferte 0,155 g (19%) d₃-**6**. - NMR.: 6,8–6,6 (*m*, 1,04 H, H-C(3)); 6,10 (*m*, 2,08 H, H-C(4), -C(5)); 5,2–4,6 (*m*, 1,11 H, H-C(2'), -C(3')); 2,7–1,9 (*AB*-System, 1,03 H, H-C(1')); 1,82 (*d*, 3,00 H (Standard), H₃C-C(2)); 1,12 (*s*, 3,00 H, H₃C-C(6)).

Zur Kontrolle der D-Verteilung wurden 0,155 g **6** in 0,773 g *N,N*-Diäthylanilin 1 Std. auf 180° erhitzt (vgl. 1.1). Kugelrohrdestillation lieferte 0,093 g (60%) **24**. - NMR.: 6,66 (*s*, 2 arom. H); 5,85–4,75 (*m*, 1,00 H, H-C(2'), -C(3')); 4,45 (*s*, HO); 3,5–2,8 (*m*, 1,00 H, H-C(1')); 2,13 (*s*, 6,00 H (Standard), H₃C-C(2), -C(6)). - Gesamt-D-Gehalt laut NMR. 3,01 D/Molekel, laut Verbrennungsanalyse 3,20 D/Molekel (vgl. *Tabelle 5*).

Der zurückisiolierte Äther²³⁾ (0,059 g) wurde wie oben angegeben umlagert und d₃-**24** (0,011 g, 19%) isoliert. - NMR.: 6,65 (*s*, 2 arom. H); 5,2–4,8 (*m*, 0,82 H, H-C(2'), -C(3')); 4,19 (*s*, HO); 3,4–3,0 (*m*, 1,11 H, H-C(1')); 2,16 (*s*, 6,00 H (Standard), H₃C-C(2), -C(6)). - Gesamt-D-Gehalt laut NMR. 3,07/Molekel, laut Verbrennungsanalyse 3,08 D/Molekel (vgl. *Tabelle 5*).

Aus den *Claisenlauge*auszügen der Photolösung wurden die Phenole isoliert. Kugelrohrdestillation lieferte 0,049 g (6%) Gemisch aus 2,6-Dimethylphenol, d₃-**23** und d₃-**24**. Das gas-chromatographisch bestimmte Verhältnis, d₃-**23**/d₃-**24** betrug 2,25 und das NMR.-spektroskopisch bestimmte Verhältnis H-C(3')/H-C(1') in **23** und **24** 0,98.

6.5.2. 9 Std. *In Toluol*. Es wurde wie unter 6.5.1 verfahren. Nach Destillation wurden 15% d₃-**6** und 55% d₃-**5** erhalten, die wie beschrieben thermisch in d₃-**24** umgelagert wurden, das folgende Analysenwerte lieferte. Aus d₃-**6**: Gesamt-D-Gehalt laut NMR. 2,96 D/Molekel, laut Verbrennungsanalyse 3,04 D/Molekel; D-Verteilung in der Allylkette siehe *Tabelle 5*. Aus d₃-**5**: Gesamt-D-Gehalt laut NMR. 3,02 D/Molekel, laut Verbrennungsanalyse 3,20 D/Molekel; D-Verteilung in der Allylkette siehe *Tabelle 5*.

6.5.3. 4 Std. *In Toluol*. Es wurde wie unter 6.5.1 verfahren. Nach Destillation wurden 12% d₃-**6** und 57% d₃-**5** erhalten und thermisch in d₃-**24** mit folgenden Analysenwerten umgelagert. Aus d₃-**6**: Gesamt-

²²⁾ Wurde unter den gleichen Bedingungen **5** in Cyclohexan in der Pyrex-Küvette mit der Hochdrucklampe bestrahlt, entstand kein **6**.

²³⁾ Der zurückgewonnene Äther bestand zum grössten Teil aus 2,6-Dimethylphenyl(pentadeuterio-propyl)äther neben d₃-**5** (vgl. 1.1).

