

Konfiguration und *cis*-Effekt bei Diphenyl-(oxa)bicyclo[4.2.0]octanen

Gerd Kaupp^{*)}*, Michael Stark^{*)} und Hans Fritz^{**)}

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg, Albertstr. 21, D-7800 Freiburg^{*)}, und CIBA-GEIGY AG, CH-4002 Basel, Schweiz^{**)}

Eingegangen am 27. Februar 1978

Die Photoadditionen von *trans*-Stilben an elektronenreiche Alkene (z. B. **2b**, **4d** u. a.) werden im Hinblick auf mit dem üblichen Zweistufenmechanismus nicht vereinbare Literaturangaben bei **4d** untersucht. Im Gegensatz zu Literaturangaben sind die Photoaddukte *cis*-verknüpft und besitzen *trans*-ständige Phenylgruppen. Die Photolyse der verschiedenen Stilbenaddukte folgt dem bei zweistufigen Vierringspaltungen gültigen *cis*-Effekt. Die beträchtlichen Selektivitätsvariationen werden diskutiert. Hinweise auf die Strukturen und Gleichgewichte von Konformeren werden aus Molekülmodellen, der Feinstruktur von UV-Spektren und Fluoreszenzdaten gewonnen. Neben den Vierringspaltungen werden in den meisten Fällen schon bei -190°C geometrische Isomerisierungen beobachtet. Einige bifunktionelle Styrylenolether-Derivate werden isoliert und z. T. der intramolekularen [2 + 2]-Photocycloaddition unterworfen. Als Sonderfall wird bei der Belichtung von **14** eine neue [4 + 2 + 2]-Photocycloreversion beobachtet.

Configuration and *cis*-Effect in Diphenyl-(oxa)bicyclo[4.2.0]octanes

Photoadditions of *trans*-stilbene to electron-rich alkenes (**2b**, **4d**, and others) are studied with respect to literature reports for **4d** which are not in agreement with the common two-step mechanism in this type of reaction. Contrary to literature reports, the photoadducts are *cis*-fused and contain *trans*-oriented phenyl groups. The photolysis results of the various stilbene adducts are a consequence of the *cis*-effect which is inherent to two-step cleavages of cyclobutanes. The large variations in selectivity are discussed. Indications to the structure and equilibria of conformers are derived from molecular models, fine structure of UV spectra, and fluorescence data. In addition to cleavage reactions in most cases there are stereomerizations of the cyclobutanes observed even at -190°C . Some of the bifunctional styryl enol ethers formed are isolated and in some cases subjected to intramolecular [2 + 2]photocycloaddition. In a special case on irradiation of **14a** a new [4 + 2 + 2]-photocycloreversion has been detected.

Substituierte Bicyclo[n.2.0]alkane mit *trans*-verknüpften Ringen lassen sich häufig durch photochemische [2 + 2]-Cycloadditionen gewinnen¹⁾. Präparative^{1, 2)} und theoretische³⁾ Befunde bei derartigen Reaktionen ließen auch bei der Reaktion zwischen *trans*-Stilben und 3,4-Dihydro-2H-pyran (**4d**) ein *trans*-verknüpftes Addukt vermuten⁴⁾. Obwohl die geometrischen Voraus-

¹⁾ G. Kaupp in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. IV/5a, S. 278 ff., Thieme, Stuttgart 1975.

²⁾ H. M. Rosenberg, R. Rondeau und P. Servé, J. Org. Chem. **34**, 471 (1969).

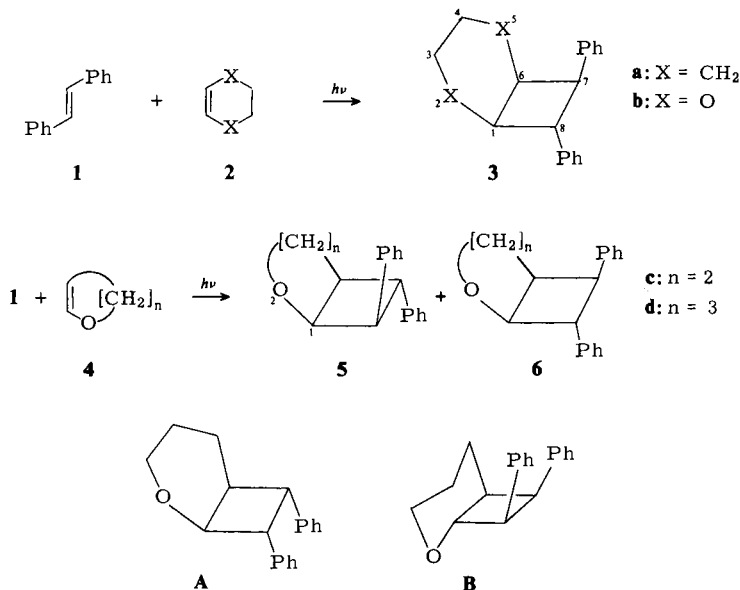
³⁾ R. Robson, P. W. Grubb und J. A. Barltrop, J. Chem. Soc. **1964**, 2153; A. Cox, P. De Mayo und R. W. Yip, J. Am. Chem. Soc. **88**, 1043 (1966); G. O. Schenck, J. Kuhls und C. H. Krauch, Liebigs Ann. Chem. **693**, 20 (1966); G. Ahlgren und B. Åkermark, Tetrahedron Lett. **1970**, 1885.

⁴⁾ P. Servé, Can. J. Chem. **50**, 3744 (1972).

setzungen bei der Annäherung der Reaktionspartner und bei den anschließenden Desaktivierungsprozessen hierfür ungünstig erscheinen, wurden $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in diesem Sinn gedeutet. Da aber $^1\text{H-NMR}$ -Kopplungskonstanten zwischen vicinalen Protonen von Cyclobutan-Derivaten die Konfiguration erfahrungsgemäß nicht zuverlässig beweisen können⁵⁾ und da die Anwendung des experimentell bewährten *cis*-Effekts⁶⁾ auf die Ergebnisse der Photolyse bei den Stilben/3,4-Dihydro-2*H*-pyran-Addukten^{2, 4)} – auch im Hinblick auf die im Hauptprodukt vermutete *cis*-Orientierung der Phenylgruppen^{2, 7)} – Widersprüche offenlegte⁸⁾, haben wir den stereochemischen Verlauf der Photoaddition von *trans*-Stilben an cyclische Enolether erneut untersucht und berichten über Synthese, Struktur, Spektren und Photolyse einer Reihe weiterer Modellverbindungen. Es gilt zu klären, ob tatsächlich ohne sterische Not *trans*-Verknüpfungen und *cis*-Orientierungen der sperrigen Phenylgruppen bei den Photoadditionen gewählt werden, und ob sich der *cis*-Effekt zur Vorhersage und Deutung der Spaltungsselektivitäten auch hier bewährt.

Synthese und Konfiguration der Stilben-Addukte

Bei der selektiven Bestrahlung von *trans*-Stilben in Cyclohexen, 1,4-Dioxen, 1,4-Dioxin (weitgehend selektiv), 3,4-Dihydro-2*H*-pyran oder 2,3-Dihydrofuran erhält man neben den bekannten Produkten der Stilbenphotolyse¹⁾ Cycloaddukte, bei denen in allen untersuchten Fällen die Phenylgruppen sterisch günstig die *trans*-Anordnung (vgl. dagegen Lit.^{2, 7)}) einnehmen. Mit den symmetrischen Alkenen **2** gewinnt man jeweils nur ein asymmetrisches (^1H -, ^{13}C -NMR) Addukt **3** (Enantiomerenpaar), während die Alkene **4** zwei Addukte **5** und **6** in vergleichbaren Ausbeuten ergeben. Weitere Cycloaddukte treten niemals in Ausbeuten oberhalb 1% auf und wurden daher nicht näher charakterisiert.



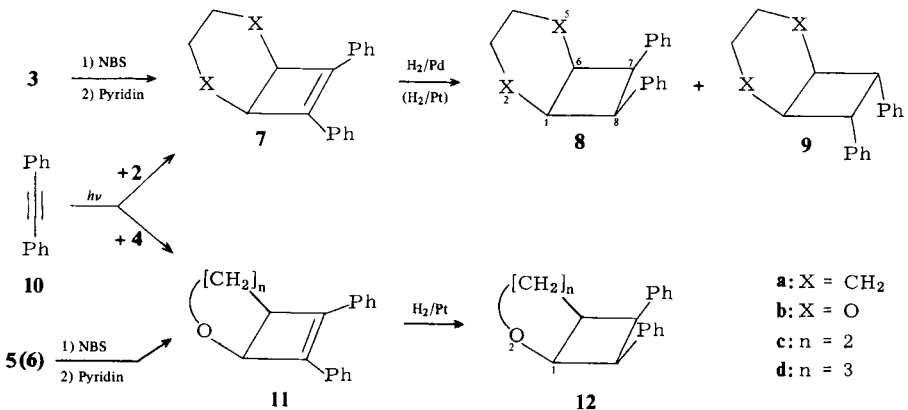
⁵⁾ A. Gamba und R. Mondelli, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 2133; I. Fleming und D. H. Williams, *Tetrahedron* **23**, 2747 (1967).

⁶⁾ G. Kaupp, *Angew. Chem.* **86**, 741 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 817 (1974).

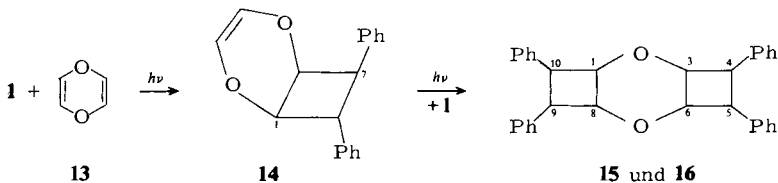
⁷⁾ P. Servè, R. E. Rondeau und H. M. Rosenberg, *J. Heterocycl. Chem.* **9**, 721 (1972).

⁸⁾ G. Kaupp, M. Stark und E. Teufel, 6th International Congress on Heterocyclic Chemistry, Teheran, 12. 07. 77, Abstracts of Papers, S. 224.

Zur Struktursicherung werden Isomere mit *cis*-ständigen Phenylgruppen benötigt. Diese erhält man durch katalytische Hydrierung von **7**⁹⁾ sowie **11**⁹⁾, die entweder durch Photoaddition von Diphenylacetylen (**10**) an **2** sowie **4** oder durch Oxidation von **3**, **5** oder **6** mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) und Dehydrobromierung erhalten werden⁹⁾. Das *anti*-Produkt **9b** war nicht durch katalytische Hydrierung zugänglich und mußte durch Photoisomerisierung¹⁰⁾ von **3b** gewonnen werden (siehe exp. Teil).



