

## Reaktionen mit Derivaten aus der $(\text{CH})_8\text{CH}_2$ -Reihe; der dirigierende Einfluß von Substituenten bei der Photolyse einiger *cis*-3a,7a-Dihydroindene

Wolfgang Eberbach

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.,  
D-7800 Freiburg i. Br., Albertstr. 21

Eingegangen am 17. September 1974

Die Tricyclo[4.3.0.0<sup>2,5</sup>]nonadiene **10**, **12**, **14a, b**, **16** wandeln sich bei photochemischer oder thermischer Aktivierung in die *cis*-Dihydroindene **11**, **13**, **15a, b**, **17** um. Aus den bei 120 bzw. 153°C ermittelten Halbwertszeiten der Isomerisierungen ergibt sich für die Ausgangsverbindungen eine in der Reihenfolge **14b** > **14a**  $\approx$  **16** > **12** > **10** abnehmende thermische Stabilität; als Ursache hierfür werden sterische Faktoren diskutiert. Cycloadditionen von Maleinsäureanhydrid bzw. 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion an **11**, **13**, **15a, b** (**17** reagiert nicht) liefern die Addukte **21(21')a, b**, **22a, b**, **24** und **25**, für welche die *endo*-Anordnung des carbocyclischen Fünfrings bezüglich der C-8/C-9-Doppelbindung zumindest für **22a, b** durch die photochemische Bildung der Käfigverbindungen **23a, b** gesichert ist. Bei der Belichtung der Dihydroindene ist das Ergebnis sehr unterschiedlich: während der Diester **13** den Tricyclus **12** zurückbildet, werden die Tetraester **15a, b** in einer intramolekularen Cyclisierung zu **28a, b** und das Diphenyl-Substrat **17** in einer Di- $\pi$ -Methan-Umlagerung zu **30** umgewandelt; alle Reaktionen verlaufen spezifisch und nur unter direkten Bestrahlungsbedingungen.

### Reactions with Derivatives of the $(\text{CH})_8\text{CH}_2$ -Family; the Governing Influence of Substituents on the Photolysis of Several *cis*-3a,7a-Dihydroindenes

On photochemical or thermal activation the tricyclo[4.3.0.0<sup>2,5</sup>]nonadienes **10**, **12**, **14a, b**, **16** are transformed to the *cis*-dihydroindenes **11**, **13**, **15a, b**, **17**. As determined by the reaction half-lives at 120 and 153°C, respectively, the thermal stability of the starting compounds decreases in the order **14b** > **14a**  $\approx$  **16** > **12** > **10**; steric reasons are discussed as a possible explanation for this sequence. Cycloaddition reactions of **11**, **13**, **15a, b** (**17** is unreactive) with maleic anhydride and 4-phenyl-1,2,4-triazoline-3,5-dione, respectively, yield the adducts **21(21')a, b**, **22a, b**, **24** and **25** for which the *endo*-configuration of the carbocyclic five-membered ring with respect to the C-8/C-9 double bond is unambiguously proven at least in the case of **22a, b** by formation of the cage-photoproducts **23a, b**. Irradiation of the dihydroindenes involves different pathways: while excitation of **13** leads back to the tricyclic diene **12** the tetraesters **15a, b** are converted to the intramolecular cyclization products **28a, b**, and the diphenyl-compound **17** undergoes phenyl migration affording the di- $\pi$ -methane isomer **30**; all reactions proceed in a specific manner and only under direct irradiation conditions.

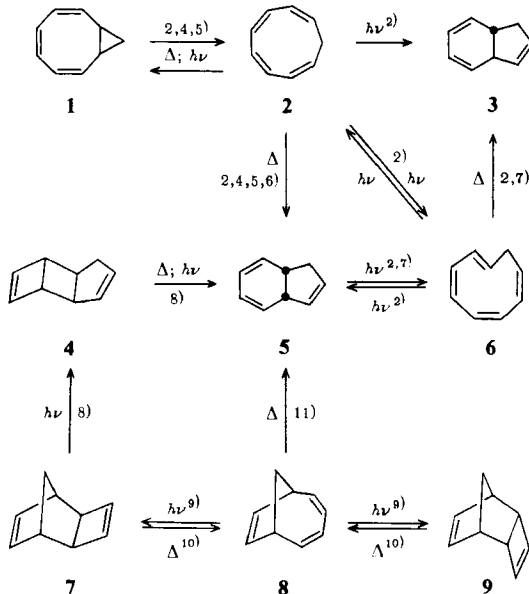
Die zahlreichen thermischen, photochemischen und metall-katalysierten Umwandlungen von Verbindungen des Typs  $(\text{CH})_8\text{CH}_2$  haben – ähnlich wie in der  $(\text{CH})_{10}$ -Reihe<sup>1–3)</sup> – vielfältige Wechselbeziehungen zwischen den Isomeren erkennen lassen. Der zentralen

<sup>1)</sup> L. T. Scott und M. Jones jr., Chem. Rev. 72, 181 (1972).

<sup>2)</sup> S. Masamune und N. Darley, Accounts Chem. Res. 5, 272 (1972).

<sup>3)</sup> J. M. Brown in Alicyclic Compounds, Bd. 5, S. 192, Butterworths, London 1973.

Rolle des *cis*-4a,8a-Dihydronaphthalins in dem  $\text{C}_{10}$ -System entspricht in diesem Fall das *cis*-3a,7a-Dihydroindin (5). Eine kleine Auswahl wichtiger Reaktionen ist an Hand allgemein formulierter Beispiele zusammen mit den relevanten Literaturzitierten in dem Schema wiedergegeben <sup>12)</sup>.



<sup>4)</sup> J. E. Baldwin, A. H. Andrist und R. K. Pinschmidt, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 5845 (1972), und dort zitierte Literatur; A. G. Anastassiou und E. Yakali, ebenda **93**, 3803 (1971).

<sup>5)</sup> J. Schwartz, *J. C. S. Chem. Commun.* **1969**, 833.

<sup>6)</sup> G. Boche, H. Böhme und D. Martens, *Angew. Chem.* **81**, 565 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 594 (1969); P. Radlick und G. Alford, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 6529 (1969); A. G. Anastassiou, V. Orfanos und J. H. Gebrian, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 4491; S. Masamune, P. M. Baker und K. Hojo, *J. C. S. Chem. Commun.* **1969**, 1203; G. Boche und G. Schneider, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 2449.

<sup>7)</sup> E. Vogel, W. Grimme und E. Dinné, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 391.

<sup>8)</sup> W. Eberbach, *Chem. Ber.* **107**, 3287 (1974).

<sup>9)</sup> L. G. Cannell, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 5967.

<sup>10)</sup> H. M. Frey, J. Metcalfe und J. M. Brown, *J. Chem. Soc. B* **1970**, 1586.

<sup>11)</sup> <sup>11a)</sup> J. A. Berson, R. R. Boettcher und J. J. Vollmer, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 1540 (1971); R. C. DeSels, ebenda **96**, 1967 (1974). — <sup>11b)</sup> Zur Umwandlung des 9-Bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trienyl-Kations in das *cis*-Dihydroindin-System vgl. D. C. Sanders und H. Shechter, ebenda **95**, 6858 (1973); A. F. Diaz, J. Fulcher, M. Sakai und S. Winstein, ebenda **96**, 1264 (1974).

<sup>12)</sup> Für weitere Umwandlungen in dieser Reihe vgl. auch l. c. <sup>13-17)</sup>.

<sup>13)</sup> 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. Warrenner, *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.

<sup>14)</sup> L. A. Paquette, *Accounts Chem. Res.* **4**, 280 (1971); T. J. Katz und S. Cereface, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 2509, 2561.

<sup>15)</sup> l. c. <sup>3)</sup>, S. 196.

<sup>16)</sup> J. Daub und P. v. R. Schleyer, *Angew. Chem.* **80**, 446 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 468 (1968).

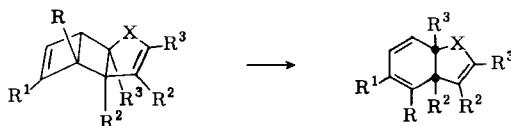
<sup>17)</sup> H. Prinzbach, W. Eberbach und G. Philippossian, *Angew. Chem.* **80**, 910 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 887 (1968); R. S. H. Liu, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 1409; S. F. Nelsen und J. P. Gillespie, ebenda **1969**, 3259.

Wie wir kürzlich berichtet haben und in der Formelübersicht angedeutet ist, sind *cis*-Dihydroindene (**5**) auch sekundäre Isomerisierungsprodukte bei der Bestrahlung von überbrückten 1,5-Dienen des Typs **7**<sup>8)</sup>. Die über **4** verlaufenden Umlagerungen zu **5** sind insofern interessant, als lichtinduzierte Ringöffnungen in Cyclobutenen nur selten beobachtet werden<sup>18)</sup>. In den meisten Fällen ist umgekehrt die Cyclisierung von konjugierten Dienen zu Vierringverbindungen die bevorzugte Reaktionsrichtung.

Die in diesem Zusammenhang separat durchgeführten Untersuchungen zum Verhalten der ester- bzw. phenylsubstituierten Tricyclen **10**, **12**, **14a, b** und **16** bei elektronischer und thermischer Anregung haben wir ergänzt mit Arbeiten zur Photochemie der *cis*-Dihydroindene **11**, **13**, **15a, b** und **17** sowie einigen Cycloadditionsreaktionen. Unsere dazu erhaltenen Ergebnisse sind Inhalt dieser Mitteilung.

### Belichtung und Thermolyse der Tricyclo[4.3.0.0<sup>2,5</sup>]nonadiene **10**, **12**, **14a, b** und **16**

Mit Ausnahme des Monoesters **10** werden die Derivate des Tricyclononadiens **4** (**12**, **14a, b**, **16**) bei Lichteinwirkung in *cis*-Dihydroindene (**13**, **15a, b**, **17**) umgewandelt. Nach einem Umsatz von 60–80% betragen die maximalen Ausbeuten 25 bis knapp 70% (Tab. 1). Außer mit dem Diphenyl-Derivat **16** gelingen diese Ringöffnungsreaktionen sowohl unter direkten als auch unter Triplettensensibilisierungsbedingungen, im letzteren Fall jedoch mit deutlich günstigerer Stoffbilanz.



