

303. Photocyclisierungen von 1, 1'-Polymethylen-di-2-pyridonen46. Mitteilung über Photoreaktionen¹⁾von **Yushin Nakamura**²⁾, **Janos Zsindely** und **Hans Schmid**Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich,
Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich

(18. IX. 76)

Photocyclization of 1,1'-Polymethylene-di-2-pyridones. – *Summary.* Benzophenone sensitized irradiation of the four dipyridones **1–4** gave the internal photocyclization products **6** (64%, *Scheme 4*), **7** (60%, *Scheme 5*), **8** (*Scheme 6*), and **11** (26%, *Scheme 7*), respectively. The decamethylene compound **5** yielded only polymeric material.

The primary [2+2] photoproduct **8** from dipyridone **3** (*Scheme 6*) is relatively unstable. Further irradiation or heating to 65° induced a *Cope* rearrangement to give compound **9** which, on heating to 137°, was converted into the isomeric compound **10**. This product, as well as the other photoproducts mentioned, are rearranged back to their respective starting materials upon direct irradiation with 254 nm light or by heating to higher temperatures. The various possibilities for cycloadditions of pyridones are discussed as well as the possible factors which are responsible for the highly regioselective photoreactions of the dipyridones **1–4**.

1. Einleitung. – *N*-alkylierte 2-Pyridone können bei Cycloadditionen formal 24³⁾4) verschiedene Dimere geben, die in den *Schemata 1 bis 3* dargestellt sind.

Folgende experimentelle Befunde liegen bis heute vor: Direkte Bestrahlung von *N*-Methyl-2-pyridon (Äther, Hg-Hochdrucklampe, Corex-Filter) gibt durch Elektrocyclisierung in mässiger Ausbeute 2-Methyl-2-azabicyclo[2.2.0]hex-5-en-3-on [3]. Bestrahlung einer 7,25M Lösung von 2-Pyridon in Äthanol mit Hg-Niederdruck- oder Hochdrucklampen hinter Pyrex führt jedoch nach langer Bestrahlungsdauer in 28–40proz. Ausbeute zum [2+2]-Cyclodimeren des Strukturtyps **x** (*Schema 3*) [4–6a]. Dimere desselben Typs resultieren auch bei der Bestrahlung von *N*-Methyl- und anderen *N*-alkylierten 2-Pyridonen [4b] [5] [6b] sowie von in Stellung 3, 4 und 5 methylierten *N*-Methyl-2-pyridonen [6b]; *N*,6-Dimethyl-2-pyridon hingegen liefert das Dimere des Typs **w** (*Schema 3*) [5]. Wie *N*-Methyl-2-pyridon verhalten sich auch 2-Aminopyridin sowie seine in Stellung 3, 4, 5 und 6 methylierten Derivate bei der Bestrahlung in konz. Salzsäure. Photoaktiv sind hier offenbar die protonierten 2-Iminio-1,2-dihydropyridine [4b]. Die Photolyse von 5,6,7,8-Tetrahydro-2-chinolon (Methanol, in Gegenwart von Diphenylacetylen, Pyrexfilter) liefert in 60% Ausbeute ein Dimeres, vermutlich des Typs **x** (*Schema 3*) [7]. 2-Chinolon und sein *N*-Methyl-derivat geben bei direkter Bestrahlung Cyclobutanderivate des Typs **b** (*Schema 1*)

1) 45. Mitt. siehe [1].

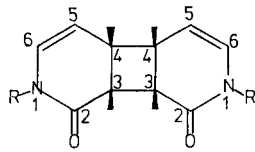
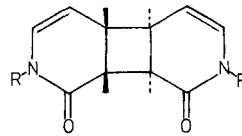
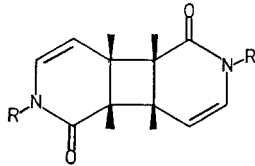
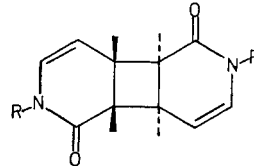
2) Neue Adresse: Josai University, Tawame, Sakato, Saitama, Japan.

3) Unter der Voraussetzung, dass viergliedrige Ringe mit sechsgliedrigen nur *cis* verschmolzen werden können.

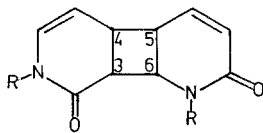
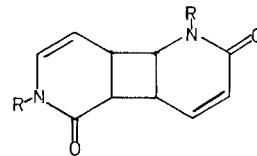
4) Dimere, die aus 2-Pyridonen und aus ihren photochemisch erhältlichen Valenztautomeren resultieren, werden dabei nicht berücksichtigt; vgl. [2].

Schema 1. [2+2]-Cycloadditionen

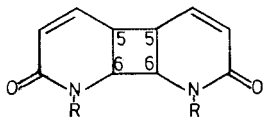
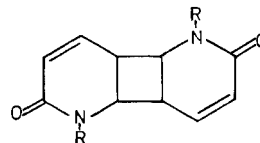
3,4+3,4:

**a:** *syn-cis***b:** *syn-trans***c:** *anti-cis***d:** *anti-trans*

3,4+5,6:

**e:** *syn-cis***f:** *syn-trans***g:** *anti-cis***h:** *anti-trans*

5,6+5,6:

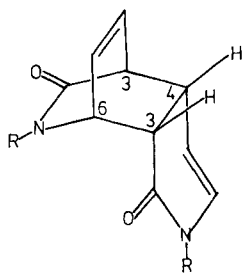
**i:** *syn-cis***j:** *syn-trans***k:** *anti-cis***l:** *anti-trans*

[4a] [8] [9]. Isochinolon führt ebenfalls bei direkter Bestrahlung zu einem Cyclo-dimeren, sehr wahrscheinlich vom Typ **j** (Schema 1) [9]; [4 + 4]-Cyclodimere können sich nicht bilden. Andere Dimerisierungsarten scheinen bis heute nicht beobachtet worden zu sein.

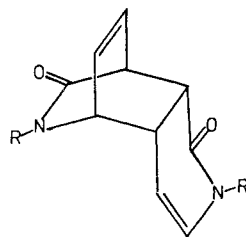
Im Hinblick auf die vielfältigen eingangs erwähnten Photo-Dimerisierungsmöglichkeiten von 2-Pyridonen haben wir die 1,1'-Polymethylen-di-2-pyridone **1-5** untersucht in der Hoffnung, dabei neue, in der Reihe der Monomeren bisher nicht aufgetretene Additionsarten aufzufinden. Die verwendeten Dipyridone wurden nach den Angaben der Literatur hergestellt. Im experimentellen Teil ist ihre nähere Charakterisierung angeführt.

Schema 2. [4+2]-Cycloadditionen

3,6+3,4:

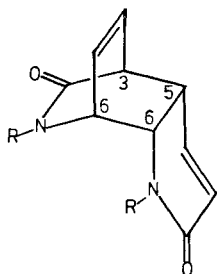


m: *syn-endo*
n: *syn-exo*

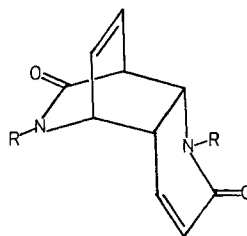


o: *anti-endo*
p: *anti-exo*

3,6+5,6:

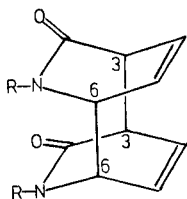


q: *syn-endo*
r: *syn-exo*

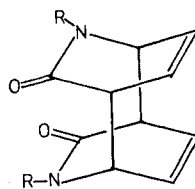


s: *anti-endo*
t: *anti-exo*

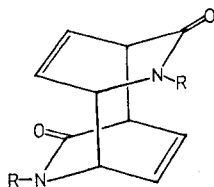
Schema 3. [4+4]-Cycloadditionen



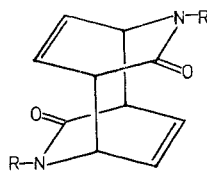
u: *syn-cis*



v: *syn-trans*



w: *anti-cis*

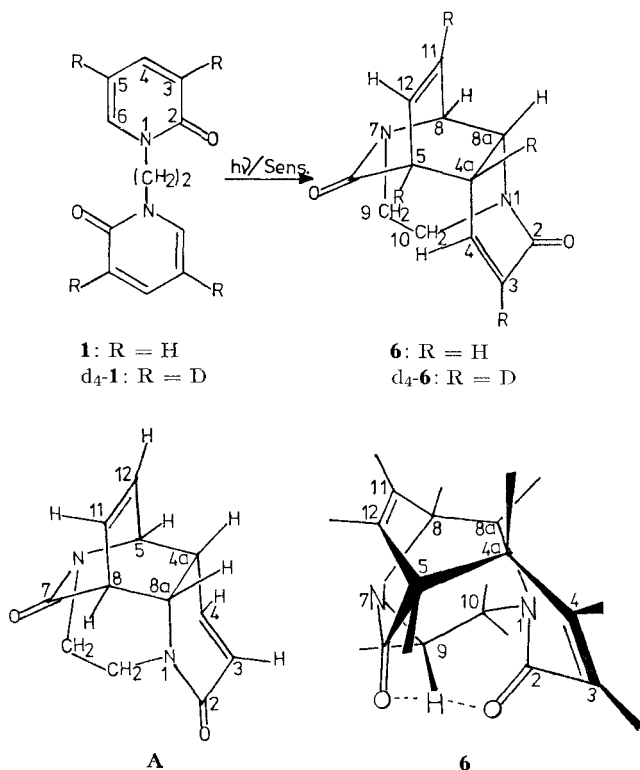


x: *anti-trans*

2. Resultate. – Die Bestrahlungen wurden mit einer Hg-Hochdrucklampe hinter Pyrex in Gegenwart eines 5,5fachen Überschusses an Benzophenon in Benzollösung ($c \approx 5 \cdot 10^{-3} M$) unter Durchleiten von CO_2 bei etwa 10° durchgeführt⁵⁾. Die Photo-reaktionen liefen unter diesen Bedingungen im allgemeinen innerhalb von wenigen Minuten ab. Die Photoprodukte wurden durch Chromatographie vom Benzophenon getrennt und anschliessend durch Kristallisation gereinigt.

2.1. *1,1'-Dimethylen-di-2-pyridon (1)* (Schema 4). Diese Verbindung gab in 64% Ausbeute 1,7-Ethano-5,8-etheno-1,2,4a,5,6,7,8,8a-octahydro-1,7-naphthyridin-2,6-dion (**6**)⁶⁾7). Die Konstitution folgt aus spektralen Daten: Das IR.-Spektrum (KBr) weist Banden bei 1680 und 1668 (Amid), bei 1637 (isol. C=C) und bei 1617 cm^{-1} (konj. C=C) auf (vgl. [10]). Das UV.-Spektrum mit Endabsorption und einer Schulter bei 265 nm ($\epsilon = 1200$) entspricht etwa demjenigen (λ_{\max} 252 nm; $\epsilon = 1380$) von *N*,6-Dimethyl-5,6-dihydro-2-pyridon [11] (vgl. auch [12]). Aufgrund eines Raum-Modelles ist die α,β -ungesättigte Amidfunktion in **6** nicht ganz planar angeordnet.

Schema 4



⁵⁾ Direkte Bestrahlung der benzolischen Lösung von **2** hinter Quarz (Singulett-Reaktion) gab eine Mischung der beiden Verbindungen **12** und **13**, siehe exper. Teil.

⁶⁾ Die Mutterlauge enthielt gemäss DC. noch in sehr kleinen Mengen ein weiteres, nicht identifiziertes Photoprodukt.

⁷⁾ Mit 74 Mol-Äquiv. Aceton als Sensibilisator erhielt man in geringerer Ausbeute ebenfalls die Verbindung **6**.

Von besonderer Bedeutung ist das $^1\text{H-NMR.}$ -Spektrum⁸⁾ (100 MHz) (vollständiges Spektrum und Entkopplungen siehe exper. Teil). Im Spektrum von *N*-Methyl-3, 4, 5, 6-tetrahydro-2-pyridon absorbieren die Protonen $\text{H}_2\text{C}(6)$ bei 3,32 und die Protonen $\text{H}_2\text{C}(3)$ bei 2,27 ppm [13]. In den Spektren von 3,6-Dihydro-2-pyridon-Derivaten absorbieren die entsprechenden Protonen bei 3,85 bzw. 2,9 ppm [14]. Aufgrund dieser Werte wird die Absorption bei 4,58 ppm im Spektrum von **6** H-C(8) und diejenige bei 3,42 ppm H-C(5) zugewiesen. Durch Entkopplungsexperimente lässt sich die Sequenz H-C(5)/H-C(12) (6,84 ppm)/H-C(11) (6,33 ppm)/H-C(8) festlegen. In gleicher Weise lässt sich die Sequenz H-C(3) (6,00)/H-C(4) (6,44)/H-C(4a) (2,50)/H-C(8a) (4,25 ppm) ableiten. Die Zuordnung der Signale für H-C(4a) und H-C(8a) basiert auf dem Spektrum von 5,6-Dihydro-2-pyridon [14] (H-C(3): 5,9, H-C(4): 6,7, $\text{H}_2\text{C}(5)$: 2,4, $\text{H}_2\text{C}(6)$: 3,4 ppm). Aus den Entkopplungsexperimenten ergibt sich ferner, dass bei **6** H-C(8) ausser mit H-C(11) und H-C(12) noch mit einem Proton in der Region 4,3 ppm mit $J \approx 4$ Hz koppelt. H-C(5) koppelt, wenn überhaupt, nur sehr schwach mit einem aliphatischen Proton. H-C(4a) erscheint als sauberes *t*, d.h. es zeigt nur Kopplungen mit H-C(8a) und H-C(4). Die Formel **6** steht mit den beobachteten Kopplungen im Einklang; H-C(8) und H-C(8a) sollten aufgrund der Torsionswinkel mit einigen Hz, H-C(5) und H-C(4a), wenn überhaupt, nur sehr schwach koppeln. In der alternativen Struktur **A** müsste H-C(8) (entspricht H-C(5) in **6**) aufgrund des Modelles mit H-C(8a) (entspricht H-C(4a) in **6**) eine deutliche Kopplung zeigen. Keine Kopplung müssten H-C(5) (entspricht H-C(8) in **6**) und H-C(4a) (entspricht H-C(4a) in **6**) geben. **A** scheidet deshalb aus. Von den drei möglich erscheinenden Konformationen für **6** (nicht völlig planare Amidgruppen) ist nur die gezeichnete mit den beobachteten Kopplungskonstanten, namentlich mit $J(5,4a)$, $J(4a,4)$ und $J(8,8a)$ in Übereinstimmung; diese Konformation lässt auch verstehen, weshalb eines der Methylen-H-Atome, nämlich *endo*-H-C(9), besonders stark nach tiefem Feld (4,7 ppm) verschoben ist. Ursache ist der kleine Abstand dieses Protons vom Sauerstoffatom der C(6)-Carbonylgruppe. Auch die andere Carbonylgruppe kann auf dieses Proton einen entschirmenden Einfluss ausüben.

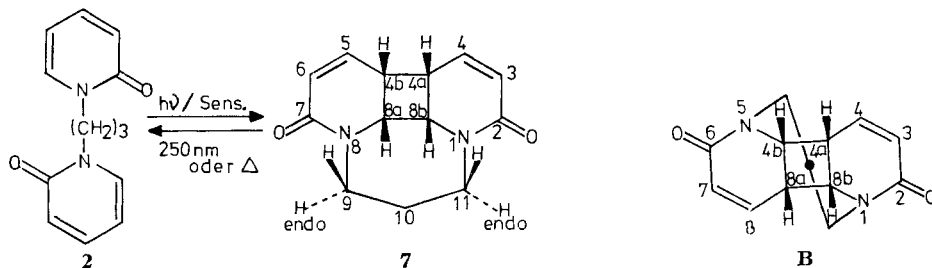
Bestrahlung von $\text{d}_4\text{-1}$ liefert das tetracyclische Photoprodukt $\text{d}_4\text{-6}$, in dessen NMR.-Spektrum erwartungsgemäss die Signale von H-C(3), H-C(4a), H-C(5) und H-C(11) fehlen. Die Signale von H-C(12) und H-C(4) sind breite *s*; H-C(8a) und H-C(8) erscheinen als br. *d* mit $J \approx 4$ Hz. In der Alternativstruktur $\text{d}_4\text{-A}$ müsste H-C(5) eine Kopplung von < 4 Hz zeigen; H-C(4a) sollte als br. *s* auftreten. Die Formel **6** für das Photoprodukt von **1** erscheint somit als gesichert.

Beim Erhitzen von **6** auf Temperaturen von $> 140^\circ$ tritt Rückumwandlung in **1** ein.

