

## 266. Bestrahlung von 4-allylierten 2,6-Dimethylanilinen in Methanol<sup>1)</sup>

von Heinz Bader<sup>2)</sup> und Hans-Jürgen Hansen

Institut de chimie organique de l'Université, Pérolles, CH-1705 Fribourg

(10.VIII.79)

### Irradiation of 4-Allylated 2,6-Dimethylanilines in Methanol

#### Summary

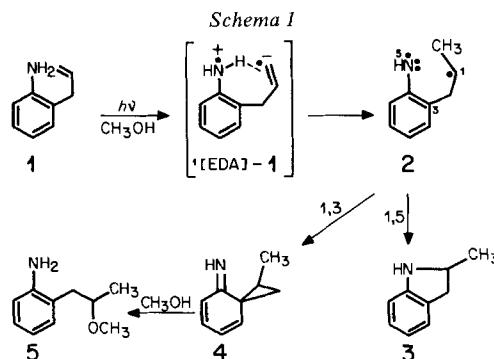
4-Allyl-, 4-(1'-methylallyl)-, 4-(2'-butenyl)-, and 4-(1',1'-dimethylallyl)-2,6-dimethylaniline (**14-17**; cf. *Scheme 3*) were obtained by the acid catalysed, thermal rearrangement of the corresponding *N*-allylated anilines in good yields. Aniline **14**, when irradiated with a high pressure mercury lamp through quartz in methanol, yielded as main product 4-(2'-methoxypropyl)-2,6-dimethylaniline (**22**; cf. *Scheme 4*) and, in addition, 2,6-dimethyl-4-propylaniline (**18**) and 4-cyclopropyl-2,6-dimethylaniline (**23**). The analogous products, namely *erythro*- and *threo*-4-(2'-methoxy-1'-methylpropyl)-2,6-dimethylaniline (*erythro*- and *threo*-**24**), 2,6-dimethyl-4-(1'-methylpropyl)aniline (**19**), *trans*- and *cis*-2,6-dimethyl-4-(2'-methylcyclopropyl)aniline (*trans*- and *cis*-**25**), as well as small amounts of 4-ethyl-2,6-dimethylaniline (**26**), were formed by irradiation of **15** in methanol (cf. *Scheme 5*). When this photoreaction was carried out in *O*-deuteriomethanol, *erythro*- and *threo*-**24** showed an up-take of one deuterium atom in the side chain. The mass spectra of *erythro*- and *threo*-**24** revealed that in 50% of the molecules the deuterium was located at the methyl group at C(1') and in the other 50% at the methyl group at C(2') (cf. *Scheme 6*). This is a good indication that the methanol addition products arise from methanolysis of intermediate spiro[2.5]octa-4,7-dien-6-imines (cf. *Scheme 7*). This assumption is further supported by the photoreaction of **17** in methanol (cf. *Scheme 8*) which led to the formation of 4-(2'-methoxy-1',2'-dimethylpropyl)-2,6-dimethylaniline (**28**) as main product. The occurrence of a rearranged side chain in **28** can again be explained by the intervention of a spirodienimine **31** (cf. *Scheme 9*). In comparison with **14**, **15** and **17**, the 2'-butenylaniline **16** reacted only sluggishly on irradiation in methanol (cf. *Scheme 10*). It is suggested that all photo-products - except for the cyclopropyl derivatives which are formed presumably via a triplet di- $\pi$ -methane rearrangement - arise from an intramolecular singlet electron-donor-acceptor complex between the aniline and ethylene chromophor of the side chain. Protonation of this complex at C(3') or C(2') will lead to diradicals (e.g. **33** and **34**, respectively, in *Scheme 11*). The diradicals of type **33** undergo

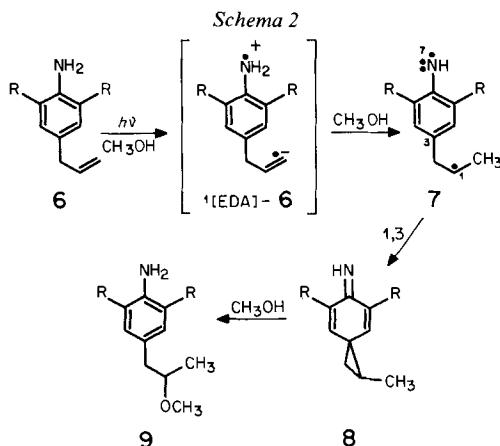
<sup>1)</sup> 3. Mitteilung über Reaktionen elektronisch angeregter Allylbenzolderivate; 2. Mitt.: siehe [1].

<sup>2)</sup> Teil der Dissertation von H. Bader, Universität Freiburg i. Ü. 1978; gegenwärtige Adresse: Chemische Entwicklung Pharma, Sandoz AG, Basel.

ring closure to the corresponding spirodienimine intermediates (e.g. 31) whereas the diradicals of type 34 take up two hydrogen atoms to yield the photo-hydrogenated compounds (e.g. 21) or undergo to a minor extent fragmentation to side chain degraded products (e.g. 30; see also footnote 7). - Irradiation of 4-allyl-2,6-dimethylaniline (14) in benzene or cyclohexane yielded the corresponding azo compound 38 (cf. *Scheme 12*), whereas its *N,N*-dimethyl derivative 41 was transformed into the cyclopropyl derivative 42. The allyl moiety in 14 is not necessary for the formation of azo compounds since 2,4,6-trimethylaniline (39) exhibited the same type of photoreaction in benzene solution.

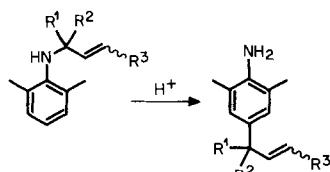
**1. Einleitung.** - In der voranstehenden Mitteilung [1] (vgl. auch [2]) haben wir gezeigt, dass 2-Allylaniline (z. B. 1) in Methanol bei elektronischer Anregung des Anilinchromophors offenbar intramolekulare Singulett-Elektronen-Donor-Akzeptor (EDA)-Komplexe unter Beteiligung der Doppelbindung der 2ständigen Allylgruppe bilden, die durch eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung (vgl.  ${}^1[\text{EDA}]\text{-}1$ ) stabilisiert werden (*Schema 1*). Vollständige Protonenübertragung in diesen intramolekularen EDA-Komplexen auf C(3') der Allylgruppe führt dann zu phenylaminylartigen 1,5-Diradikalen (z. B. 2), denen 1,5-Ringschlüsse zu Indolinen (z. B. 3) und 1,3-Ringschlüsse zu Spiro[2.5]octa-4,6-dien-8-iminen (z. B. 4) offenstehen. Letztere, nur intermediär auftretende Verbindungen reagieren in einer Grundzustandsreaktion mit Methanol unter Bildung von 2-(2'-Methoxyalkyl)anilinen (z. B. 5), womit der photochemisch induzierte Übergang  $1 \rightarrow 5$  formal einer *Markownikow*-Addition von Methanol an die Doppelbindung der Allylgruppe entspricht. Um abzuklären, inwieweit diese geschilderte Photoreaktivität von 2-Allylanilinen an die Voraussetzung der Bildung von intramolekularen, durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisierten EDA-Komplexen gebunden ist - das *N,N*-Dimethyllderivat von 1 ergibt bei der Bestrahlung in Methanol z. B. kein 5 entsprechendes Additionsprodukt [2] - , haben wir das photochemische Verhalten von 4-allylierten Anilinen untersucht. Die aus der elektronischen Anregung des Anilinchromophors hervorgehenden EDA-Komplexe (z. B.  ${}^1[\text{EDA}]\text{-}6$ ; *Schema 2*) können hier nicht durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert werden, und auch eine intramolekulare Protonenübertragung auf die 4ständige Allylgruppe erscheint unwahrscheinlich. Unter Beteiligung eines protischen Lö-





sungsmittels wie Methanol sollten aber auch hier EDA-Komplexe in phenylaminyl-artige 1,7-Diradikale (z. B. 7) übergehen können, die durch 1,3-Ringschluss Spiro-[2.5]octa-4,7-dien-6-imine (z. B. 8) liefern sollten, deren Reaktion mit Methanol in Analogie zur Umwandlung **4**  $\rightarrow$  **5** (*Schema 1*) 4-(2'-Methoxyalkyl)aniline (z. B. 9) ergäbe.

Schema 3



R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	
H	H	H	<b>10</b>
CH <sub>3</sub>	H	H	<b>11</b>
H	H	CH <sub>3</sub>	<b>12</b>
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	<b>13</b>
2N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 155°, 2 Std. <b>14</b> (51%) <sup>a)</sup>			
2N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 100°, 18 Std. <b>15</b> (64%) <sup>a)</sup>			
1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 100°, 16 Std. <b>16</b> (33%) <sup>a,b)</sup>			
Kieselgel/kat. Mengen H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Benzol, 20°, 6 Tage. <b>17</b> (26%) <sup>c)</sup>			

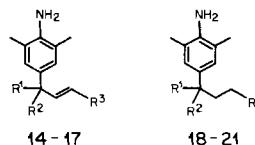
<sup>a)</sup> Präparative Ausbeute an destilliertem Anilin.

<sup>b)</sup> Die Umlagerung wurde nur bis zu einem Umsatz von ca. 40% ausgeführt.

<sup>c)</sup> Die Ausbeute bezieht sich auf das für die Synthese von **13** verwendete 2,6-Dimethyl-N-(1',1'-dimethyl-2'-propinyl)anilin.

Um einen leichten Zugang zu den 4-allylierten Anilinen **14-17** zu erschliessen, haben wir die säurekatalysierte Amino-*p*-Claisen-Umlagerung auf die in üblicher Weise bereiteten *N*-allylierten 2,6-Dimethylaniline **10-13** in wässriger Schwefelsäure (bzw. für **13** in Benzol mit Kieselgel/Schwefelsäure<sup>3)</sup> angewendet (*Schema 3*). Dabei wurden nur die Verbindungen mit der gleichen Anordnung der Allylkette wie in den *N*-allylierten Formen (vgl. **11-13** mit **15-17**) erhalten, wie es für zwei aufeinanderfolgende [3,3]-sigmatropische Umlagerungen im Verlaufe der Amino-*p*-Claisen-Umlagerung zu erwarten ist. Auch wurde bei keiner der Umlagerungen das Auftreten von 3-allylierten Produkten beobachtet, die bei den verwandten, durch Bortrichlorid katalysierten Umlagerungen von Allyl(2,6-dimethylphenyl)äthern stets neben den 4-allylierten anzutreffen sind (vgl. [6]).

<sup>3)</sup> Umlagerungen dieser Art wurden bisher nur vereinzelt beobachtet (vgl. [3-5]); bezüglich der Umlagerung von **13** in 2N Schwefelsäure siehe [5].

