

Selektivitätsstudien bei Festkörperphotolysen von 2,5-Bis(methylen)cyclopentanonen

Herbert Frey, Gabriele Behmann und Gerd Kaupp*

Fachbereich Chemie – Organische Chemie I – der Universität Oldenburg,
Postfach 2503, D-2900 Oldenburg

Eingegangen am 5. Mai 1986

Während die Kristallphotolyse von *trans,trans*-2,5-Dibenzyliden-cyclopentanon (**1**, Ar = C₆H₅) gitterkontrolliert drei Dimere liefert, sind dessen kristalline symmetrische Derivate **1** photostabil. Die 2-Alkyliden-5-arylidencyclopentanone **4**, **5** liefern neben Oligomeren selektiv **6** oder **8** (zentrosymmetrisch). Aus **4b** entsteht neben **6** auch **7**. 4-Nitrophenyl- und 4-Pyridinylgruppen erweisen sich wegen ihrer elektrostatischen Effekte als besonders wirksam im Hinblick auf die gezielte Kristallgestaltung. Die Oligomerenbildung zeigt, daß nicht alle unsymmetrischen Derivate **4**, **5** topochemisch einheitlich reagieren.

Trotz erheblicher Erfolge des Prinzips der topochemischen Kontrolle¹⁾ führen Kristallphotolysen nicht immer zu einem einzigen Produkt. So werden bei der Kristallphotolyse von *trans,trans*-2,5-Dibenzyliden-cyclopentanon (**1**, Ar = C₆H₅) drei dimere Produkte im Verhältnis 5:3:1 gebildet²⁾. Eine Nacharbeitung³⁾ ergab dagegen offenbar nur zwei der von uns isolierten Produkte. Da eine genauere Betrachtung der publizierten Kristallstrukturanalyse³⁾ zeigt, daß auch das dritte von uns isolierte [2 + 2]-Dimere (Kopf/Kopf-*anti*-Orientierung) topochemisch möglich sein sollte, falls *nicht-konzentrierter* Reaktionsverlauf über 1,4-Diradikale⁴⁾ zugelassen wird, haben wir die Kristallstrukturanalyse des Edukts wiederholt⁵⁾. Sie führte zur gleichen Struktur wie in Lit.³⁾. In Einklang damit belegen erneute Kontrollversuche die Bildung signifikanter Anteile des von den britischen Autoren nicht gefundenen Kopf/Kopf/*anti*-Dimeren unter unseren ursprünglichen und unter den modifizierten Bedingungen von Lit.³⁾ (Kristalle aus Dichlormethan oder Methanol; trocken oder in wäßrig/methanolischer Suspension; λ = 253,7, > 300, > 380 nm; geringer oder hoher Umsatz). Um die für die Produktbildung wesentlichen Effekte (Fehlordnungseffekte?) weiter zu studieren, haben wir zahlreiche 2,5-Bis(methylen)cyclopentanone untersucht, die auch als Ausgangsstoffe für [3]-Dendralene⁶⁾ und daraus gegebenenfalls zu erzeugende π-gekoppelte 1,5-Diradikale²⁾ von Interesse sind. Wir berichten über bemerkenswerte Variationen der Kristallphotolyse-Selektivitäten.

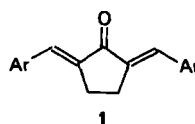
Kristallphotolyse von 2,5-Bis(arylidencyclopentanonen

Beim Grundkörper **1** (Ar = C₆H₅) erklärt die Kristallstruktur^{3,5)}, weshalb neben den drei beobachteten (topochemisch möglichen) Photodimeren nicht auch das zentrosym-

Selectivity Studies in Solid-State Photolyses of 2,5-Bis(methylene)cyclopentanones

While the photolysis of crystalline *trans,trans*-2,5-dibenzyliden-cyclopentanone (**1**, Ar = C₆H₅) yields three dimers in a lattice-controlled manner, the crystals of its symmetric derivatives **1** are photostable. The 2-alkylidene-5-arylidencyclopentanones **4** and **5** yield selectively **6** or **8** (centrosymmetric) and oligomers. **4b** gives **6** and **7**. The 4-nitrophenyl and 4-pyridinyl substituents prove to be particularly effective in terms of the so-called crystal engineering due to their electrostatic effects. The occurrence of oligomers shows that the unsymmetric derivatives **4** and **5** do not always react in a single topochemical way.

metrische Dimere (Kopf/Schwanz-*anti*-Orientierung) entsteht. Es war zu prüfen, ob durch symmetrische Substitution an den Phenylresten diese Situation zu ändern war. Dazu synthetisierten wir die Derivate **1** nach einer modifizierten Vorschrift (s. Exp. Teil). Von allen Verbindungen **1** konnten nur *photostabile* Kristalle erhalten werden (spektroskopische Daten s. Exp. Teil). Offenbar sind im Gegensatz zum Grundkörper (**1**, Ar = C₆H₅) die intermolekularen Abstände für topochemische Reaktionen zu groß. Der Versuch, dies kristallographisch nachzuweisen, scheiterte. Zwar ließen sich von **1** (Ar = 4-ClC₆H₄) und **1** (Ar = 4-CH₃OC₆H₄) gut ausgebildete Kristalle gewinnen, die unter dem Polarisationsmikroskop exakte Auslöschungen zeigten (s. Exp. Teil), die Qualität der Kristalle war jedoch für vollständige Röntgenstrukturanalysen aufgrund von Verzwilligungsproblemen nicht ausreichend.

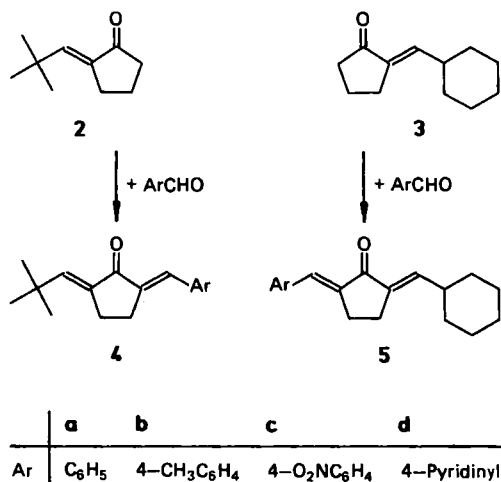


Ar = 4-ClC₆H₄⁷⁾
Ar = 4-CH₃OC₆H₄⁸⁾
Ar = 4-CH₃C₆H₄⁹⁾
Ar = 4-(CH₃)₂NC₆H₄⁷⁾
Ar = 3,4-(CH₃O)₂C₆H₃¹⁰⁾

2-Alkyliden-5-arylidencyclopentanone

Variationen der Kristallpackungen und neue Aspekte zur Festkörperphotolyse waren vor allem von 2-Alkyliden-5-arylidencyclopentanonen zu erwarten, bei denen sich sowohl sterische als auch elektrostatische Effekte einbringen lassen. Ausgehend von den Verbindungen **2** und **3** lassen sich durch Umsetzung mit Benzaldehyd, 4-Methyl- und 4-Nitrobenzaldehyd sowie 4-Pyridincarbaldehyd die kristallinen Verbindungen **4** und **5** erhalten, die unter den stark basischen Reaktionsbedingungen als *E,E*-Isomere anfallen und durch ihre Spektren sowie Elementaranalysen charakterisiert sind.

