

Photoreaktionen im Kristall mit Ethenen: Selektivitäten und gezielte Kristallgestaltung

Gerd Kaupp*, Herbert Frey und Gabriele Behmann

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

Eingegangen am 19. Mai 1988

Die Photodimerisierung im Kristall von sterisch gehinderten Dimethylen-cyclopentanonen **1** und Trimethylen-cyclopentanen **4** führen zu *E/Z*-Isomerisierungen und 1,5-H-Verschiebungen. Bei den Heterostilbenen **6** bestimmt die Polarität (Dipolmoment) offenbar die Kristallpackung und das stereochemische Ergebnis der Kristallphotodimerisierung. Starke Ladungsasymmetrie (**6a–g**) führt zu *K(opf)/S(chwanz)-syn*-Dimeren **7** entsprechend der für **6c** röntgenographisch ermittelten Molekülpackung im Kristall. Bei geringer Ladungsasymmetrie (**6h**) sind die Kristalle photostabil und bei mittlerer Polarität gibt es im Sinne der Mehrprodukte-Topochemie *K/S-syn*- und *K/K-syn*-Dimere (**7** und **8**), in Einzelfällen auch nur **8**. Die Stereochemie wird durch Vergleich mit den ¹H-NMR-Parametern von Truxill- und Truxinsäureestern belegt. Bifunktionelle Heterostilbene wie **12c** sind im Kristall photostabil. Erst stark polare Methoxycarbonyl- (**13**) und Acetyl-Gruppen (**17**, **21**) führen wieder zu photoreaktiven Kristallpackungen. Dies wird bei **17** auch durch Röntgenstrukturanalyse gezeigt. Wegen wohldefinierter Bewegungsmöglichkeiten entstehen drei Produkte. Auch **13** und **21** bilden mehrere Produkte bei der Photoreaktion im Kristall.

Photodimerisierungen im Kristall unterliegen häufig der topochemischen Kontrolle¹⁾ nach den Regeln von Schmidt und Cohen. Besonders interessant erscheint das Phänomen der Mehrprodukte-Topochemie, das inzwischen wiederholt beobachtet wurde²⁾ und für das sich erste Erklärungen abzeichnen^{2a)}. Mittels unsymmetrischer Substitution lassen sich sterische und elektrostatische Effekte gezielt einsetzen, um Photodimerisierbarkeiten und Regioselektivitäten zu beeinflussen. Wir berichten hier über weitere Entwicklungen und praktische Nutzungen dieser Prinzipien.

Festkörperphotolyse von 2,5-Dimethylen-1-cyclopentanon-Derivaten

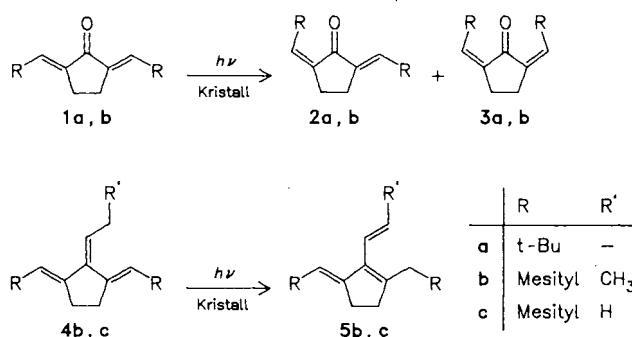
Wie bekannt²⁾ behindert sperrige symmetrische Substitution photochemische [2 + 2]-Dimerisierungen im Kristall. Sie führt entweder bis zur Photostabilität (mehrere Beispiele in Lit.^{2a)}) oder zu Ausweichreaktionen. So schaffen offenbar die Mesityl- oder *tert*-Butyl-Gruppen in **1a, b**³⁾ so viel freien Raum im Kristall, daß *E/Z*-Isomerisierungen oder 1,5-H-Verschiebungen bei der Festkörperphotolyse beobachtet werden können (keinerlei Dimerisierung).

Interessanterweise lassen sich nicht nur die *E,Z*-Isomeren **2** (13 bzw. 8%), sondern auch die besonders gehinderten *Z,Z*-Isomeren **3** (2 bzw. 9%) erhalten, isolieren und charakterisieren (s. Exp. Teil). Mit der 1,5-H-Verschiebung im Kri-

Photoreactions in Crystals with Ethenes: Selectivities and Crystal Engineering

Photoreactions in crystals of sterically hindered dimethylenecyclopentanones **1** and trimethylenecyclopentanes **4** lead to *E/Z* isomerizations and 1,5-H shifts. The stereochemical result of the photodimerization in the crystalline state of the heterostilbenes **6** is apparently determined by the polarity (dipole moment), which governs the crystal packing as well. A strong dissymmetry of charge (as in **6a–g**) gives rise to *H(ead)/T(ail)-syn* dimers **7**. This correlates well with the molecular stacking in the crystals of **6c**, as determined by X-ray analysis. A low dissymmetry of charge (as in **6h**) leaves the crystals photostable. At medium polarity two products with *H/T-syn* and *H/H-syn* stereochemistry (**7** and **8**) or, in particular cases, only dimers of type **8** are formed. The precise stereochemistry is proved by comparison with the analyzed ¹H-NMR parameters of esters of truxillic and truxinic acids. Bifunctional heterostilbenes like **12c** are photostable in the crystalline state. However, strongly polar methoxycarbonyl (**13**) and acetyl groups (**17**, **21**) lead to photoreactive crystals again. In the case of **17** this is also shown by X-ray analysis. Due to well-defined possibilities of movement, there are three products formed in terms of multiproduct topochemistry. **13** and **21** also form several products upon photoreaction in the crystal.

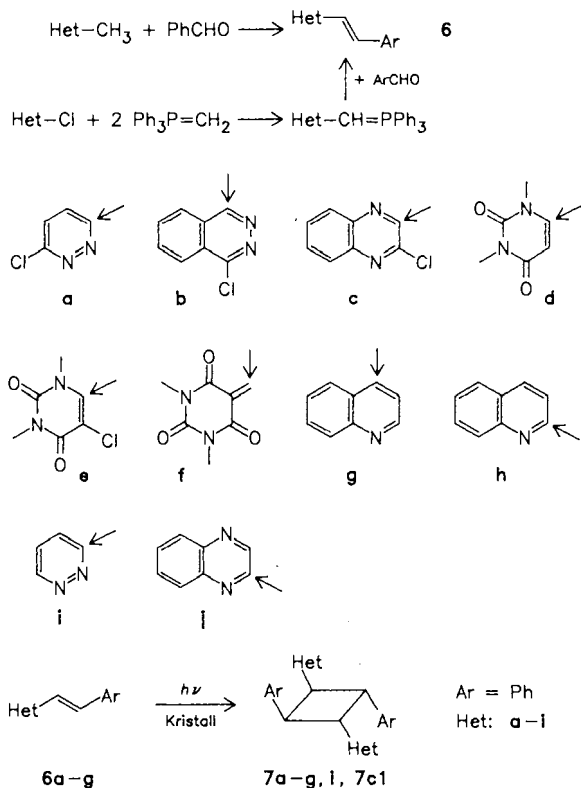
stall von **4b** (zu **5b**, 68%) konkurriert in geringem Umfang *E/Z*-Isomerisierung. Auch aus **4c** erhält man beim Belichten die 1,5-H-Verschiebung (zu **5c**, 23%), ohne daß die Kristalle schmelzen.



Festkörperphotolysen polarer Heterostilbene

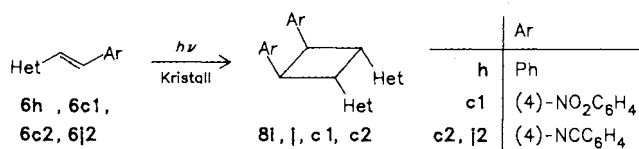
Die Polarität unsymmetrischer Heterostilbene sollte Kristallgitter schaffen, in denen die Moleküle so günstig orientiert sind, daß Photoreaktionen ermöglicht werden. Bei starker Ladungsunsymmetrie sind *K(opf)/S(chwanz)*-Orientierungen und bei Dipolkomponenten senkrecht zur Hauptachse zusätzlich *syn*-Anordnungen zu erwarten

(s. Lit.^{2a}). Um dies weiter zu testen, haben wir zahlreiche Heterostilbene durch Kondensation⁴) oder durch nucleophile (hetero)-aromatische Substitution⁵) synthetisiert. Die Heterocyklen wurden in weiten Grenzen variiert (a–j), um die allgemeine Verwertbarkeit aufzuzeigen (Synthesen im Exp. Teil).



Die aufgrund der elektrostatischen Eigenschaften getroffenen Vorhersagen wurden voll bestätigt: Man erhält nur die K/S-*syn*-Dimeren **7** bei der Kristallphotolyse von **6a–g** (offensichtlich Einzelprodukt-Topochemie). Wird die Polarität wie bei **6g** und **6h** verringert, so sinkt die Ausbeute beträchtlich (bei **7g**: 36%) oder man erreicht völlige Photostabilität (**6h**).

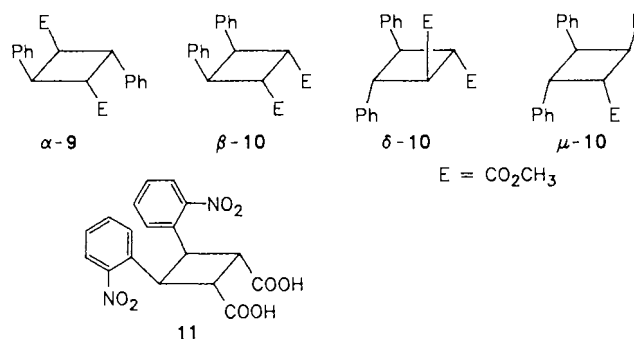
In Fällen mittlerer Polarität werden die polaren Kräfte eher von anderen gitterbestimmenden Faktoren modifiziert oder überspielt. Dies eröffnet dann die wichtige Möglichkeit der Mehrprodukte-Topochemie. Auch diese Erwartung wird bestätigt. So erhält man aus **6i** (anders als mit **6a**) das K/S-*syn*- (**7i**) und K/K-*syn*-Dimere (**8i**) ungefähr im Verhältnis 1:1.



Die globale Polarität kann auch dadurch verringert werden, daß am anderen Ende der Moleküle elektronenziehende Nitro- oder Cyano-Gruppen eingeführt werden. **7c1** und **8c1** entstehen im Verhältnis 1:4 aus **6c1**. Die Verbindungen

7c2 oder **7j2** werden gar nicht mehr beobachtet, sondern nur noch **8c2** bzw. **8j2**, wenn die Kristalle von **6c2** und **6j2** belichtet werden.

Die Konstitution der Produkte **7** (α -Truxillat-Typ) und **8** (β -Truxinat-Typ) ergibt sich aus den spektroskopischen Daten des Exp. Teil und der Tab. 1. Die Massenspektren zeigen für die K/S-Verbindungen **7** prominente Peaks bei $m/z = M^+ / 2$ entsprechend der einzigen Möglichkeit für die [2 + 2]-Cyclobutan-Spaltung. Bei den K/K-Derivaten **8** überwiegt auch die symmetrische Spaltung, wie man dies beim β -Truxinat-Typ erwarten sollte (vgl. *cis*-Effekt⁶), es erscheinen aber bei **8c2** und **8j2** auch die Fragmente der unsymmetrischen Spaltung (s. Exp. Teil). Zur weiteren Absicherung der geometrischen Isomerie dient die Analyse der von den Vierring-H im ¹H-NMR-Spektrum erhaltenen durchweg symmetrischen AA'BB'-Systeme im Vergleich zu Referenzmolekülen bekannter Stereochemie wie α -Truxillsäure-dimethylester (**9**)⁷, Truxinsäure-dimethylester (**10**)⁶ oder Derivat **11**⁸).