Tabelle. Absorptions- und Fluoreszenzdaten der 4-allylierten und 4-alkylierten Aniline **14-17** bzw. **18-21**

Nr.	R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup> , R <sup>3</sup> <sup>a)</sup>	Lösungs- mittel	Absorption $\lambda_{\max}$ in nm ( $\epsilon$ )	Anre- gung <sup>b)</sup>	Fluores- zenz <sup>c)</sup>
<b>14</b>		CH <sub>3</sub> OH	289 (2030) 239 (8860)	292 250	336
<b>18</b>		CH <sub>3</sub> OH	288 (2030) 236 (8810)	291 246	336
<b>15</b>	R <sup>1</sup> =CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> OH	287 (2240) 238 (10840)	292 252	334
<b>19</b>	R <sup>1</sup> =CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> OH	287 (2020) 236 (9500)	291 245	333
<b>15</b>	R <sup>1</sup> =CH <sub>3</sub>	Hexan	286 (2440) 239 (11060)	293 250	320
<b>19</b>	R <sup>1</sup> =CH <sub>3</sub>	Hexan	287 (2400) 236 (10420)	292 246	320
<b>16</b>	R <sup>3</sup> =CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> OH	288 (2160) 238 (9480)	292 246	337
<b>20</b>	R <sup>3</sup> =CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> OH	288 (2100) 238 (9450)	293 250	340
<b>17</b>	R <sup>1</sup> =R <sup>2</sup> =CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> OH	286 (1740) 237 (8670)	291 248	332
<b>21</b>	R <sup>1</sup> =R <sup>2</sup> =CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> OH	286 (1670) 235 (8220)	291 244	332

<sup>a)</sup> Es wird nur R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> ≠ H angegeben.

<sup>b)</sup> Gemessen im Maximum der Fluoreszenzbande.

<sup>c)</sup> Gemessen bei der angegebenen Anregungswellenlänge.

In der *Tabelle* sind die Daten der Elektronenspektren der 4-allylierten Aniline **14-17** sowie ihrer entsprechenden hydrierten Derivate **18-21** zusammengestellt. Im Absorptionsspektrum zeigen sie die typischen Anilin-Banden für 2,4,6-trisubstituierte Aniline (vgl. z. B. [7]; 2,4,6-Trimethylanilin in Isooctan weist ein  $\lambda_{\max}$  bei 289 ( $\epsilon = 2440$ ) und 237 nm ( $\epsilon = 8620$ ) auf [8]). Im Emissionsspektrum wird eine breite Fluoreszenzbande im Bereich von 336-332 (Methanol) bzw. 320 nm (Hexan) beobachtet. Sowohl die Absorptions- als auch die Emissionsspektren der Allylverbindungen **14-17** sind mit denen ihrer in der Seitenkette hydrierten Formen **18-21**, unabhängig vom Lösungsmittel (Methanol oder Hexan), bei Raumtemperatur nahezu deckungsgleich; d.h., im Gegensatz zu den 2-allylierten Anilinen scheint bei Raumtemperatur weder im Grundzustand noch im ersten angeregten Singulettzustand der 4-allylierten Aniline **14-17** eine beobachtbare elektronische Wechselwirkung zwischen dem Anilin- und Äthylenchromophor der Seitenkette zu bestehen.

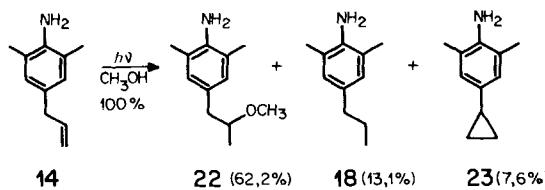
2-Allylierte Aniline zeigen im Vergleich zu ihren in der Seitenkette hydrierten Derivaten eine deutliche bathochrom verschobene Fluoreszenzbande [1] [9], die mathematisch in eine Aromaten-

fluoreszenz- und eine  $^1[\text{EDA}]$ -Fluoreszenzbande zerlegt werden kann. Die Möglichkeit der Ausbildung von intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen bei den 2-allylierten Anilinen scheint demnach für das spektroskopische Sichtbarwerden einer intramolekularen elektronischen Wechselwirkung zwischen Anilin- und Äthylchromophor im ersten angeregten Singulettzustand notwendig zu sein.

Dass das photochemische Verhalten der 4-allylierten Aniline **14–17** in Methanol dennoch weitgehend demjenigen der 2-allylierten entspricht, zeigen die nachfolgend beschriebenen Experimente.

**2. Bestrahlung der 4-allylierten Aniline.** – Sie erfolgten mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe durch Quarz in ca.  $10^{-2}$  molaren, mit Stickstoff gespülten Lösungen der Aniline (Isolierung der Produkte, s. exper. Teil).

Die präparative photochemische Umsetzung von 4-Allyl-2,6-dimethylanilin (**14**) in Methanol war nach 100 Min. beendet, wobei sich 4-(2'-Methoxypropyl)-2,6-dimethylanilin (**22**), 2,6-Dimethyl-4-propylanilin (**18**) und 4-Cyclopropyl-2,6-dimethylanilin (**23**) in Ausbeuten von 62,2, 13,1 bzw. 7,6% (Schema 4) gebildet hatten. Weitere 230 Min.-Bestrahlung zeigten, dass die Produkte photostabil sind.

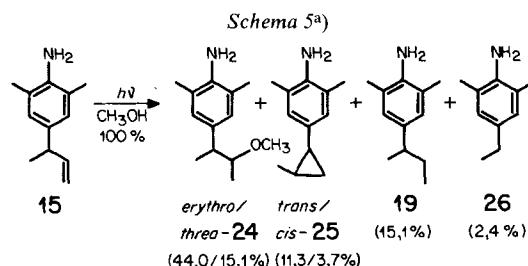
Schema 4<sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> Gas-chromatographisch bestimmte Produktzusammensetzung nach 100min. Bestrahlung.

Neben dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (vgl. exper. Teil) bot das Massenspektrum eine sichere Strukturzuordnung von **22**, denn neben dem Molekularionenpik bei  $m/z$  193 trat der Basispik bei  $m/z$  134 auf, der von der Spaltung der benzylichen Bindung C(1'), C(2') unter Verlust von  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_3)^-$  herführt. Das photohydrierte Produkt **18** wurde durch Vergleich mit dem aus **14** durch Hydrierung gewonnenen Material identifiziert. Charakteristisch für **23** war das in seinem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erscheinende Multiplett bei 1,0–0,5 ppm für die Cyclopropan-protonen an C(2') und C(3').

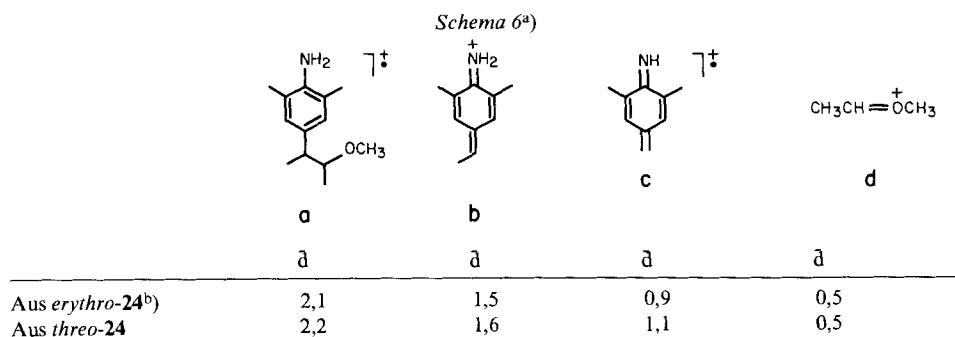
Ähnlich wie **14** verhielt sich auch 2,6-Dimethyl-4-(1'-methylallyl)anilin (**15**) bei der Bestrahlung in Methanol (Schema 5). Schon nach einer Bestrahlungsdauer von 50 Min. war das Ausgangsmaterial umgesetzt. Als Hauptprodukte wurden *erythro*- und *threo*-4-(2'-Methoxy-1'-methylpropyl)-2,6-dimethylanilin (*erythro*- und *threo*-**24**) isoliert. Daneben wurden *trans*- und *cis*-2,6-Dimethyl-4-(2'-methylcyclopropyl)anilin (*trans*- und *cis*-**25**), das photohydrierte Produkt 2,6-Dimethyl-4-(1'-methylpropyl)anilin (**19**) und als photofragmentierte Verbindung 4-Äthyl-2,6-dimethylanilin (**26**) erhalten. Die relative Produktzusammensetzung war wiederum unabhängig von der Bestrahlungsdauer.

Das Gemisch *erythro*/*threo*-**24** wurde nicht aufgetrennt; doch liess sich die Konfigurationszuordnung eindeutig aufgrund des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums ( $\text{CDCl}_3$ )



a) Gas-chromatographisch bestimmte Produktzusammensetzung nach 50min. Bestrahlung

des Gemisches treffen (vgl. [1] [10]): Die Methylgruppe an C(2') erscheint beim *erythro*-Isomeren bei höherem Feld (0,95 ppm) als beim *threo*-Isomeren (1,01 ppm) und die vicinale Kopplungskonstante  $J(1',2')$  ist bei der *erythro*-Form (ca. 7,2 Hz) grösser als bei der *threo*-Form (5,4 Hz), wie es für eine Reihe vergleichbarer *erythro*/*threo*-Paare auch gefunden wurde [10] (vgl. [1])<sup>4</sup>. Auch die Strukturzuordnung von *trans*-**25** beruht auf seinem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ), insbesondere auf der beobachteten  $J(1',2')$ -Kopplung von 4,2 Hz, die nur mit der *trans*-Lage der Substituenten am Cyclopropanring zu vereinbaren ist (vgl. [2]). Ausserdem erscheint  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2')$  bei vergleichsweise tiefem Feld (1,15 ppm)<sup>5</sup>. Von *cis*-**25** lag zu wenig Material vor, als dass eine sichere Strukturzuordnung möglich gewesen wäre. Immerhin wies es sein Massenspektrum als Isomeres von *trans*-**25** aus. Zur Identifikation von **19** stand Vergleichsmaterial aus der katalytischen Hydrierung von **15** zur Verfügung, und das photofragmentierte Produkt **26** wurde durch sein  $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektrum charakterisiert.



- a) Es wird der mittlere Deuteriumgehalt  $\bar{d}$  in D/Ion angegeben. Vor der Messung war am Stickstoffatom wieder D gegen H ausgetauscht worden.

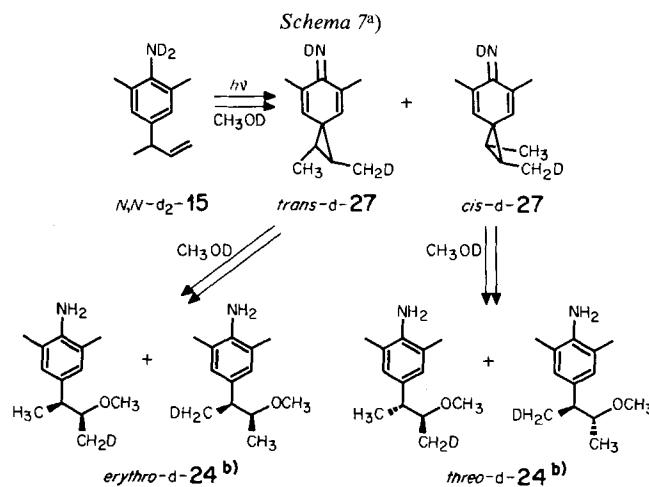
b) Mittel aus zwei  $\bar{d}$ -Werten, die bei *erythro*-24 in der ansteigenden und abfallenden Pikflanke bestimmt wurden (vgl. exper. Teil).

