

304. Photochemisches Verhalten von 1- und 2-alkylierten 1,2-Dihydronaphthalinen bei tiefen Temperaturen¹⁾

von W. Sieber²⁾, H. Heimgartner, H.-J. Hansen und H. Schmid

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich

Herrn Professor Dr. Max Viscontini (Zürich) zum 60. Geburtstag gewidmet

(2. X. 72)

Summary. The irradiations of 1,1-dimethyl- (**8**), 1,1-di-(tri-deuteriomethyl)- (d_6 -**8**), 1,1,2,2-tetramethyl- (**9**) and *cis*- and *trans*-1,2-dimethyl-1,2-dihydronaphthalenes (*cis*- and *trans*-**10**) were investigated in 2,2-dimethylbutane/pentane at -100° using a mercury high-pressure lamp, and with mercury high- and low-pressure lamps at room temperature. The results were compared with one another, and those of the individual compounds are collected in schemes 2 and 4–7. The most important results are the following:

1. The 1,2-dihydronaphthalenes undergo a conrotatory ring opening to the *o*-quinodimethanes on irradiation with high- or low-pressure lamps at room temperature or at -100° . Thermal reactions ([1,7*a*]H-shifts, electrocyclisations) are suppressed at -100° . The *o*-quinodimethanes formed from **8** (scheme 2), **9** (scheme 5) or *cis*-**10** (scheme 6) undergo on irradiation with the high-pressure lamp, [1,5]H-shifts or photochemical *Diels-Alder* reactions after renewed photochemical excitation, to yield the benzobicyclo[3.1.0]hex-2-ene derivatives. These *Diels-Alder* reactions do not proceed stereospecifically, and therefore are not orbital symmetry controlled reactions.

2. If the 1,2-dihydronaphthalenes are irradiated at room temperature with either a high- or a low-pressure lamp, then the initially formed *o*-quinodimethanes undergo thermal [1,7*a*]H-shifts, in preference to all other reactions, as long as this is sterically possible; the resulting products can undergo secondary photochemical transformations. Such *o*-quinodimethanes are formed on irradiation of **8**, **9** and *cis*-**10**. From *trans*-**10**, an *o*-quinodimethane mixture is formed, of which one component (*cis*, *cis*-**22**) undergoes thermal [1,7*a*]H-shifts, while the other (*trans*, *trans*-**22**) suffers a thermal disrotatory electrocyclisation to give *cis*-**10**. If a high-pressure lamp is used in the last experiment, then the competing photochemical *Diels-Alder* cyclisation to bicyclic compounds of the type **23** (scheme 7) can result in the *trans*, *trans*-**22**.

As was shown by *Salisbury* [3], and confirmed by ourselves in other cases [2], photochemical *Diels-Alder* reactions or [1,5]H-shifts in the *o*-quinodimethanes require light of wavelength ≥ 400 nm (high-pressure lamp).

The present photochemical investigations amplify and confirm our earlier conclusions concerning the photochemistry of the 1,2-dihydronaphthalenes [2].

1. Einleitung. Kürzlich berichteten wir ausführlich über die photochemischen Umwandlungen von 1- und 2-alkylierten 1,2-Dihydronaphthalinen in Hexan bei 20 – 25° [2]. Die erzielten Resultate sind in Schema 1 kurz zusammengestellt (vgl. hierzu auch die in [2] zitierte Literatur).

1,1-Dimethyl-1,2-dihydronaphthalin (**1**; $R = R^1 = \text{CH}_3$, $R^2 = \text{H}$) ergab bei der Bestrahlung mit einer Quecksilber-Niederdrucklampe (ND.-Lampe) 2-Isopropenyl-*cis*-propenyl-benzol (*cis*-**6**), das sich bei weiterer Bestrahlung mit *trans*-**6** ins Gleichgewicht setzte. Beide Verbindungen wurden bei längerer Bestrahlung in ein Gemisch von *exo*- und *endo*-1,4-Dimethyl-benzobicyclo[3.1.0]hex-2-en (*exo*- und *endo*-**5**) über-

¹⁾ 25. Mitt. über Photoreaktionen; 24. Mitt.: [1].

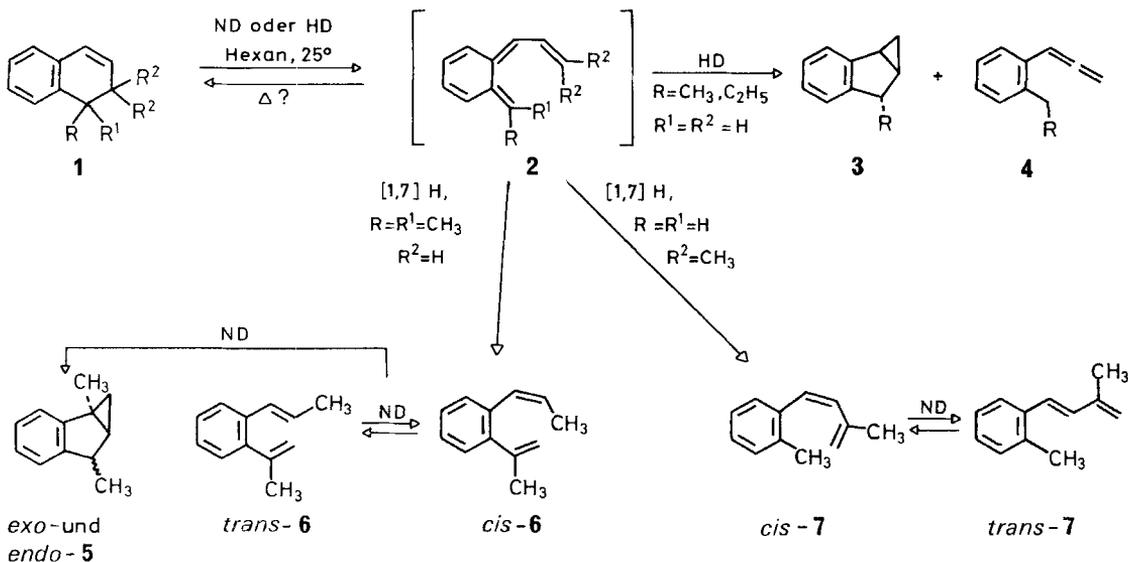
²⁾ Teil der geplanten Dissertation, Universität Zürich.

führt. Andererseits bildete sich aus 2,2-Dimethyl-1,2-dihydronaphthalin (**1**; $R = R^1 = H$, $R^2 = CH_3$) bei der Bestrahlung unter gleichen Bedingungen 2-(*cis*-3'-Methylbuta-1',3'-dienyl)-toluol (*cis*-**7**), das bei längerer Bestrahlungszeit mit *trans*-**7** im Gleichgewicht stand.

Eine weitere photochemische Reaktionsweise der 1,2-Dihydronaphthaline wurde beim 1-Methyl- bzw. 1-Äthyl-1,2-dihydronaphthalin (**1**; $R^1 = R^2 = H$, $R = CH_3$ bzw. C_2H_5) bei der Bestrahlung mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe (HD.-Lampe) in Hexan bei ca. 0° beobachtet. Hierbei entstanden u. a. (vgl. [2]) 4-*exo*-Methyl- bzw. 4-*exo*-Äthyl-benzobicyclo[3.1.0]hex-2-en (**3**) und 2-Äthyl- bzw. 2-Propyl-allenylbenzol (**4**). Bei der Bestrahlung mit einer ND.-Lampe traten die letztgenannten Produkte nicht auf. Alle erwähnten Produkte liessen sich durch eine photochemische Ringöffnung des 1,2-Dihydronaphthalins zum ω -Vinyl-*o*-chinodimethan **2** erklären. *cis*-**6** bzw. *cis*-**7** bilden sich dann aus dem entsprechenden *o*-Chinodimethan **2** durch sigmatropische [1,7]H-Verschiebungen, während die Allenylbenzole **4** durch photochemische [1,5]H-Verschiebung und die Bicyclen **3** durch eine photochemische (4 + 2)-Cycloaddition entstehen könnten. Für die Umwandlungen **2** \rightarrow **3** + **4** ist das relativ langwellige Licht ($\lambda \geq$ ca. 400 nm [3]) einer HD.-Lampe notwendig. Folgende Fragen blieben dabei offen: 1. Bilden sich *cis*-**6** bzw. *cis*-**7** bei 20 – 25° durch thermische [1,7]H-Verschiebungen aus **2**? 2. Kann konkurrierend zu den [1,7]H-Verschiebungen eine thermische Rückreaktion von **2** zu **1** eintreten? 3. Haben **3** und **4** eine gemeinsame Vorstufe? 4. Erfolgt die photochemische Ringöffnung stereospezifisch?

Zur Beantwortung dieser Fragen wurde die Photochemie von 1,1-Dimethyl-1,2-dihydronaphthalin (**8** \equiv **1**; $R = R^1 = CH_3$, $R^2 = H$), seines Hexadeuterioderivates

Schema 1. Photochemisches Verhalten von 1- und 2-alkylierten 1,2-Dihydronaphthalinen bei 25°



ND. = Quecksilber-Niederdrucklampe ($\lambda_{\text{Emiss.}} = 253,7 \text{ nm}$)

HD. = Quecksilber-Hochdrucklampe ($\lambda_{\text{Emiss.}} = 250\text{--}580 \text{ nm}$)

d_8 -**8**, von 1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-dihydronaphthalin (**9**) und von *cis*- und *trans*-1,2-Dimethyl-1,2-dihydronaphthalin (*cis*- und *trans*-**10**) bei -100° in einem 2,2-Dimethylbutan/Pentan-Gemisch (DMBP) bzw. in Pentan für präparative Ansätze und bei Raumtemperatur untersucht. Von den angeführten Verbindungen ist einzig das Tetramethyl-1,2-dihydronaphthalin **9** neu. Dieses Dihydronaphthalin-Derivat wurde in Analogie zu **8** gewonnen; für *cis*- und *trans*-**10** hat man die Synthese modifiziert (vgl. exp. Teil).

2. Resultate. Bestrahlung von **8** in DMBP mit einer HD.-Lampe (250–580 nm) bei Temperaturen von -196° (Glas) und -100° ergab Gemische, die nach dem Auftauen und gas-chromatographischer Analyse gemäss Schema 2 zusammengesetzt waren. Aus einem präparativen Ansatz (-100° , Pentan) wurden die Produkte durch präparative Gas-Chromatographie isoliert und in eindeutiger Weise identifiziert (s. Abschnitt 3). Durch conrotatorische Ringöffnung (vgl. die in [2] zitierte Literatur und die Befunde mit *cis*- und *trans*-**10**) von **8** entsteht zunächst das *o*-Chinodimethan **11** (\equiv **2**; R = R¹ = CH₃, R² = H) aus dem durch drei unabhängige photochemische Prozesse 2-Isopropyl-allenyl-benzol (**12**), 2-Isopropenyl-allyl-benzol (**13**) und 4,4-Dimethyl-benzobicyclo[3.1.0]hex-2-en (**14**) bei -196° im Verhältnis 3,0:31,6:6,0 und bei -100° im Verhältnis 18,8:19,4:1,7 gebildet werden. Dieses Verhältnis ist vollkommen unabhängig von der Umsetzung (vgl. exp. Teil). Daraus folgt, dass keines der Photoprodukte als Vorläufer für ein anderes dient.

