

Photochemie kleiner Ringe, 30¹⁾

Photochemie β,γ -ungesättigter Aldehyde. — Mechanismus der Photofragmentierung phenylsubstituierter Cyclopentencarbaldehyde

Heinz Dürr*, Peter Herbst, Peter Heitkämper und Hans Leismann

Fachbereich 14, Organische Chemie der Universität des Saarlandes*, D-6600 Saarbrücken, und

Institut für Organische Chemie der Rheinisch-Westf. Technischen Hochschule, D-5100 Aachen

Eingegangen am 12. November 1973

Eine neue Synthese von β,γ -ungesättigten Cyclopentencarbaldehyden **1** durch Thermolyse von Bicyclo[3.1.0]hexenolen **13** wird beschrieben. Die Photolyse der Aldehyde **1** in Benzol ergibt in guten Ausbeuten die *cis*-konfigurierten Cyclopentene **2** und als Nebenprodukte die Cyclopentaphenanthrene **16**. **2** geht durch elektrocyclischen Ringschluß in **17** über, das unter Dehydrierung in **16** umgewandelt wird. Die Quantenausbeuten der Photofragmentierung bzw. -cyclisierung betragen $\Phi_2 = 0.23$ bzw. $\Phi_{16} = 0.07$. Aus den Emissionsspektren von **1a** wird die Energie von Singulett- und Triplett-Zustand zu $E_{S_1} = 84.1$ bzw. $E_{T_1} = 62.2$ kcal/mol errechnet. Die Kinetik der Photoreaktionen **1** \rightarrow **2** \rightarrow **16** wird mit Hilfe von ED- und EDQ-Diagrammen näher studiert. Wie Sensibilisierungsstudien zeigen, kann die Photoreaktion **1** \rightarrow **2**, wenn auch mit geringerer Effektivität, über einen Triplett-Zustand verlaufen. Sie läßt sich mit Piperlylen nicht löschen, weshalb die Reaktion **1** \rightarrow **2** weitgehend über einen angeregten $n-\pi^*$ - S_1 -Zustand formuliert wird. Für den Mechanismus der stereospezifischen, intramolekularen (D-Markierung) Reaktion **1** \rightarrow **2** wird ein Formyl-Allyl-Radikalpaar als wesentliche Zwischenstufe vorgeschlagen.

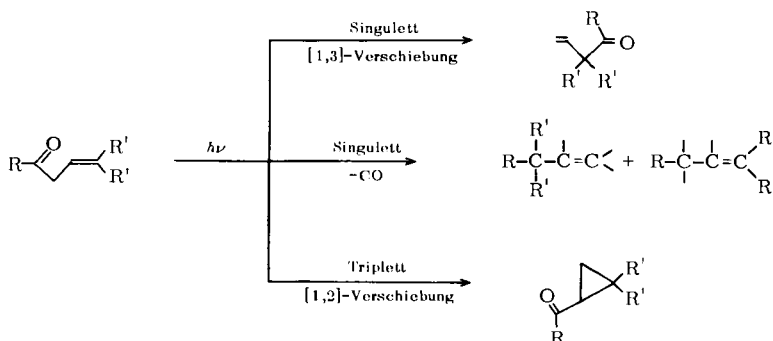
Photochemistry of Small Rings, 30¹⁾

Photochemistry of β,γ -Unsaturated Aldehydes. — Mechanism of the Photofragmentation of Phenyl-substituted Cyclopentencarbaldehydes

A new synthesis of β,γ -unsaturated cyclopentencarbaldehydes **1** by thermolysis of bicyclo-[3.1.0]hexenols **13** is described. Photolysis of the aldehydes **1** in benzene solution affords the *cis*-configured cyclopentenenes **2** in good yields. Cyclopentaphenanthrenes **16** are isolated as byproducts. **2** undergoes an electrocyclic reaction to form **17**, which is then dehydrogenated to **16**. The quantum yields of the photofragmentation and -cyclization are $\Phi_2 = 0.23$ and $\Phi_{16} = 0.07$, respectively. From the emission spectra of **1a** the energy of the singlet and triplet state is calculated to $E_{S_1} = 84.1$ and $E_{T_1} = 62.2$ kcal/mole. The kinetics of photoreactions **1** \rightarrow **2** \rightarrow **16** are studied using ED- and EDQ-diagrams. Sensitization studies demonstrate that the photoreaction **1** \rightarrow **2** can also occur *via* a triplet state, but with reduced effectivity. Since quenching with piperlyene is ineffective the reaction **1** \rightarrow **2** very probably involves predominantly an $n-\pi^*$ -singlet state. The mechanism proposed for the stereospecific, intramolecular reaction **1** \rightarrow **2** involves the formation of a formyl allyl radical as a main intermediate.

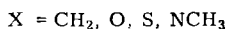
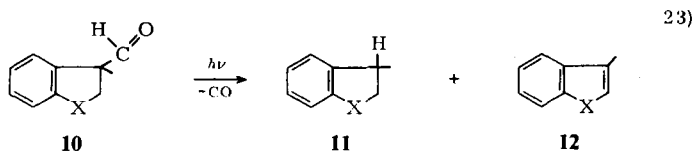
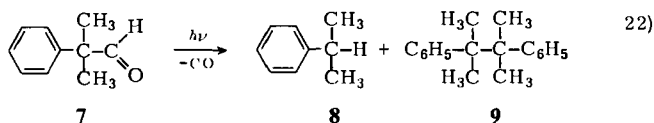
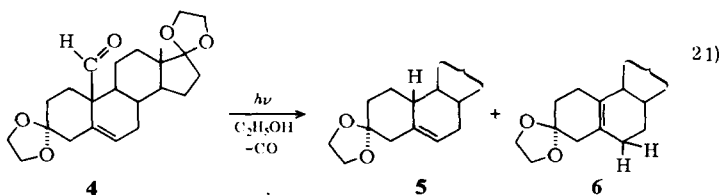
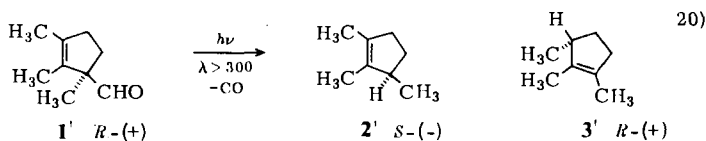
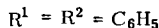
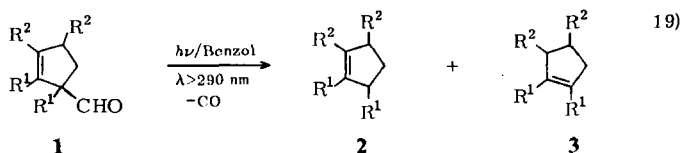
1) 29. Mitteil: H. Dürr, W. Schmidt und R. Sergio, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

Während die Photoreaktionen α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen in den letzten 15 Jahren eingehend untersucht wurden²⁾, ist die Photochemie β,γ -ungesättigter CO-Verbindungen bis vor wenigen Jahren kaum bearbeitet worden. Seit einiger Zeit hat jedoch auch hier eine stürmische Entwicklung begonnen. Dabei hat sich gezeigt, daß β,γ -ungesättigte Ketone photochemisch aus dem angeregten Singulett-Zustand im wesentlichen 1) 1,3-Verschiebungen³⁻¹⁴⁾ und 2) Decarbonylierung¹⁵⁻¹⁸⁾ ergeben, während aus dem angeregten Triplett-Zustand eine Oxa-di- π -Methan-Umlagerung (1,2-Verschiebung) die vorherrschende Reaktion ist³⁻¹⁴⁾.



Die Photoreaktionen β,γ -ungesättigter Aldehyde sind bis jetzt nur in geringem Umfange untersucht worden. Als einfachste Systeme wurden die Cyclopentencarbaldehyde **1** bzw. **1'** studiert; sie ergeben bei der Photolyse unter Fragmentierung die Cyclopentene **2** und **3** bzw. **2'** und **3'**.^{19,20)} Auch Verbindungen mit exocyclischen Doppelbindungen führen zu analogen Photoprodukten²⁰⁾.

- 2) H. E. Zimmermann, *Advan. Photochem.* **1**, 183 (1963); O. L. Chapman, *ebenda* **1**, 323 (1963); K. Schaffner, *ebenda* **4**, 81 (1966); P. J. Wagner und G. S. Hammond, *ebenda* **5**, 21 (1968); D. R. Arnold, *ebenda* **6**, 301 (1968).
- 3) E. Baggiolini, K. Schaffner und O. Jeger, *Chem. Commun.* **1969**, 1103.
- 4) P. S. Engel und M. A. Schexnayder, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 9252 (1972).
- 5) L. A. Paquette, R. F. Eizember und O. Cox, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 5153 (1968).
- 6) J. Ipatschki, *Chem. Ber.* **105**, 1996 (1972).
- 7) J. R. Williams und G. M. Sarkisian, *Chem. Commun.* **1971**, 1554.
- 8) H. Sato, N. Furutachi und K. Nakanishi, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 2150 (1972).
- 9) G. Hancock und R. O. Grider, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 1367.
- 10) J. Ipatschki, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 2153.
- 11) R. S. Givens und W. F. Oettle, *Chem. Commun.* **1969**, 1164, und *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 3963 (1971).
- 12) R. S. Givens, W. F. Oettle, R. L. Coffin und R. G. Carlson, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 3957 (1971).
- 13) R. L. Cargill, M. E. Beckham, A. E. Siebert und J. Dorn, *J. Org. Chem.* **30**, 3647 (1965).
- 14) M. Fischer und B. Zeek, *Chem. Ber.* **101**, 2360 (1968).
- 15) W. G. Dauben, M. S. Kellog, J. I. Seeman und W. A. Spitzer, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 1786 (1970).
- 16) P. S. Engel und M. A. Schexnayder, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 4357 (1972).
- 17) G. Quinkert, K. Opitz, W. Wiersdorf und J. Weinlich, *Tetrahedron Lett.* **1963**, 1863.
- 18) M. P. Cava und D. Mangold, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 1751.
- 19) H. Dürr, P. Heitkämper und P. Herbst, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 1599.
- 20) E. Baggiolini, H. P. Hamlow und K. Schaffner, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 4906 (1970).