4) Die Massenspektren (aus GC/MS-Kopplung) von *erythro*- und *threo*-24 sind wiederum sehr charakteristisch, indem der Basispeak bei  $m/z$  148 gefunden wird, was der Spaltung der C(1'),C(2')-Bindung im Molekularion ( $m/z$  207) unter Verlust von  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_3)$  (59) entspricht.

5) Bei entsprechenden *cis*-2-Methyl-1-phenylcyclopropylverbindungen erscheint  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$  aufgrund der abschirmenden Wirkung des Phenylkerns bei etwa 0,9 ppm [11] (vgl. [2]).

Zum Nachweis, dass die Methanoladditionsprodukte vom Typ **22** und **24** gemäss *Schema 2* via Spirodienimine (vgl. **8**) gebildet werden, wurde *N,N-d*<sub>2</sub>-**15** in *O*-Deuteriomethanol bestrahlt. Danach wurde ein Gemisch aus deuteriertem *erythro*- und *threo*-**24** (39,8 bzw. 10,5%), **19** (17,2%), **26** (2,9%) und nicht deuteriertem *trans*- und *cis*-**25** (15,1 bzw. 5,0%) erhalten. *Schema 6* zeigt den durch GC./MS.-Kopplung bestimmten, mittleren Deuteriumgehalt *d* in den einzelnen Ionen, aus welchem entnommen werden kann, dass bei der Photolyse von *N,N-d*<sub>2</sub>-**15** mehr als 1 D/Moleköl in *erythro*- und *threo*-**24** inkorporiert wurde. Dieser zusätzliche Einbau erfolgte offenbar in den aromatischen Kern<sup>6)</sup>, denn beim Ion **c** beträgt *d* noch etwa 1,0. Aus *d* (**b-c**)=0,5 bzw. 0,6 und *d*=0,5 für das Ion **d** lässt sich aber eindeutig entnehmen, dass sich sowohl bei *erythro*- als auch *threo*-**24** das in die 4ständige Seitenkette eingebaute D-Atom bei 50% der Moleküle in der Methylgruppe an C(1') und bei den anderen 50% dementsprechend in der Methylgruppe an C(2') befinden muss. Dieser Befund lässt sich aber nur so deuten, dass aus *N,N-d*<sub>2</sub>-**15** in *O*-Deuteriomethanol bei der Bestrahlung die beiden Spirodienimine *trans*- und *cis*-*d*-**27** entstehen, deren Reaktion mit Methanol unter Inversion (vgl. [1]) zu *erythro*- und *threo*-*d*-**24** führt (*Schema 7*). Dabei muss die gezeigte Deuteriumverteilung gefunden werden, denn *trans*-*d*-**27** besitzt bei Vernachlässigung der entfernten N,D-Bindung Methylgruppen in homotopen Lagen an C(1') und C(2') und *cis*-*d*-**27** auf jeden Fall in enantiotopen Lagen, d.h. die C(1'),C(3')- und die C(2'),C(3')-Bindung muss in beiden Stereoisomeren die gleiche Reaktivität gegenüber *O*-Deuteriomethanol aufweisen.

Wie erwähnt wurde auch beim 2,6-Dimethyl-4-(1'-methylpropyl)anilin (**19**) und 4-Äthyl-2,6-dimethylanilin (**26**) Deuterium eingebaut. Und zwar betrug der

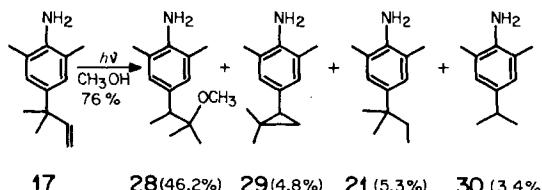


<sup>a)</sup> Bei den chiralen Formen wird nur ein Enantiomeres gezeigt.

<sup>b)</sup> Es wird nur das in der 4ständigen Seitenkette lokalisierte Deuterium angegeben.

<sup>6)</sup> Wir haben auch bei anderen Photoreaktionen von Anilinen in *O*-Deuteriomethanol einen photochemisch induzierten H/D-Austausch von zum Stickstoffatom *m*-ständigen Protonen beobachtet [1][2].

Schema 8

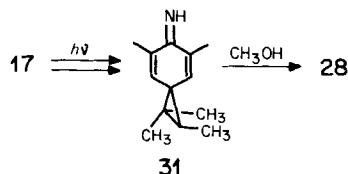


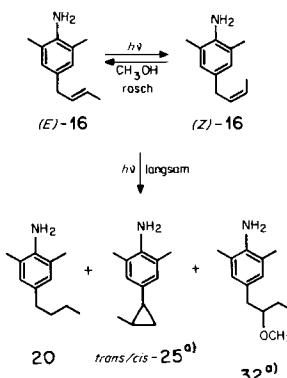
massenspektrometrisch bestimmte  $\delta$ -Wert bei **19** 2,2 und bei **26** 1,5. Da bei **19** die Fragment-Ionen bei  $m/z$  148 ( $M^+ - C_2H_5$ ) und  $m/z$  133 ( $M^+ - CH_3 - C_2H_5$ ) ein  $\delta$  von 1,0 bzw. 0,8 aufweisen, kann die 4ständige Alkylgruppe bei **19** nur etwa 1D/Moleköl an C(2') oder C(3') aufgenommen haben. Bei **26** wird für das Fragment-Ion  $m/z$  134 ( $M^+ - CH_3$ )  $\delta = 1,2$  gefunden, d.h. der Deuteriumgehalt scheint bei **26** auf den aromatischen Kern lokalisiert zu sein.

Die Bestrahlung von 4-(1',1'-Dimethylallyl)-2,6-dimethylanilin (**17**) in Methanol verlief unter gleichen Bedingungen langsamer als die von **15**. Nach 60 Min. Bestrahlungsdauer hatten sich 76% **17** umgesetzt, und es traten die in Schema 8 angegebenen Produkte **28–30** und **21** auf. Die umgelagerte Alkylkette in **28** ergibt sich zweifelsfrei aus den spektroskopischen Daten der Verbindung. Im <sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum ( $CDCl_3$ ) erscheint bei 2,78 ppm das Quadruplett für ein einzelnes Proton, das H–C(1') zugeschrieben werden muss. Die beiden diastereotopen Methylgruppen an C(2') ergeben Singulette bei 1,07 und 1,04 ppm. Damit kann die Alternativstruktur eines 4-(2'-Methoxy-1',1'-dimethylpropyl)-2,6-dimethylanilins geschlossen werden, denn hier müssten sowohl H–C(2') als auch die beiden H<sub>3</sub>C–C(1') bei tieferem Feld absorbieren. Im Massenspektrum von **28** tritt das Molekularion bei  $m/z$  221 auf. Der Basispeak wird bei  $m/z$  148 gefunden. Er entspricht der Abspaltung von  $(CH_3)_2C(OCH_3)^+$ , das ebenfalls als Fragment-Ion bei  $m/z$  73 auftritt. Diese Fragmentierung steht nur mit der Struktur von **28** in Einklang. Damit steht aber fest, dass **17** bei der Bestrahlung das Spirodienimin **31** bildet (Schema 9), welches bei der Reaktion mit Methanol an der höheralkylierten Cyclopropanbindung geöffnet wird (vgl. [1]). Von den anderen Produkten der Bestrahlung von **17** in Methanol wurde **20** durch Vergleich mit dem durch Hydrierung von **17** erhaltenen Material identifiziert. Die Struktur von **29** und **30** ergab sich aus ihren durch GC./MS.-Kopplung erhaltenen Massenspektren (vgl. exper. Teil).

Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Verbindungen erwies sich 4-(2'-Butenyl)-2,6-dimethylanilin (**16**) bei der Bestrahlung in Methanol als sehr reak-

Schema 9



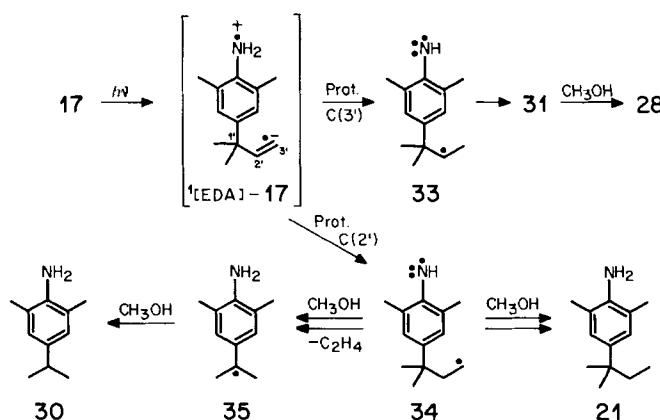
Schema 10<sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> Produkte nicht sicher nachgewiesen (vgl. exper. Teil).

tionsträge. Nach 100 Min. Bestrahlungsdauer hatte sich ein photostationäres (E/Z)-Verhältnis von ca. 0,8 eingestellt. Gas-chromatographisch liess sich neben (E/Z)-16 (95%) noch 4-Butyl-2,6-dimethylanilin (20, 2,5%) identifizieren. Nach 8 Std. Bestrahlungsdauer lag eine braungelbe Lösung vor, und nur noch 15% des Materials waren destillierbar. Im Destillat liessen sich durch Vergleich mit den authentischen Verbindungen 20 und (E/Z)-16 sicher identifizieren. Da im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) des Gemisches neben dem Singulett für die aromatischen Protonen in (E/Z)-16 und 20 (6,75 ppm) ein weiteres, nach höherem Feld verschobenes Singulett (6,63 ppm) und zudem ein Singulett bei 3,30 ppm, das nur von einer Methoxygruppe stammen konnte, zu erkennen waren, ist anzunehmen, dass im Gemisch auch *trans/cis*-25 und 4-(2'-Methoxybutyl)-2,6-dimethylanilin (32) vorhanden waren.

