

Selektivitäten bei der Photolyse von Diphenylcyclobutenen

Gerd Kaupp* und Michael Stark

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

Eingegangen am 27. Februar 1978

Durch [2 + 2]-Photoaddition von Diphenylacetylen (**1**) an elektronenreiche Cycloalkene **2**, **5** werden *cis*-verknüpfte Addukte erhalten, die größtenteils auch durch NBS- und Pyridinbehandlung von Stilbenaddukten gewonnen werden. Die UV- und Fluoreszenzspektren sowie Photolyseergebnisse werden im Hinblick auf interne partielle Rotationsmöglichkeiten der Phenylgruppen analysiert und mit einer Reihe weiterer 1,2-Diphenylcyclobuten-Derivate **8**–**15** verglichen. Die PhotoSelektivitäten können an Hand der Ausbeuteverhältnisse unter verschiedenen experimentellen Bedingungen und zusammen mit Quantenausbeutemessungen verstanden werden: Bei unbehinderter partieller Rotation tritt α -Spaltung, bei sterischer Fixierung der Schraubenkonformation des Chromophors Cyclisierung zu instabilen 4a,4b-Dihydrophenanthren-Derivaten ein. Nur beim Zwischenprodukt **19** wird die schnelle [4 + 4]-Cycloreversion zum monocyclischen Dien **17** (indirekte β -Spaltung) beobachtet. In anderen Fällen lassen sich entsprechende [4 + 4]-Reaktionen photochemisch erzwingen. Es gibt keine Anhaltspunkte für direkte photochemische β -Spaltungen.

Selectivities in the Photolysis of Diphenylcyclobutenes

[2 + 2]Photoaddition of diphenylacetylene (**1**) to electron-rich cycloalkenes **2**, **5** yields *cis*-fused adducts, which in most cases are also prepared by treatment of stilbene adducts with NBS and pyridine. UV and fluorescence spectra as well as photolysis results are analyzed with respect to the feasibility of partial internal rotations of phenyl groups. For comparison, a series of related compounds **8**–**15** are included. The photoselectivities may be easily rationalized on the basis of quantum yields and product yields determined under various experimental conditions: if partial rotation is unhindered, α -cleavage obtains; on the other hand, cyclization to labile 4a,4b-dihydrophenanthrenes occurs, if the helical conformation of the chromophore is sterically fixed. Only intermediate **19** undergoes a fast [4 + 4]cycloreversion to give the monocyclic diene **17** (indirect β -cleavage). In other cases related [4 + 4]photoreactions can be enforced by high intensities of polychromatic light. There are no indications for direct photochemical β -cleavages.

Die Thermolyse und Photolyse von Cyclobuten wurde vor allem im Hinblick auf die Ringöffnungsreaktion (β -Spaltung) eingehend theoretisch untersucht¹⁾. Da experimentelle Arbeiten aber auch den Nachweis der α -Spaltung²⁾ sowie α - und β -Spaltung mit Umlagerungen³⁾ und Fragmentierung zu Cyclobutadien³⁾ bei Cyclobutenderivaten führen, erscheint es wichtig, die

¹⁾ O. Kikuchi, Bull. Chem. Soc. Jpn. **47**, 1551 (1974).

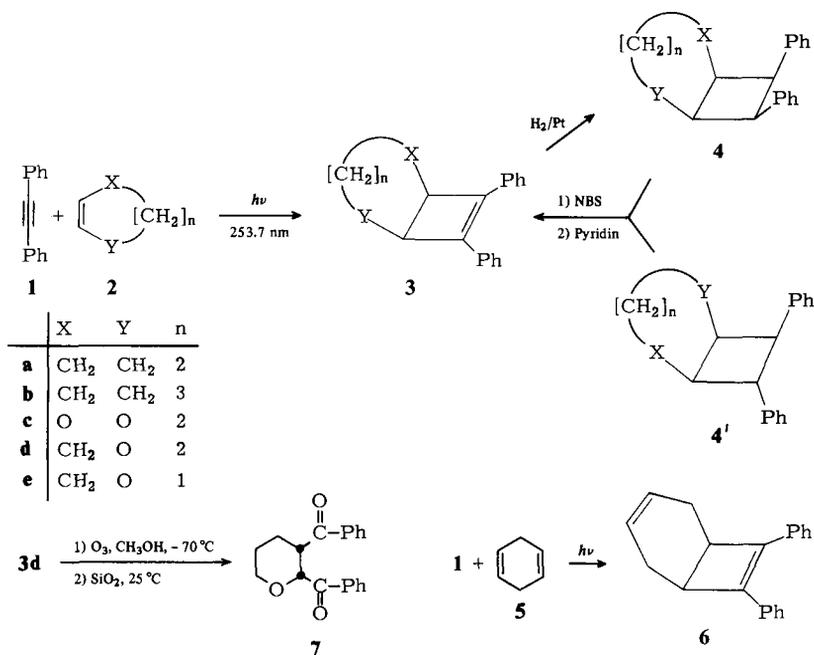
²⁾ ^{2a)} G. Kaupp und M. Stark, Chem. Ber. **110**, 3084 (1977). – ^{2b)} J. Saltiel und L. S. N. Lim, J. Am. Chem. Soc. **91**, 5404 (1969).

³⁾ ^{3a)} Übersicht: G. Kaupp, Angew. Chem. **90**, 161 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 150 (1978). – ^{3b)} Beispiele aus der Carbonylphotochemie: J. Ipaktschi, Chem. Ber. **105**, 1996 (1972); G. Maier, H.-G. Hartan und T. Sayrac, Angew. Chem. **88**, 252 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 226 (1976); R. G. S. Pong, B.-S. Huang, J. Laureni und A. Krantz, J. Am. Chem. Soc. **99**, 4153 (1977).

Gründe kennenzulernen, die im Einzelfall über das Reaktionsergebnis entscheiden. Wir untersuchten dazu 1,2-Diphenylcyclobutene, die in einem günstigen Wellenlängenbereich absorbieren⁴⁾ und intensiv fluoreszieren^{2a)} und berichten zusammenfassend über Synthese, Eigenschaften und erstaunliche Selektivitäten ihrer Photodesaktivierungen.

Synthese der Diphenylcyclobuten-Derivate

Mono- und bicyclische Diphenylcyclobuten-Derivate lassen sich trotz längerwelliger Absorption der Produkte in mehreren Fällen^{2a,5)} durch Photoaddition von Diphenylacetylen an Alkene erhalten. Entsprechend gelingen diese Synthesen mit **2a** – **e** (Cyclohexen, Cyclohepten, 1,4-Dioxen, 3,4-Dihydro-2H-pyran und 2,3-Dihydrofuran) und **5**. Mit Quecksilber-Niederdruckbrennern ($\lambda = 253.7$ nm) werden **3** oder **6** nicht überwiegend in Folgeadditionen an die Alkene (**2**, **5**) verbraucht. Günstig ist, daß die für Diphenylacetylen selbst charakteristischen Photoumwandlungen⁶⁾ mit verhältnismäßig kleinen Quantenausbeuten verlaufen. Einen häufig ergebigeren Weg zu **3** bietet die photochemische Bromierung der Stilbenaddukte **4'**⁷⁾ mit nachfolgender Dehydrobromierung. Die *cis*-Verknüpfung der Ringe in **3** und **6** ergibt sich aus der Symmetrie der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren



von Hydrierungsprodukten (**4a** – **c**)⁷⁾. Im Falle von **3d** (man erhält nur ein Hydrierungsprodukt **4d**⁷⁾) und **3e** sind die ¹H-NMR-Kopplungskonstanten zwischen den Brückenkopfprotonen ($J = 4.5$ sowie 3.8 Hz) wegen der bekannten Schwierigkeiten bei Verringverbindungen⁷⁾ kein ausreichendes Kriterium für die *cis*-Verknüpfung. **3d** wurde daher bei -70°C in Methanol

⁴⁾ M. A. Battiste und M. E. Burns, Tetrahedron Lett. 1966, 523.

⁵⁾ G. Kaupp in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. IV/5a, S. 278 ff., 360 ff., Thieme, Stuttgart 1975.

⁶⁾ M. Sauerbier in Lit.⁵⁾, S. 461 ff.