	R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	X	
<b>10</b>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>2</sub>	<b>11</b>
<b>12</b>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>2</sub>	<b>13</b>
<b>14a</b>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>2</sub>	<b>15a</b>
<b>14b</b>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> (spiro)*	<b>15b</b>
<b>16</b>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Ph	CH <sub>2</sub>	<b>17</b>

\*spiro-verknüpfter Dreiring

Obwohl bei direkter Anregung des Tetraesters **16** schon mit Licht der Wellenlänge > 280 nm (Pyrexfilter) Umsetzung erfolgt, ließen sich hierbei keine definierten Produkte nachweisen. Auch bei der Bestrahlung in Aceton verhindert die Konkurrenz von nicht aufgeklärten Zersetzungsreaktionen eine stärkere Anreicherung des bicyclischen Triens **17** im Photolysegemisch: die Ausbeute nach 65% Umsatz beträgt nur 25%.

Unter den in Tab. 1 angegebenen Bedingungen sind die *cis*-Dihydroindene die einzigen isolierten Photoisomeren. Erst nach längeren Belichtungszeiten werden z. T. neue Produkte beobachtet, die in Sekundärreaktionen aus den Trienen gebildet und weiter unten detailliert beschrieben werden.

<sup>18)</sup> G. Maier in Valenzisomerisierungen, S. 89, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1972.

Tab. 1. Produktverteilung bei der Belichtung der Tricyclen **10**, **12**, **14a**, **b** und **16** (Durchschnittswerte)

Verb.	Konzentration (mmol/250 ml)	Bedin- gungen	Belichtungs- dauer (min)	Umsatz (%)	Produkte (%)		Stoff- bilanz (%)
					<b>10</b>	<b>11</b>	
<b>10</b>	0.57	a)	60	—	100	—	100
	0.57	b)	60	—	100	—	100
	0.57	c)	30	40	60	—	60
<b>12</b>	0.43	a)	10	67	<b>12</b>	<b>13<sup>d)</sup></b>	66–68
	0.43	b)	80	60	33	33	
					40	35	75–80
<b>14a</b>	0.29	a)	20	83	<b>14a</b>	<b>15a</b>	59
	0.29	b)	40	76	17	42	
<b>14b</b>	0.26	a)	20	77	24	67	91
	0.26	b)	40	74	<b>14b</b>	<b>15b</b>	54
<b>16</b>	0.20	c)	40	15	23	31	
	0.20	a)	15	50	<b>16</b>	<b>17</b>	85
	0.20	b)	40	65	85	—	
					50	—	50
					35	25	60

a) In  $\text{CH}_3\text{CN}$ ;  $\lambda > 230$  nm.

b) In Aceton;  $\lambda > 280$  nm.

c) In  $\text{CH}_3\text{CN}$ ;  $\lambda > 200$  nm.

d) Zusätzlich entstehen nicht genau reproduzierbare Anteile des Indens **27** (0–5%).

e) In  $\text{CH}_3\text{CN}$ ;  $\lambda > 280$  nm.

Zur präparativen Gewinnung der Bicyclen **11**, **13**, **15a**, **b**, **17** ist die thermische Isomerisierung der Tricyclen der photochemischen Variante klar überlegen. Die bei 140 bzw. 175°C in Perchlorbutadien als Lösungsmittel durchgeführten Reaktionen lassen sich bequem  $^1\text{H-NMR}$ -spektrometrisch verfolgen, und auch die säulenchromatographische Abtrennung und Reinigung der Dihydroindene bereitet keine Schwierigkeiten. Bei isolierten Ausbeuten von 70–90% (exp. Teil) nach praktisch vollständigem Umsatz ist der Anteil an Zersetzungsprodukten nur gering.

Aus den bei 120 bzw. 153°C bestimmten Halbwertszeiten der Vierringöffnungen geht hervor, daß die thermische Stabilität der Tricyclonadiene in der Reihenfolge **14b** > **14a**  $\approx$  **16** > **12** > **10** abnimmt (Tab. 2). Da die Isomerisierungsreaktionen wahrscheinlich nicht synchron (bei conrotatorischer Öffnung des Cyclobutenrings müßte im Cyclohexadienteil eine *trans*-Doppelbindung ausgebildet werden<sup>19)</sup>) sondern über eine diradikalische Zwischenstufe verlaufen<sup>20a)</sup>, sollten elektronische Einflüsse auf die Geschwindigkeit der Umwandlungen im wesentlichen von der – in allen Beispielen gleichen – Substitution an der zu brechenden C-2/C-5-Bindung<sup>20b)</sup> sowie von der an der Cyclobuten-

<sup>19)</sup> R. B. Woodward und R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **81**, 797 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 781 (1969).

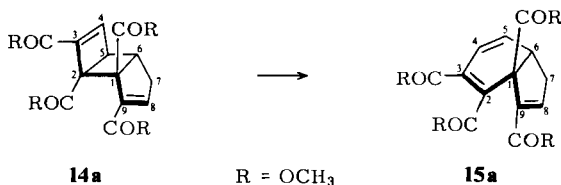
<sup>20)</sup> <sup>20a)</sup> Zur Thermolyse von anellierten Cyclobutenen vgl. R. Criegee, *Angew. Chem.* **80**, 585 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 559 (1968); H. M. Frey und R. Walsh, *Chem. Rev.* **69**, 103 (1969). – <sup>20b)</sup> E. N. Cain und R. K. Solly, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 7884 (1973); D. Bellus, H.-C. Mez, G. Rihs und H. Sauter, ebenda **96**, 5007 (1974).

C=C-Doppelbindung abhängen. Daß trotzdem so deutliche Stabilitätsunterschiede zwischen den einzelnen Substraten bestehen und zudem der Monoester **10** die instabilste Verbindung ist, führen wir auf sterische Faktoren zurück.

Tab. 2. Halbwertszeiten für die thermische Isomerisierung der Tricyclen **10**, **12**, **14a**, **b**, **16** in die *cis*-Dihydroindene **11**, **13**, **15a**, **b**, **17** (<sup>1</sup>H-NMR-spektrometrisch, in Perchlorbutadien)

Verb.	Temperatur (°C)	Halbwertszeit (min)
<b>10</b>	120	ca. 23
<b>12</b>	120	ca. 52
<b>12</b>	153	<4
<b>14a</b>	153	ca. 25
<b>14b</b>	153	ca. 65
<b>16</b>	153	ca. 20

An Hand der für den Tetraester **14a** an einem Modell abgeschätzten Interplanarwinkel und Abstände zwischen den Carbonyl-C-Atomen der Estergruppen (Tab. 3) läßt sich zeigen, daß in diesem System die Substituenten so vorteilhaft „auf Lücke“ stehen, daß eine gegenseitige Hinderung nur minimal sein kann. Beim Übergang in die Anordnung des Dihydroindens **15a** werden die Verhältnisse vor allem für die C-2-Estergruppe<sup>21)</sup> sehr viel ungünstiger: durch die mit der Öffnung der C-2/C-5-Bindung einhergehende Änderung der Geometrie findet nicht nur eine Annäherung an die vicinalen C-3- und C-1-Estergruppen statt, sondern auch eine Behinderung durch den Rest an C-9, welcher in **15a** ungefähr die gleiche relative Lage zur C-2-Estergruppe einnimmt wie der an C-3 (Tab. 3).



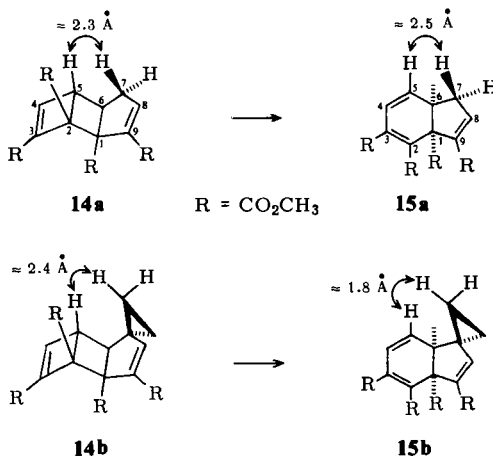
Tab. 3. Am Modell abgeschätzte Interplanarwinkel ( $\Theta$ ) und Abstände ( $r$ , in Å) in den Tetraestern **14a** und **15a** (R = OCH<sub>3</sub>)

Verb.	1-COR/2-COR		2-COR/3-COR		1-COR/9-COR		2-COR/9-COR	
	( $\Theta$ )	( $r$ )	( $\Theta$ )	( $r$ )	( $\Theta$ )	( $r$ )	( $\Theta$ )	( $r$ )
<b>14a</b>	110°	3.7	55°	3.5	50°	3.2	40°	3.2
<b>15a</b>	60°	3.0	0°	2.8	65°	3.3	5°	2.8

<sup>21)</sup> Die Numerierung in **15a** beruht auf den für Polycyclen gültigen Regeln der systematischen Nomenklatur (nicht Inden-Nomenklatur).

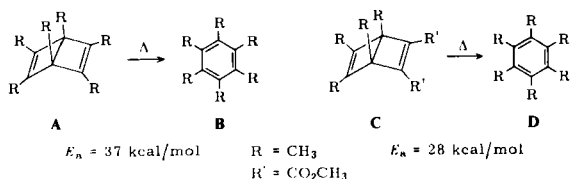
Auf Grund dieser sterischen Betrachtungen wird es verständlich, daß der Monoester **10** schneller reagiert als der Diester **12**<sup>22)</sup> und dieser wiederum instabiler ist als der tetra-substituierte Tricyclus **14a**. Praktisch ohne Einfluß auf die Geschwindigkeit der Dihydroindenbildung bleiben erwartungsgemäß die beiden Phenylgruppen in **16** (in etwa gleiche Halbwertszeit wie für **14a**), die beim Übergang in den Bicyclus **17** keine signifikante Änderung ihrer räumlichen Anordnung erfahren.

Mit einer Halbwertszeit von ca. 65 min bei 153 °C stellt der Spirotetraester **14b** die thermisch stabilste Verbindung dieser Reihe dar. Der zum 7- $\text{CH}_2$ -Analogen **14a** um den Faktor ca. 3 langsamere Isomerisierungsverlauf dürfte wiederum sterische Ursachen haben. Während bei der Öffnung der C-2/C-5-Bindung für **14a** → **15a** der Abstand zwischen 5-H und einem der C-7-Wasserstoffe um ca. 0,2 Å zunimmt, verringert sich beim Übergang **14b** → **15b** die Entfernung zwischen 5-H und dem zugewandten Spiroproton von ca. 2,4 auf ca. 1,8 Å. Mit der daraus resultierenden sterischen Behinderung schon bei beginnender Lockerung der C-2/C-5-Bindung kann der experimentelle Befund zufriedenstellend gedeutet werden.



