

## Photochemie des 1,3,5-Tristyrylbenzols

Werner Winter<sup>a</sup>, Ursula Langjahr<sup>b</sup>, Herbert Meier<sup>\*b</sup>, Jewgeni Merkuschow<sup>c</sup>  
und Juri Juriew<sup>c</sup>

Grünenthal GmbH,  
Zieglerstr. 6, D-5100 Aachen<sup>a</sup>,

Institut für Organische Chemie der Universität Mainz<sup>b</sup>,  
J.-J.-Becher-Weg 18–20, D-6500 Mainz, und

Polytechnisches Institut der Chemisch-Technologischen Fakultät Tomsk<sup>c</sup>,  
634004 Tomsk (UdSSR)

Eingegangen am 30. September 1983

In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen erhält man bei der Belichtung der Titelverbindung **1** das Cyclophan **5**, das Pyrenderivat **6** oder das polykondensierte aromatische System **9**. Für den neuen Cyclophantyp **5**, bei dem zwei Benzolringe selbst wieder durch Ringe verbrückt sind, wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

### Photochemistry of 1,3,5-Tristyrylbenzene

Depending on the reaction conditions the irradiation of the title compound **1** yields the cyclophane **5**, the pyrene derivative **6**, or the polycondensed aromatic system **9**. An X-ray analysis was performed for **5**, representing a new type of cyclophane in which two benzene rings are bridged again by rings.

### Photochemie

Stilben und seine Derivate gehören mit Sicherheit zu den in der Photochemie am häufigsten untersuchten Molekülen<sup>1–3</sup>. Dabei unterscheidet man drei Typen von Photoreaktionen, die je nach Reaktionsbedingungen parallel oder getrennt ablaufen: *cis-trans*-Isomerisierungen<sup>1</sup>, (oxidative) Cyclisierungen<sup>3</sup> und Cyclodimerisierungen<sup>2</sup> oder allgemeiner: Cycloadditionen.

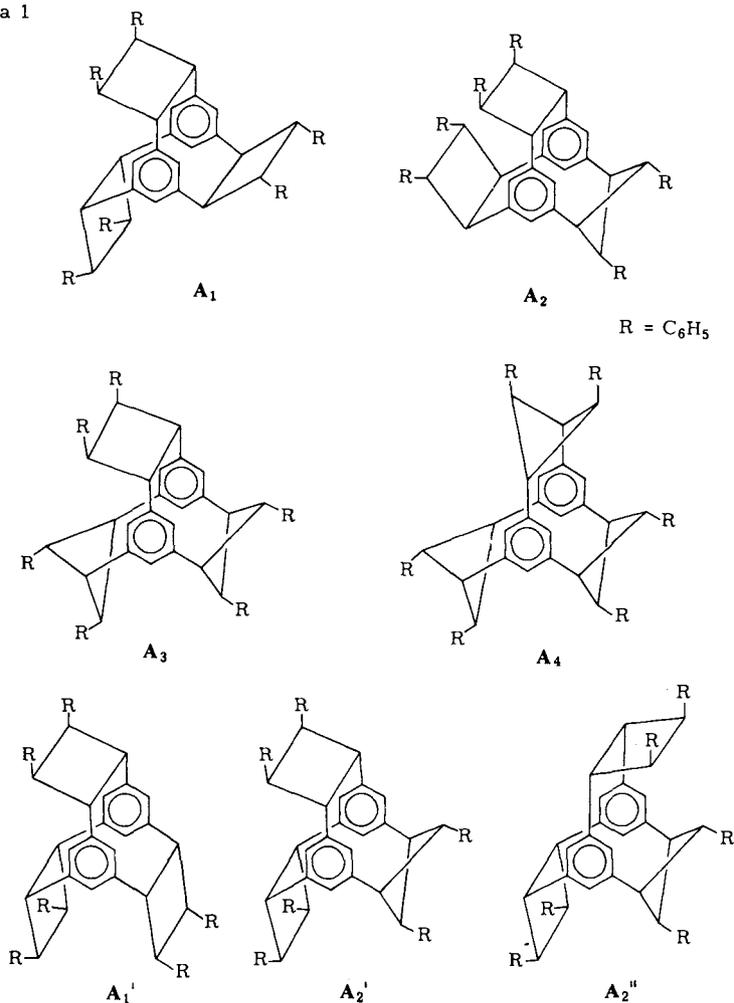
Ein besonders interessantes System ist 1,3,5-Tristyrylbenzol (1,3,5-Tris(2-phenylethenyl)benzol) (**1**). Die (*E,E,E*)-Konfiguration ist nach verschiedenen Methoden<sup>4,5</sup> gut zugänglich. Wir haben die Umsetzung von 1,3,5-Trimethylbenzol mit *N*-Benzylidenanil in Kalium-*tert*-butylat/Dimethylformamid<sup>4</sup> gewählt.

Strahlt man in den langwelligen intensitätsstarken Übergang bei  $\lambda_{\max} = 317$  nm ein, dann kann man außer der Fluoreszenz ( $\lambda \approx 410$  nm) eine Photoreaktion beobachten, bei der die drei olefinischen Doppelbindungen sukzessiv durch  $[2\pi + 2\pi]$ -Cyclodimerisierungen in drei Vierringe übergehen<sup>6</sup>. Wie beim Stilben selbst<sup>7,8</sup> bleibt dabei die *E*-Konfiguration erhalten, die Reaktion ist also stereospezifisch.

Der Ablauf der Photoreaktion läßt sich anhand der UV- oder <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie verfolgen. Als Hauptprodukt (25–30%) erhält man bei der Bestrahlung von **1**

in 0.02 M benzolischer Lösung ein Dimeres **A**, dessen UV-Absorption in Dichlormethan eine Endabsorption mit einer kleinen Schulter bei 270 nm zeigt. Es fluoresziert in Lösung bei Raumtemperatur nicht. Das IR-Spektrum in KBr zeigt außer den Valenzschwingungen  $C_{\text{arom}}-H$  bei  $3030\text{ cm}^{-1}$  neue  $C_{\text{aliph.}}-H$ -Valenzschwingungen bei  $2930\text{ cm}^{-1}$ . Die intensitätsstarke "out of plane"-Deformationsschwingung der olefinischen Doppelbindungen von **1** bei  $953/964\text{ cm}^{-1}$  ist völlig verschwunden. Im  $^1H$ -NMR-Spektrum in  $CD_2Cl_2$  tritt neben dem Aromatenteil ein Signal bei  $\delta = 4.45$  auf. Das Verhältnis von  $36H_{\text{arom}}$ :  $12H_{\text{aliph.}}$  spricht für drei gesättigte Vierringe. Für deren Bildung kommen vier Cycloadditionsmöglichkeiten in Betracht. Kopf-Schwanz-Addition führt zu „diagonal“ verbrückten Vierringen, Kopf-Kopf-Addition zu „lateraler“ Verbrückung. Bei dreifacher Kopf-Kopf-Addition gibt es die Stereoisomeren **A**<sub>1</sub> und **A**'<sub>1</sub>, bei zweifacher Kopf-Kopf-Addition die Stereoisomeren **A**<sub>2</sub>, **A**'<sub>2</sub> und **A**''<sub>2</sub>. Bei zweifacher

