

ZUR PHOTOCHEMIE DER TRIAFULVENE—III

PHOTOCHEMISCHE UMWANDLUNGEN DES 2-(DIPHENYLCYCLOPROPENYLIDEN)-INDAN-1.3-DIONS

THEOPHIL EICHER und RICHARD GRAF*

Lehrstuhl für Organische Chemie II der Universität Dortmund D-4600 Dortmund 50, Postfach 500500, Deutschland

und

GÜNADI ADIWIDJAJA

Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Hamburg D-2000 Hamburg 13, Grindelallee 48, Deutschland

(Received in Germany 19 October 1977; Received in the UK for publication 13 February 1978)

Zusammenfassung—Die photochemischen Umwandlungen des Triafulvens **6** in verschiedenen Solventien werden untersucht. Belichtung von **6** in Methanol/Ethanol führt zu Produkten, die aus dem Chinodimethan **7** durch 1.2- oder 1.6-Addition von Alkohol abgeleitet sind. Belichtet man **6** in Acetonitril/Benzonitril, so werden Produkte der komplexen Strukturen **17/19** erhalten. Zur Konstitutionsermittlung wird eine Röntgenstrukturanalyse von **17a** durchgeführt.

Abstract—The photochemical transformations of triafulvene **6** in solvents of different type are investigated. Irradiation of **6** in methanol/ethanol leads to products which are derived from quinodimethane **7** by addition of alcohol in 1.2 or 1.6 fashion. When **6** is irradiated in acetonitrile/benzonitrile, products of complex structural type **17/19** are obtained. For structure elucidation a X-ray crystallographic analysis is performed for **17a**.

Wie unlängst gezeigt^{1,2} vermag eine Reihe von 4-cyano- und 4-acylsubstituierten Triafulvenen bei un-sensibilisierter Bestrahlung Dimerisationsreaktionen einzugehen. Zumeist findet dabei primär (2+2)-Cycloaddition zweier Triafulvene **1** über die Bindungen C¹/C² zu *p*-Chinodimethanen **2** statt, die in einem photochemischen Sekundärprozess durch intramolekulare Cyclisierung entweder über die exocyclischen C-Atome (z.B. zu **5**) oder über daran befindliche C=O-Gruppen (z.B. zu **4**) weiterreagieren (1). Aus 4,4-Diacetyl-1,2-diphenyl-triafulven entsteht jedoch der ungewöhnliche Tricyclus **3**, wodurch angezeigt erscheint, dass der photochemische Primärschritt in einer (2+2)-Cycloaddition über die Bindungen C¹/C²-C³/C⁴ besteht und von einer Valenztautomerisierung unter Einbeziehung des C⁴-Acylsauerstoffs gefolgt wird (2).

Wir haben nun am Beispiel des 2-(Diphenylcyclopropenyliden)-indan-1,3-dions (**6**) gefunden, dass bei der photochemischen Triafulvendimerisation auch das Solvens in z.T. unerwarteter Weise in die Produktbildung eingreifen kann, und berichten nachstehend über die präparativen Ergebnisse dieser Untersuchungen.

(A) Bestrahlung des Triafulvens **6** in Alkoholen

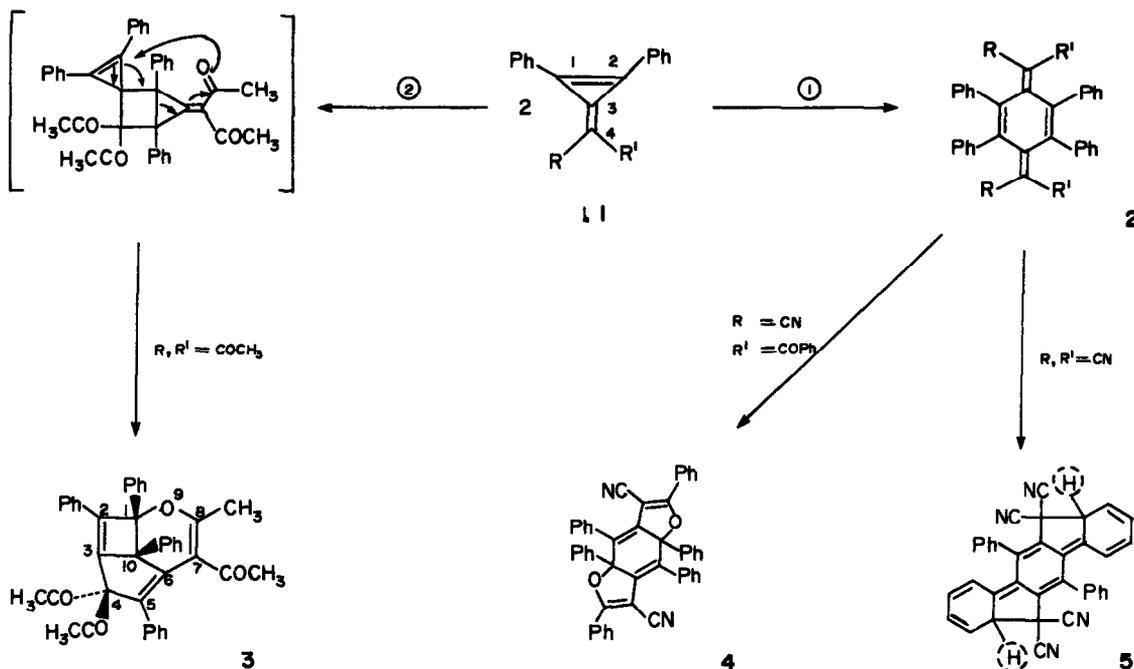
Belichtet man das Triafulven **6** in Benzol, so wird ausschliesslich das Dimere **8** erhalten.¹ Führt man nun die Belichtung von **6** in Methanol oder Ethanol durch, so entsteht **8** nur noch in Spuren. Stattdessen isoliert man nach chromatographischer Fraktionierung jeweils drei wohldefinierte Produkte (orange/rot/farblös), die nach Elementaranalyse und Molmasse isomer sind und der Zusammensetzung eines Dimeren von **6** unter Inkorporation eines Solvensmoleküls entsprechen. Diese drei

