

Heinz Dürr

Photochemie kleiner Ringe, 6¹⁾**Eine neuartige Photofragmentierung von Bicyclo[3.1.0]hexenolen**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Saarbrücken

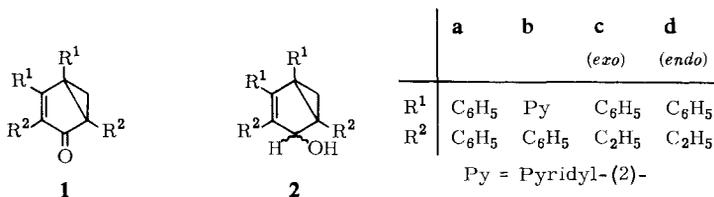
(Eingegangen am 10. Februar 1968)

Die Strukturen der als Ausgangsprodukte für die Photofragmentierung verwandten Dialkyl-diaryl- bzw. Tetraaryl-bicyclo[3.1.0]hexen-(2)-ole-(4) **2a–d** und des Acetoxy-tetraaryl-bicyclo[3.1.0]hexens-(2) (**2a**-Acetat) werden mit Hilfe der NMR-Spektroskopie zugeordnet. Die Photolyse von **2a–d**, **2a**-Acetat führt zu tetrasubstituierten Cyclopentenolen (**3a–c** und **4a, b**), zu tetrasubstituierten Benzolen (**6a, b**) und zum Cyclopentaphenanthren **5a**, deren Struktur chemisch sowie massenspektroskopisch bewiesen wird. Für die Photofragmentierung, die über eine $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung verlaufen dürfte, wird ein radikalischer Mechanismus vorgeschlagen.

Die Photoreaktion hochsubstituierter (Alkyl-)aryl-bicyclo[3.1.0]hexen-(2)-one-(4)^{2,3)} ergab ausschließlich Phenole. Dieses Ergebnis ließ auch die Photolyse der (Alkyl-)aryl-bicyclo[3.1.0]hexen-(2)-ole-(4) interessant erscheinen, da bei letzteren die Photoumlagerung zu Phenolen unterbleiben sollte, so daß hier Ausweichreaktionen des Bicyclo[3.1.0]hexenol-Systems u. a. auch zu nichtbenzoiden Verbindungen zu erwarten waren.

Darstellung und Strukturzuordnung der (Alkyl-)aryl-bicyclo[3.1.0]hexen-(2)-ole-(4)

Die tetrasubstituierten (Alkyl-)aryl-bicyclo[3.1.0]hexen-(2)-ole-(4) (**2a–d**) wurden durch Reduktion der entsprechenden Ketone **1a–c** mit LiAlH_4 hergestellt²⁻⁵⁾.



Bei der Reduktion von **1a–c** können *endo-exo*-isomere Alkohole entstehen. Solche Isomeren (**2c** und **2d**) konnten aus dem Reduktionsansatz von **1c** tatsächlich rein erhalten werden.

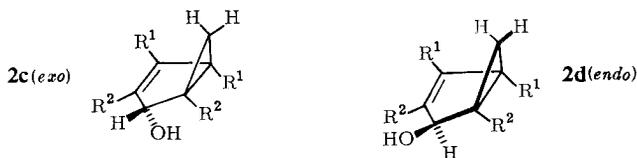
¹⁾ 5. Mittell.: H. Dürr und G. Scheppers, Angew. Chem. **80**, 359 (1968).

²⁾ H. Dürr, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 5829.

^{3a)} H. Dürr, Liebigs Ann. Chem. **711**, 115 (1968); ^{3b)} H. Dürr und P. Heitkämper, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

⁴⁾ B. Eistert und A. Langbein, Liebigs Ann. Chem. **678**, 78 (1964).

⁵⁾ H. Dürr, Liebigs Ann. Chem. **703**, 104 (1967).



Die Strukturzuordnung wurde dabei mit Hilfe der NMR-Spektroskopie getroffen. Bei **2d** sollte infolge der W-förmigen Geometrie (s. Formel) das $H-C-OH$ -Proton und eines der Cyclopropan-Protonen eine 4J -Kopplung aufweisen⁶⁻⁹). Im NMR-Spektrum von **2d** und **2c**¹⁰) beobachtet man für das $H-C-OH$ -Proton von **2c** eine Halbwertsbreite von 2.7 Hz (τ 4.82), bei **2d** von 4.4 Hz (τ 5.26), d. h. hier muß eine 4J -Kopplung von der Größe $^4J \sim 1$ Hz beteiligt sein; dies ist jedoch nur bei **2d** möglich. Eine weitere Stütze dieser Zuordnung ist der mit verschiedener Intensität auftretende M^+ -Peak im Massenspektrum von **2c** und **2d**¹¹).

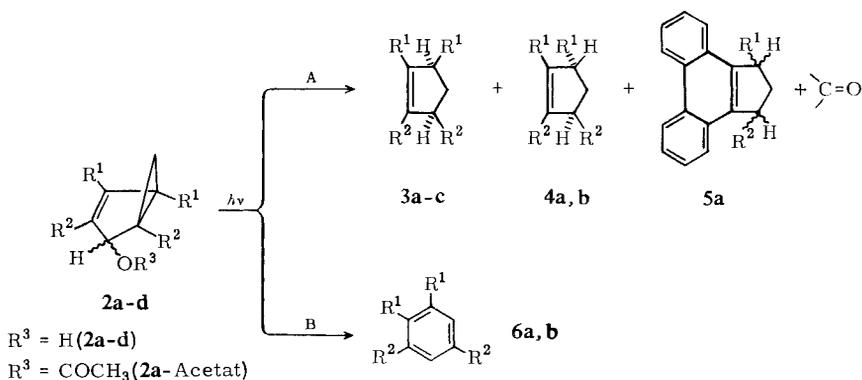
Nach Ausweis des NMR-Spektrums bestehen **2a** und **2b** überwiegend aus *einem* Isomeren (auch ein mehrfach entwickeltes Dünnschichtchromatogramm zeigte ein Isomeres zu etwa 70–80% an). Die Halbwertsbreite beträgt 0.9 Hz und zeigt die *exo*-Konfiguration an. **2a** ließ sich schließlich mit $CH_3COCl/Pyridin$ in die Acetoxy-Verbindung (**2a**, OAc statt OH) überführen. Sie war bei der Dünnschichtchromatographie einheitlich und besaß nur ein $H-C-OAc$ -Singulett im NMR-Spektrum mit einer Halbwertsbreite¹⁰) von 0.8 Hz (τ 3.72).

