

1,2-Photoadditionen von Stilbenen und Diarylacetylenen an bicyclische 1,4-Cyclohexadiene:

Propellane und 1,2-Substitutionsaddukte

Gerd Kaupp* und Michael Stark

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

Eingegangen am 4. November 1980

Die Photoreaktionen von Stilben, 4,4'-Dichlor-, 4,4'-Dicyan-, 4,4'-Dimethoxystilben, Diphenylacetylen und Bis(4-cyanophenyl)acetylen mit 2,3,4,7-Tetrahydroinden und 1,4,5,8-Tetrahydronaphthalin werden untersucht. Durch [2 + 2]-Cycloaddition entstehen trotz sterischer Hinderung elektrostatisch gefördert überwiegend die Propellane **3**, **12**, **23**, **26**, aus denen Dehydrierungsprodukte (**41**, **44**, **45**) und das Hydrierungsprodukt **29** gewonnen werden. Weitere Hauptprodukte bei den Photolysen sind 1,2-Substitutionsaddukte (**4**, **5**, **14**, **15**, **24**, **27**), während En-Addukte (**25**, **28**) nur spurenweise auftreten. Die mechanistischen Gründe werden anhand von Exciplex-Emissionsspektren und unter Zuhilfenahme von Vergleichsreaktionen mit 1,4-Cyclohexadien sowie Zimtsäure-methylester auf der Grundlage von Diradikalen diskutiert. Die Photolysen mehrerer Propellane unterschiedlichen Hydrierungsgrads werden beschrieben (Zerfall, Dehydrocyclisierung, intramolekulare Cycloaddition und 1,5-Verschiebung). Die Konstitutionen der Produkte werden spektroskopisch (IR, UV, Fluoreszenz, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$) und zum Teil durch chemischen Abbau und unabhängige Synthesen aufgeklärt.

1,2-Photoadditions of Stilbenes and Diarylacetylenes to Bicyclic 1,4-Cyclohexadienes: Propellanes and Substitutive 1,2-Adducts

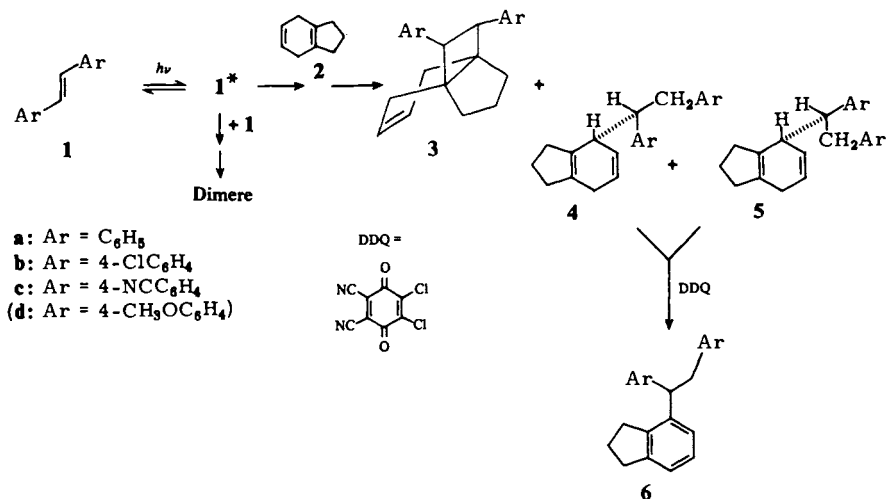
The photoreactions of stilbene, 4,4'-dichloro-, 4,4'-dicyano-, 4,4'-dimethoxystilbene, diphenylacetylene, and bis(4-cyanophenyl)acetylene with 2,3,4,7-tetrahydroindene and 1,4,5,8-tetrahydronaphthalene have been investigated. Despite severe steric hindrance and because of electrostatic support the propellanes **3**, **12**, **23**, **26** are formed as the major [2 + 2]-cycloadducts. The products of dehydrogenation **41**, **44**, **45** and hydrogenation **29** are obtained from them. Further major products of the photolyses are the substitutive 1,2-adducts **4**, **5**, **14**, **15**, **24**, **27**, whereas the ene-adducts **25**, **28** occur only in trace amounts. The mechanistic grounds are discussed in terms of diradicals with consideration of exciplex emissions and with the aid of comparative reactions involving 1,4-cyclohexadiene and methyl cinnamate. The photolyses of several propellanes with varying degrees of hydrogenation are described (decomposition, dehydrocyclization, intramolecular cycloaddition, and 1,5-shift). The structures of the products have been determined spectroscopically (IR, UV, fluorescence, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$) and in part by chemical degradation and independent synthesis.

Elektronenreiche Alkene eignen sich als Abfangreagenzien für elektronisch angeregte Stilbene und Diphenylacetylen zur Synthese von 1,2-Diarylcyclobutanen^{1,2)} und 1,2-Diarylcyclobutenen^{1,3)}. Dieser Reaktionstyp läßt sich bei 2,3,4,7-Tetrahydroinden und 1,4,5,8-Tetrahydronaphthalin zur Synthese von [4.n.2]Propellanen nutzen⁴⁾. Daneben

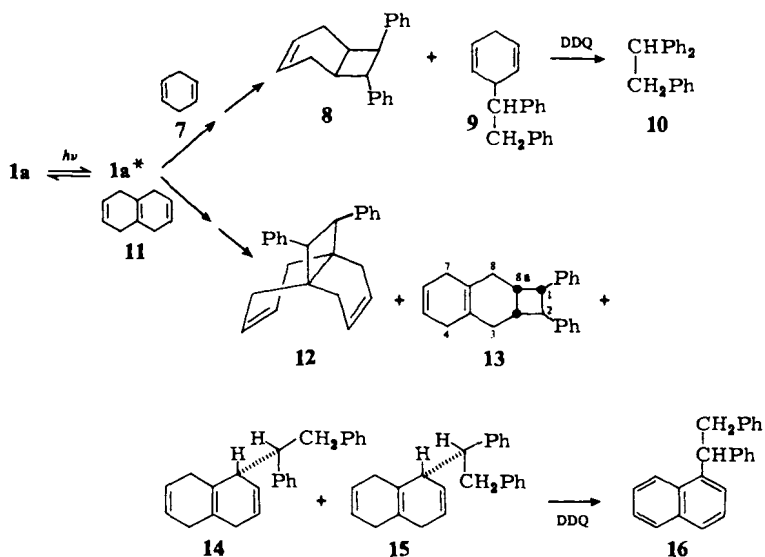
treten in wechselnden Ausbeuten 1,2-Substitutionsaddukte auf⁴⁾. Um die Anwendungsbreite, präparative Nutzbarkeit und mechanistische Aspekte dieser Reaktionen zu studieren, untersuchen wir den Einfluß von Substituenten auf die Produktausbeuten sowie Lumineszenzdaten, vergleichen dies mit der Umsetzung von Zimtsäuremethylester sowie 1,4-Cyclohexadien und berichten zusammenfassend über Synthesen, Eigenschaften und gezielte Umwandlungen von [4.n.2]Propellanen sowie die Struktur-sicherung der 1,2-Substitutionsaddukte, bei denen es sich nicht um sog. En-Addukte handelt.

Synthese und Konfiguration der 1,2-Addukte von Stilbenen

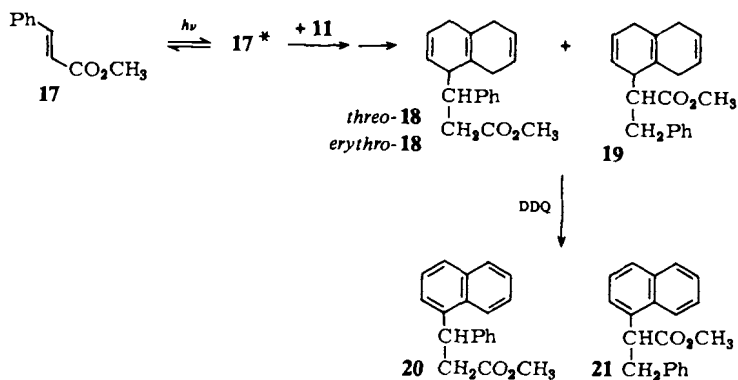
Bei der selektiven Belichtung von *trans*-Stilben (**1a**), *trans*-4,4'-Dichlorstilben (**1b**) und *trans*-4,4'-Dicyanstilben (**1c**) in 2,3,4,7-Tetrahydroinden (**2**) erhält man als 1,2-Addukte die Propellane **3a–c** und (wenig stereoselektiv) die substituierten *erythro*- (**4**) und *threo*-1,2-Diarylethane (**5**), die (z. T. ohne Isolierung) mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzoquinon (DDQ) zu den 2,3-Dihydroinden-Derivaten **6a–c** oxidiert werden. **6a** wird auch durch DDQ-Oxidation und katalytische Hydrierung aus **24** erhalten (siehe exp. Teil). Bei der entsprechenden Umsetzung von 4,4'-Dimethoxystilben (**1d**) lassen sich keine entsprechenden Produkte gewinnen. Bemerkenswert ist das Fehlen von [2 + 2]-Cycloadditionen an der elektronenärmeren peripheren Doppelbindung von **2** bei den Photoreaktionen mit **1a–c** (Ausbeuten an derartigen Cyclobutanderivaten $\leq 1\%$).



Obwohl 1,4-Cyclohexadien (**7**) mit elektronisch angeregtem Stilben (**1a***) eine gute Ausbeute an **8** (59%) ergibt, reagiert auch 1,4,5,8-Tetrahydronaphthalin (**11**) bevorzugt an der sterisch behinderteren, aber elektronenreicheren Doppelbindung zu **12** (35%) und kaum an der peripheren zu **13** (4%). Daneben entstehen wieder 1,2-Substitutionsaddukte (**9**, **14**, **15**), die zu **10**⁵⁾ bzw. **16** oxidiert werden können.



Kein Propellan wird erhalten, wenn elektronisch angeregter Zimtsäure-methylester (17*) von 11 abgefangen wird. Neben 3% eines nicht aufgeklärten 1:1-Addukts werden zwei Diastereomere 18 (zusammen 68%) sowie 19 (4%) erhalten und mit DDQ zu 20 bzw. 21 oxidiert, von denen 20 zur Struktursicherung (entsprechend dem Ethylester⁶⁾) auch unabhängig synthetisiert wurde.



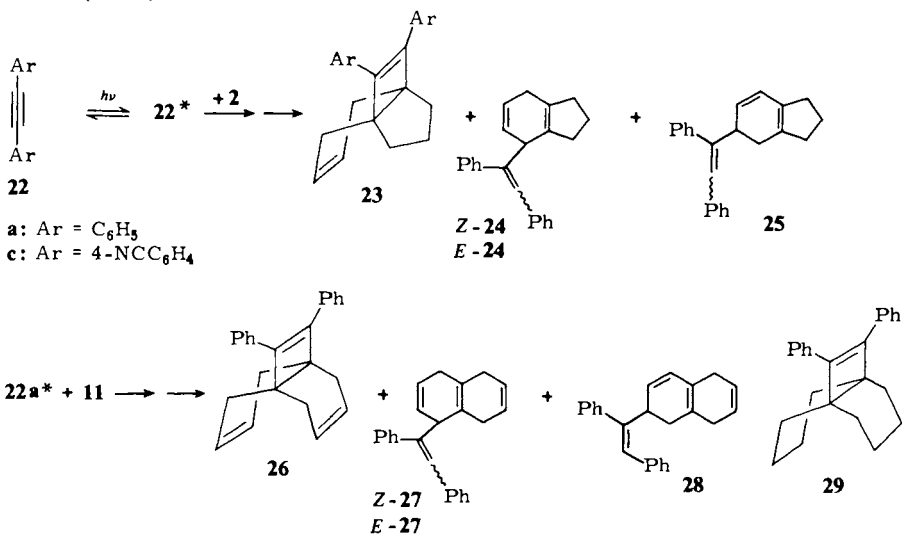
Die Konstitutionen und Konfigurationen der Propellane und der Cyclobutanderivate 8 sowie 13 sind analytisch und spektroskopisch (insbesondere $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch) gesichert. In 3a – c und 12 erscheinen die miteinander gekoppelten Signale der Olefin-Protonen bei unterschiedlichen Frequenzen. Dasselbe gilt für die benzyli-schen Vierringprotonen-Signale in 3a – c, 8 und 13, aber erwartungsgemäß nicht in 12.

Auch die Konstitutionen der 1,2-Substitutionsaddukte und deren Oxidationsprodukte sind vor allem durch die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren belegt. Die *erythro*-Konfiguration von 4

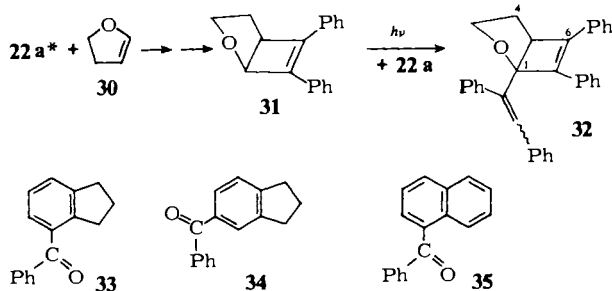
und **14** bzw. *threo*- bei **5** und **15** wird aufgrund der nach Molekülmodellen weniger bzw. stark sterisch behinderten Rotation der Benzylgruppe zugeordnet. So werden in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **4** und **14** bei 25°C nahezu gleiche Kopplungskonstanten (7.5 und 8 Hz) zwischen den diastereotopen $\beta\text{-H}/\beta'\text{-H}$ und $\alpha\text{-H}$ gefunden, während in **5** und **15** die entsprechenden Werte 10.5 und 4.5 bzw. 11 und 4 Hz betragen (in allen vier Verbindungen wird die bevorzugte *gauche*-Beziehung von Bis-allyl-H und $\alpha\text{-H}$ durch $J = 4$ oder 3.5 Hz ausgewiesen).