Das Cycloaddukt **14** aus **1** und 1,4-Dioxin (**13**) erleichtert die ¹H- und ¹³C-NMR-Zuordnungen der anderen Verbindungen. **14** addiert wie **2b** photochemisch an **1** zu den Tricyclen **15** und **16**. Beide besitzen nach den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren symmetrische Struktur. Hieraus folgt beidseitige *cis*-Verknüpfung der Ringe und *trans*-Stellung der vicinalen Phenylgruppen. Die Frage der *syn/anti*-Isomerie erfordert aber noch weitere Untersuchungen.



Die Strukturen der bicyclischen Verbindungen werden von den analytischen und spektroskopischen Daten (siehe exp. Teil) belegt. Die Konfigurationen lassen sich eindeutig aus chemischen Umwandlungen und aus den ¹H- sowie ¹³C-NMR-Spektren (siehe unten) ableiten. Andersartige Strukturvorschläge für die Produkte **5d** (Schmp. 52°C; Ausb. 28%) und **6d** (Schmp. 61–62°C; Ausb. 50%) müssen danach korrigiert werden¹¹⁾.

⁹⁾ G. Kaupp und M. Stark, Chem. Ber. 111, 3608 (1978), voranstehend.

¹⁰⁾ G. Kaupp und M. Stark, Chem. Ber. 110, 3084 (1977).

¹¹⁾ In Lit.²⁾ wurde zunächst die Struktur **A** für das Addukt **5d** (Lit.-Schmp. 48–50°C; Lit.-Ausb. 43%) und für das Hydrierungsprodukt von **11d** (Pt/C in Ethanol) angenommen (GC-Retentionszeiten!). Eine spätere Arbeit⁷⁾ schreibt beiden Produkten die Struktur **12d** zu. Nach unseren Ergebnissen sind die NMR-Spektren von **5d** und **12d** verschieden. Dem zweiten Photoaddukt (Lit.-Schmp. 36–38°C; Lit.-Ausb. 23%) wurde in Lit.²⁾ die Struktur **5d** zugeteilt, und später wurde vermutlich für diese Verbindung bei etwa halbiertem Ausbeute die Struktur **B** postuliert⁴⁾. Das mit Formel **B** indizierte ¹H-NMR-Spektrum in Lit.⁴⁾ entspricht in allen Einzelheiten unserem mit **5d** gewonnenen 60-MHz-¹H-NMR-Spektrum. Das Ausbeuteverhältnis **5d/6d** variiert nicht, wenn statt mit einem Hg-Hochdruckbrenner (Pyrex-filter) mit einem Hg-Niederdruckbrenner durch Vycor belichtet wird.

Tab. 1. 360-MHz-¹H-NMR-Daten in CDCl₃ bei 25°C: δ-Werte, Multiplizitäten und Kopplungskonstanten *J*(Hz)

Verb.	1-H	6-H	7-H	8-H	2-H	5-H	3-H	4-H	<i>J</i> _{1,6}	<i>J</i> _{1,8}	<i>J</i> _{6,7}	<i>J</i> _{7,8}	sonstige <i>J</i>
3a	2.36 – 2.48 (m)	2.71 – 2.59 (m)	3.76 (dAB)	3.70 (dBA)	1.78 – 1.37 (6H, m)	1.78 – 1.37 (6H, m)	1.19 – 0.98 (2H, m)		9	9	7	10.5	
8a	3.00 – 2.90 (m)		4.30 (AA'XX')		1.9 – 0.8 (8H, m)								$ J_{1,6} + J_{1,8} = 9.5$
9a	2.88 – 2.78 (m)		3.73 (AA'XX')		1.94 – 1.80 (2H, m) 1.49 – 1.37 (2H, m)		1.72 – 1.58 (4H, m)						$ J_{1,6} + J_{1,8} = 5.5$
3b	4.09 (dd)	4.67 ^a (dAB)	3.27 (dd)	4.66 ^a (dBA)			4.16 (dt); 3.75 – 3.63 (m)		4.5	8.5	4.5	10.5	4.16 (dt); <i>J</i> = 11.5; 11.5; 3
8b	4.67 (AA'XX')		4.15 (XX'AA')				3.39 – 3.26 (AA'BB')						$ J_{1,6} + J_{1,8} = 8.5$
9b^b	4.17 (XX'AA')		4.57 (AA'XX')				4.03 – 3.53 (AA'BB')						$ J_{1,6} + J_{1,8} = 4.5$
5d	4.50 (t)	2.40 – 2.30 (m)	4.04 (t)	3.56 (dd)		a: 1.77 – 1.63 b: 1.56 – 1.46	3.92 – 3.84 3.25 (dt)	2.01 – 1.87 1.89 – 1.79	4.7	4.7	10.0	10.0	$ J_{5a,6} + J_{5b,6} = 6;$ 3.25 (dt); <i>J</i> = 11.5; 11.5; 1.5
6d^c	4.16 (t)	2.88 – 2.76 (m)	3.40 (dd)	4.26 (dd)		1.75 – 1.20 (m)	3.73 – 3.65 3.77 (dt)	1.75 – 1.20 (m)	8.0	8.0	7.7	10.5	$ J_{5a,6} + J_{5b,6} = 17;$ 3.77 (dt); <i>J</i> = 10.5; 10.5; 3.5
12d	4.75 (dt)	2.85 – 2.75 (m)	4.17 (ddBA)	4.24 (dAB)		a: 1.64 – 1.50 b: 1.46 – 1.36	3.84 – 3.74 3.24 (dt)	1.03 – 0.93 0.93 – 0.79	4.5	4.5	9.0	9.0	$J_{1,7} = 2.3; J_{5a,6} + J_{5b,6} =$ 9; 3.24 (dt); <i>J</i> = 11.5; 11.5; 3.0
14^d	4.43 (dd)	4.62 (t)	3.30 (dd)	4.14 (dd)			5.79 (s, Δ <i>v</i> _{1/2} = 1.2 Hz)		4.5	8.5	4.5	11.0	

Tab. 1 (Fortsetzung)

	1-H	5-H	6-H	7-H	3-H	4-H	$J_{1,5}$	$J_{1,7}$	$J_{5,6}$	$J_{6,7}$	sonstige J
5c	4.92 (br. t)	3.19 – 3.11 (m)	3.47 (dd)	3.74 (dd)	4.14–4.06 3.92–3.84 (2H, m)	1.98–1.90 (2H, m)	5.5	6.0	6.8	9.5	
6c	4.70 (dd)	3.43 – 3.33 (m)	3.68 (dBA)	3.73 (dAB)	4.07–3.99 3.91–3.83	a: 1.88–1.76 b: 1.72–1.62	6.5	4.5	9.0	9.0	$J_{4a,6} = 8.5$; $J_{4b,6} = 3$
12c	4.93 (dt)	3.47 – 3.37 (m)	4.31 (m)	4.25 (dBA)	a: 3.89 (dt) b: 3.70 (q)	a: 1.75 (m) b: 1.37 (m)	5.0	5.0	8.0	10.0	$J_{1,6} = 1.5$; $J_{4a,4b} = 12$; $J_{4a,5} = 10$; $J_{3a,3b} = J_{3a,4b} =$ $J_{3b,4a} = J_{3b,4b} = 8.5$; $J_{3a,4a} = 4.0$; $J_{4b,5} = 3.0$
	1-H	8-H	9-H	10-H			$J_{1,8}$	$J_{1,10}$	$J_{8,9}$	$J_{9,10}$	
15^{d)}	4.21 (dBA)	4.84 (t)	3.29 (dd)	4.42 (dAB)			4.5	9.0	4.5	10.5	
16^{d)}	4.33 (dAB)	4.58 (dd)	3.49 (dd)	4.15 (dBA)			5.7	7.2	6.3	10.6	

^{a)} Zuordnung durch selektive Entkopplung im ^{13}C -NMR-Spektrum und Analogie zu **14**.

^{b)} 90-MHz-Spektrum.

^{c)} In $[\text{D}_6]\text{Aceton}$; in CDCl_3 : $\delta = 4.27 - 4.17$ (m); 2.95 – 2.82 (m); 3.42 (dd); 4.27 – 4.17 (m); 1.75 – 1.20 (m); 3.86 – 3.72 (m); 1.75 – 1.20 (m).

^{d)} 180-MHz-Spektrum; Zuordnung von 6-H und 8-H (8-H, 10-H) durch selektive Entkopplung im ^{13}C -NMR-Spektrum.

Tab. 2. ¹³C-NMR-Daten in CDCl₃ bei 30°C: δ-Werte, bezogen auf TMS^{a)}

Verb.	aromat. C										<i>p</i>	
	C-1	C-6	C-7	C-8	C-2	C-5	C-3	C-4	quartär an C-7	an C-8		<i>o</i> ; <i>m</i>
3a	38.99	34.63	43.77 (od. 46.01)	46.01 (od. 43.77)		25.38; 24.98; 23.49; 22.33			141.56	144.09	128.39; 128.00; 127.50; 127.05	126.11; 125.62
8a	35.33		45.37		24.35		21.95		140.88		129.35; 127.36	124.97
9a	34.34		47.81		27.73		22.91		141.03		128.20; 127.66	125.47
3b	71.85	73.54	42.73	45.62		64.20 (od. 61.32)	61.32 (od. 64.20)		137.05	141.97	128.55; 128.33; 128.27; 126.70	126.77; 126.57
8b	71.46		46.01				62.57		137.31		130.09; 127.59	125.68
9b	72.51		46.28				62.63		138.24		128.20; 128.09	126.21
5d	73.74	38.77	44.92 ^{b)}	48.74 ^{b)}		21.86 (od. 22.46)	22.46 (od. 21.86)		143.41	138.64 ^{b)}	128.45; 128.20; 128.07; 126.76	126.32; 126.32
6d	73.34	35.67	40.20	44.82		23.46 (od. 21.67)	21.67 (od. 23.46)		140.18	142.61	128.45; 128.25; 127.61; 126.86	126.32; 126.07
12d	75.61	34.29	48.25 ^{b)}	44.77 ^{b)}		21.36 (od. 19.92)	19.92 (od. 21.36)		139.43	138.44 ^{b)}	131.77; 128.25; 127.70; 126.95	125.47; 125.12
14	71.05	70.83	43.51	49.31		124.49 (od. 122.98)	122.98 (od. 124.49)		136.25	140.81	128.59; 128.51; 128.32; 126.86	126.60; 126.60
	C-1	C-5	C-6	C-7	C-3	C-4	an C-6	an C-7	<i>o</i> ; <i>m</i>	<i>p</i>		
5c	79.19	45.29	47.44	49.68	69.58	31.59	144.19	139.52 ^{b)}	128.59; 128.24; 127.40; 126.59	126.35; 126.15		
6c	82.42	41.84	40.32	48.56	68.57	26.13	140.68	142.86 ^{b)}	128.51; 128.51; 127.35; 126.66	126.32; 126.16		
12c	81.30	41.49	47.19 (od. 43.88)	43.88 (od. 47.19)	70.86	26.99	138.50	138.50	130.94; 128.45; 127.54; 127.54	125.82; 125.22		
	C-1	C-8	C-9	C-10	an C-9	an C-10	<i>o</i> ; <i>m</i>	<i>p</i>				
15	70.73	68.90	43.49	48.18	136.93	141.20	128.52; 128.52; 128.19; 126.79	126.63; 126.63				
16	71.27	69.98	43.59	52.44	138.61	142.01	128.63; 128.19; 127.49; 126.63	126.63; 126.31				

^{a)} Zuordnung der Vierring-C durch selektive Entkopplung. — ^{b)} Zuordnung durch Verschiebungsexperimente mit Ybfod.