**3. Diskussion.** – Die beschriebenen Experimente mit den 4-allylierten 2,6-Dimethylanilinen 14–17 stehen im Einklang mit der Annahme, dass diese Verbindungen in Analogie zu ihren 2-allylierten Vertretern (vgl. [1] [2]) bei der elektro-nischen Anregung in Methanol Spiro[2.5]octa-4,7-dien-7-imine (vgl. Schemata 2, 7 und 9) bilden, die mit Methanol im Grundzustand (vgl. hierzu [1]) zu den beobachteten 4-(2'-Methoxyalkyl)-2,6-dimethylanilinen 22, 24, 28 und 32 reagieren. Dass dabei sehr wahrscheinlich wiederum schwache intramolekulare [EDA]-Komplexe im Spiele sind (vgl. Schema 2), die in diesem Falle aber durch intermolekulare Protonierung in Diradikale übergehen, ergibt sich u. a. aus den beobachteten Nebenprodukten, nämlich den photohydrierten (18–21) und photofragmentierten (26 und 30) Verbindungen. Offenbar erfolgt die Protonierung der [EDA]-Komplexe nicht nur an C(3') sondern zum Teil auch an C(2'), so dass Diradikale des Typs 33 und 34 entstehen, wie es für die Photoreaktion von 17 in Schema 11 angegeben ist. Aus 33 bildet sich dann *via* Ringschluss zum Spirodienimin 31 das Methanoladditionsprodukt 28. Diradikale vom Typ 34 reagieren augenscheinlich auf zwei Weisen, nämlich durch Wasserstoffabstraktion aus dem Methanol unter Bildung der photohydrierten Formen (z. B. 21) und durch Fragmentierung unter Bildung von Benzylradikalen des Typs 35, aus denen die in der

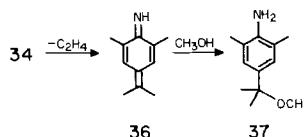
Schema 11



Seitenkette abgebauten Produkte (z. B. **30**) resultieren<sup>7</sup>). Im Einklang mit diesen Vorstellungen stehen die Deuterierungsbefunde von **19** und **26** aus der Bestrahlung von *N,N*-d<sub>2</sub>-**15** in *O*-Deuteriomethanol. Aufgrund der Massenspektren kann **19** nur ein Deuteriumatom an C(2') oder C(3') tragen, d.h., nur bei der «Protionierung» wird Deuterium aus dem *O*-Deuteriomethanol auf die Seitenkette übertragen. Bei der nachfolgenden Radikalreaktion dient *O*-Deuteriomethanol hingegen als Wasserstoffdonor. Ähnlich verhält es sich mit **26**, denn diese Molekel trägt offenbar kein Deuterium in der Äthylgruppe.

In Übereinstimmung mit der Bildung von EDA-Komplexen bei der Photoreaktion der 4-allylierten 2,6-Dimethylaniline steht auch die Beobachtung, dass nur die an der Doppelbindung nicht methylierten Aniline **14**, **15** und **17** unter vergleichbaren Bedingungen reagieren, während das 2'-Butenylanilin **16** kaum noch Photoreaktivität zeigt. Die Methylgruppe an C(3') in **16** sollte aufgrund der Anhebung der Energie des  $\pi^*$ -Orbitals der Doppelbindung die Ausbildung eines EDA-Komplexes erschweren. Auch bei den 2-allylierten Anilinen wird eine Ab-

<sup>7)</sup> Wir setzen voraus, dass Radikale vom Typ **34** oder das aus **[EDA]-17** nach Protonierung der Seitenkette folgende Anilinium-Radikal am Stickstoffatom rasch ein Wasserstoffatom aus Methanol aufnehmen. Das so gebildete C(3')-Radikal reagiert dann weiter zu den photohydrierten Produkten (z.B. **21**) oder den Benzylradikalen vom Typ **35**. Wir können im Augenblick jedoch nicht ausschliessen, dass sich Diradikale vom Typ **34** unter Abspaltung von Äthylen direkt zu Chinomethan-Iminen des Typs **36** (= 4-Methyliden-2,5-cyclohexadien-1-imine) fragmentieren. Letz-



tere sollten aber vom Methanol unter Bildung von Methoxyverbindungen (z.B. **37**) abgefangen werden (bezüglich vergleichbarer Chinomethane siehe z.B. [12] [13]). Solche Verbindungen haben wir nicht beobachtet (vgl. jedoch [14]). Andererseits ist bekannt, dass Chinomethane bei der Bestrahlung in Lösungsmitteln mit H-Donorqualitäten photoreduziert werden [15]. Die Bildung der photofragmentierten Produkte vom Typ **30** kann also auf anderem Wege als in *Schema 11* angegeben erfolgen.

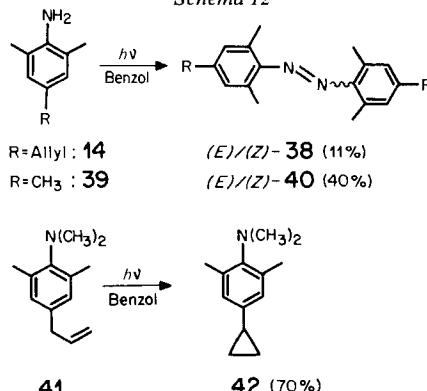
nahme der Photoreaktivität beim Übergang von einer Allyl- zu einer 2'-Butenyl-Seitenkette beobachtet (vgl. Tab. I in [1]).

Über Photoreaktionen von Allylphenolaten, die sich gut mit jenen der 2- und 4-allylierten Aniline vergleichen lassen, berichtete kürzlich eine japanische Arbeitsgruppe [14]. So wurde z.B. bei der Bestrahlung von Natrium-4-allylphenolat in Methanol mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe durch Quarz die Bildung von 4-(Methoxymethyl)phenol (64%), 4-Propylphenol (13%), 4-(2'-Methoxypropyl)phenol (7%) und 4-Isopropylphenol (7%) beobachtet. Andererseits ergab 4-Allylphenol bei der Bestrahlung in Methanol nur 4-Cyclopropylphenol. Auch hier lassen sich die Resultate der 4-Allylphenoxid-Photoreaktion gut mit der Ausbildung eines intramolekularen EDA-Komplexes, der in der Folge an C(2') und C(3') der Seitenkette protoniert wird, in Einklang bringen.

Da bei der Bestrahlung von 2-allylierten Anilinen in aprotischen Lösungsmitteln wie Benzol oder Cyclohexan durch intramolekularen Ringschluss in guten Ausbeuten Indoline gebildet werden [1] [2] [16], war es von Interesse zu erfahren, wie sich 4-allylierte Aniline unter diesen Bedingungen verhalten. Bei der Bestrahlung von 4-Allyl-2,6-dimethylanilin (**14**) in Benzol entstanden neben polymerem Material und einer Reihe nicht untersuchter Verbindungen eine rote (8%) und eine gelbe (3%) Substanz (Trennung im DC.), nämlich (*E*)- und (*Z*)-4,4'-Diallyl-2',6,6'-tetramethylazobenzol ((*E*)- und (*Z*)-**38**; *Schema 12*). Die Strukturzuordnung erfolgte aufgrund der spektralen Daten (vgl. exper. Teil) und einer unabhängigen Synthese aus **14** und Kaliumhexacyanoferrat(III) in Wasser (vgl. [17]). (*E*)- und (*Z*)-**38** wurden auch bei der Bestrahlung von **14** in Cyclohexan unter Argon gebildet. Dass nicht die 4ständige Allylgruppe für die photochemische Bildung der Azokörper verantwortlich ist, zeigte die Bestrahlung von «Mesidin» (=2,4,6-Trimethylanilin; **39**) in Benzol, bei welcher der entsprechende Azokörper **40** in 40% Ausbeute isoliert wurde<sup>8)</sup>.

Erstaunlicherweise wurde bei der Bestrahlung von **14** in Benzol die Cycloproplyverbindung **23** nicht gefunden. Letztere entstand bei der Photolyse von **14** in Methanol als Nebenprodukt, wahrscheinlich *via* eine Di- $\pi$ -methan-Umlagerung

Schema 12



<sup>8)</sup> Die oxydative Dimerisierung von primären aromatischen Aminen zu Azoverbindungen ist bekannt. Für die Oxydation mit Peroxiden [18] sowie für jene mit Sauerstoff im basischen Milieu [19] wurde ein Radikalmechanismus, der wahrscheinlich über die entsprechenden Hydrazoverbindungen abläuft, nachgewiesen.

im Triplettzustand von **14** (vgl. [1] [2]). Das *N,N*-Dimethylderivat **41** von **14** aber wurde bei der Bestrahlung in Benzol in guter Ausbeute in die Cyclopropylverbindung **42** übergeführt (*Schema 12*). Es ist anzunehmen, dass auch die anderen bei der Photolyse in Methanol beobachteten Cyclopropylverbindungen (**23**, *trans/cis*-**25** und **29**) Triplett-Di- $\pi$ -methan-Produkte darstellen. Bei der Bestrahlung von 2-allylierten Anilinen wurden sie von uns bisher nur in einem Fall, nämlich der photochemischen Umsetzung von 2-(2'-Cyclohexenyl)-*N*-methylanilin in Methanol als Nebenprodukt beobachtet [1].

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich 4-allylierte Aniline bei der Bestrahlung in Methanol prinzipiell gleich verhalten wie 2-allylierte Aniline und über Spirodienimine Methanoladditionsprodukte ergeben, wobei die 2-allylierten Aniline in Konkurrenz dazu aber auch Indoline bilden. Die Reaktionen erfolgen über intramolekulare Elektronen-Donor-Akzeptor-Komplexe, die bei den 2-allylierten Anilinen durch eine intramolekulare Wasserstoffbrücke zusätzlich stabilisiert werden, wodurch offenbar die Bildung von photohydrierten und photofragmentierten Produkten unterbunden wird. Allgemein wird dadurch die Photoaktivität der 2-allylierten Aniline erhöht, was sich auch in der nur selten bei diesen Verbindungen zu beobachtenden Allyl-Cyclopropyl-Umlagerung äussert, die stets die Photoreaktionen der 4-allylierten Aniline begleitet. In den *N,N*-dialkylierten Formen lagern sich 2- und 4-allylierte Aniline in die entsprechenden Cyclopropylverbindungen um.

Wir danken Herrn *F. Nydegger* für Elementaranalysen, Herrn Dr. *U. Richli* und Herrn Dipl.-Chem. *W. Bernhard* für Massenspektren und Herrn Dipl.-Chem. *P. Bischofberger* für die Einrichtung eines Computerprogramms zur Auswertung der Massenspektren der deuterierten Verbindungen. Dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* sei für die Unterstützung der Arbeit gedankt.

### Experimenteller Teil

*Allgemeine Bemerkungen.* Siehe [1]. Analytische Gas-Chromatographie (GC.) wurde, wenn nichts anderes angegeben wird (stationäre Phase/Säulentemp.), an einer OV-61-beladenen Glaskapillarkolonne (20 m  $\times$  0,35 mm) bei 130° ausgeführt. Alle Messungen erfolgten mit einem *Carlo-Erba*-Gerät (Modell: Fractovap 2101 AC). Elektronische Integrationen mit einem *CSI*-Gerät (Modell: Supergator 2). Präp. GC. (stationäre Phase/Säulentemp.) wurde mit einem *Carlo-Erba*-Gerät (Modell: Fractovap 2400 V) an Stahlsäulen der Dimension 2 m  $\times$  3 mm ausgeführt. - Die Fluoreszenzspektren wurden mit einem *Perkin-Elmer*-Gerät (Modell: MPF 4) gemessen. Dabei wurden folgende Spaltbreiten verwendet: Anregungsspalt 1 mm und Emissionsspalt 10 mm bei den Anregungsspektren, und *vice versa* bei den Emissionsspektren. - Bei den Massenspektren (MS.), die durch GC./MS.-Kopplung erhalten wurden, war das *Du-Pont*-Massenspektrometer (Modell: 21-491) mit der OV-61-beladenen Glaskapillarkolonne im *Carlo-Erba*-Gas-Chromatographen verbunden. Der Ionenstrom konnte bei den Experimenten nicht konstant gehalten werden, weshalb die gemessenen Intensitäten nicht übertragbar sind.

