

Die Photoreaktivität von geometrisch fixierten 1,5-Dienen: das *exo*-Tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nonadien-System

Wolfgang Eberbach

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

D-7800 Freiburg i. Br., Albertstr. 21

Eingegangen am 26. April 1974

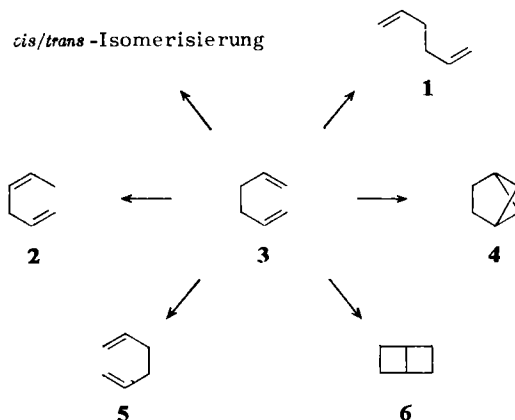
Die Darstellung und das photochemische Verhalten der tricyclischen 1,5-Diene **12a,b–15** werden beschrieben. Hauptprodukte der Lichtreaktionen sind in allen Fällen Derivate des isomeren Tricyclus **58** (**25a,b**, **35**, **43** und **49**), die vorzugsweise unter Sensibilisierungsbedingungen oder bei thermischer Aktivierung zu den bicyclischen Trienen **27a,b**, **36**, **46** (nur thermisch) und **50** isomerisieren. Die Photolyse von **12a,b–14** führt zusätzlich zu Dimeren, für welche die aus Kopf-Kopf-Addition zwischen den Cyclobuten-C=C-Doppelbindungen resultierenden Strukturen **26a,b**, **34** und **44/45** auf Grund der spektroskopischen Daten und der für **34** erhaltenen chemischen Informationen vorgeschlagen werden. Bei Bestrahlung der Diphenylverbindung **15** bildet sich neben dem Isomeren **49** das *endo*-Dien **51** als weiteres primäres Photoprodukt, welches in einer Folgereaktion zu dem Homokuban **52** cyclisiert. **52** ist ebenfalls photolabil und zerfällt in einer neuartigen Fragmentierungsreaktion zu 1,2,3,4-Benzoltetracarbonsäure-tetramethylester (**53**) und dem nicht direkt beobachteten, in 1,2,4,5-Tetraphenylbenzol (**54**) übergehenden 1,2-Diphenylcyclopropen (**74**). Sämtliche Photoumlagerungen der Nonadiene **12a,b–15** verlaufen unter den Bedingungen der Triplettensensibilisierung weitaus schneller als bei der direkten Anregung und – mit Ausnahme von **15** – mit einer günstigeren Stoffbilanz. Eine endgültige Aussage über die Multiplizität der reagierenden Zustände ist bisher nicht möglich. Der für die Isomerisierungsreaktionen von **12–15** vorgeschlagene Mechanismus über ein intermediäres Bis-allylradikal vom Typ **59** wird im Zusammenhang mit photoelektronenspektroskopischen Ergebnissen an **7–9** diskutiert.

The Photoreactivity of Geometrically Fixed 1,5-Dienes: the *exo*-Tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nonadiene System

The preparation and photochemical behavior of the tricyclic 1,5-dienes **12a,b–15** are described. The main pathway in the photoreactions involves formation of the respective isomers **25a,b**, **35**, **43** and **49** which – preferentially on sensitized irradiation or thermal activation – are converted to the bicyclic trienes **27a,b**, **36**, **46** (only thermally) and **50**. Additionally, photolysis of **12a,b–14** leads to dimeric products to which the structures **26a,b**, **34** and **44/45** – the result of head to head cycloaddition between the cyclobutene C=C-double bonds – are tentatively assigned on the basis of spectroscopic data and some chemical evidence obtained in the case of **34**. Irradiation of the diphenyl-tetraester **15** produces **49** as the major compound and the *endo*-diene **51** as a second primary photoisomer which subsequently undergoes cyclization to the homocubane **52**. However, **52** is photochemically instable, too, and decomposes in a novel fragmentation reaction affording 1,2,3,4-tetramethoxycarbonylbenzene (**53**) and the – not directly observed – 1,2-diphenylcyclopropene (**74**) which reacts to the actually isolated 1,2,4,5-tetraphenylbenzene (**54**). The phototransformations obtained with the 1,5-dienes **12a,b–15** proceed much faster in the sensitized runs than on direct excitation and – with the exception of **15** – give rise to a more favorable mass balance. No definite conclusions

concerning the multiplicities of the reacting states are reached so far. The mechanism proposed for the isomerisation reactions of **12**–**15** suggests the formation of a bis-allyl radical (type **59**) as an intermediate; a correlation with photoelectrospectroscopic results obtained with **7**–**9** is discussed.

Lichtinduzierte Umwandlungen von offenkettigen 1,5-Dienen (**3**) verlaufen auf vornehmlich vier Reaktionswegen: (1) *cis-trans*-Isomerisierung^{1,2}, (2) 1,3-Allylverschiebung (zu **1**)³, (3) 1,3-H-Verschiebung (zu **2**)¹⁾ und (4) gekreuzte Cycloaddition (zu **4**)¹⁻⁵. Photochemisch ausgelöste *Cope*-Umlagerungen (**3** → **5**) – nach den Regeln der Orbitalsymmetrie wenig begünstigt⁶⁾ – wurden bisher nur an einem Beispiel beobachtet⁷⁾, und auch parallele Cycloadditionen zu **6** sind Ausnahmefälle^{5,9)}.



1) J. K. Crandall und C. F. Mayer, J. Org. Chem. **35**, 3049 (1970).

2) J. R. Scheffer und R. A. Wostradowski, J. C. S. Chem. Commun. **1971**, 144.

3) R. C. Cookson, V. N. Gogte, J. Hudec und N. A. Mirza, Tetrahedron Lett. **1965**, 3955; R. F. C. Brown, R. C. Cookson und J. Hudec, J. C. S. Chem. Commun. **1967**, 823; Tetrahedron **24**, 3955 (1968); R. C. Cookson, Quart. Rev. (London) **22**, 423 (1968).

4) R. Srinivasan, J. Phys. Chem. **67**, 1367 (1963); F. T. Bond, H. L. Jones und L. Scerbo, Tetrahedron Lett. **1965**, 4685; J. Meinwald, W. Szkrybalo und D. R. Dimmel, ebenda **1967**, 731; R. S. H. Liu und G. S. Hammond, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 4936 (1967); C. Yamada, M. J. Pakk und R. S. H. Liu, J. C. S. Chem. Commun. **1970**, 882; M. Miyashita und A. Yoshikoshi, ebenda **1971**, 1091; T. W. Gibson und W. F. Erman, J. Org. Chem. **37**, 1148 (1972); J. J. Bloomfield und D. C. Owsley, Tetrahedron Lett. **1973**, 1795.

5) R. Srinivasan und K. H. Carlough, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 4932 (1967).

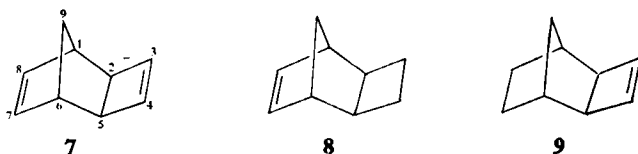
6) R. B. Woodward und R. Hoffmann, Angew. Chem. **81**, 797 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 781 (1969).

7) H. R. Ward und E. Karafiath, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 522 (1969). Photoumwandlungen im Sinne von sigmatropen [3,3]-Verschiebungen sind an bi- und tricyclischen Systemen mehrfach realisiert worden⁸⁾.

8) H. N. S. Rao, N. P. Damodaran und S. Dev, Tetrahedron Lett. **1967**, 227; A. S. Kende, Z. Goldschmidt und P. T. Izzo, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 6858 (1969); O. L. Chapman, M. Kane, J. D. Lassila, R. L. Loeschen und H. E. Wright, ebenda **91**, 6856 (1969); T. Sasaki, S. Eguchi und M. Ohno, ebenda **92**, 3192 (1970); H. Hart und G. M. Love, ebenda **93**, 6266 (1971); K. N. Houk und D. J. Northington, ebenda **93**, 6693 (1971); J. K. Crandall und C. F. Mayer, J. Org. Chem. **34**, 2814 (1969); K. H. Schulte-Elite und G. Ohloff, Helv. Chim. Acta **54**, 370 (1971); T. Sasaki, K. Kanematsu und K. Hayakawa, J. C. S. Perkin I, **1972**, 783; J. Chem. Soc. (C) **1971**, 2142; T. Sasaki, K. Kanematsu, K. Hayakawa und A. Kondo, J. Org. Chem. **38**, 4100 (1973); Z. Goldschmidt, U. Gutman, Y. Bakal und A. Worchel, Tetrahedron Lett. **1973**, 3759

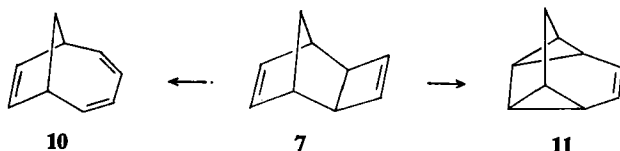
9) H. Yoshioka, T. J. Mabry und A. Higo, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 923 (1970).

Wir berichten über photochemische Untersuchungen mit 1,5-Dienen vom Typ 7, in denen die C=C-Doppelbindungen in starrer Weise derart fixiert sind, daß eine direkte Überlappung der π -Orbitale unmöglich wird. Umwandlungen im Sinne 3 \rightarrow 4



— der dominante Reaktionsmodus bei mono-⁵⁾ und acyclischen Verbindungen¹⁻⁵⁾ — oder auch parallele Cycloadditionen¹⁰⁾ sind damit ausgeschlossen. Im Gegensatz dazu sollten aber in 7 durch Homolyse einer Bis-allylbindung initiierte C-Verschiebungen wegen der günstigeren geometrischen Voraussetzungen bessere Chancen haben als im Falle von 3.

Es war unser Ziel zu überprüfen, ob derartige Isomerisierungen an Derivaten von 7 realisiert werden können oder ob z. B. Ringöffnungsreaktionen (7 \rightarrow 10)¹²⁾ oder $[2\pi + 2\sigma]$ -Additionen (7 \rightarrow 11)¹³⁾ stärker begünstigt sind.



Stimuliert wurde diese Arbeit insbesondere auch durch spektroskopische Befunde, die Hinweise dafür erbrachten, daß zwischen den formal isolierten C=C-Doppelbindungen in 7 gerade wegen der speziellen Geometrie elektronische Wechselwirkungen bestehen. Die Existenz einer solchen Hyperkonjugation¹⁵⁾ wurde zunächst auf Grund der UV-Daten von substituierten Nonadienen 7 im Vergleich zu denen der entsprechenden, immer kürzerwellig absorbierenden Dihydroverbindungen 8 und 9 postuliert¹⁶⁾ (s. u.) und später an Hand der photoelektronenspektroskopischen Messungen an 7–9 belegt¹⁷⁾: zwischen den räumlich eindeutig separierten π -Chromopho-

¹⁰⁾ Photoisomerisierungen von *endo*-Tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-3,7-dienen in die entsprechenden Käfigverbindungen haben als eleganter Zugang zum Homokuban-System verschiedentlich Anwendung gefunden¹¹⁾; vgl. auch die weiter unten beschriebene Umwandlung 51 \rightarrow 52.

¹¹⁾ Z. B. J. C. Barborak und R. Pettit, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 3080 (1967); C. M. Anderson, J. B. Bremner, J. W. McCay und R. N. Warrener, Tetrahedron Lett. **1968**, 1255; L. A. Paquette und J. C. Stowell, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 2584 (1970); R. D. Miller und D. Dolce, Tetrahedron Lett. **1972**, 4541.

¹²⁾ Für den Kohlenwasserstoff ist der umgekehrte Reaktionsweg bekannt: 10 wandelt sich bei aceton-sensibilisierter Anregung in *exo*- und *endo*-Tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-3,7-dien um (L. G. Cannell, Tetrahedron Lett. **1966**, 5967).

¹³⁾ Entsprechende Cycloadditionen sind bisher nur zwischen C=C-Doppelbindungen und einer σ -Bindung von Dreiringen beobachtet worden¹⁴⁾.

¹⁴⁾ H. Prinzbach und W. Eberbach, Chem. Ber. **101**, 4083 (1968); H. Prinzbach und D. Hunkler, ebenda **106**, 1804 (1973); dort weitere Literatur.

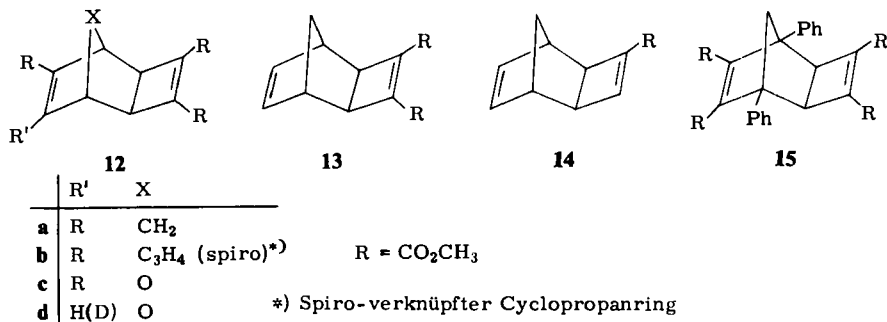
¹⁵⁾ R. Hoffmann, Accounts Chem. Res. **4**, 1 (1971).

¹⁶⁾ W. Eberbach und M. Perroud-Argüelles, Chem. Ber. **105**, 3078 (1972).

¹⁷⁾ F. Brogli, W. Eberbach, E. Haselbach, E. Heilbronner, V. Hornung und D. M. Lemal, Helv. Chim. Acta **56**, 1933 (1973).

ren im Grundkörper **7** wurde eine Aufspaltung in Höhe von 1.15 eV gemessen; dieser Wert übertrifft die Differenz der π -Ionisationspotentiale von **8** und **9** um 0.85 eV.

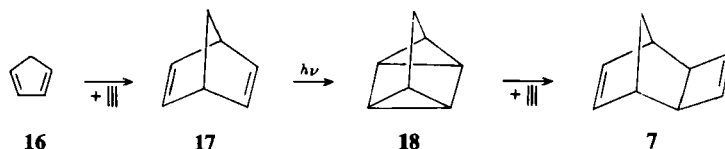
In dieser Mitteilung beschreiben wir direkte und sensibilisierte Photolysestudien mit den substituierten Tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nonadienen **12a, b–15** und einige Folgereaktionen der Photoprodukte.



Als Ausgangssubstrate dieser Untersuchungen haben wir mehrere, unterschiedlich substituierte Derivate von **7** deshalb gewählt, weil nach ersten Ergebnissen mit den Tetraestern **12a, b**¹⁸⁾ und den schon ausführlich publizierten Resultaten mit den tricyclischen Äthern **12c, d**¹⁶⁾ ein Substituenteneinfluß auf den Reaktionsverlauf erwartet werden sollte und wir damit Hinweise auf den Mechanismus zu erhalten hofften.

Synthese der Ausgangsverbindungen

Die Darstellung der tricyclischen Diene **12a, b–15** gelingt in guten bis sehr guten Ausbeuten über die allgemeine Sequenz **16** → **17** → **18** → **7**. Diese in weiten Bereichen modifizierbare Synthesemethode¹⁹⁾ hat sich für uns als besonders vorteilhaft erwiesen, weil der letzte Schritt stereospezifisch zu den *exo*-Cyclobuteno-norbornenen des Typs **7** führt.



Die durch den übersichtlichen Syntheseweg geforderte Struktur der Addukte **12a, b–14** ist ebenso wie die des kürzlich beschriebenen Diphenyl-tetraesters **15**²⁰⁾ an Hand der spektroskopischen Daten eindeutig belegt (¹H-NMR- und UV-Werte vgl. Tab. 1).

18) 18a) W. Eberbach und H. Prinzbach, *Helv. Chim. Acta* **50**, 2490 (1967). — 18b) *Chimia* [Aarau] **22**, 502 (1968).

19) 19a) H. Prinzbach, M. Argüelles, P. Vogel und W. Eberbach, *Angew. Chem.* **79**, 1103 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 1070 (1967). — 19b) W. Eberbach und H. Prinzbach, *Chimia* [Aarau] **21**, 588 (1967). — 19c) G. Kaupp und H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **104**, 182 (1971).

20) H. Prinzbach und M. Thyges, *Chem. Ber.* **104**, 2489 (1971).

Tab. 1. UV- und ¹H-NMR-Daten der Verbindungen 12a, b-15 und 20-22

Verb.	UV ^{a)} nm (ε, max, sh)	¹ H-NMR										J (Hz)	
		1-H	2-H	3-H	4-H	5-H	6-H	τ-Werte 7-H	8-H	9a-H (Spiro)	9b-H		CO ₂ CH ₃
12a ^{b)}	265 (3030, sh) 238 (9300, sh)	6.85	7.07			7.07	6.85		8.26	8.46		6.15 (6) 6.20 (6)	$J_{1,2} = J_{5,6} < 1$; $J_{1,9a} =$ $J_{1,9b} = J_{6,9a} = J_{6,9b} = 1.4$; $J_{9a,9b} = 11.0$
12b ^{b,c)}	265 (3110, sh) 238 (9450, max)	7.20	6.92			6.92	7.20			(9.2-9.9)		6.19 (6) 6.20 (6)	$J_{1,2} = J_{5,6} < 1$
13d ^{f)}	267 (1970, max)	7.32	7.50			7.50	7.32	3.86	8.64	8.64		6.28	$ J_{1,7} + J_{1,8} = J_{6,7} + J_{6,8} $ $= 3.8$
14e ^{f)}	249 (2500, max)	7.36	7.38		3.00	7.64	7.51	3.83	8.65	8.65		6.26	$ J_{2,4} + J_{4,5} \approx 1.5$; $J_{2,5} \approx 3.2$; $ J_{1,7} + J_{1,8} =$ $ J_{6,7} + J_{6,8} \approx 4$
15b ^{b,21)}	232 (12300, sh)		6.17			6.17			7.14	7.62		6.51 (6) 6.57 (6)	$J_{2,9a} = J_{5,9a} = 1.4$; $J_{9a,9b} = 10.2$
20a ^{b,21)}	232 (6180, sh)	7.14 (7.25)	7.25 (7.14)	6.75	6.75	7.25 (7.14)	7.14 (7.25)		8.27	8.27		6.20 (6) 6.30 (6)	$J_{9a,9b} = 11.08$
20b ^{b,c)}	235 (5800, max)	7.24	7.15	6.64	6.64	7.15	7.24		(8.7-9.1, AA')	(9.3-9.7, BB')		6.24 (6) 6.32 (6)	
21f ^{f)}	239 (6400, max)	7.75	7.38			7.38	7.75	8.1- 9.1	8.1- 9.1	8.1- 9.1		6.29	
22f ^{f)}	224 (6600, max)	7.81 (7.99)	7.30 (7.58)		3.48	7.58 (7.30)	7.99 (7.81)	8.1- 9.2	8.1- 9.2	8.1- 9.2		6.36	$J_{2,5} = 3.4$; $ J_{2,4} + J_{4,5} = 1.6$

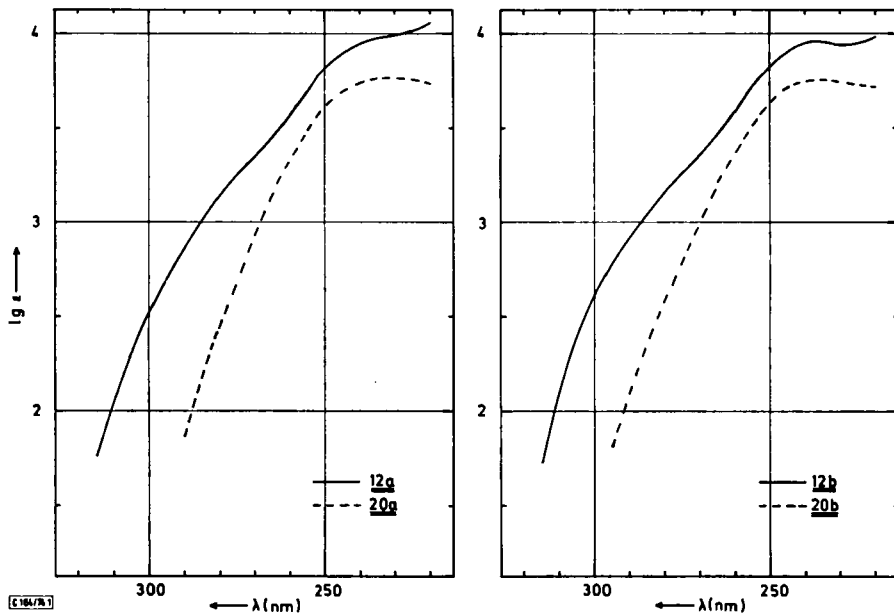
a) In Äthanol.

b) ¹H-NMR (60 MHz) in CDCl₃.

c) Zur besseren Übersicht verzichten wir hier, im Text und auf den Bildern auf die Spiro-Numerierung mit gestrichelten Ziffern.

