

Gerhard Quinkert, Walter-Wielant Wiersdorff¹⁾, Manfred Finke²⁾,
Konrad Opitz³⁾ und Friedrich-Gustav von der Haar⁴⁾

Lichtinduzierte Reaktionen, V⁵⁾

Darstellung und electrocyclische Isomerisierungen des Tetraphenyl-*o*-chinodimethans⁶⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Braunschweig

(Eingegangen am 17. Januar 1968)

Bei -185° bewirkt UV-Licht eine quantitative Photo-Isomerisierung des *cyclo*-Isomeren **6**, das durch Photo-Decarbonylierung von **5** bei -75° zugänglich ist, zum *seco*-Isomeren **12**. Durch Bestrahlen des ersten in Substanz isolierten Isodihydroanthracen-Derivats **7**, das durch thermische Isomerisierung bereits unterhalb von Raumtemperatur aus dem Benzocyclobuten-Derivat **6** entsteht, mit Licht der Wellenlängen um 404 nm bei -185° ist ebenfalls vollständig **12** erhältlich. Licht der Wellenlängen um 530 nm wandelt Tetraphenyl-*o*-chinodimethan bei -185° ausschließlich in **7** um. Je nach den verwendeten Wellenlängenbereichen sind photostationäre Zustände mit unterschiedlicher Beteiligung von **12** und **7** erreichbar. Die Konstitutionen von **6** und **7** werden spektroskopisch und durch chemische Folgereaktionen gesichert; die Konstitution von **12**, das bei -180° kein ESR-Signal zeigt, geht aus seinen Verknüpfungen mit **6** und **7** hervor. Die unter sehr milden Bedingungen erfolgende thermische Isomerisierung von **12** zum kinetisch bevorzugten **6** sowie die bei -185° eintretende photochemische Isomerisierung von **12** zu **7** lassen sich als electrocyclische Transformationen des zwangsläufig nichtplanaren *seco*-Isomeren verstehen.

1) Badische Anilin- & Soda-Fabrik Ludwigshafen; Versuche Braunschweig 1965/67.

2) Promotionsstipendiat der VW-Stiftung 1965/67; Teilergebnisse der Dissertat. 1968, Techn. Hochschule Braunschweig.

3) Farbwerke Hoechst AG; Versuche Braunschweig 1963/65.

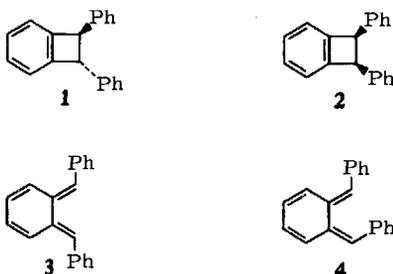
4) Promotionsstipendiat der VW-Stiftung 1964/66; Versuche Braunschweig 1966.

5) IV. Mittel.: G. Quinkert, K. Opitz, W.-W. Wiersdorff und M. Finke, Liebigs Ann. Chem. **693**, 44 (1966).

6) Ein Teil der Ergebnisse wurde in einer Kurzmitteilung erwähnt: G. Quinkert, W.-W. Wiersdorff, M. Finke und K. Opitz, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 2193; siehe ferner „Reactivity of the Photoexcited Organic Molecule“, S. 322, Interscience Publ., New York, 1967.

1. Einleitung

Unsere bislang an cyclischen Ketonen vorgenommenen Photo-Isomerisierungen⁷⁻⁹⁾, Photo-Decarbonylierungen^{10,11)} und Photo-Oxydationen¹²⁾ verfolgten das Ziel, neue präparative Methoden zu erschließen. Die vorliegende Publikation beschreibt ebenfalls die Verwendung von Licht als Reagenz; jedoch mit der veränderten Zielsetzung, bei Raumtemperatur kinetisch instabile Verbindungen durch Tieftemperatur-Photolyse einer unmittelbaren Untersuchung zugänglich zu machen. Nachdem indirekte Argumente für die Existenz kurzlebiger *o*-Chinodimethan-Derivate⁵⁾ präsentiert wurden, ist es wünschenswert, mehr Licht in diese unterentwickelte Klasse der Abkömmlinge eines einfach alternierenden Kohlenwasserstoffs zu bringen.



Wie in der vorausgegangenen Mitteilung erörtert, sprechen kinetische¹³⁾ und stereochemische⁵⁾ Befunde im Fall der stereospezifischen, bereits bei Raumtemperatur erfolgenden Adduktbildung zwischen den konfigurations-isomeren 3,4-Diphenylbenzocyclobuten-Derivaten 1 und 2 und Dienophilen für das intermediäre Auftreten der konfigurations-isomeren 7,8-Diphenyl-*o*-chinodimethan-Verbindungen 3 und 4. In der bereits erwähnten wechselseitigen Photo-Isomerisierbarkeit von 1 und 2⁵⁾, die unter Mitbeteiligung von 3 und 4 zwanglos verständlich ist¹⁴⁾, existiert ein experimenteller Anhaltspunkt für die Annahme, daß sich die photoaktivierten Vierring-Kohlenwasserstoffe unter Öffnung der 3,4-Bindung stabilisieren. Um vorerst mögliche stereochemische Komplikationen zu vermeiden, die in der Konfigurationsisomerie sowohl der erwähnten Benzocyclobuten- als auch der zugehörigen *o*-Chinodimethan-Derivate begründet sind, haben wir unser Interesse zunächst auf die tetraphenyl-substituierten Vertreter gerichtet.

⁷⁾ G. Quinkert, *Angew. Chem.* **77**, 229 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 211 (1965).

⁸⁾ G. Quinkert, *Pure appl. Chem.* **9**, 607 (1964).

⁹⁾ G. Quinkert, G. Cimbollek und G. Buhr, *Tetrahedron Letters* [London] **1966**, 4573.

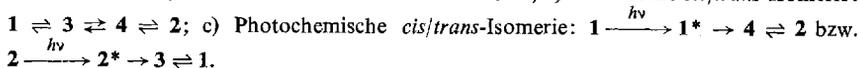
¹⁰⁾ G. Quinkert, K. Opitz, W.-W. Wiersdorff und J. Weinlich, *Tetrahedron Letters* [London] **1963**, 1863.

¹¹⁾ H.-P. Lorenz, Dissertat. 1968, Techn. Hochschule, Braunschweig.

¹²⁾ G. Quinkert und H.-G. Heine, *Tetrahedron Letters* [London] **1963**, 1659.

¹³⁾ R. Huisgen und H. Seidel, *Tetrahedron Letters* [London] **1964**, 3381.

¹⁴⁾ Die im angesprochenen System beobachteten Umwandlungen lassen sich folgendermaßen rationalisieren: a) Valenztautomerie: $1 \rightleftharpoons 3$ bzw. $2 \rightleftharpoons 4$; b) Thermische *cis/trans*-Isomerie:



Nach den guten Erfahrungen, die wir mit der Photo-Decarboxylierung von *cis*-1.3-Diphenyl-indanon-(2)^{5,15)} zu **1** und **2** gemacht hatten, sahen wir in der lichtinduzierten CO-Eliminierung aus 1.1.3.3-Tetraphenyl-indanon-(2) (**5**) die geeignete Methode zur Darstellung des noch unbekanntes 3.3.4.4-Tetraphenyl-benzocyclobutens (**6**).

5 und 2.2.3.3-Tetraphenyl-indanon-(1) haben *Koelsch* und *LeClaire*¹⁶⁾ bei der Pinakol-Umlagerung eines Gemisches der stereo-isomeren α -Glykole erhalten, die durch Phenyl-Grignardierung von 3.3-Diphenyl-indan-dion-(1.2) entstehen. Auf Grund einer vagen Beziehung zwischen dem Symmetriecharakter der Indanon-Derivate und der relativen Lage ihrer Schmelzpunkte wurde das höher schmelzende Isomere mit der zur Symmetriepunktgruppe C_{2v} gehörenden Konstitution **5** verknüpft. Die spektroskopischen Eigenschaften (s. Versuchsteil 5. 1) fordern jedoch, daß es sich bei dem Keton vom Schmp. 185–186° um **5** handelt und daß das zur Symmetriepunktgruppe C_s gehörende Isomere bei 218–219° schmilzt. (Die Phenylgruppen werden als Pseudoatome behandelt.)

2. 3.3.4.4-Tetraphenyl-benzocyclobuten (**6**) und seine thermische Isomerisierung zum entsprechenden Isodihydroanthracen-Derivat **7**

Da erste Bestrahlungsversuche¹⁷⁾ mit **5** eine Empfindlichkeit des Reaktionsprodukts gegenüber Erwärmung und Zutritt von Luftsauerstoff erkennen ließen, wurde die Photo-Decarboxylierung um -70° in einer Stickstoffatmosphäre mit dem Licht einer Quecksilberhochdruck-Tauchlampe vorgenommen. Die zunächst blaßrote und von etwa -35° ab intensiv gelbgefärbte Bestrahlungslösung wurde unterhalb von 10° vorsichtig aufgearbeitet.

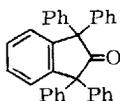
Das kristalline Reaktionsprodukt entspricht laut Molekularformel dem gewünschten Kohlenwasserstoff **6**; die langwellige Absorption (Elektronenspektrum s. Abbild. 1) läßt jedoch nur ein Isomeres hiervon zu. In Übereinstimmung mit den spektroskopischen Daten sowie den chemischen Folgeprodukten besitzt die gelbe Verbindung die Konstitution des 9.9.10-Triphenyl-8a.9-dihydro-anthracens (**7**). Die baseninduzierte Isomerisierung dieses unseres Wissens ersten in Substanz isolierten „Isodihydroanthracen-Derivats“ zu **8a** erfüllt die an seine „Aromatisierungstendenz“ geknüpften Erwartungen. Bereits bei der Filtration einer benzolischen Lösung von **7** über Aluminiumoxid tritt praktisch vollständige Isomerisierung ein; das energieärmere Isomere **8a** entsteht ferner bei Einwirkung einer Alkoholatlösung und läßt sich in der abgekühlten Schmelze von **7** nachweisen.

Beim Kontakt der gelben Substanz oder ihrer benzolischen bzw. ätherischen Lösungen mit Luft — rascher beim Einleiten von Sauerstoff — erfolgt Autoxydation zum farblosen Hydroperoxid **8b**. Das unmittelbar aus **7** und nicht etwa nach vorher-

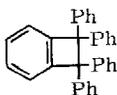
¹⁵⁾ Nach unveröffentlichten Untersuchungen von Dr. *Wiersdorff* ist das bislang verwendete Keton *cis*-konfiguriert; das bis dahin unbekanntes *trans*-Isomere ist ebenfalls dargestellt worden. Die Konfigurationsbestimmungen gelangen durch Berücksichtigung des unterschiedlichen Symmetriecharakters der beiden Isomeren.

¹⁶⁾ *C. F. Koelsch* und *C. D. LeClaire*, *J. org. Chemistry* **6**, 516 (1941).

