

- [30] H. L. Sänger, K. Ramm, H. Domdey, H. J. Gross, K. Henco, D. Riesner, *FEBS Lett.* 99, 117 (1979).
- [31] R. A. Owens, F. Erbe, A. Hadidi, R. L. Steere, T. O. Diener, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 74, 117 (1977).
- [32] W. Fiers, R. Contreras, F. Duerinck, G. Haegmean, I. Merregaert, W. Min Jou, A. Raeymakers, G. Vokkaert, M. Ysebaert, J. van de Kerckhove, F. Nolf, M. van Montagu, *Nature* 256, 273 (1975).
- [33] A. M. Maxam, W. Gilbert, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 74, 560 (1977).
- [34] M. Fujimoto, A. Kuninaka, H. Yoshino, *Agric. Biol. Chem.* 9, 1555 (1974).
- [35] M. Silberklang, A. Prochiantz, A.-L. Haenni, U. L. RajBhandary, *Eur. J. Biochem.* 72, 465 (1977).
- [36] H. Donis-Keller, A. M. Maxam, W. Gilbert, *Nucleic Acids Res.* 4, 2527 (1977).
- [37] A. Simoncsits, G. G. Brownlee, R. S. Brown, J. R. Rubin, H. Guilley, *Nature* 269, 833 (1977).
- [38] D. Pilly, A. Niemeyer, M. Schmidt, J. P. Bargetzi, *J. Biol. Chem.* 253, 437 (1978).
- [39] G. Krupp, H. J. Gross, *Nucleic Acids Res.* 6, 3481 (1979).
- [40] G. E. Schulz, *Angew. Chem.* 89, 24 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 23 (1977).
- [41] A. Rich, U. L. RajBhandary, *Annu. Rev. Biochem.* 45, 805 (1976).
- [42] S.-H. Kim, *Prog. Nucl. Acid. Res. Mol. Biol.* 17, 181 (1976).
- [43] J. Tinoco, Jr., O. C. Uhlenbeck, M. D. Levine, *Nature* 230, 362 (1971).
- [44] D. Riesner, K. Henco, U. Rokohl, G. Klotz, A. K. Kleinschmidt, H. Domdey, P. Jank, H. J. Gross, H. L. Sänger, *J. Mol. Biol.* 133, 85 (1979).
- [45] Stabilitätsparameter von Ribonucleinsäuren sind z. B. enthalten in: P. N. Borer, B. Dengler, I. Tinoco, Jr., O. C. Uhlenbeck, *J. Mol. Biol.* 86, 843 (1974); J. Gralla, D. M. Crothers, *ibid.* 73, 497 (1973); D. Pörschke, O. C. Uhlenbeck, F. H. Martin, *Biopolymers* 12, 1313 (1973); J. Gralla, D. M. Crothers, *J. Mol. Biol.* 78, 301 (1973); H. Rubin, N. R. Kallenbach, *J. Chem. Phys.* 62, 2766 (1975); J. E. Scheffler, E. L. Elson, R. L. Baldwin, *J. Mol. Biol.* 48, 145 (1970). Eine Diskussion über die Verwendbarkeit der teilweise voneinander abweichenden Parameter für die Berechnung der Stabilität von Viroiden findet sich in [44, 53, 54].
- [46] R. P. Singh, R. E. Williams, *Can. J. Biochem.* 56, 934 (1978).
- [47] E. Dickson, Thesis, Rockefeller University, New York 1976.
- [48] U. Wild, K. Ramm, H. L. Sänger, D. Riesner, *Eur. J. Biochem.* 103, 227 (1980).
- [49] J. S. Semancik, T. J. Morris, L. G. Weathers, B. F. Rodorf, D. R. Kearns, *Virology* 63, 160 (1975).
- [50] H. Grosjean, D. G. Söll, D. M. Crothers, *J. Mol. Biol.* 103, 499 (1976).
- [51] T. O. Diener, *Virology* 50, 606 (1972).
- [52] K. Henco, D. Riesner, H. L. Sänger, *Nucleic Acids Res.* 4, 177 (1977).
- [53] J. Langowski, K. Henco, D. Riesner, H. L. Sänger, *Nucl. Acids Res.* 5, 1589 (1978).
- [54] K. Henco, H. L. Sänger, D. Riesner, *Nucleic Acids Res.* 6, 3041 (1979).
- [55] D. Riesner, R. Römer in *J. Duchen: Physico-chemical Properties of Nucleic Acids*, Academic Press, London 1973, Vol. II, S. 237ff.
- [56] G. Steger, H. Müller, D. Riesner, *Biochim. Biophys. Acta*, im Druck.
- [57] J. Engel, G. Schwarz, *Angew. Chem.* 82, 468 (1970); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9, 389 (1970).
- [58] D. Poland: *Cooperative Equilibria in Physical Biochemistry*. Clarendon Press, Oxford 1978.
- [59] H. Klump, D. Riesner, H. L. Sänger, *Nucleic Acids Res.* 5, 1581 (1978).
- [60] Eine umfassende Darstellung befindet sich in: „DNA: Replication and Recombination“, Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol. 43 (1979).
- [61] H.-P. Mühlbach, H. L. Sänger, *Nature* 278, 185 (1979).
- [62] T. O. Diener, *Virology* 43, 75 (1971).
- [63] Diskussion der experimentellen Details zu diesen Möglichkeiten: T. O. Diener, *Science* 205, 859 (1979).
- [64] St. Prusiner, W. J. Hadlow, D. E. Garfin, S. P. Cochran, J. R. Baringer, R. E. Race, C. M. Eklund, *Biochemistry* 17, 4993 (1978).
- [65] T. G. Malone, R. F. Marsh, R. P. Hanson, J. S. Semancik, *Nature* 278, 575 (1979).
- [66] C. Gibbs, D. C. Gajdusek, R. Latarjet, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 75, 6268 (1978).
- [67] F. Sanger, G. G. Brownlee, B. G. Barrell, *J. Mol. Biol.* 13, 373 (1965).
- [68] G. G. Brownlee, F. Sanger, *Eur. J. Biochem.* 11, 395 (1969).
- [69] R. E. Lockard, B. Alzner-DeWeerd, J. E. Heckman, J. MacGree, M. W. Tabor, U. L. RajBhandary, *Nucleic Acids Res.* 5, 37 (1978).
- [70] R. T. Walker, U. L. RajBhandary, *Nucleic Acids Res.* 5, 57 (1978).

Photochemische Umlagerungen und Fragmentierungen von Benzol-Derivaten und anellierten Arenen

Von Gerd Kaupp^[*]

In diesem Aufsatz werden die zahlreichen, häufig nur in der Originalliteratur genannten intramolekularen Reaktionen elektronisch angeregter Benzolderivate – geordnet nach Reaktionstypen – systematisch analysiert. Es können alle bekannten Reaktionstypen berücksichtigt werden. Sie gliedern sich in Reaktionen des Benzolrings (Ionisierung, Ringöffnung, Ringveränderung), Reaktionen mit Seitenkettenbeteiligung (α -, β -, γ -Spaltungen, Homolyse, Heterolyse), Reaktionen von Substituenten mit Seitenketten (Cyclisierung, Entalkylierung, Schutzgruppenabspaltung) und Reaktionen von Seitenketten mit dem aromatischen Ring (Substitution, Addition, Entaromatisierung, Cyclisierung). Die Wahl zwischen energetisch möglichen konkurrierenden Reaktionen wird überwiegend von geometrischen Faktoren bestimmt. Die Anwendungen der empirischen Effekte in der präparativen Chemie sind sehr vielseitig. Zahlreiche hier besprochene Reaktionen werden bereits industriell ausgewertet (z. B. in der Photochromie, UV-Stabilisierung, Photographie, Informationsspeicherung, Druck-, Lackierungs- und Polymertechnologie sowie Pharmazie).

1. Einleitung

Das Gebiet der Arenphotochemie ist ungewöhnlich stark bearbeitet worden. Alle Benzolderivate absorbieren Licht in bequem zugänglichen Wellenlängenbereichen. Ein großer Teil der vielen Reaktionstypen kann bisher nur der Original-

literatur entnommen werden. Daß angeregte Moleküle zwischen diesen Reaktionstypen sowie Lumineszenz und chemisch unproduktiven Desaktivierungen wählen müssen, ist eine Folge der meist hohen Energieüberschüsse nach der Lichtabsorption. Die Fülle des Materials verlangt nach einer Ordnung. Mit theoretischen Konzepten läßt sich derzeit offenbar nur ein Teil der intramolekularen photochemischen Reaktionen der Arene systematisieren^[1] – und selbst dabei besteht die Gefahr, daß die Untergruppe der „verbotenen

[*] Prof. Dr. G. Kaupp
Chemisches Laboratorium der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

Reaktionen^[1] nicht in angemessenem Umfang durch Beispiele belegt wird. Daher erscheint ein anderes didaktisches Konzept angezeigt: Die Anordnung des vollständigen Materials nach Reaktionstypen ermöglicht eine zusammenfassende Behandlung aller praktisch bedeutsamen Aspekte. Da sich unmittelbar Gemeinsamkeiten oder Verschiedenheiten der einzelnen Typen erkennen und extrapolativ nutzen lassen, berücksichtigt man dabei gleichzeitig das Interesse an fortgeschrittenen theoretischen Konzepten und anwendungsbezogenen Fragen auf dem Gebiet der Synthese (z. B. Planung, Ausbeuteverbesserung, Verbreiterung des Produktspektrums, Schutzgruppenauswahl, asymmetrische Synthesen und reaktive Zwischenprodukte), der chemischen Technik (z. B. Photochrome, Absorber, Initiatoren, Polymer- und Phototechnologie, Drucktechnik, Photoleiter), der Ökologie (z. B. Insektizid- und Herbizid-Abbau, Energiespeicherung) sowie der Biologie und Pharmazie (z. B. Vitamin B₂ und B_c, Alkaloide, Tumorinhibitoren).

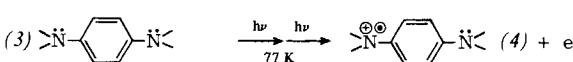
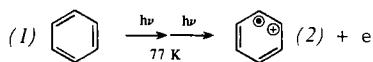
Photochemische Synthesen sind dann von besonderem Wert, wenn es gelingt, hohe Selektivitäten für die erwünschten Reaktionen zu erzielen. Steuerungsmöglichkeiten bieten die Reaktionsbedingungen (z. B. Reaktionsmedium, Konzentration, Temperatur, Druck, Lichtintensität, Wellenlänge, Sensibilisierung) und die Substratstruktur. Sterische Faktoren und Käfigeffekte sind wichtiger als in der Thermochemie, wo in der Regel energetische Effekte dominieren. Dieser Beitrag berücksichtigt nur so viele typische Beispiele zu jedem Reaktionstyp, wie zur Charakterisierung der spezifischen Voraussetzungen (möglichst hohe Ausbeute) und der Variationsmöglichkeiten (Andeutung der synthetischen Breite) notwendig erscheinen. Weitere Beispiele werden über Literaturzitate erschlossen. Die Photoreaktionen der Doppelbindungen von Styrolen und Stilbenen^[2] werden hier nicht behandelt, außer wenn auch die aromatischen Ringe direkt chemisch verändert werden.

2. Reaktionen des Benzolrings

2.1. Ionisierung

Die wohl einfachste Photoreaktion von Arenen ist die Abspaltung eines Elektrons unter Bildung von Radikalkationen. Benzol (1) [erstes Ionisationspotential (IP) in der Gasphase: 9.25 eV] reagiert nach Absorption von Vakuum-UV-, Röntgen-, γ -, Elektronen-Strahlen (vgl. Photoelektronenspektroskopie und Massenspektrometrie) oder von zwei Lichtquanten bei 77 K (über sein Triplett; $\lambda = 253.7$ nm). An SiO₂ adsorbiertes Benzol (1) kann bei 77 K das ESR-spektroskopisch nachweisbare Radikalkation (2) bilden (sieben Linien, $a_H = 4.5$ Gauß)^[3]. Leichter gelingt die zweiquantige Ionisierung von (3) zum Kation (4) (Wursters Blau) und – nach spätestens 1 ns in Hohlräumen eines 3-Methylpentan-Glases (77 K) eingefangen – Elektronen.

Die VIS/NIR-Spektren von (4) und dem immobilen Elektron lassen sich während mehrerer Minuten messen, das

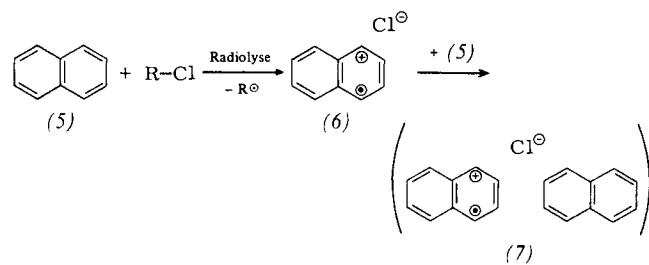


heißt, es liegt ein Lichtenergie-Speichersystem vor. Die Rekombination von (4) und e unter Leuchterscheinung kann photolytisch, thermisch oder elektrisch stimuliert werden. Außerdem ist das System ein elektrischer Photoleiter mit hoher Dunkelwiderstand^[4].

In Borsäuregläsern sind die IPs anellierter Arene um etwa 2.3 eV niedriger als in der Gasphase. Die Elektronen werden von Protonen eingefangen (H₂-Entwicklung). Man erhält auch bei Raumtemperatur die farbigen Radikalkationen nach Absorption von zwei Lichtquanten mit normalen Lichtintensitäten, oder das IP wird bereits mit einem Lichtquant (z. B. bei Anthracen mit $\lambda = 235$ –245 nm) überschritten. So konnten die Radikalkationen von Naphthalin, Pyren, Anthracen, 3,4-Benzpyren, Perylen und Tetracen vermessen werden^[5].

Mit Laserquellen sind diphotonische Ionisierungen bei Raumtemperatur in Lösung möglich. Dabei unterscheiden sich die Ionisierungsmechanismen, z. B. von (3), Pyren oder Perylen in polaren und unpolaren Lösungsmitteln^[6].

Die Ionisierung von Arenen und anellierte Arenen [z. B. (5)] läßt sich auch mit Alkylchloriden (z. B. n-BuCl/2-Methylbutan = 1:1)^[7] bei 77 K sensibilisieren, wenn γ -(⁶⁰Co)^[7,8] oder Röntgenstrahlen (CuK_α)^[9] einwirken. Die γ -Radiolyse bei 77 K diente zur Messung der UV/VIS/NIR-Spektren

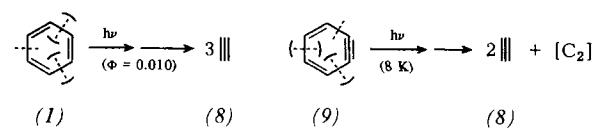


zahlreicher Radikalkationen, die sich schon bei sehr geringer Temperaturerhöhung mit den neutralen Arenen zu Dimer-Radikalkationen (7) zusammenlagern^[7,8,10].

2.2. Ringöffnungen

2.2.1. [2 + 2 + 2]-Cycloreversion

Die Neigung des Benzolrings, in Umkehrung einer bekannten photochemischen Bildungsweise^[11] in drei Acetylenbruchstücke zu zerfallen, erscheint weniger ausgeprägt als bei einigen sechsgliedrigen Heterocyclen^[12]. Immerhin ließ sich zeigen, daß (8) als Primärprodukt der Photolyse von gasförmigem (1) mit dem ungefilterten Licht eines Quecksilber-Niederdruckbrenners entsteht^[13]. Die Reaktion verläuft

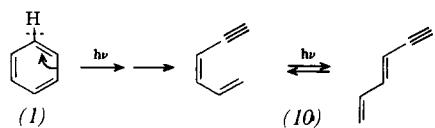


aber wenig einheitlich, denn es konkurrieren mehrere Primär- und Sekundärphotolysen. Schon bei 8 K photolysiert Dehydrobenzol (9) langsam zu (8) und C₂^[14].

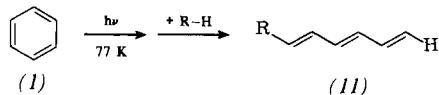
2.2.2. Ring-Ketten-Isomerisierung

Die Ringöffnung von Benzol unter 1,3-H-Wanderung in der Gasphase führt zu den stereoisomeren 1,3-Hexadien-5-inen (10)^[15]. Diese Reaktion läßt sich mit den präparativ

wertvollen Photolysen von Furanen (Oxazolen) zu Oxoketenen (Oxoketeniminen)^[16] vergleichen, auch wenn noch nicht sicher ist, ob (10) teilweise über Fulven [(35), siehe Abschnitt



2.3.3] entsteht. Auffällig ist das Photolyseergebnis von Benzol in Gläsern bei 77 K. Man erhält ziemlich scharf strukturierte UV-Spektren ($\lambda_{\text{max}} = 255, 264, 275 \text{ nm}$), die auf Bildung substituierter 1,3,5-Hexatriene (11) durch Ringöffnung und Lösungsmitteladdition hinweisen^[17]. Tieftemperatur-



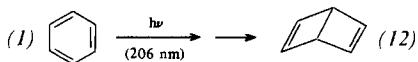
photolysen in glasigen Medien können durch Benzolspuren empfindlich gestört werden.

2.3. Ringveränderungen

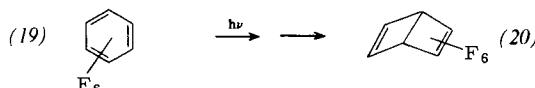
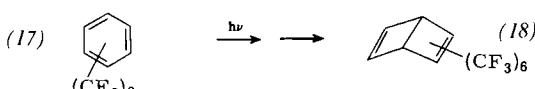
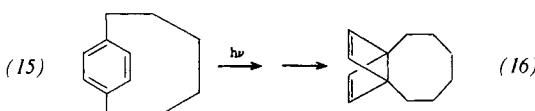
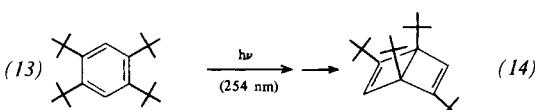
Durch photochemische Ringisomerisierungen werden aus Benzol(-Derivaten) Dewar-Benzole, Benzvalene, Fulvene und umgelagerte Benzol-Derivate erhalten. Die Produktverhältnisse hängen stark von den experimentellen Bedingungen ab^[18]. Wegen Photo- und Thermolabilität können nicht immer alle Produkte isoliert werden.

2.3.1. Dewar-Benzole

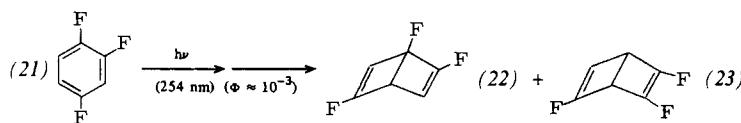
Benzol (1) reagiert offenbar nur bei kurzwelliger Belichtung in Lösung zu Dewar-Benzol (12)^[15a, 19].



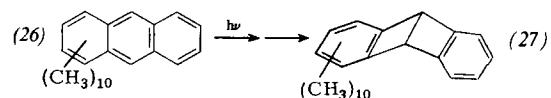
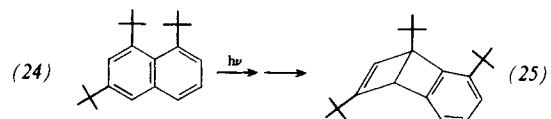
Weniger Schwierigkeiten bereiten die Alkyl- [(13) \rightarrow (14)^[20]; (15) \rightarrow (16)^[21]], Trifluormethyl- [(17) \rightarrow (18)^[22]] oder Fluor-Derivate [(19) \rightarrow (20)^[23]]. Man beobachtet zum



Teil bemerkenswerte Selektivitäten [(21) \rightarrow (22) + (23)], aber nicht 1,2,4-Trifluor-bicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien]^[24] und er-



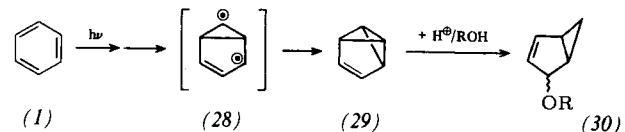
reicht entsprechende Reaktionen auch bei substituierten Naphthalinen (24)^[25] und Anthracenen (26)^[26]. Derselbe Reaktionstyp ist auch bei Pyridin(-Derivaten) gut untersucht^[27].



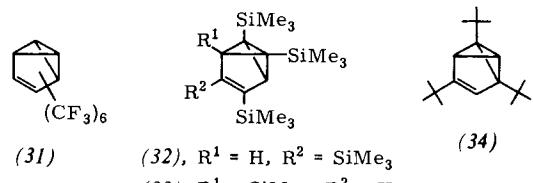
Die energiereichen Dewar-Benzole wurden für thermische und photochemische Umwandlungen verwendet.

2.3.2. Benzvalene

Schon bei langwelliger Anregung flüssigen oder gelösten Benzols (1) entsteht das gaschromatographisch isolierbare Benzvalen (29)^[28]. Als Zwischenprodukt dieser Reaktion wird ein Diradikal „Präbenzvalen“ oder „Präfulven“ (28) angenommen^[18]. An (29) können säurekatalysiert Wasser, Alkohole oder Essigsäure zu den Bicyclen (30) addiert wer-

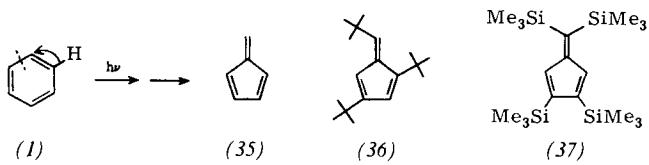


den^[29]. Auch die substituierten Benzvalene (31)^[30], (32)^[31], (33)^[31] und (34)^[32] sind aus den entsprechenden Benzol-Derivaten erhältlich.



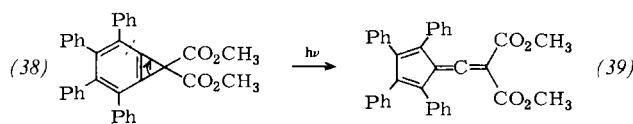
2.3.3. Fulvene

Die Photolyse von Benzol in Lösung oder in der Gasphase führt unter Ringverengung und H-Wanderung zu gaschromatographisch isolierbarem Fulven (35)^[15a]. Da Benzvalen



(29) mit verhältnismäßig großer Quantenausbeute zu Benzol und Fulven photolysiert, kann noch nicht entschieden werden, ob (35) auch ein Primärprodukt der Benzolphotolyse ist [etwa Bildung über Präfulven (28)^[18]]. Die Polymerisations-

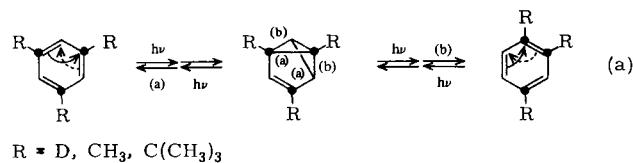
empfindlichkeit erschwert häufig die Isolierung der Fulvene. Charakterisiert wurden (36)^[32] und (37)^[31].



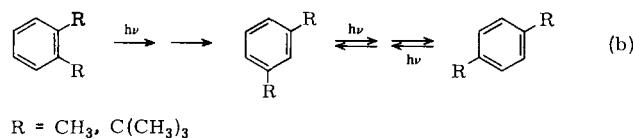
Ergiebig ist die Synthese hochsubstituierter stabiler Fulvenallene wie (39) (66%)^[33].

2.3.4. Verschiebungen der Ring-Kohlenstoffatome

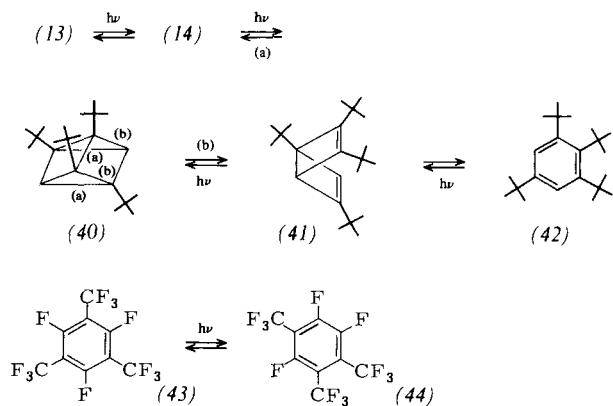
Benzvalene (Abschnitt 2.3.2) und aus Dewar-Benzolen (Abschnitt 2.3.1) photochemisch gebildete Prismane^[2] können bei geeigneter Substitution zu zwei verschiedenen Benzol-Derivaten weiterreagieren. Diese Reaktionen bewirken eine Umordnung der Ring-Kohlenstoffatome zusammen mit ihren Substituenten (vermeintliche 1,2- und doppelte 1,2-Substituentenwanderungen). So stehen 1,3,5-Trideutero-^[34], 1,3,5-Trimethyl-^[35] und 1,3,5-Tri-*tert*-butylbenzol^[36] über Benzvalen-Derivate mit den 1,2,4-trisubstituierten Benzolen in kaum von Nebenreaktionen gestörten Photogleichgewichten [Gl. (a)].



Entsprechend bilden *o*-Xylool^[37] und *o*-Di-*tert*-butylbenzol^[38] vermutlich über die Benzvalene erst die *m*-, dann die *p*-Isomere [Gl. (b)].



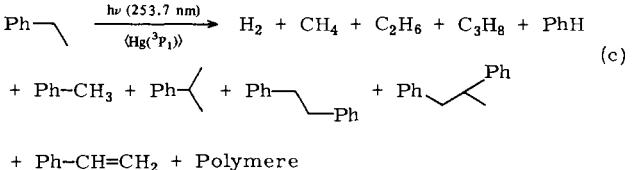
Bei Benzol-Derivaten, die photochemisch Dewar-Benzole, aber keine Benzvalene bilden, sollten derartige Isomerisierungen über Prismane verlaufen. Beispiele sind (13)^[20] und (43)^[39].



3. Reaktionen mit Seitenkettenbeteiligung

Bei der Photolyse substituierter Arene können die Seitenketten gespalten oder umgelagert werden oder mit dem Benzolring reagieren; es kommen Homolysen, Heterolysen und

Cyclisierungen in Frage. Fast immer folgen den photochemischen Primärprozessen thermische Reaktionen wie bei Ethylbenzol [Gl. (c)]^[40] oder beim Photoabbau und der Photo-

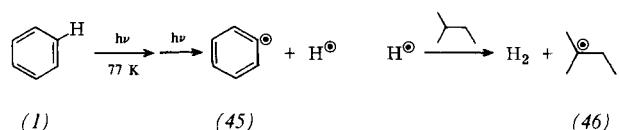


quervernetzung von Polystyrol^[41] über bei 77 K ESR-spektroskopisch nachgewiesene Radikale^[42]. Dennoch ist eine übersichtliche Klassifizierung nach Reaktionstypen möglich.

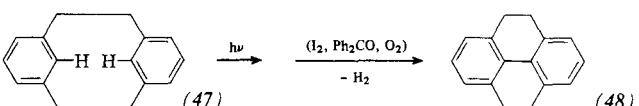
3.1. α -Spaltung

3.1.1. Homolyse zu Arylradikalen

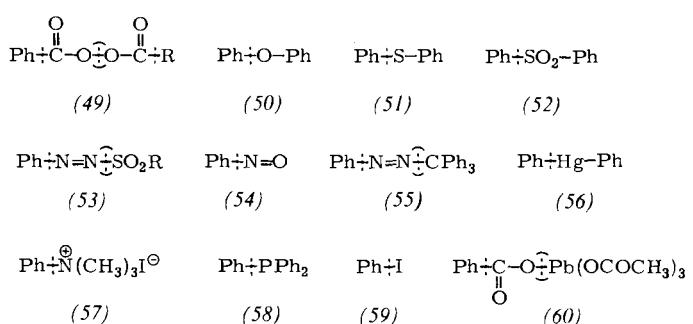
Die diphotonische Belichtung von (Hexadeutero-)Benzol (1) bei 77 K ($\lambda = 230-260$ nm) führt zum ESR-spektroskopisch nachgewiesenen (Pentadeutero-) Phenylradikal (45). Das gleichzeitig entstandene Wasserstoffatom reagiert mit Isopentan zu H₂ und zum Radikal (46)^[43]. Die



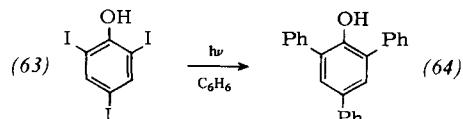
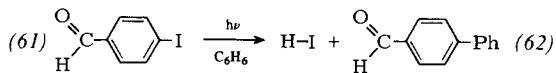
mehrachsig beobachtete Biphenylbildung bei der Belichtung von gelösten oder gasförmigem Benzol^[44] legt gleichfalls die Entstehung von (45) nahe, das entweder dimerisiert oder unter dem Einfluß eines Oxidationsmittels mit Benzol zu Biphenyl reagiert. Formal analog verläuft die transanulare Dehydrierung von (47) zu (48) mit oder ohne Oxidationsmittel^[45].



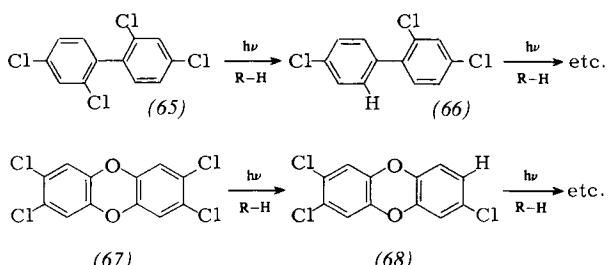
Phenylradikale (45) bilden sich in geringem Umfang bei der Photolyse von Ethylbenzol^[40]. In größeren Mengen treten sie z. B. bei der Belichtung von Benzoylperoxiden (49)^[46], Diphenylether (50) (Photo-Fries-Umlagerung, siehe Abschnitt 4.1.2)^[47], Diphenylsulfid (51)^[48], Diphenylsulfon (52)^[49], Phenyldiazosulfone (53)^[50], Nitrosobenzol (54)^[51], Alkylazobenzolen, z. B. (55)^[52], zahlreichen Phenyl-Metall-Verbindungen, z. B. (56)^[53], Phenylammoniumsalzen (57)^[54], Triphenylphosphoran (58)^[55], Halogenbenzolen, z. B. (59)^[56], und Blei(IV)-benzoaten (60)^[57] auf.



Diese Photospaltungen in Radikale sind von erheblicher Bedeutung angesichts des steigenden Bedarfs an Initiatoren^[58] für Photopropfpolymerisationen und Photoquervernetzungen (Lackierungen, Druckplatten, Mikroelektronik, Photogravur usw.)^[59]. In allen Fällen gelingen nach der Photospaltung Phenyllierungen (z. B. mit Benzol zu Biphenyl). Die Hauptanwendung liegt dabei in der gezielten Synthese komplizierterer Verbindungen wie (62) (90%)^[60] oder (64)^[56]. Durch Reaktionen mit dem Lösungsmittel können



die Phenylradikale auch Chlor- (z. B. CCl_4), Brom- (z. B. CHBr_3) oder Wasserstoffatome (z. B. Cyclohexan) aufnehmen oder sich mit Verbindungen des dreiwertigen Bors, Phosphors oder Arsen zu Phenyl-Element-Verbindungen umsetzen^[56]. In der Umweltchemie hat die photochemische Homolyse von Aryl-Chlor-Bindungen in bioaktiven Verbindungen wie Polychlorbiphenyl-Derivaten, z. B. (65)^[61], oder TCDD (67)^[62] erhebliche Bedeutung. Durch stufenweise



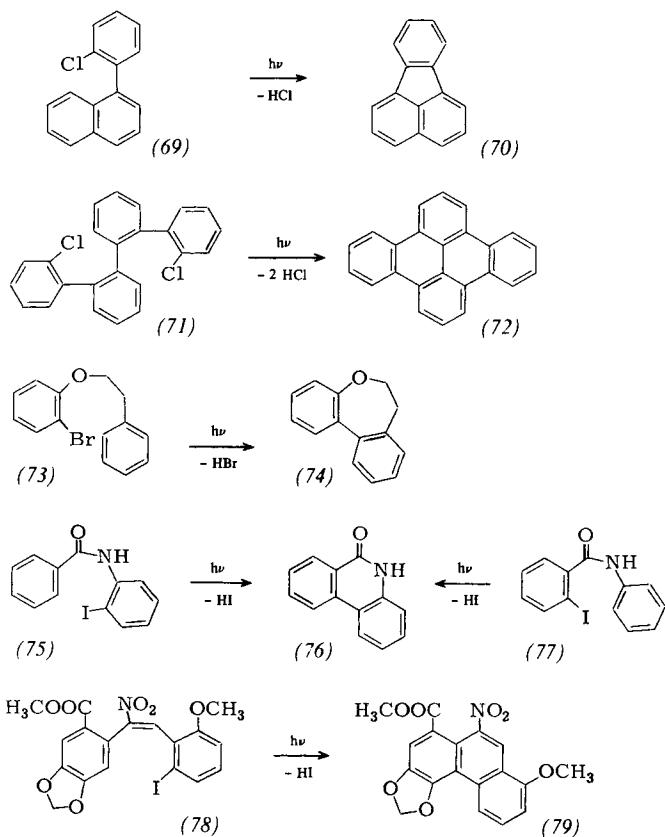
Dechlorierung wird in der Regel eine zunehmende Entgiftung erreicht. In der Natur können die Arylradikale auch von Sauerstoff als O-haltige Abbauprodukte abgefangen werden.

3.1.2. Substituierende Cyclisierungen

Wie bei den intermolekularen Phenyllierungen [siehe (62), (64)] ist anzunehmen, daß die variationsfähigen intramolekularen Synthesen (substituierende Photocyclisierungen von Arylhalogeniden) von (70) (72%)^[63], (72) (87%)^[64], (74) (35%)^[65], (76) [48% aus (75), 18% aus (77)]^[66] und dem Tumorinhibitor Aristolochiasäure(methylester) (79) (54%)^[67] von einer Homolyse der Aryl-X-Bindungen^[56] eingeleitet werden.

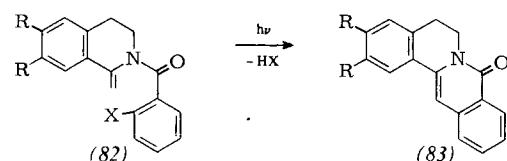
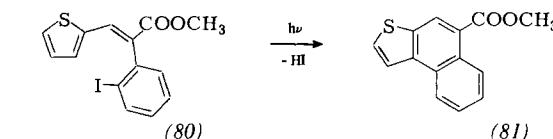
Es gibt bereits zahlreiche Anwendungen für Alkaloidsynthesen^[68]. Man kann die zuerst gebildeten Arylradikale auch mit C—H-Bindungen von Heterocyclen [siehe (80)^[69]] oder C=C-Doppelbindungen [siehe (82)^[70]] abfangen.