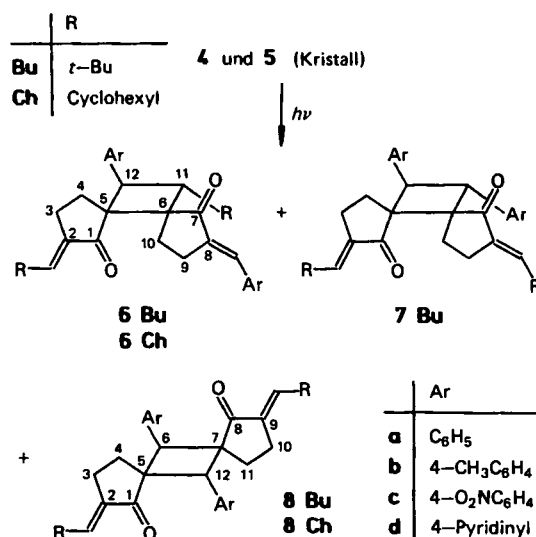
Die UV-Absorptionsmaxima liegen im Bereich von 310–340 nm, so daß mit Hg-Hochdruckbrennern und Solidexfilter weitgehend selektive Kristallphotolysen möglich sind.



Festkörperphotolyse von 2-Alkyliden-5-arylidencyclopentanonen

Die einzigen bei der Kristallphotolyse von 4 und 5 z. T. mit guten Ausbeuten entstehenden Dimeren haben die Konstitutionen 6, 7 und 8 (diese Orientierung fehlt bei der Photolyse von 1, Ar = C₆H₅). Weitere Produkte sind oligomer. Nur in einem Fall (4b) werden zwei Dimere (6b und 7b) isoliert. Bemerkenswerterweise bilden die Verbindungen der a- und b-Reihe nur Kopf/Kopf-*anti*-Dimere, während die Verbindungen mit elektronenarmen Aromaten (c- und d-Reihe) die Kopf/Schwanz-*anti*-Orientierung zu 8 hervorrufen. In Tab. 1 sind die Dimerenausbeuten und Reaktionszeiten zusammengestellt. Vor allem die Reaktionen von 4a, c, d und 5c sind präparativ ergiebig, aber auch bei den anderen Beispielen lassen sich die Dimeren dank erstaunlich hoher Selektivität bequem gewinnen, obwohl die Photolysen mit der Ausnahme 4a nicht einheitlich verlaufen.

Die Konstitution der Produkte ergibt sich aus den analytischen und spektroskopischen Daten (s. Exp. Teil). So wird die Symmetrie von 7 und 8 durch jeweils ein, die Unsymmetrie von 6 durch jeweils zwei Carbonylsignale in den ¹³C-NMR-Spektren angezeigt. Desgleichen erhält man für 6 in den ¹H-NMR-Spektren im Bereich von δ = 4 AB-Systeme mit ³J_{HH} = 10–12 Hz (vgl. Lit.¹¹), während 7 und 8 bei ca. 4.5 ppm die erwarteten Singulets zeigen. Weitere Sicherheit ergibt sich aus den Anisotropien der Benzolringe, die den über ihnen stehenden Methylengruppen eine Hochfeldverschiebung erteilen. Besonders hilfreich sind auch die Massenspektren. Bei 8 wird durch Vierringspaltung nur das Fragment M⁺/2 erhalten. Bei 7 beobachtet man dagegen sowohl das Fragment M⁺/2 als auch das Diarylethylen- und das symmetrische Dispiroethylen-Fragment, während bei 6 alle drei verschiedenen Fragmente aus den beiden möglichen Cyclobutanspaltungen registriert werden. Alle diese Fragmentierungen führen zu intensiven Massenpeaks.



Tab. 1. Produktverteilung bei der Kristallbelichtung von 4 und 5 (500-Watt-Hg-Hochdruckbrenner; Solidexfilter; 0°C; Ar)

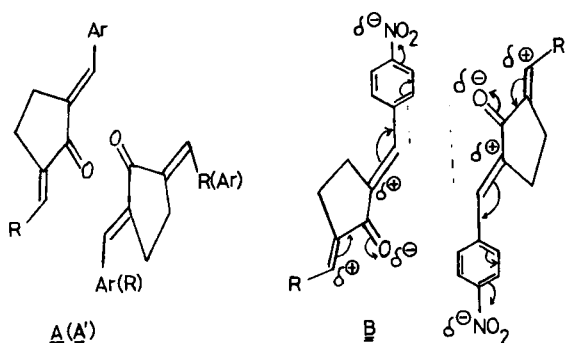
Edukt	mmol	t [h]	Produkte (Ausb. %)
4a	4.2	3	6Bu-a (76), 4a (24)
5a	3.75	4.5	6Ch-a (28), Oligomere
4b	2.75	7	6Bu-b (13), 7Bu-b (5), 4b (40), Oligomere
5b	3.2	5	6Ch-b (32), 5b (12), Oligomere
4c	3.0	6	8Bu-c (72), Oligomere
5c	2.9	5	8Ch-c (43), Oligomere
4d	2.1	4.5	8Bu-d (63), Oligomere
5d	3.25	7	8Ch-d (5), 5d (75), Oligomere

Es erschien wünschenswert, die Zusammenhänge von Orientierungselektivität und Kristallstruktur aufzuzeigen. Wie bei den Derivaten 1 scheiterten auch hier alle diesbezüglichen Versuche an Verzwilligungsproblemen. Von 4b ließen sich hervorragend ausgebildete Kristalle erhalten, die unter dem Polarisationsmikroskop exakte Auslöschungen zeigten, jedoch konnten nur die Gitterkonstanten bestimmt werden, da die Fehlordnungen eine vollständige Analyse verhinderten.

Anmerkungen

Die im Gegensatz zur Photolyse von 1 (Ar = C₆H₅)^{2,3} erstaunlichen Selektivitäten bei 4 und 5 sowie das Scheitern mit den substituierten Derivaten 1 sind ohne Zweifel durch die Kristallstrukturen begründet. Beim Grundkörper 1 liegen laut Kristallstrukturanalyse^{3,5} die benachbarten Eduktmoleküle „richtig“ für die Bildung der drei isolierten Dimeren. Die Substituenten in den Derivaten 1 erzwingen offenbar Kristallgitter, bei denen die Doppelbindungszentren für die Dimerenbildung zu weit voneinander entfernt sind. Erstaunlicherweise führt aber die Kombination sperriger Alkyl- und Arylgruppen wieder zu photoreaktiven Kristallen. Mangels Kristallstrukturdaten kann nur eine empirische Deutung versucht werden: Es erscheint einleuchtend, daß in den Fällen a und b (Ar = Phenyl und *p*-Tolyl) die Carbonylgruppe ihren Elektronenbedarf von beiden Seiten befrie-

digen kann, so daß Packungen des Typs A und A' elektrostatisch erträglich werden, wie sie zu den Kopf/Kopf-*anti*-Dimeren **6** und **7** führen. Im Gegensatz dazu ist eine Packung des Typs B, die zu Kopf/Schwanz-*anti*-Produkten **8** führt, elektrostatisch begünstigt, wenn sich die Carbonylgruppe nur an der Alkylidengruppe bedienen kann, weil die 4-Nitrophenylgruppe (entsprechendes gilt für die 4-Pyridinylgruppe) Elektronendichte aus der Arylid-Doppelbindung abzieht. Die Ergebnisse (s. Tab. 1) zeigen, daß dieser elektrostatische Effekt offenbar nachhaltig wirkt. Obwohl für die Kristallpackung auch andere Effekte maßgebend sind (z. B. sterische), können diese zwanglosen Überlegungen den Trend erstaunlich gut wiedergeben. Da im Grundkörper **1** (Ar = C₆H₅) entsprechende elektrostatische Effekte fehlen, überrascht es auch nicht, daß dort offenbar eine andere, überwiegend zur Kopf/Schwanz-*syn*-Orientierung führende, Packung vorliegt^{3,5)}, die das Nebenprodukt **6** (Ar = R = C₆H₅) zwar noch topochemisch zuläßt, aber benachteiligt und ein Produkt **8** (Ar = R = C₆H₅) völlig ausschließt.



