

Zur Selektivität photochemischer Umwandlungen in polychromophoren Molekülen¹⁾

Eine [$\pi^2_s + \pi^2_a + \pi^2_a + \sigma^2_s$]-Reaktion? – Eine ungewöhnliche [$\pi^2 + \pi^2$]-Cycloaddition

Karl-Heinz Lehr^a, Rainer Hildebrand^a, Hans Fritz^a, Lothar Knothe^a, Carl Krüger^b und Horst Prinzbach^{*a}

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.^a,
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg i. Br., und
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung^b,
Lembkestr. 5, D-4330 Mülheim-Ruhr 1

Eingegangen am 14. September 1981

Durch direkte Anregung des polychromophoren *anti*-Pentaen-tetraesters **1** mit Licht der Wellenlänge $\lambda > 280$ nm wird selektiv (75–80%) unter „diagonaler“ Beteiligung von vier Bindungen (formal [$\pi^2_s + \pi^2_a + \pi^2_a + \sigma^2_s$]) der Nonacyclus **4** gebildet (neben 5–7% Octacyclus **5** und wenig **14**). **4** entsteht über ein licht- (und wärme)-empfindliches Zwischenprodukt (**12**), welches sehr rasch unter Photo- $[\pi^2 + \pi^2]$ -Addition weiterreagiert. Sensibilisierung durch Aceton bzw. Benzophenon manifestiert mit der Bildung von **14** und **18** eine effiziente Spinkorrelation. In **2** übt der Epoxidsauerstoff eine ungewöhnliche dirigierende Wirkung aus: Die intramolekulare [$\pi^2 + \pi^2$]-Cycloaddition zwischen extrem entfernten C=C-Doppelbindungen (ca. 4.4 Å) zum thermisch labilen **24** konkurriert wirksam mit der zu **1** → **4** analogen Umwandlung zu **23** (direkte Anregung) bzw. ist ausschließlicher Reaktionsweg (sensibilisierte Anregung). Die Struktur des decacyclischen Photoproduktes **23** wird durch Röntgenstrukturanalyse bewiesen.

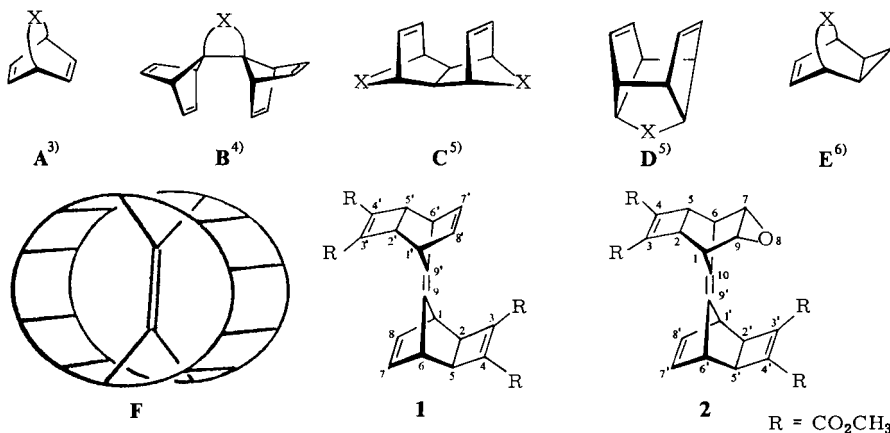
On the Selectivity of Photochemical Processes in Polychromophoric Molecules¹⁾

A [$\pi^2_s + \pi^2_a + \pi^2_a + \sigma^2_s$]-Reaction? – An Unusual [$\pi^2 + \pi^2$]-Cycloaddition

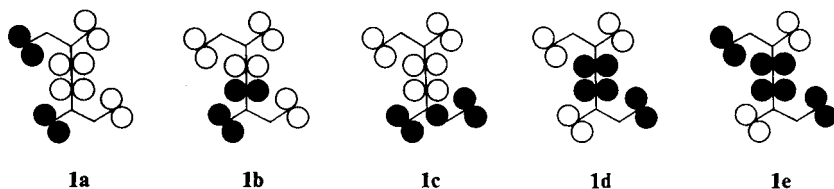
Upon direct excitation of the „polychromophoric“ *anti*-pentaene-tetraester **1** with light of wavelength $\lambda > 280$ nm with „diagonal“ participation of four bonds (formally [$\pi^2_s + \pi^2_a + \pi^2_a + \sigma^2_s$]) the nonacycle **4** is formed selectively (75–80% together with 5–7% of the octacycle **5** and a little **14**). **4** arises via a light- (and heat)-sensitive intermediate (**12**), which is rapidly withdrawn in a photo- $[\pi^2 + \pi^2]$ -addition. With the formation of **14** and **18** the acetone (benzophenone) sensitised reaction manifests an efficient spin correlation. The epoxide oxygen in **2** exerts an unusual directing effect: The intramolecular [$\pi^2 + \pi^2$]-cycloaddition between widely separated C=C-double bonds (approx. 4.4 Å) effectively competes with conversion into **23** (analogous to **1** → **4**) (direct excitation) or is the sole pathway (sensitised excitation). The structure of the decacyclic photoproduct **23** is established by x-ray analysis.

Photochemische Prozesse haben einen breiten Anwendungsbereich. Es hat deshalb nicht an Versuchen gefehlt, die für einen effizienten und möglichst selektiven Reaktionsverlauf jeweils maßgeblichen (geometrischen) Parameter einzugrenzen. Speziell zu

der hier angesprochenen intramolekularen Photo- $[\pi 2 + \pi 2]$ -Cycloaddition – bzw. ihrer $[\pi 2 + \sigma 2]$ -Variante – konnten in homologen Reihen wie **A** – **E** plausible Vorstellungen hinsichtlich der stereoelektronischen Voraussetzungen erarbeitet werden²⁾. Dennoch bleibt als Fazit aller dieser Aktivitäten die ernüchternde Feststellung, daß Prognosen bezüglich der relativen Chancen konkurrierender photochemischer Prozesse, auch bei Kenntnis exakter Strukturdaten, häufig noch spekulativ sind.



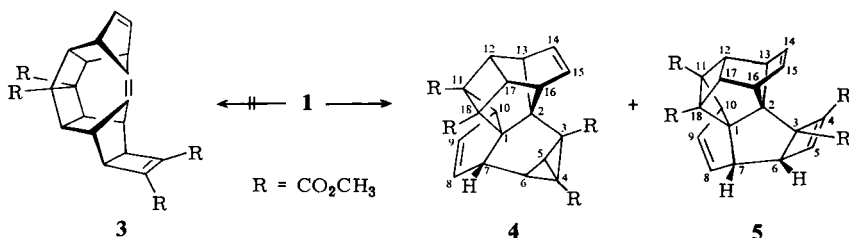
Unter diesem Aspekt muß die hier vorgelegte Studie zur Photochemie des *anti*-Pentaen-tetracarbonesters **1** und seines Epoxids **2** gesehen werden⁷⁾. Im Rahmen eines Programms zur Synthese von Polycyclen des generellen Typs **F** waren ursprünglich präparativ verwertbare $[2 + 2]$ -Cycloadditionen (**1a**) gefragt. Nach den Strukturdaten für **1** und **2**⁸⁾ ist der Abstand zwischen den beteiligten C=C-Doppelbindungen mit 4.415 Å bzw. ca. 4.4 Å, zumal bei der Starrheit der Gerüste, extrem groß, der Interorbitalwinkel ($\alpha = \text{ca. } 175^\circ$) allerdings günstig. Dadurch wurde die Frage nach potentiellen intramolekularen Konkurrenzprozessen in diesen Molekülen mit ihrer ungewöhnlichen Häufung von definiert orientierten chromophoren Untereinheiten reizvoll.



Prinzipiell stehen der $[2 + 2]$ -Cycloaddition in den Gerüsten **1** und **2** außer der Rotation um die zentrale C=C-Doppelbindung alle jene alternativen Stabilisierungsprozesse⁹⁾ entgegen, welche für die formal isolierten, einzelnen Partialchromophore bekannt sind: U. a. 1,3-Verschiebung¹⁰⁾ und Di- π -methan-Umlagerung¹¹⁾ im 1,4-Dienteil **1b**, 1,3- und 3,3-Verschiebung in den 1,5-Diensegmenten **1c**/**1d**¹²⁾. Schließlich schien eine neuartige, durch die spezielle Molekülgeometrie favorisierte und im Thermolyseverlauf¹³⁾ angedeutete „diagonale“ Beteiligung der 1,5,9-Trien-Einheit im Sinne von **1e** nicht unrealistisch.

Direkte Lichtanregung des *anti*-Tetraesters 1

Der Tetraester **1** ($\lambda_{\max}(\epsilon) = 264 \text{ nm}$ (3750)) kann dank des allmählichen Absorptionsabfalls wirksam mit dem Pyrex-gefilterten Licht ($\lambda > 280 \text{ nm}$) einer Hg-Hochdruck-Lampe angeregt werden. In den zur Vermeidung von Dimerisierung hochverdünnten (Acetonitril, ca. 10^{-3} M , 0°C) und fortlaufend analysierten Photolyselösungen (DC, $^1\text{H-NMR}$) läßt sich bei Abnahme von **1** – neben hochmolekularem Material – nur ein neues Produkt feststellen. Nach Totalumsatz, Chromatographie und Kristallisation wird dieses, als der Nonacyclus **4** identifizierte, Produkt in 75 – 80proz. Ausbeute in Form farbloser, licht- und luftempfindlicher, blättchenförmiger Kristalle isoliert. Erst in der Mutterlauge von **4** wird zusätzlich der als Thermolyseprodukt von **1** bekannte Octacyclus **5** nachweisbar und durch Kristallisation isolierbar (5 – 7%). Ein Anteil von mehr als 5% [2 + 2]-Addukt **3** wäre sicherlich unter den gegebenen Bedingungen direkt oder über das $2\sigma \rightarrow 2\pi$ -Isomerisierungsprodukt (vgl. **24** \rightarrow **25**) erkannt worden. Einige Prozent des Polymeranteils könnten indes auf ein drittes Photoprodukt zurückgehen, welches gegenüber dem Anregerlicht von $\lambda > 280 \text{ nm}$ sehr labil und nach selektiver monochromatischer Belichtung von **1** als **14** identifiziert ist. Im Kontrollexperiment erwiesen sich **4/5** als unter den Herstellungsbedingungen beständig; von kurzweiligem Licht mit $\lambda = 254 \text{ nm}$ werden sie langsam zersetzt. Sauerstoff als effizienter Triplettquencher hat praktisch keinen Einfluß auf das Reaktionsgeschehen. Selbst bei Sättigung der Photolyselösungen mit Sauerstoff werden bei unveränderter Umsatzgeschwindigkeit vergleichbare Ausbeuten an **4/5** erreicht.

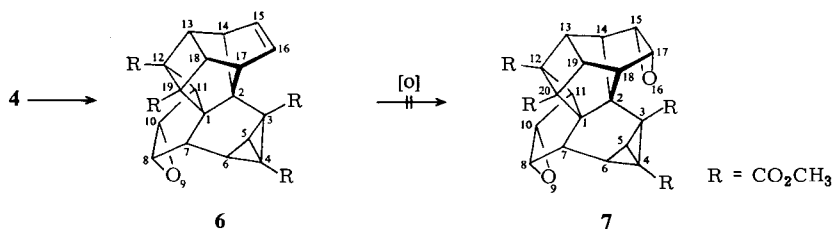


Der Nonacyclus **4** ist trotz der hohen Spannung thermisch sehr beständig; er wandelt sich beim Erhitzen in C₆D₆ erst ab 220°C langsam (und unspezifisch) um. Dies ist insofern auf den ersten Blick überraschend, als die analoge, estersubstituierte Bicyclo-[2.2.0]hexan-Einheit im Thermolyseprodukt von **5** oberhalb 160°C geöffnet wird¹³). Die sterischen Zwänge des polycyclischen Skeletts, welche eine erhebliche Verkantung dieser Untereinheiten (s. Röntgenstrukturanalyse von **23**) verursachen, stehen offensichtlich einer solchen Isomerisierung in **4** im Wege. Ähnliches dürfte für den Bicyclo-[1.1.0]butan-Teil gelten; dieser geht weder mit AgBF₄ (bis 160°C) noch mit I₂ (20°C) eine der üblichen Reaktionen ein. Dabei spielen zweifellos auch die Esterreste eine Rolle¹⁴).

Wie im Falle von **5** basiert der Strukturvorschlag **4** auf umfangreichen spektroskopischen Messungen. Nachdem für ein Derivat von **4** (**23**) eine Röntgenstrukturanalyse vorliegt (s. unten), seien nur die wesentlichen Befunde aufgeführt: im UV-Spektrum wird nurmehr Endabsorption ($\epsilon_{230} = 2700$) registriert; es fehlt somit ein für isolierte bzw. 1,5-hyperkonjugierte Cyclobutendiester typisches Maximum (Schulter) bei

230–240 bzw. 260–270 nm^{7,8}). Dementsprechend tritt im IR-Spektrum auch die 1630-cm⁻¹-Bande der estersubstituierten C=C-Doppelbindungen von **1** nicht auf. An Hand der CDCl₃(C₆D₆)-¹H (360 MHz)- und ¹³C-NMR-Spektren lassen sich nach systematischer Entkopplung sämtlicher zwölf Signale der Skelettprotonen zwei durch quartäre Kohlenstoffatome voneinander isolierte Sequenzen von jeweils sechs Protonen formulieren (Abb. 1). Bei der geschlossenen Norbornensequenz (12- bis 17-H) ist allerdings die Entscheidung zwischen den beiden möglichen Zuordnungen – in und entgegen Uhrzeigersinn – nicht eindeutig. Für die hier getroffene Wahl war maßgebend, daß am Modell der Interplanarwinkel 12-/13-H (70°, *J* = 1 Hz) etwas größer ist als für 16-/17-H (60°, *J* = 1.5 Hz). Für die „untere“ Sequenz (5- bis 10-H) folgt aus der ¹³C-NMR-Analyse, daß das Proton mit δ = 2.67 am Bicyclobutanbrückenkopf fixiert ist. Von den 26 getrennt ausgewiesenen C-Atomen sind gegenüber **1** nur noch acht – vier Estercarbonyl- und vier H-tragende C-Atome – sp²-hybridisiert, die ersteren, typisch für den Verlust der Konjugation¹⁵), deutlich stärker entschirmt. Sechs ursprünglich quartäre sp²-C-Atome sind jetzt sp³-hybridisiert. Ein wichtiges Indiz ist die nur einmal auftretende, ungewöhnlich große *J*_{C₅,H}-Kopplung von 206 Hz, wodurch der Bicyclobutanring und die Stellung seiner Substituenten angezeigt sind¹⁶). Die Signale mit δ = 65.3 und 59.7 haben bei der selektiven Entkopplung durch Einstrahlen im Aliphatenbereich noch Tripletstruktur, wahrscheinlich wegen residueller Fernkopplung mit den olefinischen Protonen, und werden deshalb C1, C2 zugesprochen. Auffallend ist die gegenüber **5** und **18** deutliche diamagnetische Verschiebung dieser Signale. Die Zuordnung von C3, C4 bzw. C11, C18 folgt aus dem Vergleich mit den Spektren von **5** und **18**.

In Zwischenphasen der Strukturaufklärung von **4** waren chemische Folgereaktionen bzw. die für die Folgeprodukte gesicherten spektroskopischen Daten zusätzliche Stützen. So konnte als typisch für die sterischen Verhältnisse in **4** gelten, daß von den beiden C=C-Doppelbindungen mit überschüssiger *m*-Chlorperbenzoesäure nur die zwischen C8/C9, und zwar von „unten“, zu **6**



(33%) epoxidiert wird. Auch nach längeren Reaktionszeiten konnte ein Diepoxid, wie z. B. **7**, nicht beobachtet werden, wobei sicherlich abträglich ist, daß Pufferung starke Polymerbildung nicht verhindert. Die wirksame Abschirmung der *exo*-Seite der Norbornen-C=C-Doppelbindung in **4** und **6** bzw. die massive sterische Wechselwirkung zwischen Estergruppe und *exo*-Epoxidsauerstoff in diesem Molekülteil ist durch die Temperaturabhängigkeit des ¹H-NMR-Spektrums des über **23** gewonnenen **7** eindrucksvoll manifestiert. Dieses chemische Argument zugunsten von **4** wird dadurch untermauert, daß **5** unter gleichen Bedingungen mit Persäure wenig selektiv reagiert. Schon nach geringem Umsatz ließen sich chromatographisch mindestens vier Produkte nachweisen¹³). Die Orientierung des Epoxidsauerstoffs in **6** folgt aus den *J*_{7,8}-/*J*_{10,11}-Kopplungen (2 bzw. 0.5 Hz) und den am Modell für „unten“ und „oben“ gemessenen Interplanarwinkeln 7-/8-H (15°, 80°) bzw. 10-/11-H (110°, 35°).