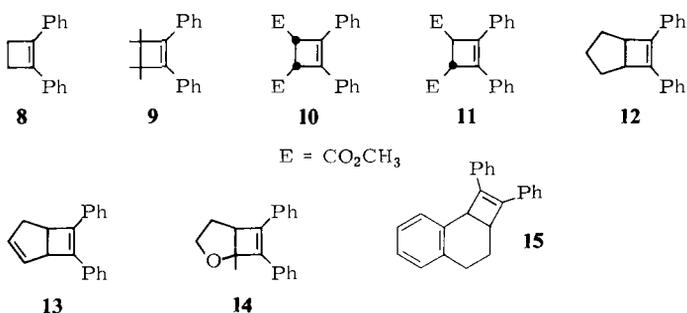
⁷⁾ G. Kaupp, M. Stark und H. Fritz, Chem. Ber. 111, 3624 (1978), nachstehend.

ozonisiert⁸⁾ und an Kieselgel zu **7** umgesetzt. Die ¹H-NMR-Kopplungskonstante $J_{2,3}$ von **7** (3.5 Hz) belegt die axial-equatorial-Stellung dieser beiden Protonen (ax-ax-Kopplungen am gesättigten Sechsring liegen im Bereich von 8–13 Hz)⁹⁾ und beweist die *cis*-Verknüpfung in **3d**¹⁰⁾.

Für die Synthese von **3e** ist der Umweg über **4'e** (aus *trans*-Stilben und **2e**)⁷⁾ der Photoaddition von **1** weit überlegen, da diese nur mit schlechten Ausbeuten (<10%) und sehr un- einheitlich verläuft. Die analytischen und spektroskopischen Daten aller neuen Verbindungen (exp. Teil) stehen im Einklang mit den abgeleiteten Strukturen. Weitere Diphenylcyclobuten-Derivate wurden nach Literaturvorschriften hergestellt, um einen breiteren Vergleich zuzulassen.

UV- und Fluoreszenzspektren der Diphenylcyclobuten-Derivate

Die Geometrie des Diphenylcyclobuten-Chromophors hängt von den weiteren Substituenten ab. Um eine möglichst weitgehende Variation der geometrischen Faktoren zu erreichen, wurden die Verbindungen **8**¹¹⁾, **9**¹²⁾, **10**^{2a)}, **11**¹³⁾, **12**^{2a)}, **13**^{2a)}, **14**¹⁴⁾ und **15**¹⁵⁾ mituntersucht.



Die Daten der Tab. 1 zeigen bemerkenswerte Variationen in den Bandenlagen und beträchtliche Unterschiede in den Strukturierungen von UV- und Fluoreszenzspektren. Diese sind zweifellos eine Folge der Gleichgewichtsgeometrien des *cis*-Stilbenchromophors bei den unterschiedlichen Temperaturen. Eine Schwingungsanalyse erscheint dadurch erschwert, dennoch sind die Daten deutbar. So werden alle UV-Absorptionen beim Abkühlen auf -190°C bathochrom verschoben. Der Effekt ist bei **9** besonders ausgeprägt, weil dieses unter Normalbedingungen offenbar sehr stark an der Ausbildung einer möglichst flachen Schraubenkonformation gehindert wird. Die Tieftemperatur-Absorptionsspektren zeigen bei nur noch geringfügigen Variationen in den Wellenlängen um so ausgeprägtere Struktur, je besser eine flache Schraubenkonformation sterisch vertragen und stabilisiert werden kann, wie etwa die Reihenfolge **3c**, **14**, **11**, **12**, **13** zeigt, die erwartungsgemäß bei **9** (geringste Strukturierung) endet.

⁸⁾ R. Criegee, *Angew. Chem.* **87**, 765 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 745 (1975).

⁹⁾ D. E. Leyden und R. H. Cox, *Chemical Analysis*, Vol. 48, *Analytical Applications of NMR*, S. 180, 182, Wiley, New York 1977.

¹⁰⁾ H. M. Rosenberg und M. P. Servé, *J. Org. Chem.* **33**, 1653 (1968).

¹¹⁾ R. M. Dodson und A. G. Zielske, *J. Org. Chem.* **32**, 28 (1967).

¹²⁾ O. L. Chapman und W. R. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 2333 (1968).

¹³⁾ S. exp. Teil.

¹⁴⁾ M. P. Servé und H. M. Rosenberg, *J. Org. Chem.* **35**, 1237 (1970).

¹⁵⁾ P. J. Collin und W. H. F. Sasse, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 1689.

Tab. 1 (Fortsetzung)

| Verb. | UV (20°C, Acetonitril) λ_{\max} (log ϵ) | | Fluoreszenz $\lambda_{\text{kor}}^{\text{max}}$ (a) | UV (-190°C) ^{b)} $\lambda_{\text{max, min}}$ (E_{rel}) | | Fluoreszenz (-196°C) ^{b)} $\lambda_{\text{max, min}}$ (Q_{rel}) | | | | | | | |
|-----------|--|---------------|--|---|---------------------|--|-----------------|-----------------|-----------------|--------------------------|---------------|--------------------------|--------------------------|
| 3d | 288 (sh, 4.16) | 298 (4.21) | 303 (sh, 4.19) | 321 (sh, 3.97) | 387 | 285 (sh, 0.62) | 297.5 (0.89) | 300 (0.89) | 310 (1.00) | 323 (sh, 0.65) | 369 (1.00) | ca. 350 (sh, 0.64) | 378 (sh, 0.94) |
| 3c | | 294 (4.22) | 299 (sh, 4.21) | 318 (sh, 3.97) | 383 | 284 (sh, 0.55) | 296 (0.85) | 300 (0.83) | 309 (1.00) | 320 (horiz., 0.64) | 369 (1.00) | ca. 355 (sh, 0.77) | ca. 385 (sh, 0.80) |
| 15 | 276 (sh, 4.07) | 295 (4.17) | | 325 (sh, 3.74) | 380 | 286 ^{c)} (sh, 0.71) | 299 (0.96) | 303 (0.95) | 310.5 (1.00) | 324 (sh, 0.62) | 366 (1.00) | 351 (horiz., 0.74) | 382 (sh, 0.75) |
| 10 | 274 (sh, 4.07) | 292 (4.20) | 300 (sh, 4.17) | 318 (sh, 3.85) | 375, 402 (sh) | 284 (sh, 0.67) | 296 (0.93) | 299 (0.92) | 306.5 (1.00) | 320 (sh, 0.64) | 348 (0.68) | 342 (0.72) | 375 (sh, 0.64) |
| 11 | | 294 (4.24) | 300 (sh, 4.23) | 317 (sh, 4.00) | 375, 402 (sh) | 286 (sh, 0.60) | 296.5 (0.86) | 300.5 (0.83) | 309 (1.00) | 323 (0.65) | 347 (0.64) | 340 (0.73) | 372 (0.68) |

a) 20°C, Cyclohexan, N₂.

b) In Ether/Ethanol (1:2).

c) Kürzerwellige Strukturierung (auch im Anregungsspektrum): $\lambda_{\max} = 269$ (0.38), 274 (0.49).

Die Fluoreszenzspektren verhalten sich nicht spiegelsymmetrisch zu den Absorptionsspektren, d. h. die schwingungsdesaktivierten elektronisch angeregten Isomeren besitzen von den Grundzuständen abweichende Gleichgewichtskonformationen. Mangels Struktur bei den Emissionen in Cyclohexan können nur den Tieftemperaturspektren (in keinem Fall wurde Phosphoreszenz gefunden) weitere Informationen entnommen werden. Man beobachtet bei -196°C nahezu unstrukturierte (**8**, **3c**, **3d**, **9**), mäßig strukturierte (**3b**, **3e**, **3a**, **6**) und ausgeprägt strukturierte (**12**, **13**, **14**, **15**, **10**, **11**) Emissionen (Tab. 1). Sieht man vom Tetramethylderivat **9** (wegen konformativer Besonderheiten) ab¹⁶⁾, kann man aus dem beobachteten Gang im Einklang mit Molekülmodellen schließen, daß die Strukturierung um so ausgeprägter ist, je besser die Schraubenkonformation im fluoreszierenden Molekül fixiert wird. Große Substituenten und starre Ringe wirken stärker als CH_2 und O (abgestuft nach Ringgröße) oder H . Geringe Strukturierung wird offenbar dann erhalten, wenn sich nach der Lichtabsorption die Phenylgruppen ohne Energieverlust aus der vorgegebenen Gleichgewichtslage herausdrehen können. Dies erklärt zwanglos, daß bei **10**, **11** und **15** die Emission¹⁷⁾ und bei den anderen Vertretern (außer **9**¹⁶⁾) die Absorption das stärker strukturierte Spektrum liefert. Die feineren Abstufungen (s. Tab. 1 und Reihenfolge oben) gehen dem Ausmaß der sterischen Hinderung (Molekülmodelle) erwartungsgemäß parallel. In allen Fällen können wegen der typischen Kurzlebigkeit der *cis*-Stilbenfluoreszenz¹⁸⁾ (Fluoreszenzlöschung in luftgesättigtem Cyclohexan 8–15%, Tab. 2) (bei 20 und -196°C) keine komplizierten Bewegungen ablaufen, und es ergeben sich daher naheliegende Beziehungen zu den photochemischen Ergebnissen der Tab. 2.

