

## Die Photoenolisierung, Autoxidation und Dimerisation von 2-Isobutyliden-1,3-indandion

Zur Kenntnis organischer Lewis-Säuren, 35<sup>1</sup>

Helmut Görner, Johannes Leitich, Oskar E. Polansky\*,  
Werner Riemer, Ursula Ritter-Thomas und Brigitte Schlamann

Institut für Strahlenchemie, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,  
D-4330 Mülheim a. d. Ruhr, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 7. November 1979. Angenommen 14. November 1979)

*Organic Lewis Acids, 35<sup>1</sup>. Photoenolisation, Autoxidation, and Dimerisation of  
2-Isobutyliden-1,3-indandione*

The title compound, **1**, slowly decomposes in solution by autodixation, especially in daylight. The chemism of this photoinduced autoxidation has been investigated.

Upon irradiation **1** passes to the brick red isolable dienol **2**. The quantum yield is 0.3 at 313 nm in methanol. In solution an equilibrium is set up within several minutes between **2** and the colorless deconjugated **3**. Unpolar or moderately polar solvents shift the equilibrium completely to **3**, whereas in highly polar solvents **2** and **3** coexist. In the dark the equilibrium  $\mathbf{1} \rightleftharpoons \mathbf{2}$  (ca. 50:1 in methanol) is established very slowly. **3** upon irradiation reacts further to dimer **8**.

**2** instantaneously reacts with oxygen. With high oxygen concentrations, hydroperoxide **9** is formed, with lower ones dehydrodimer **10**, inter alia. **9** and **10** may further form **12**, **14**, and **15**. These reactions, together with ESR spectroscopy, point to a central role of the free radical **13** both in the autoxidation and in the reaction  $\mathbf{10} \rightarrow \mathbf{14}$ .

Basic catalysis sets up an equilibrium between **1** and its dimer, **17**. The photoreaction  $\mathbf{1} \rightarrow \mathbf{2}$  has been investigated by sensitizing and quenching experiments.

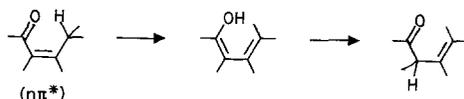
(*Keywords: 2-Alkylidene-1,3-indandiones; Autoxidation; 1-Hydroxy-2-vinylinden-3-ones; Photoenolisation; 2-Vinyl-1,3-indandion-2-yl radicals*)

### Einleitung

$\alpha$ ,  $\beta$ -Ungesättigte Ketone mit einem  $\gamma$ -Wasserstoff, der in räumliche Nähe des Carbonylsauerstoffs geraten kann, geben bei Belichtung unter Verschieben dieses  $\gamma$ -Wasserstoffs zunächst Dienole, die i. a. sehr rasch

thermisch zu den dekonjugierten Ketonen isomerisieren (Schema 1)<sup>2</sup>. In einem Fall gelang die Isolierung des Dienols<sup>3</sup>; in anderen Fällen wurde es als Zwischenstufe indirekt nachgewiesen<sup>4</sup>.

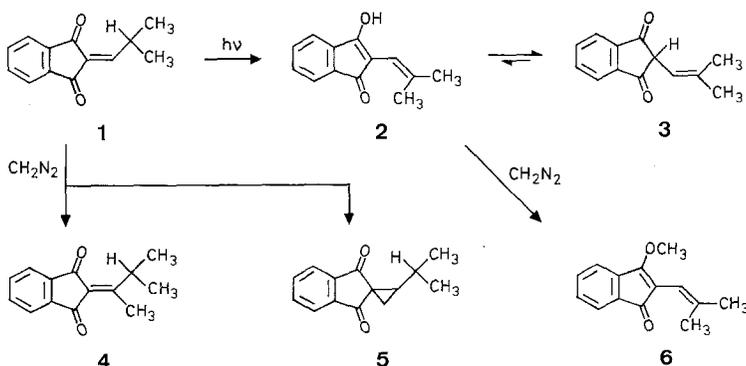
Schema 1



### Ergebnisse, Diskussion

Wir haben im 2-Isobutyliden-1,3-indandion (**1**) einen weiteren Fall gefunden, der die Isolierung des intermediären Dienols gestattet. Belichtet man das farblose **1** mit langwelligem ( $420 > \lambda > 280 \text{ nm}$ ) oder kurzwelligem ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ) UV unter Schutzgas bei Raumtemperatur in Aceton, Chloroform, Dichlormethan oder in *n*-Hexan, so erhält man Lösungen des farblosen dekonjugierten Isomeren **3**. Gleichartige Belichtung von **1** in *n*-Hexan unterhalb von  $0^\circ \text{C}$  führt hingegen rasch zur Ausscheidung eines ziegelroten Kristallpulvers **A**, während die Lösung farblos bleibt. Weiterbelichten eines solchen Ansatzes oder Stehenlassen im Dunkeln führt zum Verschwinden von **A**; in der Lösung und z. T. auskristallisiert findet man dann wieder nur das farblose **3**; ebenso wandelt sich **A**, durch Absaugen unter Schutzgas gewonnen, beim Stehen unter Schutzgas quantitativ in **3** um, wenn es nicht völlig lösungsmittelfrei ist. CHO-Analyse und Molmasse weisen **A** als ein Isomeres (kein Oligomeres) von **1** und **3** aus. Eintragen von **A** in etherische Diazomethanlösung unter Schutzgas führt zur Bildung des orangegelben Dienolethers **6**. **3** gibt mit Diazomethan auch **6**. Im Gegensatz hierzu gibt **1** mit Diazomethan die Verbindungen **4** und **5**.

Schema 2





System des 2-Phenylindan-1,3-dions. Auch dort liegt in unpolaren Lösungsmitteln nur die farblose Diketoform vor, in polaren Lösungsmitteln daneben die rote Enolform<sup>8</sup>, in Ethanol z. B. zu 58%<sup>9</sup>.

Vergleichsweise langsam, innerhalb von Monaten in Methanol bei Raumtemperatur, gehen **2**  $\rightleftharpoons$  **3** thermisch wieder in **1** zurück. Diese Rückumwandlung ist nicht quantitativ; vielmehr bleibt neben **1** eine Gleichgewichtskonzentration von etwa 2% **2** und 4% **3** bestehen. Dieselbe Gleichgewichtskonzentration an **2**  $\rightleftharpoons$  **3** wird bei Stehenlassen einer methanolischen Lösung von **1** im Dunkeln nach etwa 2 Monaten bei Raumtemperatur erreicht. Hierbei zeigt sich ein bemerkenswerter Unterschied zwischen Methanol und Methanol-*d*<sub>4</sub>: Gleichartiges Stehenlassen einer gleichartigen Lösung von **1** in Methanol-*d*<sub>4</sub> führt zur Ausbildung einer (zunächst, d. h., in den ersten Monaten) rund dreimal so hohen Konzentration an **2**  $\rightleftharpoons$  **3** wie in undeutertem Methanol. Zugleich beobachtet man im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum eine sehr langsame (*t*<sub>1/2</sub> etwa 4 Monate bei Raumtemperatur im Dunkeln) Deuterierung der Allylstellung in **1**. Durch einen Zusatz von Trifluoressigsäure werden die beobachteten Geschwindigkeiten und Konzentrationen nicht verändert. Berücksichtigt man weiter, daß **2**  $\rightleftharpoons$  **3** in Methanol schwache Säuren sind (pK des analogen 2-Phenylindan-1,3-dions in methanolischem Wasser: 4,13<sup>9</sup>), so erklären sich die Beobachtungen damit, daß sich das Gleichgewicht zwischen **1** und **2** über das gemeinsame Anion einstellt, daß hierbei die Gleichgewichtsreaktion **1**  $\rightleftharpoons$  Anion geschwindigkeitsbestimmend ist und daß diese Gleichgewichtsreaktion nach folgender Gleichung abläuft: **1** + CH<sub>3</sub>OH  $\rightleftharpoons$  Anion + CH<sub>3</sub>OH<sub>2</sub><sup>+</sup> (also nicht nach: **1** + CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup>  $\rightleftharpoons$  Anion + CH<sub>3</sub>OH). Die Deprotonierung von (zunächst undeutertem) **1** ist in beiden Lösungsmitteln, Methanol und Methanol-*d*<sub>4</sub>, wohl ähnlich schnell, jedoch ist die entsprechende Umkehrreaktion in beiden Lösungsmitteln verschieden: Im einen Fall handelt es sich um eine Protonierung des Anions, im anderen um eine Deuterierung; und eine D-Übertragung ist stets um ein mehrfaches langsamer als eine H-Übertragung<sup>10</sup>. Dies erklärt die zunächst unterschiedlichen Konzentrationen an **2**  $\rightleftharpoons$  **3** in CH<sub>3</sub>OH und CD<sub>3</sub>OD. Der Grund für die außerordentliche Langsamkeit der Gleichgewichtsreaktion **1**  $\rightleftharpoons$  Anion ist in der sterisch bedingten Nichtkoplanarität des exocyclischen mit dem endocyclischen Anteil des  $\pi$ -Systems des Anions zu sehen<sup>11</sup>.

#### Die Photoreaktion **1** $\rightleftharpoons$ **2**

Der Unlöslichkeit von **2** in Hexan ist es zu danken, daß es dort sofort nach seiner Bildung, bevor es zu **3** quantitativ isomerisieren kann, auskristallisiert und isoliert werden kann. Der Belichtungsversuch in Hexan zeigt damit, daß allgemein bei Belichten von **1**

zunächst nur **2** entsteht, welches anschließend in der Lösung thermisch zu **3** isomerisiert.

Die Reaktion **1** → **2** wird durch Einstrahlung in die längstwellige UV-Bande von **1**, eine  $n\pi^*$ -Bande ( $\lambda_{\max}$  in *n*-Hexan: 373 nm,  $\epsilon = 870$ ) ausgelöst; ebenso durch Einstrahlung in höhere UV-Banden ( $\pi\pi^*$ ) mit 313 oder 254 nm. Sie gelingt in den verschiedensten organischen Lösungsmitteln, die die  $n\pi^*$ -Bande von **1** nicht verdecken, von Hexan bis methanolischer Trifluoressigsäure, u. a. auch in Aceton. Ihre Quantenausbeute beträgt 0,3 bei 313 nm in Methanol bei Raumtemperatur.