**1. Synthese der 4-allylierten 2,6-Dimethylaniline.** - 1.1. *Herstellung von 4-Allyl-2,6-dimethylanilin* (**14**) (vgl. [3]). 1.1.1. *N-Allyl-2,6-dimethylanilin* (**10**) (vgl. [3]). In 430 ml Äthanol wurden 24,2 g (0,2 mol) 2,6-Dimethylanilin, 24,2 g (0,2 mol) Allylbromid und 22,0 g (0,21 mol) Natriumcarbonat 4 Std. unter Rückfluss gekocht. Das Gemisch, im GC. 18% 2,6-Dimethylanilin, 58% **10** und 23% *N,N*-Diallyl-2,6-dimethylanilin, wurde auf Eis/Wasser gegossen und wie üblich aufgearbeitet. Destillation des Rohproduktes über eine *Fischer*-Spaltrohrkolonne (HMS 500) ergab bei 112°/30 Torr 11,6 g (35%) **10** in einer Reinheit von 99% (GC.). - IR.: 3380 (NH), 1646 (CH=CH<sub>2</sub>), 1600/1478 (Aromat), 1003/928 (CH=CH<sub>2</sub>), 770 (3 benachbarte arom. H). - <sup>1</sup>H-NMR. (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,1-6,6

(*m*, 3 H, H–C(3), H–C(4), H–C(5)); 5,97 ( $d \times d \times t$ ,  $J(2',3')_{trans} = 17,0$ ,  $J(2',3')_{cis} = 10,0$ ,  $J(2',1') = 5,8$ , 1 H, H–C(2')); 5,5–4,9 (*m*, 2 H, 2 H–C(3)); 3,55 ( $d \times t$ ,  $J(1',2') = 5,8$ ,  $J(1',3') = 1,2$ , 2 H, 2 H–C(1')); 2,27 (*s*, 6 H,  $H_3C$ –C(2),  $H_3C$ –C(6)). – MS.: 162 (15), 161 ( $M^+$ , 100), 146 (10), 144 (10), 134 (17), 132 (15), 120 ( $M^+ - \text{Allyl}$ , 54).

1.1.2. *Säurekatalysierte Umlagerung von 10*. Ein Gemisch von 2,34 g (14,5 mmol) **10** und 15 ml 2*N* Schwefelsäure wurde in einem Pyrexbombebrohr 2 Std. auf 165° erhitzt. Aufarbeitung und Destillation über eine *Fischer*-Kolonne (MMS 150) ergaben bei 58–61,5%/0,1 Torr 1,2 g (51%) reines **14**. – UV. (Methanol): Max. 289 (2030), 239 (8860); Min. 268 (1080). – IR.: 3465/3380 (NH<sub>2</sub>), 1633 (CH=CH<sub>2</sub>), 1623/1600/1490 (Aromat), 995/915 (CH=CH<sub>2</sub>), 865 (isol. arom. H). – <sup>1</sup>H-NMR. (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 6,70 (*s*, 2 H, H–C(3), H–C(5)); 5,94 ( $d \times d \times t$ ,  $J(2',3')_{trans} = 17,5$ ,  $J(2',3')_{cis} = 9,1$ ,  $J(2',1') = 6,5$ , 1 H, H–C(2')); 5,2–4,8 (*m*, 2 H, 2 H–C(3)); 3,33 (*s*, 2 H, H<sub>2</sub>N); 3,17 (*d*,  $J(1',2') = 6,5$ , 2 H, 2 H–C(1')); 2,08 (*s*, 6 H,  $H_3C$ –C(2),  $H_3C$ –C(6)). – MS.: 162 (14), 161 ( $M^+$ , 100), 160 (17), 146 (140), 134 (34), 120 (29).

1.1.3. *Herstellung von 4-Allyl-N,N-2,6-tetramethylanilin (41)*. Ein Gemisch von 1,0 g (6,2 mmol) **14**, 2,4 g (16,9 mmol) Methyljodid, 2,34 g (16,9 mmol) Kaliumcarbonat und 7 ml Aceton wurde 24 Std. bei RT. gerührt. Dann wurde filtriert und im RV. das Aceton abgedampft: 1,1 g (94%) **41** in einer Reinheit (GC.) von 94%. Weitere Reinigung erfolgte durch präp. DC. (CHCl<sub>3</sub>). – UV. (Methanol): Max. 262 (2810), 215 Sch. (13600); Min. 247 (2520). – IR.: 1640 (CH=CH<sub>2</sub>), 1495 (Aromat), 1000/918 (CH=CH<sub>2</sub>), 867 (isol. arom. H). – <sup>1</sup>H-NMR. (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 6,82 (*s*, 2 H, H–C(3), H–C(5)); 5,97 ( $d \times d \times t$ ,  $J(2',3')_{trans} = 17,8$ ,  $J(2',3')_{cis} = 9,4$ ,  $J(2',1') = 6,8$ , 1 H, H–C(2')); 5,3–4,8 (*m*, 2 H, 2 H–C(3)); 3,22 (*d*,  $J(1',2') = 6,8$ , 2 H, 2 H–C(1')); 2,80 (*s*, 6 H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N); 2,28 (*s*, 6 H,  $H_3C$ –C(2),  $H_3C$ –C(6)). – MS.: 190 (15), 189 ( $M^+$ , 100), 174 (60), 158 (14).

1.2. *Herstellung von 2,6-Dimethyl-4-(1'-methylallyl)anilin (15)*. 1.2.1. *2,6-Dimethyl-N-(1'-methylallyl)-anilin (11) und N-(2'-Butenyl)-2,6-dimethylanilin (12)*. In 400 ml Äthanol/Wasser 4:1 wurden 96,9 g (0,8 mol) 2,6-Dimethylanilin, 72,4 g (0,8 mol) 3-Chlor-1-buten und 50,9 g (0,48 mol) Natriumcarbonat 20 Std. unter Rückfluss gekocht. Das Gemisch wurde mit Äther extrahiert und die Aniline wurden aus den vereinigten Ätherphasen mit 2*N* Salzsäure extrahiert. Nach dem alkalisch Stellen wurden die Aniline erneut in Äther aufgenommen. Die Destillation des rohen Anilingemisches an einer *Fischer*-Spaltrohrkolonne (HMS 500) ergab bei 94,5/12 Torr 2,6-Dimethylanilin (22,4 g, 23%), bei 109/12 Torr **11** (6,9 g, 6,4%) und bei 121–124/12 Torr **12** (23,3 g, 23%). **11**: IR.: 3370 (NH), 1640 (CH=CH<sub>2</sub>), 1600/1475 (Aromat), 995/928 (CH=CH<sub>2</sub>), 770 (3 benachbarte arom. H). – <sup>1</sup>H-NMR. (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,0–6,6 (*m*, 3 H, H–C(3), H–C(4), H–C(5)); 5,81 ( $d \times d \times d$ ,  $J(2',3')_{trans} = 16,8$ ,  $J(2',3')_{cis} = 10,5$ ,  $J(2',1') = 6,6$ , 1 H, H–C(2')); 5,00 ( $d \times d \times d$ ,  $J(3',2')_{trans} = 16,8$ ,  $J_{gem} \approx J(3',1') \approx 1,5$ , 1 H, H–C(3') *trans* zu H–C(2')); 4,96 ( $d \times d \times d$ ,  $J(3',2')_{cis} = 10,5$ ,  $J_{gem} \approx J(3',1') \approx 1,5$ , 1 H, H–C(3') *cis* zu H–C(2')); 3,76 (*qi*,  $J \approx 7$ , 1 H, H–C(1')); 2,90 (*s*, 1 H, HN); 2,23 (*s*, 6 H,  $H_3C$ –C(2),  $H_3C$ –C(6)); 1,22 (*d*,  $J \approx 7$ , 3 H,  $H_3C$ –C(1')). – MS.: 176 (11), 175 ( $M^+$ , 84), 161 (10), 160 (100), 148 (13), 145 (13), 144 (13), 132 (10), 121 (22), 120 (38).

**12**: IR.: 3370 (NH), 1600/1478 (Aromat), 970 (CH=CH, *trans*), 770 (3 benachbarte arom. H). – <sup>1</sup>H-NMR. (90 MHz, CCl<sub>4</sub>): 6,9–6,5 (*m*, 3 H, H–C(3), H–C(4), H–C(5)); 5,56 (*m*, 2 H, H–C(2'), H–C(3')); 3,41 (*m*, 2 H, 2 H–C(1')); 2,70 (*s*, 1 H, HN); 2,20 (*s*, 6 H,  $H_3C$ –C(2),  $H_3C$ –C(6)); 1,68 (*m*, 3 H, 3 H–C(4')). – MS.: 175 ( $M^+$ , 100), 160 (32), 144 (12), 132 (32), 121 (32), 120 (64).

1.2.2. *Säurekatalysierte Umlagerung von 11*. Es wurden 2,51 g (14,3 mmol) **11** in 62 ml 2*N* Schwefelsäure 18 Std. unter Rückfluss erhitzt. Übliche Aufarbeitung und Destillation bei 105–106%/0,4 Torr ergaben 1,6 g (64%) reines **15**. – UV. (Methanol): Max. 287 (2240), 238 (10840); Min. 267 (1270). – UV. (Hexan): Max. 286 (2440), 239 (11060); Min. 265 (1300). – IR.: 3460/3380 (NH<sub>2</sub>), 1635 (CH=CH<sub>2</sub>), 1625/1605/1493 (Aromat), 1002/917 (CH=CH<sub>2</sub>), 878 (isol. arom. H). – <sup>1</sup>H-NMR. (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 6,77 (*s*, 2 H, H–C(3), H–C(5)); 6,00 ( $d \times d \times d$ ,  $J(2',3')_{trans} = 17,2$ ,  $J(2',3')_{cis} = 9,6$ ,  $J(2',1') = 6,3$ , 1 H, H–C(2')); 5,2–4,8 (*m*, 2 H, 2 H–C(3)); 3,41 (*s*, 2 H, H<sub>2</sub>N); 3,33 (*qi*,  $J \approx 7$ , 1 H, H–C(1')); 2,17 (*s*, 6 H,  $H_3C$ –C(2),  $H_3C$ –C(6)); 1,43 (*d*,  $J = 7,1$ , 3 H, H–C–C(1')). – MS.: 175 ( $M^+$ , 67), 174 (38), 160 (86), 159 (85), 145 (38), 121 (100), 120 (48), 106 (52).