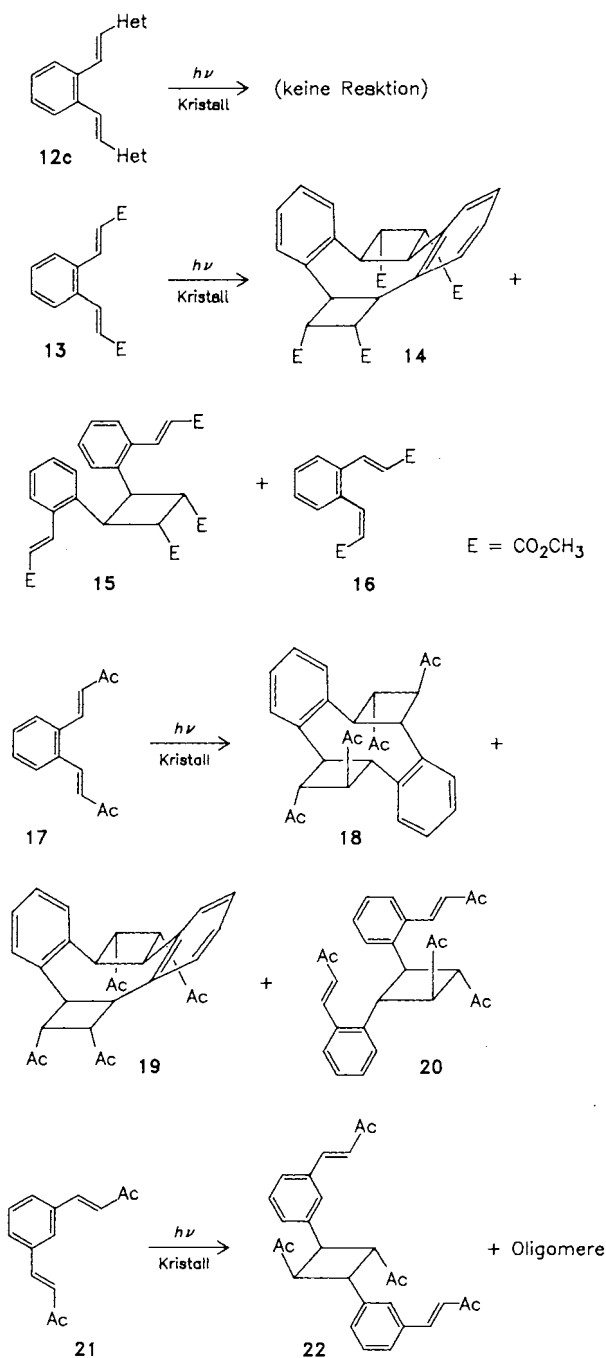


Tab. 1. Computersimulation der AA'BB'-Systeme in den ¹H-NMR-Spektren von **7**, **8**, **9**, **10**, **11**, **14**, **15**, **18**, **19**, **20**, **22** in CDCl₃; δ , J [Hz]

Verb.	δ_A	δ_B	J_{AB}	$J_{A'B'}$	$J_{AA'}$	$J_{BB'}$
α -9	4.39	3.93	7.0	11.0	-1.0	-1.0
7a	5.43	5.07	8.0	9.0	-1.0	-1.0
7b	5.90	5.30	7.5	10.5	-1.0	-1.0
7c	5.54	5.14	7.0	10.0	-0.5	-0.5
7d	4.38	4.07	7.0	10.0	-1.0	-1.0
7e	5.22	4.91	7.5	10.0	-1.0	-1.0
7f	5.31 ^{a)}	4.34	7.0	10.0	-1.0	-1.0
7g	5.22	4.89	7.0	10.0	-1.0	-1.0
7i	4.95	4.78	7.0	10.0	-1.0	-1.0
7c1	5.64	5.22	7.0	10.0	-0.5	-0.5
22	4.64	3.94	7.5	11.0	-1.0	-1.0
β -10	4.40	3.85	6.0	0.0	6.0	6.0
11 ^{b)}	5.01	4.09	6.0	0.0	6.0	6.0
8i	4.87	4.71	6.6	0.0	6.6	6.6
8j	5.27	4.97	6.5	0.0	6.5	6.5
8c1	5.28	5.17	7.0	0.0	7.0	7.0
8c2	5.22	5.09	6.7	0.0	6.7	6.7
14	4.39	3.90	5.6	0.0	5.6	5.6
15	4.78	3.89	6.3	0.0	6.3	6.3
19	4.13	3.93	5.6	0.0	5.6	5.6
δ -10	3.74	3.50	9.6	0.0	9.6	9.6
18	4.23	3.43	8.2	0.0	8.2	8.2
20	3.90	3.75	9.8	0.0	9.8	9.8
μ -10	4.60	3.91	10.25	-1.25	10.75	3.25

^{a)} Zusätzliche Kopplung mit $J = 9.1$ Hz zum Olefin-H bei $\delta = 7.88$. — ^{b)} In [D₆]Aceton.

Die Computersimulation ergibt für alle Derivate **7** nahezu dieselben Kopplungskonstanten wie bei α -**9** (s. Tab. 1). Auch das Erscheinungsbild der charakteristischen Multipletts bleibt innerhalb dieser Reihe unabhängig von den Variationen der δ -Werte nahezu unverändert. Davon grundlegend verschieden sind die Ergebnisse mit den Derivaten **8**, die in sehr charakteristischer Weise denen von β -**10** und **11** gleichen. Wieder haben die sehr unterschiedlichen Substituenten nur einen verhältnismäßig geringen Einfluß auf die Kopplungskonstanten und das Erscheinungsbild der betreffenden Multipletts. Man erkennt weiter, daß δ -**10** und μ -**10** keine guten Modelle für **8** sind (zur Analyse der Derivate **14**, **15**, **18**, **19**, **20**, **22** s. u.).



Zur Abrundung dieser Konstitutionsbeweise dient auch die Röntgenstrukturanalyse von **6c**. Sie zeigt, daß die nächstbenachbarten Addenden in der **7c** vorgehenden Orientierung im Kristall vorliegen (s. Abb. 1, 2).

Festkörperphotolysen bifunktionaler Alken-Systeme

Bei bifunktionalen Alken-Systemen liegen naturgemäß so komplizierte Beziehungen vor, daß die Vorhersage von Regioselektivitäten nahezu aussichtslos erscheinen muß. 1,2-Divinylbenzole sind geeignete Studienobjekte, die weniger leicht polymerisierende [2 + 2]-Photocycloadditionen eingehen sollten als 1,3- und 1,4-Divinylbenzole⁹. Da sich kristallines **12c** als photostabil erwies, wurde versucht, mit stärker elektronenziehenden Methoxycarbonyl- und Acetyl-Gruppen Photoreaktivität zu erreichen.

Aus dem Dicarbonsäureester **13** entsteht das K/K-*syn*-Zweifachdimer **14** (21%), neben **15** (15%)¹⁰ und **16** (ca. 6%). Anders verhält sich das Acetyl-Derivat **17**: Neben dem Zweifachdimeren **18** (42%) und **20** (20%) (beide mit der ungewohnten „ δ -Truxinat“-Konfiguration) entstehen nur geringe Mengen **19** (2%) mit der „ β -Truxinat“-Konfiguration wie bei **14**. Hier zwingt offenbar die besonders stark elektrostatisch wirkende Acetyl-Gruppe die Moleküle **17** bei der Kristallisation in eine K/K-*anti*-Orientierung, so wie das die Röntgenstrukturanalyse (s. Abb. 3, 4) bestätigt. Die verschiedenen Verbindungen sind verhältnismäßig einfach zu isolieren (s. Exp. Teil).

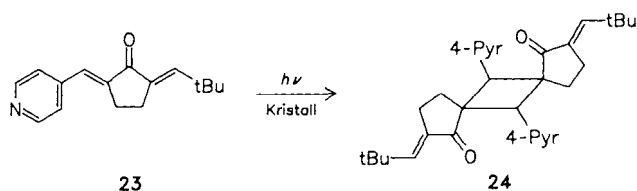
Kein Zweifachdimeres läßt sich bei der Photolyse von kristallinem **21** erhalten. Neben Oligomeren werden 30% des K/S-*syn*-Dimeren **22** isoliert.

Die Konstitution der Produkte **14**–**20** und **22** sind durch die spektroskopischen Daten (s. Exp. Teil) belegt. Die Stereochemie ergibt sich durch vollständige Analyse der durchweg symmetrischen ¹H-NMR-AA'BB'-Spinsysteme im Vergleich zu den Modellverbindungen der Tab. 1. Man sieht, daß **22** dem α -Truxillat-, dagegen **14**, **15** und **19** dem β -Truxinat-Typ zuzuordnen sind. Die *all-trans*-Anordnung der Substituenten bei **18** und **20** führt wie bei δ -**10** zu deutlich größeren Kopplungskonstanten als bei β -**10**, so daß eine zuverlässige Unterscheidung möglich ist, auch wenn in beiden Systemen die Kopplungen über den Ring verschwindend klein sind. Weitere Sicherheit vermitteln Massenspektren: Während für **19** so gut wie kein Fragment $m/z = 315$ [$M^+ - (H + 1,2\text{-Diacetylen})$] gefunden wird, ist in **18** (5%) und **20** (8%) diese Spaltungsart wegen der 1,3-Wechselwirkung über den Ring gefördert (vgl. *cis*-Effekt⁶).

Anmerkungen

Die Polarität der Heterostilbene läßt sich wie erwartet als Mittel der gezielten Kristallgestaltung (Crystal Engineering) nutzen, auch wenn keine starken sterischen Wechselwirkungen mitwirken. Dies ist von erheblicher präparativer Bedeutung und Ausbaufähigkeit. Ein globales Maß für die polaren Effekte ist das Gesamtdipolmoment, das sich für nicht zu große Moleküle sehr zuverlässig mit MNDO-Rechnungen unter vollständiger Geometrieoptimierung berechnen läßt. Weil die Abhängigkeit von den Torsionswinkeln innerhalb des nicht völlig planaren π -Systems gering ist, können die

Rechenwerte auch für die Moleküle im Kristall herangezogen werden. Wie erwartet korrelieren die MNDO-Dipolmomente gut mit den präparativen Ergebnissen. So wird das Gesamtmoment von **6a** (\rightarrow 1 Dimeres) zu 4.593 D berechnet, während sich für **6h** (\rightarrow 2 Dimere) ein deutlich kleinerer Wert von 3.629 D ergibt. Im Gegensatz dazu reicht bei der Verbindung **23** wegen sterischer Mithilfe der *tert*-Butyl-Gruppe schon ein Dipolmoment von 2.276 D aus, um ausschließlich das Dimere **24** (63%) bei der Kristallphoto-lyse zu erzeugen (s. Lit. ^{2a)}).



Eine Überprüfung der aus den Experimenten gezogenen Schlußfolgerungen mit Kristallstrukturdaten ausgewählter Beispiele erscheint gleichfalls nützlich. Die Strukturdaten in Abb. 1 und 2 zeigen in der Tat, daß bei den Kristallen des stark polaren **6c** wie bei der α -*trans*-Zimtsäure die K/S-*syn*-Anordnung benachbarter Moleküle topologisch vorgegeben ist.

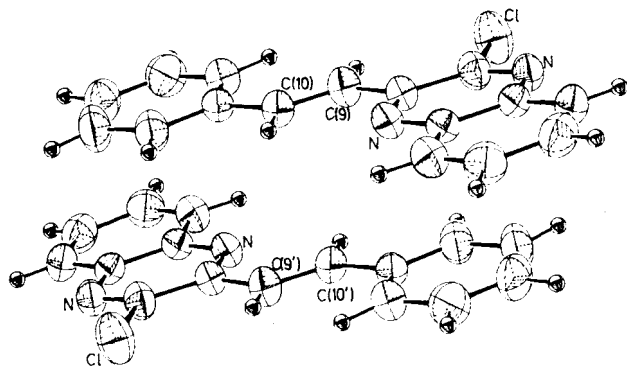


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung zweier nächst benachbarter Moleküle im Kristall von **6c**. Abstände [pm]: C(9)–C(10') 365.5, C(10)–C(9') 365.5

Die reagierenden Doppelbindungen liegen nahe beieinander und es gibt angesichts der guten Raumauffüllung

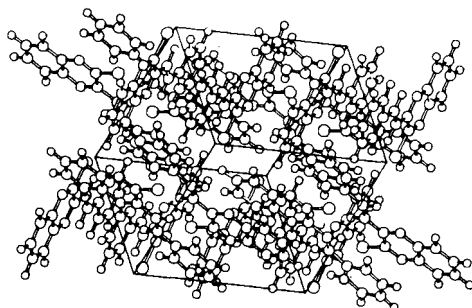


Abb. 2. Stereozeichnung der Molekülpackung im Kristall von **6c**

keine weiteren Bewegungsmöglichkeiten. Damit ist verständlich, daß nur ein Produkt **7c** bei der Belichtung entstehen kann.