D-Gehalt laut NMR. 3,07 D/Molekel, laut Verbrennungsanalyse 3,12 D/Molekel; D-Verteilung in der Alkylkette siehe *Tabelle 5*. Aus d_3 -5: Gesamt-D-Gehalt laut NMR. 2,95 D/Molekel, laut Verbrennungsanalyse 3,02 D/Molekel; D-Verteilung in der Alkylkette siehe *Tabelle 5*.

6.6. *Bestrahlung von Allyl-(2,6-bis(trideuteriomethyl)phenyl)äther* (d_6 -5). 0,709 g d_6 -5 wurden in 140 ml Toluol ($c = 3,01 \cdot 10^{-2} M$) 44 Std. bestrahlt (15 Watt) (optimale Bedingungen zur Bildung von **23**). Die Photolösung wurde mit *Claisenlauge* ausgeschüttelt. Die wieder freigesetzten Phenole wurden mit Äther extrahiert: 0,122 g (17%) Gemisch von d_6 -**23**, d_6 -**24** und 2,6-Bis(trideuteriomethyl)phenol, welches mittels aufsteigender Durchlaufchromatographie (vgl. [71]) getrennt wurde (Laufmittel Chlorbenzol, Durchlaufzeit 4,5 Std., Wanderungsstrecke für **23** 104, für **24** 84 und für deuteriertes 2,6-Dimethylphenol 87 mm). d_6 -**23** enthielt nach der Kugelrohrdestillation (55–60°/0,02 Torr) als Verunreinigungen 2% d_6 -**24** und 2% 2,6-Bis(trideuteriomethyl)phenol (Kapillar-GC.). – NMR. (6,8–6,4 (AB-System, $J(4,5) = 8,0$, 2,00 H, H–C(4), –C(5)); 6,1–5,6 (*m*, 1,00 H, H–C(2')); 5,1–4,7 (*m*, 2,00 H, 2 H–C(3')); 4,35 (*s*, HO); 3,4–3,2 (*d*, mit Feinstruktur, $J(1',2') = 6,0$, 2,00 H (Standard), 2 H–C(1')). Das Signal bei 2,18 für arom. Methylgruppen fehlte ($\leq 0,1$ H). Das aus der Durchlaufchromatographie erhaltene d_6 -**24** wurde durch präp. GC. vom 2,6-Bis(trideuteriomethyl)phenol abgetrennt. Das Kapillar-GC. von d_6 -**24** wies danach noch 3% Spaltungsphenol auf. – NMR.: 6,65 (*s*, 2,00 arom. H); 6,1–5,6 (*m*, 1,00 H, H–C(2')); 5,1–4,8 (*m*, 2,00 H, 2 H–C(3')); 4,22 (*s*, HO); 3,3–3,1 (*d* mit Feinstruktur, $J(1',2') = 6,0$, 2,00 H (Standard), 2 H–C(1')); 2,2 (*s*, 0,19 H, $H_3C-C(2)$, –C(6)).

6.7. *Bestrahlung von (E)-2'-Butenyl-(2,6-dimethylphenyl)äther* ((*E*)-**11**). 0,842 g (*E*)-**11** in 100 ml Toluol ($c = 4,68 \cdot 10^{-2} M$) wurden 78 Std. analog zu 6.4.1 bestrahlt. Aus der Photolösung wurde gebildetes Dienon und nicht umgesetztes (*E*)-**11** isoliert, während die Phenole das eine Mal durch Ausschütteln mit *Claisenlauge* und das andere Mal durch präp. DC. gewonnen wurden²⁴). Destillation im Kugelrohr bei 32–36°/0,05 Torr lieferte 0,087 g (10,4%) (*E*)-6-(2'-Butenyl)-2,6-dimethyl-2,4-cyclohexadien-1-on ((*E*)-**26**), das aufgrund des NMR.-Spektrums 9,6% und gemäss Kapillar-GC. 9,5% (*Z*)-**26** enthielt. – IR. (CCl₄): 1660, 1645 (C=O, Dienon), 962 (CH=CH, *trans*). – NMR. (60 MHz): 6,9–6,5 (*m*, 1,00 H, H–C(3)); 6,1 (*m*, H–C(4), –C(5)); 5,7–4,8 (*m*, H–C(2'), –C(3')); 2,85–1,95 (*m*, 2,52 H, 2 H–C(1') und Signale von (*Z*)-**26**); 1,82 (*d*, $J(CH_3, H-C(3)) = 1,5$, 3,00 H, $H_3C-C(2)$); 1,58 (*d* mit Feinstruktur, $J(CH_3, H-C(3')) = 5,0$, 3,00 H, $H_3C-C(3')$); 1,1 (*s*, 3,00 H, $H_3C-C(6)$). – NMR. (100 MHz): 5,7–4,8 (*m*, $J(2',3') = 15,0$, 2,00 H, H–C(2'), –C(3')).