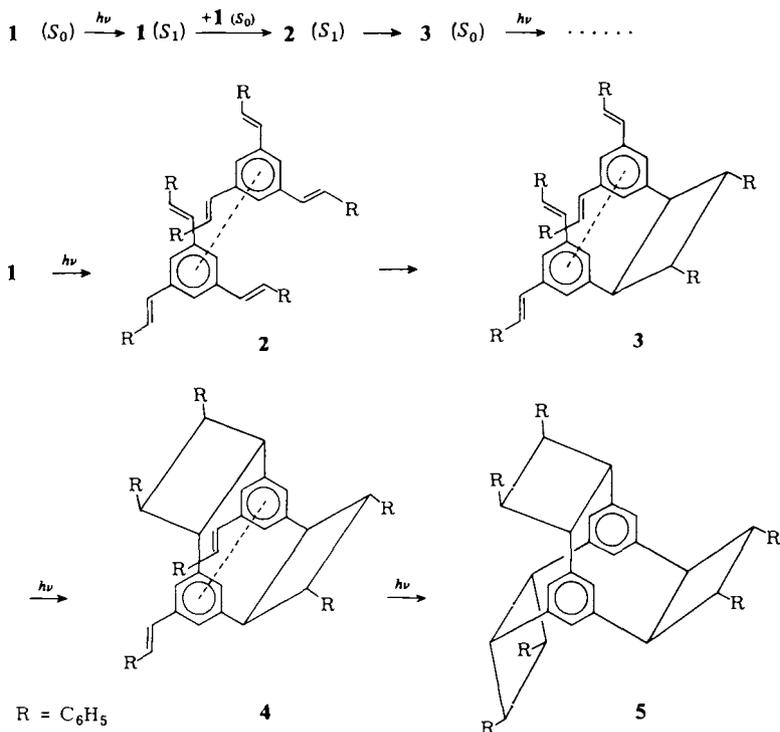
Schema 1



oder dreifacher Kopf-Schwanz-Addition existiert jeweils nur eine räumliche Konfiguration. Dabei werden stets stereospezifische Ringschlüsse unter Erhalt der *E*-Konfiguration an der ursprünglich olefinischen Doppelbindung vorausgesetzt.

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  enthält im Hochfeldteil lediglich zwei Signale bei  $\delta = 56.2$  und  $43.0$ . Unter off-Resonance-Bedingungen spalten sie in je ein Dublett auf. Damit sind nur die hochsymmetrischen Konstitutionen  $\mathbf{A}_1$  ( $C_{3h}$ -Symmetrie) und  $\mathbf{A}_4$  ( $D_{3h}$ -Symmetrie) vereinbar. Da alle Versuche mit NMR-spektroskopischen Mitteln eine Entscheidung zu treffen, fehlschlugen, wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Sie bestätigt die Konstitution  $\mathbf{A}_1$ .

Die Photocycloclimerisierung von **1** führt also zu einem neuen Cyclophantyp, bei dem die zentralen Benzolringe selbst wieder durch Ringe verbrückt werden. Überraschenderweise entsteht prinzipiell ein [2.2.2](1,3,5)Cyclophan und nicht das sehr viel weniger gespannte [3.3.3](1,3,5)Cyclophan  $\mathbf{A}_4$ . Als Erklärung bietet sich die Bildung von losen Singulett-Excimeren **2** an, die ein flaches Potentialminimum besitzen und somit schnell weiterreagieren. Sie lösen keine Excimerenfluoreszenz aus, kontrollieren aber vollständig den sterischen Ablauf durch eine parallele Anordnung der beiden Dimerisierungspartner.



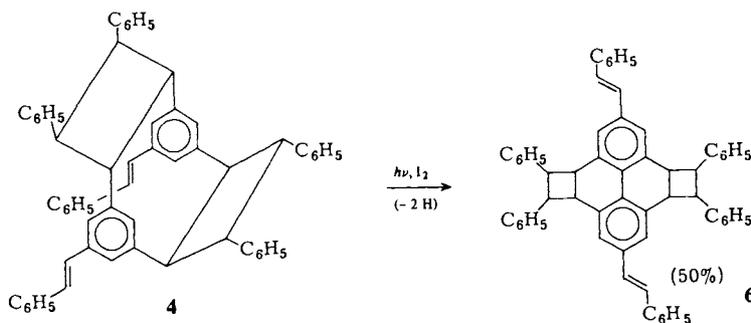
Die Selektivität ist dabei in dreifacher Hinsicht zu sehen: erstens entstehen ausschließlich Kopf-Kopf-Addukte (Regioselektivität)<sup>9</sup>, zweitens bleiben die *E*-Konfigurationen an den olefinischen Doppelbindungen auch in den Vierringen erhalten (Stereo-

selektivität)<sup>10)</sup>, und drittens bildet sich ein „schaufelradartiges“ Dimeres **A**<sub>1</sub> und nicht das weniger symmetrische und sterisch etwas ungünstigere **A**<sub>1</sub>' (Stereo Selektivität).

In dem Dimerenanteil des Reaktionsgemisches ist außerdem zu  $\approx 2\%$  eine Substanz **B** enthalten, die im Felddesorptions-Massenspektrum den  $m/e$ -Wert 770 hat, und zu  $\approx 1\%$  eine Substanz **C** mit  $m/e = 768$ . Bei **C** handelt es sich um eine zu **5** (**A**<sub>1</sub>) isomere Verbindung  $C_{60}H_{48}$ , deren IR- und UV-Spektren die Abwesenheit von Stilbengruppen zeigen, und bei **B** um ein Hydrierungsprodukt  $C_{60}H_{50}$ . Wegen der ganz geringen Ausbeute an diesen Nebenprodukten wurde keine Strukturaufklärung in Angriff genommen.

Führt man die Photoreaktion von **1** in Gegenwart von Iod durch, dann wird die Cycloaddition auf der Stufe **4** unterbrochen, und es tritt eine Photodehydrierung zu dem tiefgelben Pyrenderivat **6** ein. Im IR-Spektrum von **6** in KBr hat die "out of plane"-Deformationsschwingung der olefinischen Doppelbindung bei  $958\text{ cm}^{-1}$  zwar eine gegenüber **1** reduzierte Intensität, sie ist aber als mittelstarke Bande noch eindeutig zu erkennen. Durch die Dehydrierung verlängert sich die Konjugation, was sich im UV-Spektrum in Dichlormethan durch eine bathochrome Verschiebung zu  $\lambda_{\text{max}} = 383\text{ nm}$  ( $\epsilon = 40 \cdot 10^3$ ) bemerkbar macht. Im Gegensatz zu **5** zeigt **6** eine intensive Fluoreszenz. Das in  $CH_2Cl_2$  aufgenommene Fluoreszenzspektrum mit  $\lambda_{\text{max}} = 433\text{ nm}$  ist spiegelsymmetrisch zum Absorptionsspektrum. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in  $CDBr_3$  absorbieren die Vierringprotonen als AA'BB'-System mit dem Zentrum bei  $\delta = 4.24$ , die olefinischen Protonen als Singulett bei  $\delta = 6.89$  und die aromatischen Protonen im Bereich  $7.0 \leq \delta \leq 7.4$ . Die Integration bestätigt das Verhältnis 8 : 4 : 34. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (in  $CDBr_3$ ) treten fünf Signale für quartäre aromatische Kohlenstoffatome auf, neun Signale für aromatische bzw. olefinische CH und zwei Signale für aliphatische CH.