Wegen der Schwierigkeiten vollständiger Trennung und Konstitutionsaufklärung von Oligomeren läßt sich über deren Entstehung nichts Sicheres aussagen. So ist denkbar, daß ein Teil der isolierten Dimeren an Fehlstellen mit einer der Doppelbindungen weiteraddiert (man sollte davon ausgehen, daß nach der Dimerenbildung das Kristallgitter lokal gestört ist). Es gibt aber auch Anzeichen dafür, daß im Falle von **4b** und **5b** zum Teil Kopf/Schwanz-*anti*-Dimere (mit einer Alkyl- und einer Tolygruppe am Vierring) entstehen, die dank hoher Cycloadditionsneigung nicht überleben, sondern zu Trimeren, Tetrameren usw. weiterreagieren. So ergeben die Massenspektren chromatographisch angereicherter Trimerenfraktionen aus **4b** [m/z (%) = 762 (M⁺, 2); 542(9); 508(19); 288(22); 254(40)] sowie **5b** [m/z (%) = 840 (M⁺, 1); 568(8); 560(5); 288(13); 280(27)] die für Kopf/Schwanz-Kopf/Schwanz-Orientierung zu erwartenden Fragmente. Da insbesondere Fragmente der Massenzahlen m/z = 334/300 bzw. 360 fehlen, muß die Orientierung der Substituenten an den beiden Vierringen der Trimeren von jener in **6Bu-b/7Bu-b** bzw. **6Ch-b** (s. Exp. Teil) abweichen.

Jedenfalls sind diese Ergebnisse sicher genug, um zu zeigen, daß nicht alle Oligomeren der Tab. 1 über die isolierbaren Dimeren entstehen, daß also die Kristallphotolysen trotz hoher Selektivitäten nicht unbedingt topochemisch einheitlich ablaufen müssen (Ausnahme **4a**).

Die Ergebnisse zeigen, daß es gelingt, auf empirischer Grundlage photoreaktive Systeme mit nicht zu schlechter

Trefferrate aufzufinden, auch wenn keine Kristallstrukturanalysen herangezogen werden können. Dabei verdient die Nutzung kräftiger elektrostatischer Effekte wie bei **4c**, **4d**, **5c** zweifellos eine weitere Entwicklung auf dem Gebiet der gezielten Kristallgestaltung (Crystal Engineering)¹⁾.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Untersuchung, Herrn Dr. D. Hunkler (Freiburg) für die Messung von Hochfeld-NMR-Spektren und Prof. Dr. S. Pohl sowie Herrn W. Saak für die kristallographischen Untersuchungen.

Experimenteller Teil

Allgemeine Experimentiertechnik und präp. Schichtchromatographie: s. Lit.¹²⁾. — IR-Spektren: Beckman Acculab 4. — UV-Spektren: Perkin Elmer 551 S-Spektrometer. — NMR-Spektren: Bruker WP 80 und WM 250. — Massenspektren: Finnigan MAT 212-Gerät. — Elementaranalysen: Carlo Erba Elemental Analyzer, Modell 1104. — Polarisationsmikroskop: Olympus SZ-III. — Vierkreisdiffraktometer: Siemens AED 2.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 2,5-Bis(arylmethylen)cyclopentanone (1): Die Lösung von 8.41 g (10 mmol) Cyclopentanon in 30 ml Methanol wird mit 3 ml 40proz. methanolischer Benzyltrimethylammonium-hydroxid-Lösung versetzt. Anschließend tropft man langsam 20 mmol des entsprechenden Aldehyds, gelöst in 50 ml Methanol, unter Rühren zu. Dabei erwärmt sich die Lösung leicht. Man achtet darauf, daß sie alkalisch bleibt und erhitzt dann 3 h unter Rückfluß. Nach einiger Zeit scheiden sich gelbe bzw. rote Kristalle ab. Man läßt abkühlen, saugt ab und wäscht mit Methanol.

2,5-Bis[(4-chlorphenyl)methylen]cyclopentanon (1, Ar = 4-Cl-C₆H₄): 23.1 g (70%), Schmp. 231 °C (Methanol) (Lit.⁷⁾ 226.5 °C. — IR (KBr): 1685 cm⁻¹ (C=O). — UV (Dichlormethan): λ_{\max} (lg ϵ) = 353 nm (4.67). — ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 7.7–7.3 (8 Aromaten- und 2 Olefin-H); 3.1 (s, 4H). — MS (70 eV): m/z (%) = 332 (9); 331 (20); 330 (52); 329 (82); 328 (75, M⁺ bez. auf ³⁵Cl); 327 (100); 296 (5); 295 (24); 294 (15); 293 (70).

Zur Gewinnung von Einkristallen wird 1.0 g **1** (Ar = 4-Cl-C₆H₄) in 150 ml Dichlormethan gelöst. Aus einem 250-ml-Enghals-Erlenmeyer-Kolben mit übergestülptem Faltenfilter läßt man das Lösungsmittel im Verlauf von 3 d weitgehend abdunsten, wäscht mit Tetrachlormethan und liest die Kristalle unter dem Polarisationsmikroskop aus. Strukturanalyseversuche auf dem Vierkreisdiffraktometer mißlingen.

2,5-Bis[(4-methoxyphenyl)methylen]cyclopentanon (1, Ar = 4-CH₃OC₆H₄): 29.0 g (91%), Schmp. 219–220 °C (Methanol) (Lit.⁹⁾ 212 °C. — IR (KBr): 1690 cm⁻¹ (C=O). — UV (Dichlormethan): λ_{\max} (lg ϵ) = 383 nm (4.68). — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 7.6–7.5 (4 Aromaten- und 2 Olefin-H); 7.0–6.9 (4 Aromaten-H); 3.85 (s, 6H); 3.10 (s, 4H). — MS (70 eV): m/z (%) = 321 (22); 320 (100, M⁺); 319 (92); 305 (9); 290 (3); 289 (13); 160 (14); 146 (7); 145 (4); 131 (4); 121 (8).

Zur Gewinnung von Einkristallen wurde die Lösung von 1.0 g **1** (Ar = 4-CH₃OC₆H₄) in 150 ml Dichlormethan wie vorstehend behandelt. Strukturanalyseversuche auf dem Vierkreisdiffraktometer mißlingen.

2,5-Bis[(4-methylphenyl)methylen]cyclopentanon (1, Ar = 4-CH₃C₆H₄): 17.5 g (61%), Schmp. 245–246 °C (Methanol). — IR (KBr): 1690 cm⁻¹ (C=O). — UV (Dichlormethan): λ_{\max} (lg ϵ) = 357 nm (4.63). — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 7.6 (s, 2 Olefin-

H); 7.55–7.4 (4 Aromaten-H); 7.3–7.2 (4 Aromaten-H); 3.1 (s, 4H); 2.3 (s, 6H). – MS (70 eV): m/z (%) = 289 (20); 288 (98, M^{\oplus}); 287 (100); 274 (20); 273 (91); 144 (10); 143 (5); 130 (6); 129 (21); 128 (10); 115 (13).

$C_{21}H_{20}O$ (288.4) Ber. C 87.46 H 6.99
Gef. C 87.33 H 6.89

2,5-Bis{[4-(dimethylamino)phenyl]methyl}cyclopentanon (**1**, Ar = 4-Me₂NC₆H₄): 18.0 g (52%), Schmp. 289°C (Methanol) (Lit.⁷) 292°C). – IR (KBr): 1670 cm⁻¹ (C=O). – UV (Dichlormethan): λ_{max} (lg ϵ) = 466 nm (4.79). – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 7.6–7.5 (4 Aromaten- und 2 Olefin-H); 6.8–6.7 (4 Aromaten-H); 3.07 (s, 4H); 3.03 (s, 12H). – MS (70 eV): m/z (%) = 347 (37); 346 (100, M^{\oplus}); 345 (63); 302 (6); 173 (47); 172 (22); 159 (23); 158 (34); 134 (21); 115 (15).