Von den bifunktionellen Edukten bildet **17** für die Röntgenstrukturanalyse brauchbare unverzwilligte Einkristalle. Das Photolyseergebnis zeigt, daß in diesem Fall als Hauptprodukte das Zweifachdimere **18** und das Einfachdimere **20** entstehen. Beide haben dieselbe *all-trans*-Konfiguration (δ -truxinisch) und das stereoisomere **19** entsteht nur in geringerer Ausbeute. Abb. 3 zeigt, daß die nächstbenachbarten Moleküle im Kristall in der zur *all-trans*-Geometrie führenden Anordnung vorliegen, auch wenn die Doppelbindungen nicht parallel stehen. Die Stereozeichnung (Abb. 4) zeigt, daß eine verhältnismäßig lockere Packung mit zickzackförmigen Schichten vorliegt.

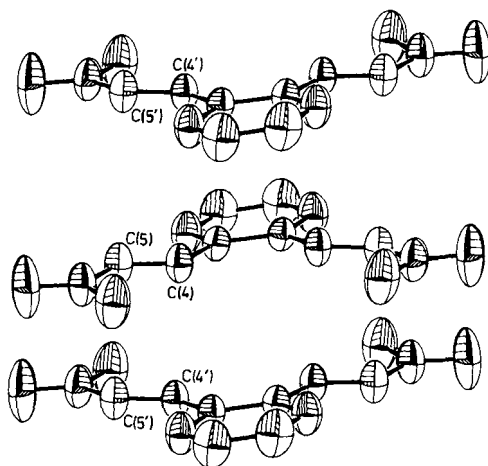


Abb. 3. ORTEP-Zeichnung dreier nächst benachbarter Moleküle im Kristall von **17**. Abstände [pm]: C(4)–C(4') 363.6, C(5)–C(5') 370.9

Damit wird verständlich, daß sich nach der photochemischen Bildung des ersten Vierrings aus zwei Molekülen **17** die Aryl-Reste (mit etwas Mühe) wegrehen können, so daß nicht nur das Zweifachdimere **18**, sondern auch **20** entsteht.

Auch die Bildung von **19** ist vorgezeichnet: Zwei versetzt zueinander geneigte Moleküle **17** können bei Verkleinerung des von ihnen beschriebenen Winkels zur Bildung des ersten β -truxinischen Vierrings gelangen. Die anderen

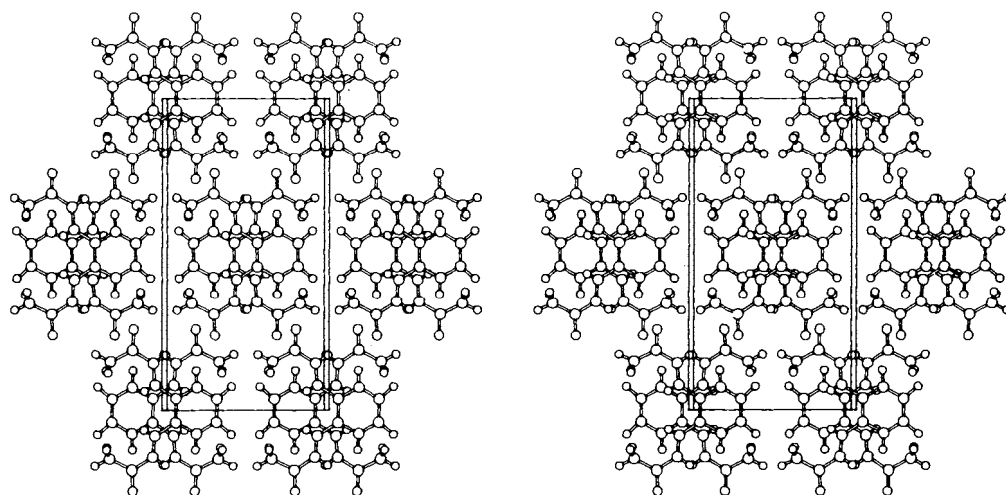


Abb. 4. Stereozzeichnung der Molekülpackung im Kristall von 17

Gruppen dieser Partner sind dann immer noch richtig angeordnet, um den zweiten β -truxinischen Vierring von **19** (nach erneuter Lichtabsorption) zu bilden. Diese Transformation erscheint so wohlkontrolliert, daß sie als topochemisch vorgegeben zu bezeichnen ist. Es liegt demnach im Verhalten von **17** eine kristallographisch erwiesene Mehrprodukte-Topochemie vor (vgl. Lit.²⁾).

Es ist anzunehmen, daß auch in den weiteren Beispielen dieser Arbeit, bei denen die Gewinnung (mikro)verzwilligungsfreier Kristalle Schwierigkeiten bereitete, die Polarität über die Topochemie wirkt und daß sich diese Prinzipien in mehrfacher Hinsicht weiter ausbauen lassen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Bundesminister für Forschung und Technologie (Projekt 10 IVS 325) danken wir für die Förderung dieser Arbeit, Prof. Dr. S. Pohl, Dipl.-Chem. W. Saak und Herrn D. Haase für die Ausführung der kristallographischen Untersuchungen.

Experimenteller Teil

Allgemeine Experimentiertechnik s. Lit.²⁾. – IR-Spektren: Aculab 4 (Beckman). – NMR-Spektren: WP 80, 250 und 300 (Bruker); Spektrensimulationen mit dem Programm RACCOON des Projekts SERAPHIM. – ¹³C-NMR-Spektren: WP 80 und 300 (Bruker). – UV-Spektren: 551S-Spektrometer (Perkin-Elmer). – Massenspektren: MAT-212-Gerät (Finnigan). – Elementaranalysen: Elemental Analyzer, Modell 1104 (Carlo Erba). – Polarisationsmikroskop: Olympus S Z-III. – Vierkreisdiffraktometer: Siemens AED2; Mo-K_α-Strahlung. – MNDO-Rechnungen mit der PC-Version MNDOC von W. Thiel, K. E. Gilbert und J. J. Gajewski (QCPE NR. 240).

Die zur Synthese von **6** benötigten Chlorheterocyclen bzw. Methylchinoline wurden aus dem Chemikalienhandel (Aldrich, Fluka, Janssen, Merck-Schuchardt) bezogen. **6e**¹¹⁾, **6f**¹²⁾, **6g**⁴⁾, **6h**⁴⁾, **9**⁷⁾, **10**⁶⁾ und **11**⁸⁾ wurden nach den Literaturvorschriften hergestellt. Ihre physikalischen Daten entsprechen den publizierten.

Die Kristallfilme wurden entsprechend Lit.²⁾ hergestellt und wie dort beschrieben bei 0°C belichtet.

Die zur Darstellung der Verbindungen **6a**, **6b**, **6c**, **6c1**, **6c2**, **6d**, **6i**, **6j**, **6j2** und **9** verwendeten Methyltriphenylphosphoran-Lösungen stellt man unter Argon aus äquimolaren Mengen an Me-

thyltriphenylphosphoniumbromid und Natriumbis(trimethylsilylamid) durch 1stdg. Rhren bei Raumtemp. (in abs. THF) bzw. unter Erhitzen zum Rückfluß (in abs. Benzol) dar.

(*E,Z*)- und (*Z,Z*)-2,5-Bis-(2,2-dimethylpropyliden)cyclopentanon (**2a** und **3a**): 900 mg (4.09 mmol) **1a**³⁾ werden als Kristallfilm 4.5 h unter Argon bei 0°C belichtet. Nach präp. DC an 200 g SiO₂ mit CH₂Cl₂ lassen sich 18 mg (2%) **3a** und 117 mg (13%) **2a** von unverbrauchtem **1a** abtrennen.

2a: IR (Film): $\nu = 2960$ cm⁻¹ (Alkyl-H), 1701 (C=O), 1632 (C=C), 1372, 1165. – UV (CH₂Cl₂): λ_{\max} (lg ϵ) = 285 nm (4.18). – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): $\delta = 6.51$ (1H, *J* = 2.0 Hz), 6.01 (1H, *J* = 2.0 Hz), 2.64 (4H, m), 1.23 (9H, s), 1.15 (9H, s). – ¹³C-NMR (20 MHz, CDCl₃): $\delta = 195.1$ (C=O), 151.5, 146.4, 137.3, 136.1, 33.3 (2C), 30.1, 29.6 (3C), 29.4 (3C), 24.4. – MS (70 eV): *m/z* (%) = 220 (51) [M⁺], 206 (17), 205 (100), 177 (23), 163 (17), 151 (10), 149 (17), 135 (11), 121 (16), 109 (11), 107 (18), 105 (9), 95 (15).

3a: IR (Film): $\nu = 2950$ cm⁻¹ (Alkyl-H), 1650 (C=O), 1605 (C=C), 1360. – UV (CH₂Cl₂): λ_{\max} (lg ϵ) = 287.5 nm (4.05). – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): $\delta = 5.93$ (2H, s, br., $\Delta\nu_{1,2} = 3$ Hz), 2.53 (4H, s), 1.22 (9H, s). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 220 (43) [M⁺], 206 (15), 205 (100), 177 (29), 163 (25), 151 (27), 149 (35), 137 (18), 135 (26), 121 (38), 109 (32), 107 (42).

C₁₅H₂₄O Ber. 220.1827 **2a**: Gef. 220.1830 (MS)
3a: Gef. 220.1825 (MS)

(*E,Z*)- und (*Z,Z*)-2,5-Bis-(2,4,6-trimethylphenylmethyl)cyclopentanon (**2b** und **3b**): 1.000 g (2.91 mmol) **1b**³⁾ werden als Kristallfilm 10.5 h unter Argon bei 0°C belichtet. Nach präp. DC an 200 g SiO₂ mit CH₂Cl₂ lassen sich 88 mg (9%) **3b** (Schmp. 126–128°C) und 76 mg (8%) **2b** (Schmp. 134–136°C) von unverbrauchtem **1b** abtrennen und durch Kristallisation aus Isopropylalkohol reinigen.

2b: IR (KBr): $\nu = 1698$ cm⁻¹ (C=O), 1630 (C=C), 1375, 1359, 1225, 1174, 996. – UV (CH₂Cl₂): λ_{\max} (lg ϵ) = 325 nm (4.11), 260 (3.96). – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.36$ (1H, br. s, $\Delta\nu_{1,2} = 6.0$ Hz), 6.91 (5H, br. s, $\Delta\nu_{1,2} = 3.0$ Hz), 3.08–2.64 (2H, m), 2.56–2.31 (2H, m), 2.27 (6H, s), 2.18 (6H, s), 2.39 (6H, s). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 344 (51) [M⁺], 330 (24), 329 (87), 211 (20), 207 (11), 171 (11), 159 (15), 158 (39), 157 (62), 142 (27), 133 (100).

3b: IR (KBr): $\nu = 1705$ cm⁻¹ (C=O), 1640 (C=C), 1385, 1357, 1163, 1024. – UV (CH₂Cl₂): λ_{\max} (lg ϵ) = 330 nm (3.91), 266 (3.99). – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): $\delta = 6.89$ (2H, br. s, $\Delta\nu_{1,2} = 3.5$ Hz), 6.76 (4H, br. s, $\Delta\nu_{1,2} = 3.5$ Hz), 2.98 (4H, s), 2.20 (6H, s), 2.09 (12H, s). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 344 (37) [M⁺], 330 (27),

329 (100), 326 (5), 311 (2), 211 (10), 207 (7), 159 (8), 158 (17), 157 (34), 133 (39).