Da die Tricyclen **12**, **14a, b** und **16** sowohl bei thermischer als auch bei photochemischer Anregung in die entsprechenden bicyclischen Isomeren übergehen, muß die Frage offen bleiben, ob die licht-induzierten Umwandlungen wirklich echte Photoreaktionen sind oder ob die Ausgangsverbindungen nach Rückkehr in den Grundzustand aus einem energiereichen, vibratorisch angeregten

<sup>22)</sup> Bei Berücksichtigung von ausschließlich elektronischen Effekten sollte **12** eher die instabilere Verbindung sein. Der die Ringöffnung beschleunigende Einfluß von Estersubstituenten an einer C=C-Doppelbindung, der sich z. B. in den unterschiedlichen Aktivierungsparametern der Umwandlungen **A** → **B** und **C** → **D**<sup>20a)</sup> zeigt, wird hierbei offensichtlich von sterischen Faktoren überkompensiert.



S<sub>0</sub>-Niveau zu den Trienen reagieren. Gegen die letztgenannte Alternative spricht allerdings, daß im allgemeinen die chemische Reaktion einer über elektronische Anregung erzeugten „heißen“ Grundzustandsmolekel nur bei sehr niedriger Aktivierungsbarriere mit dem äußerst raschen Abkühlungsprozeß durch das Lösungsmittel konkurrieren kann<sup>23)</sup>.

## Cycloadditionen

Der Strukturbeweis für die Dihydroindene **11**, **13**, **15a, b** und **17** ist an Hand der spektroskopischen Daten und einiger chemischer Reaktionen in anderem Zusammenhang diskutiert worden<sup>9)</sup>. Zusätzlich dazu haben wir einige Cycloadditionen durchgeführt in der Absicht, eine weitere Absicherung der Strukturen zu erhalten und Informationen zu gewinnen über den Einfluß der Substituenten auf die Reaktivität der Triene als Enophile.

Mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester als dienophilem Partner reagiert der Tetraester **15a** bei 130°C zu einem komplexen Gemisch, aus welchem chromatographisch lediglich das Benzolderivat **19** rein zu isolieren war. Offensichtlich fragmentiert das primär gebildete Addukt **18** unter den Reaktionsbedingungen in bekannter Weise zu **19** und dem – nicht direkt nachgewiesenen – Cyclopentadien **20**.

Zur Vermeidung einer solchen Cycloreversion haben wir **15a, b** mit Maleinsäureanhydrid in Chlorbenzol umgesetzt. Dabei bilden sich nach 24stündigem rückfließendem Erhitzen in guten Ausbeuten die Additionsverbindungen **21a, b** (80 bzw. 64%). Die Strukturzuordnung stützt sich hauptsächlich auf die <sup>1</sup>H-NMR-Daten (Tab. 4), deren Interpretation durch Vergleich mit denen der ebenfalls hergestellten Dideuterio-Addukte **21'a, b** erleichtert wurde. Dennoch konnte die in **21** formulierte Stereochemie – das Resultat eines *endo*-Angriffs des Dienophils von der ungehinderten Seite des Bicyclus<sup>24)</sup> – nicht zweifelsfrei untermauert werden, da die Größe der Kopplungskonstanten zwischen 7-H und 6-H bzw. 11-H in diesem System nicht charakteristisch ist für die relative Anordnung der Protonen zueinander<sup>25)</sup>.

Mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion reagieren **15a** und **15b** schon bei Raumtemperatur: nach einer Reaktionszeit von ca. 15 Stunden entstehen die Addukte **22a, b**, deren Strukturen spektroskopisch abgesichert sind (exp. Teil, <sup>1</sup>H-NMR-Daten in Tab. 4). An diesen Beispielen haben wir zudem eindeutig zeigen können, daß hier – und damit sehr wahrscheinlich auch im Falle der Maleinsäureanhydrid-Addukte **21(21')a, b** – das Dienophil in der Tat von der sterisch günstigen Außenseite der Bicyclen angreift und der carbocyclische Fünfring damit *endo*-ständig bezüglich der C-8/C-9-Doppelbindung angeordnet ist<sup>26)</sup>; bei der aceton-sensibilisierten Belichtung von **22a, b** mit einem Hg-

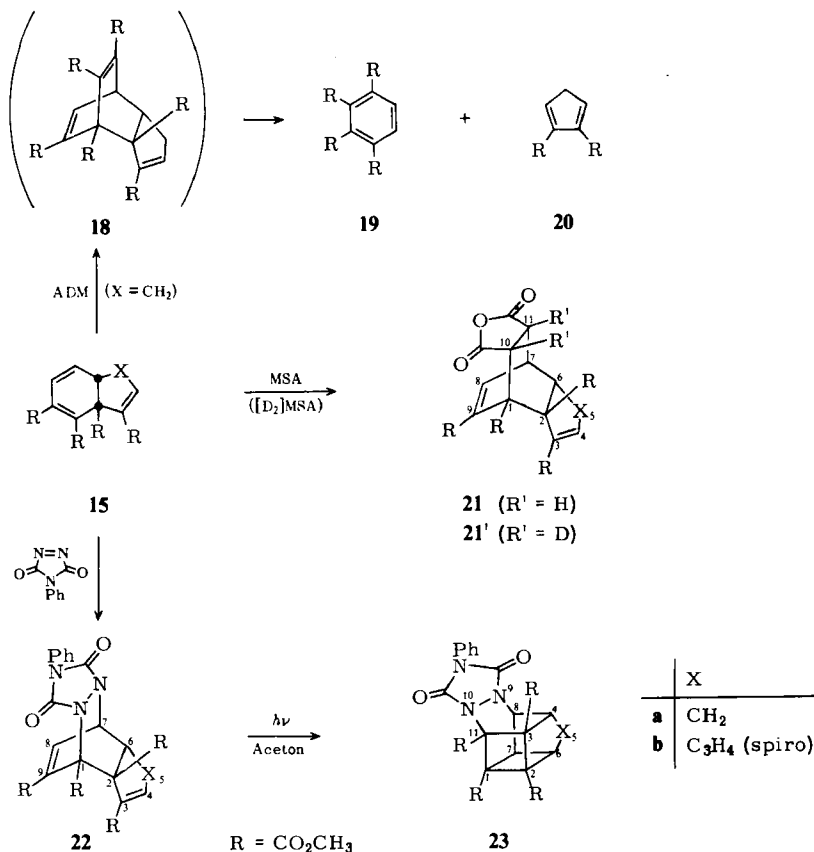
<sup>23)</sup> Vgl. dazu H. E. Zimmerman und J. W. Wilson, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 4036 (1964); H. E. Zimmerman und W. Eberbach, ebenda **95**, 3970 (1973).

<sup>24)</sup> J. M. Mellor und C. F. Webb, J. C. S. Perkin II **1974**, 17, 26; B. C. C. Cantella, J. M. Mellor und C. F. Webb, ebenda **1974**, 22.

<sup>25)</sup> K. Tori, Y. Takano und K. Kitahonoki, Chem. Ber. **97**, 2798 (1964); W. Eberbach, M. Perroud-Argüelles, H. Achenbach, E. Druckrey und H. Prinzbach, Helv. Chim. Acta **54**, 2579 (1971).

<sup>26)</sup> Die Ähnlichkeit der Kopplungswerte von  $J_{6,7}$  und  $J_{7,11}$  (2.4 bzw. 2.9 Hz) in **21** lassen vermuten, daß – im Einklang mit der *endo*-Regel – dem Anhydridring ebenfalls die formulierte Konfiguration zukommt. Die in unserer Kurzmitteilung<sup>27)</sup> für **21** vorgeschlagene *exo,exo*-Struktur muß dahingehend geändert werden.

<sup>27)</sup> W. Eberbach und H. Prinzbach, Helv. Chim. Acta **50**, 2490 (1967).



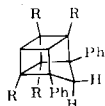
Hochdruckbrenner (Pyrexfilter) werden die Käfigverbindungen **23a, b** in etwa 80% Ausbeute gebildet<sup>28)</sup>.

Während in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **23a, b** die zum Stickstoff  $\alpha$ -ständigen Protonen 8-H bei vergleichbar tiefem Feld absorbieren wie 7-H in **22a, b** (Tab. 4), erscheinen die Signale der übrigen Ringwasserstoffe nun im aliphatischen Bereich. Wegen des diamagnetischen Anisotropieeffektes des Spirodreirings in **23b** sind die Resonanzfrequenzen der benachbarten Wasserstoffe 4-H und 6-H gegenüber denen der a-Reihe deutlich nach höherem Feld verschoben ( $\Delta\delta = 0.55$  bzw.  $0.60$  ppm)<sup>29)</sup>. Die Kopplungskonstante zwischen den geminalen C-5-Protonen ist im Cycloaddukt **23a** erwartungsgemäß von 20 Hz in **22a** auf 12.0 Hz gesunken und entspricht damit dem an einem substituierten Homokuban registrierten Wert<sup>30)</sup>.

<sup>28)</sup> Für lichtinduzierte  $[2\pi + 2\pi]$ -Cycloadditionen im Tricyclo[5.2.2.0<sup>2,6</sup>]undeca-3,8-dien-System gibt es unseres Wissens noch keine anderen Beispiele.

<sup>29)</sup> Zum Anisotropieeffekt des Cyclopropanes vgl. l. c.<sup>81)</sup>

<sup>30)</sup> Die Methylenprotonen in **E** koppeln mit 12.5 Hz<sup>81)</sup>.



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



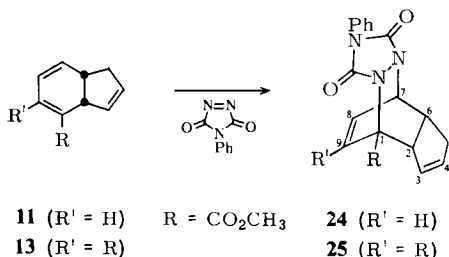


Tab. 4 (Fortsetzung)

Verb.	2-H	3-H	4-H	5a-H (Spiro)	5b-H	6-H	7-H	8-H	9-H	10-H	11-H	Ph	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	J(Hz)
	τ-Werte													
<b>22b<sup>a)</sup></b>			3.60	(8.8-9.2)	6.81	5.15	3.41					2.4-2.7	6.06(3) 6.15(3) 6.23(6)	J <sub>6,7</sub> = 3.3; J <sub>7,8</sub> = 6.0
<b>23a</b>			6.62	8.04	8.17	6.48	6.99	5.40				2.4-2.7	6.17(3) 6.21(3) 6.26(6)	J <sub>4,7</sub> = 1.5; J <sub>4,8</sub> = 2.5; J <sub>6,7</sub> = 6.0; J <sub>7,8</sub> = 6.0; J <sub>5a,5b</sub> = 12.0
<b>23b<sup>a)</sup></b>			7.17	(9.1-9.5)	7.08	6.86	5.12					2.4-2.7	6.15 6.21 6.24 6.26	J <sub>4,6</sub> = 1.5; J <sub>4,7</sub> = 1.6; J <sub>4,8</sub> = 2.5; J <sub>6,7</sub> = 5.7; J <sub>7,8</sub> = 5.7
<b>24</b>	6.24	4.26 (4.65)	4.65 (4.26)	7.40	8.08	6.83	4.98	3.60	3.05			2.5-2.7	6.05	J <sub>2,6</sub> ≈ 8; J <sub>3,4</sub> ≈ 5; J <sub>5a,5b</sub> = 18; J <sub>5a,6</sub> = 10; J <sub>7,8</sub> ≈ 5.5; J <sub>7,9</sub> ≈ 1; J <sub>8,9</sub> = 8
<b>25</b>	≈ 6.2	4.16 (4.32)	4.32 (4.16)	7.40	8.08	7.04	4.90	2.75				2.4-2.7	6.10 6.23	J <sub>3,4</sub> ≈ 5; J <sub>5a,5b</sub> = 18; J <sub>5a,6</sub> = 10; J <sub>6,7</sub> ≈ 3.5; J <sub>7,8</sub> = 6.5

<sup>a)</sup> Zur besseren Übersicht verzichten wir hier, im Text und auf den Bildern auf die Spiro-Numerierung mit gestrichenen Ziffern.

