

Photochemische Isomerisierung von Dibenzohomobarrelen

Helfried Hemetsberger*, Wolfgang Bräuer und Dietmar Tartler

Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität Bochum,
Postfach 102148, D-4630 Bochum

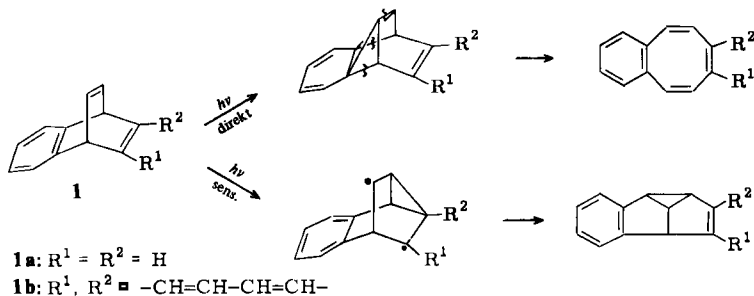
Eingegangen am 2. August 1976

Dibenzohomobarrelen (**4**) wurde synthetisiert. Durch direkte Anregung mit Licht erhält man über eine Aryl-Aryl-Bindung ein Di- π -methan-Umlagerungsprodukt **5** und das Fluoren **6**, das vermutlich über das Carben **11** gebildet wurde. Bei der Bestrahlung von partiell deuteriertem **4** wurde ein Deuteriumeffekt $k_H/k_D = 4.8$ bei der Bildung von **6** beobachtet.

Photochemical Isomerization of Dibenzohomobarrelene

Dibenzohomobarrelene (**4**) was synthesized. Direct irradiation forms through aryl-aryl bridging the di- π -methan rearrangement product **5** and the fluorene **6** which might be formed *via* the carbene **11**. A deuterium effect $k_H/k_D = 4.8$ was observed in the formation of **6** when partially deuterated **4** was irradiated.

Die Photoisomerisierungen von Benzobarrelen (**1a**) und Dibenzobarrelen (**1b**) geben in Abhängigkeit vom elektronischen Spinzustand Cyclooctatetraen- bzw. Semibullvalenderivate¹⁾.

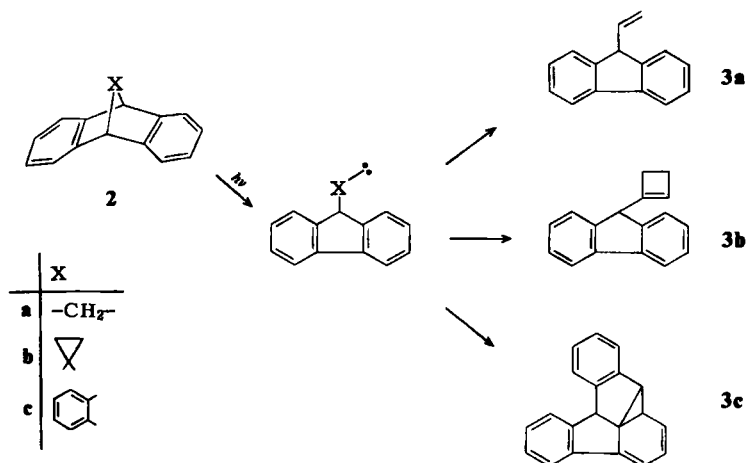


Sowohl in der Singulett- wie in der Triplettreaktion werden die Umlagerungen durch Vinyl-Vinyl- bzw. Aryl-Vinyl-Bindungen eingeleitet. Während die Cyclooctatetraen-Derivate entsprechend den angedeuteten Bindungstrennungen gebildet werden, entstehen die Semibullvalen-Derivate durch eine Di- π -methan-Umlagerung¹⁾. Bei der Belichtung von Systemen, die keine Vinyl-Aryl- bzw. Vinyl-Vinyl-Bindungen ermöglichen, bleibt die

¹⁾ H. E. Zimmerman, R. S. Givens und R. M. Pagni, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4194, 6090 (1968); E. Ciganek, ebenda **88**, 2882 (1966); P. W. Rabideau, J. B. Hamilton und L. Friedman, ebenda **90**, 4465 (1968).