Eine analoge Photodecarbonylierung findet auch beim Androst-5-en-19-al-Derivat **4** statt, das die isomeren Olefine **5** bzw. **6** ergibt²¹⁾. γ,δ -Ungesättigte Aldehyde gehen normale Norrish-Typ-I-Spaltungen ein²¹⁾. Die photochemische Decarbonylierung läßt sich auch auf Aldehyde ausdehnen, deren β,γ -Doppelbindung Teil eines aromatischen oder heterocyclischen Rings ist. Aus Dimethylphenylacetaldehyd (**7**) erhält man Cymol (**8**) und in einer Nebenreaktion als Produkt einer radikalischen Dimerisierung das 2,3-Dimethyl-2,3-diphenylbutan (**9**)²²⁾. Die Heterocyclen **10** liefern bei Belichtung unter Decarbonylierung **11** und **12**²³⁾. Alle diese Reaktionen verlaufen über einen angeregten Singulett-Zustand. Im Gegensatz zu den vielfältigen Photoreaktionen der β,γ -ungesättigten Ketone tritt bei den entsprechenden Aldehyden vorwiegend Decarbonylierung ein. Wie die Beispiele zeigen, beobachtet man hauptsächlich intramolekulare Rekombination der intermediär auftretenden Radikale.

²¹⁾ J. Hill, J. Iriarte, K. Schaffner und O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* **49**, 292 (1966).

²²⁾ H. Küntzel, H. Wolf und K. Schaffner, *Helv. Chim. Acta* **54**, 868 (1971).

²³⁾ H. Wolf, H. U. Gonzenbach, K. Müller und K. Schaffner, *Helv. Chim. Acta* **55**, 2919 (1972).

Nur bei **7** konkurriert die intermolekulare Radikaldimerisierung erfolgreich. Phenylsubstituenten beeinflussen oft die Multiplizität und den Verlauf von Photoreaktionen.

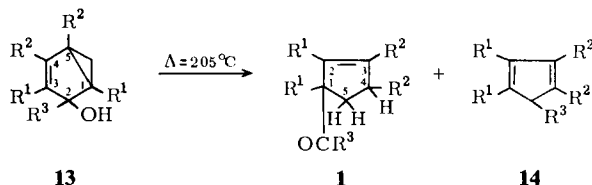
Aus diesem Grunde schien ein Vergleich der Photochemie der phenylsubstituierten Cyclopenten-aldehyde **1 a–f** mit den methylsubstituierten Derivaten **1'** interessant. In **1** ist – verglichen mit **1'** – die Formylgruppe doppelt β,γ -ungesättigt (olefinische und aromatische Doppelbindung). Eventuell intermediär auftretende Radikale sollten daher besser stabilisiert und ein intramolekularer Reaktionsverlauf gefördert werden.

In dieser Arbeit wird zunächst eine neue Synthese der phenylsubstituierten Cyclopentencarbaldehyde **1 a–f** beschrieben. Dann wird über Untersuchungen zum Mechanismus der Photofragmentierung β,γ -ungesättigter Aldehyde **1** berichtet.

Darstellung der Cyclopentencarbaldehyde **1**

Für die Synthese von acyclischen und cyclischen β,γ -ungesättigten Aldehyden sind a) Reduktion der entsprechenden β,γ -ungesättigten Carbonsäuren zu den Alkoholen und deren Oxidation zu den Aldehyden und b) Reduktion von Ketocarbonsäureestern zu Hydroxycarbonsäuren und anschließende Dehydratisierung zu den Aldehyden angewandt worden^{20–23}).

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten substituierten Cyclopentencarbaldehyde **1 a–d** und **f** wurden durch folgende neue Reaktion synthetisiert¹⁹): Die Thermolyse von 1,3,4,5-substituierten Bicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-olen **13 a–d** und **f**¹⁹) in siedendem Tetralin (Sdp. 205°C) ergab in guten bis sehr guten Ausbeuten die 1,2,3,4-tetra-substituierten 2-Cyclopenten-1-carbaldehyde **1 a–d** und **f** (das 1,3-diäthylsubstituierte Bicyclohexenol **13e** erwies sich bei dieser Reaktion als stabil). Als Nebenprodukte entstanden die Cyclopentadiene **14 a–d** und **f**, die durch Vergleich mit authentischen Substanzen identifiziert wurden²⁴).



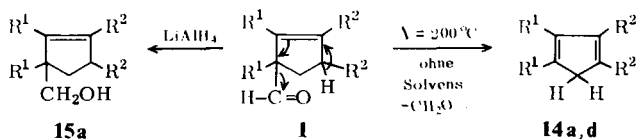
| | R ¹ | R ² | R ³ | %Ausb. 1 | 14 |
|----------|-------------------------------|--|----------------|--------------------|-----------|
| a | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | H | 83 | 2 |
| b | C ₆ H ₅ | <i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄ | H | 34 | 14 |
| c | C ₆ H ₅ | <i>p</i> -ClC ₆ H ₄ | H | 98 | 0 |
| d | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | D | 83 | 2 |
| e | C ₂ H ₅ | C ₆ H ₅ | H | – | – |
| f | C ₆ H ₅ | <i>p</i> -BrC ₆ H ₄ | H | 42 | 21 |

Der Konstitutionsbeweis für die Cyclopentencarbaldehyde **1** gründet sich auf spektroskopische Daten und chemische Reaktionen. Im IR-Spektrum beobachtet man für

²⁴) K. Ziegler und B. Schnell, Liebigs Ann. Chem. **445**, 266 (1925).

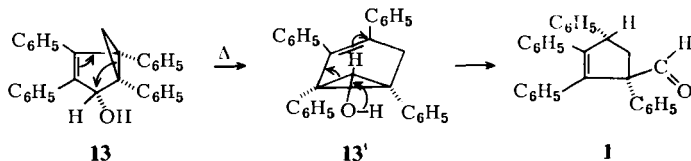
1a bei 1708 und bei 2720 cm^{-1} die für eine Aldehydgruppe typischen Banden. Charakteristisch ist das NMR-Spektrum (100 MHz), das ein typisches ABX-Muster aufweist. Bei $\tau = 5.42$ ppm (${}^3J_{\text{AX}} \approx J_{\text{BX}} = 8.2$ Hz) tritt ein Triplet für das H_X -Proton auf; das H_B -Proton erscheint als doppeltes Dublett bei 6.54 ppm (${}^2J_{\text{AB}} = 13.6$ Hz) und das H_A -Proton ergibt ein doppeltes Dublett bei 7.74 ppm. Bei geringerer Sweep-Breite (50 Hz) erkennt man, daß die 4 Einzelsignale des H_A -Protons durch weitreichende Kopplung mit dem Formylproton bei $\tau = 0.20$ ppm (W-förmige Geometrie der koppelnden Protonen)²⁵⁾ zusätzlich in Dubletts (${}^4J = 0.7$ Hz) aufgespalten sind.

Strahlt man bei der Absorption der Formylgruppe ein (Doppelresonanz), so verschwindet diese Fern-Kopplung. Damit ist die Stellung der Formylgruppe in **1** gesichert. Die Reduktion von **1a** lieferte den Alkohol **15a**.



Die Stellung der Substituenten R^1 und R^2 folgt aus der Konstitution der Cyclopentadiene **14**. Diese entstehen, wie Kontrollexperimente zeigten, unter thermischer Eliminierung von Formaldehyd (s. Formelschema) aus **1**^{26a)}.

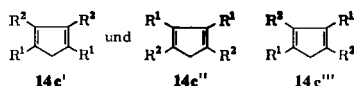
Die Position der D-Markierung in **1d** konnte durch IR- und NMR-Spektroskopie bestätigt werden. So fehlte in **1d** die CHO-Bande bei 2720 cm^{-1} , dafür trat eine neue Bande bei 2065 cm^{-1} (CDO) auf. Im NMR-Spektrum war das Formyl-Singulett bei $\tau = 0.20$ ppm verschwunden.



Der Mechanismus der thermischen Umlagerung beginnt mit einer Vinyl-cyclopropan-cyclopenten-Umlagerung von **13** zu **13'**. Diese Umlagerung kann nur das Stereoisomere **13'** liefern, da eine *trans*-Anellierung im 5-Ring zu einem äußerst gespannten System führen würde. **13'** geht eine Cyclopropanol-Ringöffnung zu **1** im angezeichneten Sinne ein. Der Wasserstoff sollte dabei ausschließlich von der supra-Seite eingebaut werden. Dadurch sollte nur das Stereoisomere **1** mit *cis*-ständigen Phenylgruppen in 1,4-Stellung entstehen^{26b)}.

25) S. Sternhell, Rev. Pure Appl. Chem. **14**, 15 (1969).

26) 26a) Die möglichen isomeren Cyclopentadiene (**14c'** und **c''**) im Falle von **14c** sind bekannt und erwiesen sich als nichtidentisch mit **14c**; vgl. L. Mehr, D. I. Becker und P. E. Spoerri, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 984 (1955), **14c''** ist unbekannt.

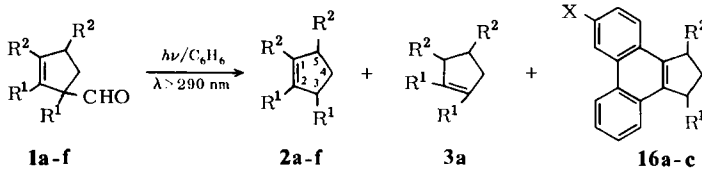


26b) Bei *trans*-ständiger Position der Phenylgruppen in 1,4-Stellung von **1** müßte die auf S. 1840 ff. beschriebene Photolyse unter vollkommener Konfigurationsumkehrung verlaufen. Auch dann würde die Photolyse von **1** stereospezifisch verlaufen. Die oben gegebene Erklärung scheint uns jedoch die wahrscheinlichere zu sein.

Photofragmentierung der Cyclopentencarbaldehyde 1

Die Belichtung der Cyclopenten-aldehyde **1a–d** und **f** wurde mit einer 500 W-Hg-Hochdrucklampe mit UV-Licht der Wellenlänge $\lambda > 290$ nm (Pyrex-Filter) in Benzol oder Cyclohexan durchgeführt. **1e** wurde auf einer optischen Bank in 1-cm-Küvetten mit Licht der Wellenlänge 280–290 nm bestrahlt. Der Endpunkt der Reaktion bei den präparativen Ansätzen wurde durch DC-Chromatographie bestimmt.

Nach Abziehen des Solvens wurde der Rückstand an Kieselgel chromatographiert. Auf diese Weise wurden die 1,2,3,5-tetrasubstituierten *cis*-Cyclopentene **2a–d** und **f**, das 1,2,3,4-substituierte Cyclopenten **3a** und als Nebenprodukte die Cyclopentaphenanthrene **16a–c** erhalten.



| | R ¹ | R ² | X | Photolyse- dauer (h) | %Ausb. | | |
|-----------|-------------------------------|--|-------------------|-------------------------|--------|---|----|
| | | | | | 2 | 3 | 16 |
| 1a | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | H | 2 | 71 | 8 | 6 |
| b | C ₆ H ₅ | <i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄ | CH ₃ O | 5 | 63 | – | 10 |
| c | C ₆ H ₅ | <i>p</i> -ClC ₆ H ₄ | Cl | 4,5 | 90 | – | 3 |
| d | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | – | 2 | 70 | – | – |
| e | C ₂ H ₅ | C ₆ H ₅ | – | 1/6 | ca. 60 | – | – |
| f | C ₆ H ₅ | <i>p</i> -BrC ₆ H ₄ | – | 2 | 20*) | – | – |

*) nach Umkristallisieren

In Abb. 1 ist der Verlauf der Photofragmentierung von **1a** in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer wiedergegeben. Die Decarbonylierung von **1a** verläuft bis zu einem Umsatz von 30–40% praktisch nach 0. Ordnung.

