

werden die tertiären Alkohole **6** nur gebildet, wenn man während der Aufarbeitung weiteres R²Li zusetzt (Tabelle 2, letzte Zeile). Dieses Experiment stützt auch den bereits von Gilman et al.^[3c] für die Reaktion von Phenyllithium mit Kohlendioxid zu Benzophenon vorgezeichneten Reaktionsablauf: Demnach addiert CO₂ **1** an die erste Alkyllithiumverbindung **2a**; das entstandene Lithiumcarboxylat **3** reagiert mit der zweiten Alkyllithiumverbindung **2b** oder mit Lithiumhydrid (**2b**, R² = H) zum dilithiierten Acetal **4**; Hydrolyse führt zum Keton bzw. Aldehyd **5**.

Die unerwünschte Bildung von Alkoholen lässt sich unterdrücken: Dazu überführt man die dilithiierten Acetale **4** mit Chlortrimethylsilan in die Trimethylsilylacetales **7** und hydrolysiert diese anschließend mit wäßriger Salzsäure.

Die Reaktion bietet sich zur Synthese fast beliebig substituierter und schwierig zugänglicher, auch ¹³C-markierter Ketone und Aldehyde (aus ¹³C-Carbonat) an. Variation der Reaktionsbedingungen nach Tabelle 2 öffnet auch den Zugang zu speziellen tertiären Alkoholen.

Experimentelles

Ketone und Aldehyde: In einer Schutzgasapparatur mit zusätzlicher Schutzgas einleitung in die Reaktionsmischung wird unter Argon abgetrocknetes, zerstoßenes CO₂ **1** (132 g) in ca. 50 mL Lösungsmittel (Tabelle 1) suspendiert und die auf -40°C gekühlte Alkyllithiumverbindung **2a** (0.05 mol) in 30 mL Lösungsmittel innerhalb von 10 min zugetropft; umgekehrtes Vorgehen führt überwiegend zu symmetrischen Ketonen. Nachdem alles CO₂ abgereagiert hat oder in Lösung gegangen ist, wird noch 1 h bei -10°C gerührt. 10 bis 15 min unter Rückfluß erhitzt und anschließend durch den Gaseinleitungsanschluß CO₂-frei gespült (Ba(OH)₂-Kontrolle).

Ketone: Bei 0°C tropft man innerhalb von 1 min die Alkyllithiumverbindung **2b** (0.06 mol, 1 bis 1.5 M Lösung) zu und erhitzt 5 h (Suspensionen 10 bis 24 h) unter Rückfluß. Der Reaktionsfortschritt kann titrimetrisch nach [5] verfolgt werden.

In-situ-Variante: Alternativ kann mit Lithium (0.06 mol, 0.48 g) versetzt, die Alkyllithiumverbindung **2b** durch Zutropfen des Halogenalkans (0.06 mol) innerhalb 30 min *in situ* bereitet und die Reaktionsmischung wie bereits beschrieben 5 bis 10 h erhitzt werden.

Aldehyde: Nach vollständiger CO₂-Entfernung (Ba(OH)₂-Kontrolle, Metallhydride und CO₂ bilden explosionsfähige Mischungen [6!]) wird die auf -40°C gekühlte Reaktionsmischung mit Lithiumhydrid (**2b**, R² = H, 0.065 mol, 0.48 g) versetzt, vorsichtig auf Raumtemperatur erwärmt und 12 h gerührt oder bei langsamer Reaktion 12 bis 24 h unter Rückfluß erhitzt.

Aufarbeitung: Zur Hydrolyse wird die Reaktionsmischung in Portionen von 2 mL entweder in kalte Salzsäure (1*n*, 130 mL) oder in gesättigte wäßrige NH₄Cl-Lösung (50 mL) pipettiert (umgekehrtes Vorgehen führt überwiegend zu den tertiären Alkoholen) oder bei 0°C mit frisch destilliertem Chlortrimethylsilan (15 mL) versetzt, der Ansatz auf Raumtemperatur erwärmt und mit Salzsäure (1*n*, 50 mL) gequenkt (Tabelle 1). Die Phasen werden getrennt, die wäßrige Phase mit Ether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, abfiltriert und fraktioniert oder umkristallisiert. Reinheit und Identität der literaturbekannten Carbonylverbindungen (Tabelle 2) werden gaschromatographisch und durch ¹H-NMR-Spektroskopie gesichert.