**1** zeigt weder Fluoreszenz noch Phosphoreszenz; auch in 2,2-Dimethylbutan/*n*-Pentan-Glas bei  $-196^\circ\text{C}$  ist keine Phosphoreszenz nachweisbar. Seine Triplettenergie  $E_T$  konnte daher nur indirekt nach der Triplettenergieübertragungsmethode<sup>12</sup> eingegrenzt werden. Die bimolekularen Löschkonstanten  $k_q/(l\text{ mol}^{-1}\text{ s}^{-1}\cdot 10^9)$  der Phosphoreszenzen durch **1** in Benzol (*B*) oder Methanol (*M*) bei Raumtemperatur betragen für: ( $E_T$ -Werte<sup>13</sup> in  $\text{kJ mol}^{-1}$  in Klammern) Benzophenon (287): 4,8 (*B*); Triphenylen (279): 3 (*B*); Naphthalin (255): 10 (*M*); Chrysen (239): 0,05 (*B*); Pyren (204):  $\ll 0,1$  (*M*); Anthracen (178):  $\ll 0,5$  (*M*). Man erkennt in dieser Reihe einen klaren Sprung in den  $k_q$ -Werten zwischen Naphthalin und Chrysen, der nahe legt, daß es sich bei den vermessenen Löschvorgängen tatsächlich um Triplettenergieübertragungen auf **1** und nicht um Löschungen unter Rückkehr zum elektronischen Grundzustand sämtlicher beteiligter Moleküle handelt. Man erhält daraus  $235 < E_T < 250\text{ kJ mol}^{-1}$  für **1**. Bei einem  $E_s$ -Wert für das (unterste)  $^1n\pi^*$ -Niveau von **1** von  $297\text{ kJ mol}^{-1}$  läßt sich, unter Berücksichtigung des bisher für Ketone experimentell gefundenen Energiebereichs für  $^1n\pi^* - ^3n\pi^*$ -Aufspaltungen, der Bereich, in dem das unterste  $^3n\pi^*$ -Niveau von **1** zu erwarten ist, zu  $255\text{--}283\text{ kJ mol}^{-1}$  abschätzen. Dieser liegt oberhalb der eben genannten Obergrenze für  $E_T$  von **1**. Dies läßt vermuten, daß  $E_T$  von **1** ein unterhalb des untersten  $^3n\pi^*$ -Niveaus liegendes  $^3\pi\pi^*$ -Niveau repräsentiert.

Versuche, die Photoreaktion **1** → **2** zu sensibilisieren, sind dadurch eingeschränkt, daß sich nur wenige Substanzen von genügend hoher  $E_T$  finden lassen, in die man selektiv einstrahlen kann, ohne auch stark in **1** einzustrahlen. Es ist z. B. möglich mit Benzophenon ( $E_T = 287\text{ kJ mol}^{-1}$ ) bei 334 nm. Hierbei fanden wir ein völliges Ausbleiben einer sensibilisierten Reaktion **1** → **2**; **1** blieb unverändert. Das, obwohl — mit  $[1] = 0,03\text{ M}$ , einer Triplettlebensdauer des Benzophenons in Abwesenheit von **1** unter sonst gleichen Bedingungen von  $5\text{ }\mu\text{s}$  und dem obengenannten  $k_q$ -Wert für die Triplettenergieübertragung auf **1** von  $4,8\cdot 10^9\text{ l mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$  — 99,8% der Triplettzustände des Benzophenons auf

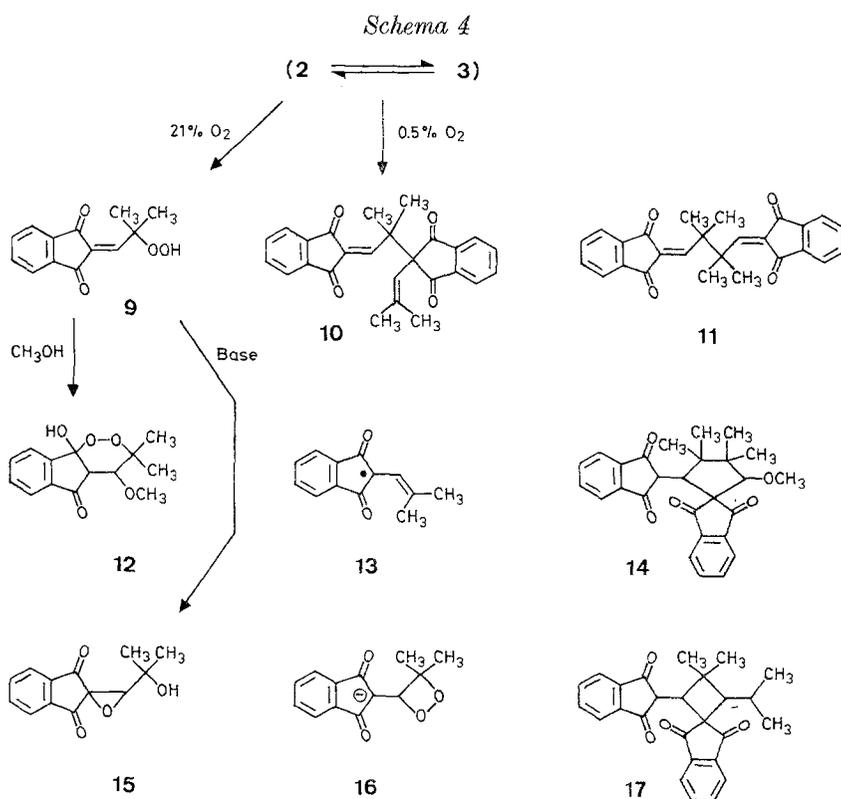
**1** übertragen worden waren. Ebenso wenig wurde durch Biacetyl ( $E_T = 239 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), in dessen  $n \pi^*$ -Bande selektiv eingestrahlt werden konnte, eine Reaktion **1**  $\rightarrow$  **2** sensibilisiert. Auch wird die Photoreaktion **1**  $\rightarrow$  **2** durch Substanzen, die als gute Triplettlöschler bekannt sind (*cis*- und *trans*-1,3-Pentadien,  $E_T = 248 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; Biacetyl,  $E_T = 239$ ; *trans*-1,3,5-Hexatrien,  $E_T = 197$ ) selbst in 1-molaren Konzentrationen nicht signifikant gelöscht. Von diesen Substanzen liegt zumindestens das Hexatrien in seinem  $E_T$ -Wert klar unter dem untersten Triplettniveau von **1**.

Zusammengefaßt, zeigen die Ergebnisse, daß die Photoreaktion **1**  $\rightarrow$  **2** durch Besetzung des  $^1n \pi^*$ -Niveaus von **1** ausgelöst wird, von energetisch geeigneten Triplettlöschern selbst in 1-molarer Konzentration nicht gelöscht wird, und daß der unterste Triplettzustand von **1** (vermutlich ein  $^3\pi\pi^*$ -Zustand) unreaktiv ist. Dies macht es wahrscheinlich, daß die Photoreaktion **1**  $\rightarrow$  **2** aus dem  $^1n \pi^*$ -Niveau heraus stattfindet, oder allenfalls aus dem  $^3n \pi^*$ -Niveau, das dann sehr kurzlebig ( $t_{1/2} < 10^{-11}\text{s}$ ) sein müßte.

### Die Autoxidation von **2** und **3**

**2** ist äußerst sauerstoffempfindlich, weswegen alle in den vorigen Abschnitten besprochenen Operationen immer unter Argon durchgeführt werden mußten. In etwas abgeschwächtem Maß ist auch **3** sauerstoffempfindlich, was mit seiner leichten Umwandlung in **2** zusammenhängen könnte; **3** kann kurzzeitig an der Luft gehandhabt werden. Aus festem **2** entsteht rasch, aus festem **3** langsam an der Luft das feste farblose Hydroperoxid **9**; ebenso wird gelöstes **2**  $\rightleftharpoons$  **3** beim Durchleiten von Luft bei Raumtemperatur in **9** umgewandelt. Die einfachste Darstellungsmethode von **9** in guten Ausbeuten ist daher die Belichtung von in Hexan oder Chloroform gelöstem **1** unter Durchleiten von Luft. Mit protischen Lösungsmitteln reagiert **9** weiter; so bildet es in Methanol das cyclische Peracetal **12**. Durch Leiten von Luft durch methanolische Lösungen von **2**  $\rightleftharpoons$  **3** erhält man daher nicht **9**, sondern **12**. Die einfachste Darstellungsmethode von **12** ist daher die Belichtung von in Methanol gelöstem **1** unter Durchleiten von Luft. Völlig anders verläuft die Oxidation von gelöstem **2**  $\rightleftharpoons$  **3**, wenn statt Luft ein Gemisch von Stickstoff und Luft im Verhältnis 40:1 (entsprechend 0,5 Vol%  $\text{O}_2$ ) durchgeleitet wird. In Chloroform entstehen dabei Verbindungsgemische wechselnder Zusammensetzung, welche kein **9**, dafür jedoch das Dehydrodimere **10** enthalten, das sich durch Kristallisation abtrennen läßt. Auf die Auftrennung und Identifizierung der übrigen Komponenten wurde verzichtet. Kontrollversuche zeigten, daß **9** und **10** unter wechselnden  $\text{O}_2$ -Konzentrationen, in An- oder Abwesenheit von

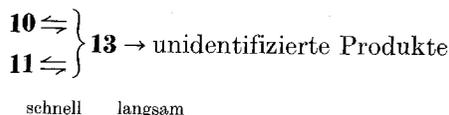
$2 \rightleftharpoons 3$ , nicht ineinander übergehen, sondern stabil sind. Sie werden daher, in Abhängigkeit von der  $O_2$ -Konzentration, direkt aus  $2 \rightleftharpoons 3$  gebildet. In Methanol entstehen aus  $2 \rightleftharpoons 3$  mit 0,5 Vol %  $O_2$  ähnliche Gemische wie in Chloroform, die aber außer **10** zudem die Verbindung **14** enthalten; Kristallisation liefert ein schwer trennbares Kristallgemisch von **10** und **14**. Die Bildung von **14** läßt sich zwanglos als eine Addition von Methanol an das nicht isolierte Dehydrodimere **11**, einem Isomeren von **10**, nach einem ionischen Mechanismus verstehen; andere Bildungsweisen sind schwer vorstellbar.