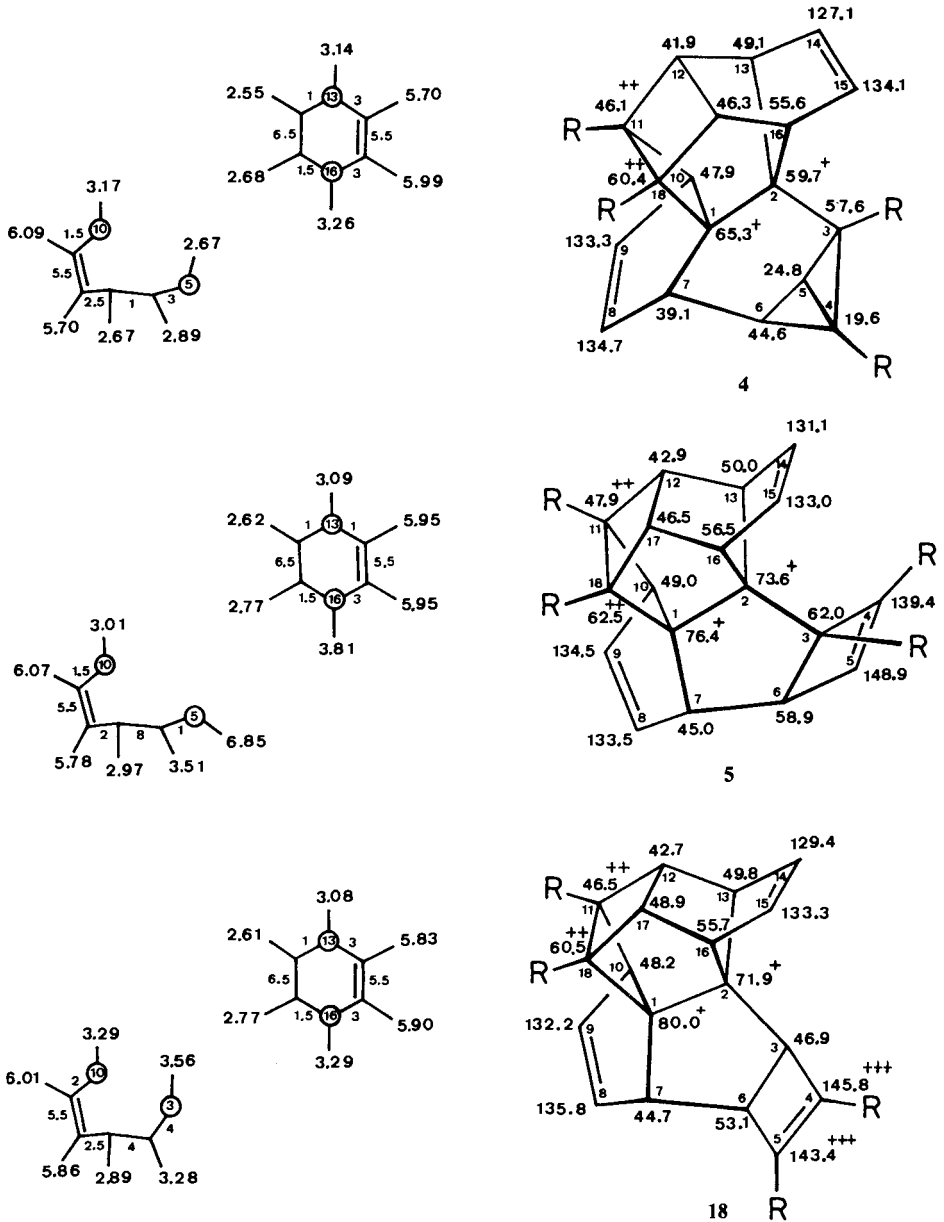
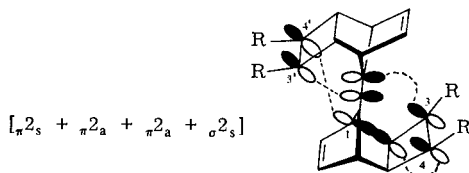


Abb. 1. ¹H- und ¹³C-NMR-Daten (CDCl₃, δ, J in Hz) von 4, 5 und 18

Mit den Photoumwandlungen 1 → 4 und 1 → 5 sind – wie bei der Thermolyse – derart tiefgreifende strukturelle Änderungen verknüpft (es werden jeweils vier Bindungen gebrochen bzw. gebildet), daß sich *eo ipso* die Frage nach eventuellen Zwischenproduk-

ten stellte. In unserer vorläufigen Mitteilung⁷⁾ hatten wir für das Hauptprodukt **4** darauf hingewiesen, daß bei einem konzertierten Verlauf ($[\pi^2_s + \pi^2_a + \pi^2_a + \sigma^2_s]$) vor allem



die Verknüpfung der Positionen C1 und C4' erst nach erheblichen sterischen „Vorleistungen“ möglich ist. Durch Variation der Reaktionsbedingungen, vor allem des Anregerlichtes, und durch Einsatz der HPL-Chromatographie ließen sich nachstehende Befunde zugunsten des alternativ diskutierten Stufenprozesses erbringen:

Bei Anregung von **1** mit monochromatischem Licht der Wellenlänge $\lambda = 302$ nm wird bei der UV-Verfolgung (Abb. 2) weder ein isosbestischer Punkt ersichtlich, noch nimmt die Extinktion kontinuierlich ab. Vielmehr steigt die Extinktion unterhalb 280 nm an, und zwischen 310 und 400 nm wird eine schwache Absorption neu aufgebaut. Bei Nachbestrahlung dieser PhotolyseLösung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 365$ nm – **4** ist unter diesen Bedingungen photostabil – wird die 310–400-nm-Absorption wieder abgebaut. Gleiche Wellenlängenabhängigkeit gilt für die Anregung in einem Glas aus Ether/Ethanol (1:2) bei -190°C .

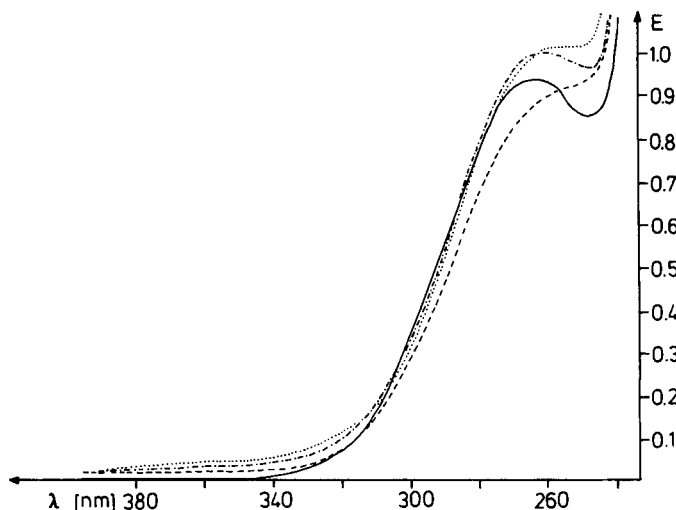


Abb. 2. UV-Absorptionskurven (Acetonitril) nach Belichtung von **1** (—) mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 302$ nm (10 min - - -; 20 min ···) und $\lambda = 365$ nm (10 min - · - · -)

Bei Belichtung von **1** mit monochromatischem Licht der Wellenlänge $\lambda = 254$ nm und HPLC-Kontrolle sind schon nach geringen Umsätzen (7–15%) drei neue Fraktionen (X, Y, Z) erkennbar (Abb. 3). X repräsentiert das nicht getrennte Gemisch **4/5** (nur UV-Endabsorption). Bei weiterer Belichtung mit dem 365-nm-Licht erhöht sich der

Anteil von X auf Kosten von Y; 1 und Z bleiben praktisch unverändert. Y ist UV-spektroskopisch durch eine über 380 nm hinausreichende Schulter und ein Maximum bei 262 nm charakterisiert (Abb. 4). Z hat die Retentionszeit und das UV-Spektrum des nach sensibilisierter Anregung anfallenden 14.

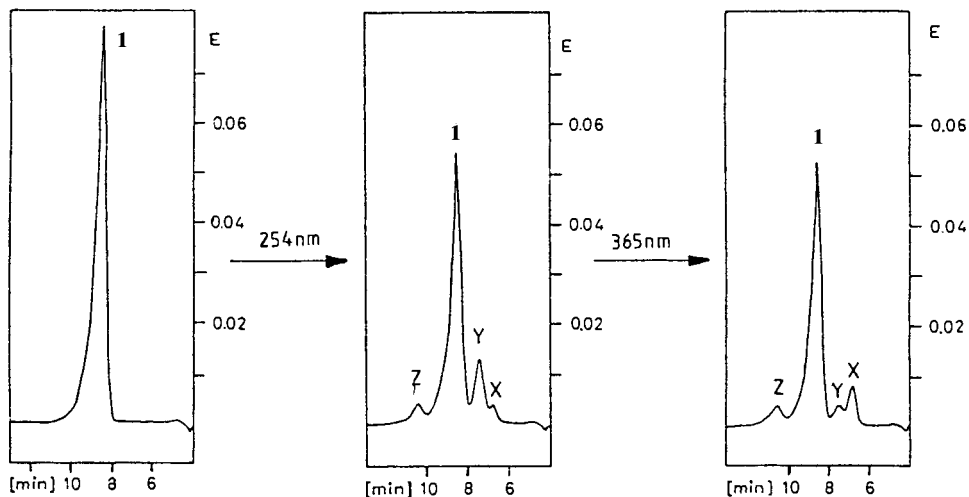


Abb. 3. HPLC-Verfolgung der Photolyse von 1 mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 254$ und 365 nm („Reversed Phase“, Methanol/Wasser 60:40, UV-Detektor, $\lambda = 230$ nm)

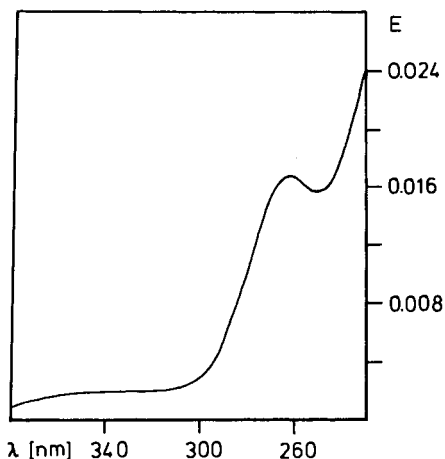


Abb. 4. UV-Spektrum (Methanol/Wasser, 60:40) der Fraktion Y (12)

Bei Belichtung von 1 unter den anfänglichen Bedingungen (Pyrex, $\lambda > 280$ nm, 0°C) und HPLC-Kontrolle ist bei sehr kleinen Umsätzen Y neben X und Z erkennbar; die Stationärkonzentration an Y ist aber kleiner ($< 5\%$) als bei gleichen Umsätzen unter monochromatischer Bestrahlung.

Bei der Belichtung von **1** bei 120 °C (Glycol-monomethylether, 85proz. Umsatz) unter sonst gleichen Bedingungen werden nur 7 bzw. 14% (parallel zur Thermolyse **1** → **5**¹²⁾ der bei dieser Temperatur stabilen Produkte **4** und **5** isoliert. Bei 20 °C beträgt die Gesamtausbeute an **4/5** in diesem Lösungsmittel über 70%.

Bei der ¹H-NMR-Verfolgung (CDCl₃, FT, 250 MHz) der 302-nm-Photolyse (0 °C) von **1** sind zuerst die in Tab. 1 aufgeführten neuen Signale erkennbar, zunehmend auch die von **4** und **5** sowie das 7.23-Singulett von **14** (und schwächere, nicht zugeordnete Signale bei $\delta = 5.7, 5.95$ und 6.7). Nach anschließendem Belichten mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 365$ nm (6.5 h) sind in den ¹H-NMR-Spektren dieser Proben die Signale der Tab. 1 verschwunden, die von **4/5** haben entsprechend an Intensität gewonnen, die Intensität des $\delta = 7.23$ -Singuletts bleibt unverändert (Standard: ¹³C-Satellit von **1**).

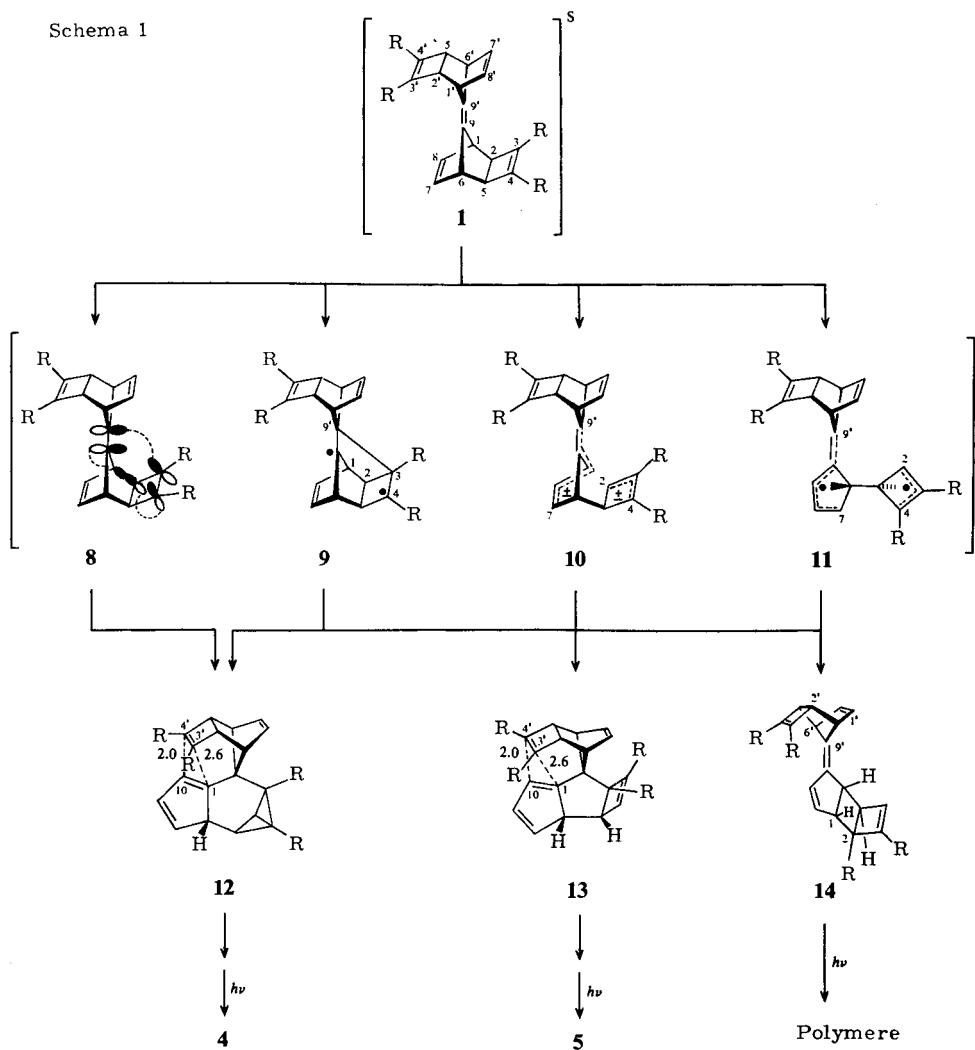
Tab. 1. ¹H-NMR-Signale (CDCl₃, 250 MHz) des Photolysezwischenprodukts **12**

δ	J (Hz)	
6.38 (ddd)	5.5; 2; 1	8-H (9-H)
6.27 (ddd)	5.5; 3; 0.5	7'-H (9'-H)
5.56 (br.s)		10-H
3.28 (dd)	3.5; 1	6-H
2.21 (dd)	3.5; 1	5-H

Auf Grund dieser Ergebnisse halten wir es für gesichert (s. Schema 1), daß es sich bei der unter 302/254-nm-Anregung auf ca. 5% angereicherten, von 365-nm-Licht bzw. unter den Originalbedingungen ($\lambda > 280$ nm) photochemisch rasch zu **4** umgewandelten und thermisch in anderer Weise reagierenden Fraktion Y um das Tetraen **12** handelt. Das Elektronenspektrum (Abb. 4) läßt sich hinsichtlich des gegenüber **1** geringfügig verschobenen und intensiveren Maximums bei 262 nm mit einer Überlagerung des einen Tricyclo[4.2.1.0]nonadien-Chromophors aus **1** (vgl. G, R = H, R' = CO₂CH₃; λ_{\max} (ϵ) = 265 nm (2000)) und eines 1,5-anellierten Cyclopentadien-Chromophors mit λ_{\max} (ϵ) = 260 nm (4000)¹⁷⁾ in Einklang bringen. Die bei **1** nicht registrierte langwellige Schulter könnte auf c.t.-Übergänge zwischen den in **12** räumlich sehr nahen Cyclopentadien- und Maleinester-Einheiten zurückgehen. Die in Tab. 1 für **12** gegebene Zuordnung der ¹H-NMR-Signale wird durch die Spektren von **4** und des Modells Bicyclo[3.3.0]octa-1,3-dien¹⁸⁾ gestützt. Mit **12** als Vorprodukt von **4** wird **13** als Vorprodukt von **5** plausibel und als solches auch in Schema 1 formuliert.