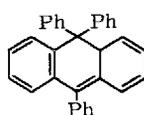
¹⁷⁾ *A. Strijewski*, Dissertat. 1966, Techn. Hochschule, Braunschweig.



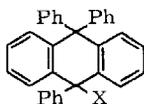
5



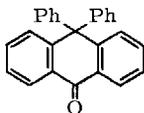
6



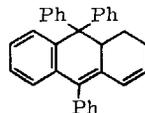
7



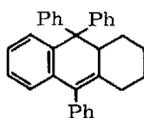
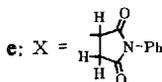
- 8a: X = H
 b: X = OOH
 c: X = OH
 d: X = Cl



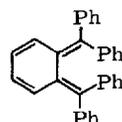
9



10



11



12

riger Isomerisierung aus **8a** gebildete Reaktionsprodukt zeigt die typischen Eigenschaften seiner Verbindungsklasse; Umlagerung zu 10.10-Diphenyl-anthron-(9) (**9**) unter Phenolabspaltung tritt bereits bei der Filtration der benzolischen Lösung an Aluminiumoxid ein, und durch katalytische Hydrierung entsteht **8c**.

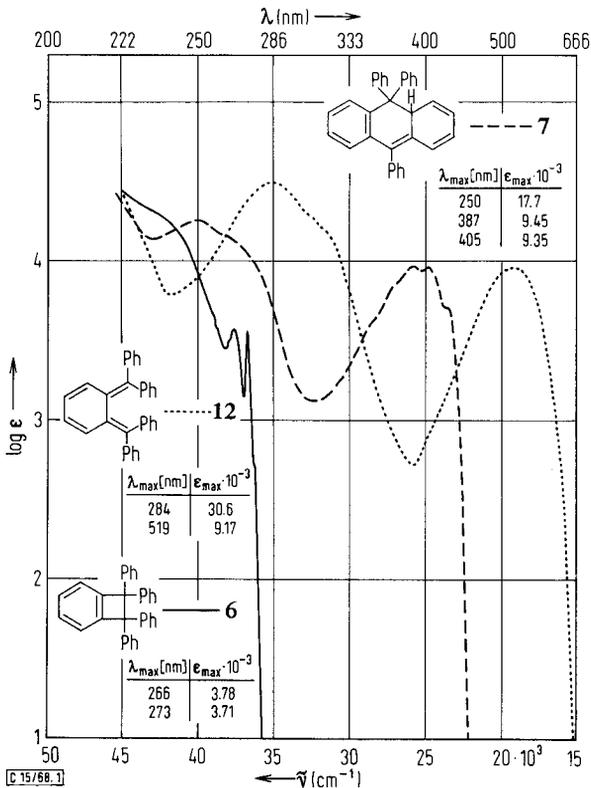
Die HO-Valenzschwingung bei 3500/cm und das auf Zusatz von schwerem Wasser verschwindende Protonensignal bei $\tau = 2.44$ ppm¹⁸⁾ sind mit der angenommenen Hydroperoxy-Gruppierung vereinbar. Umfassender ist die Information des Massenspektrums (s. Abbild. 3). Der Molekülpeak (m/e 440) ist erwartungsgemäß von sehr geringer Intensität ($\sim 2\%$). Fragmente bei m/e 423 (12%) und 407 (100%) (letzteres bleibt bei der Aufnahme des Spektrums in Gegenwart von D₂O unverändert erhalten) entsprechen dem Verlust eines OH- bzw. HO₂-Radikals. Die Fragmente m/e 407 und 423 zerfallen weiter durch 2-maligen Verlust je einer Phenylgruppe zu m/e 330 ($m^*_{407 \rightarrow 330}$ ber. und gef. 267.5) bzw. 346 ($m^*_{423 \rightarrow 346}$ ber. und gef. 283) und m/e 253 ($m^*_{330 \rightarrow 253}$ ber. und gef. 194.0) bzw. m/e 269 ($m^*_{346 \rightarrow 269}$ ber. und gef. 209.2). Die nur thermische Umlagerung zu **9**¹⁹⁾ ist auf Grund des Fragments m/e 347 (72%) sowie des metastabilen Peaks $m^* 344.8$ (theoretisch 345.0) auszuschließen, der dem Übergang von 347 nach 346 entspricht.

18) Stattdessen tritt ein neues Signal bei $\tau = 5.40$ ppm auf, das gebildetem Wasser zuzuschreiben ist.

19) Im Spektrum von **9** (s. Abbild. 3) entspricht der Basispeak (gef. 346.1369; C₂₆H₁₈O = 346.1357) dem Molekül-Ion. Daneben treten die Ionen m/e 269 (98%), das durch Verlust von C₆H₅ aus dem Molekül-Ion entsteht, sowie m/e 239 (45%) hervor, das durch CO-Eliminierung und nachfolgenden Verlust zweier H-Atome aus dem Ion der Massenzahl 269 gebildet wird (M_{gef} = 239.0863; M_{ber} für C₁₉H₁₁ = 239.0860).

In Analogie zur Bildung des Triphenylmethylhydroperoxids²⁰⁾ entsteht eine authentische Probe von **8b** bei der Einwirkung von Wasserstoffperoxid in alkalischem Medium auf **8d**²¹⁾.

Die für das gelbe Photo-Decarboxylierungsprodukt angenommene und durch die beschriebenen Folgeprodukte gerechtfertigte Konstitutionsformel **7** erlaubt eine durchsichtige Interpretation der zugehörigen Spektren.



Abbild. 1. Elektronenspektren der isomeren Kohlenwasserstoffe **6** (—), **7** (---) und **12** (·····) in Isopentan/Methylcyclohexan (4 : 1) bei ca. -185°

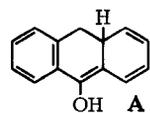
Für eine Diskussion des Elektronenspektrums ist es angebracht, die Absorptionsdaten der beiden Produkte selektiver Hydrierung hinzuzuziehen (s. Abbild. 2). Durch katalytische Hydrierung von **7** (mit dem Hauptmaximum bei Raumtemperatur bei 384 nm²²⁾) an Raney-Nickel erhält man ein Dihydro-Derivat (mit dem Hauptmaxi-

²⁰⁾ H. Wieland und J. Maier, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 1205 (1931).

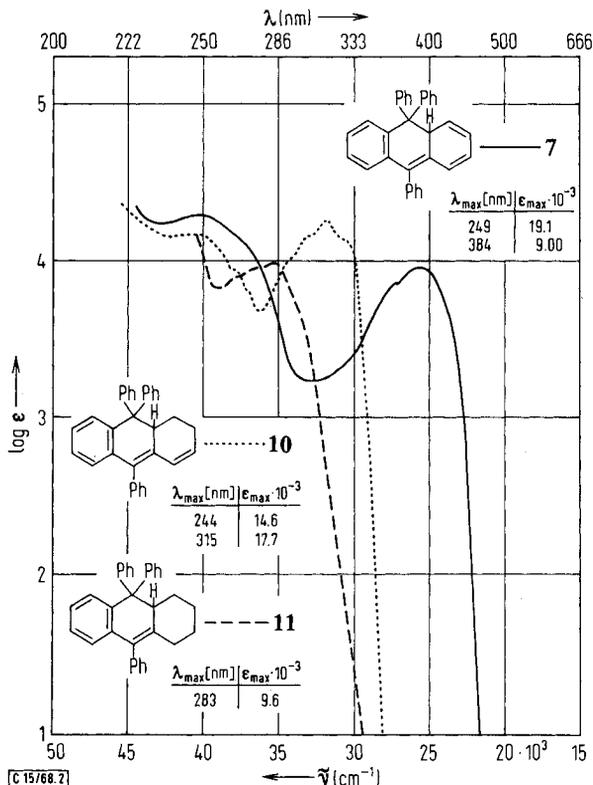
²¹⁾ E. DeBarry Barnett, J. W. Cook und I. G. Nixon, J. chem. Soc. [London] **1927**, 504.

²²⁾ Ullman und Huffman²³⁾ haben dem von ihnen gemessenen Absorptionsmaximum bei 383 nm die intermediär angenommene Konstitution **A** zugeschrieben.

²³⁾ E. F. Ullman und K. R. Huffman, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 1863.



мум bei 315 nm), und bei Verwendung eines Platin-Katalysators entsteht ein Tetrahydro-Produkt (mit dem Hauptmaximum bei 283 nm). Repräsentiert **7** die Grundverbindung, so kommen nur **10** für das Dihydro- und **11** für das Tetrahydro-Derivat in Frage²⁴⁾.



Abbild. 2. Elektronenspektren der Kohlenwasserstoffe **7** (—), **10** (·····) und **11** (---) in Äther bei Raumtemperatur

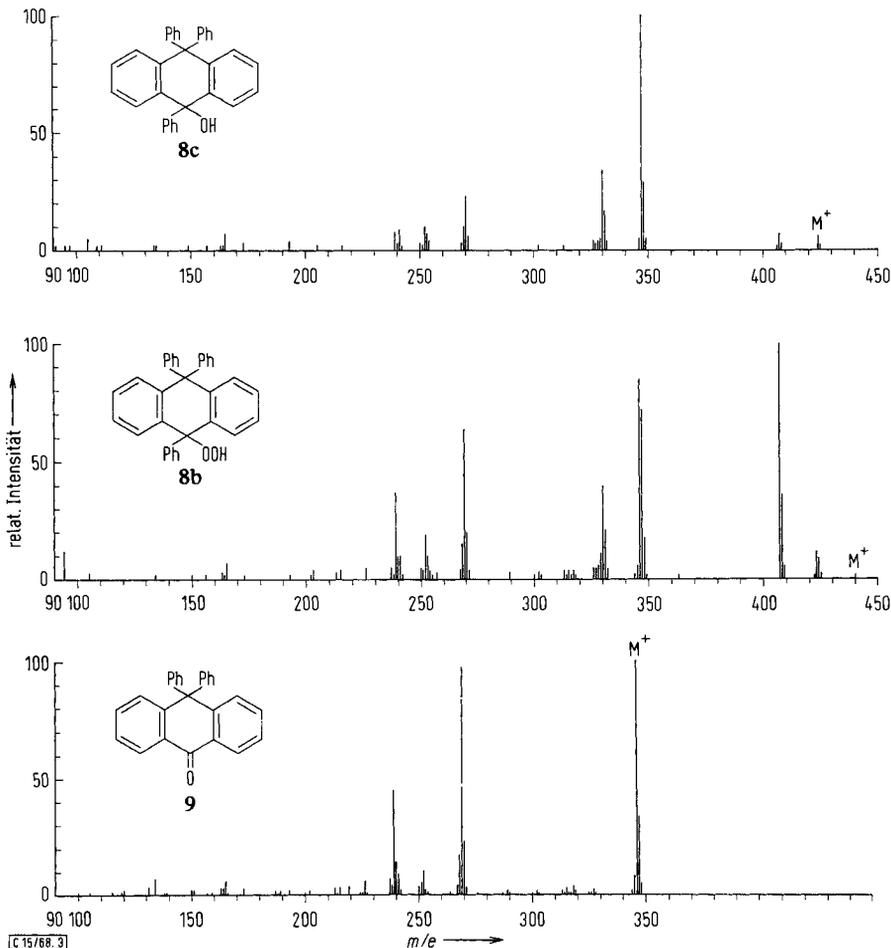
Das Massenspektrum von **7** (s. Abbild. 4) zeigt deutlich den Peak des Molekül-Ions (m/e 408; 22%); der Basispeak (m/e 330) entspricht ionisiertem Diphenylantracen, und dieses Fragment drückt sich auch in den Massenspektren von **5** und von **8a**

²⁴⁾ Die Differenz zwischen den Hauptabsorptionsmaxima von **7** und **10** beträgt 69 nm. Ein Unterschied von 65 nm ist zwischen 3-Chlor- $\Delta^{1,3,5}$ -androstatrienon-(17) und 1,3-Dichlor- $\Delta^{3,5}$ -androstadienon-(17) gefunden worden²⁵⁾. Die 32 nm betragende Rotverschiebung beim Übergang von **11** nach **10** ist etwa der übliche Beitrag einer zusätzlichen konjugierten Doppelbindung²⁶⁾.