Diese NMR-spektroskopischen Zuordnungen zur *endo*- oder *exo*-Konfiguration werden durch die Cram'sche Regel¹²) ergänzt. Danach sollte sich nach der reversiblen Addition des Hydrid-Ions in einer thermodynamisch gesteuerten Reaktion der sterisch günstigste Aluminiumalkoholat-Komplex ausbilden. Dies sollte bei der Reduktion von **1** der *exo*-Komplex sein, aus dem bei der Hydrolyse vorwiegend die *exo*-Form entstünde. Nur im Falle von Äthylsubstituenten in 2.5-Stellung scheinen sterische Faktoren keine Rolle zu spielen.

Photolyse von (Alkyl-)aryl-bicyclo[3.1.0]hexen-(2)-olen-(4)

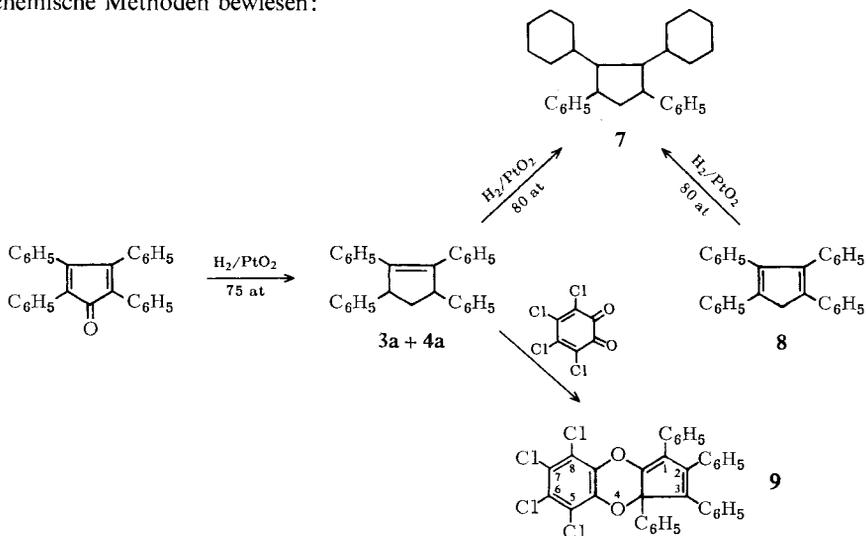
2a–d, **2a**-Acetat wurden in Benzol oder Cyclohexan mit Hg-Hochdruckbrennern in einer Duranglas-50-Apparatur ($\lambda > 280 \mu\mu$) bestrahlt, wobei nach Chromatographie an Kieselgel, Aluminiumoxid oder durch präparative Dünnschichtchromatographie¹³) an Kieselgel folgende Produkte isoliert werden konnten:

- 6) H. Dürr, IIT-Letters **107**, 58 (1967).
- 7) H. Dürr, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **69**, 641 (1965).
- 8) M. Barfield, J. chem. Physics **46**, 811 (1967).
- 9) M. Barfield, J. chem. Physics **41**, 3825 (1964).
- 10) Bei diesen Messungen wurden stets entgaste Proben bei einer sweep width von 50 Hz untersucht. Für **2b** wurde keine Halbwertsbreite des Methin-Protons bestimmt, da hier eine $C-H-OH$ -Kopplung eine derartige Messung erschwerte (s. l. c.⁵).
- 11) Das ungewöhnlich große Verhältnis ($M-18$) (*endo*)-**2d**: ($M-18$) (*exo*)-**2c** von 10.20 : 4.70 (in % Σ_{29}), zeigt, daß das abgespaltene H vorwiegend aus dem Cyclopropanring stammt. Dies entspricht früheren Befunden von K. Biemann und J. Seibl (J. Amer. chem. Soc. **81**, 3149 (1959)), daß bei alicyclischen Alkoholen das stärker gehinderte Isomere den schwächeren Molekülpeak und den stärkeren $M-18$ -Peak aufweist; dieses Ergebnis bestätigt die NMR-spektroskopische Zuordnung. Vgl. auch W. Benz und H. Dürr, Tetrahedron [London], im Druck.
- 12) E. S. Gould, Mechanismus und Struktur i. d. org. Chemie, 2. Aufl., S. 660, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1964.
- 13) E. Stahl, Dünnschichtchromatographie, 2. Aufl., S. 97, Springer Verlag, Heidelberg 1967.



Im Gegensatz zur Photoumlagerung der (Alkyl)aryl-bicyclo[3.1.0]hexen-(2)-one-(4)^{2,3)}, die praktisch quantitativ die entsprechenden Phenole lieferte, traten bei der Photolyse von **2a–d** und des **2a-Acetat**s mehrere Produkte auf. Die Photoreaktion verlief hier ausschließlich unter Fragmentierung der Bicyclo[3.1.0]hexenole bzw. ihrer Derivate. Durch Abspaltung eines $\text{H}-\text{C}=\text{O}$ -Restes unter anschließender Cyclisierung des Radikals entstanden die tetrasubstituierten Cyclopentene-(1) **3a–c** bzw. **4a, b**¹⁴⁾ und das Diphenyl-cyclopentaphenanthren **5a** nach Weg A. Eine zweite Reaktionsroute (B) lieferte unter formaler Abspaltung von H_2O bzw. $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ die Tetraarylbenzole **6a–b**. Beim Acetat von **2a** war Reaktionstyp B dominierend, denn in diesem Falle konnte lediglich **6a** isoliert werden. Die Ausbeuten sind in Tab. I zusammengefaßt. Schließlich wurde bei dieser Photoreaktion auch noch eine $\text{C}=\text{O}$ -haltige Verbindung isoliert, deren Struktur noch nicht näher untersucht wurde.