In **12** und **13** sind die an der Vierringbildung zu **4/5** beteiligten C=C-Doppelbindungen zwar nicht ideal parallel ausgerichtet; bei Modellabständen C1–C3' bzw. C10–C4' von jeweils 2.6 bzw. 2.0 Å und günstiger Ausrichtung der zugehörigen π -Orbitale wird aber die Geschwindigkeit der – nicht unbedingt synchronen¹⁹⁾ – [$\pi_2 + \pi_2$]-Addition zu **4/5** verständlich. Die unten besprochene Röntgenstrukturanalyse von **23** läßt erkennen, wie sehr der neugeschaffene Vierring in **4(5)** unter dem Zwang dieser sterischen Verhältnisse gefaltet ist. Mit dem Zwischenprodukt **12(13)** findet auch die drastische Ausbeuteminderung an **4** bei höheren Reaktionstemperaturen eine plausible Erklärung. Von mehreren ähnlich anellierten Cyclopentadienen ist eine starke Tendenz zur Dimerisierung bzw. Polymerisation²⁰⁾ – eventuell nach vorausgehender Tautomerisierung – bekannt. Es ist nicht gelungen, durch präparative HPLC abgetrenntes **12(13)** zu isolieren. Die in

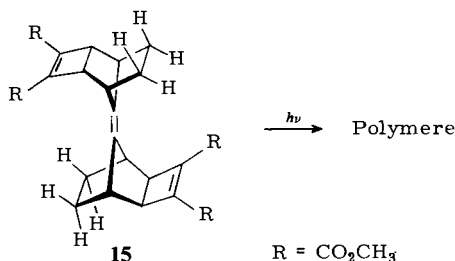
Schema 1



solchen Cyclopentadienen häufig rasche sigmatrope [1,5]-H-Verschiebung²¹⁾ kann allerdings nicht die (alleinige) Ursache sein, da in hoher Verdünnung (z. B. beim FT-NMR-Experiment, s. oben) die Lebensdauer von **12(13)** mehrere Stunden beträgt. Erfolgreich blieben auch Bemühungen, **12(13)** mit Acetylcyclopentadien-dimethylester (als Lösungsmittel, 20–80 °C) abzufangen, was wegen der sehr wirksamen Abschirmung der beiden Seiten im Cyclopentadien-Teil von **12(13)** bzw. in deren 5-Ring-Tautomeren nicht überrascht. Weniger erwartet war, daß auch die sterisch vorteilhaftere Abfangreaktion durch Thiele-Kondensation mit Benzaldehyd – nach vorausgehender prototroper Umwandlung – kein farbiges und damit auch in geringen Mengen erkennbares Phenylfulven erbrachte. Doch selbst H/D-Austausch in den Cyclopentadienringen von **12(13)** war nicht erreichbar. So wird in den nach Belichtung von **1** in $\text{CH}_3\text{OD}/\text{CH}_3\text{ONa}$ mit stark reduzierter Ausbeute isolierten Proben von **4/5** massenspektroskopisch kein Deuterium gefunden.

Nur ein Addukt von CH_3OD an **1** trat neu auf. Dafür ließe sich u. a. anführen, daß das potentielle Cyclopentadienid-Ion als Cyclopropylmethyl-Anion rasch isomerisiert und undefiniert verloren geht.

An den Umwandlungen **1** → **12** → **4** und **1** → **13** → **5** sind die beiden unsubstituierten Norbornen-C=C-Doppelbindungen von **1** formal nicht beteiligt. Daß sie dennoch – wie bei der Thermolyse – eine entscheidende Rolle spielen, geht aus dem Ergebnis der unter gleichen Bedingungen ($\lambda > 280 \text{ nm}$, 10^{-3} M Acetonitril-Lösung, 0°C) durchgeführten direkten Anregung der Tetrahydroverbindung **15** hervor. Deren längstwellige UV-Absorption (λ_{max} in Acetonitril 229 nm , $\epsilon = 13000$) ist gegenüber **1** erwartungsgemäß kürzerwellig, der langwellige Abfall aber so langgezogen ($\epsilon_{280} = 1300$), daß mit pyrexgefiltertem Licht eine ausreichende Anregung erfolgt. Auch bei nur kleinen Umsätzen sind indes chromatographisch bzw. spektroskopisch keine isomeren Photoprodukte nachweisbar. Speziell die analog zu **1** erwarteten Hauptprodukte – Tetrahydro-**4** bzw. Tetrahydro-**5** – wären unter den Hochfeld- ^1H -NMR-Bedingungen auch in kleinen Mengen (FT) kaum übersehen worden. Nach Laufverhalten in den DC-Kontrollen und nach Löslicheitseigenschaften handelt es sich bei den Produkten ausschließlich um Oligomere bzw. Lösungsmitteladdukte.



Mit den durch die nicht vollständige Stoffbilanz bedingten Einschränkungen läßt sich die Photochemie von **1** bei direkter Anregung (Singulett) so zusammenfassen, daß mit **12**, **13** und **14** (maximal 13–20%) drei aus [2,3]- bzw. [3,3]-Verschiebungen in den 1,5-Diensegmenten **1c/1d** resultierende Photoisomere auftreten (Schema 1). Diese sind unter den gegebenen Bedingungen lichtempfindlich und reagieren entweder über interne $[\pi_2 + \pi_2]$ -Cycloaddition zu **4/5** oder über Polymerisation rasch weiter²²⁾. Mit der Geschwindigkeit und Effizienz der Folgereaktionen **12** → **4** bzw. **13** → **5** erklärt sich dann auch die ungewöhnlich (vgl. **29**) hohe Produktausbeute. Hinsichtlich der Vorgeschichte von **12**–**14** besteht eine Gemeinsamkeit darin, daß jeweils eine der vier äquivalenten, dreifach allylischen C–C-Einfachbindungen in **1** (hier C1–C2) gebrochen wird. Für **14** ist auch klar, daß diese Spaltung zu dem stabilisierten, „losen“ Pentadienylallyl-Di-radikal **11** bzw. „engen“ Zwitterion **10**²³⁾ der C4/C7-Verknüpfung vorausgehen muß. Verknüpfung von C3 – vgl. die „sudden polarisation“²⁴⁾ bei der Bicyclo[3.1.0]hexen-Bildung aus 1,3,5-Hexatrienen²⁵⁾ – bzw. von C4 mit dem anderen Ende des Penta-dienyl-Teils (C9') führt zu **4** und **5**. Speziell der hohe Anteil der [2,3]-Verschiebung **1** → **12**^{26,27)} läßt indes Zweifel an dieser Abfolge der zu **4/5** führenden Veränderungen aufkommen und bringt alternativ die C3–C9'-Überbrückung (**9**) (vgl. Thermolyse¹⁾) bzw. einen konzertierten Prozeß (**8**) ins Spiel. Die bemerkenswerten Diskrepanzen zwischen **1**, seinem Epoxid **2** und dem *syn*-Tetraester²⁸⁾ sowie das Ausbleiben einer zu **1** → **4** analogen Umwandlung bei **15** werden auf der Basis von **10** anschaulicher als von **8** oder **9**.

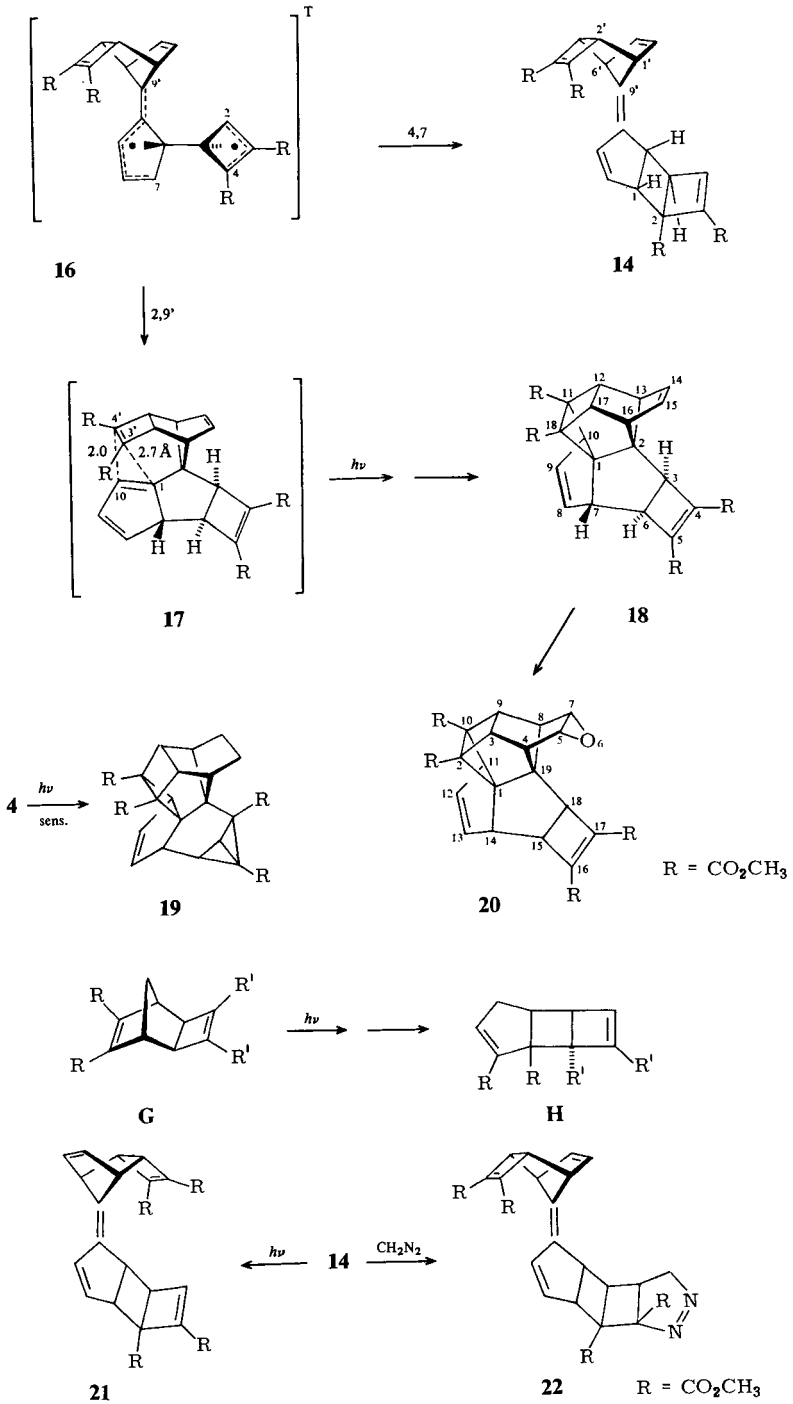
Indirekte Anregung von **1**

1 ist gegenüber Fluorenon-Sensibilisierung ($E_T = 218 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) inert, kann aber durch Benzophenon ($E_T = 289 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) und Aceton ($E_T = 335 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) angeregt werden. Damit liegt die Triplett-Anregungsenergie für **1** in dem für seine Untereinheit **G** bekannten Bereich. Die Analyse des Reaktionsgeschehens bei Aceton- und Benzophenon-Sensibilisierung wird dadurch kompliziert, daß die Produkte unter diesen Anregungsbedingungen photolabil sind, was bei zunehmendem Umsatz zu mehr Folgeprodukten bzw. polymerem Material führt (vgl. Tab. 2). Die auf zuverlässige Produktanalyse angelegten Belichtungsexperimente wurden deshalb schon nach geringem Umsatz abgebrochen. Bei sehr kleinem (10%) Verbrauch sind nur zwei parallel auftretende neue Verbindungen sichtbar (DC, $^1\text{H-NMR}$), welche als die Isomeren (Elementaranalyse, MS) **14** und **18** aufgeklärt wurden. Bei einem typischen Aceton-sensibilisierten Versuch werden aber schon nach 40proz. Umsatz chromatographisch neben **14/18** weitere monomere und höhermolekulare Komponenten ausgemacht. Die monomeren Folgeprodukte sind indes so geringfügig, daß sie auch spektroskopisch nicht identifiziert werden konnten. Mit Sicherheit lassen sich eventuelle Anteile an den Singulettprodukten **4/5** auf unter 2% begrenzen. Es steht auch fest, daß **4** unter den gegebenen Bedingungen über mindestens die zehnfache Belichtungszeit unverändert bleibt und nur sehr langsam Photohydrierung (zu **19**) erleidet. **18** kann somit nicht über **4** entstanden sein. Bei Verwendung von Benzophenon wird unter sonst gleichen Bedingungen neben **14** und **18** als drittes Isomeres das nachweislich durch *cis/trans*-Isomerisierung von **14** entstandene **21** gewonnen (Tab. 2).

Tab. 2. Ausbeuten (bezogen auf Umsatz) an isolierten Produkten bei sensibilisierter Belichtung von **1**

Sensibilisator	Umsatz	14	18	21	Poly-(Oligo)mere
Aceton	34%	47%	29%	–	24%
Aceton	40%	43%	27%	–	30%
Aceton	100%	–	10%	–	90%
Benzophenon	77%	39%	13%	9%	39%

Das ölige **14** ist das nach den Erfahrungen mit einfachen Modellen vom Typ **G** erwartete Triplettprodukt und ist, wie auch **21**, durch den NMR-Vergleich mit den Produkten **H** ausgewiesen¹²⁾. Im Gegensatz zu den Di- und Tetraestern **H** ($R = R' = \text{CO}_2\text{CH}_3$) – diese spalten die schwache innere Bicyclohexenbindung – verändert sich **14** oberhalb 120°C unspezifisch, wahrscheinlich über die rasche Cope-Umlagerung der 9-Methylentri-cyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-3,7-dien-Einheit zu instabilen Cyclopentadien-Derivaten. Mit einem Unterschuß an Diazomethan kann schließlich aus einem Produktgemisch das Δ^1 -Pyrazolin **22** als kristallines Derivat isoliert und voll charakterisiert werden. Auch im Falle von **18** ist die Reinigung problematisch, da restliches **1** nur unvollständig abgetrennt werden kann. Nach mehrfacher Kristallisation ist es jedoch soweit angereichert (> 90%), daß eine vollständige Analyse des ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrums möglich ist. Der Spektrenvergleich (Abb. 1) läßt an der von **5** nur in der Orientierung



des Cyclobutenringes und der Stellung von einer Estergruppe abweichenden Struktur keinen Zweifel. So ist die *trans*-Anordnung von 6- und 7-H durch $J_{6,7} = 4$ Hz bei geschätzten Interplanarwinkeln von 120° (*trans*) bzw. 10° (*cis*, vgl. $J_{6,7} = 8$ Hz in **5**) bestätigt. Speziell mit dieser Anordnung des Cyclobutenringes ist auch einzusehen, daß **18** rascher als **4/5** und – bei Unterschluß an Oxidationsmittel – bevorzugt zu **20** epoxidiert wird.