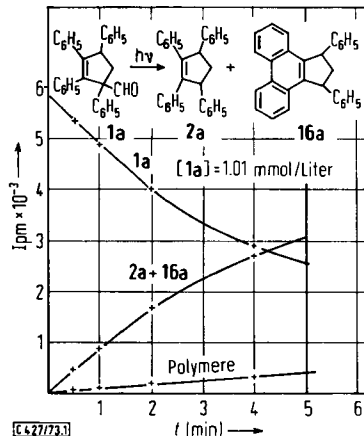


Abb. 1. Zeitlicher Verlauf der Photofragmentierung von **1a** in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer

Besonders bemerkenswert ist, daß bei der Photofragmentierung von **1** lediglich die 3,5-*cis*-konfigurierten Cyclopentene **2a**–**f** entstehen. Nur im Falle des Tetraphenylcyclopentencarbaldehyds **1a** wurden ca. 8% an **3a** erhalten. Die Belichtung isotonenmarkierter Cyclopentencarbaldehyde **1** sollte nun erkennen lassen, ob die Reaktion intramolekular abläuft oder ob freie Radikale intermediär auftreten. Die photochemische Decarbonylierung von **1d** (100% deuteriert) ergab zu 70% ausschließlich das 3-Monodeuterio-**2d**. Wie das NMR-Spektrum zeigte, war kein Verlust an D aufgetreten. Die Position des D – in 3-Stellung von **2d** – konnte ebenfalls NMR-spektroskopisch eindeutig nachgewiesen werden. Das ABX₂-Spektrum von **2a** ist bei **2d** zu einem ABX-Spektrum vereinfacht. In **2a** beobachtet man infolge Kopplung von 2 X-Protonen zwei doppelte Triplets bei $\tau = 7.87$ ($^3J_{AX} = 8.0$; $^2J_{AB} = 13.5$ Hz) und 6.81 ppm ($^3J_{BX} = 8.5$ Hz). Diese Triplets gehen bei **2d** durch Kopplung mit nur einem X-Proton (3-Stellung mono-deuteriert) in zwei doppelte Dubletts bei $\tau = 7.89$ ($^3J_{AX} = 8.1$; $^2J_{AB} = 14.0$ Hz) und 6.86 ppm ($^3J_{BX} = 9.1$ Hz) über (vgl. Abb. 2).

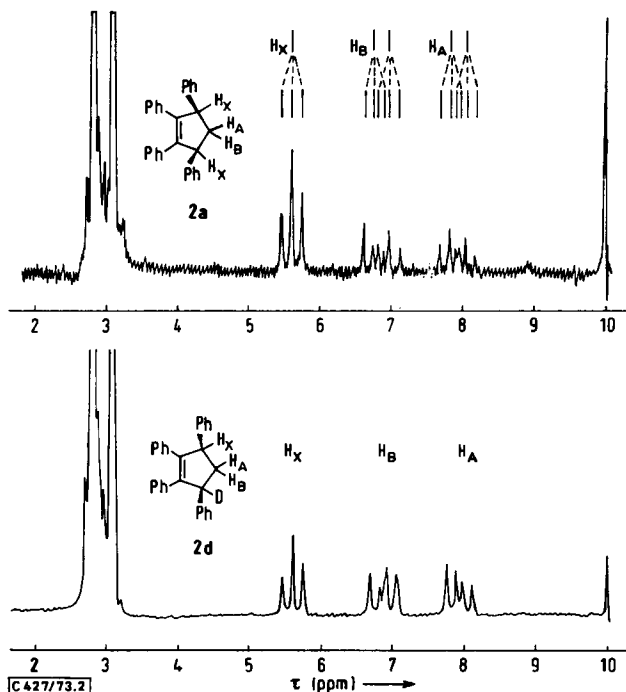


Abb. 2. NMR-Spektren von **2a** und **d** in CDCl_3

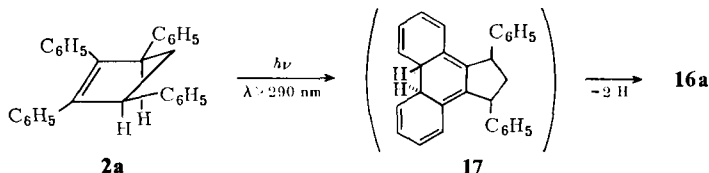
Cyclopenten selbst weist etwas andere Kopplungskonstanten auf, $^3J = 7.4$ bzw. 4.6 Hz²⁷⁾. Im Gegensatz zu **2** liegen hier jedoch zwei gleich besetzte Konformationen vor. Die ziemlich ähnlichen 3J -Kopplungskonstanten in **2** weisen auf einen Cyclopenten-

²⁷⁾ F. A. L. Anet und F. Leyendecker, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 156 (1973); J. Laane und R. C. Lord, *J. Chem. Phys.* **47**, 4941 (1967); R. J. Abraham, *NMR for Organic Chemists*, D. W. Mathieson Herausgeber, Academic Press, New York 1967; H. J. Jakobsen, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 1991.

tenring hin, der beträchtlich von der Planarität abweicht und außerdem auf eine dominierende Konformation im Gleichgewicht. Die an der deuterierten Verbindung **1d** erhaltenen Ergebnisse beweisen: die Photodecarbonylierung von **1** zu **2** verläuft intramolekular.

Photocyclisierung von **2** zu **16**

Die Cyclopentene **2a–d + f** enthalten einen Stilbenchromophor. Bekanntlich können Stilbene photochemisch zu Phenanthrenen cyclisiert werden²⁸⁾. Eine Bestrahlung von **2a** in Cyclohexan lieferte — bei nur geringem Umsatz — 10% an Cyclopentaphenanthren **16a**.



Die Umwandlung **2a** → **16a** ist eine electrocyclische Reaktion (Valenzisomerisierung) eines $4n + 2$ -Systems²⁹⁾. Conrotatorischer Ringschluß liefert zunächst das Cyclohexadien-Derivat **17**, das spontan zum Cyclopentaphenanthren **16** dehydriert wird. Bei absolutem Ausschluß von O_2 bzw. reduzierbaren Gruppen bildet sich aus

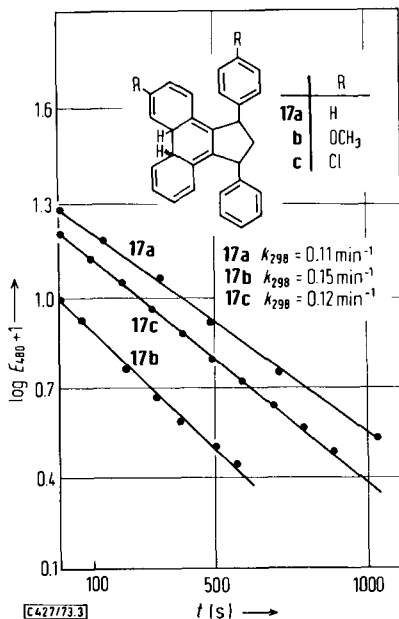


Abb. 3. Kinetik der Reaktion von **17a–c** zu **2a–c** (bei 25°C), gemessen mit Hilfe der UV-Spektroskopie

²⁸⁾ W. M. Moore, D. D. Morgan und F. R. Stermitz, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 829 (1963), und F. R. Stermitz, Photocyclisation of Stilbenes, S. 247, Organ. Photochemistry, Bd. I, Marcel Dekker, New York 1967.

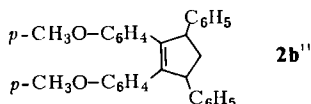
²⁹⁾ R. B. Woodward und R. Hoffmann, Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1970.

17 kein Phenanthrenderivat. Die Rückreaktion **17** \rightarrow **2** läßt sich kinetisch verfolgen, da **17a** – **c** im sichtbaren Bereich absorbieren (470–480 nm). Die Abnahme von **17** verläuft nach 1. Ordnung.

Ein Einfluß von Elektronendonator- oder -akzeptor-Substituenten ist nicht festzustellen.

Identifizierung der Produkte

Die Konstitutionsermittlung der Cyclopentene **2a,e** und des Cyclopentaphenanthrens **16a** war bereits früher beschrieben worden³⁰. Die *cis*-Stellung der 3,5-Substituenten in **2** folgt aus den oben wiedergegebenen NMR-Daten. Die Stellung der Substituenten R¹ bzw. R² in **2** und in **16** (s. a. S. 1839) ergibt sich aus dem NMR-Spektrum von **2b**. Dieses weist zwei verschiedene H₃CO-Signale bei $\tau = 6.26$ und 6.36 ppm auf. Eine symmetrische Anordnung der beiden Methoxyphenylgruppen wie in **2b''** ist damit auszuschließen, da sie nur ein Methoxysignal zeigen sollte (vgl. hierzu auch l.c.³⁰).



Effektivität der Photoreaktion

Zur Bestimmung der Quantenausbeuten der Photofragmentierung von **1** war eine genaue Konzentrationsbestimmung notwendig. Bei der Photofragmentierung von **1** \rightarrow **2** sind die klassischen analytischen Methoden (UV, GC u. a.) schwierig anwendbar. Infolge des hohen Substitutionsgrades ähneln sich die UV-Spektren von Produkt und Edukt weitgehend. Deshalb wurde eine neue Methode zur Bestimmung der Produktquantenausbeute Φ entwickelt, die auf einer Kombination von Dünnschichtchromatographie und Markierung der Produkte mit Radioisotopen beruht. Zur Quantenausbeutebestimmung wurden daher die Cyclopentencarbaldehyde zunächst mit Tritium markiert und der photochemische Umsatz nach DC-Trennung durch Anwendung eines Scintillationszählers bestimmt (Umsätze: 5–10%). Dieses Verfahren ist in l.c.³¹ genau beschrieben. So wurden sehr genaue Werte für die Quantenausbeuten erhalten, die in der Tab. (S. 1844) zusammengestellt sind. Die Quantenausbeute $\Phi_2 = 0.23$ steht in guter Übereinstimmung mit dem für den strukturverwandten 1-Phenyl-1-cyclopentencarbaldehyd gefundenen Wert von $\Phi = 0.39$ ²².