2,5-Bis[(3,4-dimethoxyphenyl)methyl]cyclopentanon [**1**, Ar = 3,4-(CH₃O)₂C₆H₃]: 28.0 g (74%), Schmp. 190–192°C (Methanol) (Lit.¹⁰) 193–194°C). – IR (KBr): 1675 cm⁻¹ (C=O). – UV (Dichlormethan): λ_{max} (lg ϵ) = 466 nm (4.79). – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 7.55 (s, 2 Olefin-H); 7.3–6.9 (6 Aromaten-H); 3.9 (s, 12H); 3.1 (s, 4H). – MS (70 eV): m/z (%) = 381 (25); 380 (100, M^{\oplus}); 379 (42); 366 (4); 365 (18); 350 (4); 349 (15); 175 (4); 161 (3); 159 (3).

2-(2,2-Dimethylpropyliden)cyclopentanon (2) und **2-(Cyclohexylmethyl)cyclopentanon (3)** werden nach Lit.¹³) dargestellt.

2: Sdp. 100–102°C/20 Torr. – IR (Film): 1720 cm⁻¹ (C=O); 1638 (C=C). – UV (Dichlormethan): λ_{max} (lg ϵ) = 246 nm (4.05). – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 6.52 (1 Olefin-H, t, J = 2.5 Hz); 2.77 (2H, dt, J = 6; 2.5 Hz); 2.4–1.7 (4H); 1.20 (9H, s). – ¹³C-NMR (20 MHz, CDCl₃): δ = 206.8 (C=O); 145.0; 133.5; 32.7; 29.0 (3C); 26.8; 19.4. – MS (70 eV): m/z (%) = 152 (55, M^{\oplus}); 150 (11); 137 (35); 111 (9); 109 (21); 88 (11); 86 (65); 84 (100).

$C_{10}H_{16}O$ (152.2) Ber. C 78.89 H 10.60
Gef. C 79.02 H 10.37

3: Aufarbeitung durch Filtrieren des Rohprodukts über eine Kieselgelsäule (39 cm × 3 cm) mit Dichlormethan als Laufmittel; nach rotierend Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. hinterbleiben 45.4 g (85%) eines Öls, n_D^{20} = 1.5123. – IR (Film): 1720 cm⁻¹ (C=O); 1645 (C=C). – UV (Dichlormethan): λ_{max} (lg ϵ) = 247 nm (3.92). – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 6.35 (1 Olefin-H, dt, J = 9; 2 Hz); 2.60 (2H, dt, J = 7; 2 Hz); 2.45–1.0 (15H). – ¹³C-NMR (20 MHz, CDCl₃): δ = 207.6 (C=O); 140.8; 135.1; 38.4; 38.1; 31.3 (2C); 26.2; 25.4; 25.1 (2C); 19.5. – MS (70 eV): m/z (%) = 179 (9, $M^{\oplus} + 1$); 178 (80, M^{\oplus}); 163 (2); 150 (3); 149 (8); 135 (7); 121 (10); 107 (10); 97 (100); 95 (46).

$C_{12}H_{18}O$ (178.3) Ber. C 80.85 H 10.18
Gef. C 80.66 H 10.27

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 2-(2,2-Dimethylpropyliden)-5-(arylmethyl)cyclopentanonen (4) und 2-(Cyclohexylmethyl)-5-(arylmethyl)cyclopentanonen (5): Die Lösung von 3.04 g (20 mmol) **2** bzw. 3.56 g (20 mmol) **3** und 20 mmol des Aldehyds in 50 ml wasserfreiem THF wird unter Argon mit ca. 50–100 mg *K-tert*-butylat versetzt. Die Mischung erwärmt sich leicht und wird magnetisch gerührt. Man erwärmt weiter auf ca. 60°C (6–8 h, DC-Kontrolle; bei **2** nur 30 min). Das Lösungsmittel wird rotierend verdampft, und die Rohprodukte werden durch eine kurze Kieselgelsäule (20 cm × 3 cm) filtriert (Elutionsmittel Dichlormethan).

2-(2,2-Dimethylpropyliden)-5-(phenylmethyl)cyclopentanon (4a): 3.80 g (79%), Schmp. 89–91°C (Methanol). – IR (KBr): 1700 cm⁻¹ (C=O). – UV (Dichlormethan): λ_{max} (lg ϵ) = 323 nm (4.31). – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 7.6–7.3 (1 Olefin- und

5 Aromaten-H); 6.75 (1 Olefin-H, t, J = 1.5 Hz); 2.95 (4H, br. s, $\Delta v_{1/2}$ = 4 Hz); 1.20 (9H, s). – ¹³C-NMR (20 MHz, CDCl₃): δ = 196.6 (C=O); 147.5; 137.1; 134.5; 133.2; 130.5 (2C); 129.1; 128.6 (2C); 33.5; 29.3 (2C); 26.0; 24.1. – MS (70 eV): m/z (%) = 240 (100, M^{\oplus}); 239 (34); 225 (69); 197 (17); 183 (16); 169 (15); 155 (14); 141 (18); 115 (48); 91 (52).

$C_{17}H_{20}O$ (240.3) Ber. C 84.95 H 8.39
Gef. C 84.96 H 8.52

2-(2,2-Dimethylpropyliden)-5-[(4-methylphenyl)methyl]cyclopentanon (4b): 1.02 g (20%), Schmp. 113–115°C (Methanol). – IR (KBr): 1690 cm⁻¹ (C=O). – UV (Dichlormethan): λ_{max} (lg ϵ) = 333 nm (4.45). – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 7.5 (1 Olefin-H, s); 7.5–7.1 (4 Aromaten-H, AA'BB'); 6.7 (1 Olefin-H, t, J = 1.5 Hz); 2.9 (4H, br. s, $\Delta v_{1/2}$ = 4 Hz); 1.20 (5H, s). – ¹³C-NMR (20 MHz, CDCl₃): δ = 196.4 (C=O); 146.9; 139.3; 136.0; 134.6; 133.2; 133.0; 130.1 (2C); 33.4; 29.3 (3C); 26.0; 24.0; 21.1. – MS (70 eV): m/z (%) = 254 (50, M^{\oplus}); 239 (100); 183 (14); 169 (13); 155 (11); 143 (11); 129 (28); 115 (28); 105 (49); 91 (24).

Einkristalle von **4b** werden in einer evakuierten Pyrexampulle durch Sublimation bei einer Badtemperatur von 100°C im Verlauf von 7 d erhalten. Nach Auslese unter dem Polarisationsmikroskop werden die Kristallparameter am Vierkreisdiffraktometer bestimmt. **4b** kristallisiert triklin mit a = 5.875(1), b = 10.860(2), c = 13.108(2) Å, α = 65.99(1), β = 80.67(2) und γ = 83.52(1)°. Eine vollständige Strukturanalyse gelang nicht.

$C_{18}H_{22}O$ (254.4) Ber. C 84.99 H 8.72
Gef. C 84.53 H 8.53

2-(2,2-Dimethylpropyliden)-5-[(4-nitrophenyl)methyl]cyclopentanon (4c): 2.62 g (46%), Schmp. 151–153°C (Methanol). – IR (KBr): 1700 cm⁻¹ (C=O); 1515 und 1443 (NO₂). – UV (Dichlormethan): λ_{max} (lg ϵ) = 335 nm (4.29). – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 8.4–7.65 (4 Aromaten-H, AA'BB'); 7.55 (1 Olefin-H, t, J = 1.5 Hz); 6.85 (1 Olefin-H, t, J = 1.5 Hz); 3.0 (4H, br. s, $\Delta v_{1/2}$ = 4 Hz); 1.20 (9H, s). – ¹³C-NMR (20 MHz, CDCl₃): δ = 195.8 (C=O); 148.9; 147.2; 142.1; 141.1; 133.9; 130.7 (2C); 129.9; 123.7 (2C); 33.6; 29.2 (3C); 26.1; 23.9. – MS (70 eV): m/z (%) = 285 (100, M^{\oplus}); 270 (95); 242 (23); 239 (8); 228 (9); 217 (23); 216 (11); 181 (27); 115 (60).