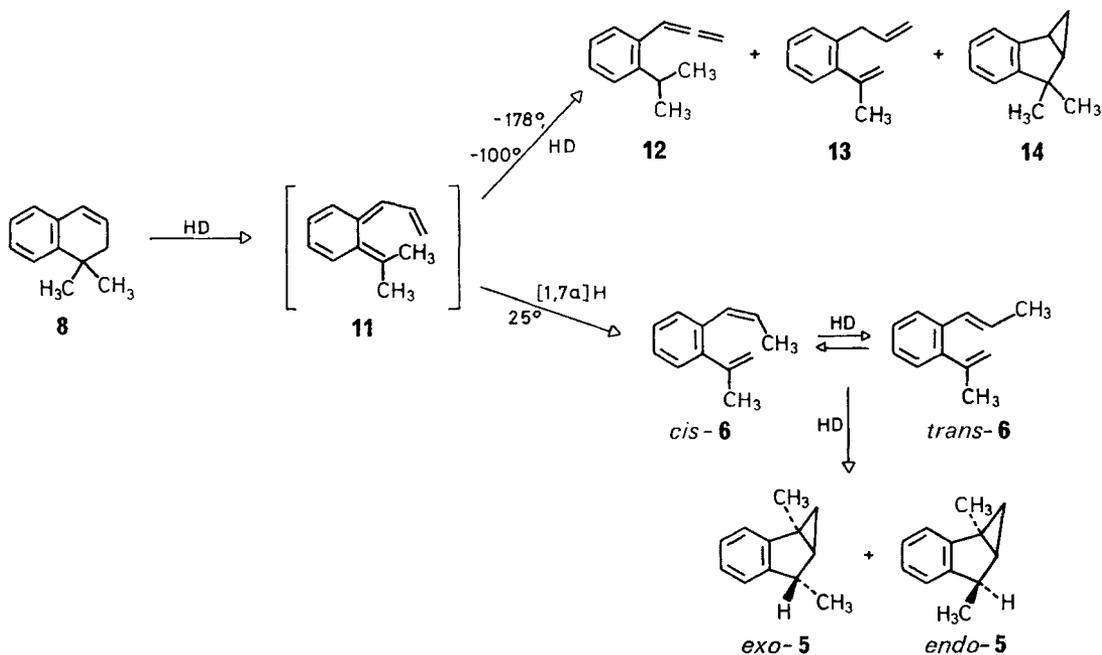
Für die Umwandlung des *o*-Chinodimethans **11** in das Allen **12** durch eine photochemische [1,5]H-Verschiebung gibt es mehrere Präzedenzfälle [4]. Es ist gut bekannt, dass unter sonst vergleichbaren Bedingungen thermische [1,7*a*]-sigmatropische H-Verschiebungen rascher ablaufen als [1,5*s*]H-Verschiebungen [5] [6]. In unserem Fall müsste bei einer thermischen Reaktion von **11** bevorzugt das [1,7]H-Verschiebungsprodukt *cis*-**6** entstehen; dieses tritt aber bei der Bestrahlung von **8** sowohl bei -196° als auch bei -100° erwartungsgemäss nicht auf ($< 0,5\%$). Auch das 2-Isopropenyl-allyl-benzol (**13**) muss seine Bildung einer photochemischen [1,5]H-Verschiebung in **11** verdanken. Dass diese H-Verschiebung tatsächlich ein photochemischer Prozess ist, folgt aus der Beobachtung, dass das Allen **12** beim Erhitzen auf 170° in Decan, über das *o*-Chinodimethan **11**, durch eine [1,7*a*]H-Verschiebung ausschliesslich *cis*-**6** ergibt (Schema 3; vgl. [6]). Beide photochemischen [1,5]H-Verschiebungen (zu **12** und **13**) verlaufen sicher intramolekular³⁾; bei einem intermolekularen Verlauf hätte man wieder das Auftreten von **6** erwarten müssen. Der bicyclische Kohlenwasserstoff **14** entsteht aus **11** durch photochemische *Diels-Alder*-Reaktion (vgl. [8]).

Da für die Entstehung von **13** eine thermische Umlagerung bei diesen tiefen Temperaturen *a priori* nicht in Frage kommt, könnte man dafür noch die inter-

³⁾ Ein Präzedenzfall ist der folgende:



Ob es sich hier tatsächlich um eine [1,5*a*]H-Verschiebung handelt, ist fraglich [7*a*]. Dauben *et al.* [7*c*] berichteten über eine weitere mögliche [1,5*a*] H-Umlagerung.

Schema 2. Bestrahlungen von 1,1-Dimethyl-1,2-dihydronaphthalin (**8**) bei verschiedenen Temperaturen

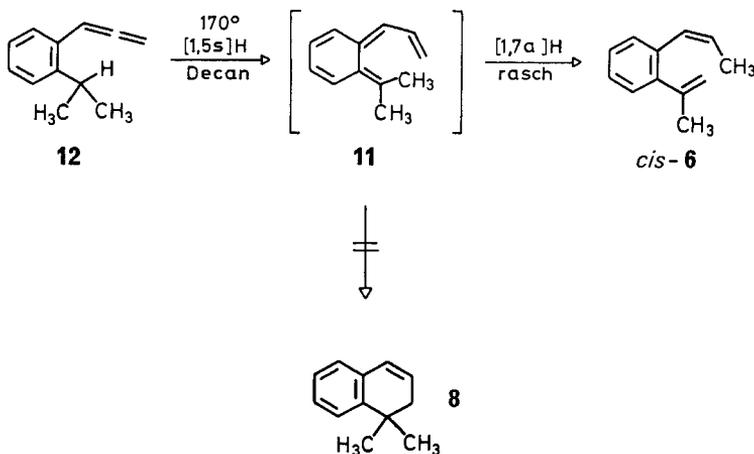
Lampe	Temp. (°C)	8 (%)	12 (%)	13 (%)	14 (%)	<i>cis</i> - 6 (%)	<i>trans</i> - 6 (%)	<i>endo</i> - 5 (%)	<i>exo</i> - 5 ^{a)} (%)
HD.	-196	53,8	3,0	31,6	6,0	–	–	–	–
	(Glas)								
HD.	-100	50,4	18,8	19,4	1,7	–	–	–	–
HD.	-70	31,7	22,8	27,3	b)	4,0	3,5	4,9	5,0
HD.	25	49,8	–	–	–	42,1	0,5	2,2	2,6
ND. [2]	25	56,0	–	–	–	27,7	1,3	6,2	7,0

a) Die fehlenden Prozenze gehen auf nicht identifizierte Substanzen (<2%) und polymeres Material zurück.

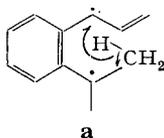
b) **14** und *endo*-**5** lassen sich gas-chromatographisch nicht trennen.

mediäre photochemische Bildung von **6**, gefolgt von einer raschen photochemischen $[1,3]H$ -Verschiebung [9] zur Diskussion stellen. Diese Möglichkeit konnte man durch das Bestrahlungsexperiment mit d_6 -**8** bei -100° ausschliessen (Schema 4)^{a)}. Es entstehen dieselben Produkte wie bei der undeutierten Verbindung. Das Verhältnis d_6 -**12**/ d_6 -**14** = 1,28 ist praktisch dasselbe wie das von **12**/**14** (1,11). Im 2-Isopropenylallyl-benzol (d_6 -**13**) sind die Deuterone eindeutig in der angegebenen Weise lokalisiert. Bei etwa 50proz. Umsetzung sinkt die Ausbeute an d_6 -**13** von 19,4% bei der

a) Übrigens ist es auch nicht möglich, dass sich bei tiefen Temperaturen zwischen d_6 -**11** und *cis*- d_6 -**8** ein photostationäres Gleichgewicht ausbildet, da sonst d_6 -**12** und d_6 -**13** an C(3') die Verbindung d_6 -**14** an C(6) Deuterium tragen müssten, was nicht der Fall ist.

Schema 3. Thermische Umlagerung von 2-Isopropyl-allenyl-benzol (**12**)


undeutierten Verbindung auf 6,2%. Dieser intramolekulare Isotopieeffekt ist unabhängig von der Umsetzung und beträgt 4,9. Dieser Wert manifestiert die nicht-thermische Natur der H-Verschiebung, da für eine sigmatropische $[1,5s]H$ -Verschiebung bei 25° ein k_H/k_D von 12,2 ermittelt wurde [10]. Der beobachtete Isotopieeffekt zeigt jedenfalls, dass der langsame Schritt des Überganges des angeregten *o*-Chinodimethans **11** in **13** die H-Verschiebung ist; möglicherweise spielt dabei eine diradikalische Form **a** von **11** eine Rolle⁵⁾.

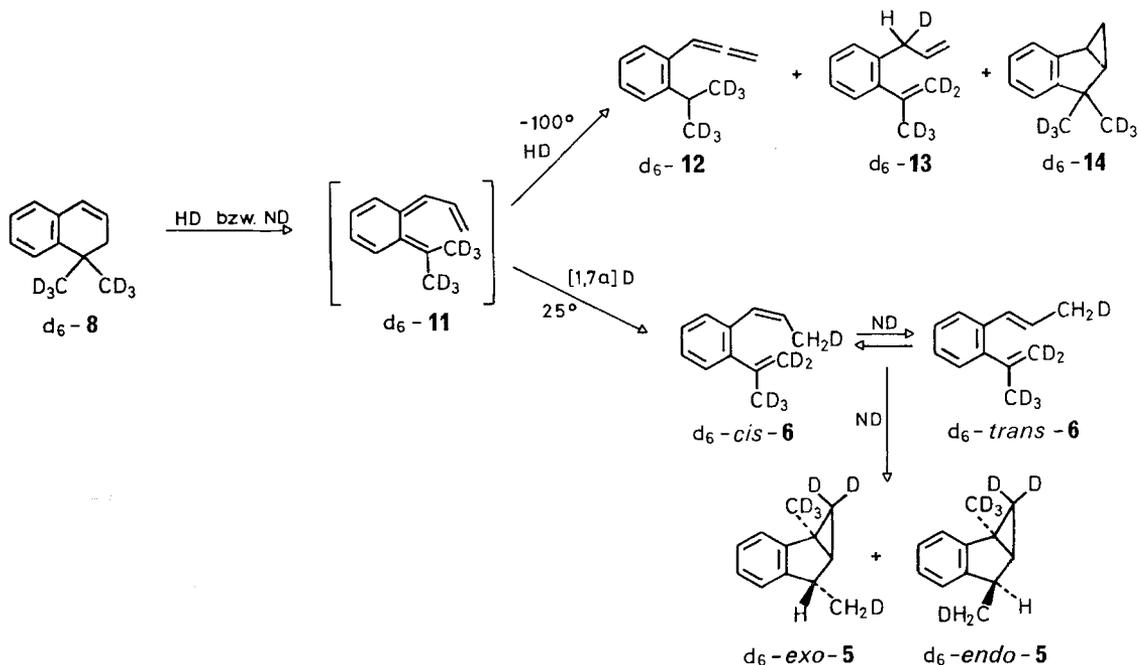


In scharfem Kontrast hierzu steht das Bestrahlungsergebnis von **8** in Hexan bei 25° mit einer HD.-Lampe (Schema 2). Das primär gebildete *o*-Chinodimethan **11** gibt durch thermische $[1,7a]H$ -Verschiebung zunächst das Divinylbenzol *cis*-**6**, das durch Licht teilweise in *trans*-**6** umgewandelt wird. Die beiden Divinylbenzole **6** gehen durch eine weitere photochemische Reaktion in *exo*- und *endo*-**5** über, wie schon früher gezeigt wurde [2]. Ein ähnliches Bild erhält man bei der Bestrahlung von **8** mit einer HD.-Lampe hinter einem Nickelsulfat-Filter (durchlässig zwischen 250 und 350 nm oder bei der Bestrahlung mit 254 nm-Licht [2]).

In Schema 4 sind zum Vergleich noch die früher erhaltenen Resultate der Bestrahlung von d_6 -**8** bei Raumtemperatur mit einer ND.-Lampe aufgeführt. Auch hier wird die Produktzusammensetzung durch die Bestrahlungstemperatur bestimmt.

Unabhängig von der Stereochemie der Öffnung von **8** hat **11** im relevanten Triensystem stets eine *cis*-ständige Methylgruppe. Wie schon in [2] dargelegt wurde, ist bei Raumtemperatur die thermische, zum aromatischen *cis*-**6** führende $[1,7a]H$ -Ver-

⁵⁾ Die Grösse des Isotopieeffektes liegt durchaus im Bereich gemessener k_H/k_D -Werte für radikalische H- bzw. D-Abstraktionen; vgl. hierfür [11].

Schema 4. Bestrahlung von 1,1-Di-(trideuteriomethyl)-1,2-dihydronaphthalin (d_6 -8) bei verschiedenen Temperaturen

Lampe	Temp. (°C)	d_6 -8 (%)	d_6 -12 (%)	d_6 -13 (%)	d_6 -14 (%)	d_6 -cis-6 (%)	d_6 -trans-6 (%)	d_6 -endo-5 (%)	d_6 -exo-5 ^{a)} (%)
HD.	-100	49,3	29,6	6,2	2,3	—	—	—	—
ND. [2]	25	55,0	—	—	—	29,0	2,5	4,5	5,0

^{a)} s. Fussnote a) in Schema 2.

schiebung wesentlich rascher als irgendwelche konkurrierenden photochemischen Umwandlungen.

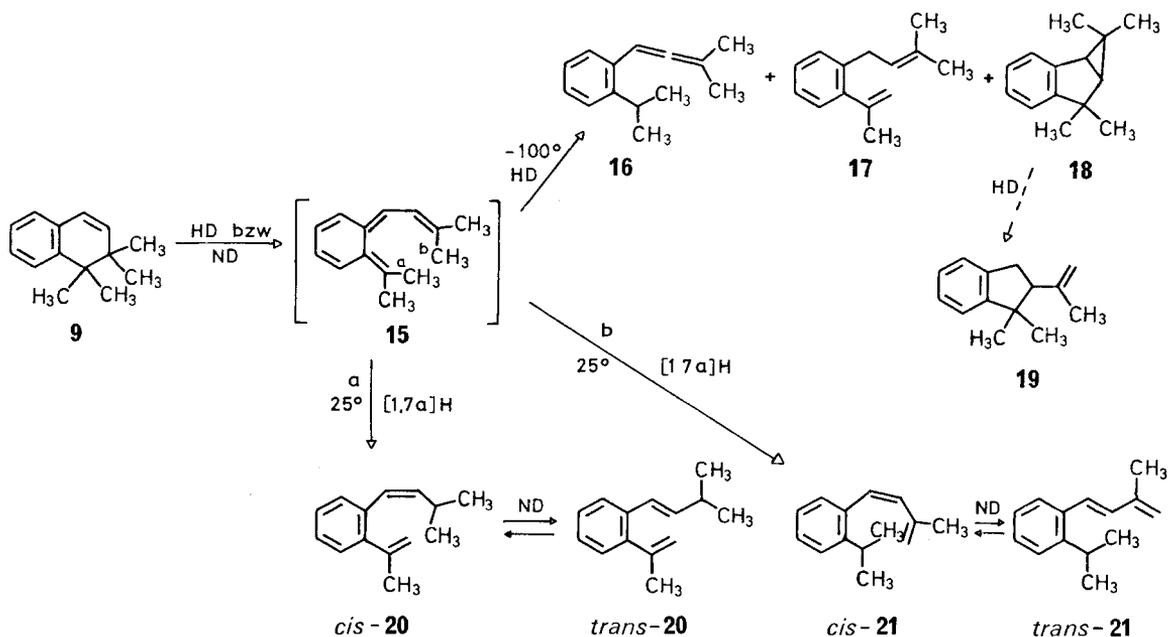
Bestrahlung von **8** bei -70° liefert ein Gemisch, das seine Entstehung einer Kombination der rein photochemischen Prozesse bei tiefen Temperaturen und der thermischen und photochemischen Prozesse bei 25° verdankt (Schema 2). Die photochemisch entstandenen Produkte sind aber bei -70° noch vorherrschend.