Isomeren entstehen in vergleichbaren Mengenverhältnissen auch bei der Bestrahlung des durch elektrochemische reduzierende Dimerisation von **6** und nachfolgende Oxidation mit Chlor (**6**→**9**→**7**) leicht zugänglichen³ Chinodimethans **7** in Methanol oder Ethanol. Wir ordnen ihnen daher und aufgrund ihrer Spektraldaten die Strukturen **10/11/14** von "Alkoholaddukten" des Chinodimethans **7** zu.

In den Massenspektren wird bei allen drei Isomeren nach primärer Abspaltung von ROH (M⁺-32(CH₃OH) resp. M⁺-46(C₂H₅OH) mit *m/e* = 668) das Fragmentierungsschema des Chinodimethans **7** beobachtet, dessen Hauptfragmente (*m/e* = 564/536 und 432/404) dem sukzessiven Verlust zweier Indandionreste in Form der Bruchstücke *m/e* = 104 und 28 ([C₆H₄CO]⁺ und [CO]⁺) entsprechen.

Weitergehende Information liefern die ¹H-NMR-Spektren über die Signale der durch die ROH-Addition in das Chinodimethansystem eingebrachten Methin-CH- und OCH₂/OCH₂CH₃-Gruppen. Bei den orangen Isomeren indiziert die chemische Verschiebung des Methin-protons (10a/b: τ = 7.58/7.72) α-Stellung zu den beiden Indandioncarbonylgruppen⁴ gemäss Struktur **10**; bei Addition von ROH gemäss **13** wäre das Methinproton bei tieferem Feld zu erwarten. Bei den roten Isomeren erscheint die CH-Gruppe im Allyl-Benzyl-Bereich (11a/b: τ = 5.38/5.45); da im Ethanoladdukt **11b** die OCH₂CH₃-Gruppe nicht zur üblichen Quartett/Triplett-Kombination, sondern durch den Diastereotopieeffekt eines benachbarten Asymmetriezentrums zum ABX₃-Spektrum aufgespalten ist, sollte die symmetrische Struktur **13** (die eben falls ein allylisches Proton enthielte) nicht vorliegen. Das Fehlen eines Diastereotopieeffekts auf die OCH₂-Protonen in **10b** schliesst demgemäss für die orangen Isomeren die alternative Strukturmöglichkeit

*Aus der Dissertation Richard Graf, Würzburg (1976).



12 aus. Für die farblosen Isomeren legt schliesslich das Auftreten der Methinprotonen bei $\tau = 6.18/6.26$ α -Stellung zu den CO-Gruppen inklusive Benzylposition und damit Struktur 14a/b nahe. Diese Strukturkorrelation steht im Einklang mit den UV/VIS-Spektren: in dem roten 11 ($\lambda_{\text{max}} = 254, 360, 490 \text{ nm}$) sollte gemäss Bandenstrukturierung und -lage das chromophore System im Vergleich zum durchkonjugierten Chinodimethan 7 ($\lambda_{\text{max}} = 254, 363, 495 \text{ nm}$) praktisch unverändert sein, während der—wohl die längstwellige Absorption bedingende— $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang der konjugierten CO-Funktion im orangen 10 ($\lambda_{\text{max}} = 450 \text{ nm}$) den gegenüber 7/11 verkürzten Gesamchromophor widerspiegelt; im farblosen 14 ($\lambda_{\text{max}} = 282 \text{ nm}$) dagegen weist die völlige Übereinstimmung mit 9 ($\lambda_{\text{max}} = 282 \text{ nm}$) auf Reduktion des Chinodimethansystems und entsprechende Aufhebung der Konjugation zwischen den Indandionendgruppen hin.