Photolyse der Diphenylcyclobuten-Derivate

1,2-Diphenylcyclobutenen stehen nach der Lichtabsorption in Konkurrenz zur Fluoreszenz mehrere intramolekulare Reaktionsweisen offen. So kann die Abspaltung von Diphenylacetylen (**1**) (α -Spaltung), die Ringöffnung zu 1,3-Butadien-Derivaten (β -Spaltung) oder die Cyclisierung zu labilen, oxidationsempfindlichen 4a,4b-Dihydrophenanthrenen neben Umlagerungsreaktionen erwartet werden.

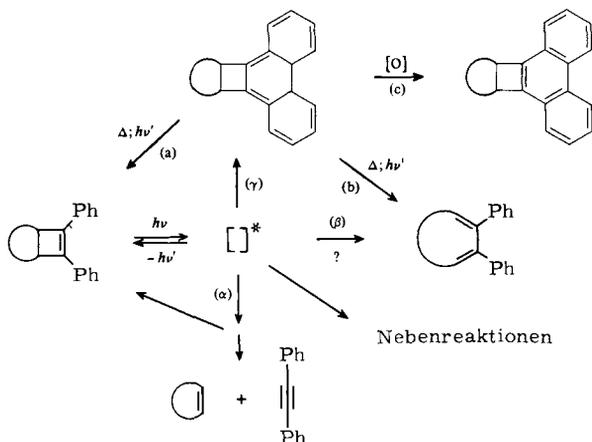
Die in Tab. 2 zusammengefaßten Daten zeigen, daß alle Verbindungen intensiv fluoreszieren¹⁹⁾. Besonders auffällig sind die beträchtlichen Selektivitätsunterschiede der chemischen Desaktivierung.

¹⁶⁾ Die Halbwertsbreite der Emission (60 nm) ist um 6% größer als die der anderen unstrukturierten Spektren. Die fast fehlende Strukturierung in Absorption und Emission dürfte hier auf die Überlagerung unterschiedlich emittierender bzw. absorbierender Konformerer zurückzuführen sein, da die Methylgruppen mehrere zueinander günstige Gleichgewichtslagen mit unterschiedlicher Beeinflussung der Phenylgruppen einnehmen können und weil immer eine Phenylgruppe deutlich stärker behindert wird als die andere.

¹⁷⁾ Vgl. auch den Einfluß sterischer Hinderung auf die Einebnung und Strukturierung der Emissionen von Biphenylderivaten: *H. Dreeskamp, O. Hutzinger und M. Zander, Z. Naturforsch., Teil A* **27**, 756 (1972).

¹⁸⁾ *F. D. Lewis und C. E. Hoyle, J. Am. Chem. Soc.* **99**, 3779 (1977).

¹⁹⁾ Die Meßwerte für **8** unterscheiden sich sehr stark von Literaturangaben: vgl. *C. D. DeBoer und R. H. Schlessinger, J. Am. Chem. Soc.* **90**, 803 (1968); nach Lit.¹⁸⁾ beträgt die Fluoreszenzabklingzeit von **8** 4,0 ns.



Tab. 2. Photolyseergebnisse bei 20°C

| Verb. | $\Phi_{F1}(C_6H_{12})$ | | $\Phi_{Photo}^a)$ | Reaktionsweise in Acetonitril ^{b)} | | | luftgesättigt ^{c)} | | | vakuum-entgast ^{d)} | | |
|-------|------------------------|-------|------------------------|---|-------------------------|-------------------------|-----------------------------|-------------------|-------------|------------------------------|--|--|
| | N ₂ | Luft | | (α) | (β) [(γ) und (b)] | (γ) und (c) | (α) | (β) [(γ) und (b)] | Nebenreakt. | | | |
| 8 | 0.60 ^{2a)} | | 0.18 ^{2a) e)} | 100 | | | 100 | | | | | |
| 9 | 0.47 | 0.40 | 0.093 | <2 | | >98 | | | | | | |
| 12 | 0.69 | | 0.014 ^{2a)} | | | 100 | | | | | | |
| 13 | 0.66 | | 0.008 ^{2a)} | | | 100 | | | | | | |
| 3a | 0.53 | 0.485 | 0.048 | 69 (60) | (9) | 31 (6) | 69 | 31 | | | | |
| 3b | | | 0.055 | 19 (27) | (3) | 81 (61) | 35 | 3 | | 62 | | |
| 6 | | | 0.037 | 28 (40) | | 72 (60) | 85 | | | 15 | | |
| 3e | 0.54 | | 0.035 | 5 (7) | (2) | 95 (91) | 13 | 4 | | 83 | | |
| 14 | | | 0.046 | | | 100 (80) | 70 | 15 | | 15 | | |
| 3d | 0.60 | 0.55 | 0.025 | 39 (70) ^{f)} | 2 (20) ^{f)} | 59 (8) ^{f)} | 65 | 35 | | | | |
| 3c | 0.32 | 0.29 | 0.33 | | 100 | | | | 100 | | | |
| 15 | | | 0.056 | 5 | | 95 | | | | | | |
| 10 | 0.38 ^{2a)} | 0.35 | 0.18 ^{2a)} | | | 100 | | | | | | |
| 11 | 0.33 | | 0.17 | | | 100 | | | | | | |

a) UV-Quantenausbeute²⁰⁾ der Eduktabnahme (bis zu Umsätzen >60%) in luftgesättigtem Acetonitril, $c_0 = 2-5 \cdot 10^{-5}$ mol/l, 313 nm, $I_0 = 1.5-2.5 \cdot 10^{-7}$ E/min; Reproduzierbarkeit: 2%.

b) Verhältnisse von Tolan (I), Cyclodien- und Phenanthrenderivat.

c) UV- und GC-Analyse, Nebenreaktionen: 0–20%; Bedingungen wie bei a); eingeklammerte Werte: Bestrahlungsbedingungen wie bei d).

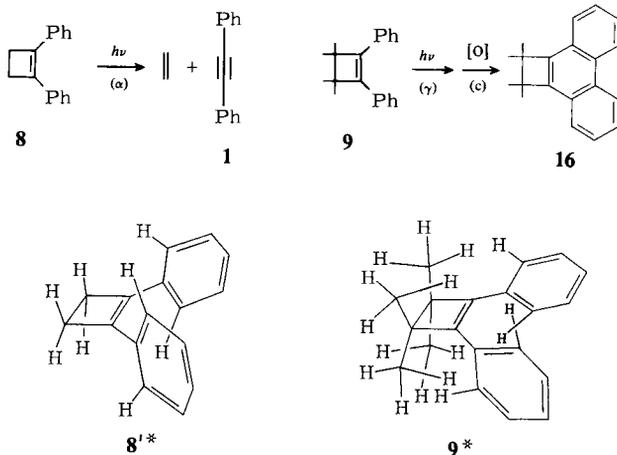
d) GC-Analyse, $c_0 = 5 \cdot 10^{-4}$ mol/l in 6 mm weiten Ampullen, Hanovia 450 W, Pyrexfilter, Lampenabstand 20 mm, 20°C.

e) Derselbe Wert wird hier auch nach Stickstoffspülung beobachtet.

f) Bei 6 cm Abstand zur Lampe sind die Ausbeuten 67, 13 und 20%.

Die Monocyclen **9**, **10** und **11** geben bei Gegenwart von Luft nur die betreffenden Phenanthrenderivate, z. B. **16**, [Weg (γ) und (c)], der Grundkörper **8** gibt nur die α -Spaltung zu **1** und vermutlich Alken, **3c** wählt ausschließlich die β -Spaltung (zum Dihydrodioxocin **17**), die übrigen Verbindungen reagieren zu mehreren Produkten.