Die Phenolfraction bestehend aus 2,6-Dimethylphenol, (*E*)-**27**, (*Z*)-**27**, (*E*)-**29**, (*Z*)-**29**, **28** und **30** wog 0,178 g (21,2%); Zusammensetzung siehe *Tabelle 6*²⁵).

Der durch präp. DC. zurückgewonnene Äther **11** wog nach Destillation bei 55°/0,1 Torr 0,211 g (25%); Zusammensetzung siehe *Tabelle 6*.

6.8. *Bestrahlung von (Z)-2'-Butenyl-(2,6-dimethylphenyl)äther* ((*Z*)-**11**). 0,756 g (*Z*)-**11** wurden in 100 ml Toluol ($c = 4,29 \cdot 10^{-2} M$) 78 Std. analog zu 6.4.1 bestrahlt (6 Watt). Aufarbeitung wie unter 6.7 ergab 0,057 g (7,5%) (*Z*)-**26**, das noch laut NMR. 9,9%, laut IR. ca. 15% und laut Kapillar-GC. 11,4% (*E*)-**26** enthielt. – IR.: 1660, 1642 (C=O, Dienon), 962 (CH=CH, *trans*; schwach). – NMR. (60 MHz): 6,85–6,55 (*m*, H–C(3)); 6,12 (*m*, H–C(4), –C(5)); 5,65–4,95 (*m*, H–C(2'), –C(3')); 2,75–1,95 (*m*, 2 H–C(1')); 1,80 (*d*, $J(CH_3, H-C(3)) = 1,5$, $H_3C-C(2)$); 1,56 (*d* mit Feinstruktur, $J(CH_3, H-C(3')) = 5,5$, $H_3C-C(3')$); 1,13 (*s*, $H_3C-C(6)$). – NMR. (100 MHz): 5,65–4,95 (*m*, $J(2',3') = 11,0$, H–C(2'), –C(3')). Die Zusammensetzung der Phenolfraction (0,140 g; 22,1%) und der Ätherfraction (0,203 g; 26,8%) ist in *Tabelle 6* angegeben.

6.9. *Bestrahlung von 6-Allyl-2,6-dimethyl-2,4-cyclohexadien-1-on* (**6**) in Benzol²⁶). 0,064 g **6** wurden in 25 ml Benzol ($c = 1,57 \cdot 10^{-2} M$) nach 6.4.1 bestrahlt (6 Watt). Die Reaktion wurde mittels DC. und

²⁴) Die Aufarbeitungsmethode (*Claisenlauge* bzw. präp. DC.) hatte einen Einfluss auf das Verhältnis der Phenole zueinander. Mit der *Claisenlauge* wurden Spuren Dienon mitausgeschüttelt, das beim Ansäuern eine säurekatalysierte Umlagerung zum Äther und 4-substituierten Phenol einging.

²⁵) Authentische Proben der entsprechenden Methyläther der Phenole standen zur Verfügung [14]. Die Methylierung des Phenolgemisches aus der Photoreaktion erfolgte mit Dimethylsulfat in 10proz. wässriger KOH-Lösung.

²⁶) Dienon **6** wurde bei der Bestrahlung in Cyclohexan mit der Hg-Hochdrucklampe in einer Quarzküvette bei 7° unter Argon langsam zersetzt. Nach 20stdg. Bestrahlung war kein Dienon mehr nachzuweisen. Die entstandenen Photoprodukte wurden nicht weiter untersucht.

Kapillar-GC. verfolgt. Nach 20 Std. wurden 0,056 g (88%) **6** zurückisoliert. Gas-chromatographisch wurden 2-3% 2,6-Dimethylphenol nachgewiesen.