Die farbigen Isomeren 10a/11a werden durch LiAlH_4 zu den Tetraolen 15/16 reduziert (10a/11a: $\nu_{\text{C=O}} = 1708/1709 \text{ cm}^{-1}$; 15/16: $\nu_{\text{O-H}} = 3552/3558 \text{ cm}^{-1}$). Auch deren $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bestätigen die den Ausgangsverbindungen 10a/11a zugeordneten Strukturen, so 15 durch die Aufspaltung des (in 10a als Singulett auftretenden) Methin-CH-protons zum Multiplett ($\tau = 7.67\text{--}7.74$) infolge der Flankierung durch die aus der

Reduktion der C=O-Funktionen hervorgegangenen -CH-OH-Gruppen und 16 durch den Singulettcharakter sämtlicher benzyli-scher Protonen ($\text{>CH: } \tau = 5.86$; HO-

CH: $\tau = 6.36$).

Die massenspektrometrisch bei allen Produkten 10/11/14 beobachtete Alkoholeliminierung kann bei 11a auch präparativ verifiziert werden: Erhitzen von 11a mit wasserfreier HBr in Acetanhydrid liefert das Chinodimethan 7 als einziges definiertes Produkt, wodurch 11a auch auf chemischem Wege mit 7 korreliert ist.

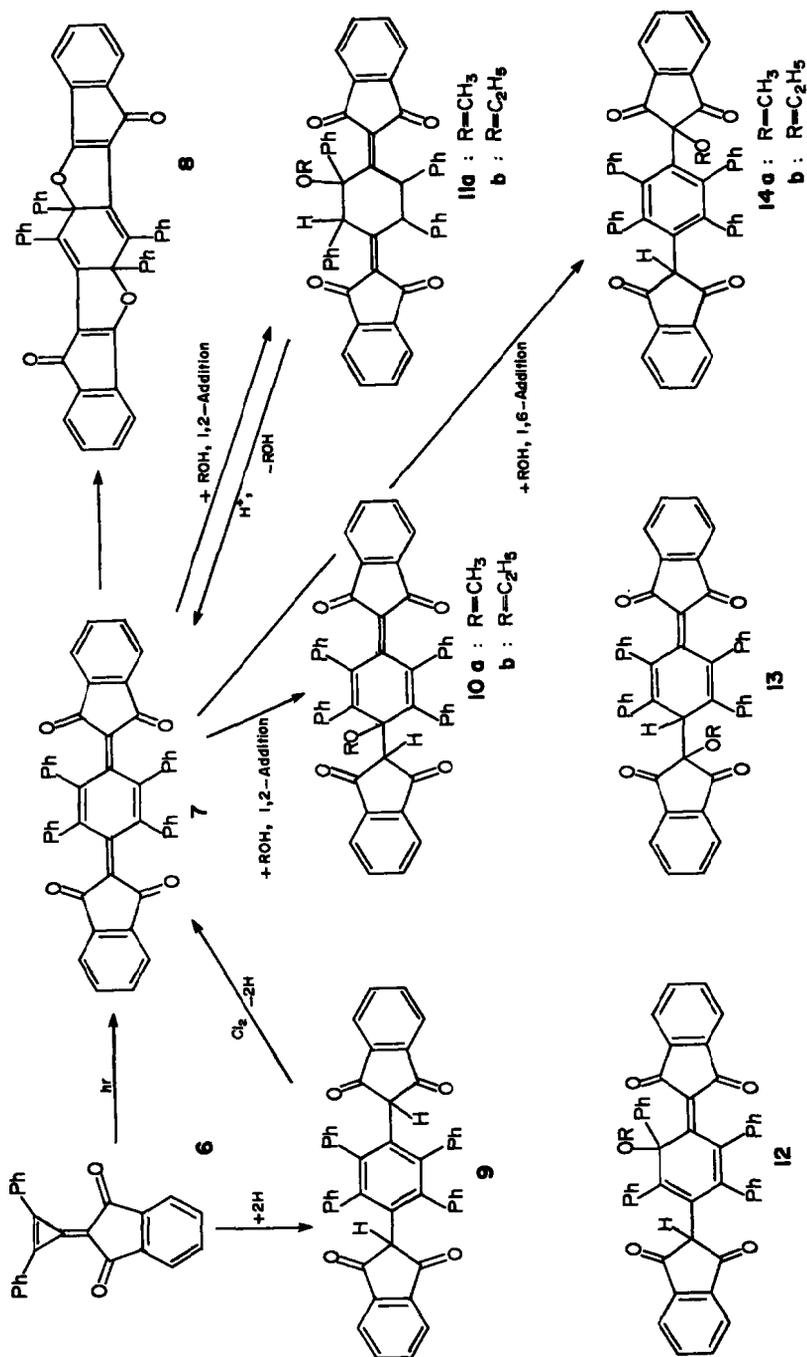
Es kann daher als erwiesen gelten, dass das Chinodi-