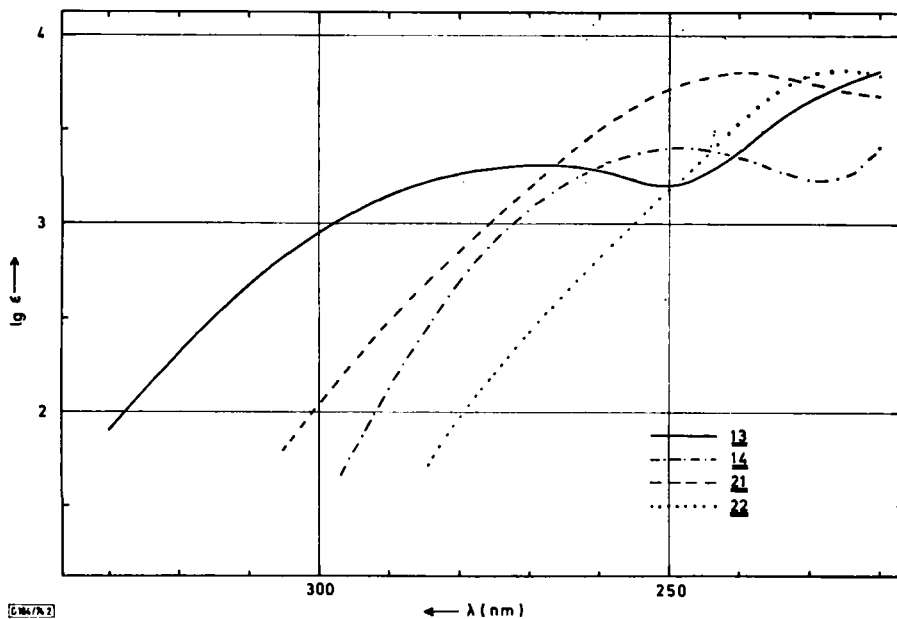
d) ¹H-NMR (100 MHz) in CCl₄.e) ¹H-NMR (270 MHz) in CDCl₃.f) ¹H-NMR (60 MHz) in CCl₄.g) $J_{9a,9b}$ dem C₆D₆-Spektrum entnommen.

ausgeprägte, ungewöhnlich langwellige Absorptionsmaxima, die im Vergleich zu den energieärmsten Banden der Dihydroderivate **21** (oder auch des Cyclobutendiesters **24**²³) und **22** um 28 (35) bzw. 25 nm rotverschoben sind.



[616/71]

Abb. 1. Elektronenspektren der Tricyclononadiene **12a, b** und ihrer Dihydroverbindungen **20a, b**

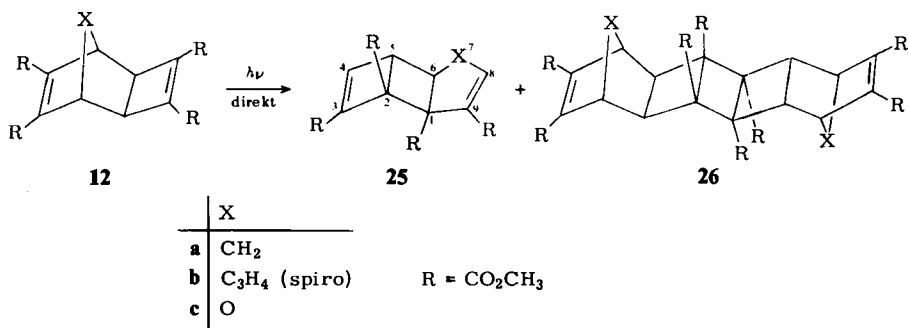


[616/72]

Abb. 2. Elektronenspektren der Dien/Monoen-Paare **13/21** und **14/22**

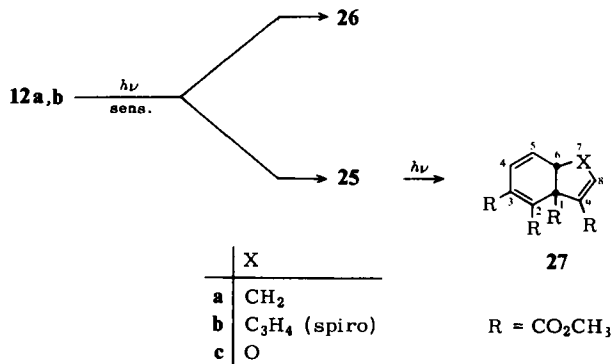
Belichtung der Tetraester **12a, b**²⁴⁾

Die photolabilen Nonadiene **12a, b** besitzen bei 280 nm noch so hohe Extinktionskoeffizienten ($\epsilon \approx 1500$), daß eine Anregung der Moleküle mit Licht der Wellenlänge > 280 nm (Pyrexfilter) gewährleistet ist. Nach Bestrahlung von sauerstoff-freien ca. 10^{-3} M Acetonitril-Lösungen von **12a, b** bis zu einem Umsatz von ca. 65% (3.5 h) wurden Produktgemische isoliert, die neben unverbrauchtem **12a, b** (30–35%) und ca. 40% höhermolekularem Material jeweils eine zu **12** isomere (ca. 20%) und eine zu **12** dimere Verbindung (6–8%) enthalten, denen wir die Strukturen **25** und **26** zugewiesen haben (s. u.).



Obwohl beide Photoprodukte unter den Bedingungen der Photolyse stabil sind, steigt ihr prozentualer Anteil bei längerer Bestrahlungsdauer nur unwesentlich an; die Konkurrenz von Nebenreaktionen (Polymerisation, Reaktion mit dem Solvens) gewinnt dann immer mehr an Bedeutung.

Sehr viel sauberer verläuft die Bestrahlung in Anwesenheit eines Triplett-Sensibilisators: die Belichtung einer ca. 10^{-2} M Lösung von **12a, b** in absolutem Aceton ($E_T = 80$ kcal/mol) liefert nach 90–95% Umsatz (7–8 h) ein Gemisch, aus dem neben unverändertem Ausgangsmaterial und den Dimeren **26** (12% **a**, 9% **b**) die zwei zu **12** isomeren Produkte **25** (26% **a**, 20% **b**) und **27** (34% **a**, 38% **b**) isoliert wurden.



²⁴⁾ Vorläufige Mitteilung l. c. 18a).

In einer qualitativen Kontrolle des Photolyseverlaufs ließ sich zeigen, daß die Tricyclen **25** auch hier die einzigen primären Isomerisierungsprodukte sind, unter diesen Bedingungen jedoch mit nur wenig kleinerer Geschwindigkeit in die Dihydroindene **27** umgewandelt werden. Da eine befriedigende Trennung der beiden Photoisomeren auf chromatographischem Wege erreicht werden kann, ist diese Methode zur präparativen Darstellung von **25a, b** wegen der günstigeren Stoffbilanz der direkten Belichtung von **12a, b** vorzuziehen.

Sämtliche Photoprodukte sind kristalline Verbindungen, deren Zusammensetzung und Molekülmasse durch Elementaranalyse und Massenspektrum belegt sind. Die Strukturzuordnungen basieren vor allem auf den in Tab. 2 zusammengestellten Kernresonanz- und UV-Daten; sie sind für **25a, b** zusätzlich durch die Überführung in **27a, b** gesichert²⁵⁾.

Während der mit Übergang **12** → **25** verbundene Verlust der Molekülsymmetrie schon aus der Nichtäquivalenz der vier im ¹H-NMR-Spektrum registrierten Estersignale offensichtlich wird, konnte die konsekutive Anordnung der Substituenten in **25a, b** an Hand einer vollständigen, durch Entkopplungsexperimente bei 100 und 270 MHz ermöglichten ¹H-NMR-Analyse untermauert werden (Abb. 3). Eine wesentliche Hilfe bei der Signalzuordnung für **25a** brachte zudem der Vergleich mit den für **25b** und für das Oxa-Analoge **25c**¹⁶⁾ gesammelten Daten, die ebenfalls in Tab. 2 aufgenommen sind. Der Ersatz der Methylengruppe in **25a** durch den Cyclopropanring der *b*-Reihe oder durch den Sauerstoff in der Oxa-Verbindung vereinfacht einerseits die Kopplungsverhältnisse und führt andererseits zu charakteristischen Änderungen einiger τ -Werte: bei in etwa gleichbleibender Resonanzfrequenz für 4-H werden die Signale für 6-H und 8-H im Falle von **25b** um 0.40 bzw. 0.47 ppm diamagnetisch verschoben²⁶⁾, bei Einführung des elektronegativen Sauerstoffatoms (**25c**) hingegen um 2.10 bzw. 0.48 ppm nach tieferem Feld gerückt²⁷⁾. Die Unterschiede in der chemischen Verschiebung für die von der 7-Stellung etwas entfernten C-5-Protonen betragen ca. -0.6 ppm für **25c** und - entsprechend der hier mehr in der Dreieingebene befindlichen Anordnung von 5-H — -0.18 ppm für **25b**.

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei Gegenüberstellung der Dihydroindene **27a** und **27b, c**: im Einklang mit der bei Öffnung der Cyclobutenringe eingetretenen Änderung der Geometrie bewirkt aber nun der Sprodreiring eine diamagnetische Abschirmung von 5-H und 8-H ($\Delta\delta = 0.47$ bzw. 0.34 ppm). In **27c** sind erwartungsgemäß wieder die Absorptionen der *beiden* zum Sauerstoff α -ständigen Protonen an C-6 und C-8 paramagnetisch verschoben ($\Delta\delta = 2.05$ bzw. 0.40 ppm).

Die Kopplungsparameter in den Systemen **25** und **27** sind in der *a*-, *b*- und *c*-Reihe jeweils sehr ähnlich und in vollem Einklang mit den strukturellen Gegebenheiten (Tab. 2). Hingewiesen sei nur auf einige Details: die in **25** beobachtete Kopplung zwischen 6-H und 5-H ist

²⁵⁾ Über die Einzelheiten der thermischen und photochemischen Isomerisierungen **25a, b** → **27a, b**, **35** → **36**, **49** → **50** und einige Reaktionen mit **27a, b**, **36**, **46**, **50** werden wir gesondert berichten.

²⁶⁾ Anisotropieeffekte von Cyclopropanringen in ähnlicher Größenordnung sind mehrfach beschrieben worden: z. B. S. Forsén und T. Norin, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 2845; K. Tori und K. Kitahonoki, *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 386 (1965); N. S. Bhacca, M. E. Wolff und W. Ho, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 5427; W. Eberbach und H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **102**, 4164 (1969). Zur theoretischen Deutung und Berechnung dieser Effekte vgl. C. D. Poulter, R. S. Boikess, J. I. Brauman und S. Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 2291 (1972); R. C. Hahn und P. H. Howard, ebenda **94**, 3143 (1972).

²⁷⁾ L. M. Jackman und S. Sternhell, *Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry*, Kap. 3—2, Pergamon Press, 1969.

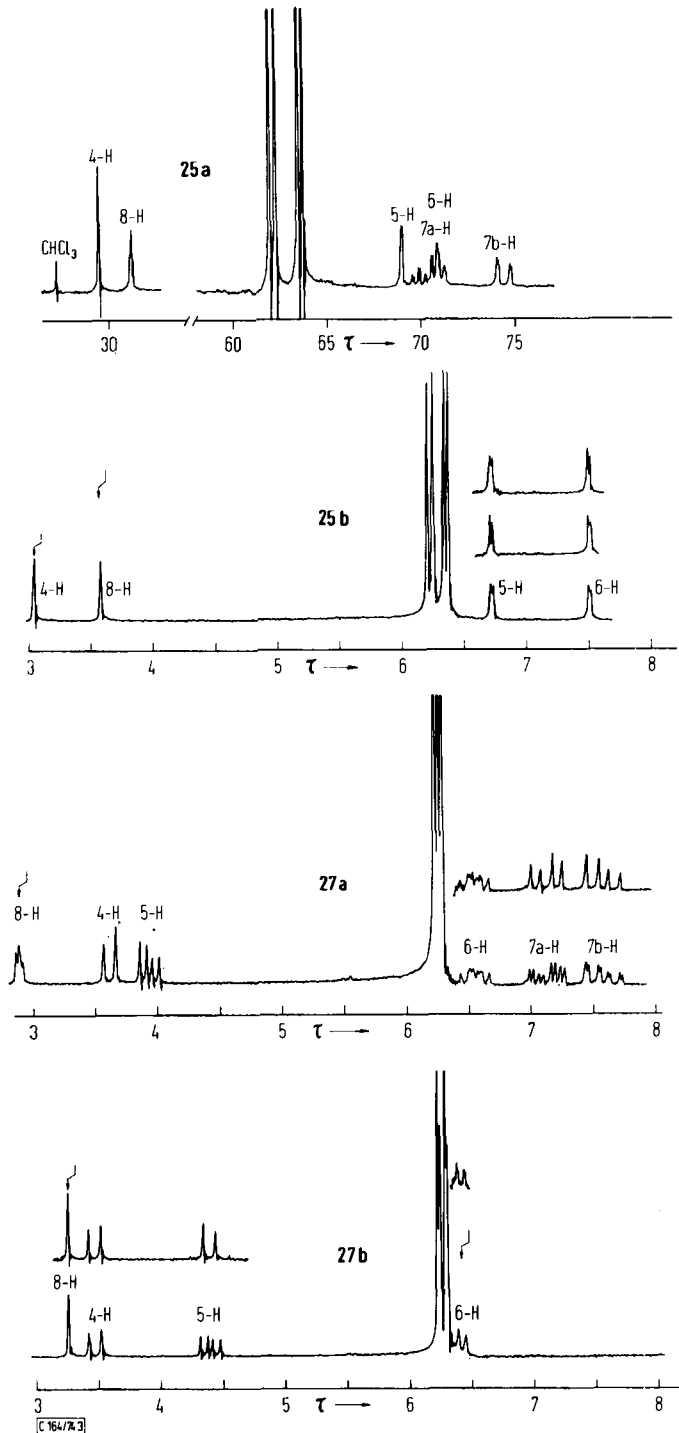


Abb. 3. ¹H-NMR-Spektren (CDCl₃) von **25a** (270 MHz) und **25b**, **27a**, **27b** (100 MHz; die Signale für die Spiroprotonen in **25b**, **27b** sind nicht wiedergeben)

Tab. 2. UV- und ¹H-NMR-Daten der Verbindungen 25–27

Verb.	UV nm (ε, max, sh)	¹ H-NMR										J (Hz)				
		1-H	2-H	4-H	5-H	6-H	^τ -Werte 7a-H (Spiro)	7b-H (Spiro)	8-H	9a-H (Spiro)	9b-H (Spiro)		CO ₂ CH ₃			
25 ^{a)}	220 (10800)			2.95	6.90	7.10	7.02	7.44	3.10							$J_{4,5} < 1$; $J_{5,6} \approx 2.0$; $J_{6,7a} = 9.0$; $J_{7a,7b} = 18.0$; $J_{7a,8} = 2.3$; $J_{7b,8} = 2.4$ 6.20 6.24 6.35 6.37
25 ^{b,c)}	241 (9500, max)			3.04	6.72	7.50	(8.7–9.3)	3.57								$J_{4,5} = 0.8$; $J_{5,6} = 2.0$; $J_{6,8} = 0.8$ 6.21 6.25 6.34 6.37
25 ^{d,e)}	249 (6600, max)			3.08	≈ 6.3	5.00		2.62								$J_{4,5} = 1.0$; $J_{5,6} \approx 1$ 6.18 6.23 6.29 6.32
26 ^{a)}	224 (13500, max)	6.57	7.40		7.40	6.57			8.08	8.50						$J_{9a,9b} \approx 11$ 6.23
26 ^{b,c)}	224 (13000, max)	6.91	7.16		7.16	6.91			(9.1–9.9)							6.10 (12) 6.18 (12)
27 ^{a,b)}	285 (3800, max)			3.62	3.92	6.55	7.14	7.58	2.90							$J_{4,5} = 10.0$; $J_{4,6} < 1$; $J_{5,6} = 5.5$; $J_{6,7a} = 7.5$; $J_{6,7b} = 9.8$; $J_{7a,7b} = 17.0$; $J_{7a,8} = 3.2$; $J_{7b,8} = 2.0$ 6.23 (3) 6.27 (3) 6.30 (6)
27 ^{b,c)}	285 (3300, sh) 244 (13500, max)			3.47	4.39	6.41	(8.9–9.5)	3.24								$J_{4,5} = 10.0$; $J_{4,6} \approx 1$; $J_{5,6} = 6.0$; $J_{6,8} < 1$ 6.23 (3) 6.25 (3) 6.29 (6)
27 ^{d,e)}	275 (2760, sh) 242 (13300, max)			3.31	3.90	4.50		2.50								$J_{4,5} = 10.0$; $J_{4,6} = 0.6$; $J_{5,6} = 5.2$; $J_{6,8} = 0.9$ 6.20 (6) 6.25 (3) 6.30 (3)

a) UV in Äthanol; ¹H-NMR (270 MHz) in CDCl₃.b) UV in Äthanol; ¹H-NMR (100 MHz) in CDCl₃.

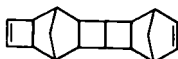
c) Vgl. c) in Tab. 1.

d) UV in Äthanol; ¹H-NMR (60 MHz) in CDCl₃.e) UV in Acetonitril; ¹H-NMR (60 MHz) in CDCl₃; Numerierung wie in 12.