Die Resultate der Bestrahlung des 1,1-Dimethyl-1,2-dihydronaphthalins (**8**) wurden am 1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-dihydronaphthalin (**9**) bestätigt (Schema 5): Mit der HD.-Lampe bei -100° entstehen *via* das *o*-Chinodimethan **15** durch photochemische [1,5]H-Verschiebungen 2-Isopropyl-(3',3'-dimethylallyl)-benzol (**16**) und 2-Isopropenyl-(3',3'-dimethylallyl)-benzol (**17**). Das Verhältnis $16/17 = 0,88$ ist praktisch dasselbe wie das Verhältnis der entsprechenden Produkte aus **8** (0,97). Das statistische Verhältnis für die zwei verschiedenen Modi der H-Verschiebungen in **9** ist dasselbe wie in **8**. Hauptkomponente der Bestrahlung von **9** ist bemerkenswerterweise das

Diels-Alder-Produkt **18**, das bei längerer Bestrahlung in das Folgeprodukt **19** übergeht [12].

Das *o*-Chinodimethan **15** hat nun im Vergleich zum *o*-Chinodimethan **11** (aus **8**) eine zweite Möglichkeit für thermische oder photochemische [1,7]H-Verschiebungen. Die eine würde unter Wanderung eines H-Atoms der Methylgruppe a wie in **11** zum Divinylbenzol *cis*-**20** führen, das photochemisch teilweise in *trans*-**20** übergehen kann. Verschiebung eines H-Atoms aus der Methylgruppe b würde zum 2-Isopropyl-(buta-1',3'-dienyl)-benzol *cis*-**21** und weiter zu *trans*-**21** führen. Bestrahlung von **9** mit der ND.-Lampe⁶⁾ bei 25° lieferte nach 48proz. Umsetzung die 2-Isopropyl-(buta-1',3'-dienyl)-benzole *cis*- und *trans*-**21** im Verhältnis 24:19. In kleinerer Menge (3%) entsteht das Divinylbenzol *cis*-**20**. Ein weiterer Pik im Gas-Chromatogramm (0,8%) kann auf Grund seiner Retentionszeit und seiner photochemischen Bildung aus *cis*-**20** dem Isomeren *trans*-**20** zugeordnet werden. Durch Modellbetrachtungen lässt sich ableiten,

Schema 5. Bestrahlung von 1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-dihydronaphthalin (**9**) bei verschiedenen Temperaturen



Lampe	Temp. (°C)	9 (%)	16 (%)	17 (%)	18 (%)	19 (%)	<i>cis</i> - 20 (%)	<i>trans</i> - 20 (%)	<i>cis</i> - 21 (%)	<i>trans</i> - 21 ^{a)} (%)
HD.	-100	47,1	2,9	3,3	27,4	-	-	-	-	-
ND.	25	52,1	-	-	-	-	2,9	0,8	24,0	19,2

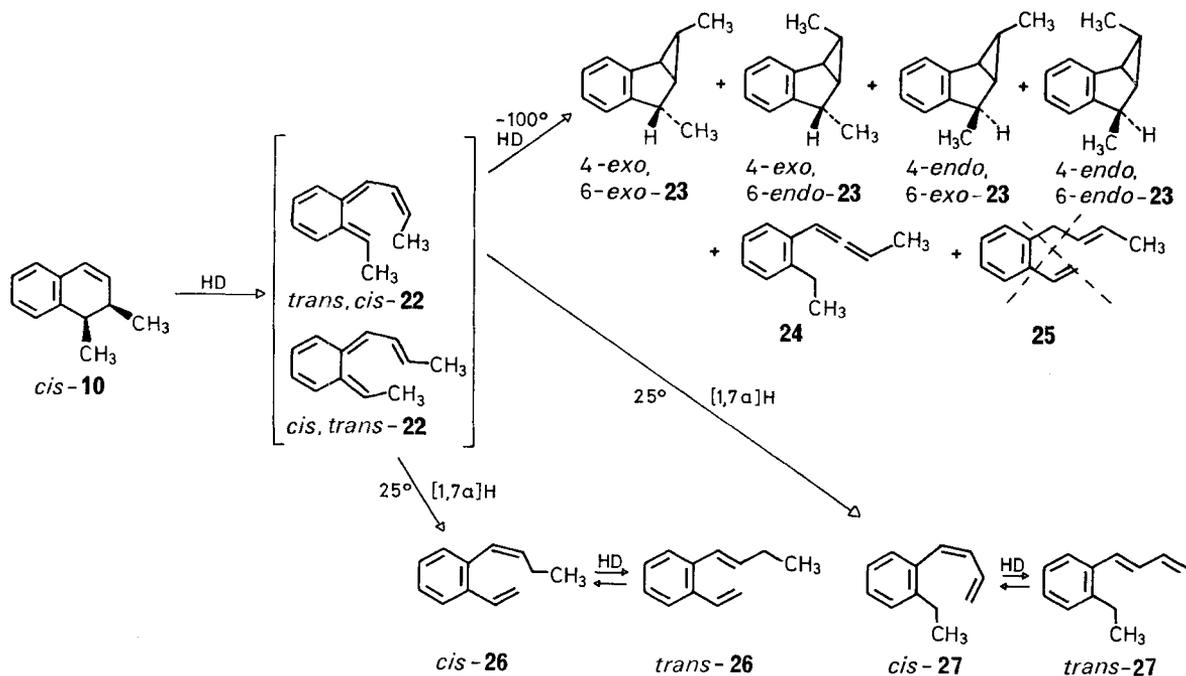
a) s. Fussnote a) in Schema 2.

6) Auf Grund der Erfahrung mit **8** hat die Art der Bestrahlungsquelle keinen starken Einfluss auf die Produktzusammensetzung.

dass im von **15** zu *cis*-**21** führenden Übergangszustand aus sterischen Gründen die Konjugation des π -Systems besser ist als in dem zu *cis*-**20** führenden.

Als nächstes seien die Bestrahlungsergebnisse von *cis*-1,2-Dimethyl-1,2-dihydronaphthalin (*cis*-**10**) mit einer HD.-Lampe bei -100° besprochen⁷⁾ (Schema 6). Conrotatorische Ringöffnung kann zu einem Gemisch der beiden *o*-Chinodimethane *cis*, *trans*-**22** und *trans*, *cis*-**22** führen. Beide Stereoisomeren würden bei einer unter Orbitalasymmetrie-Kontrolle stehenden, photochemischen *Diels-Alder*-Reaktion durch $\pi_s^4 + \pi_a^2$ - bzw. $\pi_a^4 + \pi_s^2$ -Prozesse (vgl. [13]) zu einem Gemisch von 4-*exo*,6-*exo*- und 4-*endo*,6-*endo*-Dimethyl-benzobicyclo[3.1.0]hex-2-en (4-*exo*,6-*exo*- und 4-*endo*,6-*endo*-**23**) führen. Da neben diesen Verbindungen aber auch 4-*exo*,6-*endo*- und 4-*endo*,6-*exo*-**23** entstehen, ist der Schluss zu ziehen, dass – immer unter der Annahme, dass die *o*-Chinodimethan-Zwischenprodukte die angegebene Konfiguration besitzen – die

Schema 6. Bestrahlung von *cis*-1,2-Dimethyl-1,2-dihydronaphthalin (*cis*-**10**) bei verschiedenen Temperaturen



Lampe	Temp.	<i>trans</i> - 10	<i>cis</i> - 10	4- <i>exo</i> ,6- <i>exo</i> - 23	4- <i>exo</i> ,6- <i>endo</i> - 23	4- <i>endo</i> ,6- <i>exo</i> - 23	4- <i>endo</i> ,6- <i>endo</i> - 23	24	<i>cis</i> - 26	<i>trans</i> - 26	<i>cis</i> - 27	<i>trans</i> - 27
	($^\circ\text{C}$)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
HD.	-100	—	8,8	7,2	14,4	42,0	2,9	13,2	—	—	—	—
HD.	25	—	44,5	—	0,2	—	—	—	19,1	7,5	18,8	9,4
ND.	25	—	72,7	—	—	—	—	—	11,5	3,2	8,9	3,5

⁷⁾ Bei der Bestrahlung wurde starke, gelb-grüne Fluoreszenz beobachtet.

photochemische *Diels-Alder*-Reaktion nicht stereospezifisch, d. h. nicht unter Orbital-symmetrie-Kontrolle abläuft. Der Befund, wonach als weiteres Produkt wohl 2-Äthyl-(3'-methylallyl)-benzol (**24**; ca. 13%), aber nicht das andere [1,5]H-Verschiebungsprodukt, nämlich 2-Vinyl-(but-2'-enyl)-benzol (**25**) auftritt, weist darauf hin, dass bei -100° das Zwischenprodukt hauptsächlich das *trans, cis-o*-Chinodimethan (*trans, cis-22*) darstellt. Produkte, die sich von [1,7]H-Verschiebungen in den *o*-Chinodimethanen ableiten, wurden nicht beobachtet.

Bestrahlung bei Raumtemperatur mit der HD.-Lampe in Pentan liefert durch thermische [1,7*a*]H-Verschiebung im *o*-Chinodimethan *cis, trans-22* das *cis*-Divinylbenzolderivat *cis-26*, das photochemisch teilweise in *trans-26* übergeht und in *trans, cis-22* in gleicher Weise die Butadienylbenzolderivate *cis-27* bzw. dessen Folgeprodukt *trans-27*; *trans-10* und bicyclische Verbindungen vom Typ **23** entstehen nicht in nachweisbaren Mengen ($> 0.5\%$). Die Resultate der Bestrahlung bei Raumtemperatur mit der ND.-Lampe sind ähnlich (Schema 6).

Anders als *cis-10* verhält sich *trans-1, 2*-Dimethyl-1, 2-dihydronaphthalin (*trans-10*) bei der Bestrahlung bei -100° , indem einzig 4-*exo, 6-exo*- und 4-*exo, 6-endo-23* im Verhältnis 3:1 entstehen, ein Gemisch, das somit stark von demjenigen aus *trans-10* verschieden ist⁸⁾. Dies spricht dafür, dass die photochemische Ringöffnung von *trans-10* stereospezifisch zu *trans, trans-22* und/oder *cis, cis-22* führt⁹⁾, die nicht stereospezifisch die photochemische *Diels-Alder*-Reaktion eingehen. Produkte aus [1,7]H-Verschiebungen, die nur in *cis, cis-22* ablaufen könnten, werden auch hier nicht beobachtet.

Bei Raumtemperatur hingegen erhält man beim Bestrahlen mit einer HD.-Lampe in Pentan wie aus *cis-10* ein Gemisch von *cis*- und *trans-26* und **27**. Als weitere wichtige Photoprodukte treten *cis-10* sowie 4-*exo, 6-exo*- und/oder 4-*exo, 6-endo-23*¹⁰⁾ auf. Bei der Bestrahlung mit der ND.-Lampe bildet sich die Bicyclenfraktion **23** erwartungsgemäss nicht mehr.

