

## **cis-Effekt bei photochemischen Cyclobutanspaltungen**

Gerd Kaupp\* und Michael Stark

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg,  
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

Eingegangen am 6. Dezember 1976

Die Spaltungsorientierung von Cyclobutanderivaten nach direkter Lichtanregung wird an zahlreichen Beispielen bei 20–30°C und –190°C systematisch untersucht. Als Chromophore in sterisch mehr oder weniger stark behinderter Umgebung dienen Phenyl- und Acrylester-Gruppen. Die Spaltungsreaktionen verlaufen über kurzlebige 1,4-Diradikale. Als Folge des Zweistufenmechanismus werden geometrische Isomerisierungen der Cyclobutane beobachtet, und man erhält – wie erwartet – kein exakt reziprokes Verhalten von Fluoreszenzausbeuten und photochemischen Quantenausbeuten in Verbindungsreihen. Bevorzugt wird die Cyclobutan-Bindung gespalten, welche den Chromophor und die *sterisch* am stärksten auf diesen einwirkende Gruppe trägt (*cis*-Effekt). Die Anwendung des empirisch gesicherten Effekts, z. B. auf cyclovinyloge (Retro-)Diels-Alder- und [4 + 2 + 2]-Reaktionen wird diskutiert. Synthese und chemische sowie spektroskopische Charakterisierung (UV, Fluoreszenz, NMR) der untersuchten Verbindungen (Phenylcyclobutane, Truxinsäureester, Muconsäureester-Dimere) werden mitgeteilt.

### **The *cis*-Effect in Photochemical Cleavages of Cyclobutanes**

Selectivities in cleavage orientations on direct irradiation of cyclobutane derivatives are studied systematically at 20–30°C and –190°C with various examples. Phenyl and acrylic ester groups, in more or less sterically hindered environments, serve as chromophors. The cleavage reactions proceed *via* short-lived 1,4-diradicals. As a consequence of the two-step mechanism geometric isomerization of the cyclobutanes is observed and – as expected – there is no precisely reciprocal behaviour of fluorescence yields and photochemical quantum yields within series of related compounds. There is a clear preference for cleavage of the cyclobutane bond bearing i the chromophore and ii the substituent which *sterically* interacts most effectively with the chromophore (*cis*-effect). The application of the empirically supported effect to cyclovinylogous (retro-)Diels-Alder and [4 + 2 + 2]-reactions, e. g., is discussed. The syntheses and chemical or spectroscopic characterization (UV, fluorescence, NMR) of the compounds (phenylcyclobutanes, truxinic esters, dimers of muconic esters) investigated are described.

Photochemische Reaktionen verlaufen vielfach bemerkenswert selektiv, obwohl bei der Desaktivierung elektronisch angeregter Moleküle in der Regel beträchtliche Energiebeträge verbraucht bzw. abgegeben werden müssen. Daher überrascht der Erfolg quantenmechanischer Klassifizierungen auf der Grundlage sog. Multipotentialhyperflächen<sup>1)</sup>. Eine Sichtung des experimentellen Materials zeigt, daß sterische und konfor-

<sup>1) 1a)</sup> E. A. Halevi, Angew. Chem. **88**, 664 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 593 (1976). –

<sup>1b)</sup> G. Quinkert, Angew. Chem. **87**, 851 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 790 (1975). –

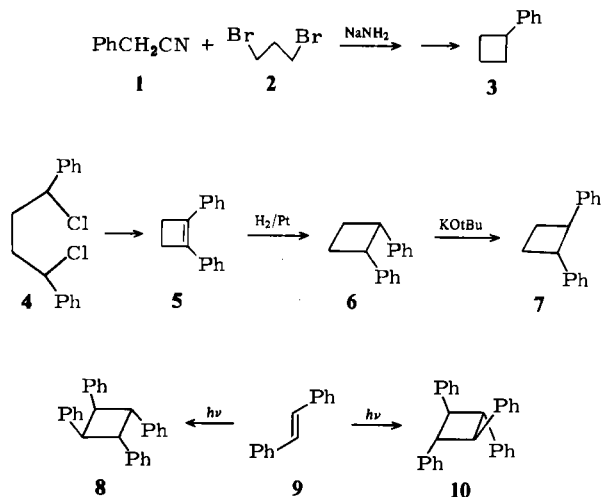
<sup>1c)</sup> R. B. Woodward und R. Hoffmann, Angew. Chem. **81**, 797 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 781 (1969).

mative Effekte überragende Bedeutung haben und zur Vorhersage der Selektivität als „erlaubt“ oder „verboten“ klassifizierter<sup>1)</sup> photochemischer Mehrzentrenreaktionen herangezogen werden müssen<sup>2-6)</sup>. Wir berichten nun zusammenfassend über Orientierungsphänomene bei photochemischen Cyclobutanspaltungen, wobei der *cis*-Effekt<sup>4)</sup> dominiert und zuverlässige Voraussagen ermöglicht.

### Cyclobutane mit Phenylsubstituenten

Phenylgruppen sind zum Studium sterischer Effekte gut geeignet und bequem elektronisch anzuregen. Ihr Einsatz läßt Entscheidungen erwarten, ob sterische Behinderung des absorbierenden Chromophors oder Radikalstabilisierungen<sup>7)</sup> (Benzyl-Resonanz: 13.5 kcal/mol<sup>8)</sup>) bei photochemischen Primärprozessen entscheidend sind. Zusätzlich läßt sich klären, ob energetische Begünstigungen konzentrierter Photoreaktionen, wie sie sich aus quantenmechanischen Rechnungen postulieren lassen<sup>1)</sup>, notwendig bzw. kinetisch realisierbar sind.

Zur Synthese geeigneter Derivate mit unterschiedlichem Substitutionsmuster eignen sich neben Ringschlußreaktionen vor allem Photocycloadditionen von Stilbenen und Diphenylacetylen.



Größere Mengen von 3<sup>9)</sup> sind am einfachsten durch zweifache Kondensation von 1 mit 2, Verseifung und Decarboxylierung zu erhalten. 5 entsteht durch zweifache HCl-Eliminierung aus 4 und dient als Ausgangsprodukt für 6 und 7<sup>10)</sup>. Das nach Röntgen-

<sup>2)</sup> G. Kaupp, The Woodward-Hoffmann-Rules and Thereafter, Univ. Freiburg 1974/75.

<sup>3)</sup> G. Kaupp, Angew. Chem. **83**, 361 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 340 (1971).

<sup>4)</sup> G. Kaupp, Angew. Chem. **86**, 741 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 817 (1974).

<sup>5)</sup> G. Kaupp und W. H. Laarhoven, Tetrahedron Lett. **1976**, 941.

<sup>6)</sup> G. Kaupp, Liebigs Ann. Chem. **1973**, 844.

<sup>7)</sup> Z. B. N. J. Turro und P. D. Bartlett, J. Org. Chem. **30**, 1849, 4396 (1965).

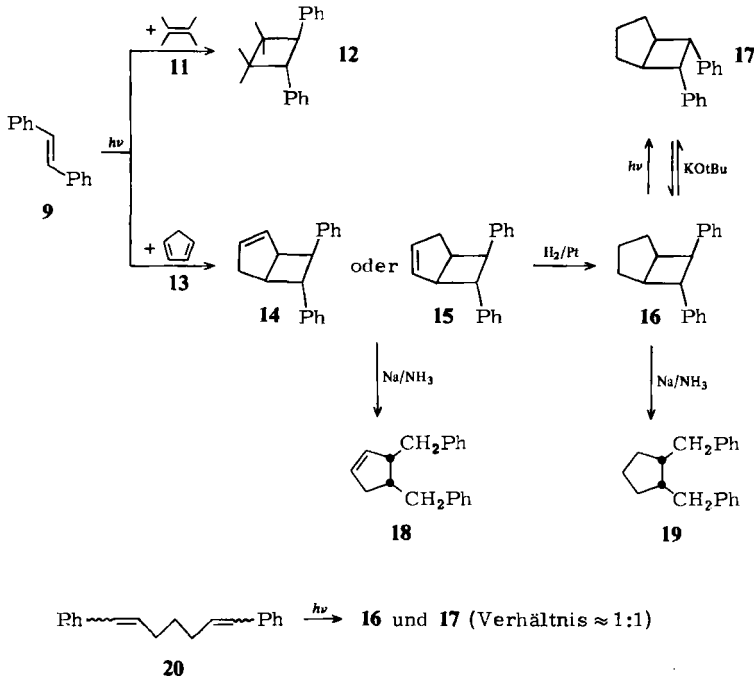
<sup>8)</sup> S. W. Benson und H. E. O'Neal, Kinetic Data on Gas Phase Unimolecular Reactions, z. B. S. 401, National Bureau of Standards, Washington D. C. 1970.

<sup>9)</sup> R. D. Kleene, J. Am. Chem. Soc. **63**, 3538 (1941).

<sup>10)</sup> R. M. Dodson und A. G. Zielske, J. Org. Chem. **32**, 28 (1967).

beugungsmessungen nicht gefaltete<sup>11)</sup> Tetraphenylcyclobutan **8** und sein Isomeres **10** sind bequem durch Photodimerisierung von Stilben (**9**) zugänglich<sup>12, 13)</sup>.

Gemischte Cycloaddition<sup>14)</sup> von **9** mit **11** führt zu **12**. Cyclopentadien (**13**) fängt elektronisch angeregtes **9** überwiegend zu **14** oder **15** ab, aus dem **16** und **17** als gleichfalls brauchbare Modellverbindungen zugänglich werden. Die Strukturen der Vierringprodukte sind durch analytische und spektroskopische Daten, chemische Umwandlungen (Synthese von **18**, **19**) sowie bei **16** und **17** auch durch unabhängige Synthese aus **20** gesichert (s. exp. Teil).



Im Gegensatz zu den mit streng selektiver Anregung durchführbaren Photocycloadditionen von Stilben (**9**) muß bei Diphenylacetylen-Reaktionen mit Folgeadditionen der Primärprodukte gerechnet werden<sup>15)</sup>. So erhält man aus **21** und **22** (zweifellos durch zwei aufeinanderfolgende Photocycloadditionen) sogleich **23**<sup>14)</sup>. Die entsprechende Reaktion mit **13** liefert unmittelbar **25** und **26**. Aus beiden wird durch Hydrierung **27** und durch kürzerwellige Belichtung das Primäraddukt **24** zugänglich. Das zu **16** und **17**

<sup>11)</sup> T. N. Margulis, *Acta Crystallogr.* **19**, 857 (1965).

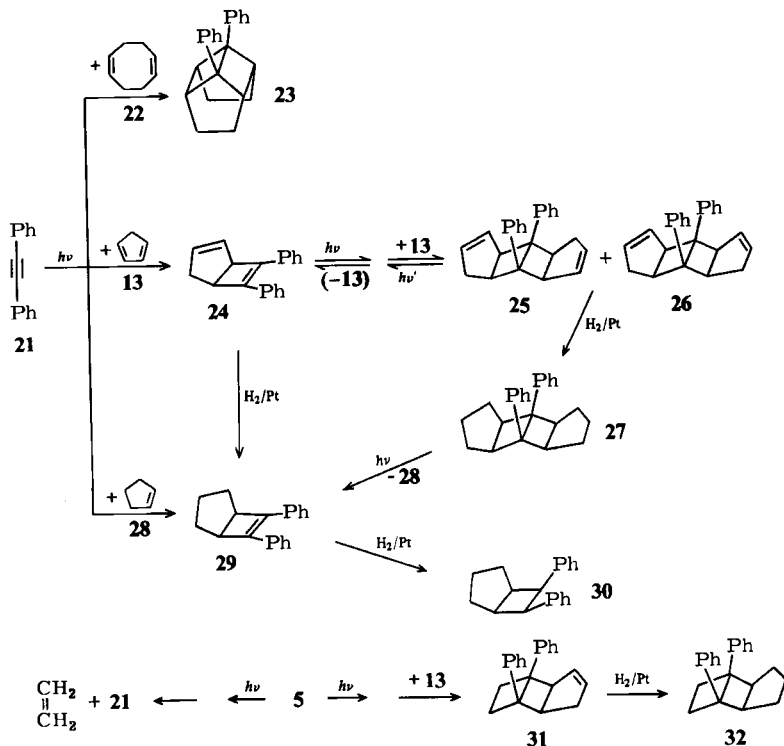
<sup>12)</sup> G. Kaupp in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. IV/5a, S. 278 ff., Thieme, Stuttgart 1975.

<sup>13)</sup> Die analoge Photolyse von *p,p'*-Dimethylstilben liefert in der Dimerenfraktion laut NMR-Analyse die **8** und **10** entsprechenden Homologen im Verhältnis 3:1; K. Rißler, Diplomarbeit, Univ. Freiburg 1977.

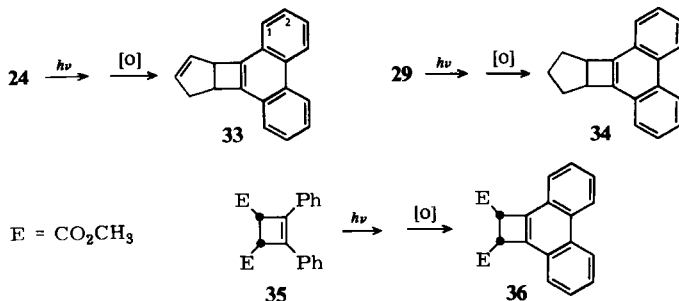
<sup>14)</sup> Siehe Lit.<sup>12)</sup>, S. 360 ff.

<sup>15)</sup> G. Kaupp, C. Küchel und I. Zimmermann, *Angew. Chem.* **86**, 740 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 816 (1974).

isomere 6,7-Diphenylbicyclo[3.2.0]heptan **30** entsteht durch Hydrierung von **29**. Dieses kann aus **24** oder **27** oder bequemer durch Photoaddition von **21** an Cyclopenten (**28**) gewonnen werden (s. exp. Teil). Die intensiv fluoreszierenden 1,2-Diphenylcyclobutene **5**, **24** und **29** sind potente Cycloadditionspartner<sup>15)</sup>. So erhält man aus **5** und **13** die zu **32** hydrierbare Verbindung **31**. Die Spaltung von **5** zu Ethylen und Diphenylacetylen (**21**)<sup>16)</sup>, die in hochverdünnter Acetonitril-Lösung einheitlich verläuft ( $\Phi = 0.18$ ), wird weitgehend unterdrückt.



Die bei Gegenwart von Sauerstoff ebenfalls denkbare Photooxidation von **5** zu 9,10-Dihydrocyclobuta[*l*]phenanthren konnte nicht nachgewiesen werden. Sie ist zweifellos benachteiligt,

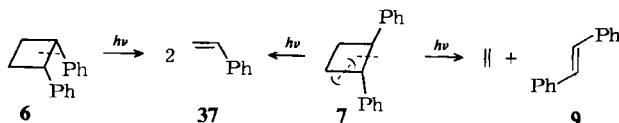


<sup>16)</sup> C. D. De Boer und R. H. Schlessinger, J. Am. Chem. Soc. **90**, 803 (1968); vgl. exp. Teil.

weil sich die Phenylgruppen nach der Lichtabsorption ungehindert voneinander wegdrehen können. Bei **24** und **29** sind entsprechende Bewegungen sterisch behindert, und man erhält die Photodehydrocyclisierungen zu **33** bzw. **34** mit den verhältnismäßig kleinen Quantenausbeuten (vgl. Lit.<sup>3)</sup>) von  $\Phi = 0.008$  bzw.  $0.014$ . Entsprechend reagiert das *cis*-Stilben-Derivat **35** (s. unten) mit zwei Methoxycarbonylgruppen einheitlich zu **36** ( $\Phi = 0.18$ ; exp. Teil, S. 3108). Diese Reaktionen und die analytischen sowie spektroskopischen Daten (s. exp. Teil) sichern die Strukturen von **24** und **29**.