Wie eine Tieftemperaturphotolyse von **1a** bei -120°C zeigte, verläuft die Photofragmentierung **1** \rightarrow **2** auch bei tiefen Temperaturen etwa mit gleicher Geschwindigkeit.

Die Primär- oder Gesamtquantenausbeute bei den substituierten Verbindungen **1b**, **c** und **f** zeigt keine einfache Abhängigkeit von der Elektronendichte des Cyclopentencarbaldehyds.

³⁰ H. Dürr, Chem. Ber. **101**, 3047 (1968), und Tetrahedron Lett. **1966**, 5829; vgl. auch: H. Dürr, P. Heitkampfer und P. Herbst, Synthesis **1972**, 261.

³¹ H. Dürr, P. Herbst und K. E. Rozumek, J. Chromatogr. **73**, 287 (1972).

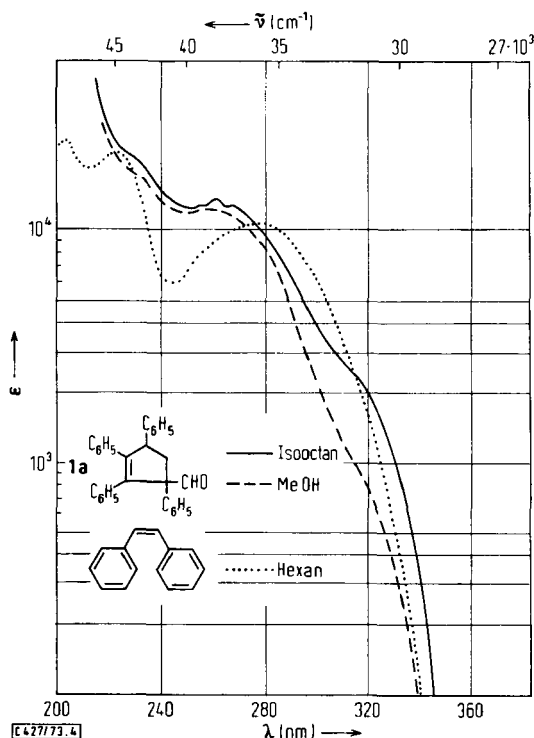
Tab. Quantenausbeuten der Photofragmentierung von **1** bei direkter, sensibilisierter und Reaktion in Gegenwart eines Quenchers

| Verbindung | Solvens | Quantenausbeute | | Gesamtquantenausbeute |
|------------|----------------------|--|-------------|-----------------------|
| | | Φ_2 | Φ_{16} | |
| 1a | Benzol | 0.23 | 0.078 | φ 0.41 |
| | Benzol + Piperlylen | keine Löschung (s. <i>Stern-Volmer</i>) | | |
| | Benzol + Acetophenon | 0.018 | 0.009 | |
| 1b | | | | 0.32 |
| 1c | | | | 0.30 |
| 1f | | | | 0.20 |

Natur des Anregungszustandes und Multiplizitätsstudien

Natur und Energie der angeregten Zustände von **1**

UV-Spektren: Neben den Aromatenbanden < 300 nm des Tetraphenylcyclopentens **2** erscheint im UV-Spektrum des Aldehyds **1a** eine zusätzliche Bande > 300 nm. Durch Vergleich mit **2** lassen sich die kurzwelligen Banden mit λ_{\max} (Cyclohexan) = 205 bzw. 259 nm, ϵ_{\max} (Acetonitril) = 69750 bzw. 17000 Liter/mol·cm, π - π^* -Übergängen zuordnen (s. Abb. 4 und 5).

Abb. 4. Lösungsmittelverschiebung im UV-Spektrum von **1a** zur Bestimmung der Natur der angeregten Zustände

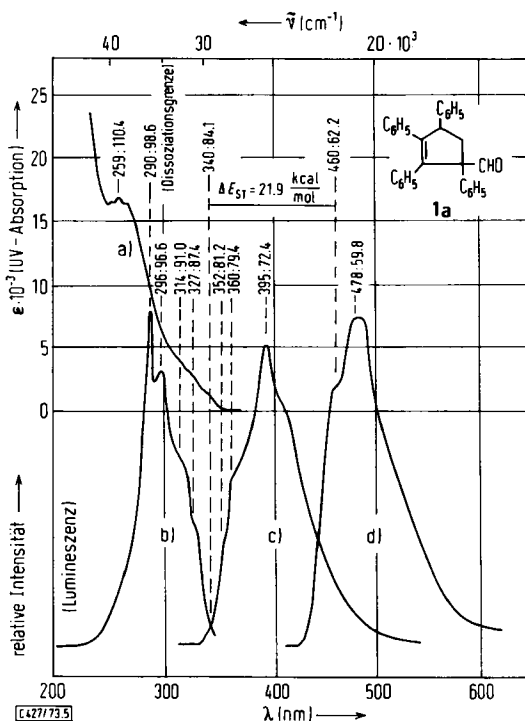


Abb. 5. Absorptions- und Lumineszenzspektrum von **1a**

- a) UV-Absorption in 1 cm Cyclohexan, $c = 8.6 \cdot 10^{-5}$ M, Spectrometer: Beckman DB-GT
 b–d) Lumineszenzspektren in Äther/Isopentan (1:1) bei 77 K, Spectrometer: Aminco SPF
 b) Fluoreszenzanregung der Emission bei 400 nm, $c = 1.5 \cdot 10^{-3}$ M
 c) Fluoreszenzemission, Anregung bei 300 nm, $c = 1.5 \cdot 10^{-3}$ M
 d) Phosphoreszenzemission, Anregung bei 320 nm, $c = 1.2 \cdot 10^{-2}$ M

Die Aldehydbande bei λ (Cyclohexan) = 314 nm, ϵ (Acetonitril) = 4250 Liter/mol · cm, läßt, sich wegen der hohen Extinktion nicht als reine $n-\pi^*$ -Absorption deuten, da die für β,γ -ungesättigte Ketone beschriebene Erhöhung von $\epsilon_{n-\pi^*}$ (s.a. S. 1848) hier um das 2- bis 5fache übertroffen wird (Homokonjugation). Diese Bande liegt etwa im gleichen Bereich wie bei Phenylacetaldehyden. Alle drei Banden zeigen auch den gleichen Lösungsmittelleffekt: Sie werden beim Übergang von Isooctan zu Methanol und von Cyclohexan zu Acetonitril leicht hypsochrom verschoben (s.a. l.c. 22)). Aufgrund dieser Effekte läßt sich nicht mehr eindeutig zwischen S_1 ($n-\pi^*$) und S_1 ($\pi-\pi^*$) unterscheiden, was auf starke elektronische Wechselwirkung zwischen der Carbonylgruppe und dem restlichen Molekül deutet. Die Strahlungslebensdauer des S_1 -Zustandes läßt sich mit Hilfe des Extinktionskoeffizienten bei 314 nm zu $3 \cdot 10^{-8}$ s abschätzen³²⁾.

Lumineszenzspektren: Die phenylsubstituierten Cyclopentencarbaldehyde **1** zeigen im Gegensatz zum methylsubstituierten **1'**²⁰⁾ Fluoreszenz und Phosphoreszenz. Das Vorliegen von Fluoreszenz bestätigt die Annahme, daß der erste angeregte Singulett-

³²⁾ G. J. Calvert und J. N. Pitts, Photochemistry, S. 174, John Wiley & Sons, London 1966.

zustand keine reine $n\text{-}\pi^*$ -Konfiguration hat^{33a)}. Im Bereich zwischen dem Anregungsmaximum bei 296 nm und dem Fluoreszenz-Emissionsmaximum bei 395 nm herrscht nahezu Spiegelsymmetrie. Die Potentialkurven von Grund- und angeregtem Zustand haben im unteren Bereich dieselbe Form, während die Gleichgewichtsbindungsabstände – wie aus der Intensitätsverteilung hervorgeht – bei Anregung vergrößert werden. In Übereinstimmung mit der längstwelligen UV-Absorptionsbande in Cyclohexan kann man die „Spiegelsymmetriefrequenz“ von $29400\text{ cm}^{-1} \triangleq 340\text{ nm} \triangleq 84\text{ kcal/mol}$ als S_1 -Energie annehmen. Aus dem Phosphoreszenz-Emissionsspektrum läßt sich eine Triplett-Energie von 62 kcal/mol ablesen.

Die gemessene T_1 -Lebensdauer von $\tau = 3.1\text{ s}$ und die Singulett-Triplett-Aufspaltung ΔE_{ST} 22 kcal/mol entsprechen einem $^3\pi\text{-}\pi^*$ -Zustand^{33b)}. Die Größe der Singulett-Triplett-Aufspaltung läßt die Annahme zu, daß der vorliegende S_1 -Zustand weniger Charge-Transfer-Charakter hat als ein $S_1(n\text{-}\pi^*)$ -Zustand und daß beträchtliche Unterschiede in der Ladungsverteilung von S_1 und T_1 bestehen^{33c)}. Das erklärt auch die unterschiedlichen Reaktivitäten der S_1 - und T_1 -Zustände von **1a**.

*ED-, EDQ-Diagramme*³⁴⁾: Um einen genaueren Einblick in die Kinetik der Reaktion zu erhalten, wurden ED- bzw. EDQ-Diagramme aufgenommen. Nach Mauser³⁴⁾ kann man die Einheitlichkeit einer Photoreaktion durch Extinktionsdifferenz-Diagramme prüfen bzw. Rückschlüsse auf Zahl und Art der unabhängigen Reaktionen ziehen. Die zeitliche Extinktionsänderung bei verschiedenen Wellenlängen, aufgetragen gegen die zeitliche Extinktionsänderung bei einer anderen Wellenlänge, ergibt für eine einheitliche Reaktion Geraden (ED-Diagramme). Man erkennt in Abb. 6, daß die Photofragmentierung von **1a** am Anfang linear abläuft. Mit steigender Konzentration an **2a** macht sich die Teilreaktion $2a \xrightarrow{h\nu} 17a \rightarrow 16a$ durch eine Krümmung der Kurve bemerkbar.

Die EDQ-Diagramme der Photoreaktion von **1a** verlaufen jedoch linear. Dies beweist, daß die Reaktion in zwei Teilschritten verläuft: $1a \xrightarrow{h\nu} 2a \xrightarrow{h\nu} 16a$.