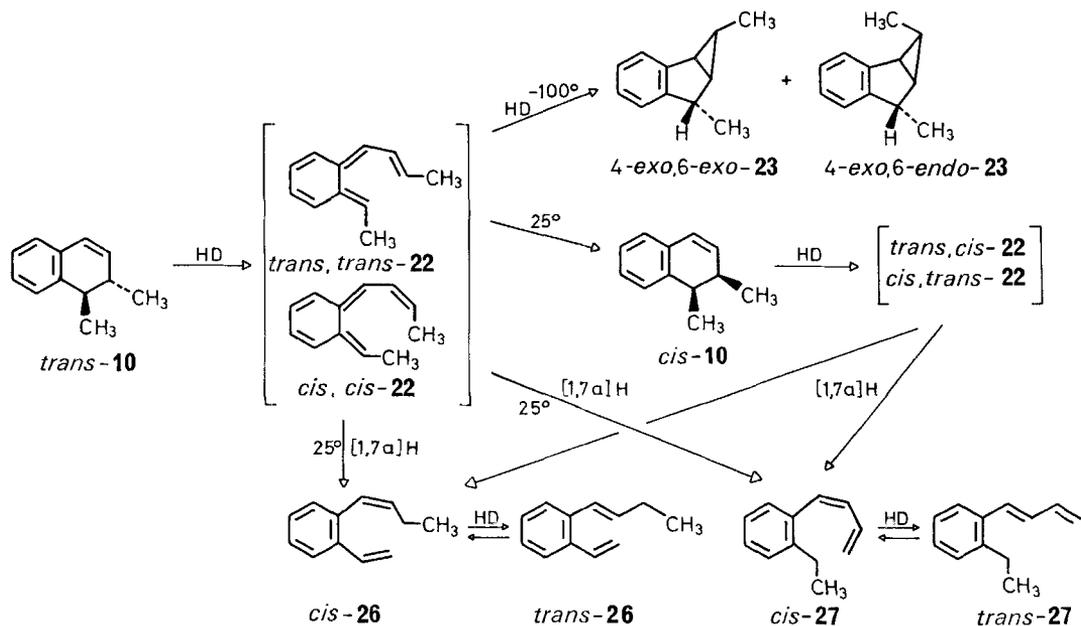
Die thermischen [1,7]H-Verschiebungsprodukte *cis-26* und *cis-27* können sich nur aus *cis, cis-22* und nicht aus *trans, trans-22* bilden. *trans, trans-22* hat aber die Möglichkeit, durch eine thermische, disrotatorische Elektrocyclisierung in *cis-10* überzugehen, das dann seinerseits wie voranstehend beschrieben photolysiert wird¹¹⁾. Bei Bestrahlung mit der HD.-Lampe kann *trans, trans-22* konkurrierend zur thermischen Umwandlung in *cis-10* durch erneute Anregung die photochemische *Diels-Alder*-Reaktion zu **23** eingehen. Diese Ergebnisse ergänzen und bestätigen unsere früheren Befunde mit 1-Methyl- und 1-Äthyl-1, 2-dihydronaphthalin bei HD.-Lampenbestrahlung [2].

⁸⁾ Die stereoisomeren Bicyclen **23** werden bei der Bestrahlung mit einer HD.-Lampe bei 25° nicht ineinander umgewandelt (vgl. auch [2]).

⁹⁾ *trans, trans-22* oder *cis, cis-22* könnten analog zu **11** eine photochemische [1, 5]H-Verschiebung zum Allen **24** geben; *cis, cis-22* könnte ferner durch [1, 5]H-Verschiebung das 2-Vinyl-(2'-butenyl)-benzol (**25**) bilden. Da keines der in allerdings sehr kleinen Mengen auftretenden Nebenprodukte identifiziert wurde, können wir zwischen *trans, trans-22* und *cis, cis-22* nicht unterscheiden.

¹⁰⁾ In diesem Experiment wurde auf die präparative Isolierung der obgenannten Bicyclene verzichtet, so dass ihr Verhältnis nicht angegeben werden kann.

¹¹⁾ Da das Verhältnis der Divinylbenzole zu den Butadienylbenzolen aus *trans-10* bzw. *cis-10* verschieden ist (vgl. Schemata 6 und 7), können die [1, 7]H-Verschiebungsprodukte nicht nur aus *cis-10* entstanden sein.

Schema 7. Bestrahlung von *trans*-1,2-Dimethyl-1,2-dihydronaphthalin (*trans*-**10**) bei verschiedenen Temperaturen

Lampe	Temp. (°C)	<i>trans</i> - 10 (%)	<i>cis</i> - 10 (%)	4- <i>exo</i> ,6- <i>exo</i> - 23 (%)	4- <i>exo</i> ,6- <i>endo</i> - 23 (%)	4- <i>endo</i> ,6- <i>exo</i> - 23 (%)	4- <i>endo</i> ,6- <i>endo</i> - 23 (%)	<i>cis</i> - 26 (%)	<i>trans</i> - 26 (%)	<i>cis</i> - 27 (%)	<i>trans</i> - 27 (%)
HD.	-100	41,7	–	36,9	12,3	–	–	–	–	–	–
HD.	25	48,4	22,8	–	6,1	–	–	6,4	0,8	10,5	5,0
ND.	25	72,0	12,2	–	–	–	–	3,4	1,3	6,5	4,2

Bei den 1,2-Dipropenylbenzolen ist bekannt, dass thermische (225°) $[1,7a]H$ -Verschiebungen gegenüber Electrocyclisierungen um mindestens eine bis zwei Zehnerpotenzen rascher verlaufen [5] [14]. Ähnliches gilt auch für *cis,cis,cis*-Octa-2,4,6-trien [15] und verwandte Systeme [16]. Das *o*-Chinodimethan **11** (aus 2-Isopropylallyl-benzol (**12**) bei 170° gebildet, s. Schema 3) und das ω -(Dimethylvinyl)-*o*-chinodimethan (aus 3',3'-Dimethylallyl-mesitylen bei 170° gebildet [6]) zeigen überhaupt nur $[1,7a]H$ -Verschiebungen und keine Electrocyclisierungen, obwohl beide Prozesse zu aromatischen Systemen führen. Es ist somit verständlich, dass bei der Bestrahlung von *cis*-**10** kein *trans*-**10**, bei der Bestrahlung von *trans*-**10** hingegen *cis*-**10** gebildet wird.

Die Ergebnisse der Bestrahlungen von *cis*- und *trans*-**10** bei Raumtemperatur lassen sich somit deuten, wenn die 1,2-Dihydronaphthaline in orbitalsymmetriekontrollierter, conrotatorischer Ringöffnung *o*-Chinodimethane geben, die – sofern sie die Möglichkeit haben (d. h. *cis,trans*-, *trans,cis*- und *cis,cis*-**22**) – thermische

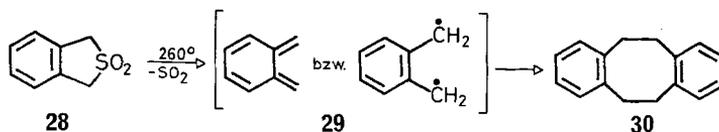
[1,7a]H-Verschiebungen vor möglichen photochemischen Reaktionen eingehen. Da thermische Elektrocyclisierungen der ω -Vinyl-*o*-chinodimethane wie oben ausgeführt wesentlich langsamer erfolgen als thermische [1,7a]H-Verschiebungen, kann *trans,trans*-**22** konkurrierend zur thermischen Elektrocyclisierung photochemische *Diels-Alder*-Reaktionen – aber nur bei der Bestrahlung mit einer HD.-Lampe – eingehen. Eine photochemische *cis,trans*-Isomerisierung der *o*-Chinodimethane **22** in Konkurrenz zu den photochemischen *Diels-Alder*-Reaktionen oder [1,5]H-Verschiebungen ist wenig wahrscheinlich, da die Zusammensetzung der Photoprodukte aus *cis*-**10** bzw. *trans*-**10** bei der HD.-Bestrahlung bei -100° , wie erwähnt, deutlich voneinander verschieden ist.

Wir kommen zurück auf die in der Einleitung gestellten Fragen. Diese lassen sich auf Grund der neuen Experimente wie folgt beantworten:

1. *cis*-**6** und *cis*-**7** bilden sich bei 20 – 25° durch eine thermische, sigmatropische [1,7a]H-Verschiebung aus dem *o*-Chinodimethan-Zwischenprodukt. In den von uns untersuchten Systemen haben wir keinen Hinweis für das Auftreten von photochemischen [1,7]H-Verschiebungen gefunden (vgl. aber [17]).

2. Eine thermische disrotatorische Recyclisierung der photochemisch aus 1,2-Dihydronaphthalinen gebildeten ω -Vinyl-*o*-chinodimethane zu den Dihydronaphthalinen erscheint nur dann möglich, wenn [1,7]H-Verschiebungen aus sterischen Gründen unmöglich sind (vgl. die Umwandlung *trans,trans*-**22** in *cis*-**10**, Schema 7).

3. Die photochemischen Umwandlungen der *o*-Chinodimethan-Zwischenprodukte bei tiefen Temperaturen (d. h. [1,5]H-Verschiebungen und *Diels-Alder*-Reaktionen) verlaufen vermutlich über eine gemeinsame diradikalische Spezies vom Typ **a** oder deren Äquivalent¹²⁾. Es gibt Hinweise dafür, dass thermisch gebildete *o*-Chino-



dimethane sich wie Biradikale verhalten. So liefert die Thermolyse des Sulfons **28** vermutlich durch Radikaldimerisierung von **29** die Verbindung **30** [21].

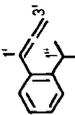
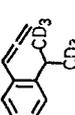
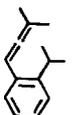
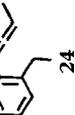
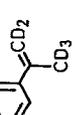
4. Unsere Versuche mit *cis*- und *trans*-**10** sprechen dafür, dass auch bei 1,2-Dihydronaphthalinen die photochemische Ringöffnung conrotatorisch erfolgt, wie dies von Cyclohexa-1,3-dien-Systemen schon bekannt ist (vgl. in [2] zitierte Literatur).

Aus den angeführten Experimenten geht ferner hervor, dass die photochemischen *Diels-Alder*-Cyclisierungen zu den Benzobicyclo[3.1.0]hex-2-enen nicht stereospezifisch verlaufen.

¹²⁾ Die beobachtete Stereoselektivität der photochemischen Bildung der Benzobicyclo[3.1.0]hex-2-ene (**23**) bei der Bestrahlung von *trans*- bzw. *cis*-**10** bei -100° steht im Einklang mit dem Auftreten einer diradikalischen Spezies vom Typ **a**. Das postulierte Biradikal vom Typ **a** sollte bei -100° im Allylteil die Konfiguration des entsprechenden *o*-Chinodimethans erhalten. Es ist bekannt, dass Allylradikale ihre stereochemische Integrität selbst bei Raumtemperatur noch bewahren [18]. Versuche, das Auftreten der diradikalischen Zwischenstufe weiter zu untermauern, sind im Gange.

Es sei darauf hingewiesen, dass bei der photochemischen *Diels-Alder*-Reaktion von phenylsubstituierten Hexa-1,3,5-trienen Stereospezifität beobachtet wurde [19], die wahrscheinlich rein sterisch bedingt ist (vgl. [20]).

Tabelle 1. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten in den NMR-Spektren der Allyl-, Butadienyl- und Divinylbenzole in Tetrachlorkohlenstoff^{a)}

Verbindung	H an C(1')	H an C(2')	H an C(3')	H an C(4')	H an C(1'')	H an C(2'')	CH ₃ an C(3')	CH ₃ an C(1'')
 12	6,39; <i>t</i> $J_{1',3'} = 7,0$	-	5,04; <i>d</i>	-	3,22; <i>sp</i> J_{1'', CH_3}	-	-	1,24; <i>d</i>
 16	6,37; <i>t</i> $J_{1',3'} = 7,0$	-	5,02; <i>d</i>	-	3,18; br. <i>s</i>	-	-	1,24; <i>m</i> (~0,2 H)
 17	6,18; <i>sp</i> $J_{1', CH_3} \approx 3,5$	-	-	-	3,26; <i>sp</i> $J_{1'', CH_3} = 7,0$	-	1,80; <i>d</i>	1,23; <i>d</i>
 24	6,22; <i>d</i> × <i>q</i> $J_{1',3'} = 7,0$ $J_{1', CH_3} = 3,5$	-	5,41; <i>qi</i> $J_{3', CH_3} \approx 7,0$ $J_{3',1'} = 7,0$	-	2,68; <i>q</i> $J_{1'', CH_3} = 7,0$	-	1,79; <i>d</i> × <i>d</i>	1,22; <i>t</i>
 13	3,35; <i>d</i> × <i>t</i> $J_{1',2'} = 6,5$ $J_{1',3'} \approx 2$	6,1-5,7; <i>m</i>	4,98; <i>d</i> × <i>q</i> $J_{3',2'} \approx 10$ $J_{3',1'} \approx J_{gem} \approx 2$; H(<i>trans</i>) 4,92; <i>d</i> × <i>q</i> $J_{3',2'} \approx 17$ $J_{3',1'} \approx J_{gem} \approx 2$; H(<i>cis</i>)	-	-	5,12; <i>m</i> H(<i>trans</i>) 4,80; <i>m</i> H(<i>cis</i>)	-	2,00; <i>d</i> × <i>d</i> $J_{CH_3,2''} = 1,5$ bzw. 1,0
 13	3,36; <i>m</i> (1,0 H)	6,1-5,7; <i>m</i>	4,99; <i>d</i> × <i>t</i> $J_{3',2'} \approx 10$ $J_{3',1'} \approx J_{gem} \approx 2$; H(<i>trans</i>) 4,94; <i>d</i> × <i>t</i> $J_{3',2'} \approx 17$ $J_{3',1'} \approx J_{gem} \approx 2$; H(<i>cis</i>)	-	-	(<0,1 H)	-	(<0,1 H)
 17	3,29; br. <i>d</i> $J_{1',2'} \approx 7$	5,20; <i>t</i> mit Feinstr.	-	-	-	5,13; <i>m</i> H(<i>trans</i>) 4,79; <i>m</i> H(<i>cis</i>)	1,70; <i>d</i> $J_{CH_3,2''} = 1,5$ 1,68; br. <i>s</i>	2,01; <i>d</i> × <i>d</i> $J_{CH_3,2''} = 1,5$ bzw. 1,0

Resultate über die Photolyse der *cis*- und *trans*-1,2-Dimethyl-1,2-dihydronaphthaline (**10**) in ätherischer Lösung bei -70° und bei 20° wurden soeben von Seeley veröffentlicht [8a]. Seine Ergebnisse bei 20° stimmen weitgehend mit unseren überein. Bei der Bestrahlung von *cis*-**10** bei -70° mit einer Quecksilber-Mitteldrucklampe mit *Corex*-Filter in Äther hat der amerikanische Autor das Auftreten von 4-*endo*,6-*endo*-**23**, bei der Bestrahlung von *trans*-**10** das Auftreten von 4-*exo*,6-*endo*-**23** nicht beobachtet.