Erwärmen von reinem **10** in Methanol unter Rückfluß führt jenes mit einer Halbwertszeit von 6 h quantitativ in **14** über; während dieser Umsetzung sind mit  $^1H$ -NMR außer **10** und **14** keine anderen Verbindungen feststellbar.

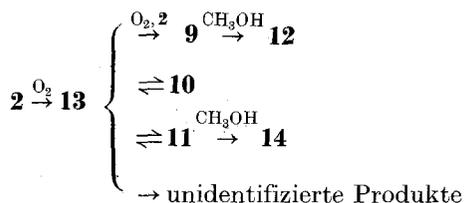
Dies bedeutet, daß sich bei Erwärmen offenbar ein Gleichgewicht zwischen **10** und **11** einstellt, aus dem **11** durch Methanol unter Bildung

von **14** abgefangen wird, während **10** mit Methanol nicht abreagiert. Diese Gleichgewichtseinstellung ist am ehesten über einen reversiblen Zerfall von **10** bzw. **11** in die Isobutyrylindandionyl-Radikale **13** zu verstehen. In der Tat tritt bei Erwärmen von **10** auf 150–200 °C in hochsiedenden Lösungsmitteln wie Xylol, *o*-Dichlorbenzol, Diphenylether ein ESR-Signal auf (*d*,  $a = 4,3$  G, eines Septetts,  $a = 0,5$  G), welches das von **13** sein kann. Dieses Signal zeigt Halbwertszeiten von weniger als einer Minute, im Einklang mit der Tatsache, daß **10** unter diesen Bedingungen rasch und irreversibel in ein Gemisch unidentifizierter Produkte übergeht. Offenbar liegt das Schema vor:



Die in diesen Befunden implizierte beträchtliche Stabilität von **13** entspricht der ähnlichen Stabilität des eng analogen 2-Phenyl-1,3-indandionyl-Radikals<sup>14</sup>. Sie läßt auch den unterschiedlichen Verlauf der Autoxidation von **2**  $\rightleftharpoons$  **3** in Abhängigkeit von der O<sub>2</sub>-Konzentration zwanglos verstehen: Dem für Autoxidationen allgemein angenommenen Reaktionsmechanismus zufolge muß aus **2**  $\rightleftharpoons$  **3** zunächst **13** entstehen. Dessen Stabilität hat nun offenbar eine im Vergleich zu weniger stabilen Kohlenstoffradikalen wesentlich herabgesetzte Reaktionsbereitschaft gegenüber O<sub>2</sub> zur Folge, so daß nur bei hohen O<sub>2</sub>-Konzentrationen das Folgeprodukt **9** aus dem Addukt **13**-O<sub>2</sub>, entsprechend dem mit weniger stabilen Kohlenstoffradikalen allgemein üblichen Reaktionsverlauf, beobachtet wird, während sich hingegen bei niederen O<sub>2</sub>-Konzentrationen **13** anreichert und schließlich, neben der Bildung der unidentifizierten Produkte, zu **10** (und möglicherweise **11**) dimerisiert. Analog führt auch die Autoxidation von 2-Phenyl-1,3-indandion bevorzugt zu Dimeren<sup>14</sup>.

Das Gesamtschema der Autoxidation von **2** läßt sich somit folgendermaßen schreiben:



Behandlung von **9** in aprotischen Lösungsmitteln mit Basen oder den üblichen chromatographischen Adsorbentien führt es neben anderen Produkten in das Epoxid **15** über. Diese Reaktion ist als eine intramolekulare Variante der bekannten basisch katalysierten Epoxidierung carbonyl-konjugierter Olefine durch Wasserstoff- oder Alkylhydroperoxide aufzufassen; sie sollte demnach über das Dioxetan-Anion **16** verlaufen. **16** zerfällt nur zu etwa 10% in der für Dioxetane gewohnten Weise in zwei Carbonylverbindungen, wie sich durch Nachweis der entsprechenden Menge Aceton im Reaktionsgemisch feststellen läßt; die  $SN_{2i}$ -Reaktion am Sauerstoff durch das Carbanion ist somit schneller als dieser Zerfall. Sichtbare Chemilumineszenz wird während der Reaktion nicht beobachtet.

#### *Autoxidation und Färbung von 2*

Die leichte Autoxidation von **2** zu **13** dürfte, da **13** sicherlich ein  $\pi$ -Radikal ist, durch Elektronenabstraktion aus dem  $\pi$ -System von **2**, verbunden mit Deprotonierung, erfolgen. Sie impliziert damit ein niederes Ionisationspotential dieser Verbindung. An **2** selbst konnten wir diese Schlußfolgerung wegen der Empfindlichkeit von **2** nicht überprüfen, doch zeigte das *Diels-Alder*-Addukt **DA** von **1** an 1,1-Dimethoxyethen<sup>1</sup>, das wie **2** den Inden-1-on-3-oxy-Chromophor enthält, tatsächlich im PE-Spektrum ein sehr niederes erstes Ionisationspotential von 8,0 e.v. **DA** zeigte wie **2** eine langwellige erste UV-Bande, die beiden Verbindungen ihre gelbe bis rote Färbung verleiht und die in beiden Fällen von geringer Extinktion ( $\log \epsilon = 2,8-3,0$ ) ist, weswegen man sie zunächst für eine  $n \pi^*$ -Bande halten würde. Die Lösungsmittelverschiebung dieser Bande von **DA** [ $\lambda_{\max}$ /nm: 385 (Hexan); 392 (Toluol), 395 (Acetonitril), 410 (Methanol), 441 (Wasser)] lehrt jedoch, daß es sich um eine  $\pi\pi^*$ -Bande handelt. Die erwartete  $n \pi^*$ -Bande erscheint mit ähnlicher Extinktion bei etwas kürzeren Wellenlängen. Ein besonders hochliegendes HOMO, wie es durch das niedere erste Ionisationspotential impliziert wird, erklärt zwanglos das Auftreten einer solch langwelligen  $\pi\pi^*$ -Bande. Es wäre somit die gemeinsame Ursache für Autoxidation und Färbung von **2**.

#### *Verhalten von methanolischen Lösungen von 1 an Tageslicht und Luft*

Wie aus den vorstehenden Abschnitten verständlich wird, verändern sich methanolische Lösungen von **1** bei Raumtemperatur an der Luft langsam unter Dunkelrotfärbung; diese Veränderungen werden durch Tageslicht oder erhöhte Temperatur merklich beschleunigt. Mehrstündiges Erwärmen unter Rückfluß an der Luft bei Tageslicht führt nach Abkühlen zum Auskristallisieren wechselnder Ausbeuten an

**14**; dies ist die einfachste Darstellungsmöglichkeit dieser Verbindung. Sie ist allerdings schwer genau zu reproduzieren, was ebenfalls aus dem zuvor Besprochenen verständlich ist; denn zum einen kommt es auf die Beschaffenheit des einfallenden Tageslichts und zum anderen kritisch auf die stationäre Sauerstoffkonzentration in der Lösung an, die u. a. durch die Siede- und Rückflußgeschwindigkeit bestimmt wird.

Sind Basenspuren in der methanolischen Lösung von **1** vorhanden (die z. B. aus den Wänden des Glasgefäßes stammen können), so konkurriert mit der Bildung von **14** die Bildung von **17**, einem Dimeren von **1**, das ebenfalls, mit ähnlichem Schmelzpunkt wie **14**, leicht aus der Lösung kristallisiert. **17** wird nicht-photochemisch und nicht-oxo-oxidativ aus **1** unter Basenkatalyse gebildet; es bietet sich hierzu ein naheliegender ionischer Mechanismus an, dessen erster Schritt die Deprotonierung eines Moleküls von **1** durch die Base ist. Das Gleichgewicht  $1 \rightleftharpoons 17$  liegt in Lösung auf der Seite von **1** und wenn **17** nicht auskristallisiert, kann es nicht gewonnen werden. Durch Auskristallisieren entzieht sich **17** jedoch diesem Gleichgewicht. Erwärmen mit Basen in Lösung führt **17** wieder in **1** über.

Die Dimerisation von **1** zu **17** kontrastiert mit der von uns früher beschriebenen basisch katalysierten Dimerisation des 2-Isopropyliden-1,3-indandions<sup>15</sup>. Der Unterschied geht darauf zurück, daß letzteres zwei Allyl-C mit H-Atomen besitzt und damit eine Reaktion geben kann, die **1**, welches nur ein einziges Allyl-CH besitzt, nicht geben kann.

### *Konstitutionsbestimmungen*

Alle genannten Verbindungen außer **7**, **11**, **13** und **16** sind kristallin erhalten worden und zeigen analytische Daten, Molgewichte und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren im Einklang mit ihren Konstitutionen. Bei den Verbindungen **2**, **3**, **4**, **5** und **10** genügten diese Daten, zusammen mit den Bildungsweisen und ggf. Reaktionen der Verbindungen, bereits, um ihre Konstitutionen eindeutig zu bestimmen. Bei den anderen Verbindungen waren weitere Befunde erforderlich (s. u.), insbesondere die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren, die stets sowohl unentkoppelt wie breitbandentkoppelt aufgenommen wurden. Die relativen Konfigurationen in den Verbindungen **8**, **12**, **14** und **17** blieben ungeklärt; sie dürften in **12** und **17** thermodynamisch kontrolliert sein.

**6**: Methoxylbestimmung nach *Zeisel* zeigt, ebenso wie das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum, das Vorliegen einer Methoxygruppe an.