Instruktiv erscheint die Gegenüberstellung von **8** und **9**. Keine dieser Verbindungen kann während der kurzen Lebensdauer der elektronisch angeregten Isomeren die β -ständige



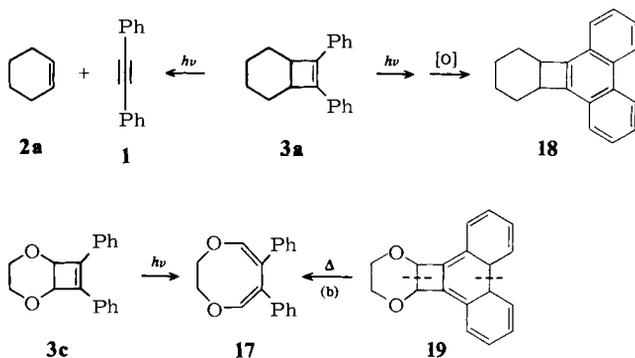
Bindung brechen und 1,3-Butadien-Derivate bilden, so wie das beim Erhitzen dieser Diphenylcyclobutene auf Temperaturen über 100°C eintritt (vgl. Lit.⁴⁾). Dasselbe gilt für **10** und **11**. Die Gründe für die übrig bleibende Selektivität zwischen α -Spaltung und Cyclisierung sind nicht in elektronischen, sondern in sterischen Effekten zu suchen. Im Einklang mit der Interpretation der Fluoreszenzspektren bilden sich (Dihydro-)Phenanthrenderivate offenbar dann, wenn die Schraubenkonformation nach der Lichtanregung erhalten bleibt. Nur in **8** können sich die Phenylgruppen nach der Lichtabsorption nahezu unbehindert voneinander wegdrehen. Die perspektivischen Zeichnungen **8^{1*}** und **9^{1*}** verdeutlichen, daß im ersten Fall (nach partieller Rotation beider oder auch nur einer Phenylgruppe) keine Verknüpfung der *o*-Positionen der Phenylgruppen stattfinden kann, während bei **9^{1*}** (dasselbe gilt für **10^{1*}** und **11^{1*}** mit sehr gut strukturierten Fluoreszenzspektren; s. Tab. 1) besonders günstige räumliche Voraussetzungen hierfür vorhanden sind. Die von **8^{1*}** (vgl. das unstrukturierte Fluoreszenzspektrum, Tab. 1) gewählte α -Spaltung verläuft mit bemerkenswert hoher Quantenausbeute¹⁹⁾. Dies läßt vermuten, daß die anderen Monocyclen der Tab. 2 auch nicht teilweise ohne Energieverlust ihre Schraubenkonformation aufgeben können.

Die Quantenausbeuten der Fluoreszenz und Photolyse addieren sich nicht zu 1.0. Dies ist zu erwarten, da 4a,4b-Dihydrophenanthrene [Weg (γ)] und 1,4-Diradikale [Weg (α)] teilweise das Diphenylcyclobuten-Derivat rückbilden müssen (vgl. Lit.^{2a, 20, 21)}. Daneben sind quantenverbrauchende partielle Rotationen der Phenylgruppen denkbar, jedoch läßt sich das noch nicht experimentell nachweisen.

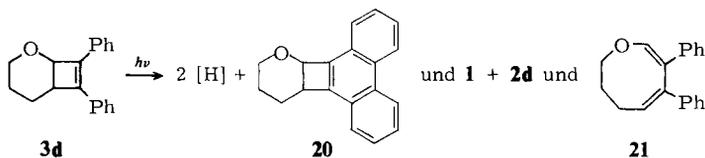
²⁰⁾ G. Kaupp, Liebigs Ann. Chem. **1973**, 844.

²¹⁾ K. A. Muszkat und E. Fischer, J. Chem. Soc. B **1967**, 662.

Die bicyclischen Diphenylcyclobuten-Derivate nehmen – wieder im Einklang mit der Fluoreszenzanalyse – eine Zwischenstellung ein, wenn sie mit **8** und **9** (sowie **10** und **11**) verglichen werden. Das Photolyseergebnis hängt davon ab, ob in einem Teil der Moleküle nach der Lichtabsorption die partielle interne Rotation einer Phenylgruppe ohne Energieverlust eintreten kann oder nicht. Die Ergebnisse in verdünnter luftgesättigter Acetonitril-Lösung zeigen, daß die stärker an der internen Rotation gehinderten Fünfringderivate (**3e**, **12**, **13**, **14**) und auch **15** fast nur die Phenanthrenderivate ergeben. Die freieren Sechs- und Siebenring-Derivate (**3a**, **b**, **d**, **6**) führen zu signifikanten Anteilen an α -Spaltung, und nur **3c** wählt bei auffallend hoher Quantenausbeute ausschließlich die β -Spaltung zu **17**.



Für die Beurteilung dieser überraschenden Änderung des Reaktionsverlaufs erscheint es wichtig, daß sich bei **3d** und anderen Bicyclen der Tab. 2 durch Ausschluß von Sauerstoff oder durch intensive polychromatische Belichtung geringe Ausbeuten an β -Spaltungsprodukten wie **21** erzwingen lassen.



Die starke Abhängigkeit der β -Spaltung von den Reaktionsbedingungen bei **3d** und anderen Derivaten der Tab. 2 und die nahtlose Einordnung von **3c** in die spektroskopischen Effekte (Tab. 1) legen nahe, die besondere Wirkung der Sauerstoffatome nicht in einer Förderung der Reaktionsweise (β) zu suchen. Vielmehr muß von vornherein mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß im Dihydrophenanthren-Derivat **19** wegen der beiden Sauerstoffatome die Aussichten für eine schnelle thermische [4 + 4]-Cycloreversion [Weg (b)] zu **17** günstig sind.

Angeichts der verhältnismäßig hohen Quantenausbeute (Tab. 2) kann diese neue Reaktionsweise eines 4a,4b-Dihydrophenanthrenderivats²²⁾ der Oxidation zum Phenanthrenderivat (c) und der α -Spaltung von **3c** (zu **1** und **2c**) völlig den Rang ablaufen. Die

²²⁾ Übersicht zu anderen Reaktionsweisen: P. H. G. *op het Veld* und W. H. Laarhoven, J. Am. Chem. Soc. **99**, 7221 (1977); Lit. Zit.

z. T. beträchtliche Erhöhung der β -Spaltung bei anderen Substraten der Tab. 2 unter Sauerstoffausschluß stellt sich dann als Verbesserung der Konkurrenzsituation zwischen (a)^{20, 21}), (b) und (c) zugunsten von (b) dar, wenn (c) mangels Oxidans ausscheidet und nicht Nebenreaktionen überhand nehmen.

Das komplizierte KonkurrenzsysteM läßt sich auch durch intensive polychromatische Belichtung beeinflussen, wenn genügend hohe Stationärkonzentrationen an photolabilen Dihydrophenanthren-Derivaten [Rückreaktion (a)] erreicht werden, um Licht absorbieren zu können. Die so zu erwartende Vermehrung des Anteils an α -Spaltung läßt sich nachweisen (s. Tab. 2). Da gleichzeitig der Anteil an β -Spaltung zunimmt, ist sicher, daß die [4 + 4]-Cycloreversion [Weg (b)] auch photochemisch erreicht werden kann.

Der Zwischenprodukt-Mechanismus der β -Spaltung ringkondensierter Diphenylcyclobutene über Dihydrophenanthren-Derivate des Typs **19** läßt sich mittels Temperatur- und Lösungsmittelleffekten weiter stützen²³⁾:

Die [4 + 4]-Spaltung von **19** verläuft offenbar so leicht, daß die Quantenausbeute der Photoreaktion von **3c** in 2-Methyltetrahydrofuran bei der Temperaturvariation von 20°C auf -70°C nur auf das 0.57-fache abnimmt, ohne daß eine für **19** erwartete Gelbfärbung erkennbar wäre²⁴⁾. Stabiler ist das von **3d** abgeleitete Dihydrophenanthren-Derivat (analog **19** mit nur einem O), dessen gelbe Farbe nach monochromatischer Belichtung (2-Methyltetrahydrofuran, $\lambda = 313$ nm) bei -70°C einige Sekunden lang beobachtet werden kann.