Cyclooctatetraen-Bildung aus, aber auch die Di- π -methan-Umlagerung, die durch eine Aryl-Aryl-Bindung eingeleitet werden könnte, wurde nicht beobachtet²⁻⁵⁾.

Bei der Photoisomerisierung geben die Dibenzonorbornadiene **2a** und **2b** die Produkte **3a** und **3b**²⁾, und das Triptycenen **2c** liefert **3c**^{3,4)}.



Im Rahmen einer Untersuchung des Einflusses von Cyclopropanringen bei photochemischen Umlagerungen bestrahlten wir das Homodibenzobarrelen (**4**) und hofften, Photoprodukte zu erhalten, die durch Aryl-Cyclopropyl-Bindung gebildet werden bzw. unter Aryl-Aryl-Bindung unter Beteiligung des Cyclopropanringes entstanden sein könnten.

4a stellten wir mit ca. 45% Ausbeute durch Umsetzung von Dibenzobarrelen⁶⁾ mit Diazomethan und Cu₂Cl₂ als Katalysator dar. **4b** wurde auf die gleiche Weise durch Cyclopropanierung von an der Doppelbindung partiell deuteriertem Dibenzobarrelen dargestellt. Die Einführung des Deuteriums erfolgte nach *Edman* durch wiederholte Behandlung des Dibenzobarrelen mit Butyllithium und Diazabicyclooctan und anschließenden Zusatz von D₂O⁷⁾.

Photochemische Umlagerung von **4**

Die direkte Belichtung von **4** in trockenem Cyclohexan oder THF in 0,02 M Lösung bei Raumtemperatur in einem Rayonet-Reaktor RPR 100 bei 254 nm lieferte im Gemisch die Photoprodukte **5** und **6**.

²⁾ J. Ipaktschi, Chem. Ber. **105**, 1989 (1972).

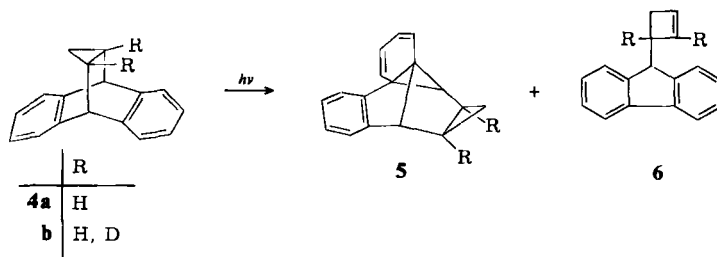
³⁾ T. D. Walsh, J. Am. Chem. Soc. **91**, 515 (1969); N. J. Turro, M. Tobin, L. Friedman und J. B. Hamilton, ebenda **91**, 516 (1969).

⁴⁾ H. Iwamura und K. Yoshimura, J. Am. Chem. Soc. **96**, 2652 (1974); H. Iwamura, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1973**, 232.

⁵⁾ R. O. Day, V. W. Day, S. J. Fuerniss und D. M. S. Wheeler, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1975**, 296.

⁶⁾ H. P. Figeys und A. Dralants, Tetrahedron **28**, 3031 (1972).

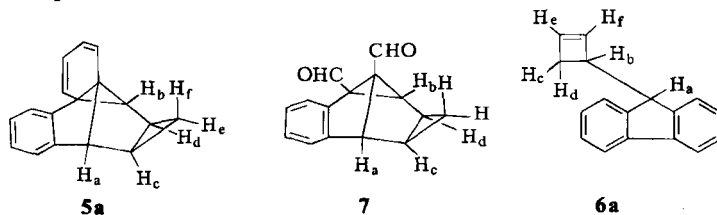
⁷⁾ J. R. Edman, J. Am. Chem. Soc. **91**, 7103 (1969).