2.2. *1,1'*-Trimethylen-di-2-pyridon (**2**) (Schema 5). Bestrahlung dieser Verbindung gab in 60% Ausbeute 1,8-Propano-1,2,4a,4b,7,8,8a,8b-octahydro-cyclobuta [1,2-*b*:4,3-*b'*]dipyridin-2,7-dion (**7**) vom Smp. 212–216^o). Das UV.-Spektrum mit λ_{max} bei 263 nm ($\epsilon = 2180$) zeigt, dass die α, β -ungesättigte Amidgruppierung zweimal in der Molekel enthalten ist. Das IR.-Spektrum (KBr) weist intensive Absorptionen für die Amidgruppen und die konjugierten Doppelbindungen auf. Aufgrund

⁸⁾ NMR.-Spektren bei 60 oder 100 MHz in CDCl_3 ; chemische Verschiebungen (δ in ppm) relativ zu TMS als internem Standard ($= 0$ ppm); Kopplungskonstanten J in Hz. *s* = Singulett, *d* = Dublett, *t* = Triplett, *qui* = Quintett, *m* = Multiplett; br. = breit.

Schema 5



des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums handelt es sich um eine symmetrische Verbindung. Die Protonen $\text{H-C}(4)$ und $\text{H-C}(5)$ wurden als $d \times d \times d$ mit $J(4,3) = J(5,6) = 10$, $J(4,4a) = J(5,4b) = 3$ und $J(4,4b) = J(5,4a) = 2$ Hz beobachtet. Die Wechselwirkung dieser Protonen mit den beiden bei höherem Feld liegenden Cyclobutanprotonen wurde durch Doppelresonanzexperimente verifiziert. Keine Kopplung besteht mit den Cyclobutanprotonen $\text{H-C}(8a)$ bzw. $\text{H-C}(8b)$. Die beiden Protonen $\text{H-C}(3)$ und $\text{H-C}(6)$ geben ein sauberes d bei 5,88 ppm. Die Kopplungskonstanten des $AA'BB'$ -Systems der vier Cyclobutanprotonen wurden rechnerisch ermittelt; sie betragen $J(AB) = 10,2$, $J(AB') = +1,3$, $J(AA') = 8,0$ und $J(BB') = 4,0$ Hz. Aus sterischen Gründen ist die angegebene Konformation von **7** die günstigste. Sie macht die bei tiefem Feld liegende Absorption der zwei *endo*-ständigen Methylenprotonen $\text{H-C}(9)$ und $\text{H-C}(11)$ verständlich, da diese annähernd (Abweichung $< 20^\circ$) in der Ebene der Amidgruppen und in der Nachbarschaft zu den Carbonylgruppen liegen⁹⁾. Bei einer *anti*-Konfiguration der Molekel, entsprechend der sterisch sehr ungünstigen Formel **B**, müssten die Protonen an $\text{C}(4)$ und $\text{C}(8)$ (entsprechend $\text{H-C}(4)$ und $\text{H-C}(5)$ in **7**) mit den beiden jeweils benachbarten Protonen, aber auch mit mindestens einem der bei tiefem Feld absorbierenden Cyclobutanprotonen an $\text{C}(4b)$ und $\text{C}(8b)$ koppeln, was, wie erwähnt, nicht der Fall ist.

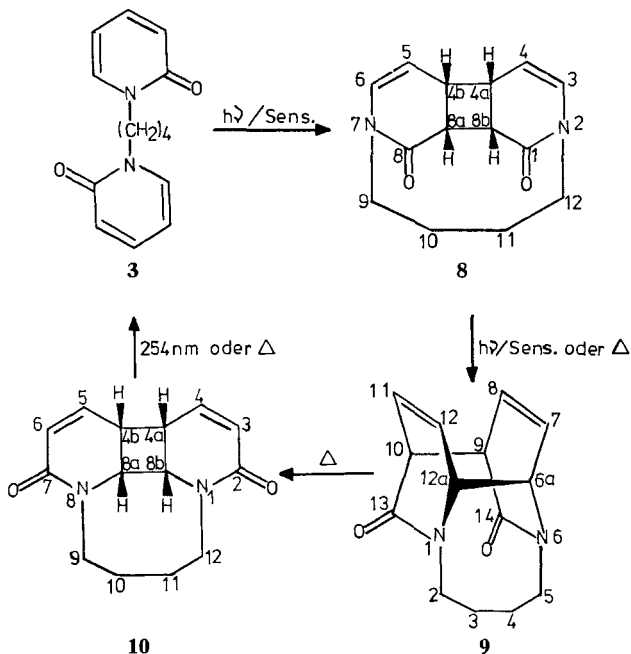
Beim Erhitzen von **7** auf 180° oder direkter Bestrahlung mit 254-nm-Licht in benzolischer Lösung tritt Rückumwandlung in **2** ein.

2.3. *1,1'*-Tetramethylen-di-2-pyridon (**3**) (Schema 6). Kurzzeitbestrahlung von **3** führte zunächst zu einer thermolabilen Verbindung, dem 2,7-Butano-1,2,4a,4b,7,8,8a,8b-octahydro-cyclobuta[1,2-*c*:4,3-*c'*]dipyridin-1,8-dion (**8**), die beim Erhitzen auf etwa 50° oder weiterem Bestrahlen in den stabileren Heterocyclen 1,10:6,9-Dimethano-1,2,3,4,5,6,6a,9,10,12a-decahydro-cycloocta [*b*] [1,4]diazocin-13,14-dion (**9**) überging. Die Ausbeute an letzterem betrug 60%.

Die thermolabile Verbindung **8**, die nicht weiter gereinigt werden konnte und daher noch einige Prozente **9** enthielt, ist wiederum symmetrisch gebaut: Im NMR.-Spektrum erscheinen die zwei Vinylprotonen $\text{H-C}(3)$ und $\text{H-C}(6)$ als ein scharfes d bei 6,10 ppm und die β -ständigen Enamidprotonen $\text{H-C}(4)$ und $\text{H-C}(5)$ als d -artiges m bei 4,46 ppm (Doppelresonanzexperimente). Diese Protonen koppeln auch mit den Cyclobutanprotonen. Letztere erscheinen als schmales m bei 3,95–3,65 ppm. Wie im Spektrum von **7** sind die *endo*-ständigen Protonen der $\text{C}(9)$ - und $\text{C}(12)$ -Methylengruppen infolge der Nachbarschaft der CO-Gruppen bei tiefem Feld (4,31 ppm) als

⁹⁾ Betreffend die anisotropen Wirkungen von elektronenreichen Nachbargruppen vgl. [15].

Schema 6



$d \times d \times d$ zu finden. Die *exo*-ständigen Protonen absorbieren bei 2,61 ppm ebenfalls als $d \times d \times d$.

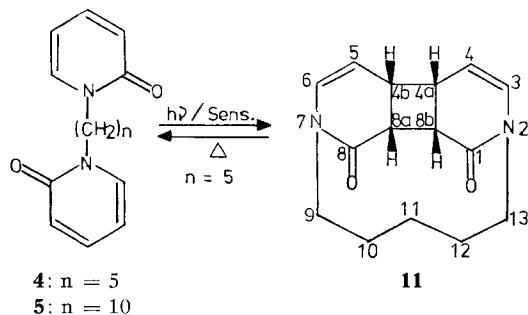
Während in der Verbindung **7** der Abstand der beiden Enden des *Cope*-Systems *ca.* 3,8 Å¹⁰⁾ beträgt, eine *Cope*-Umlagerung beim Erhitzen somit nicht eintreten kann, ist der entsprechende Abstand in **8** *ca.* 3 Å. Die leicht verlaufende thermische oder photochemische *Cope*-Umlagerung zum Isomeren **9** ist somit verständlich. Die Konstitution von **9** lässt sich wiederum aus spektralen Daten ableiten: Schwache Endabsorption im UV.-Spektrum, starke Amidabsorption bei 1658, schwache C=C-Absorption bei 1638 cm^{-1} im IR.-Spektrum (KBr). Entscheidend für die Strukturermittlung war das ¹H-NMR.-Spektrum, aus dem folgende Signale herausgehoben seien: *t*-artiges *m* bei 6,59 ppm für die Vinylprotonen H-C(7) und H-C(12), resultierend aus $d \times d \times d \times d$ mit $J(7, 8) = J(12, 11) = 8$, $J(7, 6a) = J(12, 12a) = 4$, $J(7, 12a) = J(12, 6a) = 2$, $J(7, 9) = J(12, 10) \approx 1$ Hz (Entkopplungsexperimente). Ähnliches gilt für die Protonen H-C(8) und H-C(11): *t*-artiges *m* bei 5,92 ppm, $J(8, 7) = J(11, 12) = 8$, $J(8, 9) = J(11, 10) = 4$, $J(8, 10) = J(11, 9) = 2$, $J(8, 6a) = J(11, 12a) = 1$ Hz. Die Zuordnung beruht auf den verschiedenen chemischen Verschiebungen von H-C(6a) bzw. H-C(12a) (4,06 ppm) und H-C(9) bzw. H-C(10) (3,62 ppm). Wiederum finden sich die *endo*-Protonen der C(2)- und C(5)-Methylengruppen mit der erwarteten Multiplizität bei tiefem Feld (4,26 ppm). Die Verbindung **9** enthält ein doppeltes *Cope*-System, in dem die Abstände der Enden jeweils *ca.* 2,6 Å betragen. Die *Cope*-Umlagerung könnte zu dem thermodynamisch