Synthese und Konstitution der 1,2-Addukte von Diphenyl- und Bis(4-cyanphenyl)acetylen

1,2-Diphenylcyclobuten-Derivate lassen sich trotz längerwelliger Absorption der Produkte durch Photoaddition von Diphenylacetylen an Alkene erhalten³⁾. Entsprechend werden mit den Abfangreagenzien **2** und **11** die Propellane **23** sowie **26** erhalten. Daneben entstehen die 1,2-Substitutionsaddukte *Z(E)*-**24** sowie *Z(E)*-**27**⁷⁾, spurenweise die *En*-Addukte **25** sowie **28** und in geringem Umfang Folgephotolyseprodukte der Propellane (siehe exp. Teil). Nur im Falle von **22c** läßt sich kein Produkt der substituierenden Addition an eine bis-allylische C–H-Bindung $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachweisen ($\leq 2\%$).



Die Konstitutionen der Propellane **23** und **26** sind analytisch und spektroskopisch (insbesondere UV-, Fluoreszenz- und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch) gesichert. Auch die Hydrierung von **26** zu **29** ist konstitutionssichernd. Bei den 1,2-Substitutionsaddukten an **22a** müssen dagegen die Konstitutionen (*E/Z*-Zuordnung mittels Anisotropie-Effekten, welche die $^1\text{H-NMR}$ -Signale von $\beta\text{-H}$, tris-Allyl-H und Aromaten-*o*-H im *E*-Isomeren bei tieferem Feld erwarten lassen) auch durch chemische Umwandlungen und Vergleiche mit Referenzsubstanzen gesichert werden. Die Neigung von **22a** zur Photoaddition aktivierter C–H-Bindungen ergibt sich zusätzlich aus der Umsetzung mit **30** und anschließend zu **32**.



Durch DDQ-Oxidation von *Z(E)*-**24** bzw. *Z(E)*-**27** und nachfolgende Ozonolyse bei -70°C werden **33**⁸⁾, aber nicht das unabhängig synthetisierte Isomere **34**⁸⁾, sowie **35** (identisch mit unabhängig synthetisiertem Material⁹⁾) erhalten.

Konkurrenz zwischen 1,2-Substitutions- und [2 + 2]-Cyclo-Addition

Obwohl zahlreiche elektronisch angeregte Alkene und Alkine zur Addition von C-H-Bindungen fähig sind (z. B. Alkane^{10a)}, Toluole^{10b)}, Alkohole^{10c)}, Ether^{10d)}, Amine^{10e)}, Vinyl-H^{10f)}, Aryl-H^{10g)}, acide C-H^{10h)}) und obwohl substituierende Additionen auch thermisch gelingen (z. B. Maleinsäureanhydrid^{11a)} und Cyclohexen^{11b)} mit Toluol oder Diphenylacetylen (**22a**) mit Cyclohexan bei 673 K¹²⁾), ist das Ausmaß der substituierenden Additionen der bis-allylischen C-H-Bindungen von **2**, **7** und **11** zunächst überraschend, da die Möglichkeiten der [2 + 2]-Cycloaddition und der En-Addition¹³⁾ bestehen. Tatsächlich werden En-Additionen hier höchstens spurenweise beobachtet.

Tab. 1. 1,2-Substitutionsaddition und [2 + 2]-Cycloaddition der elektronisch angeregten Alkene **1a**, **b**, **c**, **17** und **22a** mit den 1,4-Dienen **2**, **7** und **11**

Alken	1,4-Dien	Lösungsmittel	1,2-Substitutions-Addukte (%)	[2 + 2]-Cycloaddukte (%)	1,2-Subst./[2 + 2]-Cycl.
1a	7	7	9 (17)	8 (59)	22: 78
1a ^{a)}	7	C ₆ H ₁₂			19: 81
1a ^{a)}	7	CH ₃ CN			28: 72
1a	2	2	4a (12.5) + 5a (8.5)	3a (56) ⁴⁾	27: 73
1b	2	2	4b + 5b → 6b ^{b)} (16)	3b (51)	>24: 76
1c	2	2	4c + 5c → 6c ^{b)} (35)	3c (35)	>50: 50
1a	11	C ₆ H ₆	14 (19) + 15 (19)	12 (35) + 13 (4)	49: 51
1a ^{a)}	11	C ₆ H ₁₂			42: 58
1a ^{a)}	11	EtOH			44: 56
17	11	C ₆ H ₁₂	18 (68) + 19 (3.5)	—	100: 0
22a	2	2	24a (18) + 25a (9)	23a (41)	40: 60
22c	2	2	—	23c (68)	0: 100
22a	11	C ₆ H ₁₂	27 (16) + 28 (13)	26 (37)	44: 56

a) Analytischer Versuch (siehe exp. Teil). — b) Nach DDQ-Oxidation; die Oxidationsausbeute konnte nicht zuverlässig ermittelt werden.

Man erkennt aus Tab. 1, daß bei den Selektivitätsverhältnissen Werte zwischen 100:0 (**17***/**11**) und 0:100 (**22c***/**2**) vorkommen und daß keine einfache Korrelation

des Reaktionsergebnisses mit den elektrostatischen Eigenschaften der Reaktionspartner besteht. Offensichtlich beeinflussen mehrere Parameter das Reaktionsgeschehen. So muß beim Vergleich von **2** und **11** die unterschiedliche Zahl reaktiver Methylengruppen eine Rolle spielen. Daneben zeigt die geringe Variation der Selektivitäten von **2** und **7** mit **1a**, daß sterische und elektrostatische Effekte empfindlich zusammenwirken, denn bei **2** reagiert nur die elektronenreichere zentrale Doppelbindung, die **7** nicht zur Verfügung steht. Ein Konkurrenzexperiment zeigt, daß **11** insgesamt 100mal schneller mit **1a*** reagiert als **7**, so wie es dem Gang der (vertikalen) Ionisierungspotentiale (8.27 bzw. 8.82 eV)¹⁴⁾ im Sinne elektrostatischer Effekte entspricht.

Molekülmodelle zeigen, daß der primären Bindungsbildung zwischen **1*** oder **22*** und **2** sowie **11** nach dem üblichen Zweistufenmechanismus^{2,15)} zum Diradikal **36** oder **37** erhebliche sterische Hinderung entgegensteht, so daß sich die Reaktionspartner durch zufällig auftretende konformative Lücken zwingen müssen. Demnach kann erwartet werden, daß sich das Ausmaß der elektrostatischen Wechselwirkungen auch aus den Fluoreszenzspektren (unproduktive Exciplex-Emissionen) ablesen läßt (vgl. Lit.^{2,15)}). In Tab. 2 werden einige Fluoreszenzspektren in Cyclohexan und in **2** verglichen. Man erkennt, daß **2** in allen Fällen breite, mehr oder weniger stark langwellig verschobene Emissionen bewirkt. Nur in den besonders polaren Fällen mit **1c** und **22c** sind

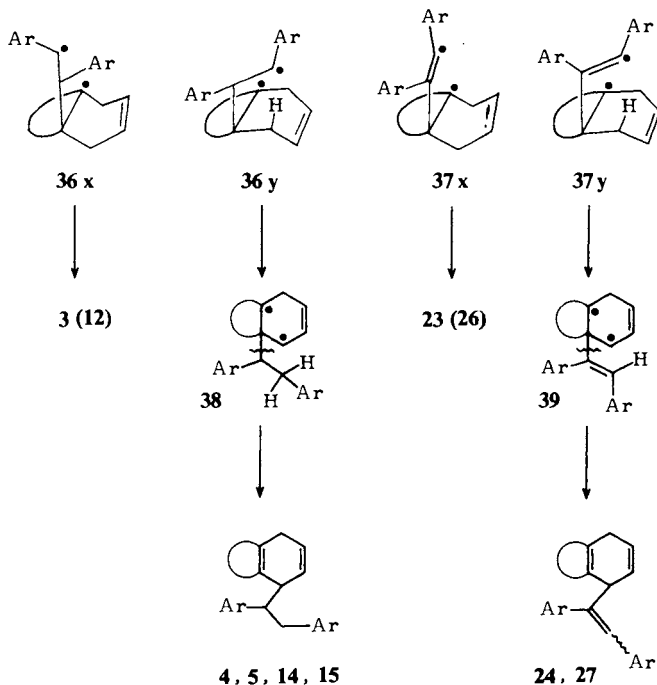
Tab. 2. UV-Absorption und Fluoreszenz von **1a** – **c**, **22a**, **c** und **23c** in Cyclohexan bzw. in **2**

Verb.	Solvens	$\lambda_{\max}^a)$	λ_{ex} [nm]	Fluoreszenz: $\lambda_{\max}^{\text{kor}}$ [nm] (Q_{rel})
1a	C ₆ H ₁₂	319 (sh)	320	337 (sh, 0.66), 351 (1.00), 365 (sh, 0.78), 385 (sh, 0.42)
1a	2	323 (sh)	335	340 (sh, 0.38), 350 (sh, 0.67), 365 (1.00), 375 (0.96)
1b	C ₆ H ₁₂	332	335	343 (0.76), 361 (1.00), 377 (0.65), 400 (sh, 0.28)
1b	2	334 (sh)	345	352 (sh, 0.52), 371 (1.00), 385 (0.93), 405 (sh, 0.56)
1c	C ₆ H ₁₂	339	345	351 (0.62), 371 (1.00), 390 (0.74), 409 (sh, 0.38)
1c	2	345 (sh)	345	435 (1.00), sehr breit: $\Delta\nu_{1/2} = 4500 \text{ cm}^{-1}$
22a	C ₆ H ₁₂ ^{b)}	297	280	303.5 (1.00), 314 (0.77), 323.5 (0.72), 335 (0.46), 345 (sh, 0.31)
22c	C ₆ H ₁₂	321	300	327 (1.00), 341 (0.73), 351 (0.71), 363 (0.33), 378 (sh, 0.18)
22c	2	325	320	398 (sh, 0.86), 418 (1.00), 443 (sh, 0.84) ^{c)}
23c	C ₆ H ₁₂	356 (sh)	320	390 (sh, 0.86), 405 (1.00), 430 (sh, 0.67), 450 (sh, 0.38)
23c	2	361 (sh)	320	400 (sh, 0.90), 411 (1.00), 425 (sh, 0.80), 445 (sh, 0.48)

a) Nur längstwelliges Maximum (längstwellige Schulter). – b) Korrigiertes Anregungsspektrum: $\lambda_{\max} = 297, 289, 280, 273, 265 \text{ nm}$; vgl. dagegen Lit.¹⁶⁾; wegen zu kurzwelliger Absorption nicht in **2** gemessen. – c) Die Fluoreszenzintensität nimmt bei 418 nm wegen sehr ähnlicher Fluoreszenz des schnell gebildeten Photoprodukts **23c** im Verlauf der Messung zu (hier in 15 min auf das Doppelte).

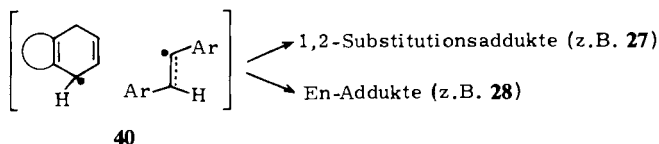
aber diesen (bei besonders starker Verschiebung) keine strukturierten Spektrenanteile mehr aufgesetzt, entsprechend nahezu völliger Löschung der unkomplexierten angeregten Partner. Weniger deutlich, wenn auch signifikant, sind die Zeichen elektrostatischer Wechselwirkung im elektronischen Grundzustand, d. h. in den UV-Spektren.

Die somit entgegen sterischer Hinderung elektrostatisch geförderten Angriffe auf die zentrale Doppelbindung von **2** sowie **11** führen laut Molekülmodell zweifellos auch aus sterischen Gründen zuerst zu (polaren) Diradikalen **36** und **37** in den Konformationen **x** und **y**, die beide wieder in die Komponenten zerfallen können. Aus **x** sollten sich sterisch und elektrostatisch günstig die Propellane **3**, **12** bzw. **23**, **26** bilden können. Für **y** besteht dagegen laut Modell eine sterisch günstige Möglichkeit der Wasserstoffübertragung zu den 1,3-Diradikalen **38** sowie **39**, die durch 1,2-Verschiebung in die 1,2-Substitutionsaddukte **4**, **5**, **14**, **15** sowie **24**, **27** übergehen können (vgl. z. B. Cyclopropan → Propen-Photoisomerisierungen¹⁷⁾ oder Thiadiazol- und Triazol-Photolysen¹⁸⁾).