Tab. 3. Lösungsmittelleffekte auf die Photolyse von **3c** und **3d** in luftgesättigten Lösungen^{a)}

| Lösungs- mittel | 3c ^{b)} | | | | 3d Ausbeuteverhältnisse ^{c, d)} | | |
|--------------------------------|-------------------------|------------------------------|-------------|------------------------------|--|--|----------------------------|
| | Φ_{F1} | Φ_{Photo} ^{e)} | Φ_{F1} | Φ_{Photo} ^{e)} | (α) | (β) [(γ) und (b)] | (γ) und (c) |
| C ₆ H ₁₂ | 0.29 | 0.19 | 0.55 | 0.011 | 20 (91) | (9) | 80 — |
| C ₆ H ₆ | 0.255 | 0.31 | 0.49 | 0.006 | 31 (95) | 6 (5) | 63 — |
| Et ₂ O | 0.13 | 0.34 | 0.55 | 0.021 | 50 (95) | (5) | 50 — |
| EtBr | 0.145 | 0.21 | 0.36 | 0.026 | ^{e)} | | |
| CH ₃ CN | 0.059 | 0.33 | 0.46 | 0.025 | 39 (65) | 2 (35) | 59 — |
| DMF | 0.074 | 0.35 | 0.55 | | 67 (67) | 11 (33) | 22 — |

^{a)} 20°C, 313 nm; vgl. Tab. 2.

^{b)} Photolyseprodukt: **17**.

^{c)} $c_0 = 4 \cdot 10^{-5}$ mol/l, Abnahme von **3c** bzw. **3d** bis > 60%; $I_0 = 1.86 \cdot 10^{-7}$ bzw. $1.42 \cdot 10^{-7}$ E/min.

^{d)} Eingeklammerte Werte: $c_0 = 4 \cdot 10^{-4}$ mol/l, 6 mm weite Ampullen, Hanovia 450 W, Pyrexfilter, Lampenabstand 2 cm, 20°C, UV- und GC-Analyse.

^{e)} Wegen Instabilität der Produkte nicht zuverlässig meßbar.

²³⁾ G. Kaupp und H.-W. Grüter, Angew. Chem. **90**, 53 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 52 (1978).

²⁴⁾ Blitzspektroskopische Untersuchungen sind geplant; bei -190°C wurde keine Gelbfärbung beobachtet; auch alle anderen Diphenylcyclobuten-Derivate waren gegen monochromatische Belichtung bei -190°C photostabil.

Auch Lösungsmittelleffekte stehen im Einklang mit dem Zwischenprodukt-Mechanismus der beobachteten β -Spaltungen. Die Daten der Tab. 3 zeigen, daß die Fluoreszenzausbeuten von **3c** verhältnismäßig stark variieren und daß keine inverse Beziehung zu den Variationen der photochemischen Quantenausbeuten besteht. Offenbar konkurriert die Fluoreszenz nicht mit (β), sondern mit (γ), und die Quantenausbeute wird wesentlich vom erwartungsgemäß lösungsmittelabhängigen thermischen Reaktivitätsverhältnis (a)/(b) von **19** mitbestimmt. Man erkennt gleichzeitig aus dem Fehlen eines signifikanten äußeren Schweratomeffekts, daß keine Komplikationen durch Triplettmechanismen bestehen.

Bei **3d** sind die Fluoreszenzausbeuten nahezu unabhängig vom Lösungsmittel. Die photochemischen Quantenausbeuten und Produktverhältnisse variieren stärker, polare Lösungsmittel begünstigen **21**. Wiederum spricht dies für Konkurrenzreaktionen nach der Primärdesaktivierung von **3d***, wobei die intensive polychromatische Belichtung hier auch Folgephotolysen des verhältnismäßig instabilen Dihydrophenanthren-Derivats (**19** ist noch weniger stabil) umfaßt (s. das komplizierte Reaktionsschema). Für den direkten Reaktionsweg (β) gibt es bisher keine Anhaltspunkte.

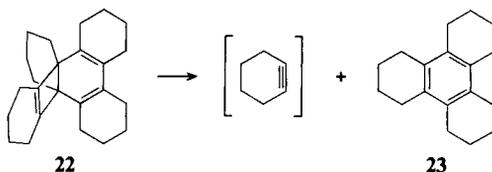
Anmerkungen

Die Photoadditionen von Diphenylacetylen sind wegen verhältnismäßig kurzweiliger UV-Absorption des Substrats weniger leicht zu untersuchen als die von Stilben(-Derivaten)⁷⁾. Aus demselben Grund oder wegen der hohen Photolabilität der *cis*-fixierten Stilben-Derivate⁵⁾ ist häufig (z. B. bei **2e**) der Umweg über Stilbenaddukte zur Synthese von 1,2-Diphenylcyclobuten-Derivaten präparativ günstiger. Die auffallenden Selektivitätsunterschiede bei der gezielten Photolyse verschiedener 1,2-Diphenylcyclobutene lassen sich mit sterischen Effekten, die auf interne Rotationen wirken, verstehen; die Fluoreszenzdaten hängen von denselben Effekten ab. Die Unterscheidung zwischen α -Spaltung (Zerfall in die Komponenten) und oxidativer Cyclisierung (Bildung von Phenanthrenderivaten) ist verständlich, da die 4a,4b-Dihydrophenanthren-Zwischenprodukte neben Rückreaktion und Oxidation^{20,21)} meist keine anderen Reaktionswege beschreiten. Das besondere Verhalten von **3c** (Reaktionsergebnis: Spaltung der β -Bindung) erklärt sich aus einer besonders leicht verlaufenden [4 + 4]-Cycloreversion von **19**, die angesichts der hohen gemessenen Quantenausbeute der Oxidations- und Rückreaktion den Rang ablauft und so auch die α -Spaltung zurückdrängt. Diese neue thermische Reaktionsweise eines 4a,4b-Dihydrophenanthren-Derivats findet aber wahrscheinlich schon bei **3d** (nur ein aktivierendes Sechsring-Sauerstoffatom) ihre Grenze. Die Ausbeute an **21** wird erst dann signifikant, wenn man dafür sorgt, daß das kurzlebige gelbe Dihydrophenanthren-Zwischenprodukt für die photochemische [4 + 4]-Cycloreversion Licht absorbieren kann. Auf entsprechende Weise ließen sich weitere Produkte der β -Spaltung nach dem biphotonischen Mechanismus nachweisen (s. Tab. 2) und zur Synthese von 2,3-Diphenyl-1,3-cyclooctadien (siehe exp. Teil) nutzen. Die Ausbeuten sind allerdings im Vergleich zur Synthese von **17** nicht sehr groß, da sich in den konzentrierteren Lösungen intermolekulare Nebenreaktionen störend bemerkbar machen (vgl. die Quantenausbeuten in Tab. 2). Zusätzlich treten – vermutlich infolge von Sekundärphotolysen der 4a,4b-Dihydrophenanthren-Derivate – weitere niedermolekulare Produkte mit noch ungeklärter Struktur auf. Auch die möglichen Auswirkungen von Zwischenproduktphotolysen auf die präparativen Ausbeuten photochemischer Phenanthrensynthesen, die bisweilen deutlich kleiner sind als bei analytischen Versuchen, verdienen weiteres Studium.

Zur Erweiterung der Möglichkeiten thermischer [4 + 4]-Cycloreversionen von kurzlebigen Zwischenprodukten des Typs **19** (indirekte β -Spaltung) kann an Austausch der Sauerstoffatome durch andere Heteroatome (z. B. Stickstoff) gedacht werden. Für die direkte photochemische β -Spaltung der Diphenylcyclobutene fehlt offenbar ein während der verhältnismäßig kurzen

Lebensdauer der elektronisch angeregten Stilbene erreichbarer Mechanismus zur Umwandlung elektronischer Energie in Schwingungsenergie der β -Bindung. Diese mit einfachen quantenmechanischen Modellen nicht vorhersehbare¹⁾ Beobachtung ist auch von anderen Cyclobuten-Derivaten bekannt^{1,3a)}. Es sollte aber möglich sein, die ungünstige Situation zu überwinden, wenn Cyclobuten-Derivate mit an der β -Bindung befindlichem Chromophor (z. B. 3-Phenyl- oder 3,4-Diphenylcyclobuten u. dgl.) unter Ausnutzung des *cis*-Effekts^{2a,7)} belichtet werden.