Hier und bei den substituierenden Cyclisierungen mit Abspaltung von Methanol [(84), 35%^[71], (86), 90%^[72]] oder Cyanwasserstoff [(88), 35%^[73]] ist nicht sicher, ob der Homolyse-Me-

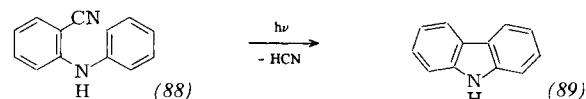
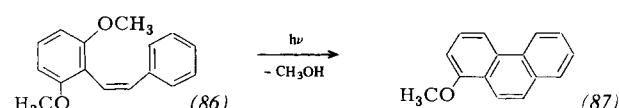
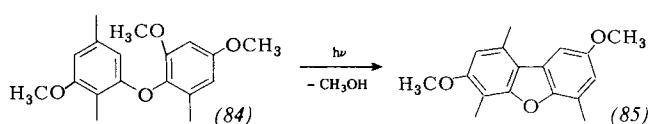


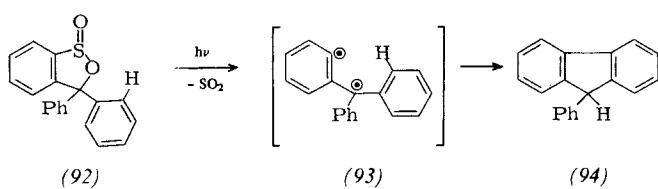
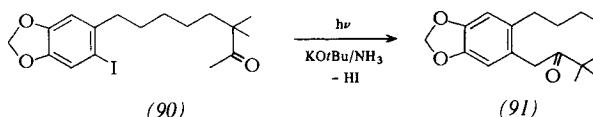
chanismus zutrifft, oder ob Cyclisierung und Eliminierung aufeinanderfolgen.

Hierher gehören auch intramolekulare nucleophile Photoreaktionen, z. B. zu (91) (35%)^[74], und die komplizierte Eliminierung mit nachfolgender Cyclisierung von (92) zu (94) (42%)^[75].



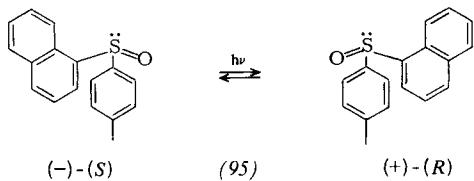
R = OCH₃; X = F, Cl, Br, OCH₃, OCOCH₃, SCH₃, NO₂



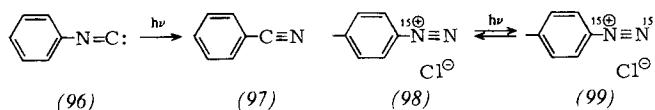


3.1.3. Substituentenumkehrung

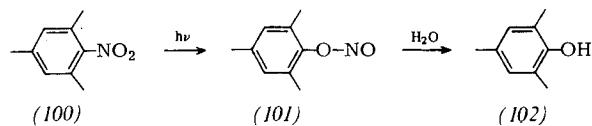
Bei Änderungen der Verknüpfungsstellen von Substituenten müssen die ursprünglichen α -Bindungen gespalten werden. Allerdings könnten die Photoracemisierungen von Diarylsulfoxiden wie (95) auch durch Inversionsschwingungen des pyramidalen Schwefels gedeutet werden^[76].



Eindeutig auf α -Spaltung beruhen die Isomerisierungen von Phenylisocyanid (96) in der Gasphase^[77], von (markierten) Diazoniumsalzen (98)/(99)^[78] und von Nitroarenen wie

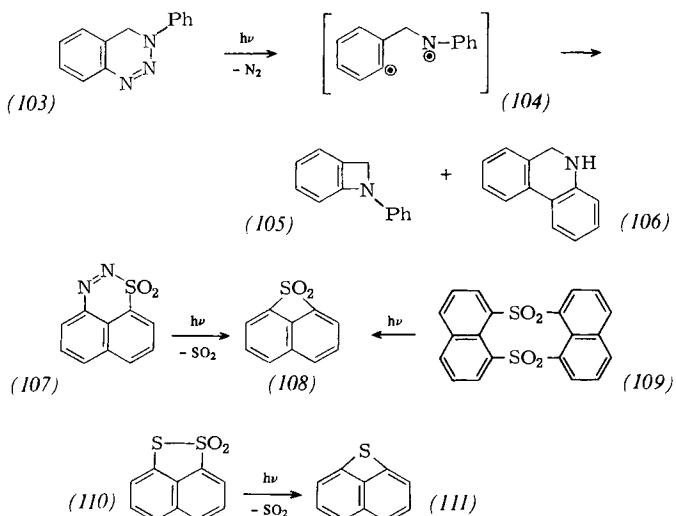


(100)^[79] [vgl. Smiles-Umlagerung, z. B. (530) in Abschnitt 4.1.2].



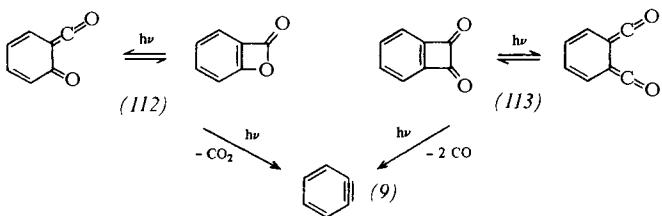
3.1.4. Ringverengung

Als homolytische α -Spaltungen mit Ringverengung unter Eliminierung interessieren die Reaktionen von (103)^[80], (107)^[81], (109)^[81] und (110)^[82], da sich ungewöhnliche *o*- oder *peri*-verknüpfte viergliedrige Heterocyclen wie (105) (50%), (108) (25%, 20%) und (111) (97%) bilden.

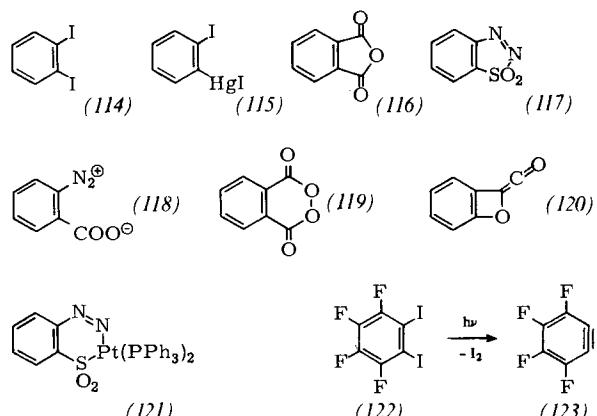


3.1.5. Dehydrobenzolbildung

Durch Spaltung zweier *o*-ständiger Bindungen am Benzolring erhält man Dehydrobenzol (9), das zu Bi- oder Triphenylen dimerisiert bzw. trimerisiert oder mit 1,3-Dienen als Diels-Alder-Addukt abgefangen werden kann. (112) und

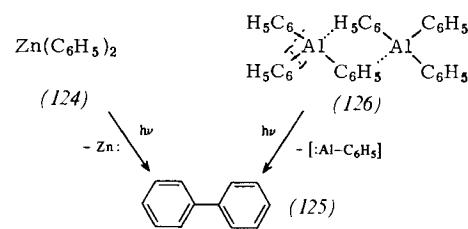


(113) reagieren schon bei 8 K^[14]; weitere Ausgangsstoffe für (9) sind (114)^[83], (115)^[84], (116) (auch im Plasma von Glimmentladungen)^[85], (117)^[86], (118)^[87], (119)^[14,84], (120)^[88] und (121)^[89]. Auch substituierte Dehydrobenzole wie (123)^[90] sind erhältlich.

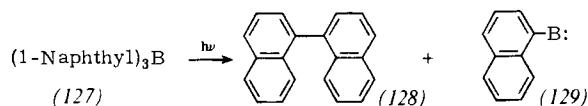


3.1.6. Biphenylbildung

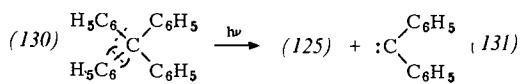
Befinden sich mehrere Phenylgruppen an einem Atom, so kann nach zweimaliger α -Spaltung unter Reduktion des Zentralatoms Biphenyl (125) eliminiert werden, ohne daß Phenylradikale auftreten (vgl. Abschnitt 3.1.1). Diese Reak-



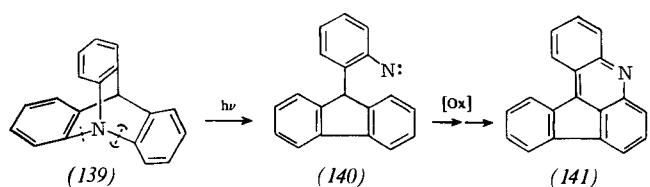
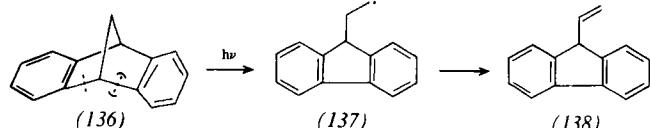
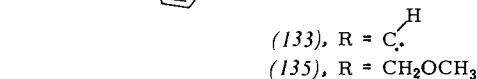
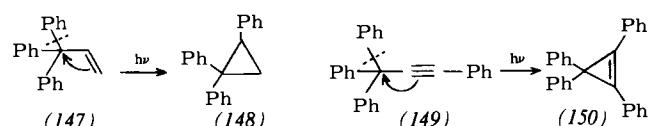
tionsweise bevorzugen Diphenylzink (124)^[91], dimeres Triphenylaluminium (126)^[92] und Tri-1-naphthylboran (127)^[93].



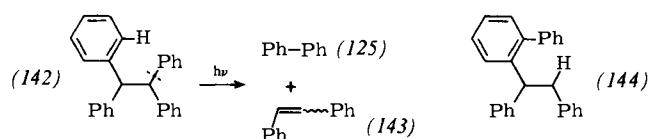
Völlig analog reagieren Tetraphenylmethan (130)^[94] sowie die Polycyclen Triptycen (132)^[95], Dibenzonorbornadien (136)^[96] und Azatriptycen (139)^[97]. Unter Verknüpfung zweier Benzolringe entstehen Carbene [(131), (133), (137)] und vermutlich das Nitren (140), die umgesetzt oder abgefangen werden können^[98]. So entsteht in Methanol aus (132) der Methylether (135).



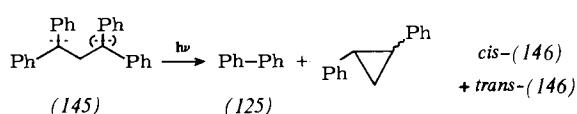
Zahlreiche Umlagerungen acyclischer [z. B. (147)^[102], (149)^[103]], monocyclischer [z. B. (151)^[104]] und bicyclischer Verbindungen sind bekannt (weitere 1,2- und auch 1,4-Phenylwanderungen in ^[2]).



Auch Phenylgruppen, die sich an verschiedenen Kohlenstoffatomen befinden, können intramolekular eliminiert werden. Aus (142) entstehen (125) und (143) neben dem durch intramolekulare Substitution gebildeten Biphenyl-Derivat (144)^[99].

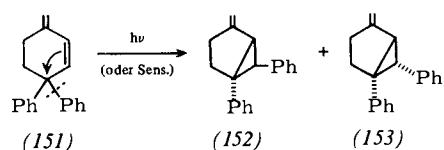
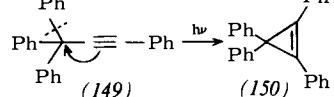
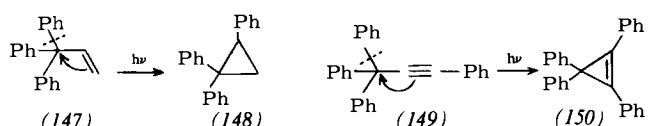


Entsprechend zerfällt das Homologe (145) zu Biphenyl (125) und (146)^[100].

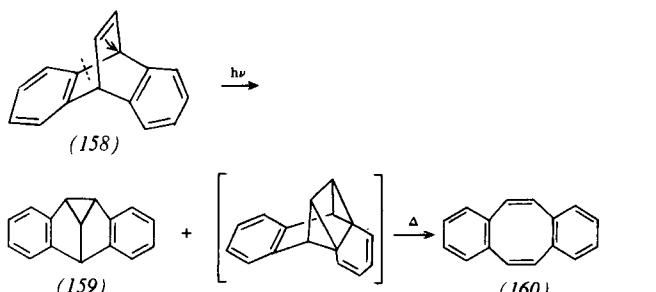
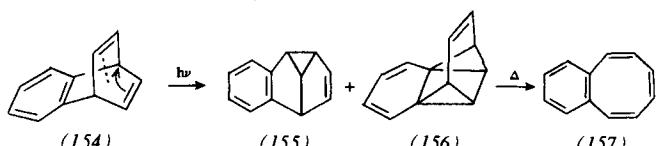


3.1.7. Di- π -methanumlagerung

α -Spaltungen von Aryl-C-Bindungen unter 1,2-Wanderung der Arylgruppe zu einer benachbarten Doppelbindung wurden als „Di- π -methanumlagerungen“ bezeichnet^[101].



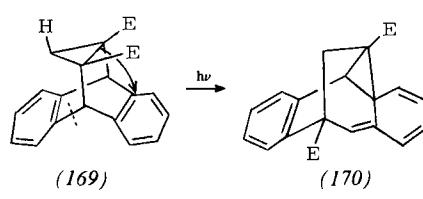
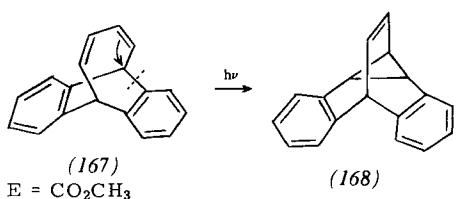
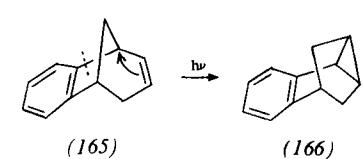
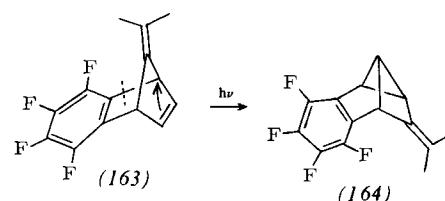
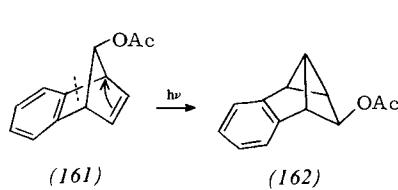
An Benzo- (154)^[101] und Dibenzobarrenen (158)^[101] ist das Verhältnis von Di- π -methanumlagerung und intramolekularer [2 + 2]-Cycloaddition bei direkter und sensibilisierter Anregung (vgl. Abschnitt 4.3.4) genau untersucht worden^[105].



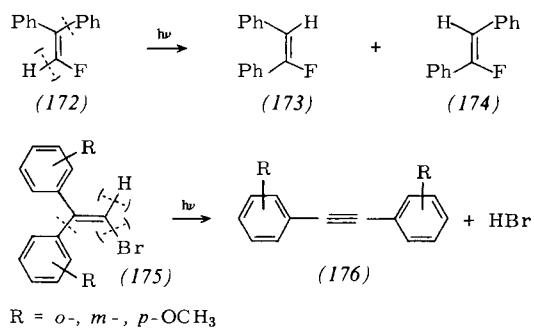
Es sind zahlreiche Variationen der Ringgröße möglich. So lassen sich (162) (stereospezifisch, 85%)^[106], (164) (94%)^[107], (166) (94%)^[108], (168) (84%)^[109] und (170)^[110] erhalten. Bei der Umsetzung von (169) konkurriert eine 1,2-H-Wanderung zu (171)^[110] mit der Di- π -methanumlagerung (weitere Ausweichreaktionen siehe ^[98a, b]).

3.1.8. 1,2-Wanderung an Doppelbindungen

In 2-monosubstituierten 1,1-Diphenyl-1-alkenen können eine Phenylgruppe und das Wasserstoffatom nach der Lichtabsorption gegenläufig wandern. So erhält man aus (172) die



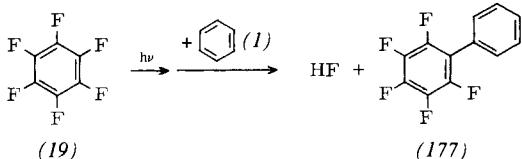
Isomere (173) (28%) und (174) (23%)^[111]. Auch bei der Photoeliminierung von HBr aus (175)^[112] [siehe (36) in ^[2]] muß sich zumindest eine Arylgruppe entlang der Doppelbindung verschieben.



3.1.9. Heterolyse

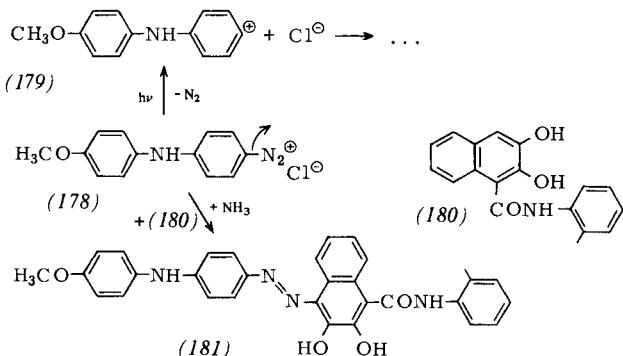
Eine scharfe Grenze zwischen homolytischen und heterolytischen α -Spaltungen läßt sich nicht ziehen; möglicherweise verlaufen einige der in Abschnitt 3.1.1 bis 3.1.8 beschriebenen Reaktionen heterolytisch oder über zwitterionische Zwischenprodukte.

Ein Sonderfall ist die Photolyse von Hexafluorbenzol (19), auch wenn man Produkte wie bei entsprechenden Radikalreaktionen erhält [z. B. Synthese von (177)]^[113]. Eine Homolyse der Aryl-F-Bindung scheidet aber aus energetischen

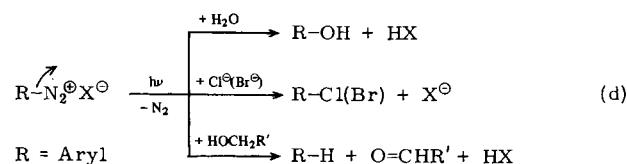


Gründen aus. Die Reaktion wird durch Zusatz geringer Mengen Acetonitril, Methanol oder Trifluoressigsäure beträchtlich beschleunigt^[113]. Ob dies auf eine Photoheterolyse (zu Arylkation und F[−]) schließen läßt, wurde nicht untersucht.

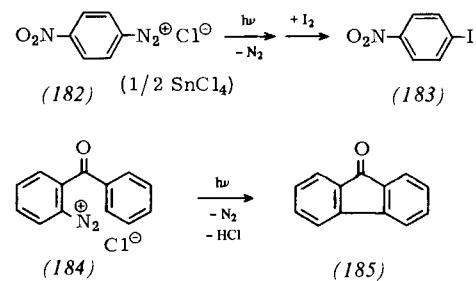
Zwangsläufig heterolytisch sind Stickstoffabspaltungen aus aromatischen Diazoniumsalzen. Der photochemischen Variante kommt praktische Bedeutung bei den Diazotypie-Kopierverfahren zu (z. B. Ozalid®-Prozeß)^[59, 114]. So werden *p*-Aminobenzoldiazoniumsalze [z. B. Variaminblausalz B (178)] im Gemisch mit Phenolen [z. B. (180)] in sauren Folien durch die Kopiervorlage mit Quecksilberhochdruckbrennern photolytisch zersetzt. An den unbelichteten Stellen kann anschließend mit Ammoniak die Azokupplung zum blauen Farbstoff (181) erreicht werden, das heißt, man erhält Positivkopien. Kopiergeschwindigkeiten von 30 Bildern pro Sekunde und Entwicklungsdauern von 90 s sind möglich^[114a].



In Lösung läßt sich die photochemische Zersetzung von Diazoniumsalzen zur Erzeugung von Phenolen^[115, 116], Arylhalogeniden^[116] oder anderen Benzol-Derivaten (in Alkoholen vielleicht über Radikale nach Elektronenübertragung



von X[−])^[117, 118] nutzen. Diese Reaktionen haben häufig höhere Ausbeuten als die thermischen Varianten. Die präparativen Möglichkeiten werden durch die Synthesen von (183) (92%)^[118] und (185) (40%)^[119] belegt.

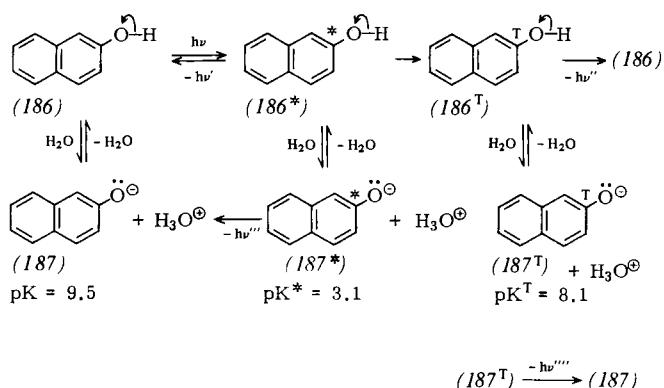


3.2. β -Spaltung

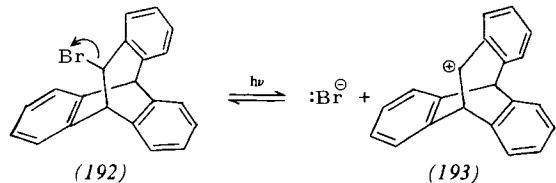
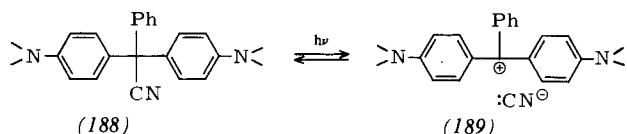
Neben α -ständigen Bindungen können bei der Photolyse von Benzol-Derivaten auch β -ständige Bindungen gespalten werden. Dies gelingt hetero- oder homolytisch. Es läßt sich nicht immer klar entscheiden, welcher Mechanismus zutrifft, und es ist zu erwarten, daß Lösungsmittelleffekte den Reaktionsweg beeinflussen.

3.2.1. Heterolyse

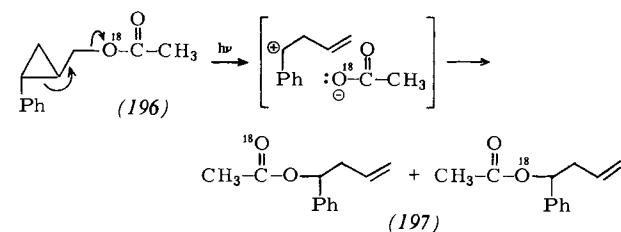
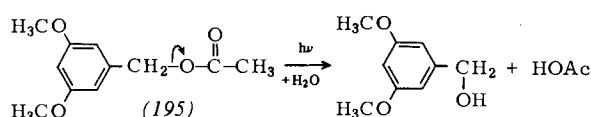
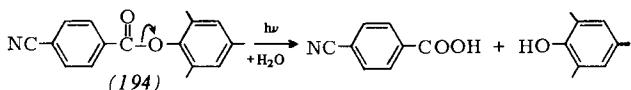
Eindeutig heterolytisch verlaufen die Säure/Base-Reaktionen elektronisch angeregter Phenole [z. B. (186)]^[120]. Bei diesen Umprotonierungen handelt es sich – ebenso wie bei den Säure/Base-Reaktionen von Anilinen, Acridinen usw. – um adiabatische Reaktionen, d. h. man erhält aus den starken Säuren (186^{*}) (Singulett) und (186^T) (Triplet) die fluoreszenz- bzw. phosphoreszenzfähigen Anionen^[120].



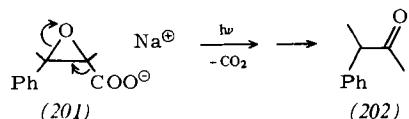
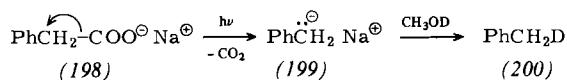
In polaren Lösungsmitteln können Malachitgrünleukocyanid (188)^[121] und andere Leukocyanide reversibel in Ionen photolysieren. Die Photoreaktion von (188) läßt sich für Lichtintensitätsmessungen nutzen [Quantenausbeute der Bildung von (189): $\Phi = 1.0$]^[121b]. Benzylammonium- (190)^[122] und Benzylsulfoniumsalze [z. B. (191)]^[123] sowie das Brom-



homotriptycen (192)^[124] reagieren in polaren Lösungsmitteln unter Photoheterolyse. Zweifellos müssen hier auch die Photohydrolysen (-solvolyse) von Arylbenzoaten [z. B. (194)]^[125] und Benzylestern [z. B. (195)]^[126] sowie die Isomerisierung von markiertem (196) zu den markierten Verbindungen (197) im Verhältnis 1:1^[127] eingeordnet werden (siehe auch Abschnitt 3.2.14).



Möglicherweise verlaufen sogar einige Photo-Fries-Umlagerungen (siehe Abschnitt 4.1.2) über ionische Zwischenprodukte. Benzyl-Anionen (199) werden bei der Photodecarboxylierung von Arylessigsäuresalzen (198) erhalten^[128]. Die Ausbeuten an Alkylbenzolen [z. B. (200)] sind nahezu quantitativ^[128].

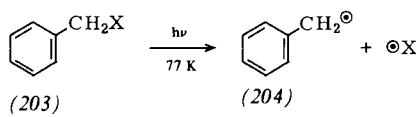


Schließlich verläuft die entsprechende Reaktion von (201) unter Heterolyse des Oxiranrings^[129].

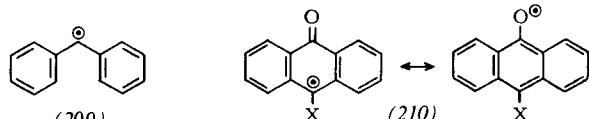
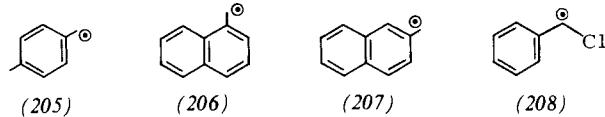
3.2.2. Homolyse zu Radikalen

Offenbar sehr verbreitet sind homolytische β -Spaltungen in der Photochemie der Arene. Toluol und Toluol-Derivate [z. B. (203)] bilden Benzylradikale [z. B. (204)], die bei tiefen Temperaturen spektroskopisch nachgewiesen werden kön-

nen^[130]. Aus der großen Zahl der studierten Fälle seien (205) bis (209)^[130] sowie (210)^[131] [vgl. (611), (612) in Abschnitt 4.2.2] herausgegriffen. Bei den Wasserstoffabspaltungen müssen zwei Lichtquanten absorbiert werden (elektronisch

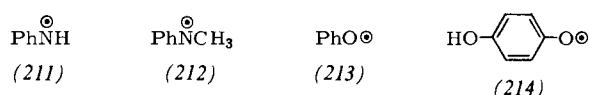


X = H, Cl, OH, NH₂, CN, COOH, CH₂NH₂, CH₂OH, CH₂CH₂OH

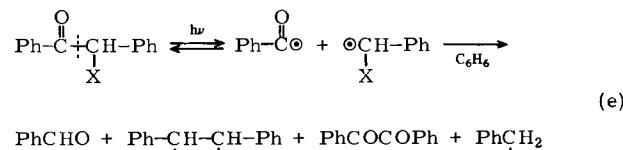


X = H, Cl, Br

angeregte Triplets)^[132]. Durch entsprechende Photolyse von Anilinen und Phenolen entstehen die Radikale (211), (212) (aus Methyl- oder Dimethylanilin), (213) und (214)^[130].



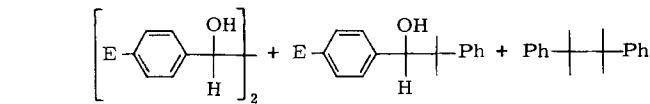
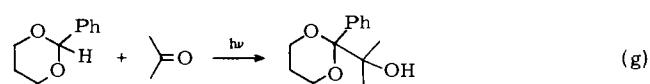
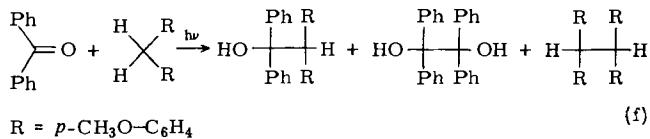
Die Erzeugung von Radikalen durch photochemische β -Spaltung hat große technische Bedeutung (vgl. Radikale durch α -Spaltung in Abschnitt 3.1.1). Als Initiatoren für Polymerisationen und Vernetzungen^[58, 59] eignen sich vor allem Benzoin-Derivate, die in Benzol zu den üblichen Radikalfolgeprodukten [überwiegend nach Gl. (e)] reagieren^[133].



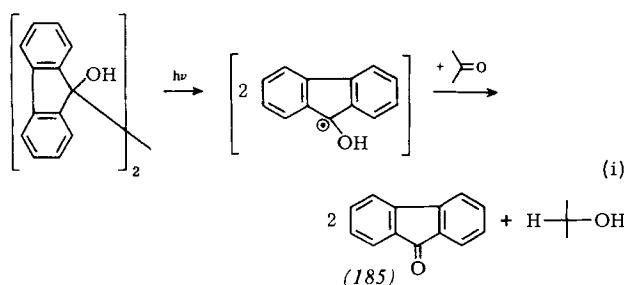
Mit diesen Radikalstartern (X = H, CH₃, Ph, OR) lassen sich beispielsweise Fumarsäurepolyester mit Styrol quervernetzen. Man erreicht mit 1–3% Initiator sekundenschnelle Härtung oder Trocknung von etwa 0.1 mm dicken Filmen, Grundierungen, Farblacken, Druckfarben, wenn sie mit Quecksilberhochdruckbrennern mit Leistungen von 10 kW/m² belichtet werden. Dieses Verfahren wird kommerziell für Möbel- und Autolackierungen, Druckplatten, Mikroschaltungen und feinmechanische Geräte verwertet.

Den β -Spaltungen von Toluol(-Derivaten) bei direkter Anregung sind mit Ketonen oder Benzoesäureestern sensibilisierte Reaktionen gegenüberzustellen. Man erhält durch H-Abspaltung Benzylradikale, die dimerisieren oder mit anderen Radikalen kombinieren, wie die Gleichungen (f)^[134], (g)^[135] und (h)^[136] zeigen.

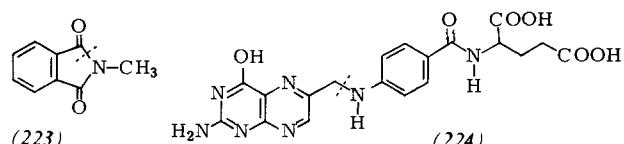
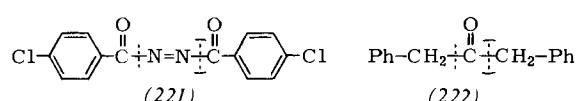
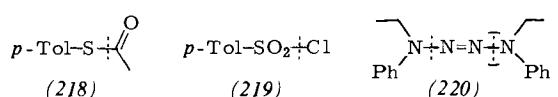
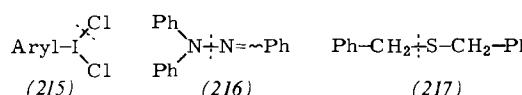
Aryl-Pinakole spalten bei der Photolyse die zentrale Bindung. Die entstehenden Radikale können von Aceton oxidiert werden [Gl. (i)]^[137]. Zahlreiche weitere β -Spaltungen sind bekannt; die Vielseitigkeit wird durch die Beispiele (215)^[138], (216)^[139], (217)^[140], (218)^[141], (219)^[142], (220)^[143],



(221)^[144], (222)^[145] und (223)^[146] belegt. Auch bei (224) (Pteroylglutaminsäure, Folsäure, Vitamin B_c) wird eine entsprechende Verbindung gefunden.



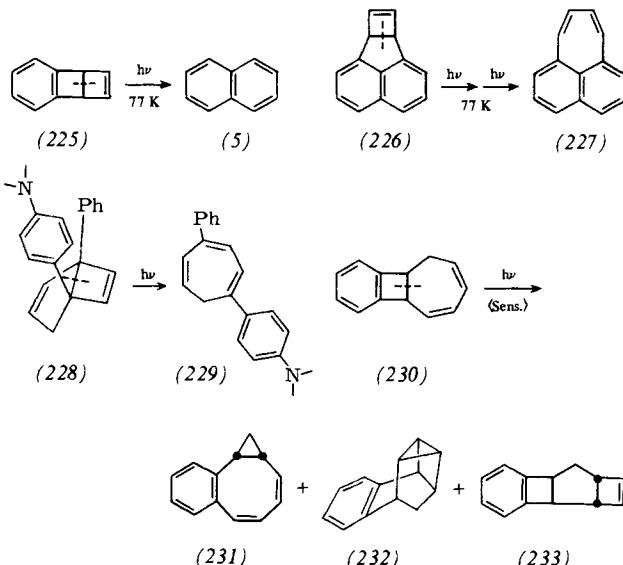
chende Photospaltung beobachtet^[147]. Die entstandenen Radikale können die üblichen Folgereaktionen eingehen (z. B. Addition an Doppelbindungen oder Oxidation mit O₂).