### Photochemische Spaltungen von Phenylcyclobutanen

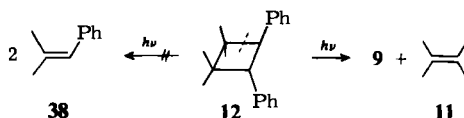
Alle vorliegenden phenylsubstituierten Cyclobutane, d. h. auch **3**<sup>17)</sup>, gehen nach der Lichtenregung bei 20 oder  $-190^{\circ}\text{C}$  die Vierringspaltung ein, und es treten bemerkenswerte Orientierungselektivitäten auf. Zahlreiche Nebenreaktionen unter direkter Einbeziehung der Phenylgruppen wie die Bildung von 1,2,3,3a-Tetrahydroazulenen und Tetralinen oder Ringverengungen zu Phenylcyclopropanen, Stereomerisierungen und Polymerisationen<sup>12)</sup> dürften über dieselben Zwischenprodukte der Photodesaktivierung verlaufen wie auch die Spaltung in zwei olefinische Komponenten. Mangels stark polarer Substituenten sollten diese nicht fluoreszierenden Spezies am sichersten als Diradikale formuliert werden. Zur Zurückdrängung ihrer Nebenreaktionen und zur Verbesserung der Analysengenauigkeit profitierte man häufig von der Tieftemperaturtechnik. So liefert die präparative und analytische Belichtung von **3** mit Licht der Wellenlängen 253.7 sowie 270 und 250 nm bei  $-190^{\circ}\text{C}$  Styrol und vermutlich Ethylen. Beim disubstituierten *cis*-Derivat **6** wird präparativ und analytisch nur Spaltung zu Styrol, aber nicht zu Stilben und Ethylen gefunden. **7** dagegen mit *trans*-ständigen Substituenten gibt sowohl Spaltung zu Styrol (**37**) als auch zu Stilben (**9**) (99 : 1)<sup>4)</sup> und vermutlich Ethylen.



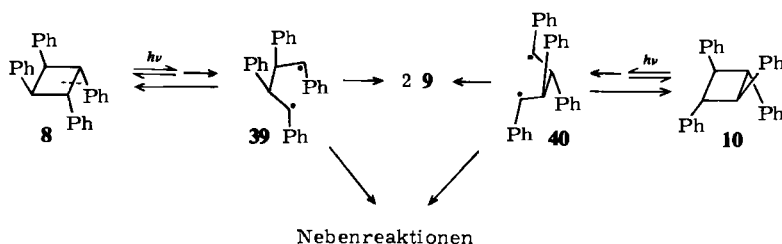
Für die Deutung dieser Beobachtungen ist es wichtig, daß die Belichtung von **6** bei  $20^{\circ}\text{C}$  u. a. das geometrische Isomere **7** ergibt und **7** bei  $-190^{\circ}\text{C}$  fünfmal langsamer reagiert als **6**. Da **7** dreimal intensiver fluoresziert als **6**, führt dies zu dem naheliegenden Schluß, daß die Öffnung der mit *cis*-ständigen Substituenten beladenen Vierringbindung von **6** mit höherer Wahrscheinlichkeit eintritt als die Spaltung der weniger behinderten Vierringbindungen in **7**. Bei **6** dominiert also ein produktbestimmender *cis*-Effekt. Demgegenüber läßt sich das Spaltungsverhältnis bei **7** noch nicht vorhersehen. Zweifellos nehmen auch hier – vermutlich in unterschiedlichem Ausmaß – quantenausbeutemindernde Recyclisierungen der primär gebildeten isomeren Diradikale (vgl. die Synthese von **6** und **7** aus **37**<sup>12)</sup>) Einfluß auf das Produktverhältnis, so daß weitergehende Deutungsversuche reine Spekulation wären.

Es ist bemerkenswert, daß **12** mit zu den Phenylgruppen *cis*-ständigen Methylgruppen die Spaltung über ein weniger gut stabilisiertes Diradikal zu **9** und vermutlich **11** erleidet, statt elektronisch günstiger **38** zu bilden.

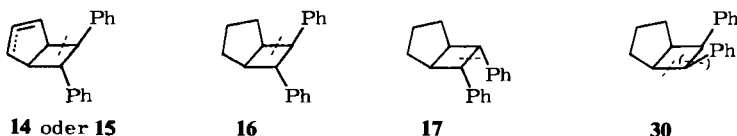
<sup>17)</sup> Vgl. dagegen M. Sauerbier, Chem.-Ztg. **96**, 530 (1972).



Zur Unterstützung dieser Interpretationen dienten Quantenausbeutemessungen der Photolysen von **8** und **10** zum gleichen Produkt **9**. Obwohl über die „Rekombinationen“ der isomeren Diradikale **39** und **40** in von ihrer Erzeugung abhängigen Rotationszuständen zu **8** und **10** (als Nebenprodukt wird bei Raumtemperatur 1,2,3-Triphenyl-1,2,3,3a-tetrahydroazulen gebildet: s. S. 328 in Lit.<sup>12)</sup>) nichts Quantitatives ausgesagt werden kann, sichert das hier fast genau reziproke Verhältnis von Fluoreszenz und Photoquantenausbeute erneut, daß *cis*-disubstituierte Vierringbindungen nach der Lichtanregung offenbar schneller<sup>18)</sup> gespalten werden als *trans*-disubstituierte. So fluoresziert **8** (20°C;  $\Phi_{F1} = 0.0072$ ) mit 3.3fach geringerer Intensität und zerfällt 3.0mal schneller als **10**. Bei -190°C ist die UV-Analyse bis zu beträchtlichen Umsätzen ungestört.



Nach diesen Ergebnissen müssen die bei der Photolyse von **14** oder **15**, **16**, **17** und **30** beobachteten Spaltungsorientierungen und konkurrierenden geometrischen Isomerisierungen von vornherein erwartet werden.

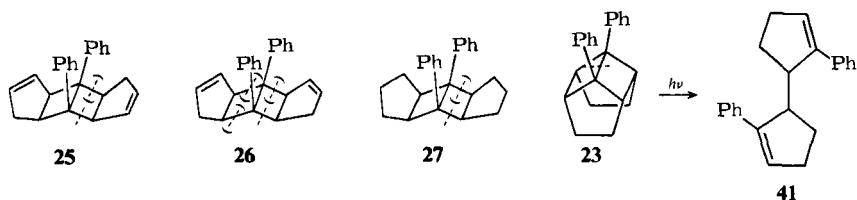


Entsprechend den Formelzeichnungen zerfallen **14** oder **15** und **16** (-190°C; 253.7 nm) nur unter Bildung von Stilben (**9**)<sup>4, 14)</sup>. **17** reagiert dagegen zu den geometrischen Isomeren von **20**, und **30** spaltet zu **9** und **20** ungefähr im Verhältnis 3 : 1. Nur beim *all-cis*-Isomeren **30** treten unter diesen Bedingungen längerwellig absorbierende Nebenprodukte auf. Dies liegt vermutlich an der besonderen Anordnung der Phenylgruppen, die laut Molekülmodell gewinkelt aufeinandergedreht sein dürften. Entsprechend uneinheitlich verläuft die Photolyse der Tricyclen **31** und **32**, bei denen nahezu dieselbe räumliche Anordnung der Phenylgruppen vorliegt. Durch Erhöhung der Temperatur (30°C) werden

<sup>18)</sup> Die Geschwindigkeit einer Photoreaktion ergibt sich aus dem Produkt von Quantenausbeute und absorbiertes Lichtintensität (Einstein/s). Für die Quantenausbeute sind die Verhältnisse der miteinander konkurrierenden primären Desaktivierungsprozesse und spontane sowie thermisch aktivierte Rückbildungen des Ausgangsprodukts entscheidend, aber nicht die mittlere Lebensdauer der elektronisch angeregten Startmoleküle.

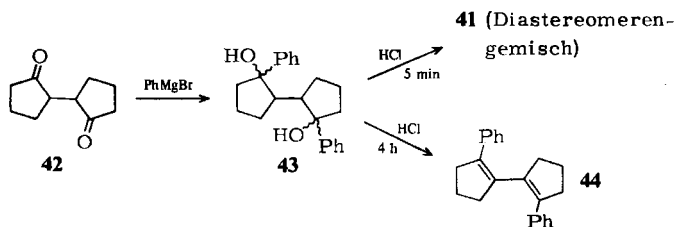
auch die Photolysen von **14** oder **15**, **16** und **17** uneinheitlich. Präparativ nutzbar ist dann die geometrische Isomerisierung von **16** zu **17** (s. exp. Teil).

Die Photospaltungen der Tetracyclen **25**, **26** und **27** führen bei  $-190^{\circ}\text{C}$  praktisch einheitlich zu Olefin und **24** bzw. **29** (s. S. 367 in Lit.<sup>14</sup>) und exp. Teil). Dies ist nach dem Diradikal-Mechanismus verständlich, da bei den angedeuteten Bindungsöffnungen sterische Kompression aufgegeben wird, während die Öffnung der zentralen Vierringbindung zwischen den Phenylgruppen aus sterischen Gründen benachteiligt scheint: Beide Phenylgruppen werden durch sterische Wechselwirkung mit den *syn*-ständigen Fünfringen laut Molekülmodell nahezu parallel fixiert und erscheinen in ihrer Bewegungsmöglichkeit sehr stark eingeschränkt. Dies ist offenbar Voraussetzung für die Einheitlichkeit der unsymmetrischen Spaltung im Gegensatz zu **30**, **31** und **32**. Die Anfangsquantenausbeuten der Photospaltungen von **25**, **26** und **27** (250 nm,  $20^{\circ}\text{C}$ ) verhalten sich wie 5.4:1.0:1.1. Die entsprechenden Fluoreszenzquantenausbeuten betragen 0.0049, 0.0086 und 0.0049. Diese Werte verhalten sich als unmittelbare Folge des Zwei-stufenmechanismus (d. h. *nicht konzertierter* Reaktionen) nicht streng reziprok. So kann von den auftretenden (z. T. isomeren) Diradikalen nicht erwartet werden, daß sie in gleichen Verhältnissen spalten oder zum Ausgangstetracyclus „rekombinieren“.



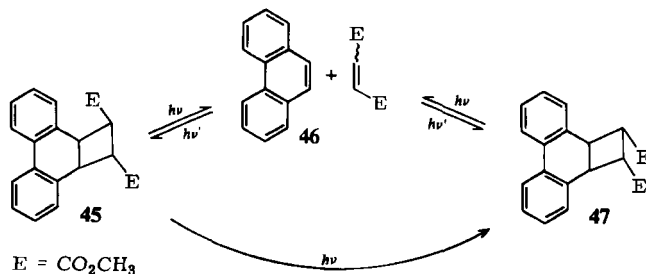
Interessant ist der Vergleich von **27** mit seinem Isomeren **23**, bei dem die Öffnung der zentralen Bindung unter Aufgabe der *cis*-Wechselwirkung der Phenylgruppen klar vorgezeichnet ist. Man erhält unter maximaler Spannungsaufgabe im Primärschritt die Verbindung **41**, aber nicht 9,10-Diphenylbicyclo[6.2.0]deca-4,9-dien, das zu vermutende Zwischenprodukt bei der Photoaddition von **21** an **22**.

Wegen zu geringer chemischer und spektroskopischer Unterschiede war es bisher auch nach unabhängiger Synthese der Diastereomeren von **41** aus **42** über **43** (einschließlich Vergleich mit **44**) nicht möglich, die zu vermutende *meso*-Konfiguration des Photoprodukts **41** schlüssig nachzuweisen.



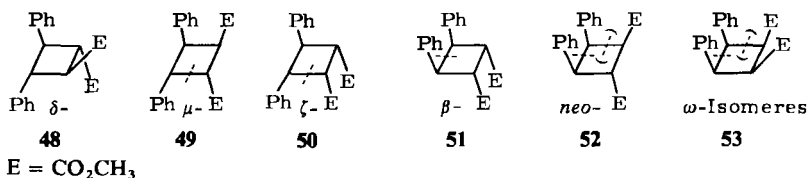
Die bisher besprochenen photochemischen Vierringspaltungen über mehr oder weniger polare Diradikale (siehe z. B. die Formulierungen **39** oder **40**) sind keine Sonderfälle.

Sie schließen sich an die mechanistisch eingehend untersuchten Photolysen der [2 + 2]-Addukte aus Phenanthren (46) und Fumar- sowie Maleinsäure-dimethylester 45 und 47 an, die mit photochemischen Quantenausbeuten von 0.75–0.8 und 0.4–0.45 über *miteinander isomere Diradikale* in die Komponenten spalten, Fluoreszenzquantenausbeuten von 0.015 bzw. 0.15 aufweisen, und bei denen sich die Isomerisierung von 45 (mit einem *cis*-Substituenten zum absorbierenden Chromophor) zu 47 nachweisen läßt<sup>4, 14, 19</sup>) (s. exp. Teil). Schon dies sichert dem *cis*-Effekt eine breitere Anwendung.



### Truxinsäureester

Zum Vergleich der Wirkung von Phenyl- und Methoxycarbonyl-Gruppen auf die Orientierung der photochemischen Vierringspaltung wurden die sechs möglichen Kopf/Kopf-Dimeren der Zimtsäure-methylester (Truxinsäure-dimethylester) dargestellt (z. T. als Racemate) und miteinander verglichen. Von diesen waren alle bis auf das *all-cis*-Isomere 53 ( $\omega$ -Isomeres) bekannt und charakterisiert (s. exp. Teil). 53 erhält man bequem



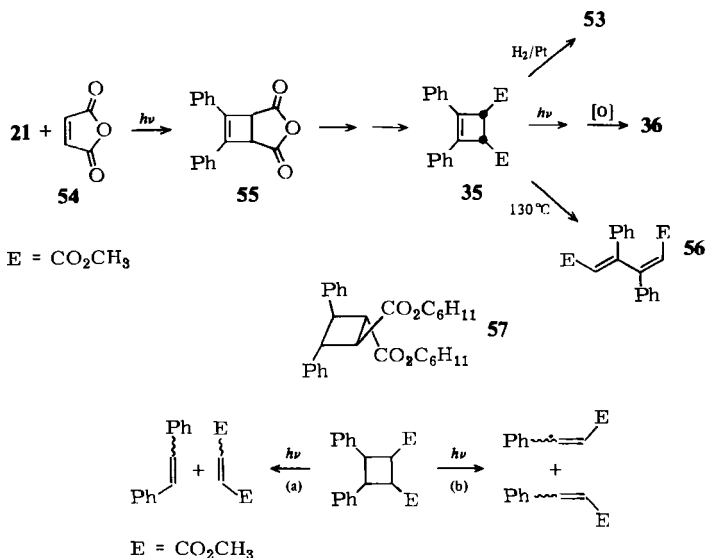
über 55 aus der Photoaddition von Diphenylacetylen (21) an Maleinsäureanhydrid (54) mit nachfolgender Veresterung zu 35 und katalytischer Hydrierung. Die Struktur von 35 wird überzeugend durch die schnelle Photodehydrocyclisierung zu 36 und die thermische Ringöffnung zu 56 (s. exp. Teil) belegt, jene von 53 ergibt sich aus den analytischen und spektroskopischen Daten sowie dem Vergleich mit den anderen fünf Isomeren 48–52.

Die Photospaltungen der Truxinsäureester<sup>20)</sup> sind in der Regel so einheitlich, daß zuverlässige Spaltungsverhältnisse [Reakt. (a), (b)] bei 20 und –190°C erhalten werden und daß relative Quanten- und Fluoreszenzausbeuten verglichen werden können. Nur bei 53, mit vier unmittelbar benachbarten Substituenten, gibt es überdurchschnittlich hohe Anteile an Nebenreaktionen, so wie dies auch bei 30, 31 und 32 beobachtet wurde. Die

<sup>19)</sup> G. Kaupp, *Angew. Chem.* **85**, 766 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 765 (1973).

<sup>20)</sup> Verwandte Beispiele bei H. Stobbe und A. Lehfeldt, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **58B**, 2415 (1925); H. Takahashi, M. Sakuragi, M. Hasegawa und H. Takahashi, *J. Polym. Sci., Part A 1*, **10**, 1399 (1972).





gemessenen Daten sind in der Tabelle zusammengestellt. Immer werden die Phenylgruppen direkt angeregt.

Dies gilt auch für den Dicyclohexylester **57**, der sich zumindest ähnlich verhält wie der Dimethylester **48**, im Einklang mit der Vorstellung, daß vor allem die sterischen Verhältnisse in unmittelbarer Nachbarschaft des absorbierenden Chromophors entscheidend sind.

Tab.: Belichtung von Truxinsäureestern

Truxin-säureester	rel. Fluoreszenz-Ausb. <sup>a)</sup>	$\Phi_{\text{rel}}^{\text{b)}$	Spaltungsverhältnis (b)/(a) 20–25°C <sup>b)</sup> –190°C <sup>c)</sup>	
( $\delta$ ) <b>48</b>	0.96	0.49	79:21	68:32
( $\mu$ ) <b>49</b>	0.81	0.35	6:94	3:97
( $\zeta$ ) <b>50</b>	1.00	0.33	25:75	21:79
( $\beta$ ) <b>51</b>	0.16	1.00	97:3	>99:1
( <i>neo</i> ) <b>52</b>	0.22	0.62	88:12	74:26
( $\omega$ ) <b>53</b>	0.29	0.36	82:18	<sup>d)</sup>
<b>57</b>	0.84	0.39	74:26	80:20

<sup>a)</sup> Cyclohexan,  $\lambda = 260 \text{ nm}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $20^\circ\text{C}$ .