1.3. *Herstellung von 4-(2'-Butenyl)-2,6-dimethylanilin (16)*. Zu 250 ml Wasser wurden 12 g 96proz. Schwefelsäure und 16,95 g (0,097 mol) **12** gegeben. Das Gemisch wurde 16 Std. unter Rückfluss gekocht und dann 24 Std. bei RT. stehengelassen, wobei ein Teil von **16** als Hydrogensulfat ausfiel. Das Filtrat enthielt gemäss GC. 73,5% **12** und 21% (*E/Z*)-**16**. Das Hydrogensulfat wurde aus Äthanol umkristallisiert und mit 2*N* NaOH zerlegt. Destillation bei 135/13 Torr ergab 2,6 g (15%) rei-

nes **16<sup>9</sup>**). - UV. (Methanol): Max. 288 (2160), 238 (9480); Min. 265 (920). - IR.: 3470/3390 (NH<sub>2</sub>), 1630 (C=C), 1605/1495 (Aromat), 975 (CH=CH, *trans*), 872 (isol. arom. H). - <sup>1</sup>H-NMR. (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 6,74 (s, 2 H, H-C(3), H-C(5)); 5,7-5,4 (m, 2 H, H-C(2'), H-C(3')); 3,42 (s, 2 H, H<sub>2</sub>N); 3,3-3,0 (m, 2 H, 2 H-C(1')); 2,13 (s, 6 H, H<sub>3</sub>C-C(2), H<sub>3</sub>C-C(6)); 1,8-1,6 (m, *d*-artig, 3 H, 3 H-C(4')). - MS.: 100, 160 (62), 145 (21), 144 (16), 134 (16), 132 (27), 121 (24), 120 (39).

1. *Umlagerung von 4-(*1',1'-Dimethylallyl*)-2,6-dimethylanilin (17)* (vgl. [5]). Zu 2,45 g (64,5 mmol) LiAlH<sub>4</sub> in 1 l Tetrahydrofuran (THF) wurden bei RT. unter Stickstoff 6,0 g (38,2 mmol) *N*-(*1',1'-Dimethylallyl*-*propinyl*)-2,6-dimethylanilin (hergestellt nach [5]) in 25 ml THF getropft. Es wurde 24 Std. unter Rückfluss gekocht, auf Eis/Wasser gegossen, mit NaOH stark alkalisch gestellt, mit Äther extrahiert und die vereinigten Ätherphasen nach dem Waschen und Trocknen eingedampft. Das so erhaltene rohe *N*-(*1',1'-Dimethylallyl*)-2,6-dimethylanilin (13) wurde in 500 ml Benzol gelöst und mit 100 g Kieselgel und 10 Tropfen 96proz. Schwefelsäure versetzt. Es wurde 6 Tage bei RT. gerührt, dann filtriert, mit 5proz. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und Wasser gewaschen und getrocknet. Destillation bei 82%/0,08 Torr ergab 1,9 g (26,3%) **17**. - UV. (Methanol): Max. 286 (1740), 237 (8670); Min. 266 (960). - IR.: 3465/3390 (NH<sub>2</sub>), 1640 (CH=CH<sub>2</sub>), 1625/1603/1492 (Aromat), 1005/917 (CH=CH<sub>2</sub>), 877 (isol. arom. H). - <sup>1</sup>H-NMR. (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 6,85 (s, 2 H, H-C(3), H-C(5)); 5,99 (d *x* d, J(2',3')<sub>trans</sub>=17,5, J(2',3')<sub>cis</sub>=9,8, 1 H, H-C(2')); 4,98 (d *x* d, J(3',2')<sub>trans</sub>=17,5, J<sub>gem</sub>=1,6, 1 H, H-C(3')<sub>trans</sub> zu H-C(2')); 4,93 (d *x* d, J(3',2')<sub>cis</sub>=9,8, J<sub>gem</sub>=1,6, 1 H, H-C(3')<sub>cis</sub> zu H-C(2')); 3,42 (s, 2 H, H<sub>2</sub>N); 2,15 (s, 6 H, H<sub>3</sub>C-C(2), H<sub>3</sub>C-C(6)); 1,34 (s, 6 H, 2 H<sub>3</sub>C-C(1')). - MS.: 190 (14), 189 (M<sup>+</sup>, 56), 176 (18), 175 (15), 174 (100), 162 (27), 159 (40), 121 (21).

2. **Hydrierung der Seitenkette in den Allylverbindungen.** - Alle Hydrierungen wurden unter gleichen Bedingungen durchgeführt, indem 200 mg Allylverbindung in 4 ml Hexan unter Zusatz von 50 mg PtO<sub>2</sub> (nach *Adam* und *Shriner, Fluka AG*) bei RT. unter Normaldruck mit Wasserstoff 2 Std. gerührt wurden. Dann wurde abfiltriert, im RV. eingedampft und durch präp. DC. (Ligroin/Äther/Methanol 12:1:1) und Destillation im Kugelrohr gereinigt. *2,6-Dimethyl-4-propylanilin* (18): UV. (Methanol): Max. 288 (2030), 236 (8810); Min. 265 (920). - IR.: 3460/3380 (NH<sub>2</sub>), 1623/1600/1487 (Aromat), 860 (isol. arom. H). - <sup>1</sup>H-NMR. (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 6,75 (s, 2 H, H-C(3), H-C(5)); 3,38 (s, 2 H, H<sub>2</sub>N); 2,46 (*t*, J(1',2')=7,5, 2 H, 2 H-C(1')); 2,14 (s, 6 H, H<sub>3</sub>C-C(2), H<sub>3</sub>C-C(6)); 1,58 (*sext*-artig, 2 H, 2 H-C(2')); 0,92 (*t*, J(3',2')=7, 3 H, 3 H-C(3')). - MS.: 163 (M<sup>+</sup>, 32), 148 (4), 134 (100).

*2,6-Dimethyl-4-(1'-methylpropyl)anilin* (19): UV. (Methanol): Max. 287 (2020), 236 (9500); Min. 264 (900). - UV. (Hexan): Max. 287 (2400), 236 (10420); Min. 264 (1100). - IR.: 3470/3390 (NH<sub>2</sub>), 1629/1605/1495 (Aromat), 880 (isol. arom. H). - <sup>1</sup>H-NMR. (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 6,73 (s, 2 H, H-C(3), H-C(5)); 3,38 (s, 2 H, H<sub>2</sub>N); 2,67-2,07 (m, J≈7, überlagert durch s bei 2,15, 7 H, H-C(1'), H<sub>3</sub>C-C(2), H<sub>3</sub>C-C(6)); 1,18 (d, J=7, 3 H, H<sub>3</sub>C-C(1')); 0,82 (*t*, J(3',2')=7, 3 H, 3 H-C(3')). - MS.: 177 (M<sup>+</sup>, 36), 162 (10), 149 (13), 148 (100), 133 (12), 121 (51), 120 (29), 106 (24).

*4-Butyl-2,6-dimethylanilin* (20): UV. (Methanol): Max. 288 (2100), 238 (9450); Min. 264 (920). - IR.: 3470/3380 (NH<sub>2</sub>), 1625/1605/1490 (Aromat), 880 (isol. arom. H). - <sup>1</sup>H-NMR. (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 6,75 (s, 2 H, H-C(3), H-C(5)); 3,4 (br. s, 2 H, H<sub>2</sub>N); 2,47 (br. t, J(1',2')=7, 2 H, 2 H-C(1)); 2,14 (s, 6 H, H<sub>3</sub>C-C(2), H<sub>3</sub>C-C(6)); 1,8-1,0 (m, 4 H, 2 H-C(2'), 2 H-C(3)); 0,9 (*t*, 3 H, 3 H-C(4')). - MS.: 177 (M<sup>+</sup>, 15), 148 (2), 134 (100), 91 (6), 43 (14).

*4-(1',1'-Dimethylpropyl)-2,6-dimethylanilin* (21): UV. (Methanol): Max. 286 (1670), 235 (8220); Min. 266 (960). - IR.: 3465/3385 (NH<sub>2</sub>), 1627/1603/1495 (Aromat), 875 (isol. arom. H). - <sup>1</sup>H-NMR. (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 6,90 (s, 2 H, H-C(3), H-C(5)); 3,38 (s, 2 H, H<sub>2</sub>N); 2,18 (s, 6 H, H<sub>3</sub>C-C(2), H<sub>3</sub>C-C(6)); 1,53 (*qa*, J(2',3')=7,3, 2 H, 2 H-C(2')); 1,23 (s, 6 H, 2 H<sub>3</sub>C-C(1')); 0,68 (*t*, J(3',2')=7,3, 3 H, 3 H-C(3')). - MS.: 191 (M<sup>+</sup>, 29), 176 (10), 163 (14), 162 (100), 134 (13), 121 (22), 106 (16), 86 (21), 84 (38).

3. **Bestrahlung der 4-allylierten Aniline.** - 3.1. *In aprotischen Lösungsmitteln.* Die Bestrahlungen erfolgten mit einer wassergekühlten 150-W-Quecksilber-Hochdrucklampe (Typ TQ 150, *Quarzlampeges.*, Hanau) durch ein Quarzfilter. Die bestrahlte Lösung befand sich in ca. 5 cm Entfernung von einer 80 ml fassenden Quarz-Halbmondküvette. Die Umwälzung der Lösung erfolgte durch den eingeleiteten Stickstoffstrom. Die Reaktionen wurden im GC. (OV-61-Kolonne) verfolgt.

3.1.1. *Bestrahlung von 14.* Eine Lösung von 200 mg (1,24 mmol) **14** in 80 ml Benzol wurde 24 Std. bestrahl. Aus dem komplexen Gemisch (im GC. eine Reihe von Verbindungen in geringen Mengen

<sup>9</sup>) Laut GC. und IR. handelt es sich um die (*E*)-Verbindung (maximaler Gehalt an (*Z*)-Form 2%).

mit kleinerer Retentionszeit als **14**), das viel polymerisiertes, in Benzol unlösliches Material enthielt, wurden durch präp. DC. (CCl<sub>4</sub> und Benzol) 16 mg (0,05 mmol) (*E*)-4,4'-*Diallyl*-2,2',6,6'-*tetramethylazobenzol* (*E*)-**38** und 7 mg (0,02 mmol) (*Z*)-**38** isoliert (11% Ausbeute an **38** bzgl. eingesetztem **14**). Die Struktur von (*E*)-**38** wurde durch Vergleich der spektralen Daten mit unabhängig nach [17] synthetisiertem Material festgelegt. (*E*)-**38**: Smp.: 34,5–35,5° (Äthanol). – IR. (CCl<sub>4</sub>): 3080 (=C–H), 1638 (CH=CH<sub>2</sub>), 1605/1575/1510 (Aromat). – <sup>1</sup>H-NMR. (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 6,92 (s, 4 H, H–C(3), H–C(3'), H–C(5), H–C(5)); 5,98 (d × d × t, J = 17, 9,3 und 6,4, 2 H, H–C(2'), H–C(2''), 5,3–4,9 (m, 4 H, 2 H–C(3''), 2 H–C(3'')); 3,34 (d, J = 6,4, 4 H, 2 H–C(1'), 2 H–C(1'')); 2,41 (s, 12 H, H<sub>3</sub>C–C(2), H<sub>3</sub>C–C(2'), H<sub>3</sub>C–C(6), H<sub>3</sub>C–C(6')). – MS.: 318 (M<sup>+</sup>, 52), 303 (14), 275 (12), 146 (19), 145 (100), 130 (24), 129 (19), 117 (13), 115 (14), 105 (13), 91 (12).