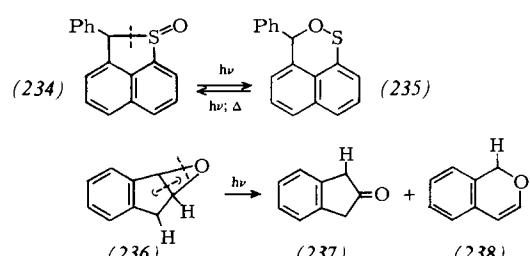
3.2.3. Ringerweiterung

β -Spaltungen mit Ringerweiterung können bei Arenen, die mit Carbo- oder Heterocyclen anelliert sind, nach sehr verschiedenen Mechanismen ablaufen. (225) setzt sich bei 77 K offenbar zunächst zu elektronisch angeregtem Naphthalin (5) um (adiabatisch), da schon zu Reaktionsbeginn Produktfluoreszenz [intensiver als die von (225) stammende Fluoreszenz] und -phosphoreszenz gemessen wurden^[148]. Zur Bil-

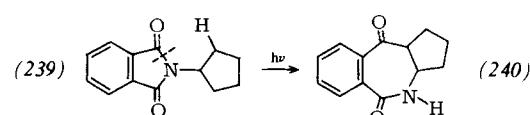
dung von (227) bei 77 K muß das Triplett von (226) ein zweites Lichtquant absorbieren^[149]. Bei (228) mit *cis*-ständigen Chromophoren^[150] gelingt die Cyclobutenöffnung ohne Komplikationen^[151]. (230) lagert sich zu den Ringerweiterungsprodukten (231) (17%) und (232) (17%) um [daneben



Bildung von (233) (60%)]. Bei sensibilisierter Anregung überwiegt (231) (80%)^[152]. Die Ringerweiterung von (234) verläuft langsamer als die Photoracemisierung^[153]. Die Synthe-

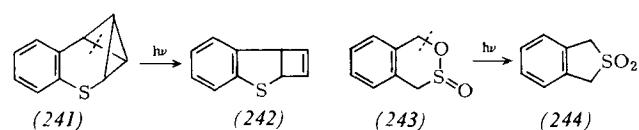


sen von (237) (42%) und (238) (30%)^[154] erfordern H-Wanderungen nach den β -Spaltungen. Bei der Reaktion von (239) zu (240) (48%)^[155] addiert sich eine C—H-Bindung an die ursprüngliche β -Bindung.

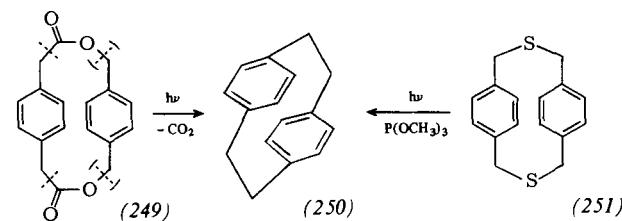
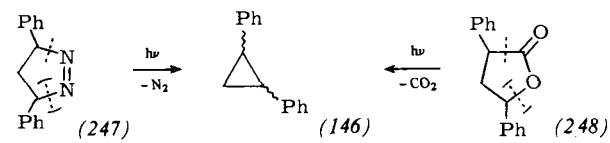
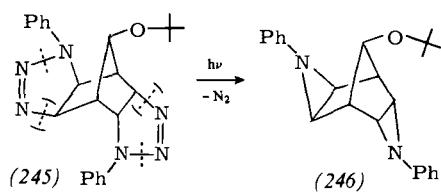


3.2.4. Ringverengung

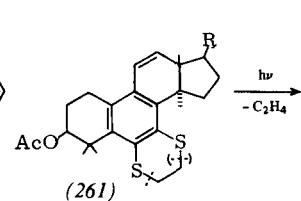
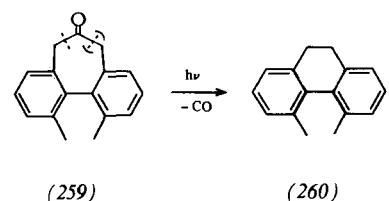
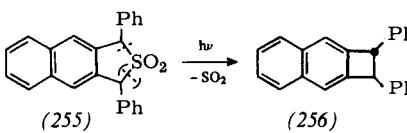
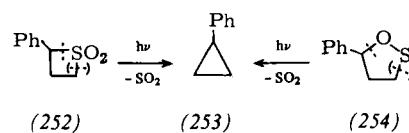
Die Ringverengungsreaktionen von Arenen, die mit Carb- oder Heterocyclen anelliert sind, verlaufen wie bei (241)^[156] und (243)^[157] als Isomerisierungen oder sehr viel häufiger als Fragmentierungen. Abspaltbare Bruchstücke



sind vor allem N_2 [Aziridinsynthese: z. B. $(245) \rightarrow (246)^{[158]}$], Cyclopropansynthese: z. B. $(247) \rightarrow (146)^{[159]}$, CO_2 [$(248) \rightarrow (146)$ (51%)^[133b]; $(249) \rightarrow (250)$ (70%)^[160]], Schwefel (reduktiv) [$(251) \rightarrow (250)$ (80%)^[161], Metacyclophane^[162]], SO_2 ,

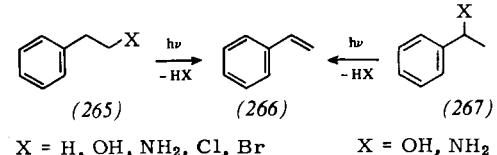


aus Sulfonen und Sultonen [(252)→(253) (95%); (254)→(253) (95%)^[157], (255)→(256) (75%)^[163]], CO [(257)→(258) (*trans* 89%, *cis* 11%)^[164], (259)→(260) neben Racemisierung von (259)^[165]], Ethylen [(261)→(262) (91%)^[166]] und Benzaldehyd [(263)→(264), hieraus oberhalb 233 K Dimer]^[167]. Synthesen nach diesem Prinzip sind sehr vielseitig und versprechen noch zahlreiche weitere Variationen.



3.2.5. 1,2-Eliminierung

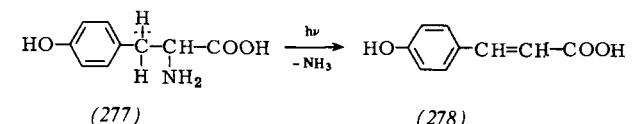
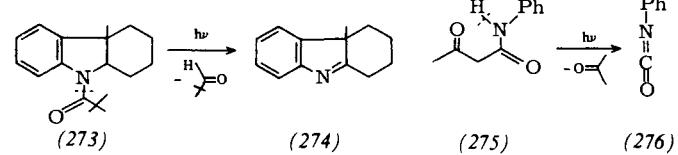
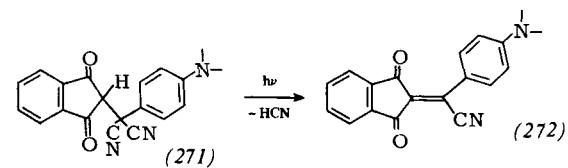
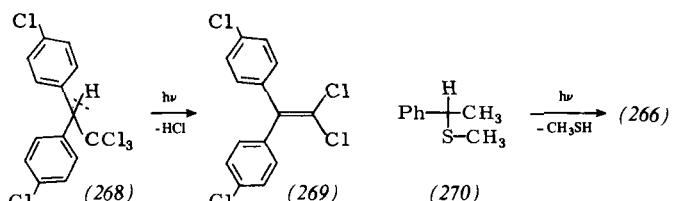
Photochemische β - und γ -Spaltungen von Benzol-Derivaten können zu 1,2-Eliminierungen führen. So erhält man bei 77 K aus Ethylbenzol mit 2- (265) oder 1-substituierter Seitenkette (267) durch HX-Abspaltung Styrol (266)^[130]. Dieser Reaktionstyp hat ökologische Bedeutung beim Photoabbau



X = H, OH, NH₂, Cl, Br

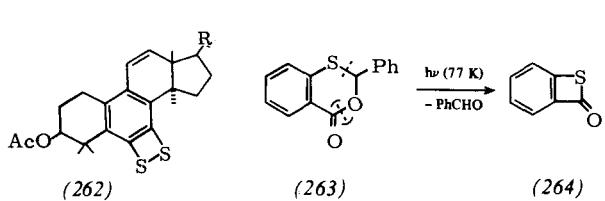
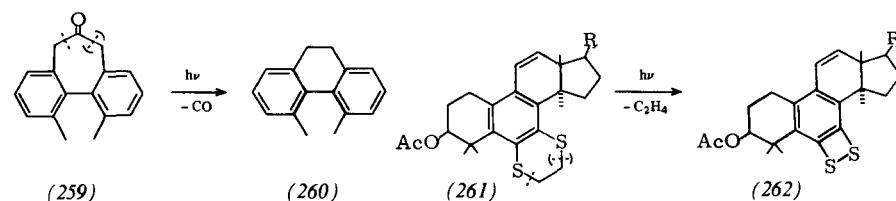
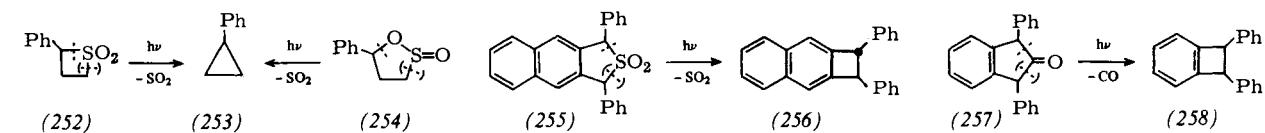
X = OH, NH₂

von DDT (268) (direkte oder sensibilisierte Anregung) zu DDE (269)^[168], er wird bei Thioethern wie (270) beobachtet^[140a, 169] und zur Synthese von Merocyaninfarbstoffen (272)^[170] sowie 3H-Indolen [z. B. (274) (57%)] aus *N*-Acylindolinonen (273)^[171] genutzt. Die Acetonabspaltung aus (275)^[172] wurde als „Norrish-Typ-II-Spaltung“ bezeichnet (vgl. S. 891 ff. in^[101]). Biologisches Interesse beansprucht die photochemische NH₃-Eliminierung aus Tyrosin (277)^[173].

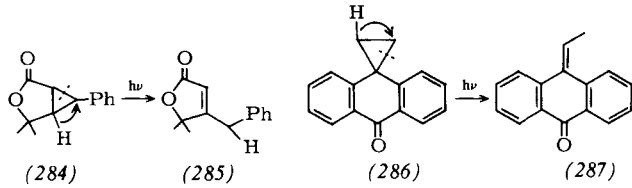
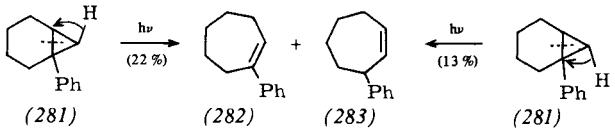
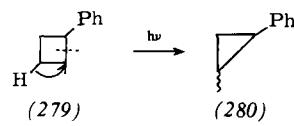


3.2.6. H-(Alkyl-)Wanderung

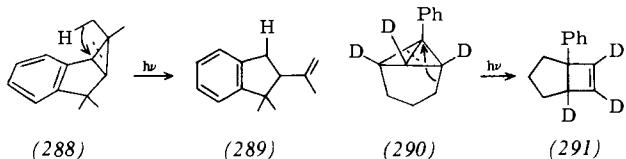
Im Anschluß an photochemische β -Spaltungen können weiter entfernte H-Atome zu den betroffenen Zentren wan-



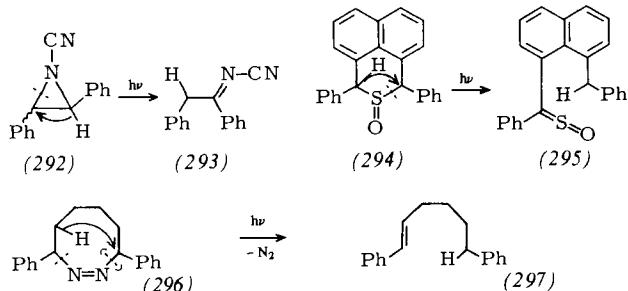
dern. Man erhält bei Phenylcyclobutan (279) Ringverengung zu (280) (*cis*- und *trans*-)^[174]. Phenylcyclopropane wie (281)^[175] und (284)^[176] oder Spirocyclopropane wie (286)^[177] öffnen den Ring und bilden eine neue Doppelbindung. Beim



Homoinden (288) wandert ein H-Atom des Methylsubstituenten^[178], während im Polycyclus (290) Alkylwanderung zu (291) (50%) eintritt^[179].

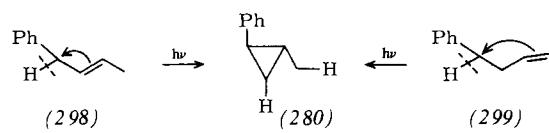


Man beobachtet die H-Wanderung bei Aziridinen (292)^[180], Sulfoxiden (294) (>80%)^[181] und sogar bei der N₂-Abspaltung aus cyclischen Azoverbindungen wie (296) [65% (297)]^[182].



3.2.7. Addition an Doppelbindungen

Die Umkehrung der Olefin-bildenden Reaktionen mit H-Wanderung zur Benzylstellung [Abschnitt 3.2.6, z. B. (281) \rightarrow (283)] führt zu Additionen benzylischer C—H-Bindungen an Doppelbindungen. So erhält man bei der Photolyse von (298)^[183] und (299)^[184] das Cyclopropan (280). Dieser Reaktionstyp lässt sich auch zur Synthese von vier- [z. B.



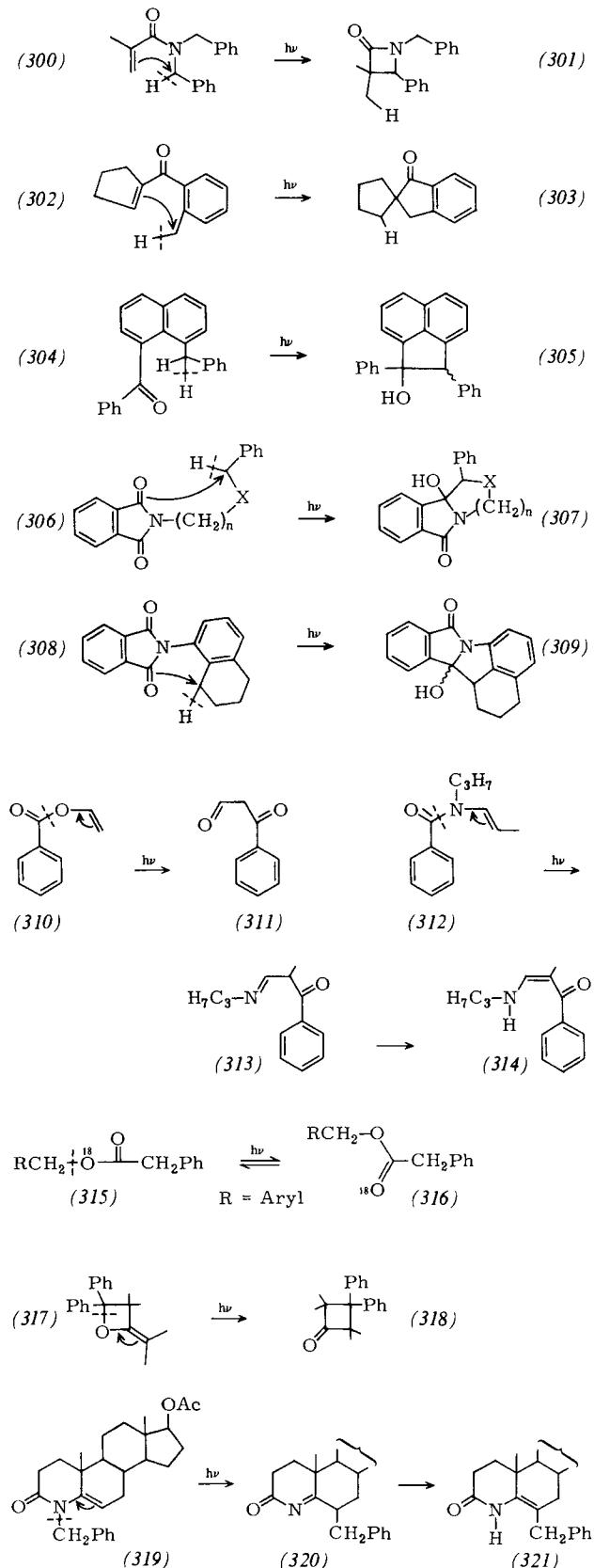
β -Lactam (301) (84%)^[185] und fünfgliedrigen Ringen nutzen [(303) (94%)]^[186]. Für synthetische Zwecke besonders wertvoll ist die Erweiterungsfähigkeit auf C=O-Doppelbindungen von Ketonen und Imiden (vgl. „Norrish-Typ-II“-Cyclisierungen: S. 798 ff. in^[101]). So erhält man die Alkohole (305) (E-: 53%; Z-: 38%)^[187] und die Heterocyclen (307) [X = S: 27%^[188]; X = NCH₂Ph, n = 1,2,3^[189]] sowie (309) (77%)^[190].

3.2.8. 1,3-Verschiebung

Bei β -Spaltungen mit 1,3-Verschiebung wandert eine Benzoyl- (oder Benzyl-)Gruppe zum anderen Ende eines Allyl-systems. Dies geschieht bei photochemischen Claisen-Umlagerungen von Benzoesäurevinylestern [z. B. (310)]^[191] und N-Vinylbenzamiden [(312)]^[192]. Benzyl- (oder 1-, 2-Naphthylmethyl-)Gruppen in Estern können auch vom Ether-zum Carbonyl-Sauerstoff wandern [(315) \rightarrow (316)]^[128]. Ähnliche Umlagerungen gelingen in Benzyleneolethern [z. B. (317)]^[193] und cyclischen Enamiden wie (319) [zu 43% (321)]^[194].

Phenylallylether lagern sich photochemisch nur teilweise unter 1,3-Wanderung der Phenoxygruppen um^[195]. Man be-

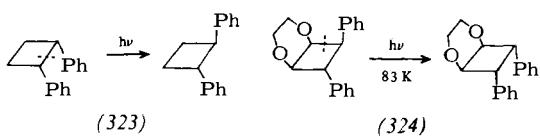
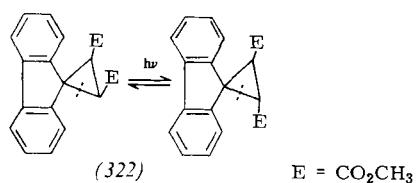
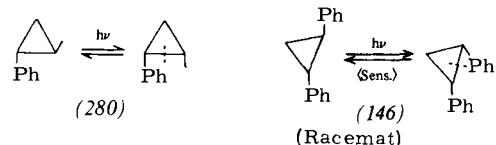
obachtet überwiegend Photo-Fries-Umlagerung zu Allylphenolen (siehe Abschnitt 4.1.2).



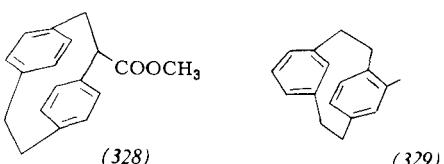
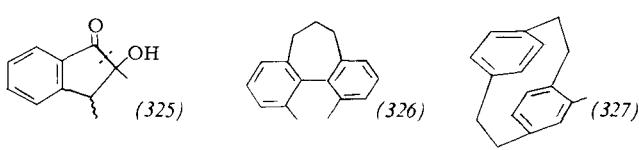
3.2.9. Stereoisomerisierungen

Bei Stereoisomerisierungen arylsubstituierter Cycloalkane geringer Ringgröße werden β -Bindungen gespalten und nach (partieller) interner Rotation neu gebildet. So reagiert

trans-(280) in der Gasphase zu *cis*-(280) (Quantenausbeute $\Phi=0.12$)^[196]. Das *cis*-/*trans*-Photogleichgewicht von (322) (97–98% *trans*) stellt sich in Lösung ein^[197]. Die *trans*-/*cis*-Isomerisierung von (146) wurde mit dem chiralen Sensibilisator *N*-[1-(1-Naphthyl)ethyl]acetamid studiert. Im Photogleichgewicht (*cis/trans* = 1.03) überwiegt der Antipode der *trans*-Form (spez. Drehung: +28°), dessen Sensibilisierung geometrisch schwieriger ist^[198]. Mit den geometrischen Isomerisierungen der Cyclobutane (323)^[199] und (324)^[150b] konkurrieren [2+2]-Cycloreversionen (Abschnitt 3.2.11). Die Bildung von *cis*-(324) gelingt schon durch Photolyse des *trans*-Isomers bei 83 K, d. h. ohne thermische Aktivierung^[150b].



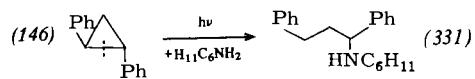
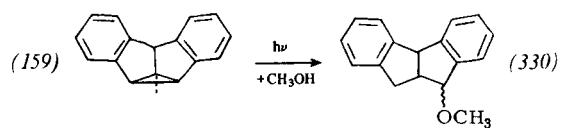
Während die *trans*-/*cis*-Photoisomerisierung von (325)^[200] zwangsläufig die Ringöffnung erfordert, könnten solche Reaktionen bei größeren Ringen auch über Konformationsänderungen ohne vorhergehenden Bindungsbruch verlaufen. Als Beispiele seien die Photoracemisierungen von (326)^[165] sowie der asymmetrischen Cyclophane (327), (328), (329)^[201] genannt.



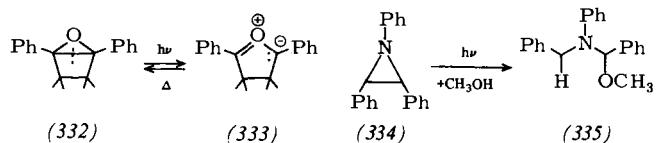
3.2.10. 1,3-Diradikale, Ylide

Arylsubstituierte dreigliedrige Ringe bilden durch photochemische β -Spaltung 1,3-Diradikale, Alkohole, Amine

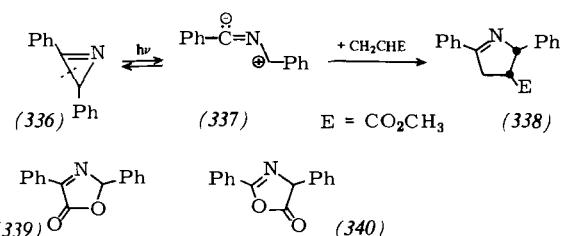
oder Dienophile addieren können. So reagiert Dibenzosemibullvalen (159) in Methanol zu (330) (*syn*: 48%; *anti*:



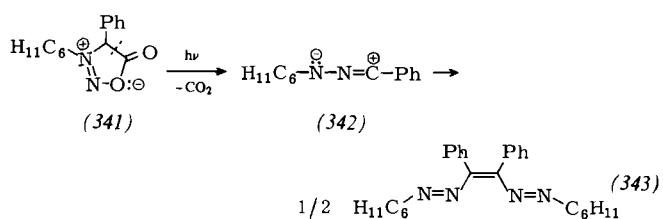
19%)^[202] und (146) in Cyclohexylamin zu (331) (30%)^[203]. (332) ergibt beim Belichten ($\lambda=253.7$ nm) in Benzol oder Diglyme violette Lösungen, in denen „Carbonyl-ylide“ (333)^[204] vermutet werden. Aus (334) entsteht das solvolysie-



rende Produkt (335) (>33%). Daneben konkurriert die Spaltung zu Phenylcarben und Benzylidenanilin (24%)^[205] (vgl. Abschnitt 3.2.12). Die reaktiven Zwischenprodukte bei Photolysen phenylsubstituierter Azirine werden üblicherweise als Nitril-ylide [z. B. (337); 77 K: $\lambda_{\max}=344, 244$ nm] formuliert. Aus (336) und Acrylsäuremethylester erhält man

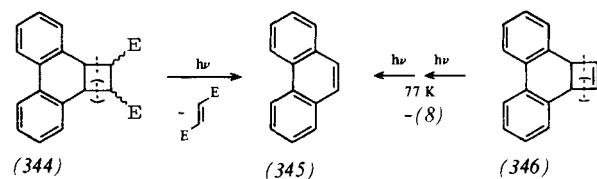
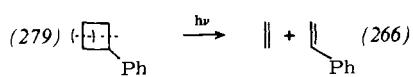


(338)^[206]. Mit CO₂ reagiert (337) zu (339) und (340) (1:1)^[207]. Durch Photodecarboxylierung des Phenylsydnone (341) entsteht das zu (343) dimerisierende Nitrilimin (342)^[208].



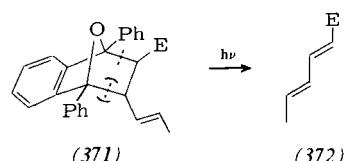
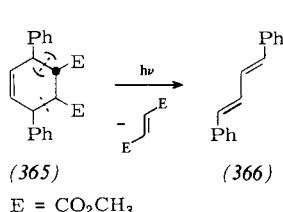
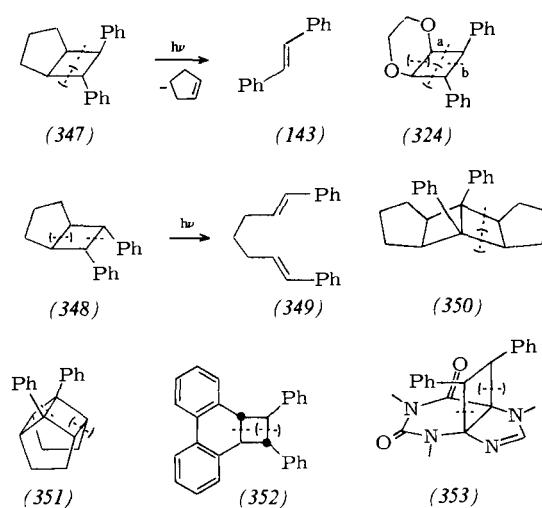
3.2.11. Cycloreversionen (ohne Carbenbildung)

Es gibt sehr viele Beispiele für Photocycloreversionen arylsubstituierter Cyclobutane, Cyclohexene usw.^[150, 199, 209]. So zerfällt (279) bei 298 K und 83 K zu Ethylen und Styrol (266), und (344) reagiert mit hoher Quantenausbeute (*trans*: $\Phi=0.8$; *cis*: $\Phi=0.4$)^[210] zu (345). Mit (346) gelingt die Abspaltung von Acetylen (8) bei 77 K diphotonisch über das Triplet^[211]. Orientierungsselektivitäten lassen sich auf der Grundlage des kinetisch^[98a] und stereochemisch^[150b] nachgewiesenen Diradikalmechanismus mit dem *cis*-Effekt^[212] ver-



E = CO_2CH_3

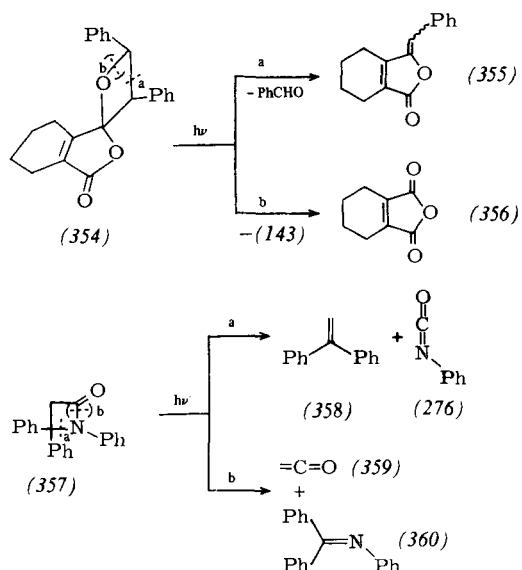
stehen und vorhersehen. Entscheidend ist die bestmögliche Aufhebung sterischer Hinderung im Primärschritt, nicht aber die Stabilität des entstehenden Diradikals^[150]. So reagiert (347) bei 289 K oder 83 K zu (143) [und zu (348)^[150b]], aber (348) zu (349)^[199]. (324) bevorzugt die Spaltung nach a [31% *cis*-(324) und 45% (143)], aber wegen der nicht zu vermeidenden Lichtabsorption durch die *anti*-Phenylgruppe



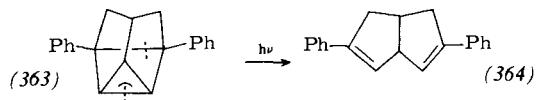
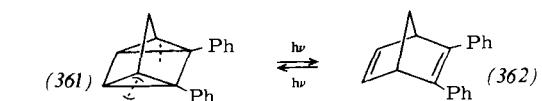
werden auch 24% der stereoisomeren 1,8-Diphenyl-3,6-dioxa-1,7-octadiene (Spaltung nach b) gebildet^[150b]. (350), (351)^[199], (352)^[213a] und (353)^[213b] spalten wie erwartet nur im angegebenen Sinn. Auch Spirooxetane [z. B. (354)^[214], a/b = 17/83 ($\lambda = 253.7 \text{ nm}$)]^[215] und β -Lactame [z. B. (357), a/b = 64/19]^[216] zeigen ausgeprägte Orientierungsselektivitäten bei den [2 + 2]-Photocycloreversionen.

[2 + 2]-Photocycloreversionen lassen sich auch bei den Polycyclen (361) und (363) schon bei 83 K erreichen^[98a].

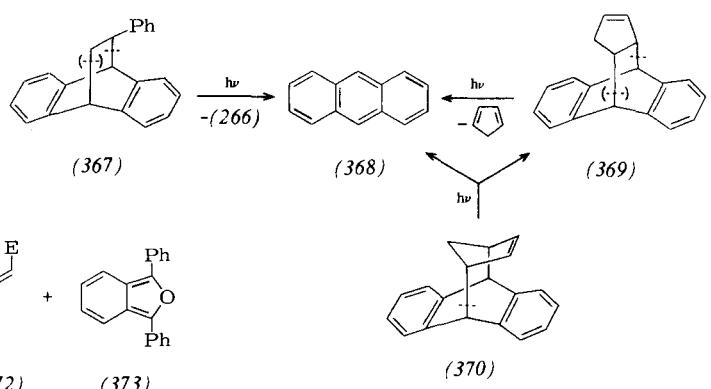
Cyclovinyloge Photocycloreversionen müssen mit sterischen oder konformativen Effekten gefördert werden, da sonst offenbar unproduktive Ringbewegungen für schnelle



Desaktivierung sorgen. Photo-Retro-Diels-Alder-Reaktionen ([4 + 2]-Typ) gelingen dann wie [2 + 2]-, [4 + 4]-, [4 + 6]-usw. Reaktionen bei 298 K und 83 K. Sie bieten also keine Besonderheiten, wie die Beispiele (365)^[199], (367)^[209b],

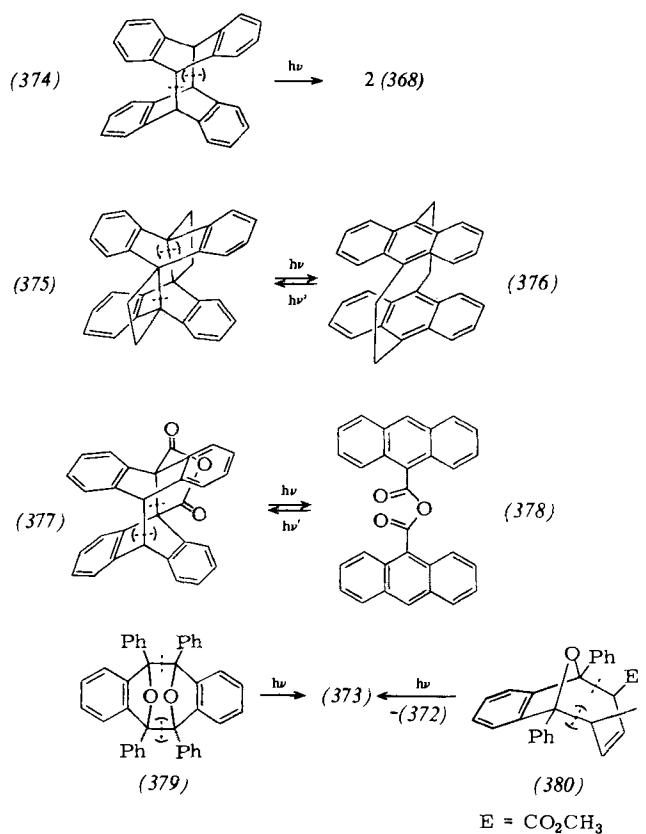


(369)^[209b] und (371)^[209a] zeigen (vgl. auch die 40% Sauerstoffabspaltung bei kurzwelliger Anregung von 9,10-Diphenylanthracen-endoperoxid^[217]).

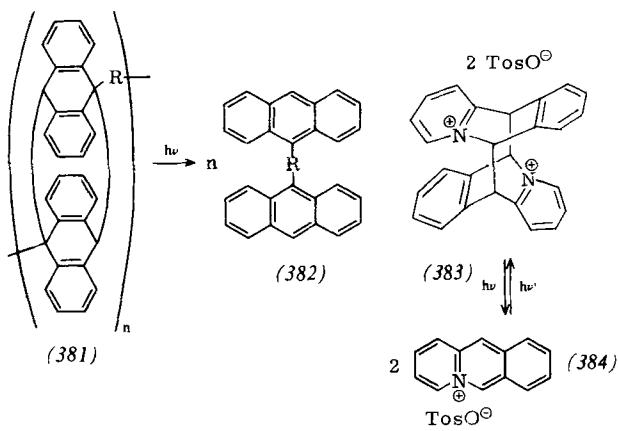


Mit der [4 + 4]-Photocycloreversion von (370) zu (368) konkurriert die 1,3-Verschiebung (Allylwanderung) zu (369)^[209b]. Zahlreiche weitere [4 + 4]-Spaltungen sind bekannt (Übersichten: ^[98a, 218]). So photolysieren Anthracendimere vom Typ (374)^[98a, 219], (375)^[98a], (377)^[98a, 218] oder starre (Di-)Benzocyclooctadiene vom Typ (379) und (380)^[209a] bei 298 K und 83 K im angegebenen Sinn.

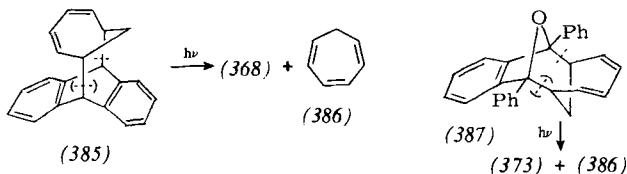
Diese Reaktionen versprechen praktische Anwendungen. Zum Beispiel lassen sich photolabile Polymere (381) herstellen^[220], und das System (383) \rightleftharpoons (384) ist möglicherweise für holographische Informationsspeicherung geeignet^[221]. Ausgehend von Einkristallen des Dimers (383) können reversibel



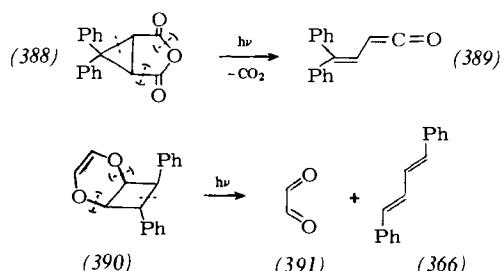
(über mehrere tausend Cyclen) thermostabile Bilder oder Beugungsgitter erzeugt werden, die dank beträchtlicher Änderung des Brechungsindex auch außerhalb ihrer UV-Absorptionsgebiete ablesbar sind.