Die Stereochemie von **6** ist gekennzeichnet durch die *E*-Konfigurationen beider Styrylreste und abgeleitet von **4** durch die *anti*-Stellung der Vierringe. Die spektroskopischen Daten von **6** bestätigen eine einheitliche Konfiguration.

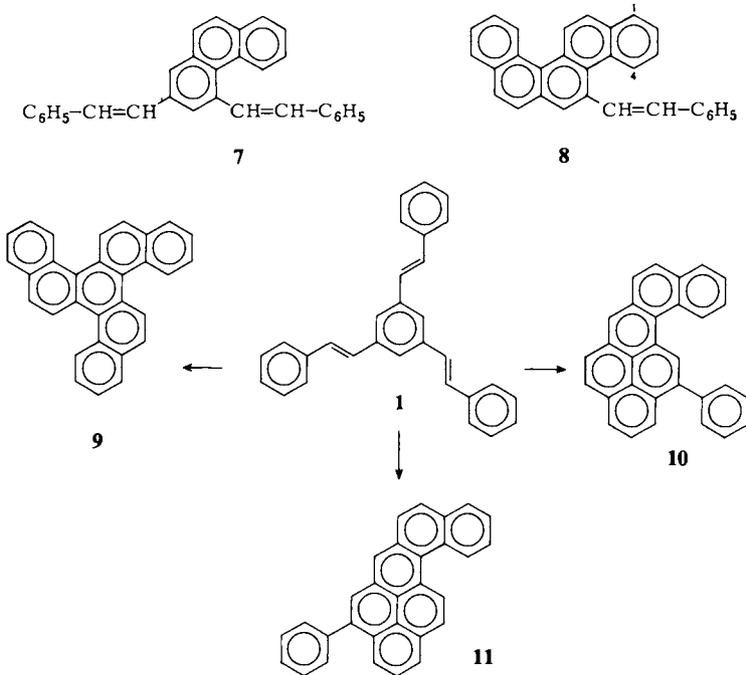


Nach den Untersuchungen von *Sato* und *Takamura*<sup>12)</sup> kommen für ein [2.2](1,3)-Cyclophan zwei Reaktionen mit Iod in Betracht. Thermisch findet im wesentlichen eine Isomerisierung zu einem 1,2,3,3a,4,5-Hexahydropyren statt und photochemisch eine Dehydrierung zu einem 4,5,9,10-Tetrahydropyren. Bei **4**  $\rightarrow$  **6** handelt es sich offensichtlich um die photochemische Variante. Eine weitergehende Photodehydrierung zum Pyrensystem selbst konnten wir nicht feststellen<sup>13)</sup>.

Die präparativen Experimente **1**  $\rightarrow$  **5** bzw. **1**  $\rightarrow$  **6** werden in ca.  $10^{-2}\text{ M}$  benzolischen Lösungen durchgeführt; erstaunlicherweise gelingt die Photodimerisierung jedoch

auch noch in  $10^{-3}$  M Lösung. Das setzt nach der *Smoluchowsky*-Gleichung<sup>11)</sup> voraus, daß die Lebensdauer eines reagierenden Moleküls **1** im elektronisch angeregten Singulettzustand  $\geq 7 \cdot 10^{-8}$  s ist, also erheblich größer als die mittlere Lebensdauer von (*E*)-Stilben im  $S_1$ -Zustand ( $\tau_0 \approx 84$  ps). Zur Untermauerung dieser Argumentation ist die Messung von Fluoreszenzabklingzeiten in Bearbeitung.

Erst in einer  $10^{-4}$  M benzolischen Lösung gelingt es, die Photodimerisierung von **1** zugunsten der Photocyclisierung zu unterbrechen. Dreifacher electrocyclischer Ring-schluß [ $\pi 6_a$ ] mit anschließender Dehydrierung durch Iod führt in guten Ausbeuten über die nicht isolierten Stufen 2,4-Distyrylphenanthren (**7**) und 5-Styrylbenzo[*c*]chrysen (**8**) zu Benzo[*c*]naphtho[2,1-*p*]chrysen (Tribenzo[*c, i, o*]triphenylen) (**9**), das auf anderem Wege schon erhalten wurde<sup>14)</sup>. Voraussetzung für die Bildung von **9** ist eine dreifache sukzessive *E* → *Z*-Isomerisierung der olefinischen Doppelbindungen. Bezieht man Dehydrierungen aus einer *E*-Konfiguration mit ein, dann könnten die Phenyltribenzo[*c, m, n*]chrysene (**10**) und/oder **11** entstehen. Neben **9** isoliert man aber nur Spuren einer isomeren Verbindung  $C_{30}H_{18}$ , so daß ein solcher Prozeß vernachlässigt werden kann.



### Röntgenstrukturanalyse von **5**\*)

Die Röntgenstrukturanalyse von **5** hat sich als besonders schwierig erwiesen.

Aus Benzol erhält man von **5** dünne farblose Blättchen vom Schmp.  $280^\circ C$ . Die so gewonnenen Kristalle waren jedoch für die Röntgenbeugung ungeeignet, da die Beugungsintensitäten zu gering

\*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50654, des Autors W. W. und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

waren und die Prüfung mit einem Polarisationsmikroskop inhomogene Bereiche innerhalb der Kristalle zeigte. Geeignete Einkristalle wurden schließlich durch langsames Eindiffundieren von *n*-Pentan in eine Essigesterlösung von **5** erhalten. Insgesamt wurden drei verschiedene Kristalle vermessen (s. Tab. 1).

Buerger-Präzessionsaufnahmen dieser Kristalle ergaben eindeutig die Laue-Symmetrie *mmm* und systematische Auslöschungen entsprechend den Raumgruppen *Pna2<sub>1</sub>* oder *Pnma*. Nach den vorläufigen Gitterkonstanten von  $a \approx 24.2$ ,  $b \approx 18.4$  und  $c \approx 9.7$  Å (Aufstellung nach *Pnma*) und dem daraus resultierenden Zellvolumen ergab sich ein Zelleninhalt von vier Molekülen **5**<sup>15</sup>.

Aus Gründen, die aus der nachfolgenden Beschreibung der Strukturlösung und -verfeinerung hervorgehen, haben wir auf einem Vierkreisdiffraktometer NONIUS CAD4 (Cu- $K_{\alpha}$ , Graphit-monochromator) von den erwähnten Kristallen drei unabhängige Datensätze gesammelt, wobei die Orientierungsmatrizes nach einem Ausgleichsverfahren mit 25 starken Reflexen bestimmt wurden (s. Tab. 1).

Tab. 1. Kristall- und Datensammlungsparameter der Strukturuntersuchung von **5**

	Kristall		
	1	2	3
Kristallabmessungen (mm <sup>3</sup> )	0.03 × 0.21 × 0.48	0.08 × 0.26 × 0.53	0.05 × 0.35 × 0.65
Zellkonstanten <sup>a)</sup> (Å)			
<i>a</i>	9.647(2)	9.663(4)	9.663(1)
<i>b</i>	18.323(6)	18.318(3)	18.320(2)
<i>c</i>	24.091(9)	24.172(11)	24.170(3)
Meßbereich in 2Θ (°)	6 – 134	6 – 140	6 – 140
Scan-Breite Δω (°)	1.5 + 0.14 tan Θ	1.5 + 0.14 tan Θ	1.5 + 0.14 tan Θ
ω/Θ-scans			
Maximale Scan-Zeit für schwache Reflexe (s)	60	40	40
Zahl der insgesamt vermessenen Reflexe	4166	4831	11080
Zahl der symmetrie-unabhängigen Reflexe mit <i>F</i> > 0	2576	2928	3729

a) Die Achsenwahl entspricht der endgültigen Aufstellung in der Raumgruppe *Pccn*.