Eingegangen am 25. Februar 1992 [Z 5210]

CAS-Registry-Nummern:

- 5a**, 6249-80-5; **5b**, 938-16-9; **5c**, 31595-32-1; **5d**, 141957-79-1; **5e**, 2489-59-0; **5f**, 1701-72-0; **5g**, 642-29-5; **5h**, 823-76-7; **5i**, 119-61-9; **5j**, 110-62-3; **5k**, 500-22-1; **5l**, 487-68-3; **5m**, 630-19-3; **5n**, 1489-69-6; CO₂, 124-38-9; PhLi, 591-51-5; tBuLi, 594-19-4; 3-Pyridyl-Li, 60573-68-4; 1-Naphthyl-Li, 14474-59-0; Cyclohexyl-Li, 10074-42-7; BuLi, 109-72-8; Mesityl-Li, 5806-59-7; Cyclopropyl-Li, 3002-94-6; Prop-2-enyl-Li, 3052-45-7; 2-Pyridyl-Li, 17624-36-1; 2-Furyl-Li, 2786-62-9; MeLi, 917-54-4; LiH, 7580-67-8; 2-Tetrahydrofuryl-Li, 141957-80-4.

[1] V. Grignard, *Ann. Chim. Ser. 7* **1901**, 24, 433.

[2] H. Kolbe, E. Lautemann, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1860**, 113, 125; R. Schmitt, DRP 29939, **1884**.

[3] a) F. Bodroux, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1903**, 137, 710; b) *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1904**, 31(3), 24; c) H. Gilmann, P. R. Van Ess, *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, 55, 1258; d) D. Seyferth, R. Spohn, *ibid.* **1969**, 91, 6192; e) L. Garnier, Y. Rollin, J. Perichon, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 367, 347.

[4] A. R. Katritzky, M. Black, W.-Q. Fan, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 5045.

[5] F. C. Watson, J. F. Eastham, *J. Organomet. Chem.* **1967**, 9, 165.

[6] G. Barbaras, G. D. Barbaras, A. E. Finholt, H. J. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 877.

Bis(trisyl)oxadiboriran**

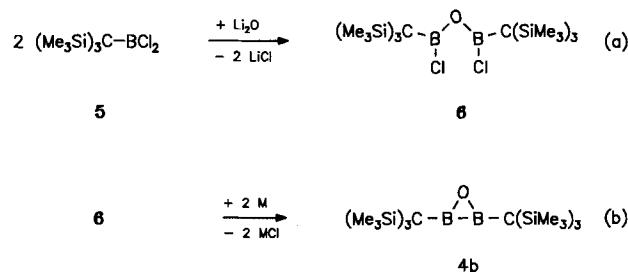
Von Peter Paetzold*, Laurence Géret-Baumgarten und Roland Boese

Professor Hermann Stetter zum 75. Geburtstag gewidmet

Wie ab-initio-Rechnungen zeigen^[1], besteht bei den Diboriranen **1a**–**4a** (R = R' = H) die Tendenz zu einer Verkürzung des B-B-Abstandes und einer Aufweitung des Winkels H-B-B mit zunehmender Elektronegativität von Y. Diese Tendenz findet man auch bei den entsprechenden Heterocyclopropanen und Disiliranen.



Im Falle der Azadiborirane **3** stehen experimentelle Strukturbestimmungen im Kristall nur für zwei Derivate mit B-gebundenen Aminogruppen zur Verfügung^[2, 3]. Die starken elektronischen Effekte dieses Substituenten lassen einen Vergleich mit der theoretischen Vorhersage wenig sinnvoll scheinen; ein Alkylderivat (**3b**, R = R' = tBu) erwies sich als im Kristall fehlgeordnet^[4]. Wir haben jetzt zum ersten Mal ein Oxadiboriran, die Titelverbindung **4b**, hergestellt, indem wir zunächst das Chlorboran **5** nach Gleichung (a) in das Diboryloid **6** und dieses durch Reduktion mit Na/K-Legierung nach Gleichung (b) in **4b** überführten.