In allen untersuchten (Oxa)Bicyclo[n.2.0]alkanen und der Vergleichsverbindung **14** sind die Ringe *cis*-verknüpft. Dies ergibt sich für **5**, **6**, **12** aus der synthetischen Beziehung mit den *cis*-verknüpften Cyclobuten-Derivaten **11**⁹⁾, der Hydrierung von **14** zu **3b** und der Überführbarkeit von **3** in **8** (NBS-Oxidation und katalytische *cis*-Hydrierung) sowie **9** (Photolyse). Die Symmetrie von **8** und **9** wird durch die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren belegt. Die Phenylgruppen in **3** sind demnach *trans*-ständig. Zur Unterscheidung von **5** und **6** müssen die ¹H- und ¹³C-NMR-Daten der Tabellen 1 und 2 analysiert werden.

Die Zuordnungen sind durch Entkopplungsexperimente gesichert und im Zusammenhang mit selektiv entkoppelten ¹³C-NMR-Spektren getroffen. Für die Zuordnung der ¹³C-NMR-Signale der quartären Phenyl-C wurden die bekannten Hochfeldverschiebungen¹²⁾ durch *syn*-Methylen- sowie *syn*- und *anti*-Ethergruppen herangezogen. Der Effekt von *syn*-O ist größer als der von *syn*-CH₂¹³⁾ (vgl. z. B. **3a/3b**). Aus dem Zusammenwirken der Einzeleffekte ergibt sich für die angegebenen Strukturen der *trans*-Addukte **3a**, **3b**, **5c**, **6c**, **5d**, **6d** und **14** das naheliegende Ergebnis, daß γ -ständige Sauerstoffatome etwa doppelt so stark nach höherem Feld verschieben wie δ -ständige und daß die Beeinflussung in *anti*-Stellung nur etwa halb so groß ist wie in *syn*-Stellung.

Zur Struktursicherung dient die Beobachtung, daß die ¹H-NMR-Brückenkopfprotonensignale vergleichbarer Isomere bei kleineren δ -Werten erscheinen, wenn sich die benachbarte Phenylgruppe in *cis*-Stellung zum absorbierenden Proton befindet (vgl. 1-H und 6-H von **3b** mit 1-H von **5d** bzw. **6d** oder 1-H und 6-H von **3a** mit 6-H von **5d** bzw. **6d**). Dasselbe gilt für die Signale der dem Vierring benachbarten Protonen der Methylengruppen (vgl. 5-H von **5d** bzw. **6d** mit 2-/5-H von **8a** und **9a**).

Auch aus den Kopplungskonstanten der Tab. 1 lassen sich struktursichernde Argumente herleiten, obwohl die Interpretation ohne Annahmen über das Ausmaß der Faltung der Vierringe auskommen muß. Es erscheint plausibel, daß die Vierringgeometrie der *trans*-Produkte **3a**, **3b**, **5d**, **6d** in Lösungen nicht stark variiert. Die Strukturzuordnungen werden dann entscheidend gestützt durch die Vergleichbarkeit der Zahlenwerte von Kopplungskonstanten zwischen Vierringprotonen an Zentren vergleichbarer Konfiguration und Substitution [siehe ($J_{1,8}$)**6d** \approx ($J_{1,8}$)**3b**; ($J_{1,8}$)**5d** \approx ($J_{6,7}$)**3b**; ($J_{6,7}$)**6d** \approx ($J_{6,7}$)**3a**; ($J_{6,7}$)**5d** \approx ($J_{1,8}$)**3a**].

Mit all diesen Daten und durch Vergleiche mit **12c** bzw. **12d** (*all-cis*-Struktur; siehe die betreffenden δ -Werte von 1-H und 5- bzw. 6-H) sind die Konfigurationen von **5c**, **6c** und **5d**, **6d** gesichert.

Weder aus den Zahlenwerten der Kopplungskonstanten zwischen den Vierring-H¹⁴⁾ noch aus den δ -Werten der Vierring-C lassen sich Rückschlüsse auf die von den Substituenten eingeschlossenen Winkel ziehen¹⁵⁾. Die detaillierte Konformationsanalyse ist noch nicht möglich, da mehrere,

¹²⁾ F. W. Wehrli und T. Wirthlin, Interpretation of Carbon-13 NMR-Spectra, S. 27 ff., Heyden, London 1976.

¹³⁾ E. L. Eliel, W. F. Bailey, L. D. Kopp, R. D. Willer, D. M. Grant, R. Bertrand, K. A. Christensen, D. K. Dalling, M. W. Duch, E. Wenkert, F. M. Schell und D. W. Cochran, J. Am. Chem. Soc. **97**, 322 (1975); S. H. Grover, J. P. Guthrie, J. B. Stothers und C. T. Tan, J. Magn. Reson. **10**, 227 (1973).

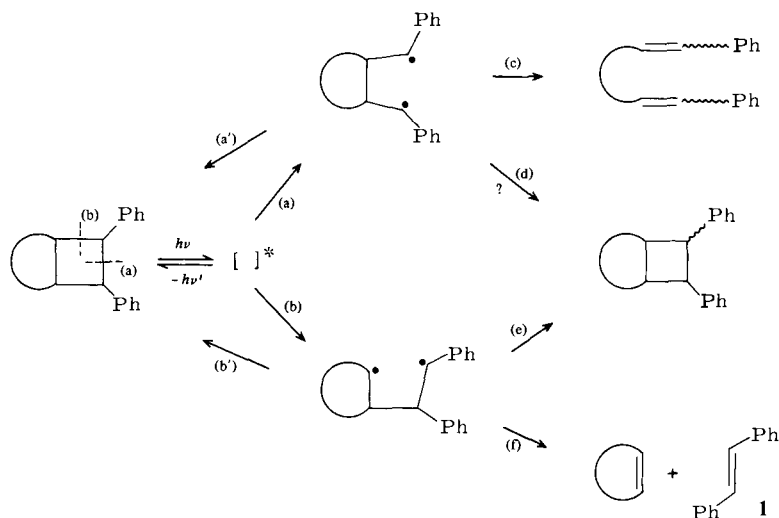
¹⁴⁾ Nur bei den *all-cis*-Verbindungen **12c** und **12d** lassen sich 1,3-H-Kopplungen ($J_{1,6}$ bzw. $J_{1,7}$ in Tab. 1) auflösen (vgl. Lit.¹⁶⁾).

¹⁵⁾ Die ¹³C-NMR-Daten von *cis*- (δ = 141.47, 127.92, 127.60, 125.50, 45.32, 24.23) und *trans*-1,2-Diphenylcyclobutan (δ = 144.54, 128.30, 126.58, 126.04, 47.96, 25.90) bestätigen diesen Gesichtspunkt.

in ihrer Größe schwer abschätzbare Effekte bei den verhältnismäßig komplizierten Molekülen die Meßwerte mitbestimmen¹⁶⁾ und weil komplizierte Konformerengleichgewichte vorliegen (z. B. die Typen E, F, G unten). Die NMR-Daten zeigen aber schon jetzt, daß Variationen in der Geometrie der Vierringe bestehen, wenn die Produkte mit *trans*-, *syn-cis*- und *anti-cis*-ständigen Phenylgruppen miteinander verglichen werden. So haben die in der *trans*-Reihe erkannten Effekte bei den beiden *cis*-Typen ein jeweils verändertes Gewicht (vgl. **3a**, **8a**, **9a**; **3b**, **8b**, **9b**). Die geometrischen Voraussetzungen für das Ausmaß der Vierringfaltung sind bei den drei Konfigurationsklassen verschieden, die Form des Sechsrings variiert (siehe z. B. $|J_{5a,6} + J_{5b,6}|$ von **5d**, **6d**, **12d**) und den Phenylgruppen stehen verschiedene Vorzugsorientierungen bei ihren offenbar nicht besonders stark behinderten Rotationen um die Bindungsachse zur Verfügung. Angesichts dieser (sich sehr deutlich in den ¹H-NMR-Kopplungskonstanten niederschlagenden) Komplikationen erscheint es wichtig, zu prüfen, ob die Photolyse der synthetisierten Verbindungen wie in anderen Fällen mit dem *cis*-Effekt⁶⁾ verstanden werden kann und ob sich weitere Hinweise für die Konformationsanalyse ergeben.

Photolyse der Stilben-Addukte

Diphenyl-(oxa)bicyclo[4.2.0]octane und die ihnen verwandten Vergleichsverbindungen haben nach elektronischer Anregung der Phenylgruppen prinzipiell die Spaltungsmöglichkeiten (a) und (b). Daran schließen sich vermutlich Rückreaktionen (a'), (b'), z. T. präparativ wichtige Stereoisomerisierungen (d) (?), (e) (vgl. die Synthese von **9b**, exp. Teil) und Spaltungsreaktionen (c), (f) an^{1, 17)}.



Der Einfluß des (a)/(b)-Spaltungsverhältnisses auf die Produktbildung sollte vor allem bei Tieftemperaturphotolysen deutlich hervortreten, da mögliche Komplikationen durch thermisch unterstützte Primärprozesse zurückgedrängt werden. Zwar lassen sich auch bei -190°C geometrische Isomerisierungen nicht vermeiden, es sind aber vergleichende Untersuchungen bei Umsätzen von 3–6% ohne störende Folgereaktionen möglich (siehe exp. Teil). So lassen sich auch relative Quantenausbeuten durch Konkurrenzbelichtung bestimmen, da die Extinktionswerte klein gehalten werden können ($E_0 = 0.2$ bis 0.4).

¹⁶⁾ R. Mondelli und A. Gamba, *Org. Magn. Reson.* **5**, 101 (1973).

¹⁷⁾ G. Kaupp, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 844.

Die experimentellen Ergebnisse sind in Tab. 3 zusammengefaßt. Man erkennt starke Variationen in den Ausbeuteverhältnissen und kann die Bicyclen ähnlich wie bei den NMR-Effekten in drei Konfigurationsklassen aufteilen (zum Vergleich sind **15** und **16** mit aufgenommen).