$C_{17}H_{19}NO_3$ (285.3) Ber. C 71.56 H 6.71 N 4.91
Gef. C 71.24 H 6.66 N 4.83

2-(2,2-Dimethylpropyliden)-5-(4-pyridinylmethyl)cyclopentanon (4d): Reaktionszeit nur 30 min.; Elutionsmittel Essigsäureethylester; Ausb. 960 mg (20%), Schmp. 111–113°C (Tetrachlormethan). – IR (KBr): 1695 cm⁻¹ (C=O). – UV (Dichlormethan): λ_{max} (lg ϵ) = 308 nm (4.42). – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 8.7–8.65 (2 Aromaten-H); 7.45–7.35 (2 Aromaten-H und 1 Olefin-H); 6.80 (1 Olefin-H, t, J = 1.5 Hz); 2.9 (4H, br. s, $\Delta v_{1/2}$ = 2 Hz); 1.20 (9H, s). – ¹³C-NMR (20 MHz, CDCl₃): δ = 196.1 (C=O); 150.3 (2C); 149.1; 142.9; 141.2; 133.9; 129.8; 123.9 (2C); 33.75; 29.3 (3C); 26.1; 24.0. – MS (70 eV): m/z (%) = 241 (100, M^{\oplus}); 226 (81); 200 (17); 198 (24); 184 (24); 173 (16); 170 (12); 130 (11); 117 (20).

$C_{16}H_{19}NO$ (241.3) Ber. C 79.63 H 7.94 N 5.80
Gef. C 79.85 H 8.03 N 5.62

2-(Cyclohexylmethyl)-5-(phenylmethyl)cyclopentanon (5a): 1.76 g (33%), Schmp. 94–96°C (Methanol). – IR (KBr): 1690 cm⁻¹ (C=O). – UV (Dichlormethan): λ_{max} (lg ϵ) = 323 nm (4.43). – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 7.7–7.25 (5 Aromaten- und 1 Olefin-H); 6.60 (1 Olefin-H, dt, J = 9.5; 2.5 Hz); 3.15–2.55 (4H, mc); 2.2–2.0 (1H); 1.9–1.1 (10H, m). – ¹³C-NMR (20 MHz, CDCl₃): δ = 194.5 (C=O); 142.4; 138.1; 136.3; 135.7; 132.8; 130.4 (2C); 129.0; 128.5 (2C); 38.6; 31.4 (2C); 25.8; 25.7; 25.3 (2C); 23.3. –

MS (70 eV): m/z (%) = 266 (100, M^{\oplus}); 237 (3); 223 (6); 185 (25); 183 (21); 172 (51); 141 (7); 129 (12); 115 (30); 91 (32).

$C_{19}H_{22}O$ (266.4) Ber. C 85.67 H 8.33
Gef. C 85.23 H 8.21

2-(Cyclohexylmethyl)-5-[(4-methylphenyl)methyl]cyclopentan-
on (**5b**): 2.42 g (45%), Schmp. 140–142°C (Methanol). – IR (KBr): 1695 cm^{-1} (C=O). – UV (Dichlormethan): λ_{max} (lg ϵ) = 330 nm (4.41). – 1H -NMR (80 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.55 (1 Olefin-H, s); 7.45–7.2 (4 Aromaten-H); 6.60 (1 Olefin-H, dt, J = 9; 2.5 Hz); 3.15–2.5 (4H, mc); 2.45 (3H, s); 2.25–2.1 (1H, m); 1.85–1.15 (10H, m). – ^{13}C -NMR (20 MHz, $CDCl_3$): δ = 195.5 (C=O); 142.1; 139.3; 137.1; 136.3; 132.9 (2C); 130.4 (2C); 129.2 (2C); 38.5; 31.3 (2C); 25.7; 25.5; 25.2 (2C); 23.2; 21.1. – MS (70 eV): m/z (%) = 280 (100, M^{\oplus}); 265 (98); 199 (27); 197 (26); 186 (57); 183 (39); 171 (19); 129 (42); 115 (39); 105 (51).

$C_{20}H_{24}O$ (280.4) Ber. C 85.66 H 8.62
Gef. C 85.37 H 8.81

2-(Cyclohexylmethyl)-5-[(4-nitrophenyl)methyl]cyclopentan-
on (**5c**): 2.80 g (45%), Schmp. 175–177°C (Methanol). – IR (KBr): 1695 cm^{-1} (C=O); 1515 und 1350 (NO_2). – UV (Dichlormethan): λ_{max} (lg ϵ) = 338 nm (4.47). – 1H -NMR (80 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.3–7.65 (4 Aromaten-H, AA'BB'); 7.5 (1 Olefin-H, t, J = 1.5 Hz); 6.65 (1 Olefin-H, dt, J = 9; 2 Hz); 3.2–2.6 (4H, mc); 2.2–2.0 (1H, m); 1.9–1.0 (10H, m). – ^{13}C -NMR (20 MHz, $CDCl_3$): δ = 195.1 (C=O); 147.3; 144.1; 142.2; 135.7; 132.3; 130.7 (2C); 129.8; 123.7 (2C); 38.8; 31.3 (2C); 25.6; 25.3; 25.2 (2C); 23.3. – MS (70 eV): m/z (%) = 311 (90, M^{\oplus}); 294 (4); 281 (8); 254 (7); 243 (22); 231 (13); 230 (64); 226 (9); 218 (22); 217 (100).

$C_{19}H_{21}NO_3$ (311.4) Ber. C 73.29 H 6.80 N 4.50
Gef. C 73.31 H 6.62 N 4.25

2-(Cyclohexylmethyl)-5-(4-pyridinylmethyl)cyclopentan-
on (**5d**): 2.51 g (47%), Schmp. 118–120°C (Tetrachlormethan). – IR (KBr): 1700 cm^{-1} (C=O). – UV (Dichlormethan): λ_{max} (lg ϵ) = 309 nm (4.48). – 1H -NMR (80 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.7–8.6 (2 Aromaten-H); 7.4–7.3 (2-Aromaten-H); 7.35 (1 Olefin-H, s); 6.70 (1 Olefin-H, dt, J = 9.5; 2.5 Hz); 3.2–2.6 (4H, mc); 2.5–2.0 (1H, m); 1.9–1.0 (10H, m). – ^{13}C -NMR (20 MHz, $CDCl_3$): δ = 194.9 (C=O); 150.0 (2C); 143.9; 142.6; 135.5; 129.4 (2C); 124.0; 123.7; 38.6; 31.2 (2C); 25.7; 25.5; 25.1 (2C); 23.1. – MS (70 eV): m/z (%) = 267 (94, M^{\oplus}); 199 (20); 187 (11); 186 (60); 184 (10); 174 (20); 173 (100); 172 (20); 144 (10); 130 (9).

$C_{18}H_{21}NO$ (267.4) Ber. C 80.86 H 7.92 N 5.24
Gef. C 80.73 H 8.08 N 5.28

Allgemeine Vorschrift zur Belichtung im kristallinen Zustand: Ein 500-W-Hg-Hochdruckbrenner mit wasserdurchflossenen Tauchkühler als Solidex (Kern NS 45) wird in ein Glasrohr (Hülse NS 45, \varnothing 8 cm) mit Gaseinlaß und -Auslaß eingesetzt. Im Innern des Rohres wird in Höhe der Brennzonen eine gesättigte Lösung bzw. Suspension der zu belichtenden Substanz in Dichlormethan aufgetragen, so daß sich nach Verdunsten des Lösungsmittels und Trocknen ein gleichmäßiger Kristallfilm bildete. Diese Kombination wird in ein Kältebad von 0°C soweit eingeführt, daß die ca. 10 cm hohe Kristallzone vollständig unter die Flüssigkeitsoberfläche taucht. Man spült die Apparatur ca. 10–15 min mit Argon und belichtet anschließend so lange, wie es bei den einzelnen Verbindungen angegeben ist.