Da **5** unter den Bestrahlungsbedingungen nicht stabil war, wurde nach ca. 18proz. Umsatz die Belichtung abgebrochen und das Gemisch mit präparativer Hochdruckflüssigkeitschromatographie aufgearbeitet.

Bei der sensibilisierten Bestrahlung von **4a** in Aceton wurde auch nach der 4–5fachen Belichtungsdauer gegenüber der unsensibilisierten Bestrahlung neben geringen Mengen an undefinierten Zersetzungsprodukten nur unverändertes Ausgangsmaterial zurückerhalten.

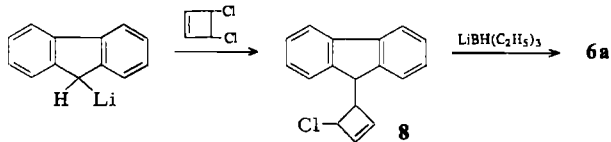
Den Photoprodukten wurde aufgrund spektroskopischer Daten sowie durch gezielte chemische Umsetzung die Konstitution **5a** bzw. **6a** zugeordnet. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **5a** zeigte ein Multipllett bei $\delta = 6.6\text{--}7.0$ ppm (4 aromatische Protonen), ein Multipllett bei $\delta = 5.4\text{--}6.4$ (4 olefinische Protonen), ein etwas verbreitertes Singulett bei $\delta = 3.4$ (1 H, H_a) und ein weiteres verbreitertes Singulett bei $\delta = 0.95$ (1 H, H_b). Zwei Quadrupletts mit den Zentren bei $\delta = 1.45$ und 1.05 , $J = 5$ Hz, sind den Protonen H_e und H_f und zwei überlagerte, etwas verbreiterte Tripletts bei $\delta = 0.45$ und 0.43 , $J = 5$ Hz, den Protonen H_c und H_d zuzuordnen.



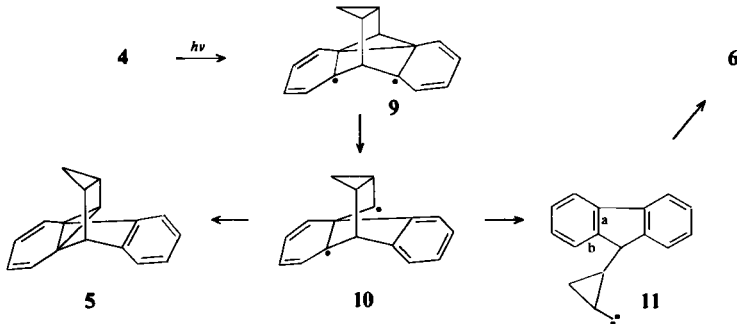
Auf die *exo*-Konfiguration des Cyclopropanrings muß aus der fehlenden Kopplung der Protonen H_a und H_b geschlossen werden, da die Torsionswinkel zwischen H_a und H_c bzw. H_b und H_d , wie aus Molekülmodellen ersichtlich, ca. 100° betragen. Die Ozonolyse von **5a** gibt den Dialdehyd **7**. Das Auftreten von 2 NMR-Signalen bei $\delta = 9.05$ und 9.75 ppm im Verhältnis 1:1 schließt isomere Diene von **5a** aus. Auch im Dialdehyd **7** tritt zwischen den Protonen H_a und H_c bzw. H_b und H_d keine meßbare Kopplung auf.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **6a** zeigt ein Multipllett bei $\delta 6.8\text{--}7.6$ (8H), zwei Dubletts bei $\delta = 5.9$ und 6.2 ppm, $J = 2.5$ Hz (H_e und H_f), ein Dublett bei $\delta = 3.9$, $J = 7.5$ Hz (H_a), ein Multipllett bei $\delta = 3.0\text{--}3.15$ (H_b), ein Dublett eines Dubletts bei $\delta 2.5$, $J = 13.5$ und 4.0 Hz (H_d), und ein verbreitertes Dublett bei $\delta = 2.0$, $J = 13.5$ Hz (H_c). Die Hydrierung von **6a** mit $\text{H}_2/\text{Pd-Kohle}$ gibt 9-Cyclobutylfluoren²⁾, dessen UV-Spektrum mit dem des Fluorens³⁾ ausgezeichnet übereinstimmt. Die Konstitution **6a** wurde schließlich durch unabhängige Synthese bewiesen.