Tab. 3. Photolyseergebnisse^{a)}; Fluoreszenz-^{b)} und UV-Daten^{b)}

Verb.	Bildung von Styrol (a) + (c) ^{c)}	Stilben (b) + (f) ^{c)}	Isomeri- sierung (b) + (e) ^{d)}	Φ_{rel}^{Photo}	Φ^{Fl}	$\frac{\epsilon_{max}}{\epsilon_{min}}$
3a	39	11	50 (9a)	0.60	0.162	1.76
3b	24	45	31 (9b)	0.20	0.145	1.16
6d	21	32	47 (A) ^{e)}	0.35	0.165	1.54
5d	55	12	33 (A) ^{e)}	0.65	0.052	1.29
6c	14	38	48 ^{f)}			
5c	18	55	27 ^{f)}	0.65	0.172	1.56
9a	> 95	1	< 4 ^{g)}	1.00	0.003	1.24
9b	> 94	2	< 4 ^{g)}	0.77	0.005	1.23
8a	13 ^{h)}	87 ^{h)}		> 0.15 ^{h)}	0.104	1.37
8b	11	82	7 (3b)	0.16	0.150	1 (sh)
12d	16 ^{h)}	78 ^{h)}			0.120	1.14
12c ¹⁸⁾					0.056	1.06
15	6 ^{h)}	94 ^{h)}				
16	7 ^{h)}	93 ^{h)}				

^{a)} -190 °C, Ether/Ethanol (1:2); $\lambda = 253.7$ nm; $c_0 = 0.5 - 1.0 \cdot 10^{-2}$ mol/l (E_0 : 0.2-0.4); Umsatz: 3-6%; Prozentwerte.

^{b)} 20 °C, Cyclohexan, N₂; Diphenylmethan: $\Phi^{Fl} = 0.16 \cdot 0.83$, $\tau^{Fl} = 25.3$ ns¹⁹⁾, $\epsilon_{max}/\epsilon_{min} = 1.68$ (immer erste Teilbande); spektrale Auflösung: 0.5 nm; Fluoreszenzhauptmaximum: $\lambda_{kor.} = 286 - 287$ nm.

^{c)} UV-Analyse.

^{d)} GC-Analyse.

^{e)} Vermutlich handelt es sich um 7-anti,8-anti-Diphenyl-2-oxabicyclo[4.2.0]octan (**A**).

^{f)} Vermutlich handelt es sich um 6-anti,7-anti-Diphenyl-2-oxabicyclo[3.2.0]heptan.

^{g)} Nachweisgrenze für **3a** bzw. **3b**; hier Umsatz bis auf 20% gesteigert, um (d) auszuschließen.

^{h)} Es wurden nur die Spaltungsreaktionen (c) und (f) gemessen; **3a** und **8a** hatten gleiche GC-Retentionszeiten.

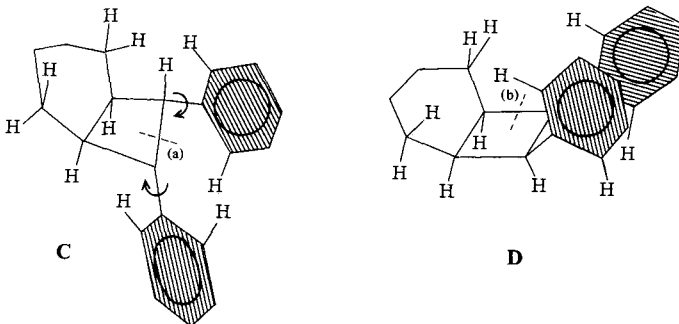
Die Verbindungen mit zueinander *trans*-ständigen Phenylgruppen reagieren überwiegend (Ausnahme **5d**) nach Weg (b) mit hohen Anteilen an geometrischer Isomerisierung, die *cis-anti*-Derivate praktisch ausschließlich nach Weg (a) und die *cis-syn*-Isomeren¹⁸⁾ fast nur nach Weg (b) mit hohen Anteilen an Stilbenbildung.

¹⁸⁾ Die Photolyse von **12c** konnte nicht entsprechend analysiert werden, da die offenbar starke gegenseitige Beeinflussung der Phenylgruppen sehr schnell zu langwellig absorbierenden Nebenprodukten führt.

¹⁹⁾ ^{19a)} I. B. Bertman, Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules, Academic Press, New York 1965. — ^{19b)} J. B. Birks, Photophysics of Aromatic Molecules, S. 103f., 124, Wiley-Interscience, London 1970.

Nach dem Reaktionsschema entsprechen die Verhältnisse $(a) - (a')/(b) - (b') = (c)/(e) + (f)$ weitgehend den Erwartungen des einfachen *cis*-Effekts^{6, 10}. Auch die Nebenreaktionen sind nicht unerwartet. Allerdings erfordern die komplizierten geometrischen Verhältnisse jetzt eine ausführliche Betrachtung auf der Grundlage von Molekülmodellen.

Wie schon die beträchtlichen Variationen der Feinstruktur in den UV-Spektren – das Maximum/Minimum-Verhältnis der scharf einsetzenden ersten Teilbande zwischen 269 und 271 nm ist ein verlässliches Kriterium (Tab. 3) – zeigen, muß damit gerechnet werden, daß die einzelnen Verbindungen Chromophore mit unterschiedlichen Absorptionseigenschaften besitzen. Tatsächlich sind die Phenylgruppen in den wichtigsten denkbaren Konformeren jeweils unterschiedlich orientiert. Geht man davon aus, daß eine Vierringfaltung²⁰ nur im Sinne von sterischer Erleichterung eintritt, so ergeben sich für die *anti-cis*- und *syn-cis*-Isomeren der Tab. 3 die vermutlich stark bevorzugten Konformere **C** und **D**. In beiden steht – unter Vermeidung schwerwiegender sterischer Wechselwirkungen – ein Phenylring nahezu senkrecht zur Vierringebene. **C** hat die Möglichkeit zu wenig behinderter partieller Rotation der Phenylgruppen. Dies läßt verstehen, daß UV-Spektren mittleren Strukturierungsgrads auftreten und daß die Verbindungen **9a, b** nur intensitätsschwach und kurzlebig fluoreszieren (Löschung in luftgesättigtem Cyclohexan < 5%; vgl. Lit.¹⁹). Die gegenseitige Behinderung der Phenylgruppen dominiert und die Photospaltung (a) ist sterisch begünstigt, wenn der eine oder andere Chromophor Licht absorbiert. **9a** gibt die höchste Quantenausbeute von Tab. 3.

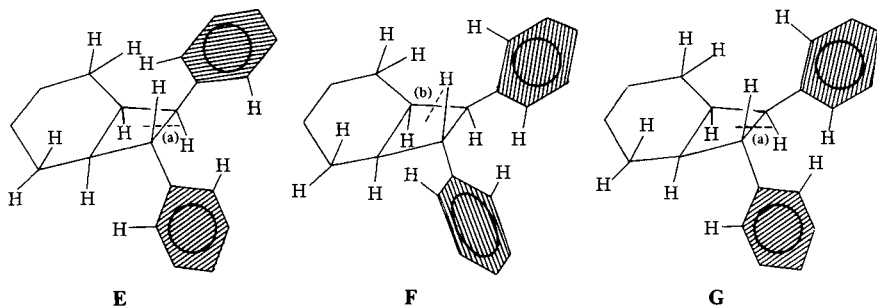


Im Gegensatz zu **C** sind in **D** (*syn-cis*-Verbindungen) die Phenylgruppen stark in ihren Bewegungsmöglichkeiten eingeschränkt, und Konformationsänderungen erfordern vorübergehend sehr ausgeprägte Vierringfaltungen. Hieraus versteht man die vor allem bei den Oxa-Derivaten wenig strukturierten UV-Spektren, da die beiden Phenylgruppen sehr unterschiedlich beeinflusst werden. Die Fluoreszenzausbeuten von **8a, 8b, 12d** sind verhältnismäßig groß, die Fluoreszenzabklingzeiten im Gegensatz zu **9a, b** beträchtlich (nach dem Sauerstofflöschungs-Verfahren¹⁹) in Cyclohexan τ_{F1} ca. 25 ns). Am Modell läßt sich erkennen, daß eine Spaltung nach Weg (a) weitgehend ausscheidet, da die sterische Hinderung mit den Methylengruppen bzw. Sauerstoffatomen zunächst zunimmt. Dasselbe gilt für eine (nicht gezeichnete) Bindungsöffnung des Typs (b) (vordere Vierringbindung) nach Anregung der vorderen Phenylgruppe in **D**. Dagegen kann die in **D** einge-

²⁰ R. M. Moriarty in E. L. Eliel und N. L. Allinger (Herausgeber), Topics in Stereochemistry, Vol. 8, S. 271 ff., Wiley-Interscience, New York 1974.

zeichneter Spaltung (b) nach Anregung des anderen Chromophors unter sterisch günstigen Bedingungen erreicht werden. Auch die verhältnismäßig geringen Quantenausbeuten von **8a** und **8b** erklären sich damit auf einfache Weise¹⁸⁾.

Die Interpretation der Photolyseergebnisse bei den *trans*-Verbindungen mit mittleren Quantenausbeuten (Tab. 3) muß berücksichtigen, daß nach Aussage der Molekülmodelle vermutlich mehrere Konformere der Typen E, F und G mit ähnlichem Energieinhalt nebeneinander vorliegen. Auch ohne Kenntnis der Gleichgewichtslagen läßt sich verstehen, daß **3a** das am besten und **3b** (mit sehr unterschiedlich von Sauerstoffatomen beeinflussten Phenylgruppen) das am wenigsten strukturierte UV-Spektrum ergibt. In allen

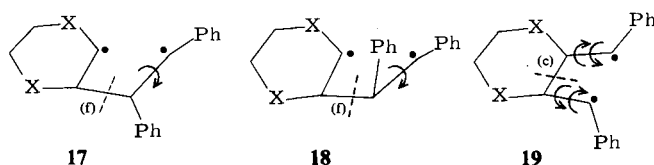


Konformeren-Typen E–G sind die partiellen Rotationen der Phenylgruppen sterisch behindert. Man beobachtet verhältnismäßig hohe Fluoreszenzausbeuten und starke Fluoreszenzlöschung durch Sauerstoff (Cyclohexan, 20°C, $Q_{N_2}/Q_{Luft} = 2.4$ bis $2.8 \cong \tau_{FI}$ ca. 25 ns^{19a)}). Bezüglich der photochemischen Spaltungsorientierung ist zu beachten, daß das Konformere F nach elektronischer Anregung der *syn*-Phenylgruppe die Spaltung (b) erwarten läßt, da sterische Freiheit geschaffen wird^{6, 10)}. In E und G behindert die *anti*-Phenylgruppe diese Bindungsöffnung. Andererseits erscheinen Konformere der Typen E und G nach der Lichtabsorption durch die *anti*-Phenylgruppe für die Reaktion (a) prädestiniert, da die gleichzeitige Behinderung beider *o*-H der *anti*-Phenylgruppe aufgegeben wird, ohne schwerwiegendere sekundäre Behinderungen zu schaffen. Zu diesen Komplikationen treten noch Schwierigkeiten bei der Abschätzung der Anteile der Rückreaktionen (a') und (b'), die nicht aus den Meßergebnissen erschlossen werden können. Dennoch lassen sich die bemerkenswerten Unterschiede der Photolyseergebnisse von **3a**, **5d** und **6d** (Tab. 3) übersichtlich deuten:

So sollte das Konformere F bei **3a** und **6d** (mit *syn*-ständiger CH₂-Gruppe) wirkungsvoller nach Weg (b) spalten als bei **5d** mit dem weniger sperrigen *syn*-O. Daneben verspricht das Konformere G eine kräftigere Wirkung im Sinne der Styrolspaltung (a) bei **3a** und **5d** im Vergleich zu **6d** mit vermindertem sterischem Einfluß auf die *anti*-Phenylgruppe (O statt CH₂). Schließlich erscheint der Konformeren-Typ E bei **5d** gegenüber **3a** und **6d** begünstigt (vgl. auch die geringere Strukturierung des UV-Spektrums von **5d**), und dies steht gleichfalls im Einklang mit der außergewöhnlich hohen Beteiligung der Reaktion (a) bei **5d**.