Das farblose, kristalline Produkt **4b** gibt in C₆D₆ für die Atome H, B und C nur je ein NMR-Signal^[5]. Mit einer durch ab-initio-Rechnungen für die Stammverbindung **4a** ermittelten Struktur lässt sich nach dem IGLO-Verfahren eine NMR-Verschiebung von $\delta(^{11}\text{B}) = 67.0$ bestimmen^[6], die mit dem für **4b** gemessenen Wert von 65.7 gut übereinstimmt. Die Röntgenstrukturanalyse von **4b**^[7] bestätigt die Dreiringstruktur mit nahezu linearer C-B-B'-C'-Einheit (Abb. 1). Die O-Atome sind um die kristallographische C₂-Achse fehlgeordnet und folglich mit halber Elektronendichte auf beiden Seiten der B-B'-Bindung zu finden. Diese Fehlordnung erzeugt Centrosymmetrie, die – wie die anisotropen Versetzungsparameter zeigen – für die Gruppen C(SiMe₃)₃ streng gilt. Dieselben Parameter deuten im Bereich des Dreirings und hier besonders an den O-Atomen eine Auslenkung aus der Ringebene an, die eine exakte Beschreibung der Ringgeometrie unmöglich macht.

[*] Prof. Dr. P. Paetzold, L. Géret-Baumgarten
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Templergraben 55, W-5100 Aachen

Dr. R. Boese
Institut für Anorganische Chemie der Universität-Gesamthochschule
Universitätsstraße 5–7, W-4300 Essen

[**] TrisyI = Tris(trimethylsilyl)methyl.

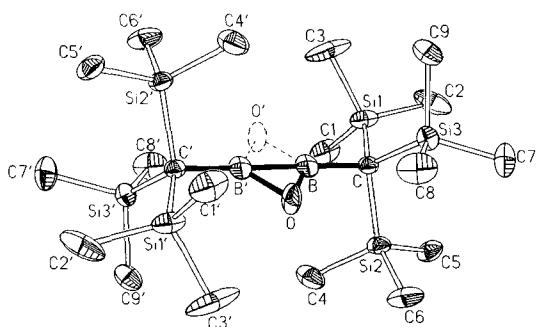
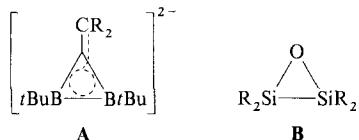


Abb. 1. Molekülstruktur von **4b** im Kristall. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen, gestrichene und ungestrichene Atome sind durch die kristallographische Zentrosymmetrie äquivalent, das fehlgeordnete Sauerstoffatom ist als gestrichelte Randellipse gezeichnet, und die Wasserstoffatome wurden der Übersicht halber weggelassen. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] (Standardabweichungen in Klammern): B-B' 1.601(7), B-O 1.545(5), B'-O 1.510(6), B-C 1.544(4); O-B-B' 57.4(3), B-O-B' 63.2(3), C-B-O 120.2(3), C-B-B' 177.7(3).

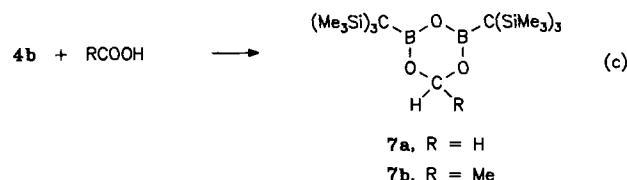
Trotz der Fehlordnung auch im Bereich der B-B'-Bindung läßt sich deren Länge mit hinreichender Sicherheit zu 1.60 Å angeben. Sie ist damit fast ebenso kurz wie die unseres Wissens mit 1.58 Å kürzeste bisher gemessene B-B'-Bindung im Anion **A** ($R = \text{SiMe}_3$)^[8]; dabei ist zu berücksichtigen, daß