3. Strukturermittlung der neuen Photoprodukte. Die Strukturzuordnungen der Photoprodukte, nämlich der Allenyl-, Allyl-, Butadienyl- und Divinylbenzole beruhen im wesentlichen auf den NMR.-spektroskopischen Daten dieser Verbindungen, die in Tab. 1 zusammengefasst sind. Die Allenylbenzole wurden ferner durch die Allenbande bei $1940\text{--}1960\text{ cm}^{-1}$ und die *trans*-konfigurierten Butadienyl- und Divinylbenzole durch die *trans*-Bande bei $950\text{--}965\text{ cm}^{-1}$ in den IR.-Spektren charakterisiert. *cis*-**26** und *cis*-**27** (vgl. Tab. 1) konnten durch präparative Gas-Chromatographie nur als 5:4-Gemisch erhalten werden. Im IR.-Spektrum des Gemisches trat keine *trans*-Bande ($950\text{--}965\text{ cm}^{-1}$) auf.

Im Einklang mit den Strukturen der Verbindungen stehen auch ihre Massenspektren, die im exp. Teil angegeben sind.

Bei den deuterierten Verbindungen d_6 -**12**, d_6 -**13** und d_6 -**14** (vgl. Schema 4) wurde die Deuteriumverteilung NMR.-spektroskopisch bestimmt. Bei d_6 -**12** und d_6 -**14** war Deuterium wie im Edukt d_6 -**8** ausschliesslich in den geminalen Methylgruppen lokalisiert. Bei d_6 -**13** war ein Deuteriumatom an C(1') gebunden und die restlichen Deuterone befanden sich in der Isopropenylgruppe an C(2). An C(3') konnte kein Deuterium nachgewiesen werden.

Die in den Schemata 2, 5, 6 und 7 aufgeführten Benzobicyclo[3.1.0]hex-2-ene sind alle bekannt (vgl. [2] [12] [22]) und wurden durch gas-chromatographischen Vergleich mit authentischen Materialien sowie durch ihre im exp. Teil angegebenen spektralen Daten identifiziert.

Wir danken Herrn Prof. M. Hesse und Herrn N. Bild für Massenspektren, Herrn Prof. W. von Philipsborn für seine Hilfe bei der Aufnahme der NMR.-Spektren, Herrn Prof. K. Grob für wertvolle Ratschläge bei gas-chromatographischen Problemen, Herrn H. Frohofer und seiner analytischen Abteilung für Analysen und IR.-Spektren sowie Herrn S. Chaloupka für experimentelle Mitarbeit und Herrn B. Arnet für präparative Gas-Chromatographien.

Die vorliegende Arbeit wurde in dankenswerter Weise vom Schweizerischen Nationalfonds und von der Stiftung für wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich unterstützt.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. UV.-Spektren in Hexan (Uvasol, Merck); Angabe der Extremwerte in nm (log ϵ). IR.-Spektren als Film; Angaben in cm^{-1} . NMR.-Spektren in Tetrachlorkohlenstoff bei 100 MHz; chemische Verschiebungen (Bereiche oder Signalzentren) in ppm relativ zu internem Tetramethylsilan (TMS) = 0; s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, qi = Quintett, sp = Septett und m = Multiplett. Massenspektren (MS.) an einem CEC-21-110B-Gerät bei 70 eV, Direkteinlass; Angaben der Pike in m/e (%).

Analytische Gas-Chromatogramme an einem C. Erba-Gerät des Typs GI (FID) mit Glaskapillarkolonnen (KGC.) nach Grob [23] ($24\text{ m} \times 0,3\text{ mm}$), beladen mit XE-60; Trägergas Wasserstoff. Quantitative Auswertungen mit einem elektronischen Integrator (Infotronics CRS-101). Als interner Standard diente bei den Bestrahlungen Pentadecan (Fluka). – Präparative Gas-Chromatographie (präp. GC.) an einem C. Erba-Gerät an einer mit 15% XE-60 auf Chromosorb

W (60–80 mesh) gefüllten Glassäule (2 m × 10 mm). – Dünnschichtchromatogramme (DC.) an Kieselgelplatten (SIL N–HR/UV₂₅₄, *Macherey-Nagel*). Sprühreagenz: 1proz. Na₂CO₃-alkalische Kaliumpermanganatlösung. Säulenchromatographie an Kieselgel *Merck* (0,05–0,2 mm). – Destillation kleiner Mengen im Kugelrohr (Luftbad). Abdampfoperationen mit einem Rotationsverdampfer (RV.) bei 20–40°/15 Torr.

Analytische Bestrahlungen bei Raumtemperatur wurden in Quarzküvetten der Dimension 1 × 1 cm (Lampenabstand 12 cm), solche bei –100° in einer Tieftemperatur-Quarzzelle (Schichtdicke 0,5 cm, Lampenabstand 20 cm) durchgeführt. Bestrahlungsquelle war eine Quecksilber-Hochdrucklampe (*Philips* HPK-125). Für präparative Ansätze bei Raumtemperatur wurden Quecksilber-Niederdruckstrahler der *Quarzlampengesellschaft mbH Hanau* (TNN-15/32, Lampenabstand 5 cm) und Quarzküvetten mit halbkreisförmigem Querschnitt [24], die mit Argon gespült wurden, verwendet. Präparative Bestrahlungen bei –100° erfolgten in einem Photoreaktor unter Stickstoff mit einer Tauchlampe (Hg-Hochdruckstrahler TQ-150 der *Quarzlampengesellschaft mbH Hanau*). Lösungsmittel: Pentan (purum, *Fluka*), 2,2-Dimethylbutan/Pentan 8:3 (DMBP, *Merck*) bzw. Hexan (*Uvasol*, *Merck*).

1. Synthese der 1,2-Dihydronaphthaline. – 1.1. *trans- und cis-1,2-Dimethyl-1,2-dihydronaphthalin (trans- und cis-10)* [25]. Das Produktgemisch aus der *Reformatsky*-Reaktion von Acetophenon mit 2-Brompropionsäureäthylester (vgl. [25]) wurde durch katalytische Hochdruckhydrierung an Kupferchromit-Katalysator (*Fluka*) [26] in *threo*- und *erythro*-2-Methyl-3-phenyl-butan-1-ol überführt. Geringe Mengen im Reaktionsgemisch vorliegender 2-Methyl-3-phenyl-buttersäureäthylester wurden mit Lithiumaluminiumhydrid in Äther reduziert. Die Ausbeute an 2-Methyl-3-phenyl-butan-1-ol betrug 79%. Dieses Isomerengemisch setzte man mit Phosphortribromid zu *threo*-/*erythro*-1-Brom-2-methyl-3-phenyl-butan um. *Grignard*-Reaktion mit Kohlendioxid ergab *threo*-/*erythro*-3-Methyl-4-phenyl-valeriansäure, die mit Polyphosphorsäure (*Fluka*, prakt.) [27] zu *trans*- und *cis*-3,4-Dimethyl-1-tetralon [25] cyclisiert wurde. Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in Äther und Wasserabspaltung mit 85proz. Phosphorsäure lieferte *trans*- und *cis*-**10** (27% bezogen auf 2-Methyl-3-phenyl-butan-1-ol). Die Trennung der beiden Isomeren erfolgte gaschromatographisch.

Für die Zuordnung der *trans*- bzw. *cis*-Konfiguration wurden aus einem Teil des Gemisches von *trans*- und *cis*-3,4-Dimethyl-1-tetralon die 2,4-Dinitrophenylhydrazone gebildet [25]. Durch mehrfache fraktionierte Umkristallisation aus Äthanol/Benzol erhielt man das 2,4-Dinitrophenylhydrazon des *cis*-3,4-Dimethyl-1-tetralons in reiner Form (Smp. 224°; Lit. 22° [25]). Dieses Dinitrophenylhydrazon wurde nach der Methode von *Demaecqer & Martin* [28] wieder zum Tetralon hydrolysiert, wie oben ins *cis*-1,2-Dimethyl-1,2-dihydronaphthalin (*cis*-**10**) überführt und zur gaschromatographischen Identifikation der aus der präp. GC. gewonnenen Isomeren verwendet.

trans-1,2-Dimethyl-1,2-dihydronaphthalin (*trans*-**10**). UV.: λ_{\max} 293,5 (2,63), 261,5 (4,01), 257,0 (4,00); λ_{\min} 292,0 (2,58), 230,5 (3,33). IR.: 1600 und 1490 (Aromat), 784, 757 und 750 (4 benachb. arom. H). NMR.: 7,20–6,80 (*m*; 4 arom. H), 6,31 (*d*; $J_{4,3} = 10,0$ Hz; H an C(4)), 5,79 (*d* × *d*; $J_{3,4} = 10,0$ Hz, $J_{3,2} = 5,5$ Hz; H an C(3)), 2,61 (*q* × *d*; $J_{1, \text{CH}_3} = 7,0$ Hz, $J_{1,2} = 3,5$ Hz; H an C(1)), 2,20 (*m*; H an C(2)), 1,16 und 0,98 (je ein *d*; $J_{\text{CH}_3,1}$ bzw. $J_{\text{CH}_3,2} = 7,0$ Hz; CH₃ an C(1) und C(2)). MS.: 158 (*M*⁺, 43), 143 (100), 141 (16), 129 (17), 128 (54), 127 (13), 115 (24), 102 (5), 91 (4), 77 (7), 70,5 (8). C₁₂H₁₄ (158,24) Ber. C 91,08 H 8,92% Gef. C 91,37 H 8,92%

cis-1,2-Dimethyl-1,2-dihydronaphthalin (*cis*-**10**). UV.: λ_{\max} 293,0 (Schulter, 2,64), 264,0 (3,97), 259,0 (3,98); λ_{\min} 232,0 (3,29). IR.: 1605 und 1488 (Aromat), 782, 760 und 750 (4 benachb. arom. H). NMR.: 7,20–6,85 (*m*; 4 arom. H), 6,35 (*d* × *d*; $J_{4,3} = 9,5$ Hz, $J_{4,2} = 2,0$ Hz; H an C(4)), 5,73 (*d* × *d*; $J_{3,4} = 9,5$ Hz, $J_{3,2} = 3,5$ Hz; H an C(3)), 2,86 (*qi*; $J_{1, \text{CH}_3} = J_{1,2} = 7,0$ Hz; H an C(1)), 2,60 (*m*; H an C(2)), 1,13 und 0,98 (je ein *d*; $J_{\text{CH}_3,1}$ bzw. $J_{\text{CH}_3,2} = 7,0$ Hz; CH₃ an C(1) und C(2)). MS.: 158 (*M*⁺, 43), 156 (10), 143 (100), 141 (23), 129 (17), 128 (52), 127 (12), 115 (26), 102 (5), 91 (5), 77 (7), 70,5 (8).

C₁₂H₁₄ (158,24) Ber. C 91,08 H 8,92% Gef. C 90,86 H 8,77%

1.2. 1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-dihydronaphthalin (**9**). Die *Grignard*-Verbindung aus 2-Phenyläthylbromid wurde nach *Quillet & Dreux* [29] mit 2-Hydroxy-2-methyl-butan-3-on zum 2,3-Dimethyl-5-phenyl-pentan-2,3-diol umgesetzt, dieses mit konzentrierter Ameisensäure versetzt

und während einer Std. unter Rückfluss erhitzt. Das entstandene Gemisch von 3,3-Dimethyl-5-phenyl-pentan-2-on und 2,2-Dimethyl-5-phenyl-pentan-3-on wurde chromatographisch an Kieselgel mit Pentan/Äther 9:1 aufgetrennt. 6,8 g reines 3,3-Dimethyl-5-phenyl-pentan-2-on überführte man mit Methylmagnesiumbromid in 5-Phenyl-2,3,3-trimethyl-pentan-2-ol. Destillation bei 130–150°/15 Torr ergab 4,15 g Produkt (56,5%). IR.: 3580 (freie OH), 3450 (geb. OH), 1605, 1586 und 1495 (Aromat), 1385 und 1365 ($\text{>C}(\text{CH}_3)_2$), 1130 und 1110 (C=O), 750 (5 benachb. arom. H). NMR.: 7,10 (*m*; 5 arom. H), 2,65–2,45 (*m*; 2 H an C(5)), 1,65–1,45 (*m*; 2 H an C(4)), 1,26 (*s*; OH), 1,13 (*s*; 2 CH_3 an C(2)), 0,95 (*s*; 2 CH_3 an C(3)).