Selbstverständlich besteht kein präparativer Bedarf an solchen photochemischen β -Spaltungen von Cyclobutenen, die mit guten Ausbeuten beim Erhitzen gelingen (s. z. B. Lit.⁴⁾). Die Synthese von **17** und **21** gelingt jedoch mangels Produktstabilität (schnelle Zersetzung ab 150°C) nur durch Photolyse von **3c** und **3d** (vgl. Lit.^{3a)}). Es ist dabei günstig, daß die langwelligen UV-Absorptionen der Produkte verhältnismäßig intensitätsschwach sind und die photochemischen Recyclisierungen (z. B. $17 \xrightleftharpoons{h\nu} 3c$; s. exp. Teil) nur langsam verlaufen.



Im Gegensatz zur β -Spaltung sind die Möglichkeiten, thermische α -Spaltungen von Cyclobuten-Derivaten zu erreichen, aus energetischen Gründen nahezu aussichtslos und bisher offenbar nur bei der Pyrolyse des an der β -Spaltung gehinderten Propellans **22** (400°C, 45 min, 28% **23**) beobachtet worden²⁵⁾. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, daß die thermischen (> 350°C) und photochemischen Spaltungen von Cyclooctatetraen(-Derivaten) zu Acetylen(en) und (substituiertem) Benzol²⁶⁾ über Bicyclo[4.2.0]octatrien(-Derivate) verlaufen und daher hier eingereicht werden müssen.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir sehr für großzügige Sachbeihilfen, Professor *H. Prinzbach* (Freiburg) und *Ch. Rüchardt* (Freiburg) für Meßbelegenheit an ¹H-NMR-Spektrometern und Gaschromatographen.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Gerät nach Tottoli (Fa. Büchi). – UV-Spektren: Spektralphotometer Spectronic 600 mit konstanter Bandbreite von 0,5 nm, 1-mm- oder 1-cm-Quarzküvetten bei 20 oder 25°C, Recorder W + W-3002 (sh = Schulter) (weiteres s. Lit.²⁷⁾). – ¹H-NMR-Spektren: Varian A-60D, XL-100, EM 390 und Bruker HX 180. – ¹³C-NMR-Spektren: Varian XL-100 mit FT-Ausrüstung, 25 MHz. Alle δ -Werte sind auf Tetramethylsilan als internem Standard bezogen. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 457-Spektrometer. Es werden nur die Wellenzahlen von Carbonyl-Valenzschwingungen angegeben. – Fluoreszenzspektren sind mit Hilfe eines Quantenzählers automatisch korrigiert und wurden am Spektralfluorimeter Perkin-Elmer MPF 3 bei einer spektralen Auflösung von 0,8 nm (für Fluoreszenzausbeuten 5 nm) gemessen. Zur Befreiung von O₂ leitete man während 20 min nachgereinigten N₂ (99,999%) durch die Lösungen. Als Intensitätsstandard diente 9,10-Diphenylanthracen mit $\Phi_{F1} = 0,83$ ²⁸⁾.

²⁵⁾ G. Wittig und V. Mayer, Chem. Ber. **96**, 342 (1963).

²⁶⁾ S. z. B. V. Jäger in Methoden der Organischen Chemie (*Houben-Weyl-Müller*), 4. Aufl., Bd. V/2a, S. 268, Thieme, Stuttgart 1977.

²⁷⁾ G. Kaupp, Liebigs Ann. Chem. **1977**, 254.

²⁸⁾ J. B. Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules*, S. 103f., Wiley-Interscience, London 1970.

Zur Tieftemperaturtechnik (Fluoreszenz, Phosphoreszenz, UV-Absorption) s. Lit.^{2a,20)}.

Quantenausbeuten wurden mit Hilfe eines High Intensity Monochromators der Fa. Bausch & Lomb in Verbindung mit einer Quecksilber-Höchstdrucklampe (Osram HBO 200 W/2) bei $\lambda = 313$ nm (Bandpass: 4.8 nm) bis zu hohen Umsätzen gemessen und auf 2% reproduziert (zur Technik und Fehlerdiskussion des photokinetischen Verfahrens siehe Lit.²⁰⁾). Mit allen beschriebenen Cyclobutenderivaten wurden UV-analytische Bestrahlungsversuche bei 20 und -190°C in Quarzküvetten durchgeführt.

Quantitative Analysen (Reaktivitätsverhältnisse) wurden bei 20°C durchgeführt. Grundlage der Konzentrationsmessungen sind die ϵ -Werte. Zur Überprüfung der Ergebnisse wurden Bestrahlungsansätze von ca. 20 mg Cyclobutenderivat gaschromatographisch analysiert: Perkin-Elmer F-22-Gerät mit FID, Säulen aus 1% SE 30 (1 m und 2 m), Integrationsstandard: Palmitinsäure-methylester. Die nicht isolierten 1,3-Cycloodiene der Tab. 2 aus **3b**, **e** und **14** wurden anhand der erwarteten UV-Spektren (vgl. 2,3-Diphenyl-1,3-cyclooctadien²⁹⁾, **17** und **21**) und GC-Retentionszeiten ermittelt (1% SE 30: $R_{\text{Cycloodiene}}/R_{\text{Bicyclus}} = 0.93, 0.61$ und 0.91 ; die entsprechenden Werte für **3a**/2,3-Diphenyl-1,3-cyclooctadien, **3c**/**17** und **3d**/**21** betragen 0.85, 0.85 und 0.78). Alle nicht isolierten Phenanthrenderivate (z. B. **16**) wurden an ihren besonders charakteristischen UV-Spektren erkannt und bestimmt (vgl. **18** und **20**).

Für *präparative Bestrahlungen* von dauernd mit N_2 oder mit Luft gespülten oder in abgeschmolzenen Ampullen (bei Acetonitril-Lösungen innerer Durchmesser 6 mm) vakuumentgasten Lösungen wurden wassergekühlte Quecksilber-Hochdrucktauchlampen (Hanau Q 81: Bogenlänge 2.2 cm, Philips HPK 125: Bogenlänge 2.7 cm, Hanovia 450 W; Bogenlänge 11 cm) in Verbindung mit Filtergläsern (Pyrex: $\lambda > 270$ nm) und verschiedene Quecksilber-Niederdruckbrenner mit Vycorfilter ($\lambda = 253.7$ nm) als Tauchlampen (Hanau, TNK 6/20; für Volumina über 1 l: TNN 30/89) oder im Photoreaktor (Rayonet, 8 Lampen) eingesetzt. Für vergleichende Belichtungen (ca. 1 mg) wurde eine Karussell-Apparatur benutzt, oder die Ampullen wurden in Höhe der Gasentladung von außen am Kühl- und Filtermantel der Lampe befestigt (Umsätze möglichst nahe bei 50%).

Präparative Schichtchromatographie: In der Regel wurden 100–200 mg Substanz auf einer Platte von 20×20 cm² mit 20 g Kieselgel (Merck PF₂₅₄) aufgetrennt. Die betreffenden Zonen wurden mit Essigester oder siedendem Dichlormethan extrahiert.

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

3,4-Dihydro-2H-pyran (**2d**) und 1,4-Cyclohexadien (**5**) stammten von der Firma EGA-Chemie KG, Steinheim, und wurden vor Gebrauch destilliert.

Zur *Oxidation von 1,2-Diphenylcyclobutan-Derivaten* werden 1.0 mmol Substrat mit 1.4 mmol *N*-Bromsuccinimid (NBS) in 20 ml Tetrachlormethan unter Stickstoff rückfließend erhitzt und 1 h mit einer 100-Watt-Wolfram-Glühlampe belichtet. Nach dem Abkühlen wird das gebildete Succinimid abfiltriert, das Lösungsmittel i. Vak. verdampft und der Rückstand mit 3 ml Pyridin 1 h auf 120°C erhitzt. Man spült die Reaktionsmischung mit 20 ml Dichlormethan auf 10 ml 10proz. Salzsäure, extrahiert erschöpfend mit Dichlormethan, wäscht die vereinigten Extrakte mit Wasser, trocknet mit Magnesiumsulfat und dampft das Lösungsmittel i. Vak. ab. Nach Zuwaage geeigneter Integrationsstandards werden NMR-spektroskopisch die Ausbeuten ermittelt: 46% **3a** aus **4a**; 67% **3c** aus **4c**; 63% **3d** aus **4d**; 54% **3d** aus **4'd**; 60% **3e** aus **4'e**; 54% **3e** aus **4e**.

