

Kurze Mitteilungen

Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen). Bis zum 10. des Monats bei der Redaktion eingehende Manuskripte können günstigenfalls am 15. des folgenden Monats veröffentlicht werden.

Photochemische Addition von Anilinen an 1,3-Diene *

Synèse Jolidon und Hans-Jürgen Hansen **

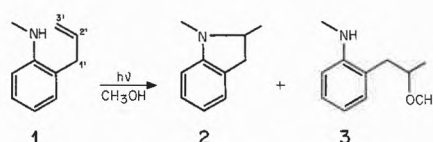
Institut für Organische Chemie der Universität Freiburg i. Ü.

Abstract

Anilines, e.g. aniline (**12**), N-methylaniline (**16**), 2,6-dimethylaniline (**14**), 2-(2'-butenyl)-N-methylaniline (**4**) or 2-(2'-cyclohexenyl)-N-methylaniline (**8**) when irradiated with a high pressure mercury lamp in methanol, acetonitrile, benzene or cyclohexane solution in the presence of an excess (3–60 fold) of 1,3-dienes, e.g. butadiene, trans-piperylene, isoprene or 1,3-cyclohexadiene yield corresponding N-allylated anilines (see Scheme 2–4). From butadiene and N-methylaniline (**16**) a 1:1 mixture of N-(1'-methylallyl)- and (E)/(Z)-N-(2'-butenyl)-N-methylaniline (**18** and (E)/(Z)-**19**, respectively) is obtained, whereas trans-piperylene and **16** leads to the formation of (E)/(Z)-N-(1'-methyl-2'-butenyl)-N-methylaniline ((E)/(Z)-**17**, Scheme 3). Irradiation of **16** in the presence of isoprene causes the formation of four compounds, namely N-(1',1'-dimethylallyl)-, N-(3'-methyl-2'-butenyl)-, N-(1',2'-dimethylallyl)-, and (E)/(Z)-N-(2'-methyl-2'-butenyl)-N-methylaniline (**21–24**, Scheme 4), respectively. The structure of all compounds are in accord with the assumption that product formation occurs via an electron-donor-acceptor (EDA) complex of the aniline and the diene in the singlet state which collapses to radical pairs (anilinyll and allyl radicals) by intramolecular proton transfer from the N,H group to the 1,3-dienyl radical anion. The combination of the radical pair yields the observed N-allylated anilines (cf. Scheme 5).

Wir interpretierten kürzlich die photochemische Umsetzung von 2-allylierten Anilinen (z. B. **1**) in methanolischer Lösung zu Indolinen (z. B. **2**) und 2-(2'-Methoxyalkyl)-anilinen (z. B. **3**) als eine Reaktion, die von einem intramolekularen Singulett-Elektronen-Donor-Akzeptor (EDA)-Komplex ausgeht, welcher sich zwischen dem angeregten Anilinchromophor und der Doppelbindung der 2-ständigen Seitenkette ausbildet [2] [3] (vgl. auch [1]) (Schema 1). Vollständige Elektronenübertragung auf das π^* -Orbital der Seitenkette, gefolgt von Protonierung von C(3') führt zu 1,5-Diradikalen, deren 1,5-Ringschluss direkt die Indoline ergibt und deren 1,3-Ringschluss Spiro [2.5]octa-4,6-dien-8-imine liefert, welche sich mit Methanol zu den 2-(2'-Methoxyalkyl)anilinen umsetzen.

Schema 1:



Wie wir nun fanden, lässt sich der intramolekulare EDA-Komplex bei Anilinen des Typs **1** offenbar leicht durch intermolekulare EDA-Komplexe mit 1,3-Dienen überspielen, denn bei der Bestrahlung¹ von (E)/(Z)-2-(2'-Butenyl)-N-methylanilin ((E)/(Z)-**4**) in Gegenwart von 60,7 Moläquiv. trans-Piperylen in Methanol wurden die bei der Bestrahlung von (E)/(Z)-**4** in reinem Methanol als einzige Produkte auftretenden Verbindungen **5** und **6** [2] nahezu nicht mehr gebildet (Schema 2). Dafür waren aber (E/Z,E)- und (E/Z,Z)-**7** entstanden. Ebenso verhielt es sich mit 2-(2'-Cyclohexenyl)-N-methylanilin (**8**), das bei der Bestrahlung in reinem Methanol nur trans- und cis-1,2,3,4,4a,9a-Hexahydrocarbazol(trans- und cis-9) und 2-(exo-Bicyclo [3.1.0]-hex-6'-yl)-N-methylanilin (exo-**10**) ergibt [2], in Gegenwart von 3,3-Moläquiv. trans-Piperylen aber zur Hauptsache das Additionsprodukt **11**. Dass es sich hierbei um allgemein bei angeregten Anilinen und 1,3-Dienen zu beobachtende Additionsreaktionen handelt, zeigen die in Schema 3 angegebenen Beispiele².