**8**: Sowohl <sup>1</sup>H- wie <sup>13</sup>C-NMR-Spektren zeigen eine zweizählige Symmetrie des Moleküls an. Sämtliche 13 Resonanzen des <sup>13</sup>C-NMR-Spektrums lassen sich in Übereinstimmung mit inkrementellen Abschätzungen ihrer  $\delta$ -Werte<sup>16</sup> den C-Atomen der Konstitution **8** zuordnen. Insbeson-

dere wird nur eine einzige C=O-Resonanz beobachtet; ihre Lage entspricht der von Methylbenzoat. Da zudem das UV-Spektrum der Verbindung mit dem von Phthalid nahezu deckungsgleich ist, steht damit der Phthalid-Chromophor der Verbindung fest. Weiterhin zeigen  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren das Vorliegen der Anordnung  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}$ . In dieser ist die allylische CH-Gruppe, wie sowohl  $\delta_{\text{H}}$  wie  $\delta_{\text{C}}$  zeigen, nicht an den Estersauerstoff gebunden; sie ist hingegen, wie der verhältnismäßig hohe  $J_{\text{CH}}$ -Wert von 136 Hz zeigt, Bestandteil eines Cyclobutanrings. Damit ist **8** als ein  $[2+2]$  Cyclo-dimeres von **7** erkannt. Daß es sich um ein Kopf-Schwanz- und nicht um ein Kopf-Kopf-Dimeres handelt, folgt auf zweierlei Weise: Zum einen besteht keine HH-Kopplung zwischen den beiden äquivalenten allylischen CH-Gruppen, was daraus zu ersehen ist, daß sie mit den olefinischen CH-Gruppen ein AB-System, kein  $\text{A}_2\text{B}_2$ -System, bilden. Zum anderen ist die Hauptmasse im Massenspektrum die halbe Molmasse, 200, entsprechend der Spaltung des Cyclobutanrings. Es treten daneben keine Massen von 264 und 136 auf, wie sie bei Kopf-Kopf-Anordnung durch die alternative Spaltung des Cyclobutanrings neben der von 200 zu erwarten gewesen wären.

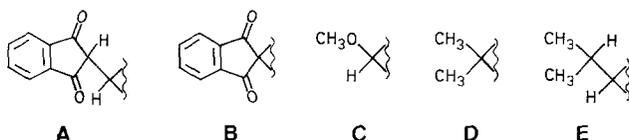
**9:** Iodometrische Titration zeigt das Vorliegen einer Peroxygruppe. Das UV-Spektrum ist nahezu deckungsgleich mit dem von **1** und zeigt damit das Vorliegen desselben Chromophors wie in **1**. Die gleiche Information liefert der  $\delta$ -Wert des olefinischen Protons; es absorbiert wie das analoge in **1** bei charakteristisch tiefem Feld.

**12:** Iodometrische Titration zeigt das Vorliegen einer Peroxygruppe. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigt die 14 für die Konstitution **12** zu erwartenden Resonanzen. Insbesondere zeigt es nur eine einzige C=O-Resonanz; ihre Lage entspricht einem aromatischen Keton. Dafür beobachtet man ein quartäres Acetal-C ( $\delta = 101,4$ ) sowie ein quartäres ( $\delta = 80,3$ ) und ein sekundäres ( $\delta = 79$ ,  $J_{\text{CH}} = 160$  Hz) Alkoxy-C.

**14:** Den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zufolge ist die Verbindung asymmetrisch; alle C-Atome sind verschieden. Diese Spektren zeigen u. a.: das Vorliegen einer Anordnung  $>\text{CH}-\text{CH}<$ , die mit keinen anderen Protonen gekoppelt ist. Zufügen von  $\text{NaOCD}_3$  zur Lösung in  $\text{CD}_3\text{OH}$  führt diese Anordnung nach Ausweis des  $^1\text{H}$ -NMR quantitativ in eine Anordnung  $>\overset{\ominus}{\text{C}}-\text{CH}<$  über, wobei sich auch die Lagen aller anderen Resonanzen ändern. Ansäuern regeneriert das ursprüngliche Spektrum. In  $\text{CD}_3\text{OD}$  (ohne  $\text{NaOCD}_3$ ) wird rasch zu  $>\text{CD}-\text{CH}<$  deuteriert; ein zweites D wird auch unter verschärften Bedingungen nicht in das Molekül eingeführt ( $^1\text{H}$ -NMR und MS). Weiterhin beobachtet man, während in  $\text{CDCl}_3$  und  $\text{CD}_3\text{OD}$  (ohne  $\text{NaOCD}_3$ ) alle aromati-

schen Protonen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum verschieden sind, daß sich in  $\text{CD}_3\text{OD} + \text{NaOCD}_3$  4 Aromaten-Protonen zu einem sauberen, zu höherem Feld verschobenen,  $\text{A}_2\text{B}_2$ -System formieren, während die anderen 4 verschieden und bei niederem Feld verbleiben. Dies alles zeigt, daß die Partialstruktur **A** vorliegt, im Einklang mit den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren. Weiters zeigen diese Spektren die Anordnungen **B** und **C** an. Das quartäre aliphatische C-Atom ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ) in **B** absorbiert bei  $\delta = 66,7$ , im Einklang mit inkrementellen Abschätzungen ( $\delta = 62\text{--}67$ )<sup>16</sup>. Zudem bleiben noch zwei  $\text{C}_{\text{quart}}$ :

Schema 5



Diese Partialstrukturen lassen sich nur zu den beiden Fünfringstrukturen  $\text{[A-B-C-D-D]}$  und  $\text{[A-D-B-C-D]}$  kombinieren, wenn man berücksichtigt, daß keine HH-Kopplung zwischen **A** und **C** besteht, ferner, daß die Nichtäquivalenz der Methylgruppen (in den NMR-Spektren) das Vorliegen einer *t*-Butylgruppe ausschließt und schließlich, daß von der Bildung her stets **B** an **C** gebunden sein sollte. Von diesen beiden Fünfringstrukturen hätte die letztere, im Unterschied zur ersteren, das Kohlenstoffgerüst von **10** intakt erhalten. Jedoch müßte sie aus **10** durch eine polare *Anti-Markownikoff*-Anlagerung an die Isobutylen-Doppelbindung von **10** entstehen — und das, obwohl eine *Markownikoff*-Anlagerung durchaus möglich gewesen wäre — und scheidet damit aus. Damit bleibt nur die erstere Fünfringstruktur übrig, die der Formel **14** entspricht, und die, wie im vorigen Abschnitt besprochen, aus **10** nur über eine Gerüstumlagerung entstehen kann. Diese Entscheidung zwischen den beiden Fünfringstrukturen wird durch das Massenspektrum bestätigt. Die Fragmentierung der Fünfringe in ein Zweierbruchstück, welches **B**, und ein Dreierbruchstück, welches **C** inkorporiert, sollte bei der ersteren Struktur zu den Massen 302 und 128, bei der letzteren zu den Massen 244 und 186 führen; andere einfache Entstehungsweisen dieser Massen sind nicht gegeben. Tatsächlich ist 128 die zweitintensivste und 302 ebenfalls eine intensive Masse im Spektrum; die Massen 244 und 186 fehlen hingegen praktisch völlig. In der monodeutierten Verbindung, durch Lösen in  $\text{CD}_3\text{OD}$  erhalten, betragen die beiden Massen 128 bzw. 303.

**15**: Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigt die für die Konstitution **15** zu erwartenden Signale, insbesondere zwei  $\text{C}=\text{O}$ , ein Alkoxy-CH

( $\delta = 74,6$ ) und zwei quartäre Alkoxy-C ( $\delta = 68,3$  und  $61,3$ ). Das  $J_{\text{CH}}$  des Alkoxy-CH (175,5 Hz) ist nur mit einer Oxiranstruktur vereinbar ( $J_{\text{CH}}$  in Oxiran: 176 Hz; in Oxetan: 148 Hz). Mit den spektralen Daten und der Bildungsweise aus **9** sind danach nur zwei Konstitutionen vereinbar, nämlich **15** und eine, die die Positionen von OH und Oxiranring gegenüber **15** abgetauscht hat. Inkrementelle Abschätzungen<sup>16</sup> der  $\delta$ -Werte der drei Alkoxy-C für die Konstitution **15** (68,7; 78,5; 68,6) stimmen mit den experimentellen Werten (74,6; 68,3; 61,3) entschieden besser überein als die für die alternative Konstitution (68,7; 51,8; 99,1).

**17**: In der gleichen Weise wie mit **14** wird das Vorliegen der Partialstrukturen **A** und **B**, zweier  $\text{CH}_3\text{-C}_{\text{quart}}$ -Gruppen und eines  $\text{C}_{\text{quart}}$  festgestellt. Darüber hinaus findet man die Partialstruktur **E**. Es bestehen keine HH-Kopplungen zwischen den Partialstrukturen. Damit steht die Konstitution **17** fest. Die Cyclobutanstruktur wird durch die  $J_{\text{CH}}$  der beiden Cyclobutan-CH von 135 Hz untermauert.

## Experimenteller Teil

2-Isobutyliden-1,3-indandion (**1**) stellten wir wie zuvor beschrieben dar<sup>1</sup>. Belichtungen erfolgten wie zuvor beschrieben<sup>11</sup>. Schmelzpunkte: *Kofler*-Heiztisch; unkorrigiert. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Geräte Bruker HX-60-E (60 MHz) und WH-270 (270 MHz). <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Gerät Bruker WH-270. IR- und UV-Spektren: Geräte der Fa. Perkin-Elmer. ESR-Spektren: Gerät Varian E-9. — Analysen: Fa. Dornis und Kolbe, 4330 Mülheim a. d. Ruhr.

### 3-Hydroxy-2-(2-methylprop-1-enyl)-inden-1-on (**2**)

Die Belichtung von 0,50 g (2,5 mmol) **1** in 100 ml Hexan (Merck z. S., durch Filtration über eine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Säule gereinigt) in einer Solidex-Apparatur mit einer Hg-Hochdrucklampe von 125 W unter langsamem Durchleiten von Argon zwischen 0° und -10 °C führte bereits nach 5 min zum Auskristallisieren von roten Nadeln. Nach 1,5 h wurde unter einem Argonstrom der Lampenschacht durch Abschaben von Kristallinat befreit und nach insgesamt 3,2 h Belichtung das rote Kristallinat von **2** durch Absaugen im Argonstrom gewonnen. Ausb. 0,17 g (34%). Der Eindampfrückstand des Filtrats enthielt nach Ausweis des <sup>1</sup>H-NMR ein Gemisch von **1** (43%), **3** (9%) und **9** (14%). Die Verbindung (**2**) muß streng unter Argon gehandhabt werden.

Das Gelingen der Darstellung hängt davon ab, daß während der Belichtung die Kristallisation von **2** induziert wird. Wird sie nicht induziert, so wird nur eine farblose Lösung von **3** erhalten. Es sind daher z. B. die Verwendung eines angekratzten Lampenschachts und tiefe Temperaturen förderlich. Oftmals gelang die Darstellung auch bei Raumtemp. statt unter 0 °C.

UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ; korrigiert wegen  $\mathbf{2} \rightleftharpoons \mathbf{3} = 1:2$ ) = 437 (2,97), 300 (3,68), 251 nm (4,7). Lösungen in Methanol zeigen bei Belichten mit 313 nm eine blaue Fluoreszenz.

<sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$  oder  $\text{CD}_3\text{OH}$ ):  $\delta = 1,17$  und  $1,89$  (je ein d,  $J = 1,3$  Hz,

2 CH<sub>3</sub>); 5,67 (Septett,  $J = 1,3$  Hz, olefin. H); 7,26 und 7,31 (quasi-A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-System, 4 Aromaten-CH).

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (200,2). Ber. C 77,98, H 6,04, O 15,98.  
Gef. C 78,04, H 5,89, O 16,05.  
Molmasse: 200 (MS).

*2-(2-Methyl-1-propenyl)-1,3-indandion (3)*

a) Aus **1**: Gleichartige Belichtung von 0,5 g **1** in Hexan wie bei der Darstellung von **2**, nur bei Raumtemp. statt unter 0 °C, gab nach 5 h eine Lösung, die nach Ausweis des <sup>1</sup>H-NMR zu 85% **3** und zu 15% ein Gemisch anderer Verbindungen, darunter wenige % unumgesetztes **1**, enthielt. (Sollte während der Belichtung rotes **2** ausfallen, so wird bei Raumtemp. unter Argon ohne Belichten bis zum Verschwinden des roten Materials weitergerührt.) Nach Einengen auf etwa 20 ml und Stehen im Kühlschrank unter Argon fielen 0,12 g (23,5%) schwachgelbliche Kristalle, Schmp. 52–58 °C (Zers.), die nach Ausweis des <sup>1</sup>H-NMR nicht wesentlich reiner als das Rohprodukt waren und auch durch Umkristallisation aus Diisopropylether unter Argon nicht wesentlich reiner wurden. Belichtungen von **1** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, Aceton oder Acetonitril gaben vergleichbare Ergebnisse.

b) Aus **2**: Lösen von **2** in luftfreiem CHCl<sub>3</sub> oder CCl<sub>4</sub> unter Argon und Abziehen des Lösungsmittels im Vak. gab ein gleiches Produkt wie unter a) beschrieben.

IR(CCl<sub>4</sub>): 2970, 2915, 2850, 1700, < 1600 cm<sup>-1</sup>.

UV(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (log ε) = 312 (3,1), 300 (3,32), 250 nm (4,26). — Die IR- und UV-Daten sind korrigiert durch Vermessen von Proben von **3** mit unterschiedlichem Anteil der Beimengungen.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1,85 (d,  $J = 1,3$  Hz, 2 CH<sub>3</sub>); 3,99 (d,  $J = 8,5$  Hz, HC(CO)<sub>2</sub>); 5,07 (d,  $J = 8,5$  Hz, eines Septetts,  $J = 1,3$  Hz, olefin. H); 7,86 und 8,00 (A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-System, 4 Aromaten-H). In CD<sub>3</sub>OH treten die gleichen Signale bei 1,83, 4,19, 5,02 und das A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-System als verbreitertes s bei 7,93 auf; in CD<sub>3</sub>OD verschwindet das Signal bei 4,19 und  $J = 8,5$  Hz bei 5,02.

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (200,2). Ber. C 77,98, H 6,04.  
Gef. C 77,96, H 6,10.  
Molmasse: 200 (MS).

*2-(3-Methylbutyliden-2)-1,3-indandion (4) und  
2-Isopropyl-spiro[cyclopropan-1,2'-indan]-1',3'-dion (5)*

In die gerührte Lösung von 7,4 mmol Diazomethan in 10 ml Ether wurden bei etwa 0 °C 1,00 g (0,5 mol) **1** eingetragen, noch 1 h bei etwa 0 °C gerührt und die klare Lösung 5 h bei Raumtemp. stehengelassen. Eindampfen gab 1,1 g gelblichen Sirup, der nach Ausweis des <sup>1</sup>H-NMR **4** und **5** als Hauptkomponenten enthielt, deren Verhältnis je nach Ansatz zwischen 1:1 und 1:2 schwankte. Aufnahmen des Sirups in wenig Ether ließ etwa 24 mg eines Nebenprodukts ungeklärter Konstitution (Schmp. 178–185 °C) ungelöst. Destillation des Eindampfrückstandes der Etherlösung im Kugelrohr bei 0,02 Torr gab bei 80–110 °C 0,75 g Destillat, in dem **5** angereichert war. Kristallisation des Destillats aus Chloroform/Petrolether und mehrfache Umkristallisation, zuletzt aus Pentan, abermalige Destillation der vereinten Mutterlaugenrückstände und abermalige Gewinnung von Kristallen gab 0,11 g (10,4%) **5**, gelbliche Kristalle, Schmp. 75–77 °C.

IR (KBr): 2950, 2870, 1695, 1592, < 1500  $\text{cm}^{-1}$ .

UV (Chloroform):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \epsilon$ ) = 303 (2,69), 256 (sh, 3,62) < 244 nm (> 3,9).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0,76 und 1,07 (je ein d,  $J$  = 6,5 Hz, 2  $\text{CH}_3$ ); 1,79 (X-Teil eines ABX-Systems, 1 H der  $\text{CH}_2$ ); etwa 2,0 (m, 3 H), 7,91 und 8,06 (quasi- $\text{A}_2\text{B}_2$ -System, 4 Aromaten-H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2$  (214,2). Ber. C 78,48 H 6,59.

Gef. C 78,06 H 6,13.

Molmasse: 214 (MS).

Die vereinten Mutterlaugen und Destillationsrückstände der Gewinnung von **5** wurden eingedampft und der Rückstand durch PSC aufgetrennt (PSC-Fertigplatten Merck, Kieselgel F 254, 2 mm Schichtdicke, Laufmittel Hexan/Ether 30:70). Die gelbe Hauptzone lieferte nach Eluieren mit Chloroform 0,5 g (47%) nach Ausweis des  $^1\text{H-NMR}$  praktisch reines **4**, nach Umkristallisieren aus Pentan hellgelbe Kristalle, Schmp. 70–72 °C.

IR(KBr): 2965, 2930, 2875, 1710, 1675, 1602, 1586, < 1360  $\text{cm}^{-1}$ .

UV (Chloroform):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \epsilon$ ) = 375 (2,16), 312 (3,72), 301 (3,91), 256 nm (4,81).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1,13 (d,  $J$  = 7 Hz, 2  $\text{CH}_3$ ); 2,53 (s,  $\text{CH}_3$ ), 4,67 (Septett,  $J$  = 7 Hz, allyl. CH); 7,75 und 7,90 (quasi- $\text{A}_2\text{B}_2$ -System, 4 Aromaten-H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2$  (214,2). Ber. C 78,48, H 6,59.

Gef. C 78,40, H 6,89.

Molmasse: 214 (MS).

### 3-Methoxy-2-(2-methyl-1-propenyl)-inden-1-on (**6**)

In die gerührte Lösung von 4,8 mmol Diazomethan in 7 ml Ether wurden bei etwa 0 °C im Argonstrom 0,437 g (2,19 mmol) **2** eingetragen, das Reaktionsgemisch noch 30 min bei etwa 0 °C unter Argon gerührt und über Nacht unter Argon bei Raumtemp. stehengelassen. Filtration von geringen Mengen Unlöslichem (von jetzt an ist kein Argon mehr erforderlich), Eindampfen der roten Etherlösung und Chromatographie des Rückstandes (0,442 g) auf 10 PSC-Fertigplatten Merck, Kieselgel F 254, Schichtdicke 2 mm, mit Chloroform gab eine stark gelb gefärbte Hauptzone. Diese mit Chloroform eluiert gab 0,325 g (69,3%) festes, nach Ausweis des  $^1\text{H-NMR}$  praktisch reines **6**. Nach Umkristallisation aus Methanol/Wasser gelbe Nadeln, Schmp. 55–56 °C.

IR(KBr): 2995, 2967, 2940, 2905, 2850, 1678, 1600, 1565, < 1460  $\text{cm}^{-1}$ .

UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \epsilon$ ) = 407 (2,89), < 270 nm (> 3,33); ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \epsilon$ ) = 413 (2,94), 299 (sh), 247 nm (4,53).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1,65 und 1,88 (je ein d,  $J$  = 1,5 Hz, 2  $\text{CH}_3$ ); 4,11 (s,  $\text{OCH}_3$ ); 5,82 (Septett,  $J$  = 1,5 Hz, olefin. H), etwa 7,3 (m, 4 aromat. H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2$  (214,2). Ber. C 78,48, H 6,59,  $\text{OCH}_3$  14,49.

Gef. C 78,68, H 6,28,  $\text{OCH}_3$  14,61.

Molmasse: 214 (MS).

### 2',4'-Bis(2-methyl-1-propenyl)-dispiro[1,3-dihydroisobenzofuran]-1,1'-cyclobutan-3',1''-(1'',3''-dihydroisobenzofuran)-3,3''-dion (**8**)

Belichtung von 2,00 g **1** in 150 ml Benzol bei Raumtemperatur, im übrigen wie bei der Darstellung von **2** und **3**, führte nach Ausweis des  $^1\text{H-NMR}$  binnen 20 h zur weitgehenden Umwandlung von **1** in **3**. Danach wurde weitere 50 h

belichtet. Eindampfen der Lösung und Aufnehmen des Rückstandes in Ether gab 0,36 g hellgelben Niederschlag, der aus Chloroform/Diisopropylether umkristallisiert wurde. 0,26 g (13 %) blaßgelbliche Kristalle, Schmp. 227—230 °C.

IR(KBr): 3050, 2970, 2930, 2910, 2860, 1765, 1610, < 1480  $\text{cm}^{-1}$ .

UV(Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \epsilon$ ) = 283 (3,61), 276 (3,57), 268 (sh, 3,39), 228 (sh, 4,29), 201 nm (4,82).