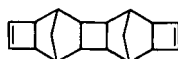
mit Werten zwischen 1 und 2 Hz für eine vicinale Vierringkopplung relativ klein und damit aber ein Hinweis auf die *trans*-Stellung der beiden Protonen²⁸⁾. Ebenfalls klein und in gleicher Größenordnung an ähnlichen Beispielen belegt²⁹⁾ ist die Aufspaltung zwischen den Cyclobutenprotonen 4-H und 5-H (ca. 1 Hz). Beim Übergang der tricyclischen Diene **25** in die Triene **27** ändern sich erwartungsgemäß die Kopplungswerte in drastischer Weise: $J_{5,6}$ liegt nun zwischen 5.2 und 6.0 Hz, und $J_{4,5}$ weist mit 10.0 Hz eine für Cyclohexadiene typische Größe auf³⁰⁾.

Auch in den Elektronenspektren gibt sich der Einfluß des Cyclopropanringes auf das Absorptionsverhalten von **25b**, **27b** in charakteristischer Weise zu erkennen (Tab. 2). Die extinktionsstarken Maxima bei 241 bzw. 244 nm, die in den Spektren von **25a**, **27a** fehlen, lassen sich auf eine durch den Dreiring bedingte Verlängerung des C-8/C-9-Acrylesterchromophores zurückführen³¹⁾. Als längstwellige Absorptionsbande wird in **27a** und **27b** jeweils ein dem Cyclohexadien-Teil zuzuweisendes Maximum (für **27b** in Form einer Schulter) bei 285 nm registriert.

Den zu 10–15% anfallenden Dimeren haben wir die Strukturen **26** hauptsächlich auf Grund der folgenden Argumente zugeschrieben: die ¹H-NMR-Spektren von **26a**, **b** (Tab. 2) sind hinsichtlich Zahl, Lage und Multiplizität der Signale nur wenig verschieden von denen der Monomeren **12a**, **b**. Aus den daraus für **26** resultierenden Symmetrieeigenschaften geht hervor, daß bei der Photoreaktion nicht nur das σ -Gerüst von **12** erhalten blieb, sondern daß auch Dimerisierungsprodukte vom Typ **28** auszuscheiden sind.



28



29

Zwar kann eine Reaktion zwischen den zwei Norbornen-C=C-Doppelbindungen zu **29** wegen der symmetrischen Substitution in **12a**, **b** nicht ebenso zwingend ausgeschlossen werden, in Analogie aber zu den niedriger substituierten Beispielen **13** und **14** (s. u.) ist auch hierbei eine Dimerisierung zwischen den Cyclobuten-Chromophoren die wahrscheinlichere Alternative³²⁾. Von den aus einer derartigen intermolekularen Cyclisierung gebildeten möglichen Stereoisomeren besitzt das System **26** die günstigste Geometrie.

Die wenig charakteristischen UV-Daten von **26a**, **b** (Tab. 2) sind im Einklang mit dem Vorliegen von jeweils zwei isolierten Maleinesterchromophoren.

²⁸⁾ Obwohl die Kopplungsparameter von Cyclobutanprotonen wegen der konformativen Beweglichkeit des Vierrings von Substrat zu Substrat außerordentlich variabel sein können, scheint ein derart kleiner Wert nur mit der *trans*-Stellung von 5-H und 6-H vereinbar zu sein; vgl. dazu z. B. H. Weitkamp und F. Korte, *Tetrahedron*, Suppl. Nr. 7, 75 (1966); L. Fleming und D. H. Williams, ebenda **23**, 2747 (1967); E. B. Whipple und G. R. Evanege, *Org. Magn. Resonance* **2**, 1 (1970); A. Gamba und R. Mondelli, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 2133; Literatur²⁷⁾: S. 287.

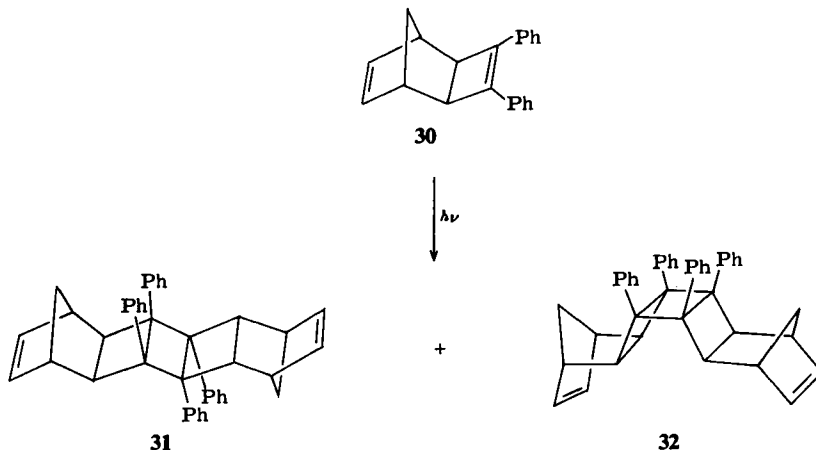
²⁹⁾ E. A. Hill und J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 2047 (1967).

³⁰⁾ Z. B. H. Günther und H. H. Hinrichs, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 787.

³¹⁾ J. P. Pete, *Bull. Soc. Chim. France* **1967**, 357; R. C. Hahn, P. H. Howard, S.-M. Kong, G. A. Lorenzo und N. L. Miller, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 3558 (1969); dort weitere Literatur. Zum Problem der Konjugation und Weiterleitung von elektronischen Effekten durch Cyclopropanringe vgl. C. F. Wilcox, L. M. Loew und R. Hoffmann, ebenda **95**, 8192 (1973).

Bei der Untersuchung der Photochemie von 3,4-Diphenyl-*exo*-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-3,7-dien (**30**) hat *D. Hunkler* überraschenderweise keinen Hinweis auf die Bildung von Photoisomeren erhalten, sondern nur zwei dimere Produkte im Verhältnis 2:1 isoliert³⁸.

Eine Entscheidung zwischen den auf der Basis der spektroskopischen Daten postulierten Strukturen **31** und **32** wurde durch die Bestimmung der Dipolmomente der Dimeren ermöglicht.



licht. Die in Benzol ausgeführten Messungen ergaben nur für das in geringerer Ausbeute anfallende Produkt ein meßbares Moment ($\mu = 0.55 \pm 0.2$ D). Daraus wurde geschlossen, daß der Hauptkomponenten die dem Gerüst von **26** entsprechende, weniger polare Struktur **31** zuzuweisen ist.

Belichtung des Diesters **13**

Bei der Bestrahlung einer $4.3 \cdot 10^{-3}$ M Lösung von **13** in reinem Acetonitril (Pyrexfilter, $\lambda > 280$ nm) ist laut ¹H-NMR-Kontrolle nach 15 h praktisch vollständiger Umsatz erreicht. Durch Kristallisation und Säulenchromatographie werden neben 4% **13** wiederum zwei kristalline Photoprodukte isoliert, zu 25% das Dimere **34** (Schmp. 265°C (Zers.)) und zu 41% das Isomere **35** (Schmp. 81°C).

Nach aceton-sensibilisierter Anregung von **13** werden in etwas schnellerer Reaktion die gleichen Verbindungen sowie noch zusätzlich das Dihydroinden **36** gebildet. Wie im Fall der Tetraester **27** ist auch das Trien **36** kein Primärprodukt, sondern entsteht in einer Folgereaktion aus **35**. Da deswegen eine stärkere Anreicherung von **35** im

³²) Nur bei Norbornenen mit unsubstituierten C=C-Doppelbindungen wurden bisher lichtinduzierte Cycloadditionen beobachtet^{33,34}. Hingegen sind z. B. die Dimerisierungen von **24**^{35,36} und von 1,2-Diphenylcyclobuten³⁷) in hoher Ausbeute verlaufende Reaktionen.

³³) *D. Scharf* und *F. Korte*, *Tetrahedron Lett.* **1963**, 821; *D. R. Arnold*, *D. J. Trecker* und *E. B. Whipple*, *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 2596 (1965); *D. J. Trecker*, *J. P. Henry* und *J. E. McKeon*, ebenda **87**, 3261 (1965); *D. J. Trecker*, *R. S. Foote*, *J. P. Henry* und *J. E. McKeon*, ebenda **88**, 3021 (1966).

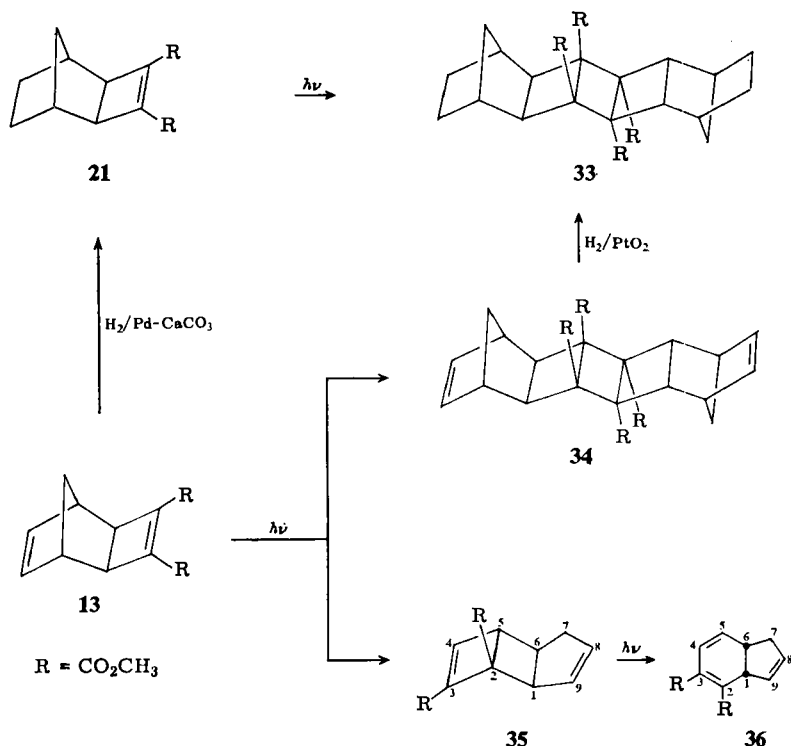
³⁴) Bei Photolysestudien mit den Norbornen-Derivaten **20a**²¹) und **20b** (*W. Eberbach*, unveröffentlichte Ergebnisse) ließ sich unter keinen Bedingungen die Bildung von Dimeren nachweisen.

³⁵) *E. Vogel*, *O. Roos* und *K. H. Disch*, *Liebigs Ann. Chem.* **653**, 55 (1962).

³⁶) *D. Seebach*, *Chem. Ber.* **97**, 2953 (1964).

³⁷) *E. H. White* und *J. P. Anhalt*, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 3937.

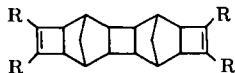
³⁸) *D. Hunkler*, Dissertation, Univ. Freiburg i. Br. 1969.



Photolysegemisch verhindert wird (die Ausbeuten nach ca. 80% Umsatz betragen: 18% **34**, 21% **35** und 19% **36**) und zudem die saubere chromatographische Trennung des Bicyclus **36** von nicht umgesetztem Ausgangsprodukt Schwierigkeiten bereitet, ist zur präparativen Gewinnung von **35** – und auch **36** – die direkte Belichtung von **13** vorzuziehen; die Umwandlung von **35** in **36** ist bei thermischer Aktivierung annähernd quantitativ²⁵⁾.

Die Strukturzuordnung für die Photoprodukte **34**–**36** wurde dadurch erleichtert, daß die Grundgerüste übereinstimmen mit denen der aus **12** erhaltenen tetrasubstituierten Derivate **25**–**27**. Insbesondere die aus den ¹H-NMR-Spektren zusätzlich gewonnenen Informationen belegen die vorgeschlagenen Strukturen (Tab. 3).

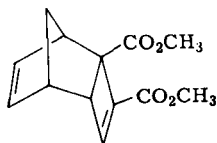
Daß die Dimerisierung des Diesters **13** in der Tat ausschließlich zwischen den Cyclobuten-C=C-Doppelbindungen zu **34** – und *nicht* zwischen C-7/C-8 zu **37** – erfolgt, ist spektroskopisch auf zweierlei Weise belegt: (1) das ¹H-NMR-Spektrum von **34** ist dem von **13** sehr ähnlich und weist wie dieses Signale im olefinischen Bereich ($\tau = 3.93$) auf; (2) im Einklang mit dem Fehlen von konjugierten C=C-Doppelbindungen wird im Elektronenspektrum des Dimeren nur intensitätsarme Endabsorption registriert ($\epsilon_{225 \text{ nm}} = 800$).

**37**

$\text{R} = \text{CO}_2\text{CH}_3$

Experimentell haben wir zudem gezeigt, daß nach katalytischer Hydrierung von **34** eine Verbindung entsteht, welche identisch ist mit dem Dimerisierungsprodukt des Tricyclononens **21**; bei der direkten und auch aceton-sensibilisierten Belichtung dieses Monoolefins wird **33** in guten Ausbeuten als einziges Cycloaddukt isoliert³⁹⁾.

Die dem 270-MHz-Spektrum entnommenen ¹H-NMR-Daten für den Tricyclus **35** erlauben eine vollständige Zuordnung der Protonen und die Bestimmung aller wesentlichen Kopplungsparameter (Tab. 3). Neben der in ähnlicher Größenordnung schon für **25** registrierten Kopplungskonstanten $J_{5,6} \approx 1.5$ Hz – ein Hinweis für die *trans*-Stellung der beiden Wasserstoffe²⁸⁾ – sei besonders auf die zahlreichen, ebenfalls kleinen Aufspaltungen der Protonen 7a, 7b mit 1-H, 9-H und 8-H hingewiesen. Der für $J_{7a,7b}$ ermittelte Wert von 17.0 Hz ist charakteristisch für Methylenprotonen in Cyclopenten-Derivaten und schließt damit die mechanistisch vernünftige (s. u.), aber schon durch die Umwandlung **35** → **36** widerlegte Alternativstruktur **38** aus⁴⁰⁾.

**38**

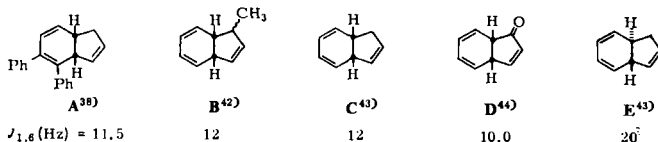
Wenig problematisch gestaltete sich die Strukturzuordnung an dem Trien **36**, dessen spektroskopische Daten die für dieses System charakteristischen Werte⁴¹⁾ aufweisen (vgl. Tab. 3 und Abb. 4) und dessen Dihydroinden-Gerüst durch die Umwandlung zu **39** zusätzlich gesichert wurde.

Obwohl bei der chromatographischen Reinigung des bisher nicht kristallin erhaltenen Bicyclus **36** häufig geringe, nicht genau reproduzierbare Anteile des Indens **39** (0–5%) auftraten, erfordert die quantitative Oxidation erstaunlich drastische Bedingungen. Erst nach drei-stündigem Erhitzen von **36** mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinon in siedendem Benzol ist vollständiger Umsatz erreicht.

39) Nicht eindeutig gesichert ist auch bei diesem Dimeren die Konfiguration um den zentralen Vierring. Aus sterischen Gründen und wegen seiner Schwerlöslichkeit in organischen Solventien (kleines Dipolmoment?) geben wir – wie im Falle von **26a, b** – dem aus einer *trans*-Addition resultierendem Isomeren **33** den Vorzug vor der entsprechenden *cis*-Verbindung vom Typ **32**.

40) Die Kopplungskonstante der geminalen Brückenwasserstoffe im Norbornan-System beträgt 9–11 Hz; vgl. z. B. $J_{9a,9b}$ in **12a**, **15**, **20a** (Tab. 1), in **26a** (Tab. 2), in **33**, **34** (Tab. 3) und **44**, **45** (Tab. 4).

41) Die *cis*-Verknüpfung der beiden Ringe wird durch die 11.5 Hz betragende Aufspaltung zwischen 1-H und 6-H belegt; vgl. dazu die der Literatur entnommenen Werte für A–D, die deutlich kleiner sind als die für das *trans*-Dihydroinden **E** gemessene Konstante.



42) P. Radlick und W. Fenical, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 1560 (1969).

43) S. W. Staley und T. J. Henry, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 1239 (1969).

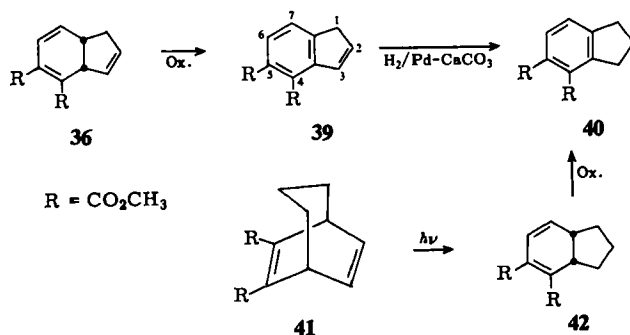
44) E. Baggiolini, E. G. Herzog, S. Iwasaki, R. Schorta und K. Schaffner, Helv. Chim. Acta **50**, 297 (1967).

Tab. 3. UV- und ¹H-NMR-Daten der Verbindungen 33–36 und 39

Verb.	UV nm (ε, max, sh)	¹ H-NMR										CO ₂ CH ₃	J (Hz)
		1-H	2-H	3-H	4-H	5-H	6-H	τ-Werte 7-H (7a-H 7b-H)	8-H	9-H (9a-H 9b-H)			
33a)	225 (600)	7.74	7.58	7.74	7.58	7.74	8.3–9.1	8.3–9.1	8.3–9.1	(8.00 8.3–9.1)	6.25	J _{9a,9b} ≈ 11	
34a)	225 (800)	7.03	7.75	7.03	7.75	7.03	3.93	3.93	(8.32 8.87)	6.28	J _{9a,9b} = 10.2		
35b)	220 (6900, max)	6.46		3.11	7.10	7.86	(7.74 8.06)	4.39	3.91	6.62	J _{1,6} ≈ 6; J _{1,7a} ≈ 2; J _{1,9} ≈ 1.5; J _{4,5} = 0.7; J _{5,6} ≈ 1.3; J _{6,7a} = 9.0; J _{6,8} ≈ 1; J _{7a,7b} = 17.0; J _{7a,8} ≈ J _{7a,9} ≈ J _{7b,9} ≈ 2; J _{8,9} = 6.0		
36b)	296 (4950, max) 225 (2100, sh)	6.27		3.98	4.63	7.22	(7.65 8.04)	4.31	4.38	6.56	J _{1,6} = 11.5; J _{4,5} = 9.8; J _{4,6} = 2.0; J _{5,6} = 3.6; J _{6,7a} ≈ 8.5; J _{6,7b} ≈ 4; J _{7a,7b} = 16.0; J _{8,9} ≈ 6; J _{1,7a} ≈ J _{1,7b} ≈ J _{1,8} ≈ J _{1,9} ≈ J _{6,8} ≈ J _{7a,8} ≈ J _{7b,8} ≈ J _{7a,9} ≈ J _{7b,9} ≈ 2		
39c)	310 (2200, sh ^d) 306 (2400, max) 262 (6100, sh ^d) 253 (9200, sh ^d) 245 (11800, sh) 228 (32700, max)	6.63	3.41	3.04	2.43	2.59				6.16	J _{1,2} ≈ J _{1,3} ≈ 2; J _{2,3} = 5.8; J _{3,7} = 0.3; J _{6,7} = 7.8		

a) UV in Acetonitril; ¹H-NMR (60 MHz) in CDCl₃; Numerierung wie in 13.b) UV in Äthanol; ¹H-NMR (270 MHz) in C₆D₆.c) UV in Äthanol; ¹H-NMR (100 MHz) in CCl₄.

