

Kurze Mitteilungen

Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen). Bis zum 5. des Monats bei der Redaktion eingehende Manuskripte können günstigenfalls am 15. des folgenden Monats veröffentlicht werden.

Einfluss von α -Methylsubstituenten auf die Triplett-Di- π -Methan-Umlagerung von Allylbenzolen*

Jean-Pierre Fasel** und Hans-Jürgen Hansen***

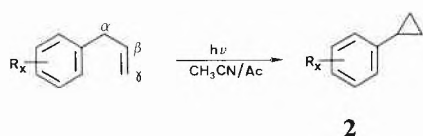
Institut für Organische Chemie der Universität, Péroles, CH-1700 Freiburg

Abstract

The sensitized di- π -methane rearrangement of allylated benzene derivatives is strongly favoured by α -methyl substituents in the allyl side chain (Scheme 2). On the other hand, β - and γ -methyl substituents in the allyl moiety hinder or at least retard the triplet di- π -methane rearrangement. In the presence of additional α -methyl groups the rearrangement is again facilitated (Scheme 3). The triplet di- π -methane-rearrangement of 4-allyl biphenyl is also strongly influenced by α -methyl substituents (Scheme 4).

Vor gut einem Jahr berichteten wir an dieser Stelle [1], dass sich Allylbenzol (1, $R_x = H$) und seine kernmethylierten Derivate **1** ($R = CH_3$, $x = 1$ bis 3) bei der Bestrahlung mit einer Quecksilberhochdrucklampe durch einen Filter aus Jenaer Glas in Acetonitril/Aceton (95:5)-Lösung in einer Triplett-sensibilisierten Di- π -Methan-Umlagerung zu den entsprechenden Cyclopropylbenzolen **2** umsetzen lassen (Schema 1)¹.

Schema 1:

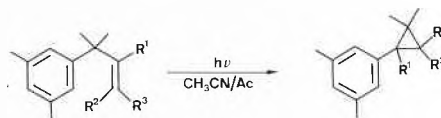


Qualitativ liess sich dabei erkennen, dass Methylsubstituenten in α -Stellung des Allylrestes die Di- π -Methan-Umlagerung begünstigen, während sie sie in β - und γ -Stellung stark zurückdrängen oder nahezu ganz unterdrücken (vgl. auch [3, 4]). Wir haben diese Effekte weiter untersucht und berichten im folgenden kurz darüber.

Bei der Bestrahlung unter Standardbedingungen (siehe [1]) findet man bei Einführung von Methylgruppen in die α -Stellung von Allyl-3,5-dimethylbenzol (**3**) eine deutliche Begünstigung der Triplett-sensibilisierten Di- π -Methan-Umlagerung wie die Produkt(P)/Reaktant(R)-

Werte² nach 24 Stunden Reaktionszeit von **3**, (1'-Methylallyl)- (**4**) und (1', 1'-Dimethylallyl)-3,5-dimethylbenzol (**5**) zeigen (Schema 2).

Schema 2:

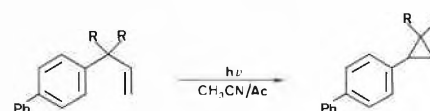


$R^1 = R^2 = H$:	3	$P/R = 0.83^a$	6
$R^1 = CH_3, R^2 = H$:	4	4.0	7
$R^1 = R^2 = CH_3$:	5	> 21.0	8

^a Werte nach 24 Stunden; für **8/5** nach 21 Stunden.

Da bei der Bestrahlung von (2'-Methylallyl)-3,5-dimethylbenzol keine Cyclopropanbildung beobachtet wurde [1] und der P/R (24 h)-Wert der Bestrahlung von trans/cis-2'-Butenyl-3,5-dimethylbenzol auf < 0.2 sinkt³, untersuchten wir, inwieweit in diesen Fällen die

Schema 3:



$R^1 = R^2 = R^3 = H$:	5	$P/R = > 21^a$	8 (81%) ^b
$R^1 = R^{2(3)} = H, R^{3(2)} = CH_3$:		trans/cis- 9 ^c	16.9 trans/cis- 12 (47%) ^d
$R^1 = H, R^2 = R^3 = CH_3$:	10		0.63 13 (21%)
$R^1 = CH_3, R^2 = R^3 = H$:	11		1.8 14 (27%)

^a Wert nach 21 Stunden; die anderen nach 24 Stunden.

^b Gaschromatographisch mit Standard bestimmte Ausbeuten.

^c Bei der Bestrahlung von trans- und cis-**9** wird rasche trans/cis-Isomerisierung beobachtet, wobei das photostationäre Gleichgewicht trans/cis ~ 1.1 beträgt.

^d Bei der Bestrahlung von trans/cis-**9** bilden sich trans- und cis-**12** im photostationären Gleichgewicht mit trans/cis ~ 75 .

¹ Bezüglich Di- π -Methan-Umlagerungen vgl. die in [1] zitierte Literatur sowie [2].

* Bei der Redaktion eingegangen am 30. März 1982.

** Aus der Dissertation von J.-P. Fasel, Freiburg i. Ue., 1982.

*** Korrespondenz-Adresse: Prof. Dr. H.-J. Hansen, F. Hoffmann-La Roche & Co., Zentrale Forschungseinheiten, CH-4002 Basel.