²⁵⁾ G. W. Moersch, W. A. Neuklis, T. P. Culbertson, D. F. Morrow und M. E. Butler, J. org. Chemistry **29**, 2495 (1964).

²⁶⁾ L. F. Fieser und M. Fieser, Steroids, S. 17, Reinhold Publ. Corp., New York 1959.

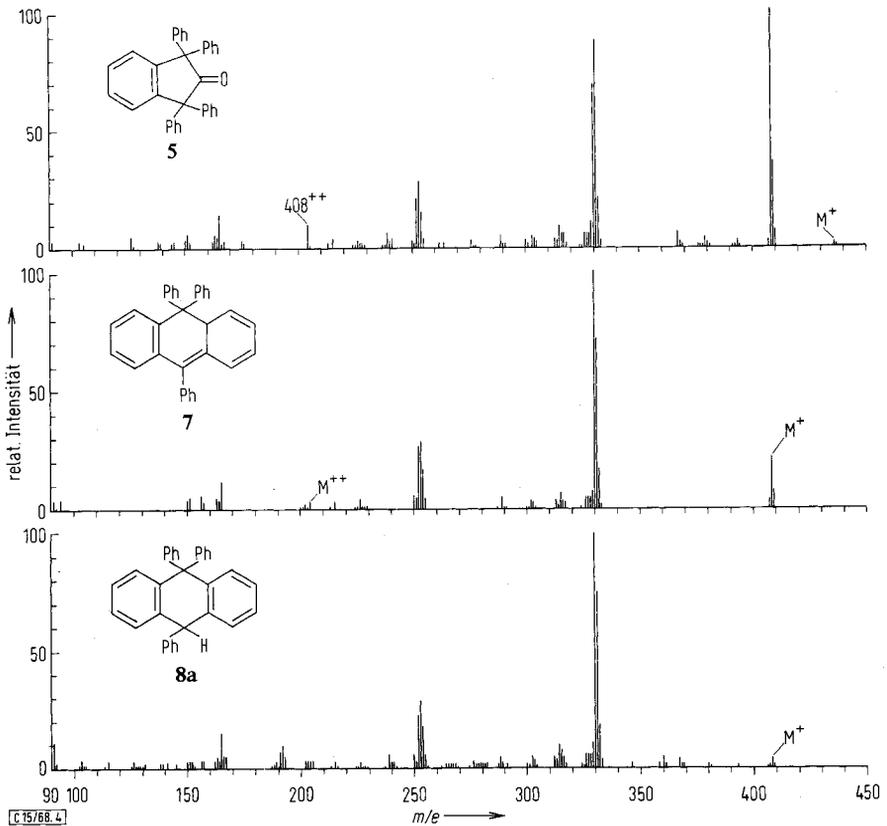
aus²⁷⁾ (s. Abbild. 4). Der metastabile Peak für $m^* 267$, der im Spektrum von **7**, nicht aber in demjenigen von **8a** erscheint, deutet auf den Übergang von 408 nach 330 hin. Daraus folgt die Ionisierung von unverändertem **7**, und zumindest eine vollständig verlaufende, vorherige thermische Isomerisierung zu **8a** ist auszuschließen.



Abbild. 3. Massenspektren von **8c**, **8b** und **9**

Das *NMR-Spektrum* von **7** enthält drei komplexe Multipletts, deren Intensitäten sich in Übereinstimmung mit der angenommenen Konstitutionsformel wie 19 (Aromaten-Protonen) : 4 (Olefin-Protonen) : 1 (Allyl-Proton) verhalten.

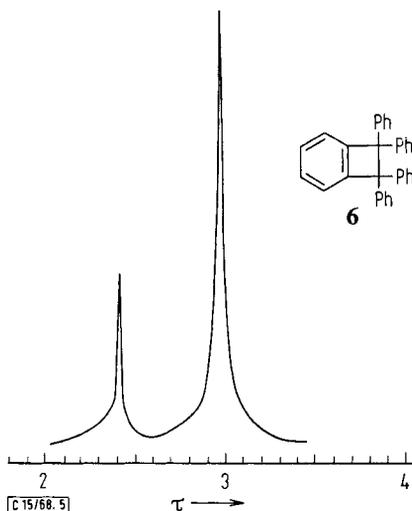
²⁷⁾ **5**, **7** und **8a** zeigen ähnliche Fragmentierungsmuster (s. Abbild. 4). Insbesondere tritt der Peak der Massenzahl 408 in jedem Fall auf; bei **7** (26%) und **8a** (4.5%) kennzeichnet er das Molekül-Ion und bei **5** bildet er sogar den Basispeak. Das Ion m/e 408 ist in den drei genannten Fällen in der Struktur und/oder dem Energiegehalt verschieden. Das Molekül-Ion von **5** (m/e 436) zeigt erwartungsgemäß eine geringe Intensität (1.5%).

Abbild. 4. Massenspektren von **5**, **7** und **8a**

Nach der eindeutigen Identifizierung von **7** sei daran erinnert, daß die dieser Verbindung eigene Gelbfärbung in der ursprünglichen Reaktionslösung erst von etwa -35° ab zu beobachten ist. Die in einer Tieftemperatur-Quarzküvette²⁸⁾ bei -78° vorgenommene und UV-spektroskopisch verfolgte Photo-Decarbonylierung von **5** bestätigt die Vermutung, daß in **7** kein primäres Photo-Produkt vorliegt, sondern daß diese Verbindung erst in einer nachfolgenden Dunkelreaktion entsteht. So ist die bis ins Sichtbare hineinreichende Absorption von **7** auch nicht andeutungsweise zu erkennen. Stattdessen tritt unterhalb von 290 nm ein strukturiertes Absorptionsgebiet auf, wie wir es vom Benzocyclobuten und seinen 3,4-Disubstitutionsprodukten her gewohnt sind (s. Abbild. 1). Die bei -78° aufgearbeitete Bestrahlungslösung liefert tatsächlich **6**; sein bei -50° aufgenommenes NMR-Spektrum (s. Abbild. 5) bestätigt diese Annahme. Außer im Gebiet, das für Aromaten-Protonen charakteristisch ist,

²⁸⁾ Herrn Professor Dr. H. H. Perkampus, Braunschweig, danken wir herzlich für die Skizze der von ihm entworfenen Küvette.

tritt keine weitere Absorption auf; anders als bei **1** und in Übereinstimmung mit **2**²⁹⁾ liegen zwei deutlich voneinander abgesetzte Signalgruppen vor. Die 4 Benzoprotonen absorbieren bei $\tau = 2.41$ ppm, das Signal der viermal fünf Phenylprotonen ($\tau = 2.98$ ppm) ist infolge der Abschirmung dieser Protonen durch die jeweils parallel orientierte, benachbarte Phenylgruppe zu höherem Feld verschoben. Bereits bei etwa -35° wandelt sich **6** vollständig in das *cyclo*-Isomere **7** um.



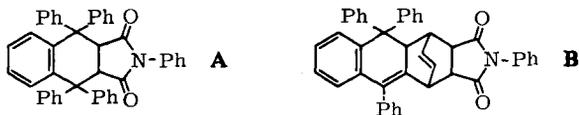
Abbild. 5. NMR-Spektrum von **6** in CDCl_3 bei -50° (s. Versuchsteil)

3. *Seco* / *cyclo*-Isomerie zwischen 7.7.8.8-Tetraphenyl-*o*-chinodimethan (**12**) und **6** bzw. **7**

Für die Deutung der bei Raumtemperatur bereits abgeschlossenen Umwandlung des Benzocyclobuten-Derivates **6** zum Isodihydroanthracen-Abkömmling **7** bietet sich das eigentliche Untersuchungsobjekt dieser Arbeit, 7.7.8.8-Tetraphenyl-*o*-chinodimethan (**12**), als attraktives Zwischenprodukt an; die beobachtete Isomerisierung wäre danach eine Aufeinanderfolge zweier electrocyclischer Umwandlungen³⁰⁾. Da bei der elektronenspektroskopischen Kontrolle der Überführung von **6** nach **7** lediglich die für die beiden betroffenen *cyclo*-Isomeren typischen Absorptionen zu erkennen sind, läßt sich die mögliche Intermediärrolle des *seco*-Isomeren **12** auf diese Weise nicht ermitteln. Auch die in der Diphenyl-Reihe bewährte Adduktbildung eines *o*-Chinodimethan-Derivats mit *N*-Phenyl-maleinimid⁵⁾ führt hier nicht zum Ziel. Läßt man **6** bzw. **7**, die potentiellen Valenztautomeren von **12**, längere Zeit mit dem genannten Dienophil in Lösung stehen, so reagiert **6** überhaupt nicht, **7** dagegen zum Addukt **8e**.

²⁹⁾ Die NMR-Spektren von **1** und **2** sind bereits publiziert worden⁸⁾; zur Interpretation s. l. c.⁵⁾.

³⁰⁾ R. B. Woodward und R. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. **87**, 395 (1965).



Von den drei konstitutions-isomeren Addukten **A**, **B** oder **8e** kann **B** aufgrund der UV-Absorption der bei 251–253° schmelzenden Verbindung (s. 5. 10. 1.) ausgeschlossen werden, die für einen Styrylchromophor nicht in Betracht kommt. Das NMR-Spektrum des isolierten Addukts zeigt ein nur für **8e** zutreffendes ABX-Muster (s. 5. 10. 1.) und schließt somit **A** und **B** aus. Das Massenspektrum von **8e** (s. 5. 10. 1.) ist zwanglos mit der angenommenen Konstitution zu vereinbaren.