<sup>b)</sup> Cyclohexan,  $\lambda = 250 \text{ nm}$ , Umsatz 2–3%,  $\text{N}_2$ .

<sup>c)</sup> EE = 1:2;  $\lambda = 253.7 \text{ nm}$ , Umsatz 1–5%.

<sup>d)</sup> Nicht zuverlässig auswertbar wegen langwelliger Absorption infolge Nebenreaktionen.

Die Daten der Tabelle zeigen, daß die bevorzugte Spaltungsorientierung nicht nur von der Wirkung der Phenylgruppen aufeinander, sondern auch von der Stellung der Methoxycarbonyl-Substituenten abhängt. Sie stimmen mit entsprechenden Werten in Acetonitril überein (maximale Abweichung 10%) und sind, abgesehen von einer internen

Filterwirkung wegen der bekannten Kontakt-CT-Absorption<sup>21)</sup>, unempfindlich gegenüber dem Sauerstoffgehalt der Lösungen. Dies legt nahe, daß keine Komplizierung durch Spinumkehr zu längerlebigen Triplets in Konkurrenz zur Fluoreszenz vor der Primärspaltung zu Diradikalen (analog **39** oder **40**) besteht<sup>22)</sup>. Hierfür sprechen auch die nur geringen Variationen der Spaltungsverhältnisse bei 20–25 und –190°C. Alle Meßwerte konnten bei verhältnismäßig kleinen Umsätzen zuverlässig bestimmt werden, so daß Störungen durch (nach dem Zweistufenmechanismus zu erwartende) geometrische Isomerisierungen der Truxinsäureester vermieden werden. Nach gaschromatographischen Untersuchungen sind diese erst bei höheren Umsätzen erkennbar (z. B. **49** → **50** und **52** → **48** + **49** + **51**). Diese Beobachtungen ermöglichen eine Interpretation der Daten im Sinne sterischer Effekte:

Die Fluoreszenzdaten legen nahe, daß eine Phenylgruppe von einer zweiten benachbarten offenbar stärker behindert wird als von einer *cis*-ständigen Methoxycarbonylgruppe in 2- oder 3-Stellung. So fluoreszieren **48**, **49** und **50** (auch **57**) deutlich intensiver als **51**, **52** und **53**. Die feineren Abstufungen beruhen dann auf dem Zusammenwirken aller sterischer Wechselwirkungen, welche die Orientierungsfreiheiten der verschiedenen Substituenten beeinflussen (z. B. sollten die Phenylgruppen in **53** weitgehend starr fixiert sein). Nicht so einfach zu klären ist der Gang der photochemischen Quantenausbeuten. Dies ist eine zwangsläufige Folge des wohl auch hier gültigen Zwischenproduktmechanismus. Wegen im Einzelfall noch nicht vorhersehbarer Anteile an Recyclisierungsreaktionen aus verschiedenen Rotationszuständen der mehr oder weniger polaren Diradikal-Zwischenprodukte ist weder eine exakte reziproke Beziehung der Spaltungsausbeuten zu den Fluoreszenzausbeuten zu erwarten, noch darf man verlangen, daß sich die Wirkung der Substituenten streng additiv verhält, sobald mehrere Behinderungen gleichzeitig wirken. Dennoch erkennt man klare Trends im Sinne des *cis*-Effekts bei den Quantenausbeuten und vor allem bei den Spaltungsverhältnissen. So entsprechen große Fluoreszenzausbeuten kleinen Spaltungsgeschwindigkeiten<sup>18)</sup> und umgekehrt. Auch die geometrischen Isomerisierungen von **52** vorwiegend zu **48** und **49** und nur wenig **51** (s. exp. Teil) zeigen, im Zusammenhang mit dem Verhältnis (b)/(a), daß die Primärspaltungen den beobachteten Trend verursachen.

Die eindeutigen *cis*-Beziehungen in **49** begünstigen die Spaltung (a) (Stilbenbildung), jene von **51** die Spaltung (b) (Zimtsäureesterbildung). Der Effekt ist in beiden Fällen bei –190°C noch verstärkt, so daß energetische Deutungsversuche ausscheiden. **50** und **52** mit je zwei verschieden benachbarten Phenylgruppen liegen erwartungsgemäß dazwischen und auf der „richtigen“ Seite, d. h. der *cis*-Effekt gibt den Ausschlag.

Im Gegensatz zu diesen Beispielen sind bei den *all-cis*- (**53**) und *all-trans*-Isomeren (**48**) noch keine Erwartungen über die Spaltungsverhältnisse möglich. Bei beiden werden ähnliche Werte gefunden, und die Bindungen zwischen den Phenylgruppen werden bevorzugt gespalten. Für **53** heißt dies, daß die Phenyl/Phenyl-Wechselwirkung stärker ist als die Phenyl/Methoxycarbonyl-Wechselwirkung. Bei **48** ist dagegen derzeit weder

<sup>21)</sup> J. B. Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules*, S. 412, 494, Wiley-Interscience, London 1970.

<sup>22)</sup> Dies wird bei der Photospaltung von  $\beta$ -Truxinsäure (**51** mit E = CO<sub>2</sub>H) im Gegensatz zu jener von 2*c*,4*t*-Diphenyl-1*r*,3*t*-cyclobutandicarbonsäure ( $\alpha$ -Truxillsäure) vermutet: J. Renert und D. Grossman, *J. Photochem.* **3**, 163 (1974).

aus dem Vergleich mit **57** noch aus den Variationen bei der Temperatursenkung ein bestimmender Effekt herauszulesen, da die hier nur schwachen sterischen Wechselwirkungen auch keine sicheren Aussagen über möglicherweise bevorzugte Konformationen von **48** und **57** zulassen. Ob hier ein sonst durch sterische Effekte klar überspielter elektronischer Stabilisierungseffekt zum Zuge kommt, bedarf der weiteren Prüfung mit zusätzlichen Beispielen. Vergleicht man die Quantenausbeuteverhältnisse von **48** und **51** mit jenen von **10** und **8**, so findet man noch keine Stütze für derartige Annahmen in den wenigen Fällen, die aus strukturellen Gründen nicht eindeutig geometrisch bestimmt sind.

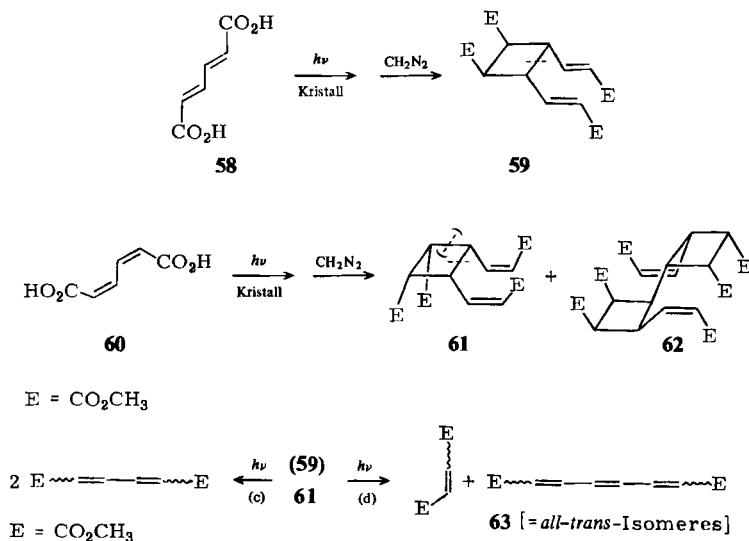
Zur Klärung der Frage, ob der *cis*-Effekt auf phenylsubstituierte Cyclobutane beschränkt ist, werden im nächsten Abschnitt aromatische Substituenten vermieden.

### Muconsäureester-Dimere

Die in wohldefinierten Modifikationen kristallisierenden *trans,trans*- (**58**) und *cis,cis*-Muconsäuren (**60**) bilden bei der topochemisch kontrollierten Kristallphotolyse neben Oligomeren und Polymeren einheitliche Dimere, die mit Diazomethan zu **59**<sup>2,3)</sup> und **61**<sup>2,3)</sup> verestert werden. Bei der Belichtung von **60** wird zusätzlich das Trimere **62** isoliert (s. exp. Teil).

Die geometrischen Strukturen von **59** sowie **61** sind durch die Ergebnisse des oxidativen Ozonabbaus und der analytischen sowie spektroskopischen Daten eindeutig belegt.

Nach dem *cis*-Effekt sollte die Photolyse von **59** überwiegend zur symmetrischen Spaltung in zwei Muconsäure-dimethylester-Bruchstücke führen, während das *all-cis*-Derivat **61** verstärkt auch die unsymmetrische Spaltung zu En und Trien erleiden sollte.



<sup>2,3)</sup> M. Lahav und G. M. J. Schmidt, J. Chem. Soc. B 1967, 312.

Obwohl die Analysen der Photolyseergebnisse erschwert werden durch geometrische Photoisomerisierungen der Produkte und bei der 253.7-nm-Anregung auch durch schnelle photolytische Zerstörung von 1,3,5-Hexatrien-1,6-dicarbonsäure-dimethylester (**63**), ließen sich diese Erwartungen voll bestätigen.

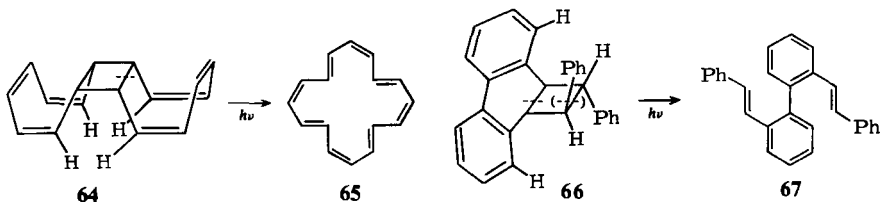
So gelingen zuverlässige Bestimmungen der zwischen 0.2 und 5% Umsatz konstanten Spaltungsverhältnisse (c)/(d) bei  $-190^{\circ}\text{C}$ , wenn eine Wellenlänge gewählt wird, bei der nicht sehr bald das meiste eingestrahlte Licht von **63** absorbiert wird. Die 225-nm-Anregung von **59** und **61** ergibt die charakteristischen UV-Absorptionsbanden des *trans,trans*-Muconsäureesters und von **63** (*all-trans*-Isomeres vermutlich wegen unvermeidbarer Folgephotolyse). Die Spaltungsverhältnisse berechnen sich zu (c)/(d) = 23 (**59**) sowie 2.4 (**61**). Dies zeigt, daß sich der sterische Effekt der  $\beta$ -Acrylester-Substituenten in **59** bei der kinetisch kontrollierten Desaktivierung, wie erwartet, entscheidend auswirkt.

Das Spaltungsverhältnis im *all-cis*-Derivat **61** konnte ähnlich wie bei **53** nicht vorausgesagt werden. Dennoch überrascht es nicht, daß beide Orientierungen (c) und (d) in nicht sehr unterschiedlichem Ausmaß (70:30-Verhältnis) wahrgenommen werden, da nach Molekülmodellen keinem der Substituenten eine stark überlegene sterische Wirkung zugeordnet werden kann.

Obwohl die präparative Bedeutung der Photospaltungen von **59** und **61** zu offenkettigen 1,3,5-Trienen wegen ungünstiger Absorptionseigenschaften und verhältnismäßig schneller Folgephotolysen gering ist, eignen sich die gewonnenen mechanistischen Ergebnisse zur Vorhersage und zum Verständnis präparativ ergiebiger Cyclobutan-photolysen.

### Anmerkungen

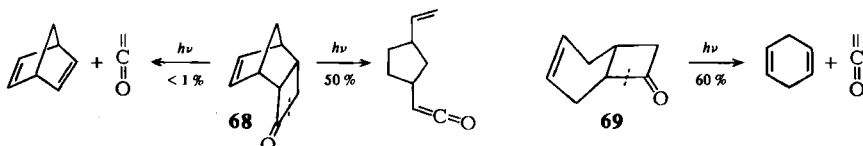
Die Anwendung des experimentell gesicherten Zwischenproduktmechanismus photochemischer Mehrzentrenreaktionen auf Orientierungsphänomene bei Vierringspaltungen führt im Sinne des *cis*-Effekts zu besonders übersichtlichen und leicht nachvollziehbaren Vorhersagemöglichkeiten. Diese erscheinen inzwischen zuverlässig genug, um spektroskopisch abgeleitete Strukturzuordnungen von Cyclobutanen zu stützen oder gegebenenfalls zu überprüfen. Der empirisch gefundene Effekt widerspricht keinesfalls den Erwartungen. So erscheint es plausibel, daß nach der elektronischen Anregung eines isolierten Chromophors die  $\beta$ -ständige Bindung bevorzugt gespalten werden muß, welche den größeren Substituenten trägt, der sterisch auf den Chromophor einwirkt. Offenbar wird die Umwandlung elektronischer Energie in Schwingungsenergie von der sterischen Wechselwirkung erleichtert.



Neben diesem primären Effekt wirken häufig ebenso leicht erkennbare Sekundäreffekte, wenn bei der Primärsplattung an entfernterer Stelle mehr oder weniger sterische

Kompression aufgegeben werden kann. Hierfür sind die Spaltungsorientierungen des *all-cis*-Cyclobutans **64**<sup>12, 24)</sup> und des *all-trans*-Derivats **66**<sup>5)</sup> beispielhaft.

So führt die angedeutete Primärsplaltung in **64** in einem Schritt zur Milderung zweier schwerwiegender H/H-Wechselwirkungen, und man erhält **65**, das präparativ interessantere Produkt<sup>24)</sup>. Bei **66** kommen nur die gezeichneten Primärsplaltungen in Frage (Anregung des Biphenylchromophors oder der Phenylgruppen), weil das Aufeinanderprallen der *ortho*-Wasserstoffe und der benzylständigen Wasserstoffe vermieden werden muß zugunsten einer bestmöglichen Milderung der sterischen Spannung<sup>5)</sup>. Entsprechende, an Molekülmodellen ohne weiteres erkennbare Effekte können zum Verständnis der Selektivitäten bei **68** und **69**<sup>25)</sup> dienen.



Es ist nicht erkennbar, daß elektronische Stabilisierungseffekte – die bei thermischer Boltzmann-Aktivierung ausschlaggebend sein können<sup>26)</sup> – die z. T. hohen Selektivitäten dieser und der zahlreichen vorangehenden Beispiele einigermaßen geschlossen erklären könnten. Offenbar kann die verallgemeinerte Forderung nach elektronisch besonders günstigem Verlauf der Überschußdesaktivierungen (*Energieminimum-Verfahren*)<sup>1)</sup> kinetisch nicht verwirklicht werden.

Tatsächlich wird die Brauchbarkeit empirisch experimenteller Betrachtungsweisen (*kinetisch günstige* Überschußdesaktivierungen) durch die erfolgreiche Verwertung der hier abgeleiteten Prinzipien bei cyclovinolygen Reaktionstypen unterstrichen. So gelingen die photochemischen Retro-Diels-Alder-Splaltungen von **70**<sup>27, 28)</sup> und **71**<sup>27)</sup> schon bei  $-190^{\circ}\text{C}$ , d. h. sie erfordern keine zusätzlichen thermischen Aktivierungen. In diesen Fällen trägt immer die im Primärprozeß zu splatende  $\beta$ -ständige Bindung einen Substituenten, der den absorbierenden Chromophor sterisch beträchtlich behindert. Dies begünstigt die Umwandlung elektronischer Anregungsenergie in Schwingungsenergie, und die Splaltungsreaktionen können daher mit den ebenfalls zur Energieabgabe geeigneten Ringinversionen konkurrieren. Im Einklang mit diesen naheliegenden Anwendungen des *cis*-Effekts werden bei den Cyclohexen- und Cyclohexadien-Derivaten **72**<sup>27)</sup>, **73**<sup>27)</sup>, **74** (s. exp. Teil), **75**<sup>6)</sup> und **76**<sup>29)</sup> keine Photo-Retro-Diels-Alder-Splaltungen gefunden, obwohl nach der Lichtanregung zweifellos weit mehr Energie angesammelt ist, als zur Bildung der entsprechenden Diradikale nötig wäre.