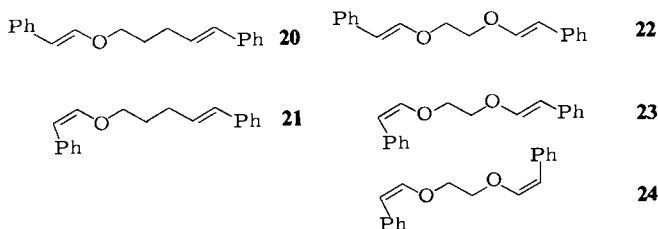
Den Daten der Tab. 3 läßt sich weiter entnehmen, daß die Bindungsspaltung (b) mit der Übertragung einer Rotationsbewegung um die angrenzende Einfachbindung verbunden ist. Es entstehen also als Folge des *cis*-Effekts bei –190°C von vornherein in Rotation

befindliche Diradikale **17**, die lange genug leben, um die *trans* → *cis*-Isomerisierung durch Vierringbildung (e) nach partieller Rotation zu ermöglichen²¹). Die Spaltungsreaktion (f) der Diradikale verläuft z. T. mit geringerer, z. T. mit höherer Ausbeute. *syn*-Methylen-Gruppen wirken stärker isomerisierend als Sauerstoffatome. Man erhält *cis-anti*-Verbindungen, die durch Photoaddition von Stilben an die (Hetero-)Cycloalkene nicht zugänglich sind. Es ist anzunehmen, daß die zu **17** isomeren Diradikale **18** und **19** ebenfalls Rotationskomponenten mit auf den Weg bekommen, jedoch sind bei **19** [Weg (d)?] die geometrischen Voraussetzungen für eine Rekombination weniger günstig als bei **17**. Es scheint so, als ob **19** gegenüber der Spaltung (c) keine Rekombinationschance besitzt, wenn man die Ergebnisse mit **9a** und **9b** betrachtet (Tab. 3).



Die sehr leicht verlaufenden Photoreaktionen der Diphenyl-(oxa)bicyclo[4.2.0]octane legen präparative Nutzungen durch Raumtemperaturbelichtungen nahe. So gelingt es, bei der Photolyse von **3b** das *cis-anti*-Isomere **9b** so weit anzureichern, daß es nach chromatographischer Reinigung isoliert werden kann (siehe exp. Teil). Dieser Reaktionstyp ist aber wegen der höheren Quantenausbeute, mit der die *cis-anti*-Isomeren in Folgephotolysen verbraucht werden, nicht immer ergiebig. So gelang es bisher nicht, die in Tab. 3 (Fußnote^{e, f}) genannten Verbindungen in entsprechenden Experimenten mit **5d**, **6d** sowie **5c**, **6c** zu isolieren. Andererseits besteht das Produktgemisch nach 15% Spaltung von **3a** (253.7 nm in Acetonitril) aus 50% **3a**, 35% **9a**, 10% 1,8-Diphenyl-1,7-octadien (verschiedene Stereomere) und 5% **1**.

Attraktiver als Stereomerisierungen sind zweifellos die Synthesen von Bis-styryl-Derivaten, die durch Sekundärphotolyse u. a. *cis/trans*-Isomerisierungen und intramolekulare [2 + 2]-Additionen (vgl. Lit.¹⁰) und exp. Teil) erfahren. So wurden aus **5d** und **3b** die Enolether **20**, **22**, **23** isoliert und charakterisiert sowie **21** und **24** angereichert (s. exp. Teil). Sie dienen ebenso wie die 1,7-Diphenyl-1,6-heptadiene¹⁰) als Vergleichs-substanzen für die nicht isolierten Bis-styryl-Derivate, die bei den Reaktionen der Tab. 3 entstehen (1,8-Diphenyl-1,7-octadiene, 1,7-Diphenyl-3-oxa-1,6-heptadiene, Produkte aus **15** und **16** mit entsprechenden UV-Spektren).

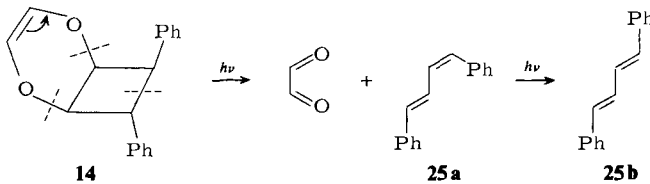


²¹) Geometrische Isomerisierung von *cis*-1,2-Diphenylcyclobutan: G. Jones und V. L. Chow, J. Org. Chem. **39**, 1447 (1974).

Da Bis-styryl-Derivate wie **22** nach der Lichtanregung intramolekulare $[2 + 2]$ -Cycloadditionen zu Cyclobutanderivaten erfahren (**9b**: **3b** = 3:2 in Acetonitril; s. exp. Teil), muß gesichert werden, daß die bei Raumtemperatur beobachteten geometrischen Vierringisomerisierungen nicht ausschließlich über die offenkettigen Isomeren verlaufen. Es läßt sich zeigen, daß die Sekundärisomerisierungen von reinem **22** 30mal langsamer verlaufen als die von **3b** zu **9b** (Totalabsorption) und daß die Bildung von **9b** nicht gestört wird, wenn bei der Belichtung von **3b** dem Acetonitril 2% halbkonzentrierte Salzsäure zugesetzt wird, obwohl jetzt alle entstehenden Enoether wie **22** momentan zerstört werden.

Photolyse von **14**

Die formale Einführung einer Doppelbindung in den Sechsring von **3b** führt zu **14**, das sich bei der Photolyse grundlegend anders verhält als die weiteren Diphenylcyclobutan-Derivate dieser Arbeit. Unter Einbeziehung des Sechsrings tritt Spaltung zu Glyoxal und 1,4-Diphenyl-1,3-butadien (**25**) ein.



Der Endiolether-Chromophor in **14** läßt sich nicht von der Lichtabsorption ausschließen, da sein UV-Spektrum bis zu höheren Wellenlängen reicht als jenes der Phenylgruppen. So läßt sich die Photospaltung auch im äußersten Bandenausläufer (bei $\lambda = 285$ nm) erreichen. Sie verläuft beträchtlich schneller als jene nach der Lichtabsorption durch die Phenylgruppen. Auch bei -190°C wird **25** erhalten. Da unter diesen Bedingungen keine Induktionsperiode beobachtet wird, handelt es sich um einen Einquantenprozeß, d. h. es liegt eine $[4 + 2 + 2]$ -Reaktion vor (vgl. **78** in Lit.¹⁰). Die UV-spektroskopische Verfolgung der Reaktion zeigt, daß zuerst **25a** entsteht, das anschließend schon bei -190°C die photochemische *cis/trans*-Isomerisierung zu **25b** erfährt.

Anmerkungen

Die Photoadditionen von Stilben an die Cycloalkene **2**, **4**, **13** verlaufen insoweit selektiv, als aus den 6 bzw. 8 möglichen Diastereomeren innerhalb der Nachweisgrenze nur die sterisch günstigsten (d. h. Bildung von **3** sowie **5** und **6** oder **14**) ausgewählt werden. Entgegen früheren Vermutungen^{2,4,7}) suchen die Phenylgruppen nicht die sterische Kompression einer gegenseitigen *cis*-Beziehung, und da kein sterischer Zwang besteht, wird auch eine ungünstige *trans*-Verknüpfung der Vier- mit den Fünf- oder Sechsringen vermieden. Dies steht im Einklang mit dem vielfach nachgewiesenen Zweistufenmechanismus bei $[2 + 2]$ -Photocycloadditionen über kurzlebige Diradikale wie z. B. **17**, die sich manchmal sogar durch interne Rotationen vor dem Ringschluß zu erkennen geben^{1,10,17}). Diradikalmechanismen²²) lassen wie andere Reaktionstypen über kurzlebige Zwischenprodukte²³) und wie Exciplex-Emissionen²⁴) Temperatur- und

²²) G. Kaupp, *Angew. Chem.* **83**, 361 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 340 (1971).

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

^{24a)} T. Kubota und H. Sakurai, *Chem. Lett.* **1972**, 923. — ^{24b)} F. D. Lewis und C. E. Hoyle, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 3779 (1977).

Lösungsmittelleffekte erwarten. Durch Variation dieser Reaktionsbedingungen kann also nicht ohne weiteres entschieden werden, ob Exciplexe als zusätzliche Zwischenprodukte der Diradikalbildung und Photocycloaddition vorgeschaltet sind (vgl. dagegen Lit.^{24b}). Wir finden, daß Exciplexlumineszenz mit der Cycloaddition von **1*** an 1,4-Dioxen (**2b**) konkurriert (unverdünnt, 20 °C, $\lambda_{\text{max}}^{\text{kor}} = 455 \text{ nm}$, $\Phi_{\text{Exciplex}} = 0.006$, restliches $\Phi_{\text{Monomer}} = 0.002$) und daß das Fluoreszenzspektrum von **1** in **4d** eine langwellige Schulter bei $\lambda^{\text{kor}} = 390 \text{ nm}$ besitzt²⁵). Es kann aber noch nicht geschlossen werden, daß so nachgewiesenen Exciplexen Zwischenproduktcharakter zukommt. Vielmehr könnte es sich wie beim System Anthracen/Muconsäure-dimethylester²⁶) um unproduktive quantenausbeute-mindernde Parallelprozesse zur Diradikalbildung handeln, auch wenn hier andere elektronische Verhältnisse herrschen. Tatsächlich sind die Photoadditionen trotz z. T. beträchtlicher Polaritätsunterschiede der Partner verhältnismäßig langsam (s. exp. Teil), und es gibt auch sonst keine Anzeichen dafür, daß an ihrer Lumineszenz erkennbare Exciplexe mit elektronenreichen Alkenen niederen Ionisierungspotentials Cycloadditionen^{24b}) oder Substitutionsreaktionen^{24a}) spezifisch fördern (Exciplex-Emissionen in photostabilen Systemen: siehe z. B. S. 316 ff. in Lit.^{19b}). Diese Frage verdient weitere Untersuchungen an Systemen, die bei nahezu ausgeglichener Quantenbilanz zu intensiver Exciplex-Lumineszenz fähig sind.