Elektrocyclische Umwandlungen werden nicht nur thermisch, sondern auch photochemisch induziert. Infolgedessen haben wir **6** und **7** mit Licht der Wellenlängen um 265 nm bzw. um 404 nm belichtet; zum Abfangen eines potentiellen Zwischenprodukts, das bereits unter den zur Isomerisierung von **6** nach **7** ausreichenden Bedingungen als kinetisch instabil und unmittelbar nicht nachweisbar angesehen werden muß, sind die *cyclo*-Isomeren in eine Methylcyclohexan/Isopentan-Matrix (MCP) eingesperrt worden. Unter diesen Bedingungen tritt in beiden Fällen während der Bestrahlung, wiederum wenig oberhalb der Siedetemperatur des Stickstoffs vorgenommen, ein rot/violett-gefärbtes Glas auf, und nach vollständiger Umsetzung des jeweiligen Edukts liegt dasselbe Produkt mit Absorptionsmaxima bei 284 und 519 nm vor (Elektronenspektrum s. Abbild. 1).

Bildungsgeschwindigkeit und Lage des langwelligen Absorptionsmaximums werden von der Natur des verwendeten Solvens beeinflusst. Die vollständige Umwandlung von **7**³¹⁾ in die rot/violette Verbindung mit Licht um 404 nm dauert in einem Glas aus Äther/Isopentan/Äthanol ca. 4mal so lange wie in der MCP-Matrix³²⁾. Der Übergang zum stärker polaren Lösungsmittel bewirkt eine Blauverschiebung des langwelligen Maximums um 5 nm, während das kurzwellige Maximum unverändert bleibt.

Zwischen –110 und –100° entfärbt sich die bestrahlte Lösung, und es tritt das für **6** charakteristische UV-Spektrum auf, bis dann schließlich bei weiterem Erwärmen **7** entsteht. Bestrahlt man das Isodihydroanthracen-Derivat bei –78° mit Licht um 404 nm, so tritt keine Rot/Violett-Färbung, sondern auf die Bildung von **6** zurückzuführende Entfärbung ein.

Für die durch **12** ausgedrückte Konstitution der nur bei tiefer Temperatur konservierbaren Verbindung spricht der genetische Zusammenhang mit **6** und **7**. Eine intensive Absorptionsbande im UV sowie ein breites Absorptionsgebiet im Sichtbaren sind augenscheinlich für den phenylsubstituierten *o*-Chinodimethan-Chromophor charakteristisch.

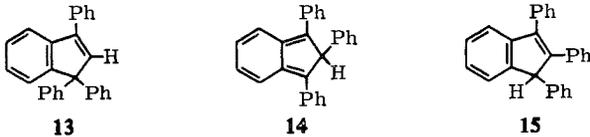
³¹⁾ Die UV-Bestrahlung von **10** in einer Matrix führte erwartungsgemäß zu keiner erkennbaren Änderung des Absorptionsspektrums.

³²⁾ Möglicherweise übt die Viskosität des Lösungsmittels einen Einfluß auf das Verhältnis aus, in dem **7*** bzw. unmittelbar nach der Ringöffnung auftretende Konformationen der elektronenenergetisch unangeregten Spezies zu **7** zurückkehren oder zu **12** reagieren; s. dazu I. c.³³⁾

³³⁾ E. Fischer, Fortschr. chem. Forsch. **7**, 605 (1967).

Entsprechende Absorptionskurven sind durch Tieftemperatur-Bestrahlung von **1** und **2** erhalten worden; sie verschwinden bereits unterhalb von Raumtemperatur wieder (langwelliges Absorptionsmaximum bei 455 nm)³⁴.

Für die Photo-Isomerisierung von **13** zu **15** ist das Isoinden-Derivat **14** zwischendurch angenommen worden³⁵. Die bei -185° von uns vorgenommene Bestrahlung von **13** zeigt den raschen Aufbau eines neuen Absorptionsspektrums mit Hauptmaxima bei 276 und 485 nm (Intensitätsverhältnis 2 : 1), das beim Auftauen der glasig erstarrten Lösung unter Ausbildung der für **15** charakteristischen Absorption wieder verschwindet³⁴.



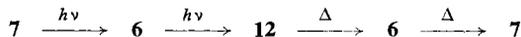
Im Vergleich zu den aus **1** bzw. **2** sowie aus **13** erhaltenen *o*-Chinodimethan-Derivaten ist die langwellige Absorptionsbande bei **12** bathochrom verschoben. Dieser Effekt ist selbst bei einer Verdrillung um die 1.7- bzw. 2.8-Bindung verständlich^{36,37}, die im zwangsläufig nichtplanaren **12** vorliegen dürfte, sofern die langwellige Absorption dem Übergang eines Elektrons vom höchsten im Grundzustand besetzten MO (HOMO)³⁸ zum niedrigsten unbesetzten MO (LUMO)³⁸ entspricht.



Da das HOMO im Gegensatz zum LUMO keine Knotenebenen zwischen der 1.7- bzw. der 2.8-Bindung besitzt³⁹, bewirkt die Verdrillung vergleichsweise zum theoretischen Fall eines sterisch ungehinderten Systems beim HOMO eine stärkere Energiezunahme als beim LUMO; diese sterische Resonanzbehinderung führt dann zu einer Rotverschiebung.

12 zeigt kein ESR-Signal (s. 5.11.4.). Obwohl mit Vorsicht Schlußfolgerungen aus dieser Beobachtung gezogen werden müssen, schreiben wir dem Tetraphenyl-*o*-chinodimethan vorerst einen Singulett-Grundzustand zu.

Der aus folgenden scheinbaren Einzelschritten bestehende Umwandlungszyclus



läßt sich elektronenspektroskopisch bequem verfolgen (s. Abbild. 6); die praktisch unveränderte Rückbildung des Elektronenspektrums von **7** zeigt, daß die einzelnen Isomerisierungsstufen ohne nennenswerte Nebenreaktion sind.

³⁴) M. Finke, Dissertat. 1968, Techn. Hochschule, Braunschweig.

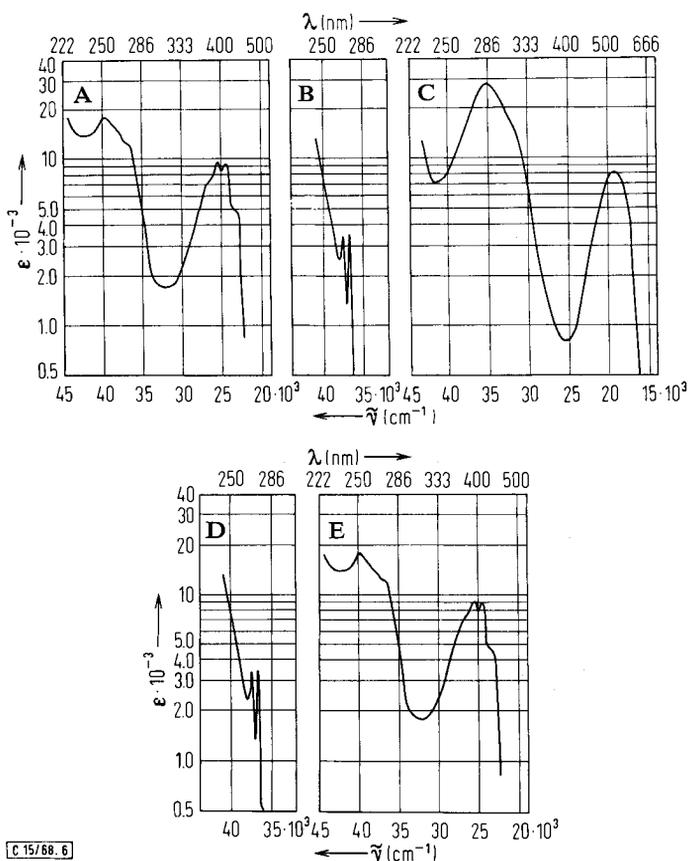
³⁵) G. W. Griffin, A. F. Marcantonio, H. Kristinson, R. C. Petterson und C. S. Irving, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 2951.

³⁶) E. Heilbronner und R. Gerdil, Helv. chim. Acta **39**, 1996 (1956).

³⁷) R. I. T. Cromartie und J. N. Murrell, J. chem. Soc. [London] **1961**, 2063.

³⁸) HOMO = highest occupied MO (ground state); LUMO = lowest unoccupied MO (ground state).

³⁹) E. Heilbronner und P. A. Straub, Hückel Molecular Orbitals, Springer-Verlag, Berlin 1966.

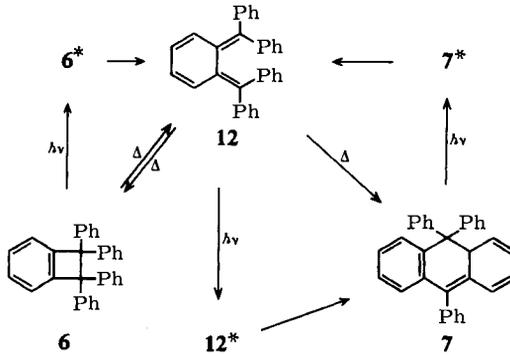


C 15/68. 6

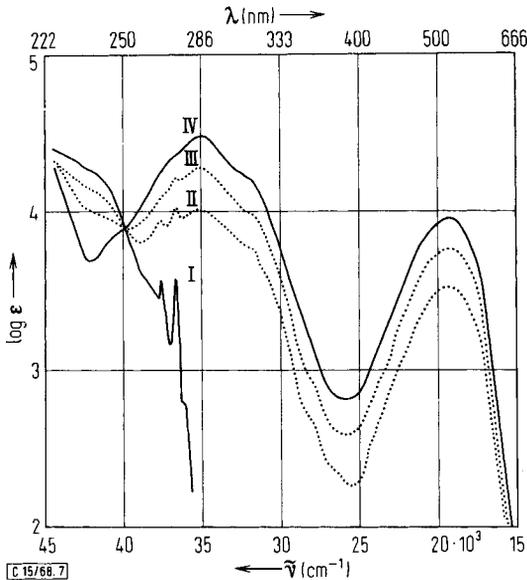
Abbild. 6. Periodischer Umwandlungscyclus $7a) \xrightarrow{b)} 6 \xrightarrow{c)} 12 \xrightarrow{d)} 6 \xrightarrow{e)} 7e)$ in Isopentan/Methylcyclohexan (4 : 1)

- Eine $3.42 \cdot 10^{-5} \text{ m}$ Lösung von **7** wurde bei ca. -185° in der *Perkampus*-Küvette elektrooptisch vermessen: (A).
- 15 Min. Bestrahlen bei -80° (eingestellte Wellenlänge: 365 nm; Spaltweiten: 8/8); Abkühlen auf ca. -185° : (B).
- 2.5 Stdn. Bestrahlen bei ca. -185° (eingestellte Wellenlänge: 265 nm; Spaltweiten: 10/10) sowie 15 Min.^{d)} bei -185° (eingestellte Wellenlänge: 365 nm; Spaltweiten: 5/5): (C).
- Zur Beseitigung von mitgebildetem **7**.
- Erwärmen bis auf ca. -95° und nach vollständiger Entfärbung (ca. 20 Min.) wiederum Abkühlen auf ca. -185° : (D).
- Erwärmen auf Raumtemperatur (ca. 30 Min.) und wiederum Abkühlen auf ca. -185° : (E).
- Die ursprünglich gemessene maximale Absorptionsintensität hatte sich praktisch wieder eingestellt (Extinktionsminderung weniger als 4%).