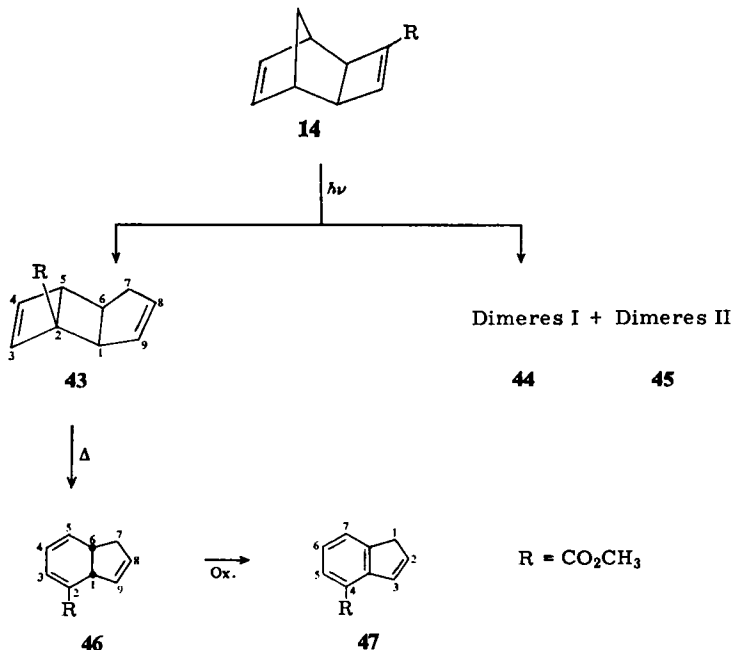
d) Schulter wenig ausgeprägt.



Die Überführung von **39** in den Indan-diesters **40**, der von *Prinzbach* und *Schmidt* auf unabhängigem Wege durch Oxidation des aus **41** erhaltenen Photoisomeren **42** dargestellt wurde⁴⁵⁾, bot eine weitere Möglichkeit, Skelett und Substituentenanordnung in **36** und somit auch die Struktur von **35** zu untermauern.

Belichtung des Monoesters **14**

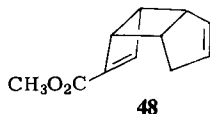
Das Reaktionsverhalten des monosubstituierten Diens **14** gleicht zwar prinzipiell dem des Diesters **13**, jedoch ist hier die Bildung von Zersetzungsprodukten eine weit stärkere Konkurrenz. Insbesondere bei direkter Anregung beobachtet man schon nach etwa 50% Umsatz ein außerordentlich komplexes Substanzgemisch, aus dem neben **14** nur zu ca. 10% der tricyclische Ester **43** gewonnen wurde. Eine Auftrennung der vermutlich höhermolekularen Reaktionsprodukte ist nicht gelungen.



⁴⁵⁾ H. Prinzbach und H. G. Schmidt, Chem. Ber. **107**, 1988 (1974).

Etwas einheitlicher verläuft die triplett-sensibilisierte Belichtung, bei der unter geeigneten Bedingungen der Anteil an polymerem Material nach vollständiger Reaktion weniger als 50% beträgt. Eine ca. $2 \cdot 10^{-3}$ M Lösung von **14** in Aceton wird dabei solange bestrahlt, bis $^1\text{H-NMR}$ -spektrometrisch kein Ausgangsprodukt mehr nachweisbar ist (ca. 2.5 h); als einzige definierte Photoprodukte werden aus dem Rohgemisch säulenchromatographisch das isomere Dien **43** (farbloses Öl, 39% nach Destillation) sowie die Dimeren I (**44**, ca. 8%, Schmp. 234°C) und II (**45**, ca. 1%, Schmp. $195 - 198^\circ\text{C}$) isoliert. Alle Verbindungen sind unter den Photolysebedingungen stabil, so daß Überbestrahlung das Reaktionsergebnis nicht wesentlich ändert.

Die bei **25** und **35** beobachteten lichtinduzierten Cyclobutenöffnungen zu **27** bzw. **36** finden hier keine Parallele: die Umwandlung **43** \rightarrow **46** kann nur bei thermischer Aktivierung erreicht werden (exp. Teil). Von Bedeutung für die spätere Diskussion des Reaktionsmechanismus ist der Befund, daß auch in diesem Fall keine weiteren Isomeren (z. B. vom Typ **38**, oder das *syn*-1,5-Dien **48**) auftreten (Nachweisgrenze ca. 2%).



Die Strukturbestimmung des Photoisomeren **43** gründet sich auf die Umwandlungssequenz **43** \rightarrow **46** \rightarrow **47** und wurde an Hand der physikalischen Daten — vor allem auch im Vergleich mit denen der höhersubstituierten Derivate **25a, b** und **35** — erhärtet. Daß die Estergruppe in **43** an einem gesättigten C-Atom (C-2) — nicht aber an der Cyclobuten-C=C-Doppelbindung wie in **48** — angeordnet ist, geht aus dem nur Endabsorption aufweisenden UV-Spektrum ($\epsilon_{220\text{ nm}} = 1250$) hervor und ist ebenfalls im Einklang mit der $^1\text{H-NMR}$ -Aufnahme, in der Signale im olefinischen Bereich für vier Protonen in Form von zwei komplexen AB-Systemen registriert werden (Tab. 4).

Im 270-MHz-Spektrum von **43** sind auch die Absorptionen der aliphatischen Protonen so deutlich separiert, daß eine eindeutige Zuordnung der übrigen Skelettwasserstoffe keine Schwierigkeiten bereitet. Zusätzlich zu den für dieses System schon an **25** und **35** diskutierten Kopplungsparametern werden erwartungsgemäß für 4-H und 5-H Aufspaltungen mit 3-H gemessen, deren Wert jeweils 2.5 Hz beträgt^{29, 46}).

Mit dem Übergang von **43** in das bicyclische Isomere **46** ändern sich die Elektronen- und Kernresonanzspektren in drastischer Weise: übereinstimmend mit den neuen Strukturelementen werden nun ein typisch langwelliges UV-Absorptionsmaximum bei 296 nm ($\epsilon = 7100$) beobachtet und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch für das Dihydroindensystem typische τ - und J -Werte gefunden³⁰) (Tab. 4, Abb. 4).

Entsprechend unterschiedlich sind wiederum die spektroskopischen Merkmale bei dem Oxidationsprodukt von **46**, dessen Indenstruktur **47** an Hand der gesammelten Daten ebenfalls eindeutig festgelegt ist (Tab. 4, exp. Teil). Hingewiesen sei auf die zahlreichen UV-Absorptionsbanden und auf die Kernresonanzdaten, aus welchen ein Detail hervorzuheben ist: die chemische Verschiebung von 3-H in **47** ist mit $\tau = 2.37$ gegenüber der Absorption von 3-H in **39** ($\tau = 3.04$) um 0.67 ppm nach niedrigerem Feld verschoben. Als Erklärung hierfür nehmen

⁴⁶) E. H. White und H. C. Dunathan, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 453 (1964).

Tab. 4. UV- und ¹H-NMR-Daten der Verbindungen 43–47

Verb.	UV nm (ε, max, sh)	¹ H-NMR										J (Hz)
		1-H	2-H	3-H	4-H	5-H	τ-Werte 6-H	7-H (7a-H 7b-H)	8-H	9-H (9a-H 9b-H)	CO ₂ CH ₃	
43a)	220 (1250)	6.50	7.75 od. 8.2–8.5	3.68	3.46	6.84	7.45	(7.41 7.71)	4.14	4.33	6.35	$J_{1,6} \approx 7; J_{3,4} = 2.5;$ $J_{3,5} = 2.5; J_{4,5} = 0.5;$ $J_{5,6} \approx 2; J_{6,7a} = 9.0;$ $J_{6,8} \approx 1; J_{7a,7b} \approx 18.0;$ $J_{7b,8} = 2.5; J_{6,9} = 6.0;$ $J_{1,9} \approx J_{1,7a} \approx J_{1,7b} \approx 1.5$ $J_{7a,8} \approx J_{7a,9} \approx J_{7b,9} \approx 1.5$ $J_{2,5} = 5.8; J_{9a,9b} = 9.6$
44b)	225 (430)	7.15	7.75 od. 8.2–8.5	7.30	8.2–8.5 od. 7.75	7.15	3.98	3.98	3.98	(8.2–8.5 8.85)	6.32	$J_{9a,9b} \approx 9.5$
45b)	225 (450)	7.13	8.03	7.65	8.03	7.13	3.98	3.98	3.98	(8.39 8.89)	6.30	$J_{1,3} \approx 1; J_{1,6} = 12.0;$ $J_{3,4} \approx 5.5; J_{4,5} = 9.5;$ $J_{4,6} = 2.0; J_{5,6} = 3.5;$ $J_{6,7a} = 9.0; J_{7a,7b} = 16.0;$ $J_{6,9} = 5.6; J_{1,7a} \approx J_{1,7b} \approx$ $J_{1,8} \approx J_{1,9} \approx J_{7b,8} \approx$ $J_{7a,8} \approx J_{7a,9} \approx 2$
46c)	296 (7100, max)	6.08	6.08	3.09	4.42 4.53	7.05	(7.51 7.95)	4.09	4.34	6.57	$J_{1,2} = J_{1,3} = 2.0; J_{2,3} =$ $5.6; J_{5,7} = 0.8; J_{5,6} =$ $J_{6,7} = 7.5; J_{5,7} = 1.2$	
47d)	312 (3500, sh) 304 (3800, max) 268 (7600, sh) 257 (12200, max) 240 (15600, max) 234 (13300, max)	6.65	3.38	2.37	2.16	2.87	2.51			6.12		

a) UV in Äthanol; ¹H-NMR (270 MHz) in CDCl₃b) UV in Acetonitril; ¹H-NMR (60 MHz) in CDCl₃; Numerierung wie in 14.c) UV in Äthanol; ¹H-NMR (270 MHz) in C₆D₆.d) UV in Äthanol; ¹H-NMR (100 MHz) in CCl₄.

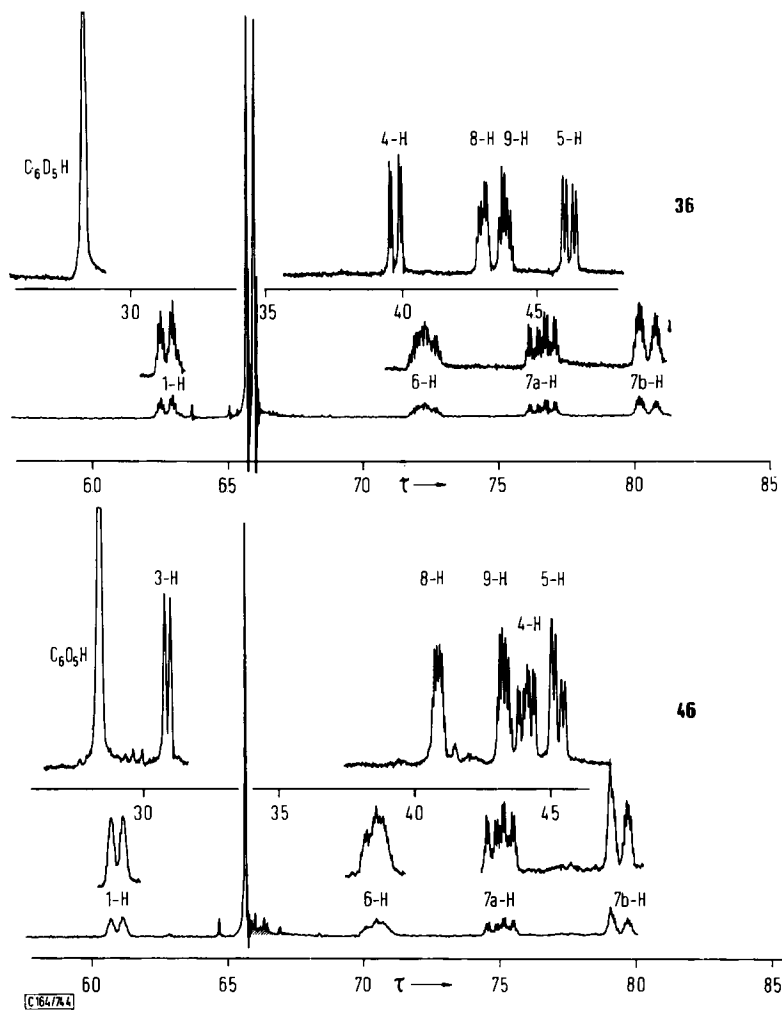
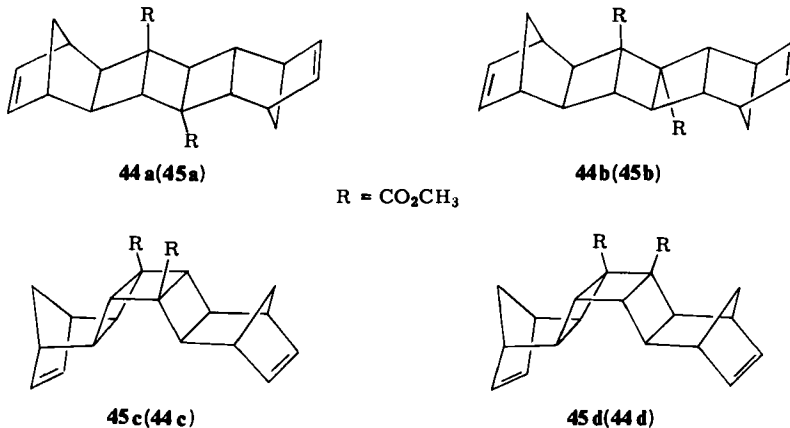


Abb. 4. 270-MHz- ^1H -NMR-Spektren der Dihydroindene **36** und **46** (C_6D_6)

wir an, daß sich nur in **47** die C-4-Estergruppe in einer zur Konjugation mit dem Benzolring günstigen planaren Konformation ausrichten kann und daß dadurch 3-H in den paramagnetischen Anisotropiebereich der Carbonylgruppe fällt. Wie aus Modellbetrachtungen hervorgeht, ist eine derartige Anordnung der Estergruppe an C-4 in **39** wegen der sterischen Beeinflussung durch die C-5-Methoxycarbonylgruppe weniger begünstigt.

Für die Dimeren I und II ist eine zweifelsfreie Strukturzuordnung bisher nicht möglich. Die den ^1H -NMR-Spektren entnommenen, einander sehr ähnlichen Daten beweisen zwar, daß beide Produkte durch Cycloaddition zwischen den Cyclobuten-Doppelbindungen entstanden sind³²⁾ (jeweils vier Protonen entsprechende olefinische Signale bei $\tau = 3.98$), sie sind indes nicht informativ genug, um eine Entscheidung zwischen den wahrscheinlichen Alternativformeln **44a/45a** – **44d/45d** zuzulassen⁴⁷⁾.



Nur spekulativ muß deshalb der Vorschlag bleiben, dem deutlich schwererlöslichen Dimeren I (44) eine der *anti*-Strukturen **a, b**⁴⁸⁾, dem leichterlöslichen Dimeren II (45) hingegen eine der mehr polaren *syn*-Strukturen **c, d** zuzuweisen.

Belichtung des Diphenyl-tetraesters 15

Aus später zu erörternden Gründen wurde es notwendig, nach den Untersuchungen zur Photochemie der Tetra- (12), Di- (13) und Monoester (14) zu prüfen, welchen Einfluß radikalstabilisierende Gruppen in den Brückenkopffositionen 1 und 6 des Systems 7 auf den Photolyseverlauf ausüben. Als ein Beispiel dafür haben wir das gut zugängliche Nonadien-Derivat **15**²⁰⁾ deshalb gewählt, weil damit ein direkter Vergleich zu den übersichtlichen Ergebnissen mit **12a** ermöglicht wird.

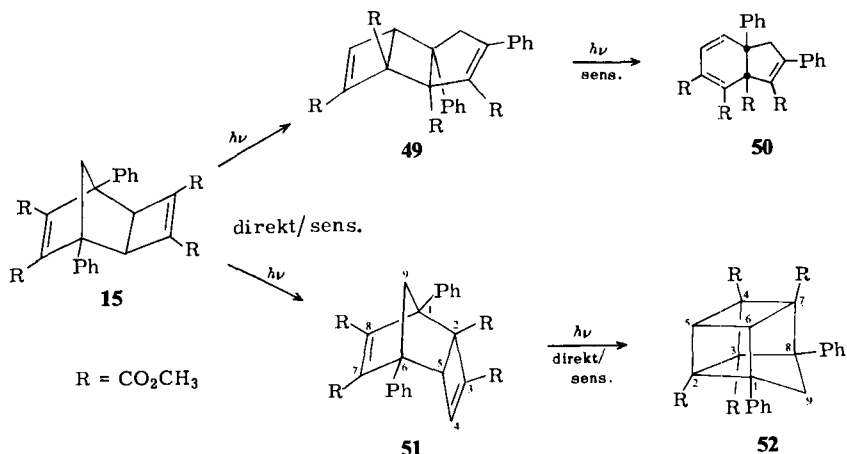
Die UV-Absorptionskurve von **15** ist mit einer Schulter bei 232 nm ($\epsilon = 12300$) nicht sonderlich charakteristisch. Eine Gegenüberstellung mit dem Spektrum von **12a** lehrt aber, daß die im 260–320-nm-Bereich für **12a** gemessenen hohen Extinktionswerte (Abb. 1) fast mit denen von **15** übereinstimmen. Offensichtlich wird die für **12a, b** und auch für **13, 14** jeweils typisch langwellige Hyperkonjugationsbande^{15, 16)} im Falle von **15** durch Banden anderer Übergänge überlagert. In diesem Sinne lassen sich auch die von **12** über **13** zu **14** zunehmend deutlicher strukturierten längstwelligeren Absorptionen deuten (Abb. 1 und 2).

Für direkte Photolyseexperimente werden ca. $6 \cdot 10^{-3}$ M Lösungen von **15** in sauerstoff-freiem Acetonitril dem pyrex-gefilterten Licht eines Hg-Hochdruckbrenners (70 W) ausgesetzt, und der Reaktionsfortgang wird ¹H-NMR-spektrometrisch verfolgt. Aus der konzentrierten methanolischen Lösung des öligen, rotbraunen Roh-

⁴⁷⁾ Für den sterischen Verlauf von Photodimerisierungen zwischen monosubstituierten C=C-Doppelbindungen ist eine klare Voraussage nicht möglich; vgl. dazu *D. J. Trecker* in *O. L. Chapman*, Organic Photochemistry, Bd. 2, S. 63, *Marcel Dekker*, New York 1969; *S. T. Reid*, *Advan. Heterocycl. Chem.* **11**, 61 (1970); *E. A. Chandross* und *H. T. Thomas*, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 2421 (1972); *H. Bouas-Laurent*, *A. Castellan*, *J. P. Desvergne*, *G. Dumartin*, *C. Courseille*, *J. Gaultier* und *C. Hauw*, *J. C. S. Chem. Commun.* **1972**, 1267; *N. D. Epiotis*, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 5624 (1973).