$C_{25}H_{28}O$ (344.5) Ber. C 87.16 H 8.19

2b: Gef. C 86.51 H 8.54

3b: Gef. C 86.91 H 8.53

2-[(E)-Propenyl]-1-(2,4,6-trimethylphenylmethyl)-3-[(E)-2,4,6-trimethylphenylmethyl]cyclopenten (5b): 1.20 g (3.24 mmol) **4b** werden unter Argon bei 0 °C 10.5 h als Kristallfilm belichtet. Durch präp. DC an 200 g SiO₂ mit Cyclohexan (zweifache Entwicklung) lassen sich 0.81 g (67.5%) **5b** (Schmp. 108–110 °C, Isopropylalkohol) neben wegen Thermostabilität nicht näher charakterisierbaren *E/Z*-Isomeren (ca. 13%); erkennbar an Hochfeldverschiebungen der ¹H-NMR-Alkyl- und Olefin-Signale um bis zu 1 ppm erkennen. – IR (KBr): $\nu = 2910\text{ cm}^{-1}$ (Alkyl-H), 1608 (C=C), 1476, 1435, 850 cm^{-1} . – UV (CH₂Cl₂): λ_{\max} (lg ϵ) = 266 nm (4.34). – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 6.85$ (2H, s), 6.82 (2H, s), 6.26 (1H, br. AB, $\Delta\nu_{1,2} = 4.5\text{ Hz}$, $J = 15.7\text{ Hz}$), 6.20 (1H, s), 6.02 (1H, BA, q, $J = 15.7, 6.5\text{ Hz}$), 3.65 (2H, s), 2.26 (3H, s), 2.25 (3H, s), 2.22 (6H, s), 2.16 (6H, s), 2.04 (4H, s), 1.93 (3H, dd, $J = 6.5, 1.0\text{ Hz}$). – ¹³C-NMR (20 MHz, CDCl₃): $\delta = 149.4, 145.5, 136.7, 135.9$ (2C), 135.3, 133.4, 129.8, 128.8 (4C), 127.9 (4C), 123.7, 114.9, 32.4, 30.0, 27.4, 20.8 (2C), 20.2 (4C), 19.0. – MS (70 eV): m/z (%) = 370 (100) [M^+], 355 (13), 341 (4), 327 (8), 238 (18), 237 (35), 235 (10), 207 (18), 195 (12), 169 (12), 157 (19), 133 (84).

$C_{28}H_{34}$ (370.6) Ber. C 90.75 H 9.25

Gef. C 90.30 H 9.59

2-Ethenyl-1-(2,4,6-trimethylphenylmethyl)-3-[(E)-2,4,6-trimethylphenylmethyl]cyclopenten (5c): 150 mg (0.42 mmol) **4c** werden als Kristallfilm unter Argon bei 0 °C 6.5 h belichtet. Durch präp. DC an 100 g SiO₂ mit Cyclohexan lassen sich 35 mg (23%) **5c** (Schmp. 99–101 °C, Methanol) abtrennen. – IR (KBr): $\nu = 2905\text{ cm}^{-1}$ (Alkyl-H), 1615, 1485, 1382, 860. – UV (CH₂Cl₂): λ_{\max} (lg ϵ) = 266 nm (sh, 3.28). – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 6.85$ (s, 2H), 6.83 (s, 2H), 6.68–6.56 (1H, X-Teil von ABX, $J = 18.0, 11.6\text{ Hz}$), 5.60–5.46 (2H, AB-Teil von ABX, $J = 18.0, 11.6, 2.0\text{ Hz}$). – MS (70 eV): m/z (%) = 356 (52) [M^+], 341 (6), 327 (3), 224 (16), 223 (68), 209 (17), 208 (18), 193 (14), 157 (17), 133 (100).

$C_{27}H_{32}$ Ber. 356.2504 Gef. 356.2463 (MS)

3-Chlor-6-[(E)-2-phenylethenyl]pyridazin (6a): 1.49 g (10 mmol) 3,6-Dichlorpyridazin werden mit 20 mmol Methyltriphenylphosphoran in 50 ml Benzol 2 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend gibt man 1.06 g (10 mmol) Benzaldehyd zu und rührt 30 min bei Raumtemp. Durch SC mit CH₂Cl₂ an Kieselgel und Kristallisation aus Methanol erhält man 0.29 g (13%) **6a** (Schmp. 180–182 °C, Methanol). – IR (KBr): $\nu = 1632\text{ cm}^{-1}$, 1492, 1448, 1402, 1210, 1167, 1145, 1067, 970 (*trans*-Bande). – UV (CH₂Cl₂): λ_{\max} (lg ϵ) = 297 nm (4.39), 254 (sh, 3.64), 248 (3.54). – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.0$ –7.3 (m). – ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 157.5, 154.7, 138.6, 136.0, 129.3, 128.8$ (2C), 128.1, 127.4 (2C), 126.0, 122.8. – MS (70 eV): m/z (%) = 218 (9), 217 (35), 216 (26), 215 (100) [M^+ bez. auf ³⁵Cl], 181 (19), 152 (8), 128 (11), 102 (7), 90 (5).

$C_{12}H_9ClN_2$ (216.7) Ber. C 66.52 H 4.19 N 12.93

Gef. C 65.90 H 3.71 N 12.91

1-Chlor-4-[(E)-2-phenylethenyl]phthalazin (6b): 995 mg (5 mmol) 1,4-Dichlorphthalazin werden in 25 ml Benzol mit 10 mmol Methyltriphenylphosphoran 2 h unter Rückfluß erhitzt. Zugabe von 503 mg (5 mmol) Benzaldehyd liefert nach weiteren 30 min und SC an SiO₂ mit CH₂Cl₂ und anschließend mit Essigsäure-ethylester 340 mg (13%) **6b** (Schmp. 103–105 °C, Methanol). – IR (KBr): $\nu = 1640\text{ cm}^{-1}$ (C=N), 1578, 1526, 1392, 1348, 1288, 970 (*trans*-Bande). – UV (CH₂Cl₂): λ_{\max} (lg ϵ) = 3.31 (4.22), 2.75 (3.88), 259

(3.97), 257 (3.96), 254 (3.95). – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.36$ –8.29 (2H, m), 8.13 (1H, AB, $J = 15.7\text{ Hz}$), 8.05–7.95 (2H, m), 7.76 (1H, BA, $J = 15.7\text{ Hz}$), 7.71–7.65 (2H), 7.46–7.43 (3H). – MS (70 eV): m/z (%) = 268 (9), 267 (35), 266 (29), 265 (100) [M^+ bez. auf ³⁵Cl], 231 (15), 229 (20), 202 (6), 189 (4), 176 (2), 128 (7), 115 (19), 102 (11).

$C_{16}H_{11}ClN_2$ Ber. 266.0611 Gef. 266.0597 (MS)

2-Chlor-3-[(E)-2-phenylethenyl]chinoxalin (6c): Zu einer Lösung von 20 mmol Methyltriphenylphosphoran in 40 ml THF gibt man 1.99 g (10 mmol) 2,3-Dichlorchinoxalin, läßt 2 h rühren, fügt anschließend 1.06 g (10 mmol) Benzaldehyd hinzu und rührt weitere 30 min bei Raumtemp. Nach Filtrieren und Verdampfen des Lösungsmittels ergibt die SC an 100 g SiO₂ mit CH₂Cl₂ 0.78 g (29%) **6c** (Schmp. 236–238 °C, Methanol). – IR (KBr): $\nu = 1625\text{ cm}^{-1}$, 1180, 1050, 978 (*trans*-Bande). – UV (CH₂Cl₂): λ_{\max} (lg ϵ) = 383 nm (4.62), 368 (4.72), 352 (4.76), 296 (4.72), 287 (4.31), 253 (4.46). – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.15$ –7.30 (m). – ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 147.5, 146.7, 141.5, 140.3, 136.5$ (2C), 132.6 (2C), 130.9 (2C), 130.7, 129.1 (2C), 128.2 (2C), 124.8. – MS (70 eV): m/z (%) = 268 (15), 267 (22), 266 (38) [M^+ bez. auf ³⁵Cl], 265 (46), 232 (13), 231 (59), 229 (12), 201 (12), 128 (20), 103 (30), 102 (60), 77 (100).

$C_{16}H_{11}ClN_2$ (266.7) Ber. C 72.04 H 4.14 N 10.50

Gef. C 72.06 H 3.78 N 10.45

2-Chlor-3-[(E)-2-(4-nitrophenyl)ethenyl]chinoxalin (6c1): Darstellung entsprechend **6c** mit 1.51 g (10 mmol) 4-Nitrobenzaldehyd; Ausb. 1.70 g (55%) **6c1** (Schmp. 205–207 °C, Methanol). – IR (KBr): $\nu = 1520\text{ cm}^{-1}$ (NO₂), 1350 (NO₂), 1050, 975 (*trans*-Bande), 755. – UV (CH₂Cl₂): λ_{\max} (lg ϵ) = 398 nm (4.44), 374 (4.52), 303 (4.18), 262 (4.07). – ¹H-NMR (80 MHz): $\delta = 8.4$ –7.6 (10H, m). – MS (70 eV): m/z (%) = 313 (36), 312 (33), 311 (100) [M^+ bez. auf ³⁵Cl], 310 (40), 294 (10), 276 (74), 264 (34), 230 (83), 229 (68), 202 (8), 102 (35).

$C_{16}H_{10}ClN_2O_2$ (311.7) Ber. C 61.65 H 3.23 N 13.48

Gef. C 61.57 H 2.98 N 12.94

2-Chlor-3-[(E)-2-(4-cyanophenyl)ethenyl]chinoxalin (6c2): Darstellung wie **6c** mit 1.34 g (10 mmol) 4-Cyanobenzaldehyd. Man erhält 1.56 g (53%) **6c2** (Schmp. 139–141 °C, Methanol). – IR (KBr): $\nu = 2232\text{ cm}^{-1}$ (CN), 1628, 1604, 1480, 1055, 975 (*trans*-Bande). – UV (CH₂Cl₂): λ_{\max} (lg ϵ) = 383 nm (4.35), 368 (4.45), 353 (sh, 4.35), 296 (4.47), 287 (4.41), 253 (3.95), 242 (sh, 4.14). – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.1$ –7.6 (10H, m). – ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 147.5, 146.7, 141.4, 141.2, 140.3, 136.5, 132.6$, (2C), 130.8, 130.6, 129.0, 128.2, 128.1 (2C), 124.8, 118.6, 112.5. – MS (70 eV): m/z (%) = 293 (17), 292 (22), 291 (51) [M^+ bezogen auf ³⁵Cl], 256 (100), 229 (14), 153 (10), 128 (9), 102 (20), 75 (15), 57 (20).

$C_{17}H_{10}ClN_3$ (291.7) Ber. C 69.99 H 3.46 N 14.40

Gef. C 70.25 H 3.01 N 14.39

1,3-Dimethyl-6-[(E)-2-phenylethenyl]uracil (6d): 1.740 g (10 mmol) 6-Chlor-1,3-dimethyluracil werden mit 20 mmol Methyltriphenylphosphoran 1.5 h in 50 ml Benzol unter Rückfluß erhitzt. Zugabe von 1.060 g (10 mmol) Benzaldehyd, sowie SC mit CH₂Cl₂ und anschließend mit Essigsäure-ethylester ergeben 653 mg (27%) **6d** (Schmp. 350 °C, Zers., Methanol). – IR (KBr): $\nu = 1682\text{ cm}^{-1}$ (C=O), 1645, 1628, 1589, 1430, 992 (*trans*-Bande). – UV (CH₂Cl₂): λ_{\max} (lg ϵ) = 269 nm (3.80), 259 (3.75), 253 (3.63). – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.55$ –7.3 (5H, m), 7.15 (1H, AB, $J = 15.8\text{ Hz}$), 6.8 (1H, BA, $J = 15.8\text{ Hz}$), 5.96 (1H, s), 3.49 (3H, s), 3.37 (3H, s). – ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 162.5, 152.3, 151.6, 138.2, 134.7, 129.8, 128.9$ (2C), 127.4 (2C), 118.7, 98.5, 32.4, 27.9. – MS (70 eV):

m/z (%) = 242 (100) [M^+], 241 (77), 225 (63), 185 (30), 184 (56), 156 (61), 155 (73), 129 (21), 128 (32), 116 (39), 115 (31).