MS (70 eV):  $m/e$  = 200 (100 %, Hauptpeak,  $(M/2)^+$ , 172 (13 %), 157 (8 %), 129 (12 %).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1,14 und 1,59 (je ein d,  $J$  = 1,3 Hz, 2  $\text{CH}_3$ ); 4,27 (d,  $J$  = 8,7 Hz, Cyclobutan-CH); 5,50 (Septett,  $J$  = 1,3 Hz, eines d,  $J$  = 8,7 Hz, olefin. H); 7,57 und 7,76 (je ein t,  $J$  = 7,5 Hz, 2 Aromaten-H), 7,89 und 7,98 (je ein d,  $J$  = 7,5 Hz, 2 Aromaten-H); Protonenzahlen für eine Molekülhälfte.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 169,4 (s, C=O); 148,8 (t,  $J$  = 5 Hz, quart. Aromaten-C); 139,9 (q,  $J$  = 7 Hz, quart. olefin. C); 134,4 und 129,6 (je ein dd,  $J$  = 162, 5,5 Hz, 2 Aromaten-CH); 126,1 (t,  $J$  = 8,3 Hz, quart. Aromaten-C); 125,5 und 124,1 (je ein dd,  $J$  = 167, 6 Hz, 2 Aromaten-CH); 115,1 (Septett,  $J$  = 7,5 Hz, eines d,  $J$  = 158 Hz, olefin. CH); 87,7 (verbreitertes s, C—O); 54,4 (d,  $J$  = 136 Hz, Cyclobutan-CH); 25,5 und 18,7 (je ein q,  $J$  = 5 Hz, eines q,  $J$  = 122 Hz, 2  $\text{CH}_3$ ). Kohlenstoffanzahlen für eine Molekülhälfte.

$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_4$  (400,4). Ber. C 77,98, H 6,04.

Gef. C 78,06, H 5,89.

Molmasse: 366 (vaporimetr. in Benzol).

#### 2-(2-Hydroperoxy-2-methylpropyliden)-1,3-indandion (9)

a) Aus **1**: 2,00 g (10 mmol) **1** in 100 ml Hexan (Merck z. S.) wurden bei Raumtemp. unter ständigem langsamem Durchleiten von Luft, ansonsten wie bei der Darstellung von **2**, insgesamt 6 h belichtet. Nach jeweils 2 h wurde die Belichtung unterbrochen, der blaßgelbliche Niederschlag durch Absaugen gewonnen und vom Lampenschacht durch Abspülen mit Dichlormethan entfernt. Man erhielt so insgesamt 1,98 g (85 %) nach Ausweis des  $^1\text{H-NMR}$  praktisch reines **9**. Nach Umkristallisieren aus Dichlormethan/Petrolether 1,24 g (53,4 %) blaßgelbliche Kristalle, Schmp. 137—142 °C (Zers.).

b) Aus **2** oder **3**: Stehenlassen von kristallinem **2** an der Luft bis zum Verschwinden der roten Färbung oder mehrtägiges Stehenlassen von kristallinem **3** an der Luft gibt direkt kristallines, weitgehend reines, **9**. Eintägiges Durchleiten von Luft durch Lösungen von **2** oder **3** in Chloroform gibt Lösungen von hauptsächlich **9**. Reinigung wie unter a).

IR(KBr oder  $\text{CHCl}_3$ ): 3300 (breit, OH), 3020, 2990, 2970, 2940, 1678, 1630, 1580, < 1410  $\text{cm}^{-1}$ .

UV(Dichlormethan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \epsilon$ ) = 360 (2,10), 312 (3,40), 301 (3,26), 254 nm (4,27).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1,65 (s, 2  $\text{CH}_3$ ); 7,58 (s, olefin. H); 7,85 und 8,00 ( $\text{A}_2\text{B}_2$ -System, 4 Aromaten-H); etwa 10,92 (breites s, lagevariabel, 1 OH). Bei Abkühlen bis —60 °C verliert die Signalgruppe der 4-Aromaten-H kontinuierlich ihre Symmetrie und damit ihren  $\text{A}_2\text{B}_2$ -Charakter. In  $\text{C}_6\text{D}_6$  ist sie stets unsymmetrisch:  $\delta$  = 6,90 (m, 2 H); 7,52 (m, 1 H); 7,59 (m, 1 H).

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4$  (232,2). Ber. C 67,23, H 5,21, O 27,56, aktiver O 6,89.

Gef. C 67,15, H 5,18, O 27,64, aktiver O 6,48.

Molmasse: 233 (vaporimetr. in Benzol; kein Molekülpeak im MS).

2-[2-(1,3-Indandion-2-yliden)-1,1-dimethyl]-2-(2-methylprop-1-enyl)-1,3-indandion (10)

(Siehe auch Darstellung von **14**, c.) Die Lösung von 2,00 g (10 mmol) **1** in 100 ml Chloroform (Merck z. A.) wurde, wie bei der Darstellung von **3**, unter Argon 72 h belichtet. Anschließend wurde 20 h ein Gemisch von Stickstoff und Luft 40:1 durch die Lösung geleitet, wobei alles Lösungsmittel verdampfte. (Die Darstellung mißlingt, wenn vor Abschluß des Durchleitens unverdünnte Luft an die Lösung gelangt; es entsteht dann bevorzugt **9**). Aufnahme des roten, sirupösen Rückstandes in wenig Ether und Stehenlassen der Lösung bei  $-23^{\circ}\text{C}$  (Tiefkühlschrank) gab nach einigen Tagen 0,22 g (11%) hellroten Niederschlag. Mehrmaliges Umkristallisieren aus Diisopropylether, zuletzt unter Zusatz von Aktivkohle, gab 0,12 g (6%) farblose Kristalle, Schmp. 168—169  $^{\circ}\text{C}$ .

IR(KBr): 2980, 2935, 2918, 1736, 1703, 1698, 1692, 1630, 1592,  $< 1400\text{ cm}^{-1}$ .

UV(Dichlormethan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \epsilon$ ) = 375 (2,31), 313 (3,68), 302 (3,84), 256 nm (4,69).

MS(70 eV):  $m/e$  = 398 (1,5%,  $M^+$ ), 383 (1%), 365 (0,8%), 355 (1%), 339—280 ( $< 0,8\%$ ), 265 (1%), 252 (1,4%), 239 (1,3%), 225 (1%), 211 (2%), 200 (95%), 199 [Hauptpeak, 100%, ( $M/2$ ) $^+$ ],  $\leq 183$  ( $\leq 20\%$ ).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1,23 (d,  $J$  = 1,5 Hz,  $\text{CH}_3$ ); 1,50 (s, 2  $\text{CH}_3$ ); 1,79 (d,  $J$  = 1,5 Hz,  $\text{CH}_3$ ); 5,55 (Septett,  $J$  = 1,5 Hz, olefin. H); 7,80 (m, 2 Aromaten-H), 7,90 und 8,00 ( $\text{A}_2\text{B}_2$ -System, 4 Aromaten-H); 7,96 und 8,05 (je ein m, 2 Aromaten-H), 8,31 (s, olefin. H).

$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_4$  (398,4). Ber. C 78,37, H 5,57.

Gef. C 78,38, H 5,55.

Molmasse: 398 (MS).

9b-Hydroxy-4-methoxy-3,3-dimethyl-5-oxo-3,4,4a,9b-tetrahydro-5H-indeno-[1,2-c]-o-dioxin (12)

a) Aus **1**: 2,00 g (10 mmol) **1** in 100 ml Methanol (Merck z. A.) wurden bei Raumtemp. unter ständigem Durchleiten von Luft, ansonsten wie bei der Darstellung von **2**, 20 h belichtet. Abziehen des Lösungsmittels und Aufnehmen des Rückstandes in Ether führte zur Kristallisation von 918 mg von nach Ausweis des  $^1\text{H-NMR}$  zu 90% reinem **12**, Schmp. 114—123  $^{\circ}\text{C}$  (Zers.). Nach Umkristallisieren aus Ether 618 mg (23,4%) farblose Kristalle, Schmp. 133—139  $^{\circ}\text{C}$  (Zers.).

b) Aus **9**: Die Lösung von 0,50 g (2,14 mmol) **9** in 15 ml Methanol wurde 5 h bei Raumtemp. belassen. Nach Abziehen des Lösungsmittels verblieb ein orangefarbener Sirup, der nach Ausweis des  $^1\text{H-NMR}$  zu etwa 80% aus **12** bestand. Aufnehmen in wenig Ether und Kühlen auf  $-50^{\circ}\text{C}$  führte zur Kristallisation von 0,27 g (45%) noch schwach gefärbtem, nach Ausweis des  $^1\text{H-NMR}$  zu etwa 95% reinem, **12**, Schmp. 120—128  $^{\circ}\text{C}$ . (Zers.). Reinigung wie unter a) beschrieben.

IR(KBr): 3400 (breit, OH), 2990, 2935, 2900, 2880, 1710, 1595,  $< 1470\text{ cm}^{-1}$ .

UV( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \epsilon$ ) = 313 (2,15), 290 (3,14), 282 (3,20), 245 nm (4,10).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1,10 und 1,29 (je ein s, 2  $\text{CH}_3$ ); 3,13 (d,  $J$  = 2 Hz, 1 H); 3,50 (s,  $\text{OCH}_3$ ); 3,71 (d,  $J$  = 2 Hz, 1 H); 7,5—8,0 (m, 4 Aromaten-H).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 198,7 (d,  $J$  = 5 Hz, C=O); 147,9 und 135,9 (je ein t,  $J$  = 7 Hz, je ein quart. Aromaten-C); 135,5; 131,2; 124,3; 123,6 (je ein dd,

$J = 167, 7$  Hz, 4 Aromaten-CH); 101,4 (m, 10 Hz breit, Acetal-C); 80,3 [m, 15 Hz breit,  $(C)_3CO$ ]; 79,0 [verbreitertes d,  $J = 160 \pm 5$  Hz,  $(C)_2CHO$ ]; 58,4 (d,  $J = 6$  Hz, eines q,  $J = 142$  Hz,  $OCH_3$ ); 55,2 [d,  $J = 129$  Hz,  $(C)_3CH$ ]; 23,2 und 21,6 (je ein q,  $J = 4$  Hz, eines q,  $J = 128$  Hz, 2  $CH_3$ ).