⁴⁸⁾ *Synjanti* bezüglich der Anordnung um den zentralen Vierring.

produktes eines typischen, nach ca. 70% Umsatz (15 h) abgebrochenen Ansatzes gewinnt man 380 mg eines Kristallgemisches, das nach Aussage des Kernresonanzspektrums aus nicht umgesetztem Ausgangsprodukt und zwei weiteren Verbindungen im relativen Verhältnis 8:1:1 besteht. Unsere Bemühungen, eine saubere Trennung der beiden neuen Substanzen auf chromatographischem Wege zu erreichen, sind bisher fehlgeschlagen. Auf Grund der in Methanol etwas unterschiedlichen Löslichkeit ist es schließlich gelungen, die zur Strukturermittlung notwendigen Mengen an reiner Substanz zu isolieren.

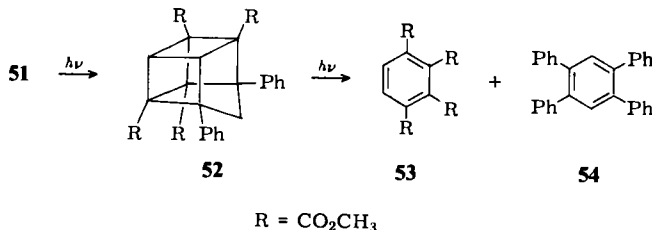


Nachdem sichergestellt war, daß beide Reaktionsprodukte Isomere von **15** sind (Massenspektrum, Elementaranalyse), haben wir ihnen auf der Basis der später diskutierten spektroskopischen Daten die Strukturen **51** und **52** zugewiesen; **52** ist die etwas schwererlösliche Verbindung. Säulenchromatographisch wird aus dem restlichen Bestrahlungsprodukt noch ein weiteres Photoisomeres gewonnen, das als **49** identifiziert wurde und Hauptkomponente der Reaktion ist. Unter Berücksichtigung des wiedergewonnenen Ausgangsdiens **15** (30%) beträgt die Ausbeute an dem Tricyclus **49** 67%, die der Isomeren **51** und **52** jeweils 6%.

Bei aceton-sensibilisierter Anregung von **15** verläuft die Umsetzung zwar ungefähr zehnmal so schnell, indes ist die Selektivität der Reaktion deutlich kleiner. Der Anteil an identifiziertem Material beläuft sich hierbei nach vollständigem Umsatz auf nur 46%. Durch kombinierte Anwendung von Kristallisation und Säulenchromatographie gelingt die Isolierung von **49** (14%) und **50** (11%) sowie einem Gemisch aus **51** und **52** (13 bzw. 8%), dessen weitere Auftrennung sehr verlustreich ist. Im Gegensatz zu den Resultaten mit **12**, **13** und **14** ließ sich für **15** unter keinen Bedingungen ein Dimerisierungsprodukt nachweisen. Offensichtlich ist die Tendenz zu intramolekularen Umwandlungen so groß, daß die Reaktion zwischen den Molekeln bedeutungslos wird.

Von den aus **15** gebildeten Isomeren **49**–**52** sind nur die beiden Diene **49** und **51** Primärprodukte. Dieser Befund ergab sich aus einer qualitativen Kinetik des Photolyseverlaufs und wurde durch unabhängige Bestrahlungsversuche mit **49** bzw. **51** belegt: sowohl die Valenzisomerisierung **49** → **50** als auch die Cycloaddition **51** → **52** sind unter den beschriebenen Bedingungen realisierbar. Beide Photoreaktionen verlaufen

jedoch wenig einheitlich und liefern neben den genannten Isomeren ein komplexes Substanzgemisch. Nur im Falle der Belichtung von **51** haben wir zusätzlich zwei Verbindungen abtrennen können, welche durch Vergleich mit authentischem Material als 1,2,3,4-Benzoltetracarbonsäure-tetramethylester (**53**, Schmp. 131°C⁴⁹⁾ und 1,2,4,5-Tetraphenylbenzol (**54**, Schmp. 262–265°C⁵⁰⁾ identifiziert wurden.



Eine Kontrolle des Reaktionsverlaufs ergab, daß bei der Bestrahlung von 220 mg eines 1:1-Gemisches aus **51** und **52** die Umwandlung **51** → **52** nach 1 h quantitativ ist und die Benzolderivate **53** (57%) und **54** (26%) mit kleinerer Geschwindigkeit erst anschließend aus dem Homokuban **52** gebildet werden (vollständige Reaktion nach 5–6 h). Dieser Befund wurde durch unabhängige Belichtungsversuche mit **52** bestätigt.

Die Strukturen der Photoisomeren **49** und **51** sind ebenso wie die der Sekundärprodukte **50** und **52** an Hand der üblichen Analysenmethoden belegt (vgl. Tab. 5 und exp. Teil). Die Elektronenspektren dieser Verbindungen unterscheiden sich weniger in der Lage ihrer Absorptionsbanden als in einem in der Reihenfolge **50**, **49**, **51**, **52** signifikanten Absinken der Extinktionswerte. Dieser Trend ist in guter Übereinstimmung mit der in gleicher Richtung kleiner werdenden Anzahl der Chromophore: während das Absorptionsverhalten des Dihydroindens **50** und der Diene **49**, **51** noch im abnehmenden Maße durch die C=C-Doppelbindungschromophore bestimmt wird, weist das UV-Spektrum des Homokubans **52** in diesem Bereich nur die für die Phenylgruppen charakteristischen, intensitätsarmen Banden auf.

Für die Kernresonanzuntersuchungen war es nicht zu nachteilig, daß alle Substanzen nur jeweils vier Ringprotonen enthalten. Zwar wird dadurch die Zahl der Informationen begrenzt, ihr Aussagewert aber eindeutiger, da Zuordnungen meist problemlos getroffen werden können. Auf Grund des kombinierten Einflusses von C=C-Doppelbindungen sowie der Ester- und Phenylgruppen werden für die aliphatischen Ringprotonen in **49**–**51** relativ niedrige τ -Werte registriert (Tab. 5). Daß aber auch in dem gesättigten Polycyclus **52** die Vierringwasserstoffe an C-5/C-6 bei ähnlich tiefer Resonanzfrequenz absorbieren ($\tau = 5.96$ bzw. 6.02), kann nicht allein auf Substituenteneinflüsse zurückgeführt werden, sondern ist den besonderen Bindungsverhältnissen in diesem hochgespannten System zuzuschreiben. Auch an dem Grundkörper⁵¹⁾ und an verschiedenen Derivaten des Homokubans⁵²⁾ wurden vergleichbar tiefe Absorptionen gemessen.

⁴⁹⁾ L. F. Fieser und M. A. Peters, J. Amer. Chem. Soc. **54**, 4347 (1932).

⁵⁰⁾ W. Dilthey und G. Hurtig, Chem. Ber. **67**, 2004 (1934).

⁵¹⁾ W. G. Dauben und D. L. Whalen, Tetrahedron Lett. **1966**, 3743.

⁵²⁾ C. C. Chin, H. W. Cuts und S. Masamune, J. C. S. Chem. Commun. **1966**, 880; J. C. Barborak, L. Watts und R. Pettit, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 1328 (1966); P. v. R. Schleyer, J. J. Harper, G. L. Dunn, V. J. DiPasquo und J. R. E. Hoover, ebenda **89**, 698 (1967); N. B. Chapman, J. M. Key und K. J. Toyne, Tetrahedron Lett. **1970**, 5211, J. Org. Chem. **35**, 3860 (1970); B. Zwanenburg und A. J. H. Klunder, Tetrahedron Lett. **1971**, 1717.

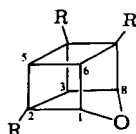
Tab. 5. UV- und ¹H-NMR-Daten der Isomeren 49–52

Verb.	UV ^{a)} nm (ε, max, sh)	¹ H-NMR ^{b)}							CO ₂ CH ₃	J (Hz)									
		4-H	5-H	6-H	7a-H	τ-Werte 7b-H	9a-H	9b-H			C ₆ H ₅								
49	262 (8800, max)	3.12	6.47	≈ 6.6	≈ 6.6	≈ 6.6	7.09	2.4–3.0	6.25 6.33 6.40 6.47	$J_{4,5} = 0.8; J_{7a,7b} = 19.0^c)$									
											50	254 (14000, max) 282 (7500, sh)	4.05 (3.62)	3.62 (4.05)	5.93	7.09	2.3–2.8	6.13 6.29 6.38 6.86	$J_{4,5} = 9.7; J_{7a,7b} = 15.4$
52	243 (2000, sh) 248 (1820, sh) 253 (1730, sh) 259 (1490, max) 264 (1110, sh) 269 (840, sh) 275 (570, sh)	5.96 (6.02)	6.02 (5.96)	6.63	7.06	2.2–2.9	6.17 6.55 6.61 6.66	$J_{5,6} = 5.0; J_{9a,9b} = 12.5$											

a) In Äthanol.

b) In CDCl₃ (100 MHz).c) $J_{7a,7b}$ dem CdCl₂-Spektrum entnommen (vgl. exp. Teil).

Typisch für die jeweiligen Strukturen sind die Kopplungsparameter, die den 100-MHz-Spektren direkt entnommen werden können und im Falle von **49** und **50** gut übereinstimmen mit den an **25/27**, **35/36** und **43/46** bestimmten Werten (Tab. 2–4). Im Spektrum des *endo*-Tricyclus **51** wird zwischen 4-H und 5-H eine Aufspaltung von 0.9 Hz registriert, die erwartungsgemäß in ihrer Höhe fast identisch ist mit der 4-H/5-H-Kopplung in **49** (0.8 Hz). Beim Übergang von **51** in den Pentacyclus **52** vergrößert sich die Kopplungskonstante zwischen diesen Protonen auf 5.0 Hz; ähnliche Werte für derartige vicinale Cyclobutankopplungen haben wir schon an dem Triester **55** und an einigen anderen Derivaten des 9-Oxahomokubans beobachtet¹⁶⁾.



55 R = CO₂CH₃

$$J_{1,6} = 4.6 \text{ Hz}$$

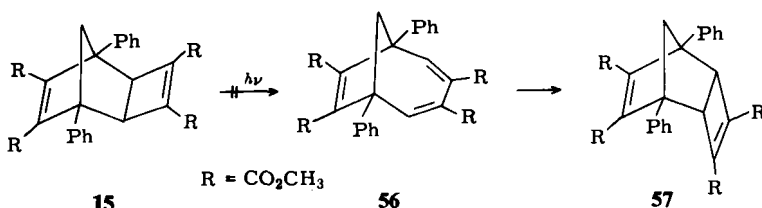
$$J_{3,8} = 4.7 \text{ Hz}$$

$$J_{5,6} = 4.7 \text{ Hz}$$

Wie der Grundkörper⁵¹⁾ und die Oxa-Analoga¹⁶⁾ ist auch das Homokuban **52** thermisch außerordentlich stabil: beim Erhitzen einer in Nitrobenzol gelösten Probe bis 200°C ist ¹H-NMR-spektrometrisch keine Veränderung festzustellen.

Mechanistische Deutung der photochemischen Ergebnisse

Unabhängig von dem Substitutionsmuster zeigen die tricyclischen 1,5-Diene **12a, b**, **13**, **14** und **15** bei Belichtung insofern ein ähnliches Verhalten, als in allen Fällen die Isomerisierung zu Derivaten des Tricyclo[4.3.0.0^{2,5}]nonadiens (**58**) der bevorzugte Reaktionsweg ist. Neben Dimerisierungsprodukten (aus **12**, **13** und **14**) wird nur für den Diphenyl-tetraester **15** noch eine weitere Primärverbindung (**51**) isoliert, die dem *endo*-Isomeren **62** in dem allgemeinen, für den Grundkörper **7** formulierten Reaktionsschema entspricht und die eine Substituentenanordnung aufweist, welche mit einer einfachen, über das Trien **56** verlaufenden *exo-endo*-Isomerisierung (zu **57**) nicht vereinbar ist¹²⁾.



Wie die Umwandlungen **12** (**13**, **14**, **15**) → **25** (**35**, **43**, **49**) ist offensichtlich auch die Reaktion **15** → **51** mit einer tiefgreifenden Skelettänderung verbunden.

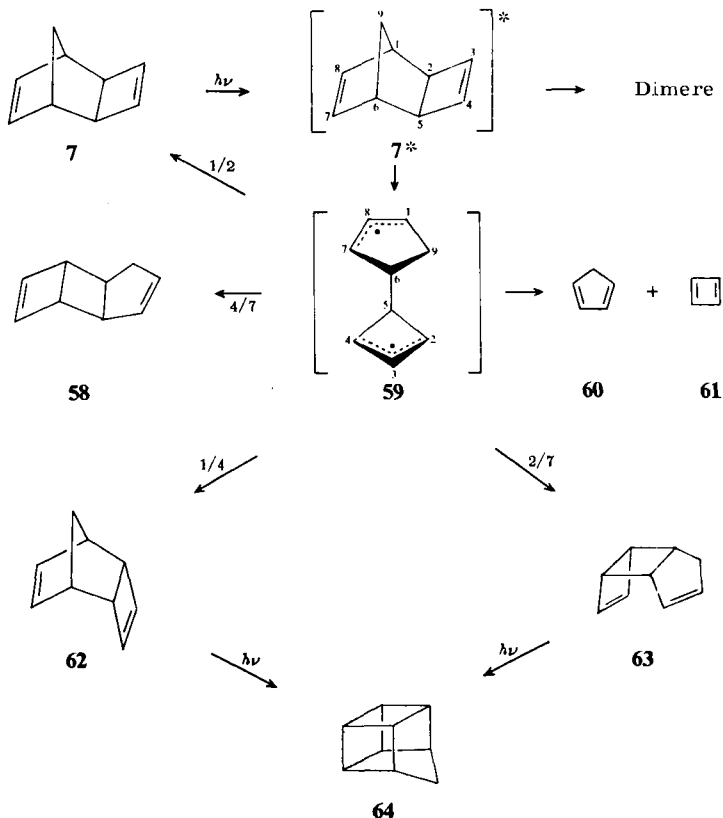
Für die Bildung der Photoprodukte schlagen wir einen Mechanismus vor (vgl. allgemeines Reaktionsschema), bei dem nach elektronischer Anregung des Substrats (**7** → **7***) die Spaltung von einer der zentralen σ -Bindungen des 1,5-Dien-Systems (z. B. C-1/C-2) den entscheidenden Schritt darstellt. Das dabei entstehende Bis-allylradikal **59** besitzt — abgesehen von intermolekularen Prozessen — prinzipiell zwei Stabilisierungsmöglichkeiten: Dissoziation (zu **60**, **61**) und Rekombination von Cyclopentenyl- und Cyclobutenylteil des Moleküls (zu **7**, **58**, **62**, **63**). Fragmente vom Typ

60 oder Folgeprodukte des Cyclobutadiens **61** wurden bei diesen Untersuchungen nicht beobachtet; mit der Isolierung von Furan-Derivaten und Dimeren von **61** ist bisher nur bei 9-Oxatricyclononadienen (**12c,d**) der experimentelle Nachweis einer derartigen Dissoziation gelungen¹⁶⁾.

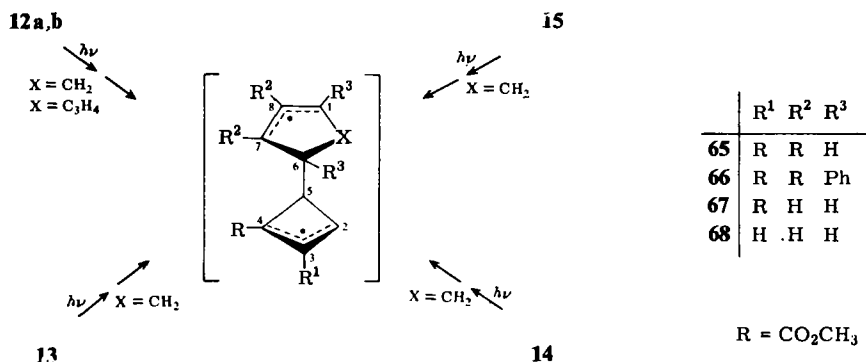
Bezüglich der intramolekularen Rekombination in dem Diradikal **59** läßt sich vorhersagen, daß bevorzugt diejenigen C-Atome reagieren sollten, die (1) radikalstabilisierende Gruppen tragen und für die (2) zur Reaktion günstige konformative Voraussetzungen bestehen. Ein weiterer, die Bindungsbildung dirigierender Faktor ist möglicherweise aus Ringspannungsdifferenzen in den potentiellen Polycyclen abzuleiten. Obwohl hierbei Substituenteneffekte nur schwer abzuschätzen sind, halten wir zumindest eine in der Reihenfolge $7 < 62 \lesssim 58 < 63$ wachsende Spannungsenergie der Isomeren auf Grund von an Kohlenwasserstoffen bestimmten Vergleichsdaten⁵³⁾ auch im Falle der substituierten Verbindungen für realistisch.

Daß dennoch bei allen Substraten eine deutliche Präferenz der C-4/C-7-Verknüpfung zu dem Tricyclo[4.3.0.0^{2,5}]nonadien **58** beobachtet wird, dürfte auf einer kinetischen Bevorzugung dieses Reaktionstyps sowie — bei geeigneter Substitution — vor allem

Allgemeines Reaktionsschema



auf elektronischen Einflüssen beruhen. Damit finden die Ergebnisse mit den Tetraestern **12a, b** eine Erklärung, bei denen die Photoisomeren (**25a, b**) ausschließlich durch Bindungsbildung der durch Estergruppen⁵⁷⁾ substituierten C-Atome 4 und 7 in **65** entstehen.



In dem sich aus **15** ableitenden Diradikal **66** hingegen existiert wegen der zusätzlichen Phenylgruppe an C-1 ein weiteres reaktives Zentrum⁵⁸⁾; in Übereinstimmung mit dem Experiment konkurriert nun die Bildung des *endo*-Tricyclus **51** mit der von **49**. Im gleichen Sinne haben wir die photochemischen Ergebnisse mit 9-Oxatricyclo-nonadienen (wie z. B. **12c**) interpretiert¹⁶⁾: neben Derivaten von **58** erhielten wir bei diesen Versuchen zu ca. 15% substituierte Homokubane vom Typ **64**, die wahrscheinlich über die Tricyclen **62** gebildet werden. Wie bei dem Diphenyl-diradikal **66** besteht auch in der Oxa-Zwischenstufe (z. B. **65**, X = O) eine Stabilisierung für C-7, C-4⁵⁷⁾ und C-1⁵⁹⁾.

In den beiden letzten Fällen ist die Bildung der Käfigverbindungen **64** über die entsprechenden *syn*-Diene **63** eine wenig wahrscheinliche Alternative, da dazu die Bindungsverknüpfung von C-7 mit dem nichtsubstituierten C-Atom des Cyclobutenylradikals (C-2) in **59** (vgl. **66** bzw. **65** (X = O)) erfolgen müßte und zudem eine Reaktion zwischen diesen Zentren aus sterischen Gründen geringere Chancen haben sollte⁶⁰⁾.