Multiplizitätsbestimmung: Zur Bestimmung der Multiplizität von **1** wurden Sensibilisierungsexperimente mit **1a** durchgeführt. Nach den Fluoreszenz- und Phosphoreszenzstudien sollten sich Sensibilisatoren mit einer Triplettenergie von $E_T = 65\text{--}75\text{ kcal/mol}$ besonders eignen, da sie zwischen E_S und E_T von **1a** liegen. Mit Aceton (E_T : 80 kcal/mol) als Sensibilisator ($\lambda > 280\text{ nm}$, Monochromator) wurde praktisch keine Umsetzung beobachtet. Mit Acetophenon ($E_T = 73.6\text{ kcal/mol}$) sank die Quantenausbeute auf $\Phi_2 = 0.018$ (direkte Photolyse: $\Phi_2 = 0.23$)^{35a)}. Die Reaktion scheint – wenn auch mit geringerer Effektivität – über den T-Zustand ablaufen zu können. Um zu entscheiden, ob die geringere Quantenausbeute Φ_2 der sensibilisierten

³³⁾ ^{33a)} D. M. Hercules, Herausgeber, Fluorescence and Phosphorescence Analysis, S. 24, Interscience Publishers, J. Wiley, London 1966. – ^{33b)} R. S. Becker, Theory and Interpretation of Fluorescence and Phosphorescence, S. 156, Wiley Interscience, New York 1969. – ^{33c)} S. P. McGlynn, F. J. Smith und G. Cilento, Photochem. Photobiol. 3, 269 (1964).

³⁴⁾ H. Mauser, Zeitschrift Naturforsch. 23B, 1025 (1968); ED = Extinktionsdifferenz, EDQ = Extinktionsdifferenzenquotient.

³⁵⁾ ^{35a)} Bei der „präparativen“ Sensibilisierung (Pyrex-Filter) mit Acetophenon werden aus **1a** – wenn auch etwas verlangsamt – **2a** und **16a** gebildet. – ^{35b)} C. A. Parker und T. A. Joya, Trans. Farad. Soc. 65, 2826 (1969).

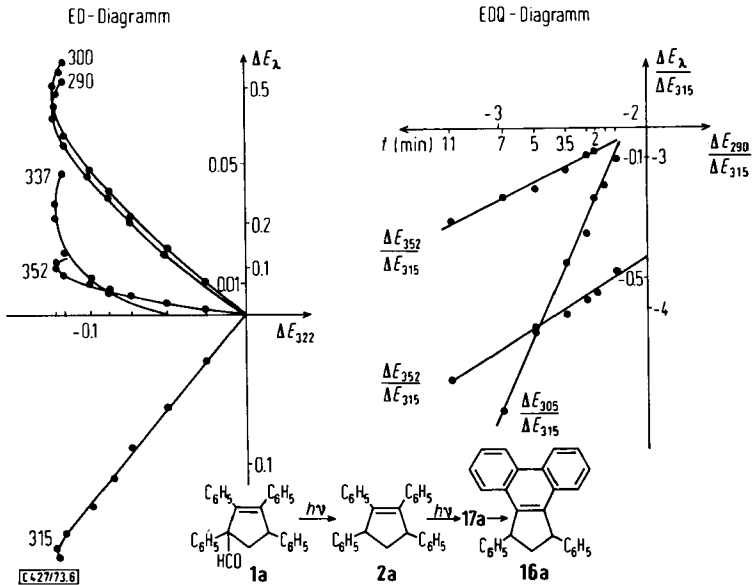


Abb. 6. ED- und EDQ-Diagramm der Photoreaktionen **1a** → **2a** → **16a**

Reaktion auf ineffektive Energie-Übertragung oder einen Triplett-Prozeß mit niedrigerer Quantenausbeute beruht, wurde folgendes Experiment durchgeführt: Die bekannte Triplett-Reaktion von Benzophenon mit Isopropylalkohol zu Aceton wurde in Gegenwart von **1a** vorgenommen. Wie Abb. 7 zeigt, läßt sich die Photooxidation eindeutig durch **1a** löschen. Das bedeutet, daß eine Energieübertragung von Benzophenon auf den Aldehyd **1a** stattfindet, eine sensibilisierte Photofragmentierung von **1** → **2** aus dem Triplett-Zustand jedoch weniger effektiv erfolgt.

Die aus Abb. 7 berechenbare „Quench“-Konstante ist $k_q = 1.23 \cdot 10^9$ (Liter · mol⁻¹ · s⁻¹). Dieser Wert ist kaum kleiner als die „Quench“-Konstante von Piperlylen: $k_q = 3.05 \cdot 10^9$ (Liter · mol⁻¹ · s⁻¹) und Naphthalin: $k_q = 3.00 \cdot 10^9$ (Liter · mol⁻¹ · s⁻¹)^{35b}. Um nun einen angeregten T-Zustand bei der Photofragmentierung von **1** auszuschließen, wurde **1a** in Gegenwart von *trans*-Piperylen ($E_T = 58.8$ kcal/mol) bestrahlt. Im Falle eines angeregten Triplett-**1a** bei der Reaktion **1** → **2** sollte der Triplett-Anregungszustand von **1a** durch das Piperylen (tiefer liegende E_T) gelöscht werden.

Der Versuch einer derartigen Löschung der Photodecarbonylierung **1** → **2** mit *trans*-Piperylen verlief negativ. Auch hohe Konzentrationen an Piperylen hatten keinen Einfluß auf die Decarbonylierung von **1a** (s. Abb. 7).

Die negativ verlaufenen Sensibilisierungs- und Löschungsexperimente bestätigen, daß die Photofragmentierung von **1** weitgehend über einen Anregungszustand mit Singulett-Multiplizität abläuft. Allerdings kann eine Reaktion über einen extrem kurzlebigen Triplett-Zustand nicht vollständig ausgeschlossen werden, wenn die Reaktion schneller als die diffusionskontrollierte bimolekulare Löschung durch Piperylen erfolgt. Wir geben jedoch der Reaktion über einen Anregungszustand mit einem größeren Anteil Singulett-Multiplizität den Vorzug.

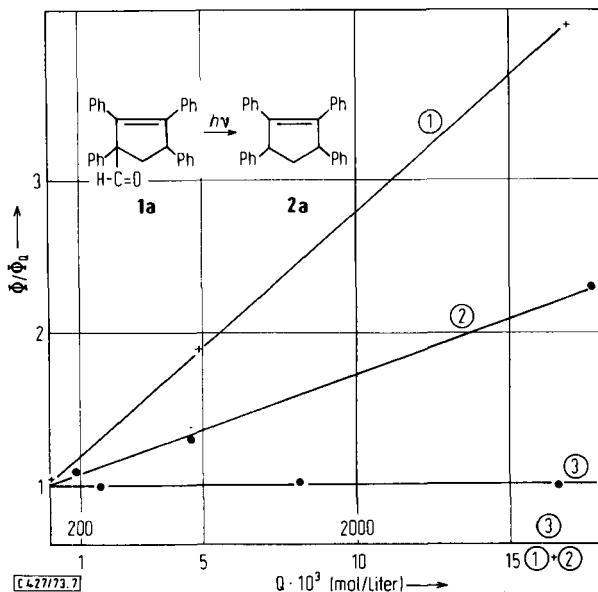


Abb. 7. Stern-Volmer-Diagramm der Löschreaktionen

- ① Löschung der Photooxidation von Isopropylalkohol durch Benzophenon mit Piperlylen
 ② Löschung der Photooxidation von Isopropylalkohol durch Benzophenon mit **1a**
 ③ Löschung der Reaktion **1a** $\xrightarrow{h\nu}$ **2a** mit Piperlylen

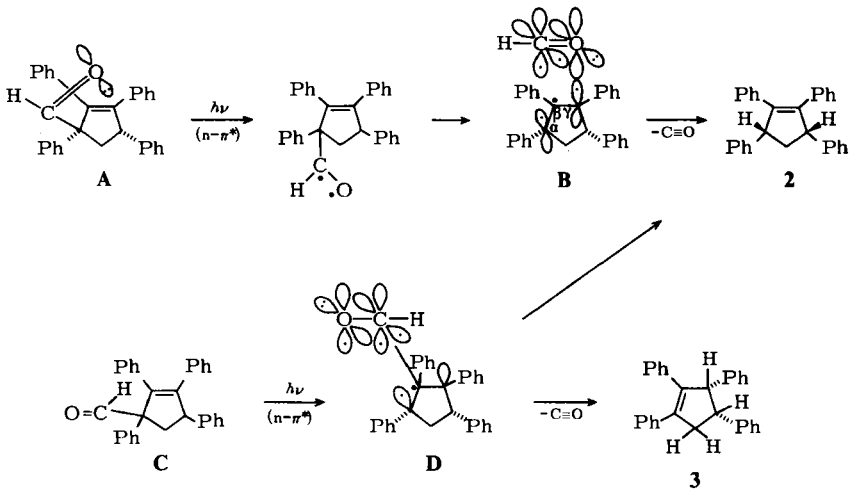
Diskussion und Mechanismus

Wie gezeigt wurde, verläuft die Photofragmentierung **1** \rightarrow **2** weitgehend über einen Singulett-Anregungszustand. Die Anregung dürfte dabei mit UV-Licht $\lambda > 290$ nm zu einer Anregung des $n-\pi^*$ -Zustandes führen. Wie aus CNDO/S-Berechnungen folgt³⁶⁾, hat bei β,γ -ungesättigten Ketonen der angeregte S_1 -Zustand durch Konfigurationswechselwirkung etwa 54% $n-\pi^*$ -Charakter und etwa 32% Alken-Carbonyl-charge-transfer-Konfiguration. Der Triplett-Zustand β,γ -ungesättigter Ketone besitzt dagegen weitgehend $\pi-\pi^*$ -Konfiguration^{33,36)}. Ähnliches dürfte auch für die β,γ -ungesättigten Aldehyde gelten, d.h. ein $n-\pi^*$ -Triplett tritt nicht auf. Die Decarbonylierung **1** \rightarrow **2** muß außerdem intramolekular verlaufen, wie die D-Markierung beweist. Schließlich muß die Reaktion stereospezifisch sein, da ausschließlich das 3,5-cis-disubstituierte Cyclopenten **2** gebildet wird³⁶⁾. Daneben wurde nur in einem Fall das 1,2,3,4-substituierte Isomere **3a** (8%) erhalten. Entscheidend für die Photofragmentierung von **1** ist nun die Konformation der Ausgangsprodukte. Bilden die π -Systeme der CO-Gruppe und der β,γ -Doppelbindung etwa einen Winkel von ca. 90° , so tritt in den Ketonen verstärkte Absorption auf³⁷⁾. Diese Konformation sollte bevorzugt sein;

³⁶⁾ K. N. Houk, D. J. Northington und R. E. Duke, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 6233 (1972); eine Erklärung für die Verschiedenheit von S- und T-Reaktionen β,γ -ungesättigter Ketone geben auch D. I. Schuster, G. R. Underwood und T. P. Knudsen, ebenda **93**, 4304 (1971).