¹⁰⁾ Aufgrund von *Dreiding*-Modellen.

wenig stabilen **8** oder zum isomeren Cyclobutanderivat **10** führen. Beim Erhitzen auf 60 bis 140° wurde erwartungsgemäss die letztgenannte Umwandlung in praktisch quantitativer Ausbeute realisiert. **10** zeigt wie das niedrigere Homologe **7** ein λ_{\max} bei 264 nm (2370) und die IR.-Banden des konjugierten Amidsystems. Das NMR.-Spektrum entspricht weitgehend demjenigen von **7**. Erhitzen von **9** auf 165° bewirkte eine vollständige Umwandlung in das Ausgangs-Dipyridon **3**. Auch die Bestrahlung von **10** mit 254-nm-Licht verursachte die Rückumwandlung in **3**; **8** und **9** liessen sich dabei nicht nachweisen (DC.-Evidenz). Der Reaktionscyclus $\mathbf{3} \xrightarrow{h\nu} \mathbf{8} \xrightarrow{h\nu, \Delta} \mathbf{9} \xrightarrow{\Delta} \mathbf{10} \xrightarrow{h\nu, \Delta} \mathbf{3}$ ist somit geschlossen.

2.4. *1,1'*-Pentamethylen-di-2-pyridon (**4**) (Schema 7). Dieses Di-pyridon gab in geringer Ausbeute (26%) das Cycloadditionsprodukt 2,7-Pentano-1,2,4a,4b,7,8,8a,8b-octahydro-cyclobuta[1,2-c:4,3-c']dipyridin-1,8-dion (**11**). Mit Ausnahme der Hochfeld-Region entspricht das NMR.-Spektrum weitgehend demjenigen der Norverbindung **8**. Die neue Verbindung besitzt ein UV.-Maximum bei 264 nm (6180), das ungefähr demjenigen von bekannten cyclischen Enamiden wie 3,4,5,6,7,8-Hexahydro-2-chinolon mit λ_{\max} 254 nm ($\epsilon = 5020$) [16] entspricht. Auch die IR.-Absorption bei 1667 cm^{-1} liegt im erwarteten Bereich [16] [17]. Beim Erhitzen ($1/2$ Std.) auf 137° trat Rückumwandlung in **4** ein. Dabei wurde das Auftreten von Zwischenprodukten, die den Verbindungen **9** und **10** in der Tetramethylen-Reihe entsprechen würden, nicht beobachtet.

Schema 7



1,1'-Decamethylen-di-2-pyridon (**5**). Diese Verbindung gab bei der Bestrahlung in $3 \cdot 10^{-3}$ M Lösung nur undefinierte polymere Produkte¹¹⁾.

3. Diskussion. – Aufgrund von *Dreiding*-modellen unter Verwendung von planaren oder pyramidalen N-Atomen für die Konstruktion der Amidbindungen lassen sich aus den Dipyridonen **1** bis **4** formal eine Reihe von sterisch annähernd möglichen intramolekularen Cycloaddukten aufbauen. Diese Cycloaddukte sind mit der in den *Schemata 1* bis *3* angegebenen Klassifizierung in der Tabelle aufgeführt. Die Dipyridone mit acht bis zehn Methylengruppen könnten aufgrund der Modelle mit Ausnahme von **w** und **x** alle in den *Schemata 1* bis *3* angegebenen Typen von Photoproducten liefern. Aus der Tabelle erkennt man, dass die Photocyclisierungen der

¹¹⁾ Versuche mit stärker verdünnten Lösungen wurden nicht durchgeführt.

Intramolekulare Cycloadditionsprodukte aus den Dipyridonen **1** bis **4**

Dipyridon	Cycloadditionstypen ^{a)}														
	[2+2]								[4+2]				[4+4]		
	a	c	e	f	g	i	j	k	m	o	q	s	u	v	
1	?	?	+		+	+			+	+	6	?		+	
2	+	+	+		+	7			+		+			+	+
3	8	+	+	+	+	10	+	+	+	+	+		9	+	
4	11	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+			+	+

a) : aufgefundenes Photoprodukt;

 : photochemisches oder thermisches Folgeprodukt.

Dipyridone recht selektiv erfolgen, indem jede Verbindung nur ein primäres¹²⁾ Photoprodukt liefert¹³⁾. Die [2+2]-Cycloadditionsprodukte **7**, **8** und **11** treten bei der Photolyse von **2**, **3** und **4** auf. In der Pyridon-Reihe sind [2+2]-Addukte bisher nur beim Chinolon gefunden worden [4a] [8] [9]. Es ist auffällig, dass alle diese Photoprodukte *syn*-(Kopf-Kopf)-Verknüpfung aufweisen. Erstmals in der Pyridon-Reihe liefert **1** ein [4+2]-Cycloaddukt, nämlich **6** (**q** entsprechend). Die Verbindung **3** gibt ferner ein *syn*-verknüpftes [4+4]-Cycloaddukt **9** (**u** entsprechend) durch eine sekundäre photochemische oder thermische Umlagerung von **8** (**a** entsprechend). Die Verbindung **10** (**i** entsprechend) wird photochemisch nicht erhalten, sondern stellt, wie erwähnt, ein thermisches Folgeprodukt von **9** dar. Bei der Decamethylen-Verbindung **5** kann, zumindest unter den gewählten Versuchsbedingungen, die intramolekulare Cycloaddition nicht mit intermolekularen Cycloadditionen (Photopolymerisation) konkurrieren. Ursache hierfür sind zweifellos die transannularen Abstossungen zwischen den Methylen-H-Atomen im grossen Ring. Diese transannularen Wechselwirkungen machen sich bereits im Falle der Pentamethylen-Verbindung **4** bemerkbar, indem die Ausbeute an Photoprodukt **11** nur mehr 26% beträgt. Der grosse Ring ist in dieser Verbindung aus elf Gliedern aufgebaut, wobei allerdings die beiden N-Atome relativ starr angeordnet sind; ihr Abstand beträgt etwa 3,6 Å, so dass die transannularen Wechselwirkungen in diesem Elf-Ring geringer sind als im Cyclo-undecan. Aus der Tabelle kann entnommen werden, dass die Photoreaktionen der Dipyridone **1** bis **4** nicht produktkontrolliert sind. Andernfalls hätten die Verbindungen **10** (**i** entsprechend) und **9** (**u** entsprechend) ebenfalls als

¹²⁾ Wir haben keine Evidenz, dass den isolierten primären Photoprodukten andere Photoprodukte vorgeschaltet sind.

¹³⁾ Wie unter Fussnote ⁶⁾ erwähnt, treten in kleinen Mengen nicht identifizierte Photoprodukte auf. Es könnte sich dabei um Isomere gemäss den Strukturtypen in der Tabelle handeln. Möglich erscheint auch die Bildung «gemischter» Cycloaddukte, indem zuerst ein Pyridonring durch Valenzisomerisierung in ein 2-Azabicyclo[2.2.0]hex-5-en-3-on übergeht, mit dessen C,C-Doppelbindung dann der zweite Pyridonring reagiert. – Es wurde nicht untersucht, ob bei Verwendung anderer Sensibilisatoren als Benzophenon weitere Photoprodukte entstehen (vgl. [18]).

primäre Photoprodukte auftreten sollen. Unter der Annahme, dass aus elektronischen Gründen die stets beobachtete *syn*-Addition bevorzugt ist, lässt sich aus Modellen ableiten, dass die Bildung der Photoprodukte vom Typ **a** aus den Dipyridonen **3** und **4** durch die beste Grundzustandkonformation kontrolliert wird. Undurchsichtig sind die Verhältnisse bei **1** und **2**.

Die Cyclisierungsprodukte aus den Dipyridonen werden, wie erwähnt, durch Erhitzen oder durch Bestrahlung mit 254-nm-Licht in die Ausgangsmaterialien zurückverwandelt¹⁴⁾.

Abschliessend seien noch einige Vergleiche gezogen: Bei photochemischen Cycloadditionen von 2-Pyridonen sind die Typen **a**, **b**, **i**, **j**, **q**, **u**, **w** und **x** beobachtet worden. Bei den photochemischen, intramolekularen [2+2]-Cycloadditionen in der Reihe der Polymethylen-dithymine sind Produkte erhalten worden, die den Typen **i**, **j**, **k** und **l** entsprechen [19]. Die zu den 2-Pyridonen isoelektronischen 2-Pyrone (Cumarine eingeschlossen) gaben Photocyclisierungsprodukte des Typs **a**, **b**, **c**, **e**, **i**, **j**, **g** oder **h** sowie **q**, **r**, **v** und **x** (6,6'-Polymethylen-4,4'-dimethyl-di-2-pyrone [18], 7,7'-Polymethylen-dioxy-dicumarine [20], 4,6-Dimethyl-2-pyron [21], 4,6-Diphenyl-2-pyron [22], Cumarin [23]). Gemeinsam ist der Photochemie von 2-Pyridonen und 2-Pyronen somit die Bildung von Cycloadditionsprodukten des Typs **a**, **b**, **i**, **j**, **q** und **x**.