6.10. *Bestrahlung von 6-(2',3'-Dideuterioallyl)-2,6-dimethyl-2,4-cyclohexadien-1-on (2',3'-d₂-6).* 0,076 g 2',3'-d₂-**6** wurden in 100 ml Toluol ($c = 4,65 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) 40 Std. analog zu 6.4.1 bestrahlt. Dienon **6** wurde in 13% Ausbeute zurückerhalten. - NMR.: 6,85-6,55 (*m*, 1,00 H (Standard), H-C(3)); 6,08 (*m*, 2,00 H, H-C(4), -C(5)); 5,05-4,75 (*m*, 0,88 H, H-C(2'), -C(3')); 2,7-2,0 (*m*, H-C(1')²⁷⁾); 1,82 (*d*, $J(\text{CH}_3, \text{H-C}(3)) = 1,5, 3,00 \text{ H}$, H₃C-C(2)); 1,12 (*s*, H₃C-C(6))²⁷⁾.

Zur besseren Messung der D-Verteilung wurde d₂-**6** thermisch zu d₂-**24** umgelagert. - NMR.: 6,60 (*s*, 2 arom. H); 5,1-4,8 (schmales *m*, 1,83 H, H-C(2'), -C(3')); 4,14 (*s*, HO); 3,3-3,0 (schmales *m*, 0,94 H, H-C(1')); 2,12 (*s*, 6,00 H (Standard), H₃C-C(2), -C(6)). Gesamt-D-Gehalt laut Verbrennungsanalyse 2,06 D/Molekel.

6.11. *Bestrahlung von 2,4,6-Trimethyl-6-(2',3',3'-trideuterioallyl)-2,4-cyclohexadien-1-on (2',3',3'-d₃-13).* 40stdg. Bestrahlung von 0,041 g 2',3',3'-d₃-**13** in 25 ml Toluol ($c = 9,21 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) ergab nach präp. DC. und Kugelrohrdestillation 0,031 g (75%) d₃-**13** zurück. Im NMR.-Spektrum zeigte sich folgende D-Verteilung: 6,45 (schmales *m*, 0,92 H, H-C(3)); 5,65 (schmales *m*, 0,86 H, H-C(5)); 5,0-4,3 (0,08 H, H-C(2'), -C(3')); 2,6-1,9 (*m*, 1,77 H, H-C(1')); 1,77 (*d*, $J(\text{CH}_3, \text{H-C}(3)) = 1,5, 3,00 \text{ H}$, H₃C-C(2)); 1,70 (*s* mit Feinstruktur, 3,00 H (Standard), H₃C-C(4)); 0,96 (*s*, 3,53 H, H₃C-C(6)) [70].

Zur Kontrolle wurde d₃-**13** bei 180° während 1,5 Std. zum Mesityltrideuterioallyläther umgelagert. - NMR.: 6,71 (*s* mit Feinstruktur, 2 arom. H); 5,6-4,8 (*m*, 1,95 H, H-C(2'), -C(3')); 4,4-3,9 (*ca.* 0,44 H, H-C(1')); 2,21 (*s*, 9,00 H (Standard), H₃C-C(2), -C(4), -C(6)). Gesamt-D-Gehalt laut Verbrennungsanalyse 2,99 D/Molekel.

Eine 4stdg. Bestrahlung von 0,040 g 2',3',3'-d₃-**13** in 25 ml Toluol ($c = 8,87 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) lieferte nach Destillation 0,035 g (88%) d₃-**13** zurück. - NMR.: 6,57 (schmales *m*, 0,96 H, H-C(3)); 5,78 (schmales *m*, 1,00 H, H-C(5)); 5,5-4,5 (0,14 H, H-C(2'), -C(3')); 2,75-2,05 (*m*, 2,06 H, H-C(1')); 1,88 (*d*, $J(\text{CH}_3, \text{H-C}(3)) = 1,5, 3,00 \text{ H}$, H₃C-C(2)); 1,80 (*s* mit Feinstruktur, 3,00 H (Standard), H₃C-C(4)); 1,08 (*s*, 2,76 H, H₃C-C(6)).