In Anlehnung an die bei **4/5** geführte Diskussion ist **17** die sinnvolle Zwischenstufe vor **18**. **17** sollte unter gleichen Bedingungen wie **1** indirekt anregbar sein und hat wie **12/13** sehr günstige stereoelektronische Voraussetzungen für die Vierringbildung zu **18**³⁰. Das Auftreten von **14** und **18** als Produkte der sensibilisierten Anregung belegt mit **4/5** (**14**) als den Singulettprodukten eine wirksame Spinkorrelation. Wie im Falle der 1,5-Diene **G** und ihrer 9-Methylenabkömmlinge³¹) bewirkt die Triplettanregung Homolyse einer der vier hier dreifach allylischen C – C-Einfachbindungen. Im „losen“ und **11** wahrscheinlich nur formal ähnlichen Diradikal **16** erfolgt Rekombination meßbar nur zwischen den Enden des Pentadienyl- und Allylteils, und zwar in der Weise – C4/C7 bzw. C2/C9' –, die am neugeschaffenen Vier- bzw. Fünfring zur *anti*-Anordnung führt. Die Überkreuzverknüpfung C2/C7 oder C4/C9' (zu **5**) hätte massivere sterische Wechselwirkungen zu überwinden.

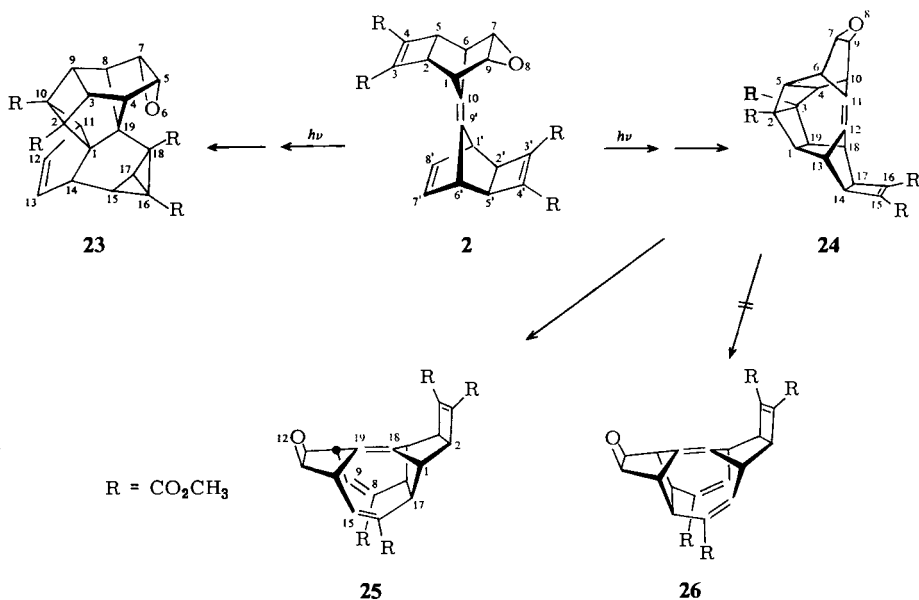
Direkte und sensibilisierte Belichtung des Epoxids **2**

Sowohl in der Singulett- als auch in der Triplett-Photochemie von **1** bleiben die beiden unsubstituierten Norbornen-C = C-Doppelbindungen erhalten. Ihre Bedeutung für die Reaktivität des Gerüsts bzw. für die einzelnen Reaktionsabläufe hatte sich indes u. a. bei der direkten Belichtung der Tetrahydroverbindung **15** herausgestellt. Wenn die hierfür gegebene Erklärung richtig ist, so sollten auch im 7',8'-Dihydro-**1** bzw. im leichter zugänglichen Epoxid **2** die für **1** typischen – hier statistisch benachteiligten – Reaktionsabläufe stattfinden. Photolyse von **2** würde das durch Oxidation von **4** nicht erhältliche **23** erbringen und zudem Aufschluß darüber geben, wie sich die mit dem Epoxidsauerstoff eingebrachte Behinderung der C3(4)-C9'-Überbrückung bzw. der sterische Zwang in dem analog zu **4** erwarteten Produkt **23** auf den Photolyseverlauf auswirkt.

Bei direkter Anregung von **2** unter den für die Umwandlung **1** → **4/5** optimalen Bedingungen ($\lambda > 280$ nm; ca. 10^{-3} M Acetonitril-Lösung, 70proz. Umsatz) ist der Umsatz deutlich langsamer, Polymerbildung eher rascher. Laut DC- und Hochfeld-¹H-NMR-Analyse der in kurzen Intervallen abgenommenen Photolyseproben treten jeweils parallel zwei monomere Photoprodukte (je ca. 30%, bezogen auf 70proz. Umsatz) auf, von denen eines thermisch labil ist. Sie sind chromatographisch trennbar, kristallisieren aus Methanol und werden durch die Spektren bzw. Folgeumsetzungen als **23** und **24** belegt. Trotz der durch den hohen Polymeranteil erschwerten Produktanalyse wären mehr als 5% des zu **5** analogen und sicherlich beständigen Isomeren erkannt worden. Wie **14** könnte auch das entsprechende Epoxid durch das polychromatographische Anregerlicht rasch polymerisiert werden.

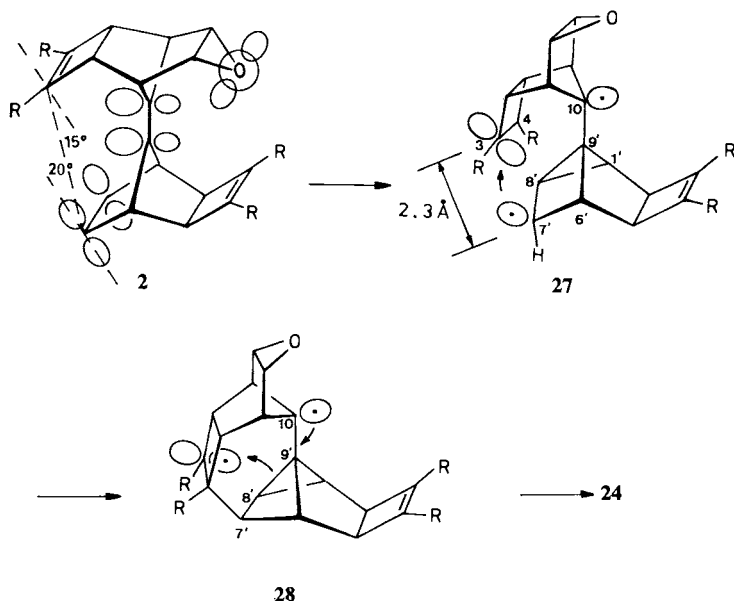
Die Strukturermittlung von **23** basierte primär auf dem Spektrenvergleich mit **4**. Eine typische Besonderheit resultiert aus der sterischen Behinderung zwischen dem *exo*-

Epoxidsauerstoff und der Estergruppe an C18. Diese, auch verantwortlich für die Resistenz der Norbornen-C=C-Doppelbindung in **4** gegenüber Oxidationsmitteln, verursacht eine bemerkenswerte Temperaturabhängigkeit der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren. Bis ca. 70°C werden für die Estergruppen an C18/C16 je zwei CH_3 -Signale registriert. Vergleichbar temperaturabhängig sind auch die NMR-Spektren des undecacyclischen Diepoxids **7**, welches, im Einklang mit der Stereochemie in **6** und der für das Ausbleiben der Oxidation **6** \rightarrow **7** gegebenen Erklärung, aus **23** unter üblichen Bedingungen (*m*-Chlorperbenzoesäure, 20°C) selektiv erhalten wird. Auch letzte Zweifel an der Zuverlässigkeit der spektroskopischen und chemischen Indizien sind für **23** – und damit auch für **4**, **5** und **18** – durch die unten besprochene Röntgenstrukturanalyse ausgeräumt.



Die für das C_s -symmetrische $[\pi_2 + \pi_2]$ -Addukt **24** eindeutige ^1H -/ ^{13}C -NMR-Analyse deckt sich mit Leichtigkeit und Richtung der thermischen Stabilisierung. Dabei stammt die hohe Spannung in **24** nicht nur aus der neu geschaffenen Bicyclo[2.2.0]hexan-Einheit, sondern auch daher, daß die $[\pi_2 + \pi_2]$ -Addition in **2** nur auf Kosten einer erheblichen „*syn*-Biegung“³²⁾ um die zentrale C=C-Doppelbindung zustande kommen kann. Dementsprechend wird rascher [$t_{1/2}(40^\circ\text{C}, \text{CDCl}_3) = 200 \text{ min}$] als in einfachen, gleichartig substituierten Bicyclo[2.2.0]hexanen³³⁾ die zweifach estersubstituierte C2–C3-Bindung gebrochen, wobei nur eines der beiden möglichen Folgeprodukte (**25/26**) entsteht. **25** wird dadurch wahrscheinlicher, daß gegenüber **24** die Signale der Oxiran-Kohlenstoff-Atome eine erheblich stärkere Tieffeldverschiebung erfahren als die der Cyclobuten-Kohlenstoff-Atome (6.7 vs. 0.7 ppm); die C4/C5-Bindung in **24** dürfte auch gespannter sein als die C1/C19-Bindung. **25** wie auch sein ^1H -NMR-Spektrum bleiben bis 170°C unverändert. Eine Cope-Umlagerung in **25(26)** ist schon wegen des großen C9–C15-Abstandes wenig wahrscheinlich.

Es kann davon ausgegangen werden, daß der Weg zu **23** über prinzipiell gleichartige Zwischenstufen wie bei **4** führt (Schema 1). Die in **12** sehr günstigen Abstände für die Photo-[2 + 2]-Addition sollten unter dem Einfluß des Epoxidsauerstoffs eher noch kleiner werden. Im Sinne der einleitenden Bemerkungen überraschend ist einerseits die gegenüber der Umwandlung **1** → **4** stark verringerte Selektivität der Umwandlung **2** → **23** und andererseits die Tatsache, daß die bei **1** nicht effektive „periphere“ [2 + 2]-Addition zu **24** konkurrenzfähig wird. Die Cycloaddition **2** → **24** ist insofern ungewöhnlich, als der Abstand zwischen den beteiligten C=C-Doppelbindungen kaum kleiner ist als der eingangs zitierte Mittelwert von 4.406 Å und damit der Abstand in **1**. Die transannulare $2p\sigma, 2p\sigma$ -Wechselwirkung zwischen den zudem nicht kollinearen p-Orbitalen kann deshalb im Grundzustand nur sehr schwach sein³⁴). Intramolekulare Vierringbildungen über solche Entfernungen hinweg sind nicht bekannt³⁵). Daß [2 + 2]-Cycloadditionen im Kristallverband bei ähnlich großen Abständen realisiert werden³⁶), kann im Hinblick auf ihren intermolekularen Charakter und die damit weniger energieaufwendige Orientierung der Reaktionszentren kaum eine Analogie sein. Es sind deshalb Zweifel angebracht, ob es sich bei der Umwandlung **2** → **24** um eine direkte, ein- oder zweistufige [2 + 2]-Cycloaddition (vgl. **1a**) handelt. Alternativ wäre z. B. ein Verlauf über die Diradikale **27/28** zu bedenken, wobei die C10=C9'-Doppelbindung letztendlich nur eine Relaisfunktion ausübt. Nach der 8',9'-Überbrückung zu **27** (vgl. **1b**) mit angenähert pyramidalen C10/C7'-Radikalzentren sind die an der Vierringbildung beteiligten C3/C7'-Atome laut Modell nur noch ca. 2.3 Å entfernt. Bei gleichzeitig günstiger Orbitalausrichtung wird somit verständlich, daß die Bindungsbildung zu **28** den üblichen Stabilisierungen solcher Diradikale unter C6'/C9' (Allylverschiebung)-¹⁰) bzw. unter C1'/C9'-Spaltung (Di- π -methan-Umlagerung^{11,37}) den Rang abläuft.



Daß die Stabilisierung des angeregten **2** durch den Epoxidsauerstoff massiv auf **24** hin dirigiert wird, kommt auch im Ergebnis der Aceton-sensibilisierten Photolyse zum Ausdruck. Unter gleichen Bedingungen wird **2** mit einer dem Umsatz von **1** vergleichbaren Geschwindigkeit verbraucht. Auch bei kleinen Umsätzen fällt neben höhermole-

kularem Material nur **24** als monomeres Folgeprodukt an. Dieses ist unter den Photolysebedingungen nicht beständig, wird aber nur so langsam verändert (polymerisiert), daß es nach ca. 70proz. bzw. totalem Verbrauch von **2** in ca. 70- bzw. 45proz. Ausbeute vorliegt und zur Isolierung zu **25** thermolysiert wird. Es kann kein Zweifel bestehen, daß signifikante Mengen (> 5%) der erwarteten Epoxide von **14/18** identifiziert worden wären.

Ein sterischer Stützeffekt³⁸⁾ des Epoxysauerstoffs, resultierend aus der Wechselwirkung mit dem *syn*-orientierten Vierring und mit der Konsequenz einer Verringerung des Abstandes zwischen den cycloaddierenden C=C-Doppelbindungen, kann laut Strukturdaten bzw. Modellabschätzungen für **2** nur schwach sein. Eine spekulative Interpretation des frappierenden Unterschiedes in der Photochemie von **1** und **2** – bei gleichartigem Thermolyseverlauf¹³⁾ – geht davon aus, daß der Sauerstoff mit seinen n-Elektronenpaaren im Sinne eines elektronischen Stützeffektes die π -Dichte auf der abgewandten Seite der zentralen C=C-Doppelbindung relativ erhöht. Davon sollte vor allem die zu **27** führende 8',9'-Wechselwirkung (**1b**) profitieren. Es bietet sich an, dieses Problem der sterischen bzw. elektronischen Reaktionslenkung in **2** mit Hilfe z. B. des 7',8'-Dihydro- bzw. des entsprechenden Cyclopropa-Derivats von **1** zu verfolgen³⁹⁾.

Röntgenstrukturanalyse des Photoprodukts **23**

Unser Vorhaben, die primär spektroskopisch abgeleitete Struktur **4** durch Röntgenstrukturanalyse zu sichern, war an der unzureichenden Qualität der Kristalle gescheitert. Der Beweis wurde deshalb mit dem Epoxid **23** geführt. Von einem wasserklaren, rhombenförmigen, monoklinen Einkristall (Raumgruppe $P2_1/a$) wurden 4750 Reflexe gesammelt, aus denen sich die Molekülstruktur (Abb. 5, Tab. 3) mit Hilfe direkter Methoden ableiten ließ⁴⁰⁾. Die Verfeinerung, in die sowohl sämtliche Wasserstoffatome als auch ein Extinktionsparameter aufgenommen waren, konvergierte bei $R = 0.046$ ⁴¹⁾ für 473 Parameter. Bezüglich der im Decacyclus **23** kombinierten Untereinheiten sind zum Teil erhebliche Abweichungen von den Gegebenheiten der Grundbausteine bemerkenswert. So variieren die Bindungslängen der Bicyclobutaneinheit (C15 – C18) bei einer Faltung von 120° zwischen 1.470 und 1.533 Å, von denen nur die zentrale Bindung C16 – C17 (1.509 Å) der des Grundgerüsts (C1 – C2 1.498 Å; C1 – C3 1.497 Å, Faltung 121.4°)⁴²⁾ entspricht. Auch im Bicyclohexan-Teil (C1 – C3, C9 – C11) ist die Länge der Bindungen C1 – C2 (1.585 Å), C9 – C10 (1.590 Å) sowie C3 – C9 (1.582 Å) ungewöhnlich, die Verkantung der beiden Cyclobutanringe indes eher typisch⁴³⁾. Keine Bindungsanomalien zeigt der *exo*-Epoxidring. Die vergleichsweise kurzen nicht-bindenden Abstände zwischen Epoxidsauerstoff und den Sauerstoffatomen der Estergruppe an C18 (O1 – O8 3.002 Å, O1 – O9 2.843 Å) sowie die aus dieser Wechselwirkung resultierende Kompression zwischen O8 und O6 (2.871 Å) machen die spektroskopisch beobachtete Rotationsbehinderung für beide Estergruppen sowie das Ausbleiben der Epoxidierung **6** → **7** verständlich. Demgegenüber ist die Anordnung der Estergruppen an C2 und C10 durch die Gitterpackung reguliert (O2 – O4 3.341 Å).