$C_{14}H_{14}N_2O_2$ (242.3) Ber. C 69.40 H 5.82 N 11.57
Gef. C 69.42 H 5.75 N 11.65

5-[*(E)*-Cinnamyliden]-1,3-dimethylbarbitursäure (**6f**)¹²: 3.9 g (25 mmol) 1,3-Dimethylbarbitursäure und 2.4 g (25 mmol) Zimtaldehyd werden in 50 ml Ethanol 1 h zum Rückfluß erhitzt. Es scheiden sich 6.1 g (90%) **6f** kristallin ab (Schmp. 204–206 °C). – IR (KBr): $\nu = 1718\text{ cm}^{-1}$ (C=O), 1655 (C=O), 1600 (C=C), 1560, 1376, 1083, 952 (*trans*-Bande). – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 373 nm (4.14), 259 (sh, 4.05), 254 (sh, 4.12), 248 (4.14), 245 (4.13). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 8.56$ (1 H, d, AB, $J = 15.5, 12.0$ Hz), 8.16 (1 H, AB, $J = 12.0$ Hz), 7.67–7.60 (2 H, m), 7.46–7.24 (4 H, m), 3.36 (6 H, s). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 162.0, 161.4, 157.0, 154.0, 151.2, 135.1, 133.3, 128.9$ (2C), 128.8 (2C), 124.9 (2C), 114.4, 28.5, 27.9. – MS (70 eV): m/z (%) = 271 (18), 270 (100) [M^+], 219 (8), 213 (17), 184 (24), 156 (24), 128 (20), 115 (11), 102 (7). $C_{15}H_{14}N_2O_3$ (270.3) Ber. C 66.65 H 5.22 N 10.37
Gef. C 67.21 H 4.94 N 10.50

3-[*(E)*-2-Phenylethenyl]pyridazin (**6i**): 1.14 g (10 mmol) 3-Chlorpyridazin werden in 50 ml abs. Benzol mit 20 mmol Methylentriphenylphosphoran 4 h unter Rückfluß erhitzt. Danach gibt man 1.06 g (10 mmol) Benzaldehyd zu, rührt 30 min bei Raumtemp. und erhält durch SC mit Essigsäure-ethylester 1.60 g (88%) **6i** (Schmp. 83–85 °C). – IR (KBr): $\nu = 1635\text{ cm}^{-1}$, 1480, 1403, 1140, 982 (*trans*-Bande). – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 351 nm (4.00), 341 (4.18), 322 (4.30), 277 (4.18), 236 (3.95). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 8.65$ –8.63 (1 H, m), 8.24–8.20 (1 H, m), 8.40 (1 H, d, $J = 2.5$ Hz), 7.75 (1 H, AB, $J = 16.1$ Hz), 7.6–7.2 (5 H, m), 7.15 (1 H, BA, $J = 16.1$ Hz). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 151.1, 144.2, 143.6, 142.6, 136.0, 135.1, 128.8, 128.7$ (2C), 127.2 (2C), 123.9. – MS (70 eV): m/z (%) = 183 (4), 182 (30) [M^+], 181 (100), 154 (5), 128 (7), 127 (7), 102 (4), 91 (3), 77 (5).

$C_{12}H_{10}N_2$ (182.2) Ber. C 79.09 H 5.53 N 15.38
Gef. C 79.02 H 5.36 N 15.28

2-[*(E)*-2-Phenylethenyl]chinoxalin (**6j**): Darstellung entsprechend **6c** mit 820 mg (5.0 mmol) 2-Chlorchinoxalin und 503 mg (5.0 mmol) Benzaldehyd. Man erhält 730 mg (63%) **6j** (Schmp. 112–119 °C, Methanol). – IR (KBr): $\nu = 1630\text{ cm}^{-1}$, 1545, 980 (*trans*-Bande). – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 383 nm (sh, 4.07), 366 (4.32), 353 (4.35), 323 (4.15), 290 (4.40), 283 (4.37), 254 (3.99), 240 (4.07). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 9.00$ (1 H, s), 8.06–8.01 (2 H, m), 7.83 (1 H, AB, $J = 16.4$ Hz), 7.74–7.59 (4 H, m), 7.45–7.30 (4 H, m). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 150.5, 144.3, 142.3, 141.5, 136.3, 135.9, 130.2, 129.1$ (2C), 129.0 (2C), 128.8 (2C), 127.4 (2C), 125.2. – MS (70 eV): m/z (%) = 232 (42) [M^+], 231 (100), 205 (3), 204 (10), 203 (5), 176 (4), 128 (9), 115 (7), 102 (11), 88 (3), 36 (9). $C_{16}H_{12}N_2$ Ber. 232.1000 Gef. 232.0986 (MS)

2-[*(E)*-2-(4-Cyanophenyl)ethenyl]chinoxalin (**6j2**): Darstellung entsprechend **6c** mit 820 mg (5.0 mmol) 2-Chlorchinoxalin und 656 mg (5.0 mmol) 4-Cyanobenzaldehyd. Man erhält 560 mg (22%) **6j2** (Schmp. 208 °C, Methanol). – IR (KBr): $\nu = 2220\text{ cm}^{-1}$ (CN), 1600, 1592, 1202, 975 (*trans*-Bande), 960. – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 380 nm (sh, 4.16), 364 (4.41), 351 (4.42), 342 (4.36), 295 (4.47), 289 (4.45), 253 (3.78), 242 (4.15). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 8.98$ (1 H, s), 8.11–8.05 (2 H, m), 7.87 (1 H, AB, $J = 16.3$ Hz), 7.82–7.65 (6 H, m), 7.45 (1 H, BA, $J = 16.3$ Hz). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 149.5, 144.5, 142.6, 142.0, 140.4, 134.1, 132.7$ (2C), 130.6, 129.9, 129.3, 129.25, 128.6, 127.8 (2C), 118.6, 112.3. – MS (70 eV): m/z (%) = 257 (64) [M^+], 256 (100), 230 (4), 229 (15), 202 (3), 153 (5), 127 (2), 103 (5), 86 (7), 84 (14), 76 (15).

$C_{17}H_{11}N_3$ Ber. 257.0953 Gef. 257.0943 (MS)

(1 $\alpha,2\alpha,3\beta,4\beta$)-1,3-Bis(6-chlor-3-pyridazinyl)-2,4-diphenylcyclobutan (**7a**): 200 mg (0.93 mmol) **6a** werden als Kristallfilm 4 h unter Argon belichtet. Die Kristallisation aus Aceton liefert 140 mg (70%) **7a** (Schmp. 278–280 °C). IR (KBr): $\nu = 1595\text{ cm}^{-1}$, 1492, 1418, 1148. – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 300 nm (horiz. sh, 3.40), 263 (3.66). – $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.8$ –6.9 (14 H, m), 5.50–4.90 (4 H, AA'BB'). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_5D_5N): $\delta = 161.6, 139.8, 130.5, (2C), 130.2 (2C), 129.3, 128.8 (4C), 128.7 (4C), 128.4, 127.8 (2C), 127.1 (2C), 47.1 (2C), 45.4 (2C)$. – MS (70 eV): m/z (%) = 434 (1), 432 (2) [M^+ bez. auf ^{35}Cl], 399 (3), 397 (9), 343 (9), 341 (12), 304 (13), 218 (9), 217 (44), 216 (28), 215 (100), 181 (25), 152 (9), 128 (11); kein signifikanter Peak bei 252.

$C_{24}H_{18}Cl_2N_4$ (433.4) Ber. C 66.52 H 4.19 N 12.93
Gef. C 65.53 H 3.77 N 12.47
Ber. 432.0908 Gef. 432.0898 (MS)

(1 $\alpha,2\alpha,3\beta,4\beta$)-1,3-Bis(4-chlorphthalazinyl)-2,4-diphenylcyclobutan (**7b**): Die Kristallbelichtung von 100 mg (0.38 mmol) **6b** (4 h unter Argon) liefert nach SC mit Essigsäure-ethylester 95 mg (95%) **7b** (Schmp. 217–219 °C, Methanol). – IR (KBr): $\nu = 1557\text{ cm}^{-1}$, 1535, 1401, 1289, 1002, 981. – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 296 nm (sh, 3.94), 283 (4.07), 274 (4.05), 258 (4.00), 247 (3.96). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz): $\delta = 8.2$ –8.0 (4 H, m), 7.9–7.7 (4 H, m), 7.3–7.1 (4 H, m), 7.0–6.7 (6 H, m), 5.95–5.25 (4 H, AA'BB'). – MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 538 (4), 537 (15), 536 (24), 535 (70), 533 (100) [$M^+ + 1$ bez. auf ^{35}Cl], 515 (7), 269 (30), 267 (81), 249 (16), 235 (15), 126 (4), 89 (17); keine signifikanten Peaks bei 358 und 180.

$C_{32}H_{22}Cl_2N_4$ (533.4) Ber. C 72.04 H 4.16 N 10.51
Gef. C 70.82 H 3.88 N 10.24

(1 $\alpha,2\alpha,3\beta,4\beta$)-1,3-Bis(3-chlor-2-chinoxalinyll)-2,4-diphenylcyclobutan (**7c**): 800 mg (3 mmol) **6c** werden 4 h unter Argon als Kristallfilm belichtet. Kristallisation aus Methanol ergibt 550 mg (69%) **7c** (Schmp. 268–270 °C). – IR (KBr): $\nu = 1602\text{ cm}^{-1}$ (C=C), 1280, 1055. – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 385 nm (3.49), 369 (3.54), 333 (4.20), 322 (4.24), 295 (4.02), 241 (4.78). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 8.25$ –6.90 (18 H, m), 5.60–5.08 (4 H, AA'BB'). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 153.6$ (2C), 140.6 (2C), 139.2 (2C), 130.1 (2C), 129.8 (2C), 129.0 (2C), 128.4 (6C), 128.0 (8C), 126.7 (2C), 46.8 (2C), 44.0 (2C). – MS (70 eV): m/z (%) = 532 (2) [M^+ bez. auf ^{35}Cl], 497 (1), 441 (1), 355 (3), 268 (33), 267 (45), 266 (100), 265 (84), 231 (96), 203 (7), 128 (13), 103 (24), 77 (42); keine signifikanten Peaks bei 352 und 180.

$C_{32}H_{22}Cl_2N_4$ (533.4) Ber. C 72.04 H 4.14 N 10.50
Gef. C 71.99 H 3.75 N 10.52

(1 $\alpha,2\alpha,3\beta,4\beta$)-1,3-Bis(1,3-dimethyl-6-uracilyl)-2,4-diphenylcyclobutan (**7d**): 400 mg (1.65 mmol) **6d** werden 4 h als Kristallfilm belichtet. Kristallisation aus Methanol liefert 340 mg (85%) **7d** (Schmp. > 360 °C). – IR (KBr): $\nu = 1680\text{ cm}^{-1}$ (C=O), 1640, 1435. – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 268 nm (4.22). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.40$ –7.25 (10 H, m), 5.92 (2 H, s), 4.42–4.01 (4 H, AA'BB'). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 162.2$ (2C), 152.0 (2C), 151.9 (2C), 136.2 (2C), 129.3 (4C), 128.7 (2C), 127.6 (4C), 100.4 (2C), 45.4 (2C), 44.9 (2C), 31.8 (2C), 27.9 (2C). – MS (70 eV): m/z (%) = 484 (2) [M^+], 393 (1), 331 (1), 242 (100), 241 (70), 225 (39), 185 (26), 184 (25), 155 (36), 127 (14), 116 (15); keine signifikanten Peaks bei 304 und 180.

$C_{28}H_{28}N_4O_4$ (484.3) Ber. C 69.40 H 5.82 N 11.57
Gef. C 69.37 H 5.58 N 11.61

(1 $\alpha,2\alpha,3\beta,4\beta$)-1,3-Bis(5-chlor-1,3-dimethyl-6-uracilyl)-2,4-diphenylcyclobutan (**7e**): Die Kristallbelichtung (14 h) unter Argon von 1.00 g (3.6 mmol) **6e**¹⁰ liefert nach präp. DC an SiO_2 mit CH_2Cl_2 291 mg (29%) **7e** (Schmp. 261–263 °C, Methanol). – IR (KBr): $\nu =$

1705 cm⁻¹ (C=O), 1640 (CO), 1600 (C=C), 1445. — UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 280 nm (4.27). — ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.25–7.07 (10H, m), 5.30–4.83 (4H, AA'BB'), 3.48 (6H, s), 3.14 (6H, s). — ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 161.1 (2C), 150.6 (2C), 144.0 (2C), 141.4 (2C), 127.9 (4C), 127.3 (4C), 126.0 (2C), 110.7 (2C), 43.5 (2C), 42.7 (2C), 34.2 (2C), 28.3 (2C). — MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 556 (4), 555 (12), 553 (17) [M⁺ + 1 bez. auf ³⁵Cl], 519 (1), 517 (1), 483 (2), 279 (9), 277 (20), 243 (47), 242 (77), 241 (100); keine signifikanten Peaks bei 180 oder 372 im EI-Spektrum.