Die Struktur des 1.2.3.5-Tetraphenyl-cyclopentens-(1) (**3a + 4a**) wurde durch chemische Methoden bewiesen:



¹⁴⁾ Die *cis*-Arylcyclopentene-(1) **3a–b** konnten durch mühsame fraktionierte Kristallisation von den Nebenprodukten **4a–b** abgetrennt werden.

Das Produkt **9** entsteht wohl primär durch Dehydrierung von **3a** + **4a** zum entsprechenden Cyclopentadien-(1.3), dessen Diels-Alder-Additionsprodukt an Tetrachlor-*o*-chinon sofort zu **9** dehydriert wird. Derartige Diels-Alder-Additionen an Chlorchinone wurden bereits von *Horner* und Mitarbb.^{15,16)} beschrieben.

Tab. 1. Ausbeuten an Photoprodukten **3–6**

	<i>cis</i> - 3a	<i>trans</i> - 4a	<i>cis</i> - 3b	<i>trans</i> - 4b	<i>cis</i> - 3c ^{a)}	5a	5b
R ¹	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Py	Py	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Py
R ²	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅			
% Ausb.	47–52		15		57 ^{b)} 51 ^{c)}	5	Spur
	6a	6b	6c	6a (Aus 2a -Acetat)			
R ¹	C ₆ H ₅	Py	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅			
R ²	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅			
% Ausb.	9–12	4	—	76			

a) Hier wurde keine Zuordnung zur *cis*- oder *trans*-Form getroffen.

b) Startmaterial war die *exo*-Form **2c**.

c) Startmaterial war die *endo*-Form **2d**.

Das Massenspektrum¹⁷⁾ von **3a** (s. Abbild.) zeigt einen M⁺-Peak bei *m/e* 372 und bestätigt mit den Intensitäten der M⁺+1- und M⁺+2-Peaks (ber. M⁺+1 31.7%, gef. 31.0%; M⁺+2 ber. 4.86%, gef. 4.6%) die Summenformel C₂₉H₂₄ (hiermit stimmen auch die Ergebnisse der Elementaranalyse überein). Die Schlüsselpeaks kommen durch Abspaltung von Phenyl- (M⁺–77), Benzol- (M⁺–78) und Tropylium-Radikalen (M⁺–91) zustande. Weitere intensive Peaks treten für das Tropylium- (MZ 91) und das Diphenylacetylen-Kation (MZ 178) auf. Dieses Fragmentierungsmuster steht mit der für **3a** angenommenen Strukturformel in guter Übereinstimmung. Die NMR-Spektren²⁾ erlauben schließlich eine genaue Zuordnung zum tetrasubstituierten *cis*- oder *trans*-Cyclopenten-(1)*).

Die Struktur des Diphenyl-cyclopentaphenanthrens **5a** wird ebenfalls durch das Massenspektrum gestützt, in dem bei *m/e* = 370 der M⁺-Peak gefunden wird. Der zu hohe M⁺+2-Peak (ber. 4.85%, gef. 13.2%) deutet noch auf eine Verunreinigung mit einem um zwei H reicheren Molekül (wahrscheinlich **3a**) hin. Die Schlüsselpeaks des Spektrums von **5a** sind wieder typisch für einen Kohlenwasserstoff mit aromatischen Resten (s. o.). Das NMR-Spektrum spricht ebenfalls für die für **5a** angegebene Struktur (s. Versuchsteil)¹⁸⁾.

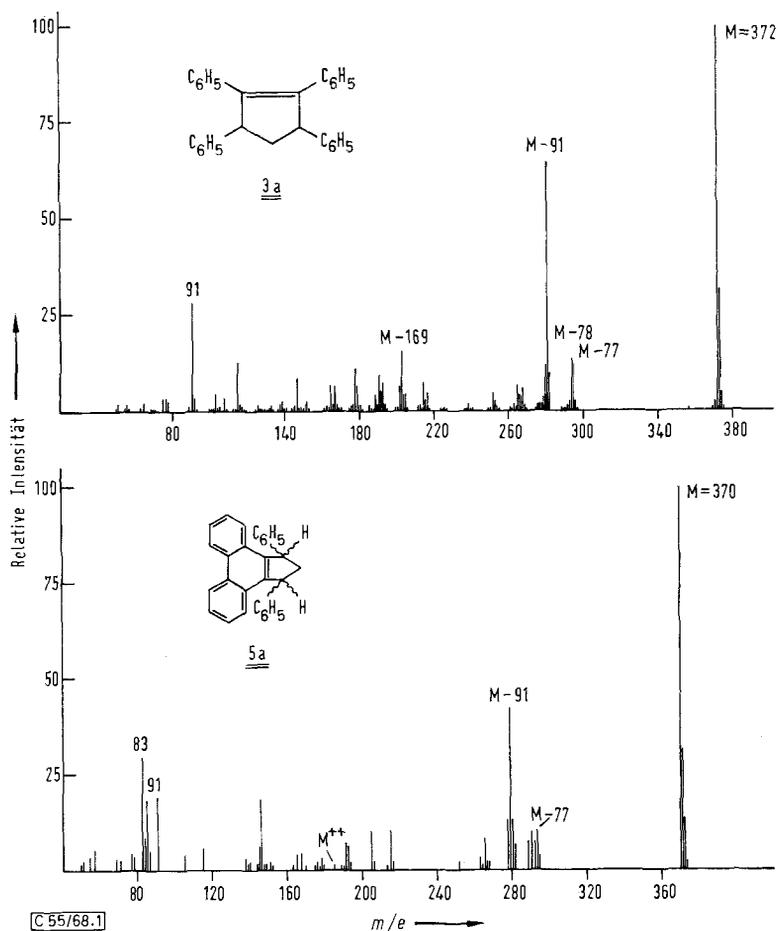
*) Hierauf wird in einer gesonderten Arbeit näher eingegangen werden.