4,0 g 5-Phenyl-2,3,3-trimethyl-pentan-2-ol wurden in Analogie zu [30] mit 85proz. Schwefelsäure zum 1,1,2,2-Tetramethyltetralin cyclisiert. Ausbeute 3,2 g (87,7%). IR.: 1602, 1577 und 1491 (Aromat), 1380 und 1367 ($\text{>C}(\text{CH}_3)_2$), 760 (4 benachb. arom. H). NMR.: 7,15 (*m*; 1 arom. H), 7,10–6,85 (*m*; 3 arom. H), 2,77 (*t*; $J_{4,3} = 7,0$ Hz; 2 H an C(4)), 1,64 (*t*; $J_{3,4} = 7,0$ Hz; 2 H an C(3)), 1,21 (*s*; 2 CH_3 an C(1)), 0,94 (*s*; 2 CH_3 an C(2)).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}$ (188,31) Ber. C 89,30 H 10,70% Gef. C 89,60 H 10,49%

Bromierung von 1,5 g 1,1,2,2-Tetramethyltetralin mit N-Bromsuccinimid und basische Dehydrohalogenierung (vgl. [30]) ergab 0,83 g (59,5%) rohes 1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-dihydronaphthalin (9), wovon man durch präp. GC. ein Nebenprodukt abtrennte, das als 4-Brom-1,1,2,2-tetramethyl-1,2-dihydronaphthalin identifiziert wurde. 1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-dihydronaphthalin (9): UV.: λ_{max} 294,0 (Schulter, 2,67), 265,0 (3,99), 260,0 (3,98); λ_{min} 232,0 (3,27). IR.: 1487 (Aromat), 1387, 1373 und 1362 ($\text{>C}(\text{CH}_3)_2$), 752 (4 benachb. arom. H). NMR.: 7,30–6,80 (*m*; 4 arom. H), 6,24 (*d*; $J_{4,3} = 10,0$ Hz; H an C(4)), 5,54 (*d*; $J_{3,4} = 10,0$ Hz; H an C(3)), 1,20 (*s*; 2 CH_3 an C(1)), 0,98 (*s*; 2 CH_3 an C(2)). MS.: 186 (M^+ , 41), 171 (100), 156 (40), 145 (19), 144 (52), 142 (28), 129 (24), 128 (37), 115 (28), 91 (13), 77 (11).

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}$ (186,30) Ber. C 90,26 H 9,74% Gef. C 90,48 H 9,99%

2. Bestrahlungen der 1,2-Dihydronaphthaline. – 2.1. Bestrahlungen von 1,1-Dimethyl-1,2-dihydronaphthalin (8) [2]. 2.1.1. Bestrahlung von 8 bei -100° . Eine Lösung von 8 in DMBP ($c = 5,5 \times 10^{-4} \text{M}$) wurde bei -100° mit der Hochdrucklampe (HD.-Lampe) bestrahlt. Der Verlauf der Photoreaktion wurde gas-chromatographisch verfolgt. Nach 49,4% Umsetzung (60 Sek. Bestrahlung) traten die drei Photoprodukte 12 (18,8%), 13 (19,4%) und 14 (1,7%) (interner Standard: Pentadecan) auf (vgl. Schema 2).

Eine präparative Bestrahlung (30 Min.) von 500 mg 8 in 2 l Pentan ($c = 1,6 \times 10^{-3} \text{M}$) bei -100° ergab nach dem Abdampfen des Lösungsmittels im RV. 400 mg (80%) destillierbares Material (80–100°/15 Torr). Im KGC. wurden 4% Edukt 8, 37% 12, 54% 13 und 5% 14 nachgewiesen. Die Photoprodukte wurden durch präp. GC. aufgetrennt.

2-Isopropyl-allenyl-benzol (12). IR.: 1940 (Allen), 1601, 1575 und 1487 (Aromat), 842 ($\text{>C}=\text{CH}_2$), 750 (4 benachb. arom. H). NMR.: s. Tab. 1. MS.: 158 (M^+ , 22), 157 (2), 143 (100), 141 (17), 130 (7), 129 (25), 128 (76), 115 (35), 91 (8), 77 (11), 70,5 (4).

2-Isopropenyl-allyl-benzol (13). IR.: 1638 (C=C), 1602 und 1487 (Aromat), 992 und 905 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$), 896 ($\text{>C}=\text{CH}_2$), 762, 752 (4 benachb. arom. H). NMR.: s. Tab. 1. MS.: 158 (M^+ , 23), 157 (2,5), 143 (100), 141 (19), 130 (71), 129 (37), 128 (89), 115 (58), 91 (17), 77 (14), 70,5 (7).

4,4-Dimethyl-benzobicyclo[3.1.0]hex-2-en (14) [22]. IR.: 1610 und 1487 (Aromat), 1362 (δ_{CH_3}), 762, 750 (4 benachb. arom. H). NMR.: 7,20–6,90 (*m*; 4 arom. H), 2,30 ($d \times d \times d$; $J_{1,6 \text{ exo}} = 8,0$ Hz, $J_{1,5} = 6,0$ Hz, $J_{1,6 \text{ endo}} = 3,0$ Hz; H an C(1)), 1,55 ($d \times d \times d$; $J_{5,6 \text{ exo}} = 8,0$ Hz, $J_{5,1} = 6,0$ Hz, $J_{5,6 \text{ endo}} = 4,5$ Hz; H an C(5)), 1,30 und 1,25 (je ein *s*; 2 CH_3 an C(4)), 0,88 ($t \times d$; $J_{6 \text{ exo}, 1} = J_{6 \text{ exo}, 5} = 8,0$ Hz, $J_{\text{gem}} = 4,5$ Hz; H exo an C(6)), 0,05 ($t \times d$; $J_{\text{gem}} = J_{6 \text{ endo}, 5} = 4,5$ Hz, $J_{6 \text{ endo}, 1} = 3,0$ Hz; H endo an C(6)). MS.: 158 (M^+ , 29), 157 (1,5), 143 (100), 141 (14), 130 (5), 129 (15), 128 (57), 115 (27), 91 (6), 77 (7), 70,5 (7).

2.1.2. Bestrahlung von 8 bei -196° . Eine $5,5 \times 10^{-4} \text{M}$ Lösung von 8 in DMBP wurde in der Tieftemperatur-Quarzzelle mit flüssigem Stickstoff auf -196° gekühlt. Dabei erstarrte die Lösung zu einem Glas. Nach 600 Sek. Bestrahlung mit einer HD.-Lampe wurde das Glas aufgetaut und durch KGC. analysiert. Die Umsetzung betrug 46,2%. Die drei identifizierten Photoprodukte 12, 13 und 14 lagen in Mengen von 3,0%, 31,6% bzw. 6,0% vor (vgl. Schema 2).

2.1.3. Bestrahlung von 8 bei -70° . Bei der Bestrahlung von 8 in DMBP ($c = 5,5 \times 10^{-4} \text{M}$) bei -70° mit der HD.-Lampe während 100 Sek. (68,3% Umsetzung) bildeten sich die folgenden

Photoprodukte (KGC.): 22,5% **12**, 27,3% **13**, 4,9% **14** und *endo*-**5**¹³⁾, 4,0% *cis*-**6**, 3,5% *trans*-**6** und 5,0% *exo*-**5** (vgl. Schema 2).

2.1.4. *Bestrahlung von 8 bei 25°*. Die $5,5 \times 10^{-4}$ M Lösung von **8** in DMBP wurde in einer Quarzküvette bei Raumtemperatur mit der HD.-Lampe bestrahlt. Nach 20 Sek. waren 50,2% des Dihydronaphthalins umgesetzt. Als Photoprodukte wurden im KGC. *cis*- und *trans*-**6** (42,1% bzw. 0,5%) und *exo*- und *endo*-**5** (2,6 bzw. 2,2%) nachgewiesen (vgl. Schema 2).

2.2. *Bestrahlung von 1,1-Di-(trideuteriomethyl)-1,2-dihydronaphthalin (d₆-8) [2]*. – Eine $7,9 \times 10^{-4}$ M Lösung von **d₆-8** in DMBP wurde bei -100° mit einer HD.-Lampe bestrahlt. Nach dem Aufwärmen auf Raumtemperatur wurde die Photolösung im KGC. analysiert. Nach 50,7% Umsetzung (100 Sek. Bestrahlung) konnten die Photoprodukte **d₆-12** (29,6%), **d₆-13** (6,2%) und **d₆-14** (2,3%) nachgewiesen werden.

Aus einer präparativen Bestrahlung (30 Min.) von 1000 mg **d₆-8** in 2 l Pentan ($c = 3,2 \times 10^{-3}$ M) bei -100° erhielt man nach Destillation bei $80-100^\circ/15$ Torr 850 mg (85%) eines Gemisches von 13% **d₆-8**, 53% **d₆-12**, 26% **d₆-13** und 7% **d₆-14** (KGC.). Die Photoprodukte wurden durch präp. GC. aufgetrennt.

d₆-2-Isopropyl-allenyl-benzol (d₆-12). IR.: 2215, 2130 und 2070 (ν_{CD}), 1942 (Allen), 1603, 1575 und 1490 (Aromat), 845 ($>C=CH_2$), 756 (4 benachb. arom. H). NMR.: s. Tab. 1: MS.: 164 (M^+ -**d₆**, 27), 163 (2,7), 149–143 (146 = 100%), 134–127 (130 = 34%, 128 = 33%).

d₆-2-Isopropenyl-allyl-benzol (d₆-13). IR.: 2300–2050 (ν_{CD}), 1640 (C=C), 1610, 1596 und 1485 (Aromat), 1000 und 913 ($-CH=CH_2$), 746 (4 benachb. arom. H). NMR.: s. Tab. 1. MS.: 164 (M^+ -**d₆**, 34), 163 (4,5), 149–143 (146 = 79%), 135–127 (134 = 100%).

d₆-4,4-Dimethyl-benzobicyclo[3.1.0]hex-2-en (d₆-14). IR.: 2210, 2130 und 2070 (ν_{CD}), 1610 und 1485 (Aromat), 753, 748 (4 benachb. arom. H). NMR.: 7,20–6,90 (m ; 4 arom. H), 2,30 ($d \times d \times d$; $J_{1,6\text{exo}} = 8,0$ Hz, $J_{1,5} = 6,0$ Hz, $J_{1,6\text{endo}} = 3,0$ Hz; H an C(1)), 1,55 ($d \times d \times d$); $J_{6,8\text{exo}} = 8,0$ Hz, $J_{5,1} = 6,0$ Hz, $J_{5,6\text{endo}} = 4,5$ Hz; H an C(5)), 1,30 und 1,27 (je br. s; 0,3 H; Restprotonen der CH_3 an C(4)), 0,88 ($t \times d$; $J_{6\text{exo},1} = J_{6\text{exo},5} = 8,0$ Hz, $J_{gem} = 4,5$ Hz; H_{exo} an C(6)), 0,06 ($t \times d$; $J_{gem} = J_{6\text{endo},5} = 4,5$ Hz, $J_{6\text{endo},1} = 3,0$ Hz; H_{endo} an C(6)). MS.: 164 (M^+ -**d₆**, 31), 163 (2,8), 149–143 (146 = 100%), 135–127 (128 = 28%).

2.3. *Vergleichende Bestrahlungen von 1,1-Dimethyl- und 1,1-Di-(trideuteriomethyl)-1,2-dihydronaphthalin (8 bzw. d₆-8) bei -110°* . Zur Bestimmung der Produktverhältnisse bei der Bestrahlung von **8** ($c = 5,5 \times 10^{-4}$ M) bzw. **d₆-8** ($c = 7,9 \times 10^{-4}$ M) bei -110° in DMBP wurde der Reaktionsverlauf in Abständen von 20 Sek. bis zur Umsetzung von ca. 60% gas-chromatographisch verfolgt. Als interner Standard diente Pentadecan (Tab. 2).

Die Verhältnisse der Produkte **12**, **13** und **14** zu umgesetztem Ausgangsmaterial sowie die Verhältnisse der Produkte untereinander, wurden durch Regressionsanalyse für das nicht deuterierte und für das deuterierte Material bestimmt (Rechnungen auf elektronischem Tischcomputer Wang 600). Alle diese Verhältnisse sind während der untersuchten Reaktionsdauer mit Korrelationskoeffizienten von 0,975 bis 0,999 konstant.

Bezüglich umgesetzten Materials ist das Verhältnis von **d₆-12/12** = 1,54, von **d₆-14/14** = 1,58 und von **d₆-13/13** = 0,317. Aus **12/13** und **d₆-12/d₆-13** erhält man für den Isotopieeffekt einen Wert von $4,87 \pm 0,03$.

2.4. *Bestrahlungen von 1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-dihydronaphthalin (9)*. 2.4.1. *Bestrahlung von 9 bei -100°* . Eine Lösung von **9** in Pentan ($c = 3,5 \times 10^{-4}$ M) bestrahlte man bei -100° mit einer HD.-Lampe. Die im KGC. ermittelten Zusammensetzungen des Photogemisches nach dem Aufwärmen auf Raumtemperatur sind in Tab. 3 zusammengestellt.

In einem präparativen Ansatz wurden 600 mg **9** in 2 l Pentan ($c = 3,2 \times 10^{-3}$ M) bei -110° mit einer HD.-Lampe während 15 Min. bestrahlt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels im RV. und Destillation bei $90-120^\circ/15$ Torr erhielt man 560 mg (93%) eines Produktgemisches, dessen Zusammensetzung im KGC. bestimmt wurde: 1,2% **9**, 7,0% **16**, 14% **17**, 76% **18** und 1,5% **19**. Die Produkte wurden mit Hilfe der präp. GC. aufgetrennt und spektroskopisch identifiziert. **19** verglich man zudem gas-chromatographisch mit authentischem Material [12].