(5 α ,6 β ,11 α ,12 β)-11-tert-Butyl-2-[(E)-2,2-dimethylpropyliden]-8-[(E)-phenylmethyl]-12-phenyl-dispiro[4.0.4.2]dodecan-1,7-dion (**6Bu-a**): 1.00 g (4.2 mmol) kristallisiertes **4a** werden 3 h belichtet. Präp. DC an 200 g Kieselgel mit Dichlormethan liefert 760 mg (76%) **6Bu-a** neben 240 mg (24%) **4a**. Schmp. 196–198°C (Me-

thanol). – IR (KBr): 1705 cm^{-1} (C=O). – UV (Dichlormethan): λ_{max} (lg ϵ) = 309 nm (4.41), 262 (4.33). – 1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.5–7.15 (10 Aromaten-, 1 Olefin-H); 6.64 (1 Olefin-H, t, J = 1.5 Hz); 4.04 (1H, AB, J = 12.5 Hz); 3.30 (1H, BA, J = 12.5 Hz); 2.84 (1H, ddAB, J = 16.5; 7.5; 1.5 Hz); 2.75–2.6 (1H, XAB, J = 6.5 Hz); 2.45 (1H, ddAB, J = 16.5; 9; 2 Hz); 2.38–1.90 (4H, m); 1.09 (1H, dt, J = 12.5; 8 Hz); 0.97 (9H, s); 0.87 (9H, s). – ^{13}C -NMR [20.1 MHz, $CDCl_3$, APT-Messung mit $J(^{13}C-H)$ = 125 Hz; für C, CH_2 = (+); CH, CH_3 = (–)]: δ = 205.0 (C=O) (+); 204.9 (C=O) (+); 146.5 (–); 139.2 (+); 135.8 (+); 135.6 (+); 134.4 (+); 132.7 (–); 130.4 (2C) (–); 129.4 (–); 129.2 (2C) (–); 128.7 (2C) (–); 128.2 (2C) (–); 126.7 (–); 60.1 (2C) (+); 45.9 (–); 41.6 (–); 33.4 (+); 33.3 (+); 29.2 (3C) (–); 28.6 (3C) (–); 27.5 (+); 26.0 (+); 25.1 (+); 24.6 (+). – MS (70 eV): m/z (%) = 480 (23, M^{\oplus}); 424 (4); 423 (9); 396 (4); 395 (13); 375 (3); 321 (13); 320 (36); 280 (22); 242 (20); 241 (100); 240 (20); 160 (11).

$C_{34}H_{40}O_2$ (480.7) Ber. C 84.95 H 8.39
Gef. C 84.47 H 8.42

(5 α ,6 β ,11 α ,12 β)-11-tert-Butyl-2-[(E)-2,2-dimethylpropyliden]-8-[(E)-(4-methylphenylmethyl)-12-(4-methylphenyl)dispiro[4.0.4.2]dodecan-1,7-dion (**6Bu-b**) und (5 α ,6 β ,11 α ,12 β)-2,8-Bis[(E)-2,2-dimethylpropyliden]-11,12-bis(4-methylphenyl)dispiro[4.0.4.2]dodecan-1,7-dion (**7Bu-b**): 700 mg (2.75 mmol) kristallisiertes **4b** werden 7 h belichtet. Präp. DC an 200 g Kieselgel mit Cyclohexan/Dichlormethan (1:1) ergibt 90 mg (13%) **6Bu-b**, Schmp. 211 bis 213°C (Methanol), und 36 mg (5%) **7Bu-b**, Schmp. 167–169°C (Methanol), neben Oligomeren und 280 mg (40%) **4b**.

6Bu-b: IR (KBr): 1705 cm^{-1} (C=O). – UV (Dichlormethan): λ_{max} (lg ϵ) = 319 nm (4.35), 261 (4.12). – 1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.47 (1 Olefin-H, s, $\Delta\nu_{1/2}$ = 6 Hz); 7.4–7.3 (2 Aromaten-H); 7.2–7.0 (6 Aromaten-H); 6.59 (1 Olefin-H, t, J = 2 Hz); 4.0 (1H, AB, J = 12.5 Hz); 3.26 (1H, BA, J = 12.5 Hz); 2.79 (1H, ddAB, J = 16.5; 8; 2 Hz); 2.75–2.6 (1H, XAB, J = 6.5 Hz); 2.50–1.90 (5H); 2.38 (3H, s); 2.31 (3H, s); 1.9 (1H, dt, J = 12; 9.5 Hz); 0.95 (9H, s); 0.87 (9H, s). – ^{13}C -NMR [20.1 MHz, $CDCl_3$; APT-Messung mit $J(^{13}C-H)$ = 125 Hz]: δ = 205.2 (C=O) (+); 205.0 (C=O) (+); 146.3 (–); 139.9 (+); 136.2 (2C) (+); 135.3 (+); 135.1 (+); 134.5 (2C) (+); 132.8 (–); 130.5 (–); 129.5 (2C) (–); 129.1 (2C) (–); 128.9 (2C) (–); 60.1 (2C) (+); 45.9 (–); 41.3 (–); 33.4 (+); 33.3 (+); 29.2 (2C) (–); 28.6 (3C) (–); 27.5 (+); 26.0 (+); 25.0 (+); 24.6 (+); 21.4 (–); 21.0 (–). – MS (70 eV): m/z (%) = 508 (39, M^{\oplus}); 452 (9); 451 (18); 433 (4); 424 (10); 423 (29); 335 (36); 334 (95); 294 (47); 279 (17); 256 (20); 255 (87); 254 (18); 239 (26); 174 (51); 159 (78); 105 (100).

$C_{36}H_{44}O_2$ (508.7) Ber. C 84.99 H 8.72
Gef. C 85.02 H 8.64

Zur Anreicherung des Trimeren für die MS-Analyse wird die Mutterlauge von **7Bu-b** erneut durch präp. DC getrennt und die Trimerenfraktion aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 118–120°C. – Vierringfragmentierungen im 70 eV-MS: s. o.; vor der Messung des Spektrums wurde die vollständige Verdampfung der Dimerenverunreinigungen abgewartet.

7Bu-b: IR (KBr): 1705 cm^{-1} (C=O). – UV (Dichlormethan): λ_{max} (lg ϵ) = 253 nm (4.32). – 1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.40–6.84 (8 Aromaten-H); 6.65 (2 Olefin-H, t, J = 2 Hz); 4.45 (2H, s); 2.60 (2H, ddAB, J = 16.5; 7.5; 2 Hz); 2.45–2.10 (2H, m); 2.26 (6H, s); 2.1–1.9 (2H, mc); 1.35–1.15 (2H, m); 1.08 (18H, s). – MS (70 eV): m/z (%) = 508 (10, M^{\oplus}); 480 (5); 451 (2); 423 (2); 384 (14); 301 (17); 300 (37); 255 (53); 254 (23); 239 (23); 208 (100); 105 (43).

$C_{36}H_{44}O_2$ (508.7) Ber. C 84.99 H 8.72
Gef. C 84.67 H 8.85

(5 α ,6 β ,11 α ,12 β)-11-Cyclohexyl-2-[(E)-cyclohexylmethyl]-8-[(E)-phenylmethyl]-12-phenyldispiro[4.0.4.2]dodecan-1,7-dion (**6Ch-a**): 1.00 g (3.75 mmol) kristallisiertes **5b** werden 4.5 h belichtet. Präp. DC an 200 g Kieselgel mit Cyclohexan/Dichlormethan (1:1) ergibt 280 mg (28%) **6Ch-a** neben Oligomeren. Schmp. 183–185°C (2-Propanol). Bei 2.5 h Belichtung erhält man 180 mg (18%) **6Ch-a** neben Oligomeren und 140 mg (14%) **5b**.