³⁷⁾ R. C. Cookson und N. S. Wariyar, J. Chem. Soc. **1956**, 2309; D. E. Bays und R. C. Cookson, ebenda **1967**, 226; H. Labhart und G. Wagniere, Helv. Chim. Acta **42**, 2219 (1959).

dieser Effekt ist auch als Homokonjugation bezeichnet worden²⁰⁻²³ (s.S. 1845). **1a** entspricht also dieser durch Homokonjugation stabilisierten Konformation. Nach $n-\pi^*$ -Anregung von **1** zum angeregten Singulett-Zustand tritt nun α -Spaltung der $C_\alpha-C=O$ -Bindung ein und es entsteht das Radikalpaar **B**. **B** ist durch Überlappung der Orbitale des Formyl- und des Allyl-Radikals stabilisiert. Die Eliminierung von CO findet daher aus diesem Radikalpaar statt. H \cdot wird dann ausschließlich von der *cis*-Seite in die α -Stellung eingebaut, d. h. es bildet sich in stereospezifischer Reaktion ausschließlich das *cis*-Isomere **2**.



Das ebenfalls – wenn auch weniger stabile Rotamere **D** (fehlende Homokonjugation) sollte das isomere Cyclopenten liefern³⁸.

Für die Photodecarbonylierung **1** \rightarrow **2** dürfte ein Mechanismus über ein Formyl-Allyl-Radikalpaar, das durch π -Wechselwirkung stabilisiert wird, der wahrscheinlichste Mechanismus sein (eine synchrone chelotrope Reaktion²⁹) kann jedoch nicht ausgeschlossen werden). Elektronenakzeptorsubstituenten (Cl) steigern die Ausbeute an **2**, **8** und **16**, während Donatoren (CH_3O) die Produktausbeuten vermindern. Die Primärquantenausbeuten von **1a-c, f** ergeben jedoch kein klares Bild, was den Einfluß elektronischer Faktoren angeht. Hier könnte ein „Schweratom-Effekt“ in **1c** bzw. **1f** eine Rolle spielen und elektronische Effekte überspielen. Das Fehlen radikalischer Kupplungsprodukte des intermediär formulierten phenylsubstituierten Cyclopentenyl-Radikals beweist die starke Stabilisierung dieses Radikals sowohl durch die Phenylgruppe wie auch durch die Olefin-Doppelbindung³⁹. Interessanterweise zeigen β,γ -ungesättigte Aldehyde im Gegensatz zu den β,γ -ungesättigten Ketonen keine

³⁸) Bei der Photolyse von **13** wurden auch Spuren der isomeren 1,2,3,4-tetrasubstituierten Cyclopentene gefunden.

³⁹) In einer kürzlich erschienenen Arbeit wird aus CIDNP-Experimenten mit Dimethylphenylacetaldehyd jedoch der Schluß gezogen, daß die Reaktion z.T. als Triplett- und z.T. konzentriert abläuft: K. Schaffner, H. Wolf, St. M. Rosenfeld, R. G. Lawler und H. R. Ward, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 6553 (1972).

1,3-Acyl-Wanderung, wie die Tieftemperaturphotolyse von **1a** beweist. Dies stützt die Bildung eines Formyl-Radikals als Zwischenstufe, das offenbar schneller in H und C=O zerfällt als eine 1,3-Verschiebung erfolgt.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Unterstützung der Arbeit.

Experimenteller Teil

Mitbearbeitet von Fräulein *D. Strass*

Alle Schmelzpunkte wurden im Heizblock bestimmt und sind unkorrigiert. Die IR-Spektren wurden in einem Beckman-IR-4-Gerät (KBr), die UV-Spektren in einem Beckman-DK-2-Gerät und die NMR-Spektren in einem Varian-A-60-Gerät gemessen. Das NMR-Spektrum von **1a** wurde mit einem Varian HA-100 aufgenommen. Bei den NMR-Spektren wurde stets Tetramethylsilan in CDCl_3 als innerer Standard benutzt. Die Konzentration der Lösungen ist jeweils bei den einzelnen Spektren angegeben. Die Emissionsspektren wurden mit einem Aminco-SPF-Spektrometer bei 77 K gemessen. Die Elementaranalysen wurden nach der Ultramikroschnellmethode von *Walisch*⁴⁰⁾ ausgeführt. Zur Dünnschichtchromatographie (DC) wurden entworfene Fertigplatten (Merck, Kieselgel 20/20 cm) oder selbst angefertigte Platten (Merck GF₂₅₄) benutzt. Die Photolysen wurden in einem Bestrahlungsgefäß aus Pyrex-Glas nach *Schenck*⁴¹⁾ durchgeführt (Reaktionsraum ca. 700 ml). Bestrahlt wurde mit einem 500 W-Hg-Hochdruckbrenner vom Typ TQ 700 der Firma Hanau Quarzlampen, GmbH, Hanau. 15 bis 30 min vor und auch während der Photolysen wurden die Reaktionslösungen stets mit hochgereinigtem Stickstoff (Cu-Turm oder Oxisorb, Messer Griesheim) gespült. Die säulenchromatographischen Trennungen wurden stets in 80×2.5 - oder 100×1.5 -cm-Säulen durchgeführt. Zur Füllung der Säulen wurde – wenn nicht anders vermerkt – aufgeschlämmtes Kieselgel (Merck, 0.2–0.5 mm) benutzt (130 g). Als Elutionsmittel diente Petroläther (Sdp. 40–80°C), 18- oder 25-ml-Fractionen wurden aufgefangen.

1,2,3,4-Tetraphenyl-2-cyclopenten-1-carbaldehyd (1a): Die Lösung von 2.00 g (5.00 mmol) 1,3,4,5-Tetraphenylbicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-ol (**13a**) in 100 ml absol. 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin (Sdp. 205°C) wurde 1.5 h unter Rückfluß gekocht und dann abgekühlt. Die DC (Benzol) zeigte, daß **13a** vollständig zersetzt war. Dann wurde i. Vak. der größte Teil des Tetrahydronaphthalins abdestilliert, wobei ein braunes Öl zurückblieb, das säulenchromatographisch in seine Komponenten getrennt wurde (Petroläther/Benzol 1:1). Zuerst wurden 0.05 g eines Öls eluiert, das aus Äther/Methanol kristallisierte: 0.03 g (0.08 mmol, 2%) 1,2,3,4-Tetraphenyl-1,3-cyclopentadien (**14a**) in fast farblosen Nadeln vom Schmp. 177–178°C. Misch-Schmp. und Vergleich der IR-Spektren bestätigen die Identität mit einer authentischen Probe.

Dann wurden 1.71 g gelbes Öl eluiert. Kristallisation aus Äther/Methanol lieferte 1.67 g (4.17 mmol, 83%) **1a** in farblosen, groben Kristallen vom Schmp. 101–105°C. Ausb. nach Umkristallisieren aus Äther/Methanol 1.18 g (2.95 mmol, 59%); Schmp. 105–107°C.

IR: 3040 (m), 2950 (m), 2860 (m), 2830 (m), 2720 (m), 1708 (s), 1598 (m), 1491 (s), 1442 (m), 1073 (m), 1031 (m), 913 cm^{-1} (m). – NMR (20%) τ (ppm): 0.20 s (CHO); 2.5–3.4 m (Phenyl);

⁴⁰⁾ *W. Walisch*, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961).

⁴¹⁾ *G. O. Schenck*, Präparative organische Photochemie, 1. Auflage, Springer Verlag, Berlin 1958.

⁴²⁾ Das theoretisch zu erwartende doppelte Dublett für die Methinprotonen tritt stets als Triplett auf. Die genauen Werte für J_{AX} und J_{BX} können deshalb nur den H_A - bzw. H_B -Signalen entnommen werden.

5.42 t ($J_{AX} \approx J_{BX} = 8.2$ Hz) (H_X)⁴²); 6.54 ($J_{BX} = 8.5$, d, $J_{AB} = 13.6$ Hz, dd) (H_B); 7.74 d ($J_{AX} = 8.2$, $4J = 0.7$ Hz) (H_A) im Verhältnis 1:20:1:1:1. — UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ): 259 (12360), 320 (2190) (sh), 332 nm (1100) (sh).

$C_{30}H_{24}O$ (400.5) Ber. C 89.96 H 6.04 Gef. C 89.8 H 6.14

Reduktion von 1a: 1.00 g (2.50 mmol) **1a** in einem Gemisch von 80 ml absol. Benzol und 50 ml absol. Äther wurden mit 0.50 g (13.2 mmol) $LiAlH_4$ 1.5 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde mit Essigester, dann mit verd. Salzsäure versetzt, die organ. Phase mit NaOH, dann mit H_2O gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und das Solvens i. Vak. entfernt. Dabei blieb ein farbloses Öl zurück, das aus Äther/Methanol 0.91 g (2.26 mmol, 90%) 3-Hydroxymethyl-1,2,3,5-tetraphenyl-1-cyclopenten (**15a**) in farblosen, groben Kristallen vom Schmp. 157–159°C ergab.

IR: 3280 (s), 3050 (m), 3020 (m), 2950 (m), 2910 (m), 2870 (m), 1603 (s), 1497 (s), 1446 (s), 1072 (m), 1055 (s), 1034 (s), 1018 cm^{-1} (s). — NMR (15%) τ (ppm): 2.5–3.6 m (Phenyl); 5.22 ($J_{AX} = 7.6$, d, $J_{BX} = 9.3$ Hz, d) (H_X); 5.95, 6.07 ($J = 10.8$ Hz, als AB-Muster analysiert) (CH_2OH); 6.82 ($J_{BX} = 9.3$, d, $J_{AB} = 13.7$ Hz, dd) (H_B); 7.61 d ($J_{AX} = 7.6$ Hz) (H_A); 8.47 s (OH) im Verhältnis 20:1:1:1:1:1. — UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ): 254 (12910), 256 (13020), 259 (13200), 266 (12780), 272 nm (11370).

$C_{30}H_{26}O$ (402.5) Ber. C 89.51 H 6.51 Gef. C 89.6 H 6.54

3,4-Bis(4-chlorphenyl)-1,2-diphenyl-2-cyclopenten-1-carbaldehyd (1c): Die Lösung von 2.00 g (4.26 mmol) 4,5-Bis(4-chlorphenyl)-1,3-diphenylbicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-ol (**13c**) in 100 ml absol. 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin (Sdp. 205°C) wurde 1.5 h unter Rückfluß gekocht und dann abgekühlt. Die DC (Benzol) zeigte, daß **13c** vollständig zersetzt war. Dann wurde die Lösung i. Vak. bei ca. 100°C eingeeengt, wobei ein gelbes Öl zurückblieb, das säulenchromatographisch in seine Komponenten getrennt wurde (Petroläther/Benzol 1:1). Es wurden 2.01 g blaßgelbes Öl eluiert. Aus Äther/Methanol kristallisierten 1.96 g (4.18 mmol; 98%) **1c** in farblosen Kristallen vom Schmp. 146–150°C. Ausb. nach Umkristallisieren aus Äther/Methanol 1.56 g (3.32 mmol; 78%), Schmp. 152–154°C.