Die *cis/trans*-Isomerisierungen der Vierringprodukte (über Diradikale mit angeregter interner Rotation)¹⁰) konkurrieren mit ihren Photocycloreversionen. Der bevorzugte Verlauf der Spaltungsorientierung kann mit dem einfachen Konzept des *cis*-Effekts^{6, 10}) verstanden oder gar vorhergesehen werden, obwohl verschiedene Konformationseffekte vor allem bei **3a** und **5d** den sekundären sterischen Wechselwirkungen hohes Gewicht verleihen. Es wäre zweifellos ein entscheidender Fortschritt, wenn in allen interessierenden Fällen von vornherein über die genaue Geometrie der Konformere und die Lage von Konformeren-Gleichgewichten verfügt werden könnte, um von da aus Vorhersagen nach dem Zweistufenmechanismus zu ermöglichen. Fortschritte sind möglicherweise auch von weiter verfeinerten force-field-Rechnungen²⁷) zu erwarten. Dennoch muß vorläufig weiteres empirisches Material gesammelt und an den entwickelten Kriterien getestet werden.

Besondere Beachtung verdient das Schicksal der Diradikale in Abhängigkeit von ihrer Bildungsweise. So führen die unter dem Einfluß des *cis*-Effekts aus Cyclobutanderivaten, wie z. B. **3b**, erzeugten Diradikale **17** zu beträchtlichen Stereomerisierungen schon bei -190°C . Offenbar erhalten die Zwischenprodukte **17** während ihrer Bildung eine interne Rotation aufgeprägt, und dies beleuchtet nachdrücklich den Mechanismus der Umwandlung elektronischer Energie in Schwingungsenergie bei Mithilfe von *cis*-Substituenten (*cis*-Effekt). Im Gegensatz dazu wird den Diradikalen des Typs **17** bei den intermolekularen [2 + 2]-Cycloadditionen von **1*** offenbar keine interne Rotationskomponente aufgezwungen, und sie leben auch nicht lange genug, um interne Rotationen thermisch aktivieren zu lassen²⁸). Als Folge davon erhält man sterisch günstige Addukte mit *trans*-ständigen Substituenten¹), also z. B. **3b** (aber kein **9b**), wenn sich **1*** an **2b** addiert. Eine dritte Variante zur Erzeugung von 1,4-Diradikalen (jetzt vom Typ **19**, aber vermutlich ohne angeregte Rotation) wird durch Photolyse von 1,7-Octadienen erreicht¹). Diese Diradikale reagieren gleichfalls zu Cyclobutanderivaten. So erhält man bei der Belichtung von **22** überwiegend

²⁵) Legt man die Form des Fluoreszenzspektrums von **1** in Benzol oder den anderen flüssigen Reaktionspartnern für die verbleibende Monomerfluoreszenz in **4d** zugrunde, so läßt sich der Anteil langwelliger Zusatzemission zu 1/6 abschätzen. Wegen ungünstiger Absorptionsverhältnisse wurde 1,4-Dioxin (**13**) nicht untersucht. In 1.0proz. Cyclohexan-Lösung wird keine Exciplex-Emission beobachtet.

²⁶) G. Kaupp, R. Dyllick-Brenzinger und I. Zimmermann, *Angew. Chem.* **87**, 520 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 491 (1975); G. Kaupp, *Liebigs Ann. Chem.* **1977**, 254.

²⁷) E. Osawa, K. Aigami und Y. Inamoto, *J. Org. Chem.* **42**, 2621 (1977); *Lit. Zit.*

²⁸) Vgl. dagegen die Photoreaktion von **1** mit Fumarsäure-dimethylester: J. S. Green und M. Rejtö, *J. Org. Chem.* **39**, 3284 (1974); s. Lit.¹⁰).

9b (vermutlich aus **22**) neben **3b** (vielleicht aus **23**). Hieraus kann aber nicht auf die Eigenschaften von **19b** ($X = O$) geschlossen werden, wenn es durch Photolyse von **8b** oder **9b** entsteht.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir sehr für großzügige Sachbeihilfen, Professor H. Prinzbach (Freiburg) und Ch. Rüchardt (Freiburg) für Meßbelegenheiten an $^1\text{H-NMR}$ -Spektrometern und Gaschromatographen.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte, UV-, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren: s. Lit.⁹⁾. – 360-MHz- ^1H -NMR-Spektren: Bruker HX 360-Spektrometer bei Fa. Spectrospin AG, Industriestr. 26, CH-8117 Fällanden. – Gaschromatographie (GC): Perkin-Elmer F-22-Gerät mit FID; Säulen aus 1% SE 30 (2 m) sowie 1% Reoplex 400 (2 m) auf Chromosorb W/HP bei 180–230°C. Zur Integration diente ein Perkin-Elmer M-1 Computing Integrator. – Fluoreszenz und Exciplex-Lumineszenz: s. Lit.^{9, 10)}.

Zur Tieftemperaturtechnik s. Lit.¹⁰⁾. Präparative und analytische Bestrahlungen unter Stickstoff oder unter Vakuum: s. Lit.⁹⁾.

Quantitative Analysen (Spaltungsverhältnisse) wurden nach Belichtung ($\lambda = 253.7 \text{ nm}$) in Quarzküvetten (1.00 mm; $E_0 = 0.2 - 0.4$) bei -190°C bis zu Umsätzen von 3–6% durchgeführt. Grundlage der Konzentrationsmessungen sind die ϵ -Werte von *trans*-Stilben (bei -190°C photoisomerisiert *cis*-Stilben irreversibel zu *trans*-Stilben) und der bei -190°C ins Photogleichgewicht gebrachten ($\lambda = 253.7 \text{ nm}$) Styrylverbindungen bei Raumtemperatur. Anschließend werden die Ausbeuteverhältnisse (*trans*-Stilben und 1,8-Diphenyl-1,7-octadiene) gaschromatographisch bestätigt (GC-Genauigkeit 1–2%). Durch Intensitätsvergleich mit den Signalen von Ausgangsmaterial und Stilben werden auch die Ausbeuten an geometrischen Isomeren bestimmt. Die Retentionszeiten sind auf den verschiedenen Säulen mit denen der Testverbindungen identisch. Die Retentionszeiten (z. B. Reoplex 400, 180°C) der nicht isolierten Verbindungen **A** (3.9 min) und 6-*anti*,7-*anti*-Diphenyl-2-oxabicyclo[3.2.0]heptan (3.3 min) von Tab. 3 (Fußnote ^{c,f)}) unterscheiden sich geringfügig, aber signifikant, von denen der Vergleichsverbindungen **5d** (4.7 min), **6d** (5.4 min), **12d** (2.9 min) bzw. **5c** (4.0 min), **6c** (4.2 min) und **12c** (2.5 min). Anders als bei den empfindlichen Enolethern ist die GC-Analyse der aus jeweils zwei Edukten erzeugten Verbindungen **A** und 6-*anti*,7-*anti*-Diphenyl-2-oxabicyclo[3.2.0]heptan unbeeinflusst durch vorherigen Säurezusatz (2% Zusatz einer 18proz. HCl-Lösung bei der Belichtung). Zum Ausschluß von Sekundärphotolysen wurden die Umsätze auf 10 bis 20% gesteigert. Die Produktausbeuten verändern sich dabei nur langsam und lassen erkennen, daß die Daten der Tab. 3 noch nicht durch Folgephotolysen der Isomerisierungsprodukte verfälscht sind. Bei den Raumtemperatur-Belichtungen lassen sich Folgephotolysen der geometrischen Isomere nicht vermeiden. Die Ergebnisse hängen stark von den Bedingungen ab.

Relative Quantenausbeuten wurden durch Belichtung von 1:1-Mischungen zweier Verbindungen mit möglichst unterschiedlichen Produktverhältnissen bei ca. 5% Umsatz gemessen (-190°C) und aus den Produktverhältnissen durch einfache Mischungsrechnung auf der Grundlage von Tab. 3 bestimmt.

Präparative Schichtchromatographie: In der Regel wurden 100–200 mg Substanz auf einer Platte von $20 \times 20 \text{ cm}^2$ mit 20 g Kieselgel (Merck PF₂₅₄) aufgetrennt. Die betreffenden Zonen wurden mit siedendem Dichlormethan oder mit Essigester bei Raumtemp. extrahiert.

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

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

7-*syn*,8-*anti*-Diphenylbicyclo[4.2.0]octan (**3a**): 1.0 g (5.5 mmol) *trans*-Stilben (**1**) werden in 50 ml Cyclohexen (**2a**) unter Stickstoff bei 25–30°C 5 d mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner (Hanau Q-81) durch ein Pyrexfilter belichtet. Danach ist keine UV-Absorption von **1** festzustellen. Man destilliert überschüssiges Reagens ab und chromatographiert den öligen Rückstand an 100 g SiO₂ mit Cyclohexan. Nach 250 ml Vorlauf werden 540 mg (27%) **3a** gewonnen, Schmp. 41°C (Methanol/Essigester 10:1). Spätere Eluate enthalten 320 mg der Stilben-Dimere¹¹.

¹H-NMR (360 MHz): s. Tab. 1; Aromatenmultiplett (60 MHz): δ = 7.3–6.9 (10H). – ¹³C-NMR (25 MHz): s. Tab. 2.

C₂₀H₂₂ (262.4) Ber. C 91.55 H 8.45 Gef. C 91.60 H 8.50

7-*syn*,8-*anti*-Diphenyl-2,5-dioxabicyclo[4.2.0]octan (**3b**): 2.0 g (11.1 mmol) *trans*-Stilben werden in 60 ml 1,4-Dioxen (2,3-Dihydro-1,4-dioxin) (**4d**)²⁹ unter Stickstoff bei 25–30°C 24 h mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner (Hanau Q-81) durch ein Pyrexfilter belichtet. Man destilliert überschüssiges Reagens ab und chromatographiert den öligen Rückstand an 300 g SiO₂ mit Benzol. Es eluieren 120 mg Stilben-Dimere¹¹ und 1.93 g (65%) **3b**, Schmp. 64°C (Methanol). In der Mutterlauge lassen sich gaschromatographisch noch ca. 25 mg (0.8%) eines unbekanntes Additionsproduktes nachweisen.

UV (Acetonitril): λ_{max} (ε) = 244 (sh, 220), 249 (sh, 300), 254 (sh, 395), 256 (sh, 415), 259 (465), 261.5 (465), 296 nm (325). – ¹H-NMR (360 MHz): s. Tab. 1; Aromatenmultiplett (60 MHz): δ = 7.35–7.15 (10H). – ¹³C-NMR (25 MHz): s. Tab. 2.