¹³⁾ Die Dimethyl-benzobicyclo[3.1.0]hex-2-ene **14** und *endo*-**5** wiesen an XE-60-Glaskapillar-Kolonnen gleiche Retentionszeiten auf.

Tabelle 2. Vergleichende Bestrahlungen von **8** und d_6 -**8** in DMBP bei -110° mit der HD.-Lampe

	Bestrah- lungs- dauer (Sek.)	Edukt (%)	12 (%)	12 /Um- setzung	13 (%)	13 /Um- setzung	14 (%)	14 /Um- setzung
8	20	75,8	8,3	0,34	9,3	0,38	0,6	0,024
	40	61,7	14,6	0,38	15,5	0,40	1,2	0,031
	60	50,4	18,8	0,38	19,4	0,39	1,7	0,034
	80	44,7	20,0	0,36	20,5	0,36	1,8	0,033
	100	40,0	24,3	0,40	23,7	0,39	1,6	0,027
d_6 - 8	20	83,8	8,6	0,53	1,8	0,11	0,6	0,037
	40	81,8	9,6	0,53	2,0	0,11	0,7	0,038
	60	64,0	20,0	0,56	4,3	0,12	1,4	0,039
	80	57,4	25,9	0,61	5,5	0,13	2,0	0,047
	100	49,3	29,6	0,58	6,2	0,12	2,3	0,045
	120	40,6	34,7	0,59	7,0	0,14	2,8	0,047

Tabelle 3. Zusammensetzung der Photoprodukte nach Bestrahlung von **9** bei -100°

Bestrahlungs- dauer (Sek.)	9 (%)	16 (%)	17 (%)	18 (%)	19 (%)
20	47,1	2,9	3,3	27,4	–
100	18,9	3,9	5,6	48,0	1,6

2-Isopropyl-(3',3'-dimethylallyl)-benzol (**16**). IR.: 1948 (Allen), 1603 und 1490 (Aromat), 1385 und 1363 ($\text{>C}(\text{CH}_3)_2$), 751 (4 benachb. arom. H). NMR.: s. Tab. 1. MS.: 186 (M^+ , 19), 171 (37), 156 (13), 143 (100), 142 (15), 141 (16), 129 (28), 128 (37), 115 (21), 91 (13), 77 (9).

2-Isopropenyl-(3',3'-dimethylallyl)-benzol (**17**). IR.: 1640 (C=C), 1603 und 1485 (Aromat), 896 ($\text{>C}=\text{CH}_2$), 760, 744 (4 benachb. arom. H). NMR.: s. Tab. 1. MS.: 186 (M^+ , 7), 171 (16), 156 (12), 143 (100), 142 (16), 141 (13), 129 (26), 128 (38), 115 (23), 91 (12), 77 (10).

4,4,6,6-Tetramethyl-benzobicyclo[3.1.0]hex-2-en (**18**). IR.-, NMR.- und MS.-Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein [2] [22].

1,1-Dimethyl-2-isopropenyl-indan (**19**). Vgl. [2] [22].

2.4.2. Bestrahlung von **9** bei 25° . Eine 5×10^{-4} M Lösung von **9** in Hexan wurde bei Raumtemperatur mit einer ND.-Lampe bestrahlt und der Verlauf der Photolyse gas-chromatographisch verfolgt. Als interner Standard wurde Pentadecan verwendet. Die Resultate sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Ein präparativer Bestrahlungsansatz von 700 mg **9** in 200 ml Hexan ($c = 1,88 \times 10^{-2}$ M) wies nach 105 Min. im KGC. noch 43,9% **9** neben 4,9% *cis*-**20**, 33,3% *cis*-**21**, 0,7% *trans*-**20** und 15,1% *trans*-**21** auf. Die Photoprodukte *cis*-**20**, *cis*- und *trans*-**21** konnten durch präp. GC. in reiner Form erhalten werden und wurden auf Grund ihrer spektralen Daten identifiziert.

cis-2-Isopropenyl-(3'-methyl-but-1'-enyl)-benzol (*cis*-**20**). IR.: 1639 (C=C), 1600 und 1481 (Aromat), 1373 und 1363 ($\text{>C}(\text{CH}_3)_2$), 897 ($\text{>C}=\text{CH}_2$), 764 (4 benachb. arom. H). NMR.: s. Tab. 1. MS.: 186 (M^+ , 2,5), 171 (4), 156 (4), 155 (3), 153 (2,5), 152 (3), 143 (100), 142 (16), 141 (16), 130 (33), 129 (31), 128 (52), 127 (13), 115 (29), 91 (9), 77 (9).

cis-2-Isopropyl-(3'-methyl-but-1',3'-dienyl)-benzol (*cis*-**21**). IR.: 1638 und 1605 (C=C, konj.), 1598 und 1485 (Aromat), 1386 und 1365 ($\text{>C}(\text{CH}_3)_2$), 889 ($\text{>C}=\text{CH}_2$), 755 (4 benachb. arom. H). NMR.: s. Tab. 1. MS.: 186 (M^+ , 8), 171 (8), 156 (4), 155 (3), 153 (2), 152 (2), 143 (100), 142 (12), 141 (10), 129 (21), 128 (29), 115 (15), 91 (10), 77 (6).

trans-2-Isopropyl-(3'-methyl-but-1',3'-dienyl)-benzol (*trans*-**21**). IR.: 1633 und 1603 (C=C, konj.), 1596 und 1486 (Aromat), 1385 und 1364 ($\text{>C}(\text{CH}_3)_2$), 960 ($-\text{CH}=\text{CH}-$, *trans*), 887

Tabelle 4. *Photolyse von 9 bei 25° mit ND.-Lampe*

Bestrahlungs- dauer (Min.)	9 (%)	<i>cis</i> - 20 (%)	<i>trans</i> - 20 (%)	<i>cis</i> - 21 (%)	<i>trans</i> - 21 (%)
0	100	–	–	–	–
10	52,1	2,9	0,8	24,0	19,2
20	30,0	3,5	1,8	28,5	34,3
30	18,7	3,9	2,9	26,4	47,7
45	9,5	3,6	4,5	21,8	56,0

(>C=CH_2), 752 (4 benachb. arom. H). NMR.: s. Tab. 1. MS.: 186 (M^+ , 18), 171 (13), 156 (6), 155 (4), 153 (2), 152 (2), 143 (100), 142 (11), 141 (12), 129 (24), 128 (29), 115 (15), 91 (10), 77 (7).

Die Strukturzuordnung von *trans*-**20** beruhte einerseits auf seinem gas-chromatographischen andererseits auf seinem photochemischen Verhalten. Auf einer XE-60-Glaskapillar-Kolonnen (24 m \times 0,3 mm; Ofentemp. 100°, Trägergasdruck 0,25 Atm.) betrug das Verhältnis der Retentionszeiten von *trans*-**20**/*cis*-**20** = 2,0. Dieses Verhältnis ist vergleichbar mit dem anderer Divinylbenzole: *trans*-**6**/*cis*-**6** = 1,8; *trans*-**26**/*cis*-**26** = 1,9. Eine Bestrahlung (5 Min.) von *cis*-**20** in Hexan ($c \approx 10^{-3}$ M) mit der ND.-Lampe bei Raumtemperatur lieferte ferner ein Hauptprodukt, das gas-chromatographisch (Zumischen zum Bestrahlungsansatz von **9** mit ND.-Lampe bei 25°) identisch mit demjenigen Pik war, der *trans*-**20** zugeordnet wurde.

2.5. Bestrahlungen von *trans*- und *cis*-1,2-Dimethyl-1,2-dihydronaphthalin (*trans*- und *cis*-**10**).

2.5.1. *Bestrahlung von trans-10 bei -100°*. *trans*-**10** wurde in DMBP ($c = 2,5 \times 10^{-4}$ M) bei -100° mit einer HD.-Lampe bestrahlt. Nach 58,3% Umsetzung trat im KGC. ein Hauptprodukt zu 49,3% auf. Aus einer präparativen Bestrahlung (30 Min.; vollständige Umsetzung) von 500 mg *trans*-**10** in 2 l Pentan ($c = 1,58 \times 10^{-3}$ M) bei -100° mit der HD.-Lampe erhielt man nach Destillation (80–120°/15 Torr) 250 mg (50%) Produkte. Das Hauptprodukt wurde durch präp. GC. gereinigt und im KGC. durch Vergleich mit authentischem Material [2] als 4-*exo*,6-*exo*- und/oder 4-*exo*,6-*endo*-Dimethyl-benzobicyclo[3.1.0]hex-2-en (4-*exo*,6-*exo*- bzw. 4-*exo*,6-*endo*-**23**)¹⁴ identifiziert. NMR.-spektroskopisch liess sich zeigen, dass diese Hauptfraktion ein Gemisch (3:1) von 4-*exo*,6-*exo*- und 4-*exo*,6-*endo*-**23** darstellte. (vgl. [2]).

2.5.2. *Bestrahlung von cis-10 bei -100°*. Eine Bestrahlung von *cis*-**10** in DMBP ($c = 2,5 \times 10^{-4}$ M) bei -100° mit der HD.-Lampe lieferte nach 91,2% Umsetzung ein Gemisch der folgenden Photoprodukte (KGC., Standard: Pentadecan): 4-*exo*,6-*exo*- und/oder 4-*exo*,6-*endo*-**23** (26,8%)¹⁴, 4-*endo*,6-*exo*-**23** (42,0%), 4-*endo*,6-*endo*-**23** (2,9%) und 2-Äthyl-(3'-methylallyl)-benzol (**24**, 13,2%) neben zwei nicht identifizierten Produkten (2,0% bzw. 4,2%).

Eine präparative Bestrahlung (15 Min.; 90% Umsetzung) von 700 mg *cis*-**10** in 2 l Pentan ($c = 2,22 \times 10^{-3}$ M) ergab nach Destillation (80–120°/15 Torr) 500 mg (71%) Produkte. Durch präp. GC. konnten die Hauptprodukte isoliert werden. Die isomeren 4,6-Dimethyl-benzobicyclo[3.1.0]hex-2-ene (**23**) wurden durch Vergleich mit authentischem Material und spektroskopisch identifiziert [2]. Mit Hilfe des NMR.-Spektrums liess sich das Verhältnis der gas-chromatographisch nicht trennbaren 4-*exo*,6-*exo*- und 4-*exo*,6-*endo*-**23** zu 1:2 bestimmen. Als neues Photoprodukt wurde 2-Äthyl-(3'-methylallyl)-benzol (**24**) isoliert. IR.: 1945 (Allen), 1602 und 1486 (Aromat), 748 (4 benachb. arom. H). NMR.: s. Tab. 1. MS.: 158 (M^+ , 45), 143 (100), 142 (9), 141 (16), 129 (47), 128 (62), 127 (16), 115 (29), 91 (10), 78 (50), 70,5 (6).

2.5.3. *Bestrahlung von trans-10 bei 25°*. Bei der Bestrahlung einer $2,8 \times 10^{-4}$ M Lösung von *trans*-**10** in Pentan mit der HD.-Lampe bei 25° traten im KGC. sechs neue Pike auf. Der zeitliche Verlauf der Photolyse ist in Tab. 5 dargestellt.

Die Ergebnisse der Bestrahlung von *trans*-**10** in Hexan ($c = 8 \times 10^{-4}$ M) bei Raumtemperatur mit einer ND.-Lampe sind in Tab. 6 zusammengestellt. Die Identifikation der Photoprodukte erfolgte im KGC. durch Vergleich mit den reinen Photoprodukten, die aus einer präparativen Bestrahlung von *cis*-**10** gewonnen wurden (vgl. 2.5.4).

¹⁴) 4-*exo*,6-*exo*- und 4-*exo*,6-*endo*-**23** liessen sich an Glaskapillar-Kolonnen (beladen mit XE-60, F-50 bzw. Emulphor) nicht auftrennen (vgl. [2]).

Tabelle 5. *Bestrahlung von trans- bzw. cis-10 in Pentan mit HD.-Lampe bei 25°*

Bestrah- lungsdauer (Sek.)	<i>trans-10</i> (%)	<i>cis-10</i> (%)	4- <i>exo</i> , 6- <i>exo</i> - und 4- <i>exo</i> , 6- <i>endo-23</i> (%)	<i>cis-26</i> (%)	<i>trans-26</i> (%)	<i>cis-27</i> (%)	<i>trans-27</i> (%)
0	99,8	0,2	–	–	–	–	–
3	61,1	21,3	4,8	4,6	0,5	6,6	1,0
6	48,4	22,8	6,1	6,4	0,8	10,5	5,0
10	32,4	23,5	9,1	8,7	1,5	15,9	8,9
13	25,2	21,0	10,9	8,4	1,6	19,0	13,5
16	19,6	19,4	12,5	8,4	1,2	21,1	17,8
20	14,3	15,5	15,4	6,1	1,8	25,3	21,6
25	10,0	10,0	15,0	7,1	2,0	28,1	27,8
30	5,6	8,3	15,2	5,2	0,9	29,3	33,2
0	0,3	99,7	–	–	–	–	–
3	0,5	77,3	–	11,7	1,2	7,1	1,8
6	0,2	62,0	–	17,1	3,1	12,4	5,2
10	–	44,5	0,2	19,1	7,5	18,9	9,4
13	–	36,6	0,1	20,0	6,9	22,2	13,9
16	–	31,0	0,1	19,4	7,4	24,7	15,2
20	–	20,8	0,1	17,1	7,2	30,0	21,5
25	–	18,2	–	14,8	6,9	30,4	24,4
30	–	11,4	–	11,1	3,8	36,9	31,6

Die Summe der im KGC. nachweisbaren Substanzen (bezogen auf Pentadecan als internem Standard) war bei beiden Isomeren nach 30 Sek. Bestrahlung 80–85%.