$C_{14}H_{16}O_5$  (264,3). Ber. C 63,62, H 6,10, O 30,27, aktiver O 6,05.  
Gef. C 63,22, H 6,27, O 30,51, aktiver O 5,82.  
Molmasse: 258 (vaporimetr. in Benzol).

2-(Indan-1,3-dion-2-yl)-5-methoxy-3,3,4,4-tetramethyl-spiro[cyclopentan-1,2'-indan]-1',3'-dion (**14**)

a) „Thermisch“ aus **1**: Dreitägiges Erwärmen einer Lösung von 2,00 g (10 mmol) **1** in 4 ml Methanol unter Rückfluß (an der Luft und in gewöhnlichem Tageslicht im Solidexgefäß) führte zur langsamen Abscheidung von 0,49 g hellroten Kristallen aus der dunkelrot verfärbten Lösung. Umkristallisieren aus Benzol/Petrolether unter Verwendung von Aktivkohle gab 0,26 g (12% d. Th.) noch schwach rosa gefärbte Kristalle, Schmp. 232—234 °C.

b) Aus **10**: 5 h Erwärmen von 60 mg **10** in 8 ml Methanol unter Rückfluß und Abdampfen des Lösungsmittels gab ein kristallines Material, das nach Ausweis des  $^1H$ -NMR aus gleichen Anteilen von **10** und **14** bestand. Nach weiteren 20 h solcher Behandlung bestand das Material zu 95% aus **14** und zu 5% aus **10**. Reinigung wie unter a).

c) Durch Belichten aus **1**: 2,00 g (10 mmol) **1** in 100 ml Methanol wurden unter Argon bei Raumtemperatur in einer Solidex-Apparatur 20 h mit einer Hochdrucklampe von 125 W belichtet. Anschließend wurde ein Gemisch Stickstoff/Luft 40:1 mit einer Strömungsgeschwindigkeit von etwa 1 ml/s 6 h durch die Lösung geleitet, die vollständige Umsetzung an einer Probe mit  $^1H$ -NMR geprüft und das Lösungsmittel im Vak. bei Raumtemp. abgezogen. (Die Darstellung mißlingt, wenn vor Abschluß des Durchleitens unverdünnte Luft an die Lösung gelangt; es entsteht dann bevorzugt **12**.) Aufnahmen des orangefarbenen Rückstandes in Ether führte zur Abscheidung von 70 mg farblosen Kristallen, Schmp. 162—166 °C, die nach Ausweis des  $^1H$ -NMR weitgehend reines **10** waren. Eindampfen der Mutterlauge, Lösen des Rückstandes in wenig Methanol und Stehenlassen bei -23 °C (Tiefkühlschrank) führte zur Abscheidung von 0,50 g (etwa 26%) eines hellrosa Kristallins, Schmp. 152° (Eutektikum) —210 °C, das nach Ausweis des  $^1H$ -NMR ein Gemisch von etwa gleichen Teilen **10** und **14** war. Es wurde, wie unter b) beschrieben, quantitativ in **14** übergeführt.

IR(KBr): 2970, 2930, 2830, 1742, 1706, 1595, < 1500  $cm^{-1}$ .

UV (Chloroform):  $\lambda_{max}$  (log  $\epsilon$ ) = 302 (3,03), 292 (sh, 3,12), < 247 nm (> 3,99).

MS (70 eV):  $m/e = 430$  (29%,  $M^+$ ), 398 (45%), 383 (17%), 344 (35%), 326 (20%), 314 (15%), 303 (15%), 302 (15%), 284 (34%), 269 (15%), 253 (17%), 199 (68%), 173 (23%), 163 (20%), 128 (93%), 113 (100%; Hauptpeak), < 104 (< 40%). Die monodeuterierte Verbindung, durch Lösen in  $CD_3OD$  erhalten, zeigt (Intensitäten etwa wie zuvor): 431, 399, 384, 345, 327, 315, 304, 303, 284, 269, 253, 199, 173, 163, 128, 113, < 105.

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 0,93$ ; 0,96; 1,05; 1,50 (je ein s, 4  $CH_3$ ); 2,81 (s,  $OCH_3$ ); 3,05 [d,  $J = 12$  Hz,  $(C)_3CH$ ]; 3,81 (s, OCH), 3,98 [d,  $J = 12$  Hz,  $(CO)_2CH$ ]; 7,70 (quasi-t,  $J = 7$  Hz, 2 Aromaten-H); 7,74—7,85 (m, 3 Aromaten-H); 7,90 (t,  $J = 7,3$  Hz, 1 Aromaten-H); 8,03 (quasi-t,  $J = 6,8$  Hz, 2 Aromaten-H). In  $CD_3OD$  erscheint statt der beiden d bei 3,05 und 3,98 nur ein

s bei 2,97; die übrigen Signale erscheinen unverändert bei 0,87; 0,95; 1,02; 1,47; 2,77; 3,81; 7,79—7,99 (m, 8 Aromaten-H). Nach Zufügen eines Überschusses an  $\text{CD}_3\text{ONa}$  zur  $\text{CD}_3\text{OD}$ -Lösung erscheint folgendes Spektrum:  $\delta = 0,82$ ; 1,13; 1,24; 1,32 (je ein s, 4  $\text{CH}_3$ ); 2,97 (s,  $\text{OCH}_3$ ); 4,14 (s, 1 H); 4,39 (s, 1 H); 6,99; 7,07 ( $\text{A}_2\text{B}_2$ -System, 4 Aromaten-H); 7,64 (m, 2 Aromaten-H); 7,81 und 7,91 (je ein m, 2 Aromaten-H). Ansäuern mit  $\text{CF}_3\text{COOH}$  regeneriert das ursprüngliche  $\text{CD}_3\text{OD}$ -Spektrum.

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 202,3$ ; 201,1; 199,5; 198,2, (je ein s, 4  $\text{C}=\text{O}$ ); 143,5; 142,7; 142,7; 141,0 (je ein s, 4 quart. Aromaten-C); 135,9; 135,4; 134,9; 134,2 (je ein d,  $J = 163$  Hz, 4 Aromaten-CH); 123,5; 123,3; 123,3; 122,7 (je ein d,  $J = 167$  Hz, 4 Aromaten-CH); 97,6 (d,  $J = 145$  Hz, OCH); 66,7 [s, quart. ( $\text{CO})_2\text{C}$ ]; 61,4 (q,  $J = 141,6$  Hz,  $\text{OCH}_3$ ); 50,3 und 50,2 [je ein d,  $J = 135,5$  Hz, 2 ( $\text{C}_3\text{CH}$ ); 49,5 und 45,0 (je ein s, 2 quart. aliph. C); 22,8; 22,2; 19,6; 17,0 (je ein q,  $J = 126$  Hz, 4  $\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{O}_5$  (430,5). Ber. C 75,33, H 6,09.

Gef. C 75,20, H 6,03.

Molmasse: 424 (vaporimetr. in Benzol); 430 (MS).

### 3'-(1-Hydroxy-1-methylethyl)-spiro[indan-2,2'-oxiran]-1,3-dion (15)

Die Lösung von 500 mg (2,16 mmol) **9** in 25 ml Chloroform wurde mit 1 ml Pyridin versetzt und 2 d bei Raumtemp. stehengelassen. Entfernen des Pyridins durch Waschen mit wenig verd. wäbr. Salzsäure, gefolgt durch Waschen mit Wasser bis zur neutralen Reaktion, Trocknen über Magnesiumsulfat und Eindampfen im Vak. bei 25 °C gab einen orangefarbenen festen Rückstand; zweimaliges Umkristallisieren aus Chloroform/Petrolether gab 104 mg farblose Kristalle, Schmp. 132—133 °C. Das übrige Material wurde auf PSC-Fertigplatten Merck, Kieselgel F 254, Schichtdicke 2 mm, mit Hexan/Ether 30:70 als Laufmittel aufgetrennt. Eluieren der Hauptzone mit Chloroform gab 112 mg festen Rückstand, nach Umkristallisieren aus Chloroform/Petrolether 70 mg farblose Kristalle, Schmp. 133—134 °C. Gesamtausbe. 174 mg (35%).

IR(KBr): 3400, 3090, 2970, 2930, 1750, 1735, 1700, 1580, < 1470  $\text{cm}^{-1}$ .

UV (Chloroform):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \epsilon$ ) = 311 (2,87), 256 (sh, 4,03), < 242 nm (> 4,27).

MS (70 eV):  $m/e = 217$  (14%), 190 (8%), 174 (62%), 161 (9%), 146 (40%), 105 (52%), 89 (17%), 76 (34%), 59 (50%), 43 (Hauptpeak, 100%).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1,21$  und 1,49 (je ein s, 2  $\text{CH}_3$ ); 3,79 (s, 1 H); 8,05 (mc, 4 Aromaten-H). Keine Änderung des Spektrums durch längeres Schütteln der Lösung mit  $\text{D}_2\text{O}$ .

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 197,1$  und 192,9 (je ein s, 2  $\text{C}=\text{O}$ ); 141,8 und 140,7 (je ein t,  $J = 6$  Hz, 2 quart. Aromaten-C); 137,4 und 136,5 (je ein dd,  $J = 166$ , 6 Hz, 2 Aromaten-CH); 124,0 und 123,5 (je ein dd,  $J = 169$ , 6 Hz, 2 Aromaten-CH); 74,6 (Septett,  $J = 5,5$  Hz, eines d,  $J = 175,5$  Hz, Oxiran-CH); 68,3 (Septett,  $J = 5,5$  Hz, C—OH), 61,3 [s, ( $\text{CO})_2\text{C}$ ]; 28,7 und 27,8 (je ein q,  $J = 4$  Hz, eines q,  $J = 128$  Hz, 2  $\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4$  (232,2). Ber. C 67,23, H 5,21, O 27,56.

Gef. C 66,72, H 5,38, O 27,86.

Molmasse: 226 (vaporimetr. in Benzol).

2-(Indan-1,3-dion-2-yl)-4-isopropyl-3,3-dimethyl-spiro[cyclobutan-1,2'-indan]-1',3'-dion (17)

2,00 g (10 mmol) **1** wurden mit etwa 2 mg Natriummethoxid unter Argon 3 d auf 60 °C erwärmt. Mehrmalige Umkristallisation des Reaktionsgemisches aus Benzol/Pentan gab 0,46 g (23%) weiße Kristalle, Schmp. 236—238 °C.