IR: 3070 (m), 3030 (m), 2830 (m), 2720 (m), 1717 (s), 1600 (m), 1494 (s), 1446 (m), 1094 (s), 1013 cm^{-1} (s). — NMR (20%) τ (ppm): 0.13 s (CHO); 2.6–3.3 m (Phenyl); 5.47 t ($J_{AX} \approx J_{BX} = 8.0$ Hz) (H_X)⁴²); 6.57 ($J_{BX} = 8.5$, d, $J_{AB} = 13.5$ Hz, dd) (H_B); 7.79 d ($J_{AX} = 8.0$ Hz) (H_A) im Verhältnis 1:18:1:1:1. — UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ): 267 (14450); 321 (2980) (sh); 333 nm (1430) (sh).

$C_{30}H_{22}Cl_2O$ (469.4) Ber. C 76.76 H 4.73 Gef. C 76.5 H 4.70

3,4-Bis(4-methoxyphenyl)-1,2-diphenyl-2-cyclopenten-1-carbaldehyd (1b): Die Lösung von 2.00 g (4.35 mmol) 4,5-Bis(4-methoxyphenyl)-1,3-diphenylbicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-ol (**13b**) in 100 ml absol. 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin (Sdp. 205°C) wurde 1.5 h unter Rückfluß gekocht und dann abgekühlt. Die DC (Benzol) zeigte, daß **13b** vollständig zersetzt war. Nun wurde die Lösung, wie vorstehend beschrieben, aufgearbeitet. Dabei wurden 0.32 g gelbes Öl eluiert, das aus Äther/Methanol kristallisierte und 0.27 g (0.63 mmol; 14%) an 1,2-Bis(4-methoxyphenyl)-3,4-diphenyl-1,3-cyclopentadien (**14b**) in farblosen Nadeln vom Schmp. 132–134°C ergab. Ausb. nach Umkristallisieren aus Äther 0.12 g (0.28 mmol; 6%), Schmp. 136–138°C.

IR: 3050 (m), 2950 (m), 2830 (m), 1605 (s), 1515 (s), 1501 (s), 1463 (m), 1442 (m), 1294 (s), 1250 (s), 1185 (s), 1032 cm^{-1} (s). — NMR (15%) τ (ppm): 2.7–3.5 m (Phenyl); 6.05 s (CH_2); 6.28 s (OCH_3) im Verhältnis 18:2:6.

$C_{31}H_{26}O_2$ (430.5) Ber. C 86.48 H 6.09 Gef. C 86.3 H 6.17

Dann wurden 0.68 g rotes Öl eluiert, das aus den gebräuchlichen Lösungsmitteln nicht auskristallisierte. NMR-spektroskopische und DC-Untersuchungen zeigten, daß mindestens 90proz. **1b** vorlag. Rohausbeute 0.68 g (1.48 mmol; 34%). Die rote Farbe wurde durch ein intensiv färbendes Nebenprodukt mit praktisch gleichem R_F -Wert hervorgerufen. Das Öl wurde bei 0.3 Torr/ca. 170°C sublimiert und ergab blaßbräunliche Kristalle von **1b** vom Schmp. 30–40°C.

NMR (20%) τ (ppm): 0.02 s (CHO); 2.5–3.7 m (Phenyl); 5.47 t ($J_{AX} \approx J_{BX} = 8.0$ Hz) (H_X)⁴²; 3.39 s, 6.48 s (OCH₃); 6.55 ($J_{BX} = 8.5$, d, $J_{AB} = 13.5$ Hz, dd) (H_B); 7.78 d ($J_{AX} = 8.0$ Hz) (H_A) im Verhältnis 1:18:1:3:3:1:1.

$C_{32}H_{28}O_3$ (460.5) Ber. C 83.45 H 6.13 Gef. C 82.5 H 6.11

1,2,3,4-Tetraphenyl-2-cyclopenten-1-[D]carbaldehyd (1d): Darstellung vollkommen analog zu **1a** durch Thermolyse von 2-[D]-**13a**^{42a}. — IR: 3050 (s), 3020 (s), 2940 (m), 2870 (m), 2065 (s), 1709 (s), 1603 (s), 1495 (s), 1445 (s), 1075 (m), 1031 cm⁻¹ (m). — NMR: Das Aldehydsignal ($\tau = 0.20$ ppm) tritt nicht auf.

$C_{30}H_{23}DO$ (401.6) Ber. C 89.74 H 6.27 Gef. C 89.5 H 6.04

3,4-Bis(4-bromphenyl)-1,2-diphenyl-2-cyclopenten-1-carbaldehyd (1f): Die Lösung von 1.50 g (2.70 mmol) 4,5-Bis(4-bromphenyl)-1,3-diphenylbicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-ol (**13f**) in 75 ml absol. 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin wurde 1 h unter Rückfluß gekocht und dann abgekühlt. Die DC (in Benzol) zeigte, daß **13f** fast völlig zersetzt war. Die Lösung wurde i. Vak. bei 100°C eingeeengt und das erhaltene farblose Öl säulenchromatographisch aufgetrennt (Petroläther/Benzol 4:1). Es wurden zuerst 0.39 g einer Verbindung eluiert. Die farblosen Kristalle wurden nicht weiter untersucht. Als zweite Fraktion wurden 1.12 g eines farblosen Öls gewonnen, das aus Äther auskristallisierte und 1.01 g (1.82 mmol; 67%) **1f** lieferte, farblose Kristalle, Schmp. 146–148°C.

IR: 3080 (m), 3040 (m), 2890 (m), 2830 (m), 2740 (m), 1720 (s), 1605 (m), 1590 (m), 1490 (s), 1450 (m), 1435 (m), 1405 (m), 1340 (m), 1195 (m), 1070 (s), 1010 cm⁻¹ (s). — NMR (30%) τ (ppm): 0.20 s (CHO); 2.6–3.3 m (Phenyl); 5.51 t ($J_{AX} \approx J_{BX} = 8.2$ Hz) (H_X)⁴²; 6.60 ($J_{BX} = 8.5$, d, $J_{AB} = 13.6$ Hz, dd) (H_B); 7.87 ($J_{AX} = 8.2$, d, $^4J = 0.7$ Hz, dd) (H_A) im Verhältnis 1:18:1:1:1. — UV (n-Hexan) λ_{max} (ϵ): 228 (33 000), 269 (16 500), 329 nm (2000, sh).

$C_{30}H_{22}Br_2O$ (558.3) Ber. C 64.5 H 3.98 Gef. C 65.0 H 4.09

Photolyse von 1a: 1.50 g (3.75 mmol) **1a** wurden in 700 ml frisch dest. Benzol gelöst ($c = 5.36 \cdot 10^{-3}$ mol/Liter) und belichtet. Der Reaktionsverlauf wurde mit DC untersucht (Petroläther/Benzol 1:1). Nach 2 h war **1a** vollständig zersetzt, und die Reaktionslösung wurde i. Vak. eingedampft, wobei 1.51 g gelbes Öl zurückblieben. Beim Lösen des Öls in Äther fielen Kristalle aus: 0.080 g (0.22 mmol; 6%) fast farblose Kristalle von 1,3-Diphenyl-2,3-dihydro-1H-cyclopenta[*l*]phenanthren (**16a**) vom Schmp. 286–288°C. Aus Benzol/Methanol fielen farblose, verfilzte Nadeln vom Schmp. 295–296°C. Misch-Schmp. und Vergleich der IR-Spektren bestätigten die Identität mit einer authent. Probe³⁰).

Das Filtrat wurde säulenchromatographisch aufgetrennt (120 g Kieselgel, Petroläther/Benzol 4:1). Es wurden 1.06 g Öl eluiert, das aus Äther/Methanol auskristallisierte und 0.99 g (2.66 mmol; 71%) an *cis*-1,2,3,5-Tetraphenyl-1-cyclopenten (*cis*-**2a**) in fast farblosen Kristallen vom Schmp. 128–130°C lieferte. Ausb. nach Umkristallisieren aus Äther/Methanol 0.75 g (2.02 mmol; 54%), Schmp. 131–132°C. Misch-Schmp. und Vergleich der IR-Spektren bestätigten die Identität mit einer authent. Probe³⁰ von *cis*-**2a**.

^{42a}P. Heitkämper, Dissertation, Universität des Saarlandes, 1969.

Aus der Mutterlauge dieser Fraktion konnten außerdem 0.06 g (0.16 mmol; 8%) 1,2,3,4-Tetraphenyl-1-cyclopenten (**3a**) isoliert werden; schwach gelbe Kristalle, Schmp. 117–118°C.

IR: 3090 (w), 3070 (w), 3030 (m), 2940 (m), 2920 (m), 2880 (m), 2850 (m), 1955 (w), 1880 (w), 1805 (w), 1600 (s), 1490 (s), 1450 (s), 750 (s), 685 cm⁻¹ (s). — NMR (15%) τ (ppm): 2.5–3.2 m (Phenyl); 5.31 d ($J_{AB} = 7$ Hz); 5.4–6.05 m; 6.3–7.1 m im Verhältnis 20:1:1:2.

C₂₉H₂₄ (372.5) Ber. C 93.51 H 6.49 Gef. C 93.9 H 6.58

Photolyse von cis-2a: 0.50 g (1.34 mmol) **cis-2a** wurden in 700 ml frisch dest. Cyclohexan belichtet. Nach 11 h wurde i. Vak. eingedampft und der Rückstand in Äther gelöst. Dabei fielen 0.05 g (0.13 mmol, 10%) farblose Nadeln von **16a** vom Schmp. 295–296°C aus. Misch-Schmp. und Vergleich der IR-Spektren bestätigten die Identität mit einer authent. Probe³⁰. Daneben wurde nur unverändertes **cis-2a** erhalten.

Thermolyse von 1a: 0.50 g (1.25 mmol) **1a** wurden in einem Erlenmeyer-Kolben 11 h im Trockenschrank auf 200°C erhitzt. Danach war eine dunkelbraune Schmelze entstanden, die säulenchromatographisch aufgetrennt wurde (100 g Kieselgel, Petroläther/Benzol 9:1). Es wurden mehrere Fraktionen eluiert, die nicht weiter untersucht wurden. Dann wurden 0.07 g Öl eluiert, die aus Äther/Methanol 0.05 g (0.135 mmol; 11%) **14a** in fast farblosen Nadeln vom Schmp. 177–178°C lieferten. Misch-Schmp. und IR-Vergleich bestätigten die Identität mit einer authent. Probe²⁴.