B-B'-Bindungslängen über einen weiten Bereich streuen; so betrachtet man etwa den Abstand B7-B8 in $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ mit 2.01 Å^[9] immer noch als bindend. Der für **4a** berechnete B-B'-Abstand liegt mit 1.594 (3-21G^[11]) oder 1.562 Å (MP2/6-31G*^[6]) nahe dem für **4b** gemessenen. Die Theorie^[11] zeichnet das Bild eines Diboran(2) $\text{RB} = \text{BR}$, das durch ein O-Atom ähnlich überbrückt wird wie ein Olefin durch ein sideon gebundenes Übergangsmetall („σ-bridged π bonding“). Im Oxadisiliran **B** ($R = \text{Mes}$), das mit Dreiringen vom Typ **4** durch die Schrägbeziehung im Periodensystem verwandt ist, findet man den Si-Si-Abstand mit 2.23 Å^[10] näher bei der Si-Si-Doppel- als bei der Si-Si-Einfachbindungslänge, wobei zu bedenken ist, daß hier – anders als in der Borchemie – die Abstände kaum streuen. Sowohl beim Oxadiboriran als auch beim Oxadisiliran lassen sich die kurzen B-B- bzw. Si-Si-Abstände allerdings auch mit dem Modell gekrümmter Bindungen („bent bonds“) ohne π-Wechselwirkung zutreffend beschreiben^[11]. Die mit 1.545 und 1.510 Å auffallend großen B-O-Abstände von **4b** stimmen mit den für **4a** berechneten (1.409^[11] bzw. 1.403 Å^[6]) nicht gut überein und erweisen sich auch als drastisch größer als der an der offenkettigen Vergleichsverbindung $(\text{RO})_2\text{B}-\text{B}(\text{OR})_2$ ($\text{RO} = -\text{O}-\text{CMe}_2-\text{CMe}_2-\text{O}-$) gemessene Abstand von 1.32 Å^[12]. Die Winkel C-B-B' und B-B'-C' von **4b** (177.7 bzw. 182.3°) sind wegen der Fehlordnung des O-Atoms mit den für **4a** berechneten von 173.9°^[11] bzw. 175.2°^[6] nur insofern vergleichbar, als sie die Tendenz zur Linearisierung der Kette R-B-B-R beim Gang von **1** nach **4** richtig wiedergeben; für die nicht bekannten Dreiringverbindungen vom Typ **1** ergibt sich im Falle $R = R' = t\text{Bu}$ (reguläres Dreieck) der entsprechende Winkel zu 150°.

Das Oxadiboriran **4b** erwies sich als wenig reaktiv. Im Gegensatz zum Azadiboriridin **3b** ($R = R' = t\text{Bu}$) reagiert

es weder mit $\text{CO}^{[12]}$, noch mit RN_3 ($R = \text{Pr}, \text{Bu}$)^[13], $\text{BH}_3^{[14]}$ oder $\text{EtB}\equiv\text{N}(\text{iBu})^2$ ^[15], ja nicht einmal mit Alkinen $\text{RC}\equiv\text{CR}$ ($R = \text{Et}, \text{Me}_3\text{Si}$), deren Reaktion mit der B-B'-Bindung von Diboran(4)-Derivaten als typisch gilt. Selbst gegen O_2 und H_2O ist **4b** inert. Versuche, das O-Atom aus **4b** mit Phosphananen PR_3 ($R = \text{Me}, \text{Ph}$) als Akzeptoren reduktiv abzuspalten, ließen **4b** intakt. Die einzige Reaktion, die wir bisher für **4b** fanden, ist die oxidative Addition von Ameisen- oder Essigsäure im Verhältnis 1:1 nach Gleichung (c), bei der man die



kristallinen Produkte **7a, b** in Ausbeuten von 82 bzw. 71 % erhält^[16]. Dabei wirkt (gemäß der Oxidationszahlenanalyse) nicht das Säureproton, sondern das Carboxy-C-Atom oxidiert.

Arbeitsvorschrift

Bis[chlor{tris(trimethylsilyl)methyl}boryl]oxid 6: Zu einer Lösung von 3.57 g **5** [17] in 30 mL THF gibt man 0.17 g Li_2O . Nach 10 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in 20 mL Pentan aufgenommen und LiCl abfiltriert. Bei -80°C kristallisiert 3.10 g (95%) **6**, $F_p = 198^\circ\text{C}$ [18]. Dasselbe Produkt erhält man bei ähnlicher Vorgehensweise auch aus **5** und NaOSiMe_3 im Verhältnis 2:1 (75%).