Anmerkungen

Die bei **1** hohe und bei **2** immer noch beachtliche Ausbeute an **4** bzw. **23** und damit an den zugehörigen Zwischenprodukten vom Typ **12** legte die Frage nahe, inwieweit die darin implizierte Um-

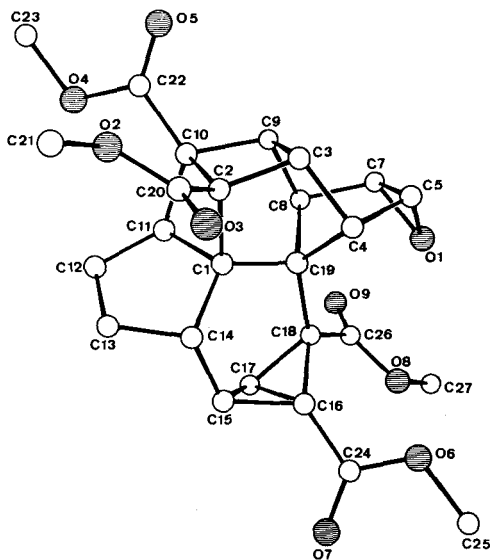


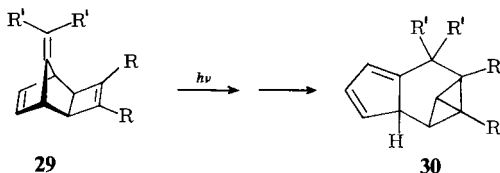
Abb. 5. Molekülstruktur des Photoproduktes 23

Tab. 3. Molekülgeometrie von 23

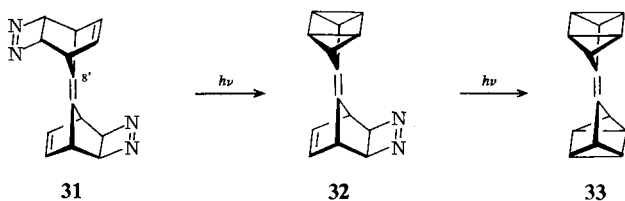
Bindungslängen (Å)							
C1 - C2	1.585(2)	C10 - C11	1.549(2)	C17 - C18	1.533(2)	O2 - C21	1.446(4)
C2 - C3	1.528(2)	C10 - C22	1.493(2)	C18 - C16	1.513(2)	O3 - C20	1.210(2)
C2 - C10	1.562(2)	C11 - C1	1.552(2)	C18 - C19	1.532(2)	O4 - C22	1.333(2)
C2 - C20	1.490(2)	C11 - C12	1.502(2)	C19 - C1	1.541(2)	O4 - C23	1.455(3)
C3 - C4	1.550(2)	C12 - C13	1.330(3)	C19 - C8	1.561(2)	O5 - C22	1.200(2)
C3 - C9	1.582(2)	C13 - C14	1.512(3)	C19 - C4	1.562(2)	O6 - C24	1.321(2)
C4 - C5	1.509(3)	C14 - C1	1.524(2)	C18 - C26	1.518(2)	O6 - C25	1.450(3)
C5 - C7	1.458(3)	C14 - C15	1.519(2)	C16 - C24	1.482(2)	O7 - C24	1.203(2)
C7 - C8	1.513(2)	C15 - C16	1.522(2)	O1 - C5	1.444(2)	O8 - C26	1.327(2)
C8 - C9	1.538(2)	C16 - C17	1.509(2)	O1 - C7	1.450(2)	O8 - C27	1.453(4)
C9 - C10	1.590(2)	C17 - C15	1.470(2)	O2 - C20	1.336(2)	O9 - C26	1.204(2)

Bindungswinkel (°)							
C2 - C1 - C11	89.2(1)	C5 - C7 - C8	106.6(1)	C14 - C15 - C16	119.9(1)	C1 - C19 - C18	109.2(1)
C2 - C1 - C14	116.5(1)	C8 - C7 - O1	116.1(1)	C14 - C15 - C17	120.2(1)	C4 - C19 - C18	122.3(1)
C11 - C1 - C14	109.1(1)	C7 - C8 - C9	103.9(1)	C16 - C15 - C17	60.5(1)	C8 - C19 - C18	116.9(1)
C2 - C1 - C19	105.1(1)	C7 - C8 - C19	104.3(1)	C15 - C16 - C17	58.0(1)	C2 - C20 - O2	111.9(1)
C11 - C1 - C19	113.2(1)	C9 - C8 - C19	99.3(1)	C15 - C16 - C18	98.6(1)	C2 - C20 - O3	124.5(2)
C14 - C1 - C19	119.7(1)	C3 - C9 - C8	101.1(1)	C17 - C16 - C18	61.0(1)	O2 - C20 - O3	123.6(2)
C1 - C2 - C3	101.4(1)	C3 - C9 - C10	92.0(1)	C15 - C16 - C24	124.7(1)	C10 - C22 - O4	112.7(1)
C1 - C2 - C10	85.1(1)	C8 - C9 - C10	112.9(1)	C17 - C16 - C24	128.8(1)	C10 - C22 - O5	123.7(2)
C3 - C2 - C10	95.1(1)	C2 - C9 - C10	84.7(1)	C18 - C16 - C24	134.6(1)	O4 - C22 - O5	123.6(2)
C1 - C2 - C20	119.5(1)	C2 - C10 - C11	90.2(1)	C15 - C17 - C16	61.5(1)	C16 - C24 - O6	112.4(1)
C3 - C2 - C20	122.4(1)	C9 - C10 - C11	111.6(1)	C15 - C17 - C18	100.0(1)	C16 - C24 - O7	123.5(2)
C10 - C2 - C20	125.0(1)	C2 - C10 - C22	123.4(1)	C16 - C17 - C18	59.6(1)	O6 - C24 - O7	124.0(2)
C2 - C3 - C4	107.6(1)	C9 - C10 - C22	113.5(1)	C16 - C18 - C17	59.4(1)	C18 - C26 - O8	113.0(1)
C2 - C3 - C9	86.1(1)	C11 - C10 - C22	125.0(1)	C16 - C18 - C19	118.8(1)	C18 - C26 - O9	122.5(2)
C4 - C3 - C9	105.1(1)	C1 - C11 - C10	86.7(1)	C17 - C18 - C19	119.9(1)	O8 - C26 - O9	124.1(2)
C3 - C4 - C5	105.4(1)	C1 - C11 - C12	100.5(1)	C16 - C18 - C26	118.5(1)	C5 - O1 - C7	60.5(1)
C3 - C4 - C19	94.8(1)	C10 - C11 - C12	120.5(1)	C17 - C18 - C26	106.6(1)	C20 - O2 - C21	116.8(2)
C5 - C4 - C19	105.5(1)	C11 - C12 - C13	112.5(2)	C19 - C18 - C26	118.7(1)	C22 - O4 - C23	115.2(2)
C4 - C5 - O1	114.6(2)	C12 - C13 - C14	113.4(2)	C1 - C19 - C4	103.8(1)	C24 - O6 - C25	114.9(2)
C4 - C5 - C7	105.2(1)	C1 - C14 - C13	100.6(1)	C1 - C19 - C8	108.9(1)	C26 - O8 - C27	116.0(2)
C7 - C5 - O1	59.9(1)	C1 - C14 - C15	110.1(1)	C4 - C19 - C8	94.1(1)		
C5 - C7 - O1	59.6(1)	C13 - C14 - C15	113.7(1)				

lagerung der (1 α , 2 β , 5 β , 6 α)-Methyltricyclo[4.2.1.0^{2,5}]octa-3,7-dien-Einheit **29** zu **30** präparativ nutzbar ist. Vor allem für den – wahrscheinlicheren – Fall der nichtkonzertierten Bildung von **12** ist sicherlich die hohe Selektivität der Verknüpfung zu bzw. in **9/10** entscheidend durch die Art der Substitution bestimmt. Doch selbst bei der direkten Photolyse der gleichartigen Tricyclen **29** (R = CO₂CH₃, R' = CH₃) entstehen neben wenigen Prozenten des zu **14** (bzw. **H**) analogen Monomeren hauptsächlich Polymere, vermutlich über die hochreaktiven Photoisomeren **30**. An der Zersetzlichkeit solcher anellierter Cyclopentadiene war auch schon die Nutzung der thermischen Cope-Produkte gescheitert¹³⁾.



Das *anti*-Bisdiazetin **31** hat die notwendige Anordnung der Partialchromophore für eine zu **1** \rightarrow **12** \rightarrow **4** analoge Reaktionsfolge. Dennoch stabilisiert sich **31** nach direkter Anregung ($\lambda > 280$ nm) des Azochromophors nicht gleichsinnig, d. h. unter C–N-Verknüpfung⁴⁴⁾. **31** verhält sich vielmehr wie die 1,2-Diazetin-Untereinheit⁴⁵⁾. Exemplarisch ist ein nach ca. 40proz. Verbrauch abgebrochenes Photolyseexperiment, bei welchem außer spurenhafte Nebenprodukten 64% **32** und 12% **33** isoliert werden, wobei die Quadricyclane wenigstens partiell aus den zugehörigen Norbornadienen entstanden sein können. **32** und **33** sind auch die einzigen Monomeren bei der Belichtung in Aceton. Wie bei **1** dürfte hingegen die Thermolyse (110 °C, Diglyme)⁴⁶⁾ von **31** mit der C8'-N-Überbrückung einsetzen¹⁾; ohne N₂-Entwicklung⁴⁷⁾ und ohne Hinweis auf **32/33** bzw. eines der zugehörigen Norbornadiene tritt Zersetzung ein. Unter den gegebenen Bedingungen eher unwahrscheinlich ist die disrotatorische Diazetin-Ringöffnung⁴⁸⁾.



Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. Herrn Prof. Dr. G. Kaupp danken wir herzlich für die monochromatischen und die Tieftemperatur-Photolyseexperimente.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Gerät nach Tottoli (Fa. Büchi), nicht korrigiert. – Elementanalysen: Analytische Abteilung des Chemischen Laboratoriums Freiburg i. Br. – IR: PE 457. – UV: Zeiss DMR 21. – ¹H-, ¹³C-NMR: Varian EM 390, Bruker WM 250, HX 360 (wo nicht anders spezifiziert, sind die 90-MHz-Daten angegeben; $\delta_{\text{TMS}} = 0$; mit * gekennzeichnete Zuordnungen sind vertauschbar; bei den ¹³C-Daten in Klammern aufgeführte Werte sind ¹J_{CH}-Kopplungen). – MS: Varian-MAT CH-4. – Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie (HPLC): Waters 6000 A (U6K, mit PE LC-55-S Detektor); analyt. Säule: Waters μ BONDAPAK C₁₈ (10 μ m); präp. Säule:

le: Knauer 7 μm , LiChrosorb RP-18 (16 mm). – Alle Belichtungen wurden, soweit nicht anders vermerkt, in wasserfreien, UV-reinen, stickstoffgesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Brennerstutzen der Hg-Hochdrucklampen wurden mit Leitungswasser (ca. 17°C) gekühlt. Monochromatische Belichtungen bei $\lambda = 301, 365 \text{ nm}$ und Tieftemperaturphotolysen s. Lit.¹⁹⁾

Direkte Belichtung von 1: Brenner: Hg-Hochdruck Hanau Q 81 (80 W), Filter: Pyrex, $\lambda > 280 \text{ nm}$. Die Lösung von 200 mg **1** in 130 ml Acetonitril wird bei 0°C (Außenkühlung) bis zum vollständigen Umsatz (¹H-NMR, 3 h) bestrahlt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgezogen, der Rückstand über eine Kieselgelsäule (20 g) mit Benzol/Essigester (3:1) filtriert. Die Lösung wird eingengt, der Rückstand aus 10 ml Methanol fraktionierend kristallisiert: Insgesamt 150–160 mg (75–80%) **4**; aus der Mutterlauge 10–14 mg (5–7%) **5**¹³⁾. Die fehlenden 13–20% dürften zu etwa gleichen Teilen auf Trennverluste bzw. Polymerisation zurückgehen.

D₁L-(1R,4S*,7R*,10S*)-Nonacyclo[8.8.0.0^{1,7}.0^{2,13}.0^{2,16}.0^{3,5}.0^{4,6}.0^{11,18}.0^{12,17}]octadeca-8,14-dien-3,4,11,18-tetracarbonsäure-tetramethylester (**4**)*): Farblose Kristalle, Schmp. 170°C. – IR (KBr): 2950, 2910, 2840, 1720, 1430 cm^{-1} . – UV (Acetonitril): $\epsilon_{230 \text{ nm}} = 2700$. – ¹H-NMR (CDCl₃, 360 MHz): s. Abb. 1; $\delta = 3.71 (\text{OCH}_3)$, 3.68 (OCH_3), 3.61 (OCH_3), 3.58 (OCH_3); $J_{5,7} = J_{7,9} = 1.5$, $J_{8,10} = 2$, $J_{13,15} = J_{14,16} < 1 \text{ Hz}$. – ¹³C-NMR (CDCl₃): s. Abb. 1; $\delta = 172.1 (\text{CO})$, 170.2 (CO), 170.0 (CO), 168.0 (CO), 52.2 (OCH_3), 51.6 (OCH_3), 51.5 (OCH_3), 51.4 (OCH_3). – MS (70 eV): $m/e = 464 (7\%, \text{M}^+)$, 433 (32, $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{O}$), 400 (32, $\text{M}^+ - 2 \text{CH}_3\text{OH}$), 373 (72), 372 (56), 345 (52), 341 (72), 313 (100), 226 (82).*

$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_8$ (464.5) Ber. C 67.24 H 5.17 Gef. C 67.00 H 5.43

Direkte Belichtung von 1 in Anwesenheit von Sauerstoff: Brenner: Hg-Hochdruck Hanau Q 81 (80 W), Filter: Pyrex, $\lambda > 280 \text{ nm}$. 200 mg **1** werden wie oben belichtet, nur daß kontinuierlich ein schwacher O₂-Strom durch die Lösung geperlt wird. Bei vergleichbarer Reaktionsgeschwindigkeit wird das gleiche Ergebnis erzielt: 150–160 mg **4**, 10–14 mg **5**.

Direkte Belichtung von 1 in Methanol: Brenner: Hg-Hochdruck Hanau TQ 150 (150 W), Filter: Pyrex, $\lambda > 280 \text{ nm}$. Die Lösung von 300 mg **1** in 450 ml Methanol wird in einer Normag-Umwälzapparat bei 17°C 5.5 h bestrahlt (¹H-NMR- und DC-Kontrolle). Das Lösungsmittel wird i. Vak. entzogen und der Rückstand an 40 g (2/40 cm) Kieselgel mit Benzol/Essigester (3:1) chromatographiert. Die einzige eluierte Fraktion ergibt nach Kristallisation aus Methanol 180 mg (60%) **4**. Der Rest, vermutlich Polymere, bleibt auf der Säule.

Monochromatische Belichtung von 1: Brenner: Hg-Niederdruck Hanau Typ 2346 (28 W), Filter: Vycor, $\lambda = 254 \text{ nm}$. Die Lösung von 200 mg **1** in 250 ml Acetonitril wird bei einer Außenkühlung von 0°C 2.5 h bestrahlt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand an 20 g (2/20 cm) Kieselgel mit Benzol/Essigester (3:1) chromatographiert. Es wird nur eine Fraktion eluiert, der Rest, vermutlich Polymere, bleibt auf der Säule zurück. Aus dieser Fraktion werden durch fraktionierende Kristallisation aus Methanol 30 mg (15%) **1** und danach 80 mg (40%) **4** erhalten.