²⁾ DMS-UV Atlas E 7/8, Butterworth, London und Verlag Chemie, Weinheim 1967.



Bei der Photoisomerisierung der Norbornadiene **2a** und **b** sowie des Triptycens **2c** wurde auf dem Weg zu den Photoprodukten **3** das intermediäre Auftreten eines Carbens vermutet und durch Abfangreaktionen glaubhaft gemacht^{2,4}). Da die Photoprodukte **5a** sowie **6a** ebenfalls über eine reaktive Carben-Zwischenstufe **11** entstanden sein könnten, wurde **4a** in Methanol belichtet. Es war jedoch nicht möglich, ein Abfangprodukt zu isolieren, noch war eine Veränderung im Produktverhältnis **5a**:**6a** zu beobachten

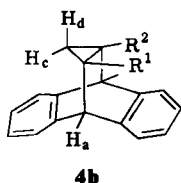


Dieses Ergebnis schließt das Auftreten eines Carbens bei der Bildung von **6a** nicht aus. Auch bei der Belichtung eines Dimethoxytriptycens in Methanol konnten keine Carben-Abfangprodukte beobachtet werden⁵). Eine Carben-Beteiligung bei der Bildung von **5a** ist jedoch unwahrscheinlich, da der Angriff des Carbens an der Bindung **b** in **11** sterisch günstiger sein sollte, wie bei der Bildung von **3c** aus **2c** beobachtet wurde. Die ausschließliche Bildung von **5a** mit dem Cyclopropanring in *exo*-Konfiguration kann ihre Ursache in der größeren sterischen Hinderung eines *endo*-Produktes haben. Wahrscheinlicher jedoch ist die Energiestabilisierung des Cyclopropanrings in **10** für die Stereoselektivität verantwortlich, da ein Walsh- π -Orbital optimal mit dem Orbital des Radikalzentrums überlappen kann. Die Bildung von **5a** über **10** entspricht einer Di- π -methan-Umlagerung, die im Gegensatz zu anderen Beobachtungen an cyclischen Systemen nicht vom Triplett sondern vom Singulett ausgeht⁹), da eine Sensibilisierung der Umlagerung erfolglos verlief. Belichtung von **4a** führt zum Biradikal **9**, in dem die aromatische Resonanzenergie der beiden Benzolringe verloren gegangen ist. Eine Abschätzung der Energie für **9** läßt vermuten, daß sie mindestens 100 kcal/mol über dem elektronischen Grundzustand von **4a** liegt und damit durch Sensibilisierung mit Aceton ($E_T \approx 80$ kcal/mol) nicht aufgebracht werden kann.

Isotopeneffekt bei der Belichtung von **4b**

Aufgrund des Massenspektrums von **4b** lag folgende Verteilung des Deuteriums vor:

⁹) S. S. Hixson, P. S. Mariano und H. E. Zimmerman, Chem. Rev. 73, 531 (1973).