Zur Kontrolle wurde d₃-**13** wiederum thermisch zum Mesityltrideuterioallyläther umgelagert. - NMR.: 6,70 (*s* mit Feinstruktur, 2 arom. H); 5,6-4,8 (*m*, 1,85 H, H-C(2'), -C(3')); 4,4-4,0 (0,27 H, H-C(1')); 2,20 (*s*, 9,00 H (Standard), H₃C-C(2), -C(4), -C(6)). Gesamt-D-Gehalt laut NMR. 2,88 D/Molekel, laut Verbrennungsanalyse 3,04 D/Molekel.

6.12. *Bestrahlung von 4-Allyl-4-methyl-2,5-cyclohexadien-1-on (12)* (vgl. [23] [72]). 6.12.1. *In Toluol.* 0,121 g **12** wurden in 35 ml Toluol ($c = 2,34 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) bestrahlt (6 Watt). Die mit Hilfe von

Tabelle 7. *Bestrahlung von 4-Allyl-4-methyl-2,5-cyclohexadien-1-on (12)^{a)}*

Lösungsmittel	Bestrahlungs- dauer (Std.)						+ A	+ B	+ C	+ D
		12	4	18	20	21				
		(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Toluol	36	17,9	8,6	0,7	12,3	10,1	9,6	15,7	3,5	1,5
Toluol + 4-Methylphenol ^{b)}	36	34,2	4,4	-	5,2	1,5	6,7	7,5	-	-

^{a)} Siehe Fussnote ⁴⁾; Bestrahlungen mit der 6-Watt-Lampe; Ausbeuten bezogen auf nachträglich zugegebenes Phenol als gas-chromatographischer Standard.

^{b)} $c(\text{12}) = 2,80 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $c(\text{4-Methylphenol}) = 17,3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$.

²⁷⁾ Signale waren nicht integrierbar.

authentischen Substanzproben identifizierten Produkte sowie die nicht identifizierten Verbindungen **A-D** wurden gas-chromatographisch quantitativ bestimmt (externer Standard Phenol). Die erhaltenen Werte sind in *Tabelle 7* zusammengefasst.

Da sich **12** thermisch im Kapillar-GC. unter den gewählten Bedingungen zu 10-15% zum Phenol **4** umlagerte, wurden in einem Kontrollversuch 0,107 g **12** in 35 ml Toluol ($c = 2,06 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) 67 Std. bestrahlt (15 Watt), die Phenole mit 2N KOH aus der Photolösung extrahiert, freigesetzt und in Äther aufgenommen. Destillation bei 62-66°/0,01 Torr ergab 0,039 g (37%) Phenolfraktion der Zusammensetzung (Kapillar-GC.) 23% **4**, 53% **20**, 2% 4-Methylphenol, 8% **C** und 14% **D**. Aus der Neutralfraktion, die nach Abtrennung der Phenole zurückblieb, wurde kein **12** mehr zurückisoliert. Auch **A** und **B** liessen sich nicht mehr nachweisen (Nachweisbarkeitsgrenze 0,5%). Der Rückstand der Neutralfraktion, der im UV.-Licht Fluoreszenzlösung bei 366 nm ergab, wurde schonend eingedampft und bei 32-35°/0,02 Torr destilliert: 0,016 g (14,6%) schwach gelbes Öl, nach Kapillar-GC. einheitlich und identisch mit 6-Allyl-6-methyl-2,4-cyclohexadien-1-on (**21**). - UV.: 292 (3228) (vgl. [16]). - NMR.: identisch mit dem in der Lit. beschriebenen [16] [70]. Bei den Verbindungen **A** und **B** kann es sich nicht um die cyclischen Äther 2,5-Dimethylcumaran (**18**) und 6-Methylchroman (**19**) als Folgeprodukte von **4** handeln. **A** und **B** wurden nicht weiter untersucht. Parallel zur oben beschriebenen Photoreaktion wurden 0,068 g **12** ($c = 1,80 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) mit 0,048 g 4-Methylphenol ($c = 1,60 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) in 25 ml Toluol gelöst, die Küvette wurde mit Aluminium-Folie umwickelt und 67 Std. bei 11° stehen gelassen. Der Dunkelversuch wurde gleichzeitig mit dem Photoansatz aufgearbeitet. Dienon **12** wurde quantitativ zurückisoliert.