(*Z*)-**38**: Deutlich kleinerer Rf-Wert im DC. (CCl<sub>4</sub> oder Benzol) als (*E*)-**38**. – IR. und <sup>1</sup>H-NMR. nahezu identisch mit denen von (*E*)-**38**.

Bestrahlungen von **14** in Cyclohexan und unter Argon führten zu den gleichen Ergebnissen. Ein weiterer Versuch zeigte, dass nach 20proz. Umsatz an **14** der Azokörper **38** in ca. 25% Ausbeute bzgl. umgesetztem **14** entstanden war.

3.1.2. *Bestrahlung von 2,4,6-Trimethylanilin (39)*. Eine Lösung von 200 mg (1,48 mmol) **39** in 80 ml Benzol wurde bestrahlt. Nach 18 Std. war kein Reaktand mehr nachweisbar (GC). Das Gemisch wurde im RV. eingedampft. Aus dem Rückstand wurden mit präp. DC. 80 mg (0,3 mmol) 2,2',4,4',6,6'-Hexamethylazobenzol (**40**) isoliert (40% Ausbeute bzgl. eingesetztem **39**), Smp. 73,7–74,0° (Äthanol; [20]: 75°). – IR.: 1610/1575/1465 (Aromat), 865 (isol. arom. H). – <sup>1</sup>H-NMR. (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 6,95 (s, 4 H, H–C(3), H–C(5), H–C(5)); 2,40 (s, 12 H, H<sub>3</sub>C–C(2), H<sub>3</sub>C–C(2'), H<sub>3</sub>C–C(6), H<sub>3</sub>C–C(6')); 2,33 (s, 6 H, H<sub>3</sub>C–C(4), H<sub>3</sub>C–C(4')). – MS.: 266 (M<sup>+</sup>, 33), 119 ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub><sup>+</sup>, 100), 91 (10).

3.1.3. *Bestrahlung von 4-Allyl-N,N-2,6-tetramethylanilin (41)*. Eine Lösung von 110 mg (0,58 mmol) **41** in 80 ml Benzol wurde 8 Std. bestrahlt. Das GC. zeigte noch 28% Reaktand und 59% 4-Cyclopropyl-N,N-2,6-tetramethylanilin (**42**). Präp. DC. (Hexan/Benzol 1:1) lieferte 80 mg **42** in einer Reinheit von 69%. Es wurde durch präp. GC. (Apiezon L 10%, 110–120°) weiter gereinigt. – <sup>1</sup>H-NMR. (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 6,67 (s, 2 H, H–C(3), H–C(5)); 2,81 (s, 6 H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N); 2,26 (s, 6 H, H<sub>3</sub>C–C(2), H<sub>3</sub>C–C(6)); 1,76 (t × t, J(1',2')<sub>cis</sub>=8,7, J(1',2')<sub>trans</sub>=J(1',3')<sub>trans</sub>=5,2, 1 H, H–C(1')); 1,02–0,57 (m, 4 H, 2 H–C(2'), 2 H–C(3')). – MS.: 189 (M<sup>+</sup>, 54), 188 (21), 175 (12), 174 (100), 173 (22), 172 (15), 159 (20), 158 (27), 146 (17), 145 (50), 144 (20), 143 (17), 131 (17), 130 (26), 129 (24), 128 (22), 115 (28).

3.2. *In Methanol*. Die Bestrahlungen erfolgten bei RT. unter Stickstoff in einer DEMA-Apparatur (Hans Mangels, Labor-Destillations-Technik, Bornheim) mit Magnetrührer und Quarzfilter. Als Lampe wurde eine 125-W-Quecksilber-Hochdrucklampe (Philips, Eindhoven) verwendet. Die Reaktionen wurden im GC. (OV-61/130°) verfolgt. Vor der Bestrahlung wurden die Reaktanden durch präp. DC. gereinigt. Die Reinheit betrug im allgemeinen >98%.

3.2.1. *Bestrahlung von 14*. Eine Lösung von 200 mg (1,24 mmol) **14** in 125 ml Methanol wurde 330 Min. bestrahlt. Nach GC. bestand das Gemisch aus 65% 4-(*2*'-*Methoxypropyl*)-2,6-dimethylanilin (**22**), 15% 2,6-Dimethyl-4-propylanilin (**18**) und 7% 4-Cyclopropyl-2,6-dimethylanilin (**23**). Nach Kugelrohrdestillation (Temp. bis 250°/0,1 Torr) und präp. DC. (Hexan/Äther 1:1) wurden **22**, **18** und **23** in Ausbeuten von 40,8 bzw. 3%, aber in noch ungenügender Reinheit isoliert. Die weitere Reinigung erfolgte mit präp. GC. (1,2,3,4,5,6-Hexakis(2-cyanoäthoxy)hexan/130°). **22**: IR.: 3455/3370 (NH<sub>2</sub>), 1625/1600/1490 (Aromat), 1095 (C–O), 870 (isol. arom. H). – <sup>1</sup>H-NMR. (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 6,73 (s, 2 H, H–C(3), H–C(5)); 3,6–3,3 (m, teilweise durch andere Signale verdeckt, H–C(2')); 3,38 (s, H<sub>2</sub>N); 3,32 (s, CH<sub>3</sub>O); 2,82 (d × d, J<sub>gem</sub>=13,5, J(1',2')=5,4, 1 H, H–C(1')); 2,43 (d × d, J<sub>gem</sub>=13,5, J(1',2')=7,2, 1 H, H–C(1')); 1,10 (d, J(3',2')=6, 3 H, 3 H–C(3')). – MS.: 193 (M<sup>+</sup>, 21), 134 (M<sup>+</sup>–CH<sub>3</sub>CH(OCH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, 100), 59 (CH<sub>3</sub>CH(OCH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, 7).

**23**: <sup>1</sup>H-NMR. (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 6,68 (s, 2 H, H–C(3), H–C(5)); 3,27 (s, 2 H, H<sub>2</sub>N); 2,18 (s, 6 H, H<sub>3</sub>C–C(2), H<sub>3</sub>C–C(6)); 1,9–1,6 (m, 1 H, H–C(1')); 1,0–0,5 (m, 4 H, 2 H–C(2'), 2 H–C(3')). – MS.: 162 (13), 161 (M<sup>+</sup>, 94), 147 (14), 146 (100), 145 (38), 134 (32), 131 (32), 130 (28).

**18**: Siehe 2.

3.2.2. *Bestrahlung von 15*. 3.2.2.1. *In Methanol*. Eine Lösung von 200 mg (1,14 mmol) **15** in 250 ml Methanol wurde 50 Min. bestrahlt (im GC. kein **15** mehr nachweisbar). Das Gemisch wurde eingedampft und mit präp. DC. (Ligroin/Äther/Methanol 12:1:1) in zwei Fraktionen aufgetrennt. Die 1. Fraktion (Rf 0,4) setzte sich aus folgenden Produkten (Angabe der Ausbeute) zusammen, die zur Identifizierung durch präp. GC. (Carbowax/200°) isoliert wurden: 2% 4-Äthyl-2,6-dimethylanilin (**26**),

15% 2,6-Dimethyl-4-(1'-methylpropyl)anilin (**19**) (vgl. 2), 12% trans-2,6-Dimethyl-4-(2'-methylcyclopropyl)-anilin (*trans*-**25**) und 4% cis-2,6-Dimethyl-4-(2'-methylcyclopropyl)anilin (*cis*-**25**). **26**: <sup>1</sup>H-NMR. (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 6,77 (s, 2 H, H-C(3), H-C(5)); 2,49 (qa, *J*(1',2')=7,5, 2 H, 2 H-C(1')); 2,16 (s, 6 H, H<sub>3</sub>C-C(2), H<sub>3</sub>C-C(6)); 1,16 (*t*, *J*(2',1')=7,5, 3 H, 3 H-C(2')). - MS.: 149 (*M*<sup>+</sup>, 46), 134 (100), 91 (3).

*trans*-**25**: <sup>1</sup>H-NMR. (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 6,67 (s, 2 H, H-C(3), H-C(5)); 2,16 (s, 6 H, H<sub>3</sub>C-C(2), H<sub>3</sub>C-C(6)); 1,45 (*t* × *d*, *J*(1',2')<sub>trans</sub>=*J*(1',3')<sub>trans</sub>=4,2, *J*(1',3')<sub>cis</sub>=8,4, 1 H, H-C(1')); 1,15 (*d*, *J*=4,3, 3 H, H<sub>3</sub>C-C(2')); 1,0-0,5 (*m*, 3 H, H-C(2'), 2 H-C(3')). - MS.: 175 (*M*<sup>+</sup>, 65), 160 (100), 145 (56), 134 (16), 130 (16).

*cis*-**25**: Mangels Substanz konnte kein <sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum gemessen werden. - MS.: 175 (*M*<sup>+</sup>, 84), 160 (100), 145 (56), 134 (16), 130 (15).

Die 2. Fraktion (Rf 0,29) stellte ein Gemisch von erythro- und threo-4-(2'-Methoxy-1'-methylpropyl)-2,6-dimethylanilin (*erythro*- und *threo*-**24**; 44% und 15%) dar, das nicht aufgetrennt wurde. Aufgrund des <sup>1</sup>H-NMR.-Spektrums dürfte es sich bei dem in grösserer Menge gebildeten Produkt um *erythro*-**24** handeln (vgl. [1]). Die Massenspektren wurden durch GC./MS.-Kopplung einzeln vermessen. - <sup>1</sup>H-NMR. (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 6,70 und 6,67 (je 1s, zusammen 2 H, H-C(3), H-C(5) in *threo*- bzw. *erythro*-**24**); 3,5-3,0 (*m*, überlagert durch *s* bei 3,29 und 3,23, zusammen 6 H, H<sub>2</sub>N und H-C(2') überlagert von CH<sub>3</sub>O in *erythro*- und *threo*-**24**); 2,79 und 2,53 (*qa* × *d*, *J*(1',H<sub>3</sub>C-C(1'))=7,2, *J*(1',2')=5,4, bzw. *qi* *J*(1',H<sub>3</sub>C-C(1'))≈*J*(1',2')≈7,2; (zusammen 1 H, H-C(1') in *threo*-**24** bzw. H-C(1') in *erythro*-**24**); 1,25 und 1,18 (je *d*, *J*(H<sub>3</sub>C-C(1'),1')=7,2, zusammen 3 H, H<sub>3</sub>C-C(1') in *erythro*- bzw. *threo*-**24**); 1,01 und 0,95 (je *d*, zusammen 3 H, 3 H-C(3') in *threo*- und *erythro*-**24**). - MS. (*erythro*-**24**): 207 (*M*<sup>+</sup>, 11), 149 (11), 148 (*M*<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>CH(OCH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, 100), 59 (CH<sub>3</sub>CH(OCH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, 2). - MS. (*threo*-**24**): 207 (*M*<sup>+</sup>, 20), 149 (12), 148 (*M*<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>CH(OCH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, 100), 59 (CH<sub>3</sub>CH(OCH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, 1).