Bis[tris(trimethylsilyl)methyl]oxadiboriran **4b:** Eine Lösung von 3.10 g **6** in 30 mL Hexan wird in Gegenwart von 3 mL Na/K-Legierung 10 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abfiltrieren von überschüssiger Legierung und von Alkalimetallsalzen wird eingeengt. Durch Sublimation bei $120^\circ\text{C}/0.005$ Torr gewinnt man 1.55 g (57%) **4b**, $F_p = 242^\circ\text{C}$.

Eingegangen am 27. März 1992 [Z 5268]

CAS-Registry-Nummern:

4b, 142066-17-9; **6**, 142066-18-0; **7a**, 142066-16-8; **7b**, 142066-19-1; HCO_2H , 64-18-6; MeCO_2H , 64-19-7.

- [1] C. Liang, L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1878–1884; Rechnungen mit dem 3-21G-Basisatz.
- [2] F. Dirschl, E. Hanecker, H. Nöth, W. Rattay, W. Wagner, *Z. Naturforsch. B* **1986**, *41*, 32–37.
- [3] K.-H. van Bonn, P. Schreyer, P. Paetzold, R. Boese, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1045–1057.
- [4] R. Boese, B. Kröckert, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1913–1915.
- [5] **4b**: NMR (C_6D_6): $\delta(^1\text{H}) = 0.29$; $\delta(^1\text{B}) = 65.7$; $\delta(^{13}\text{C}) = 4.33$ (q); das erfahrungsgemäß breite Signal der B-gebundenen C-Atome wird nicht aufgelöst.
- [6] Wir danken P. von R. Schleyer und M. Bühl, Universität Erlangen, für die Rechnungen mit dem 6-31G*-Basisatz auf MP2-Niveau, die sie bereits vor dem Erscheinen der Arbeit von Allen et al. [1] für uns durchgeführt hatten.
- [7] Kristalldaten von **4b**: $a = 16.033(3)$, $b = 8.906(2)$, $c = 23.781(4)$ Å, $\beta = 109.06(1)$, $V = 3209.5(1.0)$ Å³, $T = 103$ K, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.036 \text{ g cm}^{-3}$, C_2/c (Nr. 15); Nicolet R3m/V-Diffraktometer; $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 2.6 \text{ cm}^{-1}$; Meßbereich $3 \leq 2\theta \leq 40^\circ$; 2098 unabhängige Reflexe, davon 1798 beobachtet mit $F_0 \geq 4\sigma(F)$; anisotrope Temperaturfaktoren für die Nichtwasserstoffatome; 163 verfeinerte Parameter; $R = 0.0424$, $R_w = 0.0520$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320470, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] H. Meyer, G. Schmidt-Lukasch, G. Baum, W. Massa, A. Berndt, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 801–806.
- [9] J. S. Kasper, C. M. Lucht, D. Harker, *Acta Crystallogr.* **1950**, *3*, 436–455.
- [10] H. B. Yokelson, A. J. Millevolte, G. R. Gillette, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6865–6866.
- [11] J. A. Boatz, M. S. Gordon, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 3025–3029.
- [12] H. Nöth, *Z. Naturforsch. B* **1984**, *39*, 1463–1466.

- [13] P. Paetzold, B. Redenz-Stormanns, R. Boese, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 910–911; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 900–903.
 [14] P. Paetzold, B. Redenz-Stormanns, R. Boese, M. Bühl, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1059–1060; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1059.
 [15] P. Paetzold, B. Redenz-Stormanns, R. Boese, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1435–2441.
 [16] **7a**: Fp = 228 °C (aus Pentan); NMR (C_6D_6): $\delta(^1H)$ = 0.30 (s, 54 H), 4.85 (s, 2 H); $\delta(^{11}B)$ = 32.7; $\delta(^{13}C)$ = 5.1 (q), 84.3 (t). – **7b**: Fp = 142 °C (aus Pentan); NMR (C_6D_6): $\delta(^1H)$ = 0.27 (s, 54 H), 1.54 (d, 3 H), 4.12 (q, 1 H); $\delta(^{11}B)$ = 32.3; $\delta(^{13}C)$ = 4.2 (q), 30.5 (q), 89.3 (d).
 [17] S. S. Al-Juaid, C. Eaborn, M. N. A. El-Kheli, P. B. Hitchcock, P. D. Likkiss, M. E. Molla, J. D. Smith, J. A. Zora, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 447–452.
 [18] **6**: NMR (C_6D_6): $\delta(^1H)$ = 0.32 (s); $\delta(^{11}B)$ = 40.4; $\delta(^{13}C)$ = 5.2 (q), 19.4 (s).