C₂₈H₂₆Cl₂N₄O₄ (553.4) Ber. C 60.76 H 4.73 N 10.12
Gef. C 60.61 H 4.54 N 10.02

(1α,2α,3β,4β)-1,3-Bis(1,2,3,4,5,6-hexahydro-1,3-dimethyl-2,4,6-trioxo-5-pyrimidinylidenmethyl)-2,4-diphenylcyclobutan (**7f**): 800 mg (2.96 mmol) **6f** werden 4 h als Kristallfilm unter Argon belichtet. Die Kristallisation aus Methanol ergibt 600 mg (75%) **7f** (Schmp. 197–199 °C). — IR (KBr): ν = 1740 cm⁻¹ (C=O), 1670 (C=O), 1610 (C=C), 1455, 1420, 1390. — UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 274 nm (sh, 4.24), 261 (sh, 4.39), 254 (4.44), 247 (4.42), 239 (4.45). — ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.88 (2H, d, J = 9.1 Hz), 7.40–7.10 (10H, m), 5.38–4.29 (4H, m), 3.26 (6H, s), 3.24 (6H, s). — ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 166.1 (2C), 160.5 (2C), 150.9 (2C), 138.3 (2C), 128.4 (4C), 127.5 (6C), 127.1 (2C), 120.6 (2C), 49.3 (2C), 43.2 (2C), 28.5 (2C), 27.9 (2C). — MS (70 eV): m/z (%) = 541 (7), 540 (19) [M⁺], 385 (18), 384 (27), 359 (10), 271 (22), 270 (100), 269 (17), 213 (20), 184 (18), 156 (22), 128 (19), 115 (17), 91 (11).

C₃₀H₂₈N₄O₆ (540.6) Ber. C 66.65 H 5.22 N 10.37
Gef. C 66.55 H 5.13 N 10.37

(1α,2α,3β,4β)-1,3-Bis(4-chinolinyl)-2,4-diphenylcyclobutan (**7g**): 1.00 g (4.32 mmol) **6g** werden 3 h als Kristallfilm belichtet. Kristallisation aus CH₂Cl₂ und präp. DC der Mutterlauge an 100 g SiO₂ mit CH₂Cl₂/Essigsäure-ethylester (4:1) ergibt 0.64 g (64%) **7g** (Schmp. 252–254 °C). — IR (KBr): ν = 1595 cm⁻¹, 1570, 1511, 847, 755, 702. — UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 316 nm (3.76), 303 (3.93), 288 (4.08), 286 (4.09), 261 (sh, 3.86), 255 (3.79). — ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.76 (2H, d, J = 4.5 Hz), 8.03 (2H, d, J = 8.4 Hz), 7.97 (2H, d, J = 8.4 Hz), 7.68–7.60 (2H, m), 7.52–7.44 (2H, m), 7.37 (2H, d, J = 4.5 Hz), 7.15–7.08 (4H, m), 7.07–6.95 (6H, m), 5.27–4.84 (4H, AA'BB'). — ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 149.8 (2C), 148.0 (2C), 146.0 (2C), 138.6 (2C), 138.1 (2C), 129.1 (4C), 128.2 (4C), 127.5 (4C), 126.8 (2C), 126.3 (2C), 123.6 (2C), 118.9 (2C), 46.7 (2C), 43.7 (2C). — MS (70 eV): m/z (%) = 462 (<1) [M⁺], 371 (<1), 320 (1), 291 (<1), 231 (100), 230 (92), 216 (14), 202 (20), 154 (9), 149 (9), 115 (7), 101 (12); keine signifikanten Peaks bei 282 und 180.

C₃₄H₂₆N₂ (462.5) Ber. C 88.28 H 5.66 N 6.06
Gef. C 87.43 H 5.57 N 5.96

(1α,2α,3β,4β)-1,2-Bis(3-chlor-2-chinoxalinylnyl)-3,4-bis(4-nitrophenyl)cyclobutan und (1α,2α,3β,4β)-1,3-Bis(3-chlor-2-chinoxalinylnyl)-2,4-bis(4-nitrophenyl)cyclobutan (**8e1** und **7e1**): 375 mg (1.21 mmol) **6e1** werden als Kristallfilm 5 h unter Argon belichtet. Präp. DC an 100 g SiO₂ mit CH₂Cl₂ liefert 139 mg (37%) (**8e1**) (Schmp. 155–156 °C) und 33 mg (9%) **7e1** (Schmp. 167–169 °C, Methanol).

8e1: IR (KBr): ν = 1602 cm⁻¹ (C=C), 1515 (NO₂), 1350 (NO₂), 1075. — UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 334 nm (4.09), 318 (4.12), 274 (4.39), 259 (4.35), 237 (4.62). — ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.2–7.4 (16H, m), 5.3–5.1 (4H, AA'BB'). — ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 152.0 (2C), 146.9 (2C), 146.7 (2C), 140.8 (2C), 140.0 (2C), 130.6 (2C), 130.2 (2C), 128.7 (4C), 128.5 (2C), 128.3 (2C), 128.0 (2C), 123.7 (4C), 45.6 (2C), 45.0 (2C). — MS (70 eV): m/z (%) = 624 (4), 622 (6) [M⁺ bez. auf ³⁵Cl], 587 (4), 486 (2), 445 (2), 385 (3), 313 (34), 311 (100), 281 (30), 276 (55), 230 (52), 229 (45), 102 (30).

C₃₂H₂₀Cl₂N₆O₄ Ber. 622.0923 Gef. 622.0947 (MS)

7e1: IR (KBr): ν = 1598 cm⁻¹ (C=C), 1512 (NO₂), 1345 (NO₂), 1280, 1055. — UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 334 nm (4.04), 320 (4.11), 277 (4.26), 243 (4.61). — ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.3–7.3 (16H, m), 5.7–5.15 (4H, AA'BB'). — MS (70 eV): m/z (%) = 625 (1), 624 (3), 622 (4) [M⁺ bez. auf ³⁵Cl], 587 (4), 551 (2), 486 (2), 445 (4), 311 (100), 276 (40), 230 (36), 229 (27), 102 (10).

C₃₂H₂₀Cl₂N₆O₄ Ber. 622.0923 Gef. 622.0947 (MS)

(1α,2α,3β,4β)-1,2-Bis(3-chlor-2-chinoxalinylnyl)-3,4-bis(4-cyanophenyl)cyclobutan (**8c2**): 600 mg (2.06 mmol) **6c2** werden 3.5 h unter Argon als Kristallfilm belichtet. Präp. DC an 100 g SiO₂ mit CH₂Cl₂ ergibt 380 mg (63%) **8c2** (Schmp. 273–275 °C, Methanol). — IR (KBr): ν = 2215 cm⁻¹ (C≡N), 1608, 1560, 1482, 1061. — UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 331 nm (4.15), 322 (4.20), 282 (3.74), 240 (4.94). — ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.95–7.25 (16H, m), 5.25–5.15 (4H, AA'BB'). — ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 152.0 (2C), 146.9 (2C), 144.5 (2C), 140.7 (2C), 139.9 (2C), 132.0 (4C), 130.5 (2C), 130.1 (2C), 128.6 (4C), 128.4 (2C), 127.8 (2C), 118.4 (2C), 110.5 (2C), 45.6 (2C), 44.7 (2C). — MS (70 eV): m/z (%) = 584 (8), 582 (13) [M⁺ bez. auf ³⁵Cl], 548 (9), 547 (24), 511 (12), 466 (13), 405 (11), 383 (10), 354 (<1) [M⁺ – NC–C₆H₄–CH=CH–C₆H₄–CN], 293 (34), 292 (38), 291 (100), 290 (52), 258 (17), 256 (89), 230 (3) [NC–C₆H₄–CH=CH–C₆H₄–CN], 229 (8), 102 (27), 77 (15).

C₃₄H₂₀Cl₂N₆ (583.4) Ber. C 69.99 H 3.46 N 14.40
Gef. C 70.57 H 3.06 N 14.50

(1α,2α,3β,4β)-1,2-Bis(3-pyridazinyl)-3,4-diphenylcyclobutan und (1α,2α,3β,4β)-1,3-Bis(3-pyridazinyl)-2,4-diphenylcyclobutan (**8i** und **7i**): 1.00 g (5.49 mmol) **6i** wird 10 h als Kristallfilm belichtet. Präp. DC mit Essigsäure-ethylester ergibt 0.27 g (27%) **8i**, (Schmp. 207–209 °C, Methanol) und 0.30 g (30%) **7i** (Schmp. 166–168 °C, Methanol).

8i: IR (KBr): ν = 1635 cm⁻¹, 1495, 1403, 1130, 1061. — UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 316 nm (3.35), 275 (4.12), 268 (4.18). — ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.44–8.30 (4H, m), 8.22 (2H, m), 7.25–7.03 (10, m), 4.89–4.68 (4H, AA'BB'). — ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 155.7 (2C), 144.8 (2C), 143.8 (2C), 142.1 (2C), 139.5 (2C), 128.1 (4C), 128.0 (4C), 126.3 (2C), 46.0 (2C), 45.9 (2C). — MS (70 eV): m/z (%) = 364 (10) [M⁺], 273 (4), 271 (8), 183 (10), 182 (74), 181 (100), 154 (5), 128 (9), 102 (4), 91 (4), 77 (4).

C₃₄H₂₀N₄ (364.4) Ber. C 79.09 H 5.53 N 15.28
Gef. C 78.85 H 5.30 N 15.38

7i: (KBr): ν = 1602 cm⁻¹, 1408, 1019. — UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 313 nm (3.35), 269 (4.12). — ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.4–8.1 (6H, m), 7.2–7.0 (10H, m), 5.0–4.72 (4H, AA'BB'). — ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 155.5 (2C), 145.1 (2C), 143.7 (2C), 141.9 (2C), 139.1 (2C), 128.1 (4C), 127.7 (4C), 126.3 (2C), 45.8 (2C), 45.0 (2C). — MS (70 eV): m/z (%) = 364 (3) [M⁺], 311 (1), 293 (1), 271 (2), 183 (6), 182 (33), 181 (100), 149 (18), 105 (12), 97 (14); kein signifikanter Peak bei 184.

C₂₄H₂₀N₄ (364.4) Ber. C 79.09 H 5.53 N 15.28
Gef. C 78.83 H 5.38 N 15.30

(1α,2α,3β,4β)-1,2-Bis(2-chinoxalinylnyl)-3,4-bis(4-cyanophenyl)cyclobutan (**8j2**): 100 mg (0.39 mmol) **6j** werden 4 h als Kristallfilm unter Argon belichtet. Präp. DC mit Essigsäure-ethylester liefert neben 24 mg nicht umgesetztem **6j**, 43 mg (43%) (**8j2**) (Schmp. 107–109 °C, Methanol). — IR (KBr): ν = 2235 cm⁻¹ (CN), 1608, 1560, 1492, 1130. — UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 321 nm (4.80), 301 (4.72), 282 (3.99), 238 (4.84). — ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.64 (2H, s), 8.00–7.25 (16H, m), 5.31–4.93 (4H, AA'BB'). — MS (70 eV): m/z (%) = 514 (17) [M⁺], 512 (10), 412 (4), 399 (4), 398 (14), 385 (3), 371 (4), 284 (23) [M⁺ – NC–C₆H₄–CH=CH–

C₆H₄-CN], 283 (28), 257 (72), 256 (100), 230 (11) [NC-C₆H₄-CH=CH-C₆H₄-CN], 229 (16).