Dieser Diradikal-Umlagerungsmechanismus kann auch auf die Bildung von **9**, **18** und **19** übertragen werden und ist besonders attraktiv, weil er zwanglos die Bildung der 1,2-Substitutionsaddukte, das fast völlige Fehlen von En-Addukten und den nur geringen Lösungsmiteleinfluß auf das Selektivitätsverhältnis (siehe Tab. 1) erklärt. Alternativ sind Mechanismen zu diskutieren, bei denen zuerst ein bis-allylisches Wasserstoffatom unter Bildung eines Käfig-Radikalpaares **40** übertragen wird. Aus diesem wäre dann nicht nur die Bildung von 1,2-Substitutionsaddukten, sondern auch von En-Addukten zu erwarten. Da En-Addukte in den vorliegenden Systemen aber höchstens spurenweise

auftreten, obwohl sie unter Bildung einer konjugierten Doppelbindung entstehen und sterisch freier sind, ist diese mechanistische Vorstellung weniger wahrscheinlich, auch wenn die Spindichte in Cyclohexadienyl-Radikalen bekanntlich in der Mitte höher ist als an den Enden¹⁹. Einige Nebenprodukte (siehe exp. Teil) könnten sich aber durchaus nach diesem Mechanismus außerhalb des Lösungsmittelkäfigs bilden.

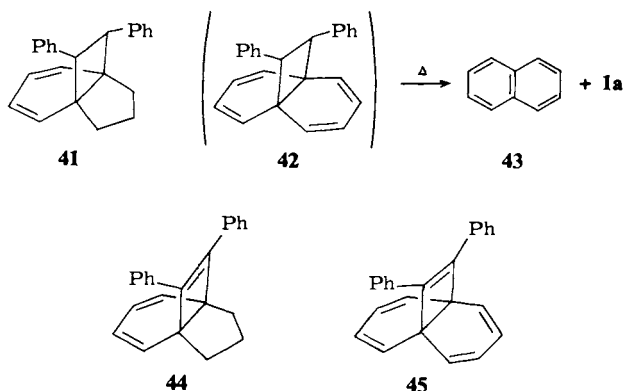


Die klare Präferenz der Bildung von **18** bei der Reaktion von **17** mit **11** bedeutet nach dem Diradikal-Umlagerungsmechanismus (analog **36 y** → **38**), daß wiederum der elektrostatisch bevorzugte Primärangriff am phenylgebundenen C zum Ziel führt (bei einem Radikalpaar-Mechanismus entsprechend **40** müßte die H-Übertragung bevorzugt an das carbonylgebundene C von **17** gehen; **19** bzw. **21** entsteht aber in viel geringerer Ausbeute als **18** bzw. **20**).

Bei der Bildung von **32** aus **22a** und **31** müssen die mechanistischen Fragen weitgehend offen bleiben, da sich das Gewicht z. T. gegenläufiger sterischer und elektrostatischer (siehe Tab. 2) Effekte nicht von vornherein abschätzen läßt. Jedenfalls erscheinen die Aussichten für die intramolekulare H-Übertragung in einem primär gebildeten 1,4-Diradikal (analog der Sequenz **37 y** → **39** → **27**) geometrisch günstig.

Dehydrierung der [4.n.2]Propellane

Der Nutzen der jetzt leicht zugänglichen Propellane **3**, **12**, **23** und **26** mit isolierten Doppelbindungen in Sechsringen wird erhöht durch deren Dehydrierbarkeit zu neuen [4.4(3).2]Propellanen mit konjugierten Doppelbindungen in den Sechsringen. So erhält man durch Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) und anschließende Behandlung mit Lithiumchlorid in Dimethylformamid (DMF)²⁰ bzw. 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (DBN) in Tetrahydrofuran (THF)²¹ die stärker ungesättigten Propellane **41**, **44** und **45**. Nur bei der Dehydrierung von **12** wurde kein Propellan **42**, sondern Naphthalin



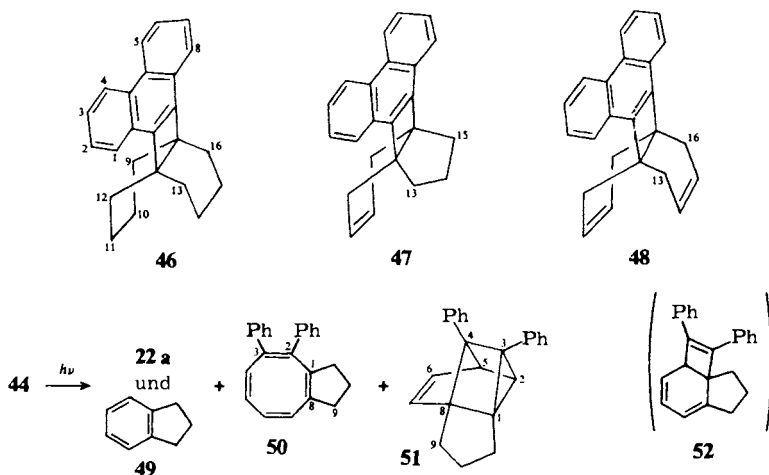
(43) und 1a erhalten. Die offensichtliche Thermolabilität des naheliegenden Zwischenprodukts 42 wird verständlich, wenn man zum Vergleich Tricyclo[4.4.2.0^{1,6}]dodeca-2,4,7,9-tetraen (wie 42, aber ohne Phenylgruppen) heranzieht (bei 150 °C wurde $\tau_{1/2} = 7$ h gemessen)²²⁾ und die beträchtliche Benzylstabilisierung²³⁾ berücksichtigt, die beim vermutlich zweistufigen Zerfall des phenylsubstituierten Derivats 42 wirken sollte.

An der Konstitution der Propellane 41, 44 und 45²⁴⁾ lassen die analytischen und spektroskopischen Daten sowie die Photolyseergebnisse (siehe unten) keinen Zweifel, auch wenn beim sehr lichtempfindlichen 45 die sonst für 1,2-Diphenylcyclobutenderivate typische Fluoreszenz³⁾ bei Raumtemperatur nicht nachweisbar auftritt.

Photolyse der [4.n.2]Propellane

Die zahlreichen am Vierring phenylsubstituierten Propellane unterschiedlichen Hydrierungsgrads sind intramolekularen Photoreaktionen zugänglich. 3a – c, 12 und 41 spalten sich photochemisch ($\lambda = 253.7$ nm) bei 298 und 83 K glatt im Sinne der [2 + 2]-Cycloreversion zu 1 und dem betreffenden Alken, so wie das nach dem *cis*-Effekt bei Cyclobutanspaltungen^{2,25)} erwartet werden muß.

Bei den Propellanen mit 1,2-Diphenylcyclobuten-Strukturelementen interessiert das Photolyseergebnis in Abhängigkeit vom Hydrierungsgrad. Für 29, 23a, 26 erhält man, trotz unterschiedlicher UV- und Fluoreszenz-Spektren, aber wie nach der Analyse von Lit.³⁾ erwartet, nur Cyclisierung und Oxidation zu den Phenanthrenderivaten 46, 47 und 48, d. h. keine Abspaltung von Diphenylacetylen (22a). Die Schraubenkonformation der *cis*-Stilben-Einheit ist nach der Lichtabsorption in allen drei Fällen durch die Methylen-H sterisch stabilisiert. Die Quantenausbeuten (0.02; 0.03; 0.07) sind nicht sehr groß, man beobachtet intensive Fluoreszenz. In völligem Gegensatz dazu gibt es bei den dehydrierten Propellanen 44 und 45 keine Photocyclisierung mit nachfolgender Oxidation zu Phenanthrenderivaten, sondern überwiegend Abspaltung von 22a. Offenbar können sich nach der Lichtanregung die Phenylgruppen nahezu ungehindert (d. h. ohne Energieverlust) voneinander weg drehen, wodurch *o,o'*-Verknüpfung vermieden wird (vgl. Lit.³⁾).



Die räumlich günstig angeordneten konjugierten Doppelbindungen in **44** und **45** lassen auch deren Beteiligung an intramolekularen Umlagerungen und Cycloadditionen erwarten. So können **50** und **51** aus **44** gewonnen werden, da sie die chromatographische Aufarbeitung überleben (aus **45** entstehen neben **22a** labile Produkte). Die Bildung von **50** muß wohl über eine einleitende 1,5-C-Verschiebung²⁶⁾ zum anschließend den Cyclobutenring öffnenden Zwischenprodukt **52** formuliert werden, während **51** durch intramolekulare [2 + 2]-Cycloaddition^{15,27)} entsteht.

Die Konstitution der Produkte **50** und **51** wird durch die analytischen und spektroskopischen Daten belegt. Zur Sicherung des Orts der Phenylgruppen in **50** dienen vor allem die Fernkopplungen im ¹³C-NMR-Spektrum. Das ¹³C-NMR-Spektrum von **51** weist, wie erforderlich, die Signale von 4 quartären aliphatischen C-Atomen auf, und auch die Kopplungskonstanten im ¹H-NMR-Spektrum sichern die Konstitution **51**.

Anmerkungen

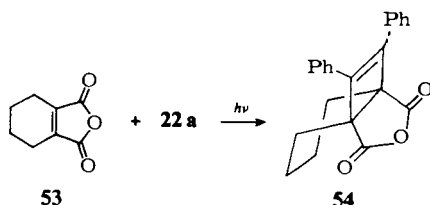
Die Photoadditionen der Stilbene **1** und Diarylacetylene **22** an **2** oder **11** verlaufen trotz beträchtlicher sterischer Hinderung, die die Emission von Exciplexfluoreszenz fördert, mit bemerkenswerter Leichtigkeit. Dabei werden ohne Zweifel elektrostatische Anziehungen zwischen den Reaktionspartnern genutzt. Mit Hilfe des vielfach bewährten Diradikalmechanismus^{2,15)} läßt sich verstehen, weshalb die Propellane und die 1,2-Substitutionsaddukte bei den Produkten überwiegen. Die Selektivität zwischen den Hauptreaktionen kann noch nicht vorausgesagt werden, vor allem weil die relativen Geschwindigkeiten der nahezu aktivierungsfreien Reaktionen kurzlebiger Diradikale (z. B. Zerfall, Cyclisierung, Umlagerung) noch kaum abzuschätzen sind und weiteres empirisches Material gesammelt werden muß. Dennoch reichen die bisherigen Daten aus, um präparativen Nutzen für die Synthese weiterer, sterisch sehr behinderter Verbindungen ziehen zu können²⁸⁾. Da äußere Einflüsse nur unbedeutende Ausbeuteverschiebungen bewirken, sollten weitere Studien vor allem innere Effekte (z. B. Deuterium-Isotopeneffekte oder weitere Variation eines der über eine Doppelbindung verbundenen Ringe) berücksichtigen.

Die Anwendungsbreite der 1,2-Substitutionsaddition, für die ein neuer Mechanismus über umlagernde 1,4-Diradikale diskutiert wird, um das fast völlige Fehlen von En-Addukten zu erklären, ist noch abzustecken, und es darf vermutet werden, daß zahlreiche bisher mangels topologischer Unterscheidungsmöglichkeit als En-Addition¹⁾ bezeichnete Reaktionen in Wirklichkeit unter diesen Typ fallen. Dabei ist auch zu berücksichtigen, daß den unter Lit.¹⁰⁾ zusammengefaßten formal verwandten Reaktionen z. T. sehr unterschiedliche Reaktionsmechanismen zugrundeliegen dürften.

Der Nutzen der zweifellos erweiterungsfähigen Propellansynthese, bei der nicht bicyclische²⁹⁾, sondern acyclische Additionspartner elektronisch angeregt werden, ist bereits durch Dehydrierungsreaktionen und anschließende Photolysen, die den dafür abgeleiteten Regeln folgen³⁾, nachgewiesen. Die vorliegende Serie arylsubstituierter [4.n.2]Propellane unterschiedlichen Hydrierungsgrads erscheint auch zum Studium weiterer Konformationseffekte geeignet.

Interessant und ergiebig ist auch die Umsetzung des elektronenarmen Alkens **53** mit **22a** zu **54** (siehe exp. Teil; **1a** bildet mit **53** kein Propellan, sondern Spirooxetane⁴⁾). Da

kurzwellig angeregt werden muß, ist nicht klar, welcher Reaktionspartner als elektronisch angeregte Komponente fungiert³⁰). Die Polarität dürfte jedenfalls im Vergleich zu den oben beschriebenen Photocycloadditionen hier umgedreht sein.



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Wissenschaftlichen Gesellschaft Freiburg, Breisgau danken wir für großzügige Sachbeihilfen, Professor H. Prinzbach (Freiburg) für zahlreiche Meßgelegenheiten und Dr. D. Hunkler sowie Professor H. Fritz (CIBA-GEIGY AG, Basel) für die Messung der ¹H-NMR-Hochfeld- sowie ¹³C-NMR-Spektren.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte, UV-, Emissions-, IR-Spektren, Hochdruckflüssigchromatographie (HPLC), (präparative) Schichtchromatographie (DC), katalytische Hydrierungen, präparative Belichtungen, Molekülmodelle, Tieftemperaturtechnik und Mikroanalysen: s. Lit.³¹). – ¹H-NMR-Spektren: Varian A-60 D, XL-100, EM390, Bruker HX 180, WM 250, HX 360; interner Standard Tetramethylsilan. – ¹³C-NMR-Spektren: Varian XL-100, Bruker WM 250, WP 80. – Gaschromatographie (GC): siehe Lit.²). – MS: Atlas CH-4-Gerät. – UV-Quantenausbeute-Messungen: s. Lit.^{3,15}); die nicht isolierten Phenanthrenderivate (46, 47) wurden an ihren besonders charakteristischen UV-Spektren erkannt und bestimmt (vgl. 48 und Lit.³)).