Monochromatische Belichtung von 1 bei -190°C: Brenner: Hg-Niederdruck Hanau Typ 2346 (28 W), Filter: Vycor, $\lambda = 254 \text{ nm}$. In einer Quarzapparatur wird die Lösung von 90 mg **1** in 110 ml 2-Methyltetrahydrofuran (MTHF) mit flüssigem Stickstoff zu einem Glas gefroren. Das Glas wird 1 h bestrahlt, dabei färbt es sich leicht gelblich. Beim Auftauen bleibt diese Färbung erhalten. Nach dem Auftauen wird die Lösung durchmischt und wieder eingefroren. Dann wird **1**

* In Chem. Abstr. ist dieses Molekül als 5a,8,11,11a-Tetrahydro-3,4,5,8-ethanediylidene-9,10,11-metheno-3H-dicyclopent[*c,h*]indene-4,9,10,14(5H)-tetracarboxylic acid, tetramethylester, registriert.

weitere h bestrahlt, wieder aufgetaut und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Im DC (KMnO_4) sind **1** und **4** erkennbar. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt daneben noch Oligomere von MTHF. Der Rückstand wird an 15 g (2/20 cm) Kieselgel mit Benzol/Essigester (3:1) chromatographiert. Auch danach ist die Fraktion von 1/4 mit MTHF-Oligomeren verunreinigt. Aus Methanol lassen sich 60 mg eines 3:1-Gemisches von **4/1** gewinnen. Die restlichen 30 mg bleiben polymer auf der Säule.

Direkte Belichtung von 1 bei 120 °C: Brenner: Hg-Hochdruck Hanau Q 81 (80 W), Filter: Pyrex, $\lambda > 280$ nm. Die Lösung von 290 mg **1** in 150 ml Ethylenglycol-monomethylether werden in einer Bestrahlungsapparatur mit vakuumisoliertem Kühlstutzen auf ca. 120 °C erhitzt und dann 3 h bei dieser Temp. bestrahlt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand an 40 g (2/40 cm) Kieselgel mit Benzol/Essigester (3:1) chromatographiert. Die einzige wandernde, breite Zone (DC) wird in zwei Hälften aufgefangen, und diese werden eingeeengt. Nach Zugabe von jeweils 2 ml Methanol fallen aus der ersten 20 mg **1** und nach Einengen der Mutterlauge 40 mg (14%) **5** aus; analog gewinnt man aus der zweiten Hälfte weitere 20 mg **1** und 20 mg (7%) **4**.

Direkte Belichtung von 1 in Anwesenheit von Acetylendicarbonsäure-dimethylester (ADM) bei 20 °C: Brenner: Hg-Hochdruck Hanau TQ 150 (150 W), Filter: Pyrex, $\lambda > 280$ nm. Die Lösung von 300 mg (0.65 mmol) **1** und 980 mg (6.90 mmol) ADM in 430 ml Acetonitril wird in einer Normag-Umwälzapparatur 1 h bei 20 °C bestrahlt ($^1\text{H-NMR}$ -, DC-Kontrolle). Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgezogen, ADM bei 10^{-3} Torr abdestilliert und der Rückstand mit wenig Methanol versetzt. Es fallen 150 mg **4/1** (9:1) aus. Der Rückstand der Mutterlauge wird an 20 g (2/20 cm) Kieselgel mit Benzol/Essigester (3:1) chromatographiert. Nach ADM werden 60 mg eines Gemisches von **1**, **4** und **5** eluiert.

Direkte Belichtung von 1 in ADM bei 80 °C: Brenner: Hg-Hochdruck Q 81 (80 W), Filter: Pyrex, $\lambda > 280$ nm. Die Lösung von 530 mg (1.14 mmol) **1** in 50 g (350 mmol) ADM wird bei einer Außenbadtemp. von 80 °C bestrahlt. Schon nach 5 min ist die Lösung tiefgelb. Nach 2 h wird ADM bei 10^{-3} Torr/50 °C (Badtemp.) abdestilliert und der Rückstand mit 5 ml Methanol versetzt. 410 mg **1** fallen kristallin aus. Der Rückstand der Mutterlauge wird an 160 g (3/60 cm) Kieselgel mit Benzol/Essigester (700 ml 9:1, dann 700 ml 3:1) chromatographiert. Nach restlichem ADM und ADM-Oligomeren eluiert man Fraktionen, die laut DC bzw. $^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle noch wenig **1** sowie **4** enthalten. Nach Einengen und Zugabe von Methanol werden 30 mg **1** (insgesamt 83%) und 50 mg (9%, 56% auf Umsatz bezogen) **4** isoliert. Die letzten Fraktionen ($R_F = 0.15$) enthalten mindestens ein weiteres ADM-Oligomeres.

Direkte Belichtung von 1 in $\text{CH}_3\text{O}^\ominus/\text{CH}_3\text{OD}$: Brenner: Hg-Hochdruck Hanau Q 81 (80 W), Filter: Pyrex, $\lambda > 280$ nm. Die Lösung von 300 mg (0.65 mmol) **1** in 100 ml Methan-[D]ol wird mit 250 mg (10.9 mmol) Natrium versetzt und nach 10 min bei einer Badtemp. von 90 °C (Rückfluskkühler) 1.5 h bestrahlt. Nach Zugabe von 1.3 g (13.3 mmol) Maleinsäureanhydrid (zum Abfangen des Natriummethanolats) wird bis zum Abkühlen der Photolysemischung 1 h gerührt. Methanol wird abdestilliert und der Rückstand an 40 g (2/40 cm) Kieselgel mit Benzol/Essigester (3:1) chromatographiert. Drei Substanzen mit ungefähr gleichen R_F -Werten (0.35) werden eluiert, die sich durch fraktionierende Kristallisation voneinander trennen lassen: 40 mg (13%) **1**, 90 mg (30%) **4** und 50 mg (16%) eines Methan-[D]ol-Adduktes an **1** [Schmp. 176 °C, $m/e = 497$ (100%, M^+)], wobei die Addition laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum an eine der beiden estersubstituierten C=C-Doppelbindungen erfolgt ist. Die Integrations- und Kopplungsverhältnisse in den Protonenspektren von **1** und **4** belegen, daß kein Deuterium eingebaut ist.

D,L-(1R,4S*,7R*,8R*,11S*)-9-Oxadecacyclo[9.8.0.0^{1,7}.0^{2,14}.0^{2,17}.0^{3,5}.0^{4,6}.0^{8,10}.0^{12,19}.0^{13,18}]-nonadec-15-en-3,4,12,19-tetracarbonsäure-tetramethylester (**6**):* 230 mg (0.50 mmol) **4**, 300 mg (1.5 mmol) 85proz. *m*-Chlorperbenzoesäure und 200 mg trockenes Na_2HPO_4 werden in 10 ml

Methylenchlorid 17 h bei 20°C gerührt. Es wird abgesaugt, das Filtrat mit 100 ml Methylenchlorid verdünnt und nacheinander mit wäbr. Na₂SO₃-, NaHCO₃-Lösung und mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand, der laut ¹H-NMR und DC-Analyse erhebliche Mengen Polymere enthält, an 40 g (2/40 cm) Kieselgel mit Benzol/Essigester (3:1) chromatographiert. Es werden zwei Fraktionen eluiert: Mit R_F = 0.35 30 mg (13%) **4** und mit R_F = 0.25 **6**; aus Methanol 80 mg (3%) farblose, blättchenförmige Kristalle, Schmp. 227°C (Zers.). – IR (KBr): 2960, 1710, 1430 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃, 180 MHz): δ = 5.97 (dd, 16-H), 5.65 (dd, 15-H), 3.76 (d, 10-H), 3.73 (s, OCH₃), 3.68 (s, 2 OCH₃), 3.58 (s, OCH₃), 3.53 (m, 8-H), 3.15 (m, 17-H), 3.10 (m, 14-H), 3.02 (dd, 6-H), 2.80 (dd, 5-H), 2.74 (dd, 18-H), 2.63 (br. s, 11-H), 2.47 (dd, 13-H), 2.14 (m, 7-H); J_{5,6} = 3, J_{5,7} = 1.5, J_{6,7} = 1, J_{7,8} = 2, J_{8,10} = 2.5, J_{8,11} = 1, J_{10,11} < 0.5, J_{13,14} = 1, J_{13,18} = 7, J_{14,15} = 3, J_{15,16} = 5.5, J_{16,17} = 3, J_{17,18} = 1.5 Hz.

C₂₆H₂₄O₉ (480.5) Ber. C 65.00 H 5.00 Gef. C 64.80 H 5.02

Direkte Belichtung von 15: Brenner: Hg-Hochdruck Hanau Q 81 (80 W), Filter: Pyrex, λ > 280 nm. Die Lösung von 200 mg **15** in 150 ml Acetonitril wird bei 0°C Außenkühlung 2 h bestrahlt. Aus der anfänglich klaren, dann milchig trüben Lösung fällt ein farblos polymerer Niederschlag aus. Im ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts ist nur eine Linienverbreiterung der Signale von **15** festzustellen. Im DC (Benzol/Essigester 3:1) sind neben Ausgangsverbindung (R_F = 0.4) und Startfleck bei R_F = 0.25 und 0.05 zwei neue Flecken zu sehen. Chromatographie an 20 g (2/20 cm) Kieselgel mit 300 ml Benzol/Essigester (3:1) und anschließend 200 ml Methylenchlorid/Ether (3:1) erbringt 70 mg (35%) **15**, 15 mg einer Fraktion mit R_F = 0.25 und 50 mg einer Fraktion mit R_F = 0.05. Beide Fraktionen bilden beim Einengen der Lösungen nicht filtrierbare Suspensionen. Deren feste Rückstände sind in siedendem Methanol nicht löslich (Oligomere?)¹¹.

Aceton-sensibilisierte Belichtung von 1: Brenner: Hg-Hochdruck Hanau TQ 150 (150 W), Filter: Pyrex, λ > 280 nm. In einer Normag-Umwälzapparatur wird die Lösung von 370 mg **1** in 430 ml Aceton (17°C) 30 min bestrahlt. Danach wird das Aceton i. Vak. entfernt und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert: 230 mg reines **1** werden zurückerhalten. Die eingedampfte Mutterlauge wird an 40 g (2/40 cm) Kieselgel mit Benzol/Essigester (3:1) chromatographiert. Die erste Fraktion (R_F ≈ 0.3) enthält **1**, **14** und **18** (diese drei Verbindungen zeigen auch in anderen Lösungsmittelgemischen gleiche R_F-Werte). Nach Zugabe von 1 ml Methanol zu dieser Fraktion fallen 50 mg eines 3:1-Gemisches von **18** und **1** aus. In der Mutterlauge bleiben 60 mg **14** zurück, das aus Methanol, *n*-Pentan, *n*-Hexan, Cyclohexan, Benzol und Essigester nicht kristallin erhalten werden kann. Die folgenden Fraktionen enthalten eine Vielzahl von Produkten (DC-Kontrolle), deren Anteil sehr gering ist; das meiste, vermutlich Polymere, bleibt auf der Säule zurück. **18** läßt sich durch fraktionierende Kristallisation aus Methanol nur unvollständig von **1** befreien (> 90%). Umsatz: 34%; Ausb.: 60 mg (16%, 47% auf Umsatz bezogen) **14**, 38 mg (10%, 29% auf Umsatz bezogen) **18**.

Benzophenon-sensibilisierte Belichtung von 1: Brenner: Hg-Hochdruck Hanau Q 81 (80 W), Filter: Wertheim, UVW-55, λ = 310–410 nm. Die Lösung von 300 mg **1** und 1.3 g Benzophenon in 130 ml Acetonitril wird bei 0°C 30 min bestrahlt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt, der Rückstand an 160 g (3/60 cm) Kieselgel mit Benzol/Essigester (3:1) chromatographiert. Als erste Fraktion (R_F = 0.65) wird Benzophenon eluiert, als zweite (R_F ≈ 0.3) ein Substanzgemisch, aus dem durch fraktionierende Kristallisation aus Methanol zunächst 60 mg **1**, dann 40 mg **18** und **1** im Verhältnis 3:1, schließlich noch 20 mg **21** gewonnen werden. In der Mutterlauge bleiben 90 mg **14** zurück. Es wird keine weitere Substanz eluiert. Umsatz: 77%; Ausb.: 90 mg [30% (39%, bez. auf Umsatz)] **14**, 30 mg [10%, (13%, bez. auf Umsatz)] **18**, 20 mg [7% (9%, bez. auf Umsatz)] **21**.

Unter sonst gleichen Bedingungen ist **1** (300 mg) bei der Belichtung in Gegenwart von Fluoren photostabil.

Aceton-sensibilisierte Belichtung von 4: Brenner: Hg-Hochdruck Hanau TQ 150 (150 W), Filter: Pyrex, $\lambda > 280$ nm. In einer Normag-Umwälzapparatur wird die Lösung von 290 mg (0.62 mmol) **4** in 400 ml Aceton (17 °C, $^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle) bestrahlt. Nach 6 h wird die Bestrahlung abgebrochen, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand an 45 g (2/40 cm) Kieselgel mit Benzol/Essigester (3:1) chromatographiert. Nacheinander eluiert man **19** ($R_F = 0.3$) und **4** ($R_F = 0.25$). Aus Methanol 80 mg (28%) **4** und 15 mg [5% (7%, bez. auf Umsatz)] **19**, farblose Kristalle, Schmp. 173 °C.

anti-7-[3,4-Bis(methoxycarbonyl)-(1 α ,2 β ,5 β ,6 α)-tricyclo[4.2.1.0 2,5]nona-3,7-dien-9-yliden)-(1 α ,2 β ,5 β ,6 α)-tricyclo[4.3.0.0 2,5]nona-3,8-dien-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (14): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 360 MHz): $\delta = 7.23$ (s, 4-H), 6.39 (m, 7'-, 8'-H), 6.15 (d, 8-H), 6.10 (dd, 9-H), 3.78 (s, OCH_3), 3.77 (s, OCH_3), 3.76 (s, OCH_3), 3.63 (s, OCH_3), 3.51 (dd, 1-H), 3.35 (m, 1'-H*), 3.12 (m, 6'-H*), 3.09 (m, 5-H), 2.82 (dd, 6-H), 2.66 (s, 2'-, 5'-H); $J_{1,6} = 6$, $J_{1,9} = 2.5$, $J_{5,6} = 1$, $J_{8,9} = 5.5$ Hz. – MS (70 eV): $m/e = 464$ (2%, M^+), 432 (25, $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{OH}$), 400 (22, $\text{M}^+ - 2\text{CH}_3\text{OH}$), 373 (63), 372 (45), 345 (48), 341 (61), 313 (100).

Vollständige Charakterisierung als Pyrazolin **22**.

D,L-(1R,3R*,7R*,10S*)-Octacyclo[8.8.0.0 1,7 .0 2,13 .0 2,16 .0 3,6 .0 11,18 .0 12,17]octadeca-4,8,14-trien-4,5,11,18-tetracarbonsäure-tetramethylester (18)*: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 360 MHz): s. Abb. 1; $\delta = 3.80$ (OCH_3), 3.79 (OCH_3), 3.73 (OCH_3), 3.59 (OCH_3); $J_{7,9} = 2.5$, $J_{8,10} = 2$ Hz. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): s. Abb. 1; $\delta = 172.4$ (CO), 169.8 (CO), 162.2 (CO), 161.3 (CO), 52.0 (OCH_3), 51.8 (OCH_3), 51.7 (OCH_3), 51.6 (OCH_3). – MS (70 eV) (Probe mit ca. 10% **1**): $m/e = 464$ (1%, M^+), 433 (40, $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{O}$), 432 (100, $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{OH}$), 313 (55).

Da **18** immer noch wenig **1** enthält, wurde auf eine Elementaranalyse verzichtet.