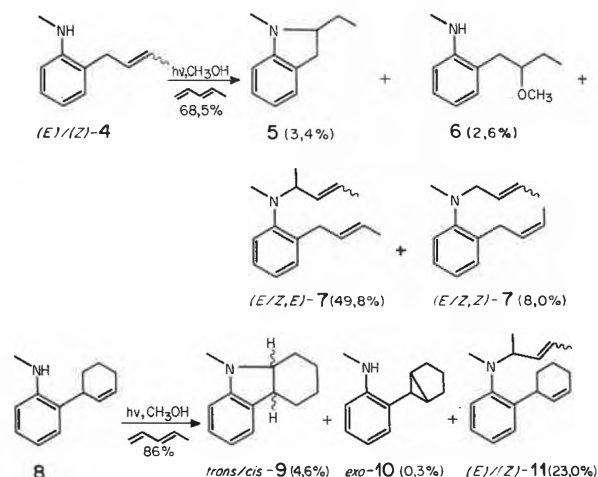
¹ Alle Bestrahlungen erfolgten mit einer 125-W-Quecksilber-Hochdrucklampe in ca. 10^{-2} molaren Lösungen unter Stickstoff durch Quarz. Die Struktur der N-allylierten Aniline wurde entweder durch eine unabhängige Synthese und Vergleich der gas-chromatographischen Retentionszeiten oder durch ihre spektroskopischen Daten sichergestellt. Die in den Schemata angegebenen Ausbeuten wurden gas-chromatographisch bestimmt.

² Bei allen Bestrahlungen traten eine Reihe von weiteren Produkten (jedes < 1%) auf.

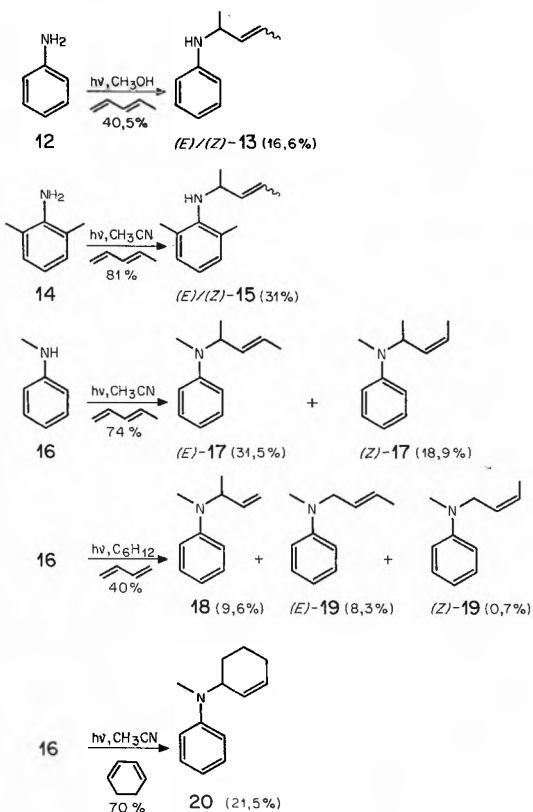
* 4. Mitteilung über Reaktionen elektronisch angeregter Allylbenzolderivate; 3. Mitt.: Siehe [1].