Abkürzungen: DBN = 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en; DDQ = 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-p-benzochinon; DMF = Dimethylformamid; MTHF = 2-Methyltetrahydrofuran; NBS = N-Bromsuccinimid; sh = Schulter; THF = Tetrahydrofuran.

trans-10,11-Diphenyltricyclo[4.3.2.0^{1,6}]undec-3-en (3a)⁴), *erythro*- (4a)⁴), *threo*-4-(1,2-Diphenylethyl)-2,3,4,7-tetrahydroinden (5a)⁴ und 4-(1,2-Diphenylethyl)-2,3-dihydroinden (6a)⁴)

3a: C₂₃H₂₄ (300.4) Ber. C 91.95 H 8.05 Gef. C 91.90 H 7.81

4a: ¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃): δ = 7.3–7.0 (10 Aromaten-H, m); 6.00 (5-H, mc, J = 10; 3.5; 2.2; 1.8 Hz); 5.81 (6-H, mc, J = 10; 3.7; 2.7; 1.5 Hz); 3.29 (α-H, mc, J = 8; 7.5; 4 Hz); 3.15–3.01 (β-H + β'-H, m, J = 14; 8; 7.5 Hz); 3.15–3.01 (4-H, m, J = 7; 7; 4; 3.5; 1.5 Hz); 2.56–2.40 (3-H, m); 2.4–2.26 (7_{eq}-H, m, J = 22; 7; 3.7; 1.8 Hz); 2.15–1.95 (7_{ax}-H, m, J = 22; 7; 2.7; 2.2 Hz); 2.15–1.95 (1-H + 1'-H + 3'-H, m); 1.79–1.67 (2-H + 2'-H, m). – ¹³C-NMR (90.5 MHz, CDCl₃): δ = 142.0; 141.1; 134.6; 134.0; 128.9 (2C); 128.8; 128.7 (2C); 128.2 (2C); 127.5; 127.1; 125.9; 125.8; 125.8; 49.7; 41.8; 38.9; 35.5; 34.0; 27.7; 22.0.

5a: ¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃): δ = 7.2–6.9 (10 Aromaten-H, m); 5.90 (6-H, mc, J = 10; 1.5; ΣJ = 6.5 Hz); 5.68 (5-H, mc, J = 10; 3.5; ΣJ = 4 Hz); 3.38 (α-H, dt, J = 10.5; 4.5; 4 Hz); 3.05 (4-H, mc, J = 4; 3.5; 1.5 Hz); 2.92 (β-H, dd, J = 14.5; 10.5 Hz); 2.81 (β'-H, dd, J = 14.5; 4.5 Hz); 2.72–2.56 (7_{ax}-H + 7_{eq}-H, m, ΣJ = 6.5; 4 Hz); 2.58–2.42 (3-H, m); 2.34–2.21 (1-H + 1'-H + 3'-H, m); 1.90–1.76 (2-H + 2'-H, m). – ¹³C-NMR (90.5 MHz, CDCl₃): δ = 143.2; 141.5; 135.0; 134.3; 128.9; 128.8 (2C); 128.7 (2C); 128.0 (2C); 127.9; 126.5; 125.9; 125.5; 125.4; 48.8; 44.8; 35.8; 34.4; 33.9; 28.1; 21.8.

6a: Farbloses Öl. – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CCl_4): siehe Lit. ⁴⁾.

$\text{C}_{23}\text{H}_{22}$ (298.4) Ber. C 92.57 H 7.43 Gef. C 92.29 H 7.59

Unabhängige Synthese von 6a aus Z-24: 0.30 g (1.0 mmol) **Z-24**⁴⁾ werden in 20 ml siedendem wasserfreiem Benzol 3 h mit 0.35 g (1.5 mmol) DDQ behandelt. Man filtriert, dampft das Filtrat rotierend i. Vak. ein und filtriert den Rückstand mit Cyclohexan über 20 g Kieselgel. Das so gewonnene Öl wird in 20 ml Essigester mit 20 mg Platindioxid bis zur Aufnahme von 25 ml Wasserstoff (Normaldruck; 25 °C) hydriert. Durch präp. DC an 50 g Kieselgel mit Cyclohexan erhält man 180 mg (60%) **6a**, das durch Kurzwegdestillation ($5 \cdot 10^{-4}$ Torr, Badtemp. 120 °C) rein erhalten wird und mit dem oben gewonnenen Material identisch ist (auch IR-Vergleich).

trans-10,11-Bis(4-chlorphenyl)tricyclo[4.3.2.0^{1,6}]undec-3-en (3b) und 4-[1,2-Bis(4-chlorphenyl)ethyl]-2,3-dihydroinden (6b): 1.0 g (4.0 mmol) *trans-4,4'*-Dichlorstilben (**1b**)³²⁾ in 120 ml 2,3,4,7-Tetrahydroinden (**2**) werden 2 d unter Durchleiten von Stickstoff mit einem Quecksilberhochdruckbrenner (Hanau Q-81) durch ein Pyrexfilter belichtet. Das überschüssige Reagens wird i. Vak. abdestilliert (Badtemp. bis max. 40 °C) und der Rückstand in 50 ml wasserfreiem Benzol 5 h mit 1.0 g (4.4 mmol) DDQ gerührt. Man filtriert das ausgefallene 2,3-Dichlor-5,6-dicyanhydrochinon ab, verdampft das Solvens rotierend i. Vak. und filtriert den Rückstand mit 50 ml Dichlormethan über 10 g Kieselgel. Das Reaktionsgemisch enthält **3b** und **6b** im Verhältnis 76:24 ($^1\text{H-NMR}$ -Analyse). Durch präp. DC an 200 g Kieselgel mit Cyclohexan/Dichlormethan (10:1) werden 0.76 g (51%) **3b** und 0.24 g (16%) **6b** erhalten und durch Kurzwegdestillation ($5 \cdot 10^{-4}$ Torr, Badtemp. 120 °C) vom Lösungsmittel befreit.

3b: $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.25-7.0$ (8 Aromaten-H, m); 5.95–5.85 (1 H, m); 5.75–5.65 (1 H, m); 3.67 (1 H, AB, $J = 10.5$ Hz); 3.42 (1 H, BA, $J = 10.5$ Hz); 2.49 (1 H, dd, $J = 16$; 6 Hz); 2.05–1.85 (3 H, m); 1.75–1.15 (6 H, m).

$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{Cl}_2$ (369.3) Ber. C 74.80 H 6.00 Cl 19.20 Gef. C 74.81 H 6.32 Cl 19.08

6b: $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CCl_4): $\delta = 7.1-6.6$ (11 Aromaten-H, m); 4.1–3.9 (1 H, XAB); 3.3–2.9 (2 H, ABX); 2.76 (2 H, t, $J = 7$ Hz); 2.47 (2 H, t, $J = 7$ Hz); 1.83 (2 H, quint, $J = 7$ Hz).

$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{Cl}_2$ (367.3) Ber. C 75.21 H 5.49 Cl 19.30 Gef. C 75.37 H 5.41 Cl 19.36

trans-10,11-Bis(4-cyanphenyl)tricyclo[4.3.2.0^{1,6}]undec-3-en (3c) und 4-[1,2-Bis(4-cyanphenyl)ethyl]-2,3-dihydroinden (6c): 0.26 g (1.13 mmol) *trans-4,4'*-Dicyanstilben (**1d**)³³⁾ in 120 ml 2,3,4,7-Tetrahydroinden (**2**) werden 2 d unter N_2 in einer Umlaufapparatur mit einem Quecksilberhochdruckbrenner (Hanau Q-81) durch ein Pyrexfilter belichtet. Das überschüssige Reagens wird i. Vak. abdestilliert (Badtemp. bis max. 40 °C) und der Rückstand in 20 ml wasserfreiem Benzol 5 h mit 0.30 g (1.3 mmol) DDQ gerührt. Man filtriert, dampft das Solvens rotierend i. Vak. ab und kristallisiert aus 5 ml Methanol bei –20 °C 70 mg (18%) **3c** (Schmp. 162 °C). Durch präp. DC des Mutterlaugenrückstands an 200 g Kieselgel mit Dichlormethan/Cyclohexan (3:1) werden weitere 70 mg (zusammen 35%) **3c** und 135 mg (35%) **6c** (Schmp. 122 °C, Methanol) isoliert.

3c: IR (KBr): 2215 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.6-7.0$ (8 Aromaten-H, m); 6.0–5.7 (1 H, m); 5.7–5.4 (1 H, m); 3.73 (1 H, AB, $J = 10.5$ Hz); 3.49 (1 H, BA, $J = 10.5$ Hz); 2.50 (1 H, dd, $J = 16$; 6 Hz); 2.1–1.1 (9 H, m).

$\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{N}_2$ (350.4) Ber. C 85.68 H 6.33 N 7.99 Gef. C 85.41 H 6.22 N 7.96

6c: IR (KBr): 2215 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CCl_4): $\delta = 7.5-6.8$ (11 Aromaten-H, m); 4.3–4.1 (1 H, XAB); 3.5–3.1 (2 H, ABX); 2.79 (2 H, t, $J = 7$ Hz); 2.48 (2 H, t, $J = 7$ Hz); 1.85 (2 H, quint, $J = 7$ Hz).

$\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{N}_2$ (348.4) Ber. C 86.17 H 5.79 N 8.04 Gef. C 85.94 H 5.55 N 7.92

Photoreaktion von trans-4,4'-Dimethoxystilben (1d) mit 2,3,4,7-Tetrahydroinden (2): 1.0 g (4.2 mmol) **1d** (Fa. Ega-Chemie, Steinheim) in 120 ml **2** werden 4 d unter Durchleiten von Stickstoff mit einem Quecksilberhochdruckbrenner (Hanau Q-81) durch ein Pyrexfilter belichtet. Das überschüssige Reagens wird i. Vak. abdestilliert (Badtemp. max. 40°C). Die ¹H-NMR-Spektren des Rohgemischs oder der Fraktionen nach präp. DC an 300 g Kieselgel mit Cyclohexan/Benzol (1:1) geben keinen Hinweis auf ein Propellan **3d** oder auf Substitutionsaddukte (**4d** oder **5d**). Ebenso wenig gelingt es, nach Behandlung des Rohgemischs in 50 ml Benzol mit 1.0 g (4.4 mmol) DDQ (5 h) als Oxidationsprodukt die Verbindung **6d** ¹H-NMR-spektroskopisch nachzuweisen.

syn-7,anti-8-Diphenylbicyclo[4.2.0]oct-3-en (8) und 3-(1,2-Diphenylethyl)-1,4-cyclohexadien (9): 1.0 g (5.6 mmol) *trans*-Stilben (**1a**) in 20 ml 1,4-Cyclohexadien (**7**) werden unter N₂ 5 d mit einem Quecksilberhochdruckbrenner (Hanau Q-81) durch ein Pyrexfilter belichtet. Man kondensiert das überschüssige Reagens i. Vak. in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Vorlage und chromatographiert den Rückstand an 100 g Kieselgel mit Cyclohexan. Nach 500 ml Vorlauf eluieren 0.86 g (59%) **8** [Schmp. 31°C (Ethanol)] in 200 ml und 0.25 g (17%) **9** (farbloses Öl, Reinigung durch Kurzwegdestillation: 5 · 10⁻⁴ Torr, Badtemp. 100°C) in 250 ml. Mit Cyclohexan/Benzol (5:1) lassen sich anschließend 80 mg (8%) der Stilben-Dimeren¹⁾ eluieren.

8: ¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃): δ = 7.53–7.48 (1 Aromaten-H, m); 7.38–7.11 (9 Aromaten-H, m); 5.83–5.75 (3-H + 4-H, m); 3.84 (7-H, dAB, *J* = 10.5; 8.5 Hz); 3.62 (8-H, dBA, *J* = 10.5; 9.5 Hz); 2.84 (6-H, dddd, *J* = 8.5; 8.5; 8.5; 5 Hz); 2.70 (1-H, mc, *J* = 9.5; 8.5; 6.5; 2 Hz); 2.23 (2-H_{ax}, mAB, *J* = 18; 6.5 Hz u. a.); 2.10 (2-H_{eq}, mBA, *J* = 18; 2 Hz u. a.); 1.95 (5-H_{ax}, mAB, *J* = 18; 8.5 Hz u. a.); 1.79 (5-H_{eq}, mBA, *J* = 18; 5 Hz u. a.).

9: ¹H-NMR (90 MHz, CCl₄): δ = 7.3–6.8 (10 Aromaten-H, m); 5.8–5.45 (4H, symm. m); 3.3–2.6 (4H, m); 2.6–2.3 (2H, m).