Die Diphenylcyclobuten-Derivate werden durch präp. Schichtchromatographie an 40 g SiO_2 mit Benzol (**3a** mit Cyclohexan) gereinigt und aus geeigneten Lösungsmitteln kristallisiert.

²⁹⁾ A. C. Cope und D. S. Smith, J. Am. Chem. Soc. **74**, 5136 (1952).

7,8-Diphenylbicyclo[4.2.0]oct-7-en (3a)

a) 2.0 g (11.2 mmol) Diphenylacetylen (**1**) und 200 ml Cyclohexen werden in einem Quarzgefäß vakuum-entgast und 7 d im Rayonet-Reaktor (253.7 nm) belichtet. Man destilliert das überschüssige Reagens ab und chromatographiert den Rückstand an 200 g SiO₂ mit Cyclohexan. Nach 400 ml Vorlauf werden 1.27 g (43%) **3a** (Schmp. 39–40°C, Ether/Methanol = 1 : 2, –30°C) erhalten und anschließend noch 390 mg unverbrauchtes **1** zurückgewonnen.

b) Das Produkt der NBS-Oxidation von **4a** kristallisiert aus Ether/Methanol bei –30°C. Schmp. 39°C.

UV und Fluoreszenz: s. Tab. 1. – ¹H-NMR (60 MHz, CCl₄): δ = 7.6–7.05 (10 H, m), 3.3–2.95 (2 H, m), 2.1–1.25 (8 H, m). – ¹³C-NMR (25 MHz, CDCl₃): δ = 142.47, 135.96, 128.35, 127.30, 126.51, 38.66 (C-1, -6), 23.94, 18.78.

C₂₀H₂₀ (260.4) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 92.53 H 7.81

8,9-Diphenylbicyclo[5.2.0]non-8-en (3b): 1.0 g (5.6 mmol) Diphenylacetylen und 100 ml Cyclohepten (**2b**) werden in einem Quarzgefäß vakuum-entgast und 3 d im Rayonet-Reaktor (253.7 nm) belichtet. Man füllt in ein neues Quarzgefäß um und belichtet noch einmal 3 d, destilliert dann das überschüssige **2b** ab und chromatographiert den Rückstand (3.3 g) an 100 g SiO₂ mit Cyclohexan. Nach 500 ml Vorlauf werden 570 mg eines Öls eluiert, aus dem mit 10 ml Ethanol 450 mg (29%) farblose Kristalle isoliert werden, Schmp. 75°C.

UV und Fluoreszenz: s. Tab. 1. – ¹H-NMR (90 MHz, CCl₄): δ = 7.5–7.05 (10 H, m), 3.35–3.0 (2 H, m), 2.3–1.0 (10 H, m).

C₂₁H₂₂ (274.4) Ber. C 91.92 H 8.08 Gef. C 91.65 H 7.93

*7,8-Diphenyl-2,5-dioxabicyclo[4.2.0]oct-7-en (3c)*³⁰⁾

a) Darstellung durch Photolyse von Diphenylacetylen in 1,4-Dioxen (2,3-Dihydro-1,4-dioxin) (**2c**) und Reinigung s. Lit.³⁰⁾

b) Das Rohprodukt der NBS-Oxidation von *trans*-7,8-Diphenyl-2,5-dioxabicyclo[4.2.0]octan (**4'c**) mit nachfolgender Pyridinbehandlung wird aus Methanol kristallisiert. Isolierte Ausb. 124 mg (47%), Schmp. 88°C (Lit.³⁰⁾ 88°C).

UV und Fluoreszenz: s. Lit.³⁰⁾ und Tab. 1. – ¹H-NMR (60 MHz, CCl₄): s. Lit.³⁰⁾. – ¹³C-NMR (25 MHz, CDCl₃): δ = 143.01, 133.41, 128.85, 128.65, 127.16, 71.06, 61.52.

C₁₈H₁₆O₂ (264.3) Ber. C 81.79 H 6.10 Gef. C 81.77 H 5.99

*7,8-Diphenyl-2-oxabicyclo[4.2.0]oct-7-en (3d)*¹⁰⁾

a) Darstellung durch Photolyse von Diphenylacetylen in 3,4-Dihydro-2H-pyran und Aufarbeitung s. Lit.¹⁰⁾. Schmp. 68–69°C (Methanol) (Lit.¹⁰⁾ 56–58°C).

b) Die Produkte der NBS-Oxidationen von **4d** und **4'd** kristallisieren aus Methanol. Schmp. 68–69°C.

UV und Fluoreszenz: s. Tab. 1. – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 7.75–7.05 (10 H, m), 4.73 (1 H, d, *J* = 4.5 Hz), 4.0–3.5 (2 H, m), 3.4–3.05 (1 H, m), 2.25–1.25 (4 H, m). – ¹³C-NMR (25 MHz, CDCl₃): δ = 143.65, 140.68, 134.86, 134.61, 128.50, 128.30, 127.90, 126.86, 126.61, 70.61 (C-1), 61.82, 40.40 (C-6), 22.96, 20.32.

C₁₉H₁₈O (262.3) Ber. C 86.98 H 6.91 Gef. C 86.82 H 6.73

6,7-Diphenyl-2-oxabicyclo[3.2.0]hept-6-en (3e): Die Produkte der NBS-Oxidation von **4e** und **4'e** werden aus Methanol kristallisiert. Schmp. 67°C. – UV und Fluoreszenz: s. Tab. 1. – ¹H-NMR (60 MHz, CCl₄): δ = 7.7–7.0 (10 H, m), 5.11 (1 H, d, *J* = 3.8 Hz), 4.1–3.5 (3 H, m), 2.05–1.5 (2 H, m).

C₁₈H₁₆O (248.3) Ber. C 87.06 H 6.50 Gef. C 87.11 H 6.39

³⁰⁾ G. Kaupp und M. Stark, *Angew. Chem.* **89**, 555 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 552 (1977).

7,8-Diphenylbicyclo[4.2.0]octa-3,7-dien (**6**): 2.0 g (11.2 mmol) Diphenylacetylen und 200 ml 1,4-Cyclohexadien (**5**) werden in einem Quarzgefäß unter Stickstoff 2 d im Rayonet-Reaktor (253.7 nm) belichtet. Das überschüssige **5** wird dann in einer geschlossenen Apparatur unter Hochvak. in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Vorlage kondensiert. Anschließend chromatographiert man den Rückstand (3.3 g) an SiO₂ (200 g) mit Cyclohexan. Nach einem Vorlauf von 11 werden 1.84 g eines Öls erhalten, aus dem mit 20 ml Methanol/Essigester (10:1) bei 4°C 800 mg **6** ausfallen, Schmp. 65–66°C. Aus der eingengten Mutterlauge kristallisieren weitere 210 mg (Gesamtausb. 35%).

UV und Fluoreszenz: s. Tab. 1. – ¹H-NMR (60 MHz, CCl₄): δ = 7.55–7.0 (10 H, m), 5.85–5.6 (2 H, m), 3.45–3.1 (2 H, m), 2.5–2.1 (4 H, m).

C₂₀H₁₈ (258.4) Ber. C 92.98 H 7.02 Gef. C 92.71 H 6.89

cis-2,3-Dibenzol-3,4,5,6-tetrahydro-2H-pyran (**7**): 500 mg (1.9 mmol) **3d** werden in 50 ml Methanol bei –70°C bis zur Blaufärbung der Lösung mit Ozon behandelt. Nach schonendem Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand durch präp. Schichtchromatographie an 60 g SiO₂ mit Benzol/Essigester (4:1) zunächst zersetzt, dann aufgetrennt und anschließend mit Dichlormethan eluiert. Man erhält 320 mg (57%) eines Öls, aus dem mit Petrolether/Ether (10:1) Kristalle vom Schmp. 102–104°C erhalten werden.

IR (KBr): νCO = 1685 (sh), 1670 cm⁻¹. – ¹H-NMR (180 MHz, CDCl₃): δ = 8.03–7.95 (2 H, m), 7.88–7.80 (2 H, m), 7.60–7.30 (6 H, m), 4.90 (1 H, d, J_{2,3} = 3.5 Hz), 4.17–3.96 (2 H, m), 3.79–3.68 (1 H, m, J = 11.5, 9, 3.5 Hz), 2.43–2.05 (2 H, m), 1.87–1.49 (2 H, m).