Als Beispiele für [6+4]-Photocycloreversionen sind die Reaktionen von (385) und (387) (298 K oder 83 K)^[222] von Bedeutung.



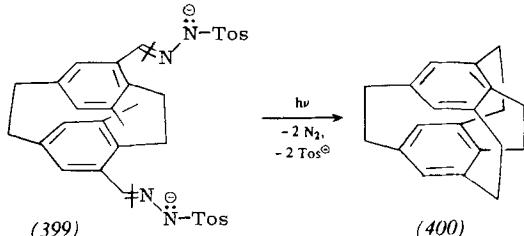
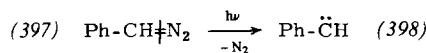
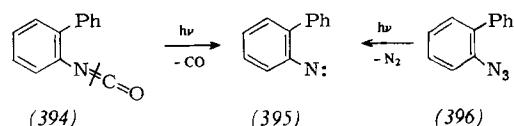
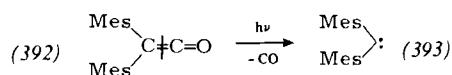
Insgesamt drei Bindungen werden bei den [2+2+2]- und [4+2+2]-Photocycloreversionen [z. B. von (388)^[223] bzw. (390)^[1150b]] gebrochen. Weitere Cycloreversionen sind in den Abschnitten 3.1.5, 3.2.12, 4.2.1, 4.2.3 ([6+6]-Typ), 4.3.4 und 4.3.5 (Cycloadditionen) aufgeführt.



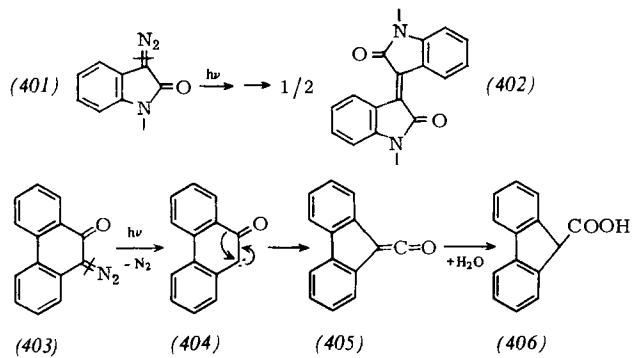
3.2.12. Carbene, Nitrene und andere niedervalente Spaltprodukte

Durch Spaltung von Doppelbindungen oder durch Cycloreversionen von Ringen mit meist ungerader Zahl von Gliedern entstehen Carbene, Nitrene oder andere niedervalente Bruchstücke wie CO, S, SO, SO₂, N₂, SiR₂. Diese Reaktionen können nach der Zahl der π -Elektronen (d. h. Index 0 für Carbene usw.) oder nach der Zahl der Atome (d. h. Index 1 für Carbene usw.) klassifiziert werden.

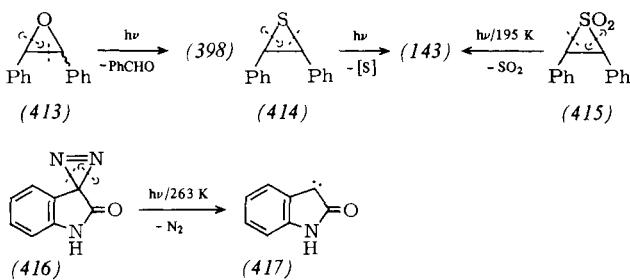
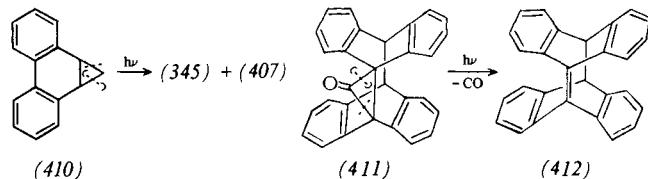
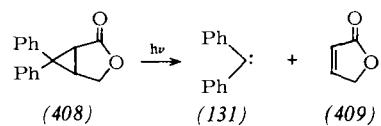
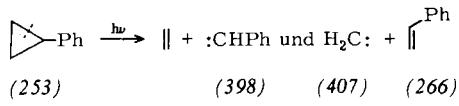
Zum Typ [0+0] ([1+1]) gehören die Spaltungen von Arylketenen [(392)^[224]], -isocyanaten [(394)^[225]], -aziden [(396)^[226]], -diazoalkanen [(397)^[227]] und -tosylhydrazon-Anionen [(399)^[228]]. Die so entstandenen Carbene oder Nitrene



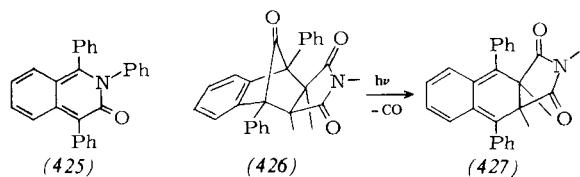
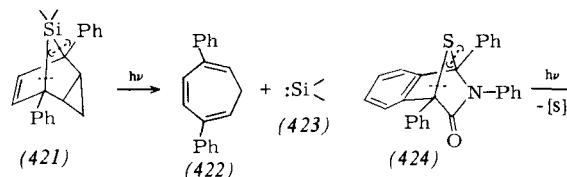
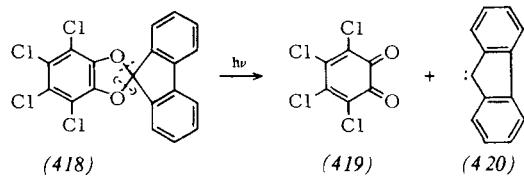
können die üblichen Dimerisierungen [z. B. (393)^[224]], Insertionen [z. B. (395) \rightarrow Carbazol (89)^[225, 226], *o*-Biphenylcarben \rightarrow Fluoren^[229], (399) \rightarrow (400)^[228]] und Additionen an Doppelbindungen (zu dreigliedrigen Ringen) oder Amine (z. B. Phenylnitren + NE₃ \rightarrow 2-(Diethylamino)-3H-azepin^[230])



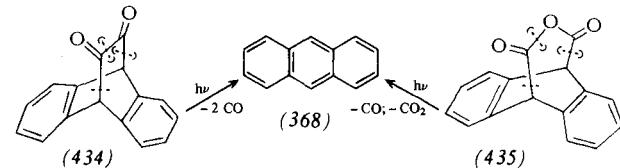
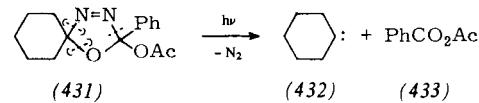
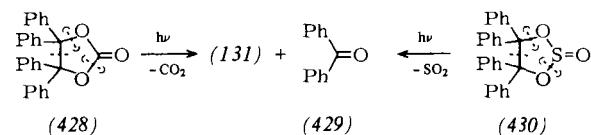
eingehen; durch Matrix-Isolation bei 10 K ließ sich 1-Aza-1,2,4,6-cycloheptatetraen als Zwischenprodukt nachweisen^[230a] (Übersicht zu den zahlreichen synthetischen Anwendungen: S. 1158–1282 in ^[101]). Arylacylcarbene geeigneter Konstitution können dimerisieren [z. B. Dimethylisoindigo (402) (11%) aus (401)]^[231] oder unter Wolff-Umlagerung reagieren. Aus (403) erhält man (406) über das hydrolysierte Keten (405)^[232]. Wegen der Alkalolöslichkeit von Carbonsäuren wie (406) finden Verbindungen vom Typ (403) mit langen Seitenketten verbreitete Anwendung für Offset-Druckplatten im Rotationsdruck (Süs-Reaktion)^[59, 114c].



Zur Klasse der [2+0]-([2+1]-) Cycloreversionen gehören die Photolysen von (253)^[233], (408)^[223], (410)^[234], (411)^[235], (413)^[236], (414)^[237], (415)^[238] und (416)^[239]. Sie belegen die Variationsfähigkeit und synthetische Nützlichkeit dieser

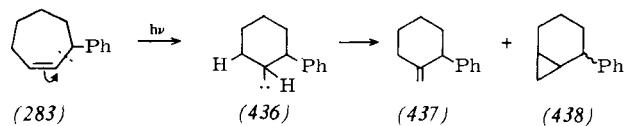


Spaltungen. Die [4+0]-([4+1]-) Reaktionen von (418) (30%)^[233], (421)^[240], (424) (55%)^[241] und (426) (80%)^[242] haben präparativen Wert (verwandte Beispiele in Abschnitt 4.2.1). Die [2+2+0]-([2+2+1]-) Cycloreversionen von (428)^[233], (430)^[243] und (431)^[159c] sind als neue Methode zur Erzeugung der Carbene (131) und (432) bedeutsam.



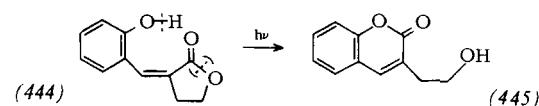
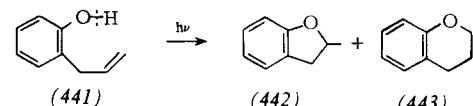
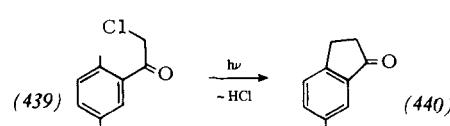
Noch höhere cyclovinylige Typen sind bei den Photolysen von (434)^[244] ([4+0+0] oder [4+1+1]) und (435)^[245] ([4+2+0] oder [4+2+1]) verwirklicht.

Weitere Bildungsweisen von Carbenen und Nitrenen wurden in Abschnitt 3.1.6 als α -Spaltungen beschrieben. Eine interessante Variante ist die β -Spaltung von (283) (α -Spaltung bezüglich der Doppelbindung). Man beobachtet C–H-Insertionen zu den Produkten (437) und (438)^[175].



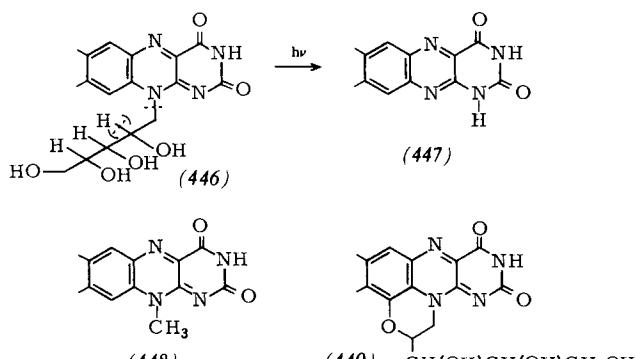
3.2.13. Substituent/Seitenketten-Reaktionen

Die cyclisierende HCl-Abspaltung aus (439) verläuft vermutlich über ein intermediäres *o*-Chinodimethan^[246] (vgl. Abschnitt 4.2.1). Phenolische OH-Gruppen können sich an Doppelbindungen *o*-ständiger Seitenketten addieren. Aus (441) entstehen (442) (24%) und (443) (2%)^[247]. Bei (444)

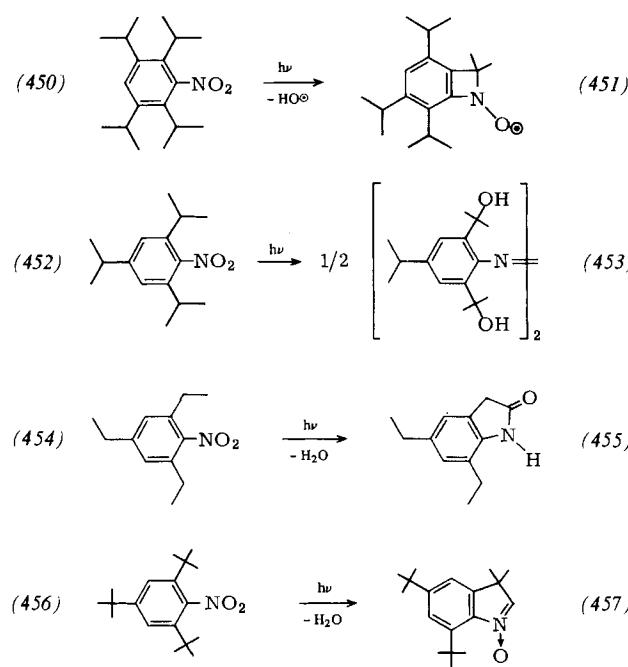


führt die Photolyse zu einer intramolekularen Umestellung^[248]. Bemerkliche Bedeutung haben photochemische Entalkylierungen von aromatischen Aminen wie Riboflavin

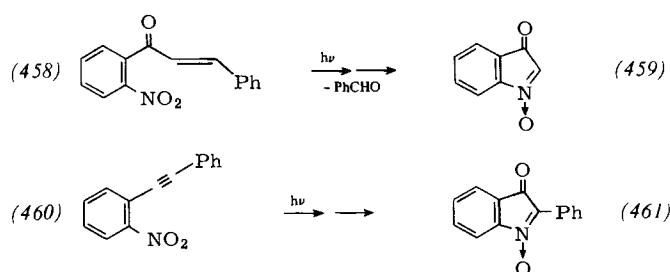
(Vitamin B₂, früher Lactoflavin genannt) (446) zu Lumichrom (447) (45%)^[249]. In alkalischer Lösung entsteht zusätzlich Lumiflavin (448)^[249] und vermutlich (449)^[250] (vgl. Abschnitt 4.1.3). Zahlreiche weitere (Iso-)Alloxazine sind zur entsprechenden Entalkylierung fähig^[250].



Die Reaktionsweise von Nitroarenen mit *o*-Alkylsubstituenten hängt vom Ausmaß der sterischen Hinderung ab^[251]. So sind bei den Umsetzungen von (450) und (452) benzylierte H-Atome (β -Spaltung) beteiligt. Es gelingt aber auch, vom Benzolring weiter entfernte H-Atome auf die Nitrogruppe zu übertragen, wie die Bildung von (455) bzw. (457)



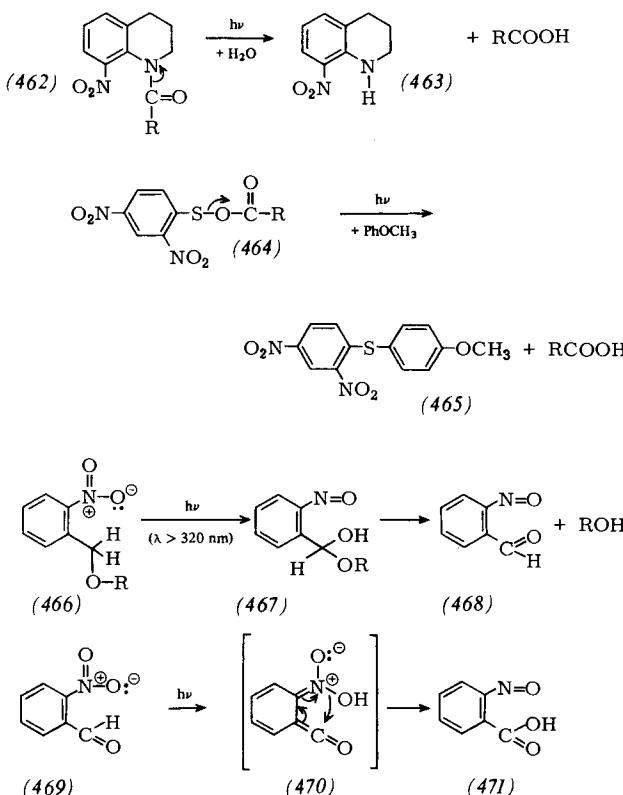
aus (454) bzw. (456) zeigt. Zweifellos handelt es sich in allen Fällen um komplizierte vielstufige Reaktionen, bei denen möglicherweise *o*-chinoide *aci*-Nitroverbindungen [bei (452) \rightarrow (453) auch das *o*-Chinonmethid-oxim, vgl. Abschnitt 4.2.1] oder Diradikale als Zwischenprodukte auftreten.



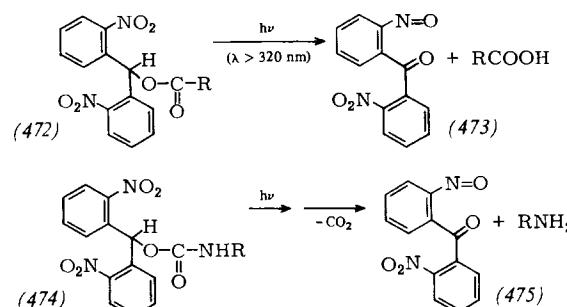
Schon lange bekannt sind die Synthesen von Indoxyl-*N*-oxid (hieraus Indigo) aus (458)^[252] und von Phenylisatogen (461) aus (460)^[253], die hier genannt werden müssen, auch wenn mehrere mechanistische Möglichkeiten bestehen.

3.2.14. Lichtempfindliche Schutzgruppen

Das Prinzip der β -Spaltung substituierter Benzole ermöglicht den Schutz von Carbonsäuren, Alkoholen und primären oder sekundären Aminen bei schonender, weitgehend quantitativer Regenerierung unter neutralen Bedingungen, wie das bei Peptid-, Zucker- und Nucleinsäure-Synthesen nötig ist. So gelingen Photohydrolysen von Amiden wie (462) (100%)^[254] und heterolytische Spaltungen der Dinitrobenzolsulfenylester (464) (83–92%)^[255]. Aus dem Ether (466) lässt sich der Alkohol (z. B. D-Glucose, 100%) photolytisch



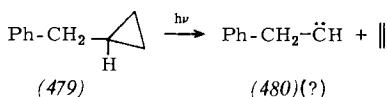
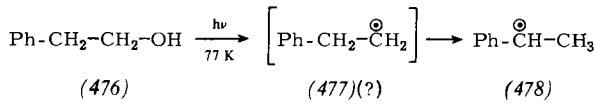
freisetzen^[256]. Das Halbacetal (467) entsteht vermutlich analog der Umwandlung von *o*-Nitrobenzaldehyd (469) in *o*-Nitrosobenzoesäure (471) über (470)^[257] nach primärer H-Übertragung auf die Nitrogruppe (vgl. Abschnitt 4.2.1)



durch OH-Übertragung unter Rearomatisierung. Entsprechend lassen sich Carbonsäuren aus (472) (100%) und Amine aus (474) (70–95%)^[258] regenerieren.

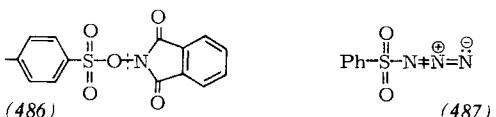
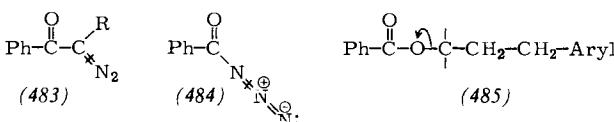
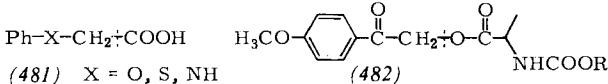
3.3. γ -Spaltung

Es ist nicht sicher, ob die von Benzolchromophoren absorbierte elektronische Energie dissoziative Schwingungsanregungen über zwei isolierende Zentren hinweg in den γ -Bindungen bewirken kann. Der spektroskopische Nachweis von (478) [neben β -Spaltungen von (476) (auch Styrolbildung) bei 77 K]^[130] belegt noch nicht ein Zwischenprodukt (477). Es könnte auch ein komplizierterer Mechanismus [z. B. über Styrol (266)] vorliegen, da H-Atome in einem Ether/Isopentan/Ethanol-Glas (EPA) bei 77 K diffusionsfähig sind. Aus (479) entsteht neben Produkten der α - und β -Spaltung Ethylen [und vielleicht Benzylcarben (480)?]^[259].



Hieraus kann auch nicht ohne weiteres geschlossen werden, daß zwei γ -Bindungen direkt gespalten werden. Vielmehr könnte sich Ethylen durch Reaktionen von (parallel entstandenen) Alkyl- oder Phenylradikalen mit dem dreigliedrigen Ring in (479) bilden.

Verlängert man den Benzolchromophor um O-, S-, NH-, C=O-, SO₂-Gruppen, so können zum Benzolring γ -ständige Bindungen photolytisch gebrochen werden. Es ist aber wahrscheinlich richtiger, diese Reaktionen als β -Spaltungen von Ethern (Thioethern, Aminen) [z. B. Phenoxyessigsäure



(481)]^[260], Ketonen [z. B. (482)]^[261], (483), (484)]^[262], α -Spaltung von Carbonsäureestern [z. B. (485)]^[263] und Amiden [z. B. (486)]^[264] sowie Fragmentierung von Sulfonylaziden [z. B. (487)]^[265] aufzufassen, auch wenn der Einfluß des Arens auf die Absorption oder auf Sekundärreaktionen [z. B. Wolff- und Curtius-Umlagerung bei (483) und (484)] unverkennbar ist.

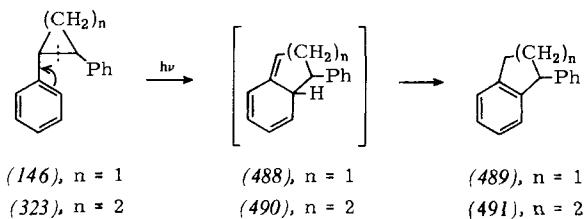
4. Reaktionen am Benzolring

Bei Mitwirkung von Seitenketten können die Benzolringe durch Substitution, Verlängerung des Konjugationssystems, Addition, Cycloaddition und Cyclisierung verändert werden. Dies führt zu einer großen Zahl präparativ und zum Teil technisch wichtiger Reaktionen.

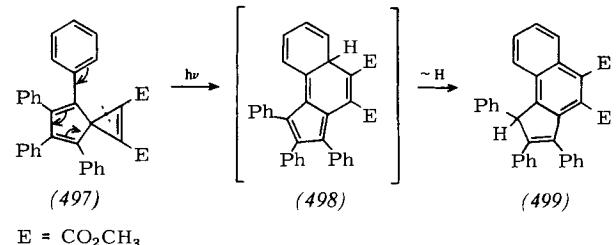
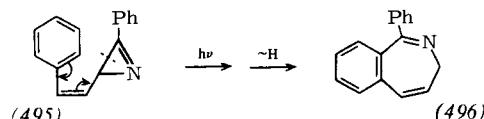
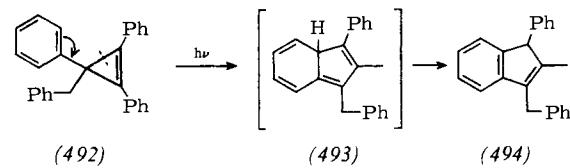
4.1. Substitutionen

4.1.1. Alkylierung mit drei- und viergliedrigen Ringen

Phenylcyclopropane und Phenylcyclobutane wie (146) und (323) führen u. a. durch parallele Addition einer Ringbindung an den Benzolring (auch als 1,3-Alkylwanderung beschreibbar) mit nachfolgender H-Wanderung zu den cyclischen Alkylierungsprodukten (489)^[266] bzw. (491)^[267] (überkreuzte Addition siehe Abschnitt 4.3.2).

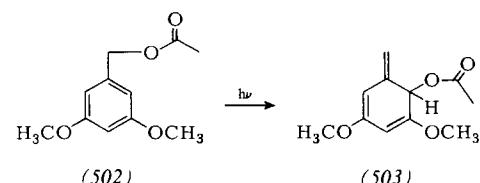
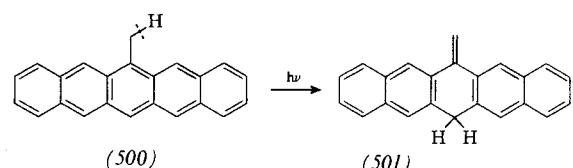


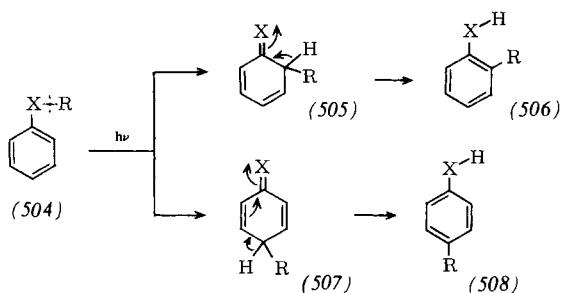
Entsprechend reagieren Arylcyclopropene und -azirine wie (492)^[268], (495) [80% (496)]^[269] und (497) [40% (499)]^[270].



4.1.2. Photo-Fries-Umlagerung

6-Methylpentacen (500) bildet photochemisch das stabile Isomer (501)^[271], und aus (502) entsteht das Trien (503) (17%)^[272]. Diese Reaktionen sind Modelle für die Primärreaktionen bei Photo-Fries-Umlagerungen, die normalerweise mit schneller H-Wanderung zum substituierten Aren führen. Man erhält *o*- und *p*-substituierte Produkte durch 1,3- sowie 1,5-Wanderung von R und gegenläufig von H. Die radikal-





Die Photo-Fries-Umlagerungen wurden auch mit unterschiedlich substituierten Arenen (und Heterocyclen) durchgeführt. Die synthetische Nützlichkeit sollen die Beispiele (515) [36% (516), zweifache Umlagerung]^[301], (517) [302a], (520) [$\Phi=0.082$; 80% (521)]^[303] und (522) [32% (523)]^[304] zeigen. (519) entsteht beim Belichten von *N*-Nitroso-dibenzazepin in Gegenwart von Sauerstoff^[302b]. Praktisches Interesse besitzen auch die entsprechenden Umlagerungen in polymere

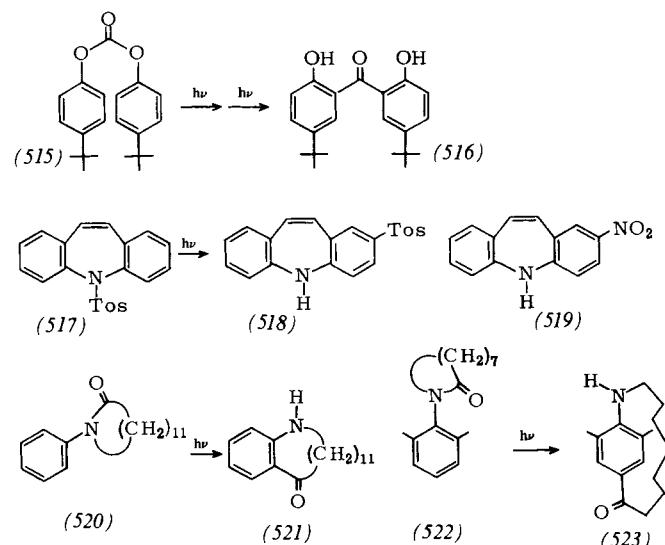
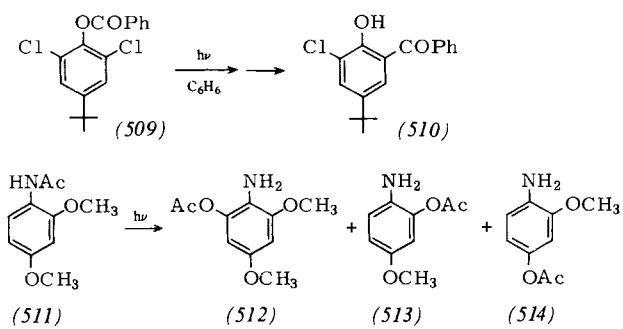
Tabelle 1. Photo-Fries-Umlagerungen von Phenylestern, *N*-Phenylamiden und anderen Aryl-Derivaten (504). Die Ausbeute bezieht sich auf umgesetztes Edukt.

X	R	Umsatz [%]	(506)	Ausb. [%] (508)	Solvans	Lit.
O	COCH ₃	100	19	15	EtOH	[278]
O	COPh	100	20	28	EtOH	[279]
O	Ph	20	27	22	<i>i</i> -PrOH	[47a]
O	COOC ₂ H ₅		+ [a]	+ [a]	<i>i</i> -PrOH	[280]
O	CONHCH ₃	025	57	[b]	<i>t</i> -BuOH	[281]
O	CH ₂ COOH		18 [c]	10 [c]	95% EtOH	[282]
O	CH ₂ COOCH ₃	100	58	25	CH ₃ OH	[283]
O	CSC ₆ H ₄ <i>p</i> -CH ₃		15	—	<i>c</i> -C ₆ H ₁₂	[284]
O	C(CH ₃) ₃		7	10	CH ₃ OH	[285]
O	CH ₂ CHCH ₂	98	30	29	CH ₃ OH	[286]
O	CH ₂ Ph		18 [c]	14 [c]	95% EtOH	[282, 287]
O [d]	4,6-Dimethoxytriazinyl	48		27	EtOH	[288]
O	SO ₂ C ₆ H ₅	49	24	16	C ₆ H ₆	[289]
NH	SO ₂ C ₆ H ₄ <i>p</i> -CH ₃	29	—	26	EtOH	[290]
NH	COPh	27	14	14	EtOH	[291]
NCH ₃	COCH ₃	10	28	18.5	Et ₂ O	[292]
NH	COOEt	14	37	8	EtOH	[293]
NCH ₃	N(CH ₃)C ₆ H ₄ <i>p</i> -OCH ₃	83	65 [c]	[e]	<i>c</i> -C ₆ H ₁₂	[294]
NCH ₃ [d]	NO ₂	2	:	†	CH ₃ CN	[295]
NAc	COCH ₃	3	:	2.5	CH ₃ CN	[296]
Se	COC ₆ H ₅	33 [c]		[b]	C ₆ H ₆	[297]
S	COC ₆ H ₄ <i>o</i> -Cl	85	31 [c, f]	—	C ₆ H ₆	[297]
Se	COC ₆ H ₄ <i>o</i> -Cl		19 [c, f]	—	C ₆ H ₆	[297]
Si(CH ₃) ₂	Si(CH ₃) ₃	53	+ [g]	—	C ₆ H ₆	[298]
CH ₂	COCH ₃	100	0.9	0.3	<i>t</i> -BuOH	[299]

[a] Ausbeute nicht angegeben. [b] *p*-Methyl-(504). [c] Ausbeute bezogen auf eingesetztes Edukt. [d] 1-Naphthyl-X R statt Phenyl-X R. [e] *p*-Methoxy-(504). [f] Endprodukt ist Thioxanthon (Selenoxanthon), das Produkt der Cyclisierung von (505) unter HCl-Abspaltung. [g] (505) wird mit 2.2 M 2,3-Dimethylbutadien abgefangen (37%).

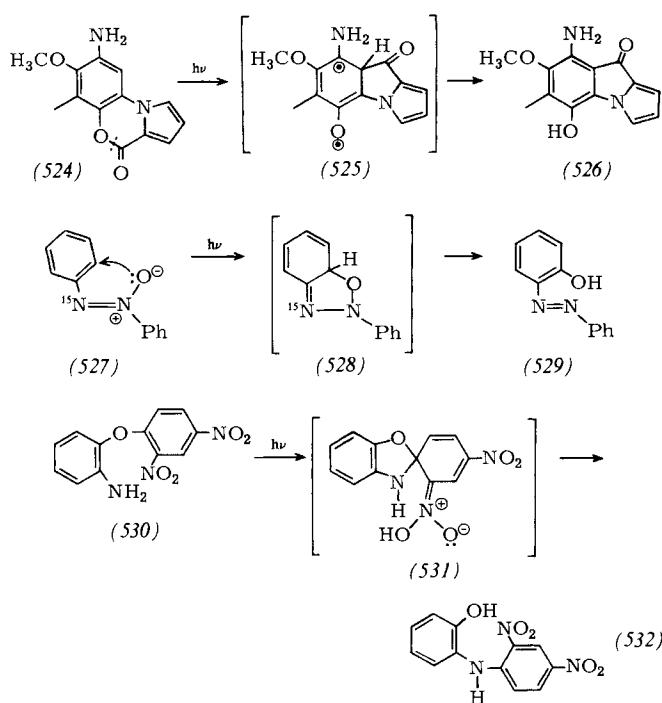
sche Wanderung verläuft größtenteils im Lösungsmittelkäfig^[273]. Allerdings werden wegen Käfigausbruchs fast immer auch beträchtliche Mengen an Aryl-XH gefunden, die durch intermolekulare Reaktionen entstehen. Die Ausbeute an Umlagerungsprodukten ließ sich dadurch steigern, daß die Phenylester (504) vor der Bestrahlung an Silicagel adsorbiert wurden^[274]. In der Gasphase erhält man nicht immer die gleichen Produkte wie in Lösung^[275] (vgl. ^{119S}). Tabelle 1 gibt einen Überblick über die zahlreichen Variationsmöglichkeiten^[276, 277].

Anstelle von H-Atomen können auch *o*-Cl-, *o*-Br-, *o*-I- und *o,p*-Methoxy-Substituenten (vermutlich als X^\ominus und HCHO) verdrängt werden. So reagieren (509) zu (510)^[279] und (511) zu (513) und (514) [neben (512)^[300]].



ren Phenylestern, die von Kettenspaltungen und Gelbfärbung begleitet sind^[305].

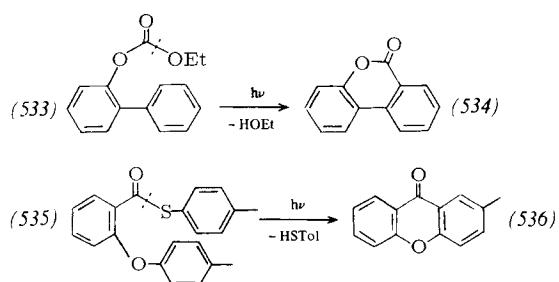
Die *meta*-Photo-Fries-Umlagerung von (524)^[306] ist stereisch erzwungen. Eine nahe Verwandtschaft besteht zwischen der Fries-, der Wallach- (von Azoxybenzolen zu *o*-Hydroxyazobenzolen) und der Smiles-Umlagerung (von aktivierte Phenoxyphenylaminen zu Phenylaminophenolen).



So wird (527) über (528) in (529)^[307] und (530) über (531) in (532)^[308] umgelagert.