6Ch-a: IR (KBr): 1705 cm⁻¹ (C=O). – UV (Dichlormethan): λ_{\max} (lg ϵ) = 309 nm (4.36), 261 (4.38). – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 7.48–7.13 (1 Olefin- und 10 Aromaten-H); 6.48 (1 Olefin-H, dt, J = 9.5; 2 Hz); 3.70 (1 H, AB, J = 12 Hz); 3.02 (1 H, dBA, J = 12; 9.5 Hz); 2.90 (1 H, ddAB, J = 17; 7.5; 2 Hz); 2.58 (1 H, dAB, J = 13.5; 7.5 Hz); 2.42–1.15 (3H); 2.05–1.76 (3H); 1.66–0.94 (20H); 0.81 (2H). – ¹³C-NMR (20 MHz, CDCl₃): δ = 205.1 (C=O); 204.2 (C=O); 141.7; 139.3; 136.0; 135.3 (2C); 132.5; 130.3 (2C); 129.2; 128.5 (4C); 128.0 (2C); 126.3; 61.2; 58.0; 43.2; 41.3; 39.4; 38.2; 31.3; 31.0 (2C); 30.6; 27.0; 25.9 (2C); 25.4 (2C); 25.0 (2C); 24.1; 23.5 (2C). – MS (70 eV): m/z (%) = 532 (19, M⁺); 449 (6); 421 (10); 382 (5); 352 (11); 347 (27); 346 (80); 306 (16); 268 (29); 267 (100); 266 (35); 265 (26); 186 (26); 185 (87).

C₃₈H₄₄O₂ (532.7) Ber. C 85.67 H 8.33
Gef. C 85.54 H 8.51

(5 α ,6 β ,11 α ,12 β)-11-Cyclohexyl-2-[(E)-cyclohexylmethyl]-8-[(E)-(4-methylphenyl)methyl]-12-(4-methylphenyl)dispiro[4.0.4.2]dodecan-1,7-dion (**6Ch-b**): 900 mg (3.2 mmol) kristallisiertes **5b** werden 5 h belichtet. Präp. DC an 200 g Kieselgel mit Cyclohexan/Dichlormethan (1:1) ergibt 285 mg (32%) **6Ch-b** neben 106 mg (12%) **5b** und Oligomeren. Schmp. 111–113°C (Methanol). – IR (KBr): 1705 cm⁻¹ (C=O). – UV (Dichlormethan): λ_{\max} (lg ϵ) = 318 nm (4.35); 262 (4.30). – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 7.40 (1 Olefin-H, br. s, $\Delta v_{1/2}$ = 4 Hz); 7.35–7.05 (8 Aromaten-H); 6.45 (1 Olefin-H, dt, J = 9; 1.5 Hz); 3.70 (1 H, AB, J = 11 Hz); 3.10–1.75 (7H); 2.35 (3H, s); 2.30 (3H, s); 1.7–0.5 (20H). – ¹³C-NMR (20 MHz, CDCl₃): δ = 205.2 (C=O); 204.4 (C=O); 141.6; 139.7; 136.3; 135.8 (2C); 135.1; 132.6 (2C); 130.4 (2C); 129.3 (2C); 128.8 (2C); 128.3 (2C); 61.2; 58.0; 43.0; 41.4; 39.5; 38.3; 31.4; 31.0; 30.7; 27.0; 26.2 (2C); 25.9 (2C); 25.5 (2C); 25.1 (2C); 24.2; 23.6 (2C); 21.2; 20.8. – MS (70 eV): m/z (%) = 560 (14, M⁺); 477 (7); 449 (5); 361 (14); 360 (35); 282 (27); 281 (90); 280 (49); 279 (36); 200 (35); 199 (49); 105 (100).

C₄₀H₄₈O₂ (560.8) Ber. C 85.66 H 8.62
Gef. C 85.31 H 8.62

Zur Anreicherung des Trimeren wird die Oligomerenfraktion erneut durch präp. DC getrennt und die Trimerenfraktion aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 106–108°C. – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 7.6–6.9 (m); 6.51 (1H, br. d, J = 9, $\Delta v_{1/2}$ = 6 Hz); 4.50 (2H, s); 2.36 (3H, s); 2.29 (6H, s); 3.0–0.6 (m); Reinheit: ca. 90%. – Verringrungsfragmentierungen im 70 eV-MS: s. o.

(5 α ,6 β ,7 β ,12 α)-2,9-Bis[(E)-2,2-dimethylpropyliden]-6,12-bis(4-nitrophenyl)dispiro[4.1.4.1]dodecan-1,8-dion (**8Bu-c**): 850 mg (3.0 mmol) kristallisiertes **4c** werden 6 h belichtet. Präp. DC an 200 g Kieselgel mit Dichlormethan liefert 615 mg (72%) **8Bu-c**, Schmp. 291–293°C (Dichlormethan/Methanol), und Oligomere (**4c** läßt sich nicht mehr nachweisen). – IR (KBr): 1707 cm⁻¹ (C=O), 1521 und 1348 (NO₂). – UV (Dichlormethan): λ_{\max} (lg ϵ) = 284 nm (sh, 4.30), 258 (4.48). – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 8.12 und 7.44 (8 Aromaten-H, AA'XX'); 6.40 (2 Olefin-H, t, J = 1 Hz); 4.48 (2H, s); 2.80–2.65 (4H); 2.41 (2H, mc); 1.57 (2H, dt, J = 12; 7.5 Hz); 0.93 (18H, s). – ¹³C-NMR (20.1 MHz, CDCl₃; APT-Messung mit $J(^{13}\text{C}-\text{H})$ = 125 Hz): δ = 205.2 (2C) (C=O) (+); 149.0 (2C) (–); 147.1 (2C) (+); 144.5 (2C) (+); 132.4 (2C) (+); 130.7 (4C) (–); 123.3 (4C) (–); 57.5 (2C) (+); 53.2 (2C)

(–); 33.7 (2C) (+); 32.7 (2C) (+); 29.2 (6C) (–); 23.5 (2C) (+). – MS (70 eV): m/z (%) = 570 (8, M⁺); 552 (5); 537 (4); 513 (1); 418 (4); 403 (3); 310 (13); 287 (19); 286 (100); 285 (54); 271 (9); 270 (43).

C₃₄H₃₈N₂O₆ (570.7) Ber. C 71.56 H 6.71 N 4.91
Gef. C 71.24 H 6.73 N 4.89

(5 α ,6 β ,7 β ,12 α)-2,9-Bis[(E)-2,2-dimethylpropyliden]-6,12-di-4-pyridinylispiro[4.1.4.1]dodecan-1,8-dion (**8Bu-d**): 500 mg (2.1 mmol) kristallisiertes **4d** werden 4.5 h belichtet. Präp. DC an 200 g Kieselgel mit Essigsäure-ethylester ergibt 316 mg (63%) **8Bu-d**, Schmp. 262–264°C (Tetrachlormethan), neben Oligomeren (**4d** läßt sich nicht nachweisen). – IR (KBr): 1705 cm⁻¹ (C=O). – UV (Dichlormethan): λ_{\max} (lg ϵ) = 255 nm (4.28). – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 8.40 und 7.05 (8 Aromaten-H, AA'XX'); 6.30 (2 Olefin-H, t, J = 1 Hz); 4.20 (2H, s); 2.8–2.0 (6H, m); 1.45 (2H, dt, J = 11; 1 Hz); 0.80 (18H, s). – ¹³C-NMR (20 MHz, CDCl₃): δ = 205.2 (2C=O); 149.6 (4C); 148.7 (2C); 145.7 (2C); 132.4 (2C); 124.7 (4C); 56.6 (2C); 52.5 (2C); 33.5 (2C); 32.4 (2C); 29.0 (6C); 23.3 (2C). – MS (70 eV): m/z (%) = 482 (19, M⁺); 467 (6); 425 (8); 266 (12); 243 (9); 242 (53); 241 (100); 240 (6); 227 (5); 266 (23).