Sensibilisierte Photolyse von 1a: 2.00 g (5.00 mmol) **1a** und 100 g (830 mmol) frisch dest. Acetophenon wurden in 600 ml frisch dest. Benzol belichtet. Nach 5.5 h wurde die Lösung i. Vak. eingedampft, wobei 3.1 g gelbes Öl zurückblieben. Beim Aufnehmen in wenig Äther fielen sofort 0.16 g (0.40 mmol; 11%, bezogen auf umgesetztes **1a**) farblose, feine Kristalle aus. Umkristallisieren aus Benzol/Methanol lieferte farblose Nadeln an 1,3-Diphenyl-2,3-dihydro-1-*H*-cyclopenta[*l*]phenanthren (**16a**) vom Schmp. 296°C. Das Filtrat wurde säulenchromatographisch aufgetrennt (Petroläther/Benzol 4:1). Zuerst erhielt man 1.07 g farbloses Öl, das in Äther auskristallisierte und 0.70 g (49%, bezogen auf umgesetztes **1a**) **cis-1,2,3,5-Tetraphenyl-1-cyclopenten (2a)** in großen, farblosen Kristallen vom Schmp. 130–131°C ergab. Als weiteres Produkt wurden 0.56 g nicht umgesetztes **1a** eluiert.

Photolyse von 1b: 1.72 g (3.74 mmol) **1b** wurden in 700 ml frisch dest. Benzol belichtet. Nach 5 h zeigte das DC, daß die Reaktion beendet war. Das Lösungsmittel wurde abgezogen, und 2.02 g eines gelben Öls blieben zurück. Beim Aufnehmen in Äther fielen 0.18 g (0.36 mmol; 10%) feine, farblose Kristalle von 6-Methoxy-3-(4-methoxyphenyl)-1-phenyl-2,3-dihydro-1-*H*-cyclopenta[*l*]phenanthren (**16b**) vom Schmp. 270°C aus.

IR: 3010 (m), 2930 (m), 2830 (m), 1615 (s), 1514 (s), 1454 (s), 1248 (s), 1232 (s), 1182 (m), 1175 (m), 1031 cm⁻¹ (s).

C₃₁H₂₆O₂ (430.5) Ber. C 86.48 H 6.09 Gef. C 86.4 H 6.09

Durch Säulenchromatographie (Benzol/Petroläther 1:4) wurden als zweites Produkt 1.09 g (2.37 mmol; 63%) **cis-1,5-Bis(4-methoxyphenyl)-2,3-diphenyl-1-cyclopenten (2b)** erhalten. Aus Äther/Äthanol farblose Kristalle vom Schmp. 157°C.

IR: 3010 (m), 2940 (m), 2820 (m), 1598 (s), 1512 (s), 1460 (s), 1439 (s), 1288 (m), 1245 (s), 1179 (s), 1158 (m), 1107 (m), 1033 cm⁻¹ (s). — NMR (15%) τ (ppm): 2.6–3.6 m (Phenyl); 5.61 t ($J_{AX} \approx J_{BX} = 8.5$ Hz) (H_X)⁴²; 6.26 s, 6.36 s (OCH₃); 6.85 ($J_{BX} = 9.0$, d, $J_{AB} = 13.5$ Hz, dd) (H_B); 7.96 t ($J_{AX} = 8.0$ Hz) (H_A) im Verhältnis 18:2:3:3:1:1.

C₃₁H₂₈O₂ (432.5) Ber. C 86.08 H 6.53 Gef. C 86.1 H 6.64

Photolyse von 1c: 1.90 g (4.05 mmol) **1c** wurden 4.5 h in frisch dest. Benzol bestrahlt, bis dünnstichchromatographisch kein Ausgangsprodukt mehr festzustellen war. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abgezogen und das erhaltene gelbe Öl in wenig Äther aufgenommen. Dabei fielen farblose Kristalle aus: ca. 0.05 g (0.1 mmol; 3%) 6-Chlor-3-(4-chlorphenyl)-1-phenyl-2,3-dihydro-1*H*-cyclopenta[*l*]phenanthren (**16c**) vom Schmp. 256°C.

IR: 3030 (m), 2930 (m), 2860 (m), 1590 (s), 1490 (s), 1430 (m), 1409 (m), 1093 (s), 1014 cm⁻¹ (s).

C₂₉H₂₀Cl₂ (439.4) Ber. C 79.27 H 4.60 Gef. C 79.1 H 4.63

Das Filtrat wurde säulenchromatographisch (Benzol/Petroläther 1:4) aufgearbeitet. Man erhielt nur 1 Fraktion, ein schwach gelbes Öl, das nicht kristallisierte. Beim Trocknen i. Vak. (45°C/0.03 Torr) erstarrte es kristallin: 1.70 g (3.6 mmol; 90%) *cis*-1,5-Bis(4-chlorphenyl)-2,3-diphenyl-1-cyclopenten (**2c**) von Schmp. 63–64°C.

IR: 3010 (m), 2920 (m), 2850 (m), 1491 (s), 1440 (m), 1157 (m), 1091 (s), 1013 cm⁻¹ (s). — NMR (15%) τ (ppm): 2.4–3.4 m (Phenyl); 5.58 t ($J_{AX} \approx J_{BX} = 8.5$ Hz) (H_X)⁴²; 6.82 ($J_{BX} = 9.0$, t, $J_{AB} = 13.5$ Hz, t) (H_B); 7.96 t ($J_{AX} = 8.0$ Hz) (H_A) im Verhältnis 18:2:1:1.

C₂₉H₂₂Cl₂ (441.4) Ber. C 78.91 H 5.03 Gef. C 78.5 H 5.04

Photolyse von 1d: 0.50 g (1.25 mmol) **1d** wurden in 700 ml frisch dest. Benzol 2 h belichtet. Dann wurde i. Vak. bei 40°C eingedampft, wobei 0.55 g gelbes Öl zurückblieben. Dieses wurde säulenchromatographisch aufgetrennt (Petroläther/Benzol 4:1). Die cyclopentenhaltige Fraktion (0.42 g Öl) wurde aus Äther/Methanol auskristallisiert. Man erhielt 0.33 g (0.88 mmol; 70%) *cis*-1,2,3,5-Tetraphenyl-[3-*D*]cyclopent-1-en (**2d**) in farblosen Kristallen vom Schmp. 118–121°C. Ausb. nach Umkristallisieren aus Äther/Methanol: 0.28 g (0.75 mmol; 60%), Schmp. 119–121°C.

IR: 3050 (s), 3010 (s), 2940 (m), 2860 (m), 2130 (w), 1605 (s), 1495 (s), 1446 (s), 1076 (m), 1031 cm⁻¹ (m). — NMR (20%) τ (ppm): 2.57–3.40 m (Phenyl); 5.59 t ($J_{AX} \approx J_{BX} = 8.5$ Hz) (H_X)⁴²; 6.86 ($J_{BX} = 9.1$, d, $J_{AB} = 14.0$ Hz, dd) (H_B); 7.89 d ($J_{AX} = 8.1$ Hz) (H_A) im Verhältnis 20:1:1:1.

C₂₉H₂₃D (373.5) Ber. C 93.25 H + D 6.76 Gef. C 93.4 H + D 6.60

Photolyse von 1f: 1.00 g (1.8 mmol) **1f** wurden in 700 ml frisch dest. Benzol 2 h bestrahlt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der erhaltene Rückstand (Öl) säulenchromatographisch aufgetrennt (Benzol/Cyclohexan 1:1). Die erste Fraktion lieferte 0.20 g (0.36 mmol; 20%) farblose Kristalle vom Schmp. 136–137°C, *cis*-1,5-Bis(4-bromphenyl)-2,3-diphenyl-1-cyclopenten (**2f**).

IR: 3050 (s), 2890 (s), 1490 (s), 1390 (s), 1160 (w), 1070 (s), 1010 cm⁻¹ (s). — NMR (15%) τ (ppm): 2.50–3.33 m (Phenyl); 5.64 t ($J_{AX} \approx J_{BX} = 8.5$ Hz) (H_X)⁴²; 6.90 dt ($J_{BX} = 9$, $J_{AB} = 13$ Hz) (H_B); 8.0 dt ($J_{AX} = 8$ Hz) (H_A) im Verhältnis 18:2:1:1.

Die zweite Fraktion enthielt unverändertes Ausgangsprodukt **1f**.

C₂₉H₂₂Br₂ Ber. C 65.67 H 4.19 Gef. C 65.5 H 4.20

Quantenausbeutebestimmung: Die Belichtungen wurden auf einer optischen Bank in 1-cm-UV-Küvetten ausgeführt. Radioaktive Markierung des Ausgangsproduktes ermöglichte die quantitative Bestimmung der Photolyseprodukte im Mikromaßstab. Zur Einstrahlung dienten 2 optische Systeme: 1) Ein Hg-Hochdruckbrenner (Philips HPK 125) mit Aluminiumreflektor und 2 Quarzlinen, die den Lichtbogen in natürlicher Größe auf dem Küvettenfenster abbildeten. Als Filter wurden Kombinationen aus Farbgläsern (Corning 9863: Schott UG 1, UG 5) und anorganischen Lösungen (K₂CrO₄, NiSO₄, CuSO₄) benutzt. 2) Ein Bausch- und Lomb

High Intensity Monochromator (200-W-Hg-Höchstdrucklampe) mit Quarzoptik. Der Lichtstrom wurde nach der Methode von *Forbes* und *Leighton*⁴³⁾ und mit dem Benzophenon-Isopropylalkohol-Aktinometer⁴⁴⁾ gemessen.

Nachweis der Dihydrophenanthren-Zwischenstufen 17a–c: 1.21 mg (0.0032 mmol) **2a** in 3 ml Benzol p.a. wurden in einer 1-cm-Quarzküvette mit aufgesetztem Hahn sorgfältig entgast. Bei Raumtemperatur wurde dann unter Rühren 8 min bestrahlt (Monochromator 290–310 nm). Das entstandene **17a** färbte die Lösung tiefbraun²⁸⁾ ($\lambda_{\max} = 472$ nm).

Kinetische Messung: Die Abnahme der Extinktion E_{472} von **2a** wurde mit einem Cary 14 Spektrometer bei 25°C verfolgt. Mit **2b** und **c** wurde analog verfahren.

⁴³⁾ *G. S. Forbes* und *W. G. Leighton*, *J. Amer. Chem. Soc.* **52**, 3139 (1930).

⁴⁴⁾ *J. N. Pitts*, *R. L. Letsinger*, *R. P. Taylor*, *J. M. Patterson*, *G. Recktenwald* und *R. B. Martin*, *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 1068 (1959).