C₁₉H₁₈O₃ (294.3) Ber. C 77.53 H 6.16 Gef. C 77.41 H 6.15

Bis-2,4-dinitrophenylhydrazon von **7**: Schmp. 202°C (Methanol).

3,4-Diphenyl-3-cyclobuten-1,2-cis-dicarbonsäure-dimethylester (**10**)^{2a)}: ¹³C-NMR (25 MHz, CDCl₃): δ = 171.14, 138.45, 133.70, 128.46, 126.85, 52.01, 46.56.

3,4-Diphenyl-3-cyclobuten-1,2-trans-dicarbonsäure-dimethylester (**11**): 650 mg (2.0 mmol) **10**^{2a)} werden 12 h mit einer Lösung von 350 mg (15 mmol) Natrium in 50 ml Methanol behandelt. Man säuert unter Eiskühlung mit wäbr. Salzsäure an, dampft die Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab und verestert den Rückstand mit etherischer Diazomethan-Lösung. Nach Eindampfen wird mit 20 ml Methanol bei –20°C kristallisiert. 480 mg (70%), Schmp. 84–85°C (Lit.³¹⁾ 77–78°C).

IR (KBr): νCO = 1735, 1725 cm⁻¹. – UV und Fluoreszenz: s. Tab. 1. – ¹H-NMR (60 MHz, CCl₄): δ = 7.6–7.15 (10 H, m), 4.09 (2 H, s), 3.66 (6 H, s) (zur Unterscheidung von **10**^{2a)} sind die Spektren in C₆D₆ geeignet; **11**: δ = 3.22, 4.42; **10**: δ = 3.34, 3.95). – (CDCl₃)³¹⁾: δ = 7.4–7.0, 4.18, 3.70. – ¹³C-NMR (25 MHz, CDCl₃): δ = 171.73, 138.94, 133.28, 128.70, 128.50, 126.70, 52.13, 45.96.

C₂₀H₁₈O₄ (322.3) Ber. C 74.52 H 5.63 Gef. C 74.71 H 5.40

8c,9,10,11,12,12a-Hexahydrobenzo[3,4]cyclobuta[1,2-l]phenanthren (**18**): 0.52 g (2.0 mmol) **3a** werden unter Durchleiten von Luft in 500 ml Cyclohexan 10 h mit einem 450-Watt-Quecksilber-Hochdruckbrenner durch ein Pyrexfilter belichtet. Man destilliert das Lösungsmittel ab und trennt den Rückstand durch präp. Schichtchromatographie an 80 g SiO₂ mit Cyclohexan auf. Die vordere Zone enthält laut ¹H-NMR-Analyse 120 mg **3a** und 60 mg (17%) Diphenylacetylen. Aus der zweiten Zone werden mit Dichlormethan 60 mg (11%) **18** eluiert; Schmp. 171–172°C (Chloroform).

UV (Acetonitril): λ_{max}(ε) = 222.5 (23 500), 239 (sh, 27 500), 247 (49 500), 254.5 (61 500), 261 (sh, 24 500), 270 (16 700), 279 (10 500), 290 (10 000), 302 (13 000), 321 (sh, 460), 325 (560), 333 (sh,

³¹⁾ D. L. Dalrymple und W. B. Russo, J. Org. Chem. **40**, 492 (1975).

510), 340.5 (1100), 357.5 nm (1400). — $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.85-8.65$ (2 H, m), $7.85-7.45$ (6 H, m), $3.95-3.7$ (2 H, m), $2.25-1.85$ (4 H, m), $1.6-1.2$ (4 H, m).

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}$ (258.4) Ber. C 92.98 H 7.02 Gef. C 92.93 H 7.02

2,3-Dihydro-6,7-diphenyl-1,4-dioxocin (**17**): Darstellung durch Photolyse von **3c** und Isolierung s. Lit.³⁰. — UV und $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz): s. Lit.³⁰.

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (264.3) Ber. C 81.79 H 6.10 Gef. C 81.50 H 5.98

Belichtung von 17: 200 mg (0.75 mmol) **17** in 150 ml Acetonitril werden 1 h unter Stickstoff mit einem Quecksilber-Niederdruckbrenner belichtet. Die gaschromatographische Analyse ergibt ein Verhältnis $17/3c = 56/44$, das sich auch bei fortgesetzter Belichtung nicht mehr ändert, obwohl dann zahlreiche Nebenreaktionen zum Zug kommen. Die präp. Schichtchromatographie an 20 g SiO_2 mit Dichlormethan nach 1 h liefert 95 mg **17** und 78 mg **3c** mit den beschriebenen Eigenschaften.

10,11,12,12a-Tetrahydro-8cH-phenanthro[9'10':3,4]cyclobuta[1,2-b]pyran (**20**): 0.52 g (2.0 mmol) **3d** werden in 600 ml Cyclohexan unter Durchleiten von Luft 20 h mit einem 450-Watt-Quecksilber-Hochdruckbrenner belichtet. Man destilliert das Lösungsmittel ab und trennt den Rückstand durch präp. Schichtchromatographie an 80 g SiO_2 mit Benzol auf. Durch Elution mit Dichlormethan werden 20 mg (6%) Diphenylacetylen, 90 mg unverbrauchtes **3d** und 140 mg (27%) **20** erhalten; Schmp. 161°C (Methanol).

UV (Acetonitril): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 247$ (48 300), 254.5 (60 500), 270 (13 600), 278 (10 700), 289 (9 400), 301 (11 800), 321 (4 35), 329 (390), 336 (810), 343.5 (430), 352.5 nm (1080). — $^1\text{H-NMR}$ (180 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.76-8.64$ (2 H, m), $7.97-7.87$ (1 H, m), $7.78-7.68$ (1 H, m), $7.67-7.51$ (4 H, m), 5.41 (1 H, d, $J = 5.0$ Hz), $4.04-3.94$ (1 H, dt, $J = 5.5, 4.5, 4.5$ Hz), $3.87-7.73$ (2 H, m), $2.43-2.09$ (2 H, m), $1.72-1.20$ (2 H, m).

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}$ (260.3) Ber. C 87.66 H 6.19 Gef. C 87.48 H 5.98

3,4-Dihydro-6,7-diphenyl-2H-oxocin (**21**): Eine Lösung von 0.52 g (2 mmol) **3d** in 600 ml Acetonitril wird sorgfältig von Sauerstoff befreit und unter Durchleiten eines kräftigen Stroms von Reinststickstoff (99.995%) 10 h mit einem 450-Watt-Quecksilber-Hochdruckbrenner durch ein Pyrexfilter belichtet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. trennt man den Rückstand durch präp. Schichtchromatographie an 80 g SiO_2 mit Benzol auf. Durch Elution mit Dichlormethan werden 90 mg (25%) Diphenylacetylen, 100 mg (19%) **21** und 125 mg unverbrauchtes **3d** erhalten. **21** wird aus Methanol kristallin erhalten: Schmp. $85-87^\circ\text{C}$. Die weiteren Produkte konnten noch nicht charakterisiert werden.

UV (Acetonitril): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 233$ (sh, 16 800), 245 (19 000), 254 (sh, 16 800), 280 nm (sh, 5200). — $^1\text{H-NMR}$ (180 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.35-6.95$ (10 H, m), 6.77 (1 H, s), 6.21 (1 H, t, $J = 8$ Hz), $4.70-4.42$ (1 H, m), $3.93-3.70$ (1 H, m), $2.83-2.43$ (2 H, m), $2.05-1.77$ (1 H, m), $1.7-1.3$ (1 H, m).

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}$ (262.3) Ber. C 86.98 H 6.91 Gef. C 86.88 H 6.81

2,3-Diphenyl-1,3-cyclooctadien: 200 mg (0.77 mmol) **3a** in 500 ml Acetonitril werden unter Stickstoff bei -30°C 10 h mit einem Quecksilberhochdruckbrenner (Hanovia 450 W) durch ein Pyrexfilter belichtet. Man destilliert das Lösungsmittel ab und gewinnt nach präp. Schichtchromatographie an 40 g SiO_2 mit Cyclohexan 50 mg (36%) **1** und 40 mg (20%) des Cyclooctadienderivats. Schmp. $110-111^\circ\text{C}$ (Ethanol) (Lit.²⁹) $113-114^\circ\text{C}$. — UV: s. Lit.²⁹. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.35-6.85$ (10 H, m), 6.25 (2 H, dd, $J = 7.9$ Hz), $2.8-0.7$ (8 H, m).