Nach der *E*-Statistik, die mit dem Programmsystem MULTAN 78 (*P. Main*) und dem 1. Datensatz bestimmt wurde, war die Verteilung der *E*-Werte eindeutig zentrosymmetrisch. In der Raumgruppe *Pnma* mit *Z* = 4 würde das bedeuten, daß Struktur **A<sub>4</sub>** vorliegt, da aus Packungsgründen nur **A<sub>4</sub>** auf der Spiegelebene senkrecht zur *b*-Achse liegen kann, wenn *c* lediglich ca. 9 Å beträgt. Zahllose Versuche, die Struktur in *Pnma* mit SHELX und MULTAN 78 zu lösen, schlugen jedoch fehl. Auch nach Transformation in die nicht-zentrosymmetrische Raumgruppe *Pna2<sub>1</sub>* gelang keine Strukturlösung mit MULTAN 78. Der daraufhin gesammelte Datensatz Nr. 2 höherer Auflösung erlaubte ebenfalls keine Strukturlösung in *Pna2<sub>1</sub>* oder *Pnma* mit SHELX und MULTAN 78. Die Filmaufnahmen und die gemessenen Reflexintensitäten zeigten jedoch, daß neben den streng erfüllten systematischen Auslöschungen gemäß *Pna2<sub>1</sub>* bzw. *Pnma* noch eine weitere „Pseudogleitspiegelebene“ vorhanden war entsprechend der Raumgruppe *Pnaa*. In *Pnaa* konnten nur wenige Reflexe geringer Intensität bei *h0l* und *h* = 2*n* + 1 beobachtet werden. Mit dem Programm MULTAN 80 gelang dann schließlich die Strukturlösung in der äquivalenten Standardaufstellung *Pccn*, wobei zur Berechnung der *E*-Werte das gemeinsame zentrale Struktur-

element in  $A_1$  und  $A_4$  als zufallsorientierte Gruppe herangezogen wurde. Der Phasensatz mit dem CFOM = 3.0 lieferte nach der *E*-Fouriersynthese fast das vollständige halbe Molekül entlang der zweizähligen Achse in *Pccn*. Obwohl  $A_1$  im Gegensatz zu  $A_4$  keine zweizählige Drehachse als Symmetrieelement enthält, deutete die Lage und die Orientierung der äußeren Phenylringe auf die Struktur  $A_1$ . Im Bereich der Cyclobutanringe waren die Peaks in der *E*-Karte clusterförmig angeordnet, und zwar auf eine Weise, die entsteht, wenn die Einzelmoleküle **5** entlang der zweizähligen kristallographischen Achse fehlgeordnet sind (s. u.).

Mit MULTAN 80 und dem halben Molekül aus der vorangegangenen Strukturlösung als zufällig orientierte Gruppe (zur Berechnung der *E*-Werte) gelang nun auch die Phasenbestimmung in der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe *Pna2<sub>1</sub>*; Die Phasensätze mit den höchsten CFOM's lieferten das fast vollständige Molekül, wobei auch hier die Peaks eine „laterale“ Fehlordnung der Cyclobutanringe anzeigten. Die Orientierung der Moleküle in der Zelle war bei beiden Strukturösungen identisch und sie zeigte, warum eine Lösung in *Pnma* nicht gelang: die Moleküle sind aus der Spiegelebene in *Pnma* herausgedreht (s. u.).

Die Strukturverfeinerungen wurden deshalb parallel in den Raumgruppen *Pna2<sub>1</sub>* und *Pccn* durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß die in der Raumgruppe *Pccn* geforderte Fehlordnung (Drehung der Moleküle um die zweizählige Drehachse parallel [001]) auch bei der Behandlung in *Pna2<sub>1</sub>* auftritt. Differenzfouriersynthesen nach Verfeinerungen in *Pna2<sub>1</sub>* ergaben neben dem einheitlichen Molekül  $A_1$  regelmäßig signifikante Peaks im Bereich der Cyclobutangruppen. Eine plausible Interpretation lieferte folgendes Strukturmodell: Die Einzelmoleküle nehmen zwei diskrete fehlgeordnete Lagen entlang der längsten Kristallachse ein; dabei fallen die Lagen sämtlicher Phenylringatome fast zusammen (80% der Nichtwasserstoffatome), während die restlichen Cyclobutanringe gekreuzt ineinander stehen. Bedingt durch die nahezu übereinstimmende Phenylringlagen in den beiden Molekülorientierungen, mußten sämtliche Phenylringe als starre Gruppen idealer Geometrie verfeinert werden. Beim Vergleich der Strukturverfeinerungen in den Raumgruppen *Pna2<sub>1</sub>* und *Pccn* sind wir aus folgenden Gründen zur Überzeugung gelangt, daß die zentrosymmetrische Raumgruppe *Pccn* eher zutrifft:

1) Paarweises Aufspalten der Cyclobutangruppen mit halbem Besetzungsfaktor in *Pna2<sub>1</sub>* führte zu negativen Temperaturfaktoren der betreffenden Atome bei der least-squares-Verfeinerung und zu unsinnigen Cyclobutangeometrien.

2) Generell lagen die Temperaturfaktoren der übrigen Atome nach Verfeinerungen in *Pna2<sub>1</sub>* bis zum Faktor 2 höher als bei analogen *Pccn*-Verfeinerungen.

3) In *Pna2<sub>1</sub>*-Verfeinerungen traten starke Korrelationskoeffizienten von 0.5–0.9 zwischen den Lageparametern jener Atome auf, die in *Pccn* über die zweizählige Drehachse symmetrieverknüpft sind.

4) Bei Verfeinerungen mit vergleichbaren Verhältnissen von Zahl der Reflexe/Zahl der Parameter lieferte die Raumgruppe *Pccn* bessere Übereinstimmungsfaktoren und niedrigere geschätzte Standardabweichungen.

Ein Vergleich der drei Datensätze untereinander zeigt (s. Tab. 1), daß die Qualität des 3. Kristalls am besten war. Die Verfeinerung konvergierte mit 1904 Reflexen des gemittelten 3. Datensatzes ( $I \geq 1.5 \sigma(I)$ ) und anisotropen Temperaturfaktoren für sämtliche Kohlenstoffatome mit Besetzungsfaktoren von 0.5 zu  $R = 0.128$  und  $R \sigma = 0.115$  ( $R \sigma = [\Sigma \omega \Delta^2 / \Sigma \omega F_0^2]^{1/2}$ , Einheitsgewichte). Eine abschließende Differenzfouriersynthese zeigte außer Wasserstoffatomlagen keine signifikanten Peaks mehr.