D,L-(1R,3S*,7R*,10S*)-Nonacyclo[8.8.0.0 1,7 .0 2,13 .0 2,16 .0 3,5 .0 4,6 .0 11,18 .0 12,17]octadec-8-en-3,4,11,18-tetracarbonsäure-tetramethylester (19)*: IR (KBr): 3080, 2950, 2880, 1725, 1435 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 180 MHz): $\delta = 6.04$ (ddd, 9-H), 5.68 (ddd, 8-H), 3.74 (s, OCH_3), 3.68 (s, 2 OCH_3), 3.55 (s, OCH_3), 3.17 (m, 10-H), 2.98 (dd, 6-H), 2.88 (dd, 5-H), 2.80 (dd, 17-H), 2.65 (m, 7-H), 2.59 (dd, 12-H), 2.53 (m, 16-H), 2.48 (m, 13-H), 2.26 (m, 1H), 1.6–1.4 (m, 2H), 1.26 (m, 1H); $J_{5,6} = 3.5$, $J_{5,7} = 1.5$, $J_{6,7} = 1$, $J_{7,8} = 2.5$, $J_{7,9} = 1.5$, $J_{8,9} = 5.5$, $J_{8,10} = 2$, $J_{9,10} = 2$, $J_{12,13} = 1.5$, $J_{12,17} = 6.5$, $J_{16,17} = 1$ Hz. – MS (70 eV): $m/e = 466$ (20%, M^+), 435 (49, $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{O}$), 434 (100, $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{OH}$), 407 (45, $\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{CH}_3$), 375 (91), 374 (55), 347 (54), 315 (76). $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{O}_8$ (466.5) Ber. C 66.94 H 5.62 Gef. C 66.99 H 5.46

D,L-(1R,5S*,11S*,14R*,15R*)-6-Oxanonacyclo[9.8.0.0 1,14 .0 2,10 .0 3,9 .0 4,19 .0 5,7 .0 8,19 .0 15,18]nonadeca-12,16-dien-2,10,16,17-tetracarbonsäure-tetramethylester (20)*: Die Lösung eines Gemisches von 46 mg (0.10 mmol) **18**/24 mg (0.050 mmol) **1** und 20 mg (0.10 mmol) 85proz. *m*-Chlorperbenzoesäure in 5 ml Methylenchlorid wird 16 h bei 20 °C gerührt. Danach wird zweimal mit Na_2SO_3 -Lösung, viermal mit NaHCO_3 -Lösung und zweimal mit Wasser gewaschen. Die org. Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand an 25 g (2/30 cm) Kieselgel mit Methylenchlorid/Ether (9:1) chromatographiert. Nach 25 mg eines 1:1-Gemisches **18**/**1** und Spuren des zu **2** analogen *exo*-Epoxids⁸⁾ werden 30 mg ($R_F = 0.2$) **20** (aus Methanol farblose Kristalle, Schmp. 215 °C, 90%, bezogen auf 72proz. Umsatz) und 10 mg **2** eluiert. – IR (KBr): 3050, 2950, 1740, 1715, 1650, 1435 cm^{-1} . – UV (Acetonitril): λ_{max} (ϵ) = 230 nm (5000). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 360 MHz): $\delta = 5.99$ (ddd, 12-H), 5.88 (ddd, 13-H), 3.86 (s, OCH_3), 3.76 (s, OCH_3), 3.72 (s, OCH_3), 3.64 (d, 18-H), 3.58 (s, OCH_3), 3.32 (m, 4-, 5-H), 3.28

(dd, 15-H), 3.23 (m, 11-H), 3.18 (dd, 7-H), 3.10 (dd, 3-H), 2.89 (br. s, 8-H), 2.84 (m, 14-H), 2.82 (br. d, 9-H).

$C_{26}H_{24}O_9$ (480.5) Ber. C 65.00 H 5.00 Gef. C 64.75 H 4.82

syn-7-[3,4-Bis(methoxycarbonyl)-(1 α ,2 β ,5 β ,6 α)-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-3,7-dien-9-yliden)-(1 α ,2 β ,5 β ,6 α)-tricyclo[4.3.0.0^{2,5}]nona-3,8-dien-2,3-dicarbon säure-dimethylester (21): Farblose Kristalle, Schmp. 151 °C. – IR (KBr): 2940, 2920, 1735, 1720, 1630, 1610, 1430 cm^{-1} . – UV (Acetonitril): $\epsilon_{264\text{ nm}} = 7100$. – ¹H-NMR (CDCl₃, 360 MHz): $\delta = 7.20$ (s, 4-H), 6.43 (dd, 7'-H*), 6.37 (dd, 8'-H*), 6.18 (d, 8-H), 6.15 (dd, 9-H), 3.78 (s, OCH₃), 3.77 (s, 2 OCH₃), 3.65 (s, OCH₃), 3.54 (dd, 1-H), 3.33 (m, 1'-H), 3.19 (m, 6'-H), 2.95 (dd, 6-H), 2.82 (d, 5-H), 2.70 (sAB, 2', 5'-H); $J_{1,6} = 5$, $J_{1,9} = 3$, $J_{5,6} = 1.5$, $J_{8,9} = 6$, $J_{1',2'} = 1$, $J_{1',8'} = 3$, $J_{5',6'} = 1$, $J_{6',7'} = 3$, $J_{7',8'} = 5.5$ Hz.

$C_{26}H_{24}O_8$ (464.5) Ber. C 67.24 H 5.17 Gef. C 67.02 H 4.95

anti-9-[3,4-Bis(methoxycarbonyl)-(1 α ,2 β ,5 β ,6 α)-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-3,7-dien-9-yliden)-(1 α ,2 β ,6 β ,7 α ,8 β ,12 β)-3,4-diazatetracyclo[5.5.0.0^{2,6}.0^{8,12}]dodeca-3,10-dien-1,2-dicarbon säure-dimethylester (22): Die Lösung von 100 mg (0.22 mmol) **14** in 1.5 ml Methylenchlorid wird mit 0.2 ml (0.16 mmol) einer 0.8 M etherischen Lösung von Diazomethan versetzt und 20 min bei 20 °C unter Lichtausschluß stehengelassen. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand an 10 g (1/30 cm) Kieselgel mit Benzol/Essigester (3:1) chromatographiert. Zunächst werden ($R_F = 0.35$) 65 mg (65%) **14** eluiert, dann ($R_F = 0.25$) ca. 30 mg eines Gemisches von zwei Diazomethan-Addukten, die an 8 g (1/30 cm) Kieselgel mit Methylenchlorid/Ether (9:1) chromatographiert werden. Zuerst ($R_F = 0.4$) werden 15 mg (14%) **22**, dann ($R_F = 0.3$) 10 mg eines nicht-kristallinen und nicht aufgeklärten Adduktes eluiert. **22** kristallisiert aus Methanol, Schmp. 160 °C (Zers.). – IR (KBr): 2950, 1730, 1635, 1540, 1435 cm^{-1} . – UV (Acetonitril): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 326$ (sh, 500), 244 nm (16500). – ¹H-NMR (CDCl₃, 360 MHz): $\delta = 6.35$ (m, 7', 8'-H), 6.22 (dd, 10-H), 5.81 (dd, 11-H), 4.95 (dd, 5b-H), 4.74 (dd, 5a-H), 3.92 (s, OCH₃), 3.83 (s, OCH₃), 3.82 (m, 12-H), 3.75 (s, OCH₃), 3.63 (s, OCH₃), 3.31 (m, 1'-H*), 3.03 (m, 6'-H*), 2.95 (dd, 8-H), 2.84 (ddd, 6-H), 2.65 (s, 2', 5'-H), 2.15 (dd, 7-H); $J_{5a,5b} = 19$, $J_{5a,6} = 2.5$, $J_{5b,6} = 8.5$, $J_{6,7} = 1.5$, $J_{7,8} = 1.5$, $J_{8,12} = 5.5$, $J_{10,11} = 5.5$, $J_{10,12} = 1$, $J_{11,12} = 3$ Hz.

$C_{27}H_{26}N_2O_8$ (506.5) Ber. C 64.03 H 5.17 N 5.53 Gef. C 63.63 H 5.13 N 5.48

Direkte Belichtung von 2: Brenner: Hg-Hochdruck Hanau TQ 150 (150 W), Filter: Pyrex, $\lambda > 280$ nm. Die Lösung von 770 mg **2** in 430 ml Acetonitril (17 °C) wird in einer Normag-Umwälzapparatur bis zu ca. 70% Umsatz (¹H-NMR) belichtet (hier ca. 90 min). Wegen der thermischen Empfindlichkeit von **24** müssen die folgenden Operationen unterhalb 20 °C ausgeführt werden. Das Acetonitril wird i. Vak. abgezogen und der Rückstand an 200 g Kieselgel in einer Kühlmantelsäule (3/50 cm) mit Wasserkühlung (16 °C) mit Benzol/Essigester (2:1) chromatographiert. DC-Kontrolle (R_F -Werte: **24** = 0.25, **23** = 0.15 und **2** = 0.1). Die einzelnen Fraktionen werden eingeeengt und mit wenig Methanol versetzt. Es fallen 160 mg (21%, 28% auf Umsatz bezogen) **24**, (Schmp. > 225 °C, Zers.), 180 mg (23%, 32% auf Umsatz bezogen) **23** (Schmp. 211 °C) und 200 mg (26%) **2** als farblose Kristalle an. Der Rest, vermutlich polymeres Material, bleibt auf der Säule.

Aceton-sensibilisierte Belichtung von 2: Brenner: Hg-Hochdruck Hanau Q 81 (80 W), Filter: Pyrex, $\lambda > 280$ nm. Die Lösung von 300 mg **2** in 130 ml Aceton (0 °C Außenkühlung) wird 10 min bestrahlt. Laut ¹H-NMR-Kontrolle sind ca. 40% **24** entstanden. Zur Umwandlung von **24** in **25** wird die Photolyse-Lösung 2 h rückfließend gekocht. Dann wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand an 40 g (2/40 cm) Kieselgel mit Benzol/Essigester (2:1) chromatographiert. Mit $R_F = 0.25$ werden 117 mg (39%, 67% auf Umsatz bezogen) **25**, mit $R_F = 0.1$ 125 mg (42%) **2** eluiert. Der Rest bleibt – vermutlich polymer – auf der Säule.

Bei sonst gleichen Bestrahlungs- und Aufarbeitungsbedingungen werden nach 30 min Belichtungsdauer 126 mg (42%) **25** und Spuren von **2** gewonnen.

D,L-(1*R**,5*S**,11*S**,14*R**,16*S**)-6-Oxadecacyclo[9.8.0.0^{1,14}.0^{2,10}.0^{3,9}.0^{4,19}.0^{5,7}.0^{8,19}.0^{15,17}.0^{16,18}]-nonadec-12-en-2,10,16,18-tetracarbonsäure-tetramethylester (**23**): IR (KBr): 3000, 2950, 2900, 1710, 1435 cm⁻¹. - ¹H-NMR (CDCl₃, 180 MHz, 65°C): δ = 6.04 (ddd, 12-H), 5.66 (ddd, 13-H), 3.79 (s, OCH₃), 3.70 (s, OCH₃), 3.68 (s, OCH₃), 3.56 (s, OCH₃), 3.39 (dd, 5-H), 3.34 (m, 4-H), 3.23 (m, 11-H), 3.13 (dd, 7-H), 2.95 (m, 8-H), 2.90 (m, 3-H), 2.89 (m, 15-H), 2.82 (dd, 9-H), 2.67 (m, 14-H), 2.44 (dd, 17-H); J_{3,4} = 1.5, J_{3,9} = 6.5, J_{4,5} = 1.2; J_{5,7} = 3.5, J_{7,8} = 1.2, J_{8,9} = 1, J_{11,12} = 2, J_{11,13} = 2, J_{12,14} = 2, J_{13,14} = 2.5, J_{14,15} = 1, J_{14,17} = 1.5, J_{15,17} = 3.5 Hz. - ¹³C-NMR (CDCl₃, 70°C): δ = 171.5 (s, 2 CO), 170.1 (s, CO), 169.8 (s, CO), 135.0 (d), 133.5 (d), 61.1 (s), 59.5 (s), 55.9 (s), 54.2 (d), 53.1 (d), 52.2 (q, OCH₃), 51.5 (q, 3 OCH₃), 50.8 (d), 50.5 (s), 48.1 (d), 46.8 (d), 46.5 (d), 45.7 (s), 43.0 (d), 41.1 (d), 40.0 (d), 24.5 (d), 20.7 (s). - MS (70 eV): *m/e* = 480 (25%, M⁺), 449 (51, M⁺ - CH₃O), 421 (75, M⁺ - CO₂CH₃), 389 (100, M⁺ - CO₂CH₃ - CH₃OH), 329 (87).

C₂₆H₂₄O₉ (480.5) Ber. C 65.00 H 5.00 Gef. C 64.72 H 4.95

8-Oxa-(1α,6β,7α,9α,10β,13β,14α,17α,18β,19α)-nonacyclo[11.6.0.0^{2,5}.0^{3,19}.0^{4,10}.0^{6,11}.0^{7,9}.0^{12,18}.0^{14,17}]nonadeca-11,15-dien-2,3,15,16-tetracarbonsäure-tetramethylester (**24**): ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.75 (s, OCH₃), 3.65 (s, OCH₃), 3.53 (6-, 10-H), 3.23 (m, 7-, 9-H, 13-, 18-H), 2.86 (br. s, 1-, 19-H*), 2.76 (m, 4-, 5-H*, 14-, 17-H). - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 172.8 (2-, 3-CO), 161.1 (15-, 16-CO), 142.7 (C-15, -16), 140.3 (C-11*), 136.1 (C-12*), 52.3 (OCH₃, 146 Hz), 52.0 (OCH₃, 146), 51.6 (C-2, -3), 51.3 (C-7, -9, 190), 45.7 (C-14, -17, 150), 43.0 (C-6, -10, 150), 40.1 (C-13-, -18, 148), 38.0 (C-4, -5**, 148), 36.4 (C-1, -19**, 146).

C₂₆H₂₄O₉ (480.5) Ber. C 65.00 H 5.00 Gef. C 64.86 H 5.31

12-Oxa-(1α,2β,5β,6α,10α,11β,13β,14α)-heptacyclo[8.7.2.0^{2,5}.0^{6,18}.0^{7,17}.0^{11,13}.0^{14,19}]nonadeca-3,8,15,18-tetraen-3,4,8,16-tetracarbonsäure-tetramethylester (**25**): Die Lösung von 300 mg **24** in 10 ml Methanol wird 2 h rückfließend gekocht und dann sehr langsam auf 0°C abgekühlt. Es fallen 290 mg (97%) **25** als farblose, stäbchenförmige Kristalle aus, Schmp. 222°C. - IR (KBr): 2950, 1745, 1715, 1430 cm⁻¹. - UV (Acetonitril): λ (ε) = 228 nm (sh, 12500). - ¹H-NMR (CDCl₃, 180 MHz): δ = 6.62 (d, 9-, 15-H, J = 2 Hz), 3.86 (s, 10-, 14-H), 3.78 (OCH₃), 3.68 (OCH₃), 3.57 (br. s, 11-, 13-H), 3.31 (br. s, 7-, 17-H), 3.08, 3.05 (s, 1-, 6-H, 2-, 5-H). - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 167.3 (8-, 16-CO), 161.3 (3-, 4-CO), 148.3 (C-19*), 143.0 (C-3, -4), 136.5 (C-8, -16), 134.4 (C-18*), 134.2 (C-9, -15, 160 Hz), 58.0 (C-11, -13, 190), 52.0 (4 OCH₃, 145), 46.4 (C-2, -5, 145), 44.7 (C-1, -6, -10, -14, 145), 41.5 (C-7, -17, 145). - MS (70 eV): *m/e* = 480 (16%, M⁺), 449 (81, M⁺ - CH₃O), 448 (100, M⁺ - CH₃OH), 389 (73), 361 (50), 329 (50).