6.12.2. In Toluol in Gegenwart von überschüssigem 4-Methylphenol. 0,166 g **12** ($c = 2,80 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) wurden mit 0,748 g 4-Methylphenol ($c = 17,30 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) in 40 ml Toluol gelöst und wie unter 6.4.1 bestrahlt. Die quantitative Zusammensetzung der Photoprodukte wurde gas-chromatographisch bestimmt (vgl. auch *Tabelle 7*). Nach 76 Std. wurden 24,4% **12**, 2,8% **21**, 9,5% **A** und 9,6% **B** und 19,2% phenolische Fraktion (6,5% **4**, 11,3% **20**, 1,4% **C**, kein **D**) nachgewiesen.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. Meier & H. Heimgartner, *Helv.* **60**, 3035 (1977).
- [2] M. S. Kharasch, G. Stampa & W. Nudenberg, *Science* **116**, 309 (1952).
- [3] K. Schmid & H. Schmid, *Helv.* **36**, 687 (1953).
- [4] G. B. Gill, *Quart. Rev.* **22**, 338 (1968); R. B. Woodward & R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **81**, 797 (1969); N. T. Anh, «Die Woodward-Hoffmann-Regeln und ihre Anwendung», Verlag Chemie, Weinheim 1972, S. 99.
- [5] a) D. P. Kelly, J. T. Pinhey & R. D. G. Rigby, *Tetrahedron Letters* 1966, 5953; b) *idem*, *Austral. J. Chemistry* **22**, 977 (1969).
- [6] G. Koga, N. Kikuchi & N. Koga, *Bull. chem. Soc. Japan* **41**, 745 (1968).
- [7] N. Shimamura & A. Sugimori, *Bull. chem. Soc. Japan* **44**, 281 (1971).
- [8] F. A. Carroll & G. S. Hammond, *J. Amer. chem. Soc.* **94**, 7151 (1972); *idem*, *Israel J. Chemistry* **10**, 613 (1972).
- [9] H.-R. Waespe, Diplomarbeit Universität Zürich 1969.
- [10] H.-J. Hansen, H.-R. Waespe & H. Schmid, 'IVth IUPAC-Symposium on Photochemistry', Baden-Baden (Deutschland), Juli 1972, Contributed Papers, S. 83.
- [11] K. Hemmi, S. Naruto, K. Hirao & O. Yonemitsu, *Chem. pharm. Bull.* **22**, 718 (1974).
- [12] W. Adam, H. Fischer, H.-J. Hansen, H. Heimgartner, H. Schmid & H.-R. Waespe, *Angew. Chem.* **85**, 669 (1973).
- [13] R. Bausch, H.-P. Schuchmann, C. von Sonntag, R. Benn & H. Dreeskamp, *Chem. Commun.* 1976, 418.