<sup>24)</sup> G. Frank und G. Schröder, Chem. Ber. **108**, 3736 (1975); W. Henne, G. Plinke und G. Schröder, ebenda **108**, 3753 (1975); mechanistische Diskussion und weiteres Beispiel: G. Kaupp, E. Jostkleigrewe und K. Rösch, ebenda **110**, 2394 (1977).

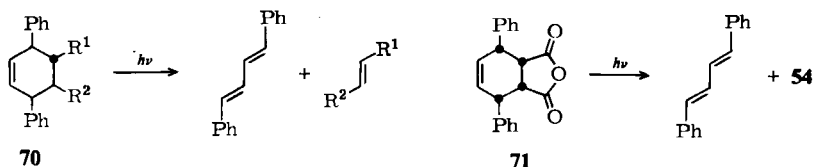
<sup>25)</sup> R. D. Miller und V. Y. Abratys, J. Am. Chem. Soc. **94**, 663 (1972).

<sup>26)</sup> Auch bei thermischen Reaktionen können sterische Effekte ausschlaggebend sein. So zerfällt **8** bei  $282^{\circ}\text{C}$  ungefähr 170mal schneller als **10** in 2 Moleküle **9**: s. S. 328 in Lit.<sup>12)</sup>; vgl. auch G. Kaupp und R. Dyllick-Brenzinger, Angew. Chem. **86**, 523 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 478 (1974).

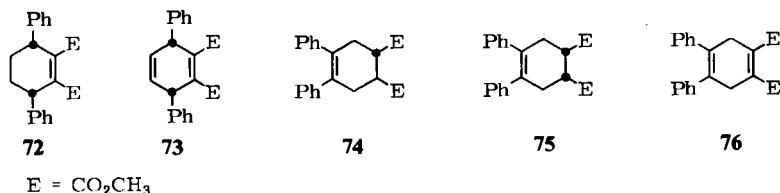
<sup>27)</sup> K. Alder und M. Schumacher, Liebigs Ann. Chem. **571**, 87 (1951).

<sup>28)</sup> P. C. Jain, Y. N. Mukerjee und N. Anand, J. Am. Chem. Soc. **96**, 2996 (1974).

<sup>29)</sup> G. Kaupp, Chimia **25**, 230 (1971).

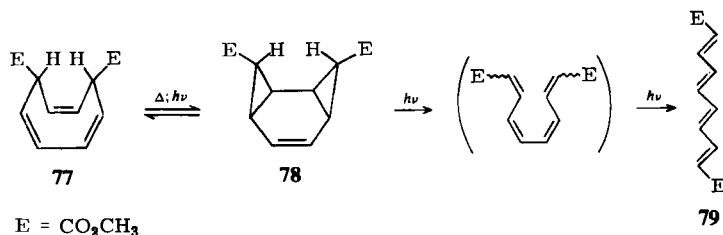


	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
a <sup>27)</sup>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
b <sup>28)</sup>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
c <sup>28)</sup>	NO <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>



74, 75 und 76 sind Ausgangsprodukte für den oxidativen Ringschluß zu Phenanthren-derivaten (s. exp. Teil und Lit.<sup>6, 29)</sup>). 72 verändert sich bei der Belichtung nur langsam. Vermutlich ist Ringinversion ein wichtiger Desaktivierungsmechanismus.

Vermeidet man die Möglichkeit zur Ringinversion durch Einbau des Cyclohexens in ein starres Ringsystem und sorgt gleichzeitig für sterische Spannung (H/H-Wechselwirkung) wie in 78<sup>30)</sup>, so läßt sich als höherer cyclovinolyger Fall die [4 + 2 + 2]-Reaktion zu 79<sup>31)</sup> erreichen (s. exp. Teil).



Belichtet man selektiv 77, das im thermischen Gleichgewicht mit 78 vorliegt, so werden die UV-Absorptionen des 1,3-Diens abgebaut (s. exp. Teil). Nach erneuter Einstellung des thermischen Gleichgewichts kann die Photoreaktion wiederholt werden usw. Vermutlich tritt die Photo-Diels-Alder-Reaktion<sup>32)</sup> 77 → 78 ein, bei der die H/H-Wechselwirkung gemildert wird, wenn wiederum ein zweistufiger Prozeß vorliegt.

<sup>30)</sup> G. Kaupp und K. Rösch, *Angew. Chem.* **88**, 185 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 163 (1976); Schmp. 87–89°C; IR:  $\nu_{C=O} = 1730\text{ cm}^{-1}$ ; UV (Acetonitril): Absorptionsbeginn bei ca. 255 nm. C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> (222.2) Ber. C 64.85 H 6.35 Gef. C 64.74 H 6.39.

<sup>31)</sup> G. Kaupp und E. Jostkleigrewe, *Angew. Chem.* **88**, 812 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 779 (1976).

<sup>32)</sup> G. Kaupp, *Liebigs Ann. Chem.* **1977**, 254.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir sehr für großzügige Sachbeihilfen, Herrn Professor Ch. Rüchardt (Freiburg) für Meßgelegenheit an seinen Gaschromatographen, Herrn Dr. H. G. Fritz (Ciba-Geigy AG, Basel) für  $^1\text{H-NMR}$ -Hochfeld- und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren sowie Fräulein I. Zimmermann für geschickte und zuverlässige Hilfe bei den präparativen Arbeiten.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Gerät nach Tottoli (Fa. Büchi). – UV-Spektren: Spektralphotometer Spectronic 600 mit konstanter Bandbreite von 0.5 nm (für Quantenausbeuten 5 nm), 1-mm- oder 1-cm-Quarzküvetten, bei 20 oder 25°C, Recorder W + W – 3002 (sh = Schulter) (weiteres s. Lit.<sup>32)</sup>). –  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian A-60 D und XL-100. –  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: Varian XL-100 mit FT-Ausrüstung, 25 MHz. Alle  $\delta$ -Werte sind auf Tetramethylsilan als internem Standard bezogen. – Massenspektren: Atlas CH-4 Gerät, 70 eV. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 157 NaCl Spektrophotometer. Es werden nur die mit Polystyrol-Film geeichten Wellenzahlen von Carbonyl-Valenzschwingungen angegeben.

Quantenausbeuten wurden mit Hilfe eines High Intensity Monochromators der Fa. Bausch & Lomb in Verbindung mit einer Quecksilber-Höchstdrucklampe (Osram, HBO 200 W/2) oder Xenon-Hochdrucklampe (Osram, XBO 150 W) gemessen (zur Technik s. Lit.<sup>6)</sup>). Mit allen beschriebenen Cyclobutanderivaten wurden UV-analytische Bestrahlungsversuche bei 20 und –190°C in Quarzküvetten bei verschiedenen Wellenlängen durchgeführt.

Zur Tieftemperaturtechnik s. Lit.<sup>6)</sup>. Die UV-Analyse bei –190°C (Ether/Ethanol = 1:2- oder 2:1-Mischungen: EE = 1:2 oder 2:1) ist besonders empfindlich und charakteristisch, da die Produkte zahlreiche sehr scharfe Banden aufweisen und da gleichzeitig *trans* → *cis*-Isomerisierungen beobachtet werden können (spektrale Auflösung: 0.5 nm):

Styrol:  $\lambda_{\text{max}}$  = 244, 251, 255 (sh), 259, 261, 266 (sh), 273, 275, 281, 282.5, 290.5 nm. – *trans*- $\beta$ -Methylstyrol: 250, 254.5, 260 (sh), 263 (sh), 274, 282.5, 284, 292 nm. – *cis*- $\beta$ -Methylstyrol: 242.5, 255 (sh), 274 (sh), 284 (sh), 287 (sh), 292.5 nm. – *trans*-Stilben<sup>33)</sup>: 278 (sh), 289, 296 (sh), 298.5, 300.5 (sh), 312, 327 nm. – *cis*-Stilben: 287 nm. – 1,2-Diphenyl-1-cyclobuten (5): 230, 239, 274 (sh), 286 (sh), 298.5, 311.5, 324 (sh) nm. – *trans*-Zimtsäure-methylester: 225, 266 (sh), 272 (sh), 278 (sh), 283.5, 290 (sh), 302.5 nm. – *cis*-Zimtsäure-methylester: 224.5, 267 (sh), 275 (sh), 281, 299 (sh) nm. – *trans,trans*-Muconsäure-dimethylester: 239.5 (sh), 249.5 (sh), 258, 268.5, 280 nm. – *cis,trans*-Muconsäure-dimethylester: 251 (sh), 260, 269, 279.5 nm. – *cis,cis*-Muconsäure-dimethylester: 243 (sh), 252 (sh), 261, 270.5, 281.5 nm. – 1,3,5-Hexatrien-1,6-dicarbon-säure-dimethylester (*trans,trans,trans*-) (63): 270 (sh), 282, 294.5, 307, 324.5 nm; (*trans,cis,trans*-): 291.5, 305.5, 321.5 nm. – Phenanthren: 231 (sh), 238 (sh), 245.5, 249.5 (sh), 253, 258 (sh), 261 (sh), 264.5, 267.5, 273, 276, 283, 286 (sh), 288 (sh), 291.5, 294.5, 302 (sh), 308, 312, 315, 318.5, 322, 329, 333.5, 337, 341.5, 345 nm. – *trans,trans*-1,4-Diphenyl-1,3-butadien: 295 (sh), 304 (sh), 306.5, 309 (sh), 319, 322, 336, 339.5 (sh), 349 (sh), 355 nm.

Quantitative Analysen (Spaltungsverhältnisse, rel. Quantenausbeuten) wurden bei –190 und +20°C durchgeführt. Grundlage der Konzentrationsmessungen sind die  $\epsilon$ -Werte der notfalls durch anschließende längerwellige Belichtung ( $\lambda$  = 302 oder 313 nm bei –190°C) *cis/trans*-äquilibrierten Produkte bei Raumtemperatur. Wellenlängen- und Extinktionsänderungen beim Einfrieren wurden jeweils mehrfach in derselben Tieftemperatur-Küvette bestimmt. Daneben wurden die Spaltungsverhältnisse bei 20°C gaschromatographisch in Ansätzen von 20–50 mg kontrolliert. Die Abweichungen der beiden Techniken überschritten selten 2% und waren nie höher als 5%.

<sup>33)</sup> R. H. Dyeck und D. S. McClure, J. Chem. Phys. 36, 2326 (1962).

Automatisch korrigierte *Fluoreszenz-, Phosphoreszenz-, Anregungs- und Lösch-Spektren* wurden am Spektralfluorimeter Perkin-Elmer MPF 3 gemessen. Für Phosphoreszenzlebensdauern in EPE (Ether/Isopentan/Ethanol = 5 : 5 : 2) wurden Abklingkurven mit einem Oszilloscop Tektronix Typ 549 gespeichert. Zur Befreiung von O<sub>2</sub> leitete man 15 min lang nachgereinigtes N<sub>2</sub> (99,999%) durch die Lösungen.

Für *präparative Bestrahlungen* von dauernd mit N<sub>2</sub> oder Luft gespülten Lösungen wurden wassergekühlte Quecksilber-Hochdrucktauchlampen (Hanau Q81, Philips HPQ 125, Hanovia 450 W) in Verbindung mit Filtergläsern (Pyrex:  $\lambda > 270$  nm, Wertheimer UVW 55:  $\lambda = 310$  bis 410 nm) und verschiedene Quecksilber-Niederdruckbrenner mit Vycorfilter ( $\lambda = 253.7$  nm) sowie Leuchtstoffstrahler ( $\lambda_{\max} = 300$  oder 350 nm) als Tauchlampen oder (ohne Gaseinleitung) im Photoreaktor (Rayonet) eingesetzt.

*Präparative Schichtchromatographie* (präp. SC): In der Regel wurden 100–200 mg Substanz auf einer Platte von 20 × 20 cm<sup>2</sup> mit 20 g Kieselgel (Merck PF<sub>254</sub>) aufgetrennt. Die betreffenden Zonen wurden mit siedendem Methylenchlorid extrahiert. — *Gaschromatographie* (GC): Perkin-Elmer F-20 Gerät mit FID, Säulen aus 1% und 15% SE 30 (1 und 2 m). — *Präparative Gaschromatographie* (präp. GC): Aerograph Modell A 90-P, 5,5-m-Säule, 20% SE 30 auf Chromosorb (Durchmesser 9 mm).

*Katalytische Hydrierungen* wurden in geschüttelten oder magnetisch gerührten Lösungen mit angeschlossener Gasbürette bei Raumtemperatur und Normaldruck bis zur berechneten Wasserstoffaufnahme durchgeführt.

Die *Mikroanalysen* bestimmte die analytische Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg.

Alle für Meßzwecke eingesetzten *Lösungsmittel* wurden chemisch und durch sorgfältige Kolonnendestillation gereinigt (Aufbewahrung teilweise unter Stickstoff in Kontakt mit Molekularsieb 4Å).

*Phenylcyclobutan (3)*: Das aus Benzylcyanid (1) und 1,3-Dibrompropan (2) in NH<sub>3</sub>/NaNH<sub>2</sub> dargestellte Produkt<sup>9)</sup> wird durch präp. GC gereinigt (130°C, 15% SE 30).

*Photolyse*: 200 mg 3 werden in 280 ml EE = 2 : 1 unter Kühlung mit flüssigem N<sub>2</sub> 3 mal 6 h (zwischenzeitliches Auftauen und Durchmischen) mit dem Quecksilber-Niederdruckbrenner belichtet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels in Gegenwart weniger mg Hydrochinon und Kurzwegdestillation wird Styrol <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch neben geringen Resten an 3 nachgewiesen.

*1,2-Diphenyl-1-cyclobuten (5)*: Darstellung und Reinigung nach Lit.<sup>10)</sup>. — UV: (s. S. 3098 und S. 326 in Lit.<sup>12)</sup>). — Fluoreszenz (Cyclohexan, N<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}^{\text{kor}}$  = 381 nm;  $\Phi_{\text{Fl}}$  = 0.60; vgl. Lit.<sup>11)</sup>.

*Photolyse*: Eine Lösung von 5 in Acetonitril ( $4 \cdot 10^{-5}$  mol/Liter) wird unter N<sub>2</sub> oder Luft bei 20–25°C bis zu Umsätzen von mehr als 95% monochromatisch belichtet ( $\lambda = 313$  nm). Man erhält sogleich die Ausbildung des charakteristischen UV-Spektrums von Diphenylacetylen (21) ( $\lambda_{\max} = 232$  sh, 237, 247 sh, 251 sh, 258 sh, 263.5, 271, 278, 286.5, 295.5; Quantenausbeute:  $\Phi = 0.18$ ; isosbestische Punkte bei 238, 289.5, 291.5, 297 nm) auf Kosten jenes des Ausgangsprodukts. Anzeichen für die Bildung von 9,10-Dihydrocyclobuta[1]phenanthren sind UV-spektroskopisch nicht erkennbar. Bei –190°C (EE = 2 : 1) ist 5 photostabil (253.7, 313 nm).

*cis-1,2-Diphenylcyclobutan (6)*: Durch katalytische Hydrierung von 5 in Essigester mit Pt (aus PtO<sub>2</sub>), Schmp. 38–39°C, übereinstimmend mit Lit.<sup>10)</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR: s. Lit.<sup>10)</sup>. — Korr. Fluoreszenz: s. Lit.<sup>4)</sup>.

*Photolyse*: Bei –190°C (270; 253.7 nm) erhält man das UV-Spektrum von Styrol. Bestrahlung eines KBr-Preßlings (253.7 nm, 6 h, Raumtemp.) führt laut IR-Analyse einheitlich zu Polystyrol.



In 10 ml Acetonitril photolysieren 100 mg **6** in 7 h (Quecksilber-Niederdruckbrenner, Raumtemp.) praktisch vollständig (NMR-Analyse) zu Styrol (geringer Destillationsrückstand). Bei partiellem Umsatz (10–90%) läßt sich mit GC die *cis* → *trans*-Isomerisierung zu **7** nachweisen<sup>12)</sup>. Das Verhältnis 7/6 nimmt erwartungsgemäß mit steigendem Umsatz zu.

*trans*-1,2-Diphenylcyclobutan (**7**): Darstellung durch Einwirkung von KOtBu auf **6**<sup>10)</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR: s. Lit.<sup>10)</sup>. – Korr. Fluoreszenz: s. Lit.<sup>4)</sup>.