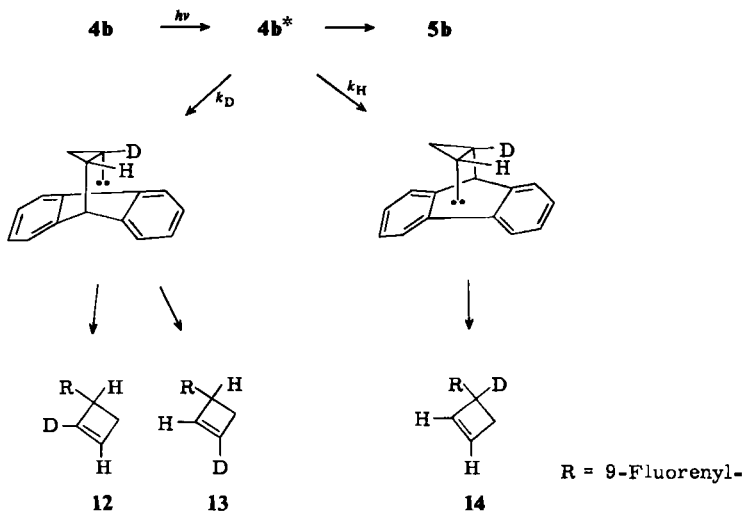


R ¹	R ²	%D
H	H	23.2
H	D	53.5
D	D	21.1
D	D	2.1 ^{*)}

^{*)}trideuteriert; R¹, R² = H_b

Unter den milden Bedingungen der Deuterierung von Dibenzobarrelen erfolgte eine wesentliche Bevorzugung des Austauschs der Olefinprotonen. Das ¹³C-NMR-Spektrum von **4b** zeigte tatsächlich eine Verdoppelung der ¹³C-Signale für die Kerne an H_a, H_b und H_c + H_d im Einklang mit der beschriebenen Nachbaratom-Deuteriumverschiebung^{10, 11}. Die weiter entfernten aromatischen C-Atome gaben jeweils nur ein Resonanzsignal.

Monodeuteriertes **4b** kann bei Belichtung entsprechend der Reaktionsrichtung die Produkte **12**, **13** und **14** geben.



Nach dem ¹H-NMR-Spektrum beträgt das Intensitätsverhältnis der Signale des Cyclobutenyl-1-H und des Fluoren-9-H eins, und die Cyclopropylcarben-Cyclobuten-Umlagerung führt regio-spezifisch zu **12**. Aus dem Verhältnis der NMR-Signalintensitäten des Cyclobutenyl-3-H und des Fluoren-9-H bzw. Cyclobutenyl-1-H kann unter Berücksichtigung der Anteile an di- und undeuteriertem **4** im Gemisch der Deuteriumeffekt $k_H/k_D = n_{12}/n_{14} = 4.8$ errechnet werden. Dieser Isotopeneffekt, der kein kinetischer Isotopeneffekt ist, kann seine Ursache in unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten und verschiedenen Geschwindigkeiten der strahlungslosen Desaktivierung haben. Die Wahrscheinlichkeiten des Übergangs von der Potentialfläche des elektronisch angeregten Edukts (S₁)

¹⁰⁾ G. W. Gribble, R. B. Nelson, J. L. Johnson und G. C. Levy, *J. Org. Chem.* **40**, 3720 (1975).

¹¹⁾ W. Kitching, M. Bullpit, D. Dodrell und W. Adcock, *Org. Magn. Reson.* **6**, 289 (1974); R. H. Martin, J. Moriau und N. Defay, *Tetrahedron* **30**, 179 (1974).

auf die Potentialflächen des Photoprodukts oder Edukts (S_0) wird von der Dichte und Höhe der Schwingungszustände beeinflusst, die für ein wasserstoff-substituiertes Molekül verschieden gegenüber einem deuterium-substituierten sein müssen. Deuteriumeffekte wurden bisher nur bei Messung der Lebensdauer von angeregten Zuständen aus der Emission von Strahlung beobachtet^{1,2}.

Die Autoren danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die gewährte Sachbeihilfe und den Herren Dr. *W. Dietrich* und Dr. *D. Müller* für die Anregung von ¹³C- und Massenspektren.