Wir danken den Laboratorien für Instrumentelle Analytik unseres Hauses für Analysen und Spektren, insbesondere Herrn Dr. R. Hollenstein für NMR.-Spektren, und dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die gewährte Unterstützung.

Experimenteller Teil

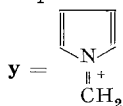
Allgemeine Bemerkungen. Siehe [24]; Trocknungsmittel MgSO₄.

1. Herstellung der 1,1'-Polymethylen-di-2-pyridone. – 1.1. 1,1'-Dimethylen-di-2-pyridon (**1**). 7,5 g (68 mmol) 2-Methoxypyridin und 9,7 g (34 mmol) 1,2-Dijodäthan wurden ohne Lösungsmittel 7 Std. auf 80° erhitzt. Nach Zugabe von Chloroform und Wasser wurde die rotbraun gefärbte Mischung bei starkem Rühren mit festem NaBH₄ bis zur Entfärbung versetzt. Die Chloroform-Phase wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde aus Essigester umkristallisiert: 1,0 g (13%) **1** vom Smp. 184–185° ([25]: 183°; die dort angegebene Ausbeute von 15% für die Herstellung von **1** aus Pyridin wurde nicht erreicht). – UV.: λ_{max} 228 (4,23), 301,5 (4,16); λ_{min} 249 (3,15). – IR. (KBr): 1660 (C=O), 1580 (C=C). – NMR. (60 MHz): 7,33 (*d* × *d* × *d*, *J* = 10, 6 und 2, H–C(4), H–C(4')); 7,05 (*d* × *d*, *J* = 6 und 2, H–C(6), H–C(6')); 6,57 (*d* × *d*, *J* = 10 und 1,5, H–C(3), H–C(3')); 6,03 (*t* × *d*, *J* = 6 und 1,5, H–C(5), H–C(5')); 4,37 (*s*, 2 CH₂). – MS.: 216 (*M*⁺, 26), 138(4), 122 (C₇H₈NO⁺, 27), 121 (C₇H₇NO⁺, 94), 120 (C₇H₆NO⁺, 100), 108 (C₆H₆NO⁺, 5), 93 (O=C=CH–CH=CH–CN⁺, 15) 80 (*y*,¹⁵⁾ 15), 78 (C₆H₆⁺, 15), 69 (8), 53 (C₄H₅⁺, 17), 39 (13).

1.1.1. 3,3',5,5'-*d*₄-**1**. 100 mg **1** in 6 ml 5proz. D₂SO₄ wurden in einem evakuierten Bombenrohr 15 Std. auf 160° erhitzt (vgl. [26]). Anschliessend wurde mit K₂CO₃ neutralisiert und mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach Umkristallisation aus Essigester erhielt man 94 mg *d*₄-**1** vom Smp. 185°. – IR. (KBr): 1640, 1560. – NMR. (60 MHz): 7,28 (br. *d*, *J* = 2, H–C(4), H–C(4')); 6,98 (*d*, *J* = 2, H–C(6), H–C(6')); 4,30 (*s*, 2 CH₂). – MS.: 220 (*M*⁺, 21), 124 (C₇H₆D₂NO⁺, 21), 123

¹⁴⁾ Experimentell nur an den Verbindungen **7** und **10** gezeigt, vgl. [4a] [19a].

¹⁵⁾



(C₇H₅D₂NO⁺, 67), 122 (C₇H₄D₂NO⁺, 100), 110 (C₆H₄D₂NO⁺, 5), 95 (C₅HD₂NO⁺, 11), 82 (C₅H₄D₂N⁺, 11), 80 (C₆H₄D₂, 11), 55 (C₄H₃D₂⁺, 9).

1.2. *1,1'-Trimethylen-di-2-pyridon* (2). Herstellung nach [25] aus dem entsprechenden Dipyridinium-dijodid durch Oxydation mit wässriger, alkalischer K₉[Fe(CN)₆]-Lösung. Ausbeute 44%, Smp. 131–3° (Benzol) (Lit. 132°). – UV.: λ_{max} 228 (4,12), 301 (4,03); λ_{min} 246 (2,79). – IR. (KBr): 1670, 1652, 1585. – NMR. (60 MHz): 7,5–7,1 (*m*, H–C(4), H–C(4'), H–C(6), H–C(6')); 6,53 (*d* × *d*, *J* = 10 und 2, H–C(3), H–C(3')); 6,13 (*t* × *d*, *J* = 6 und 2, H–C(5), C(5')); 4,00 (*t*, *J* = 7, 2 H₂C(α)); 2,20 (*qui.*, *J* = 7, H₂C(β)). – MS.: 230 (*M*⁺, 8), 185 (5), 136 (C₈H₁₀NO⁺, 26), 135 (C₈H₉NO⁺, 100), 134 (C₈H₈NO⁺, 40), 122 (C₇H₈NO⁺ 65), 120 (26), 109 (24), 106 (12), 81 (19), 80 (24), 78 (32).

C₁₃H₁₄N₂O₂ (230,26) Ber. C 67,80 H 6,12 N 12,16% Gef. C 68,04 H 6,03 N 12,14%

1.3. *1,1'-Tetramethylen-di-2-pyridon* (3). Herstellung nach [25]. Ausbeute 13%, Smp. 133–134° (Lit. 133°). – UV.: λ_{max} 229 (4,14), 301 (4,04); λ_{min} 247 (2,72). – IR. (KBr): 1658, 1572. – NMR. (60 MHz): 7,5–7,1 (*m*, H–C(4), H–C(4'), H–C(6), H–C(6')); 6,55 (*d* × *d*, *J* = 10 und 2, H–C(3), H–C(3')); 6,17 (*t* × *d*, *J* = 6,5 und 2, H–C(5), H–C(5')); 4,2–3,9 (*m*, 2 H₂C(α)); 2,0–1,5 (*m*, 2 H₂C(β)). – MS.: 244 (*M*⁺, 2), 149 (C₉H₁₁NO⁺, 100), 148 (20), 136 (20), 123 (20), 122 (24), 120 (9), 95 (59), 80 (17), 78 (22).

C₁₄H₁₆N₂O₂ (244,29) Ber. C 68,83 H 6,60 N 11,46% Gef. C 68,62 H 6,69 N 11,60%

1.4. *1,1'-Pentamethylen-di-2-pyridon* (4). Herstellung nach [25]. Destillation im Kugelrohr bei 215–220°/0,18 Torr, Ausbeute 22% (Lit. Smp. 52–53°). – IR. (CHCl₃): 1660, 1588. – NMR. (60 MHz): 7,4–7,1 (*m*, H–C(4), H–C(4'), H–C(6), H–C(6')); 6,47 (*d* × *d*, *J* = 10 und 1,5, H–C(3), H–C(3')); 6,07 (*t* × *d*, *J* = 6 und 1,5, H–C(5), H–C(5')); 3,90 (*t*, *J* = 7, 2 H₂C(α)); 2,1–1,2 (*m*, 3 H₂C). – MS.: 258 (*M*⁺, 28), 163 (C₁₀H₁₃NO⁺, 45), 150 (48), 136 (C₈H₁₀NO⁺, 38), 122 (C₇H₈NO⁺, 43), 109 (C₆H₇NO⁺, 100), 96 (38), 95 (33), 81 (29), 80 (54), 78 (43), 67 (55).

C₁₅H₁₈N₂O₂ (258,32) Ber. C 69,74 H 7,02 N 10,84% Gef. C 69,25 H 7,38 N 10,88%

1.5. *1,1'-Decamethylen-di-2-pyridon* (5). Herstellung analog 2 bis 4 nach [25]; Destillation im Kugelrohr bei 240–250°/0,06 Torr, Ausbeute 21%. – UV.: λ_{max} 229 (4,14), 302,5 (4,04); λ_{min} 246 (2,73). – IR. (CHCl₃): 1657, 1585. – NMR. (100 MHz): 7,45–7,15 (*m*, H–C(4), H–C(4'), H–C(6), H–C(6')); 6,56 (*d* × *d*, *J* = 10 und *ca.* 1,5, H–C(3), H–C(3')); 6,17 (*t* × *d*, *J* = 6,5 und 1,5, H–C(5), H–C(5')); 3,93 (*t*, *J* = 7,5, 2 H₂C(α)); 1,9–1,5 (*m*, 4H); 1,30 (*br. s.*, 12H). – MS.: 328 (*M*⁺, 67), 234 (26), 220 (81), 206 (28) 192 (31), 178 (26), 164 (27), 150 (32), 136 (34), 109 (100), 96 (71), 95 (75) 67 (57), 55 (64).