*Photolyse*: 100 mg **7** werden in 250 ml EE = 2:1 mit einem Quecksilber-Niederdruckbrenner in einer mit flüssigem N<sub>2</sub> gekühlten Quarzapparatur 3 h belichtet. Man taut auf, durchmischt die Lösung, kühlt mit flüssigem N<sub>2</sub>, belichtet erneut 3 h und wiederholt dies noch 3 mal. Das Lösungsmittel wird nach Zusatz von 10–20 mg Hydrochinon vorsichtig abdestilliert. Der Rückstand besteht laut NMR-Analyse etwa zur Hälfte aus **7**, der Rest ist überwiegend Styrol. Der *trans*-Stilbengehalt wird UV-spektroskopisch zu 0.5% ermittelt. Entsprechend wird das Ausbeuteverhältnis Styrol/*trans*-Stilben in UV-analytischen Bestrahlungen bei –190°C (253.7; 270 nm) zu 99:1 bestimmt (Umsatz 10%).

*trans*-1,1,2,2-Tetramethyl-3,4-diphenylcyclobutan (**12**) wird durch Photoaddition von Stilben (**9**) an 2,3-Dimethyl-2-buten (**11**) gewonnen<sup>34)</sup> und durch präp. SC (SiO<sub>2</sub>/Cyclohexan) sowie Kristallisation (n-Heptan) gereinigt, Schmp. 105°C.

*Photolyse*: Bei 30°C (253.7 nm) und –190°C (253.7; 270 nm) wird *trans*-Stilben (**9**) gebildet. 1,1-Dimethyl-2-phenylethylen (**38**) ist weder UV- noch NMR-spektroskopisch nachweisbar.

*1r,2c,3t,4t-Tetraphenylcyclobutan* (**8**) und *1r,2t,3c,4t-Tetraphenylcyclobutan* (**10**): Zur Darstellung durch selektive Belichtung von Stilben in Benzol (Q-81, Pyrexfilter) und chromatographische Reinigung s. S. 328 in Lit.<sup>12)</sup>. – UV: s. S. 326 in Lit.<sup>12)</sup>. – Korr. Fluoreszenz und Photolyse: s. Lit.<sup>4)</sup>.

*6-exo,7-endo- oder 6-endo,7-exo-Diphenylbicyclo[3.2.0]hept-2-en* (**14** oder **15**): Darstellung durch Photolyse von *trans*-Stilben (**9**) in Cyclopentadien (**13**) und Reinigung s. S. 365 in Lit.<sup>14)</sup>. – UV (EE = 2:1; –190°C): λ<sub>max</sub> = 245, 249.5, 253.5, 256 (sh), 259.5, 263.5, 266, 270 nm. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 7.35–6.85 (10H), 6.05–5.45 (2H), 4.15–2.65 (4H), 2.65–2.05 (2H).

C<sub>19</sub>H<sub>18</sub> (246.3) Ber. C 92.63 H 7.37 Gef. C 92.54 H 7.06

*Photolyse*: Bei –190°C (analytische Probe, 253.7; 270 nm) wird sehr schnelle Bildung des charakteristischen Spektrums von *trans*-Stilben beobachtet. UV-Absorptionen, wie sie für 1-Alkyl-4-phenyl-1,3-butadiene<sup>35)</sup> oder β-Alkylstyrole erwartet würden, sind nicht nachweisbar.

Durch Belichtung von 200 mg **14** oder **15** in 50 ml Acetonitril (Quecksilber-Niederdruckbrenner, 1 h, ca. 30°C) erhält man laut NMR-Analyse ein Gemisch aus **14** oder **15**, *trans*-Stilben (**9**), *cis*-Stilben, wenig Phenanthren (**46**) und weitere noch nicht identifizierte Produkte, aber nicht 1,7-Diphenyl-1,3,6-heptatrien.

*trans*-6,7-Diphenylbicyclo[3.2.0]heptan (**16**): Darstellung durch katalytische Hydrierung von **14** oder **15** s. S. 365 in Lit.<sup>14)</sup>. – UV (EE = 2:1, –190°C): λ<sub>max</sub> = 242, 248, 252.5, 256, 259, 262.5, 265.5, 269.5 nm. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 7.4–6.8 (10H), 4.05–3.6 (1H), 3.6–2.6 (3H), 1.95–1.25 (6H).

C<sub>19</sub>H<sub>20</sub> (248.4) Ber. C 91.88 H 8.12 Gef. C 91.76 H 8.22

*Photolyse*: Bei –190°C (analytische Probe, 253.7; 270 nm) bildet sich sehr schnell und einheitlich das UV-Spektrum von **9**. Die Photolyse bei 30°C ist bei der Verbindung **17** beschrieben.

<sup>34)</sup> O. L. Chapman und W. R. Adams, J. Am. Chem. Soc. **90**, 2333 (1968).

<sup>35)</sup> M. Pestemer und L. Willigt, Monatsh. Chem. **66**, 119 (1935); K. B. Alberman, R. N. Haszeldine und F. B. Kipping, J. Chem. Soc. **1952**, 3285; DMS-Kartei, UV-Atlas organischer Verbindungen, Vol. II, D10/16, Verlag Chemie, Weinheim 1966.

*6-exo,7-exo-Diphenylbicyclo[3.2.0]heptan (17)*

a) *Durch Baserbehandlung von 16*: 1.0 g (4 mmol) **16** und 0.7 g KOtBu in 100 ml wasserfreiem Dimethylsulfoxid werden 40 h im evakuierten Kolben auf 75°C erwärmt. Nach Abdestillieren der Hauptmenge des Lösungsmittels i. Vak. gießt man die Mischung in 500 ml Wasser, extrahiert mit Benzol und chromatographiert an mit 10% AgNO<sub>3</sub> imprägniertem SiO<sub>2</sub> (50 g) mit Cyclohexan. Man erhält eine geringe Vorfraktion (50–80 mg) an offenbar isomerenfreiem *anti-cis*-Produkt **17**, das nach der Kurzwegdestillation (80°C, 5 · 10<sup>-4</sup> Torr) beim Belichten (20°C; –190°C) kein Stilben bildet.

b) *Durch Photolyse von 16*: 300 mg **16** werden in 100 ml Acetonitril unter N<sub>2</sub> bei 25°C 2.5 h mit dem Quecksilber-Niederdruckbrenner belichtet. Man destilliert das Lösungsmittel ab und erhält aus dem Rückstand durch präp. SC (60 g SiO<sub>2</sub>, Benzol/Petrolether Sdp. 60–70°C 1:10) 65 mg (22%) **17** neben 90 mg (30%) **16**, Stilben (**9**), Phenanthren (**46**) und hauptsächlich Polymeren. Die Fraktion mit **17** wird durch Kurzwegdestillation von Lösungsmittel befreit.

c) *Durch Photolyse von 20*: 100 mg **20** (Isomerengemisch: *trans,trans/trans,cis/cis,cis* = 3:5:2) und 20 mg Benzophenon in 250 ml Benzol werden 2 h mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner (Q-81) durch ein UVV-55-Filter belichtet. Nach präp. SC (wie oben) erhält man 20 mg eines Gemischs, das laut NMR- und GC-Analyse aus **17** und **16** (Verh. ≈ 1:1) besteht. Zur direkten Anregung werden 220 mg **20** (Isomerengemisch) in 200 ml Acetonitril unter N<sub>2</sub> bei 25°C 2 h dem Licht des Quecksilber-Niederdruckbrenners ausgesetzt. Man chromatographiert wie oben und erhält 5 mg **20**, 45 mg (20%) **17** und 50 mg (23%) **16** neben **9**, **46** und Polymeren.

UV (EPE, –190°C): λ<sub>max</sub> = 243, 248.5, 253, 256, 259, 263, 265.5, 269.5 nm. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 7.1–6.7 (10H), 3.55–3.3 (2H), 3.15–2.9 (2H), 2.1–1.5 (6H).

C<sub>19</sub>H<sub>20</sub> (248.4) Ber. C 91.88 H 8.12 Gef. C 92.16 H 7.87

*Photolyse*: Bei –190°C (270; 253.7 nm) erhält man das UV-Spektrum der Stereoisomeren **20**. In Acetonitril (253.7 nm, 30°C) werden gaschromatographisch u. a. **9**, **16** und **20** gefunden, im Einklang mit den bereits erwähnten Umwandlungen von **16** und **20**.

*cis-3,4-Dibenzyl-1-cyclopenten (18)*: Darstellung durch Reduktion von **14** oder **15** s. S. 365 in Lit.<sup>14</sup>). – UV (Acetonitril): λ<sub>max</sub> (ε) = 242 (sh, 200), 248 (250), 254 (360), 258 (430), 261 (450), 264 (340), 268 nm (390). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 7.4–6.8 (10H), 5.8–5.35 (2H), 3.5–1.2 (8H).

C<sub>19</sub>H<sub>20</sub> (248.4) Ber. C 91.88 H 8.12 Gef. C 91.94 H 7.90

*cis-1,2-Dibenzylcyclopentan (19)*: Darstellung durch Reduktion von **16** s. S. 365 in Lit.<sup>14</sup>). – UV (Acetonitril): λ<sub>max</sub> (ε) = 243 (105), 248 (220), 253 (340), 255 (345), 258.5 (415), 261 (445), 264 (330), 268 nm (375). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 7.4–6.8 (10H), 3.1–1.8 (6H), 1.8–1.2 (6H).

C<sub>19</sub>H<sub>22</sub> (250.4) Ber. C 91.14 H 8.86 Gef. C 91.23 H 8.76

*Stereoisomere 1,7-Diphenyl-1,6-heptadiene (20)*

a) *Durch Photolyse von 17*: Bei der Tieftemperaturphotolyse (–190°C, 253.7 nm) von **17** in EE = 2:1 wird das UV-Spektrum des Photogleichgewichtsgemischs von **20** erhalten. Wegen intensiver Absorption der Produkte **20** können präparative Belichtungen von **17** (100 mg) bei –190°C nur bis zu geringem Umsatz durchgeführt werden (250 ml EE = 2:1, 5 × 2 h Belichtung mit dem Quecksilber-Niederdruckbrenner mit zwischengeschaltetem Auftauen und Durchmischung). Man findet im Gaschromatogramm (15% SE 30, 250°C) Spitzen bei den Retentionszeiten der drei Isomeren von **20**. Durch Photolyse von **17** bei 25°C werden im wesentlichen die Photoprodukte von **20** erhalten (s. bei Verbindung **17**).

b) *Durch Wittig-Reaktion*: 50 g (0.22 mol) 1,5-Dibrompentan und 114 g (0.44 mol) Triphenylphosphin werden in 600 ml Ethylbenzol 15 h rückfließend erhitzt. Man destilliert das Lösungs-

mittel ab, löst den Rückstand in 200 ml absol. Dimethylsulfoxid ( $\text{CaH}_2$ ), fügt unter  $\text{N}_2$  44 g (0.81 mol) festes  $\text{NaOCH}_3$  zu, rührt 2 h, tropft 100 ml Benzaldehyd zu und erwärmt 2 h auf  $80^\circ\text{C}$ . Die flüchtigen Anteile werden i. Vak. abdestilliert (Sdp.  $70-78^\circ\text{C}/12$  Torr). Man erwärmt den Rückstand mit 500 ml Wasser, extrahiert erschöpfend mit Ether, fraktioniert an einer 60 cm langen Füllkörperkolonne über V4A-Maschendrahtwendeln und erhält nach einem beträchtlichen Vorlauf 8.4 g (15%) **20** (Sdp.  $130-135^\circ\text{C}/0.1$  Torr) der Zusammensetzung *trans,trans/cis,trans/cis,cis* = 3 : 5 : 2 (nach GC auf 15% SE 30 bei  $250^\circ\text{C}$ ). Durch präp. SC werden Gemische aus *trans,trans-20* sowie *cis,cis-20* mit *cis,trans-20* erhalten, deren UV-Spektren sich kaum unterscheiden und die bei Anregung mit dem Quecksilber-Niederdruckbrenner (EE = 1 : 2,  $-190^\circ\text{C}$ ) dasselbe Photogleichgewicht erreichen:  $\lambda_{\text{max}}$  = 250, 256, 267, 274 (sh), 282.5, 284.5, 288 (sh), 292.5 nm.

**20** (*trans,trans* + *cis,trans* = 1 : 1): UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  = 251.5, 260 (sh), 275 (sh), 283.5, 292.5 ( $\epsilon$  = 1400); (EE = 1 : 2,  $-190^\circ\text{C}$ ): 234 (sh), 238 (sh), 249 (sh), 251.5, 257, 261 (sh), 263 (sh), 267.5, 274 (sh), 283 (sh), 284.5, 293 nm. – Fluoreszenz (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}^{\text{kor}}$  = 300 (sh), 311, 320 nm (sh). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.4–6.95 (10H), 6.55–5.3 (4H), 2.55–2.0 (4H), 1.53 (2H, br. quintett,  $J$  = 7.5 Hz).

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}$  (248.4) Ber. C 91.88 H 8.12 Gef. C 91.95 H 7.91

Katalytische Hydrierung von **20** ( $\text{PtO}_2$ , Essigester) liefert *1,7-Diphenylheptan*<sup>36)</sup>:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  = 7.4–6.9 (10H), 2.75–2.35 (4H), 1.8–1.1 (10H).

*1,7-Diphenyl-exo,exo-tetracyclo[5.5.0.0.2<sup>6</sup>.0<sup>8,12</sup>]dodeca-3,9-dien (25)* und *-3,10-dien (26)*: Darstellung durch Photolyse von Diphenylacetylen (**21**) in Cyclopentadien (**13**) und Reinigung s. S. 367 in Lit.<sup>14)</sup>.

**25**: Schmp.  $132.5-134^\circ\text{C}$ . – UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 223 (sh, 13400), 249 (sh, 505), 254.5 (545), 257.5 (515), 261 (615), 264 (550), 267 (445), 271 (370); (EE = 2 : 1,  $-190^\circ\text{C}$ ): 243.5 (sh), 248, 249.5, 254, 257.5, 260, 263.5, 267, 270.5 nm. – Fluoreszenz (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}^{\text{kor}}$  = 277 (sh), 282, 287, 295 nm (sh);  $\Phi_{\text{Fl}}$  = 0.0049. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.3–6.7 (10H, m), 5.7–5.25 (4H, m,  $J_{\text{AB}}$  = 5.7 Hz), 4.0–3.65 (2H, m), 3.4–3.1 (2H, ddd,  $J$  = 9.0, 6.5, 2.5 Hz<sup>37)</sup>), 2.85–2.25 (2H, m,  $J_{\text{AB}}$  = 17.5 Hz), 2.15–1.7 (2H, m).

$\text{C}_{24}\text{H}_{22}$  (310.4) Ber. C 92.86 H 7.14 Gef. C 92.81 H 7.44

**26**: Schmp.  $110^\circ\text{C}$ . – UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 223 (sh, 13500), 250 (460), 254.5 (530), 258 (515), 261 (610), 264 (570), 267.5 (450), 271 (400); (EE = 2 : 1,  $-190^\circ\text{C}$ ): 234 (sh), 248, 249.5, 254, 257, 260, 263.5, 267, 270.5 nm. – Fluoreszenz (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}^{\text{kor}}$  = 276 (sh), 283, 287.5, 295 nm (sh);  $\Phi_{\text{Fl}}$  = 0.0086. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.3–6.8 (10H, m), 6.0–5.4 (4H, m,  $J_{\text{AB}}$  = 5.7 Hz), 3.95–3.6 (2H, m), 3.55–3.15 (2H, 3 br. Absorptionen:  $\Delta\nu_{1/2}$  = 3.0, 4.5, 3.0 Hz), 2.7–2.0 (2H, m,  $J_{\text{AB}}$  = 17 Hz), 1.7–1.2 (2H, m).

$\text{C}_{24}\text{H}_{22}$  (310.4) Ber. C 92.86 H 7.14 Gef. C 92.55 H 7.38

*1,7-Diphenyl-exo,exo-tetracyclo[5.5.0.0.2<sup>6</sup>.0<sup>8,12</sup>]dodecan (27)*: 1.55 g (5.0 mmol) eines 3 : 1-Gemischs von **25** und **26** in 50 ml Essigester werden nach Zugabe von 50 mg  $\text{PtO}_2$  in einer Schüttelapparat hydriert. Man filtriert den Katalysator ab, kristallisiert aus Acetonitril bei  $0^\circ\text{C}$  und sublimiert ( $100^\circ\text{C}$ ,  $5 \cdot 10^{-4}$  Torr). Ausb. 1.1–1.4 g (70–90%), Schmp.  $113-114^\circ\text{C}$ . – UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 226 (14300), 250.5 (440), 255 (530), 257.5 (530), 261 (610), 264 (600), 267 (445), 271 (435); (EE = 2 : 1,  $-190^\circ\text{C}$ ): 244, 249 (sh), 250, 254.5, 258, 261, 264, 267.5, 271 nm. – Fluoreszenz (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}^{\text{kor}}$  = 276 (sh), 283.5, 288.5, 296.5 nm (sh);  $\Phi_{\text{Fl}}$  = 0.0049. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.4–6.9 (10H), 3.2–2.85 (4H), 1.85–1.0 (12H).