Experimenteller Teil

Cyclopropanierung von Dibenzobarrelen (1b): Zu einer Lösung von 2.04 g (10 mmol) **1b** in 120 ml trockenem Ether gab man 0.2 g Cu₂Cl₂. CH₂N₂ wurde durch Zugabe von 8 Portionen zu je 1 g *N*-Nitrosomethylharnstoff im Abstand von 10–15 min zu 50 g KOH in 75 ml H₂O und 25 ml Decalin hergestellt und mit einem schwachen N₂-Strom durch eine auf –20°C gekühlte Kühlfalle in das auf 0°C gekühlte und gerührte Reaktionsgemisch eingeleitet. Es wurde noch 45 min mit N₂ gespült, das Cu₂Cl₂ abfiltriert und der Ether i. Vak. entfernt. Der Rückstand lieferte, aus 38 ml Ethanol umkristallisiert, 0.93 g (42.5%) **4a**, Schmp. 175–176°C.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.95 (m, 8H); 4.15 (t, 2H, *J* = 2.5); 1.35 (m, 2H); 0.45 (q, 1H, *J* = 7 Hz); –0.36 ppm (q, 1H, *J* = 7 Hz).

C₁₇H₁₄ (218.3) Ber. C 93.54 H 6.46 Gef. C 93.23 H 6.58

Deuterierung von Dibenzobarrelen (1b): Zu einer Lösung von 4.0 g (19.6 mmol) **1b** und 0.56 g (5 mmol) Diazabicyclooctan in 40 ml Hexan wurden unter Rühren und N₂-Spülung 126 g (20 mmol) Butyllithium in 14 ml Hexan gegeben und 24 h unter Rückfluß gekocht. Mit 8 ml D₂O wurde vorsichtig hydrolysiert. Die Hexanlösung wurde mit MgSO₄ getrocknet, das Hexan i. Vak. entfernt und der Rückstand einer weiteren Metallierung und Hydrolyse unterworfen. Drei parallele Ansätze wurden vereinigt, in Benzol gelöst, über Kieselgel filtriert und aus Ethanol nach Behandlung mit Aktivkohle in Ethanol umkristallisiert: 2.26 g (11 mmol) (20%) mit Schmp. 118–118.5°C.

Aus dem Massenspektrum ergibt sich der Deuterierungsgrad (DG) für die olefinische Doppelbindung aus $DG = \frac{1}{2}(\%D_1 + 2\%D_2)$ in zwei voneinander unabhängigen Experimenten zu 44.3% und 51.5%. Mischungen dieser Produkte wurden zur Cyclopropanierung verwendet.

Die Cyclopropanierung von deuteriertem Dibenzobarrelen zu **4b** wurde analog der Darstellung von **4a** vorgenommen.

¹³C-NMR (CDCl₃), H-entkoppelt, ppm, rel. zum TMS-Signal: δ = 14.17, 14.30 (C-H_c, H_d); 18.84 nicht aufgelöstes Dublett (C-H_b); 44.99, 45.09 (C-H_a); 123.38, 123.67, 124.82, 125.68, 140.99, 146.34.

Aus dem Massenspektrum ergibt sich: 23.2% D₀, 53.5% D₁, 21.1% D₂ und 2.1% D₃.

Photolyse von 4a: Eine Lösung von 2 g (9 mmol) **4a** in 400 ml trockenem THF wurde in einem Rayonet-Reaktor RPR 100 bei 254 nm ca. 210 min unter Rühren und N₂-Spülung bestrahlt. Die Belichtung wurde bei ca. 18% Umsatz abgebrochen, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und mit Ethanol aufgenommen. Der Hauptanteil (ca. 1.4 g) von nicht umgesetztem **4a** wurde auskristallisiert und abfiltriert und das Filtrat chromatographisch aufgearbeitet. Das Solvens wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand in 2 ml THF gelöst. 100 µl dieser Lösung wurden über zwei Säulen (280 mm, 7.8 mm Ø innen, Lichrosorb C18, 10 µ) mit Methanol/Wasser (77:23) präparativ chromatographiert (Pumpgeschwindigkeit 7 ml/min). **4a** wurde nach 6.4, **5a** nach 7.4 und **6a** nach 8.25 min eluiert.