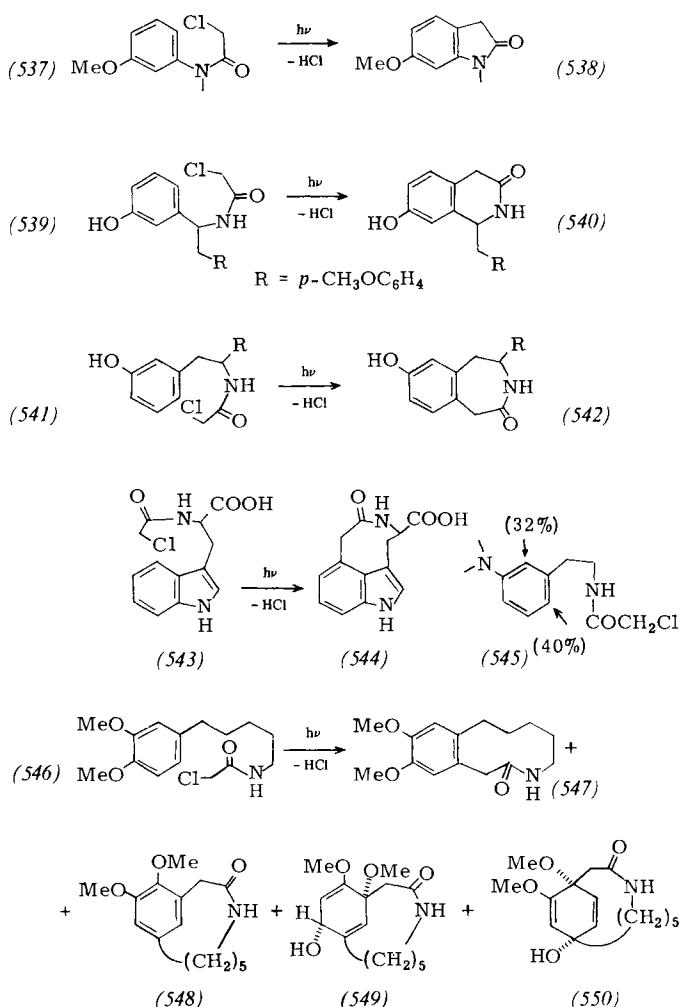
4.1.3. Cyclisierende Substitutionen

Neben zahlreichen Spezialfällen cyclisierender Substitutionen^[309] sind vor allem photochemische Friedel-Crafts-Acylierungen (vgl. die Reaktionen in Abschnitt 4.1.2) und -Alkylierungen synthetisch bedeutsam. Acylierend wirken die Kohlensäureester-Gruppierung in (533)^[310] und der Thiocarbonsäureester-Teil in (535) (86%)^[311].



Besonders gut untersucht sind die ergiebigen cyclisierenden Alkylierungen von Benzolringen mit Chloracetamid-Seitenketten, die häufig zu pharmakologisch interessanten Lactamen führen. Es lassen sich Ringe mit fünf, sechs, sieben, acht und mehr Gliedern aufbauen. Der Benzolring sollte möglichst eine aktivierende *m*-Hydroxy- (*m*-Methoxy-, *m*-Amino-)Gruppe enthalten. Sind *p*-Hydroxygruppen vorhanden, so überwiegen Nebenreaktionen der Zwischenprodukte wie [4 + 2]-Cyclodimerisierungen^[312]. Charakteristisch sind die Synthesen von (538) (74%)^[313], (540) (49%)^[314], (542) (R = H: 71%, R = COOH: 25%)^[315] und (544) (40%)^[316]. (545) reagiert in *o*- (32%) und *p*-Stellung (40%) zur Dimethylamino-Gruppe^[317]. Aus (546) werden in Acetonitril/Wasser 10% (547), 16% (548) und – durch Hydroxylierung der intermedien Kationen – 23% (549) sowie 20% (550) erhalten^[318].

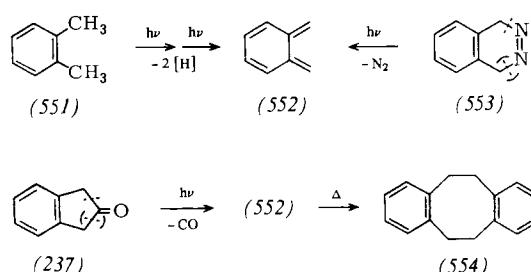
Formal verwandt mit diesen photochemischen Friedel-Crafts-Alkylierungen sind die Cyclisierungen von Phenlenaminen, -enolethern, -vinylketonen in Abschnitt 4.4.2. Dabei entstehen unter H-Wanderung fünfgliedrige Ringe.



4.2. Chinodimethanbildung

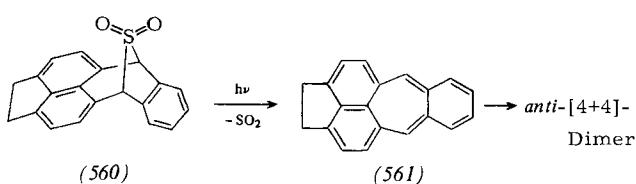
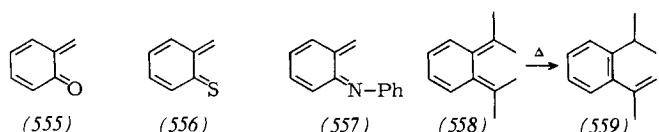
4.2.1. *o*-Chinodimethane (Photochrome, UV-Stabilisatoren)

1,2-Disubstituierte Benzol-Derivate können nach der Lichtabsorption durch β -Spaltung zu meist sehr labilen *o*-Chinodimethanen (552) reagieren. So werden bei 77 K zwei Wasserstoffatome aus (551)^[319] oder ein Stickstoffmolekül aus (553)^[320] abgespalten. Auch durch Photodecarbonylierung von (237) gelangt man zu (552), das zu (554) dimerisiert^[321]. Entsprechend lassen sich durch Photodecarbonylier-

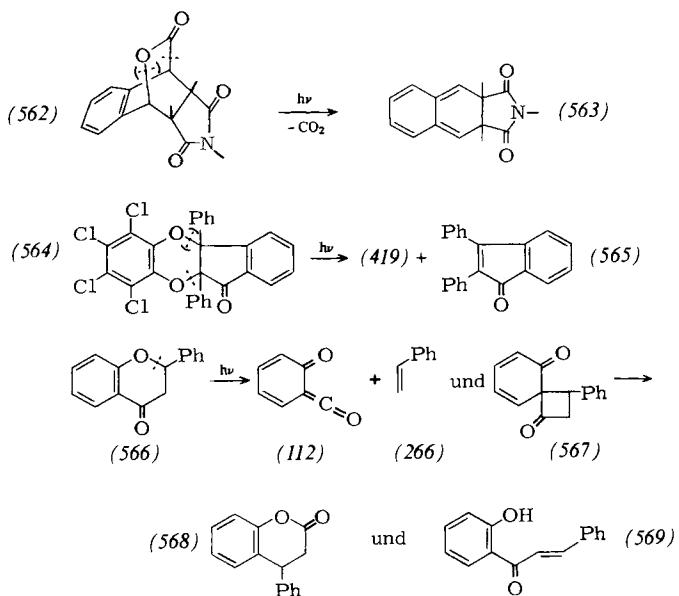


rung die additionsfreudigen (Dienophile, Nucleophile) Zwischenprodukte (555)^[322], (556)^[323], (557)^[324] oder das sich offenbar sofort umlagernde (558)^[325] erzeugen. Durch photochemische SO_2 -Eliminierung wurde (561) erhalten^[326].

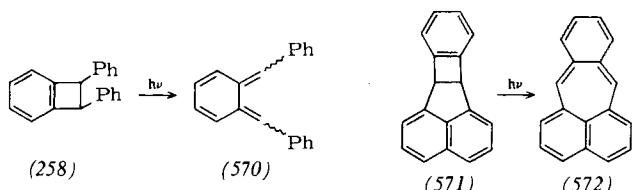
Mit geeignet substituierten Tetrahydronaphthalinen wie (562)^[327] oder (564)^[328] gelingen photochemische Retro-Diels-Alder-Reaktionen (vgl. Abschnitt 3.2.11). Die entsprechende Reaktion von (566) zu (112) (4%) ist dagegen wenig



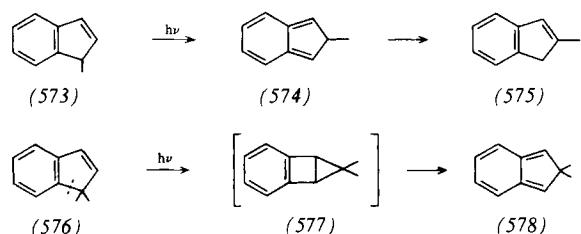
einheitlich. Über das Spirocyclobutan (567) entstehen (568) (15%) und (569) (20%)^[329].



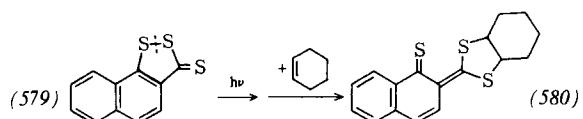
Zahlreiche Benzocyclobutene bilden bei 77 K (häufig in Zweiquantenprozessen) unter photolytischer Ringöffnung *o*-Chinodimethan-Derivate. Typisch sind die Reaktionen von (258)^[330] und (571)^[331].



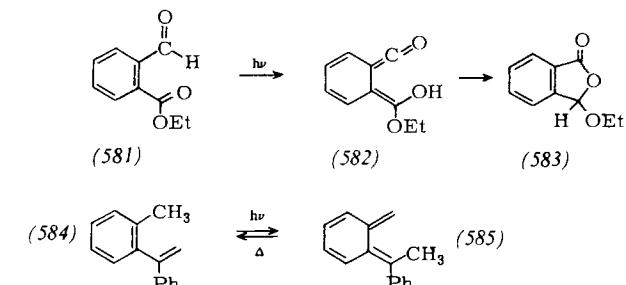
Die Photoisomerisierung substituierter Indene wie (573) verläuft über Isoindene (574)^[332]. Ob es sich dabei um β -Spaltungen handelt, ist nicht sicher. So photolysiert 1,1,3-



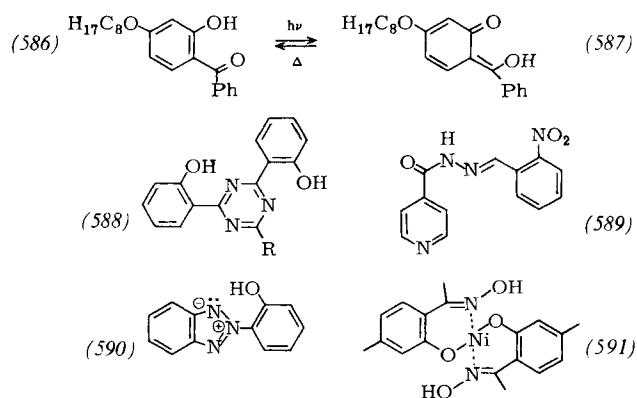
Triphenylinden unter 1,2-Phenylwanderung zu 1,2,3-Triphenylinden^[332b], aber (576) bildet (unter α -Spaltung) das mit Cyclohexen abfangbare (578)^[332] (vgl. Abschnitt 3.1.7). Die Photolyse von (579) in Cyclohexen führt zum nicht dimerisierenden (580)^[333].



Besonders vielseitig und ergiebig sind *o*-Chinodimethan-Synthesen durch Wasserstoffwanderung zwischen *o*-Substituenten. Wenn nachfolgende Cyclisierungsreaktionen wie bei der Photolyse von (581)^[334] vermieden werden (siehe auch Benzocyclobutenole aus *o*-Alkylarylketonen: S. 799 in^[101]), erhält man photochrome Systeme (bei deuteriummarkiertem (584) wird H/D-Austausch beobachtet)^[335]. Als H-

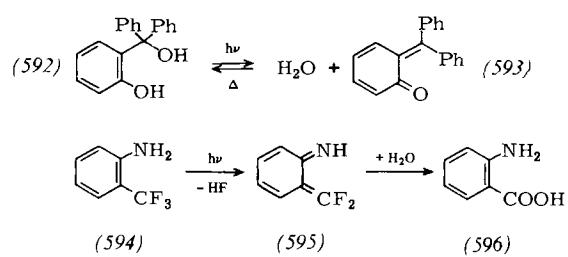


Donorgruppen sind Methyl-, Formyl-, Hydroxy-, Amino- und Mercapto-Substituenten geeignet. H-Acceptorgruppen sind CC-Doppel- und Dreifachbindungen, Carbonyl-, Imino-, Azo-, Nitril-, Nitro-, Nitroso- (vgl. Abschnitt 3.2.13 und 3.2.14), Sulfoxyl- und Sulfonyl-Gruppen. Die Reaktionen lassen sich zum Lichtschutz in der Textil- oder Kosmetik-Industrie nutzen, da die Photoprodukte unter Wärmeabgabe die Ausgangsverbindungen rückbilden^[336]. Zu den technisch geeigneten UV-Stabilisatoren gehören *o*-Hydroxybenzophenone wie (586)^[336, 337], *o*-Hydroxyphenyltriazine (588)^[336, 338] oder Verbindungen wie (589)^[339], (590)^[336, 340], (591)^[336]. Prä-

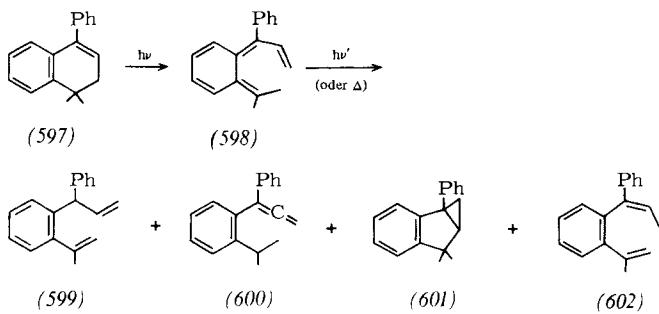


parativ sind Afsangreaktionen so erzeugter *o*-Chinodimethane (z. B. aus *o*-Benzylbenzophenon)^[341] mit Dienophilen zu Tetrahydronaphthalinen interessant. Die Reaktionen von (592)^[342] und (594)^[343] sind nützliche 1,4-Eliminierungen.

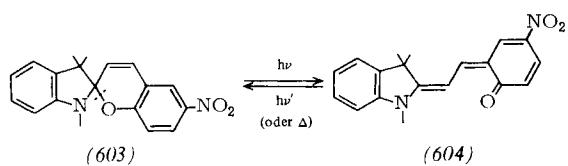
1,2-Dihydronaphthalin-Derivate sind eine wichtige Quelle für konjugierte *o*-Chinodimethane. (597) photolysiert bei 92



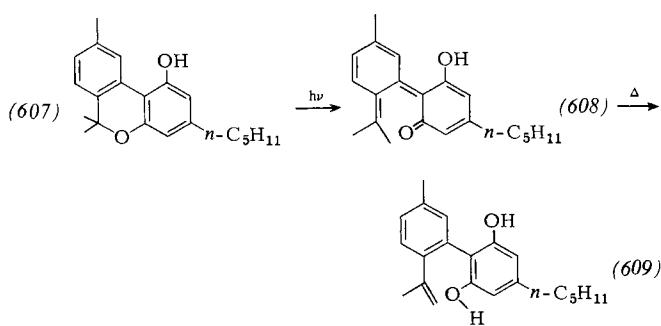
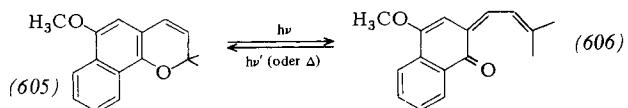
K zu (598) ($\lambda_{\max} = 402$ nm), das photochemisch oder thermisch (oberhalb 143 K) die Umlagerungsprodukte^[2] (599), (600), (601) und (602) bildet^[3,4]. Die Ringöffnungsreaktion



gelingt bei 2H-1-Benzopyranen^[345], -thiopyranen^[346], -thiopyran-1,1-dioxiden^[347] und 1,2-Dihydrochinolinen^[348]. Besondere Bedeutung haben die photochromen Spiropyrone [z. B. (603)]^[349] und Spirothiopyrane^[346]. Die photochemisch

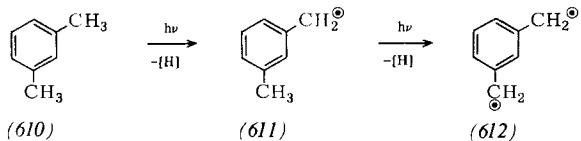


gebildeten Merocyaninfarbstoffe [z. B. (604)] lassen sich mit längerwelligem Licht wieder ausbleichen. Diese Eigenschaft kann z. B. für mehrfach benutzbare photochrome Filme ausgewertet werden^[350]. Die Ringöffnung des Pflanzeninhaltsstoffs Lapachol (605) führt zum gelben (606), das bei Raumtemperatur ziemlich stabil ist^[345]. Ob diese Reaktion von den Pflanzen für Regulationszwecke genutzt wird, scheint noch weitgehend unerforscht zu sein. Cannabinol (607) reagiert photochemisch zu Cannabinodiol (609)^[351]. Es ist zu vermuten, daß das Zwischenprodukt (608) auftritt.

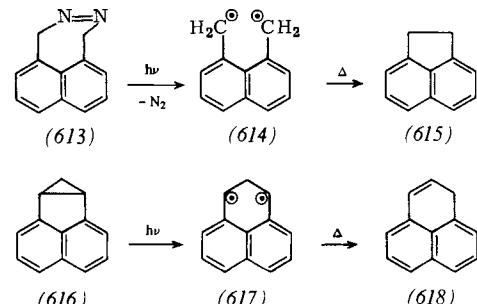


4.2.2. *m*-Chinodimethane

Die Belichtung von *m*-Xylo (610) bei 77 K ergibt durch β -Spaltung das *m*-Xylyradikal (611) und das kürzerwellig absorbierende und fluoreszierende *m*-Chinodimethan (612)^[319]. Auch 1,8-Naphthochinodimethane wie (614)^[352] und

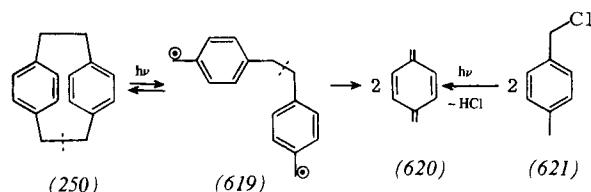


(617)^[353] müssen bei 77 K durch photochemische β -Spaltung (N_2 -Eliminierung bzw. Cyclopropanöffnung) erzeugt werden, da sie sich sehr leicht thermisch umlagern. Nach neuen ESR-Messungen haben *m*- und *peri*-Chinodimethane nicht Singulett^[353], sondern Triplettstruktur^[354].

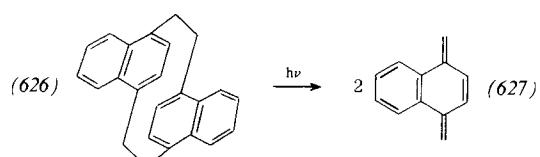
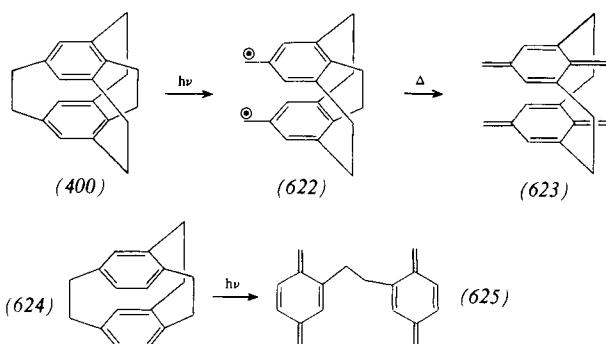


4.2.3. *p*-Chinodimethane

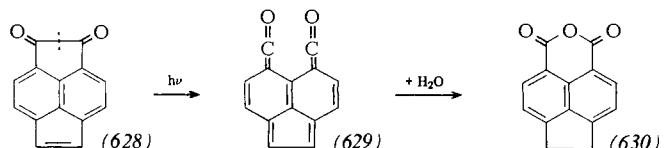
[2.2]Paracyclophane können [6 + 6]-Photocycloreversionen eingehen, wenn die energieverbrauchenden Ringbewegungen in hochviskosen Medien mechanisch behindert werden^[355]. So erhält man nach kurzwelliger Belichtung ($\lambda = 253.7 \text{ nm}$) von (250) bei 77 K das UV- und Fluoreszenz-Spektrum des 1,4-Diradikals (619), das beim Aufstauen auf ca. 90 K in (620) zerfällt^[356]. Belichtet man bei 83 K, so entsteht unmittelbar (620)^[355], ebenfalls bei der HCl-Abspaltung aus (621)^[222]. Für die Theorie der Diradikale ist es



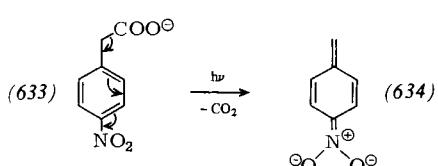
wichtig, daß auch cisoide Verbindungen dieser Art mit beträchtlicher gegenseitiger Beeinflussung der Radikalzentren wie (622) bei 77 K oder 83 K haltbar sind und erst bei höherer Temperatur Bis-*p*-chinodimethane wie (623) ergeben^[356]. Weitere [6 + 6]-Photocycloreversionen werden etwa mit



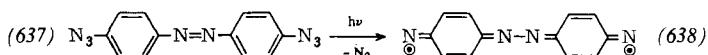
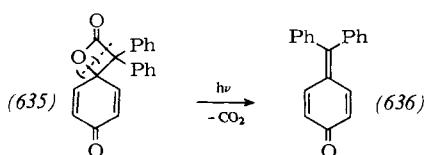
(624)^[222] und (626)^[355] (bei 83 K) erreicht. Nur eine β -Spaltung ist zur Bildung von (629) erforderlich^[357]. Dasselbe gilt



für das photochrome Salz (631), das (vermutlich heterolytisch) den gelben Farbstoff (632) bildet^[358], und für die De-



carboxylierung von (633)^[359]. Hier sind auch die Decarboxylierung von (635)^[360] und die Photolyse des Diazids (637) zum Triplet (638)^[361] einzuordnen.

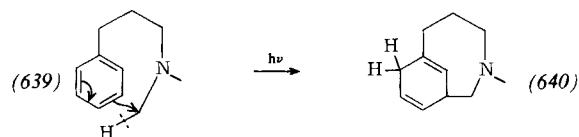


4.3. Additionen an den Benzolring

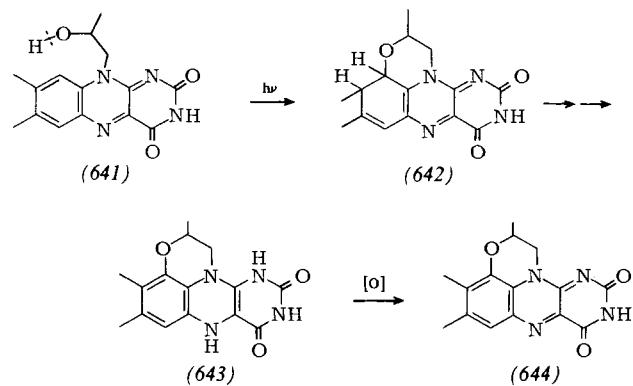
Elektronisch angeregte Benzolringe sind sehr additionsfreudig. Besonders gute Voraussetzungen liegen vor, wenn R—H-Bindungen, C—C-Bindungen, Carben-Kohlenstoffatome oder Doppelbindungen von Seitenketten sowie weitere Benzolringe geometrisch günstig zum absorbierenden Chromophor angeordnet sind.

4.3.1. Addition von C—H- und O—H-Bindungen

(639) photocyclisiert durch 1,4-C—H-Addition zu (640)^[362]. (641) reagiert unter O—H-Addition (vor allem bei



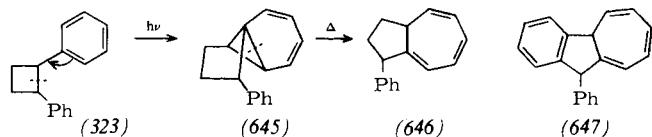
Gegenwart hoher Konzentrationen an divalenten Anionen:



z. B. 2 M SO_4^{2-}) vermutlich zu (642), das sich durch H-Wanderungen zu (643) stabilisieren kann. Nachfolgende Oxidation (O_2) ergibt (644) (vgl. das Nebenprodukt (449) aus Vitamin B₂)^[363]. Diese Reaktionsweisen verdienen ebenso wie denkbare intramolekulare Additionen von S—H- und N—H-Bindungen ein systematisches Studium (bei der Photocyclisierung von 3-[ω -(Anilino)alkoxy]nitrobenzolen^[364] wirkt die Nitrogruppe beim Additionsschritt mit; vgl. auch [309b]).

4.3.2. Addition von C—C-Bindungen

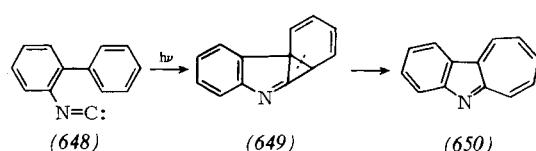
Bei 1,2-Diphenylcyclobutanen läuft nach der Lichtabsorption eine Überkreuzaddition der β -Bindung an eine Phenylgruppe ab (auch als 1,2-Verschiebung beschreibbar). So reagiert (323) zum Norcaradien-Derivat (645), das zum Tetrahydroazulen (646) isomerisiert^[267] [prinzipiell könnte aus (645) durch 1,2-H-Wanderung auch (491) entstehen]. Dersel-



be Reaktionstyp wird bei 1,2,3,4-Tetraphenylcyclobutenen^[365] und 2,3-Diphenylbenzocyclobutenen^[366] beobachtet, wie z. B. die Synthese von (647) zeigt.

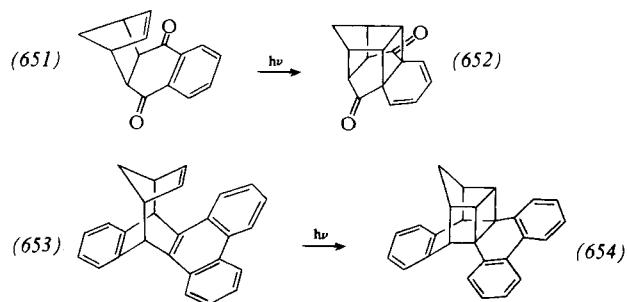
4.3.3. Addition von Carbenen

Erzeugt man (z. B. photochemisch) Carben- oder Nitren-Fragmente in günstigem Abstand zum aromatischen Ring, so findet sehr leicht thermische [2+0]-[2+1]-Cycloaddition oder C—H-Insertion statt (vgl. Abschnitt 3.1.6 und 3.2.12). o-Biphenylisocyanid (648) geht die [2+0]-Addition an den benachbarten Benzolring erst beim Belichten ein. Man erhält schließlich (650)^[367].

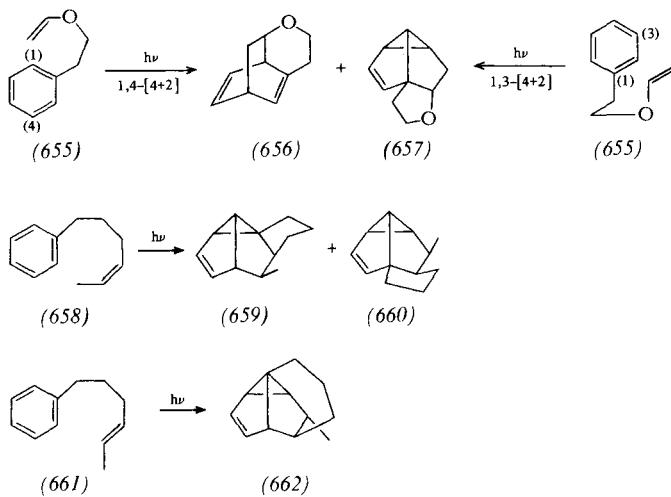


4.3.4. Addition von Doppelbindungen

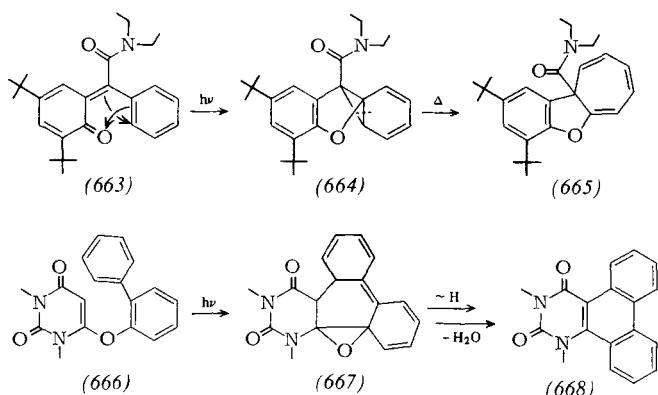
Geeignete orientierte Doppelbindungen in Seitenketten können von elektronisch angeregten Benzolringen addiert werden. Als [2+2]-Additionen sind die Reaktionen von (651) [80% (652)]^[368a], (158) [mit nachfolgender Umlagerung zu 75% (160)]^[101] (vgl. entsprechende Benzazepin- und Benzoxepinsynthesen^[98a,b] sowie die Bildung von 1-Phenylindan aus 1,3-Diphenylpropen^[101]) und (653) zu (654)^[368b] zu bezeichnen.



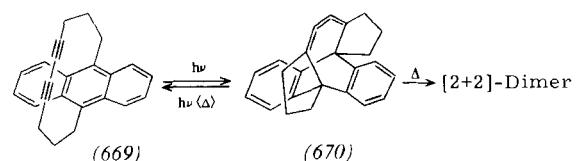
[4+2]-Additionen können nach dem 1,4-, aber auch nach dem 1,3-Typ ablaufen. Man erhält aus (655) die Polycyclen (656) und (657) im Verhältnis 15:1^[369]. Aus (658) entstehen die Isomere (659) und (660), aus (661) dagegen (662)^[370]. (663) cyclisiert („Überkreuzaddition“) nach dem [4+2]-Typ zu (664) [hieraus (665)]^[371], und bei (666) addiert sich die



Doppelbindung an die von der Biphenylylgruppe gebildete Dien-Einheit^[372]. Eine [4+4]-Addition wurde bei (669) be-



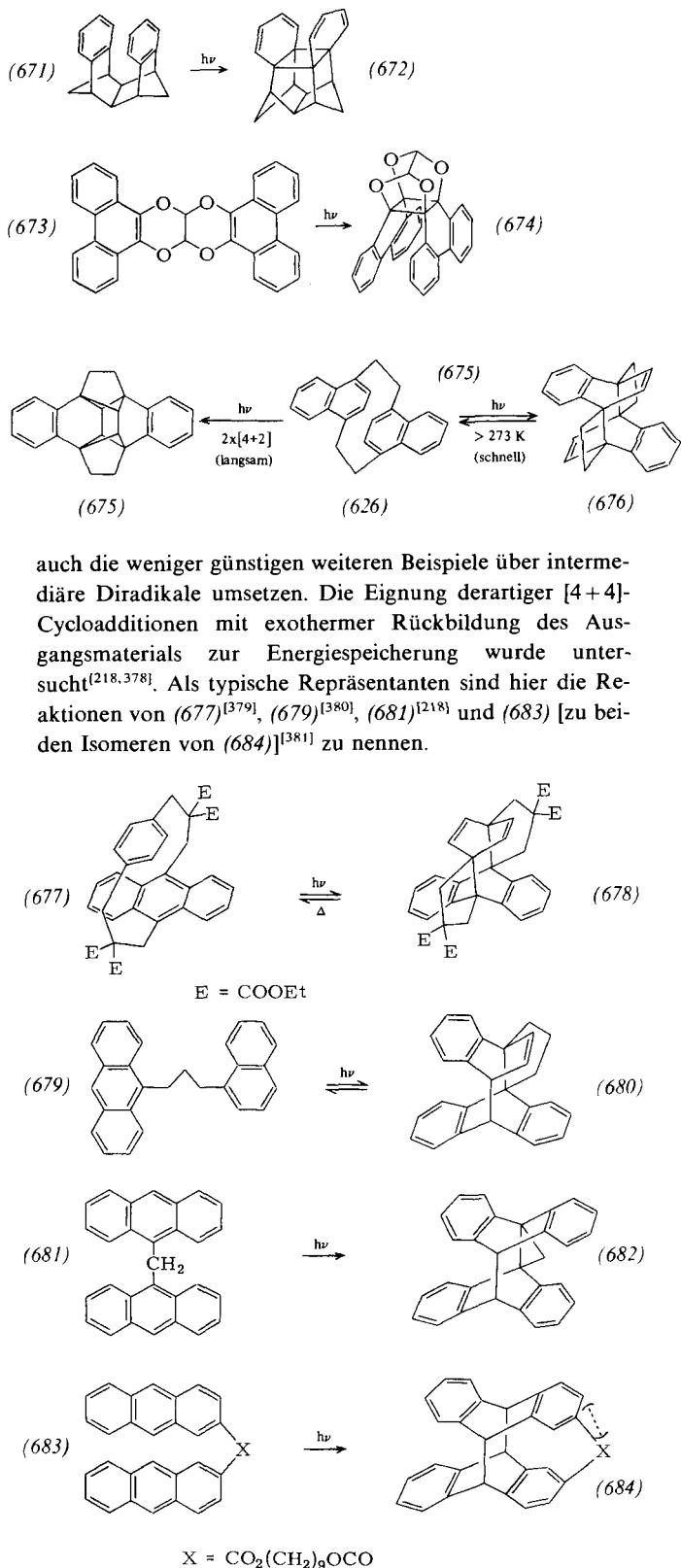
obachtet. Das hochgespannte (670) ließ sich bei 77 K spektroskopisch nachweisen. Es dimerisiert bei 293 K zu einem [4]-Radialen-Derivat^[373].



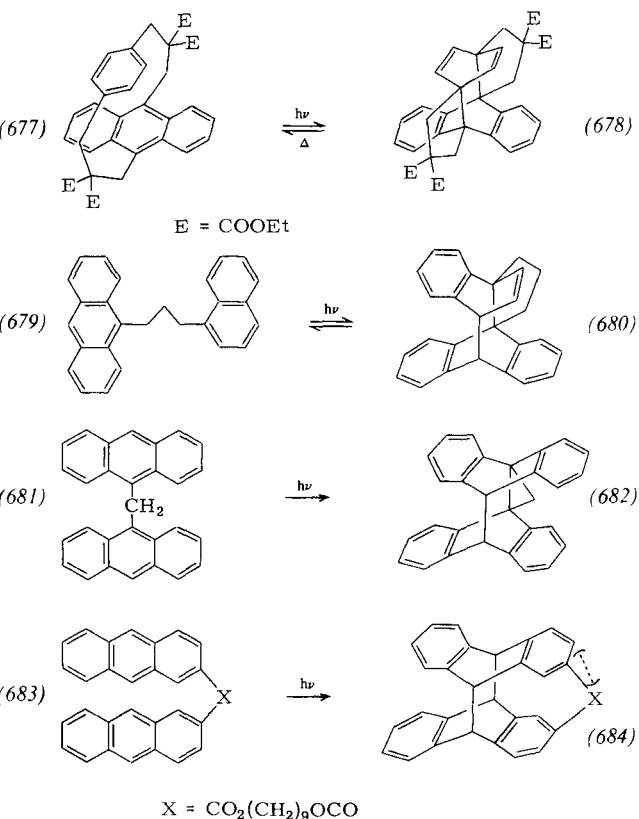
4.3.5. Addition von Benzolringen

Intramolekulare Cyclodimerisierungen von über Seitenketten verbundenen Arenen sind in großer Zahl bekannt. So gelingen [2+2]- [(672)^[374], (674)^[375]], [4+2]- [(675)^[376]] und [4+4]-Additionen [(676)^[377]].