C₁₈H₁₈O₂ (266.3) Ber. C 81.17 H 6.81 Gef. C 81.12 H 6.80

6-*anti*,7-*syn*- (**5c**) und 6-*syn*,7-*anti*-Diphenyl-2-oxabicyclo[3.2.0]heptan (**6c**): 2.0 g (11.1 mmol) *trans*-Stilben werden in 100 ml 2,3-Dihydrofuran (**4c**) unter Stickstoff bei 25–30°C 15 h mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner (Hanau Q-81) durch ein Pyrexfilter belichtet. Man destilliert überschüssiges Reagens ab und chromatographiert den Rückstand an 250 g SiO₂ mit Benzol. Nach 600 ml Vorlauf, in dem sich geringe Mengen an 1,2-Diphenylethan und der Stilben-Dimeren¹¹ befinden, werden 1.11 g **5c** (Schmp. 43–44°C, Methanol) und nach 300 mg einer 1:1-Mischfraktion aus **5c** + **6c** (zusammen 45% **5c**) 520 mg **6c** (zusammen 24%; farbloses Öl) eluiert.

5c: ¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃): δ = 7.35–7.15 (10H, m), weitere Signale in Tab. 1. – ¹³C-NMR (25 MHz): s. Tab. 2.

C₁₈H₁₈O (250.3) Ber. C 86.32 H 7.25

5c Gef. C 86.41 H 7.21

6c Gef. C 86.25 H 7.07

6c: ¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃): δ = 7.34–7.16 (10H, m), weitere Signale in Tab. 1. – ¹³C-NMR (25 MHz): s. Tab. 2.

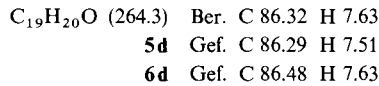
7*c*,8*t*-Diphenyl-1*r*H,6*c*H-2-oxabicyclo[4.2.0]octan (**5d**) und 7*t*,8*c*-Diphenyl-1*r*H,6*c*H-2-oxabicyclo[4.2.0]octan (**6d**)³⁰: 5.0 g (28 mmol) *trans*-Stilben in 100 g 3,4-Dihydro-2H-pyran (**4d**) werden unter Stickstoff bei 25–30°C 14 h mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner (Hanau Q-81) durch ein Pyrexfilter belichtet. Das überschüssige Reagens wird abdestilliert. Der Rückstand (8.0 g) enthält laut GC-Analyse 2.0 g (28%) **5d** und 3.6 g (50%) **6d**, ca. 0.1 g (1.4%) eines nicht identifizierten Isomeren mit 30% größerer Retentionszeit als **5d** und Stilben, Phenanthren, Stilben-Dimere sowie Polymere. Man versetzt mit 80 ml Methanol, worauf bei –20°C 2.4 g **6d** abfiltriert werden können. Die Mutterlauge wird an 200 g neutralem Aluminiumoxid (Akt.-Stufe 3) mit Benzol/Petrolether (Sdp. 60–70°C) (1:10) chromatographiert. Nach Fraktionen von Stilben, Phenanthren und 270 mg der Stilben-Dimeren¹¹ werden 2.9 g eines Gemischs aus **5d** und **6d**

²⁹) R. I. Meltzer, A. D. Lewis und A. Fischman, J. Org. Chem. **24**, 1763 (1959).

³⁰) Vgl. Fußnote¹¹.

eluiert. Durch mehrfache fraktionierte Kristallisation aus Methanol werden 1.5 g (21%) **5d** (Schmp. 52°C) und weitere 0.9 g (zusammen 46%) **6d** (Schmp. 61–62°C) kristallin erhalten.

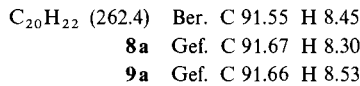
5d: ¹H-NMR (360 MHz): s. Tab. 1; Aromatenmultiplett (60 MHz): δ = 7.3–6.9 (10H). – ¹³C-NMR (25 MHz): s. Tab. 2.



6d: ¹H-NMR (360 MHz): s. Tab. 1; Aromatenmultiplett (60 MHz): δ = 7.4–6.9 (10H). – ¹³C-NMR (25 MHz): s. Tab. 2.

7-syn,8-syn- (**8a**) und 7-anti,8-anti-Diphenylbicyclo[4.2.0]octan (**9a**): 0.50 g (1.9 mmol) **7a**³¹⁾ und 0.2 g 5proz. Pd/C werden in 50 ml Essigester in einer Wasserstoffatmosphäre bis zur Aufnahme des berechneten Gasvolumens geschüttelt. Man filtriert den Katalysator ab, verdampft das Lösungsmittel i. Vak. und chromatographiert den Rückstand an 200 g SiO₂ mit Cyclohexan. Nach 550 ml Vorlauf werden mit 200 ml Eluat 220 mg **8a**, mit den folgenden 100 ml 85 mg eines Gemisches aus **8a** und **9a** (laut ¹H-NMR 4 : 1) und mit weiteren 350 ml 70 mg **9a** erhalten (Gesamtausbeuten 58% sowie 18%). Die Produkte kristallisieren aus Ethanol bei –5°C. Bei der entsprechenden Hydrierung von **7a** mit 20 mg PtO₂ → Pt als Katalysator entstehen **8a** und **9a** im Verhältnis 15:1.

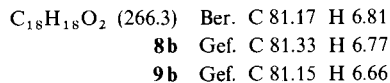
8a: Schmp. 83°C. – ¹H-NMR (360 MHz): s. Tab. 1; Aromatenmultiplett (60 MHz): δ = 7.5 – 6.8 (10H). – ¹³C-NMR (25 MHz): s. Tab. 2.



9a: Schmp. 59°C. – ¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃): δ = 7.21–6.90 (10H, m), weitere Signale in Tab. 1. – ¹³C-NMR (25 MHz): s. Tab. 2.

all-cis-7,8-Diphenyl-2,5-dioxabicyclo[4.2.0]octan (**8b**)³¹⁾: 500 mg (1.9 mmol) **7b** werden in 50 ml Essigester nach Zusatz von 0.2 g 5proz. Pd/C 12 h in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Man verdampft das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer und kristallisiert den Rückstand aus 30 ml Methanol bei –20°C. 120 mg, Schmp. 134–135°C. Durch Chromatographie an 40 g SiO₂ mit Petrolether/Ether (4:1) lassen sich weitere 220 mg (zusammen 68%) **8b** von 110 mg nicht umgesetztem **7b** abtrennen.

¹H-NMR (360 MHz): s. Tab. 1; Aromatenmultiplett (60 MHz): δ = 7.3–7.1 (10H). – ¹³C-NMR (25 MHz): s. Tab. 2.



7-anti,8-anti-Diphenyl-2,5-dioxabicyclo[4.2.0]octan (**9b**): Die bei der Belichtung von **3b** angefallene 7,8-Diphenyl-2,5-dioxabicyclo[4.2.0]octan-Fraktion (s. S. 3642) enthält nach der GC-Analyse 500 mg **3b** und 100 mg **9b**. Durch Kristallisation aus 10 ml Methanol werden bei 0°C 350 mg **3b** abgetrennt. Aus 5 ml Methanol kristallisieren dann bei –20°C 150 mg eines Isomeren-gemischs. Nochmalige Kristallisation aus 5 ml Methanol liefert 60 mg **9b**, Schmp. 96–97°C. ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 7.1–6.75 (10H, m), weitere Signale in Tab. 1. – ¹³C-NMR (25 MHz): s. Tab. 2.

³¹⁾ G. Kaupp und M. Stark, Angew. Chem. **89**, 555 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 552 (1977).

all-cis-6,7-Diphenyl-2-oxabicyclo[3.2.0]heptan (12c): 0.5 g (2.0 mmol) **11c** werden mit 80 mg PtO₂ in 50 ml Essigester bis zur Aufnahme des berechneten Volumens in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Man filtriert den Katalysator ab, verdampft das Lösungsmittel i. Vak. und kristallisiert den Rückstand aus 10 ml Methanol bei -5°C. Ausb. 240 mg (48%), Schmp. 93–94°C. ¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃): δ = 7.17–6.92 (10H, m), weitere Signale in Tab. 1. – ¹³C-NMR (25 MHz): s. Tab. 2.

C₁₈H₁₈O (250.3) Ber. C 86.32 H 7.25 Gef. C 86.15 H 7.37

*all-cis-7,8-Diphenyl-2-oxabicyclo[4.2.0]octan (12d)*³⁰⁾: 1.0 g (3.8 mmol) 7,8-Diphenyl-2-oxabicyclo[4.2.0]oct-7-en (**11d**) in 50 ml Essigester werden nach Zugabe von 20 mg PtO₂ 2 d bei Normaldruck hydriert. Man filtriert, dampft das Lösungsmittel ab und kristallisiert den öligen Rückstand aus Methanol: 620 mg (62%), Schmp. 83°C. Die Mutterlauge enthält weiteres **12d** neben Ausgangsmaterial **11d** und weniger als 3% eines unbekanntes Produkts (GC-Analyse).

UV (Acetonitril): λ_{max} (ε) = 245.5 (sh, 220), 250.5 (sh, 315), 255 (sh, 410), 257 (sh, 425), 260.5 (490), 263.5 (480), 266.5 (sh, 390), 271 nm (345). – ¹H-NMR (360 MHz): s. Tab. 1; Aromatenmultiplett (60 MHz): δ = 7.3–6.7 (10H). – ¹³C-NMR (25 MHz): s. Tab. 2.

C₁₉H₂₀O (264.3) Ber. C 86.32 H 7.63 Gef. C 86.20 H 7.64

7-syn,8-anti-Diphenyl-2,5-dioxabicyclo[4.2.0]oct-3-en (14): 1.0 g (5.5 mmol) *trans*-Stilben, 2.5 g (30 mmol) 1,4-Dioxin (**13**)³²⁾, 0.1 g Hydrochinon und 10 ml Benzol werden in einer Pyrexampulle vakuumentgast (2 Cyclen) und 1 d mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner (Hanovia 450 W) im reflektierenden Gehäuse eines Rayonet-Reaktors belichtet. Das Lösungsmittel und unverbrauchtes **13** (400 mg) werden in einer geschlossenen Apparatur i. Hochvak. in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Vorlage kondensiert. Der Rückstand wird mit Tetrachlormethan extrahiert, um polymeres Material abzutrennen. Aus dem Filtrat gewinnt man mit 20 ml Methanol 800 mg Kristalle (Schmp. 116°C) und aus der Mutterlauge durch präp. Schichtchromatographie an SiO₂ mit Benzol weitere 140 mg (zusammen 64%) **14**.