C₃₂H₃₈N₂O₂ (482.6) Ber. C 79.63 H 7.94 N 5.80
Gef. C 79.71 H 7.82 N 5.82

(5 α ,6 β ,7 β ,12 α)-2,9-Bis[(E)-cyclohexylmethyl]-6,12-bis(4-nitrophenyl)dispiro[4.1.4.1]dodecan-1,8-dion (**8Ch-c**): 900 mg (2.9 mmol) kristallisiertes **5c** werden 5 h belichtet. Präp. DC an 200 g Kieselgel mit Cyclohexan/Dichlormethan (4:1) ergibt 390 mg (43%) **8Ch-c**, Schmp. 263–265°C (Methanol), neben Oligomeren und Spuren unverbrauchtem **5c**. – IR (KBr): 1705 cm⁻¹ (C=O); 1515 und 1350 (NO₂). – UV (Dichlormethan): λ_{\max} (lg ϵ) = 291 nm (sh, 4.43), 262 (4.65). – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 8.10 und 7.43 (8 Aromaten-H, AA'XX'); 6.30 (2 Olefin-H, dt, J = 9.5; 1 Hz); 4.30 (2H, s); 2.71 (2H, dd, J = 12.5; 6 Hz); 2.52 (2H, dAB, J = 17; 9 Hz); 2.38–2.20 (2H, m); 2.00 (2H, mc); 1.72–1.45 (10H); 1.3–1.0 (10H); 0.91 (2H, dt, J = 11; 1 Hz). – ¹³C-NMR (20 MHz, CDCl₃): δ = 204.5 (2C=O); 146.9 (2C); 144.4 (2C); 143.9 (2C); 133.9 (2C); 130.6 (4C); 123.2 (4C); 58.4 (2C); 53.1 (2C); 38.5 (2C); 32.4 (2C); 31.3 (2C); 31.0 (2C); 25.5 (2C); 25.0 (4C); 22.6 (2C). – MS (70 eV): m/z (%) = 622 (11, M⁺); 605 (5); 604 (7); 509 (4); 444 (5); 336 (18); 313 (27); 312 (100); 311 (85); 309 (10).

C₃₈H₄₂N₂O₆ (622.8) Ber. C 73.29 H 6.80 N 4.50
Gef. C 73.10 H 6.69 N 4.37

(5 α ,6 β ,7 β ,12 α)-2,9-Bis[(E)-cyclohexylmethyl]-6,12-di-4-pyridinylispiro[4.1.4.1]dodecan-1,8-dion (**8Ch-d**): 870 mg (3.25 mmol) kristallisiertes **5d** werden 7 h belichtet. Präp. DC an 200 g Kieselgel mit Essigsäure-ethylester ergibt 40 mg (5%) **8Ch-d**, Schmp. 174–176°C (Zers.) (Tetrachlormethan), neben Oligomeren und 650 mg (75%) unverbrauchtem **5d**. – IR (KBr): 1710 cm⁻¹ (C=O). – UV (Dichlormethan): λ_{\max} (lg ϵ) = 258 nm (4.20). – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 8.5 und 7.2 (8 Aromaten-H, AA'XX'); 6.3 (2 Olefin-H, dt, J = 9; 2 Hz); 4.3 (2H, s); 2.9–0.6 (30H). – MS (70 eV): m/z (%) = 534 (12, M⁺); 441 (3); 440 (7); 413 (4); 385 (4); 292 (7); 269 (17); 268 (78); 267 (100); 266 (6).

C₃₆H₄₂N₂O₂ (534.8) Ber. C 80.86 H 7.92 N 5.24
Gef. C 80.80 H 8.13 N 5.27

CAS-Registry-Nummern

1 (Ar = 4-ClC₆H₄): 106115-45-1 / **1** (Ar = 4-CH₃OC₆H₄): 106115-46-2 / **1** (Ar = 4-CH₃C₆H₄): 106115-47-3 / **1** (Ar = 4-Me₂NC₆H₄): 106115-48-4 / **1** (Ar = 3,4-(CH₃O)₂C₆H₃): 106115-49-5 / **1** (Aldehyd Ar = 4-ClC₆H₄): 104-88-1 / **1** (Aldehyd Ar = 4-CH₃OC₆H₄): 123-11-5 / **1** (Aldehyd Ar = 4-CH₃C₆H₄): 104-87-0 / **1** (Aldehyd Ar = 4-(CH₃)₂NC₆H₃): 100-10-7 / **1** (Aldehyd Ar = 3,4-(CH₃O)₂C₆H₃): 120-14-9 / **2**: 106115-43-9 / **3**: 106115-44-0 / **4a**: 106115-50-8 / **4b**:

106115-51-9 / **4c**: 106115-52-0 / **4d**: 106115-53-1 / **5a**: 106115-54-2 / **5b**: 106115-55-3 / **5c**: 106115-56-4 / **5d**: 106115-57-5 / **6 Bu-a**: 106115-58-6 / **6 Bu-b**: 106115-59-7 / **6 Ch-a**: 106115-63-3 / **6 Ch-b**: 106115-64-4 / **7 Bu-b**: 106115-60-0 / **8 Bu-c**: 106115-61-1 / **8 Bu-d**: 106115-62-2 / **8 Ch-c**: 106115-65-5 / **8 Ch-d**: 106115-66-6 / ArCHO (Ar = 4-Pyridinyl): 872-85-5 / ArCHO (Ar = C₆H₅): 100-52-7 / ArCHO (Ar = 4-O₂NC₆H₄): 555-16-8 / Cyclopentanon: 120-92-3

¹⁾ M. D. Cohen in C. M. J. Schmidt et al. *Solid State Photochemistry, Monographs in Modern Chemistry*, Herausg. D. Ginsburg, Verlag Chemie, Weinheim 1976; A. R. West, *Solid State Chemistry and its Applications*, Wiley, New York 1984.

²⁾ G. Kaupp, I. Zimmermann, *Angew. Chem.* **93** (1981) 1107; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 1018.

³⁾ C. R. Theocharis, W. Jones, J. M. Thomas, M. Motevalli, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1984**, 71

⁴⁾ G. Kaupp, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 844; "The Woodward Hoffmann Rules and Thereafter", Univ. Freiburg, 1974.

⁵⁾ M. Kafory, G. Kaupp, unveröffentlicht; unsere Daten weisen eine zweizählige Achse aus (zweimal 3.734 Å), die in Lit.³⁾ nur näherungsweise vorhanden ist (3.714 und 3.725 Å).

⁶⁾ H. Hopf, *Angew. Chem.* **96** (1984) 947; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 893.

⁷⁾ O. Wallach, H. Mallison, K. V. Martins, *Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen* **1907**, 399 [*Chem. Zentralbl.* **79** (1908) 637].

⁸⁾ D. Vorländer, K. Hobohm, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **29** (1896) 1836.

⁹⁾ Lilly, Eli u. Co (W. B. Scanlon, Erf.), Ger. Offen. 2245518, 26. Apr. 1973; US Appl. 182123, 20. Sept. 1971 [*Chem. Abstr.* **79** (1973) 53023x].

¹⁰⁾ A. R. Poggi, A. Maccioni, E. Mariongin, *Ann. Chim. (Rome)* **49** (1959) 1283.

¹¹⁾ G. Kaupp, D. Schmitt, *Chem. Ber.* **114** (1981) 1893.

¹²⁾ G. Kaupp, D. Matthies, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2387.

¹³⁾ A. Ijima, K. Takahashi, *Chem. Pharm. Bull.* **21** (1973) 215.

[93/86]