IR (KBr): 2960, 2880, 1746, 1735, 1710, 1700, 1600, < 1480 cm<sup>-1</sup>.

UV(Chloroform):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) = 303 (3,04), 290 (3,18), < 245 nm (> 4,32).

MS (70 eV):  $m/e$  = 400 (9%,  $M^+$ ), 357 (50%,  $M^+ - C_3H_7$ ), 303 (20%,  $M^+ - C_7H_{13}$ ), 255 (8%,  $M^+$ -Indandionyl), 211 (16%), 200 [100%, ( $M/2$ )<sup>+</sup>],  $\leq$  184 ( $\leq$  57%). Die durch Lösen in CD<sub>3</sub>OD erhaltene monodeuterierte Verbindung zeigt (Intensitäten etwa wie zuvor): 401, 358, 304, 255, 211, 201,  $\leq$  185.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0,26 und 0,84 (je ein d,  $J$  = 6 Hz, 2 Isopropyl-CH<sub>3</sub>); 1,38 und 1,70 (je ein s, 2 CH<sub>3</sub>); 1,96 (d,  $J$  = 12 Hz, eines Septetts,  $J$  = 6 Hz, Isopropyl-CH); 2,21, 2,66; 3,74 (je ein d,  $J$  = 12 Hz, 3 CH); 7,66—8,10 (m, 8 Aromaten-H). Bei Einstrahlen in 2,21 verschwindet  $J$  = 12 Hz bei 1,96. In CD<sub>3</sub>OD erscheint statt der beiden d bei 2,66 und 3,74 nur ein s bei 2,61; die übrigen Signale erscheinen unverändert bei 0,24; 0,84; 1,36; 1,69; 1,92; 2,15; 7,64 (d,  $J$  = 8 Hz, 1 Aromaten-H); 7,79—8,01 (m, 7 Aromaten-H).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 202,4; 200,9; 200,1; 198,6 (je ein s, 4 C=O); 144,5; 142,2; 141,8; 140,7 (je ein s, 4 quart. Aromaten-C); 135,7; 135,4; 135,2; 134,9 (je ein d,  $J$  = 161 Hz, 4 Aromaten-CH); 123,3; 123,2; 123,2; 122,4 (je ein d,  $J$  = 167 Hz, 4 Aromaten-CH); 61,9 [d,  $J$  = 136 Hz, (CO)<sub>2</sub>CH]; 58,1 [s, quart. (CO)<sub>2</sub>C]; 49,2 und 44,1 (je ein d,  $J$  = 135 Hz, 2 Cyclobutan-CH); 38,0 (s, quart. Cyclobutan-C); 31,7 (q,  $J$  = 127,5 Hz, CH<sub>3</sub>); 26,6 (d,  $J$  = 127,5 Hz, Isopropyl-CH); 21,3; 21,3; 16,7 (je ein q,  $J$  = 127,5 Hz, 3 CH<sub>3</sub>).

C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub> (400,5). Ber. C 77,98, H 6,04.

Gef. C 78,06, H 6,04.

Molmasse: 388 (vaporimetr. in Benzol); 400 (MS).

Quantenausbeute der Reaktion **1** → **2**

Es wurden 0,002 *M* oder 0,0005 *M* Lösungen von **1** in entgastem Methanol (Merck Uvasol) in evakuierbaren und abschmelzbaren Quarzküvetten (Volumen 5 ml, Schichtdicke 1 cm) auf einer optischen Bank mit 313 nm belichtet. Lichtquelle: Hanovia Compact Arc Xe/Hg-Lampe mit vorgeschaltetem Monochromator mit 4 mm Spaltbreite. Die Umsetzung wurde durch Messung bei 440 nm nach verschiedenen Belichtungszeiten (bis zu 36 min) verfolgt. Unter den gewählten Bedingungen wurden > 98% (0,002 *M*) bzw. > 60% (0,0005 *M*) des eingestrahnten Lichts absorbiert. Quantenzählung: Ferrioxalat-Methode. Da das gebildete (**2** ⇌ **3**) auch bei 313 nm absorbiert, wurden die Quantenausbeuten aus der nachfolgenden Gleichung errechnet:

$$\Phi_{A \rightarrow B} \cdot N_{hv} = N_{A_0} - N_A + N_{A_0} \frac{\epsilon_B}{\epsilon_A} \left( \frac{N_A}{N_{A_0}} - 1 - \ln \frac{N_A}{N_{A_0}} \right)$$

wobei  $\Phi_{A \rightarrow B}$  die Quantenausbeute für die einheitlich und ohne Folgereaktionen verlaufend angenommene Reaktion A → B darstellt,  $N_{hv}$  die von der Lösung absorbierten mol Lichtquanten,  $N_{A_0}$  die mol A in der Lösung vor der Belichtung,  $N_A$  dgl. nach der Belichtung (so daß  $N_{A_0} - N_A \equiv N_B$ ) und  $\epsilon_B$ ,  $\epsilon_A$  die molaren Extinktionskoeffizienten von B bzw. A für das eingestrahlte Licht bezeichnen. Die Gleichung folgt aus den elementaren Differentialgleichungen.  $\epsilon_2 \approx 3/\epsilon_1 = 0,53$  bei 313 nm in Methanol.

*Bestimmung der  $k_q$ -Werte der Triplettenergieübertragung auf 1*

Eine entgaste Lösung ( $10^{-4}$ – $10^{-3}$  M) der Überträgersubstanz (z. B. Benzophenon) in Benzol oder Methanol wurde bei Raumtemp. einem 347 nm-Blitz, erzeugt aus einem frequenzverdoppelten Rubinlaser, ausgesetzt, oder (bei Überträgersubstanzen wie Naphthalin, die bei 347 nm nicht absorbieren) einem 265 nm-Blitz, erzeugt aus einem frequenzvervierfachen Neodymlaser, wodurch bis zu 10% der Überträgermoleküle elektronisch angeregt wurden. Das Verschwinden des dadurch gebildeten Triplettzustandes des Überträgers wurde durch Aufzeichnung seiner optischen Dichte bei seinem Absorptionsmaximum in Abhängigkeit von der Zeit (Auflösung 20 ns) verfolgt. Es gehorchte stets einem Zeitgesetz 1. Ordnung und die Halbwertszeit  $\tau_0$  wurde bestimmt. Das gleiche Experiment wurde wiederholt mit Zusätzen an **1** in verschiedenen Konzentrationen,  $[1] \leq 5 \times 10^{-3}$  M. Wiederum beobachtete man stets Zeitgesetze 1. Ordnung und bestimmte die Halbwertszeiten  $\tau$ . Die Auftragung von  $1/\tau$  gegen  $[1]$  für ein und denselben Überträger erwies sich stets als linear und lieferte nach der Beziehung  $1/\tau = 1/\tau_0 + k_q [1]/\ln 2$  das  $k_q$ . Einzelheiten der Meßanordnung sind von uns früher beschrieben worden<sup>17</sup>.

**Literatur**

- <sup>1</sup> 34. Mitteilung: *J. Bitter, J. Leitich, H. Partale, O. E. Polansky, W. Riemer, U. Ritter-Thomas, B. Schlamann und B. Stillekeieg*, Chem. Ber., im Druck.
- <sup>2</sup> *A. Sevin, B. Bigot und M. Pfau*, Helv. Chim. Acta **62**, 699 (1979), und dort zitierte Literatur; Übersichten: *P. G. Sammes*, Tetrahedron **32**, 405 (1976); *N. C. Yang* in: Reactivity of the Photoexcited Organic Molecules, S. 145 ff. New York: Interscience, 1967.
- <sup>3</sup> *R. Noyori, H. Inoue und M. Kato*, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 6699 (1970).
- <sup>4</sup> *N. C. Yang und M. J. Jorgenson*, Tetrahedron Lett. **1964**, 1203; *N. C. Yang und C. Rivas*, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 2213 (1961); *M. Pfau, N. D. Heindel und T. F. Lemke*, C. R. Acad. Sci. **261**, 1017 (1965).
- <sup>5</sup> Analoge Reaktionen: *H. Peham, O. E. Polansky und F. Wessely*, Mh. Chem. **98**, 1665 (1967); *F. P. Schmook und O. E. Polansky*, Mh. Chem. **100**, 1631 (1969).
- <sup>6</sup> *C. M. Harris, J. J. Cleary und T. M. Harris*, J. Org. Chem. **39**, 72 (1974).
- <sup>7</sup> *J. Rigaudy und P. Derible*, Bull. Soc. Chim. Fr. **1965**, 3047, 3055, 3061.
- <sup>8</sup> *A. Hantzsch*, Liebigs Ann. Chem. **392**, 286 (1912); *A. Hantzsch und F. Gajewski*, ebenda **392**, 302 (1912).
- <sup>9</sup> *J. Lindberg, O. Neiland, A. Veis und G. Vanag*, Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **154**, 1385 (1964).
- <sup>10</sup> *E. S. Gould*, Mechanismus und Struktur in der Organischen Chemie, S. 231–233. Weinheim/Bergstr.: Verlag Chemie, 1962.
- <sup>11</sup> *J. Leitich, H. Partale und O. E. Polansky*, Chem. Ber. **112**, 3293 (1979).
- <sup>12</sup> *W. G. Herkstroeter und G. S. Hammond*, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 4769 (1966).
- <sup>13</sup> *S. L. Murov*, Handbook of Photochemistry, S. 1 ff. New York: M. Dekker, 1973.
- <sup>14</sup> *I. V. Khudyakov, A. I. Yasmenco und V. A. Kuzmin*, Int. J. Chem. Kinet. **11**, 621 (1979); *A. B. Gagarina, L. M. Pisarenko, L. I. Murza und N. M. Emanuel*, Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **215**, 894 (1974); Übersicht: *V. V. Moiseev und I. T. Poluktov*, Russian Chemical Reviews **42**, 214 (1973).
- <sup>15</sup> *F. J. Kunz und O. E. Polansky*, Mh. Chem. **100**, 95 (1969).
- <sup>16</sup> *J. B. Stothers*, Carbon-13 NMR Spectroscopy. New York: Academic Press, 1972.
- <sup>17</sup> *H. Görner und D. Schulte-Frohlinde*, J. Phys. Chem. **82**, 2653 (1978).