## Diskussion

In Abb. 1 sind die beiden fehlgeordneten Molekültypen 1 und 2 stereoskopisch dargestellt. Bildlich gesprochen unterscheiden sich beide Moleküle nur in der „Schaufel-

radrichtung“ der Cyclobutanringe. Die Koordinaten des Molekültyps 1 ergeben sich aus Tab. 2 mit den Koordinaten von C1 bis C30 und den transformierten Koordinaten von C1' bis C30' ( $1.5 - x, 0.5 - y, z$ ); für den Molekültyp 2 gelten dementsprechend die Koordinaten C1' bis C30' und die transformierten Koordinaten C1 bis C30 ( $1.5 - x, 0.5 - y, z$ ) in Tab. 2.

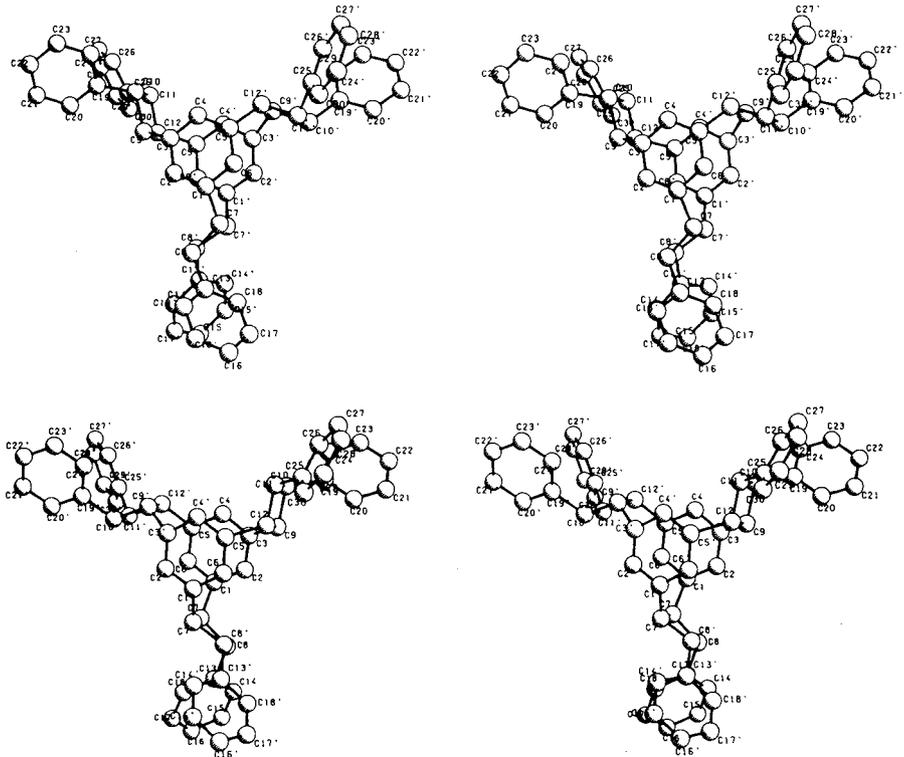


Abb. 1. Stereoskopische Darstellung der beiden fehlgeordneten Moleküle 1 und 2 von 5. (Die Numerierung der C-Atome stimmt nicht mit der für die Nomenklatur maßgeblichen Zählweise überein)

Wie Abb. 1 zeigt, ist die Gesamtgestalt des Moleküls 1 derjenigen des Moleküls 2 sehr ähnlich. Die Gestalt der Moleküle ist auch verantwortlich für die Packung im Kristall: In einer bestimmten Punktlage in der Elementarzelle sind zwei verschiedene Molekülorientierungen möglich, deren einzelne Atomlagen sich nur geringfügig unterscheiden. Die größten Unterschiede ergeben sich im Bereich der Cyclobutanringe, die aber für die Zellpackung eine untergeordnete Rolle spielen, wie Abb. 2 zeigt.

Die Einzelmoleküle 1 und 2 aus Abb. 1 sind hier übereinandergezeichnet worden. Man erkennt die nahezu deckungsgleiche Orientierung sämtlicher Phenylringe, wenn die Moleküle um die zweizählige Achse parallel zu [001] bei  $y = 0.25$  und  $0.75$  gedreht werden. Die dann gekreuzt stehenden Cyclobutanringe „verschwimmen“ in Abb. 2 zu Cuban-Clustern. Während die einzelnen Atome dieser Cyclobutanringe jedoch so weit

Tab. 2. Lage- und anisotrope Temperaturparameter ( $\times 10^3, \text{\AA}^2$ ) von S mit geschätzten Standardabweichungen in Klammern. Die Besetzungsfaktoren sämtlicher Atome betragen 0,5 (Zur Beziehung der hier gewählten Atombezeichnung und Abb. 1 s. Abschnitt „Diskussion“)