** Prof. Dr. H.-J. Hansen, Institut für Organische Chemie der Universität, Péroles, CH-1705 Freiburg i. Ü.

Schema 2:



Schema 3:

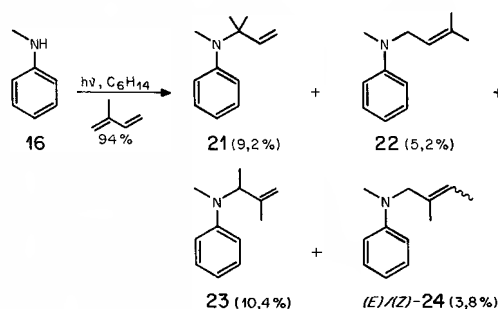


Bei der photochemischen Umsetzung von Anilin (**12**) mit 30,6 Moläquiv. trans-Piperylen wurde ein Gemisch aus (E)- und (Z)-N-(1'-Methyl-2'-butenyl)-anilin ((E)/(Z)-**13**) in 16,6% (d. h. 41% in bezug auf umgesetztes **12**) Ausbeute erhalten. Ebenso reagierte 2,6-Dimethylanilin (**14**) mit einem 10fachen molaren Überschuss an trans-Piperylen in Acetonitril, indem (E)/(Z)-N-(1'-Methyl-2'-butenyl)-2,6-dimethylanilin ((E)/(Z)-**15**) in 31% (38% auf umgesetztes **14**) Ausbeute gebildet wurde. Entsprechend entstand aus N-Methylanilin (**16**)

und 10 Moläquiv. trans-Piperylen bei der Bestrahlung in Acetonitril (E)/(Z)-N-(1'-Methyl-2'-butenyl)-N-methylanilin ((E)/(Z)-**17**) in 50,4% (68%) Ausbeute.

Aber auch Butadien (50facher molarer Überschuss) und 1,3-Cyclohexadien (10facher molarer Überschuss) liessen sich mit **16** bei der Bestrahlung in Cyclohexan bzw. Acetonitril zur Reaktion bringen. In erstem Falle bildete sich in 18,6% (46,5% auf umgesetztes **16**) ein etwa (1:1)-Gemisch aus N-(1'-Methylallyl)- und (E)/(Z)-N-(2'-Butenyl)-N-methylanilin (**18**) und (E)/(Z)-**19**, in letzterem N-(2'-Cyclohexenyl)-N-methylanilin in 21,5% (31%) Ausbeute.

Schema 4:



Auch mit Isopren (15facher Überschuss) reagierte N-Methylanilin (**16**) bei der Bestrahlung in Hexan (Schema 4), wobei in 28,6% (30,4% bezogen auf umgesetztes **16**) Ausbeute ein Gemisch aus N-(1',1'-Dimethylallyl)-, N-(3'-Methyl-2'-butenyl)-, N-(1',2'-Dimethylallyl)- und (E)/(Z)-N-(2'-Methyl-2'-butenyl)-N-methylanilin (**21-24**) erhalten wurde.

Die Strukturen der N-Allylketten zeigen, dass die Produkte wahrscheinlich aus intermolekularen EDA-Komplexen der Aniline und 1,3-Diene hervorgegangen sind³, indem darin die 1,3-Dienylradikalanionen am Ort grösster Elektronendichte (C(1) für das trans-Piperylenylradikalanion und C(1) und C(4) für das Isoprenylradikalanion) protoniert werden. Die so gebildeten Allylradikale (α,γ -Dimethylallylradikal aus trans-Piperylen⁴, α -Methylallylradikal aus Butadien sowie α,α -Dimethylallyl- und α,β -Dimethylallylradikal aus Isopren) kombinieren dann mit den gleichzeitig gebildeten Anilinylnradikalen zu den beobachteten Produkten. Bei der Reaktion mit dem N-Methylanilinyln-

³ Die bei N-Methylanilin (**16**) und Butadien in Cyclohexan zu beobachtende Fluoreszenzlöschung für **16** folgt der Stern-Volmer-Beziehung und ergibt für $k_q \cdot \tau = 41,0 \text{ mol}^{-1}$, woraus sich mit $\tau = 2,75 \text{ ns}$ (Mittelwert aus $\tau(\text{Cyclohexan}) = 3,1$ bzw. $2,4$ für Anilin bzw. N,N-Dimethylanilin (**4**)) eine Löschkonstante k_q von $1,5 \cdot 10^{10} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ableiten lässt, d. h. die Löschung der Fluoreszenz von **16** mit Butadien in Cyclohexan bei Raumtemperatur ist diffusionskontrolliert ($k_{\text{diff}}(\text{Cyclohexan}) \approx 1 \cdot 10^{10} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$; vgl. [5]).