3.2.2.2. *In O-Deuteriomethanol*. Eine Lösung von 180 mg (1,02 mmol) *N,N*-d<sub>2</sub>-**15** (aus **15** durch Schütteln mit D<sub>2</sub>O bereitet) in 100 g *O*-Deuteriomethanol wurde 70 Min. bestrahlt. Dann wurde im RV. eingedampft. Der Rückstand wurde mit Äther aufgenommen, die Amine mit 2N Salzsäure ausgezogen und nach dem alkalisch Stellen wieder in Äther aufgenommen. Das Gemisch wurde mit präp. DC. (Hexan/Äther/Methanol 12:1:1) in zwei Fraktionen aufgetrennt, die mit Hilfe der GC./MS.-Kopplung direkt untersucht wurden. Aus der Intensität der Isotopenpike wurde der Deuterierungsgrad (*d*) als D/Moleköl berechnet. Es wurden die folgenden Substanzen (Ausbeuten nach GC.) anhand der MS. und durch Retentionszeitenvergleich identifiziert. **26** (2,9%): MS.: 153 (7), 152 (19), 151 (50), 150 (43), 149 (20), *d* (*M*<sup>+</sup>)= 1,5; 137 (16), 136 (89), 135 (100), 134 (53), *d* (*c*; vgl. Schema 6)= 1,2; 93 (3), 92 (3), 91 (1), *d* (Tropylium-Ion)= 1,2.

**19** (17,2%): MS.: 181 (7), 180 (22), 179 (26), 178 (14), *d* (*M*<sup>+</sup>)= 2,2; 165 (4), 164 (9), 163 (5), *d* (*M*<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>)= 1,5; 152 (2), 151 (19), 150 (70), 149 (100), 148 (56), 147 (9), *d* (*M*<sup>+</sup>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)= 1,0; 136 (3), 134 (7), 134 (14), 133 (10), *d* (*c*; vgl. Schema 6)= 0,8.

**15** (3%): MS.: Vgl. 1.2.2; kein Deuteriumeinbau feststellbar.

*cis*-**25** (5%): MS.: Vgl. 3.2.2.1; kein Deuteriumeinbau feststellbar.

*trans*-**25** (15,1%): MS.: Vgl. 3.2.2.1; kein Deuteriumeinbau feststellbar.

*erythro*-**24** (39,8%): MS.: Die Isotopenverteilung im MS. war unterschiedlich, je nachdem ob zu Beginn oder am Ende des GC.-Piks gemessen wurde. Steigende Flanke: 211 (2), 210 (77), 209 (83), 208 (1), 207 (1), *d* (*M*<sup>+</sup>)= 2,4; 152 (7), 151 (65), 150 (100), 149 (75), 148 (21), 147 (6), *d* (*b*; vgl. Schema 6)= 1,8; 60 (7), 59 (4), *d* (*d*; vgl. Schema 6)= 0,6. Fallende Flanke: 211 (1), 210 (9), 209 (18), 208 (11), 207 (1), *d* (*M*<sup>+</sup>)= 1,8; 152 (3), 151 (26), 150 (81), 149 (100), 148 (51), 147 (5), *d* (*b*; vgl. Schema 6)= 1,3; 60 (2), 59 (2), *d* (*d*; vgl. Schema 6)= 0,5.

*threo*-**24** (10,5%): MS.: Es wurde nur ein Spektrum gemessen. 211 (2), 210 (9), 209 (8), 208 (2), 207 (1), *d* (*M*<sup>+</sup>)= 2,2; 152 (5), 151 (48), 150 (100), 149 (78), 148 (26), 147 (6), *d* (*b*; vgl. Schema 6)= 1,6; 60 (6), 59 (5), *d* (*d*; vgl. Schema 6)= 0,5.

3.2.3. *Bestrahlung von **17**<sup>10</sup>*. Eine Lösung von 200 mg (1,06 mmol) **17** in 250 ml Methanol wurde 1 Std. (76proz. Umsatz an **17**) bestrahlt. Nach dem Eindampfen wurde mit präp. DC. (Hexan/Äther/Methanol 12:1:1) das Methanoladdukt isoliert. Im verbleibenden Gemisch wurden die übrigen Produkte aufgrund der MS. (GC./MS.-Kopplung) und der Retentionszeiten charakterisiert. Ausbeute nach GC. bzgl. umgesetztem **17**: 4,5% 4-Isopropyl-2,6-dimethylanilin (**30**), 7,1% 4-(*I',I'*-Dimethylpropyl)-2,6-dimethylanilin (**21**) (siehe 2). 4,5% 4-(2',2'-Dimethylcyclopropyl)-2,6-dimethylanilin (**29**),

<sup>10</sup>) Die Bestrahlung dieser Verbindung in Methanol war erstmals von Dr. S. Jolidon (vgl. [2], Fussnote 17) ausgeführt worden.

65% (isoliert 43%) *4-(2'-Methoxy-1',2'-dimethylpropyl)-2,6-dimethylanilin* (**28**). **30**: MS.: 163 ( $M^+$ , 37), 149 (10), 148 (100), 133 (14).

**29**: MS.: 190 (15), 189 ( $M^+$ , 95), 174 (28), 163 (35), 146 (100).

**28**:  $^1\text{H-NMR}$ . (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 6,80 (s, 2 H,  $\text{H}-\text{C}(3)$ ,  $\text{H}-\text{C}(5)$ ); 3,28 (s, 2 H,  $\text{H}_2\text{N}$ ); 3,23 (s, 3 H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ); 2,78 (qa,  $J(1',\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1'))=7,4$ , 1 H,  $\text{H}-\text{C}(1')$ ); 2,15 (s, 6 H,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$ ); 1,26 (d,  $J(\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1'),\text{H}')=7,4$ , 3 H,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1')$ ); 1,07 und 1,04 (2s, je 3 H,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2')$  und 3  $\text{H}-\text{C}(3')$ ). - MS.: 221 ( $M^+$ , 10), 206 (2), 190 (4), 189 (4), 174 (4), 149 (27), 148 (100), 133 (10), 73 (37).

3.2.4. *Bestrahlung von 16*. Eine Lösung von 200 mg (1,14 mmol) **16** in 250 ml Methanol wurde 100 Min. bestrahlt. Nach dieser Zeit enthielt die stark gelbe Lösung laut GC. im wesentlichen nur (*E*)-**16** (43%) und (*Z*)-**16** (52%)<sup>11</sup>). Das hydrierte Produkt **20** war zu höchstens 2,5% vertreten, daneben traten in Mengen < 1% noch zwei weitere Produkte auf. Das (*E/Z*)-**16**-Gemisch wurde nach Destillation in 70% Ausbeute erhalten. -  $^1\text{H-NMR}$ . ( $\text{CDCl}_3$ ): nahezu identisch mit dem von (*E*)-**16** (vgl. 1.3), ausgenommen *m* für  $\text{H}-\text{C}(4')$ , das breiter ist als bei (*E*)-**16**.

Bei einer Ausdehnung der Bestrahlungsdauer auf 8 Std. liess sich bis 180°/10 Torr nur noch 15% des Materials destillieren. Laut GC. war im Destillat **20** (vgl. 2), (*E/Z*)-**16** sowie eine Reihe weiterer Produkte vertreten. -  $^1\text{H-NMR}$ . (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): außer den Signalen für **20** und **16** ein *s* bei 3,30 (wahrscheinlich  $\text{CH}_3\text{O}$  von *4-(2'-Methoxybutyl)-2,6-dimethylanilin* (**32**), vgl. hierzu 3.2.1). Ferner neben dem *s* bei 6,75 (arom. H von **20** und wahrscheinlich **31**) 2 weitere, etwas schwächeres *s* bei 6,63 und 6,67 (wahrscheinlich  $\text{H}-\text{C}(3)$  und  $\text{H}-\text{C}(5)$  von *trans*- bzw. *cis*-**25**).

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *S. Jolidon & H.-J. Hansen*, Helv. 62, 2581 (1979).
- [2] *U. Koch-Pomeranz, H. Schmid & H.-J. Hansen*, Helv. 60, 768 (1977).
- [3] *M. Elliot & N. F. Janes*, J. chem. Soc. (C) 1967, 1780.
- [4] *M. Schmid, H.-J. Hansen & H. Schmid*, Helv. 56, 105 (1973).
- [5] *S. Jolidon & H.-J. Hansen*, Helv. 60, 978 (1977).
- [6] *J. Borgulya, R. Madeja, P. Fahrni, H.-J. Hansen, H. Schmid & R. Barner*, Helv. 56, 14 (1973).
- [7] *H. Suzuki*, 'Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules', Academic Press, New York 1967, S.477ff.; *H. H. Jaffé & M. Orchin*, 'Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy', J. Wiley & Sons, Inc., New York 1962, S.407ff.
- [8] *J. Burgers, M. A. Hoefnagel, P. E. Verkade, H. Visser & B. M. Wepster*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 77, 491 (1958).
- [9] *S. Jolidon & H.-J. Hansen*, in Vorbereitung.
- [10] *G. H. Schmid*, Canad. J. Chemistry 46, 3415 (1968).
- [11] *J. P. Fasel, B. Scholl & H.-J. Hansen*, unveröffentlichte Resultate.
- [12] *A. B. Turner*, Quart. Rev. 28, 343 (1964).
- [13] *B. Jackson, R. Hug, H.-J. Hansen & H. Schmid*, Israel J. Chemistry 10, 361 (1972) und dort zit. Lit.
- [14] *T. Kitamura, T. Imagawa & M. Kawanisi*, Tetrahedron 34, 3451 (1978).
- [15] *H. D. Becker*, J. org. Chemistry 32, 2115 (1967); *I. S. Krull & D. I. Schuster*, Tetrahedron Letters 1968, 135.
- [16] *K. Krowicki, N. Paillous, M. Rivière & A. Lattes*, J. heterocycl. Chemistry 13, 555 (1976); vgl. auch *A. Lattes*, 'Lectures in Heterocyclic Chemistry', HeteroCorporation, Orem (Utah) 1976, Vol.III, S.S-93.
- [17] *G. Schultz*, Ber. deutsch. chem. Ges. 17, 463 (1884).
- [18] *L. Horner & W. Kirmse*, Liebigs Ann. Chem. 597, 66 (1955).
- [19] *L. Horner & J. Dehnert*, Chem. Ber. 96, 786 (1963).
- [20] *E. Haselbach*, Helv. 53, 1526 (1970).

<sup>11</sup>) Bei 10 Min. Bestrahlungsdauer wurde ein Gemisch aus 49,5% (*E*)- und 49% (*Z*)-**16** erhalten.