¹⁵⁾ L. *Horner* und W. *Spietschka*, Liebigs Ann. Chem. **579**, 159 (1953).

¹⁶⁾ L. *Horner* und H. *Merz*, Liebigs Ann. Chem. **570**, 89 (1950).

¹⁷⁾ Für die Aufnahme der Massenspektren sei an dieser Stelle Herrn Prof. H. A. *Staab* und Herrn C. *Wünsche* vom Org. Institut der Universität Heidelberg gedankt.

¹⁸⁾ Ähnliche Verbindungen wurden bei der Umsetzung von Tetracyclon mit AlCl₃ erhalten: N. O. *Sonntag*, S. *Lindner*, E. J. *Becker* und P. E. *Spoerri*, J. Amer. chem. Soc. **75**, 2283 (1953).

Massenspektren von **3a** und **5a**

Das Massenspektrum von **3b**^{18a)} beweist die angenommene Struktur: so tritt der M^+ -Peak bei $m/e = 374$ auf. Abspaltung von Phenyl- und TropyI-Radikalen führt wieder zu den $M^+ - 77$ - und $M^+ - 91$ -Peaks. Der Basispeak befindet sich bei $m/e = 270$ ($M^+ - 104$) und dürfte einem $Py - \dot{C} = CH_2$ -Fragment zuzuordnen sein.

Die Formel von **6a** wurde durch Vergleich mit authentischem Material bewiesen⁴⁾.

Diskussion der Ergebnisse

Wie schon erwähnt, ist die Photoumlagerung der (Alkyl-)aryl-bicyclo[3.1.0]hexen-(2)-one-(4)^{2,3)} nicht mit der u. W. erstmals beschriebenen²⁾ Photofragmentierung von (Alkyl-)aryl-bicyclo[3.1.0]hexen-(2)-olen-(4) vergleichbar. Für die erste Reaktion ist

^{18a)}Für die Messung des Massenspektrums von **3b** sei Herrn Dr. W. Benz von der BASF, Ludwigshafen/Rhein, gedankt.

eine $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung der C=O-Gruppe, die über einen Triplett-Zustand zu einer Carbenium-Umlagerung führt, gesichert¹⁹⁾. Die Photofragmentierung der Verbindungen **2** muß jedoch in prinzipiell anderer Weise ablaufen.

Tab. 2. UV-Absorptionen der Bicyclo[3.1.0]hexen-(2)-ole-(4) **2a—d** und **2a**-Acetat

Verbindung	Solvens	λ_{\max} (m μ)	ϵ	τ = Lebensdauer des angeregten Zustandes (sec) ^{a)}
2a	CHCl ₃	273	13 200	0.75
2b	Benzol	286	13 000	0.77
2c	Cyclohexan	257	8 690	1.15
2d	Cyclohexan	253	9 510	1.05
2a -Acetat	CHCl ₃	261	10 100	0.99

a) J. G. Calvert und J. N. Pitts, Photochemistry, 1. Aufl., S. 174, John Wiley and Sons, New York 1966.

Wie aus Tab. 2 hervorgeht, sollte bei **2a—d**, **2a**-Acetat eine $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung unter Einbeziehung des gesamten π -Systems entscheidend für die Photoreaktion sein. Dafür sprechen auch die Ergebnisse der Belichtung von Dienen^{20,21)}, Trienen²²⁾ und von Benzol/Methanol²³⁾ oder Benzol/Eisessig^{24,25)}, die als Endprodukte die Bicyclo[3.1.0]hexene^{20–22)} oder die Bicyclo[3.1.0]hexen-(2)-ole-(4)^{23–25)} liefern. Erst wenn das Bicyclo[3.1.0]hexenol-System arylsubstituiert ist, wird ein langwellig absorbierendes π -System ausgebildet, das für die Photoreaktion ausschlaggebend ist (die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Versuche wurden mit UV-Licht der Wellenlänge $\lambda > 280$ m μ vorgenommen).

Die Vielzahl der bei der Photolyse gebildeten Produkte spricht für eine radikalische Fragmentierung, die nach folgendem Mechanismus ablaufen könnte (s. S. 3053):

Im ersten Schritt dürfte die Bindung a aufbrechen. Das mesomeriestabilisierte Diradikal A könnte durch H-Wanderung B ergeben²⁶⁾, das dann durch Abspaltung eines Formylradikals in C übergehen sollte. Durch Spaltung der Bindung b sollte das mesomeriestabilisierte D entstehen, das durch H-Addition zu 3 oder 4 führen sollte. Die Entstehung von 10, die prinzipiell möglich sein sollte, konnte nicht beobachtet werden. Für einen derartigen Mechanismus spricht auch die Bildung von 5a, das bei der Redoxreaktion D \rightarrow 3 mindestens zum Teil den Wasserstoff geliefert haben könnte. Ein Nachweis des postulierten Formylradikals, das u. a. in Glyoxal übergehen sollte, gelang nicht eindeutig (s. Versuchsteil), so daß hieraus keine Folgerungen gezogen werden können. Daß die Reaktion von 2d in Abwesenheit (51% 3c) oder in Gegenwart des Sensibilisators Acetophenon (62% 3c) weitgehend gleichartig verlief, spricht für einen Triplett-Anregungszustand der reagierenden Spezies und steht mit dem vorgeschlagenen Mechanismus in Übereinstimmung.