Besonders ergiebig sind intramolekulare [4+4]-Photocycloadditionen bei Molekülen mit Anthraceneinheiten [z. B. (376)→(375); (378)→(377)]^[38a]. Da (376), das nach der Lichtabsorption als Excimer bezeichnet werden muß, nicht einstufig, sondern laut kinetischer Analyse über ein (Diradikal-) Zwischenprodukt zu (375) reagiert^[38a] ($\Phi_{\text{hun}}=0.30$; $\Phi_{\text{rück}}=0.6$; keine Fluoreszenz), ist anzunehmen, daß sich

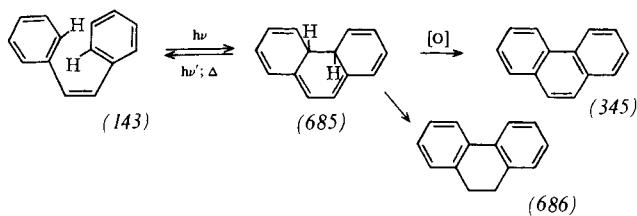


auch die weniger günstigen weiteren Beispiele über intermediane Diradikale umsetzen. Die Eignung derartiger [4+4]-Cycloadditionen mit exothermer Rückbildung des Ausgangsmaterials zur Energiespeicherung wurde untersucht^[218,378]. Als typische Repräsentanten sind hier die Reaktionen von (677)^[379], (679)^[380], (681)^[218] und (683) [zu beiden Isomeren von (684)]^[381] zu nennen.



4.4. Cyclisierungen konjugierter Systeme

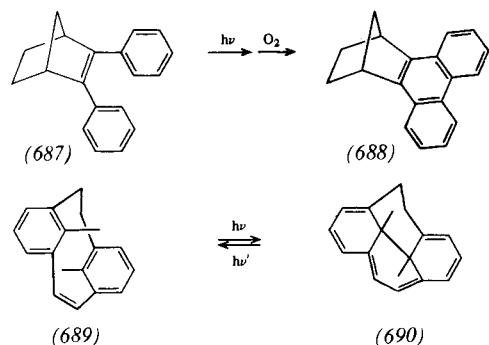
Mit *cis*-Stilben (143) (im Photogleichgewicht mit *trans*-Stilben) und damit verwandten konjugierten Arenen lassen sich Cyclisierungen des Typs Hexatrien ⇌ Cyclohexadien^[2] durchführen. Primär entstehen in der Regel thermo- und photolabile Polyene vom Typ des *trans*-4a,4b-Dihydrophenanthrens (685)^[382], die irreversibel z. B. von I₂ oder O₂ zu Phenanthren(-Derivaten) (345) oxidiert werden^[383]. Nur sel-



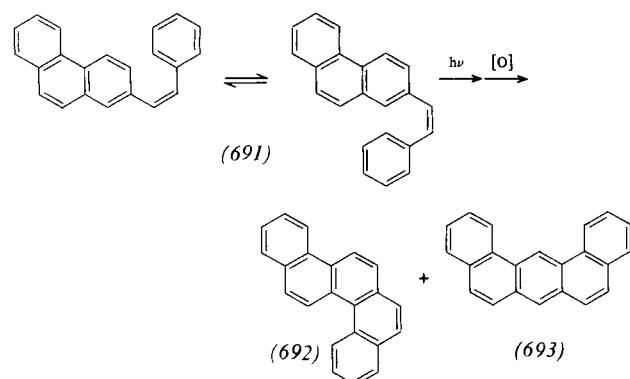
ten mißlingt diese Phenanthrensynthese wegen Isomerisierung der Zwischenprodukte. 9,10-Dihydrophenanthrene (686) entstehen vor allem unter dem Einfluß elektronenanziehender Substituenten^[150a,384]. Sogar analog gebildete 4b-Methyl-4a,4b-dihydrophenanthrene werden mit Sauerstoff zu Phenanthren-Derivaten oxidiert^[385]. Die Zahl der Reaktionsbeispiele auch in der Arzneimittel- und Naturstoffchemie ist beeindruckend^[386]. Hier sollen nur wenige typische Beispiele gezeigt werden. Wichtiger erscheint eine Zusammenstellung der strukturellen Variationsmöglichkeiten.

4.4.1. Bildung sechsgliedriger Ringe

Mit besonders hohen Quantenausbeuten gelingen (oxidative) Cyclisierungen bei *cis*-fixierten Stilbenen wie (687) ($\Phi = 0.43$)^[388a] (vgl. 1,2-Bis(β -naphthyl)cyclopenten^[387]) und (689) ($\Phi = 1.0$); das erhaltene Dihydrophenanthren-Derivat (690) ist photolabil ($\Phi' = 0.02$)^[388].

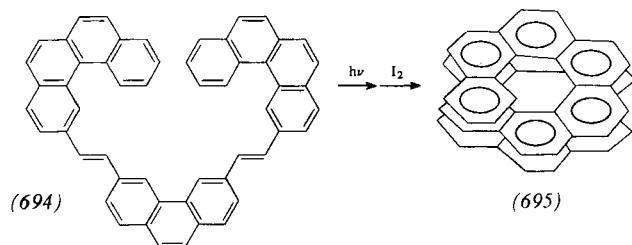


Stilbene, deren zentrale Doppelbindung nicht Teil eines Ringes ist, bilden einheitliche Phenanthrene, wenn sie in 2,2'--, 4,4'- oder α , α' -Stellung substituiert sind; sonst entstehen Isomerengemische. Für die bevorzugte Orientierung des Ringschlusses sind sterische Effekte maßgebend^[389]. So cyclisiert 2-Styrylphenanthren (691) zu (692) und (693) im Verhältnis 99:1^[390].

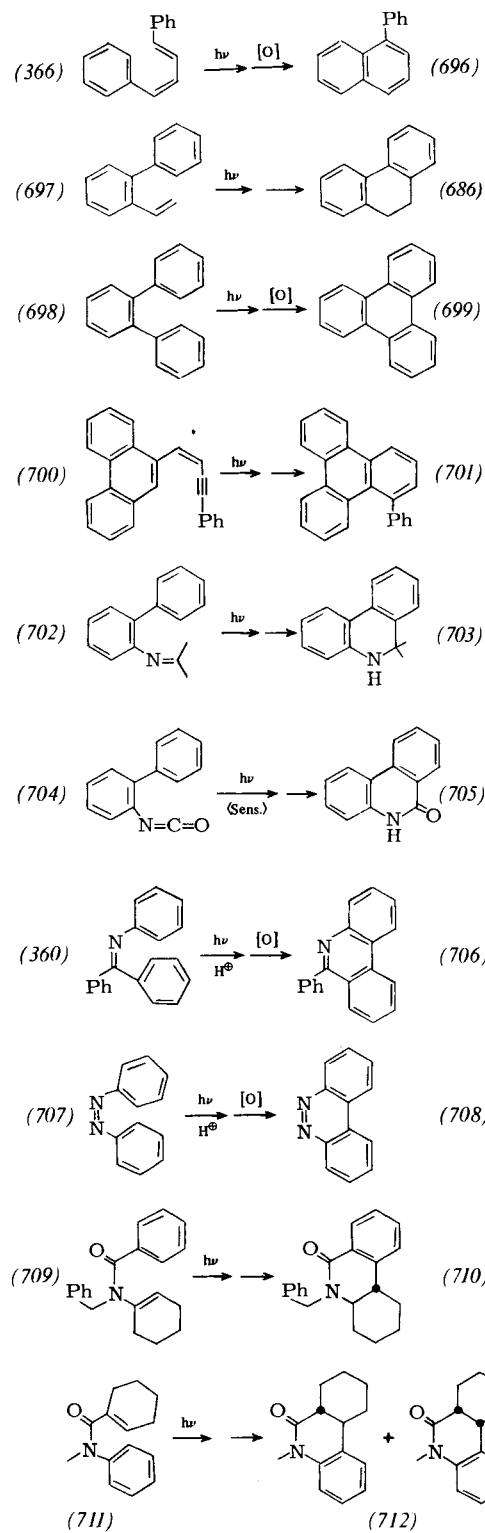


Zahlreiche in Rechts- und Linksschrauben auftretende Helicene, z. B. Tridecahelicen (695) (52%), wurden photochemisch synthetisiert^[391].

Die Stilbeneinheit kann durch Wegnahme, Hinzufügung oder Umstellung von Arylgruppen sowie durch Modifikation

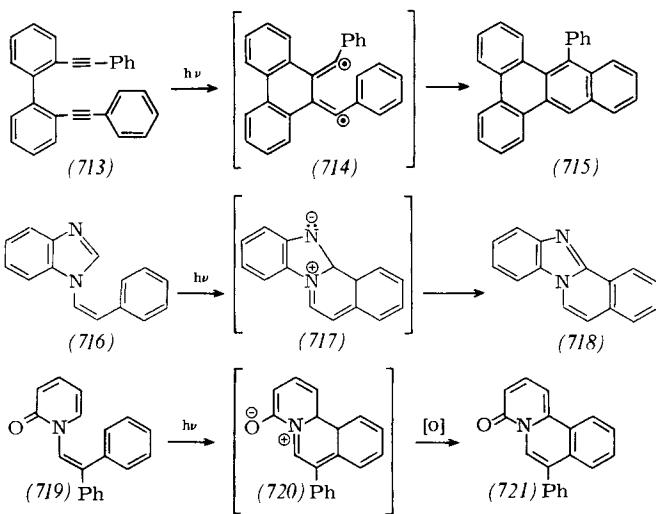


der Doppelbindung in weiten Grenzen verändert werden, ohne daß die Cyclisierungsfähigkeit verloren geht. Dies zeigen die Synthesen von (696) (50%)^[392], (686) (100%)^[393], (699) (88%)^[394], (701) (6%)^[395], (703) (66%)^[225], (705)

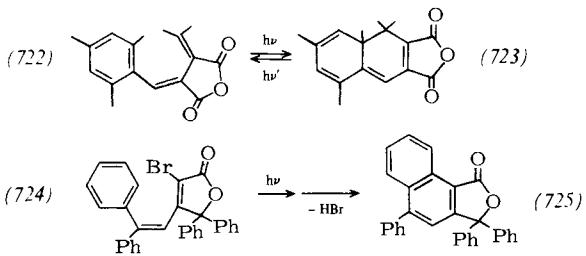


(70%)^[225], (706) (46%)^[396], (708) (45%)^[397], (710) (35%)^[398] und (712) (59%)^[399].

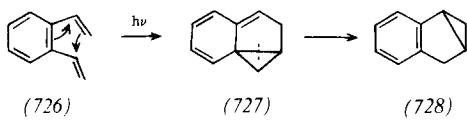
Auch die Sonderfälle mit verlängertem Konjugationssystem (713)^[400] [vgl. auch die Reaktion von (666) zu (668)] und unter Beteiligung konjugierter Acceptor-Doppelbindungen [z. B. (716) (53%)^[401] und (719) (60%)]^[402] verdeutlichen die große Variationsbreite des Reaktionstyps.



Das thermisch bis 160 °C stabile photochrome System (722)/(723) enthält Methylgruppen, welche störende Oxidationen des roten (723) verhindern^[403]. Bei der Cyclisierung von (724) entsteht das Naphthalin-Derivat (725) (84%) durch HBr-Eliminierung^[404] (vgl. Abschnitt 3.1.2).

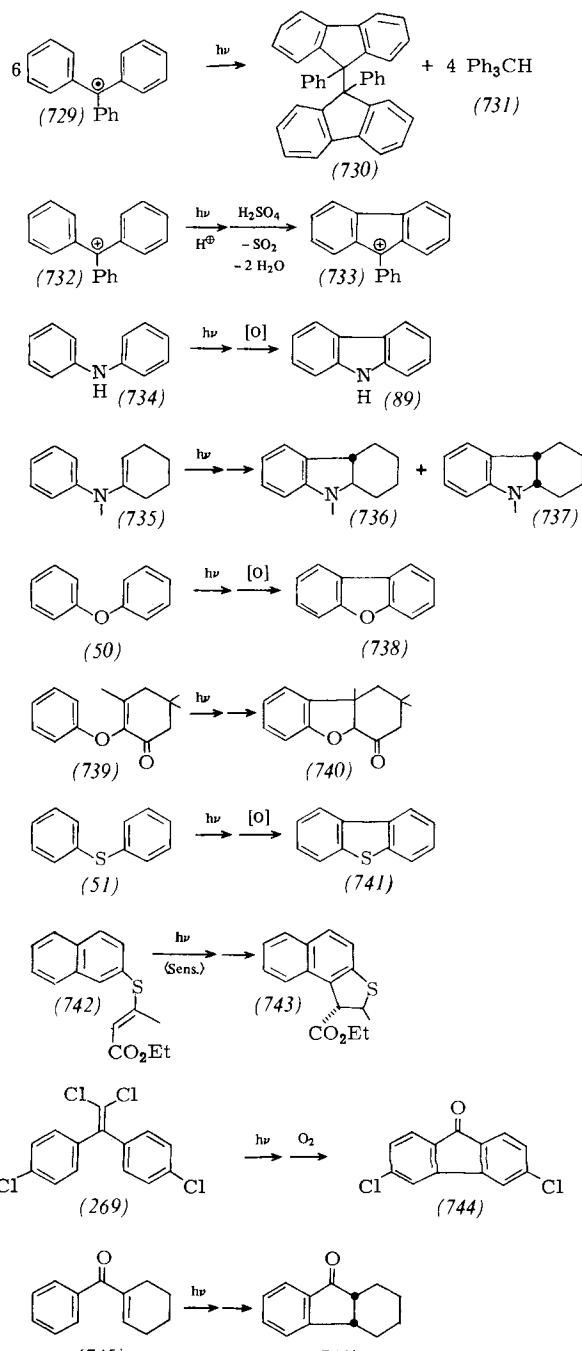


Wie bei aliphatischen Hexatrienen^[2] gibt es auch bei *o*-Divinylbenzolen die Möglichkeit der Bicyclo[3.1.0]hexen-Bildung. (726) reagiert zu (727), das sich dann zu (728) umlagernt^[405].

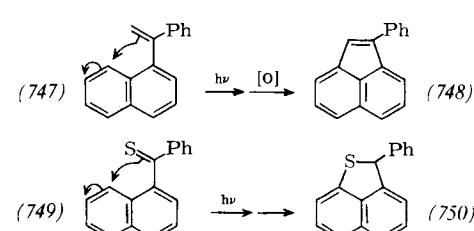


4.4.2. Bildung fünfgliedriger Ringe

Wird die zentrale Doppelbindung in Stilben (143) oder 1-Phenyl-1,3-butadien durch dreibindigen Kohlenstoff [(729)^[406], (732)^[407]] oder durch Stickstoff [(734)^[408], (735)^[409]], Sauerstoff [(50)^[410], (739)^[411]], Schwefel [(51)^[410]; (742)^[412]] oder durch eine gekreuzt konjugierte Doppelbindung [(269)]^[413] oder eine Carbonylgruppe [(745)]^[186] ersetzt, so erhält man Photocyclisierungen mit nachfolgender Oxidation oder Wasserstoffwanderung zu Produkten mit fünfgliedrigen Ringen. Die synthetischen Möglichkeiten wurden bei fast immer guten Ausbeuten weitgehend genutzt. Der Photoabbau des DDT-Metaboliten DDE (269)^[413] hat erhebliche ökologische Bedeutung.

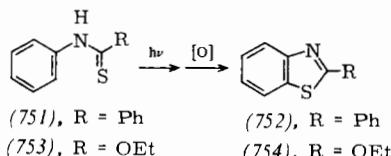


Weitere Cyclisierungen zu fünfgliedrigen Ringen gelingen durch Überbrückung der *peri*-Stellungen von Naphthalin in (747)^[414] und (749)^[415]; dabei muß zunächst ein Zwitterion oder Diradikal entstehen. Vermutlich sind diese Orientierun-



gen konformativ erzwungen, da der größere Substituent (Ph) die Nachbarschaft zur *peri*-Stellung meidet.

Weitere Variationen sind möglich. So lassen sich (751)^[416] und (753)^[417] oxidativ cyclisieren.



5. Ausblick

Die nicht nur in jüngster Zeit stürmische Entwicklung der Arenphotochemie hat zu einer großen Zahl von Reaktionstypen geführt. Viele davon sind präparativ und industriell verwertbar oder haben biologische, pharmazeutische und ökologische Bedeutung. Es ist nicht daran zu zweifeln, daß sich weitere nützliche Reaktionstypen entdecken lassen werden, die in Konkurrenz zu den in diesem Beitrag beschriebenen verlaufen. Die hier gewählte Ordnung des Materials kann dazu beitragen, noch bestehende Lücken aufzufinden, da sie sich bewußt nicht an mechanistischen Gesichtspunkten (z. B. Singulett/Triplett, hohe/tiefe Temperatur, Gasphase/kondensierte Medien, adiabatisch/diabatisch) und nicht an der Zahl der bekannten Beispiele orientiert, sondern durch Auswahl charakteristischer Einzelreaktionen das Verständnis der Voraussetzungen für den möglichst selektiven (hohe Ausbeute) Ablauf bestimmter Reaktionstypen fördert. Neben der Nutzung häufig klar vorhersehbarer Orientierungs- und Regio-Selektivitäten bei den bekannten Reaktionstypen verspricht die weitere Entwicklung neue Beispiele für die Kombination mehrerer Reaktionstypen, die zu stärkeren Strukturveränderungen führt [z. B. (154) → (157); (158) → (160); vgl. die Kombination von Alkenphotochemie^[2] ([2 + 2]-Cycloaddition) und Arenphotochemie (β-Spaltung) in^[4,18]].

Neben den präparativen müssen auch die kinetisch-mechanistischen Bemühungen in der Arenphotochemie intensiviert werden, um möglichst viele neue Reaktivitätseffekte aufzudecken und extrapoliativ zu nutzen.

Mein Dank gilt zuerst meinen Mitarbeitern, die an den angeführten eigenen Arbeiten beteiligt waren: R. Dyllick-Brenzinger, H.-W. Grüter, E. Jostkleigrewe, K. Krieger, C. Küchel, K. Rösch, M. Stark, E. Teufel und I. Zimmermann. Diese Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie wirkungsvoll unterstützt und ermöglicht. Hierfür gilt unser aller Dank.

Eingegangen am 28. März 1979,
ergänzt am 25. Juni 1979 [A 300]

- (751), R = Ph (752), R = Ph
 (753), R = OEt (754), R = OEt

5. Ausblick

Die nicht nur in jüngster Zeit stürmische Entwicklung der Arenphotochemie hat zu einer großen Zahl von Reaktionstypen geführt. Viele davon sind präparativ und industriell verwertbar oder haben biologische, pharmazeutische und ökologische Bedeutung. Es ist nicht daran zu zweifeln, daß sich weitere nützliche Reaktionstypen entdecken lassen werden, die in Konkurrenz zu den in diesem Beitrag beschriebenen verlaufen. Die hier gewählte Ordnung des Materials kann dazu beitragen, noch bestehende Lücken aufzufinden, da sie sich bewußt nicht an mechanistischen Gesichtspunkten (z. B. Singulett/Triplett, hohe/tiefe Temperatur, Gasphase/kondensierte Medien, adiabatisch/diabatisch) und nicht an der Zahl der bekannten Beispiele orientiert, sondern durch Auswahl charakteristischer Einzelreaktionen das Verständnis der Voraussetzungen für den möglichst selektiven (hohe Ausbeute) Ablauf bestimmter Reaktionstypen fördert. Neben der Nutzung häufig klar vorhersehbarer Orientierungs- und Regio-Selektivitäten bei den bekannten Reaktionstypen verspricht die weitere Entwicklung neue Beispiele für die Kombination mehrerer Reaktionstypen, die zu stärkeren Strukturveränderungen führt [z. B. (154) → (157); (158) → (160); vgl. die Kombination von Alkenphotochemie^[2] (2+2)-Cycloaddition) und Arenphotochemie (β-Spaltung) in^[14]].

Neben den präparativen müssen auch die kinetisch-mechanistischen Bemühungen in der Arenphotochemie intensiviert werden, um möglichst viele neue Reaktivitätseffekte aufzudecken und extrapoliert zu nutzen.

Mein Dank gilt zuerst meinen Mitarbeitern, die an den angeführten eigenen Arbeiten beteiligt waren: R. Dylllick-Brenzinger, H.-W. Grüter, E. Jostkleigrewe, K. Krieger, C. Küchel, K. Rösch, M. Stark, E. Teufel und I. Zimmermann. Diese Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie wirkungsvoll unterstützt und ermöglicht. Hierfür gilt unser aller Dank.

Eingegangen am 28. März 1979,
 ergänzt am 25. Juni 1979 [A 300]

[1] D. Bryce-Smith, A. Gilbert, Tetrahedron 32, 1309 (1976); 33, 2459 (1977).
 [2] Übersicht zur Alkenphotochemie: G. Kaupp, Angew. Chem. 90, 161 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 150 (1978).
 [3] T. Tanei, Bull. Chem. Soc. Jpn. 41, 833 (1968).
 [4] Übersicht: A. C. Albrecht, Acc. Chem. Res. 3, 238 (1970).
 [5] R. Lesclaux, J. Joussot-Dubien, C. R. Acad. Sci. 263, 1177 (1966).
 [6] M. Ottolenghi, Chem. Phys. Lett. 12, 339 (1971); einquantierte Ionisierung von 3-Aminoperlylen in Natriumlaurylsulfat-Micellen mit grünem Licht ($\lambda = 530$ nm); J. K. Thomas, P. L. Picuilo, J. Am. Chem. Soc. 101, 2502 (1979); 100, 3239 (1978).
 [7] B. Badger, B. Brocklehurst, Trans. Faraday Soc. 65, 2576, 2583, 2588 (1969).
 [8] T. Shida, S. Iwata, J. Am. Chem. Soc. 95, 3473 (1973); T. Shida, Y. Nosaka, T. Kato, J. Phys. Chem. 82, 695 (1978); in 2-Methyltetrahydrofuran werden auch Radikalionen von Arenen erhalten.
 [9] G. Kaupp, H. Littke, unveröffentlicht.
 [10] Zur Struktur der Dimer-Radikalationen siehe F. Gerson, G. Kaupp, H. O. Nishiguchi, Angew. Chem. 89, 666 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 657 (1977).
 [11] D. F. Howarth, A. G. Sherwood, Can. J. Chem. 51, 1655 (1973).
 [12] E. A. Chandross, G. Smolinsky, Tetrahedron Lett. 1960, Nr. 13, S. 19; E. Mathias, H. Heicklen, Mol. Photochem. 4, 483 (1972); I. R. Fraser, L. H. Low, N. A. Weir, Can. J. Chem. 53, 1456 (1975).
 [13] I. K. Foote, M. H. Mallon, J. N. Pitts, J. Am. Chem. Soc. 88, 3698 (1966).
 [14] O. L. Chapman, K. Mattes, C. L. McIntosh, J. Pakansky, G. V. Calder, G. Orr, J. Am. Chem. Soc. 95, 6134 (1973).
 [15] a) H. R. Ward, J. S. Wishnok, J. Am. Chem. Soc. 90, 5353 (1968); b) L. Kaplan, S. P. Walch, K. E. Wilzbach, ibid. 90, 5646 (1968); c) nach Belichtung entgaster Benzol-Lösungen in Hexan erhaltenes Polyen-Spektrum: K. H. Grellmann, W. Kühne, Tetrahedron Lett. 1969, 1537.
 [16] E. van Tamelen, T. H. Whitesides, J. Am. Chem. Soc. 93, 6129 (1971); D. W. Kuritz, H. Shechter, Chem. Commun. 1966, 689; I. P. Ferris, R. W. Trimmer, J. Org. Chem. 41, 13 (1976).
 [17] E. J. Anderton, H. T. J. Chilton, G. Porter, Proc. Chem. Soc. London 1960, 352; Toluol verhält sich bei 83 K in Ether/Ethanol (1:1) entsprechend ($\lambda_{\text{max}}^{83\text{K}} = 240$ sh, 249 sh, 260 sh, 267, 271 sh, 277, 282 sh nm). Unter diesen Bedingungen wird noch kein Benzylradikalspektrum erhalten: G. Kaupp, E. Jostkleigrewe, unveröffentlicht.
 [18] D. Bryce-Smith, A. Gilbert, Tetrahedron 32, 1309 (1976).
 [19] D. Bryce-Smith, A. Gilbert, D. A. Robinson, Angew. Chem. 83, 803 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 745 (1971).
 [20] E. A. Arnett, J. M. Bollinger, Tetrahedron Lett. 1964, 3803.
 [21] S. L. Kammula, L. D. Iroff, M. Jones, J. W. van Straten, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, J. Am. Chem. Soc. 99, 5815 (1977).
 [22] M. G. Barlow, R. N. Haszeldine, M. J. Kershaw, Tetrahedron 31, 1649 (1975), dort weitere Hinweise.
 [23] I. Haller, J. Am. Chem. Soc. 88, 2070 (1966); J. Chem. Phys. 47, 1117 (1967); G. Gamaggi, F. Gozzo, G. Cividalli, Chem. Commun. 1966, 313.
 [24] G. P. Semeluk, R. D. S. Stevens, Chem. Commun. 1970, 1720.
 [25] W. L. Mandella, R. W. Franck, J. Am. Chem. Soc. 95, 971 (1973).
 [26] H. Hart, B. Ruge, Tetrahedron Lett. 1977, 3143.
 [27] Siehe z. B. K. E. Wilzbach, D. J. Rausch, J. Am. Chem. Soc. 92, 2178 (1970); R. D. Chambers, R. Middleton, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 154; Y. Ogata, K. Takagi, J. Org. Chem. 43, 944 (1978).
 [28] K. E. Wilzbach, J. S. Ritscher, L. Kaplan, J. Am. Chem. Soc. 89, 1031 (1967); L. Kaplan, K. E. Wilzbach, ibid. 90, 3291 (1968).
 [29] J. A. Berson, N. M. Hasty, J. Am. Chem. Soc. 93, 1549 (1971); L. Kaplan, D. J. Rausch, K. E. Wilzbach, ibid. 94, 8638 (1972).
 [30] M. G. Barlow, R. N. Haszeldine, R. Hubbard, J. Chem. Soc. C 1970, 1232; damit verwandte Beispiele: M. G. Barlow, R. N. Haszeldine, M. J. Kershaw, Tetrahedron 31, 1694 (1975).
 [31] R. West, M. Furue, V. N. M. Rao, Tetrahedron Lett. 1973, 911.
 [32] I. E. Den Besten, L. Kaplan, K. E. Wilzbach, J. Am. Chem. Soc. 90, 5868 (1968).
 [33] H. Dürr, H.-J. Ahr, Tetrahedron Lett. 1977, 1991.
 [34] K. E. Wilzbach, A. L. Harkness, L. Kaplan, J. Am. Chem. Soc. 90, 1116 (1968).
 [35] L. Kaplan, K. E. Wilzbach, W. G. Brown, S. S. Yang, J. Am. Chem. Soc. 87, 675 (1965).
 [36] K. E. Wilzbach, L. Kaplan, J. Am. Chem. Soc. 87, 4004 (1965).
 [37] K. E. Wilzbach, L. Kaplan, J. Am. Chem. Soc. 86, 2307 (1964).
 [38] E. van Tamelen, S. P. Pappas, K. L. Kirk, J. Am. Chem. Soc. 93, 6092 (1971).
 [39] M. G. Barlow, R. N. Haszeldine, M. J. Kershaw, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1974, 1736.
 [40] R. R. Hertz, M. Burton, J. Am. Chem. Soc. 73, 532 (1951); Y. Yamamoto, S. Takamuku, H. Sakurai, Bull. Chem. Soc. Jpn. 44, 574 (1971); H. Mikuni, A. Takase, M. Murano, M. Takahashi, ibid. 46, 1048 (1973).
 [41] J. F. Rabek, B. Ranby, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 12, 273, 295 (1974); zur Förderung der photochemischen Abbaubarkeit werden Sensibilisatoren wie 1,4-Naphthochinon zugestellt: K. Nakamura, T. Yamada, K. Honda, Chem. Lett. 1973, 35.
 [42] R. F. Cozzens, W. B. Moniz, R. B. Fox, J. Chem. Phys. 48, 581 (1968).
 [43] T. Tanei, Bull. Chem. Soc. Jpn. 40, 2456 (1967); T. Tanei, H. Hatano, ibid. 42, 3369 (1969).
 [44] H. R. Ward, J. S. Wishnok, J. Am. Chem. Soc. 90, 5353 (1968); 90, 1085 (1968), Fußnote 5a.
 [45] T. Sato, K. Nishiyama, S. Skimada, K. Hata, Bull. Chem. Soc. Jpn. 44, 2858 (1971); K. Sorimachi, T. Morita, H. Shizuka, ibid. 47, 987 (1974); möglicherweise tritt erst CC-Verknüpfung und dann Dehydrierung ein.
 [46] a) J. Pakansky, G. P. Gardini, J. Bargon, J. Am. Chem. Soc. 98, 2665 (1976); b) Decarboxylierung von Phenylestern: H. J. Hageman, Tetrahedron 25, 6015 (1969); c) Decarboxylierung von Chinolincarbonsäuren: G. A. Epling, N. K. N. Ayengar, A. Lopes, U. C. Yoon, J. Org. Chem. 43, 2928 (1978).
 [47] a) H. J. Hageman, H. L. Louwerse, W. J. Mijns, Tetrahedron 26, 2045 (1970); b) in Polymeren (Blitzphotolyse): N. S. Allen, J. F. McKellar, J. Appl. Polym. Sci. 21, 1129 (1977).
 [48] W. Carruthers, Nature 209, 908 (1966).
 [49] N. Kharasch, A. I. A. Khodair, Chem. Commun. 1967, 98.
 [50] Verwendung für Kopierv erfahren: J. A. Sprung, W. A. Schmidt, US-Pat. 2465760 (1949); General Aniline & Film Corp., Chem. Abstr. 43, 7846d (1949); M. Kobayashi, S. Fujii, H. Minato, Bull. Chem. Soc. Jpn. 45, 2039 (1972); Diazosulfide: J. B. Zipp, Mol. Photochem. 7, 399 (1976).