- [14] J. Borgulya, R. Madeja, P. Fahrni, H.-J. Hansen, H. Schmid & R. Barner, *Helv.* 56, 14 (1973).
- [15] A. I. Brodskii, L. L. Chervyatsova & G. P. Miklukhin, *Žur. Fiz. Chim.* 24, 968 (1950); *Chem. Abstr.* 46, 8027 (1952); A. F. Thomas, 'Deuterium Labeling in Organic Chemistry', Meredith Corp., New York 1971, S. 37.
- [16] H.-J. Hansen, B. Sutter & H. Schmid, *Helv.* 51, 828 (1968).
- [17] U. Widmer, J. Zsindely, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* 56, 75 (1973).
- [18] H.-R. Waespe, Dissertation Universität Zürich 1974.
- [19] a) G. Fráter & H. Schmid, *Helv.* 50, 255 (1967); b) E. Schmid, G. Fráter, H.-J. Hansen & H. Schmid, *ibid.* 55, 1625 (1972).
- [20] W. M. Horspool & P. L. Pauson, *Chem. Commun.* 1967, 195; S. Houry, S. Geresh & A. Shani, *Israel J. Chemistry* 11, 805 (1973); S. Geresh, O. Levy, Y. Markovits & A. Shani, *Tetrahedron* 31, 2803 (1975).
- [21] U. Koch-Pomeranz, H. Schmid & H.-J. Hansen, *Helv.* 60, 768 (1977).
- [22] a) P. J. Kropp, in O. L. Chapman's 'Organic Photochemistry', Vol. 1, M. Dekker Inc., New York 1967, S. 1; b) T. R. Rodgers & H. Hart, *Tetrahedron Letters* 1969, 4845; c) H. E. Zimmerman, *Adv. Photochemistry* 1, 183 (1963); *idem*, *Angew. Chem.* 81, 45 (1969).
- [23] B. Miller & H. Margulies, *Chem. Commun.* 1965, 314; B. Miller, *ibid.* 1966, 327; J. S. Swenton, E. Saurborn, R. Srinivasan & F. I. Sonntag, *J. Amer. chem. Soc.* 90, 2990 (1968).
- [24] D. I. Schuster, *Pure appl. Chemistry* 41, 601 (1975).
- [25] H.-J. Hansen & H. Schmid, *Chimia* 24, 89 (1970); H. Schmid, J. Zsindely & H.-J. Hansen, XXIIIrd International Congress of Pure and Applied Chemistry, Boston (USA) 1971, Vol. 1, S. 251.
- [26] A. Wunderli, T. Winkler & H.-J. Hansen, *Helv.* 60, 2436 (1977).
- [27] H. Schuh, E. J. Hamilton, jr., H. Paul & H. Fischer, *Helv.* 57, 2011 (1974).
- [28] R. W. Fessenden & R. M. Schuler, *J. chem. Physics* 39, 2147 (1963).
- [29] J. K. Kochi & P. J. Krusic, *J. Amer. chem. Soc.* 90, 7157 (1968).
- [30] T. J. Stone & W. A. Waters, *J. chem. Soc.* 1964, 213.
- [31] H. J. Hefter, C.-H. S. Wu & G. S. Hammond, *J. Amer. chem. Soc.* 95, 851 (1973).
- [32] P. J. Gorton & R. Walsh, *Chem. Commun.* 1972, 783.
- [33] R. Sustmann & H. Trill, *J. Amer. chem. Soc.* 96, 4343 (1974).
- [34] R. Barner, A. Boller, J. Borgulya, E. G. Herzog, W. von Philipsborn, C. von Planta, A. Fürst & H. Schmid, *Helv.* 48, 94 (1965).
- [35] B. Miller, *J. Amer. chem. Soc.* 92, 6246 (1970).
- [36] P. B. D. de la Mare, O. M. H. El Dsouqui, J. G. Tillett & M. Zeltner, *J. chem. Soc.* 1964, 5306.
- [37] H. Schmid, unveröffentlicht.
- [38] J. J. Houser, M.-C. Chen & S. S. Wang, *J. org. Chemistry* 39, 1387 (1974).
- [39] H. Hart & M. Niita, *Tetrahedron Letters* 1974, 2113.
- [40] W. J. Seifert, H. Perst & W. Dannenberg, *Tetrahedron Letters* 1973, 4999.
- [41] S. W. Benson, F. R. Cruickshank, D. M. Golden, G. R. Haugen, H. E. O'Neal, A. S. Rodgers, R. Shaw & R. Walsh, *Chem. Rev.* 69, 279 (1969); S. W. Benson, 'Thermochemical Kinetics', J. Wiley & Sons, New York 1968; H. E. O'Neal & S. W. Benson, in J. K. Kochi's 'Free Radicals', J. Wiley & Sons, New York 1973, Vol. II, S. 275.
- [42] M. L. Poutsma, in J. K. Kochi's 'Free Radicals', J. Wiley & Sons, New York 1973, Vol. II, S. 157; vgl. auch J. K. Kochi, *ibid.* S. 665.
- [43] D. Belluš, *Adv. Photochemistry* 8, 109 (1971).
- [44] W. Adam, J. A. de Sanabia & H. Fischer, *J. org. Chemistry* 38, 2571 (1973); C. E. Kalmus & D. M. Hercules, *J. Amer. chem. Soc.* 96, 449 (1974); vgl. auch D. A. Jaeger, *ibid.* 96, 6216 (1974).
- [45] R. Matusch, *Arch. Pharmaz.* 309, 138 (1976); R. Noack & K. Schwetlick, *Tetrahedron* 30, 3799 (1974).
- [46] a) Y. Ogata & K. Takagi, *Tetrahedron* 27, 1573 (1971); b) N. Paillous & A. Lattes, *Tetrahedron Letters* 1971, 4945; A. Lattes, 'Lectures in Heterocyclic Chemistry', HeteroCorporation Orem (Utah) 1976, Vol. 3, S. S-93.
- [47] Y. Ogata & K. Takagi, *J. org. Chemistry* 35, 1642 (1970).
- [48] J. J. Houser & M.-C. Chen, *Chem. Commun.* 1970, 1447.
- [49] J. Horáček, *Collect. Czechoslov. chem. Commun.* 26, 772 (1961); H. Frohofer, *Z. analyt. Chem.* 253, 97 (1971).