¹⁹⁾ H. E. Zimmerman, R. Keese, J. Nasielski und J. S. Swenton, J. Amer. chem. Soc. **88**, 4895 (1966); s. dort weitere Literatur.

²⁰⁾ H. Prinzbach, H. Hagemann, J. H. Hartenstein und R. Kitzing, Chem. Ber. **98**, 2201 (1965).

²¹⁾ J. Meinwald und P. H. Mazzochi, J. Amer. chem. Soc. **88**, 2850 (1966).

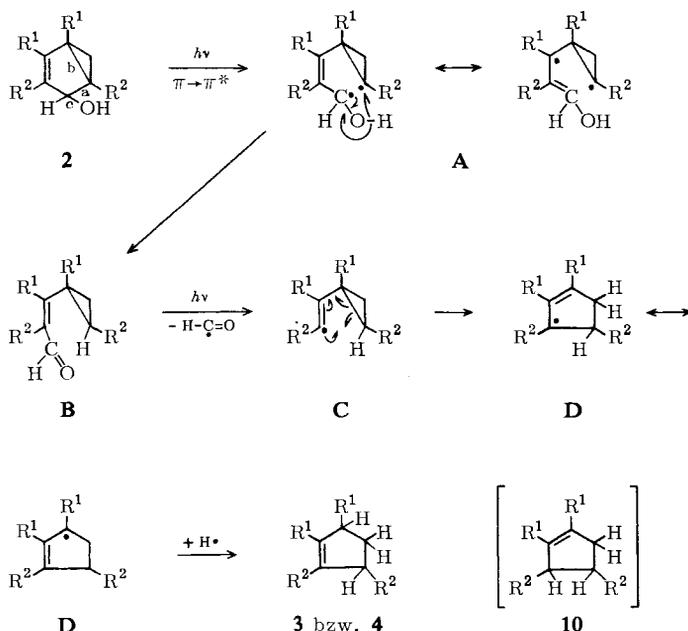
²²⁾ J. Meinwald und P. H. Mazzochi, J. Amer. chem. Soc. **89**, 1755 (1967).

²³⁾ L. Kaplan, J. S. Ritscher und K. E. Wilzbach, J. Amer. chem. Soc. **88**, 2282 (1966).

²⁴⁾ E. Farenhorst und A. F. Bickel, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 5911.

²⁵⁾ D. Bryce-Smith, A. Gibert und H. C. Longuett-Higgins, Chem. Commun. **1967**, 240.

²⁶⁾ Eine analoge H-Wanderung wurde durch Deuterierung der OH-Gruppe massenspektrometrisch bewiesen (s. l. c.¹¹⁾).



Eine Abhängigkeit von der Stereochemie der H—C—OH-Gruppe sollte nur von geringem Gewicht sein, da die OH-Gruppe nicht entscheidend am Photoanregungsschritt beteiligt ist, was experimentell auch bestätigt werden konnte. Ob die Isolierung der *cis*- und *trans*-substituierten Cyclopentene (wenn auch in sehr verschiedenen Ausbeuten) auf sterische Uneinheitlichkeit des Ausgangsproduktes zurückzuführen ist, oder ob das Auftreten von **3** und **4** durch einen nichtstereospezifischen Ringschluß der Zwischenstufe **C** bedingt ist, soll noch näher untersucht werden.

Die 1.2.3.5-Tetraaryl-benzole **6** sollten durch direkte Spaltung der O-Bicyclo[3.1.0]-hexenyl-Bindung (Bindung *c*) nach einem bereits formulierten Mechanismus²⁾ entstehen.

Die Photolyse der Bicyclo[3.1.0]hexenole weist beträchtliche Unterschiede gegenüber der thermischen bzw. ionischen Reaktion von **2a** auf⁴⁾. Bei der Dehydratisierung von **2a** mit P₂O₅ tritt eine Carbenium-Zwischenstufe auf, und es wird als Umsetzungsprodukt ausschließlich **6a** gebildet, das bei der Bestrahlung lediglich als Nebenprodukt isoliert wird.

An dieser Stelle sei Herrn Prof. Dr. B. Eistert für sein stetes Interesse und die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit aus Institutsmitteln, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für eine Sachbeihilfe, Fräulein C. Brächer für fleißige Mitarbeit, Herrn Dr. H. G. Hahn und Herrn J. Müller für die Aufnahme der IR-Spektren und Herrn Dipl.-Chem. K. Schäfer für die Elementaranalysen nach der Ultramikroschnellmethode gedankt.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte, teils im Heizblock, teils auf der Kofler-Bank bestimmt, sind unkorrigiert. Die UV-Spektren wurden in einem Beckman DK 1-Spektrometer, die IR-Spektren in einem Beckman IR-4-Gerät aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden in einem Varian A 60-Spektrometer gemessen, wobei die Lösungen, wenn nicht anders angegeben, stets 10proz. in CDCl_3 waren (innerer Referenzwert Tetramethylsilan). Die Massenspektren nahmen wir mit einem Atlas CH-4-Gerät auf^{11,17)}. Die Elementaranalysen wurden nach der Ultramikroschnellmethode von *Walisch*²⁷⁾ durchgeführt. Die Dünnschichtchromatogramme entwickelte man auf 250 μm dicken Schichten von Kieselgel GF₂₅₄ nach Stahl mit den angegebenen Fließmitteln. Zu den Photolysen diente eine von *Schenck*²⁸⁾ beschriebene, aus Duranglas-50 hergestellte Apparatur, die jeweils $\frac{1}{2}$ Stde. vor Versuchsbeginn mit hochgereinigtem N_2 gespült wurde. Die Belichtungen wurden, ebenfalls unter N_2 , entweder a) mit einer oder b) mit zwei Philips HPK 125 W Hg-Hochdrucklampen bewerkstelligt.