- [51] L. C. R. Barclay, D. L. Carson, J. A. Gray, M. Prossman, P. B. Khazanie, J. R. Milton, C. E. Scott, *Can. J. Chem.* 56, 2665 (1978), zit. Lit.; vgl. Dissoziationen und Umlagerungen von Nitrobenzolen in [79].
- [52] L. Horner, W. Naumann, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 587, 93 (1954); N. A. Porter, M. O. Funk, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 263.
- [53] K. C. Bass, *Organomet. Chem. Rev.* 1, 391 (1966); Phenyl-Hg- und -Pb-Verbindungen: J. M. Blair, D. Bryce-Smith, B. W. Pengilly, *J. Chem. Soc.* 1959, 3174; Phenyl-Pb-, -Sn-, -As-Verbindungen: D. B. Peterson, D. A. G. Walmsley, R. J. Povinelli, M. Burton, *J. Phys. Chem.* 71, 4506 (1967); SbPh₃; K.-w. Shen, W. E. McEwen, A. P. Wolf, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 1283 (1969); Aryl-Tl-Verbindungen: E. C. Taylor, F. Kienzle, A. McKillop, *ibid.* 92, 6088 (1970); CdPh₂; G. A. Razuvaev, V. N. Pankratova, *J. Gen. Chem. USSR* 36, 1698 (1966); BiPh₃; G. A. Razuvaev, G. G. Petukhov, V. A. Titov, O. N. Druzhkov, *ibid.* 35, 479 (1965); D. H. Hey, D. A. Shingleton, G. H. Williams, *J. Chem. Soc.* 1963, 5612, ESR bei Phenyl-Pb-, -Sn-, -Hg-Verbindungen: E. G. Janzen, B. J. Blackburn, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 4481 (1969); LiPh: H. J. S. Winkler, H. Winkler, *J. Org. Chem.* 32, 1695 (1967); Naphthyl-Sn-Verbindungen: J. Nasielski, E. Hannecart, *J. Organomet. Chem.* 63, 233 (1973).
- [54] T. D. Walsh, R. C. Long, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 3943 (1967); Triphenylsulfoniumsalze: J. W. Knapczyk, W. E. McEwen, *ibid.* 91, 145 (1969).
- [55] L. Horner, J. Dörge, *Tetrahedron Lett.* 1965, 763; M. L. Kaufman, C. E. Griffin, *ibid.* 1965, 769, 773; W. T. Cook, J. S. Vincent, I. Bernal, F. Ramirez, *J. Chem. Phys.* 61, 3479 (1974).
- [56] R. K. Sharma, N. Kharasch, *Angew. Chem.* 80, 69 (1968); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7, 36 (1968).
- [57] Beispieleweise photochemische Decarboxylierung in Gegenwart von Iod: R. A. Sheldon, J. K. Kochi, *Org. React.* 19, 279 (1972).
- [58] G. Oster, N.-L. Yang, *Chem. Rev.* 68, 125 (1968).
- [59] Übersicht zu technischen Anwendungen: M. Pape, *Pure Appl. Chem.* 41, 535 (1975).
- [60] N. Kharasch, L. Göthlich, *Angew. Chem.* 74, 651 (1962); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1, 459 (1962); Beispiele aus der Pyridin-Reihe siehe E. Ager, G. E. Chivers, H. Suschitzky, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1973, 1125.
- [61] L. O. Ruzo, M. J. Zabik, R. D. Schnetz, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 3809 (1974); jüngere Untersuchung: N. J. Bunce, Y. Kumar, L. Ravanal, S. Safe, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* 1978, 880.
- [62] D. G. Crosby, A. S. Wong, J. R. Plummer, E. A. Woolson, *Science* 173, 748 (1971).
- [63] W. A. Henderson, R. Lopresti, A. Zweig, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 6049 (1969).
- [64] T. Sato, S. Shimada, K. Hata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 44, 2484 (1971).
- [65] N. E. Brightwell, G. W. Griffin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 37.
- [66] D. H. Hey, G. H. Jones, M. J. Perkins, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1972, 1150; jüngere Beispiele: S. Lalitha, S. Rajeswari, B. R. Pai, H. Suguna, *Indian J. Chem. Sect. B* 15, 180 (1977); entsprechend 2-Iodazobenzole: L. Bunati, P. Spagnolo, A. Tundo, G. Zanardi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 141.
- [67] S. M. Kupchan, H. C. Wormser, *J. Org. Chem.* 30, 3792 (1965); Cephalotaxin: S. M. Weinreb, M. F. Semmelhack, *Acc. Chem. Res.* 8, 158 (1975).
- [68] Z. B. S. M. Kupchan, J. L. Moniot, R. M. Kanjona, J. B. O'Brien, *J. Org. Chem.* 36, 2413 (1971); T. Iwakuma, H. Nakai, O. Yonemitsu, B. Witkop, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 2564 (1974); N. Yoneda, M. Tomie, *Jap. Kokai* 7686, 46 (1976), Tanabe Seiyaku Co.; *Chem. Abstr.* 86, 106413c (1977).
- [69] G. DeLuca, G. Martelli, P. Spagnolo, M. Tiecco, *J. Chem. Soc. C* 1970, 2504.
- [70] G. R. Lenz, *J. Org. Chem.* 39, 2839 (1974); jüngeres Beispiel: H. Ida, S. Aoyagi, C. Kibayashi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1977, 120.
- [71] J. A. Elix, D. P. H. Murphy, M. V. Sargent, *Synth. Commun.* 2, 427 (1972).
- [72] R. G. F. Giles, M. V. Sargent, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 215.
- [73] J. P. Ferris, R. F. Antonucci, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 2010 (1974).
- [74] M. F. Semmelhack, T. M. Bargar, *J. Org. Chem.* 42, 1481 (1977).
- [75] T. Durst, J. C. Huang, N. K. Sharma, D. J. H. Smith, *Can. J. Chem.* 56, 512 (1978).
- [76] K. Mislow, M. Axelrod, D. R. Rayner, H. Gotthardt, L. M. Coyne, G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 4958 (1965).
- [77] B. K. Dunning, D. H. Shaw, H. O. Pritchard, *J. Phys. Chem.* 75, 580 (1971); diese Reaktion ähnelt der mechanistisch nicht aufgeklärten „Photo-Curtius-Umlagerung“ (von Benzoylnitren zu Phenylisocyanat): Y. Hayashi, D. Swern, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 5205 (1973).
- [78] E. S. Lewis, R. E. Holliday, L. D. Hartung, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 430 (1969).
- [79] Y. Kitaura, T. Matsura, *Tetrahedron* 27, 1583 (1971), zit. Lit.; jüngere Beispiele: E. Lippert, J. Kelm, *Helv. Chim. Acta* 61, 279 (1978).
- [80] E. M. Burgess, L. McCullagh, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 1580 (1966); analog entsteht 2-*tert*-Butylbenzazet (Dimer): C. W. Rees, R. C. Storr, P. J. Whittle, *Tetrahedron Lett.* 1976, 4647; Übersicht zu Stickstoffeliminierungen: H. Meier, K.-P. Zeller, *Angew. Chem.* 89, 876 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 835 (1977); Benzothiirenzwischenprodukte: R. C. White, J. Scoby, T. D. Roberts, *Tetrahedron Lett.* 1979, 2785.
- [81] R. W. Hoffmann, W. Sieber, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 703, 96 (1967).
- [82] J. Meinwald, S. Knapp, S. K. Obendorf, R. E. Hughes, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 6643 (1976).
- [83] N. Kharasch, R. K. Sharma, *Chem. Commun.* 1967, 492, zit. Lit.
- [84] G. Wittig, H. F. Ebel, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 650, 20 (1961); vgl. Photolyse von *o*-Anisyllithium: W. H. Glaze, A. C. Ranade, *J. Org. Chem.* 36, 3331 (1971).
- [85] G. Porter, J. I. Steinfeld, *J. Chem. Soc. A* 1968, 877; H. Suhr, A. Szabo, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 752, 37 (1971).
- [86] R. W. Hoffmann, W. Sieber, G. Guhn, *Chem. Ber.* 98, 3470 (1965).
- [87] M. E. Schafer, R. S. Berry, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 4497 (1965), zit. Lit.
- [88] O. L. Chapman, C.-C. Chang, J. Kolc, N. R. Rosenquist, H. Tomioka, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 6586 (1975).
- [89] T. L. Gilchrist, F. J. Graveling, C. W. Rees, *Chem. Commun.* 1968, 821.
- [90] J. P. N. Brewer, I. F. Eckhard, H. Heaney, M. G. Johnson, B. A. Marples, T. J. Ward, *J. Chem. Soc. C* 1970, 2569.
- [91] G. A. Razuvaev, G. Petukhov, R. F. Galitulina, N. N. Shabanova, *J. Gen. Chem. USSR* (engl.) 34, 3863 (1964).
- [92] J. J. Eisch, J. L. Considine, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 6257 (1968); vgl. die überwiegend im Lösungsmittelkäfig verlaufende Bildung von (125) bei der Phenyllithium-Belichtung in Ether: E. E. van Tamelen, J. I. Brauman, L. E. Ellis, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 6141 (1971).
- [93] B. G. Ramsay, D. M. Anjo, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 3182 (1977); (125) aus Lithiumtetraphenylborat: J. C. Doty, P. J. Grisdale, T. R. Evans, J. L. R. Williams, *J. Organomet. Chem.* 32, C 35 (1971), zit. Lit.
- [94] T. D. Walsh, D. R. Powers, *Tetrahedron Lett.* 1970, 3855. Vgl. die ökologisch bedeutsame Bildung von Polychlorbiphenylen (PCBs) aus DDT: T. H. Maugh, *Science* 180, 578 (1974).
- [95] H. Iwamura, K. Yoshimura, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 2652 (1974).
- [96] J. Ipaktschi, *Chem. Ber.* 105, 1989 (1972).
- [97] G. Wittig, G. Steinhoff, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 676, 21 (1964).
- [98] Bei Benzo-7-azanorbornadienen scheint die Aminofulvenbildung nicht über intermediaire Carbene, sondern über 1-Indencarbaldehydimin-Zwischenprodukte zu laufen: a) G. Kaupp, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1973, 844; b) G. Kaupp, J. Perreten, R. Leute, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* 103, 2288 (1970).
- [99] W. C. Schumann, D. B. Vashi, J. A. Ross, R. W. Binkley, *J. Org. Chem.* 37, 21 (1972).
- [100] R. W. Binkley, W. C. Schumann, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 8743 (1972).
- [101] Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie. Bd. 4/5a, b. Thieme, Stuttgart 1975, S. 413 ff.
- [102] G. W. Griffin, A. F. Marcantonio, H. Kristinsson, R. C. Peterson, C. S. Irving, *Tetrahedron Lett.* 1965, 2951; jüngere Beispiele: A. B. B. Ferreira, K. Salisbury, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* 1978, 995.
- [103] B. Halton, M. Kulig, M. A. Battiste, J. Perreten, D. M. Gibson, G. W. Griffin, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 2327 (1971).
- [104] H. E. Zimmerman, G. E. Samuelson, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 5307 (1969); 1-Nitro-3,3-diphenylcyclohexen: H. E. Zimmerman, L. C. Roberts, R. Arnold, *J. Org. Chem.* 42, 621 (1977); vgl. die Isomerisierung von 1,1,3- zu 1,2,3-Triphenylinden in Abschnitt 4.2.1.
- [105] Substituenteneffekte und Diradikalmechanismus: [98a, b]; L. A. Paquette, D. M. Cottrell, R. A. Snow, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 3723 (1977); R. G. Padick, K. E. Richards, G. J. Wright, *Aust. J. Chem.* 29, 1005 (1976); C. O. Bender, J. Wilson, *Helv. Chim. Acta* 59, 1469 (1976); M. Demuth, C. O. Bender, S. E. Braslavsky, H. Görner, U. Burger, W. Amrein, K. Schaffner, *ibid.* 62, 847 (1979).
- [106] J. J. Tufariello, D. W. Rowe, *J. Org. Chem.* 36, 2057 (1971); jüngere Beispiele: R. C. Hahn, R. P. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 1508 (1977).
- [107] B. Hankinson, H. Heaney, A. P. Price, R. P. Sharma, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1973, 2569.
- [108] R. C. Hahn, L. J. Rothman, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 2409 (1969).
- [109] M. Elian, M. Banciu, L. Stănescu, E. Ciorănescu, *Rev. Roum. Chim.* 21, 89 (1976).
- [110] H. Hemetsberger, W. Holstein, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 93.
- [111] B. Šket, M. Zupan, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1979, 752.
- [112] T. Suzuki, T. Sonoda, S. Kabayashi, H. Taniguchi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 180; entsprechende thermische Umlagerungen nach Metallierung: G. Köbrich, *Angew. Chem.* 84, 557 (1972); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11, 473 (1972).
- [113] D. Bryce-Smith, A. Gilbert, P. J. Twitchett, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1979, 558; 2,3-Dimethyl-2-buten reagiert mit (177*) vorwiegend im Sinne der substituierenden Addition: *ibid.* 1978, 232.
- [114] a) R. Suter, T. Haefeli, *Chimia* 13, 230 (1959); b) N. Baumann, *Chem. Rundsch.* 26, 1 (1973); c) davon zu unterscheiden ist die Photolyse von *o*-Diazochinonen (Derivaten von 6-Diazo-2,4-cyclohexadien-1-onen) zu Oxocarbenen → Ketenen → alkalilöslichen Carbonsäuren (Süs-Prozeß im Offset-Druck): [59]; J. F. Willems, E. Brinckman, G. Delzenne, A. Poot, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 80, 1196 (1976); O. Süs, J. Munder, H. Steppan, *Angew. Chem.* 74, 985 (1962).
- [115] T. Matsura, K. Omura, *Synthesis* 1974, 173.
- [116] O. Süs, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 557, 237 (1947); feste Aryldiazonium-tetrafluoroborate können mit guten Ausbeuten zu den Arylfluoriden umgesetzt werden: R. C. Peterson, A. DiMaggio, A. L. Hebert, T. J. Haley, J. P. Mykytka, I. M. Sarkar, *J. Org. Chem.* 36, 631 (1971).
- [117] L. Horner, H. Stöhr, *Chem. Ber.* 85, 993 (1952); zum Auftreten von Radikalen vgl. P. J. Zandstra, E. M. Evleth, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 2664 (1964).
- [118] W. E. Lee, J. G. Calvert, E. W. Malmberg, *J. Am. Chem. Soc.* 83, 1928 (1961).

- [119] R. Huisgen, W. D. Zahler, *Chem. Ber.* 96, 736 (1963); Nutzung für Naturstoffsynthesen: T. Kometani, M. Koizumi, K. Fukumoto, *J. Chem. Soc. C* 1971, 1792.
- [120] G. Jackson, G. Porter, *Proc. R. Soc. A* 260, 13 (1961); C. O. Leiber, D. Rehm, A. Weller, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 70, 1086 (1966); *Chem.-Ing.-Tech.* 39, 563 (1967).
- [121] a) G. H. Brown, S. R. Adisesh, J. E. Taylor, *J. Phys. Chem.* 66, 2426 (1962); b) J. G. Calvert, H. J. L. Rechen, *J. Am. Chem. Soc.* 74, 2101 (1952); c) Kristallvioletterzeugung: C. I. Lin, P. Singh, E. F. Ullman, *ibid.* 98, 6711 (1976); cyclische Di- und Triphenylcarbinole: M. R. Feldman, N. G. Thame, *J. Org. Chem.* 44, 1863 (1979).
- [122] M. A. Ratcliff, J. K. Kochi, *J. Org. Chem.* 36, 3112 (1971).
- [123] A. L. Maycock, G. A. Berchtold, *J. Org. Chem.* 35, 2532 (1970).
- [124] S. J. Cristol, G. C. Schloemer, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 5916 (1972).
- [125] Übersicht: M. Pfau, M. Julliard, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1977, 785; entsprechend Sulfat und Phosphate: R. O. DeJongh, E. Havinga, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 87, 1327 (1968).
- [126] D. A. Jaeger, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 902 (1975).
- [127] S. S. Hixson, R. E. Factor, *Tetrahedron Lett.* 1975, 3111; komplizierte Substituenteneffekte: S. S. Hixson, J. A. Gere, L. A. Franke, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 3677 (1979).
- [128] G. A. Epling, A. Lopes, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 2700 (1977).
- [129] S. P. Singh, J. Kagan, *J. Org. Chem.* 35, 3839 (1970).
- [130] G. Porter, E. Strachan, *Trans. Faraday Soc.* 54, 1595 (1958).
- [131] W. Koch, T. Saido, Z. Yoshida, *Tetrahedron* 28, 3191 (1972).
- [132] P. M. Johnson, A. C. Albrecht: The Chemistry of Ionization and Excitation. Conference on Radiation Chemistry Photochemistry, Newcastle-upon-Tyne 1966/67, S. 91.
- [133] a) H.-G. Heine, W. Hartmann, D. R. Kory, J. G. Magyar, C. E. Hoyle, J. K. McVey, F. D. Lewis, *J. Org. Chem.* 39, 691 (1974), zit. Lit.; CIDNP-Versuche mit Phenylbenzylketon: G. L. Closs, R. J. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 1639 (1979); b) Benzyl-phenylacetate: R. S. Givens, B. Matuszewski, N. Levi, D. Leung, *ibid.* 99, 1896 (1977); c) Phenylessigsäureanhydrid: A. A. M. Roof, H. F. van Woerden, H. Cervontain, *Tetrahedron* 32, 2967 (1976); d) Phenylessigsäure: siehe [128]; e) 2-Hydroxyindanone: N. K. Hamer, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1979, 1285.
- [134] E. Bergmann, S. Fujise, Justus Liebigs Ann. Chem. 483, 65 (1930); vgl. K. Maruyama, A. Osuka, Y. Naruta, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 51, 3047 (1978). Komplizierter verläuft die Kombination von Diphenylamin mit Benzophenon: C. Pac, K. Mizuno, T. Tosa, H. Sakurai, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1974, 561.
- [135] E. P. Serebryakov, D. L. Rakhmankulov, V. N. Uzikova, S. S. Zlotskii, *J. Org. Chem. USSR* 10, 668 (1974).
- [136] K. Fukui, K.-I. Senda, Y. Shigemitsu, Y. Odaira, *J. Org. Chem.* 37, 3176 (1972); entsprechende Reaktionen mit Phthalimidinen: Y. Kanaoka, K. Sakai, R. Murata, Y. Hatanaka, *Heterocycles* 3, 719 (1975).
- [137] A. Schönberg, A. Mustafa, *J. Chem. Soc.* 1944, 67; vgl. Benzhydrylamine: M. Fischer, *Chem. Ber.* 101, 731 (1968), vgl. die Umlagerung mit Decarbonylierung von Truxonen: R. A. E. Ceustersmans, H. J. Martens, G. J. Hoornaert, *J. Org. Chem.* 44, 1388 (1979).
- [138] R. Breslow, J. Rothbard, F. Herman, M. L. Rodriguez, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 1213 (1978).
- [139] R. W. Binkley, *J. Org. Chem.* 35, 2796 (1970); Hydrazide: R. S. Davidson, A. Lewis, *Tetrahedron Lett.* 1973, 4679.
- [140] a) W. H. Laarhoven, T. J. H. M. Cuppen, R. J. F. Nivard, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 87, 1415 (1968); b) Dibenzylsulfon: [133b], dort Fußnote 7; vgl. R. F. Langler, Z. A. Marini, J. A. Pincock, *Can. J. Chem.* 56, 903 (1978); Benzylsulfonamide als photolabile Schutzgruppen für primäre und sekundäre Amine: J. A. Pincock, A. Jurgens, *Tetrahedron Lett.* 1979, 1029.
- [141] J. R. Grunwell, N. A. Marron, S. I. Hanhan, *J. Org. Chem.* 38, 1559 (1973); Benzoësäurethioanhydride: K. Beelitz, K. Praefcke, *Chem.-Ztg.* 102, 67 (1978); Tellurolester: W. Lohner, J. Martens, K. Praefcke, H. Simon, *J. Organomet. Chem.* 154, 263 (1978).
- [142] M. M. daSilva Correa, W. A. Waters, *J. Chem. Soc. C* 1968, 1874; Diaryl-disulfone: M. Kobayashi, K. Tanaka, H. Minato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 45, 2906 (1972); Arylsulfenylchloride: z. B. N. Kharasch, Z. S. Ariyan, *Chem. Ind. (London)* 1965, 302.
- [143] J.-D. Cheng, H. J. Shine, *J. Org. Chem.* 39, 336 (1974); Phenylazotriphenylsilan: H. Watanabe, Y. Cho, Y. Ide, M. Matsumoto, Y. Nagai, *J. Organomet. Chem.* 78, C4 (1974); Diaryltriazene: M. Julliard, M. Scelles, A. Guillemonat, G. Vernin, J. Metzger, *Tetrahedron Lett.* 1977, 375.
- [144] L. Horner, W. Naumann, Justus Liebigs Ann. Chem. 587, 93 (1954); Benzylazoalkane (CIDNP): J. G. Green, G. R. Dubay, N. A. Porter, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 1264 (1977).
- [145] P. S. Engel, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 6074 (1970); W. K. Robbins, R. H. Eastman, *ibid.* 92, 6076 (1970); Detergenteneinfluss: N. J. Turro, W. R. Cherry, *ibid.* 100, 7431 (1978).
- [146] Additionsmechanismen: P. H. Mazzocchi, S. Minamikawa, P. Welson, *Tetrahedron Lett.* 1978, 4361.
- [147] H. M. Rauen, H. Waldmann, *Hoppe-Seylers Z. Physiol. Chem.* 286, 180 (1951); S. Scheindlin, A. Lee, I. Griffith, *J. Am. Pharm. Assoc. Sci. Ed.* 41, 420 (1952).
- [148] R. V. Carr, B. Kim, J. K. McVey, N. C. Yang, W. Gerhartz, J. Michl, *Chem. Phys. Lett.* 39, 57 (1976).
- [149] J. Meinwald, G. E. Samuelson, M. Ikeda, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 7604 (1970); vgl. A. Castellan, J. Kolc, J. Michl, *ibid.* 100, 6687 (1978).
- [150] a) G. Kaupp, M. Stark, *Chem. Ber.* 111, 3608 (1978); b) Übersicht zum *cis*-Effekt: G. Kaupp, M. Stark, H. Fritz, *ibid.* 111, 3624 (1978).
- [151] W. Abraham, K. Buck, D. Kreysig, *Tetrahedron Lett.* 1978, 4109.
- [152] R. C. Hahn, R. P. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 200 (1976).
- [153] A. G. Schulz, R. H. Schlessinger, *Chem. Commun.* 1970, 1294; die photochemischen Ringerweiterungen von 3-Oxo-2-phenyl-3H-indol-1-oxid zu 4-Oxo-2-phenyl-4H-1,3-benzoxazin (93%) [D. R. Eckroth, R. H. Squire, *Chem. Commun.* 1969, 312], von Chinolin-N-oxiden zu 1,3-benzoxazepinen und verwandte Reaktionen [G. Spence, E. C. Taylor, O. Burchard, *Chem. Rev.* 70, 231 (1970)] verlaufen über Oxirane, die sich anschließend unter β -Spaltung umlagern.
- [154] H. Kristinsson, R. A. Mateer, G. W. Griffin, *Chem. Commun.* 1966, 415.
- [155] Y. Kanaoka, K. Koyama, J. L. Flippin, I. L. Karle, B. Witkop, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 4719 (1974).
- [156] W. L. Dilling, N. B. Tefertiller, A. B. Mitchell, *Mol. Photochem.* 5, 371 (1973).
- [157] T. Durst, J. C. Huang, N. K. Sharma, D. J. H. Smith, *Can. J. Chem.* 56, 512 (1978).
- [158] G. W. Klumpp, A. V. Veeck, W. L. deGraaf, F. Bickelhaupt, Justus Liebigs Ann. Chem. 706, 47 (1967); zahlreiche weitere Beispiele: P. Scheiner, *Tetrahedron* 24, 2757 (1968); Benzazetsynthese: C. W. Rees, R. C. Storr, P. J. Whittle, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 411.
- [159] a) C. G. Overberger, R. E. Zangaro, J.-P. Anselme, *J. Org. Chem.* 31, 2046 (1966); b) Cyclopropene aus Aryl-3H-pyrazolen: H. Dürr, S. Fröhlich, B. Schley, H. Weisgerber, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 843, zit. Lit.; c) Oxirane aus Aryl-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazolen: R. W. Hoffmann, H. J. Luthardt, *Chem. Ber.* 101, 3861 (1968).
- [160] M. L. Kaplan, E. A. Truesdale, *Tetrahedron Lett.* 1976, 3665.
- [161] K. D. Gundermann, K.-D. Röker, Justus Liebigs Ann. Chem. 1976, 140, zahlreiche Beispiele, zit. Lit.
- [162] V. Boekelheide, I. D. Reingold, M. Tuttle, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 406.
- [163] M. P. Cava, R. H. Schlessinger, J. P. van Meter, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 3173 (1964).
- [164] Daneben Bildung von *trans*-(257): G. Quinkert, J. Palmowski, H. P. Lorenz, W.-W. Wiersdorff, M. Finke, *Angew. Chem.* 83, 210 (1971); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10, 198 (1971); vgl. *o*-Phenylbenzoxazin: S. P. Schmidt, G. B. Schuster, *J. Org. Chem.* 43, 1823 (1978).
- [165] K. Mislow, A. J. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 3521 (1963).
- [166] R. B. Boar, D. W. Hawkins, J. F. McGhie, D. H. R. Barton, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1977, 515.
- [167] O. L. Chapman, C. L. McIntosh, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 7001 (1970).
- [168] R. Göthe, C. A. Wachmeister, B. Åkermark, B. Bäckström, B. Jansson, S. Jensen, *Tetrahedron Lett.* 1976, 4501, zit. Lit.; L. L. Miller, R. S. Narang, G. D. Nordblom, *J. Org. Chem.* 38, 340 (1973).
- [169] Vgl. Diphenyldisulfid-Eliminierungen: A. Schönberg, T. Stolpp, Justus Liebigs Ann. Chem. 483, 90 (1930).
- [170] H. Junek, A. Hermetter, H. F. Colbrie, H. Aigner, *Tetrahedron Lett.* 1973, 2993.
- [171] B. W. Lardelli, H. J. Rosenkranz, H.-J. Hansen, H. Schmid, B. Blank, H. Fischer, *Helv. Chim. Acta* 56, 2628 (1973); Indoline können photochemisch zu 3H-Indolen oxidiert werden.
- [172] J. Reisch, D. Niemeyer, *Tetrahedron Lett.* 1968, 3247.
- [173] B. Montes, C. R. Acad. Sci. C 269, 1069 (1969).
- [174] S. Y. Ho, R. A. Gorse, W. A. Noyes, *J. Phys. Chem.* 77, 2609 (1973).
- [175] S. J. Cristol, C. S. Ilenda, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 5862 (1975); weitere Beispiele: D. R. Arnold, R. W. R. Humphreys, *ibid.* 101, 2743 (1979); A. Padwa, T. J. Blacklock, R. Loza, *Tetrahedron Lett.* 1979, 1671.
- [176] P. C. M. van Noort, H. Cervontain, *Tetrahedron Lett.* 1977, 3899.
- [177] J. C. Moutet, G. Reverdy, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1978, II-442.
- [178] L. Ullrich, H.-J. Hansen, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* 53, 1323 (1970); vgl. 1,4-H-Wanderungen bei 3,3-Dimethyl-1,2-diarylcyclopropen [R. M. Morchat, D. R. Arnold, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 743] und Benzoat-Wanderungen bei Phenyl(hydroxymethyl)azirin-Derivaten [A. Padwa, P. H. J. Carlsen, A. J. Tremper, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 4481 (1978)].
- [179] K. Fujita, T. Nakamura, K. Matsui, T. Shono, *Tetrahedron Lett.* 1975, 2441.
- [180] A. G. Anastassiou, R. B. Hammer, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 303 (1972).
- [181] A. G. Schultz, R. H. Schlessinger, *Tetrahedron Lett.* 1973, 3605; vgl. die analogen Reaktionen von Dihydrocumarin zu einem intermediären Keten: O. L. Chapman, C. L. McIntosh, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 4309 (1969).
- [182] C. G. Overberger, J. W. Stoddard, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 4922 (1970).
- [183] M. Comtet, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 5308 (1970).
- [184] K. Salisbury, *J. Chem. Soc. B* 1971, 931.
- [185] T. Hasegawa, M. Watabe, H. Aoyama, Y. Omo, *Tetrahedron* 33, 485 (1977); Mechanismus: H. Aoyama, T. Hasegawa, M. Okazaki, Y. Omo, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1979, 263.
- [186] A. B. Smith, W. C. Agosta, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 1961 (1973); Beispiel aus der Enon-Photochemie: M. Tada, T. Maeda, H. Saiki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 51, 1516 (1978).
- [187] A. G. Schultz, C. D. DeBoer, W. G. Herkstroeter, R. H. Schlessinger, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 6086 (1970).

- [188] Y. Sato, H. Nakai, H. Ogiwara, T. Mizoguchi, Y. Migita, Y. Kanaoka, *Tetrahedron Lett.* 1973, 4565; dort auch Sechs- und Siebenring-Analoga.
- [189] J. D. Coyle, G. L. Newport, *Synthesis* 1979, 381.
- [190] M. Terashima, K. Koyama, Y. Kanaoka, *Chem. Pharm. Bull.* 26, 630 (1978).
- [191] R. A. Finnegan, A. W. Hagen, *Tetrahedron Lett.* 1963, 365.
- [192] Jüngere Beispiele: I. Ninomiya, T. Naito, T. Mori, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1973, 505, zit. Lit.
- [193] H. Gotthardt, R. Steinmetz, G. S. Hammond, *Chem. Commun.* 1967, 480; acyclische Fälle: Y. Izawa, Y. Ogata, *J. Org. Chem.* 35, 3192 (1970); Beispiele aus der Steroidchemie: J. T. Pinkey, K. Schaffner, *Aust. J. Chem.* 21, 2265 (1968); dort auch 1,5-Wanderungen.
- [194] R. P. Gandhi, M. Singh, Y. P. Sachdeva, S. M. Mukherji, *Chem. Ind. (London)* 1973, 382; vgl. auch die Umwandlung von Polyalkylbenzyl-thiocyanaten in -isothiocyanate: H. Suzuki, M. Usuki, T. Hanafusa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 52, 836 (1979).
- [195] F. A. Carroll, G. S. Hammond, *Isr. J. Chem.* 10, 613 (1972).
- [196] K. Salisbury, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 3707 (1972); jüngere Beispiele: H. E. Zimmerman, T. P. Cutler, *J. Org. Chem.* 43, 3283 (1978).
- [197] G. Ravier, C. Decker, A. M. Braun, J. Faure, *Tetrahedron Lett.* 1977, 1919.
- [198] G. S. Hammond, R. S. Cole, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 3256 (1965).
- [199] G. Kaupp, M. Stark, *Chem. Ber.* 110, 3084 (1977).
- [200] N. K. Hamer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 239.
- [201] M. H. Delton, R. E. Gilman, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 2329 (1971); M. H. Delton, D. J. Cram, *ibid.* 92, 7623 (1970).
- [202] S. S. Hixson, D. W. Garrett, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 5294 (1971).
- [203] S. S. Hixson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 1170; weitere Beispiele: P. C. M. van Noort, H. Cefontain, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* 1979, 822; 1,2-Diphenylcyclopropyl-Anionen: M. A. Fox, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 4008 (1979).
- [204] D. R. Arnold, L. A. Karnischky, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 1404 (1970); A. M. Trozzolo, T. M. Leslie, A. S. Sarpotdar, R. D. Small, G. J. Ferrandi, T. Do Minh, R. L. Hartless, *Pure Appl. Chem.* 51, 261 (1979); unsymmetrisch substituierte Carbonyl-ylide: V. Markowski, R. Huisgen, *Tetrahedron Lett.* 1976, 4643.
- [205] H. Nozaki, S. Fujita, R. Noyori, *Tetrahedron* 24, 2193 (1968).
- [206] Siehe z. B. A. Padwa, M. Dharan, J. Smolanoff, S. I. Wetmore, *Pure Appl. Chem.* 33, 269 (1973); A. Orahovats, H. Heimgartner, H. Schmid, W. Heinzemann, *Helv. Chim. Acta* 58, 2662 (1975), dort Reaktion von (337) mit (336) und Dimerisierung von (337); jüngere Beispiele: A. Padwa, P. H. J. Carlsen, *J. Org. Chem.* 43, 3757 (1978).
- [207] A. Padwa, S. I. Wetmore, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 2414 (1974).
- [208] Y. Huseya, A. Chinone, M. Ohta, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 45, 3202 (1972); jüngere Beispiele mit Abspargreaktionen: H. Gotthardt, F. Reiter, *Chem. Ber.* 112, 1206, 1635 (1979); entsprechend Benzonitrilsulfide: A. Holm, J. J. Christiansen, C. Lohse, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1979, 960.
- [209] a) G. Kaupp, E. Teufel, *J. Chem. Res.* 1978 (M), 1301; 1978 (S), 100; b) G. Kaupp, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1977, 254.
- [210] G. Kaupp, *Angew. Chem.* 85, 766 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12, 765 (1973); dort auch trans-(344) → cis-(344) und Reaktion bei 83 K.
- [211] M. A. Souto, J. Kolic, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 6692 (1978).
- [212] G. Kaupp, *Angew. Chem.* 86, 741 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 817 (1974).
- [213] a) G. Kaupp, W. H. Laurhoven, *Tetrahedron Lett.* 1976, 941; b) G. Kaupp, H.-W. Grüter, unveröffentlicht.
- [214] G. Kaupp, M. Stark, *Angew. Chem.* 90, 803 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 758 (1978).
- [215] G. Kaupp, M. Stark, unveröffentlicht.
- [216] M. Fischer, *Chem. Ber.* 101, 2669 (1968).
- [217] J. Rigaudy, C. Breliere, P. Serbie, *Tetrahedron Lett.* 1978, 687.
- [218] W. R. Bergmark, G. Jones, I. E. Reinhardt, A. M. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 6665 (1978); weitere Beispiele: A. Castellan, J.-M. Lacoste, M. Bouas-Laurent, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* 1979, 411.
- [219] „Sandwich-Dimere“ aus (374): E. A. Chandross, *J. Chem. Phys.* 43, 4175 (1965); Spaltung des Dianthracen-Anions bei 77 K mit Rotlicht: T. Shida, S. Iwata, *ibid.* 56, 2858 (1972).
- [220] F. C. De Schryver, L. Anand, G. Smets, J. Switten, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* 9, 777 (1971).
- [221] W. J. Tomlinson, E. A. Chandross, R. L. Fork, C. A. Pryde, A. A. Lamola, *Appl. Opt.* 11, 533 (1972).
- [222] G. Kaupp, E. Teufel, unveröffentlicht.
- [223] T. W. Flechtnar, L. J. Szabo, L. J. Koenig, *J. Org. Chem.* 41, 2038 (1976); jüngeres Beispiel: P. C. M. van Noort, H. Cefontain, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* 1978, 757.
- [224] H. E. Zimmerman, D. H. Pashovich, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 2149 (1964); dort entsprechend (393) aus Dimesityldiazomethan; vergleichbare Spaltungen von S,S-Diphenyl-N-acylsulfiliminen: N. Furukawa, M. Fukumura, T. Nishio, S. Oae, *Phosphorus Sulfur* 5, 231 (1978).
- [225] J. S. Swenton, T. J. Ikelin, G. L. Smyser, *J. Org. Chem.* 38, 1157 (1973).
- [226] P. A. Lehman, R. S. Berry, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 8614 (1973); weitere Beispiele: H. Warmhoff, C. von Waldow, *Chem. Ber.* 110, 1730 (1977).
- [227] H. Tomioka, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 256 (1979), zit. Lit.
- [228] W. Gilb, K. Menke, H. Hopf, *Angew. Chem.* 89, 177 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 191 (1977); vgl. die Bildung von (614) aus 8-Methyl-1-naphthylcarben in [352b].
- [229] D. B. Denney, P. K. Klemchuk, *J. Am. Chem. Soc.* 80, 3289 (1958).
- [230] B. Nay, E. F. V. Scriven, H. Suschitzky, D. R. Thomas, S. E. Carroll, *Tetrahedron Lett.* 1977, 1811, zit. Lit.; mit $\text{KOCH}_3 \rightarrow 3\text{H}$ -Azepin-2-on: E. F. V. Scriven, D. R. Thomas, *Chem. Ind. (London)* 1978, 385; Anthracen-Derivate: J. Rigaudy, C. Igier, J. Barcelo, *Tetrahedron Lett.* 1979, 1837.
- [230a] O. L. Chapman, R. S. Sheridan, J.-P. LeRoux, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 98, 334 (1979); vgl. O. L. Chapman, R. S. Sheridan, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 3690 (1979).
- [231] E. J. Moriconi, J. J. Murray, *J. Org. Chem.* 29, 3577 (1964).
- [232] O. Süss, H. Steppan, R. Dietrich, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 617, 20 (1958); Matrix-Isolation derartiger Ketene bei 8 K: O. L. Chapman, *Pure Appl. Chem.* 51, 331 (1979).
- [233] G. W. Griffin, *Angew. Chem.* 83, 604 (1971); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10, 537 (1971).
- [234] D. B. Richardson, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 2763 (1965).
- [235] N. M. Weinshenker, F. D. Greene, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 506 (1968).
- [236] H. Kristinsson, G. W. Griffin, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 1579 (1966); jüngeres Beispiel: C. E. Griffin, E. Kraas, H. Terasawa, G. W. Griffin, D. Lankin, *J. Heterocycl. Chem.* 15, 523 (1978); Phenylnitren aus Cyclohexan-spiro-phenyloxaziran: E. Meyer, G. W. Griffin, *Angew. Chem.* 79, 648 (1967); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6, 634 (1967).
- [237] T. Sato, Y. Goto, T. Tohyama, S. Hayashi, K. Hata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 40, 2975 (1967); isoliert wurde (345).
- [238] F. G. Bordwell, J. M. Williams, E. B. Hoyt, B. B. Jarvis, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 429 (1968).
- [239] E. Voigt, H. Meier, *Chem. Ber.* 108, 3326 (1975).
- [240] H. Sakurai, Y. Kobayashi, Y. Nakadaira, *J. Organomet. Chem.* 120, C1 (1976).
- [241] S. Nakazawa, T. Kiyosawa, K. Hirakawa, H. Kato, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 621.
- [242] D. W. Jones, G. Kneen, *Chem. Commun.* 1971, 1356.
- [243] G. W. Griffin, A. Manmade, *J. Org. Chem.* 37, 2589 (1972).
- [244] J. Strating, B. Zwanenburg, A. Wagenaar, A. C. Udding, *Tetrahedron Lett.* 1969, 125; vgl. Isoinden aus Benzonorbornen-5,6-dion: R. A. Russell, T. S. Lee, *ibid.* 1977, 49.
- [245] A. Zweig, K. R. Huffman, J. B. Gallivan, M. K. Orloff, F. Halverson, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 1449 (1974).
- [246] W. R. Bergmark, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 61.
- [247] T. Kitamura, T. Imagawa, M. Kawanishi, *Tetrahedron* 34, 3451 (1978); dort Alkainfluss und 1,2-Arylwanderung; vgl. Cannabidiol: A. Shani, R. Mechoulam, *Tetrahedron* 27, 601 (1971), zit. Lit.
- [248] I. R. Bellonbo, L. Zanderighi, S. Omarini, B. Marcandalli, C. Parini, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* 1975, 1529.
- [249] P. Karrer, T. Körner, H. Salomon, F. Zehender, *Helv. Chim. Acta* 18, 266 (1935).
- [250] Jüngere Übersicht: M. Gladys, W.-R. Knappe, *Chem. Ber.* 107, 3658 (1974), zit. Lit.
- [251] D. Döpp, *Top. Curr. Chem.* 55, 49 (1975), dort weitere Beispiele, zit. Lit.; jüngere Beispiele: D. Döpp, E. Brugger, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1979, 554; o-Nitrosoaniline aus o-Nitromethylanilinen: R. E. McMahon, *Tetrahedron Lett.* 1966, 2307.
- [252] C. Engler, K. Dorant, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28, 2497 (1895).
- [253] K. Pfeiffer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 411, 72 (1916).
- [254] B. Amit, D. A. Ben-Efraim, A. Patchornik, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1976, 57.
- [255] D. H. R. Barton, Y. L. Chow, A. Cox, G. W. Kirby, *J. Chem. Soc.* 1965, 3571.
- [256] U. Zehavi, B. Amit, A. Patchornik, *J. Org. Chem.* 37, 2281, 2285 (1972).
- [257] P. de Mayo, S. T. Reid, *Q. Rev. Chem. Soc.* 15, 393 (1961), Abschnitt 7a; entsprechende Hydrazone: Y. Maki, T. Furuta, M. Suzuki, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1979, 553.
- [258] A. Patchornik, B. Amit, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 6333 (1970); 4-Brommethyl-3-nitrobenzoylpolyethyleneglycol als Träger für Peptidsynthesen in flüssiger Phase: F. S. Tjoeng, W. Staines, S. St. Pierre, R. S. Hodges, *Biochim. Biophys. Acta* 490, 489 (1977).
- [259] P. A. Leermakers, G. F. Vesley, *J. Org. Chem.* 30, 539 (1965).
- [260] P. R. Bowers, K. A. McLaughlan, R. C. Sealy, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* 1976, 915; zit. Lit.; damit verwandt ist die Photodissociation des Dianions von 2,5-Diphenylhexan: H. C. Wang, G. Levin, M. Szwarc, *J. Phys. Chem.* 83, 785 (1979).
- [261] Schutzgruppe: J. C. Sheehan, K. Umezawa, *J. Org. Chem.* 38, 3771 (1973).
- [262] Siehe [101], dort S. 893 ff., 1173 ff., 1271 ff.
- [263] C. I. Lin, P. Singh, E. F. Ullman, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 7848 (1976).
- [264] J. I. G. Cadogan, A. G. Rowley, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1975, 1069.
- [265] Siehe [101], dort S. 1281 ff., Polymervernetzung: G. A. Delzenne: *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Suppl. Vol. 1, Wiley, New York 1976, S. 401 ff.
- [266] E. W. Valyocsik, P. Sigal, *J. Org. Chem.* 36, 66 (1971); entsprechend Triphenyl- α -lactam: J. Sheehan, I. Lengyel, *ibid.* 28, 3252 (1963).
- [267] M. Sauerbier, *Chem.-Ztg.* 96, 530 (1972); Tetrahydronaphthalin-Derivate werden auch bei sensibilisierten Dimerisierungen von Styrol-Derivaten [T. Asanuma, T. Gotoh, A. Tsuchida, M. Yamamoto, Y. Nishijima, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 485] oder bei der γ -Radiolyse von Stilben [H.