Tabelle 6. *Bestrahlung von trans- bzw. cis-10 in Hexan mit ND.-Lampe bei 25°*

Bestrahlungs- dauer (Min.)	<i>trans-10</i> (%)	<i>cis-10</i> (%)	<i>cis-26</i> (%)	<i>trans-26</i> (%)	<i>cis-27</i> (%)	<i>trans-27</i> (%)
15	72,0	12,2	3,4	1,3	6,5	4,2
60	18,7	18,7	11,3	5,7	19,2	20,4
15	–	72,7	11,5	3,2	8,9	3,5
60	–	33,6	20,0	10,0	17,9	15,0

2.5.4. *Bestrahlung von cis-10 bei 25°*. Eine Lösung von *cis-10* in Pentan ($c = 3,0 \times 10^{-4} \text{M}$) wurde bei 25° mit der HD.-Lampe bestrahlt. Die Photoreaktion wurde im KGC. verfolgt (vgl. Tab. 5). Die Bestrahlung von *cis-10* bei 25° in Hexan ($c = 8 \times 10^{-4} \text{M}$) mit der ND.-Lampe lieferte ein sehr ähnliches Produktgemisch wie die Bestrahlung mit der HD.-Lampe (vgl. Tab. 6).

Zwei präparative Bestrahlungen von je 250 mg *cis-10* in 100 ml Hexan bei 25° im Argonstrom mit der ND.-Lampe während 120 Min. ergaben nach der Destillation bei 80–120°/15 Torr 337 mg (67%) Produkte. Das Destillat wies im KGC. folgende Zusammensetzung auf: 39,6% *cis-10*, 17,5% *cis-26*, 10,0% *trans-26*, 14,3% *cis-27* und 14,3% *trans-27*. Die Produkte wurden durch präp. GC. aufgetrennt. Fraktion 1 erwies sich als ein Gemisch (5:4) von *cis-2-Vinyl-(but-1'-enyl)-benzol* (*cis-26*) und *cis-2-Äthyl-(buta-1', 3'-dienyl)-benzol* (*cis-27*). IR.: 1630 (C=C), 1605 und 1480 (Aromat), 1005, 995 und 906 (—CH=CH₂), 763, 752 (4 benachb. arom. H). NMR.: s. Tab. 1. MS.: 158 (*M*⁺, 15), 143 (11), 141 (7), 130 (13), 129 (100), 128 (40), 127 (12), 115 (24), 91 (6), 77 (7), 70,5 (2).

trans-2-Vinyl-(but-1'-enyl)-benzol (trans-**26**). IR.: 1650 und 1630 (C=C), 1602 und 1477 (Aromat), 991 und 910 (—CH=CH₂), 964 (—CH=CH—, *trans*), 760 (4 benachb. arom. H). NMR.: s. Tab. 1. MS.: 158 (M⁺, 18), 143 (17), 141 (8), 130 (15), 129 (100), 128 (41), 127 (13), 115 (26), 91 (6), 77 (8), 70,5 (2).

trans-2-Äthyl-(buta-1',3'-dienyl)-benzol (trans-**27**). IR.: 1634 (C=C), 1600 und 1483 (Aromat), 1000 und 900 (—CH=CH₂), 949 (—CH=CH—, *trans*), 749 (4 benachb. arom. H). NMR.: s. Tab. 1. MS.: 158 (M⁺, 21), 143 (15), 141 (8), 130 (12), 129 (100), 128 (40), 127 (11), 115 (24), 91 (9), 77 (9), 70,5 (4).

3. Bestrahlung der 4,6-Dimethyl-benzobicyclo[3.1.0]hex-2-ene (23). – Eine Lösung von 4-*endo*,6-*exo*-**23** in DMBP ($c \approx 10^{-3} \text{ M}$) wurde bei Raumtemperatur mit der HD.-Lampe bestrahlt. Nach 30 Sek. Bestrahlungsdauer konnte im KGC. 85%, nach 100 Sek. noch 60% 4-*endo*,6-*exo*-**23** nachgewiesen werden. Durch Zumischen von 4-*endo*,6-*endo*- und 4-*exo*,6-*exo*- und/oder 4-*exo*,6-*endo*-**23** konnte gezeigt werden, dass keines der Photoprodukte > 2% ein 4,6-Dimethyl-benzobicyclo[3.1.0]hex-2-en (**23**) war.

Durch eine analoge Bestrahlung eines Gemisches von 4-*exo*,6-*exo*- und 4-*exo*,6-*endo*-**23** konnte eine Isomerisierung zu 4-*endo*,6-*exo*- bzw. 4-*endo*,6-*endo*-**23** unter den Bestrahlungsbedingungen ausgeschlossen werden.

4. Thermische Isomerisierung von 2-Isopropyl-allenyl-benzol (12). – 15 mg des Allens **12** wurden in 0,3 ml reinem Decan gelöst (ca. 5proz. Lösung) und je 0,1 ml der Lösung bei 10^{-3} Torr in Pyrexbömbchen eingeschmolzen. Die drei Proben wurden im Bombenofen auf $170^\circ (\pm 3^\circ)$ erhitzt und nach 35, 80 bzw. 200 Min. im KGC. analysiert. Als einziges Produkt trat dabei *cis*-2-Isopropenyl-propenyl-benzol (*cis*-**6**) auf (KGC.-Vergleich mit authentischem Material [2]). Das Verhältnis von *cis*-**6**/**12** betrug nach 35 Min. Erhitzen 2,7 und nach 80 Min. 22. Nach 200 Min. Erhitzen konnte kein **12** mehr nachgewiesen werden.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. Heimgartner, P. Gilgen, U. Schmid, H.-J. Hansen, H. Schmid, K. Pfoertner & K. Bernauer, *Chimia* **26**, 424 (1972).
- [2] H. Heimgartner, L. Ulrich, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* **54**, 2313 (1971).
- [3] K. Salisbury, *Tetrahedron Letters* **1971**, 737.
- [4] R. Srinivasan, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 2806 (1961); K. J. Crowley, *Proc. chem. Soc.* **1964**, 17; *J. org. Chemistry* **33**, 3679 (1968); H. Prinzbach & E. Druckrey, *Tetrahedron Letters* **1965**, 2959; P. Schiess & Chr. Suter, *Helv.* **54**, 2636 (1971).
- [5] H. Heimgartner, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* **55**, 1385 (1972); vgl. auch R. Hug, H.-J. Hansen & H. Schmid, *ibid.* **55**, 1828 (1972); C. J. Gaasbeek, H. Hogeveen & H. C. Volger, *Rec. trav. chim. Pays-Bas* **91**, 821 (1972).
- [6] H. Heimgartner, J. Zsindely, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* **53**, 1212 (1970).
- [7] a) E. F. Kiefer & J. Y. Fukunaga, *Tetrahedron Letters* **1969**, 993; E. F. Kiefer & C. H. Tanna, *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 4478 (1969). Siehe auch b) N. T. Anh, «Die Woodward-Hoffmann-Regeln und ihre Anwendung», Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1972, S. 83; W. C. Dauben, C. D. Poulter & Chr. Suter, *J. Amer. chem. Soc.* **92**, 7408 (1970).
- [8] a) Vgl. [7b] S. 141. b) D. A. Seeley, *J. Amer. chem. Soc.* **94**, 4378 (1972).
- [9] W. G. Dauben & W. T. Wipke, *Pure Appl. Chem.* **9**, 539 (1964).
- [10] W. R. Roth & J. König, *Liebigs Ann. Chem.* **699**, 24 (1966).
- [11] W. A. Pryor, «Free Radicals», McGraw-Hill, New York 1966; P. Gray, A. A. Herod & A. Jones, *Chem. Rev.* **71**, 247 (1971).
- [12] L. Ulrich, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* **53**, 1323 (1970).
- [13] R. B. Woodward & R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **81**, 797 (1969); *idem*, «Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie», Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1969.
- [14] H. Heimgartner, Dissertation, Universität Zürich 1972.
- [15] E. N. Marvell, G. Caple & B. Schatz, *Tetrahedron Letters* **1965**, 385.
- [16] P. Courtot & R. Rumin, *Tetrahedron Letters* **1970**, 1849; vgl. auch die in [2] zitierte Literatur.
- [17] H. Kleinkhuis, R. L. C. Wijting & E. Havinga, *Tetrahedron Letters* **1971**, 255.

- [18] J. K. Kochi & P. J. Krusic, J. Amer. chem. Soc. 90, 7157 (1968); vgl. auch C. Walling & W. Thaler, *ibid.* 83, 3877 (1961); H.-J. Hansen, H. R. Waespe & H. Schmid, IV. IUPAC – Symposium on Photochemistry, Baden-Baden 1972; Contributed papers, p. 83.
- [19] A. Padwa & S. C. Clough, J. Amer. chem. Soc. 92, 5803 (1970); A. Padwa, L. Brodsky & S. C. Clough, Chem. Commun. 1971, 417; *idem*, J. Amer. chem. Soc. 94, 6767 (1972).
- [20] W. G. Dauben, IV. IUPAC – Symposium on Photochemistry, Baden-Baden 1972.
- [21] M. P. Cava & A. A. Deana, J. Amer. chem. Soc. 81, 4266 (1959); vgl. auch J. D. Roberts, A. Streitwieser & C. M. Regan, *ibid.* 74, 4579 (1952).
- [22] J. Meinwald & D. A. Seeley, Tetrahedron Letters 1970, 3739, 3743.
- [23] K. Grob, Helv. 48, 1362 (1965); 51, 718 (1968).
- [24] P. Cerutti & H. Schmid, Helv. 45, 1992 (1962).
- [25] L. M. Jackman & J. W. Lowm, J. chem. Soc. 1962, 3776; vgl. auch J. v. Braun, Liebigs Ann. Chem. 451, 46 (1927).
- [26] W. Foerst, «Neuere Methoden der präparativen Organischen Chemie I», 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1949, S. 129.
- [27] H. R. Snyder & F. X. Werber, J. Amer. chem. Soc. 72, 2965 (1950); Org. Syntheses, Coll. Vol. 3, 798 (1955); M. S. Newman & S. Seshadri, J. org. Chemistry 27, 76 (1962).
- [28] J. Demaecker & R. H. Martin, Nature 173, 1266 (1954); Bull. Soc. chim. Belge 68, 365 (1959).
- [29] J. P. Quillet & J. Dreux, Bull. Soc. chim. France 1966, 645.
- [30] E. A. Braude, L. M. Jackman, R. P. Linstead & G. Lowe, J. chem. Soc. 1960, 3133.

305. Bemerkungen zur Überführung von Resibufogenin in Bufalin¹⁾ 2)

Über Krötengifte, 41. Mitteilung

von Emil Hauser, Hort H. A. Linde und Sigrid Spengel

Pharmazeutisches Institut der Universität Basel

(12. X. 72)

Zusammenfassung. Bei der Reduktion von Resibufogenin **1** mit LiAlH_4 bei tiefer Temperatur entsteht nicht wie von Kondo [11], Pettit [7], [8] und Sondheimer [5] beschrieben Bufalin **2**, sondern das Hemiactal **7**.

Schon bevor die Struktur der herzwirksamen Steroide vom Bufo-Scilla-Typ ganz erarbeitet war, wurden Teilsynthesen des ungesättigten Rings (α -Pyrone) der Seitenkette versucht. So existiert ein Patent von Leopold Ruzicka aus dem Jahre 1944 [2], das aber mit den Arbeiten Elderfields [3] aus der gleichen Zeit unvereinbar ist. Im Jahre 1962 berichteten Bertin *et al.* [4] über eine Bufadienolidsynthese, die allerdings ohne die alle natürlich vorkommenden Bufadienolide charakterisierende 14β -Sauerstofffunktion ausgeführt wurde. Einige Jahre später beschrieben dann gleich drei Arbeitsgruppen [5–8] erfolgreich durchgeführte Synthesen. Von diesen interessierten uns die von Pettit [7–8] sowie die von Sondheimer [5] deshalb besonders, weil beide das Epoxid in Resibufogenin **1** mit LiAlH_4 in Äther bei etwa -60° zum 14β -Alkohol (= Bufalin (**2**)) reduziert haben wollen, eine Reaktion, die wir schon des öfteren ergebnislos versucht hatten. – In einer früheren Arbeit war die Reduktion von Marinobufagin **3** zu Telocinobufagin **4** mit NaBH_4 resp. BH_3 beschrieben worden [9]. Heute

¹⁾ 40. Mitteilung, siehe [1].

²⁾ Teilweise vorgetragen im Pharm. Institut der Freien Universität Berlin am 17. 5. 1971.