Faßt man die verschiedenen Transformationen als electrocyclische *seco/cyclo*-Isomerisierungen auf und berücksichtigt man die Erfahrung, daß **12** nur in einer Matrix eingefangen unmittelbar nachgewiesen werden kann, so erhält man folgendes Reaktionsschema:



Das *seco*-Isomere **12** cyclisiert thermisch unter äußerst milden Bedingungen zum kinetisch bevorzugten *cyclo*-Isomeren mit viergliedrigem Ring. Unter energischeren, wengleich noch relativ milden Bedingungen cyclisiert das aus **6** wieder zugängliche **12** zum thermodynamisch stabileren *cyclo*-Isomeren mit sechsgliedrigem Ring⁴⁰). Durch



Abbild. 7. Bestrahlung von **6** in MCP (1 : 4) bei ca. -185° ; eingestellte Wellenlänge: 265 (404.7 nm^a); Spaltweiten 10/10 (8/8); I: **6**; II: nach 1 Stde. (10 Min.); III: nach 3 Stdn. (10 Min.); IV: **12**, nach 6 Stdn., anschließend (10 Min. mit dem ungefilterten Licht eines HBO-200-Brenners^b) (10 Min.)

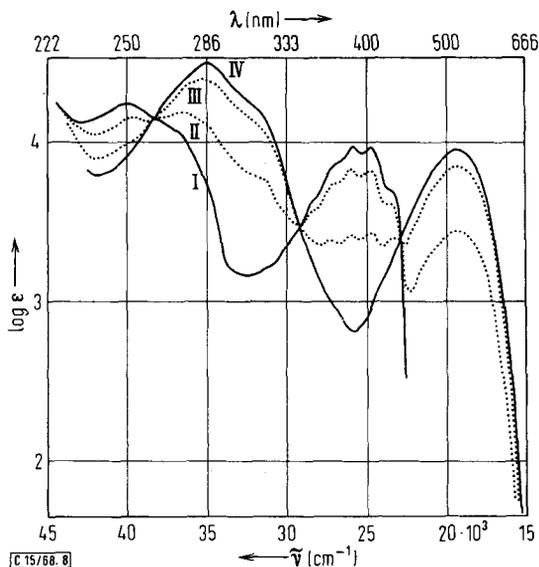
^a) Die kurzzeitige Nachbestrahlung geschah, um primär mitgebildetes **7** in **6** umzuwandeln; die Daten sind jeweils in runde Klammern gesetzt.

^b) Zur Abkürzung der Reaktionsdauer.

⁴⁰) Die zur sprachlichen Vereinfachung gewählten Begriffe „*cyclo*-Isomeres mit viergliedrigem Ring“ für **6** bzw. „*cyclo*-Isomeres mit sechsgliedrigem Ring“ für **7** betonen die gleichartige Entstehungsweise der Konstitutions-Isomeren und differenzieren zwischen ihnen durch Hinweis auf den neu gebildeten Ring.

UV-Bestrahlung des Benzocyclobuten-Derivats bei -185° entsteht über 6^{*41} das *seco*-Isomere, das unter den obwaltenden Bedingungen eingefroren wird. Erwartungsgemäß schneidet sich die für diese Photo-Isomerisierung erhaltene Kurvenschar in einem isobestischen Punkt (s. Abbild. 7).

Durch Einwirkung von Licht der Wellenlängen um 404 nm bei -185° auf **7** entsteht über 7^* ebenfalls **12**. Die für diese Photo-Isomerisierung gemessenen Absorptionskurven weisen wiederum in Übereinstimmung mit der Erwartung bei drei verschiedenen Wellenlängen isobestische Punkte auf (s. Abbild. 8).



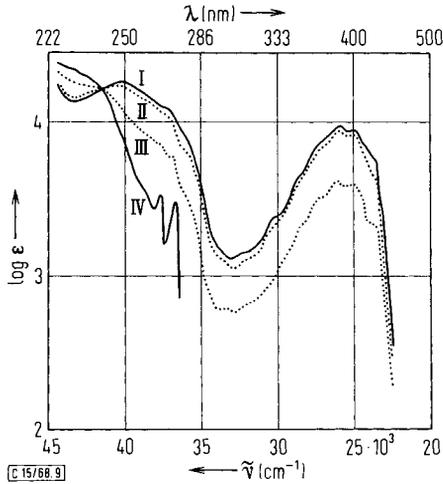
Abbild. 8. Bestrahlen von **7** in MCP (1 : 4) bei ca. -185° (eingestellte Wellenlänge: 404.7 nm; Spaltweiten: 8/8); I: **7**; II: nach 2 Min.; III: nach 8 Min.; IV: **12** (nach 30 Min.)

Auch die bei -78° beobachtete Photo-Isomerisierung des *cyclo*-Isomeren mit sechsgliedrigem Ring zum *cyclo*-Isomeren mit viergliedrigem Ring, die unseren Vorstellungen zufolge 7^* und **12** durchläuft, ist durch einen isobestischen Punkt charakterisiert (s. Abbild. 9); dieser Befund schließt eine elektronenspektroskopisch nachweisbare Anreicherung des *seco*-Isomeren während der Isomerisierung aus.

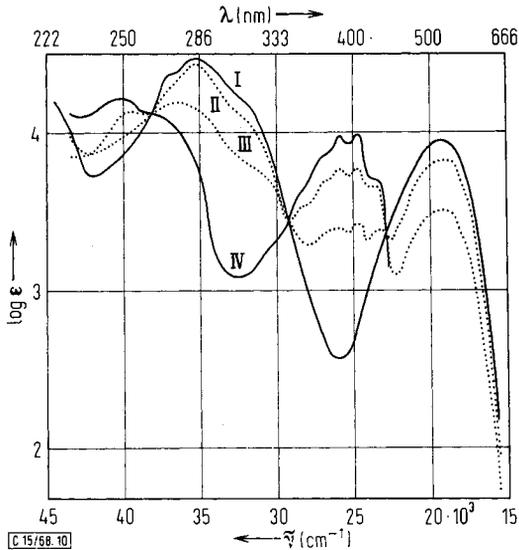
Die bei -185° mit Licht der Wellenlängen um 530 nm vorgenommene Bestrahlung von **12** liefert über 12^* ausschließlich das *cyclo*-Isomere mit sechsgliedrigem Ring⁴²). Abgesehen von der umgekehrten Reihenfolge ist die für diese Photo-Isomerisierung gemessene Kurvenschar (s. Abbild. 10) mit derjenigen der Abbild. 8 identisch.

⁴¹) Der Multiplizitätscharakter von 6^* , 7^* und 12^* ist z. Zt. noch unbekannt. Die Photo-Isomerisierung von **6** nach **12** erfolgt bei -185° auch durch Benzophenon sensibilisiert (s. 5. 11. 2.) und damit wohl von 36^* aus; Schlußfolgerungen über die Elektronenkonfiguration von **12** können dieser Beobachtung nicht entnommen werden.

⁴²) Eine Bildung von **6** ist nicht festzustellen; das Benzocyclobuten-Derivat kann auch intermediär nicht aufgetreten sein, da es unter den angewendeten Reaktionsbedingungen kinetisch stabil ist.



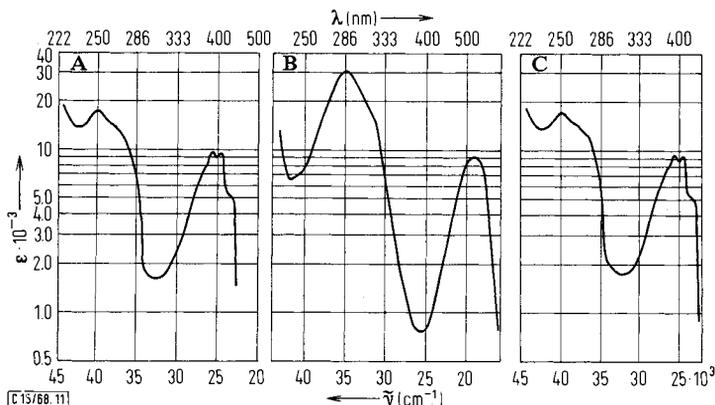
Abbild. 9. Bestrahlung von **7** in MCP (1 : 4) bei -78° (eingestellte Wellenlänge: 404.7 nm; Spaltweiten: 8/8); I: **7**; II: nach 2 Min.; III: nach 6 Min.; IV: **6** (nach 15 Min.)



Abbild. 10. Bestrahlung von **12** in MCP (1 : 4) bei ca. -185° (eingestellte Wellenlänge: 530 nm; Spaltweiten: 10/10); I: **12**; II: nach 30 Min.; III: nach 1.5 Stdn.; IV: **7** (nach 6 Stdn.)

Je nach den verwendeten Wellenlängenbereichen des eingestrahlt Licht sind photostationäre Zustände mit unterschiedlicher Beteiligung von **7** wie von **12** zu erwarten. Benutzt man z. B. Licht um 313 nm, das von beiden Komponenten deutlich absorbiert wird, so läßt sich von **7** wie von **12** aus ein photostationärer Zustand erreichen, an dem das Isodihydroanthracen-Derivat zu 39 und Tetraphenyl-*o*-chinodimethan zu 61 % beteiligt sind. Den stark unterschiedlichen Absorptionsintensitäten

der beiden farbigen Komponenten bei 405 bzw. 530 nm ist es zu verdanken, daß monochromatisches Licht dieser Qualitäten praktisch ausschließlich **12** (s. Abbild. 8) bzw. **7** (s. Abbild. 10) entstehen läßt. Abbild. 11 zeigt den daraufhin begründeten photo-reversiblen *seco/cyclo*-Isomerisierungszyclus, der ohne nennenswerte Nebenreaktionen ist⁴³⁾.



Abbild. 11. Periodischer Umwandlungszyclus $7^a) \xrightarrow{b)} \mathbf{12} \xrightarrow{c)} \mathbf{7}^d)$ in MCP (1:4)

- Eine $3,58 \cdot 10^{-5}$ m Lösung von **7** wurde bei ca. -185° in der *Perkampus*-Küvette elektronenspektroskopisch vermessen: (A).
- 30 Min. Bestrahlen (eingestellte Wellenlänge: 404 nm; Spaltweiten: 8/8): (B).
- 3 Stdn. Bestrahlen (eingestellte Wellenlänge: 520 nm; Spaltweiten: 10/10): (C).
- Die ursprünglich gemessene maximale Absorptionsintensität hatte sich praktisch wieder eingestellt (Extinktionsminderung weniger als 2%).

Die Betrachtungsweise, die thermische Cyclisierung von **12** unter extrem milden Bedingungen zu **6** als electrocyclische, vom Grundzustand des *seco*-Isomeren ausgehende Reaktion aufzufassen und die bei der Siedetemperatur des Stickstoffs erfolgende Photo-Isomerisierung von **12** zu **7** als entsprechende Reaktion des elektronisch angeregten *seco*-Isomeren anzusehen, erlaubt durch einfachen Analogieschluß eine Einordnung dieser *seco/cyclo*-Isomerisierungen in eine in jüngster Zeit intensiv bearbeitete Reaktionsklasse⁴⁴⁾. Darüber hinaus läßt sich durch Berücksichtigung der Faktoren, die den Cyclisierungsmodus bestimmen, die auffällige Abhängigkeit der Konstitutionen der gebildeten Cyclisierungsprodukte von den jeweils gewählten Reaktionsbedingungen verstehen.