UV (Acetonitril): λ_{max} (ε) = 247 (sh, 610), 252.5 (485), 254 (sh, 470), 258.5 (510), 261.5 (470), 263.5 (sh, 410), 268.5 nm (325). – ¹H-NMR (180 MHz, CDCl₃): δ = 7.4–7.1 (10H, m), weitere Signale in Tab. 1. – ¹³C-NMR (25 MHz): s. Tab. 2.

C₁₈H₁₆O₂ (264.3) Ber. C 81.79 H 6.10 Gef. C 82.00 H 6.05

4,5,9,10-Tetraphenyl-2,7-dioxatricyclo[6.2.0.0^{3,6}]decan (15 und 16): 1.0 g (5.5 mmol) *trans*-Stilben und 1.0 g (3.8 mmol) **14** werden in 20 ml Benzol bei 25–30°C 2 d unter N₂ mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner (Hanau Q-81) durch ein Pyrexfilter belichtet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand durch präp. Schichtchromatographie an SiO₂ (200 g) mit Benzol/Cyclohexan (3:1) aufgetrennt. Neben Stilben-Dimeren¹⁾ eluiert man mit Dichlormethan 180 mg **14**, 410 mg (24%) **15** (Schmp. 207°C, Essigester) und 390 mg (23%) **16** (Schmp. 154°C, Ethanol) [**15** und **16** können mit *N*-Bromsuccinimid und Pyridin zum gleichen (IR, ¹H-NMR) tricyclischen Dien (Schmp. 192–193°C, Acetonitril) oxidiert werden³³⁾].

15: ¹H-NMR (180 MHz, CDCl₃): δ = 7.4–7.15 (20H, m), weitere Absorptionen in Tab. 1. – ¹³C-NMR (25 MHz): s. Tab. 2.

C₃₂H₂₈O₂ (444.5) Ber. C 86.45 H 6.35

15 Gef. C 86.34 H 6.12

16 Gef. C 86.33 H 6.11

16: ¹H-NMR (180 MHz, CDCl₃): δ = 7.3–7.1 (20H, m), weitere Absorptionen in Tab. 1. – ¹³C-NMR (25 MHz): s. Tab. 2.

³²⁾ R. K. Summerbell und R. R. Umhoefer, J. Am. Chem. Soc. **61**, 3020 (1939).

³³⁾ G. Kaupp und M. Stark, noch unveröffentlicht.

Geometrische Isomere von 1,8-Diphenyl-3-oxa-1,7-octadien (20 und 21): 2.0 g (7.6 mmol) **5d** werden in 350 ml Acetonitril unter Stickstoff 2 h mit einem Quecksilber-Niederdruckbrenner (Hanau TNK 6/20) belichtet. Man verdampft das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer und chromatographiert zuerst an 70 g Al₂O₃ (neutral, Akt.-Stufe 3, Woelm) mit 300 ml Benzol/Petrol-ether (Sdp. 60–70°C) (1:10). Das erhaltene Gemisch aus **20**, **21** und zwei weiteren Isomeren wird dann an 40 g Al₂O₃ mit 1 l Benzol/Petrol-ether (1:50) weiter aufgetrennt. Man erhält nach 170 ml Vorlauf 70 mg **21**, das mit zwei weiteren Isomeren (12 sowie 2%) verunreinigt ist und 26 mg **20** (Schmp. 76°C; Ether).

20: UV (Ethanol): λ_{\max} (ϵ) = 247 (sh, 27 500), 254.5 (31 200), 260 (sh, 29 500), 280 (sh, 7000), 291.5 (3700), 296 (sh, 2200); Ether/Ethanol (1:2), –190°C: 242 (sh), 252 (sh), 257, 262, 266, 272 (sh), 281 (sh), 283.5 (sh), 292, 300 nm. – ¹H-NMR (180 MHz, CDCl₃): δ = 7.4–7.0 (10H, m), 7.01 (1H, d, J = 12.5 Hz), 6.44 (1H, AB, J = 16 Hz), 6.23 (1H, tAB, J = 16; 7.0 Hz), 5.86 (1H, d, J = 12.5 Hz), 3.89 (2H, t, J = 6.5 Hz), 2.37 (2H, q, J = 7.0 Hz), 1.89 (2H, quin, J = 7.0 Hz).

C₁₉H₂₀O (264.3) Ber. C 86.32 H 7.63 Gef. C 86.39 H 7.62

21: ¹H-NMR (180 MHz, CDCl₃): δ = 7.62 (1H, d, J = 7.5 Hz), 7.4–7.0 (10H, m), 6.42 (1H, AB, J = 16 Hz), 6.20 (1H, tAB, J = 16; 7.0 Hz), 5.21 (1H, d, J = 7.5 Hz), 3.95 (2H, t, J = 6.5 Hz), 2.37 (2H, br. q, J = 7.0 Hz), 1.88 (2H, quin, J = 7.0 Hz).

Geometrische Isomere von 1,8-Diphenyl-3,6-dioxa-1,7-octadien (22, 23, 24): 1.0 g (3.75 mmol) **3b** in 1.8 l Acetonitril werden unter Durchleiten von Stickstoff bei 25–30°C mit einem Quecksilber-Niederdruckbrenner (Hanau TNN 30/89) 1 h belichtet. Man destilliert das Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. ab und trennt den Rückstand durch präp. Schichtchromatographie an SiO₂ (150 g) mit Benzol/Cyclohexan (1:1). Die erste Zone enthält ein Gemisch aus *cis*- und *trans*-Stilben (60 mg), aus der zweiten werden 130 mg (13%) der geometrischen Isomeren **22**, **23**, **24** eluiert (laut GC-Analyse im Verhältnis 35:50:15). Hieraus kristallisieren mit 10 ml Methanol bei 0°C 16 mg des *trans,trans*-Isomeren **22**, Schmp. 103–104°C. Konzentrierung auf 5 ml und Temperatursenkung auf –20°C führt zur Abscheidung von 56 mg des *cis,trans*-Isomeren **23**, Schmp. 59°C. Nach Abkühlen auf –60°C kristallisiert schließlich ein Gemisch (40 mg) der *cis,cis*-(**24**) und *cis,trans*-Isomeren (**23**).

22: UV (Ethanol): λ_{\max} (ϵ) = 261 (37 000), 267 (sh, 34 000), 287 (sh, 7900), 295 (sh, 4700); Ether/Ethanol (1:2), –190°C: 246 (sh), 253 (sh), 263.5, 272, 280 (sh), 288 (horiz. sh), 299 nm. – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 7.35–7.1 (10H, m), 7.05 (2H, d, J = 13 Hz), 5.86 (2H, d, J = 13 Hz), 4.04 (4H, s).

C₁₈H₁₈O₂ (266.3) Ber. C 81.17 H 6.81

22 Gef. C 81.38 H 6.78

23 Gef. C 80.96 H 6.81

23: UV (Ethanol): λ_{\max} (ϵ) = 258 (36 500), 269 (sh, 29 100), 290 (sh, 3900); Ether/Ethanol (1:2), –190°C: 253 (sh), 262.5 (sh), 267, 272 (sh), 285 (sh), 290 (sh), 294 (sh), 299 nm. – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 7.7–7.5 (2H, m), 7.45–7.05 (8H, m), 7.05 (1H, d, J = 13 Hz), 6.25 (1H, d, J = 7 Hz), 5.91 (1H, d, J = 13 Hz), 5.27 (1H, d, J = 7 Hz), 4.25–4.0 (4H, m).

24: ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 7.7–7.5 (4H, m), 7.45–7.05 (6H, m), 6.24 (2H, d, J = 7 Hz), 5.26 (2H, d, J = 7 Hz), 4.16 (4H, s).

Die dritte Zone der präparativen Schichtchromatographie enthält unverbrauchtes **3b** neben **9b** (siehe S. 3640).

Belichtung von 22: 8.5 mg **22** in 10 ml Acetonitril werden nach Zusatz von 1.5 mg Palmitinsäuremethylester unter Stickstoff 2 h in einem Quarzgefäß von außen mit einem Quecksilber-Niederdruckbrenner belichtet. Man verdampft das Lösungsmittel und weist gaschromatographisch 0.032 mg **9b** und 0.026 mg **3b** nach. Unter denselben Bestrahlungsbedingungen werden aus 8.5 mg **3b** 0.90 mg **9b** erhalten.

1,4-Diphenyl-1,3-butadien (25) durch Belichtung von 14

a) *Bei Raumtemperatur*: 1.0 g (3.8 mmol) **14** in 1.8 l Acetonitril werden 20 min mit einem Quecksilber-Niederdruckbrenner (Hanau TNN 30/89) unter Stickstoff belichtet. Man destilliert das Lösungsmittel ab und kristallisiert 0.23 g (29%) *trans,trans*-1,4-Diphenyl-1,3-butadien (**25b**) (Schmp. 148 °C) aus 10 ml Acetonitril. Die Mutterlauge enthält nach gaschromatographischer Analyse 0.08 g (10%) **25a**, 0.14 g (18%) **25b**, 0.30 g unverbrauchtes **14**, ca. 1% Stilben und ca. 4% eines weiteren Produkts.

Bei Bestrahlung in Cyclohexan (UV-Küvette, $\lambda = 253.7$ nm) läßt sich das charakteristisch strukturierte UV-Spektrum von Glyoxal³⁴⁾ neben dem von **25b**³⁵⁾ registrieren. Zur Belichtung von **14** bei $\lambda = 285$ nm in der UV-Küvette (Acetonitril; $c_0 = 1.2 \cdot 10^{-3}$ mol/l; $E_0 \approx 0.01$; 17 h) wird eine HBO 200 W/2-Lampe (Osram) in Verbindung mit einem Bausch & Lomb high intensity Monochromator¹⁷⁾ eingesetzt. Man registriert das UV-Spektrum von **25b**. Unter entsprechenden Bedingungen ist **3b** mangels UV-Absorption stabil.

b) *Bei -190 °C*: Eine Lösung von **14** [ca. $8 \cdot 10^{-3}$ mol/l in Ether/Ethanol (1:2)] wird in einer 1-mm-Tiefemperatur-Quarzküvette bei -190 °C monochromatisch belichtet ($\lambda = 250$ nm)¹⁰⁾. Man registriert die UV-Absorptionen eines Gemischs aus *trans,cis*- und *trans,trans*-1,4-Diphenyl-1,3-butadien. Es tritt keine Induktionsperiode auf: am isosbestischen Punkt ($\lambda = 295$ nm) sind die Extinktionswerte der Bestrahlungszeit proportional (6 Meßwerte zwischen 0 und 0.7% Umsatz). Anschließende Weiterbestrahlung bei $\lambda = 302$ nm führt zur schnellen Nachbildung von **25b** aus **25a** (unter den angegebenen Bedingungen ca. 30%).

³⁴⁾ C. L. Carpenter und L. S. Forster, J. Phys. Chem. **62**, 874 (1958).

³⁵⁾ A. Sandoval und L. Zechmeister, J. Am. Chem. Soc. **69**, 553 (1948); Spektrum bei -190 °C: s. Lit.¹⁰⁾.