- Güsten, D. Schulte-Frohlinde, Justus Liebigs Ann. Chem. 1976, 22] beobachtet.
- [268] A. Padwa, R. Loza, D. Getman, Tetrahedron Lett. 1977, 2847, zit. Lit.; jüngere Beispiele: J. O. Stoffer, J. T. Bohanon, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II 1978, 692.
- [269] A. Padwa, J. Smolanoff, Tetrahedron Lett. 1974, 33.
- [270] H. Dürr, L. Schrader, H. Seidl, Chem. Ber. 104, 391 (1971).
- [271] E. Clar, Chem. Ber. 82, 495 (1949).
- [272] D. A. Jaeger, J. Am. Chem. Soc. 96, 6216 (1974).
- [273] C. E. Kalmus, D. M. Hercules, J. Am. Chem. Soc. 96, 449 (1974).
- [274] D. Avnir, P. de Mayo, I. Ono, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978, 1109.
- [275] Siehe z. B. J. W. Meyer, G. S. Hammond, J. Am. Chem. Soc. 94, 2219 (1972).
- [276] Benzylbenzoat [M. Afzat, Chem. Ind. (London) 1974, 37] geht keine Photo-Fries-Umlagerung ein: C. Bak, K. Praefcke, Z. Naturforsch. B 33, 420 (1978).
- [277] Übersicht: D. Belluš, Adv. Photochem. 8, 109 (1971).
- [278] J. C. Anderson, C. B. Reese, J. Chem. Soc. 1963, 1781.
- [279] H. Kobsa, J. Org. Chem. 27, 2293 (1962).
- [280] E. A. Caress, I. E. Rosenberg, J. Org. Chem. 36, 769 (1971), zit. Lit.
- [281] D. J. Trecker, C. S. Foote, C. L. Osbom, Chem. Commun. 1968, 1034.
- [282] D. P. Kelly, J. T. Pinhey, R. D. G. Rigby, Aust. J. Chem. 22, 977 (1969).
- [283] R. W. Binkley, T. R. Oakes, J. Org. Chem. 39, 83 (1974).
- [284] D. Rungwerth, K. Schwetlick, Z. Chem. 14, 17 (1974).
- [285] J. J. Houser, M.-C. Chen, Chem. Commun. 1970, 1447; dort 1% *m*-Produkt.
- [286] H.-R. Waespe, H. Heimgartner, H. Schmidt, H.-J. Hansen, H. Paul, H. Fischer, Helv. Chim. Acta 61, 401 (1978); dort Solvenseinfluß und Nebenprodukte: Dimethyllderivat in [195].
- [287] H.-J. Timpe, H.-J. Friedrich, R. Dietrich, J. Böckelmann, I. Friedel, Z. Chem. 18, 25 (1978), zit. Lit.
- [288] Y. Ohta, H. Shizuka, S. Sekiguchi, K. Matsui, Bull. Chem. Soc. Jpn. 47, 1209 (1974); dort auch 41% *o*- und 27% *p*-Umlagerung von 1-Naphthylacetat.
- [289] Y. Ogata, K. Takagi, S. Yamada, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II 1977, 1629; J. L. Stratenus, E. Havinga, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 85, 434 (1966).
- [290] H. Nozaki, T. Okada, R. Noyori, M. Kawanisi, Tetrahedron 22, 2177 (1966).
- [291] D. J. Carlsson, L. H. Gan, D. M. Wiles, Can. J. Chem. 53, 2337 (1975). Verdrängung von *p*-Br und *p*-I: H. Shizuka, Bull. Chem. Soc. Jpn. 42, 57 (1969).
- [292] H. J. Hageman, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 91, 1447 (1972).
- [293] D. Belluš, K. Schaffner, Helv. Chim. Acta 51, 221 (1968).
- [294] H. J. Shine, J. D. Cheng, J. Org. Chem. 36, 2787 (1971).
- [295] D. V. Banthorpe, J. A. Thomas, J. Chem. Soc. 1965, 7158.
- [296] Y. Katsuhara, H. Maruyama, Y. Shigemitsu, Y. Odaira, Tetrahedron Lett. 1973, 1323; *N*-Acyl-benzoxazol-2(3H)-one: S. Ishida, Y. Hashida, H. Shizuka, K. Matsui, Bull. Chem. Soc. Jpn. 52, 1135 (1979).
- [297] Übersicht: C. Bak, K. Praefcke, Z. Naturforsch. B 33, 106 (1978), zit. Lit.; entsprechend Bis-(2-acetylaminophenyl)-disulfid: Y. Maki, M. Sako, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1979, 1478.
- [298] M. Ishikawa, T. Fuchikami, M. Kumada, J. Organomet. Chem. 118, 139 (1976).
- [299] Y. Ogata, K. Takagi, Y. Izawa, Tetrahedron 24, 1617 (1968).
- [300] J. S. Bradshaw, R. D. Knudsen, E. L. Loveridge, J. Org. Chem. 35, 1219 (1970); vgl. [46b].
- [301] W. M. Horspool, P. L. Pauson, J. Chem. Soc. 1965, 5162; vgl. A. Davis, J. H. Golden, ibid. B 1968, 425.
- [302] a) L. J. Kricka, M. C. Lambert, A. Ledwith, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1973, 244; b) M. R. Bendall, J. B. Bremner, J. F. W. Fay, Aust. J. Chem. 25, 2451 (1972).
- [303] M. Fischer, Chem. Ber. 102, 342 (1969); neuere Beispiele: R. P. Gandhi, M. Singh, Y. P. Sachdeva, S. M. Mukherji, Tetrahedron Lett. 1973, 661.
- [304] M. Fischer, Tetrahedron Lett. 1969, 2281.
- [305] D. Belluš, Z. Matášek, P. Hrdlovič, P. Sláma, J. Polym. Sci. C 16, 267 (1967).
- [306] D. R. Crump, R. W. Franck, R. Gruska, A. A. Ozorio, M. Pagnotta, G. J. Sisita, J. G. White, J. Org. Chem. 42, 105 (1977).
- [307] L. A. Neiman, V. S. Smolyakov, T. A. Saluvere, J. Org. Chem. USSR 9, 2395 (1973); siehe auch R. H. Squire, H. H. Jaffé, J. Am. Chem. Soc. 95, 8188 (1973); N. J. Buncle, J.-P. Schoch, M. C. Zerner, ibid. 99, 7986 (1977); dabei abfangbare Diazonium-Ionen: D. Döpp, D. Müller, Tetrahedron Lett. 1978, 3863.
- [308] K. Matsui, N. Maeno, S. Suzuki, Tetrahedron Lett. 1970, 1467; weitere Beispiele: K. Mutai, S.-i. Kanno, K. Kobayashi, ibid. 1978, 1273.
- [309] a) Y. Mukai, M. Suzuki, T. Hosokami, T. Furuta, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1974, 1354; b) H. D. Locksley, I. G. Murray, J. Chem. Soc. C 1970, 392; c) N. Yoneda, M. Tomie, Jap. Kokai 7686486 (1976); Chem. Abstr. 86, 106413 (1977); H. J. Hageman, W. G. B. Hysmans, Chem. Commun. 1969, 837; M. Ogata, H. Kano, Tetrahedron 24, 3725 (1968); J. Reisch, Dtsch. Apoth.-Ztg. 114, 2028 (1974); H. Sakuragi, S. Ishikawa, T. Nishimura, M. Yoshida, N. Inamoto, K. Tokumaru, Bull. Chem. Soc. Jpn. 49, 1949 (1976).
- [310] N. C. Yang, A. Shani, G. R. Lenz, J. Am. Chem. Soc. 88, 5369 (1966).
- [311] J. Martens, K. Praefcke, V. Schulze, Synthesis 1976, 532.
- [312] T. Iwakuma, H. Nakai, O. Yonemitsu, D. S. Jones, I. L. Karle, B. Witkop, J. Am. Chem. Soc. 94, 5136 (1972); 96, 2570 (1974).
- [313] T. Hamada, Y. Okuno, M. Ohmori, T. Nishi, O. Yonemitsu, Heterocycles 8, Spec. Issue, 251 (1977).
- [314] M. Ikeda, K.-I. Hiroa, Y. Okuno, N. Numao, O. Yonemitsu, Tetrahedron 33, 489 (1977), dort zahlreiche weitere Beispiele.
- [315] O. Yonemitsu, T. Tokuyama, M. Chaykovsky, B. Witkop, J. Am. Chem. Soc. 90, 776 (1968); Cyclisierung von *N*-Chloracetyl-3-normescalin entsprechend an C-2 (*ortho* zur OH-Gruppe). Cyclisierung von *N*-Chloracetymescalin: O. Yonemitsu, H. Nakai, Y. Kanaoka, I. L. Karle, B. Witkop, ibid. 92, 5691 (1970).
- [316] O. Yonemitsu, P. Cerutti, B. Witkop, J. Am. Chem. Soc. 88, 3941 (1966); vinylogenes System: N. G. Anderson, R. G. Lawton, Tetrahedron Lett. 1977, 1843. Entsprechend N-[2-(*α*-Naphthyl)ethyl]chloracetamid: C. M. Foltz, J. Org. Chem. 36, 24 (1971).
- [317] N. Numao, O. Yonemitsu, Heterocycles 4, 1095 (1976).
- [318] T. Hamada, M. Ohmori, O. Yonemitsu, Tetrahedron Lett. 1977, 1519.
- [319] E. Migirdicyan, J. Baudet, J. Am. Chem. Soc. 97, 7400 (1975), zit. Lit.; formal verwandt ist die sensibilisierte 1,4-Eliminierung von Methylamin aus 9-Aminomethylacridin zu Acridin: G. A. Digenis, V. H. Mikranian, Tetrahedron Lett. 1972, 2049.
- [320] C. R. Flynn, J. Michl, J. Am. Chem. Soc. 96, 3280 (1974); dort entsprechende Photolyse von Natrium-2,3-dihydro-1*H*-isoindol-2-yl-*p*-toluolsulfonimidat; entsprechende Photolyse von Azoxyverbindungen: W. R. Dolbier, K. Matsui, J. Michl, D. V. Horák, ibid. 99, 3876 (1977); 2,3-Naphthochinodimethan: M. Gisin, J. Wirz, Helv. Chim. Acta 59, 2273 (1976).
- [321] G. Quinkert, K. Opitz, W. W. Wiersdorff, J. Weinlich, Tetrahedron Lett. 1963, 1863; kristalline Derivate von (552); siehe [242]; neue Beispiele: K. K. de Fonseka, J. J. McCullough, A. J. Yarwood, J. Am. Chem. Soc. 101, 3277 (1979).
- [322] O. L. Chapman, C. L. McIntosh, Chem. Commun. 1971, 383; dort auch Photodesulfonierung von 3*H*-1,2-Benzoxathiol-2,2-dioxid zu (555).
- [323] C. Jacqmin, J. Naselski, G. Billy, M. Remy, Tetrahedron Lett. 1973, 3655; vgl. Monothio-*o*-benzochinon \rightleftharpoons Benzoxathiet: P. de Mayo, A. C. Weedon, G. S. K. Wong, J. Org. Chem. 44, 1977 (1979).
- [324] M. Fischer, Chem. Ber. 102, 3495 (1969).
- [325] J. E. Starr, R. H. Eastman, J. Org. Chem. 31, 1393 (1966).
- [326] M. P. Cava, R. H. Schlessinger, Tetrahedron 21, 3065 (1965).
- [327] D. W. Jones, G. Kneen, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1975, 175; vgl. die Bildung von (373) aus (371), (379), (380), (387) [209a] und die Reaktion von (434) [244]; Bildung von (373) aus 1,4-Diphenylphthalazin-N-oxid über das Diazoketon: K. B. Tomer, N. Harril, I. Rosenthal, O. Buchardt, P. L. Kumler, D. Creed, J. Am. Chem. Soc. 95, 7402 (1973).
- [328] W. M. Horspool, J. Chem. Soc. C 1971, 400.
- [329] P. O. L. Mack, J. T. Pinkey, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972, 451; entsprechende Umlagerungen von 3-Chromanonen und Isothiochroman-4-onen: A. Padwa, A. Au, W. Owens, J. Org. Chem. 43, 303 (1978), zit. Lit.; vgl. Umlagerung von 1,2-Benzisoxazolinonen zu Benzoxazolinonen: L. J. Darlage, T. H. Kinsle, C. L. McIntosh, J. Org. Chem. 36, 1088 (1971); vgl. Decarboxylierung von (119) zu (112) bei 8 K: [14].
- [330] K. H. Grellmann, J. Palmowski, G. Quinkert, Angew. Chem. 83, 209 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 196 (1971); vgl. (113): [14]; H. A. Staub, J. Ipaktschi, Chem. Ber. 101, 1457 (1968); die Bisketenform von (113) lagert sich bei 20 °C in das ebenfalls abfangbare cyclische Carben um (vgl. [88]); Benzo- und Naphthocyclobutanole: M.-L. V. Villaume, C. Carré, P. Caubère, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1979, 1395; α, ω -Dinitril auch aus 2,3-Diazidophthalalin: A. Yabe, Bull. Chem. Soc. Jpn. 51, 789 (1979).
- [331] A. Castellan, J. Kolc, J. Michl, J. Am. Chem. Soc. 100, 6687 (1978), zit. Lit., dort Benzoderivate; Naphthochinodimethane: R. P. Steiner, R. D. Miller, H. J. Dewey, J. Michl, ibid. 101, 1820 (1979).
- [332] a) D. Giacherio, H. A. Morrison, J. Am. Chem. Soc. 100, 7109 (1978), zit. Lit.; b) K. K. de Fonseka, C. Manning, J. J. McCullough, A. J. Yarwood, ibid. 99, 8257 (1977).
- [333] R. Okazaki, K. Sunagawa, M. Kotera, N. Inamoto, Tetrahedron Lett. 1976, 3815.
- [334] R. J. Spangler, J. H. Kim, M. P. Cava, J. Org. Chem. 42, 1693 (1977); (582) kann zu Diels-Alder-Addukten abgefangen werden.
- [335] F. Scully, H. Morrison, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1973, 529; J. M. Hornback, Tetrahedron Lett. 1976, 3389.
- [336] H. J. Heller, Eur. Polym. J. 5, 105 (1969, Bratislava Supplement). Wirkungsweisen von (591): R. P. R. R. Ranaweera, G. Scott, Eur. Polym. J. 12, 825 (1976).
- [337] I. Hechenbleikner, DOS 2061019 (1971), Cincinnati Milacron Chemical; Chem. Abstr. 76, 4503h (1972); vgl. H. Brunetti, H. J. Peterli, H. Mueller, H. Heller, DOS 1959399 (1970), Geigy; Chem. Abstr. 73, 36150v (1970); schützende Oberflächenpropolymersierung: P. J. Birchill, D. M. Pinkerton, J. Polym. Sci. Polym. Symp. 55, 185 (1976).
- [338] Siehe z. B. W. B. Harda, J. P. Milionis, F. G. Pinto, Belg. Pat. 614726 (1962), American Cyanamid; Chem. Abstr. 59, 8765h (1963); Geigy, Holl. Pat.-Ann. 302946 (1965); Chem. Abstr. 64, 12700e (1966).
- [339] R. M. Ellam, P. B. East, A. Kelly, R. M. Khan, J. B. Lee, D. C. Lindsey, Chem. Ind. (London) 1974, 74.

- [340] H. Heller, J. Rody, E. Keller, Schweiz. Pat. 412336 (1966), Geigy, Chem. Abstr. 66, 66231v (1967); vgl. W. O. Drake, DOS 2019140 (1970), Phillips Petroleum; Chem. Abstr. 74, 23515p (1971).
- [341] Z. B. M. Pfaus, S. Combrisson, J. E. Rowe, N. D. Heindel, Tetrahedron 34, 3459, 3469 (1978).
- [342] S. Hamai, M. Kokulun, Bull. Chem. Soc. Jpn. 47, 2085 (1974).
- [343] P. Seiler, J. Wirz, Helv. Chim. Acta 55, 2693 (1972).
- [344] U. Widmer, H. Heimgartner, H. Schmid, Helv. Chim. Acta 58, 2210 (1975), zit. Lit.
- [345] J. Kolic, R. S. Becker, Photochem. Photobiol. 12, 383 (1970).
- [346] R. S. Becker, J. Kolic, J. Phys. Chem. 72, 997 (1968).
- [347] C. R. Hall, D. J. H. Smith, Tetrahedron Lett. 1974, 3633.
- [348] M. Ikeda, S. Matsugashita, Y. Tamura, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1976, 2587; J. Kolic, R. S. Becker, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II 1972, 17.
- [349] R. Exelby, G. Grinier, Chem. Rev. 65, 247 (1965); C. Balny, R. Guglielmetti, M. Mossé, J. Metzger, Photochem. Photobiol. 16, 69 (1972); J. Y. Kasparova, A. V. Zubkov, Y. E. Gerasimenko, Kinet. Katal. 19, 1435 (1978) (russ.); Cheminform 7913-148 (1979); Modellchromophor: P. Apprioce, J. Brelivet, C. Trebaul, R. Guglielmetti, J. Photochem. 6, 47 (1977).
- [350] Siehe [14b]; weitere technische Anwendungen: A. Weissberger, E. C. Taylor: The Chemistry of Heterocyclic Compounds. Vol. 31. Wiley-Interscience, New York 1977, S. 81.
- [351] A. Bowd, D. A. Swann, J. H. Turnbull, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975, 797.
- [352] a) R. M. Pagni, M. N. Burnett, J. R. Dodd, J. Am. Chem. Soc. 99, 1972 (1977); b) [6/4] aus (8-Methyl-1-naphthyl)diazomethan: M. S. Platz, ibid. 101, 3398 (1979); vgl. ibid. 101, 4425 (1979).
- [353] J. F. Muller, D. Muller, H. J. Dewey, J. Michl, J. Am. Chem. Soc. 100, 1629 (1978); vgl. [354].
- [354] M. Gisin, E. Rommel, J. Wirz, M. N. Burnett, R. M. Pagni, J. Am. Chem. Soc. 101, 2216 (1979); J. Michl, persönliche Mitteilung vom 6. 2. 1979.
- [355] G. Kaupp, Angew. Chem. 88, 482 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 442 (1976).
- [356] G. Kaupp, E. Teufel, H. Hopf, Angew. Chem. 91, 232 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 215 (1979).
- [357] B. M. Trost, J. Am. Chem. Soc. 91, 918 (1969).
- [358] J. D. Margerum, US-Pat. 3741628 (1973), Hughes Aircraft; Chem. Abstr. 80, 9120y (1974).
- [359] J. D. Margerum, C. T. Petrusis, J. Am. Chem. Soc. 91, 2467 (1969).
- [360] J. L. Chitwood, P. G. Gott, J. J. Krutak, J. C. Martin, J. Org. Chem. 36, 2216 (1971).
- [361] B. Singh, J. S. Brinen, J. Am. Chem. Soc. 93, 540 (1971), zit. Lit.; p-Dialkylamino-phenylazid: R. C. Baetzold, L. K. J. Tong, ibid. 93, 1347, 1394 (1971).
- [362] D. Bryce-Smith, A. Gilbert, G. Klunklin, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1973, 330.
- [363] M. S. Jorns, P. Hemmerich, Z. Naturforsch. B 27, 1040 (1972).
- [364] K. Mutai, S.-i. Kanno, K. Kobayashi, Chem. Lett. 1978, 931.
- [365] M. Sauerbier, Tetrahedron Lett. 1972, 551.
- [366] M. Sauerbier, Tetrahedron Lett. 1972, 547.
- [367] J. De Jong, J. H. Boyer, J. Org. Chem. 37, 3571 (1972); dort auch in-situ-Erzeugung von (6/4) durch Belichtung von o-Biphenylisothiocyanat; jüngere Beispiele (Naphthalin-Derivate): J. H. Boyer, J. R. Patel, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1979, 1070; dort auch Benzophenanthridin-Synthesen.
- [368] a) A. S. Kushner, Tetrahedron Lett. 1971, 3275; b) G. Kaupp, H.-W. Grüter, Chem. Ber., im Druck.
- [369] A. Gilbert, G. Taylor, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978, 129; weitere 1,3-Photoadditionen: ibid. 1979, 229.
- [370] W. Ferree, J. B. Grutzner, H. Morrison, J. Am. Chem. Soc. 93, 5502 (1971), jüngeres Beispiel: M. Pallmer, H. Morrison, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978, 558.
- [371] W. Verboom, H. J. T. Bos, Tetrahedron Lett. 1978, 1229; vgl. die photoreversible [6+2]-Addition von 1,2,3,4,5-Pentaphenylhepta-1,3,5-trien: N. F. Woolsey, L. J. Radonovich, F. M. Saad, F. J. Koch, J. Org. Chem. 44, 2483 (1979).
- [372] R. D. Youssefeyeh, M. Weisz, J. Am. Chem. Soc. 96, 315 (1974).
- [373] T. Hayashi, N. Mataga, T. Inoue, T. Kaneda, M. Irie, S. Misumi, J. Am. Chem. Soc. 99, 523 (1977).
- [374] H. Prinzbach, G. Sedelmeier, C. Krüger, R. Goddard, H.-D. Martin, R. Gleiter, Angew. Chem. 90, 297 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 271 (1978).
- [375] C. H. Krauch, S. Farid, D. Hess, Chem. Ber. 99, 1881 (1966).
- [376] H. Wasserman, P. M. Keehn, J. Am. Chem. Soc. 91, 2374 (1969).
- [377] G. Kaupp, I. Zimmermann, Angew. Chem. 88, 482 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 441 (1976).
- [378] A. W. H. Mau, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1978, 603.
- [379] T. Shinmyozu, T. Inazu, T. Yoshino, Chem. Lett. 1978, 405.
- [380] E. A. Chandross, A. H. Schiebel, J. Am. Chem. Soc. 95, 611 (1973).
- [381] F. C. De Schryver, M. De Brackeleire, S. Toppert, M. van Schoor, Tetrahedron Lett. 1973, 1253.
- [382] T. Knittel, G. Fischer, E. Fischer, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972, 84; C. Goedcke, H. Stegemeyer, Chem. Phys. Lett. 17, 492 (1972).
- [383] Siehe z. B. H. H. A. Tinnemans, W. H. Laarhoven, J. Am. Chem. Soc. 96, 4611, 4617 (1974); aus Diethyl-4,4'-stilbendicarboxylat entstehen 80% Diethyl-3,6-phenanthren- und 20% Diethyl-2,6-anthracendicarboxylat nach bisher offenbar unbekanntem Mechanismus: S. D. Cohen, M. V. Mijovic, G. A. Newman, Chem. Commun. 1968, 722.
- [384] P. H. G. op het Veld, W. H. Laarhoven, J. Am. Chem. Soc. 99, 7221 (1977), zit. Lit.
- [385] C. E. Ramey, V. Boekelheide, J. Am. Chem. Soc. 92, 3681 (1970); E. V. Blackburn, C. E. Londer, C. J. Timmons, J. Chem. Soc. C 1970, 163.
- [386] Vgl. [101], dort S. 511ff., 593ff., 1116f., 1134f.; Dianthrone-(Dianthrilyliden-etc.)Photochromie: R. Korenstein, K. A. Muszkat, E. Fischer, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II 1977, 564.
- [387] T. W. Knittel, M. Kaganowitch, G. Seger, E. Fischer, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 98, 114 (1979).
- [388] H. R. Blattmann, W. Schmidt, Tetrahedron 26, 5885 (1970).
- [389] T. Sato, T. Morita, Bull. Chem. Soc. Jpn. 45, 1548 (1972); theoretische Deutungsversuche: W. H. Laarhoven, T. J. H. M. Cuppen, R. J. F. Nivard, Tetrahedron 26, 1069 (1970).
- [390] D. D. Morgan, S. W. Horgan, M. Orchin, Tetrahedron Lett. 1970, 447.
- [391] R. H. Martin, G. Morren, J. J. Schurter, Tetrahedron Lett. 1969, 3683; asymmetrische Helicensynthesen: W. H. Laarhoven, T. J. H. M. Cuppen, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II 1978, 315, zit. Lit.; J. M. Vanest, R. H. Martin, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 98, 113 (1979).
- [392] G. J. Fonken, Chem. Ind. (London) 1962, 1327; jüngeres Beispiel: F. Toda, Y. Todo, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 848; vgl. Benzophenonazin: J. Gorse, R. W. Binkley, J. Org. Chem. 37, 575 (1972); entsprechende Reaktion von N-tert-Butyl(arylvinyl)ketenimin: G. Ege, K. Gilbert, Chem. Ber. 112, 3166 (1979).
- [393] S. W. Horgan, D. D. Morgan, M. Orchin, J. Org. Chem. 38, 3801 (1973); jüngere Beispiele: R. Koussini, R. Lapouyade, P. F. de Violet, J. Am. Chem. Soc. 100, 6679; 6683 (1978).
- [394] T. Sato, S. Shimada, K. Hata, Bull. Chem. Soc. Jpn. 44, 2484 (1971).
- [395] R. J. F. M. van Arendonk, W. H. Laarhoven, P. A. J. Prick, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 97, 197 (1978).
- [396] F. B. Mallory, C. S. Wood, Tetrahedron Lett. 1965, 2643.
- [397] G. M. Badger, C. P. Joshua, G. E. Lewis, Aust. J. Chem. 18, 1639 (1965); mechanistische Verwandtschaft zeigt die Photoumlagerung von Azoxybenzol zu 2-Hydroxyazobenzol; siehe Abschnitt 4.1.2.
- [398] I. Ninomiya, T. Naito, T. Kiguchi, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1973, 2257; jüngere Beispiele: I. Ninomiya, T. Kiguchi, O. Yamamoto, T. Naito, ibid. 1979, 1723. Protoberberine: G. R. Lenz, J. Org. Chem. 42, 1117 (1977).
- [399] I. Ninomiya, S. Yamachi, T. Kiguchi, A. Shinohara, T. Naito, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1974, 1747; vgl. ibid. 1976, 1861; oxidative Phenanthridonsynthese aus Benzalidenen: B. S. Thyagarajan, N. Kharasch, H. B. Lewis, W. Wolf, Chem. Commun. 1967, 614; davon völlig verschieden sind Phenanthridonsynthesen aus N-Fluorenylideneanilin-N-oxiden: D. R. Eckroth, T. H. Kinstle, D. O. De La Cruz, J. K. Sparacino, J. Org. Chem. 36, 3619 (1971).
- [400] E. Müller, J. Heiss, M. Sauerbier, D. Streichfuss, R. Thomas, Tetrahedron Lett. 1968, 1195; daneben entsteht 12-Phenyl-azuleno[1,2-a]acenaphthylen (siehe auch Abschnitt 4.3.2); vgl. H. A. Staab, J. Ipaktschi, Chem. Ber. 104, 1170 (1971).
- [401] G. Cooper, W. J. Irwin, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1976, 75, 2038.
- [402] P. S. Mariano, E. Krochmal, A. Leone, J. Org. Chem. 42, 1122 (1977), zit. Lit.; weitere Anwendungen: A. De Leenheer, J. E. Sinsheimer, J. H. Burckhalter, J. Pharm. Sci. 61, 273 (1972).
- [403] H. G. Heller, R. M. Megui, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1974, 923; Zwischenprodukt nachweis beim 1,2-Bis(diphenylmethylene)cyclobutan: G. Kaupp, H.-W. Grüter, Angew. Chem. 90, 53 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 52 (1978).
- [404] F. Toda, E. Todo, Bull. Chem. Soc. Jpn. 49, 2503 (1976).
- [405] J. Meinwald, J. W. Young, E. J. Walsh, A. Courtin, Pure Appl. Chem. 24, 509 (1970); vgl. W. Sieber, R. Heimgartner, H.-J. Hansen, H. Schmidt, Helv. Chim. Acta 55, 3005 (1972).
- [406] J. Schmidlin, A. G. Banus, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45, 1344 (1912).
- [407] E. D. Owen, D. M. Allen, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II 1973, 95.
- [408] E. W. Förster, K. H. Grellmann, J. Am. Chem. Soc. 94, 634 (1972), zit. Lit.
- [409] O. L. Chapman, G. L. Eian, A. Bloom, J. Clardy, J. Am. Chem. Soc. 93, 2918 (1971); weitere Beispiele: A. G. Schultz, W. K. Hagmann, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 726; Blitzphotolyse: K. H. Grellmann, W. Kuehnle, T. Wolff, Z. Phys. Chem. (Frankfurt) 101, 295 (1976).
- [410] K. P. Zeller, H. Petersen, Synthesis 1975, 532; K. P. Zeller, S. Berger, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II 1977, 54.
- [411] A. G. Schultz, R. D. Lucci, W. Y. Fu, M. H. Berger, J. Erhardt, W. K. Hagmann, J. Am. Chem. Soc. 100, 2150 (1978); dort auch Morphin, Codein.
- [412] A. G. Schultz, W. Y. Fu, R. D. Lucci, B. G. Kurr, K. M. La, M. Boxer, J. Am. Chem. Soc. 100, 2140 (1978); vgl. T. Wolff, ibid. 100, 6157 (1978).
- [413] J. R. Plummer, V. I. Klingebiel, Chem. Commun. 1969, 648.
- [414] R. Lapouyade, R. Koussini, H. Bouas-Laurent, J. Am. Chem. Soc. 99, 7374 (1977); vgl. die verwandte Photoreaktion von 3-Benzyl-10-phenylisoalloxazin: W. R. Knappe, Chem. Ber. 107, 1614 (1974).
- [415] R. Lapouyade, P. De Mayo, Can. J. Chem. 50, 4068 (1972).
- [416] K. H. Grellmann, E. Tauer, Tetrahedron Lett. 1967, 1909.
- [417] D. Bellus, K. Schaffner, Helv. Chim. Acta 51, 221 (1968).
- [418] L. A. Paquette, T. G. Wallis, K. Hirotsu, J. Clardy, J. Am. Chem. Soc. 99, 2815 (1977).