⁵³⁾ Bei Verwendung der aus den Arbeitskreisen von *Allinger*⁵⁴⁾ und *Schleyer*⁵⁵⁾ publizierten aus Rechnungen erhaltenen Parametern haben wir für die Spannungsenergien der betreffenden Diene die folgenden Abschätzungen getroffen: **7**, ca. 55 kcal/mol; **58** und **62**, ca. 60 kcal/mol; **63**, ca. 65 kcal/mol. Unter Berücksichtigung des von *Hall et al.* für Norbornen experimentell bestimmten Wertes⁵⁶⁾ ergeben sich für **7** und **62** um jeweils 6 kcal/mol niedrigere Beträge.

⁵⁴⁾ *N. L. Allinger und J. T. Sprague*, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 5734 (1972).

⁵⁵⁾ *E. M. Engler, J. D. Andose und P. v.R. Schleyer*, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 8005 (1973).

⁵⁶⁾ *H. K. Hall, C. D. Smith und J. H. Baldt*, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 3197 (1973).

⁵⁷⁾ In einer kürzlich von *Cain* und *Solly* erschienenen Arbeit wird die Stabilisierungsenergie eines Radikals durch eine Methylstergruppe mit 4.0 ± 1.7 kcal/mol angegeben: *E. N. Cain und R. K. Solly*, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 4791 (1973); vgl. auch die dort zitierte Literatur.

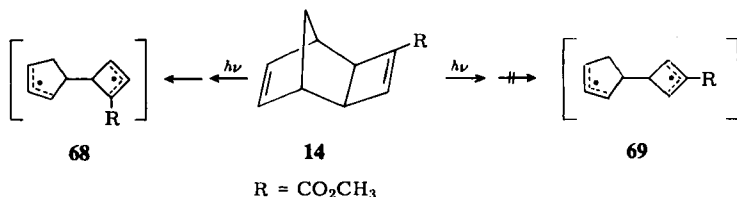
⁵⁸⁾ Die Resonanzstabilisierung eines Benzylradikals beträgt ca. 13 kcal/mol (*D. M. Golden und S. W. Benson*, *Chem. Rev.* **69**, 125 (1969)).

⁵⁹⁾ *A. J. Dobbs, B. C. Gilbert und R. O. C. Norman*, *J. Chem. Soc. (A)* **1971**, 124; *I. Biddles, A. Hudson und J. T. Wiffen*, *Tetrahedron* **28**, 867 (1972).

⁶⁰⁾ Sehr wahrscheinlich besteht in **59** für die Rotation um die C-5/C-6-Achse eine Aktivierungsschwelle; Vorzugskonformation dürfte diejenige mit *anti*-Anordnung von Vier- und Fünfring sein.

Auch bei der Belichtung des Diesters **13** und des Monoesters **14** sind für den Reaktionsverlauf elektronische *und* sterische Einflüsse maßgebend: die jeweils isolierten Produkte leiten sich von einer Rekombination zwischen C-4 und C-7 in **67** bzw. **68** ab, nicht aber von einer Reaktion zwischen C-4 und dem ebenfalls unsubstituierten C-1.

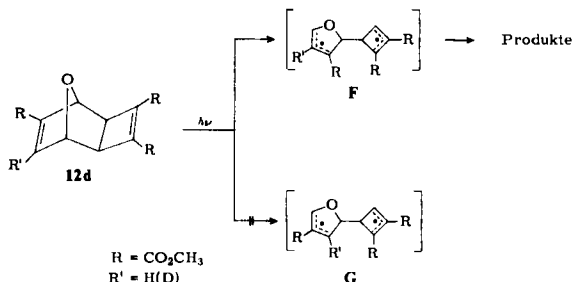
Die Ergebnisse mit dem Monoester waren besonders deshalb interessant, weil hierbei nach elektronischer Anregung die Öffnung der Bis-allylbindung C-1/C-2 *nicht* wie bei allen anderen Beispielen zu dem gleichen Diradikal führt wie die Öffnung von C-5/C-6. Erwartungsgemäß wurde indes kein Photoprodukt isoliert, das aus dem – energetisch ungünstigeren – Bis-allylradikal **69** hätte entstehen können⁶¹⁾.



Noch nicht eindeutig geklärt ist die Frage, ob die Reaktionen der Nonadiene **12–15** über angeregte Singulett- oder Triplettzustände verlaufen. Folgende Befunde liegen bisher vor: (1) alle Substrate reagieren bei direkter und bei sensibilisierter Anregung zu jeweils den gleichen Primärprodukten; unter den Bedingungen der indirekten Energieübertragung ist jedoch die Reaktionsgeschwindigkeit stets, die Selektivität der Umwandlungen in den meisten Fällen (Ausnahme: **15**) erheblich größer; (2) eine Sensibilisierung der Reaktionen ist noch mit Benzophenon ($E_T = 69$ kcal/mol), nicht aber mit Fluorenon ($E_T = 52$ kcal/mol) möglich; (3) Quenching-Experimente mit *trans*-Piperylen ($E_T = 59$ kcal/mol) verliefen negativ. Der Auswertung der letzteren Versuche ist indes nur gering, da die Triplettenergie der Substrate möglicherweise unter der von Piperylen liegt (nach (2): zwischen 52 und 69 kcal/mol) und damit ein Energietransfer unwahrscheinlich wäre. Auf Grund der übrigen Information bevorzugen wir deshalb vorläufig eine Interpretation zugunsten des Triplettmechanismus.

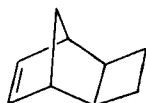
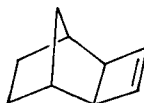
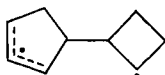
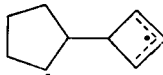
Wie an den einzelnen Beispielen kurz diskutiert wurde, lassen sich alle zur Photoaktivität von Tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nonadienen gesammelten Erfahrungen zwanglos damit deuten, daß die Spaltung einer der mittleren σ -Bindungen des Dien-Systems zu **59** der reaktionsbestimmende Schritt ist. Eine derartige Homolyse der Bis-allylbindung

⁶¹⁾ Gleichermaßen selektiv verläuft die Photolyse der tricyclischen Äther **12d**: von den beiden potentiellen Homolyseprodukten F und G ist nur die Bildung des stabileren Diradikals F mit dem experimentellen Befund vereinbar¹⁶⁾.

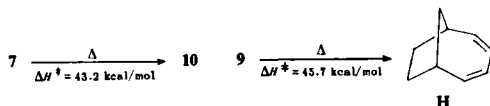


ist zwar für 1,5-Diene bei thermischer Aktivierung nicht ungewöhnlich⁶²⁾, jedoch unter den Bedingungen der Photolyse ein seltener Prozeß⁶³⁾. In der Einleitung dieser Arbeit wurde indes schon darauf hingewiesen, daß in **7** beträchtliche „through bond“-Wechselwirkungen zwischen den räumlich getrennten π -Orbitalen bestehen¹⁷⁾. Als Folge der damit erzwungenen Orbitalsequenz ergibt sich für den ersten angeregten Zustand des Diens eine Destabilisierung der C-1/C-2- bzw. C-5/C-6-Bindungen⁶³⁾. Dieser auf der Basis von photoelektronenspektroskopischen Messungen erhaltene Befund⁶⁵⁾ ist qualitativ übertragbar auf die substituierten Tricyclen **12–15** und dient damit als weitere Stütze für die oben dargelegten mechanistischen Überlegungen⁶⁶⁾.

Rechnungen zufolge bestehen auch in den beiden Monoolefinen **8** und **9** σ - π -Wechselwirkungen, die aber in ihrem Ausmaß deutlich kleiner sind als in **7**⁶⁵⁾. Ob damit allein die photochemische Stabilität der C-1/C-2 (C-5/C-6)-Bindung in Tricyclononen vom Typ **8** oder **9**⁶⁷⁾ begründet werden kann oder ob die Triebkraft zur Bindungsspaltung wegen der geringeren Stabilisierungsmöglichkeiten in den dabei entstehenden Diradikalen — **70** und **71** sollten um den Betrag einer Allylresonanz (ca. 12 kcal/Mol⁶⁸⁾) energiereicher sein als **59** — ungenügend ist, erscheint fraglich.

**8****9****70****71**

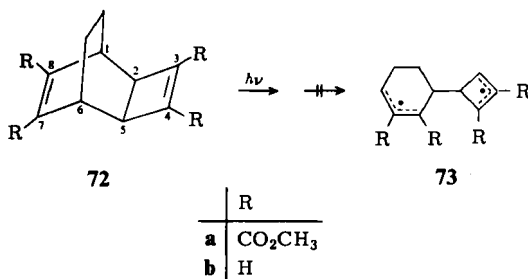
- ⁶²⁾ Der Prototyp dafür ist die *Cope*-Umlagerung: *W. v. E. Doering, V. G. Toscano und G. H. Beasley, Tetrahedron* **27**, 5299 (1971), und dort zitierte Literatur.
⁶³⁾ Eine thermische Spaltung der Bis-allylbindung in dem System **7** wurde bisher nicht beobachtet. Die einzige Reaktion des Grundkörpers ist die Isomerisierung zu dem bicyclischen Trien **10**, wobei bemerkenswert ist, daß der Unterschied zwischen der Aktivierungsenthalpie dieser Cyclobutenöffnung und der Umwandlung des Monoolefins **9** zu **H** mit



2.5 kcal/mol nur gering ist und mit Differenzen in der Ringspannung erklärt werden kann⁶⁴⁾. Vorläufige Versuche mit **12–15** haben ergeben, daß diese Derivate bis mindestens 200°C stabil sind.

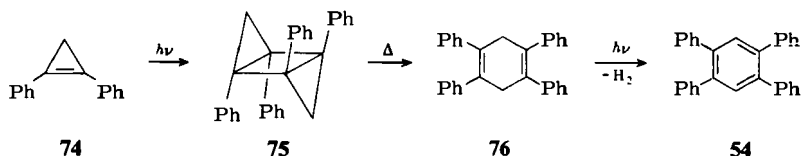
- ⁶⁴⁾ *H. M. Frey, J. Metcalfe und J. M. Brown, J. Chem. Soc. (B)*, **1970**, 1586.
⁶⁵⁾ *E. Haselbach und W. Eberbach, Helv. Chim. Acta* **56**, 1944 (1973).
⁶⁶⁾ Zur Frage von „through space“- und „through bond“-Wechselwirkungen in acyclischen Dienen sind kürzlich einige aus Photoelektronenspektren erhaltene Ergebnisse publiziert worden: *J. C. Bünzli, A. J. Burak und D. C. Frost, Tetrahedron* **29**, 3735 (1973).
⁶⁷⁾ Für **21** ist das Dimere **33** das einzige isolierte Photoprodukt. Belichtungsexperimente mit den beiden Norbornen-Derivaten **20a**²¹⁾ und **20b** (unveröffentlichte Ergebnisse) lieferten gleichfalls keine Anhaltspunkte für derartige Bindungsspaltungen.
⁶⁸⁾ *A. B. Trenwith, Trans. Faraday Soc.* **66**, 2805 (1970); *W. R. Roth, G. Ruf und P. W. Ford, Chem. Ber.* **107**, 48 (1974).

Ebenfalls keine Hinweise für die Öffnung der Bis-allylbindung wurden bei der Belichtung des Tricyclo[4.2.2.0^{2,5}]decadiens **72a** erhalten^{69a}). Inwieweit thermochemische Ursachen für den im Vergleich zu dem Ergebnis mit dem entsprechend substituierten Nonadien **12a** überraschenden Befund zu diskutieren sind, muß offen bleiben, da die bisher vorliegenden Daten zur Spannungsenergie des Norbornens (23.6 kcal/mol⁵⁴) bzw. 17.6 kcal/mol⁵⁶) eine zuverlässige Abschätzung der Spannungsdifferenz zwischen **7** und **72b** nicht zulassen.



Das Photoelektronenspektrum von **72b** weist eine Differenz der π -Ionisationsbanden von 0.89 eV auf^{69b}). Obwohl dieser Wert um 0.26 eV niedriger ist als der für **7**, können daraus noch keine eindeutigen Rückschlüsse auf geringere „through bond“-Wechselwirkungen – und damit auf eine erhöhte Photostabilität der Bis-allylbindungen (s. o.) – in dem System **72** gezogen werden, da Referenzdaten bisher nur für den gesättigten Kohlenwasserstoff und die 3,4-Dihydroverbindung von **72b**^{69c}), nicht aber für das 7,8-Dihydro-Analoge vorliegen.

Von den in dieser Arbeit berichteten sekundären Umwandlungsreaktionen verdient die unseres Wissens beispiellose photoinduzierte Fragmentierung des Homokubans **52** besonderes Interesse. Als Reaktionsprodukte wurden hierbei die beiden tetra-substituierten Benzolderivate **53** und **54** isoliert, von denen das Tetraphenylbenzol allerdings aus Gründen der Stöchiometrie kein direktes – oder auch isomeres – Fragment sein kann. Wir nehmen deshalb an, daß neben dem Mellophanester (**53**) Diphenylcyclopropan (**74**) als zweites Bruchstück auftritt und dieses aber unter den Reaktionsbedingungen über **75** und **76** zu dem tatsächlich erhaltenen Aromat **54** reagiert⁷⁰).



69) 69a) W. Seiler, Staatsexamensarbeit, Univ. Freiburg 1974. – 69b) W. Eberbach, E. Haselbach und W. Seiler, noch unveröffentlicht. – 69c) P. Bruckmann und M. Klessinger, *Angew. Chem.* **84**, 543 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 524 (1972).

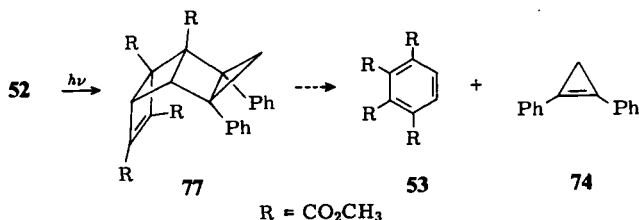
70) Die photochemische Dimerisierung von Diphenylcyclopropan zu dem Tricyclus **75** und dessen thermische Öffnung zu **76** (Halbwertszeit bei 13°C ca. 5 min!) sind bekannte Reaktionen⁷¹) und auch für die Photooxidation **76** → **54** liegen analoge Beispiele vor⁷²).

71) C. D. DeBoer, D. H. Wadsworth und W. C. Perkins, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 861 (1973).

72) Z. B. E. Druckrey, M. Argüelles und H. Prinzbach, *Chimia[Aarau]* **20**, 432 (1966).

73) Thermisch ausgelöste Cycloadditionen zwischen einer Äthyleneinheit und einer durch zwei Phenylgruppen substituierten Cyclopropanbindung sind in den letzten Jahren an zahlreichen Beispielen bekannt geworden (z. B. H. D. Martin, *Chem. Ber.* **107**, 477 (1974), und dort zitierte Literatur).

Die für die Fragmentierungsreaktion als erster Schritt postulierte Umwandlung **52** → **77** ist insofern bemerkenswert, als sie die photochemische Umkehrung einer $[2\pi + 2\sigma]$ -Cycloaddition darstellt^{14,73,74}.



Die Bildung von **53** und **74** aus diesem Zwischenprodukt kann auf mehreren, mechanistisch vernünftigen Wegen erfolgen, zwischen denen ohne weitere Information keine Entscheidung getroffen werden kann.

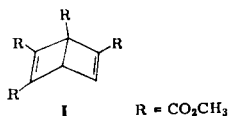
Herrn Prof. Dr. H. Prinzbach danke ich für großzügige Förderung dieser Arbeit, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung und Herrn Dr. H. Fritz, Ciba-Geigy AG, Basel, für die Aufnahme der 270-MHz-Spektren.

Experimenteller Teil

Die Elementaranalysen wurden in der analytischen Abteilung des Instituts für Makromolekulare Chemie, Freiburg i. Br., ausgeführt. Die Schmp. sind nicht korrigiert. Für spektroskopische Messungen standen Beckman 5-C, Perkin Elmer Infracord, Zeiss DMR 21, Varian A-60 D, Varian HA 100, Bruker HX 270 und Atlas CH-4-Spektrometer zur Verfügung. Alle τ -Werte der ¹H-NMR-Spektren sind auf Tetramethylsilan als internen Standard bezogen. Als UV-Strahlungsquelle diente ein mit Leitungswasser gekühlter Quecksilberhochdruckbrenner (Q 81, Quarzlampengesellschaft Hanau, 70 W). Alle Lösungen wurden vor Beginn der Belichtung mit Reinstickstoff gesättigt; die Innentemperatur betrug stets ca. 0°C (Außenkühlung –30 bis –20°C). Als Filter wurden Pyrexstutzen verwendet (Filtergrenze ca. 280 nm).

exo-Tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-3,7-dien-3,4,7,8-tetracarbonsäure-tetramethylester (**12a**): Das Gemisch aus 10.0 g (48.1 mmol) Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-1,5-dicarbonsäure-dimethylester (**19a**)^{19c} und 10.0 g (70.4 mmol) Acetylcendicarbonsäure-dimethylester wird unter Stickstoff 6 h auf 105°C erhitzt. Man löst das ölige, sehr viskose Reaktionsprodukt in 50 ml Methanol und hält die Lösung über Nacht bei 0°C. Danach haben sich 14.5 g Rohkristalle abgeschieden; Umkristallisation aus Methanol liefert 13.4 g (80%) **12a** in farblosen Kristallen. Schmp. 88°C.

⁷⁴) Eine synchrone, formal symmetrierlaubte $[\pi 2 s + \pi 2 s + \pi 2 s + \sigma 2 s]$ -Cycloreversion⁶⁾ zu **74** und dem — thermisch wahrscheinlich instabilen^{36,75}, in **53** übergehenden — Bicyclus **I** halten wir bei dem hohen Substitutionsgrad in **52** für wenig wahrscheinlich.



⁷⁵) L. Watts, J. D. Fitzpatrick und R. Pettit, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 3253 (1965); R. Criegee, Angew. Chem. **80**, 585 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 559 (1968).

IR (KBr): 3050, 3000, 1750, 1725, 1650, 1620, 1445, 1350, 1280, 1240, 1165, 1140, 1115, 1090, 1045, 1020, 976, 790, 760 cm^{-1} . — UV: Tab. I und Abb. 1. — MS: $m/e = 350$ (M^+ , 10%), 319 (75%), 286 (59%), 258 (100%), 227 (58%), 200 (48%), 141 (17%), 129 (15%), 91 (36%), 77 (19%), 59 (52%). — $^1\text{H-NMR}$: Tab. 1.

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_8$ (350.3) Ber. C 58.28 H 5.14 Gef. C 58.44 H 5.34

Spiro[cyclopropan-1,3'-tetracyclo[3.2.0.0^{2',7'}.0^{3',6'}]heptan]-1',5'-dicarbonsäure-dimethylester (19b): Die Lösung aus 5.0 g (21.4 mmol) Spiro[cyclopropan-1,7'-bicyclo[2.2.1]hepta-2',5'-dien]-2',3'-dicarbonsäure-dimethylester⁷⁶⁾ in 350 ml Äther wird 6 h bestrahlt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird das feste, schwach gelb gefärbte Reaktionsprodukt aus n-Hexan umkristallisiert; man erhält 4.6 g (92%) **19b** in farblosen Nadeln. Schmp. 91–92°C.