C₂₀H₂₀ (260.4) Ber. C 92.26 H 7.74 **8:** Gef. C 92.37 H 7.96

9: Gef. C 92.12 H 7.67

Oxidation von 9 zu 1,1,2-Triphenylethan (10): 160 mg (0.61 mmol) **9** in 20 ml wasserfreiem Benzol werden mit 160 mg (0.70 mmol) DDQ 3 h bei 25°C gerührt. Man filtriert, dampft zur Trockne ein und erhält durch präp. DC an 20 g Kieselgel mit Cyclohexan 108 mg (67%) **10**, Schmp. 54–55°C (Lit.^{5a}) 56°C). – ¹H-NMR (60 MHz, CCl₄): δ = 7.4–6.8 (15 Aromaten-H, m); 4.13 (1H, t, *J* = 8 Hz); 3.26 (2H, d, *J* = 8 Hz) (gute Übereinstimmung mit Lit.^{5b}).

trans-11,12-Diphenyltricyclo[4.4.2.0^{1,6}]dodeca-3,8-dien (12), 1,2,2a,3,4,7,8,8a-Octahydro-1,2-diphenylcyclobuta[b]naphthalin (13), erythro- (14) und threo-1-(1,2-Diphenylethyl)-1,4,5,8-tetrahydronaphthalin (15): 3.0 g (17 mmol) *trans*-Stilben (**1a**) werden mit 38 g (288 mmol) 1,4,5,8-Tetrahydronaphthalin (**11**) in 100 ml Benzol unter N₂ 3 d mit einem Quecksilberhochdruckbrenner (Hanau Q-81) durch ein Pyrexfilter belichtet. Das Lösungsmittel wird rotierend i. Vak. abdestilliert, überschüssiges **11** absublimiert (60°C; 0.01 Torr) und der Rückstand über 20 g Kieselgel mit Cyclohexan filtriert. Aus 20 ml Ethanol kristallisieren bei 0°C 1.32 g (25%) **12** (Schmp. 122°C). Durch Einengen der Mutterlauge werden 0.71 g (13.5%) **15** (Schmp. 97°C) erhalten. Die so gewonnene Mutterlauge enthält laut GC-Analyse (1% SE 30; 2 m; 210°C) 520 mg (zusammen 35%) **12**, 210 mg (4%) **13**, 280 mg (zusammen 19%) **15** und 1.00 g (19%) **14** neben 80 mg der Stilben-Dimeren¹⁾ und nicht identifizierten Produkten in Ausbeuten von ≤1%. Das Gemisch wird durch präp. DC an 300 g SiO₂ zunächst mit Cyclohexan/Tetrachlormethan (2:1), dann mit Cyclohexan/Benzol (1:1) getrennt. Anschließend erhält man die empfindlichen Öle **13** und **14** durch präp. HPLC (16-mm-Säule; 7 µm LiChrosorb RP-18; 90proz. Methanol, 30 ml/min, 50 mg pro Injektion) und Kurzwegdestillation analysenrein.

12: ¹H-NMR (90 MHz, CCl₄)^{d)}; (360 MHz, CDCl₃): δ = 7.30–7.12 (10 Aromaten-H, m); 5.90 (4-H + 9-H, dddAB, *J* = 9.5; 6; 3; 3 Hz); 5.74 (3-H + 8-H, dddBA, *J* = 9.5; 6; 3; 3 Hz); 3.95 (11-H + 12-H, s); 2.30 (5-H_{eq} + 10-H_{eq}, dAB, *J* = 16.5; 6 Hz); 2.06 (5-H_{ax} + 10-H_{ax}, mBA, *J* =

16.5; 3; 3; 2.5 Hz); 1.93 (2-H_{eq} + 7-H_{eq}, dAB, $J = 16.5$; 6 Hz); 1.69 (2-H_{ax} + 7-H_{ax}, mBA, $J = 16.5$; 3; 3; 2.5 Hz).

13: ¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.3 - 7.0$ (10 Aromaten-H, m); 5.81 - 5.63 (5-H + 6-H, m); 3.83 (1-H, dAB, $J = 10$; 9 Hz); 3.59 (2-H, dBA, $J = 10$; 9 Hz); 2.90 (8a-H, dddd, $J = 9$; 8.5; 8.5; 4 Hz); 2.77 (2a-H, dddd, $J = 9$; 8.5; 6.5; 2 Hz); 2.20 (3-H_{ax}, br.dd, $J = 17$; 6.5 Hz); 1.95 (3-H_{eq}, br.dd, $J = 17$; 2 Hz); 1.85 (8-H_{ax}, br.dAB, $J = 17.5$; 8.5 Hz); 1.62 (8-H_{eq}, br.dBA, $J = 17.5$; 4 Hz); 1.43 (4H, br.s, $\Delta v_{1/2} = 3.5$ Hz).

15: ¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.35 - 7.0$ (10 Aromaten-H, m); 5.91 (3-H, md, $J = 10$ Hz); 5.81 (6-H, mAB, $J = 10$ Hz); 5.74 (7-H, mBA, $J = 10$ Hz); 5.53 (2-H, md, $J = 10$ Hz); 3.45 (α -H, ddd, $J = 11$; 4; 4 Hz); 3.1 - 2.95 (1-H, mc, $J = 4$ Hz u. a.); 2.98 (β -H, dd, $J = 14.5$; 11 Hz); 2.88 (β' -H, dd, $J = 14.5$; 4 Hz); 2.88 - 2.82 (4-H_{ax} + 4-H_{eq}, m); 2.72 - 2.49 (4H, m).

14: ¹H-NMR (360 MHz, C₆D₆): $\delta = 7.3 - 6.9$ (10 Aromaten-H, m); 5.95 (2-H, mAB, $J = 10$; 4.5; 2.5; 1 Hz); 5.75 (3-H, mBA, $J = 10$; 4.5; 2; 1 Hz); 5.67 (7-H, mAB, $J = 10$; 3 Hz u. a.); 5.59 (6-H, mBA, $J = 10$; 1.5 Hz u. a.); 3.29 (α -H, ddd, $J = 8$; 7.5; 3.5 Hz); 3.03 (β -H, dAB, $J = 14$; 7.5 Hz); 2.94 (β' -H, dBA, $J = 14$; 8 Hz); 2.89 - 2.77 (8-H, m, $J = 3$; 1.5 Hz u. a.); 2.80 (1-H, mc, $J = 7$; 4.5; 4; 3.5; 1 Hz); 2.28 - 2.14 (5-H + 5'-H + 8'-H, m); 1.91 (4-H_{eq}, mAB, $J = 21$; 4.5; 4; 1 Hz); 1.51 (4-H_{ax}, mBA, $J = 21$; 7; 2.5; 2 Hz).

C₂₄H₂₄ (312.4) Ber. C 92.26 H 7.74 12: Gef. C 92.51 H 7.81

13: Gef. C 92.00 H 7.64

14: Gef. C 92.17 H 7.70

15: Gef. C 92.08 H 7.67

1-(1,2-Diphenylethyl)naphthalin (16): 0.20 g (0.64 mmol) 15 (oder 0.20 g 14) werden in 20 ml wasserfreiem Benzol mit 0.32 g (1.4 mmol) DDQ 2 h rückfließend erhitzt. Man filtriert, destilliert das Lösungsmittel rotierend i. Vak. ab und reinigt durch präp. DC an 30 g Kieselgel mit Cyclohexan/Tetrachlormethan (1:1). 0.125 g (63%) [bzw. 0.11 g (55%)] 16, Schmp. 82 °C (Methanol). - ¹H-NMR (90 MHz, CCl₄): $\delta = 8.05 - 7.8$ (1 Aromaten-H, m); 7.8 - 7.5 (2 Aromaten-H, m); 7.5 - 7.15 (4 Aromaten-H, m); 7.15 - 6.8 (10 Aromaten-H, m); 4.89 (α -H, dd, $J = 9$; 6.5 Hz); 3.46 (β -H, dAB, $J = 13.5$; 6.5 Hz); 3.34 (β' -H, dBA, $J = 13.5$; 5 Hz).

C₂₄H₂₀ (308.4) Ber. C 93.46 H 6.54 Gef. C 93.16 H 6.31

Belichtung von *trans*-Zimtsäure-methylester (17) mit 1,4,5,8-Tetrahydronaphthalin (11); Oxidation der Produkte zu 3-(1-Naphthyl)-3-phenyl- (20) und 2-(1-Naphthyl)-3-phenylpropionsäure-methylester (21): 2.0 g (12.3 mmol) 17 werden mit 20 g (150 mmol) 11 in 60 ml Cyclohexan unter N₂ 3 d mit einem Quecksilberhochdruckbrenner (Hanau Q-81) durch ein Pyrexfilter belichtet. Das Lösungsmittel wird rotierend i. Vak. abdestilliert und überschüssiges 11 bei 50 °C/10⁻³ Torr absublimiert. Zur Trennung von hochmolekularem Material filtriert man den Rückstand mit Dichlormethan über 50 g Kieselgel und analysiert das Produktgemisch durch GC (1% SE 30, 2 m, 200 °C): 2 Diastereomere (1.37 g + 1.10 g, zusammen 68%) 18, 130 mg (3.6%) 19 und 120 mg (3.3%) eines nicht aufgeklärten Isomeren. Nach Zusatz von 110 ml wasserfreiem Benzol und 4.1 g (18 mmol) DDQ wird 4 h gerührt, filtriert, das Lösungsmittel rotierend i. Vak. abgedampft und der Rückstand zuerst an 100 g Kieselgel mit Tetrachlormethan/Dichlormethan (1:1), dann durch präp. DC an 300 g Kieselgel mit Benzol gereinigt: 1.93 g (54%) 20, Schmp. 67 °C (Methanol), 110 mg (3%) 21 (Kurzwegdestillation, 100 °C, 5 · 10⁻⁴ Torr) und 110 mg einer unbekannteren Verbindung (laut ¹H-NMR kein Vierringprodukt).

20: IR (KBr): 1730 cm⁻¹ (C=O). - ¹H-NMR (90 MHz, CCl₄): $\delta = 8.2 - 7.95$ (1 Aromaten-H, m); 7.85 - 7.5 (2 Aromaten-H, m); 7.5 - 7.0 (9 Aromaten-H, m); 5.29 (3-H, t, $J = 8$ Hz); 3.50 (3H, s); 3.04 (2-H₂, d, $J = 8$ Hz).

C₂₀H₁₈O₂ (290.3) Ber. C 82.73 H 6.25 Gef. C 82.63 H 6.00

21: $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.16-8.08$ (1 Aromaten-H, m); $7.91-7.74$ (2 Aromaten-H, m); $7.59-7.40$ (4 Aromaten-H, m); $7.35-7.11$ (5 Aromaten-H, m); 4.68 (2-H, dd, $J = 9.5; 5.5$ Hz); 3.62 (3-H, dAB, $J = 14; 9.5$ Hz); 3.61 (3H, s); 3.15 (3-H, dBA, $J = 14; 5.5$ Hz) (die Rotation um die C-C-Einfachbindung ist behindert; *anti*-Stellung der Arenreste).

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (290.3) Ber. C 82.73 H 6.25 Gef. C 82.52 H 6.13

Unabhängige Synthese von 20: Entsprechend der Vorschrift für den Ethylester⁶⁾ wird die Mischung aus 500 mg (2.2 mmol) 1-Naphthyl-phenyl-ke-ton (35)⁹⁾ in 10 ml wasserfreiem Benzol, 250 mg (3.8 mmol) Zink und 500 mg (3.3 mmol) Bromessigsäure-methylester 1 h rückfließend erhitzt, danach mit 10 ml 2N H_2SO_4 durchgeschüttelt, mit Benzol nachextrahiert und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Man fügt 5 ml POCl_3 hinzu, erhitzt 5 h rückfließend, gießt auf Eis, extrahiert mit Benzol und reinigt durch präp. DC an 60 g Kieselgel mit Benzol: 210 mg (35%) β -(1-Naphthyl)zimtsäure-methylester [$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4): $\delta = 8.0-7.0$ (12 Aromaten-H, m); 6.65 (α -H, s); 3.25 (3H, s)], die in 20 ml Essigester nach Zugabe von 20 mg Platindioxid bis zur Aufnahme von ca. 30 ml Wasserstoff katalytisch hydriert werden (zum Teil Hydrierung des Naphthalinrings). Man erhält nach präp. DC an 30 g Kieselgel mit Benzol und Kristallisation aus Methanol 30 mg (14%) **20**, Schmp. $65-66^\circ\text{C}$ (IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Vergleich mit dem oben gewonnenen Produkt).

*10,11-Diphenyltricyclo[4.3.2.0^{4,6}]undeca-3,10-dien (23a)*⁴⁾, (*Z*)-, (*E*)-4-(1,2-Diphenylethenyl)-2,3,4,7-tetrahydroinden (**24**)⁴⁾ und 5-(1,2-Diphenylethenyl)-2,3,4,5-tetrahydroinden (**25**)

23a: UV⁴⁾ (Ether/Ethanol = 1:1, 83 K): λ_{max} (E_{rel}) = 295 (sh, 0.78), 306.5 (0.95), 318 (1.00), 330 nm (sh, 0.67).

$\text{C}_{23}\text{H}_{22}$ (298.4) Ber. C 92.57 H 7.43 Gef. C 92.34 H 7.16

Z-24: Oxidationsempfindliches, nicht unzersetzt destillierbares Öl. - $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, C_6D_6): $7.15-6.85$ (10 Aromaten-H, m); 6.54 (β -H, s); 5.82 (5-H, mAB, $J = 10; 3.5$; $\Sigma J = 4$ Hz); 5.69 (6-H, mBA, $J = 10; 1.8$; $\Sigma J = 6.5$ Hz); 3.84 (4-H, mc, $J = 3.5; 1.8$ Hz u. a.); $2.63-2.55$ (3-H, m); $2.45-2.37$ (7-H + 7'-H, m, $\Sigma J = 6.5; 4$ Hz); $2.3-2.1$ (1-H + 1'-H + 3'-H, m); $1.9-1.7$ (2-H + 2'-H, m).

E-24: Oxidationsempfindliches, nicht unzersetzt destillierbares Öl. - $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.53-7.48$ (2 Aromaten-H, m); $7.34-7.27$ (2 Aromaten-H, m); $7.20-6.99$ (6 Aromaten-H, m); 6.84 (β -H, s), 5.84 (5-H, mAB, $J = 10; 3$; $\Sigma J = 4$ Hz); 5.68 (6-H, mBA, $J = 10; 2.2$; $\Sigma J = 6.5$ Hz); 4.36 (4-H, m, $J = 3; 2.2$ Hz u. a.); $2.5-2.4$ (7-H + 7'-H, m, $\Sigma J = 6.5; 4$ Hz); $2.35-2.21$ (3-H, m); $2.09-1.98$ (1-H + 1'-H + 3'-H, m); $1.68-1.45$ (2-H + 2'-H, m).