Photolyse von 1.2.3.5-Tetraphenyl-bicyclo[3.1.0]hexen-(2)-ol-(4) (2a): 4.00 g (10 mMol) **2a** wurden in 300 ccm absol. Benzol nach a) 31 Stdn. bei $17-18^\circ$ belichtet. Der Fortschritt der Reaktion wurde dünn-schichtchromatographisch verfolgt. Nach 31 Stdn. war kein Ausgangsprodukt mehr nachweisbar und das Solvens wurde i. Vak. abgezogen, wobei 4.35 g eines gelben Öls (enthielt noch etwas Benzol) hinterblieben. Beim Aufnehmen dieses Öls in Petroläther ($60-70^\circ$) fielen 0.70 g *1.2.3.5-Tetraphenyl-cyclopenten-(1) (3a)* aus. Als zweite Fraktion konnten 0.15 g *1.2.3.5-Tetraphenyl-benzol (6a)* erhalten werden. Nach Abziehen des Petroläthers wurde der Rückstand an 200 g Al_2O_3 (Woelm, neutral) chromatographiert. Petroläther/Benzol (95 : 5) eluierten 1.05 g **3a**, so daß die Gesamtausbeute 47% betrug.

$\text{C}_{29}\text{H}_{24}$ (372.5) Ber. C 93.51 H 6.49 Gef. C 93.4 H 6.62

UV (Hexan): λ_{max} 255, 263, 269 μm ($\epsilon = 14\,900, 13\,000, 11\,800$).

Mit Petroläther/Benzol (80 : 20) wurden noch 0.20 g oder insgesamt 9.4% **6a** vom Schmp. $218-220^\circ$ erhalten (Mischprobe und IR-Spektrenvergleich mit authent. Probe). Mit Benzol kamen 0.18 g (5%, bezogen auf $\text{C}_{29}\text{H}_{22}$) *1.3-Diphenyl-2.3-dihydro-1H-cyclopenta[1]phenanthren (5a)* vom Schmp. $270-280^\circ$, aus Benzol Schmp. $293-294^\circ$.

$\text{C}_{29}\text{H}_{22}$ (370.5) Ber. C 94.01 H 5.99 Gef. C 93.5 H 6.03

IR (KBr): 3060 (m), 3010 (m), 2950 (m), 2930 (m), 2860 (m), 1600 (s), 1495 (s), 1430 (s), 727/cm (s).

Beim Eluieren mit Benzol/ CHCl_3 (90 : 10) wurden 0.55 g (14%) eines gelben Öls (bezogen auf $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}$) isoliert. IR-Spektrum und die Bildung eines 2.4-Dinitro-phenylhydrazons bewiesen eine $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe.

IR (Film): 3030 (s) und 2940 (s), 1740 (s) und 1590/cm (s).

Der Photolyseapparat war eine Waschflasche nachgeschaltet, die wäbr. PdCl_2 -Lösung enthielt, sowie eine zweite, in der sich Wasser befand. Die PdCl_2 -Lösung wurde durch den Gasstrom reduziert, und aus der Wasser-Phase ließ sich ein *2.4-Dinitro-phenylhydrazon* vom Schmp. $140-144^\circ$ ausfällen.

Fraktionierte Kristallisation von **3a/4a** aus Methanol lieferte als leichter lösliche Komponente fächerförmige Kristalle der *cis*-Form **3a** vom Schmp. $136-137^\circ$ (Hauptprodukt).

$\text{C}_{29}\text{H}_{24}$ (372.5) Ber. C 93.51 H 6.49 Gef. C 93.7 H 6.84

Mol.-Gew. 338 \pm 33 (nach Rast in Campher)

²⁷⁾ *W. Walisch*, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961).

²⁸⁾ *G. O. Schenck*, Präp. org. Photochemie, 1. Aufl., Springer Verlag, Berlin 1958.

IR (KBr): 3090 (s), 3070 (s), 3030 (s), 2960 (m), 2875 (m), 1600 (s), 1560 (m), 1495 (s), 760 (s), 685/cm (s).

Die schwerer lösliche *trans*-Form **4a** fiel in Kristallbüscheln vom Schmp. 138–139° an.

$C_{29}H_{24}$ (372.5) Ber. C 93.51 H 6.49 Gef. C 93.9 H 6.58

Ein Misch-Schmp. der beiden Verbindungen ergab eine Depression von ca. 20°.

Dünnschichtchromatographie (2 mal entwickelt mit 50% Benzol/50% Cyclohexan) bewies, daß **3a** rein war, während **4a** noch geringfügig mit **3a** verunreinigt war. Die R_F -Werte von **3a** und **4a** sind etwas verschieden.

In einem zweiten Ansatz betrug die Ausbb. an **3a** + **4a** 52% und an **6a** 12%.

Photolyse von 3.5-Diphenyl-1.2-di-[pyridyl-(2)]-bicyclo[3.1.0]hexen-(2)-ol-(4) (**2b**): 2.00 g (4.96 mMol) **2b** wurden in 250 ccm Benzol nach a) 42 Stdn. bei 13–15° belichtet. Danach ließ sich dünn-schichtchromatographisch kein Ausgangsprodukt mehr nachweisen. Nach Abziehen des Solvens wurde der Rückstand in Methanol aufgenommen, wobei 0.04 g (4%) 1.5-Diphenyl-2.3-di-[pyridyl-(2)]-benzol (**6b**) zurückblieben. Schmp. aus Methanol 252–253°.

$C_{28}H_{20}N_2$ (384.4) Ber. C 87.47 H 5.24 N 7.29 Gef. C 86.9 H 5.81 N 6.9

IR (KBr): 2960 (m), 1600 (s), 1505 (s), 1485 (s), 774 (s), 765 (s), 740 (s), 704/cm (s).