² Aufgrund der teilweise sehr träge verlaufenden Photoreaktionen konnten keine exakten Quantenausbeutebestimmungen der sensibilisierten Reaktionen vorgenommen werden.

³ Die Bildung von trans- und cis-**7** bei der Bestrahlung von trans/cis-2'-Butenyl-3,5-dimethylbenzol konnten wir in [1] aufgrund der geringen Produktbildung und sich überlagernder Pike bei der gaschromatographischen Analyse der Photolysegemische noch nicht nachweisen.

Einführung von zwei zusätzlichen α -Methylsubstituenten in die Allylkette die Produktbildung bei der Triplett-Di- π -Methan-Umlagerung fördert. In Schema 3 sind die Bestrahlungsergebnisse von **5**, trans/cis-(1', 1'-Dimethyl-2'-butenyl)- (**9**), (1', 1', 3'-Trimethyl-2'-butenyl)- (**10**) und von (1', 1', 2'-Trimethylallyl)-3,5-dimethylbenzol (**11**) zusammengefasst.

Man sieht, dass die Triplett-Di- π -Methan-Umlagerungen von Allylbenzolen mit Methylgruppen in β - oder γ -Stellung der Allylkette durch zusätzliche Methylgruppen in der α -Stellung stark begünstigt bzw. überhaupt erst ermöglicht werden⁴.

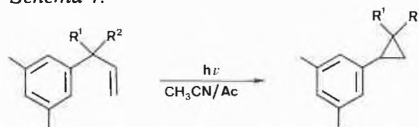
Die Beeinflussung der Di- π -Methan-Umlagerung durch α -ständige Methylgruppen lässt sich auch bei anderen allylsubstituierten aromatischen Verbindungen feststellen. Während wir 1-Allylnaphthalin bei der Bestrahlung in Acetonitril/Aceton nicht zum 1-Cyclopropylnaphthalin umsetzen konnten [1], berichteten kürzlich *Zimmerman und Blinn* [5], dass aus 1-(1', 1'-Dimethylallyl)-naphthalin sowohl bei der direkten als auch bei der Xanthon-sensibilisierten Bestrahlung in t-Butanol das entsprechende Cyclopropanderivat gebildet wird (vgl. auch [6]). Einen ausgeprägten Effekt auf die Triplett-Di- π -Methan-Umlagerung stellten wir auch bei der Bestrahlung von 4-Allyl- (**15**) und 4-(1', 1'-Dimethylallyl)-biphenyl (**16**) in Acetonitril/Aceton fest (Schema 4). Bei der direkten Bestrahlung von **15** in Benzollösung (vgl. [1]) wurde die Bildung von **17** nicht beobachtet.

Die beiden wesentlichen reaktionsbestimmenden Faktoren der Triplett-Di- π -Methan-Umlagerung von allylierten Aromaten sind aufgrund unserer Bestrahlungsexperimente (vgl. auch [1, 3, 4] sowie dort zitierte Literatur)

⁴ (3'-Methyl-2'-butenyl)-3,5-dimethylbenzol, das in α -Stellung keine Methylgruppen tragende Pendant zu **10**, bildet bei der sensibilisierten Bestrahlung nur sehr langsam das Produkt **8** der Di- π -Methan-Umlagerung.

die konformationelle syn-Einstellung der Allylseitenkette zum aromatischen System – begünstigt durch α -Methylsubstituenten – sowie die Lage der Triplettenergien im bichromophoren System aus Aromat und substituierter Äthylengruppe der Seitenkette.

Schema 4:



R = H:	15	92 Stunden	17 (14.7%) ^{a b}
R = CH ₃ :	16	5 Stunden	18 (86%) ^{a c}

^a Gaschromatographisch mit Standard bestimmte Ausbeuten.

^b Produkt **17** wurde nur bei der Bestrahlung unter Argon, nicht aber bei der Bestrahlung unter Stickstoff erhalten.

^c Das Produkt enthielt noch 7% 4-(3'-Methyl-3'-butenyl)-biphenyl, das ein Photoprodukt der direkten Bestrahlung von **18** darstellt (vgl. [1, 5, 7]).

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

Literaturverzeichnis

- 1 J.-P. Fasel und H.-J. Hansen: *Chimia* 35, 9 (1981).
- 2 H. E. Zimmerman: in *Rearrangements in Ground and Excited States* (Ed.: P. de Mayo), Academic Press, New York 1980, Vol. 3, S. 131 ff.
- 3 K. Dietliker und H.-J. Hansen: *Chimia* 35, 52 (1981).
- 4 S. Jolidon und H.-J. Hansen: *Chimia* 35, 49, (1981).
- 5 H. E. Zimmerman und J. R. Blinn: *Tetrahedron* 37, 3237 (1981).
- 6 R. Tachikawa, A. Terada, K. Tomita und T. Iwaoka: *Heterocycles* 8, 695 (1977).
- 7 S. S. Hixson: in *Organic Photochemistry* (Ed.: A. Padwa), Marcel Dekker, Inc., New York 1979, Vol. 4, S. 191 ff.