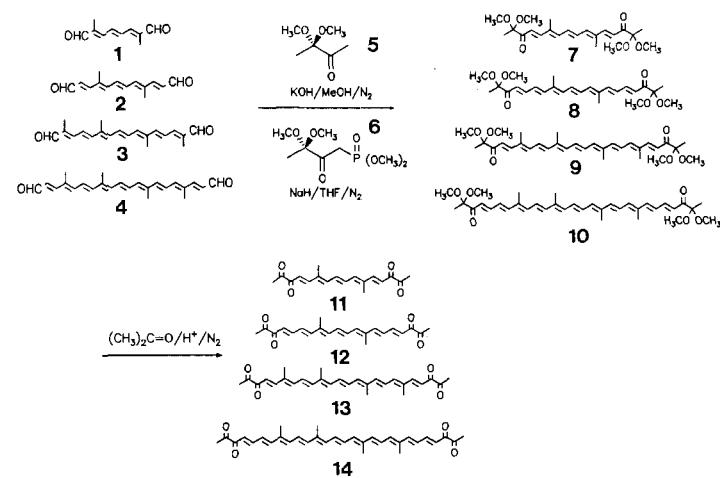


Abb. 1. Synthese der Tetramethoxydiapocarotindione **7–10** und der Diapocarotetrone **11–14**. Als Carbonylgruppenlieferant kann **5** oder **6** verwendet werden.

Duale Fluoreszenz modifizierter Carotinoide**

Von Hans Bettermann*, Martin Bienioschek, Hans Ippendorf und Hans-Dieter Martin*

Carotinoide zählen, auch mengenmäßig, zu den bedeutendsten natürlich vorkommenden Chromophoren^[1, 2]. Bei der Photosynthese in höheren Pflanzen, Algen und Bakterien übernehmen sie eine doppelte Funktion: a) Sie absorbieren als akzessorische Pigmente Energie (Antennenfunktion), dienen also dem Energietransfer, und b) sie löschen den Tripletzustand diverser Chlorophylle oder „entsorgen“ reaktive oder angeregte Sauerstoffspezies.

Wesentlich für das Verständnis der Energietransferprozesse bei Carotinoiden ist die Kenntnis ihrer niedrigsten angeregten Zustände, insbesondere der Zustände S_1 (2^1A_g), S_2 (1^1B_u) und T_1 (C_{2h} -Symmetrie vorausgesetzt). Leider ist über die energetische Lage von S_1 und T_1 trotz intensiver spektroskopischer Untersuchungen^[3–10] wenig bekannt: Konventionelle Absorptionsspektroskopie zeigt nur den intensiven S_0 – S_2 -Übergang an. Auch durch Fluoreszenzspektroskopie lässt sich bei langketten Polyenen wie β -Carotin keine Information über die energetische Lage von S_1 erhalten.

Experimentell wurde gefunden, daß kürzere Polyene mit weniger als neun Doppelbindungen aus dem ersten angeregten, in Absorption verbotenen Singulettzustand S_1 fluoreszieren, hingegen die längeren Carotinoide wie β -Carotin mit mehr als acht π -Bindungen eine anti-Kasha-Emission aus dem S_2 -Zustand aufweisen^[11]. Wir berichten nun über die Synthese neuartiger modifizierter Carotinoide mit neun und mit elf π -Bindungen, bei denen duale Fluoreszenz, d. h. Emission aus dem S_1 - und dem S_2 -Zustand auftritt und somit die energetische Lage von S_1 zumindest approximativ bestimmt werden kann.