C₂₀H₂₈N₂O₂ (328,44) Ber. C 73,13 H 8,59 N 8,53% Gef. C 73,18 H 8,72 N 8,44%

2. Bestrahlungen. – Die Bestrahlungen wurden mit einer Hg-Hochdrucklampe hinter Pyrex in Gegenwart von Benzophenon als Sensibilisator in Benzollösung unter Durchleiten von CO₂ bei *ca.* 10° durchgeführt.

2.1. *Von 1,1'-Dimethylen-di-2-pyridon* (1). 300 mg (*c* = 5,6 · 10⁻³M) und 1,0 g Benzophenon (5,5 Mol-Äquiv.) wurden in 250 ml Benzol gelöst und 40 Min. bestrahlt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand zur Abtrennung des rascher laufenden Benzophenons durch präp. DC. (Kieselgel, Aceton) gereinigt: 194 mg (64%) rohes *1,7-Ethano-5,8-etheno-1,2,4a,5,6,7,8,8a-octahydro-1,7-naphthyridin-2,6-dion* (6), welches noch mehrmals aus Äthanol/Essigester umkristallisiert wurde. Beim Erhitzen der Kristalle trat ab *ca.* 130° eine allmähliche Änderung der Kristallstruktur auf. Der Smp. lag bei 183–185°, beim Smp. des Ausgangs-Dipyridons 1. Die Umwandlung von 6 in 1 beim Schmelzen wurde durch DC. (Aceton) nachgewiesen; sie tritt auch ein bei 1 Std. Erhitzen von 6 in Benzollösung auf 140°. In den Mutterlauge der Umkristallisation von 6 liess sich durch DC. noch die Anwesenheit eines weiteren Photoproduktes, allerdings nur in sehr geringen Mengen, nachweisen. – UV.: λ Schulter 265 (3,08). – IR. (KBr): 1680 (Amid), 1668 (conj. Amid), 1637 (isol. C=C), 1617 (conj. C=C). – NMR. (100 MHz): 6,84 (*t*-artiges Signal mit Feinstruktur, *J* (12,11) = 8, *J* (12,5) = 6, *J* (12,8) = 2, H–C(12)); 6,44 (*d* × *d*, *J* (4,3) = 10, *J* (4,4a) = 6, H–C(4)); 6,33 (*d* × *d* × *d*, *J* (11,12) = 8, *J* (11,8) = 6, *J* (11,5) = 2, H–C(11)); 6,00 (*d* × *d*, *J* (3,4) = 10, *J* (3,4a) = 2, H–C(3)); 4,90–4,50 (*m*, *exo*-H–C(9)); 4,58 (*m*, H–C(8)); 4,35–3,90 (*m*, *endo*-H–C(9) oder 1 H–C(10)); 4,25 (*d* × *d*, *J* (8a,4a) = 6, *J* (8a,8) = 4, H–C(8a)); 3,50–2,90 (*m*, *endo*-H–C(9), *endo*-H–C(10) oder *exo*- und *endo*-H–C(10)); 3,42 (*br. d.*, *J* (5,12) = 6, H–C(5)); 2,50 (*br. t.*, *J* (4a,4) = 6, *J* (4a,8a) = 6, H–C(4a)). Einstrahlungen: 6,90 →

$d \times d$ bei 4,58, (H—C(12) \rightarrow H—C(8)), br. s, bei 3,42 (H—C(12) \rightarrow 11—C(5)); 4,70 \rightarrow Änderung bei 3,30–2,90 (*exo*-H—C(9) \rightarrow *endo*-H—C(9) oder 1H—C(10)); 4,62 $\rightarrow d \times d$ bei 6,84 (H—C(8) \rightarrow H—C(12)), $d \times d$ bei 6,33 (H—C(8) \rightarrow H—C(11)); 3,42 $\rightarrow d \times d$ bei 6,84 (H—C(5) \rightarrow H—C(12)), $d \times d$ bei 6,33 (H—C(5) \rightarrow H—C(11)); 2,47 $\rightarrow d$ bei 6,44 (H—C(4a) \rightarrow H—C(4)), d bei 6,00 (H—C(4a) \rightarrow H—C(3)). – MS.: 216 (M^+ , 17), 122 (24), 121 (78), 120 (100) 108 (3), 93 (9), 80 (8), 78 (10), 69 (4), 53 (8). Dieses Spektrum ist praktisch identisch mit demjenigen von **1**.

$C_{12}H_{12}N_2O_2$ (216,24) Ber. C 66,65 H 5,59 N 12,95% Gef. C 66,50 H 5,87 N 12,73%

Bei der analogen Bestrahlung von d_4 -**1** (46 mg) erhielt man nach Chromatographie (Kieselgel, Accton) und Umkristallisation 14 mg d_4 -**6**, Smp. 182°. – NMR. (100 MHz): 6,83 (br. s, H—C(12)); 6,42 (br. s, H—C(4)); 4,90–4,40 (*m*, *exo*-H—C(9), H—C(8)); 4,30–3,90 (*m*, 1H—C(9) oder 1H—C(10), H—C(8a)); 3,35–2,9 (*m*, 1H—C(9), *endo*-H—C(10) oder *exo*- und *endo*-H—C(10)).

2.2. Von *1,1'*-Trimethylen-di-2-pyridon (**2**). 100 mg **2**, 300 mg Benzophenon, 80 ml Benzol, Bestrahlungszeit 13 Min., Aufarbeitung wie unter 2.1. lieferte 60 mg (60%) rohes *1,8*-Propano-*1,2,4a,4b,7,8,8a,8b*-octahydrocyclobuta[1,2-b:4,3-b']dipyridin-2,7-dion (**7**). Nach Umkristallisation aus Alkohol/Chloroform: Smp. 212–6° (20 mg). Beim Erhitzen auf 183° (aber nicht auf 140°) in Mesitylen während 2 Std. trat Rückumwandlung in **2** ein (DC-, IR.-Evidenz). – UV.: λ_{max} 263 (2180). – IR. (KBr): 1670 (Amid), 1612, 1610 (C=C). – NMR. (100 MHz): 6,08 ($d \times d \times d$, J (4,3) = J (5,6) = 10, J (4,4a) = J (5,4b) \approx 3, J (4,4b) = J (5,4a) \approx 2, H—C(4), H—C(5)); 5,88 (d , J (3,4) = J (6,5) = 10, H—C(3), H—C(6)); 4,60 ($d \times t$, J (*gem*) = 13, J (9,10) = J (11,10) = 3, je 1 H—C(9) und H—C(11)), 4,45–4,25 (*m*, *AA'*-Teil des *AA'BB'*-Systems der 4 Cyclobutanprotonen, Position 4,35 ppm, berechnete Kopplungskonstanten: J (8a,4b) = 9,8, J (8a,4a) = 1,8, J (8,8b) = 4,25, J (4a,4b) = 1,25, H—C(8a), H—C(8b)); 3,95–3,75 (*m*, H—C(4a), H—C(4b)); 2,5–1,4 (*m*, je 1 H—C(9) und H—C(11), 2 H—C(10)). Entkopplungen: 6,12 \rightarrow Änderung bei 3,95–3,75 (H—C(4) \rightarrow H—C(4a) und H—C(5) \rightarrow H—C(4b)); 3,84 \rightarrow br. d bei 6,08 (H—C(4a) \rightarrow H—C(4) und H—C(4b) \rightarrow H—C(5)), Änderung bei 4,45–4,25 (H—C(4a) \rightarrow H—C(8b) und H—C(4b) \rightarrow H—C(8)). – MS.: 230 (M^+ , 1), 185 (1), 162 (2), 136 (25), 135 (100), 134 (63), 123 (5), 122 (46), 120 (40), 109 (41), 106 (19), 81 (27), 80 (32), 78 (33). Das Spektrum ist praktisch identisch mit demjenigen von **2**.