$\text{C}_{24}\text{H}_{26}$  (314.4) Ber. C 91.67 H 8.33 Gef. C 91.73 H 8.58

<sup>36)</sup> E. A. Evans und M. Whalley, J. Chem. Soc. 1954, 3642.

<sup>37)</sup> Aus Entkopplungsexperimenten im 100-MHz-Spektrum.

**6,7-Diphenylbicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien (24):** Darstellung durch Belichtung von **25** + **26** und Reinigung: s. S. 367 in Lit.<sup>14)</sup>. Schmp. 81–83°C. – UV (Acetonitril):  $\lambda_{\max}(\epsilon) = 227$  (22000), 238 (sh, 13400), 280 (sh, 8800), 304 (15000), 311 (15000), 327 (sh, 9300); (EE = 2:1, –190°C): 225, 231.5, 240.5, 280 (sh), 293 (sh), 305, 318, 332.5 nm. – Fluoreszenz (Cyclohexan):  $\lambda_{\max}^{\text{kor}} = 382$  ( $\Phi_{\text{Fl}} = 0.66$ ); (EPE, –196°C): 360, 375.5, 392 (sh), 420 nm (sh). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.65$ –7.1 (10H), 6.2–5.95 (1H,  $J_{\text{AB}} = 5.7$  Hz), 5.85–5.6 (1H), 4.0–3.8 (1H), 3.75–3.5 (1H), 2.85–2.05 (2H).

C<sub>19</sub>H<sub>16</sub> (244.3) Ber. C 93.40 H 6.60 Gef. C 93.42 H 6.88

**6,7-Diphenylbicyclo[3.2.0]hept-6-en (29)**

a) *Durch Belichtung von 27:* 100 mg **27** in 250 ml EE = 2:1 werden in einer von außen mit flüssigem N<sub>2</sub> gekühlten evakuierten Quarzapparatur (Schichtdicke 0.5 cm, innerer Vakuummantel und Kühlmantel) mit einem Quecksilber-Niederdruckbrenner 8 h belichtet. Man läßt auftauen, schüttelt die Lösung um, belichtet nach erneutem Einfrieren weitere 8 h und wiederholt das noch dreimal. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand an 50 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Akt.-Stufe 1) mit Pentan, dem gegen Ende bis zu 5% Ether zugemischt werden, bei –5°C chromatographiert. Nach Kurzwegdestillation (60°C, 5 · 10<sup>–4</sup> Torr) erhält man 58 mg (58%) eines farblosen Öls.

b) *Durch selektive katalytische Hydrierung von 24:* 50 mg (0.2 mmol) **24** werden in 10 ml Essigester nach Zugabe von 10 mg PtO<sub>2</sub> hydriert. Man filtriert den Katalysator ab und reinigt durch präp. SC (SiO<sub>2</sub>/Cyclohexan) sowie Kurzwegdestillation. Ausb. fast quantitativ.

c) *Durch Photoaddition von 21 an 28:* 1.0 g (5.6 mmol) Diphenylacetylen (**21**) in 50 ml Cyclopenten (**28**) werden bei 10°C 1 Woche mit dem Quecksilber-Niederdruckbrenner unter N<sub>2</sub> belichtet. Man destilliert überschüssiges Cyclopenten ab und chromatographiert den Rückstand an 200 g Kieselgel mit Petrolether (Sdp. 60–70°C). Nach einem Vorlauf von 400 ml erhält man 110 mg (8%) **29** und anschließend 320 mg unverbrauchtes **21**.

UV (Acetonitril):  $\lambda_{\max}(\epsilon) = 226$  (24000), 238 (sh, 14700), 292 (sh, 13400), 301 (14500), 309 (sh, 13900), 326 (sh, 8300); (EE = 2:1, –190°C): 225, 231, 240.5, 282 (sh), 292 (sh), 304, 317, 331.5 nm. – Fluoreszenz (Cyclohexan):  $\lambda_{\max}^{\text{kor}} = 379$  ( $\Phi_{\text{Fl}} = 0.69$ ); (EPE, –196°C): 358 (sh), 373.5, 388 (sh), 420 nm (sh). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\delta = 7.65$ –7.05 (10H), 3.55–3.35 (2H), 2.1–1.25 (6H).

C<sub>19</sub>H<sub>18</sub> (246.3) Ber. C 92.63 H 7.37 Gef. C 92.75 H 7.57

**6-endo,7-endo-Diphenylbicyclo[3.2.0]heptan (30):** 100 mg (0.4 mmol) **29** in 20 ml Essigester werden nach Zugabe von 10 mg PtO<sub>2</sub> unter Rühren hydriert. Man reinigt durch präp. SC (SiO<sub>2</sub>, Petrolether Sdp. 60–70°C) und Kurzwegdestillation (80°C, 5 · 10<sup>–4</sup> Torr). Ausb. 80 mg (80%). – UV (EE = 1:2, –190°C):  $\lambda_{\max} = 241$ , 249.5, 254, 257, 260.5, 264, 267, 270.5 nm. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\delta = 7.3$ –6.6 (10H), 4.55–4.2 (2H), 3.5–2.85 (2H), 1.95–0.95 (6H).

C<sub>19</sub>H<sub>20</sub> (248.4) Ber. C 91.88 H 8.12 Gef. C 91.58 H 8.42

*Photolyse:* Eine analytische Probe wird bei –190°C in EE = 1:2 mit einem Quecksilber-Niederdruckbrenner bis zu einem Umsatz von 5% belichtet. Aus der UV-Analyse läßt sich abschätzen, daß *trans*-Stilben (**9**) und **20** ungefähr im Verhältnis 3:1 entstehen. Daneben erhält man auch längerwellig absorbierende Produkte.

**2,5-Diphenyl-anti-tricyclo[4.3.0.0<sup>2,5</sup>]non-7-en (31):** Darstellung durch Photolyse von **5** in Cyclopentadien und Reinigung s. S. 366 in Lit.<sup>14)</sup>; Schmp. 77°C. – UV (Acetonitril):  $\lambda_{\max}(\epsilon) = 223$  (sh, 12100), 249 (sh, 585), 254.5 (580), 257 (sh, 565), 261 (620), 264 (590), 266.5 (sh, 465), 271 (395); (EE = 2:1, –190°C): 244 (sh), 248, 250, 254.5, 257.5, 260.5, 264, 267.5, 271 nm. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\delta = 7.4$ –6.8 (10H, m), 6.05–5.55 (2H, m,  $J_{\text{AB}} = 5.6$  Hz), 3.9–3.6 (1H, m), 3.45–3.1 (1H, m), 3.0–2.15 (5H, m), 2.0–1.5 (1H, m,  $J_{\text{AB}} = 17.5$  Hz).

C<sub>21</sub>H<sub>20</sub> (272.4) Ber. C 92.60 H 7.40 Gef. C 92.44 H 7.53

*Photolyse:* Nach der 253.7-nm-Anregung (100 mg **31** in 50 ml Acetonitril, 30 min) entstehen mehrere lichtempfindliche Produkte mit  $\lambda_{\max}$  bei 273 (sh), 282 (sh), 292, 317 nm (sh). 1,2-Diphenyl-1-cyclobuten (**5**) konnte durch präp. SC (SiO<sub>2</sub>, Cyclohexan) isoliert und spektroskopisch charakterisiert werden. Die Bildung von 1,7-Diphenyl-1,3,6-cyclononatrien erscheint wahrscheinlich, konnte aber wegen Folgephotolysen noch nicht abschließend geklärt werden. Bei -190°C: uneinheitliche Reaktion, u. a. mit Bildung von **5** ( $\lambda_{\max} = 298, 313, 325$  nm).

*2,5-Diphenyl-anti-tricyclo[4.3.0.0<sup>2,5</sup>]nonan (32):* 100 mg (0.37 mmol) **31** werden in 50 ml Essigester nach Zugabe von 20 mg PtO<sub>2</sub> 1 h bei Normaldruck hydriert. Man filtriert den Katalysator ab, dampft das Lösungsmittel zur Trockne, kristallisiert aus Acetonitril bei -10°C und sublimiert (80°C, 5 · 10<sup>-4</sup> Torr). Ausb. 70–80 mg, Schmp. 103°C. - <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\delta = 7.25-6.8$  (10H, m), 3.2–2.9 (2H, m), 2.54 (4H, br. s,  $\Delta\nu_{1/2} = 1.5$  Hz), 2.1–1.1 (6H, m).

C<sub>21</sub>H<sub>22</sub> (274.4) Ber. C 91.92 H 8.08 Gef. C 91.64 H 8.30

*Photolyse:* 253.7-nm-Anregung bei 25 oder -190°C führt zu zahlreichen bisher nicht identifizierten Produkten, deren UV-Spektren bis oberhalb 380 nm reichen.

*9,11a-Dihydro-8cH-cyclopenta[3,4]cyclobuta[1,2-l]phenanthren (33):* 18 mg **24** werden in 60 ml Acetonitril 5 h mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner (Q-81) durch ein UVW55-Filter belichtet. Man reinigt das Produkt durch präp. SC (20 g SiO<sub>2</sub>/CCl<sub>4</sub>), eluiert die fluoreszierende Zone mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, kristallisiert aus Hexan und sublimiert zweimal (100°C, 5 · 10<sup>-4</sup> Torr). Schmp. 119–121°C. - UV (Acetonitril):  $\lambda_{\max} = 256, 271, 279, 295, 305, 322, 341, 350, 358$ ; (EPE, -190°C): 259, 271.5, 284, 293, 296 (sh), 300, 304.5, 308, 326, 341.5, 351, 358.5 nm. - Fluoreszenz (Cyclohexan):  $\lambda_{\max}^{\text{kor}} (Q_{\text{rel}}) = 361.5 (95.5), 380 (76.5), 400 (31.5), 420 (sh, 10)$ ; (EPE, -196°C): 360 (78), 378.5 (66), 399 (29), 417 nm (sh, 11.5); daneben Phosphoreszenz: 475 (8), 483 (8), 492 (6.5), 505 (6), 515 (8.5), 524 (7), 535 (sh), 550, 560.5, 571 sh, 583 nm (sh) ( $\tau_{\text{Ph}} = 5.2$  s;  $Q_{\text{F}}/Q_{\text{Ph}} = 4.2$ ). - Quantenausbeute der Bildung von **33** in luftgesättigtem Acetonitril (20°C,  $\lambda = 279$  nm):  $\Phi = 0.008$ ; isosbestische Punkte bei  $\lambda = 221, 235, 279, 348$  nm.

C<sub>19</sub>H<sub>14</sub> (242.3) Ber. C 94.18 H 5.82 Gef. C 94.14 H 5.85

*9,10,11,11a-Tetrahydro-8cH-cyclopenta[3,4]cyclobuta[1,2-l]phenanthren (34):* 20 mg **29** in 60 ml Benzol werden unter Durchleiten von Luft 7 h mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner (Q-81) durch ein UVW-55-Filter belichtet. Man reinigt das Rohprodukt durch präp. SC (20 g SiO<sub>2</sub>/CCl<sub>4</sub>), eluiert die fluoreszierende Zone mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, kristallisiert aus Hexan und sublimiert zweimal (100°C, 5 · 10<sup>-4</sup> Torr). Schmp. 155°C. - UV (Acetonitril):  $\lambda_{\max} = 254, 271, 282, 293, 305, 322, 340, 348$  (sh), 358; (EPE, -190°C): 257, 271.5, 282, 292, 294 (sh), 299, 302, 306, 325, 341, 350, 357.5 nm. - Fluoreszenz (Acetonitril):  $\lambda_{\max}^{\text{kor}} = 363, 382, 401, 420$  (sh); (EPE, -196°C):  $\lambda_{\max}^{\text{kor}} (Q_{\text{rel}}) = 358.5 (95), 377.5 (79), 397.5 (32.5), 418$  nm (10); daneben Phosphoreszenz: 470 (9); 479 (8), 487.5 (5), 500.5 (5), 509 (10), 519 (7.5), 531 (4.5), 544, 555, 567.5, 580, 597, 610 nm ( $\tau_{\text{Ph}} = 5.3$  s;  $Q_{\text{F}}/Q_{\text{Ph}} = 4.5$ ). - Quantenausbeute der Bildung von **34** in luftgesättigtem Acetonitril (20°C,  $\lambda = 275$  nm):  $\Phi = 0.014$ ; isosbestische Punkte bei  $\lambda = 223, 235, 275, 344$  nm.

C<sub>19</sub>H<sub>16</sub> (244.3) Ber. C 93.40 H 6.60 Gef. C 93.43 H 6.48

#### 2,2'-Diphenylbi-2-cyclopenten-1-yl (**41**)

a) *Durch Belichtung von 1,2-Diphenyltetracyclo[5.3.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,10</sup>]decan (23):* 100 mg **23**<sup>14, 38)</sup> werden in 280 ml EE = 2:1 unter Kühlung mit flüssigem N<sub>2</sub> 3 h mit einem Quecksilber-Niederdruckbrenner belichtet. Man taut auf, schüttelt um, bestrahlt weitere 3 h und wiederholt dies noch 5 mal. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand sublimiert (100°C, 5 · 10<sup>-4</sup> Torr). Die UV- und NMR-Spektren zeigen, daß **41** neben 30% **23** vorliegt.

<sup>38)</sup> T. Kubota und H. Sakurai, J. Org. Chem. **38**, 1762 (1973).

b) *Durch unabhängige Synthese*: 11.7 g (71 mmol) [1,1'-Bicyclopentyl]-2,2'-dion (**42**) (Diastereomergemisch, Sdp. 63–65°C/0.01 Torr; dargestellt aus 2-Oxo-1-cyclopentancarbonsäureethylester und 2-Chlor-1-cyclopentanon<sup>39)</sup>) in 60 ml absol. Ether werden während 2 h zu einer Lösung von Phenylmagnesiumbromid aus 33 g Brombenzol und 5 g Mg in 200 ml Ether getropft. Man rührt 15 h bei 25°C, gießt auf 100 g Eis und 50 g NH<sub>4</sub>Cl, vereinigt die organische Phase mit drei Ether-Extrakten der wäßrigen Phase zu je 100 ml und erhält nach Trocknen mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20.4 g eines Destillationsrückstands, der an 600 g SiO<sub>2</sub> mit 3–4 Liter Benzol/Essigester (10:1) chromatographiert wird. Nach zwei Vorfraktionen werden 8.2 g (36%) eines Diastereomergemischs von 2,2'-Diphenyl-[1,1'-bicyclopentyl]-2,2'-diol (**43**) eluiert. 1.0 g davon (3.1 mmol) werden in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst. Man leitet bei 0°C während 5 min einen schwachen Strom trockenen HCl-Gases durch und dampft das Lösungsmittel sogleich rotierend i. Vak. ab. Der ölige Rückstand wird durch präp. SC an 100 g Kieselgel mit Petrolether (Sdp. 60–80°C)/Ether (2:1) aufgetrennt und die vordere Zone mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> eluiert. Aus dem Produkt (350 mg, 39%) kristallisieren mit 20 ml Methanol/Essigester (5:1) bei –20°C 50 mg eines der Diastereomeren von **41** mit Schmp. 53–54°C. – UV (Acetonitril): λ<sub>max</sub> (ε) = 253 (21700), Absorptionsbeginn bei ca. 310 nm; (EE = 1:2, –190°C): 257 nm. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 7.5–7.15 (10H), 6.05 bis 5.85 (2H), 3.8–3.4 (2H), 2.6–2.2 (4H), 2.0–1.45 (4H).