⁴ Produkte, die sich vom α -Aethylallylradikal ableiten lassen, können nicht in Mengen $> 1\%$ gebildet worden sein.

radikal werden dabei die im Schema 5 angegebenen Reaktionsverhältnisse mit C(α) und C(γ) beobachtet. Dass diese Verhältnisse weitgehend unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel sind, was für eine Radikal-kombinationsreaktion spricht, zeigen die in der Tabelle angegebenen Ausbeuten der Photoreaktion von N-Methylanilin (**16**) mit Butadien in verschiedenen Lösungsmitteln. Man sieht, dass das Verhältnis **18**/(E) + (Z)-**19** innerhalb der Messgenauigkeit konstant ist und $1,08 \pm 0,01$ (= 52 zu 48 %; vgl. Schema 5) beträgt.

Tabelle 1: Photochemische Umsetzung von N-Methylanilin (**16**) mit Butadien in verschiedenen Lösungsmitteln^{a)}.

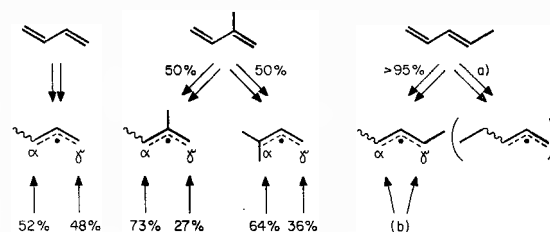
Verbindung (Nr.)	Lösungsmittel			
	Cyclohexan ^{b)}	Benzol	Acetonitril	Methanol
N-Methylanilin (16)	60,3	73,9	47,1	47,2
(1'-Methylallyl)-N-methylanilin (18)	9,6	5,6	17,5	7,4
(E)-(2'-Butenyl)-N-methylanilin ((E)- 19)	8,3	4,4	14,0	6,3
(Z)-(2'-Butenyl)-N-methylanilin ((Z)- 19)	0,7	0,8	1,9	0,6
18 /(E) + (Z)- 19	1,07	1,08	1,10	1,07

a) Wenn nichts anderes angegeben wird, erfolgten die Bestrahlungen während 5 Min. in 10^{-2} molarer Lösung in Gegenwart eines 10fach molaren Überschusses an Butadien. Die Angaben stellen gas-chromatographisch ermittelte, prozentuale Anteile dar.

b) 8 min. Bestrahlung in Gegenwart eines 50fach molaren Überschusses an Butadien.

Es ist weiterhin von Interesse zu bemerken, dass das (E)/(Z)-**19** Verhältnis von dem Dienüberschuss abhängig ist: Bei der Bestrahlung (8 Min.) von **16** in Gegenwart eines 50fach molaren Überschusses wurde (E)/(Z)-**19** = 11,9 gefunden (Schema 3), bei nur 10fachen molaren Überschuss aber 3,85, d.h. (E)- und

Schema 5:



a) Produkte dieses Reaktionsweges nicht beobachtet (< 1%).

b) Reaktionsverhältnis aufgrund der vorliegenden Versuche nicht bestimmbar.

(Z)-**19** unterliegen unter den Bestrahlungsbedingungen offenbar einer (E)/(Z)-Isomerisierung, die durch trans-Piperylen gelöscht wird. Aus dem bei der hohen Dienkonzentration erhaltenen Verhältnis von 11,9 lässt sich ableiten, dass das α -Methylallylradikal bei der Reaktion mit den N-Methylanilinyradikal hauptsächlich in der trans-Konfiguration vorliegen muss, das bedeutet aber, dass auch Butadien in EDA-Komplex bevorzugt in der s-trans-Konfiguration vorgelegen haben muss. Weitere Versuche sind im Gange.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Unterstützung der Arbeit.

Literaturverzeichnis

- 1 H. Bader und H.-J. Hansen: Helv. Chim. Acta 62, (1979) Fasc. 8.
- 2 S. Jolidon und H.-J. Hansen: Helv. Chim. Acta, 62 (1979) Fasc. 8.
- 3 U. Koch-Pomeranz, H. Schmid und H.-J. Hansen: Helv. Chim. Acta, 60, (1977) 768.
- 4 I. B. Berlman: Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules, Academic Press, New York 1971.
- 5 S. L. Murov: Handbook of Photochemistry, Marcel Dekker, Inc., New York 1973.