^{1,2} R. E. Kellogg und R. P. Schwenker, *J. Chem. Phys.* 41, 2860 (1964); G. W. Robinson und R. P. Frosch, *ebenda* 37, 1962 (1962); E. C. Lim, *ebenda* 36, 3497 (1962).

Die Aufarbeitung der Fraktionen gab nach Verdünnen mit Wasser durch Extraktion mit Benzol die Produkte **5a** und **6a** zu ca. je 90 mg. Diese Fraktionen wurden in CCl_4 gelöst und separat mit einer Säule (280 mm, 7.8 mm \varnothing innen, Lichrosorb Si 100, 10 μ) mit trockenem Isooctan chromatographiert. Die Hauptfraktionen ergaben 45 mg **5a** mit Schmp. 92°C und 55 mg **6a** mit Schmp. 52°C. Geringe Mengen nicht identifizierter Nebenprodukte wurden abgetrennt.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) von **5a**: $\delta = 6.6-7.0$ (m, 4H); 5.4–6.4 (m, 4H); 3.4 (s, 1H); 0.95 (s, 1H); 1.45 (q, 1H, $J = 5$ Hz); 1.05 (q, 1H, $J = 5$ Hz); 0.45 und 0.43 ppm (t, 2H).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) von **6a**: $\delta = 6.8-7.6$ (m, 8H); 6.2 (d, 1H, $J = 2.5$ Hz); 5.9 (d, 1H, $J = 2.5$ Hz); 3.9 (d, 1H, $J = 7.5$ Hz); 3.0–3.15 (m, 1H); 2.5 (dd, 1H, $J = 4$ und 13.5 Hz); 2.0 ppm (d, 1H, $J = 13.5$ Hz).

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}$ (218.3) Ber. C 93.54 H 6.46 **5a**: Gef. C 93.26 H 6.31

6a: Gef. C 93.05 H 6.54

Die Belichtung von **4b** und Isolierung der Photoprodukte erfolgte wie bei **4a**. $^1\text{H-NMR}$ von **6b** gab folgende rel. Signalintensitäten: H_a 1.65; H_b 0.55; H_c 1.66; H_d 1.65; H_e 1.70; H_f 1.00. Der Deuterierungsgrad von **6b** errechnet sich unter Berücksichtigung von H_b und H_f zu 46.9% (durch NMR-Integration) gegenüber 49.9% (massenspektrometrisch) in **4b**.

Der Isotopeneffekt wurde aus dem Verhältnis $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = (1 - x_{\text{DD}} - I_{\text{b}}/I_{\text{a}})/(I_{\text{b}}/I_{\text{a}} - x_{\text{HH}})$ berechnet; I_{a} und I_{b} sind die gemittelten Signalintensitäten von H_a und H_b , x_{HH} und x_{DD} die Bruchteile von undeuteriertem bzw. dideuteriertem Material im Gemisch.

Belichtung von 4a in Methanol: Eine Lösung von 1.3 g **4a** in 750 ml trockenem Methanol wurde bei 254 nm in einem Rayonet-Reaktor bestrahlt. Nach Entfernen des Solvens i. Vak. wurde wie oben aufgearbeitet. Zur chromatographischen Trennung wurde jedoch eine Säule von 490 mm, 20 mm \varnothing innen, mit Lichrosorb Si-100, C18, 10 μ , verwendet. Alle Fraktionen wurden isoliert und mit $^1\text{H-NMR}$ auf gebildetes Carben-Abfangprodukt untersucht. Das Verhältnis von **5** zu **6** wurde aus dem Peakflächenverhältnis einer analytischen Trennung unter Verwendung eines UV-Detektors bestimmt und mit dem Verhältnis verglichen, das unter den gleichen Bedingungen von einer Bestrahlung in THF erhalten wurde.