C<sub>22</sub>H<sub>22</sub> (286.4) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 92.07 H 7.99

2,2'-Diphenylbi-1-cyclopenten-1-yl (**44**): Man behandelt eine Lösung von 1.0 g (3.1 mmol) **43** 4 h bei 0°C mit HCl-Gas in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und arbeitet wie bei **41** auf. Ausb. 540 mg (60%), Schmp. 136°C (Methanol). – UV (Acetonitril): λ<sub>max</sub> (ε) = 246 (sh, 15000), 251 (sh, 17200), 225 (sh, 18100), 258.5 (18300), 271 (sh, 14700), 292 (sh, 11800), Absorptionsbeginn bei ca. 360 nm. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 7.4–7.0 (10H), 3.0–2.25 (8H), 2.15–1.65 (4H).

C<sub>22</sub>H<sub>22</sub> (286.4) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 92.05 H 7.99

8b,9,10a-Tetrahydrocyclobuta[1]phenanthren-9,10-trans-dicarbonsäure-dimethylester (**45**) und -9-exo,10-exo-dicarbonsäure-dimethylester (**47**): 1.0 g (5.6 mmol) von Anthracen befreites Phenanthren (**46**) und 8.0 g (56 mmol) Fumarsäure-dimethylester in 250 ml Benzol werden 1 Woche bei 25–30°C mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner (Q-81) durch ein UVW-55-Filter belichtet, während ein schwacher N<sub>2</sub>-Strom für dauernde Durchmischung sorgt (vgl. S. 362 in Lit.<sup>14)</sup> und <sup>19)</sup>). Man dampft das Lösungsmittel ab und entfernt den größten Teil des Fumar- bzw. Maleinsäure-dimethylesters durch Kurzwegdestillation (80°C, 5·10<sup>-4</sup> Torr). Der Rückstand enthält 880 mg (49%) **45** und 590 mg (33%) **47**. Er wird an 300 g SiO<sub>2</sub> mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> chromatographiert. Man erhält 95 mg **46**, dann 200 mg **45**, 1.2 g einer Zwischenfraktion aus **45** und **47**, 100 mg **47** sowie geringe Mengen farbiger und zersetzlicher Produkte. Die Zwischenfraktion wird durch präp. SC (100 g SiO<sub>2</sub>, Dichlormethan oder Benzol/Cyclohexan = 1:1) mittels Mehrfachentwicklung aufgetrennt. Man erhält nach Elution der betreffenden Zonen mit Dichlormethan und Kristallisation aus Methanol ca. 0.8 g **45** (Schmp. 114°C) und ca. 0.5 g **47**<sup>40)</sup> (Schmp. 116°C).

**45**: IR (KBr): ν<sub>C=O</sub> = 1730 cm<sup>-1</sup>. – UV (Acetonitril): λ<sub>max</sub> (ε) = 213 (40000), 224 (sh, 18200), 233 (12600), 241 (8650), 254 (sh, 6000), 261 (sh, 9600), 271 (13500), 277 (13700), 282 (sh, 11700), 287 (sh, 8600), 295 (sh, 4100), 308.5 (2050); (EE = 2:1, –190°C): 218.5, 227, 234, 242, 251 (sh), 254 (sh), 262 (sh), 270, 279, 281 (sh), 289.5, 295, 307.5 nm. – Fluoreszenz (Cyclohexan): s. Lit.<sup>19)</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR: s. Lit.<sup>19)</sup>.

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> (322.3) Ber. C 74.54 H 5.63 Gef. C 74.26 H 5.75

<sup>39)</sup> H. Paul, Chem. Ber. **93**, 2395 (1960).

<sup>40)</sup> D. Bryce-Smith und B. Vickery, Chem. Ind. (London) **1961**, 429.

**47**: IR (KBr):  $\nu_{C=O} = 1740, 1725 \text{ cm}^{-1}$ . — UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 214 (42000), 224 (\text{sh}, 20000), 233 (14200), 241 (9400), 253 (\text{sh}, 6100), 261 (\text{sh}, 10200), 271 (13900), 277 (14000), 282 (\text{sh}, 12000), 287 (\text{sh}, 8500), 295 (\text{sh}, 3700), 308.5 (2200)$ ; (EE = 2:1;  $-190^\circ\text{C}$ ): 219, 227, 233.5, 242, 251 (sh), 254 (sh), 262 (sh), 270, 279, 281 (sh), 290, 295, 307.5 nm. — Fluoreszenz (Cyclohexan): s. Lit.<sup>19)</sup>. —  $^1\text{H-NMR}$ : s. Lit.<sup>19)</sup>.

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_4$  (322.3) Ber. C 74.54 H 5.63 Gef. C 74.59 H 5.81

*Photolyse*: Quantenausbeuten und Tieftemperaturbelichtungsergebnisse s. S. 362 in Lit.<sup>14)</sup> und Lit.<sup>19)</sup>. 300 mg **45** in 250 ml Acetonitril werden mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner (Q-81) durch ein Pyrexfilter belichtet, bis etwa 50% des Ausgangsmaterials verbraucht sind (ca. 40 min). Das Lösungsmittel und Fumar- sowie Maleinsäureester werden i. Vak. abdestilliert (zuletzt  $40^\circ\text{C}$ ,  $5 \cdot 10^{-4}$  Torr). Man trennt den Rückstand durch präp. SC auf (40 g  $\text{SiO}_2$ , 4 ml mit Dichlormethan) und erhält eine Zone mit 80 mg Phenanthren (**46**) sowie eine breite Zone, deren vordere Hälfte 100 mg **45**, die hintere ca. 50 mg **45** und **47** (3:1) enthält (NMR-Analyse nach Eluieren mit Dichlormethan).

*Fluoreszenzlöschung, Exciplexlumineszenz*: Die Synthese von **45** und **47** verläuft unter Löschung der Fluoreszenz von Phenanthren (**46**). Sie beträgt in Benzol ( $\text{N}_2$ ) bei  $20^\circ\text{C}$  92% ( $4.5 \cdot 10^{-2}$  M Fumarsäure-dimethylester) bzw. 48% ( $4.5 \cdot 10^{-2}$  M Maleinsäure-dimethylester)<sup>19)</sup> und wird durch Vergleich mit einer Phenanthrenlösung ( $1.00 \cdot 10^{-3}$  M) ohne Zusatz ermittelt<sup>41)</sup>. Bei erhöhter Konzentration von Fumarsäure-dimethylester (0.45 M) wird neben der restlichen Monomerfluoreszenz (ca. 1%) eine sehr breite langwellige Emission beobachtet:  $\lambda_{\text{max}}^{\text{kor}} = 465$  nm. Ihre planimetrisch ermittelte Intensität ist 50 mal schwächer als die Intensität der Fluoreszenz einer gleich konzentrierten Phenanthrenlösung ( $1.3 \cdot 10^{-3}$  M) ohne Zusatz<sup>41)</sup>. Das korrigierte Anregungsspektrum (465, 550 nm) entspricht dem UV-Spektrum von Phenanthren.

*Truxinsäureester (3,4-Diphenyl-1,2-cyclobutandicarbonsäure-dimethylester)*

*$\omega$ -Isomeres (53)*: Zur Darstellung des bisher unbekanntes *all-cis*-Isomeren (3*c*,4*c*-Diphenyl-1*r*,2*c*-cyclobutandicarbonsäure-dimethylester) (**53**)<sup>42)</sup> werden 700 mg (2.16 mmol) 3,4-Diphenyl-3-cyclobuten-1,2-*cis*-dicarbonsäure-dimethylester (**35**) in 50 ml Essigester nach Zugabe von 20 mg  $\text{PtO}_2$  hydriert. Das Pt wird abfiltriert, das Lösungsmittel eingedampft und der Rückstand aus Methanol kristallisiert: 480 mg (68%), Schmp.  $116-118^\circ\text{C}$ . — IR (KBr):  $\nu_{C=O} = 1725, 1740 \text{ cm}^{-1}$ . — UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 221 (8950), 245 (\text{sh}, 200), 251 (\text{sh}, 280), 252.5 (\text{sh}, 310), 254.5 (370), 258 (\text{sh}, 360), 260 (420), 262 (\text{sh}, 370), 264.5 (\text{sh}, 330), 270 \text{ nm} (240)$ ; (EE = 1:2,  $-190^\circ\text{C}$ ):  $\lambda_{\text{max}} (E_{\text{rel}}) = 243 (0.48), 246.5 (\text{sh}, 0.54), 248.5 (0.61), 251 (\text{sh}, 0.63), 253 (0.81), 256.5 (0.75), 259 (1.0), 262.5 (0.85), 265.5 (0.73), 269.5 \text{ nm} (0.65)$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.4-7.3$  (10H, m), 4.8–4.05 (4H, AA'BB'), 3.61 (6H, s). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 171.1, 137.1, 129.5, 127.5, 126.3, 51.3, 44.7, 42.9$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_4$  (324.4) Ber. C 74.05 H 6.22 Gef. C 73.94 H 6.27

*$\mu$ -Isomeres (49) und neo-Isomeres (52)*: 3*c*,4*c*-Diphenyl-1*r*,2*t*-cyclobutandicarbonsäure-dimethylester (**52**) und 3*t*,4*c*-Diphenyl-1*r*,2*t*-cyclobutandicarbonsäure-dimethylester (**49**) werden durch Photoaddition von *trans*-Stilben (**9**) an Fumarsäure-dimethylester in Benzol gewonnen und chromatographisch getrennt<sup>43)</sup>. **52** wird auch bequem durch Veresterung der Carbonsäure mit Diazomethan erhalten, wie sie beim Behandeln (12 h) von **53** mit wäBr.-methanol. Natronlauge anfällt. Ausb. nach Sublimation ( $90^\circ\text{C}$ ,  $5 \cdot 10^{-4}$  Torr) 90%.

<sup>41)</sup> Zum Vergleich: Die Löschung der Phenanthrenfluoreszenz mit Triethylamin (0.80 M) beträgt nur 29%.

<sup>42)</sup> Bei der von M. M. Shemiakin, C. R. Dokl. Akad. Sci. SSSR **29**, 199 (1940) (C. **1941** I, 3502), beschriebenen  $\omega$ -Truxinsäure handelte es sich wahrscheinlich um eine andere Verbindung: M. G. Ettliger, J. Am. Chem. Soc. **77**, 6646 (1955), und Lit.<sup>43)</sup>.

<sup>43)</sup> J. S. Green und M. Rejtö, J. Org. Chem. **39**, 3284 (1974).

**49:** Schmp. 120–121°C (Methanol). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 172.5, 138.9, 128.3, 127.3, 127.1, 51.5, 44.9, 43.9$ .

**52:** Schmp. 127°C (Methanol). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 173.9, 171.2, 138.4, 137.0, 129.3, 128.0, 127.8, 127.1, 126.6, 126.1, 52.2, 51.5, 46.5, 43.6, 42.7, 42.7$ .

*Geometrische Isomerisierung:* Lösungen von **52** in Cyclohexan (50 ml,  $2 \cdot 10^{-3}$  M) werden 10–60 min mit dem Quecksilber-Niederdruckbrenner belichtet und nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. gaschromatographisch analysiert (1% SE 30, 2m, 220°C). Bei 40% Umsatz von **52** beträgt das Verhältnis **52**:**48**:**49**:**51** = 100:15:7:1.

Entsprechend werden bei der Belichtung von **49** geringe Mengen **50** nachgewiesen.

$\beta$ -*Isomeres* (**51**): 3*t*,4*t*-Diphenyl-1*r*,2*c*-cyclobutandicarbonsäure-dimethylester (**51**) (Schmp. 76°C, Methanol) wird aus 1,3-Propandiol-bis-zimtsäureester durch Belichtung und Umesterung des intramolekularen Cycloaddukts erhalten<sup>44</sup>). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 172.9, 138.5, 128.0, 127.8, 126.4, 52.0, 45.0, 43.3$ .

$\delta$ -*Isomeres* (**48**): *all-trans*-3,4-Diphenyl-1,2-cyclobutandicarbonsäure-dimethylester (**48**) (Schmp. 77°C, Methanol) wird nach Störmer<sup>45</sup>) aus der KOH-Schmelze des  $\beta$ -Isomeren (**51**) nach Veresterung mit Diazomethan erhalten. Ausb. 35%. —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 173.0, 141.1, 128.7, 126.9, 127.2, 52.2, 47.4, 44.5$ .

*all-trans*-3,4-Diphenyl-1,2-cyclobutandicarbonsäure-dicyclohexylester (**57**): 300 mg *all-trans*-3,4-Diphenyl-1,2-cyclobutandicarbonsäure<sup>45</sup>) werden in 5 ml  $\text{SOCl}_2$  5 h rückfließend erhitzt. Man destilliert überschüssiges Reagenz i. Vak. ab, fügt 20 ml Cyclohexanol hinzu, rührt 12 h, destilliert überschüssiges Cyclohexanol i. Vak. ab und kristallisiert aus Methanol bei  $-20^\circ\text{C}$ . 340 mg (73%), Schmp. 67°C. — IR (KBr):  $\nu_{\text{C=O}} = 1710, 1720 \text{ cm}^{-1}$ . — UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}} = 242$  (sh), 249, 254, 259.5, 261.5 (sh), 265.5, 269.5 nm. — Fluoreszenz (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}^{\text{kor}} = 274$  (sh), 280, 285.5, 292 (sh), 303 nm (sh).

$\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{O}_4$  (460.6) Ber. C 78.23 H 7.88 Gef. C 78.40 H 7.88

$\zeta$ -*Isomeres* (**50**): 3*t*,4*c*-Diphenyl-1*r*,2*c*-cyclobutandicarbonsäure-dimethylester (**50**), Schmp. 121°C, Methanol (Lit.<sup>45</sup>) 116°C) wird nach Lit.<sup>45</sup>) aus der *all-trans*-Truxinsäure durch Kochen mit Acetanhydrid (5 h) und Veresterung dargestellt. —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 171.7, 142.1, 138.2, 128.6, 128.3, 127.4, 127.1, 126.8, 126.7, 51.8, 51.3, 46.9, 44.7, 44.2, 43.4$ .

3,4-Diphenyl-3-cyclobuten-1,2-cis-dicarbonsäure-dimethylester (**35**): 2.0 g (11.2 mmol) Diphenylacetylen (**21**) und 20 g (0.2 mol) Maleinsäureanhydrid (**54**) in 300 ml Acetonitril werden 66 h unter  $\text{N}_2$  bei 20–30°C mit einem Quecksilber-Niederdruckbrenner belichtet. Man destilliert das Lösungsmittel ab, sublimiert unverbrauchtes Maleinsäureanhydrid i. Vak. bei 60°C und löst den Rückstand in absol. Methanol. Nach 12 h wird die Veresterung durch Zugabe von Diazomethan (in Ether) vervollständigt. Man trennt noch vorhandenes Diphenylacetylen durch Chromatographie an 300 g  $\text{SiO}_2$  mit Benzol/Essigester (20:1) ab, eluiert **35** mit Dichlormethan und kristallisiert aus Methanol: 1.45 g (40%), Schmp. 99°C. — IR (KBr):  $\nu_{\text{C=O}} = 1740, 1735 \text{ cm}^{-1}$ . — UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 225$  (21500), 233 (sh, 12800), 274 (sh, 11700), 292 (15700), 300 (sh, 14800), 318 nm (sh, 7000); (EE = 1:2,  $-190^\circ\text{C}$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 228, 232$  (sh), 237, 274 (sh), 279 (sh), 284 (sh), 292 (sh), 296.5, 306.5, 319 nm (sh). — Fluoreszenz (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}^{\text{kor}} = 375, 402$  nm (sh);  $\Phi_{\text{F1}} = 0.38$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 7.65-7.15$  (10H, m), 4.13 (2H, s), 3.67 (6H, s).

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_4$  (322.3) Ber. C 74.52 H 5.63 Gef. C 74.53 H 5.79

<sup>44</sup>) M. Freedmann, Y. Mohadger, J. Rennert, S. Soloway und I. Walcher, Org. Prep. Proced. 1, 267 (1969).

<sup>45</sup>) R. Störmer und F. Scholtz, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54, 85 (1921).