Die Umsetzung der Mono- und Diester **11** bzw. **13** mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion erfolgt bei Raumtemperatur praktisch momentan: beim Zutropfen der tiefroten Lösung des heterocyclischen Olefins in Aceton zu einer Lösung der Triene tritt sofortige Entfärbung ein. Wahrscheinlich ist die deutlich langsamere Additions-geschwindigkeit an die Tetraester **15a, b** auf die sterische Abschirmung des Dien-Systems durch die C-1-Estergruppe zurückzuführen. Mit dem Dihydroinden **17**, bei dem der Angriff des Dienophils noch zusätzlich durch die Phenylgruppe an C-6 erschwert werden sollte, ist eine Addition auch nach mehrstündigem Erhitzen in siedendem Aceton bisher nicht gelungen.



Die Strukturen der in 70–80% Ausbeute isolierten Verbindungen **24** und **25** ergeben sich aus den spektroskopischen Daten, die unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Substitution im Einklang sind mit den an **22a, b** gefundenen Werten (Tab. 4 und exp. Teil).

### Photochemie der Dihydroindene **13**, **15a, b** und **17**

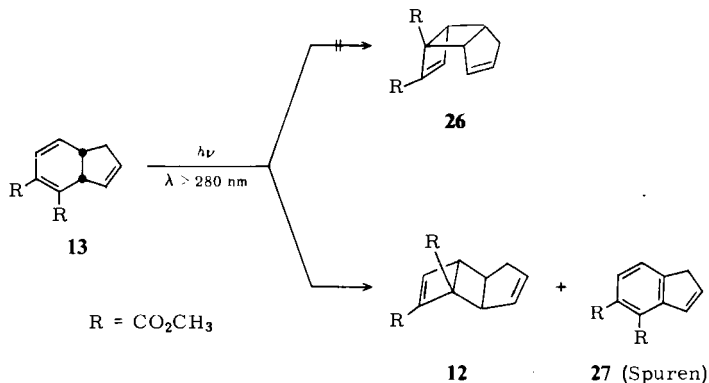
Werden bei Lichtreaktionen Verbindungen gebildet, die unter den experimentellen Bedingungen ebenfalls zur Energieabsorption befähigt sind, so stellt sich zwangsläufig die Frage nach den Desaktivierungswegen dieser angeregten Produkte. Bei den oben beschriebenen Photoisomerisierungen der 1,5-Diene **12**, **14a, b**, **16** entstehen mit den Bicyclen **13**, **15a, b**, **17** Substanzen, die trotz intensiver Absorptionsbanden im 280 bis 300-nm-Bereich<sup>8)</sup> unter den Bedingungen ihrer Bildung relativ stabil sind. Um einen besseren Einblick in das Verhalten derartiger Triene bei Lichteinwirkung zu bekommen und mögliche Substituenteneffekte kennenzulernen, haben wir getrennte Untersuchungen mit den *cis*-Dihydroinden durchgeföhrt<sup>31)</sup>.

#### Belichtung des Diesters **13**

Das Elektronenspektrum des bicyclischen Triens **13** weist ein längstwelliges Absorptionsmaximum bei 296 nm ( $\epsilon = 4950$ ) auf, das dem ester-substituierten 1,3-Cyclohexadien-Chromophor zuzuschreiben ist. Für direkte Belichtungsexperimente werden ca.  $4 \times 10^{-3}$  M Lösungen in Acetonitril mit Licht der Wellenlänge  $> 280$  nm bestrahlt und der Reaktionsfortgang UV-spektrometrisch verfolgt. Nachdem die Extinktion des 296-nm-Maximums auf ca. die Hälfte gesunken ist (1 Stunde), wird abgebrochen und das chromatographisch von höhermolekularem Material abgetrennte Photolysegemisch (ca. 80%) an Hand des

<sup>31)</sup> Der durch thermische Aktivierung von **10** zugängliche Monoester **11**<sup>8)</sup> liefert bei der Belichtung ein sehr komplexes Reaktionsgemisch, dessen Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist.

$^1\text{H}$ -NMR-Spektrums untersucht. Neben dem in Spuren auftretenden Inden **27** werden als Hauptkomponenten die Isomeren **12** und **13** im relativen Verhältnis ca. 7 : 9 identifiziert. Die Einstellung eines stationären Photogleichgewichts zwischen **13** und **12** mit Licht der Wellenlänge  $> 230 \text{ nm}$  (**12** ist oberhalb  $280 \text{ nm}$  praktisch transparent) läßt sich erwartungsgemäß nicht beobachten, da hierbei Zersetzungsreaktionen in weitaus stärkerem Maße konkurrieren.



Für das Auftreten des *syn*-Isomeren **26** liegen keine Hinweise vor. Die Bildung dieses Systems aus dem unsubstituierten *cis*-Dihydroinden ist von *Schwartz* im Zusammenhang mit Arbeiten zur Photochemie des Cyclononatetraens postuliert worden<sup>5)</sup>.

Bei der Bestrahlung von **13** in Aceton ( $E_T = 80 \text{ kcal/mol}$ ) unter sonst gleichen Bedingungen (Pyrexfilter) wird der Tricyclus **12** nur in ca. 5% Ausbeute gebildet; wegen nicht quantitativer Lichtabsorption durch den Sensibilisator entstehen selbst diese geringen Anteile wahrscheinlich über direkt angeregte Zustände des Substrats.

#### Belichtung der Tetraester **15a**, **b**<sup>32)</sup>

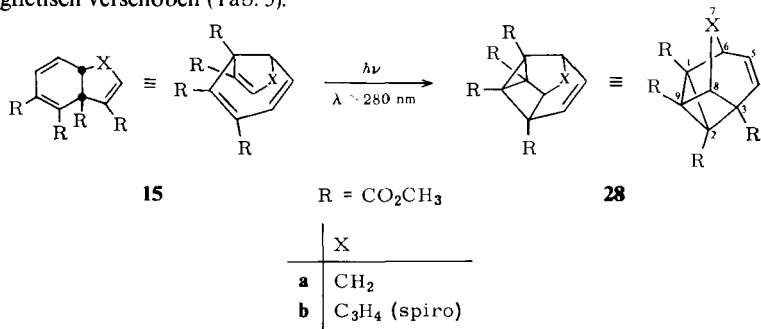
Bei der direkten Anregung des Triens **15a** mit dem pyrex-gefilterten Licht eines Hg-Hochdruckbrenners isoliert man nach relativ langsamer Reaktion (150 mg/6 Stunden; UV-Kontrolle) ein Gemisch, das kein Ausgangsmaterial mehr enthält und aus dem chromatographisch in ca. 70% Ausbeute ein einheitliches Produkt abgetrennt wird. Nachdem sichergestellt war, daß diese Verbindung zu **15a** isomer ist (Massenspektrum, Elementaranalyse), haben wir ihr vor allem an Hand der UV- und  $^1\text{H}$ -NMR-Daten (Tab. 5) die Struktur des intramolekularen Cycloaddukts **28a** zuweisen können.

Entsprechend dem Fehlen von längerwelligen Chromophoren wird im Elektronenspektrum des Tetracyclus nur Endabsorption registriert ( $\epsilon_{220 \text{ nm}} = 1100$ ). Die  $^1\text{H}$ -NMR-Aufnahme von **28a** weist für die Vinylprotonen 4-H/5-H ein AB-Spektrum ( $\tau_{5\text{-H}} = 3.25$ ;  $\tau_{4\text{-H}} = 3.61$ ) mit  $J_{\text{AB}} = 8.2 \text{ Hz}$  auf, dessen beide Zweige durch Kopplung mit 6-H noch weiter aufgespalten sind ( $J_{4,6} = 1.4$ ;  $J_{5,6} = 6.6 \text{ Hz}$ ). Die Zuordnung der restlichen Ringprotonen (Tab. 5) ist durch Entkopplungsexperimente bei 100 MHz gesichert.

Im Einklang mit dem Käfiggerüst von **28** ist auch das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Spiroverbindung **28b**, die unter gleichen Bedingungen wie bei der Photolyse von **15a** aus dem

<sup>32)</sup> Vorläufige Mitteil.: l. c. <sup>27)</sup>.

Dihydroindolen **15b** in knapp 60% Ausbeute erhalten wurde<sup>33)</sup>. Mit dem Ersatz der 7-Methylengruppe durch den Cyclopropanring werden nicht nur die Kopplungsbeziehungen von 6-H und 8-H übersichtlicher, sondern auch deren chemische Verschiebungen in charakteristischer Weise beeinflusst: infolge des Anisotropieeffekts des Dreirings<sup>29)</sup> sind die Signale dieser Protonen gegenüber denen in **28a** um 0.64 bzw. 0.53 ppm diamagnetisch verschoben (Tab. 5).



Trotz nur geringer Absorption im 250-nm-Bereich ( $\epsilon_{250\text{nm}}$  ca. 50) ist der Tetracyclus **28a** bei Einstrahlung mit dem Licht eines Hg-Niederdruckbrenners ( $\lambda = 253.7\text{ nm}$ ) nicht photostabil, sondern wandelt sich in Umkehrung der Bildungsreaktion teilweise in das Dihydroindolen **15a** zurück<sup>34)</sup>. Die Frage nach der Lage des Photogleichgewichts ließ sich jedoch nicht beantworten, da von beiden Seiten nicht weiter verfolgte Nebenreaktionen die Einstellung des Gleichgewichts stören<sup>34)</sup>.