Durch präp. HPLC (16-mm-Säule, $7\ \mu\text{m}$ LiChrosorb RP-18, 90proz. Methanol) der anfallenden Mutterlaugenprodukte⁴⁾ läßt sich eine Verbindung abtrennen (Ausb. ca. 1%), der nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Konstitution **25** zugewiesen wird. - $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CCl_4): $\delta = 7.3-6.8$ (10 Aromaten-H, m); 6.95 (β -H, s); 6.16 (6-H, dAB, $J = 8; 8$ Hz); 5.95 (7-H, br.BA, $J = 8$ Hz); $2.6-1.0$ (9 H, m).

Oxidation von Z-24 + E-24 mit DDQ und O_3 zu (2,3-Dihydro-4-indenyl)-phenyl-ke-ton (33): Das Gemisch aus 230 mg **23a**, 600 mg (2.0 mmol) **Z-24**, 300 mg (1.0 mmol) **E-24** und 260 mg **22a**⁴⁾ wird in 50 ml wasserfreiem Benzol mit 940 mg (4.1 mmol) DDQ 3 h rückfließend erhitzt. Man filtriert, verdampft das Lösungsmittel und filtriert den Rückstand über 20 g Kieselgel mit Cyclohexan. Nach Abdestillieren des Elutionsmittels wird der ölige Rückstand in 100 ml Methanol bei -70°C bis zur bleibenden Blaufärbung mit Ozon behandelt. Nach schonendem Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand mit 40 ml Dichlormethan und 40 ml 2N HCl 12 h gerührt. Dann wird mit NaHCO_3 neutralisiert, die organische Phase eingedampft und durch präp. DC an 200 g Kieselgel mit Benzol aufgetrennt. Man eluiert mit Dichlormethan 135 mg (40%) Benzaldehyd und 360 mg (55%) **33**⁸⁾. - IR (CCl_4): $1720, 1660\ \text{cm}^{-1}$ (C=O). - $^1\text{H-NMR}$

(90 MHz, CCl_4): $\delta = 7.75-7.45$ (2H, m); $7.45-6.8$ (6H, m); 2.94 (3- H_2 , t, $J = 7.5$ Hz); 2.87 (1- H_2 , t, $J = 7.5$ Hz); 2.05 (2- H_2 , quint, $J = 7.5$ Hz).

(2,3-Dihydro-5-indenyl)-phenyl-keton (**34**)⁸⁾: Zum Vergleich mit **33**⁸⁾ wird **34** aus 2,3-Dihydroinden, Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid³⁴⁾ hergestellt, durch Chromatographie an Kieselgel mit Benzol/Cyclohexan (1:2) von 10% **33** getrennt und spektroskopiert: IR (CCl_4): 1720, 1660 cm^{-1} (C=O). - $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CCl_4): $\delta = 7.75-7.0$ (8H, m); 2.83 (4H, t, $J = 7.5$ Hz); 1.98 (2- H_2 , quint, $J = 7.5$ Hz).

10,11-Bis(4-cyanphenyl)tricyclo[4.3.2.0^{1,6}]undeca-3,10-dien (**23c**): 0.23 g (1.0 mmol) Bis(4-cyanphenyl)ethin (**22c**)³³⁾ in 100 ml **2** werden 6 h unter N_2 und Rühren mit einem Quecksilberniederdruckbrenner (Hanau TNN 15/32) belichtet. Das überschüssige Reagens wird i. Vak. abdestilliert (Badtemp. bis max. 40°C) und der Rückstand durch präp. DC an 30 g Kieselgel mit Dichlormethan gereinigt. 0.24 g (68%), Schmp. 139–141°C (Methanol). - IR (KBr): 2215 cm^{-1} (C≡N). - UV (Acetonitril): λ_{max} (ϵ) = 241 (25200), 247 (sh, 23300), 308 (16200), 322 (16300), 358 (sh, 7600); (Cyclohexan): λ_{max} = 241, 250, 278 (sh), 291 (sh), 303, 323, 337 (sh), 356 nm (sh). - Fluoreszenz: siehe Tab. 2. - $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.60-7.36$ (8 Aromaten-H, AA' BB'); $5.84-5.78$ (2H, m); 2.54 (2H, mAB, $J = 15$ Hz); 2.14 (2H, br.BA, $J = 15$; $\Delta\nu_{1/2} = 3$ Hz); $2.02-1.92$ (2H, m); $1.85-1.72$ (1H, m); $1.70-1.58$ (1H, m); $1.39-1.27$ (2H, m).

$\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{N}_2$ (348.4) Ber. C 86.17 H 5.79 N 8.04 Gef. C 86.08 H 5.72 N 7.98

11,12-Diphenyltricyclo[4.4.2.0^{1,6}]dodeca-3,8,11-trien (**26**), (Z)- und (E)-1-(1,2-Diphenylethenyl)-1,4,5,8-tetrahydronaphthalin (**27**) und 2-(1,2-Diphenylethenyl)-1,2,5,8-tetrahydronaphthalin (**28**): Die Lösung von 2.5 g (14 mmol) **22a** und 25 g (190 mmol) **11**³⁵⁾ in 50 ml Cyclohexan wird in einem Vycor-Gefäß vakuumtrocken und 6 d mit 8 Quecksilberniederdrucklampen in einem Rayonet-Reaktor belichtet. Das Lösungsmittel wird rotierend i. Vak. abdestilliert, überschüssiges **11** bei 60°C/5 · 10⁻⁴ Torr absublimiert und der Rückstand an 300 g Kieselgel mit Cyclohexan chromatographiert. Dabei lassen sich letzte Reste von **11** und 0.17 g **22a** sowie Spuren von 1,4-Dihydronaphthalin und Stilben abtrennen von insgesamt (GC-Analyse, 1% SE 30, 2 m, 220°C) 1.61 g (37%) **26**, 0.68 g (16%) **Z-27**, 0.56 g (13%) **E-27**, 0.15 g (3.5%) **12**, 0.04 g (1%) **28** und mindestens 7 weiteren Produkten vergleichbaren Retentionsverhaltens mit Ausbeuten von jeweils ≤1%. Die vorfraktionierten Hauptprodukte werden durch präp. DC an Kieselgel mit Cyclohexan weiter getrennt und durch Kristallisation oder präp. HPLC (32-mm-Säule, 10 μm LiChrosorb RP-18, Methanol/Wasser, 30 ml/min) spektroskopisch rein erhalten.

26: Schmp. 85°C (Ethanol). - UV, Fluoreszenz, $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CCl_4): Lit. 4); UV (Ether/Ethanol = 1:2, 83K): λ_{max} (E_{rel}) = 268 (sh, 0.65); 280 (sh, 0.85); 291 (sh, 0.95); 299 (1.00); 305 (sh, 0.93), 330 nm (sh, 0.38). - $^{13}\text{C-NMR}$ (90.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 139.7$; 134.5; 128.3; 127.5; 127.0; 127.0; 50.0; 32.4.

$\text{C}_{24}\text{H}_{22}$ (310.4) Ber. C 92.86 H 7.14 Gef. C 92.82 H 7.04

Z-27 (Trennung von **E-27** durch präp. HPLC mit 90proz. Methanol): farbloses oxidationsempfindliches Öl. - UV (Acetonitril): λ_{max} = 260 nm. - $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.28-7.20$ (3 Aromaten-H, m); $7.10-7.02$ (5 Aromaten-H, m); $6.92-6.87$ (2 Aromaten-H, m); 6.47 (β-H, s); $5.82-5.66$ (2-H + 3-H, m, $J = 10$; 4; 1.5; $\Sigma J = 4$; 6.5 Hz); $5.82-5.66$ (6-H + 7-H, m); 3.57 (1-H, mc, $J = 7$; 5; 4; 1.5 Hz); $3.06-2.92$ (8-H, m); $2.64-2.47$ (5'-H + 5'-H + 8'-H, m); $2.35-2.18$ (4-H + 4'-H, m, $J = 22$; 7; 5; $\Sigma J = 6.5$; 4 Hz).

E-27 (Trennung von **Z-27** durch präp. HPLC mit 90proz. Methanol): farbloses, oxidationsempfindliches Öl. - UV (Acetonitril): λ_{max} = 260 nm. - $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.49-7.43$ (2 Aromaten-H, m); $7.40-7.21$ (8 Aromaten-H, m); 6.82 (β-H, s); $5.83-5.72$ (2-H + 3-H, m, $J = 10$; 3.5 Hz); $5.64-5.57$ (6-H + 7-H, m, $J = 10.5$ Hz u. a.); 4.28 (1-H, mc, $J = 7$; 5; 3.5; 2 Hz u. a.); $2.67-2.22$ (6H, m).

28 (Abtrennung durch präp. HPLC mit 90proz. Methanol): $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.30 - 6.95$ (10 Aromaten-H, m); 7.06 ($\beta\text{-H}$, s); 6.33 (3-H, dAB, $J = 8$; 7 Hz); 5.87 (4-H, br. BA, $J = 8$ Hz); 5.49 (6- $\langle 7 \rangle$ -H, mc); 5.19 (7- $\langle 6 \rangle$ -H, mc); 3.09 (5- $\langle 8 \rangle$ -H_a, mAB, $J = 19$ Hz); 2.70 (5- $\langle 8 \rangle$ -H_b, mBA, $J = 19$ Hz); 2.41 (8- $\langle 5 \rangle$ -H_a, mAB, $J = 19$ Hz); 2.38 - 2.27 (1-H_a + 1-H_b + 2-H, m); 2.24 (8- $\langle 5 \rangle$ -H_b, mBA, $J = 19$ Hz).

Oxidation von Z- und E-27 mit DDQ und Ozon zu 1-Benzoylnaphthalin (35): 200 mg (0.64 mmol) eines 3:2-Gemischs von Z- und E-27 werden mit 320 mg (1.4 mmol) DDQ in 20 ml wasserfreiem Benzol 3 h rückfließend erhitzt. Dann wird filtriert, rotierend i. Vak. eingedampft und in 80 ml Methanol bei -70°C bis zur Blaufärbung mit Ozon behandelt. Nach vorsichtigem Eindampfen wird das Reaktionsgemisch mit 10 ml Dichlormethan und 10 ml 2N HCl 12 h gerührt. Man trennt die organische Phase ab, schüttelt mit NaHCO_3 -Lösung durch, dampft das Lösungsmittel ab und erhält durch präp. DC an 40 g Kieselgel mit Benzol 35 mg (52%) Benzaldehyd und 30 mg (20%) **35**, dessen IR-, $^1\text{H-NMR}$ -Spektren und Chromatographieverhalten mit einer unabhängig synthetisierten Vergleichsprobe⁹⁾ übereinstimmen. - IR (KBr): 1660 cm^{-1} (C=O). - $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CCl_4): $\delta = 8.25 - 8.0$ (1 Aromaten-H, m); 8.0 - 7.75 (4 Aromaten-H, m); 7.65 - 7.3 (7 Aromaten-H, m).

11,12-Diphenyltricyclo[4.4.2.0^{1,6}]dodec-11-en (29): 200 mg (0.64 mmol) **26** werden in 40 ml Essigester mit 40 mg Pd/C (5%) versetzt und in einer Wasserstoffatmosphäre an einer Gasbürette magnetisch gerührt (25°C ; Normaldruck), bis 30 ml Wasserstoff aufgenommen sind. Man filtriert den Katalysator ab, verdampft das Lösungsmittel rotierend i. Vak. und erhält durch präp. DC an 40 g Kieselgel mit Cyclohexan 120 mg (60%) **29**, Schmp. 60°C (Ethanol). - UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 229 (4.33), 289 (sh, 4.13), 296 (4.14), 308 (sh, 4.08); (Ether/Ethanol = 1:2, 83 K): λ_{max} (E_{rel}) = 292 (sh, 0.85); 299 (0.98); 309.5 (1.00), 321 nm (sh, 0.69). - Fluoreszenz (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}}^{\text{kor}}$ = 395 nm. - $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CCl_4): $\delta = 7.45 - 7.05$ (10 Aromaten-H, m); 1.9 - 1.3 (16H, m).

$\text{C}_{24}\text{H}_{26}$ (314.5) Ber. C 91.67 H 8.33 Gef. C 91.52 H 8.18

6,7-Diphenyl-2-oxabicyclo[3.2.0]hept-6-en (31)³⁾ und 1-(1,2-Diphenylethenyl)-6,7-diphenyl-2-oxabicyclo[3.2.0]hept-6-en (32): 1.5 g (8.4 mmol) **22a** und 20 ml 2,3-Dihydrofuran (**30**)³⁶⁾ werden in einem Vycor-Rohr vakuumentgast und mit 8 Quecksilberniederdruckklampen 3 d in einem Rayonet-Photoreaktor belichtet. Das überschüssige Reagens wird i. Vak. in eine auf 77 K gekühlte Vorlage kondensiert und der Destillationsrückstand an 150 g Kieselgel mit Benzol chromatographiert. Nach 300 ml Vorlauf werden mit 200 ml 0.33 g eines Öls erhalten, aus dem mit Methanol 180 mg (5%) **32** kristallisieren (Schmp. 169°C). Mit weiteren 400 ml werden 220 mg (11%) **31** (Schmp. 67°C , aus Methanol)³⁾ isoliert. Weitere höhermolekulare Produkte wurden nicht aufgeklärt.