Atom	x/a	y/b	z/c	u <sub>11</sub>	u <sub>22</sub>	u <sub>33</sub>	u <sub>23</sub>	u <sub>13</sub>	u <sub>12</sub>	Atom	x/a	y/b	z/c	u <sub>11</sub>	u <sub>22</sub>	u <sub>33</sub>	u <sub>23</sub>	u <sub>13</sub>	u <sub>12</sub>
C1	0,9112(12)	0,2344(5)	0,1923(3)	56(7)	56(7)	26(8)	-8(7)	-1(9)	1(9)	C1'	0,0687(10)	0,2151(5)	0,1831(3)	36(9)	48(9)	36(9)	-12(7)	-12(7)	10(7)
C2	0,8586(12)	0,1680(5)	0,2111(3)	31(9)	38(8)	45(10)	-15(8)	-10(8)	10(6)	C2'	0,8231(10)	0,1579(5)	0,2170(3)	50(11)	47(9)	55(11)	10(8)	21(10)	5(8)
C3	0,8364(12)	0,1572(5)	0,2675(3)	105(20)	28(11)	168(25)	0(13)	40(18)	12(11)	C3'	0,8407(10)	0,1630(5)	0,2742(3)	28(8)	34(7)	29(8)	7(6)	0(7)	7(6)
C4	0,8667(12)	0,2127(5)	0,3051(3)	72(15)	65(14)	104(15)	27(12)	27(13)	13(12)	C4'	0,0999(10)	0,2255(5)	0,2976(3)	54(10)	35(8)	33(9)	-12(7)	-23(8)	2(7)
C5	0,9193(12)	0,2791(5)	0,2863(3)	44(11)	52(9)	68(11)	-47(8)	-9(10)	13(8)	C5'	0,9434(10)	0,2825(5)	0,2636(3)	65(11)	27(8)	40(9)	-14(7)	-3(8)	2(8)
C6	0,9415(12)	0,2900(5)	0,2298(3)	62(11)	38(9)	41(12)	11(8)	-3(9)	7(8)	C6'	0,9278(10)	0,2774(5)	0,2064(3)	33(9)	66(10)	49(11)	-1(9)	3(9)	17(8)
C7	0,8705(17)	0,2645(8)	0,1334(6)	53(11)	47(10)	50(10)	-9(8)	11(9)	4(8)	C7'	0,7962(11)	0,2149(8)	0,1278(6)	73(13)	46(9)	36(10)	8(7)	-8(10)	-2(8)
C8	0,8500(18)	0,2088(8)	0,0857(6)	61(12)	54(10)	27(8)	1(7)	25(9)	4(8)	C8'	0,0139(19)	0,2803(8)	0,0912(6)	81(12)	40(9)	35(9)	-4(8)	0(11)	-8(8)
C9	0,7230(19)	0,1012(8)	0,2808(7)	66(13)	32(7)	60(11)	1(8)	6(10)	4(8)	C9'	0,7582(19)	0,1235(7)	0,3180(7)	59(11)	27(8)	67(11)	6(7)	12(10)	4(8)
C10	0,7045(20)	0,0804(9)	0,3461(7)	80(15)	43(10)	60(13)	16(9)	14(12)	14(10)	C10'	0,6949(18)	0,0476(8)	0,3002(7)	57(11)	38(8)	71(12)	-8(8)	-8(10)	-12(8)
C11	0,5449(19)	0,1135(9)	0,3448(7)	53(13)	59(11)	46(11)	12(8)	17(10)	-7(10)	C11'	0,5357(19)	0,0813(7)	0,3068(7)	78(14)	29(7)	58(11)	-1(7)	4(10)	-13(8)
C12	0,5668(19)	0,1320(8)	0,2822(8)	76(13)	37(8)	67(13)	2(9)	1(11)	9(8)	C12'	0,5992(18)	0,1541(8)	0,3259(7)	61(11)	48(10)	48(10)	8(8)	12(9)	0(9)
C13	0,9182(13)	0,2368(7)	0,0318(4)	61(13)	71(11)	34(9)	6(8)	-5(10)	-7(10)	C13'	0,8984(12)	0,2709(6)	0,0366(4)	59(12)	50(11)	70(13)	-14(9)	-8(11)	-4(9)
C14	1,0154(13)	0,1914(7)	0,0067(4)	62(13)	81(13)	52(12)	-18(10)	7(10)	-15(11)	C14'	0,9852(12)	0,2106(6)	0,0307(4)	68(14)	77(13)	66(13)	16(10)	-16(12)	-15(11)
C15	1,0858(13)	0,2149(7)	-0,0405(4)	57(14)	116(18)	95(18)	-57(15)	6(14)	-24(13)	C15'	1,0690(12)	0,2041(6)	-0,0161(4)	76(17)	78(15)	116(18)	-1(13)	16(15)	4(13)
C16	1,0588(13)	0,2838(7)	-0,0625(4)	85(17)	65(11)	87(14)	36(10)	-38(13)	-31(12)	C16'	1,0660(12)	0,2580(6)	-0,0569(4)	69(12)	64(11)	53(10)	27(9)	1(10)	-4(10)
C17	0,9616(13)	0,3295(7)	-0,0373(4)	63(16)	72(12)	85(16)	5(12)	3(13)	-8(12)	C17'	0,9792(12)	0,3183(6)	-0,0509(4)	82(16)	77(14)	73(14)	16(11)	-1(12)	-2(12)
C18	0,8912(13)	0,3057(7)	0,0098(4)	78(16)	47(11)	69(14)	10(10)	-1(13)	-3(11)	C18'	0,8954(12)	0,3248(6)	-0,0042(4)	94(16)	45(10)	60(12)	17(9)	-13(12)	-18(10)
C19	0,7199(14)	-0,0019(5)	0,3570(6)	53(13)	36(9)	91(14)	28(10)	30(11)	8(9)	C19'	0,7402(14)	-0,0067(8)	0,3327(5)	69(13)	76(12)	95(14)	32(11)	48(12)	42(11)
C20	0,6739(14)	-0,0587(5)	0,3228(6)	71(13)	84(14)	111(16)	8(13)	2(12)	-27(11)	C20'	0,8833(14)	-0,0194(8)	0,3572(5)	92(17)	73(18)	110(19)	-27(16)	30(16)	-66(16)
C21	0,7049(14)	-0,1368(5)	0,3366(6)	705(18)	30(10)	710(17)	17(11)	28(15)	-39(11)	C21'	0,7098(14)	-0,1479(8)	0,3572(5)	99(19)	42(10)	118(16)	34(11)	16(14)	-15(10)
C22	0,7799(14)	-0,1462(5)	0,3845(6)	81(15)	42(9)	108(16)	18(10)	-21(13)	17(9)	C22'	0,7853(14)	-0,1417(8)	0,4160(5)	96(18)	83(17)	180(26)	-2(12)	-3(19)	10(12)
C23	0,8239(14)	-0,0884(5)	0,4050(6)	96(16)	58(11)	155(21)	54(14)	-43(16)	-22(13)	C23'	0,8531(14)	-0,0743(8)	0,4160(5)	96(18)	83(17)	180(26)	-2(12)	-3(19)	10(12)
C24	0,7929(14)	-0,0173(5)	0,3540(5)	55(11)	48(9)	96(16)	48(10)	-1(11)	-11(8)	C24'	0,8256(14)	-0,0132(8)	0,3834(5)	109(18)	48(11)	141(18)	49(12)	41(16)	-11(11)
C25	0,4207(11)	0,0639(6)	0,3405(5)	92(15)	52(10)	58(11)	14(9)	-13(12)	-11(10)	C25'	0,4456(17)	0,0346(8)	0,3578(8)	65(18)	63(16)	148(25)	16(17)	13(18)	18(14)
C26	0,4308(11)	0,0275(6)	0,4077(5)	82(16)	47(10)	74(15)	10(9)	-1(13)	6(10)	C26'	0,3660(17)	0,0056(8)	0,4443(8)	123(21)	75(15)	86(17)	-3(14)	17(20)	-26(17)
C27	0,3140(11)	-0,0053(6)	0,4273(5)	75(14)	51(9)	73(14)	5(9)	-3(12)	3(10)	C27'	0,3560(17)	-0,0012(8)	0,4224(8)	85(16)	66(13)	81(15)	6(11)	-15(13)	7(12)
C28	0,1871(11)	-0,0049(6)	0,4003(5)	82(16)	47(10)	74(15)	10(9)	-1(13)	6(10)	C28'	0,2330(17)	-0,0020(8)	0,3682(8)	77(19)	94(17)	179(26)	-47(17)	8(19)	7(15)
C29	0,1770(11)	-0,0349(6)	0,3498(5)	74(15)	88(13)	88(14)	-6(10)	6(12)	13(12)	C29'	0,2063(17)	0,0209(8)	0,3359(8)	92(23)	131(23)	153(25)	-1(19)	41(21)	4(19)
C30	0,2938(11)	0,0677(6)	0,3266(5)	70(15)	128(20)	68(15)	-2(14)	10(13)	8(14)	C30'	0,3126(17)	0,0499(8)	0,3359(8)	92(23)	131(23)	153(25)	-1(19)	41(21)	4(19)

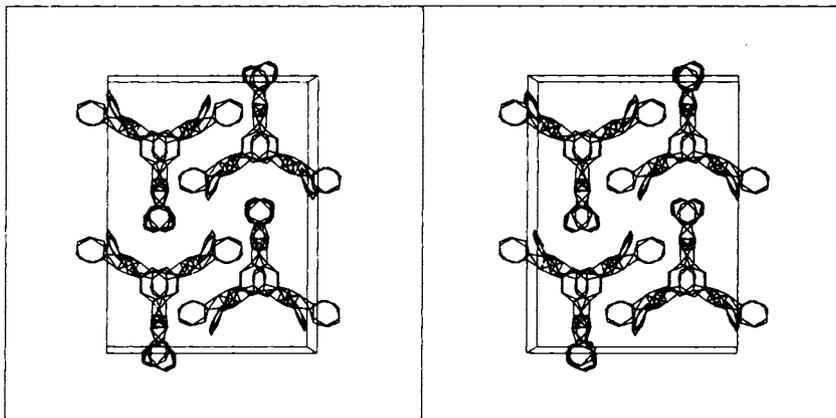


Abb. 2. Stereoskopische Darstellung der fehlgeordneten Molekülpackung von 5. Blickrichtung ist entlang der kurzen Achse  $a$ ,  $b$  ist horizontal und  $c$  vertikal

voneinander entfernt liegen, daß sie getrennt verfeinert werden konnten, war eine Auflösung der einzelnen Benzol-C-Atome nicht mehr möglich (Abstände zwischen 0.0 und 0.4 Å). Aus diesem Grund mußten sämtliche Benzolringe mit idealer Geometrie verfeinert werden.