Die Umwandlungen **15a, b**  $\rightarrow$  **28a, b** sind wahrscheinlich an die angeregten Singulettzustände der Substrate gebunden: nach der Belichtung der Triene in Aceton sind <sup>1</sup>H-NMR-spektrometrisch weder **28a, b** noch andere Photoprodukte nachzuweisen<sup>35, 37)</sup>.

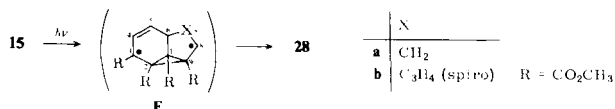
<sup>33)</sup> Zusätzlich wird hierbei ein Produkt gebildet (ca. 20%), dessen Struktur noch nicht aufgeklärt ist. Da im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum jedoch keine Signale oberhalb  $\tau = 8.1$  auftreten (exp. Teil), handelt es sich wahrscheinlich um eine Verbindung, in der der Spirodreiring nicht mehr intakt ist.

<sup>34)</sup> G. Kaupp und H. Prinzbach, Liebigs Ann. Chem. **725**, 52 (1969).

<sup>35)</sup> Intramolekulare Cycloadditionen an strukturell ähnlichen Verbindungen wurden unter direkten<sup>36a)</sup>, unter sensibilisierten<sup>36b)</sup> oder auch unter beiden Belichtungsbedingungen<sup>36c, d)</sup> beobachtet.

<sup>36)</sup> <sup>36a)</sup> R. Criegee und R. Askani, Angew. Chem. **80**, 531 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 537 (1968); E. Hecker, E. Härle, H. U. Schairer, P. Jacobi, W. Hoppe, J. Gassmann, M. Röhl und H. Abel, Angew. Chem. **80**, 913 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 890 (1968); P. K. Freeman und T. D. Ziebarth, J. Org. Chem. **38**, 3635 (1973). — <sup>36b)</sup> W. B. Avila und R. A. Silva, J. C. S. Chem. Commun. **1970**, 94. — <sup>36c)</sup> H. Hart und M. Kuzuya, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 3709 (1974). — <sup>36d)</sup> E. Vedejs, R. P. Steiner und E. S. C. Wu, ebenda **96**, 4040 (1974).

<sup>37)</sup> Als Mechanismus der Umwandlungen **15a, b**  $\rightarrow$  **28a, b** ist eine synchrone  $[2\pi + 2\pi]$ -Cycloaddition wegen des ca. 4.2 Å betragenden C-3/C-8-Abstandes in **15** mit ziemlicher Sicherheit auszuschließen. Wir bevorzugen deshalb eine zweistufige Reaktionsfolge, bei welcher in dem primär gebildeten Diradikal **F** die geometrischen Voraussetzungen für eine Bindungsbildung zwischen C-3 und C-8 sowohl hinsichtlich der Entfernung (ca. 3.0 Å) als auch der relativen Anordnung der Orbitale zueinander sehr viel günstiger sind. Zur Diskussion eines mehrstufigen Mechanismus im Falle einer ähnlichen Photoreaktion vgl. l. c.<sup>36c)</sup>.



Tab. 5. UV- und  $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **28a**, **b** und **30**

Verb.	UV <sup>a)</sup> nm ( $\epsilon$ , max, sh)	$^1\text{H-NMR}$ <sup>b)</sup>							$J$ (Hz)
		4-H	5-H	6-H	7a-H 7b-H (Spiro)	8-H	Ph	$\text{CO}_2\text{CH}_3$	
<b>28a</b>	220 (1100)	3.61	3.25	6.31	7.76	9.17	7.02		$J_{4,5} = 8.2$ ; $J_{4,6} = 1.4$ ; $J_{5,6} = 6.6$ ; $J_{6,7a} = 6.2$ ; $J_{6,8} \approx 1$ ; $J_{7a,7b} = 11.2$ ; $J_{7a,8} = 1.4$ ; $J_{7b,8} = 2.3$
<b>28b<sup>c)</sup></b>	220 (1600)	3.55	3.31	6.95	(9.0–10.0)	7.55			$J_{4,5} = 8.4$ ; $J_{4,6} = 1.7$ ; $J_{5,6} = 6.4$ ; $J_{6,8} = 2.5$
<b>30</b>	ca. 275 (9800, sh) 255 (13500, max)	7.04 (7.50)	7.50 (7.04)	6.20	7.14	2.4–2.8			$J_{4,5} = 8.5$ ; $J_{7a,7b} = 17.1$

a) In Äthanol.

b) In  $\text{CDCl}_3$ ; 100 MHz.c) Vgl. <sup>a)</sup> in Tab. 4.

## Belichtung des Diphenyl-tetraesters 17

Die direkte Photolyse von **17** ( $\lambda > 280$  nm; sauerstoff-freies Acetonitril) führt nach vollständigem Umsatz (250 mg/140 min) zu einem öligen, rotbraunen Reaktionsgemisch, aus dem sich als einzige definierte Komponente in 50–60% Ausbeute ein isomeres Produkt (Schmp. 158–159°C) isolieren läßt.

Das Elektronenspektrum dieser Verbindung weist ein Absorptionsmaximum bei 255 nm ( $\epsilon = 13\,500$ ) und eine schwach ausgeprägte Schulter bei ca. 275 nm ( $\epsilon = 9800$ ) auf. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Aufnahme enthält neben den Signalen für die Phenyl- und die magnetisch nicht äquivalenten Methylesterprotonen zwei AB-Quartette mit  $J_{\text{AB}} = 8.5$  und 17.1 Hz (Tab. 5). Der letztgenannte große Kopplungswert zwischen den bei  $\tau = 6.20$  und 7.14 absorbierenden Protonen ist ein guter Hinweis dafür, daß diese Wasserstoffe einer Cyclohexen-Methylengruppe angehören und der Fünfring mithin während der Photo-reaktion unverändert blieb.

Eine zuverlässige Strukturzuordnung war jedoch erst mit Hilfe einer  $^{13}\text{C-NMR}$ -Analyse möglich<sup>38)</sup>. Dem Spektrum ist zu entnehmen, daß das Ringsystem des Isomeren aus vier  $\text{sp}^2$ - und fünf  $\text{sp}^3$ -hybridisierten C-Atomen besteht. Aus der Multiplizität der Signale lassen sich zusätzlich die folgenden Informationen gewinnen: (1) die olefinischen Kohlenstoffe tragen – wie schon aus dem Protonenspektrum hervorging – keine Wasserstoffe und (2) von den gesättigten C-Atomen liegen zwei quartär ( $-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-$ ), zwei tertiär ( $-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{H}$ ) und eines sekundär ( $\text{H}-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{H}$ ) vor (Tab. 6).

Tab. 6.  $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten von **30** (chemische Verschiebung ( $\delta$ ) und Multiplizität der Ringkohlenstoff-Signale)

$\delta^a)$ (ppm)	Multiplizität	Zuordnung
150.5	s	C-8
135.0	s	} C-2, C-3, C-9
132.8	s	
132.2	s	
73.8	s	
45.2	t	C-7
39.3	s	C-6
36.6	d	} C-4, C-5
33.6	d	

<sup>a)</sup> In  $\text{CDCl}_3$ ; TMS = 0.

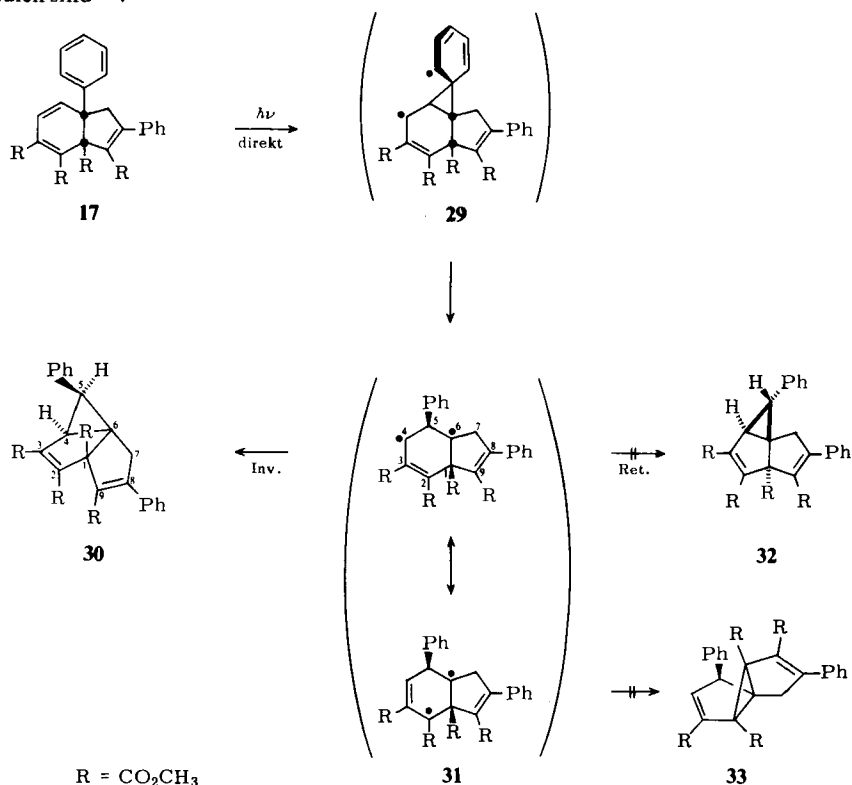
An Hand dieser Befunde und in Übereinstimmung mit den  $^1\text{H-NMR}$ - und UV-Daten haben wir dem Photoisomeren von **17** die tricyclische Struktur **30** zugewiesen<sup>39)</sup>. Die Bildung dieser Verbindung läßt sich zwanglos über einen Di- $\pi$ -Methan-Mechanismus

<sup>38)</sup> Herrn Dr. H. Fritz, Ciba-Geigy AG Basel, danken wir für die Aufnahme des Spektrums.

<sup>39)</sup> Die für das Photoisomere von **17** in einem Vortragsreferat vorgeschlagene Struktur eines Bicyclobutan-Derivats<sup>40)</sup> muß in diesem Sinne korrigiert werden.

<sup>40)</sup> W. Eberbach und H. Prinzbach, *Chimia* **22**, 502 (1968).

deuten, bei dem Diradikale vom Typ **29** und **31** mögliche, aber nicht notwendige Zwischenstufen sind <sup>41)</sup>.