- [50] *M. Peter, W.-D. Woggon, Ch. Schlatter & H. Schmid*, *Helv.* 60, 844 (1977).
- [51] *L. Claisen*, *Liebigs Ann. Chem.* 418, 69 (1919).
- [52] *D. S. Tarbell*, *Organic Reactions* 2, 1 (1944).
- [53] *D. S. Tarbell & J. F. Kincaid*, *J. Amer. chem. Soc.* 62, 728 (1940).
- [54] *L. D. Huestis & L. J. Andrews*, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 1963 (1961).
- [55] *G. Fräter, A. Habich, H.-J. Hansen & H. Schmid*, *Helv.* 52, 335 (1969).
- [56] *J. Zsindely & H. Schmid*, *Helv.* 51, 1510 (1968); *U. Koch-Pomeranz, H.-J. Hansen & H. Schmid*, *ibid.* 56, 2981 (1973).
- [57] *E. Bamberger*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 36, 2036 (1903).
- [58] *D. Y. Curtin & R. J. Crawford*, *J. Amer. chem. Soc.* 79, 3156 (1957); *idem*, *ibid.* 80, 1391 (1958).
- [59] *H. Heimgartner, J. Zsindely, H.-J. Hansen & H. Schmid*, *Helv.* 55, 1113 (1972).
- [60] *Ng. Ph. Buu-Hoi, B. Eckert & P. Demerseman*, *J. org. Chemistry* 19, 726 (1954).
- [61] *M. J. Baldwin & R. K. Brown*, *Canad. J. Chemistry* 43, 2621 (1965).
- [62] *C. D. Hurd & W. A. Yarnall*, *J. Amer. chem. Soc.* 59, 1686 (1937).
- [63] *K. Kalberer, K. Schmid & H. Schmid*, *Helv.* 39, 555 (1956).
- [64] *P. Fahrni, A. Habich & H. Schmid*, *Helv.* 43, 448 (1960).
- [65] *A. Brandstrom, H. Corrodi, U. Junggren & T. E. Jonsson*, *Acta pharm. Suedica* 3, 303 (1966); *Chem. Abstr.* 68, 21622 (1968).
- [66] *J. F. W. McOmie & D. E. West*, *Org. Synth.* 49, 50 (1969).
- [67] *T. A. Rudol'fi, T. V. Sukhorukova, E. D. Laskina & V. N. Belov*, *Ž. Obšč. Chim.* 35, 886 (1965); *Chem. Abstr.* 63, 6944 (1965); *C. D. Hurd & W. A. Hoffman*, *J. org. Chemistry* 5, 212 (1940).
- [68] *Q. R. Bartz, R. F. Miller & R. Adams*, *J. Amer. chem. Soc.* 57, 371 (1935); *J. C. Martini, N. W. Franke & G. M. Singerman*, *J. org. Chemistry* 35, 2904 (1970).
- [69] *J. F. Klebe, H. Finkbeiner & D. M. White*, *J. Amer. chem. Soc.* 88, 3390 (1966).
- [70] *W. Regel & W. von Philipsborn*, *Helv.* 51, 867 (1968).
- [71] *E. Stahl*, «Dünnschichtchromatographie», Springer Verlag, Heidelberg 1967, S. 69.
- [72] *H. Hart & D. W. Swatton*, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 1874 (1967).