$C_{13}H_{14}N_2O_2$ (230,26) Ber. C 67,80 H 6,12 N 12,16% Gef. C 68,18 H 6,06 N 12,09%

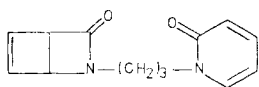
In einem anderen Versuch wurden 150 mg **2** in 150 ml Benzol ohne Zusatz von Benzophenon während 5 Std. hinter Quarz mit der Hochdrucklampe bestrahlt. Das Rohprodukt ergab nach präp. DC. (Kieselgel, Chloroform/Methanol 9:1) im wesentlichen 3 Fraktionen; die rascher wandernde F(1) wog 25, F(2) 42 und F(3) (unverändertes **2**) 59 mg. Bei F(1) handelte es sich aufgrund des NMR.-Spektrums (60 MHz) um die Verbindung *2,2'*-Trimethylen-di-2-azabicyclo[2.2.0]-hex-5-en-3-on (**13**)¹⁶. – NMR.: 6,58 (br. s, 4 Vinylprotonen); 4,33 (schmales *m*, H—C(1), H—C(1')); 4,10 (schmales *m*, H—C(4), H—C(4')); 3,6–2,7 (*m*, 2H₂C(α)); 2,2–1,5 (*m*, H₂C(β)).

F(2) stellt **12**¹⁶ dar. – NMR. (60 MHz): 7,45 (br. *d*, J (6,5) = 6,5, H—C(6)); 7,35 ($t \times d$, J (4,3) \approx J (4,5) = 6,5, J (4,6) \approx 1,5, H—C(4)); 6,67 (schmales *m*, H—C(5'), H—C(6')); 6,55 (br. *d*, J (3,4) = 6,5, H—C(3)); 6,20 ($t \times d$, J (5,4) = J (5,6) = 6,5, J (5,3) \approx 1,5, H—C(5)); 4,40 (*t*, J (1',4') = J (1',6') = 2, H—C(1')); 4,12 (*m*, H—C(4')); 4,00 (*t*, J (α, β) = 7, H₂C(α)); 3,30 und 3,23 (2 *t*, J = 6,5 bzw. 6, H₂C(γ)); 2,05 (*qui*-artiges *m*, $J \approx$ 6–6,5, H₂C(β)).

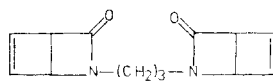
30 Min. Bestrahlung von 10 mg **7** in 10 ml Benzol hinter Quarz mit einer Niederdrucklampe gab im wesentlichen **2** zurück (DC.-Evidenz).

2.3. Von *1,1'*-Tetramethylen-di-2-pyridon (**3**). 2.3.1. 500 mg **3** und 1,5 g Benzophenon in 500 ml Benzol wurden 10 Min. bestrahlt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand an 50 g Kieselgel chromatographiert. Eluierungsmittel: Fraktionen (Fr.) 1–2: Chloroform, Fr. 3–6: Chloroform/Methanol 99:1, Fr. 7–11: Chloroform/Methanol 97:3 (30–40 ml pro Fraktion). Fr. 4–6 enthielten 180 mg rohes **8**, welches sich beim Umkristallisieren aus Essigester in **9** (88 mg) vom Smp. 200–203° umwandelte. Der Rückstand der Fr. 7–8 (260 mg) wurde mit wenig Essigester

16)



12



13

ausgekocht. Der unlösliche Teil stellte **9** dar (IR., NMR.-Evidenz). Beim Abkühlen der heissen Essigester-Lösung kristallisierten 54 mg Ausgangsmaterial **3** aus. Die Fr. 9–11 enthielten weitere 90 mg **3**. Die Verbindung **9**, *1,10:6,9-Dimethano-1,2,3,4,5,6,6a,9,10,12a-decahydro-cycloocta*[b]-[*7,4*]diazocin-*13,14-dion* wurde aus Essigester umkristallisiert, Smp. 205–207°. – UV.: nur Endabsorption. – IR. (KBr): 1658 (C=O), 1638 (isol. C=C). – NMR. (100 MHz): 6,7–6,5 (*m*, *J* (7, 8) = *J* (12,11) = 8, *J* (7,6a) = *J* (12,12a) = 4, *J* (7,12a) = *J* (12,6a) = 2, H–C(7), H–C(12)); 6,0–5,8 (*m*, *J* (8,7) = *J* (11,12) = 8, *J* (8,9) = *J* (11,10) = 4, *J* (8,10) = *J* (11,9) = 2, H–C(8), H–C(11)); 4,26 (*d* × *d* × *d*, *J* (*gem*) = 14, *J* = 8, *J* = 3, 5, je 1 H–C(2) und H–C(5)); 4,12–4,00 (*m*, H–C(6a), H–C(12a)); 3,68–3,56 (*m*, H–C(9), H–C(10)); 2,50 (*d* × *d* × *d*, *J* (*gem*) = 14, *J* = 8, *J* = 3, 5, je 1 H–C(2) und H–C(5)); 2,3–1,3 (*m*, H₂C(3), H₂C(4)). Entkopplungen: 4,06 → br. *d* bei 6,57 (H–C(6a) → H–C(7) und H–C(12a)), *d* × *d* × *d* bei 5,90 (H–C(6a) → H–C(8) und H–C(12a) → H–C(11)), Änderung bei 3,68–3,56 (H–C(6a) → H–C(9) und H–C(12a) → H–C(10)); 3,61 → *d* × *d* × *d* bei 6,58 (H–C(9) → H–C(7) und H–C(10) → H–C(12)), br. *d* bei 5,90 (H–C(9) → H–C(8) und H–C(10) → H–C(11)), Änderung bei 4,12–4,00 (H–C(9) → H–C(6a) und H–C(10) → H–C(12a)); 6,61 → Änderung bei 6,0–5,8 (H–C(7) → H–C(8) und H–C(12) → H–C(11)), Änderung bei 4,12–4,00 (H–C(7) → H–C(6a) und H–C(12) → H–C(11)), Änderung bei 3,68–3,56 (H–C(7) → H–C(9) und H–C(12) → H–C(10)); 5,92 → Änderung bei 6,7–6,5 (H–C(8) → H–C(7) und H–C(11) → H–C(12)), *d* × *d* bei 4,04 (H–C(8) → H–C(6a) und H–C(11) → H–C(12a)), Änderung bei 3,68–3,56 (H–C(8) → H–C(9) und H–C(11) → H–C(10)); 6,61, 5,92 → br. *s* bei 4,04 (H–C(7), H–C(8) → H–C(6a) und H–C(12), H–C(11) → H–C(12a)), br. *s* bei 3,60 (H–C(7), H–C(8) → H–C(9) und H–C(12), H–C(11) → H–C(10)). – MS.: 244 (*M*⁺, 1), 149 (29), 123 (25), 122 (33), 95 (79).

2.3.2. 100 mg **3** und 300 mg Benzophenon in 100 ml Benzol wurden 5 Min. bestrahlt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand durch präp. DC. (Kieselgel, Chloroform/Methanol 95:5) aufgetrennt. Die schneller wandernde Zone ergab die instabile Verbindung **8** (34 mg). Die langsamere wandernde Zone stellte unverändertes Ausgangsmaterial **3** (51 mg) dar.

Die die thermolabile Verbindung **8**, *2,7-Butano-1,2,4a,4b,7,8,8a,8b-octahydrocyclobuta*[*1,2-c*:*4,3-c'*]dipyridin-*1,8-dion*, enthaltenden Fraktionen wurden bei tiefer Temp. eingedampft. Dieses Präparat, das ca. 15% **9** enthielt, zeigte das folgende NMR.-Spektrum (100 MHz): 6,10 (*d*, *J* (3,4) = *J* (6,5) = 8, H–C(3), H–C(6)); 4,55–4,35 (*d*-artiges *m*, H–C(4), H–C(5)); 4,31 (*d* × *d* × *d*, *J* (*gem*) = 14, *J* ≈ 7, *J* ≈ 3, je 1 H–C(9) und H–C(12)); 3,95–3,65 (schlankes *m*, H–C(4a), H–C(4b), H–C(8a), H–C(8b)); 2,61 (*d* × *d* × *d*, *J* (*gem*) = 14, *J* = 8, *J* ≈ 2,5, je 1 H–C(9) und H–C(12)); 2,3–1,4 (symmetrisches *m* mit Zentrum bei 1,85, H₂C(10), H₂C(11)). Entkopplungen: 6,12 → br. *s* mit Feinstruktur bei 4,46 (H–C(3) → H–C(4) und H–C(6) → H–C(5)); 4,46 → *s* bei 6,10 (H–C(4) → H–C(3) und H–C(5) → H–C(6)); 3,81 → *d* bei 4,46 (H–C(4a), H–C(4b) und/oder H–C(8b) → H–C(4) und H–C(4b), H–C(8a) und/oder H–C(8a) → H–C(5)).