C₃₄H₂₂N₆ Ber. 514.1906 Gef. 514.1874 (MS)

1,2-Bis-[(E)-2-(3-chlor-2-chinoxaliny)ethenyl]benzol (12c): 1.00 g (5.0 mmol) 2,3-Dichlorchinoxalin werden mit 10.0 mmol Methylen-triphenylphosphoran in 20 ml THF 2 h gerührt. Zugabe von 0.335 g (2.5 mmol) *o*-Phthaldialdehyd, 30 min Rühren und anschließende SC mit CH₂Cl₂ an SiO₂ ergibt 1.13 g (50%) **12c** (Schmp. 220 °C, Methanol). — IR (KBr): $\nu = 1618 \text{ cm}^{-1}$, 1054, 971 (*trans*-Bande). — UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ϵ) = 364 nm (4.47), 279 (4.56), 253 (4.38), 247 (4.39), 241 (3.88). — ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.7-7.1$ (16H, m). — MS (70 eV): m/z (%) = 456 (18), 454 (30) [M⁺, bez. auf ³⁵Cl], 419 (26), 383 (33), 293 (36), 291 (100), 282 (25), 255 (80), 191 (75), 127 (69), 102 (47).

C₂₆H₁₆Cl₂N₄ Ber. 454.0752 Gef. 454.0754 (MS)

2,2'-(1,2-Phenyl)bis[(E)-ethencarbonsäure-methylester] (13)¹³: 2.68 g (20 mmol) *o*-Phthaldialdehyd werden mit 14.00 g (42 mmol) (Methoxycarbonylmethylen)triphenylphosphoran in 100 ml THF im Dunkeln 6 h gerührt. SC mit CH₂Cl₂ an 150 g SiO₂ ergibt 1.90 g (39%) **13** [Schmp. 68–70 °C, Methanol (Lit.¹³: 68 °C)]. — IR (KBr): $\nu = 1700 \text{ cm}^{-1}$ (C=O), 1630, 1440, 1280, 1235, 1185, 1038, 975 (*trans*-Bande). — UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ϵ) = 292 nm (4.33), 260 (4.45). — ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.02$ (2H, AB, $J = 16.0$ Hz), 8.6–8.3 (4H, m), 6.32 (2H, BA, $J = 16.0$ Hz), 3.81 (6H, s). — ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 166.6$ (CO), 141.3, 134.1, 129.9, 127.5, 121.3, 51.7. — MS (70 eV): m/z (%) = 246 (5) [M⁺], 215 (11), 187 (43), 186 (58), 171 (16), 155 (70), 143 (24), 129 (17), 128 (100), 127 (45), 115 (18), 102 (11).

C₁₄H₁₄O₄ (246.3) Ber. C 68.28 H 5.72
Gef. C 68.37 H 5.60

(1 α ,4 α ,5 α ,6 β ,7 α ,10 α ,11 α ,12 α)-Dibenzo[b,h]tricyclo[8.2.0.0^{4,7}]dodecan-5,6,11,12-tetracarbonsäure-tetramethylester und (1 α ,2 α ,3 β ,4 β)-3,4-Bis[(E)-2-(2-methoxycarbonylethenyl)phenyl]cyclobutan-1,2-dicarbonsäure-dimethylester (14 und 15): 1.00 g (4.06 mmol) **13** wird 4 h als Kristallfilm unter Argon belichtet. Präp. DC mit CH₂Cl₂/Essigsäure-ethylester (8:1) ergibt 210 mg (21%) **14** (Schmp. 184–186 °C, Methanol) und 149 mg (15%) **15** (Schmp. 124–126 °C, Methanol) neben ca. 60 mg (6%) **16** [¹H-NMR: AB-Systeme bei $\delta = 7.81$ (1H, $J = 16.0$ Hz), 7.24 (1H, $J = 12.0$ Hz), 6.63 (1H, $J = 16.0$ Hz), 6.15 (1H, $J = 12.0$ Hz); Singulets bei $\delta = 3.80$ (2H) und 3.61 (3H)].

14: IR (KBr): $\nu = 1725 \text{ cm}^{-1}$ (C=O), 1497, 1443, 1375, 1284, 1212. — UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ϵ) = 278 nm (sh. 3.45), 271 (3.47), 267 (3.45). — ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.08-6.94$ (8H, m), 4.42–3.86 (8H, AA'BB'), 3.79 (12H, s). — ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 173.0$ (CO), 136.7, 126.7, 124.6, 52.2, 43.1, 41.1. — MS (70 eV): m/z (%) = 492 (28) [M⁺], 461 (23), 460 (17), 432 (8), 400 (6), 372 (5), 335 (9), 281 (6), 246 (8), 214 (11), 187 (94), 186 (100), 155 (54), 143 (21), 128 (36), 113 (18), 59 (37).

C₂₈H₂₈O₈ (492.6) Ber. C 68.28 H 5.72
Gef. C 68.09 H 5.58

15¹⁰: IR (KBr): $\nu = 1710 \text{ cm}^{-1}$ (C=O), 1628, 1600, 1433, 1375, 1317, 1170, 979 (*trans*-Bande). — UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ϵ) = 272 nm (4.45). — ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.82$ (2H, AB, $J = 16.0$ Hz), 7.35–6.95 (8H, m), 6.01 (2H, BA, $J = 16.0$ Hz), 4.94–3.90 (4H, AA'BB'), 3.80 (12H, s). — ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 172.3$ (CO), 166.6 (CO), 141.6, 137.1, 134.3, 129.2, 127.1, 127.0, 126.9, 120.4, 52.3, 51.6, 43.3, 41.6. — MS (70 eV): m/z (%) = 492 (2) [M⁺], 462 (1), 461 (6), 460 (5), 432 (1), 429 (1), 400 (1), 252 (1), 214 (9), 187 (80), 186 (100), 155 (53), 246 (9), 143 (23), 128 (46).

C₂₈H₂₈O₈ Ber. 492.1784 Gef. 492.1771 (MS)

1,2-Bis[(E)-2-(2-acetylethenyl)]benzol (17): 2.68 g (20.0 mmol) *o*-Phthaldialdehyd läßt man mit 13.0 g (40.8 mmol) (Acetylmethylen)triphenylphosphoran im Dunkeln in 50 ml CH₂Cl₂ 5 h rühren. Die SC mit CH₂Cl₂ ergibt 2.90 g (68%) **17** (Schmp. 96–98 °C, Methanol). — IR (KBr): $\nu = 1625 \text{ cm}^{-1}$ (C=O, breit), 1480, 1355, 1250, 1220, 970 (*trans*-Bande). — UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ϵ) = 301 nm (4.33), 269 (4.40). — ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.87$ (2H, AB, $J = 16.0$ Hz), 7.63–7.56 (2H, m), 7.46–7.39 (2H, m), 6.64 (2H, BA, $J = 16.0$ Hz), 2.37 (6H, s). — ¹³C-NMR (20 MHz, CDCl₃): $\delta = 197.1$ (2C), 139.1 (2C), 134.1 (2C), 129.8 (4C), 127.3 (2C), 27.4 (2C). — MS (70 eV): m/z (%) = 214 (2) [M⁺], 213 (2), 172 (70), 171 (100), 157 (72), 129 (82), 128 (64), 115 (34), 108 (22), 102 (14).

C₁₄H₁₄O₂ (214.3) Ber. C 78.48 H 6.59
Gef. C 78.51 H 6.52

(1 α ,4 α ,5 α ,6 β ,7 β ,10 β ,11 β ,12 α)-5,6,11,12-Tetraacetyldibenzo[b,h]tricyclo[8.2.0.0^{4,7}]dodecan, (1 α ,4 α ,5 α ,6 α ,7 α ,10 α ,11 α ,12 α)-5,6,11,12-Tetraacetyldibenzo[b,h]tricyclo[8.2.0.0^{4,7}]dodecan und (1 α ,2 β ,3 α ,4 β)-1,2-Diacetyl-3,4-bis[(E)-2-(2-acetylethenyl)phenyl]cyclobutan (18, 19 und 20): 1.00 g (4.67 mmol) **17** wird als Kristallfilm 4.5 h belichtet und anschließend mit CH₂Cl₂ versetzt. Es fallen farblose Kristalle aus (308 mg **18**). Präp. DC der Mutterlauge an 100 g SiO₂ mit CH₂Cl₂/Essigsäure-ethylester (4:1) ergibt weitere 108 mg **18** sowie 23 mg (2%) **19** (Schmp. 250–252 °C, Methanol) und 203 mg (20%) **20** (Schmp. 102–104 °C, Methanol).

18: Ausb. 416 mg (42%) (Schmp. 306–308 °C). — IR (KBr): $\nu = 1690 \text{ cm}^{-1}$ (C=O), 1600 (C=C), 1375, 1185. — UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ϵ) = 283 nm (sh. 2.87), 259 (2.98). — ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.56-7.34$ (8H, m), 4.27–3.37 (8H, AA'BB'), 2.17 (12H, s). — ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 206.6$ (CO), 139.8, 127.4, 126.0, 45.3, 45.0, 27.8. — MS (70 eV): m/z (%) = 428 (2) [M⁺], 410 (2), 385 (3), 367 (2), 315 (5), 267 (4), 229 (8), 215 (10), 172 (15), 171 (37), 157 (9), 129 (14), 42 (100).

C₂₈H₂₈O₄ Ber. 428.1988 Gef. 428.1984 (MS)

19: IR (KBr): $\nu = 1698 \text{ cm}^{-1}$ (C=O), 1490, 1360, 1190, 764. — UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ϵ) = 283 nm (sh. 2.95), 260 (3.10). — ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.1-6.9$ (8H, m), 4.16–3.88 (8H, AA'BB'), 2.27 (12H, s). — ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 200.8$ (CO), 137.0, 126.9, 124.7, 49.2, 42.4, 28.5. — MS (70 eV): m/z (%) = 428 (2), 387 (3), 386 (20), 385 (42), 367 (3), 325 (5), 315 (1), 303 (3), 285 (7), 271 (10), 229 (10), 215 (10), 171 (17), 129 (18), 43 (100).

C₂₈H₂₈O₄ Ber. 428.1988 Gef. 428.1979 (MS)

20: IR (KBr): $\nu = 1702 \text{ cm}^{-1}$ (C=O), 1665 (C=O), 1362, 1261, 978 (*trans*-Bande). — UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ϵ) = 283 nm (4.39). — ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.69-7.22$ (10H, m), 6.27 (2H, BA, $J = 16.1$ Hz), 3.94–3.71 (4H, AA'BB'), 2.08 (6H, s), 1.97 (6H, s). — ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 206.1$ (CO), 195.8 (CO), 139.7, 135.6, 134.1, 130.8, 129.7, 127.2, 126.3, 48.4, 45.3, 28.7, 26.5. — MS (70 eV): m/z (%) = 428 (1) [M⁺], 410 (3), 386 (3), 385 (7), 367 (3), 315 (8), 285 (5), 267 (6), 228 (5), 215 (13), 214 (16), 209 (24), 172 (75), 171 (100).

C₂₈H₂₈O₄ Ber. 428.1988 Gef. 428.1989 (MS)

1,3-Bis[(E)-2-(2-acetylethenyl)]benzol (21): 2.68 g (20 mmol) *m*-Phthaldialdehyd werden mit 14.0 g (42 mmol) (Acetylmethylen)triphenylphosphoran 5 h in 50 ml CH₂Cl₂ gerührt. SC mit CH₂Cl₂ ergibt 3.50 g (82%) **21** (Schmp. 108–110 °C, Methanol). — IR (KBr): $\nu = 1655 \text{ cm}^{-1}$ (br., C=O), 1265, 985 (*trans*-Bande). — UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ϵ) = 282 nm (4.68). — ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.69-7.39$ (6H, m), 6.72 (2H, BA, $J = 16.3$ Hz), 2.36 (6H, s). — ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 197.8$ (CO), 142.0, 135.1, 129.6, 129.4, 127.7, 27.5. — MS (70 eV): m/z (%) = 214 (45)

[M⁺], 213 (14), 199 (21), 181 (4), 172 (12), 171 (76), 157 (38), 153 (11), 128 (25), 43 (100).