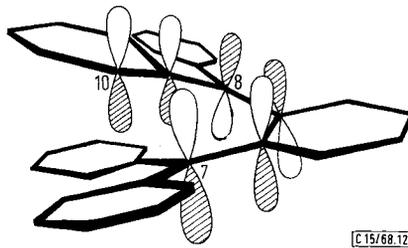
Im allgemeinen Fall wird der conrotatorische oder disrotatorische Modus einer *seco/cyclo*-Isomerisierung — in der Sprache der *Woodward/Hoffmann*schen Regeln³⁰⁾ — von den Symmetrieeigenschaften des energiereichsten, mit mindestens einem Elektron besetzten MOs festgelegt: für den thermischen Prozeß durch die Symmetrie des HOMO³⁸⁾ und für den lichtinduzierten Vorgang durch diejenige des LUMO³⁸⁾. Falls im besonderen Fall die hiernach bevorzugte Ringschlußweise aus strukturegebenen

⁴³⁾ Bei längerer UV-Bestrahlung von **12** (Bedingungen s. 5. 11. 3.) nimmt die Extinktion geringfügig ab; **6** oder **7** können danach nicht festgestellt werden.

⁴⁴⁾ H. M. R. Hoffmann, Ann. Rep. Progr. Chem. 63, 307 (1967).

Gründen nicht möglich ist, kann unter energischeren Bedingungen der alternative Cyclisierungsmodus befolgt werden. Die beträchtliche sterische Behinderung der *cis/cis*-konfigurierten Phenylgruppen beim *o*-Chinodimethan-Derivat **12**, die bereits zur Forderung seiner Nichtplanarität und zum Verständnis der Lage des langwelligen Absorptionsmaximums herangezogen wurde, sollte Molekülmodell-Betrachtungen zufolge auch die Cyclisierung beeinflussen. Vom Standpunkt einer minimalen Repulsion der Phenylreste aus ist der conrotatorische Ringschluß der disrotatorischen Cyclisierung bevorzugt; unabhängig davon, ob die Reaktion durch Temperaturerhöhung oder durch Lichtanregung induziert wird. Auf Grund der Tatsache, daß **12** als Butadien- oder als ein Hexatrien-Derivat fungieren kann, bestimmt die Orbital-symmetrie, ob das *cyclo*-Isomere mit viergliedrigem oder dasjenige mit sechsgliedrigem Ring entsteht, nachdem der conrotatorische Charakter der Cyclisierungen von dem vorrangigen sterischen Effekt festgelegt worden ist.

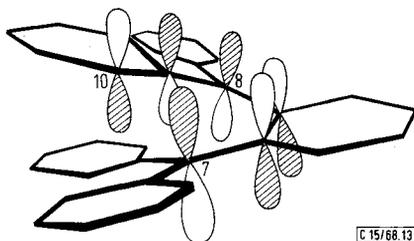
Abbild. 12 zeigt die Symmetrieverhältnisse des HOMO von **12** und drückt gleichzeitig die beim conrotatorischen Verlauf zu durchschreitende helicale Anordnung der für die Reaktion in Frage kommenden Zentren C-7/C-1/C-2/C-8/C-9/C-10 aus.



Abbild. 12. Symmetrieverhältnisse des HOMO von **12**

Danach ist für die thermische Reaktion die Ausbildung des *cyclo*-Isomeren mit viergliedrigem Ring (bindende Wechselwirkung zwischen dem Oberteil des MO an C-7 und dem Unterteil des MO an C-8) vor derjenigen des *cyclo*-Isomeren mit sechsgliedrigem Ring (antibindende Wechselwirkung zwischen dem Oberteil des MO an C-7 und dem Unterteil des MO an C-10) bevorzugt. Die vom Grundzustand von **12** ausgehende Cyclisierung zu **7** (bindende Wechselwirkung zwischen dem Oberteil des MO an C-7 und dem Oberteil des MO an C-10) wird durch die angestellten Überlegungen keineswegs ausgeschlossen; allerdings verlangt sie einen von der Geometrie des *seco*-Isomeren benachteiligten Cyclisierungsverlauf und somit energiereichere Bedingungen.

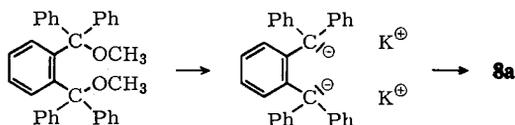
In Abbild. 13 sind entsprechend die Symmetrieverhältnisse des LUMO von **12** wiedergegeben. Nun ist für die Photo-Isomerisierung die Bildung des *cyclo*-Isomeren mit sechsgliedrigem Ring (bindende Wechselwirkung zwischen dem Oberteil des MO an C-7 und dem Unterteil des MO an C-10) vor derjenigen des *cyclo*-Isomeren mit viergliedrigem Ring (antibindende Wechselwirkung zwischen dem Oberteil des MO an C-7 und dem Unterteil des MO an C-8) begünstigt.

Abbild. 13. Symmetrieverhältnisse des LUMO von **12**

Der größeren Übersichtlichkeit wegen wird **12** bei der Cyclisierung zu **6** als ein Derivat des Butadiens (C-7/C-1/C-2/C-8) angesehen. Dies ist zulässig, da im HOMO Knotenebenen zwischen C-1 und C-2 (s. Abbild. 12) und im LUMO solche zwischen C-7 und C-1 sowie zwischen C-2 und C-8 (s. Abbild. 13) auftreten, ob nun das *seco*-Isomere als Butadien-Derivat oder als ein *o*-Chinodimethan (s. S. 2312) aufgefaßt wird. Entsprechend ist es erlaubt, **12** bei der Cyclisierung zu **7** als Hexatrien-Derivat (C-7/C-1/C-2/C-8/C-9/C-10) zu behandeln. Die Knotenebenen zwischen C-1 und C-2 sowie zwischen C-8 und C-9 treffen für das HOMO des Hexatriens ebenso zu wie für das HOMO eines 7-Phenyl-*o*-chinodimethans. Und die LUMOs beider Systeme zeigen übereinstimmend zwischen C-7 und C-1, C-2 und C-8 sowie C-9 und C-10 Vorzeichenwechsel.

4. Schlußbemerkung

1931 berichteten Wittig und Leo⁴⁵⁾ über ihre Bemühungen zur Darstellung von **12**. Das nach untenstehender Umsetzungsfolge isolierte **8a** sahen die Marburger Autoren als Folgeprodukt der erwünschten Verbindung an, die sich „in statu nascendi isomerisiert“ und „sich damit jeder Weiteruntersuchung entzieht“. Mit der nun nachgewiesenen Umwandlung von **12** zu **7** und der im basischen Medium beobachteten Isomerisierung von **7** zu **8a** wird diese Annahme vollauf bestätigt und im Detail ergänzt.



Die beschriebenen Untersuchungen in der Reihe des 7.7.8.8-Tetraphenyl-*o*-chinodimethans empfehlen über den aufgezeigten Spezialfall hinaus die Photolyse geeigneter Edukte in inerten Medien, falls säure- oder basenkatalysierte Dunkelreaktionen zu vermeiden sind, und weisen einmal mehr auf die bequem durchführbare Tieftemperatur-Photolyse⁴⁶⁾ hin, falls die zu erwartenden Produkte als thermolabil angesehen werden müssen.

Der Farbwerke Hoechst AG danken wir für großzügige Unterstützung. Für Förderung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, die Max-Buchner-Forschungstiftung sowie mit Forschungsmitteln des Landes Niedersachsen sind wir den genannten Institutionen verbunden. M. Finke und F.-G. von der Haar verdanken der VW-Stiftung ein Promotions-Stipendium.

⁴⁵⁾ G. Wittig und M. Leo, Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 2395 (1931).

⁴⁶⁾ s. besonders l. c.³³⁾.

Die NMR-Spektren wurden in der Abteilung für Molekülspektroskopie des Instituts (Leitung Prof. Dr. H. H. Perkampus) von Herrn Dr. U. Krüger und Frau I. Peters aufgenommen; unter der Leitung von Herrn Dozent Dr. H. Budzikiewicz wurden die Massenspektren gemessen und interpretiert. Durch freundliche Vermittlung von Herrn Prof. Dr. E. Heilbronner nahm Herr PD. Dr. F. Gerson, E. T. H. Zürich, die erste ESR-Untersuchung an 12 vor. Allen Genannten danken wir herzlich für ihre Hilfe.

5. Beschreibung der Versuche⁴⁷⁾

5.1. *Charakterisierung von 1.1.3.3-Tetraphenyl-indanon-(2) (5)*: Die nach Koelsch und LeClaire¹⁶⁾ vorgenommene Umsetzung von 3.3-Diphenyl-indan-dion-(1.2) mit Phenylmagnesiumbromid sowie die nachfolgende Behandlung des Produkts mit Eisessig/Schwefelsäure lieferte **5** als kristallinen Anteil des Reaktionsprodukts. Schmp. 187–188° (Lit.¹⁶⁾: 185–186°.

UV (Äther): λ_{\max} (ϵ) = 262 (1960), 270 (1810), 278 (1510), 313 (185), 322 (180); Schultern bei 254 (2240), 306 (110) u. 332 nm (155).

IR (CHCl₃): $\nu_{\text{C=O}}$ = 1749/cm (5-Ring-Keton).

5.2. *9.9.10-Triphenyl-8a.9-dihydro-anthracen (7)*: Unter Durchleiten von trockenem und sauerstofffreiem Stickstoff bestrahlte man die Lösung von 654 mg **5** in 250 ccm peroxidfreiem Äther bei –75° 2 Stdn. mit dem ungefilterten Licht einer Quecksilberhochdruck-Tauchlampe Q 81 (Quarzlampengesellschaft mbH, Hanau). Die blaßrot gefärbte Reaktionslösung wurde unter Ausschluß von Sauerstoff unterhalb von +10° i. Hochvak. zur Trockne eingengt. Das sich bei ca. –35° von Rotbraun nach Hellgelb verfärbende Kristallpulver wusch man unter Sauerstoffausschluß mit peroxidfreiem Äther und erhielt nach Trocknen bei Raumtemperatur i. Hochvak. das sich bei 144° zersetzende **7** (533 mg); in der erhaltenen Schmelze ließ sich durch DSC (2maliges Entwickeln mit Cyclohexan/Essigester 9:1) **8a** nachweisen.