In Übereinstimmung mit mechanistischen Befunden an geeigneten Di- $\pi$ -Systemen <sup>42)</sup> erfolgt der Ringschluß in **31** unter Inversion an C-6 (*anti*-disrotatorisch) zu **30** und nicht unter Retention zu dem – wegen der quasi-*trans*-Verknüpfung der Fünfringe allerdings wesentlich gespannteren – Isomeren **32**. Die Unterscheidung zwischen den Alternativformeln ist an Hand der für 4-H und 5-H registrierten Kopplungskonstanten eindeutig zu treffen: der für eine *cis*-Kopplung von Cyclopropanprotonen typische Wert von 8.5 Hz ist nur mit der Struktur **30** vereinbar.

Die Bildung des tricyclischen Diens **33** durch Ringschluß zwischen C-6 und der ester-substituierten Position des Allylradikals (C-2) in **31** war ebenfalls nicht nachweisbar, obwohl nach Modellvergleichen die sterischen Voraussetzungen hierbei sogar etwas günstiger sein sollten als in **30**.

Wie im Fall der Dihydroindene **13** und **15 a, b** weisen die angeregten Triplett- und Singulettzustände auch für **17** abweichende chemische Eigenschaften auf. Bei der acetonsensibilisierten Belichtung von **17** wird das Substrat zwar in langsamer Reaktion umgesetzt, neben Zersetzungsprodukten ist jedoch die Bildung von **30** nicht beobachtet worden.

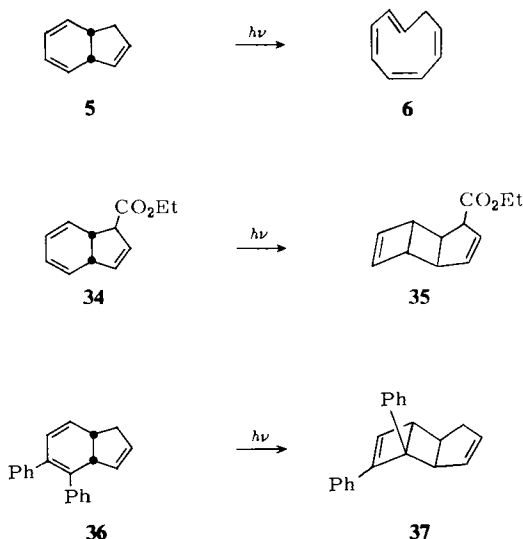
<sup>41)</sup> H. E. Zimmerman, D. P. Werthemann und K. S. Kamm, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 439 (1974).

<sup>42)</sup> S. S. Hixson, P. S. Mariano und H. E. Zimmerman, Chem. Rev. **73**, 531 (1973).



## Anmerkungen

Für eine Reihe bekannter Reaktionen von *cis*-Dihydroindenen ist die Dien-Anordnung im Sechsring der photoaktive Teil des Moleküls. Umwandlungen wie z. B. **5** → **6**<sup>2, 7)</sup>, **34** → **35**<sup>43)</sup> oder **36** → **37**<sup>44)</sup> entsprechen damit den für 1,3-Cyclohexadien-Derivate dominanten Prozessen der Hexatrien- bzw. Bicyclo[2.2.0]hexen-Bildung<sup>45)</sup>.



Während das disubstituierte Substrat **13** mit der Isomerisierung zu **12** diesem Schema folgt, verändern zusätzliche Substituenten das Bild drastisch: die beiden Tetraester **15a** und **15b** werden unter Beteiligung der C=C-Doppelbindung des Fünfrings in die Käfigverbindungen **28a, b** umgewandelt, und das Diphenyl-Derivat **17** reagiert weder als Cyclohexadien noch als bicyclisches Trien sondern in einer Di- $\pi$ -Methan-Umlagerung zwischen dem Phenylring an C-6 und der benachbarten Vinylgruppe zu dem Tricyclus **30**.

Bemerkenswert in diesem Zusammenhang sind kürzlich publizierte Befunde mit dem Tetraphenyl-dihydroindenon **38**, das sich bei der Belichtung wiederum anders verhält: die Bildung der Isomeren **41**–**43** wird über das Diradikal **40** als gemeinsame Zwischenstufe gedeutet, aus welcher **41** durch direkte Kombination, die beiden Trienone **42** und **43** durch Bindungsverknüpfung nach einer 1,2- bzw. 1,4-Acylverschiebung hervorgehen<sup>46)</sup>. Anders als im Fall von **17** fungieren hierbei zwei C=C-Doppelbindungen des bicyclischen Ringsystems als  $\pi$ -Einheiten für die erste Stufe des Di- $\pi$ -Methan-Mechanismus.

Die an allen Dihydroindenen beobachtete Spezifität der jeweiligen Produktbildung ist ein überraschendes Ergebnis, für das eine überzeugende Interpretation noch aussteht. Ohne genauere Kenntnis von elektronischen und geometrischen Details der angeregten

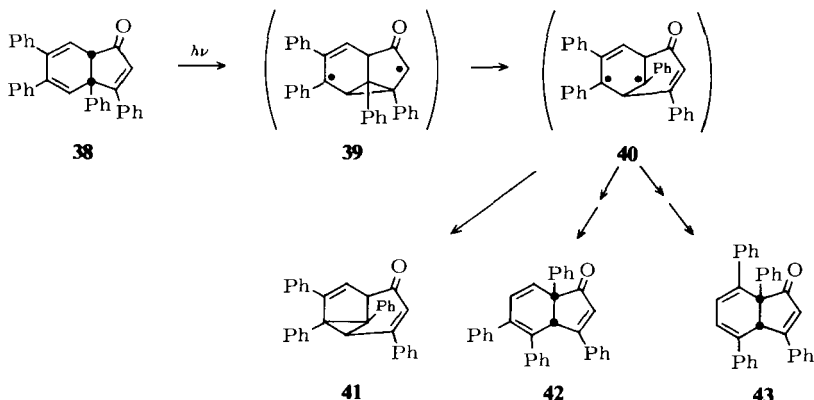
<sup>43)</sup> G. J. Fonken und W. Moran, Chem. Ind. (London) **1963**, 1841.

<sup>44)</sup> D. Hunkler, Dissertation, Univ. Freiburg i. Br. 1969.

<sup>45)</sup> Z. B. H. Prinzbach, H. Hagemann, J. H. Hartenstein und R. Kitzing, Chem. Ber. **98**, 2201 (1965); W. G. Dauben, J. Rabinowitz, N. D. Vietmeyer und P. H. Wendschuh, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 4285 (1972), und zitierte Literatur.

<sup>46)</sup> D. W. Jones, J. C. S. Perkin I **1973**, 1951.

Zustände erscheint die Abschätzung der Einflüsse von Substituenten auf die Photoaktivität von strukturgleichen Substraten wenig sinnvoll<sup>47)</sup>. An Hand des empirischen Materials sei jedoch einmal mehr darauf hingewiesen, daß photochemische Reaktionsmechanismen durch Substituenten entscheidend beeinflusst werden können.



Herrn Prof. Dr. H. Prinzbach danke ich für großzügige Förderung dieser Arbeit und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung.

## 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, Varian XL 100 und Atlas CH-4 Spektrometer zur Verfügung. Alle  $\tau$ -Werte der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sind auf Tetramethylsilan als internen Standard bezogen. Als UV-Strahlungsquelle diente ein mit Leitungswasser gekühlter Quecksilberhochdruckbrenner (Q 81, Quarz-lampengesellschaft Hanau, 70 W). Alle Lösungen wurden vor Beginn der Bestrahlung mit Reinstickstoff gesättigt; die Innentemperatur betrug stets ca.  $0^\circ\text{C}$  (Außenkühlung  $-30$  bis  $-20^\circ\text{C}$ ). Als Filter wurden Pyrexstutzen (Filtergrenze ca. 280 nm), Vycorstutzen (Filtergrenze ca. 230 nm) oder Quarzstutzen (Filtergrenze ca. 200 nm) verwendet.

**Belichtung von Tricyclo[4.3.0.0<sup>2,5</sup>]nona-3,8-dien-2-carbonsäure-methylester (10):** Nach ein-stündiger Belichtung von jeweils 100 mg (0.57 mmol) **10**<sup>8)</sup> in 250 ml absol. Acetonitril (Vycor-filter) bzw. 250 ml Aceton (Pyrexfilter) wird unverändertes Ausgangsprodukt wiedergewonnen. Bei der Photolyse in Acetonitril unter Verwendung eines Quarzfilters tritt Zersetzung ein. Nach einer Belichtungsdauer von 30 min (ca. 40% Umsatz) kann weder Bicyclo[4.3.0]nona-2,4,8-trien-2-carbonsäure-methylester (**11**) noch ein anderes definiertes Produkt identifiziert werden ( $^1\text{H-NMR}$ ).

**Direkte Belichtung von Tricyclo[4.3.0.0<sup>2,5</sup>]nona-3,8-dien-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (12):** Die Lösung aus 100 mg (0.43 mmol) **12**<sup>8)</sup> in 250 ml Acetonitril wird 10 min bestrahlt (Vycorfilter). Nach säulenchromatographischer Abtrennung des höhermolekularen Materials ( $\text{SiO}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) werden neben Spuren von 4,5-Indendicarbonsäure-dimethylester (**27**) 66 mg eines Gemisches

<sup>47)</sup> Zur theoretischen Deutung von Substituenteneffekten bezüglich der Stereo- und Regioselektivität bei Photocycloadditionen vgl. W. C. Herndon, Fortschr. Chem. Forsch. **46**, 141 (1974), und dort zitierte Literatur.

aus **12** und Bicyclo[4.3.0]nona-2,4,8-trien-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (**13**)<sup>8)</sup> im relativen Verhältnis ca. 1 : 1 (<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum) isoliert.

*Sensibilisierte Belichtung von 12:* Die Lösung aus 100 mg (0.43 mmol) **12**<sup>8)</sup> in 250 ml Aceton wird 80 min bestrahlt (Pyrexfilter). Nach Aufarbeitung wie bei der direkten Belichtung von **12** erhält man 84 mg eines Substanzgemisches aus **12**, **13** und **27** im relativen Verhältnis ca. 8 : 7 : 1.

*Direkte Belichtung von Tricyclo[4.3.0.0<sup>2,5</sup>]nona-3,8-dien-1,2,3,9-tetracarbonsäure-tetramethylester (**14a**) und der Spiroverbindung **14b**:* Die Lösung aus 100 mg (0.29/0.26 mmol) **14a/14b**<sup>8)</sup> in 250 ml reinem Acetonitril wird 20 min bestrahlt (Vycorfilter). Säulenchromatographie des Bestrahlungsproduktes an SiO<sub>2</sub> (Säule 30 × 1.7 cm) mit Äther als Eluierungsmittel liefert als identifizierte Produkte 42/31 mg (42/31 %) Bicyclo[4.3.0]nona-2,4,8-trien-1,2,3,9-tetracarbonsäure-tetramethylester (**15a**)<sup>8)</sup> und die Spiroverbindung **15b** sowie anschließend 17/23 mg (17/23 %) **14a/14b**; der Rest ist polymeres Material (41/46 %).