IR (KBr): 3050, 3000, 2960, 1710 (br), 1440, 1370, 1260, 1200, 1180, 1120, 1110, 932, 858, 750, 733 cm^{-1} . — UV (Methanol): $\epsilon_{230\text{ nm}} = 2250$. — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4)⁷⁷⁾: $\tau = 6.37$ (6, s), 7.49 und 8.25 (4, AA'XX', $J_{AA'} = 1.91$, $J_{XX'} = 2.41$, $J_{AX} = J_{A'X'} = 4.84$, $J_{A'X} = J_{AX'} = -0.05$ Hz), 9.00 und 9.13 (4, AA'BB', $J_{AA'} = J_{BB'} = -4.71$, $J_{AB} = 9.48$ Hz).

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (234.2) Ber. C 66.66 H 5.98 Gef. C 66.53 H 6.00

Die Belichtung des Spiro-norbornadien-diester in Aceton liefert unter sonst gleichen Bedingungen den Tetracyclus **19b** in ebenfalls praktisch quantitativer Ausbeute.

exo-Spiro[cyclopropan-1,9'-tricyclo[4.2.1.0^{2',5'}]nona-3',7'-dien]-3',4',7',8'-tetracarbonsäure-tetramethylester (12b): Das Gemisch aus 10.0 g (42.7 mmol) **19b** und 10.0 g (70.4 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester wird unter Stickstoff 6 h auf 105°C erhitzt. Das ölige Reaktionsgemisch löst man in 50 ml Methanol; nach 15 h Stehenlassen bei 0°C haben sich 14.8 g Rohkristalle abgeschieden. Umkristallisation aus Methanol liefert 14.1 g (88%) **12b** als farblose Kristalle. Schmp. 100–101°C.

IR (KBr): 3000, 2960, 1730 (br), 1650, 1630, 1440, 1330, 1260, 1240, 1205, 1160, 1110, 1040, 975, 934, 830, 808, 780, 758, 732, 694 cm^{-1} . — UV: Tab. I und Abb. 1. — MS: $m/e = 376$ (M^+ , 11%), 345 (25%), 329 (20%), 316 (33%), 285 (100%), 257 (56%), 226 (28%), 199 (16%), 177 (13%), 155 (15%), 139 (24%), 115 (16%), 91 (13%), 77 (16%), 59 (44%). — $^1\text{H-NMR}$: Tab. 1.

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_8$ (376.4) Ber. C 60.64 H 5.32 Gef. C 60.71 H 5.46

exo-Spiro[cyclopropan-1,9'-tricyclo[4.2.1.0^{2',5'}]non-7-en]-3',4',7',8'-tetracarbonsäure-tetramethylester (20b)

a) *exo-Spiro[cyclopropan-1,9'-tricyclo[4.2.1.0^{2',5'}]non-7-en]-3',4'-dicarbonsäure-anhydrid-7',8'-dicarbonsäure-dimethylester*: Die Lösung aus 10.0 g (42.7 mmol) **19b** und 5.0 g (51.5 mmol) Maleinsäureanhydrid in 20 ml Brombenzol wird 9 h auf 120°C erhitzt. Nach dem Erkalten fügt man ca. 10 ml n-Hexan hinzu und läßt das Gemisch über Nacht bei 0°C stehen. Danach haben sich 12.5 g (88%) des Adduktes in farblosen Kristallen abgeschieden. Schmp. 238°C (aus Essigester).

IR (KBr): 2950, 1860, 1780, 1740, 1710, 1620, 1440, 1310, 1240, 1210, 1080, 915, 765 cm^{-1} . — UV (Acetonitril): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 232\text{ nm}$ (6300). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 6.21$ (6, s), 6.58 (2, m), 7.02 (2, enges m), 7.19 (2, m), 8.7–9.8 (4, AA'BB', Zentrum bei 9.25).

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_7$ (332.3) Ber. C 61.48 H 4.86 Gef. C 61.21 H 5.12

b) **20b**: Die Lösung aus 2.0 g (6.04 mmol) des unter a) hergestellten Anhydrids in 15 ml Methanol wird mit 3.0 g konz. Schwefelsäure versetzt und 7 h rückfließend erhitzt. Die Reak-

⁷⁶⁾ C. F. Wilcox, Jr. und R. R. Craig, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 3866, 4258 (1961).

⁷⁷⁾ H. Prinzbach, J. Rivier und G. Englert, Helv. Chim. Acta **53**, 2219 (1970).

tionslösung wird auf Eiswasser gegossen und mit Äther extrahiert. Umkristallisation des schon festen Ätherrückstandes aus Methanol liefert 1.9 g (83%) **20b**. Schmp. 126°C.

IR (KBr): 2980, 2950, 1730, 1720, 1615, 1440, 1330, 1260, 1200, 1150, 1075, 1030, 775, 760 cm⁻¹. — UV: Tab. 1 und Abb. 1. — ¹H-NMR: Tab. 1.

C₁₉H₂₂O₈ (378.4) Ber. C 60.31 H 5.86 Gef. C 60.18 H 6.15

Belichtung von **12a**

a) *Direkte Belichtung von 12a*: Die Lösung aus 250 mg (0.72 mmol) **12a** in 250 ml Acetonitril wird 3.5 h bestrahlt. Nach Abziehen des Lösungsmittels liefert die chromatographische Trennung des Reaktionsproduktes an SiO₂ (Säule 40 × 2 cm) mit Äther als Eluierungsmittel 87 mg (35%) **12a** und 58 mg (23%) **25a**. Weitere Eluierung mit Essigester erbringt neben höhermolekularem, nicht identifiziertem Material noch ca. 20 mg (ca. 8%) des Dimeren **26a**.

b) *Aceton-sensibilisierte Belichtung von 12a*: Die Lösung aus 1.00 g (2.86 mmol) **12a** in 350 ml Aceton wird 7 h bestrahlt. Die jeweils auf ca. 5 ml eingeeengten Reaktionslösungen von vier Ansätzen werden vereinigt und über Nacht bei 0°C gehalten. Danach haben sich 480 mg (12%) des Dimeren **26a** abgeschieden. Der Rückstand des Filtrats liefert nach Chromatographie an in CCl₄ aufgeschlammtem SiO₂ (Säule 60 × 2.5 cm) mit Äther die folgenden Produkte: 290 mg (7%) Ausgangsprodukt (**12a**), 1.35 g (34%) des Dihydroindens (**27a**), 1.06 g (26%) des Tricyclus **25a** sowie ca. 800 mg höhermolekulare, nicht identifizierte Produkte.

Reine Proben der Photoprodukte **26a** (Schmp. 305°C (Zers.)), **27a** (Schmp. 128°C) und **25a** (Schmp. 141°C) werden durch Umkristallisieren aus Methanol erhalten.

Physikalische Daten des Dimeren 26a: IR (KBr): 3000, 2950, 1740 (br), 1625, 1445, 1330, 1320, 1280 (br), 1235, 1200, 1175, 1120, 1025, 845, 818, 782, 758 cm⁻¹. — UV: Tab. 2. — MS: *m/e* = 700 (M⁺, 8%), 669 (60%), 609 (23%), 577 (15%), 549 (23%), 517 (21%), 486 (19%), 459 (50%), 427 (42%), 395 (32%), 367 (28%), 363 (28%), 279 (71%), 277 (68%), 208 (100%), 193 (28%), 182 (41%), 176 (56%), 163 (37%), 151 (78%), 95 (27%), 77 (18%), 59 (47%). — ¹H-NMR: Tab. 2.

C₃₄H₃₆O₁₆ (700.7) Ber. C 58.28 H 5.14 Gef. C 58.04 H 5.35

Physikalische Daten von Bicyclo[4.3.0]nona-2,4,8-trien-1,2,3,9-tetracarbonsäure-tetramethylester (27a): IR (KBr): 3000, 1750, 1725, 1645, 1600, 1450, 1290 (br), 1240, 1175, 1120, 1110, 1064, 1020, 995, 900, 824, 784, 775, 752, 737, 708, 670, 642 cm⁻¹. — UV: Tab. 2. — MS: *m/e* = 350 (M⁺, ca. 1%), 320 (5%), 305 (10%), 259 (100%), 247 (41%), 231 (30%), 201 (14%), 173 (11%), 143 (14%), 129 (16%), 115 (11%), 59 (16%). — ¹H-NMR: Tab. 2 und Abb. 3.

C₁₇H₁₈O₈ (350.3) Ber. C 58.28 H 5.14 Gef. C 58.17 H 5.19

Physikalische Daten von Tricyclo[4.3.0.0^{2,5}]nona-3,8-dien-1,2,3,9-tetracarbonsäure-tetramethylester (25a): IR (KBr): 2950, 1750, 1725, 1715, 1628, 1615, 1445, 1355, 1300, 1265, 1065, 1050, 944, 810, 764 cm⁻¹. — UV: Tab. 2. — MS: *m/e* = 350 (M⁺, 2%), 319 (8%), 259 (100%), 247 (43%), 231 (35%), 200 (21%), 173 (13%), 143 (15%), 129 (17%), 115 (14%), 91 (4%), 59 (25%). — ¹H-NMR: Tab. 2 und Abb. 3.

C₁₇H₁₈O₈ (350.3) Ber. C 58.28 H 5.14 Gef. C 58.45 H 5.31

Belichtung von **12b**

a) *Direkte Belichtung von 12b*: Die Lösung aus 250 mg (0.67 mmol) **12b** in 250 ml Acetonitril wird 3.5 h bestrahlt. Die chromatographische Trennung des Rohproduktes an SiO₂ (Säule 40 × 2 cm) liefert mit Äther 75 mg (30%) **12b** und 53 mg (21%) **25b**. Weitere Eluierung mit Essigester erbringt neben höhermolekularen, nicht identifizierten Produkten noch ca. 15 mg (ca. 6%) des Dimeren **26b**.

b) *Aceton-sensibilisierte Belichtung von 12b*: Die Lösung aus 700 mg (1.86 mmol) Spiro-nonadien **12b** in 350 ml Aceton wird 8 h bestrahlt. Das aus fünf Ansätzen vereinigte Rohprodukt liefert nach der säulenchromatographischen Trennung (Säule 60 × 2.5 cm; SiO₂) mit Äther die folgenden Produkte: 280 mg (8%) **12b**, 1.34 g (38%) **27b** und 690 mg (20%) **25b**. Weitere Eluierung mit Essigester erbringt ca. 300 mg (ca. 9%) des Dimeren **26b** sowie ca. 900 mg höhermolekulares, nicht identifiziertes Material.

Reine Proben der Photoprodukte **26b** (Schmp. 275°C (Zers.)), **27b** (Schmp. 135°C) und **25b** (Schmp. 137°C) werden durch Umkristallisieren aus Methanol erhalten.

Physikalische Daten des Dimeren 26b: IR (KBr): 3000, 2950, 1735, 1715, 1620, 1440, 1290 (br), 1115, 1030, 980, 908, 844, 783, 760, 665 cm⁻¹. — UV: Tab. 2. — ¹H-NMR: Tab. 2.

C₃₈H₄₀O₁₆ (752.8) Ber. C 60.64 H 5.32 Gef. C 60.32 H 5.55

Physikalische Daten von Spiro[cyclopropan-1,7'-bicyclo[4.3.0]nona-2',4',8'-trien]-1',2',3',9'-tetracarbonsäure-tetramethylester (27b): IR (KBr): 3000, 2950, 1745, 1730, 1720, 1650, 1620, 1590, 1440, 1335, 1285, 1235, 1205, 1120, 1070, 992, 978, 830, 810, 795, 780, 750, 735, 685, 642 cm⁻¹. — UV: Tab. 2. — MS: *m/e* = 376 (M⁺, 12%), 344 (16%), 316 (44%), 285 (100%), 273 (19%), 257 (25%), 227 (26%), 199 (8%), 155 (12%), 139 (13%), 115 (8%), 78 (20%), 59 (16%). — ¹H-NMR: Tab. 2 und Abb. 3.

C₁₉H₂₀O₈ (376.4) Ber. C 60.64 H 5.32 Gef. C 60.88 H 5.50

Physikalische Daten von Spiro[cyclopropan-1,7'-tricyclo[4.3.0.0^{2:5}]nona-3',8'-dien]-1',2',3',9'-tetracarbonsäure-tetramethylester (25b): IR (KBr): 3000, 2950, 1730 (br), 1615, 1440, 1340, 1300, 1260, 1210, 1160, 1110, 1050, 1010, 938, 883, 810, 790, 773, 752, 728 cm⁻¹. — UV: Tab. 2. — MS: *m/e* = 376 (M⁺, 15%), 344 (16%), 316 (44%), 285 (100%), 273 (19%), 257 (28%), 227 (26%), 155 (11%), 139 (11%), 77 (23%), 59 (16%). — ¹H-NMR: Tab. 2 und Abb. 3.

C₁₉H₂₀O₈ (376.4) Ber. C 60.64 H 5.32 Gef. C 60.51 H 5.38

*exo-Tricyclo[4.2.1.0^{2:5}]nona-3,7-dien-3,4-dicarbonsäure-dimethylester (13)*⁷⁸⁾: Die Lösung aus 10.0 g (0.11 mol) Quadricyclan⁷⁹⁾ und 20.0 g (0.14 mol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester wird in 20 ml CCl₄ auf 90°C erhitzt. Bei Erreichen dieser Temperatur setzt stark exotherme Reaktion ein. Der Reaktionskolben wird bis zum Abflauen des Siedens aus dem Heizbad genommen (ca. 15 min) und anschließend zur vollständigen Umsetzung noch 5 h bei 90°C gehalten. Nach Entfernen des CCl₄ liefert die Destillation des Rückstandes 21.0 g (84%) reines Addukt **13** als farbloses Öl (Sdp. 82–84°C/0.1 Torr), das unterhalb von 0°C kristallisiert. Schmp. 15–17°C.

IR (Film): 2950, 1740, 1725, 1710, 1640, 1440, 1300 (br), 1260, 1205, 1160, 1135, 1115, 1043, 967, 784, 745, 711 cm⁻¹. — UV: Tab. 1 und Abb. 2. — ¹H-NMR: Tab. 1.

C₁₃H₁₄O₄ (234.2) Ber. C 66.66 H 5.98 Gef. C 66.70 H 6.24

exo-Tricyclo[4.2.1.0^{2:5}]non-3-en-3,4-dicarbonsäure-dimethylester (21): 1.0 g (4.27 mmol) **13** wird in 25 ml Essigester über 100 mg 10% Pd/CaCO₃ hydriert. Nach Aufnahme von einem Moläquiv. Wasserstoff (ca. 10 min) wird die Hydrierung abgebrochen, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand destilliert. Man erhält 750 mg (74%) **21** als farbloses Öl. Sdp. 80 bis 85°C/0.1 Torr.

⁷⁸⁾ Über die Synthese von **13** und **14** nach dem gleichen Verfahren wurde von *Smith* ohne Angaben der experimentellen Einzelheiten berichtet (*C. D. Smith, J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 4273 (1966)).

⁷⁹⁾ *W. G. Dauben* und *R. L. Cargill*, *Tetrahedron* **15**, 197 (1961); *G. S. Hammond, N. J. Turro* und *A. Fischer, J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 4674 (1961).

IR (CCl₄): 3000, 1740, 1640, 1440, 1330, 1300, 1280, 1200, 1170, 1130, 1050 cm⁻¹. — UV: Tab. 1 und Abb. 2. — ¹H-NMR: Tab. 1.

C₁₃H₁₆O₄ (236.2) Ber. C 66.10 H 6.78 Gef. C 66.37 H 6.81

Belichtung von 13

Direkte Belichtung von 13: Die Lösung aus 1.0 g (4.27 mmol) **13** in 250 ml Acetonitril wird 15 h bestrahlt. Nach Entfernen des Lösungsmittels fügt man 5 ml Methanol hinzu und hält die Lösung über Nacht bei 0°C. Danach haben sich 150 mg des Dimeren **34** kristallin abgeschieden. Der Rückstand des Filtrats liefert nach Chromatographie an in CCl₄ aufgeschlämmtem SiO₂ (Säule 50 × 2 cm) mit Methylenchlorid die folgenden Produkte: 41 mg (4%) **13**, 412 mg (41%) **35** und schließlich noch 98 mg (10% + 15% (s. o.) = 25%) **34**. Die Ausbeute an identifizierten Produkten beträgt 70%. Reine Proben des Dimeren **34** (Schmp. 265°C (Zers.)) und des Tricyclus **35** (Schmp. 81°C) werden durch Umkristallisieren aus Methanol bzw. n-Hexan erhalten.

Physikalische Daten des Dimeren 34: IR (KBr): 2950, 1740, 1725, 1615, 1440, 1313, 1310, 1270 (br), 1225, 1190, 1135, 1114, 850, 730 cm⁻¹. — UV: Tab. 3. — MS: *m/e* = 468 (M⁺, 17%), 437 (15%), 436 (16%), 343 (36%), 311 (30%), 279 (47%), 272 (33%), 251 (15%), 234 (3%), 165 (15%), 115 (17%), 92 (100%), 91 (45%), 85 (27%), 83 (42%), 66 (60%), 59 (22%). — ¹H-NMR: Tab. 3.

C₂₆H₂₈O₈ (468.5) Ber. C 66.66 H 5.98 Gef. C 66.68 H 6.11

Physikalische Daten von Tricyclo[4.3.0.0^{2,5}]nona-3,8-dien-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (35): IR (KBr): 3000, 2950, 2940, 2900, 2840, 1710, 1600, 1440, 1310, 1280, 1200, 1160, 1075, 1050, 1020, 975, 930, 870, 780, 745, 710 cm⁻¹. — UV: Tab. 3. — ¹H-NMR: Tab. 3.

C₁₃H₁₄O₄ (234.3) Ber. C 66.66 H 5.98 Gef. C 66.57 H 6.06

Aceton-sensibilisierte Belichtung von 13: Die Lösung aus 1.00 g (4.27 mmol) **13** in 250 ml Aceton wird 8 h bestrahlt. Zu dem vom Lösungsmittel befreiten Bestrahlungsrohprodukt fügt man 4 ml Methanol hinzu. Nach 24 h Stehenlassen bei 0°C haben sich 180 mg (18%) des Dimeren **34** kristallin abgeschieden. Säulenchromatographie des Filtratrückstandes an SiO₂ (Säule 40 × 2.5 cm; Methylenchlorid) liefert 360 mg eines Gemisches aus **13** und **36** im Verhältnis ca. 1:1.1 (ca. 17 bzw. 19%), anschließend 210 mg (21%) des Tricyclus **35**. Die im folgenden aufgeführten physikalischen Daten von **36** wurden an einer durch Pyrolyse von **35** erhaltenen Probe²⁵⁾ bestimmt.

Sdp. 80–85°C/0.1 Torr. — IR (CCl₄): 3000, 1740, 1660, 1440, 1360, 1080, 1060, 960 cm⁻¹. — UV: Tab. 3. — ¹H-NMR: Tab. 3.

C₁₃H₁₄O₄ (234.3) Ber. C 66.66 H 5.98 Gef. C 66.37 H 6.00

Belichtung von 21: Die Lösung aus 200 mg (0.85 mmol) Tricyclononen **21** in 250 ml Acetonitril wird 2 h bestrahlt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren des festen Rückstandes aus Methanol erhält man 145 mg (73%) des gesättigten Dimeren **33**. Schmp. 238°C.

IR (KBr): 2950, 1740, 1710, 1430, 1280, 1250, 1220, 1190, 1170, 1135, 1100, 1005, 930, 845 cm⁻¹. — UV: Tab. 3. — ¹H-NMR: Tab. 3.