2.3.3. *Thermische Isomerisierung von 9*. 50 mg **9** wurden in Chloroform-Lösung 3,5 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand aus Methanol/Essigester umkristallisiert; man erhielt 38 mg (76%) **1,8-Butano-1,2,4a,4b,7,8,8a,8b-octahydrocyclobuta[*1,2-b*:*4,3-b'*]dipyridin-*2,7-dion* (**10**), Smp. 202–205°. – UV.: λ_{max} 264 (2370). – IR. (CHCl₃): 1673 (C=O), 1615 (C=C). – NMR. (100 MHz): 6,14 (*d* × *t*, *J* (4,3) = *J* (5,6) = 10, *J* (4,4a) = *J* (5,4b) ≈ *J* (4,4b) = *J* (5,4a) ≈ 2, H–C(4), H–C(5)); 5,92 (*d*, *J* (3,4) = *J* (6,5) = 10, H–C(3), H–C(6)); 4,7–4,4 (*d* × *t*-artiges *m*, je 1 H–C(9) und H–C(12)); 4,35–4,20 (*m*, H–C(8a), H–C(8b)); 3,9–3,7 (*d*-artiges *m*, H–C(4a), H–C(4b)); 2,55–2,25 (*d* × *t*-artiges *m*, je 1 H–C(9) und H–C(12)); 2,0–1,4 (*m*, H₂C(10), H₂C(11)). Entkopplungen: 6,13 → Änderung bei 3,9–3,7 (H–C(4) → H–C(4a) und H–C(5) → H–C(4b)); 3,80 → br. *s* bei 6,14 (H–C(4a) → H–C(4) und H–C(4b) → H–C(5)). – MS.: 149 (100), 148 (21), 136 (25), 123 (26), 122 (37), 95 (89), 80 (38), 78 (29).**

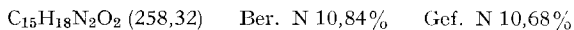
C₁₄H₁₆N₂O₂ (244,29) Ber. C 68,83 H 6,60 N 11,46% Gef. C 69,18 H 6,64 N 11,63%

Beim Erhitzen von **10** in benzolischer Lösung im Bombenrohr auf 175° während 3 Std. wurde quantitativ die offene Verbindung **3** erhalten (DC.- und IR.-Evidenz).

In Zusammenhang mit der Bildung von **8** wurden folgende Versuche ausgeführt: 5 Min. Bestrahlung einer Lösung von 23 mg **3** und 60 mg Benzophenon in 30 ml Benzol führte zu einem Produktgemisch, das im DC. (Chloroform/Methanol 9:1) zwei Flecke mit Rf 0,6 (**8**) und 0,5 (**3**) zeigte; die Verbindung **9** war nicht anwesend. Ein Teil dieser Lösung wurde während 1 Woche bei ca. 5° stehengelassen; das DC. war unverändert. Ein anderer Teil der Lösung wurde bei ca. 10° während 30 Min. weiterbestrahlt. Als einzige Verbindung trat **9** auf (DC.-Evidenz).

Bestrahlung von **8** in Benzol oder Methanol in Benzol hinter Quarz mit einer Niederdrucklampe gab kein **9** oder **10**, nur **3**.

2.4. Von 1,1'-Pentamethylen-di-2-pyridon (**4**). 160 mg **4** und 500 mg Benzophenon in 150 ml Benzol wurden 5 Min. bestrahlt. Nach präp. DC. (Kieselgel, Chloroform/Äthanol 95:5) erhielt man 42 mg (26%) 2,7-Pentano-1,2,4a,4b,7,8,8a,8b-octahydrocyclobuta[1,2-c:4,3-c']dipyridin-1,8-dion (**11**); Smp. nach mehrmaliger Umkristallisation aus Methanol/Essigester 194-196°. – UV.: λ_{\max} 264 (6180). – IR. (KBr): 1667. – NMR. (100 MHz): 6,07 (*d*, $J(3,4) = J(6,5) = 8$, H—C(3), H—C(6)); 4,6–4,3 (*m*, H—C(4), H—C(5) und je 1 H—C(9) und H—C(13)); 4,05–3,85 (*m*, H—C(8a), H—C(8b)); 3,8–3,6 (*m*, H—C(4a), H—C(4b)); 2,64 (*d* × *t*, $J(\text{gem}) = 13$, $J \approx 5$, je 1 H—C(9) und H—C(13)); 2,0–1,4 (*m*, H₂C(10), H₂C(11), H₂C(12)). Entkopplungen: 4,58 → *s* bei 6,07 (H—C(4) → H—C(3) und H—C(5) → H—C(6)), Änderung bei 3,8–3,6 (H—C(4) → H—C(4a) und H—C(5) → H—C(4b)). – MS.: 258 (*M*⁺, 5), 163 (87), 150 (54), 136 (58), 122 (50), 109 (100), 96 (69), 95 (38).



2.5. Von 1,1'-Decamethylen-di-2-pyridon (**5**). 1 Std. Bestrahlung von 10 mg **5** und 50 mg Benzophenon in 10 ml Benzol ergab nur hochmolekulares Material; es wurden keine definierten Produkte nachgewiesen.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] N. Gakis, M. Märky, H.-J. Hansen, H. Heimgartner, H. Schmid & W. E. Oberhänli, *Helv.* **59**, 2149 (1976).
- [2] A. Padwa & R. Hartmann, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 4212 (1964).
- [3] E. J. Corey & J. Streith, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 950 (1964); siehe auch R. C. De Selms & W. R. Schleigh, *Tetrahedron Letters* **1972**, 3563; H. Furrer, *Chem. Ber.* **105**, 2780 (1972); E. Ager, G. E. Chivers & H. Suschitzky, *J. chem. Soc. Perkin I*, **1973**, 1125.
- [4] a) E. C. Taylor & W. W. Paudler, *Tetrahedron Letters* **1960**, No. 25, 1; b) E. C. Taylor & R. O. Kan, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 776 (1963).
- [5] W. A. Ayer, R. Hayatsu, P. de Mayo, S. T. Reid & J. B. Stothers, *Tetrahedron Letters* **1961**, 648.
- [6] a) G. Slomp, F. A. MacKellar & L. A. Paquette, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 4472 (1961); b) L. A. Paquette & G. Slomp, *ibid.* **85**, 765 (1963).
- [7] A. I. Meyers & Piara Singh, *Chem Commun.* **1968**, 576.
- [8] O. Buchardt, *Acta chem. scand.* **18**, 1389 (1964); B. Loew, M. M. Goodman & K. M. Snader, *Tetrahedron Letters* **1968**, 5401.
- [9] G. R. Evanega & D. L. Fabiny, *Tetrahedron Letters* **1971**, 1749.
- [10] A. J. Verbiscar & K. N. Campbell, *J. org. Chemistry* **29**, 2472 (1964).
- [11] M. Shamma & P. D. Rosenstock, *J. org. Chemistry* **26**, 718 (1961).
- [12] E. Baggolini, H. G. Berscheid, G. Bozzato, E. Cavaliere, K. Schaffner & O. Jeger, *Helv.* **54**, 429 (1971).
- [13] R. M. Moriarty & J. M. Kliegman, *Tetrahedron Letters* **1966**, 891.
- [14] R. J. Sundberg, P. A. Bukowick & F. O. Holcombe, *J. org. Chemistry* **32**, 2938 (1967).
- [15] P. Hamm & W. v. Philipsborn, *Helv.* **54**, 2363 (1971).
- [16] A. I. Meyers & G. Garcia-Munoz, *J. org. Chemistry* **29**, 1435 (1964).
- [17] J. J. Vill, T. R. Steadman & J. J. Godfrey, *J. org. Chemistry* **29**, 2780 (1964).
- [18] M. Van Meerbeck, S. Toppet & F. C. De Schryver, *Tetrahedron Letters* **1972**, 2247.
- [19] a) N. J. Leonard, R. S. McCredie, M. W. Logue & R. L. Cundall, *J. Amer. chem. Soc.* **95**, 2320 (1973); b) M. W. Logue & N. J. Leonard, *ibid.* **94**, 2842 (1972); N. J. Leonard & R. L. Cundall, *ibid.* **96**, 5904 (1974).
- [20] L. Leenders & F. C. De Schryver, *Angew. Chem.* **83**, 359 (1971).
- [21] P. de Mayo & R. W. Yip, *Proc. chem. Soc.* **1964**, 84.
- [22] R. D. Rieke & R. A. Copenhafer, *Tetrahedron Letters* **1971**, 879.
- [23] C. H. Krauch, S. Farid & G. O. Schenck, *Chem. Ber.* **99**, 625 (1966) und dort zitierte Literatur.
- [24] Y. Nakamura, R. Hollenstein, J. Zsindely, H. Schmid & W. E. Oberhänli, *Helv.* **58**, 1949 (1975).
- [25] J. A. Gautier & J. Renault, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **69**, 421 (1950).
- [26] Y. Kawazoe & Y. Yoshika, *Chem. pharm. Bull. (Japan)* **16**, 715 (1968).