Die methanolische Lösung wurde vom Solvens befreit und der Rückstand an 120 g Kieselgel (0.2–0.5 mm) chromatographiert. Mit 5% Methanol/95% $CHCl_3$ erhielt man insgesamt 1.19 g eines braunen Produktes, aus Äther 0.07 g (15%) 1.5-Diphenyl-2.3-di-[pyridyl-(2)]-cyclopenten-(1) (**3b** und **4b**) vom Schmp. 133–134°.

$C_{27}H_{22}N_2$ (374.5) Ber. C 86.60 H 5.92 N 7.48 Gef. C 86.8 H 5.92 N 7.3

UV (Methanol): λ_{max} 263, 270, 284 m μ ($\epsilon = 11\ 600, 16\ 100, 16\ 300$).

Dieses Produkt konnte nach nochmaliger Chromatographie an Kieselgel und Umkristallisieren aus Äther/Pentan in zwei Komponenten zerlegt werden:

4b: grobe Kristalle vom Schmp. 140–141°.

3b: feine Nadelbüschel vom Schmp. 141–142°.

$C_{27}H_{22}N_2$ (374.4) Ber. C 86.60 H 5.92 N 7.48

4b Gef. C 86.4 H 5.98 N 6.8

3b Gef. C 86.7 H 6.18 N 7.0

IR-Spektrum von **4b** (KBr): 3025 (m), 3000 (m), 2960 (m), 2850 (m), 1632 (w), 1595 (s), 1465 (s), 1433 (s), 748 (s), 706 (s), 696/cm (s).

IR-Spektrum von **3b**: nahezu übereinstimmend mit **4b**, abgesehen von den Banden bei 1186 (w), 982 (m), 722/cm (s).

Massenspektrum von **3b** (Teilspektrum): m/e : 376, 375, 374, 298, 297, 296, 284, 283, 282, 271, 270, 269, 218, 217, 206, 204; Intensität: 0.3, 2.6, 11, 3.5, 14, 7, 3, 17, 4, 24, 100, 19, 4, 4, 5, 5.

Die Dünnschichtchromatographie zeigte (2 mal entwickelt mit 5% Methanol/95% $CHCl_3$), daß **3b** und **4b** rein waren und einen verschiedenen R_F -Wert besaßen.

Der N_2 -Strom wurde auch hier durch eine der Photoapparatur nachgeschaltete Waschflasche mit Wasser geleitet. Aus dieser Lösung fiel ebenfalls mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin ein *Hydrazon* vom Schmp. 127–128° aus.

Photolyse von *exo*-3.5-Diäthyl-1.2-diphenyl-bicyclo[3.1.0]hexen-(2)-ol-(4) (**2c**): 1.50 g (5.0 mMol) **2c** wurden nach b) 22 Stdn. bei 14–16° belichtet. Dann wurde das Solvens abgezogen, wobei 1.57 g eines gelben Öls erhalten wurden. Von diesem wurden je 0.75 g auf zwei 20 × 40

cm-DC-Platten (Kieselgel PF₂₅₄ der Fa. Merck, Schichtdicke 1.8 mm) aufgetragen und 4 mal mit Petroläther (50–75°) entwickelt. Die beiden ersten Zonen trennte man ab und chromatographierte mit CHCl₃ an einer kleinen Säule (Kieselgel PF₂₅₄). Hierbei wurden insgesamt 0.34 g (Zone I) und 0.44 g (Zone II) oder zusammen 57% 1.5-Diäthyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(1) (**3c**) als gelbliches Öl mit n_D^{20} 1.535 erhalten (eine Zuordnung zur *cis*- oder *trans*-Form wurde nicht getroffen).

C₂₁H₂₄ (276.4) Ber. C 91.25 H 8.75 Gef. C 90.0 H 8.96

IR (CCl₄): 3030 (m), 2980 (m), 2940 (s), 2900 (s), 2850 (s), 1600 (m), 1496 (m), 1455 (m), 700/cm (s). (1695/cm: Verunreinigung.)

NMR (CCl ₄):	τ 9.06	9.03	7.65	7.40	5.83	2.96
Typ (<i>J</i> in Hz):	t(6.5) t(7.5)		q (6.5)	q (7.5)	t (8)	—
Fläche:	6		2	2	1	10

(die verbleibenden Cyclopenten-Protonen treten als komplexer Untergrund im Spektrum auf).

3c zersetzte sich bei höherer Temperatur allmählich und konnte deshalb sehr schlecht vollkommen lösungsmittelfrei erhalten werden. Beim Versuch der gaschromatographischen Reinigung trat ebenfalls Zersetzung ein.

Photolyse von *endo*-3.5-Diäthyl-1.2-diphenyl-bicyclo[3.1.0]hexen-(2)-ol-(4) (**2d**): 2.00 g (6.6 mMol) **2d** wurden nach b) 22 Stdn. bei 15–20° bestrahlt, wobei nach Abziehen des Solvens 2.00 g eines gelben Öls erhalten wurden. Je 0.8 g wurden auf zwei 20 × 40 cm-DC-Platten (Kieselgel GF₂₅₄ nach Stahl, Schichtdicke 1.8 mm) aufgetragen und 3 mal mit Cyclohexan entwickelt, die beiden ersten Zonen abgetrennt und an einer kleinen Säule mit CHCl₃ chromatographiert. Dabei wurden insgesamt 0.75 g (51%) 1.5-Diäthyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(1) (**3c**) als schwach gelbes Öl mit n_D^{20} 1.535 abgetrennt (Spektren s. o.).