C₁₄H₁₄O₂ (214.3) Ber. C 78.48 H 6.59
Gef. C 77.81 H 6.37

(1 α ,2 α ,3 β ,4 β)-1,3-Diacetyl-2,4-bis[(E)-3-(2-acetylothenyl)phenyl]cyclobutan (**22**): 1.0 g (4.67 mmol) **21** wird 4 h als Kristallfilm unter Argon belichtet. Präp. DC an 100 g SiO₂ mit CH₂Cl₂/Essigsäure-ethylester (4:1) ergibt 0.3 g (30%) **22** (Schmp. 165–167°C, Methanol) und Oligomere. – IR (KBr): $\nu = 1695\text{ cm}^{-1}$, 1665, 1610, 1359, 1259, 1184, 983 (*trans*-Bande). – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ϵ) = 283 nm (4.46), 234 (sh, 4.61). – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.6\text{--}7.3$ (10H, m), 6.74 (2H, BA, $J = 16.0$ Hz), 4.75–3.8 (4H, AA'BB'), 2.40 (s, 6H), 1.70 (s, 6H). – ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 206.1$ (CO), 198.1 (CO), 142.8, 139.7, 135.0, 129.9, 129.4, 127.8, 127.7, 127.2, 54.2, 40.6, 29.7, 27.5. – MS (70 eV): m/z (%) = 428 (1) [M⁺], 411 (4), 410 (8), 386 (4), 385 (14), 370 (5), 343 (8), 325 (4), 301 (10), 214 (20), 199 (15), 171 (70), 43 (100); keine signifikanten Peaks bei 316 oder 112.

C₂₈H₂₈O₄ (428.6) Ber. C 78.48 H 6.59
Gef. C 77.73 H 6.54

Röntgenstrukturanalyse von **6c**¹⁴⁾: Es wurde ein hellgelber Rhomboeder der Größe 0.4, 0.3, 0.2 mm durch Kristallisation aus Methanol gewonnen und mit Hilfe der Direkten Methoden analysiert. – Kristallsystem, Raumgruppe: monoklin, $P2_1/c$ (Nr. 14). – Gitterkonstanten: $a = 1206.4$ (1), $b = 881.6$ (1), $c = 1225.3$ (1) pm; $\beta = 95.20(1)^\circ$. – Zellvolumen: $1297.82 \cdot 10^6\text{ pm}^3$. – Formeleinheiten/Zelle: 4. – Röntgenographische Dichte: 1.365 g/cm^3 . – Li-

Tab. 2. Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und isotrope Temperaturparameter U [$\times 10^{-1}\text{ pm}^2$]^{a)} von **6c**

Atom	x/a	y/b	z/c	U
C1	2453 (1)	1439 (1)	2597 (1)	74 (.5)
N (1)	3841 (2)	-488 (3)	3536 (2)	49 (1)
N (2)	2797 (2)	-594 (3)	5492 (2)	49 (1)
C (1)	2970 (3)	293 (4)	3692 (2)	49 (1)
C (2)	2415 (2)	301 (3)	4681 (2)	46 (1)
C (3)	3699 (2)	-1466 (4)	5354 (2)	46 (1)
C (4)	4120 (3)	-2456 (4)	6200 (3)	58 (2)
C (5)	5020 (3)	-3331 (4)	6081 (3)	61 (2)
C (6)	5570 (3)	-3249 (4)	5110 (3)	61 (2)
C (7)	5181 (3)	-2314 (4)	4279 (3)	57 (2)
C (8)	4243 (2)	-1412 (4)	4381 (2)	44 (1)
C (9)	1457 (3)	1262 (4)	4823 (2)	53 (1)
C (10)	928 (3)	1267 (4)	5729 (2)	50 (1)
C (11)	-552 (3)	3214 (4)	5239 (3)	58 (2)
C (12)	-1454 (3)	4040 (4)	5511 (3)	68 (2)
C (13)	-1861 (3)	3846 (5)	6517 (3)	71 (2)
C (14)	-1365 (3)	2832 (5)	7244 (3)	71 (2)
C (15)	-465 (3)	1990 (4)	6978 (3)	58 (2)
C (16)	-31 (2)	2175 (4)	5967 (2)	47 (1)

^{a)} Äquivalente isotrope U , berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

nearer Absorptionskoeffizient: 2.34 cm^{-1} (keine Absorptionskorrektur). – $\sin \Theta_{\text{max}}/\lambda = 0.5946/\text{\AA}$. – Zahl der unabhängigen Reflexe: 2015. – Zahl der beobachteten Reflexe: 1415 [$F > 4\sigma(F)$]. – Zahl der Variablen für beobachtete Reflexe: 205. – $R_1 = 0.0478$; $R_2 = 0.0435$. – Atomkoordinaten und isotrope Temperaturparameter sind Tab. 2 zu entnehmen.

Röntgenstrukturanalyse von **17**¹⁴⁾: Es wurde ein farbloses Plättchen der Größe 0.5, 0.6, 0.1 mm durch Kristallisation aus Methanol gewonnen und mit Hilfe der Direkten Methoden analysiert. – Kristallsystem, Raumgruppe: orthorhombisch, $Pbcn$ (Nr. 60). – Gitterkonstanten: $a = 1835.3$ (1), $b = 962.8$ (1), $c = 681.0$ (1) pm. – Zellvolumen: $1203.35 \cdot 10^6\text{ pm}^3$. – Formeleinheiten/Zelle: 4. – Röntgenographische Dichte: 1.183 g/cm^3 . – Linearer Absorptionskoeffizient: 0.44 cm^{-1} (keine Absorptionskorrektur). – $\sin \Theta_{\text{max}}/\lambda = 0.6387/\text{\AA}$. – Zahl der unabhängigen Reflexe: 1149. – Zahl der beobachteten Reflexe: 763 [$F > 4\sigma(F)$]. – Zahl der Variablen für beobachtete Reflexe: 99. – $R_1 = 0.0554$; $R_2 = 0.0543$. – Atomkoordinaten und isotrope Temperaturparameter sind Tab. 3 zu entnehmen.

Tab. 3. Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und isotrope Temperaturparameter U [$\times 10^{-1}\text{ pm}^2$]^{a)} von **17**

Atom	x/a	y/b	z/c	U
O (1)	7407 (1)	-1987 (2)	1773 (4)	111 (1)
C (1)	9635 (1)	3141 (2)	2302 (5)	75 (1)
C (2)	9265 (1)	1907 (2)	2129 (4)	62 (1)
C (3)	9619 (1)	631 (2)	2326 (3)	46 (1)
C (4)	9195 (1)	-662 (2)	2172 (4)	51 (1)
C (5)	8483 (1)	-764 (3)	2109 (4)	62 (1)
C (6)	8064 (1)	-2054 (3)	1943 (4)	67 (1)
C (7)	8430 (2)	-3428 (3)	1971 (7)	90 (2)

^{a)} Äquivalente isotrope U , berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

CAS-Registry-Nummern

1a: 115592-12-6 / **1b**: 115984-12-8 / **2a**: 115984-11-7 / **2b**: 115984-14-0 / **3a**: 115984-10-6 / **3b**: 115984-13-9 / **4b**: 115984-15-1 / **4c**: 115984-18-4 / **5b**: 115984-16-2 / **5c**: 115984-17-3 / **6a**: 83516-74-9 / **6b**: 115984-19-5 / **6c**: 115984-20-8 / **6c1**: 115984-21-9 / **6c2**: 115984-22-0 / **6d**: 116004-84-3 / **6e**: 103516-56-9 / **6f**: 115984-23-1 / **6g**: 13362-63-5 / **6h**: 38101-69-8 / **6i**: 35782-26-4 / **6j**: 112193-05-2 / **6j2**: 115984-24-2 / **7a**: 115984-25-3 / **7b**: 115984-26-4 / **7c**: 115984-27-5 / **7c1**: 115984-32-2 / **7d**: 115984-28-6 / **7e**: 115984-29-7 / **7f**: 115984-30-0 / **7g**: 115984-31-1 / **7i**: 115984-36-6 / **8c1**: 115984-37-7 / α -**9**: 56586-34-6 / β -**10**: 36650-44-9 / δ -**10**: 64666-09-7 / **11**: 115984-48-0 / **12c**: 115984-38-8 / **13**: 115984-39-9 / **14**: 115984-42-4 / **15**: 115984-40-2 / **16**: 115984-41-3 / **17**: 115984-43-5 / **18**: 115984-44-6 / **19**: 116050-21-6 / **20**: 115984-45-7 / **21**: 115984-46-8 / **22**: 115984-47-9 / **23**: 106115-53-1 / $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$: 3487-44-3 / PhCHO : 100-52-7 / (4)- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}$: 555-16-8 / (4)- $\text{NCC}_6\text{H}_4\text{CHO}$: 105-07-7 / $\text{PhCH}=\text{CHCHO}$: 104-55-2 / *o*- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CHO})_2$: 643-79-8 / $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCO}_2\text{CH}_3$: 2605-67-6 / $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHAc}$: 1439-36-7 / *m*- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CHO})_2$: 626-19-7 / 3,6-Dichlorpyridazin: 141-30-0 / 1,4-Dichlorphthalazin: 4752-10-7 / 2,3-Dichlorchinoxalin: 2213-63-0 / 6-Chlor-1,3-dimethyluracil: 6972-27-6 / 1,3-Dimethylbarbitursäure: 769-42-6 / 3-Chlorpyridazin: 1120-95-2 / 2-Chlorchinoxalin: 1448-87-9

- ¹⁾ M. D. Cohen in *Solid State Photochemistry, Monographs in Modern Chemistry*, (D. Ginsburg, Hrsg.) Verlag Chemie, Weinheim 1976; A. R. West, *Solid State Chemistry and its Applications*, Wiley, New York 1984; wegen Ausnahmen s. z. B. M. D. Cohen, *Angew. Chem.* **87** (1975) 439; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14** (1987) 386; J. M. McBride, B. E. Segmuller, M. D. Hollingsworth, D. E. Mills, B. A. Weber, *Science* **234** (1986) 830; V. Ramamurthy, K. Venkatesan, *Chem. Rev.* **87** (1987) 433.
- ²⁾ ^{a)} H. Frey, G. Behmann, G. Kaupp, *Chem. Ber.* **120** (1987) 387. — ^{b)} G. Kaupp, I. Zimmermann, *Angew. Chem.* **93** (1981) 1107; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 1018.
- ³⁾ G. Kaupp, H. Frey, G. Behmann, *Chem. Ber.* **121** (1988) 2127, voranstehend.
- ⁴⁾ C. E. Kaslow, R. D. Stayner, *J. Am. Chem. Soc.* **67** (1945) 1716.
- ⁵⁾ E. C. Taylor, S. F. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1972) 2874; M. J. Bestmann, H. Frey, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 2061.
- ⁶⁾ G. Kaupp, M. Stark, *Chem. Ber.* **110** (1977) 3084.
- ⁷⁾ R. Stoermer, F. Möller, *Chem. Ber.* **68** (1935) 2124.
- ⁸⁾ M. D. Cohen, G. M. J. Schmidt, F. I. Sonntag, *J. Chem. Soc.* **1964**, 2000.
- ⁹⁾ Übersicht: G. Kaupp in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), Bd. IV/5a, S. 278ff., Thieme Verlag, Stuttgart 1975; die Photolysen von 1,2- und 1,3-Di- sowie 1,3,5-Tristyrylbenzol in benzolischen Lösungen, die ebenfalls zu Einfach- und Zweifach- sowie zu Dreifachdimeren führen, wurden über intermediäre Excimere gedeutet: E. Müller, H. Meier, M. Sauerbier, *Chem. Ber.* **103** (1970) 1356; R. Zertani, H. Meier, *ibid.* **119** (1986) 1704; W. Winter, U. Langjahr, H. Meier, J. Merkushev, J. Juriew, *ibid.* **117** (1984) 2452; J. Juriew, T. Skorochodowa, J. Merkushev, W. Winter, H. Meier, *Angew. Chem.* **93** (1981) 285; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 269.
- ¹⁰⁾ Der entsprechende Tetraethylester wurde bei der Lösungsphotolyse von **13** (E = CO₂C₂H₅) erhalten: D. F. Tavares, W. H. Plöder, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 1567.
- ¹¹⁾ P. Matyus, G. Zolyomi, G. Eckhardt, H. Wamhoff, *Chem. Ber.* **119** (1986) 943.
- ¹²⁾ K. Tanaka, X. Cheng, T. Kimura, F. Yoneda, *Chem. Pharm. Bull.* **34** (1986) 3945.
- ¹³⁾ K. Fries, H. Bestian, *Chem. Ber.* **69** (1936) 715.
- ¹⁴⁾ Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53131, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

[133/88]