32: $^1\text{H-NMR}$ (180 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.85 - 7.75$ (2 Aromaten-H, m); 7.48 - 7.25 (8 Aromaten-H, m); 7.05 - 6.65 (10 Aromaten-H, m); 6.36 ($\beta\text{-H}$, s); 4.15 - 3.84 (3-H₂, m); 3.18 (5-H, dd, $J = 12$; 1.5 Hz); 2.61 - 2.23 (4-H₂, m). - MS (70 eV): $m/e = 426$ (100%, M^+), 248 (12, $\text{M} - \text{C}_{14}\text{H}_{10}$), 178 (44, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}^+$).

$\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{O}$ (426.5) Ber. C 90.10 H 6.14 Gef. C 89.79 H 6.03

Konkurrenzversuch: Bestrahlung von 1a bei Gegenwart von 7 und 11: 18 mg (0.10 mmol) *trans*-Stilben (**1a**), 80 mg (1.00 mmol) **7**, 132 mg (1.00 mmol) **11** und 2 ml Cyclohexan werden in einem Duranglasrohr (5 mm Durchmesser) 3mal vakuumentgast und 1 d bei 18°C mit einem Quecksilberhochdruckbrenner (Hanau Q-81) bei 313 nm (Filterkombination: 1 cm 0.5% Kaliumhydrogenphthalat und 4 cm 1.25 M NiSO_4 + 0.36 M CoSO_4)³⁷⁾ belichtet. Die gaschromatographische Analyse (Perkin-Elmer F22 mit FID, M-1 Computing Integrator, Korrektur der Flächenfaktoren,

1.5% Reoplex 400, 2 m, 180°C) auf die Produkte **12** + **13** + **14** + **15** sowie **8** + **9** ergibt ein Ausbeuten-Verhältnis von 100: 1 (Fehler ca. 20%).

Lösungsmittelvariation bei der Belichtung von 1a mit 7 und 11: Es werden 10 ml Lösungen der Konzentrationen 0.11 M **1a** und 1.5 M **7** bzw. **11** in Cyclohexan und Acetonitril bzw. Cyclohexan und Ethanol hergestellt, in Pyrexrohren vakuumentgast und bei 20°C 1 d bzw. 3 h mit einem Quecksilberhochdruckbrenner (Hanau Q-81) belichtet. Man bestimmt die Ausbeuteverhältnisse **9/8** bzw. **14** + **15/12** + **13** gaschromatographisch (1% SE 30, 2 m, 180°C bzw. 220°C) (Zahlenwerte in Tab. 1). Entsprechend wird durch Vergleich entgaster und luftgesättigter Lösungen (**1a** und **11**) festgestellt, daß Sauerstoff keinen Einfluß auf das Ausbeuteverhältnis hat.

trans-10,11-Diphenyltricyclo[4.3.2.0^{1,6}]undeca-2,4-dien (41): 300 mg (1.00 mmol) **3a** in 20 ml Tetrachlormethan werden unter N₂ mit 0.19 g (1.09 mmol) NBS unter Rückflußerhitzen mit einer 100-Watt-Wolframglühlampe belichtet, bis alles NBS in Lösung gegangen ist (15 min). Die erkaltete Mischung wird filtriert und das Lösungsmittel rotierend i. Vak. abgedampft. Den Rückstand erhitzt man 12 h in 10 ml absol. (CaH₂) DMF mit 1.0 g Lithiumchlorid auf 100°C²⁰, versetzt die erkaltete Lösung mit 50 ml Cyclohexan, wäscht dreimal mit jeweils 20 ml Wasser, trocknet die organische Phase mit Magnesiumsulfat, destilliert das Lösungsmittel ab und kristallisiert aus 5 ml Ethanol bei -5°C 130 mg (43%) **41**, Schmp. 89°C. Aus der Mutterlauge werden durch präp. DC an Kieselgel mit Cyclohexan noch 105 mg (zusammen 78%) **41** erhalten. - ¹H-NMR (90 MHz, CCl₄): δ = 7.35-6.95 (10 Aromaten-H, m); 5.85-5.55 (3 H, m); 5.4-5.2 (1 H, m); 4.15 (11-H, AB, J = 11 Hz); 3.84 (10-H, BA, J = 11 Hz); 2.2-1.3 (6 H, m).

C₂₃H₂₂ (298.4) Ber. C 92.57 H 7.43 Gef. C 92.63 H 7.31

Behandlung von 12 mit NBS und DBN: 312 mg (1.00 mmol) **12** und 0.42 g (2.4 mmol) NBS in 20 ml Tetrachlormethan werden unter N₂ und Rückflußerhitzen mit einer 100-Watt-Wolframglühlampe belichtet, bis alles NBS in Lösung gegangen ist (20 min). Die erkaltete Mischung wird filtriert und das Lösungsmittel rotierend i. Vak. abgedampft. Man löst den Rückstand in 10 ml absol. (LiAlH₄) THF, fügt 0.5 g (4 mmol) DBN (Fa. Merck-Schuchardt, München) hinzu²¹), rührt 12 h bei 20°C und weist durch analytische DC und HPLC die Bildung von *trans*-Stilben (**1a**) und Naphthalin (**43**) nach. Auch durch präp. DC an Kieselgel mit Cyclohexan nach schonender Verdampfung des Lösungsmittels i. Vak. läßt sich kein Propellan **42** nachweisen.

10,11-Diphenyltricyclo[4.3.2.0^{1,6}]undeca-2,4,10-trien (44): 300 mg (1.00 mmol) **23a** und 0.21 g (1.2 mmol) NBS in 20 ml Tetrachlormethan werden unter N₂ und Sieden (Rückfluß) mit einer 100-Watt-Wolframglühlampe belichtet, bis alles NBS in Lösung gegangen ist (15 min). Die erkaltete Mischung wird filtriert und das Lösungsmittel rotierend i. Vak. abgedampft. Der Rückstand wird mit 20 ml absol. (CaH₂) DMF und 1.0 g Lithiumchlorid²⁰) versetzt und 1 d unter N₂ auf 100°C erhitzt. Zur erkalteten Lösung gibt man 50 ml Cyclohexan, wäscht dreimal mit je 10 ml Wasser, verdampft nach der Magnesiumsulfatbehandlung das organische Lösungsmittel i. Vak. und kristallisiert aus 5 ml Ethanol bei 0°C 192 mg (64%) **44**, Schmp. 129-130°C. - UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ε) = 227 (4.28), 261.5 (4.07), 295-300 (horiz., 4.01); 307 (sh, 3.99), 326 (sh, 3.76); (Ether/Ethanol = 1:2, 83 K): λ_{max} (E_{rel}) = 255 (sh, 0.58); 263 (sh, 0.72), 271 (0.75), 295 (sh, 0.77), 310 (sh, 0.94), 319 (1.00), 332 nm (sh, 0.64). - Fluoreszenz (Cyclohexan): λ_{max}^{kor} = 385; (MTHF, 77 K): 367 sh, 381, 400 nm (sh) - (keine Phosphoreszenz). - ¹H-NMR (90 MHz, CCl₄): δ = 7.50-7.05 (10 Aromaten-H, m); 6.05-5.65 (4 H, AA'BB'); 2.25-1.9 (2 H, m); 1.8-1.05 (4 H, m).

C₂₃H₂₀ (296.4) Ber. C 93.20 H 6.80 Gef. C 93.50 H 6.90

11,12-Diphenyltricyclo[4.4.2.0^{1,6}]dodeca-2,4,7,9,11-pentaen (45): 900 mg (2.9 mmol) **26** und 1.15 g (6.6 mmol) NBS in 100 ml Tetrachlormethan werden unter N₂ und Sieden (Rückfluß) mit einer 100-Watt-Wolframglühlampe belichtet, bis alles NBS in Lösung gegangen ist (1 h). Die erkaltete Mischung wird filtriert und das Lösungsmittel rotierend i. Vak. abgedampft. Man löst den

Rückstand in 20 ml absol. (LiAlH₄) THF, fügt 1.5 μg (12 mmol) DBN hinzu²¹), rührt 12 h bei 25 °C, dekantiert die Lösung vom öligen Niederschlag, wäscht dreimal mit jeweils 10 ml THF nach, destilliert das Lösungsmittel i. Vak. ab und filtriert den Rückstand über 50 g Kieselgel mit Cyclohexan. Nach Verdampfen des Lösungsmittels kristallisieren aus 5 ml Ethanol bei 0 °C 110 mg (12%) **45**, Schmp. 176 °C. Vor der Aufnahme von UV- und Fluoreszenzspektren werden die lichtempfindlichen Kristalle jeweils durch präp. HPLC (10 μm LiChrosorb RP-18, 90proz. Methanol) gereinigt und aus wäßrigem Ethanol kristallisiert. – UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 227 (4.39), 270 (4.15), 308 (sh, 3.89); (MTHF, 83 K): λ_{max} (E_{rel}) = 277 (1.00), 281 (1.00), 307 (0.72), 321 (0.73), 334 nm (sh, 0.55). – Fluoreszenz (Cyclohexan): nicht nachweisbar; (MTHF, 77 K): $\lambda_{\text{max}}^{\text{corr}}$ = 395 nm (intensitätsschwach). – ¹H-NMR (90 MHz, CCl₄): δ = 7.45–7.05 (10 Aromaten-H, m); 5.92–5.50 (8H, AA' BB').

C₂₄H₁₈ (306.4) Ber. C 94.08 H 5.92 Gef. C 94.19 H 5.87

[2 + 2]-Photocycloreversion von **3a–c**, **12** und **41**: Wie in Lit.²⁾ werden die 1,2-Diaryl-cyclobutan-Derivate mit Quecksilberniederdruckbrennern bei 25 °C oder 83 K belichtet. Die Bildung von **1** wird UV-spektroskopisch registriert.

Photolyse von 29 zu 8c, 9, 10, 11, 12, 12a-Hexahydro-8c, 12a-butanodibenzo[a,c]biphenylen (46): In luftgesättigtem Acetonitril ($c_0 = 5.1 \cdot 10^{-5} \text{M}$; $\lambda = 313 \text{ nm}$; b.p. = 9.6 nm) nimmt **29** mit einer Quantenausbeute von 0.02 ab (UV-Analyse). Man erhält isobestische Punkte bei 235, 275.5, 339 nm und das UV-Spektrum von **46**: λ_{max} = 255, 270.5, 280, 291.5, 303.5, 341, 358 nm. Die Ausbeute berechnet sich bei Zugrundelegung eines ϵ -Werts von 6700 (10700) für das Maximum bei 291.5 (280) nm zu 90%. Diphenylacetylen (**22a**) ist nicht nachweisbar.

Photolyse von 23a zu 8c, 9, 12, 12a-Tetrahydro-8c, 12a-propanodibenzo[a,c]biphenylen (47): In luftgesättigtem Acetonitril ($\lambda = 313 \text{ nm}$; b.p. = 9.6 nm) nimmt **23a** mit einer Quantenausbeute von 0.03 ab (UV-Analyse). Man erhält ($c_0 = 4.8 \cdot 10^{-5} \text{M}$) isobestische Punkte bei 225, 232.5, 274, 303, 305, 340 nm und das UV-Spektrum von **47**: λ_{max} = 255, 270.5, 280, 291.5, 304, 340, 358 nm. Die Ausbeute berechnet sich bei Zugrundelegung eines ϵ -Werts von 6700 (10700) für das Maximum bei 291.5 (280) nm zu 72%. Diphenylacetylen (**22a**) ist nicht nachweisbar.

8c, 9, 12, 12a-Tetrahydro-8c, 12a-[2]butenodibenzo[a,c]biphenylen (48): Bei der schichtchromatographischen Trennung der Photolyseprodukte aus **22a** und **11** enthält eine Nachfraktion neben 30 mg *Z*-**27**, 30 mg *E*-**27** und 5 weiteren nicht aufgeklärten Produkten auch 30 mg (0.7%) des Dehydrocyclisierungsprodukts **48**. Dieses wird durch präp. HPLC mit 90proz. Methanol abgetrennt und an seinem charakteristischen UV-Spektrum erkannt. Kurzwegdestillation bei 140 °C/5 $\cdot 10^{-4}$ Torr. – UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 254.5 (4.78), 270 (4.18), 279.5 (4.02), 291 (4.00), 303 (4.11), 325 (2.75), 340 (3.00), 357 nm (3.11). – ¹H-NMR (90 MHz, CCl₄): δ = 8.8–8.5 (2 Aromaten-H, m); 7.6–7.0 (6 Aromaten-H, m); 5.65–5.4 (4H, m); 2.74 (4H, mAB, *J* = 15 Hz); 2.36 (4H, mBA, *J* = 15 Hz).

C₂₄H₂₀ (308.4) Ber. C 93.46 H 6.54 Gef. C 93.56 H 6.65

Bei der Belichtung von **26** in luftgesättigtem Acetonitril ($c_0 = 3.0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$; $\lambda = 313 \text{ nm}$; 25 °C) nimmt dieses mit einer Quantenausbeute von 0.07 ab. Man registriert isobestische Punkte bei $\lambda = 273, 299, 306, 337 \text{ nm}$ und erhält **48** mit 90% Ausb., aber kein Diphenylacetylen (**22a**).