Das Strukturmodell mit Benzolringen idealer Geometrie kann natürlich keine Feinheiten der realen inneren Cyclophan-Geometrie wiedergeben. So dürften beispielsweise die inneren Benzolringe C1 – C6 und C1' – C6' in gewellten Konformationen vorliegen, wobei die vierringverknüpften Atome C1/C1', C3/C5' und C5/C3' zum Molekülmittelpunkt hin abgewinkelt sein sollten<sup>16)</sup>. Wir können lediglich einen mittleren Abstand von 2.85(6) Å zwischen den beiden zentralen Benzolringen angeben<sup>17)</sup>.

Aus den vorliegenden Daten lassen sich jedoch signifikante Einzelheiten der Cyclobutangeometrien ableiten; so sind z. B. die „lateralen“ Cyclobutanbindungen C7 – C7', C8 – C8', C9 – C12, C10 – C11, C9' – C12' und C10' – C11' infolge der Molekülspannung extrem aufgeweitet auf 1.64(3) Å, während die übrigen Vierringbindungen C7 – C8, C7' – C8', C9 – C10, C11 – C12, C9' – C10' und C11' – C12' mit 1.56(3) Å eher normalen C – C-Einfachbindungen entsprechen.

Die Molekülpackung führt zu einer leichten Störung der idealen  $C_{3h}$ -Molekülsymmetrie, da die Vierringe C7 – C7' – C8 – C8' auf der zweizähligen kristallographischen Achse leicht gefaltet sind (s. Abb. 1). Die übrigen Vierringe sind innerhalb der Fehlergrenzen planar.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie*.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Nicht korrigiert. – UV-Spektren: C. Zeiss, DMR 10. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 221. – <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Bruker WP 80, WH 90 und WM 400, TMS als interner Standard. – Massenspektren: 70 eV Ionisierungsenergie, Varian MAT 711 A.

*1,3,5-Tristyrylbenzol (1,3,5-Tris(2-phenylethenyl)benzol) (1)*: Synthese nach Lit.<sup>4)</sup>; Schmp. 202 °C (Lit.<sup>4)</sup> 202–203 °C). – UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  = 317 nm (lg  $\epsilon$  = 4.96). – IR (KBr): 3020, 1590, 1580, 1495, 1450, 964, 953, 750, 690 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.54 (s; 3 H, 2-H, 4-H, 6-H), 7.17 (s; 6 H, olef. H), 7.25–7.62 (m; 15 H, Phenyl-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 138.0 (C-1, -3, -5), 137.2 (C<sub>quart.</sub>, Phenyl), 129.2/128.3 (C<sub>olef.</sub>), 128.7 (C<sub>m</sub>, Phenyl), 127.7 (C<sub>p</sub>, Phenyl), 126.5 (C<sub>o</sub>, Phenyl), 123.9 (C-2, -4, -6). – MS (70 eV):  $m/e$  = 384 (M<sup>+</sup>, 100%), 293 (M – C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>, 10), 215 (M – C<sub>13</sub>H<sub>13</sub><sup>+</sup>, 9), 189 (M – C<sub>21</sub>H<sub>21</sub><sup>+</sup>, 3).

#### Photodimerisierung von 1

Eine Lösung von 1.15 g (3.0 mmol) **1** in 150 ml wasserfreiem Benzol wird mit Reinstickstoff gespült und mit einer Hanovia 450-Watt-Quecksilbermitteldrucklampe mit Vycorfilter bestrahlt. Nach ca. 8–10 h verdünnt man die Lösung im Verhältnis 1:10 und belichtet portionsweise weitere 5–10 h. (Man kann bei verlängerter Arbeitszeit auch von Beginn an die verdünnte Lösung verwenden.) Zur Aufarbeitung gibt man die eingeeengte Lösung auf eine Kieselgelsäule (3 × 150 cm) und eluiert mit Petrolether (30–50 °C)/Benzol. Vom Verhältnis 6:1 stellt man einen Lösungsmittelgradienten bis zum Verhältnis 3:2 ein. Nach einer geringen Vorfraktion von **1** erhält man die Verunreinigungen **B** (24 mg, 2%) und **C** (11 mg, 1%) und das Rohprodukt **5** (340 mg, 30%). Zur weiteren Reinigung dient eine präparative DC (Kieselgel, Petrolether (30–50 °C)/Benzol (3:1)) und anschließende Umkristallisation aus Benzol, wodurch die Ausbeute auf ca. 280 mg (25%) sinkt.

*5,6,14,15,20,21-Hexaphenylheptacyclo[8.8.4.1<sup>3,17</sup>.18.12.0<sup>4,7</sup>.0<sup>13,16</sup>.0<sup>19,22</sup>]tetracos-1,3(23),8-,10,12(24),17-hexaen (5)*: Schmp. 280 °C. – UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda$  = 270 nm ( $\epsilon$  = 5 · 10<sup>3</sup>, kleine Schulter). – IR (KBr): 3030, 2933, 1603, 1577, 1495, 1445, 773, 695 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR: in CDCl<sub>3</sub>  $\delta$  = 4.35 (schmales m; 12 H, aliph. H), 6.10 (s; 6 H, 2-, 9-, 11-, 18-, 23-, 24-H), 7.13 (m; 30 H, Phenyl-H); in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>  $\delta$  = 4.45 (schmales m; 12 H, aliph. H), 6.19 (s; 6 H, 2-, 9-, 11-, 18-, 23-, 24-H), 7.23 (schmales m; 30 H, Phenyl-H). – <sup>13</sup>C-NMR: in CDCl<sub>3</sub>  $\delta$  = 141.4/141.2 (C<sub>quart.</sub>), 128.8 (C-2, -9, -11, -18, -23, -24), 128.2 (C<sub>m</sub>, Phenyl), 127.9 (C<sub>o</sub>, Phenyl), 125.8 (C<sub>p</sub>, Phenyl), 56.0 (C-4, -7, -13, -16, -19, -22), 42.4 (C-5, -6, -14, -15, -20, -21); in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>  $\delta$  = 142.0/141.8 (C<sub>quart.</sub>), 129.3 (C-2, -9, -11, -18, -23, -24), 128.8 (C<sub>m</sub>, Phenyl), 128.4 (C<sub>o</sub>, Phenyl), 126.2 (C<sub>p</sub>, Phenyl), 56.2 (C-4, -7, -13, -16, -19, -22), 43.0 (C-5, -6, -14, -15, -20, -21). – MS (FD):  $m/e$  = 768 (M<sup>+</sup>). C<sub>60</sub>H<sub>48</sub> (769.0) Ber. C 93.71 H 6.29 Gef. C 93.44 H 6.50

#### Belichtung von 1 in konzentrierter Lösung in Gegenwart von Iod

Eine Lösung von 1.15 g (3.0 mmol) **1** und 1.53 g (6.0 mmol) Iod in 150 ml Benzol wird mit Stickstoff gespült und mit einer Hanovia 450-Watt-Quecksilbermitteldrucklampe mit Vycorfilter bestrahlt. Nach einer Belichtungszeit von ca. 4 h bricht man die Reaktion ab, engt die Lösung ein und kristallisiert den gelben Niederschlag mehrmals aus Xylol/Bromoform (1:1) um.