*Sensibilisierte Belichtung von 14a/14b:* Die Lösung aus 100 mg (0.29/0.26 mmol) **14a/14b**<sup>8)</sup> in 250 ml Aceton wird 40 min bestrahlt (Pyrexfilter). Die wie bei der direkten Belichtung von **14a, b** ausgeführte säulenchromatographische Trennung liefert 67/62 mg (67/62 %) **15a/15b**<sup>8)</sup> und 24/26 mg (24/26 %) **14a/14b**.

*Direkte Belichtung von 6,8-Diphenyltricyclo[4.3.0.0<sup>2,5</sup>]nona-3,8-dien-1,2,3,9-tetracarbonsäure-tetramethylester (**16**):* a) Mit Licht der Wellenlänge > 280 nm: Die Lösung aus 100 mg (0.20 mmol) **16**<sup>8)</sup> in 250 ml Acetonitril wird 40 min bestrahlt (Pyrexfilter). Säulenchromatographie des Reaktionsproduktes an SiO<sub>2</sub> (Säule 30 × 1.7 cm) mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/5 % Äther liefert neben wenig nicht identifiziertem Material ca. 85 mg (ca. 85 %) Ausgangsprodukt **16** zurück. 6,8-Diphenylbicyclo[4.3.0]nona-2,4,8-trien-1,2,3,9-tetracarbonsäure-tetramethylester (**17**)<sup>8)</sup> ist <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch nicht nachweisbar.

b) Mit Licht der Wellenlänge > 230 nm: Die Lösung aus 100 mg (0.20 mmol) **16**<sup>8)</sup> in 250 ml Acetonitril wird 15 min bestrahlt (Vycorfilter). Nach der Trennung wie unter a) erhält man ca. 45 mg eines nicht identifizierten Gemisches und anschließend ca. 50 mg (ca. 50 %) **16**. **17** ist nicht nachweisbar (<sup>1</sup>H-NMR).

*Sensibilisierte Belichtung von 16:* Die Lösung aus 100 mg (0.20 mmol) **16**<sup>8)</sup> in 250 ml Aceton wird 40 min bestrahlt (Pyrexfilter). Die chromatographische Trennung wie bei der direkten Belichtung ergibt als identifizierte Produkte ca. 35 mg (ca. 35 %) **16** und ca. 25 mg (ca. 25 %) **17**.

*Thermolyse von 10:* vgl. l. c.<sup>8)</sup>.

*Thermolyse von 12:* Die Lösung aus 500 mg (2.14 mmol) **12** in 2 ml Perchlorbutadien wird 70 min auf 140°C erhitzt. Durch Chromatographie an SiO<sub>2</sub> (Säule 30 × 1.7 cm) mit CCl<sub>4</sub> gewinnt man zunächst das Lösungsmittel zurück und erhält anschließend mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/10 % Äther 435 mg (88 %) des Dihydroindens **13** als farbloses Öl; nach Destillation 340 mg (68 %). **13** ist identisch mit dem bei der Photolyse von **12** erhaltenen Produkt (vgl. oben und l. c.<sup>8)</sup>).

*Thermolyse von 14a:* Die Lösung aus 300 mg (0.86 mmol) **14a** in 2 ml Perchlorbutadien (PCB) wird 30 min auf 175°C erhitzt. Durch Chromatographie des Reaktionsproduktes an SiO<sub>2</sub> (Säule 40 × 1.7 cm) mit CCl<sub>4</sub> gewinnt man zunächst das PCB zurück und erhält anschließend mit Äther 248 mg (83 %) **15a** als farbloses Öl, das beim Stehenlassen fest wird. Die aus Methanol umkristallisierte Verbindung (Schmp. 128°C) ist identisch mit dem bei der Photolyse von **14a** erhaltenen Dihydroinden **15a** (vgl. oben und l. c.<sup>8)</sup>).

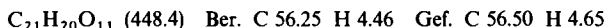
*Thermolyse von 14b:* Die Lösung aus 200 mg (0.53 mmol) **14b**<sup>8)</sup> in 2 ml Perchlorbutadien wird 60 min auf 175°C erhitzt. Nach Aufarbeitung wie bei der Thermolyse von **14a** erhält man 150 mg (75 %) eines farblosen Öles, das beim Stehenlassen fest wird. Die aus Methanol kristallisierende Verbindung (Schmp. 135°C) ist identisch mit dem bei der Photolyse von **14b** erhaltenen Dihydroinden **15b** (vgl. oben und l. c.<sup>8)</sup>).

**Thermolyse von 16:** Die Lösung aus 200 mg (0.40 mmol) **16**<sup>4b)</sup> in 3 ml Perchlorbutadien wird 30 min auf 175 °C erhitzt. Nach Aufarbeitung wie bei der Thermolyse von **14a** isoliert man 165 mg (83 %) eines schwach gelben Öles. Die aus Methanol kristallin anfallende Verbindung (Schmp. 161 °C) ist identisch mit dem bei der sensibilisierten Belichtung von **16** erhaltenen Dihydroinden **17** (vgl. oben und l. c.<sup>4b)</sup>).

**Umsetzung von 15a mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (ADM):** Das Gemisch aus 350 mg (1.00 mmol) **15a** und 1.30 g (9.2 mmol) ADM wird 12 h auf 130 °C erhitzt. Säulenchromatographie des braunen, viskosen Reaktionsproduktes an  $\text{SiO}_2$  (Säule 50 × 2.5 cm) mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Eluierungsmittel liefert neben unverbrauchtem ADM und nicht identifizierten Gemischen (wahrscheinlich Reaktionsprodukte des ADM) 80 mg einer kristallinen Verbindung (Schmp. 130–131 °C, aus Methanol), die als 1,2,3,4-Benzolzettracarbonsäure-tetramethylester (**19**)<sup>4b)</sup> identifiziert wurde.

**Tricyclo[5.2.2.0<sup>2,6</sup>]undeca-3,8-dien-1,2,3,9,10,11-hexacarbonsäure-1,2,3,9-tetramethylester-10,11-anhydrid (21a):** Die Lösung aus 500 mg (1.43 mmol) **15a** und 150 mg (1.53 mmol) Maleinsäureanhydrid in 10 ml Chlorbenzol wird 25 h rückfließend erhitzt. Anschließend hält man die Reaktionslösung 15 h bei 0 °C; danach haben sich 510 mg (80 %) **21a** kristallin abgeschieden. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol erhält man 460 mg **21a** in farblosen Kristallen. Schmp. 222 °C.

IR (KBr): 3000, 2950, 1870, 1780, 1750, 1740, 1725, 1635, 1440, 1385, 1240, 1215, 1140, 1085, 1040, 968, 950, 927, 910, 877, 845, 810, 798, 775, 760, 726, 705, 687, 634  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Acetonitril):  $\epsilon_{220\text{nm}} = 6200$ . – <sup>1</sup>H-NMR: Tab. 4.

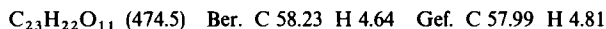


Entsprechend wird das markierte Addukt **21'a** aus **15a** und Dideuteriomaleinsäureanhydrid gewonnen.

IR (KBr): 3000, 2950, 1870, 1780, 1740, 1725, 1635, 1440, 1280, 1220, 1160, 1140, 1120, 1065, 1038, 975, 953, 945, 892, 880, 793, 738, 727, 707  $\text{cm}^{-1}$ . – <sup>1</sup>H-NMR: Tab. 4.

**Spiro[cyclopropan-1,5'-tricyclo[5.2.2.0<sup>2,6</sup>]undeca-3',8'-dien]-1',2',3',9',10',11'-hexacarbonsäure-1',2',3',9'-tetramethylester-10',11'-anhydrid (21b):** Die Lösung aus 200 mg (0.53 mmol) **15b** und 90 mg (0.92 mmol) Maleinsäureanhydrid in 2 ml Chlorbenzol wird 25 h rückfließend erhitzt. Das Lösungsmittel zieht man bei  $10^{-2}$  Torr ab und löst den Rückstand in 2 ml Benzol. Nach 15 h Stehenlassen bei 0 °C haben sich 160 mg (64 %) **21b** kristallin abgeschieden. Schmp. 230 °C (aus Benzol).

IR (KBr): 3000, 2950, 1870, 1780, 1735, 1620, 1440, 1330, 1280, 1210, 1110, 1085, 1050, 925, 900, 803, 768  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 245 \text{ nm} (9500)$ . – <sup>1</sup>H-NMR: Tab. 4.



Entsprechend wird das markierte Addukt **21'b** aus **15b** und Dideuteriomaleinsäureanhydrid gewonnen.

IR (KBr): 3000, 2950, 1860, 1780, 1730, 1625, 1440, 1308, 1275, 1220 (br), 1162, 970 (br), 893, 800, 765, 748  $\text{cm}^{-1}$ . – <sup>1</sup>H-NMR: Tab. 4.

**Addition von 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (PTD) an 15a:** Zu der Lösung aus 200 mg (0.57 mmol) **15a** in 2 ml Aceton fügt man 110 mg (0.63 mmol) in 8 ml Aceton gelöstes PTD hinzu. Nach 15 h Stehenlassen bei Raumtemp. ist die intensiv rote Farbe des PTD verschwunden; das Reaktionsgemisch ist nun hellgelb. Nach Abziehen des Acetons und Zugabe von 5 ml Methanol wird es 15 h bei 0 °C gehalten. Danach haben sich 240 mg (80 %) des Adduktes **22a** in farblosen Kristallen abgeschieden. Schmp. 192 °C (Zers.).

<sup>4b)</sup> L. F. Fieser und M. A. Peters, J. Amer. Chem. Soc. **54**, 4347 (1932).

IR (KBr): 2950, 1760, 1740, 1720, 1500, 1430, 1400, 1300, 1255, 1220, 1150, 1050, 760, 640  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 262 nm (3150). –  $^1\text{H-NMR}$ : Tab. 4.

$\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_{10}$  (525.5) Ber. C 57.14 H 4.41 N 8.00 Gef. C 57.38 H 4.67 N 8.19

*Addition von 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (PTD) an 15b*: Entsprechend der Vorschrift für **15a** werden aus 200 mg (0.53 mmol) **15b** und 130 mg (0.75 mmol) PTD nach einer Reaktionszeit von 20 h bei Raumtemperatur 250 mg (85%) **22b** erhalten. Aus Methanol farblose Kristalle, Schmp. 188°C (Zers.).