C₂₁H₂₄ (276.4) Ber. C 91.25 H 8.75 Gef. C 89.3 H 8.50

Photolyse von **2d** in Gegenwart von Acetophenon: 2.00 g (6.6 mMol) **2d** wurden nach b) 22 Stdn. bei 15–20° belichtet. Nach Aufarbeitung wie vorstehend erhielt man 0.91 g (62%) **3c**. Die IR- und NMR-Spektren sowie die Dünnschichtchromatogramme aller bei den Photolysen von **2c**, **2d** und **2d** + Sensibilisator isolierten Produkte stimmten überein.

Addition von **3a/4a**-Gemisch an Tetrachlor-*o*-chinon: 150 mg (0.4 mMol) **3a/4a** wurden mit 400 mg (1.6 mMol) *o*-Chloranil in 10 ccm dest. *o*-Xylol 22 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dann wurde das *o*-Xylol abgezogen und der Rückstand an einer Säule mit 50 g Al₂O₃ (neutral, Woelm) chromatographiert. Petroläther (60–90°) eluierte 190 mg (77%) des gelben Addukts 5.6.7.8-Tetrachlor-1.2.3.3a-tetraphenyl-3aH-cyclopenta[b][1.4]benzodioxin (**9**). Schmp. 255 bis 256° (aus Petroläther).

C₃₅H₂₀Cl₄O₂ (616.4) Ber. C 68.42 H 3.28 Gef. C 68.6, 68.9 H 3.24, 3.29

UV (Methanol): λ_{\max} 243, 313, 360 m μ ($\epsilon = 35200, 10600, 3790$).

IR (KBr): keine C=O-Bande, 3030 (m), 3010 (m), 1600 (m), 1494 (m), 1450 (s), 1265 (m) und 1027/cm (m) (C–O–C-Banden).

NMR (CDCl₃): τ 2.7–3.2 (aromat. Multiplett).

2.3-Dicyclohexyl-1.4-diphenyl-cyclopentan (**7**)

a) Durch Hydrierung von 1.2.3.4-Tetraphenyl-cyclopentadien-(1.3) (**8**): 1.00 g (2.7 mMol) **8** wurden in 400 ccm Eisessig mit 500 mg PtO₂ in einem Autoklaven bei 80 at H₂-Druck 8 Stdn. geschüttelt. Man ließ noch weitere 60 Stdn. bei 80 at stehen, filtrierte und befreite vom Solvens. Aus Methanol 0.05 g (5%) vom Schmp. 154–155°.

C₂₉H₃₈ (386.5) Ber. C 90.09 H 9.91 Gef. C 90.2 H 9.86

b) *Durch Hydrierung von 3a/4a-Gemisch*: 560 mg (1.5 mMol) **3a** + **4a** wurden in 200 ccm Eisessig in einem Autoklaven bei 80 at H_2 -Druck $5\frac{1}{2}$ Stdn. hydriert. Nach Abfiltrieren und Abziehen des Solvens wurde an Kieselgel chromatographiert und mit Petroläther 95 mg **7** vom Schmp. 154–155° (aus Benzol) eluiert. Ausb. 16%.

NMR:	τ 7.7–9.6	6.26	2.92	2.58
Typ:	m	m	m	s
Fläche:	26	2	10	

7 war mit dem durch Hydrierung von Tetraphenyl-cyclopentadien-(1.3) dargestellten Produkt identisch (Mischprobe).

Hydrierung von Tetracyclon: 500 mg (1.3 mMol) *Tetracyclon* wurden in 400 ccm Eisessig mit 500 mg PtO_2 in einem Autoklaven 11 Stdn. bei 75 at H_2 -Druck hydriert. Nach Abfiltrieren und Abziehen des Solvens hinterblieb ein gelbbraunes Öl, das aus Äthanol 239 mg *1.2.3.4-Tetraphenyl-cyclopentadien-(1.3)* ergab (Mischprobe). Dann kristallisierte eine zweite Verbindung vom Schmp. 126–127° aus, die sich durch fraktioniertes Umkristallisieren aus Äthanol in **3a** vom Schmp. 133–134° (34 mg) und **4a** vom Schmp. 134–135° zerlegen ließ (6 mg). Mischprobe mit den aus der Photolyse erhaltenen Cyclopentenonen ohne Depression, in den IR-Spektren und im dünnschichtchromatographischen Verhalten übereinstimmend.

Photolyse von 4-Acetoxy-1.2.3.5-tetraphenyl-bicyclo[3.1.0]hexen-(2) (**2a**, OAc statt OH): 1.000 g (2.7 mMol) *Acetat* wurden in 250 ccm dest. Benzol nach a) 21 Stdn. bei 16–18° belichtet. Nach Abziehen des Solvens hinterblieb ein gelbes Öl, das mit Petroläther (60–90°) versetzt wurde. Man filtrierte von den ausgeschiedenen Kristallen ab und erhielt durch weiteres Einengen der Lösung insgesamt 658 mg (76%) *1.2.3.5-Tetraphenyl-benzol* (**6a**) vom Schmp. 216–217°; aus Petroläther Schmp. 223–224°. Misch-Schmp. sowie IR-Spektrum bewiesen die Identität mit einer authent. Substanzprobe.

Eine Bestrahlung in Benzophenon (Sensibilisator) und Cyclohexen verlief völlig gleichartig (Ausb. 75%).

Photolyse von 1.2.3.5-Tetraphenyl-benzol (6a): 1.00 g (2.6 mMol) **6a** wurden in 300 ccm absol. Benzol nach a) 31.5 Stdn. bei 16–17° bestrahlt. Nach Abziehen des Solvens blieb ein gelbbraunes Öl zurück. Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther ergab schließlich insgesamt 0.92 g (92%) Ausgangsprodukt vom Schmp. 220–222° (Mischprobe). Eine UV-Kontrolle des Reaktionsverlaufs sowie die dünnschichtchromatographische Untersuchung zeigten, daß kein Reaktionsprodukt unter diesen Bedingungen gebildet wurde.

[55/68]