C₂₆H₃₂O₈ (472.5) Ber. C 66.10 H 6.78 Gef. C 66.19 H 6.89

Die Bestrahlung von **21** in Aceton unter sonst gleichen Bedingungen liefert das Dimere **33** in vergleichbar guter Ausbeute (70–80%).

Hydrierung des Photodimeren 34: 500 mg (1.06 mmol) **34** werden in 15 ml Essigester über 50 mg vorreduziertem Platinoxid hydriert. Nach Aufnahme von zwei Moläquiv. Wasserstoff (ca. 5 min) wird die Reaktion abgebrochen, die Lösung filtriert, das Lösungsmittel abgezogen und der feste Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Man erhält 420 mg (84%) farblose Kristalle, deren Schmp. und spektroskopische Daten übereinstimmen mit denen des durch Photolyse von **21** erhaltenen Dimeren **33**.

4,5-Indencarbonsäure-dimethylester (39): Die Lösung aus 260 mg (1.11 mmol) **36**²⁵⁾ und 300 mg (1.32 mmol) 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinon in 20 ml absol. Benzol wird rückfließend erhitzt. Durch ausfallendes 2,3-Dichlor-5,6-dicyanhydrochinon tritt bald eine Trübung der zu Beginn klaren Lösung auf. Nach 3 h läßt man abkühlen und filtriert das Hydrochinon ab. Chromatographie des Reaktionsproduktes an SiO₂ (Säule 30×2.3 cm) mit Methylenchlorid/5% Äther liefert 242 mg praktisch reines Inden **39**; nach Destillation erhält man 190 mg (73%) **39** als schwach gelb gefärbtes Öl, das beim Stehenlassen bei 0°C langsam erstarrt. Schmp. > 25°C. Sdp. 80–90°C/0.1 Torr.

IR (CCl₄): 3000, 1740, 1460, 1440, 1390, 1280 (br), 1190, 1170, 1150, 1130, 1090 cm⁻¹. — UV: Tab. 3. — ¹H-NMR: Tab. 3.

C₁₃H₁₂O₄ (232.3) Ber. C 67.23 H 5.21 Gef. C 67.00 H 5.22

4,5-Indandicarbonsäure-dimethylester (40): 100 mg (0.43 mmol) **39** werden in 30 ml Essigester über 100 mg 10% Pd/CaCO₃ hydriert. Nach Aufnahme von einem Moläquiv. Wasserstoff (ca. 5 min) wird die Hydrierung abgebrochen, der Katalysator abfiltriert, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand an SiO₂/Methylenchlorid chromatographiert (Säule 30×1.7 cm). Man erhält ca. 90 mg (ca. 90%) **40** als farbloses Öl, dessen spektroskopische Daten mit denen der auf anderem Wege synthetisierten Substanz⁴⁵⁾ übereinstimmen.

exo-Tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-3,7-dien-3-carbonsäure-methylester (14)⁷⁸⁾: Das Gemisch aus 10.0 g (0.11 mol) Quadricyclan⁷⁹⁾ und 15.0 g (0.18 mol) Propiolsäure-methylester wird in einem verschlossenen Kölbchen 48 h auf 90°C erhitzt. Nach Destillation des Reaktionsgemisches erhält man neben unverbrauchtem Propiolester 12.8 g (67%) **14** als farbloses Öl. Sdp. 98–102°C/11 Torr.

IR (CCl₄): 2950, 1725, 1600, 1440, 1320, 1270, 1215, 1130, 1080 cm⁻¹. — UV: Tab. 1 und Abb. 2. — ¹H-NMR: Tab. 1.

C₁₁H₁₂O₂ (176.2) Ber. C 74.97 H 6.86 Gef. C 75.16 H 7.00

exo-Tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]non-3-en-3-carbonsäure-methylester (22): 1.5 g (8.5 mmol) **14** werden in 25 ml Essigester über 150 mg 10% Pd/CaCO₃ hydriert. Nach Aufnahme von einem Moläquiv. Wasserstoff (ca. 25 min) wird die Reaktion abgebrochen, der Katalysator abfiltriert, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand destilliert. Man erhält 1.3 g (87%) **22** als farbloses Öl. Sdp. ca. 55°C/0.1 Torr.

IR (CCl₄): 3000, 1740, 1600 (br), 1550 (br), 1440, 1330, 1260, 1220, 1190, 1130, 1070, 925 cm⁻¹. — UV: Tab. 1 und Abb. 2. — ¹H-NMR: Tab. 1.

C₁₁H₁₄O₂ (178.2) Ber. C 74.13 H 7.92 Gef. C 74.30 H 7.74

Belichtung von 14

Aceton-sensibilisierte Belichtung von 14: Die Lösung aus 500 mg (2.84 mmol) **14** in 300 ml Aceton wird 2.5 h bestrahlt. Chromatographie des aus 10 Ansätzen vereinigten Bestrahlungsrohproduktes an SiO₂ (Säule 50×2.5 cm) liefert mit Benzol als Eluierungsmittel 2.370 g eines schwach gelben Öles; nach Destillation 1.950 g (39%) Tricyclo[4.3.0.0^{2,5}]nona-3,8-dien-2-carbonsäure-methylester (**43**) als farbloses Öl, das beim Stehenlassen bei –20°C erstarrt. Sdp. 54°C/0.1 Torr.

IR (CCl₄): 3050, 2950, 2900, 1720, 1440, 1300, 1275, 1160, 1140, 1060, 695 cm⁻¹. — UV: Tab. 4. — ¹H-NMR: Tab. 4.

C₁₁H₁₂O₂ (176.2) Ber. C 74.97 H 6.86 Gef. C 75.03 H 6.84

Anschließende Eluierung mit Methylenchlorid erbringt 1.3 g eines ölig-kristallinen Gemisches, aus dem nach Zugabe von 30 ml Essigester 380 mg (ca. 8%) des Dimeren I (44) in farblosen Kristallen isoliert werden. Schmp. 234°C (2 mal aus Essigester).

IR (KBr): 2950, 1720, 1430, 1280, 1230, 1190, 1170, 1040, 707 cm⁻¹. — UV: Tab. 4. — MS: *m/e* = 352 (M⁺, 3%), 321 (5%), 320 (5%), 286 (20%), 261 (6%), 260 (6%), 254 (7%), 220 (100%), 195 (12%), 167 (16%), 141 (9%), 115 (17%), 92 (64%), 91 (43%), 79 (15%), 77 (14%), 66 (31%), 59 (14%). — ¹H-NMR: Tab. 4.

C₂₂H₂₄O₄ (352.4) Ber. C 74.97 H 6.86 Gef. C 74.72 H 7.03

Zu dem Filtratrückstand fügt man 15 ml Methanol und läßt die Lösung 15 h bei 0°C stehen. Danach haben sich ca. 60 mg (ca. 1%) des Dimeren II (45) in farblosen Kristallen abgeschieden. Schmp. 195–198°C (2 mal aus Methanol).

IR (KBr): 2980, 2960, 1720, 1430, 1310, 1265, 1255, 1230, 1190, 1160, 1140, 1115, 1075, 840, 715, 705 cm⁻¹. — UV: Tab. 4. — MS: *m/e* = 352 (M⁺, 44%), 320 (30%), 286 (37%), 254 (21%), 227 (56%), 220 (20%), 195 (30%), 176 (11%), 167 (37%), 165 (30%), 141 (22%), 115 (40%), 92 (100%), 91 (97%), 79 (28%), 77 (31%), 66 (74%), 59 (26%). — ¹H-NMR: Tab. 4.

C₂₂H₂₄O₄ (352.4) Ber. C 74.97 H 6.86 Gef. C 74.80 H 7.13

Direkte Belichtung von 14: Die Lösung aus 100 mg (0.56 mmol) 14 in 240 ml Acetonitril wird 4 h bestrahlt. Die ¹H-NMR-spektrometrische Analyse des Reaktionsgemisches ergibt: ca. 50% 14, ca. 10% 43 und ca. 40% höhermolekulares Material.

Bicyclo[4.3.0]nona-2,4,8-trien-2-carbonsäure-methylester (46): Die Lösung aus 1.0 g (5.7 mmol) 43 in 2 ml Perchlorbutadien (PCB) wird 40 min auf 140°C erhitzt. Durch Säulenchromatographie des Reaktionsproduktes an SiO₂ (Säule 30 × 1.7 cm) trennt man mit Tetrachlorkohlenstoff als Eluierungsmittel zunächst das PCB ab und erhält anschließend mit Methylenchlorid 830 mg eines schwach gelben Öles; nach Destillation 650 mg (65%) reines 46 als farblose Flüssigkeit. Sdp. ca. 50°C/0.1 Torr.

IR (CCl₄): 2950, 1710, 1650 (w), 1440, 1240 (br), 1110, 1090, 1060, 955, 680 cm⁻¹. — UV: Tab. 4. — ¹H-NMR: Tab. 4 und Abb. 4.

C₁₁H₁₂O₂ (176.2) Ber. C 74.97 H 6.86 Gef. C 75.39 H 6.92

4-Indencarbonsäure-methylester (47): Das Gemisch aus 400 mg (2.28 mmol) 46 und 1.00 g (4.06 mmol) Chloranil wird in 4 ml Perchlorbutadien (PCB) 100 min auf 150°C erhitzt. Nach dem Abkühlen filtriert man von Feststoffen ab und chromatographiert die dunkelrote Lösung an SiO₂ (Säule 40 × 1.7 cm). Durch Eluierung mit Tetrachlorkohlenstoff/10% Methylenchlorid 360 mg eines roten Öles, das neben 47 noch Chloranil enthält und ein zweites Mal chromatographiert wird. Destillation der dabei erhaltenen Hauptfraktion bei einer Badtemp. von 80 bis 90°C und 0.1 Torr liefert 160 mg (40%) 47 als schwach gelbes Öl, das bei -20°C erstarrt. Schmp. >15°C.

IR (CCl₄): 2950, 1720, 1440, 1390, 1315, 1280, 1260, 1190, 1160, 1140, 1085, 1055, 950, 690 cm⁻¹. — UV: Tab. 4. — ¹H-NMR: Tab. 4.

C₁₁H₁₀O₂ (174.2) Ber. C 75.84 H 5.79 Gef. C 75.78 H 5.69

Belichtung von 15

Direkte Belichtung von 1,6-Diphenyl-exo-tricyclo[4.2.1.0^{2:5}]nona-3,7-dien-3,4,7,8-tetracarbonsäure-tetramethylester (15): Die Lösung aus 1.00 g (2.0 mmol) **15**²⁰⁾ in 320 ml Acetonitril wird 15 h bestrahlt. Das vom Lösungsmittel befreite Reaktionsprodukt (rotbraunes Öl) wird in 10 ml Methanol gelöst. Nach 5 h Stehenlassen bei Raumtemp. haben sich 380 mg eines kristallinen Gemisches aus **15**, **51** und **52** (im Verhältnis ca. 8:1:1) abgeschieden, auf dessen weitere Trennung an dieser Stelle verzichtet wurde (die Reindarstellung und Identifizierung der Isomeren **51** und **52** wird bei der sensibilisierten Belichtung von **15** beschrieben). Das Filtrat wird eingengt und der Rückstand an in Tetrachlorkohlenstoff aufgeschlammtem SiO₂ (Säule 40 × 2.5 cm) chromatographiert. Eluierung mit Methylenchlorid/5% Äther in 40-ml-Fractionen ergibt: Fractionen 1–4, kein Produkt; Fractionen 5–14, 126 mg eines nicht identifizierten Gemisches; Fractionen 15–21, 464 mg **49**. Der Anteil an identifiziertem Material beträgt 84%. Unter Berücksichtigung des nicht umgesetzten Ausgangssubstrats (ca. 30%) ergeben sich die folgenden Ausbeuten: ca. 6% **51**, ca. 6% **52** und ca. 67% **49**. Der bei der Chromatographie als hellgelbes Öl anfallende 6,8-Diphenyltricyclo[4.3.0.0^{2:5}]nona-3,8-dien-1,2,3,9-tetracarbonsäure-tetramethylester (**49**) kristallisiert aus Methanol in farblosen Kristallen. Schmp. 141°C.

IR (KBr): 2950, 1740, 1700, 1590, 1430, 1210, 1055, 760, 710, 697 cm⁻¹. — UV: Tab. 5. — MS: *m/e* = 502 (M⁺, 26%), 470 (31%), 438 (16%), 411 (100%), 379 (53%), 351 (21%), 334 (12%), 323 (12%), 302 (11%), 265 (27%), 252 (10%), 215 (13%), 189 (10%), 105 (10%), 59 (20%). — ¹H-NMR (CDCl₃): Tab. 5. — ¹H-NMR (C₆D₆, 100 MHz): τ = 2.5–3.1 (10, m), 3.26 (1, d, *J* = 0.8 Hz), 6.52 (3, s), 6.54 (3, s), 6.61 (3, s), 6.73 (4, Signale von 4-H und einer Estergruppe, nach Einstrahlung bei τ = 6.73 wird das Signal bei τ = 3.26 zum s), 6.72 und 6.94 (2, AB, *J*_{AB} = 19.0 Hz).

C₂₉H₂₆O₈ (502.5) Ber. C 69.31 H 5.21 Gef. C 69.36 H 5.36

Aceton-sensibilisierte Belichtung von 15: Die Lösung aus 3.00 g (5.98 mmol) **15**²⁰⁾ in 350 ml Aceton wird 6.5 h bestrahlt. Nach Entfernen des Lösungsmittels löst man den Rückstand (gelbbraunes, viskoses Öl) in 10 ml Methanol und hält die Lösung 20 h bei Raumtemp. Danach haben sich 630 mg eines Kristallgemisches abgeschieden, das nach Aussage des ¹H-NMR-Spektrums aus dem *endo*-Tricyclus **51** und dem Homokuban **52** im Verhältnis 3:2 besteht. Auf Grund ihrer unterschiedlichen Löslichkeit in Methanol — **52** ist die etwas schwererlösliche Komponente — gelingt die Reindarstellung der Isomeren mittels fraktionierter Kristallisation.

Physikalische Daten von 1,6-Diphenyl-endo-tricyclo[4.2.1.0^{2:5}]nona-3,7-dien-2,3,7,8-tetracarbonsäure-tetramethylester (51): Schmp. 189°C (aus Methanol). — IR (KBr): 2950, 1730, 1730, 1620, 1600, 1490, 1430, 1300, 1250, 1110, 820, 790, 770, 740, 700 cm⁻¹. — UV: Tab. 5. — MS: *m/e* = 502 (M⁺, 100%), 471 (27%), 470 (35%), 442 (25%), 410 (83%), 383 (30%), 379 (46%), 351 (27%), 265 (25%), 215 (30%), 59 (22%). — ¹H-NMR: Tab. 5.

C₂₉H₂₆O₈ (502.5) Ber. C 69.31 H 5.21 Gef. C 69.06 H 5.41

Physikalische Daten von 1,8-Diphenylpentacyclo[4.3.0.0^{2:5}.0^{3:8}.0^{4:7}]nonan-2,3,4,7-tetracarbonsäure-tetramethylester (52): Schmp. 209–211°C (aus Methanol). — IR (KBr): 2950, 1750, 1730, 1500, 1430, 1130, 1110, 1280, 1105, 1055, 800, 700 cm⁻¹. — UV: Tab. 5. — MS: *m/e* = 502 (M⁺, 32%), 470 (41%), 442 (25%), 410 (54%), 384 (65%), 382 (100%), 351 (22%), 293 (27%), 276 (20%), 265 (22%), 217 (22%), 215 (25%), 167 (22%), 115 (12%), 91 (14%), 77 (10%), 59 (20%). — ¹H-NMR: Tab. 5.

C₂₉H₂₆O₈ (502.5) Ber. C 69.31 H 5.21 Gef. C 69.22 H 5.43

Das Filtrat von **51** und **52** wird 15 h bei 0°C gehalten; danach haben sich 320 mg 6,8-Di-phenylbicyclo[4.3.0]nona-2,4,8-trien-1,2,3,9-tetracarbonsäure-tetramethylester (**50**) kristallin abgeschieden. Schmp. 161°C (aus Methanol).

IR (KBr): 2950, 1725, 1640, 1590, 1440, 1240, 1110, 1000, 766, 753, 693 cm⁻¹. — UV: Tab. 5. — MS: *m/e* = 502 (M⁺, 4%), 470 (28%), 438 (13%), 411 (100%), 393 (19%), 379 (41%), 352 (15%), 307 (10%), 279 (8%), 265 (25%), 252 (9%), 189 (9%), 121 (10%), 59 (14%). — ¹H-NMR: Tab. 5.

C₂₉H₂₆O₈ (502.5) Ber. C 69.31 H 5.21 Gef. C 69.30 H 5.30

Das Filtrat wird sodann vom Lösungsmittel befreit und an in Tetrachlorkohlenstoff/10% Äther aufgeschlammtem SiO₂ (Säule 50 × 3.5 cm) chromatographiert. Eluierung mit Äther in 60-ml-Fractionen ergibt: Fractionen 1–5, kein Produkt; Fractionen 6–9, 1.460 g eines sehr komplexen, nicht identifizierten Produktgemisches, in welchem ¹H-NMR-spektrometrisch 1–2% **50** nachweisbar sind; Fractionen 10–12, 425 mg **49** (s. o.).

Der Anteil an identifiziertem Material bei der Photolyse von **15** in Aceton beträgt 46%. Die einzelnen Ausbeuten betragen: 14% **49**, 11% **50**, 13% **51** und 8% **52**.

Aceton-sensibilisierte Belichtung von 51: Die Lösung aus 40 mg (0.08 mmol) **51** in 180 ml Aceton wird 15 min bestrahlt. An Hand des vom Rohgemisch erhaltenen ¹H-NMR-Spektrums ergibt sich die folgende Produktverteilung: ca. 52% **51**, ca. 5% **52** und ca. 3% **53**. Nach DC enthält das Gemisch nur Spuren des Benzolderivats **54**.

Aceton-sensibilisierte Belichtung von 52: Die Lösung aus 40 mg (0.08 mmol) **52** in 180 ml Aceton wird 15 min bestrahlt. ¹H-NMR-spektrometrisch ergibt sich die folgende Produktverteilung: ca. 70% **52** und ca. 10% **53**. Geringe Anteile an **54** sind durch DC nachgewiesen.

Belichtung eines 1:1-Gemisches aus 51 und 52: 220 mg eines 1:1-Gemisches aus **51** und **52** werden in 80 ml Aceton bestrahlt. Nach Aussage des ¹H-NMR-Spektrums besteht das Reaktionsgemisch nach 1 h neben geringen Anteilen an **53** überwiegend aus **52**. Nach 5 h wird die Reaktion abgebrochen und das Rohprodukt dickschichtchromatographisch (SiO₂; Methylchlorid/5% Äther) aufgetrennt. In der Reihenfolge steigender *R_F*-Werte werden isoliert: 56 mg (Start) höhermolekulares Material, 78 mg (57%) **53**, 15 mg (7%) **52** und 24 mg (26%) **54**. **53** und **54** kristallisieren aus Methanol; ihre Schmp. (131°C⁴⁹) bzw. 262–265°C⁵⁰) sowie ihre IR- und ¹H-NMR-Daten stimmen überein mit den an Vergleichssubstanzen bestimmten Werten.

[164/74]