Ozonolyse von 5a: Eine Lösung von 80 mg **5a** in 8.5 ml Essigester wurde ozonisiert, der Essigester i. Vak. entfernt und der Rückstand in 20 ml Eisessig aufgenommen. Nach Zugabe von 200 mg Zn-Staub wurde bei Raumtemp. 30 min gerührt. Den nach Filtrieren und Gefriertrocknung verbleibenden Rückstand nahm man in Ether auf, wusch mit NaHCO_3 -Lösung, trocknete mit Na_2SO_4 , filtrierte über eine 1 cm hohe Kieselschicht und destillierte das Solvens i. Vak. ab: 22 mg 7.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 9.05$ (s, 1H, CHO); 9.75 (s, 1H, CHO); 6.95–7.4 (4H); 4.25 (s, 1H); 3.65 (s, 1H); 1.25–0.3 ppm (m, 4H, Cyclopropyl). – IR: 2760 (CHO); 1790 cm^{-1} (C=O). – MS: M^+ 224.

Hydrierung von 6a: Eine Lösung von 50 mg (0.23 mmol) **6a** in 5 ml Ethanol wurde bei Raumtemp. mit 5% Pd auf Kohle hydriert. Nach Aufnahme eines Moläquiv. H_2 wurde filtriert, das Solvens i. Vak. entfernt und die farblosen Kristalle aus Hexan umkristallisiert. 42 mg (84%) 9-Cyclobutylfluoren wurden erhalten.

Schmp.: 66°C (Lit. 65–66°C²⁾).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 6.9-7.2$ (m, 8H); 3.80 (d, 1H, $J = 7$ Hz); 1.7–2.6 (m, 7H).

UV (Hexan): (in den Klammern sind die Banden für Fluoren angegeben) $\lambda_{\text{max}}/\epsilon_{\text{max}}$: 301/10500 (301/10000); 289/6700 (289/6200); 267/21100 (272/13400); 264/20500 (264/19200); 229/10500 (227/5700).

Unabhängige Darstellung von 9-(2-Cyclobutenyl)fluoren (6a): Zu einer Lösung von 166 mg (10 mmol) Fluoren in 2 ml THF wurden unter Rühren und N_2 -Spülung 10 mmol einer etherischen

Lösung von Methyllithium (0.7 ml einer 1.56 M Lösung) getropft. Nach 1 h kühlte man auf -30°C , setzte 135 mg (1.1 mmol) *cis*-3,4-Dichlorcyclobuten zu und ließ langsam auf Raumtemp. kommen. Nach 45 min wurde das Reaktionsgemisch unter N_2 und Rühren zu einer Lösung von 1 mol $\text{LiBH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ in 2.2 ml THF gegeben und nach 1 h mit 2 ml Wasser hydrolysiert. Nach Extraktion mit Benzol und Trocknen mit MgSO_4 wurde das Benzol i. Vak. entfernt. Der ölig kristalline Rückstand wurde in Methanol aufgenommen, der kristalline Teil abfiltriert und das Filtrat mit HPLC aufgetrennt. Säule: Lichrosorb C_{18} , 10 μ ; 7.8 mm \varnothing innen, Länge 280 mm. Laufmittel Methanol/Wasser (75:25). Die Fraktionen 2 und 3 wurden isoliert. Fraktion 2 (24 mg) gab das gleiche $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wie 6a.

Fraktion 3 war identisch mit dem vor der chromatographischen Trennung abfiltrierten Material. Aufgrund spektroskopischer Daten wurde es als 9-(4-Chlor-2-cyclobutenyl)fluoren (**8**) identifiziert.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 6.94-7.75$ (m, 8 H); $6.07-6.30$ (m, 2 H); 5.07 (m, 1 H); 4.23 (d, 1 H, $J = 9$ Hz); 2.93 (dd, 1 H, $J = 9$ und 4 Hz). – MS: M^+ 252 (26.3%), $(\text{M}+2)^+$ 254 (9.1).

[346/76]