*3b,4,5,5a,8b,9,10,10a-Octahydro-4,5,9,10-tetraphenyl-2,7-bis(2-phenylethenyl)dicyclobuta[e,l]-pyren (6)*: Rohausb. 33%<sup>19)</sup>, Reinausb. 15%<sup>19)</sup>, Schmp. 312–314 °C. – UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  = 383 nm ( $\epsilon$  = 40 · 10<sup>3</sup>). – IR (KBr): 3030, 2924, 1603, 1543, 1495, 1450, 958, 746, 694 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDBr<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.24 (m; 8 H, aliph. H), 6.89 (s; 4 H, olef. H), 7.0–7.4 (m; 34 H, arom. H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDBr<sub>3</sub>):  $\delta$  = 139.9/139.8/137.5/137.3/136.6 (C<sub>quart.</sub>), 128.9/128.6/128.5/128.0/127.9/127.3/126.6/126.1/125.1 (HC<sub>arom.,olef.</sub>), 54.8 (C-3b, -5a, -8b, -10a), 38.8 (C-4, -5, -9, -10). – MS (FD):  $m/e$  = 766 (M<sup>+</sup>).

C<sub>60</sub>H<sub>46</sub> (767.0) Ber. C 93.95 H 6.05 Gef. C 93.64 H 6.03

*Belichtung von 1 in verdünnter Lösung in Gegenwart von Iod*

77 mg ( $2 \cdot 10^{-4}$  mol) **1** und 153 mg ( $6 \cdot 10^{-4}$  mol) Iod werden in 2 l wasserfreiem Benzol gelöst und mit einer Hanovia 450-Watt-Quecksilbermitteldrucklampe mit Vycorfilter unter kräftigem Rühren solange belichtet, bis auf der DC (Kieselgel, Benzol/Petrolether (50–80 °C) (1:2)) praktisch kein Ausgangsprodukt mehr zu sehen ist. Durch Chromatographie an einer Kieselgelsäule (2 × 40 cm) mit Petrolether (50–80 °C), dem man gegen Ende etwas Toluol zumischt, trennt man geringfügige Verunreinigungen und Oligomere ab. Zweimaliges Umkristallisieren aus Ethanol liefert 53 mg (70%) reines Produkt **9**.

*Benzo[*c*]naphtho[2,1-*p*]chrysen (9)*: Schmp. 233 °C (Lit.<sup>14)</sup> 233–234 °C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 9.02 (m; 3 H, 4-, 10-, 16-H), 8.95 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz; 3 H, 5-, 11-, 17-H), 8.11 (m; 3 H, 1-, 7-, 13-H), 7.97 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz; 3 H, 6-, 12-, 18-H), ≈ 7.67 (m; 6 H, 2-, 3-, 8-, 9-, 14-, 15-H). – MS (FD): m/e = 378 (M<sup>+</sup>).

C<sub>30</sub>H<sub>18</sub> (378.5) Ber. C 95.21 H 4.79 Gef. C 94.95 H 5.03

- <sup>1)</sup> H. Meier, in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. IV, 5a, S. 191, 194, Thieme, Stuttgart 1975, und dort zitierte Literatur.
- <sup>2)</sup> G. Kaupp, in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. IV, 5a, S. 327, Thieme, Stuttgart 1975, und dort zitierte Literatur.
- <sup>3)</sup> H. Meier, in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. IV, 5a, S. 511, Thieme, Stuttgart 1975, und dort zitierte Literatur.
- <sup>4)</sup> A. E. Siegrist, P. Liechti, H. R. Meyer und K. Weber, Helv. Chim. Acta **52**, 2521 (1969); vgl. auch H. D. Becker, J. Org. Chem. **29**, 2891 (1964).
- <sup>5)</sup> L. Y. Malkes und N. P. Kovalenko, Zh. Org. Khim **2**, 297 (1966) [Chem. Abstr. **65**, 2188a (1966)]; vgl. auch L. Y. Malkes und N. P. Kovalenko, ebenda **7**, 2149 (1971), und L. Y. Malkes, V. N. Dmitrieva, L. I. Dmitrievskaya und T. B. Boronenko, Zh. Obshch. Khim. **45**, 1481 (1975) [Chem. Abstr. **83**, 130829b (1975)].
- <sup>6)</sup> J. Juriew, T. Skorochodova, J. Merkushev, W. Winter und H. Meier, Angew. Chem. **93**, 285 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 269 (1981).
- <sup>7)</sup> H. Shechter, W. J. Link und G. V. D. Tiers, J. Am. Chem. Soc. **85**, 1601 (1963).
- <sup>8)</sup> G. Ciamician und P. Silber, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**, 4128 (1902).
- <sup>9)</sup> Nach dem Schema 1 müssen dann beide Köpfe jeweils Z-Konfiguration haben.
- <sup>10)</sup> Bei Stilben-Systemen führt man das darauf zurück, daß die Lebensdauer der Z-Formen im ersten elektronisch angeregten Singulettzustand für eine Dimerisierung zu kurz ist<sup>11)</sup> und somit eine Reaktion S<sub>1</sub>(Z) + S<sub>0</sub>(E) nicht stattfinden kann. Die Dimerisierung S<sub>1</sub>(E) + S<sub>0</sub>(Z) ist gegenüber S<sub>1</sub>(E) + S<sub>0</sub>(E) sterisch benachteiligt.
- <sup>11)</sup> H. Stegemeyer, Chimia **19**, 536 (1965).
- <sup>12)</sup> T. Sato und T. Takamura, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **2** **1976**, 1195.
- <sup>13)</sup> Vgl. H. Slizuka, K. Sorimachi, T. Morita, K. Nishigama und T. Sato, Bull. Chem. Soc. Jpn. **44**, 1983 (1971).
- <sup>14)</sup> W. H. Laarhoven und J. A. M. van Broekhoven, Tetrahedron Lett. **1970**, 73.
- <sup>15)</sup> C. J. E. Kempster und H. Lipson, Acta Crystallogr., Sect. B **28**, 3674 (1972).
- <sup>16)</sup> Vgl. V. Boekelheide, Acc. Chem. Res. **13**, 65 (1980).
- <sup>17)</sup> Dieser Abstand liegt in der Nähe des mittleren Abstands der Benzolringe in [2.2.2](1,3,5)-Cyclophantrien<sup>18)</sup>.
- <sup>18)</sup> V. Boekelheide und R. A. Hollins, J. Am. Chem. Soc. **92**, 3512 (1970); **95**, 3201 (1973).
- <sup>19)</sup> Berechnet auf den Umsatz 50 bzw. 23%.

[325/83]