Reines **7** gewann man aus der kristallinen Abscheidung eines Decarbonylierungsansatzes am sichersten in folgender Weise: Eine Lösung von **7** (74 mg Rohprodukt) in 5 ccm wasserfreiem Tetrahydrofuran und 5 ccm peroxidfreiem Äther wurde 1 Min. bei –78° unter N₂ mit dem gefilterten Licht (Filter GG 13, 2 mm Stärke; Schott & Gen.) einer Quecksilberhochdrucklampe HBO 200 bestrahlt. Die Reaktionslösung engte man bei –78° i. Hochvak. bis auf ein Restvolumen von 2 ccm ein und fügte 5 ccm auf –78° abgekühltes Isopentan hinzu. Nach 2,5 Tagen hatte sich bei dieser Temperatur ein grobkristallines, farbloses Produkt abgeschieden, das durch Abpipettieren von der Mutterlauge befreit wurde. Erwärmen auf Raumtemperatur wandelte es vollständig in gelbes **7** um.

UV (Isopentan/Methylcyclohexan 4:1): λ_{\max} (ϵ) = 249 (18800), 384 (9300); Schultern bei 365 (7600), 400 nm (8850) (Abbild. 1 zeigt das Tieftemperatur-Spektrum).

NMR (HA 100): τ = 5.09 (bm) (C-8a-Proton), 4.27 (bm) (4 Olefin-Protonen) u. um 2.84 (bm) (19 Aromaten-Protonen).

Massenspektrum: M⁺ = 408 (22%), [M–78 (C₆H₆)⁺ (100%) (s. Abbild. 4).

C₃₂H₂₄ (408.5) Ber. C 94.08 H 5.92 Gef. C 93.92 H 5.94

⁴⁷⁾ Allgemeine Bedingungen wurden bereits früher⁵⁾ ausführlich angegeben. In dieser Arbeit beschriebene Bestrahlungen mit engbegrenzten Wellenlängenbereichen nahm man mit einem 500-mm-Bausch & Lomb-Gittermonochromator vor; die jeweils gewählten apparativen Einstellungen finden sich bei den einzelnen Bestrahlungsexperimenten (Quecksilberhochdruckbrenner Hanovia Typ SH). Wegen weiterer experimenteller Einzelheiten siehe i. c.³⁴⁾.

5. 3. 3.3.4.4-Tetraphenyl-benzocyclobuten (**6**): Bestrahlte man im NMR-Proberöhrchen bei -75° eine Lösung von 40 mg **7** in 0.5 ccm CDCl_3 5 Min. mit dem Licht einer Quecksilber-höchstdrucklampe HBO 200 und nahm anschließend bei -50° das NMR-Spektrum der bestrahlten Lösung auf, so waren die für **7** typischen Absorptionsgebiete auch andeutungsweise nicht mehr zu erkennen; vielmehr ließen sich im Bereich der Aromaten-Protonen zwei scharf voneinander abgesetzte Absorptionsgebiete bei $\tau = 2.98$ (20 Phenyl-Protonen) und 2.41 ppm (4 Benzo-Protonen) erkennen (s. Abbild. 5).

5. 4. 9.9.10-Triphenyl-dihydroanthracen (**8a**)

5. 4. 1. Eine Lösung von 72 mg **7** in 20 ccm Benzol wurde über Aluminiumoxid (neutral, Merck; Akt.-St. I) filtriert. Die zu Anfang gelbliche Substanzzone verlor ihre Farbe, und aus dem Eluat isolierte man 65 mg farblose Kristalle (**8a**), die aus Methylenchlorid/Petroläther bei $229.5-231^\circ$ schmolzen (Sublimation ab 215°); der Misch-Schmp. mit einer authent. Vergleichsprobe (Lit.⁴⁵): $224-226.5^\circ$) zeigte keine Depression.

UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 264 (1430) u. 270 nm (1010).

NMR (HA 100): $\tau = 5.34$ (s) (Triphenylmethin-Proton) u. um 3.0 (bm) (23 Aromaten-Protonen).

Massenspektrum s. Abbild. 4.

$\text{C}_{32}\text{H}_{24}$ (408.5) Ber. C 94.08 H 5.92 Gef. C 94.04 H 6.16

5. 4. 2. 80 mg **7** wurden unter Ausschluß von Sauerstoff in ein Glasröhrchen eingeschmolzen und in ein auf 130° vorgeheiztes Metallbad gebracht. Innerhalb von 5 Min. steigerte man die Temperatur bis auf 220° . Da die UV-spektroskopische Untersuchung des schwach grün gefärbten Produkts kein Ausgangsmaterial mehr erkennen ließ, wurde die benzolische Lösung über Aluminiumoxid (sauer, Merck; Akt.-St. I) filtriert. Der Eluatrückstand (80 mg) bestand aus **8a**; aus Äther/Petroläther Schmp. $228-232^\circ$. Das IR-Spektrum (CHCl_3) war mit demjenigen eines authent. Vergleichspräparates deckungsgleich.

5. 5. 10-Hydroperoxy-9.9.10-triphenyl-dihydroanthracen (**8b**)

5. 5. 1. Durch Autoxydation von **7**: Über eine Lösung von 100 mg **7** in 25 ccm Benzol leitete man bei 5° und unter Lichtausschluß Sauerstoff bis zur Entfärbung (ca. 6 Stdn.). Nach Chromatographie der vorsichtig eingeengten Reaktionslösung mit Cyclohexan/Benzol (1:1) an Kieselgel und Umkristallisieren des Eluatrückstandes aus Äther/Petroläther erhielt man ein Produkt (75 mg), das unter Gasentwicklung bei $160-164^\circ$ schmolz.

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3500/\text{cm}$ (OH).

NMR: im breiten Absorptionsgebiet zwischen $\tau = 2.0$ und 3.5 ppm befindet sich bei 2.44 ppm ein Signal, das auf Zugabe von D_2O gegen ein anderes bei 5.40 ppm ersetzt wird.

Massenspektrum: $M^+ = 440$ (1.5%), $[M-33 (\text{O}_2\text{H})]^+$ (100%), $[M-94 (\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})]^+$ (83%) (s. Abbild. 3). Die Identität von **8b** wurde durch Vergleich mit einer authent. Probe (s. 5. 5. 2.) gesichert.

$\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{O}_2$ (440.5) Ber. C 87.24 H 5.49 Gef. C 87.59 H 5.69

Unter den vorstehenden Angaben reagierte **8a** nicht mit Sauerstoff, **8b** bildete sich aus allen Lösungen von **7**, die mit Luft in Kontakt kommen. — Bei längerem Stehenlassen des kristallinen **8b** war der Geruch von Phenol wahrzunehmen.

5. 5. 2. Durch Umsetzung von **8d** mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Alkali: Analog zur Darstellung von Triphenylmethylhydroperoxid²⁰) tropfte man bei 0° innerhalb von 7 Stdn.

6 Tropfen einer 50proz. wäßrigen Kaliumhydroxidlösung in eine Suspension aus 2.0 g **8d**⁴⁸⁾ und einer Mischung aus 4 ccm einer 30proz. wäßrigen *Wasserstoffperoxidlösung* in 8.5 ccm Aceton (bei -15° dargestellt). Die abgeschiedenen Kristalle wurden von der darüber stehenden Lösung getrennt, in Äther aufgenommen, und nach üblicher Aufarbeitung und Umkristallisieren aus Äther/Petroläther schmolz das Produkt (1.5 g) unter Zers. bei $160-164^{\circ}$. In seinem chemischen Verhalten (Bildung von Anthron; s. 5. 7.) und in seinen IR- und NMR-spektroskopischen Eigenschaften stimmte es mit der bei 5. 5. 1. beschriebenen Verbindung **8b** völlig überein.

5. 6. *10-Hydroxy-9.9.10-triphenyl-dihydroanthracen (8c)*: 157 mg **8b** trug man in eine mit Wasserstoff vorbehandelte Suspension aus 22.6 mg Platinoxid in 40 ccm Methanol ein und schüttelte bis zur Beendigung der Gasaufnahme (8.0 ccm) mit *Wasserstoff*. Nach Abfiltrieren des Katalysators wurde aus dem eingengten Filtrat ein Produkt (117 mg) erhalten, das nach Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther bei $204-207^{\circ}$ schmolz (Lit.⁴⁹⁾: $204-204.5^{\circ}$).

IR (KBr): $\nu_{\max} = 3448-3500/\text{cm}$ (OH).

NMR (HA 100): Um $\tau = 3.0$ (m) (23 Aromaten-Protonen); 7.5 ppm (s) (OH), das auf Zugabe von D₂O verschwindet.

Massenspektrum: $M^+ = 424$ (5%) (s. Abbild. 3). Das Fragmentierungsmuster entspricht der Erwartung: Einfacher und kombinierter Verlust von Phenyl- und OH-Radikalen.

C₃₂H₂₄O (424.5) Ber. C 90.53 H 5.70 Gef. C 90.42 H 5.48

15 mg **8c** wurden nach bekannter Vorschrift²¹⁾ mit 15 mg *Natrium* in 0.7 ccm Amylalkohol reduziert. Das aufgearbeitete Reaktionsprodukt zeigte nach Umkristallisieren aus Methylenchlorid/Petroläther (12 mg) den Schmp. bei $229.5-231^{\circ}$ (Lit.²¹⁾: 230°). Der Misch-Schmp. mit authent. **8a** ergab keine Depression.

5. 7. *10.10-Diphenyl-anthron-(9) (9)*: Durch Filtration einer Lösung von 200 mg **8b** in Cyclohexan/Benzol (1:1) über 5 g Aluminiumoxid (neutral, Merck; Akt.-St. I) erhielt man aus dem Eluat nach Umkristallisieren aus Methylenchlorid/Petroläther (40°) 140 mg kristallines **9** vom Schmp. $195-197^{\circ}$, Sublimation ab 165° (Lit.⁵⁰⁾: 192°).

UV (Methanol): $\lambda_{\max} (\epsilon) = 275$ nm (14000).

IR (KBr): $\nu_{\max} = 1665/\text{cm}$ (Diarylketon).

NMR (HA 100): ausschließlich Aromaten-Protonen im Bereich von $\tau = 3.2-2.4$ (16) und $1.8-1.5$ ppm (2).

Massenspektrum s. Abbild. 3.

C₂₆H₁₈O (346.4) Ber. C 90.14 H 5.24 O 4.62 Gef. C 90.04 H 5.35 O 4.64

5. 8. *9.9.10-Triphenyl-7.8.8a.9-tetrahydro-anthracen (10)*: Zu einer vorhydrierten Suspension aus 300 mg methanolfeuchtem *Raney-Nickel* in 50 ccm Methanol gab man eine Lösung von 204 mg **7** in Tetrahydrofuran und schüttelte bis zur Absättigung mit *Wasserstoff* (1.5 Stdn.). Zur Entfernung des Katalysators und gefärbter Produkte filtrierte man mit Benzol über wenig Aluminiumoxid und erhielt ein Produkt (181 mg), das in der DSC (2maliges Entwickeln mit n-Hexan/Äther (19:1) an Kieselgel, das mit einer 5proz. wäßrigen Lösung von Silbernitrat vorbehandelt worden war) einheitlich erschien und insbesondere das nebenher entstandene, nur schwierig abtrennbare **8a** praktisch nicht mehr enthielt. Das aus Methylenchlorid/Petroläther umkristallisierte **10** schmolz bei $247-251^{\circ}$.