IR (KBr): 3000, 2950, 1775, 1720, 1620 (w), 1500, 1430, 1400, 1325, 1260, 1215, 760, 645  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 220 (17200), 245 nm (10800, sh). –  $^1\text{H-NMR}$ : Tab. 4.

$\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_{10}$  (551.5) Ber. C 58.80 H 4.57 N 7.62 Gef. C 58.62 H 4.71 N 7.85

*Belichtung von 22a*: 150 mg (0.29 mmol) **22a** werden in 220 ml Aceton 2 h bestrahlt (Pyrexfilter). Nach Abziehen des Lösungsmittels fügt man zu dem farblosen, öligen Rückstand 2 ml Methanol und hält die Lösung 5 h bei 0°C. Danach haben sich 125 mg (83%) **23a** in farblosen Kristallen abgeschieden. Schmp. 217°C (aus Methanol).

IR (KBr): 3000, 2950, 1750, 1720, 1500, 1440, 1400, 1330, 1300, 1280, 1260, 1230, 1210, 1130, 760, 680, 640  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 218 nm (13700). –  $^1\text{H-NMR}$ : Tab. 4.

$\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_{10}$  (525.5) Ber. C 57.14 H 4.41 N 8.00 Gef. C 57.19 H 4.49 N 8.15

*Belichtung von 22b*: Unter Bestrahlungsbedingungen wie bei **22a** erhält man aus 100 mg **22b** nach 90 min (vollständiger Umsatz) 78 mg (78%) der Käfigverbindung **23b**, die aus Methanol in farblosen Kristallen anfällt. Schmp. 232°C.

IR (KBr): 2950, 1780, 1750, 1720, 1500, 1410, 1270, 1220, 1130, 1060, 760, 705  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 218 nm (14400). –  $^1\text{H-NMR}$ : Tab. 4.

$\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_{10}$  (551.5) Ber. C 58.80 H 4.57 N 7.62 Gef. C 59.02 H 4.69 N 7.80

*Addition von 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (PTD) an 13*: Zu der Lösung von 200 mg (0.86 mmol) **13** in 2 ml Aceton läßt man 165 mg (0.95 mmol) in 8 ml Aceton gelöstes PTD zutropfen: es erfolgt momentane Entfärbung der tiefroten PTD-Lösung. Man hält das Gemisch noch 5 h bei Raumtemp., entfernt sodann das Aceton und fügt 2–3 ml Methanol hinzu. Nach 15 h Stehenlassen bei 0°C haben sich 270 mg (77%) **25** in farblosen Kristallen abgeschieden. Schmp. 190–191°C (aus Methanol).

IR (KBr): 2950, 1760, 1720, 1700, 1620 (w), 1490, 1440, 1400, 1270, 1210, 1160, 1120, 1090, 755, 635, 505  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Acetonitril):  $\epsilon_{220\text{nm}} = 16800$ . –  $^1\text{H-NMR}$ : Tab. 4.

$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_6$  (409.4) Ber. C 61.61 H 4.68 N 10.27 Gef. C 61.44 H 4.62 N 10.55

*Addition von 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (PTD) an 11*: Analog werden aus 200 mg (1.14 mmol) **11** und 225 mg (1.28 mmol) PTD 290 mg (72%) des Adduktes **24** gewonnen. Schmp. 200–201°C (aus Methanol).

IR (KBr): 2950, 1770, 1750, 1720, 1490, 1400, 1290, 1280, 1140, 1100, 790, 780, 770, 740, 690, 630  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 251 nm (4000). –  $^1\text{H-NMR}$ : Tab. 4.

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_4$  (351.4) Ber. C 64.95 H 4.88 N 11.96 Gef. C 64.98 H 4.93 N 12.06

*Direkte Belichtung von 13*: Die Lösung aus 100 mg (0.43 mmol) **13** in 220 ml Acetonitril wird 1 h bestrahlt (Pyrexfilter). Nach säulenchromatographischer Abtrennung von höhermolekularem Material ( $\text{SiO}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) erhält man ein Gemisch aus **12** und **13** (zusammen ca. 80%) im relativen Verhältnis ca. 7:9 ( $^1\text{H-NMR}$ ); das in Spuren gebildete Inden **27** läßt sich an den Estersignalen bei  $\tau = 6.16$  und 6.19 identifizieren<sup>8)</sup>.

*Sensibilisierte Belichtung von 13*: 100 mg (0.43 mmol) **13** werden in 220 ml Aceton 1 h bestrahlt (Pyrexfilter). Nach Aufarbeitung wie bei der direkten Belichtung von **13** erhält man 95 mg eines Gemisches aus **12**, **13** und **27** im relativen Verhältnis ca. 5:90:5 ( $^1\text{H-NMR}$ ).

*Belichtung von 15a:* Die Lösung aus 150 mg (0.43 mmol) **15a** in 320 ml absolutem Äther wird 6 h bestrahlt (Pyrexfilter). Säulenchromatographie des vom Lösungsmittel befreiten Rohproduktes an  $\text{SiO}_2$  (Säule  $30 \times 1.7$  cm) liefert mit Äther zunächst 101 mg (67%) **28a**, anschließend 18 mg eines nicht identifizierten Produktgemisches. Der als farbloses Öl anfallende Tetracyclo[4.3.0.0<sup>2,9</sup>.0<sup>3,8</sup>]non-4-en-1,2,3,9-tetracarbonsäure-tetramethylester (**28a**) kristallisiert aus n-Hexan/Äther in farblosen Kristallen. Schmp. 78°C.

IR (KBr): 3000, 1770, 1745, 1730, 1450, 1310, 1290, 1170, 1100, 1085, 1025, 998, 950, 925, 890, 842, 750, 735, 710, 655  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Äthanol):  $\epsilon_{220\text{nm}} = 1100$ . – <sup>1</sup>H-NMR: Tab. 5. – MS:  $m/e = 350$  ( $\text{M}^+$ , 1%), 319 (20), 305 (14), 259 (100), 247 (40), 231 (34), 201 (13), 173 (10), 143 (12), 129 (14), 115 (9), 59 (21).

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_8$  (350.3) Ber. C 58.28 H 5.14 Gef. C 58.25 H 5.38

Nach einstündiger Belichtung von 100 mg **15a** in 220 ml Aceton wird **15a** unverändert wiedergewonnen (<sup>1</sup>H-NMR).

*Belichtung von 15b:* 150 mg (0.40 mmol) **15b** werden in 320 ml Äther solange bestrahlt (Pyrexfilter), bis die 285-nm-UV-Absorptionsschulter des Triens praktisch verschwunden ist (6 h). Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand an  $\text{SiO}_2$  chromatographiert (Säule  $30 \times 1.7$  cm). Mit Äther als Eluierungsmittel erhält man in den ersten Fraktionen 84 mg (56%) Spiro[cyclopropan-1,7-tetracyclo[4.3.0.0<sup>2,9</sup>.0<sup>3,8</sup>]non-4'-en]-1',2',3',9'-tetracarbonsäure-tetramethylester (**28b**), anschließend 43 mg eines nicht identifizierten Gemisches, das nach Aussage des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums zu ca. 75% aus einer Komponente besteht (<sup>1</sup>H-NMR-Signale, in  $\text{CDCl}_3$ :  $\tau = 3.0$  (1, m), 4.6 (1, m), 5.8–6.3 (1, m), 6.19, 6.21, 6.27 und 6.29 (je 3, s), 7.1–7.4 (1, m), 7.6–8.1 (4, m)). Das als farbloses Öl anfallende Photoprodukt **28b** kristallisiert aus n-Hexan/Äther. Schmp. 105°C (farblose Kristalle).

IR (KBr): 3050, 2950, 1740, 1450, 1310, 1210, 1085, 1055, 1020, 950, 938, 755, 728, 692  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Äthanol):  $\epsilon_{220\text{nm}} = 1600$ . – <sup>1</sup>H-NMR: Tab. 5.

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_8$  (376.4) Ber. C 60.64 H 5.32 Gef. C 60.88 H 5.31

Nach einstündiger Belichtung von 100 mg **15b** in 220 ml Aceton wird **15b** unverändert wiedergewonnen (<sup>1</sup>H-NMR).

*Direkte Belichtung von 17:* Die Lösung aus 250 mg (0.50 mmol) **17** in 220 ml Acetonitril wird 140 min bestrahlt (Pyrexfilter). Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das aus drei Ansätzen vereinigte Rohprodukt an  $\text{SiO}_2$  chromatographiert (Säule  $40 \times 1.5$  cm,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/10\%$  Äther). Man erhält 78 mg eines nicht identifizierten, komplexen Produktgemisches, anschließend 518 mg eines hellgelben Öles, welches nach Aussage des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums zu ca. 80% aus einer Komponente besteht. Das Öl wird in 2–3 ml Methanol gelöst. Nach 15 h Stehenlassen bei 0°C haben sich 380 mg (51%) 5,8-Diphenyltricyclo[4.3.0.0<sup>4,6</sup>]nona-2,8-dien-1,2,3,9-tetracarbonsäure-tetramethylester (**30**) kristallin abgeschieden. Schmp. 158–159°C.

IR (KBr): 2950, 1725, 1630, 1490, 1440, 1350, 1290, 1240, 1210, 1120, 777, 760, 702  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Äthanol):  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 255$  (13500), ca. 275 nm (9800, sh). – <sup>1</sup>H-NMR: Tab. 5. – <sup>13</sup>C-NMR: Tab. 6. – MS:  $m/e = 502$  ( $\text{M}^+$ , 6%), 470 (3), 442 (20), 411 (12), 410 (12), 379 (9), 351 (8), 323 (7), 307 (4), 293 (5), 265 (21), 252 (8), 221 (3), 189 (5), 129 (11), 128 (12), 121 (100), 105 (5), 91 (6), 77 (6), 59 (14).

$\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{O}_8$  (502.5) Ber. C 69.31 H 5.21 Gef. C 69.24 H 5.22

*Sensibilisierte Belichtung von 17:* Die Lösung aus 100 mg (0.2 mmol) **17** in 250 ml Aceton wird 30 min bestrahlt (Pyrexfilter). Nach Chromatographie des Rohproduktes an  $\text{SiO}_2$  (Säule  $30 \times 1.7$  cm) erhält man ca. 90 mg eines Gemisches, welches ca. 60% **17** enthält. **30** ist <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch nicht zu identifizieren (Nachweisgrenze ca. 3%).