C₂₆H₂₄O₉ (480.5) Ber. C 65.00 H 5.00 Gef. C 64.90 H 4.98

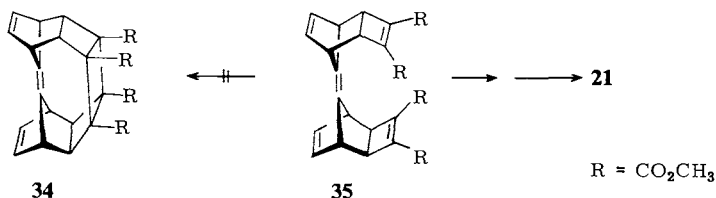
D,L-(1*R**,4*S**,7*S**,8*R**,11*S**,15*R**)-9,16-Dioxaundecacyclo[9.9.0.0^{1,7}.0^{2,14}.0^{2,18}.0^{3,5}.0^{4,6}.0^{8,10}.0^{12,20}.0^{13,19}.0^{15,17}]jicosan-3,4,12,20-tetracarbonsäure-tetramethylester (**7**): Die Lösung von 100 mg (0.21 mmol) **23** und 200 mg (1.00 mmol) 85proz. *m*-Chlorperbenzoesäure in 20 ml Methylenchlorid wird bei 20°C gerührt und DC-kontrolliert [in Benzol/Essigester (2:1) hat 7 R_F = 0.1, **23** R_F = 0.15. **23** ist auf der DC-Folie nur durch Anschwärzen zu erkennen]. Nach 48 h ist **23** völlig umgesetzt. Die Reaktionsmischung wird mit 50 ml Methylenchlorid verdünnt, mit NaHSO₃-, NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgezogen und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. 70 mg (67%) **7**, Schmp. 244°C, fallen als farblose, blättchenförmige Kristalle aus. Der Rückstand der Mutterlauge ist laut DC weitgehend polymer. - IR (KBr): 2950, 1720, 1435 cm⁻¹. - ¹H-NMR (CDCl₃, 180 MHz, 60°C): δ = 3.78 (s, OCH₃), 3.73 (s, OCH₃), 3.70 (d, 10-H), 3.67 (s, 2 OCH₃), 3.45 (m, 8-H), 3.36 (dd, 17-H), 3.27 (m, 18-H), 3.09 (dd, 15-H), 3.00 (dd, 6-H), 2.94 (dd, 19-H), 2.82 (m,

14-H), 2.73 (dd, 13-H), 2.68 (m, 5-, 11-H), 2.11 (m, 7-H); $J_{5,6} = 3$, $J_{6,7} = 1$, $J_{7,8} = 2$, $J_{8,10} = 2.5$, $J_{8,11} = 1$, $J_{13,14} = 1$, $J_{13,19} = 6.5$, $J_{14,15} = 1.5$, $J_{15,17} = 3.5$, $J_{17,18} = 1.5$, $J_{18,19} = 1.5$ Hz.

$C_{26}H_{24}O_{10}$ (496.5) Ber. C 62.90 H 4.84 Gef. C 62.99 H 4.71

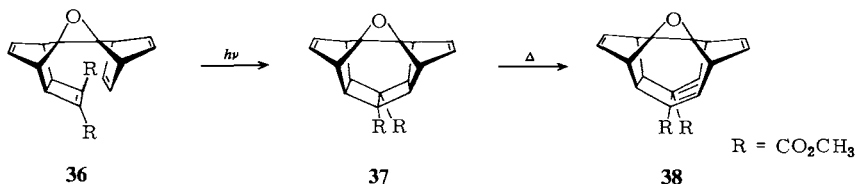
- 1) 60. Mitteil. in der Reihe Photochemische Umwandlungen; 59. Mitteil.: G. Sedelmeier, H. Prinzbach und H.-D. Martin, *Chimia* **33**, 329 (1979).
- 2) Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. 4, 5a, Photochemie I, Thieme, Stuttgart 1975, und zwar S. 222ff. (H. Meier), 278ff. (G. Kaupp), 443ff. (D. Döpp).
- 3) H. Prinzbach und H.-G. Schmidt, *Chem. Ber.* **107**, 1988 (1974), und dort zit. Lit.; G. Kaupp, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 844; G. Bieri, H. Heilbronner, T. Kobayashi, A. Schmelzer, M. J. Goldstein, R. S. Leight und M. S. Lipton, *Helv. Chim. Acta* **59**, 2657 (1976).
- 4) H. Prinzbach, K. Weidmann, S. Trah und L. Knothe, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 2541.
- 5) R. C. Cookson und E. Crundwell, *Chem. Ind. (London)* **1958**, 1004; C. W. Bird, R. C. Cookson und E. Crundwell, *J. Chem. Soc.* **1961**, 4809; J. S. McKennis, L. Brener, J. S. Ward und R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 4957 (1971); P. E. Eaton, L. Cassar, R. A. Hudson und D. R. Hwang, *J. Org. Chem.* **41**, 1445 (1976); E. C. Smith und J. C. Barborak, *J. Org. Chem.* **41**, 1433 (1976); A. P. Marchand, T.-C. Chou, J. D. Ekstrand und D. van der Helm, ebenda **41**, 1438 (1976); H. Prinzbach, G. Sedelmeier und H.-D. Martin, *Angew. Chem.* **89**, 111 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 103 (1977); G. Sedelmeier, H. Prinzbach und H.-D. Martin, *Chimia* **33**, 329 (1979); G. Sedelmeier, Dissertation, Univ. Freiburg 1979; B. Albert, W. Benning, Ch. Burschka, S. Hünig, H.-D. Martin und F. Prokschy, *Chem. Ber.* **114**, 423 (1981).
- 6) H. Prinzbach, G. Sedelmeier und H.-D. Martin, *Angew. Chem.* **89**, 111 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 103 (1977); H. Prinzbach, G. Sedelmeier, C. Krüger, R. Goddard, H.-D. Martin und R. Gleiter, ebenda **90**, 297 (1978); **17**, 271 (1978); R. Srinivasan, J. A. Ors, K. H. Brown, T. Baum, L. S. White und A. R. Rossi, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 5297 (1980); H.-P. Schal, Dissertation, Univ. Freiburg 1981.
- 7) Vgl. die vorläufige Mitteilung: H. Prinzbach, K.-H. Lehr, H. Babsch und H. Fritz, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 4199.
- 8) K.-H. Lehr, J. Werp, H. Bingmann, C. Krüger und H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **115**, 1835 (1982).
- 9) G. Kaupp, *Angew. Chem.* **90**, 161 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 150 (1978).
- 10) H. Prinzbach, W. Auge und M. Basbudak, *Chem. Ber.* **106**, 1837 (1973); H. Prinzbach, H.-J. Herr und W. Regel, *Angew. Chem.* **84**, 113 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 131 (1972); H. Prinzbach und H. Sauter, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 3049.
- 11) W. Eberbach, P. Würsch und H. Prinzbach, *Helv. Chim. Acta* **53**, 1235 (1970); J. Ipaktschi, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 3183.
- 12) W. Eberbach und H. Prinzbach, *Helv. Chim. Acta* **50**, 2490 (1967); W. Eberbach und H. Prinzbach, *Chimia* **22**, 502 (1968); W. Eberbach und M. Perroud-Argüelles, *Chem. Ber.* **105**, 3078 (1972); W. Eberbach, ebenda **107**, 3287 (1974).
- 13) K.-H. Lehr, D. Hunkler, E. Hädicke und H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **115**, 1857 (1982), vorstehend.
- 14) Übersicht: L. A. Paquette, *MTP Int. Rev. Sci.: Org. Chem., Ser. 1*, Vol. 6, S. 128ff, 1973; C. R. Watson jr., R. M. Pagni, J. R. Dodd und J. E. Bloor, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 2551 (1976).
- 15) G. C. Sevy und G. L. Nelson, *Carbon-13 NMR for Organic Chemists*, S. 119, Wiley-Interscience, New York 1972.
- 16) H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, S. 366f., Thieme, Stuttgart 1973.
- 17) G. Ohloff und G. Uhde, *Helv. Chim. Acta* **53**, 531 (1970); L. L. Barber, O. L. Chapman und J. D. Lassila, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 3664 (1969).
- 18) M. S. Baird und C. B. Reese, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 2895.
- 19) G. Kaupp, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 844, und dort zit. Lit.
- 20) R. Breslow, W. Washburn und R. C. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 196 (1969); N. L. Bauld, C. E. Dahl und Y. S. Rim, ebenda **91**, 2787 (1969); K. Hafner, R. Dönges, E. Goedecke und R. Kaiser, *Angew. Chem.* **85**, 362 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 337 (1973); R. D. Miller, D. Kaufmann und J. J. Mayerle, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 8511 (1977); H.-J. Herr, Dissertation, Univ. Freiburg 1972; K. Hafner und H. U. Süß, *Angew. Chem.* **85**, 626 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 575 (1973).
- 21) Z. B. W. R. Roth, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 1009; S. McLean und P. Hayes, *Tetrahedron* **21**, 2329 (1965); H. Sauter, B. Gallenkamp und H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **110**, 1382 (1977).

- ²²) Vermutlich liegt bei einer anderen [$\pi 2 + \pi 2 + \sigma 2$]-Photocycloaddition eine ähnliche Situation vor: G. R. Lenz, J. Org. Chem. **44**, 1382 (1979); vgl. auch A. H. A. Tinnemans und D. C. Neckers, J. Am. Chem. Soc. **99**, 6459 (1977); Tetrahedron Lett. **1978**, 1713; B. Sket und M. Zupan, J. Am. Chem. Soc. **99**, 3504 (1977); T. Kubota und H. Sakurai, J. Org. Chem. **38**, 1762 (1973).
- ²³) N. J. Turro, Modern Molecular Photochemistry, S. 417ff, Benjamin/Cummings, Menlo Park 1978.
- ²⁴) W. G. Dauben, L. Salem und N. J. Turro, Acc. Chem. Res. **8**, 41 (1975); V. Bonacič-Koutecký, P. Bruckmann, P. Hiberty, J. Koutecký, C. Leforestier und L. Salem, Angew. Chem. **87**, 599 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 575 (1975); M. Persico, J. Am. Chem. Soc. **102**, 7839 (1980).
- ²⁵) W. G. Dauben, M. S. Kellog, J. I. Seeman, N. D. Vietmeyer und P. H. Wendschuh, Pure Appl. Chem. **33**, 197 (1973); H. Prinzbach, H. Hagemann, J. H. Hartenstein und R. Kitzing, Chem. Ber. **98**, 2201 (1965).
- ²⁶) P. Carstensen, Makromol. Chem. **135**, 219 (1970); **142**, 131 (1971); M. A. Golub, Pure Appl. Chem. **30**, 105 (1972).
- ²⁷) R. C. Cookson und J. E. Kemp, J. Chem. Soc. D **1971**, 385; und dort zit. Lit.; T. D. R. Manning und P. J. Kropp, J. Am. Chem. Soc. **103**, 889 (1981).
- ²⁸) Der *syn*-Tetracarboxester **35** steht nur in sehr geringen Mengen zur Verfügung⁸⁾ und wurde deshalb nur unter den Bedingungen der direkten Anregung (wie **1**) photolysiert. Unabhängig vom Umsatz (10–80%) wird einzig das analog **14** entstandene und daraus durch *cis/trans*-Isomerisierung erhältliche **21** gefunden; nach ca. 70proz. Umsatz kann es in 60–65proz. Ausbeute isoliert werden. Die „periphere“ Cycloaddition zu **34** wird hier sicherlich durch die damit erzwungene *cis*-Stellung der vier Esterreste erschwert und einer Verknüpfung von C9' mit C3 oder C4 stehen die Esterreste des *syn*-Vierrings buchstäblich im Wege²⁹⁾.



²⁹) K.-H. Lehr, Dissertation, Univ. Freiburg 1980.

- ³⁰) Im Epoxid **36** ist die „intercyclische“ [$\pi 2 + \pi 2$]-Cycloaddition zu **37** bei direkter Anregung ($\lambda > 280$ nm) so rasch, daß keiner der für die beiden Teilchromophore üblichen Prozesse^{12,19)} zum Zug kommt. **37** isomerisiert ähnlich schnell wie **24** zu **38**²⁹⁾ [$t_{1/2}$ (30 °C) ca. 3 h].



³¹) J. Werp, Dissertation, Univ. Freiburg 1978.

- ³²) A. Greenberg und J. F. Liebman, Strained Organic Molecules, S. 90ff, Academic Press, N. Y. 1978.
- ³³) H.-D. Martin, E. Eisenmann, M. Kunze und V. Bonacič-Koutecký, Chem. Ber. **113**, 1153 (1980), und dort zit. Lit.
- ³⁴) J. D. Roberts, Molecular Orbital Calculations, S. 30, Benjamin, N. Y. 1962; L. Salem, J. Am. Chem. Soc. **90**, 543 (1968).
- ³⁵) E. Osawa, K. Aigami und Y. Inamoto, J. Org. Chem. **42**, 2621 (1977).
- ³⁶) Übersicht: G. M. J. Schmidt, Pure Appl. Chem. **27**, 647 (1971).
- ³⁷) Übersicht: D. Döpp und H. E. Zimmermann in Lit.²⁾, S. 413ff.
- ³⁸) E. L. Eliel, Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen, S. 188, 190, Verlag Chemie, Weinheim 1966.

- ³⁹⁾ *Anmerkung bei der Korrektur* (10. 3. 1982): 7',8'-Dihydro-1 (Schmp. 164 °C, $\epsilon_{265\text{ nm}} = 3470$ (Acetonitril)) wurde gezielt durch Diimin-Reduktion des in Lit.¹³⁾ als **11** beschriebenen Eduktes und Addition von Acetylendicarbonsäure-dimethylester synthetisiert. Die Photolysestudie weist eher auf sterische Ursachen für die Konkurrenz durch [2 + 2]-Adduktbildung in **2** – z. B. Behinderung der 3',10- (**1d**) zugunsten der 8',9'-Verknüpfung (**1b**) – hin. Unter den Bedingungen der direkten Anregung von 1/2 entstehen (nach Totalumsatz) neben 50–55% 14,15-Dihydro-4 (**19**) und 20–25% 14,15-Dihydro-5 (Schmp. 174 °C) auch 8–12% des [2 + 2]-Adduktes 7,8-Dihydro-3. Letzteres ist auch das einzige, unter den Reaktionsbedingungen zersetzliche, Photoisomere der Aceton-sensibilisierten Reaktion. Es ist wie **24** thermisch labil und isomerisiert bei Raumtemperatur langsam nach den beiden durch **25/26** charakterisierten Richtungen (ca. 2:1) (*R. Hildebrand*, Diplomarbeit, Univ. Freiburg 1982).
- ⁴⁰⁾ *G. M. Sheldrick*, SHELIX, 1976.
- ⁴¹⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50096, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ⁴²⁾ *K. W. Cox, M. D. Harmony, G. Nelson und K. B. Wiberg*, *J. Chem. Phys.* **50**, 1976 (1969); vgl. *M. D. Newton und J. M. Schulman*, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 767 (1972).
- ⁴³⁾ *B. Andersen und R. Srinivasan*, *Acta Chem. Scand.* **26**, 3468 (1972); *K. B. Wiberg, L. K. Olli, N. Golemski und R. D. Adam*, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 7467 (1980), und dort zit. Lit.
- ⁴⁴⁾ *W. Berning und S. Hünig*, *Angew. Chem.* **89**, 825 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 777 (1977); *B. Albert, W. Berning, C. Burschka, S. Hünig, H.-D. Martin und F. Prokschy*, *Chem. Ber.* **114**, 423 (1981).
- ⁴⁵⁾ *N. J. Turro, W. R. Cherry, M. F. Mirbach und M. J. Mirbach*, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 7388 (1977).
- ⁴⁶⁾ *N. Rieber, J. Alberts, J. A. Lipsky und D. M. Lemal*, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 5668 (1969).
- ⁴⁷⁾ *S. z. B.: D. W. McNeil, M. E. Kent, E. Hedaya, P. F. D'Angelo und P. O. Schissel*, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 3817 (1971); *L. A. Paquette, M. J. Wyratt, H. C. Berk und R. E. Moerck*, ebenda **100**, 5845 (1978).
- ⁴⁸⁾ *E. A. Wildi, D. V. Engen und B. K. Carpenter*, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 7994 (1980).

[331/81]