⁴⁸⁾ Das nach *Wittig* und *Leo*⁴⁵⁾ dargestellte Tetraphenyl-*o*-xylylenglykol wandelte man nach bekanntem Verfahren⁴⁹⁾ in **8c** um und erhielt daraus das bereits beschriebene **8d**²¹⁾.

⁴⁹⁾ *H. Hart, T. Sulzberg* und *R. R. Rafos*, J. Amer. chem. Soc. **85**, 1800 (1963).

⁵⁰⁾ *R. A. Benkeser* und *W. Schroeder*, J. Amer. chem. Soc. **80**, 3314 (1958).

UV (Äther): λ_{\max} (ϵ) = 244 (14600), 315 (17700); Schultern bei 270.5 (6150), 306 (14700), 324 nm (13500) (s. Abbild. 2).

Massenspektrum: M^+ = 410 (100%).

$C_{32}H_{26}$ (410.5) Ber. C 93.62 H 6.38 Gef. C 93.38 H 6.35

5. 9. 9.9.10-Triphenyl-5.6.7.8.8a.9-hexahydro-anthracen (II): Eine Lösung von 204 mg 7 in 50 ccm Tetrahydrofuran und 50 ccm Methanol versetzte man mit 57 mg *Platinoxid* und schüttelte bis zur Absättigung mit *Wasserstoff* (2 Stdn.). Die über wenig Aluminiumoxid filtrierte Reaktionslösung enthielt laut PSC (2maliges Entwickeln an 5 Platten, $20 \times 100 \text{ cm} \times 0.5 \text{ mm}$; mit n-Hexan/Äther (19 : 1); Kieselgel, vorbehandelt mit einer 5proz. wäßrigen Silbernitratlösung) drei Verbindungen. Das Produkt der ersten Zone (50 mg) schmolz aus Methylenchlorid/Methanol bei 204–206.5°.

UV (Äther): λ_{\max} (ϵ) = 283 (9600); Schultern bei 265 (7940), 271 (8750), 276 nm (9050) (s. Abbild. 2).

Massenspektrum: M^+ = 412 (100%).

$C_{32}H_{28}$ (412.5) Ber. C 93.16 H 6.84 Gef. C 92.85 H 6.90

Die zweite Zone der obigen PSC enthielt 38 mg **8a**, und aus der dritten Zone isolierte man 24 mg **10**; beide Verbindungen wurden durch DSC und Misch-Schmp. (keine Depression) identifiziert.

5. 10. Untersuchungen auf Adduktbildungen mit *N*-Phenyl-maleinimid

5. 10. 1. Aus 7: Eine Lösung von 215 mg 7 und 260 mg *N*-Phenyl-maleinimid (NPMI) in 10 ccm Methylenchlorid wurde 7 Wochen bei 0° und unter Lichtausschluß in einer Ampulle aufbewahrt. Durch DSC (Cyclohexan/Essigester 4 : 1) erkannte man neben NPMI und drei Nebenprodukten ein relativ langsam wanderndes Hauptprodukt. Durch PSC ließen sich das Hauptprodukt und das am schnellsten wandernde Nebenprodukt bequem abtrennen. Der Substanzinhalt der ersten Zone (24 mg) schmolz aus Methylenchlorid/Petroläther bei 228 bis 230°; durch Misch-Schmp. (keine Depression) und deckungsgleiche IR-Spektren wurde seine Identität mit **8a** (s. 5. 4.) festgelegt. Der aus Äther umkristallisierte Substanzinhalt der Hauptzone, die Verbindung **8e**, schmolz bei 251–253°; Lösungsmittelreste wurden von den Kristallen äußerst festgehalten.

UV (Methylenchlorid): λ_{\max} (ϵ) = 258 (1970), 261 (1970), 265 (2020) u. 272 nm (1390).

IR (KBr): ν_{\max} = 1776 u. 1709/cm (Imid).

NMR ($CDCl_3/C_6D_6$ 1:1; HA 100): τ = 8.13 (m), 7.2 (m) u. 6.9 (m) [ABX-Spektrum der drei Imidprotonen: $J_{AX} = \pm 9.2 \text{ Hz}$, $J_{BX} = \pm 18.8 \text{ Hz}$ (gem.) u. $J_{AB} = \pm 7.2 \text{ Hz}^{51}$] sowie um 2.9 ppm (bm) [28 Aromaten-Protonen].

Massenspektrum: Bei 120° besitzt der Peak des Molekül-Ions (*m/e* 581) bereits eine sehr geringe Intensität (2.5%). Durch Verlust eines Phenyl-Radikals entsteht *m/e* 504 (5%). Der Basispeak (*m/e* 407) kommt durch Verlust des *N*-Phenyl-bernsteinsäureimid-Radikals zustande. Durch aufeinanderfolgende Ablösung jeweils eines Phenyl-Radikals werden die Fragmente *m/e* 330 (29%) bzw. *m/e* 253 (8%) gebildet; aus dem letzteren entsteht nach Abgabe eines H-Atoms das Fragment *m/e* 252 (11%). Die bei 170° durchgeführte Massenbestimmung ist wegen der zu geringen Intensität des Peaks vom Molekül-Ion für das um zwei H-Atome ärmere Fragment *m/e* 579 vorgenommen worden: ber. 579.2198; gef. 579.2193.

⁵¹) Die relativen Vorzeichen der Kopplungskonstanten wurden durch Spin-Entkopplung ermittelt; s. R. Freeman, *Molecular Physics* 4, 385 [1961].

ESR-Messungen

Substanz	Temp.	Bestrah- lungs- Dauer ^{a)} (Min.)	Mikrowellen- Frequenz (GHz)	Feld- stärke (G)	Meß- bereich (G)	Mikro- wellen- energie (mW)	Modulat.- Amplitude (G)	Ver- stärkung	Ergebnis ^{b)}
7	-180°	—	9.206	3300	±2500	1.0	1.0	4 · 10 ⁵	kein Signal
7 und 12 bzw. prakt. ausschl. 12	-180°	1	9.206	3300	±2500	1.0	1.0	4 · 10 ⁵	kein Signal
		5	9.206	3300	±2500	1.0	1.0	4 · 10 ⁵	kein Signal
		30	9.206	1700	±500	1.0	1.0	4 · 10 ⁵	kein Signal
		50	9.206	1700	±500	0.0	10.0	4 · 10 ⁵	kein Signal

^{a)} Bestrahlungsquelle: HBO 200-Lampe; Wellenlängenbereich oberhalb 300 nm.

^{b)} Die Messungen wurden von Herrn Dr. R. L. Lichter und Herrn Dipl.-Chemiker E. A. J. Hickmann ausgeführt (E-3 ESR-Spektrometer der Firma Varian Ass.).

$C_{42}H_{31}NO_2$ (581.7) Ber. C 86.72 H 5.37 N 2.41 O 5.50

Gef. C 86.61 H 5.40 N 2.44 O 5.79

5. 10. 2. *Aus 6*: Eine Lösung von 200 mg **7** in 5 ccm Methylenchlorid wurde unter Stickstoff und bei -78° 30 Min. mit dem von Glas durchgelassenen Licht einer Quecksilberhochdrucklampe (HBO 200) bestrahlt. Nach Zugabe einer abgekühlten Lösung von 260 mg *NPMI* in 5 ccm Methylenchlorid zur Bestrahlungslösung bewahrte man das Reaktionsgemisch 7 Wochen bei -78° in einer Ampulle unter Lichtausschluß auf. Die bei Raumtemperatur vorgenommene Aufarbeitung lieferte 120 mg **7** zurück, ein Addukt mit *NPMI* ließ sich IR-spektroskopisch in der Restsubstanz nicht nachweisen.

5. 11. *Tieftemperaturbestrahlungen*

5. 11. 1. *Von 6 ohne Zusatz*: Eine Lösung von 394 γ **7** in 25 ccm Isopentan/Methylcyclohexan (4 : 1) wurde bei -185° unter Verwendung einer Hanoria-Lampe Typ SH bestrahlt (jeweils 15 Min. mit folgenden Einstellungen des Monochromators: Wellenlängen = 365 bzw. 404 nm; Spaltweiten = 7/7). Das rot/violett-gefärbte Glas ging beim Erwärmen bis auf -80° in eine farblose Lösung über, die anschließend auf -185° abgekühlt wurde. Die **6** enthaltende Matrix bestrahlte man anschließend 6 Stdn. bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs mit dem gefilterten Licht des HBO 200-Brenners (Lichtfilter: Glasküvette mit einer lichten Weite von 2 cm, die mit einer 1proz. wäßrigen Kaliumhydrogenphthalatlösung gefüllt war). Durch UV-spektroskopische Untersuchungen konnte die Umwandlung von **6** in **12** ausgeschlossen werden.

5. 11. 2. *Von 6 in Gegenwart von Benzophenon*: 405 γ **7** und 522 γ *Benzophenon* wurden in 25 ccm Isopentan/Methylcyclohexan (4 : 1) gelöst; durch Abkühlen auf -185° erhielt man ein klares Glas. Wie bei 5. 11. 1. beschrieben, wurde **7** über **12** in **6** umgewandelt. Nach 6 Stdn. Bestrahlung mit dem gefilterten Licht der HBO 200-Lampe konnte UV-spektroskopisch eine 10proz. Umwandlung von **6** in **12** ermittelt werden. Durch analoge Versuche erfuhr man, daß unter sonst gleichen Bedingungen das Ausmaß der Reaktion mit zunehmender Sensibilisator-Konzentration ansteigt.

5. 11. 3. *Von 12*: Eine Lösung von 283 γ **7** in 25 ccm Isopentan/Methylcyclohexan (4 : 1) bestrahlte man bei -185° mit dem gefilterten Licht eines Quecksilberhochdruckbrenners (jeweils 15 Min. mit den folgenden Einstellungen des Monochromators: Wellenlängen = 365 bzw. 404 nm; Spaltweiten = 7/7). Das rot/violett-gefärbte Glas wurde anschließend bei der tiefen Temperatur mit dem gefilterten Licht (s. 5. 11. 1.) einer HBO 200-Lampe bestrahlt. Nach 3.5 Stdn. zeigte die UV-spektroskopische Untersuchung eine geringfügige Extinktionsminderung von **12** (5%); **6** oder **7** waren nicht gebildet worden.

5. 11. 4. *ESR-Messung von 12*: Durch Eindestillieren von ca. 0.5 ccm „Fluorolube“, das bei mindestens 10^{-5} Torr entgast worden war, bei gleichem Druck in ein lichtgeschütztes Quarz-Meßröhrchen, das 0.105 mg **7** enthielt, und anschließendem Abschmelzen i. Hochvak. erhielt man eine gegen Zutritt von Sauerstoff gesicherte, ca. $5 \cdot 10^{-4}$ m Lösung, die beim Abkühlen ein klares Glas bildete. Unter den in der Tabelle angegebenen Bedingungen wurde kein Signal beobachtet.