Belichtung von 44 zu 2,3-Diphenylbicyclo[6.3.0]undeca-1(8), 2,4,6-tetraen (50) und 3,4-Diphenylpentacyclo[6.3.0.0^{1,3}.0^{2,5}.0^{4,8}]undec-6-en (51): 500 mg (1.7 mmol) **44** in 500 ml Cyclohexan werden unter Stickstoff 2 d mit einem Quecksilberhochdruckbrenner (Hanau Q-81) durch wäßrige Filterlösungen aus 0.5% Kaliumhydrogenphthalat (1 cm) und 1.25 M NiSO₄ + 0.36 M CoSO₄ (4 cm)³⁷⁾ (Isolierung der 313-nm-Emission) belichtet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand an 100 g Aluminiumoxid (neutral, Brockmann-Aktivität 1) mit Cyclohexan chromatographiert. Man eluiert 150 mg (30%) **51** + 30 mg (15%) 2,3-Dihydroinden (**49**) + 180 mg

(36%) **50** und 50 mg (17%) Diphenylacetylen (**22a**). Die Gemischfraktion ($^1\text{H-NMR}$ -Analyse) scheidet aus 2 ml Ethanol bei -5°C 90 mg **50** (Schmp. 111°C) ab. Aus der Mutterlauge wird durch präp. HPLC (16-mm-Säule, $7\ \mu\text{m}$ LiChrosorb RP-18, 90proz. Methanol, 10 ml/min) **51** als Öl erhalten und durch schonende Kurzwegdestillation ($5 \cdot 10^{-4}$ Torr; Badtemp. 100°C) gereinigt.

50: UV (Acetonitril): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 233 (4.25), 253 (sh, 4.07), 300 nm (sh, 3.23). – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 7.15–7.0 (8 Aromaten-H, m); 7.0–6.9 (2 Aromaten-H, m); 6.25 (4-H, d, J = 11 Hz); 6.05 (7-H, br. AB, J = 11 Hz); 5.99 (6-H, dBA, J = 11; 3.5 Hz); 5.78 (5-H, dd, J = 11; 3.5 Hz); 2.49–2.31 (3 H, m); 2.22–1.71 (3 H, m). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62 MHz, CDCl_3): δ = 143.6 (m); 141.5 (m); 140.8 (t, J = 7 Hz); 140.3 (m); 139.8 (m); 139.3 (br. d, J = 9 Hz); 136.3 (dd, J = 155; 7 Hz); 131.3 (br. dd, J = 156; 7 Hz); 130.8 (br. dd, J = 157; 10 Hz); 130.0 (2C, m); 129.5 (ddd, J = 153; 10; 3 Hz); 129.3 (2C, m); 127.8 (2C, m); 127.7 (2C, m); 126.3 (2C, m); 37.1 (br. t, J = 129 Hz); 36.2 (br. t, J = 129 Hz); 23.1 (br. t, J = 128 Hz).

51: $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 7.35–7.05 (8 Aromaten-H, m); 6.80–6.74 (2 Aromaten-H, m); 6.28 (7-H, dd, J = 6; 1 Hz); 6.06 (6-H, dd, J = 6; 3 Hz); 4.07 (5-H, dt, J = 3; 3; 1 Hz); 2.92 (2-H, d, J = 3 Hz); 2.49–2.35 (2 H, m); 2.20–1.93 (4 H, m). – $^{13}\text{C-NMR}$ (90.5 MHz, CDCl_3): δ = 139.0 (C-7); 137.7; 137.4; 132.7 (C-6); 129.9; 129.2; 127.9 (2C); 127.6 (2C); 126.5; 126.2; 126.1; 124.4; 74.5 (C-4); 66.8 (C-8); 63.9 (C-5); 53.4 (C-3); 40.0 (C-1); 32.2 (C-2); 31.7 (t); 28.1 (t); 20.4 (t).

$\text{C}_{23}\text{H}_{20}$ (296.4) Ber. C 93.20 H 6.80 **50**: Gef. C 92.95 H 6.72

51: Gef. C 93.26 H 6.64

In luftgesättigtem Acetonitril ($c_0 = 5 \cdot 10^{-5}\text{M}$; $\lambda = 313\text{ nm}$) wird **44** bis 30% Umsatz mit einer Quantenausbeute von 0.07 verbraucht (isosbestische Punkte bei $\lambda = 241, 254, 273, 281\text{ nm}$). Nach 50% Umsatz beträgt die Ausb. an **22a** 35%.

Belichtung von 45: In luftgesättigtem Acetonitril ($c_0 = 5.1 \cdot 10^{-5}\text{M}$; $\lambda = 313\text{ nm}$; b.p. = 9.6 nm) nimmt **45** mit einer Quantenausbeute von 0.56 ab (UV-Analyse). Man erhält isosbestische Punkte bei $\lambda = 242, 299, 347\text{ nm}$ und bestimmt die Ausb. an Diphenylacetylen (**22a**) und Naphthalin (**43**) zu 70%. Zusätzlich wird eine breite Absorption bei $\lambda_{\text{max}} = 371\text{ nm}$ (Absorptionsbeginn bei 430 nm) beobachtet. Die Photospaltung von **45** zu **22a** und **43** ist auch bei 77 K in MTHF sehr schnell.

10,11-Diphenyl-8-oxatricyclo[4.3.2.0^{1,6}]undec-10-en-7,9-dion (**54**): 8.0 g (53 mmol) **53** und 2.0 g (11.2 mmol) **22a** in 20 ml Acetonitril werden in einem Quarzrohr mit 8 Quecksilberniederdruckbrennern (Rayonet Reaktor) 6 d belichtet. Das schon während der Bestrahlung kristallisierende Produkt wird täglich von der Quarzwand abgekratzt. Man filtriert 3.1 g (Mutterlaugengehalt 0.2 g; zusammen 89%) **54**, Schmp. $185-186^\circ\text{C}$ (Essigester). – IR (KBr): 1775 cm^{-1} (C=O). – UV (Acetonitril): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 229 (4.27), 236 (sh, 4.19), 307 (4.14), 310 (sh, 4.13), 327 nm (sh, 3.94); (MTHF, 83 K): λ_{max} (E_{rel}) = 298 (sh, 0.53), 311 (0.79), 324 (1.00), 339 nm (0.70). – Fluoreszenz (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}}^{\text{korr}}$ = 362 (sh), 377 nm; (MTHF, 77 K): $\lambda_{\text{max}}^{\text{korr}}$ (Q_{rel}) = 356 (0.85), 377 (1.00), 398 (0.55), 420 nm (sh, 0.20). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): δ = 7.7–7.5 (4 Aromaten-H, m); 7.5–7.25 (6 Aromaten-H, m); 2.5–2.0 (4 H, m); 1.85–1.35 (4 H, m).

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (330.4) Ber. C 79.98 H 5.49 Gef. C 79.87 H 5.28

¹) G. Kaupp in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. IV/5a, S. 278 ff.; 360 ff., Thieme, Stuttgart 1975.

²) G. Kaupp, M. Stark und H. Fritz, Chem. Ber. **111**, 3624 (1978).

³) G. Kaupp und M. Stark, Chem. Ber. **111**, 3608 (1978).

⁴) G. Kaupp und M. Stark, Angew. Chem. **90**, 803 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 758 (1978).

- 5) ^{5a)} *W. Schlenk* und *E. Bergmann*, Liebigs Ann. Chem. **463**, 1 (1928). – ^{5b)} *D. Y. Curtin* und *T. C. Miller*, J. Org. Chem. **25**, 885 (1960).
- 6) *P. Pfeiffer*, *W. Jenning* und *H. Stöcker*, Liebigs Ann. Chem. **563**, 73 (1949).
- 7) Die photochemischen *E* = *Z*-Isomerisierungen wurden nicht näher untersucht.
- 8) *T. Moriwake*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **39**, 401 (1966).
- 9) *G. Baddeley*, J. Chem. Soc. **1949**, S 99.
- 10) ^{10a)} *B. H. Toder*, *S. J. Branca* und *A. B. Smith*, J. Org. Chem. **42**, 904 (1977). – ^{10b)} *M. Ohashi*, *S. Suwa*, *Y. Osawa* und *K. Tsujimoto*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1979**, 2219. – ^{10c)} *L. M. Kostochka*, *É. P. Serebryakov* und *V. F. Kucherov*, Zh. Org. Khim. **9**, 1611 (1973); J. Org. Chem. USSR engl. **9**, 1635 (1973); *M. D. Shellar*, Photochem. Photobiol. **24**, 315 (1976). – ^{10d)} Siehe **32**; *J. W. Happ*, *M. T. McCall* und *D. G. Whitten*, J. Am. Chem. Soc. **93**, 5496 (1971); *M. D. Shellar*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1975**, 653. – ^{10e)} *F. D. Lewis* und *T.-I. Ho*, J. Am. Chem. Soc. **99**, 7991 (1977). – ^{10f)} *T. Kubota* und *H. Sakurai*, Chem. Lett. **1972**, 1249; *G. Kaupp* und *H.-W. Grüter*, Angew. Chem. **92**, 735 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 714 (1980). – ^{10g)} *M. Kawanisi* und *K. Matsunaga*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1972**, 418. – ^{10h)} *B. S. Kirkiacharian*, Bull. Soc. Chim. Fr. **1971**, 1797.
- 11) ^{11a)} *K. Alder* und *O. Wolff*, Liebigs Ann. Chem. **576**, 182 (1952). – ^{11b)} *J. Metzger*, *J. Hartmanns* und *P. Köll*, Tetrahedron Lett. **1981**, im Druck; wir danken den Autoren für einen Vorabdruck dieser Arbeit.
- 12) *J. Metzger* und *P. Köll*, Angew. Chem. **91**, 75 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 71 (1979).
- 13) *Z. B. A. J. Wexler*, *J. A. Hyatt*, *P. W. Reynolds*, *C. Cottrell* und *J. S. Swenton*, J. Am. Chem. Soc. **100**, 512 (1978); *P. Servé*, *H. M. Rosenberg* und *R. Rondeau*, Can. J. Chem. **47**, 4295 (1969).
- 14) *E. Heilbronner*, *F. Brogli* und *E. Vogel*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **9**, 227 (1976).
- 15) *G. Kaupp*, Liebigs Ann. Chem. **1973**, 844; **1977**, 254.
- 16) *R. J. McDonald* und *B. K. Selinger*, Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main) **69**, 132 (1970).
- 17) Übersicht: *G. Kaupp*, Angew. Chem. **92**, 245 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 243 (1980).
- 18) *H. Murai*, *M. Torres* und *O.P. Strausz*, J. Am. Chem. Soc. **101**, 3976 (1979); *E. M. Burgess*, *R. Carithers* und *L. McCullagh*, ebenda **90**, 1923 (1968).
- 19) *Z. B. R. Sustmann* und *H. Schmidt*, Chem. Ber. **112**, 1440 (1979).
- 20) *J. Altman*, *E. Babad*, *J. Pucknat*, *N. Reshef* und *D. Ginsburg*, Tetrahedron **24**, 975 (1968).
- 21) *J. Kalo* und *D. Ginsburg*, Tetrahedron **34**, 2155 (1978).
- 22) *E. Vogel*, *W. Maier* und *J. Eimer*, Tetrahedron Lett. **1966**, 655; *J. J. Bloomfield* und *J. R. S. Ireland*, ebenda **1966**, 2971.
- 23) *Z. B. M. Rossi* und *D. M. Golden*, J. Am. Chem. Soc. **101**, 1230 (1979); *G. Jones II* und *V. L. Chow*, J. Org. Chem. **39**, 1447 (1974); *S. W. Benson*, Thermochemical Kinetics, Wiley, New York 1968.
- 24) Vgl. Tricyclo[4.4.2.0^{1,6}]dodeca-2,4,7,9,11-pentaen: *L. A. Paquette* und *R. E. Wingard jr.*, J. Am. Chem. Soc. **94**, 4398 (1972); dort Hinweis auf frühere Arbeiten.
- 25) *G. Kaupp*, Angew. Chem. **86**, 741 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 817 (1974).
- 26) Übersicht zu photochemischen 1,3- und 1,5-Verschiebungen: *G. Kaupp*, Angew. Chem. **90**, 161 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 150 (1978).
- 27) *A. H. A. Tinnemans* und *D. C. Neckers*, Tetrahedron Lett. **1978**, 1713; J. Am. Chem. Soc. **99**, 6459 (1977); *T. Teitel*, *D. Wells* und *W. H. F. Sasse*, Aust. J. Chem. **26**, 2129 (1973); und dort zit. Lit.
- 28) *G. Kaupp* und *D. Schmitt*, Chem. Ber. **114**, 1983 (1981).
- 29) *Z. B. D. Ginsburg*, Propellanes. Structure and Reactions. Verlag Chemie, Weinheim 1975, S. 143 ff.; *Y. Fukuda*, *T. Negoro*, *Y. Tobe*, *R. Kimura* und *Y. Odaira*, J. Org. Chem. **44**, 4557 (1979).
- 30) Vgl. die entsprechende Reaktion von **53** mit 2-Butin: *R. Askani*, Chem. Ber. **98**, 2322 (1965).
- 31) *G. Kaupp* und *H.-W. Grüter*, Chem. Ber. **113**, 1458 (1980).
- 32) *C. D. Weis*, Helv. Chim. Acta **49**, 234 (1966).
- 33) *S. Bance*, *H. J. Barber* und *A. M. Woolman*, J. Chem. Soc. **1943**, 1; vgl. Lit. ³²⁾.
- 34) *W. Borsche* und *M. Pommer*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54**, 102 (1921).
- 35) *C. A. Grob* und *P. W. Schiess*, Helv. Chim. Acta **43**, 1546 (1960).
- 36) *R. Paul*, *M. Fluchaire* und *G. Collardeau*, Bull. Soc. Chim. Fr. **1950**, 668.
- 37) *H. D. Scharf*, *J. Fleischhauer* und *J. Aretz* in Methoden der organischen Chemie (*Houben-Weyl-Müller*), 4. Aufl., Bd. IV/5a, S. 41 ff., Thieme, Stuttgart 1975.