9,10-Dihydrocyclobuta[1]phenanthren-9,10-cis-dicarbonsäure-dimethylester (**36**): 200 mg **35** werden in 200 ml absol. Acetonitril unter Luftdurchleiten 30 min mit dem Quecksilber-Hochdruckbrenner (Q-81) durch ein Pyrexfilter belichtet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels werden die erhaltenen Kristalle aus Methanol umkristallisiert: 130 mg (65%; die Mutterlauge enthält noch 50 mg Ausgangsmaterial, aber kein Diphenylacetylen), Schmp. 170°C. — IR (KBr):  $\nu_{C=O} = 1740 \text{ cm}^{-1}$ . — UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 220 (22500), 239 (\text{sh}, 25000), 246 (50000), 253.5 (67500), 261 (\text{sh}, 25000), 265 (\text{sh}, 15400), 269 (\text{sh}, 12200), 277 (10700), 287 (9500), 299 (12500), 319 (360), 326.5 (340), 334.5 (620), 342 (360), 350.5 \text{ nm} (870)$ . — Fluoreszenz (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}^{\text{korrt}} = 353.5, 358 (\text{sh}), 372, 386 (\text{sh}), 391.5, 411; 0/0$ -Verschiebung: 1.5 nm. —  $^1\text{H-NMR} (\text{CDCl}_3)$ :  $\delta = 8.95-8.6 (2\text{H}, \text{m}), 8.05-7.55 (6\text{H}, \text{m}), 4.84 (2\text{H}, \text{s}), 3.79 (6\text{H}, \text{s})$ . — Quantenausbeute der Bildung von **36** in luftgesättigtem Acetonitril (20°C,  $\lambda = 271 \text{ nm}$ ):  $\Phi = 0.18$ ; isosbestische Punkte bei  $\lambda = 233, 271, 334 \text{ nm}$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_4$  (320.3) Ber. C 74.99 H 5.03 Gef. C 74.81 H 5.17

(*E,Z*)-2,3-Diphenyl-1,3-butadien-1,4-dicarbonsäure-dimethylester (**56**)<sup>46)</sup>: 60 mg **35** werden in 1 ml *o*-Dichlorbenzol 3 h auf 130°C erhitzt. Man destilliert das Lösungsmittel i.Vak. ab und kristallisiert den Rückstand aus Methanol: 41 mg (68%), Schmp. 93°C (Lit.<sup>46)</sup> 96–98°C). — IR (KBr):  $\nu_{C=O} = 1720 \text{ cm}^{-1}$  (breit). — UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 260 (18500), 273 \text{ nm} (\text{sh}, 16700)$ . —  $^1\text{H-NMR} (\text{CDCl}_3)$ :  $\delta = 7.6-7.15 (10\text{H}, \text{m}), 6.28 (1\text{H}, \text{s}), 6.04 (1\text{H}, \text{s}), 3.72 (3\text{H}, \text{s}), 3.66 (3\text{H}, \text{s})$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_4$  (322.3) Ber. C 74.52 H 5.63 Gef. C 74.36 H 5.70

#### Muconsäuren und Muconsäureester

Die *trans,trans*- (**58**)<sup>47)</sup> und *cis,cis*-Muconsäuren (**60**)<sup>47)</sup> werden nach bekannten Verfahren synthetisiert und aus Methanol kristallisiert. Schmp. 297–300 bzw. 194–195°C.

Zur Darstellung ihrer Dimethylester werden **58** und **60** in Methanol gelöst und bei 0°C mit Diazomethan in Ether bis zur Gelbfärbung versetzt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 155 bzw. 73°C. — IR, UV und  $^1\text{H-NMR}$ : s. Lit.<sup>47, 48)</sup>.

3t,4t-Bis(*trans*-2-methoxycarbonylvinyll)-1r,2c-cyclobutandicarbonsäure-dimethylester (**59**): In Abwandlung einer Literaturvorschrift<sup>23)</sup> werden 3.0 g fein zerriebene *trans,trans*-Muconsäure (**58**) zwischen zwei Glasplatten (30 × 30 cm<sup>2</sup>) gepreßt und nach Verkleben der Ränder mit einer Folie in einem Rayonet-Reaktor bei 30–40°C 7 d mit 8 Quecksilber-Niederdruck-Fluoreszenzlampe ( $\lambda_{\text{max}} = 350 \text{ nm}$ ) belichtet. Das hygroskopische Material wird abgekratzt und mit 40 ml Methanol bei Raumtemp. gelöst, wobei 0.3 g (10%) Ausgangsmaterial zurückbleiben. Zum Extrakt gibt man Diazomethan in Ether bei 0°C bis zur bleibenden Gelbfärbung. Das Lösungsmittel wird i.Vak. rotierend abgedampft und der ölige Rückstand bei 0°C an 200 g SiO<sub>2</sub> mit Benzol/Essigester (4:1) (500 ml) chromatographiert. Zuerst werden 200 mg (6%) *trans,trans*-Muconsäure-dimethylester eluiert. Die zweite Fraktion wird aus Methanol bei –20°C kristallisiert: 400 mg (10%), Schmp. 68–69°C. Der Rest ist polymer und verbleibt auf der Säule. — IR (KBr):  $\nu_{C=O} = 1740, 1715 \text{ cm}^{-1}$ . — UV (Acetonitril): strukturlose Endabsorption;  $\epsilon_{225} = 15800, \epsilon_{253.7} = 560$ . —  $^1\text{H-NMR} (\text{CDCl}_3)$ :  $\delta = 7.1-6.7 (2\text{H}, \text{m}), 5.87 (2\text{H}, \text{br. BA}, J = 15.5 \text{ Hz}), 3.85-3.6 (2\text{H}, \text{m}), 3.71 (6\text{H}, \text{s}), 3.69 (6\text{H}, \text{s}), 3.45-3.2 (2\text{H}, \text{m})$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_8$  (340.3) Ber. C 56.46 H 5.92 Gef. C 56.16 H 5.81

Photolyse: Eine analytische Probe ( $E_{225}^0 = 0.8-1.0$ ) wird bei –190°C in EPE mit Licht der Wellenlänge 225 nm (Xenonlampe, bandpass 9.6 nm) bestrahlt. Man verfolgt die Bildung von

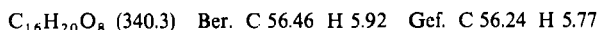
<sup>46)</sup> D. L. Dalrymple und W. B. Russo, J. Org. Chem. **40**, 402 (1975).

<sup>47)</sup> J. A. Elvidge, R. P. Linstead, B. A. Orkin und P. Sims, J. Chem. Soc. **1950**, 2228, 2235.

<sup>48)</sup> J. A. Elvidge und P. D. Ralph, J. Chem. Soc. C **1966**, 387.

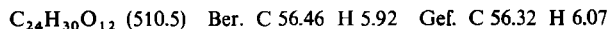
*trans,trans*-Muconsäure-dimethylester und **63** UV-spektroskopisch, bis das zunächst konstante Spaltungsverhältnis (c)/(d) wegen Folgephotolysen von **63** scheinbar größer wird. Unter diesen Bedingungen wird sogleich das UV-Spektrum des *trans,trans,trans*-Isomeren **63** registriert.

*all-cis-3,4-Bis(cis-2-methoxycarbonylvinyl)-1,2-cyclobutandicarbonensäure-dimethylester (61)*: Wie bei der Synthese von **59** werden 8.0 g *cis,cis*-Muconsäure (**60**) 8 Tage zwischen Glasplatten belichtet und verestert. Dabei fallen 400 mg (4%) Kristalle von **62** aus, die abfiltriert werden. Die Mutterlauge wird eingedampft und der ölige Rückstand an 500 g SiO<sub>2</sub> mit Benzol/Essigester (10:1) (2.5 Liter) chromatographiert. Nach der Elution von 400 mg *cis,cis*-, 100 mg *cis,trans*- und 100 mg *trans,trans*-Muconsäure-dimethylester (zusammen 6%) erhält man 4.1 g (44%) **61**, Schmp. 62–63°C (Methanol). Auf der Säule bleiben als Rest Oligomere und Polymere zurück. – IR (KBr):  $\nu_{C=O} = 1735, 1710 \text{ cm}^{-1}$ . – UV (Acetonitril): strukturlose Endabsorption;  $\epsilon_{225} = 15500, \epsilon_{253.7} = 760$ . – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 6.85 - 6.5$  (2H, m), 5.91 (2H, BA, *J* = 12 Hz), 4.9–4.5 (2H, m), 3.95–3.7 (2H, m), 3.71 (6H, s), 3.68 (6H, s)<sup>49</sup>.



Photolyse: Wie bei **59**.

*all-cis-4,4'-Bis(2-cis-methoxycarbonylvinyl)-1,1'-bicyclobutyl]-2,2',3,3'-tetracarbonensäure-tetramethylester (62)*: Der bei der Aufarbeitung von **61** angefallene Niederschlag (400 mg, 4%) wird bei 170°C/10<sup>-3</sup> Torr sublimiert. Schmp. 207–208°C. – IR (KBr):  $\nu_{C=O} = 1745, 1720 \text{ cm}^{-1}$ . – UV (Acetonitril): strukturlose Endabsorption. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.04$  (2H, t, *J* = 11.5 Hz), 5.92 (2H, d, *J* = 11.5 Hz), 4.9–4.3 (2H, m), 3.73 (12H, s), 3.64 (6H, s), 3.6–3.2 (6H, m). – MS (70 eV): *m/e* = 510 (M<sup>+</sup>).



*trans,trans,trans-1,3,5-Hexatrien-1,6-dicarbonensäure-dimethylester (63)*: In Anlehnung an die Vorschrift von Courtot et al.<sup>51</sup> werden 3 g *trans-3,5*-Cyclohexadien-1,2-dicarbonensäure in 300 ml Ether bei 0°C unter N<sub>2</sub> 15 h mit einem Quecksilber-Niederdruckbrenner belichtet. Der Niederschlag (1.1 g) wird abfiltriert, in Methanol gelöst, die Lösung vorsichtig mit Diazomethan in Ether bis zum Aufhören der Gasentwicklung versetzt und nach Abdestillieren des Lösungsmittels sublimiert (50°C, 5 · 10<sup>-4</sup> Torr). Nach Kristallisation aus Methanol 400 mg (11%), Schmp. 169°C. – IR (KBr):  $\nu_{C=O} = 1700 \text{ cm}^{-1}$ . – UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 289$  (sh, 37000), 301 (53500), 313 nm (44000); vgl. Lit.<sup>52</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.65 - 7.1$  (2H, m, *J*<sub>AB</sub> = 15.5 Hz), 6.7–6.45 (2H, m), 6.04 (2H, BA), 3.74 (6H, s).

Bei –190°C in EE = 1:2 ergibt die Belichtung von *trans-3,5*-Cyclohexadien-1,2-dicarbonensäure-dimethylester (253.7 nm) ein Isomeres von **63** (wahrscheinlich *trans,cis,trans-63*) mit 3 nm hypsochrom verschobenem UV-Spektrum (s. S. 3098), das sich unter diesen Bedingungen nur langsam zum *trans,trans,trans*-Isomeren und noch langsamer irreversibel umwandelt.

Entsprechende Belichtung von **61** führt nur zu geringen Anreicherungen des photolabilen **63**, da dessen Extinktion bei 253.7 nm sehr schnell jene von **61** übersteigt.

#### Photolyse der Cyclohexenderivate **70–76**

Zum Nachweis oder Ausschluß von Photo-Retro-Diels-Alder-Spaltungen werden verdünnte Lösungen der Cyclohexenderivate in Acetonitril bzw. EPE bei 20–25 sowie –190°C mit dem

<sup>49</sup> Das in Lit.<sup>23</sup>) mitgeteilte Spektrum ist zu korrigieren: M. Lahav, Privatmitteilung. Die vorsorgliche Wiederholung des oxidativen Ozonabbaus von **61** führte wie in Lit.<sup>23</sup>) nach der Veresterung zu *all-cis-1,2,3,4*-Cyclobutantetracarbonensäure-tetramethylester (Schmp. 203°C; Lit.<sup>50</sup>) 203–205°C) und sichert die *all-cis*-Struktur von **61**.

<sup>50</sup> G. W. Griffin und D. F. Veber, J. Am. Chem. Soc. **82**, 6417 (1960).

<sup>51</sup> P. Courtot und J. M. Robert, Bull. Soc. Chim. Fr. **1965**, 3362.

<sup>52</sup> A. S. Dreiding und R. J. Pratt, J. Am. Chem. Soc. **75**, 4580 (1953).

Quecksilber-Niederdruckbrenner belichtet und UV-analytisch auf die Bildung des charakteristischen Spektrums von 1,4-Diphenyl-1,3-butadien (s. S. 3098) untersucht.

*trans-4,5-Diphenyl-4-cyclohexen-1,2-dicarbonsäure-dimethylester (74)*: 500 mg (2.4 mmol) 1,2-Diphenyl-1-cyclobuten (**5**) und 2.0 g (14 mmol) Fumarsäure-dimethylester werden in einem evakuierten Glasrohr 40 h auf 140°C erhitzt. Das überschüssige Reagenz wird i. Vak. bei 50°C absublimiert und der Rückstand an 100 g SiO<sub>2</sub> mit Dichlormethan chromatographiert. Man erhält nach Sublimation (90°C, 5 · 10<sup>-4</sup> Torr) 535 mg (63%) **74**, Schmp. 112°C. — IR (KBr):  $\nu_{C=O}$  = 1730 cm<sup>-1</sup>. — UV (Acetonitril):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) = 220 (sh, 11000), 231 (sh, 8900), 243 (sh, 8200), 275 nm (sh, 3900). — <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\delta$  = 7.2–6.7 (10H, m), 3.68 (6H, s), 3.35–2.6 (6H, m).

C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> (350.4) Ber. C 75.41 H 6.33 Gef. C 75.21 H 6.44

*1,2,3,4-Tetrahydrotriphenylen-2,3-trans-dicarbonsäure-dimethylester*: 200 mg (0.57 mmol) **74** werden in 50 ml Benzol nach Zugabe von 50 mg Iod bei Durchleiten von Luft 2 h mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner (Q-81) durch ein Pyrexfilter belichtet. Man dampft das Lösungsmittel i. Vak. rotierend ab, kristallisiert den Rückstand aus Methanol und sublimiert (140°C, 5 · 10<sup>-4</sup> Torr): 150 mg (75%), Schmp. 235°C. — IR (KBr):  $\nu_{C=O}$  = 1730 cm<sup>-1</sup>. — UV (Acetonitril):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) = 223 (26000), 239 (sh, 27000), 246.5 (50000), 254 (64500), 261 (sh, 26000), 265 (sh, 19000), 270 (sh, 14500), 277 (13200), 285 (10000), 294 (sh, 7000), 297.5 (10500), 310 (sh, 300), 318 (335), 325 (310), 332 (490), 340 (295), 348.5 nm (490). — Fluoreszenz (Cyclohexan):  $\lambda_{max}^{corr}$  = 350.5, 358 (sh), 368, 377 (sh), 388, 410 nm; 0/0-Verschiebung: 1.5 nm. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.85–8.55 (2H, m), 8.15–7.8 (2H, m), 7.9–7.55 (4H, m), 3.82 (6H, s), 3.9–3.0 (6H, m).

C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> (348.4) Ber. C 75.83 H 5.79 Gef. C 75.67 H 5.91

*Belichtung von syn-Tricyclo[5.1.0.0<sup>2,4</sup>]oct-5-en-3-exo,8-exo-dicarbonsäure-dimethylester (78)*: Eine frisch bereitete Lösung von **78**<sup>30)</sup> (3.0 · 10<sup>-4</sup> M) in Acetonitril wird bei 10°C in einer UV-Küvette mit Licht der Wellenlänge 250 oder 241 nm belichtet. Man erhält sofort die UV-Absorptionsbanden von *all-trans*-1,3,5,7-Octatetraen-1,8-dicarbonsäure-dimethylester (**79**)<sup>31)</sup>, die nach Aufbau eines Maximalwerts der Extinktionen (maximale Anreicherung von **79**: 4 sowie 6%) wegen Sekundärphotolysen wieder intensitätsschwächer werden. Auch bei –190°C in EE = 1 : 2 (253.7 nm) photolysiert **78** zum Octatetraen, das laut UV-Analyse (–190°C:  $\lambda_{max}$  = 295, 309, 324, 340, 357 nm) unter diesen Bedingungen nicht vollständig in das *all-trans*-Isomere **79** ( $\lambda_{max}$  = 298, 310, 325, 342, 358.5, 364 nm (sh)) übergeht. Die Octatetraenbildung verläuft nicht über 2,5,7-Cyclooctatrien-1,4-dicarbonsäure-dimethylester (**77**): Bestrahlt man 2 Tage alte Lösungen von **78**, die dann **77** enthalten<sup>30)</sup> [Acetonitril:  $\lambda_{max}$  = 259 (sh), 266, 275 (sh)], mit Licht der Wellenlänge 280 nm, so verschwinden die langwelligen Banden bis auf einen geringen Rest (vermutlich Bildung von **78**), und es bildet sich kein **79**.

[505/76]