Bei der Planung der Synthese modifizierter, ausreichend photostabiler Carotinoide ließen wir uns zuerst von der Überlegung leiten, die in Lycopin vorhandenen gesättigten Ethanofragmente durch konjugativ stabilisierende Carbonylgruppen (Oxalylfragmente) zu ersetzen. Dazu sollten zwei C_4 -Endkomponenten mit einer C_n -Zentralkomponente (Dialdehyde **1–4**) nach dem Syntheseprinzip $C_4 + C_n + C_4 = C_{n+8}$ verknüpft werden. Wie in Abbildung 1 gezeigt,

können auf diese Art die Dione **7–10** und die Tetrone **11–14** erhalten werden (Tabelle 1). Während die Farbe der Dione **7–10** von gelb bis dunkelrot variiert, sind die Tetrone **11–14** orange- bis rotstichig-blaufarben. Die Photostabilität der

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten von **6–14** [a].

6: MS(70 eV): m/z 209 (M^+)
7: Fp = 174 °C, MS(70 eV): m/z 392 (M^+), UV/VIS($CHCl_3$): $\lambda[\text{nm}](\epsilon)$ = 409 (64000), 433 (63500)
8: Fp = 157 °C, MS(70 eV): m/z 444 (M^+), UV/VIS($CHCl_3$): $\lambda[\text{nm}](\epsilon)$ = 457 (79000), 484 (73000)
9: Fp = 204 °C, MS(70 eV): m/z 524 (M^+), UV/VIS($CHCl_3$): $\lambda[\text{nm}](\epsilon)$ = 499 (99800), 530 (85900)
10: Fp = 216 °C, MS(70 eV): m/z 576 (M^+), UV/VIS($CHCl_3$): $\lambda[\text{nm}](\epsilon)$ = 515 (119000), 555 (87500)
11: Fp = 197 °C, MS(70 eV): m/z 300 (M^+), UV/VIS($CHCl_3$): $\lambda[\text{nm}](\epsilon)$ = 488 (59700), 510 (60900)
12: Fp = 190 °C, MS(70 eV): m/z 352 (M^+), UV/VIS($CHCl_3$): $\lambda[\text{nm}](\epsilon)$ = 508 (58400), 483 (57500)
13: Fp = 217 °C, MS(70 eV): m/z 432 (M^+), UV/VIS($CHCl_3$): $\lambda[\text{nm}](\epsilon)$ = 532 (85300), 555 (80800)
14: Fp = 240 °C, MS(70 eV): m/z 484 (M^+), UV/VIS($CHCl_3$): $\lambda[\text{nm}](\epsilon)$ = 549 (112000), 580 (110000)

[a] Für alle Verbindungen liegen korrekte Elementaranalysen vor. Die Substanzen wurden säulenchromatographisch gereinigt und die Reinheit durch Dünnschichtchromatographie überprüft.

Dione **7–10** bei Bestrahlungsdichten in der Größenordnung von 10^{22} Photonen $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ist ausreichend für die spektroskopischen Untersuchungen (siehe Experimentelles), während sich die Tetrone **11–14** entgegen der Erwartung unter den gleichen Bedingungen als nicht genügend persistent erwiesen. Im folgenden werden deshalb eingehender die Ergebnisse der Fluoreszenzspektroskopischen Untersuchung von **8** und **9** beschrieben.

In den Absorptionsspektren von unsubstituierten oder mit gleichen Endgruppen substituierten all-trans-Polyenen ist der sichtbare Übergang mit der niedrigsten Energie die S_0 – S_2 -Bande, da der S_0 – S_1 -Übergang symmetrieverboten und deshalb mit konventioneller Absorptionsspektroskopie nicht nachzuweisen ist. Der S_1 -Zustand von all-trans-Polyenen (Punktgruppe C_{2h}) gehört wie der Grundzustand zur Symmetrierasse A_g . Dies wurde durch Zweiphotonenspektroskopie bestätigt^[10]. Der Ersatz endständiger Doppelbin-

[*] Dr. H. Bettermann, Dipl.-Chem. M. Bienioschek
Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität
Universitätsstraße 1, W-4000 Düsseldorf

Prof. Dr. H.-D. Martin, Dipl.-Chem. H. Ippendorf
Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie
der Universität Düsseldorf

[**] Chromophore Systeme, 5. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG gefördert. – 4. Mitteilung: H.-D. Martin, T. Werner, *J. Mol. Struct.* **1992**, *266*, 91–96.