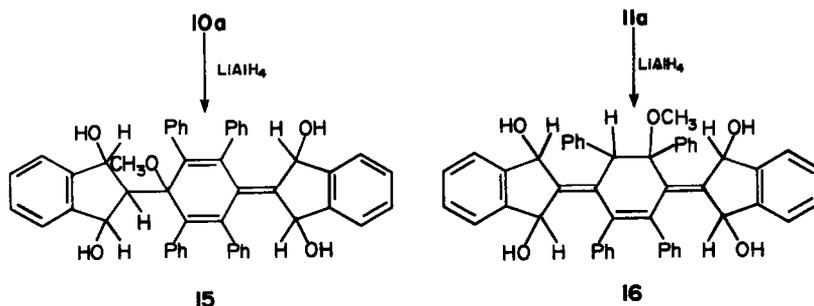
methan 7 als Produkt der Dimerisation des Trifulvens 6 photochemisch sowohl einer 1,2-Addition von Alkohol an der exocyclischen Doppelbindung (zu 10) und am Sechsring (zu 11) als auch einer 1,6-Addition an den exocyclischen C-Atomen des chinoiden Systems (zu 14) zugänglich ist; ebenfalls denkbare 1,4-Addition (zu 12) findet nicht statt. Zur mechanistischen Interpretation, insbesondere der dabei beobachteten Dominanz der 1,2-Addition am chinoiden Sechsring sind die Ergebnisse derzeit laufender Untersuchungen abzuwarten. Bemerkenswert ist jedoch, dass bei der unsensibilisierten Belichtung von 6 in Isopropanol und *tert.* Butanol weder das Dimere 8 noch zu 10/11/14 analoge Photoprodukte gebildet werden. Belichtet man jedoch 6 in Isopropanol in Gegenwart von Benzophenon als Sensibilisator, so findet ausschliesslich reduzierende Dimerisation des Trifulvens unter Bildung des Tetraphenylbenzolderivats 9 statt.

(B) Bestrahlung des Trifulvens 6 in Acetonitril und Benzoinitril

(a) Bestrahlt man das Trifulven 6 in Acetonitril-lösung, so wird als Hauptprodukt (40%) das Dimere 8 gebildet. Daneben erhält man zu 9% ein farbloses Produkt (A), das nach Elementaranalyse und Molmasse einem Dimeren von 6 unter zusätzlicher Aufnahme eines Moleküls CH_3CN entspricht, und zu 12% ein orange Produkt (B), dessen Zusammensetzung sich von A durch den Verlust der Elemente des Wassers unterscheidet. A kann durch Erhitzen sowohl in substantia als auch in Acetanhydrid zu B dehydratisiert werden; damit erscheint angezeigt, dass A im Zuge der photochemischen Primärreaktion, B aber erst in einer thermischen Folgereaktion aus A entsteht. Eine "genetische" Relation zum Chinodimethan 7 resp. zum Photodimeren 8 war nicht herzustellen, da weder A noch B bei Belichtung von 7 resp. 8 in Acetonitril gebildet werden.

Die Spektren von A und B sind relativ informationsarm, lassen aber erkennen, dass beide Produkte einige gemeinsame Strukturelemente enthalten. So können im





IR Absorptionen bei 1710 cm^{-1} $\nu_{\text{C=O}}$ eines Indandionrestes⁴ und bei 1630 cm^{-1} einer aus dem Einbau des Solvens resultierenden C=N-Funktion zugeordnet werden; in A erscheint zusätzlich eine OH-Valenzschwingungsbande bei 3420 cm^{-1} . Auch im $^1\text{H-NMR}$ ist das inkorporierte CH_3CN -Molekül jeweils durch ein 3H-Singulett bei $\tau = 7.38$ resp. 7.12 ausgewiesen, dazu in A ein Proton im Allyl-Benzyl-Bereich bei $\tau = 5.56$. Die Massenspektren von A und B unterscheiden sich im wesentlichen nur durch die in A vorgeschaltete H_2O -Eliminierung ($m/e = 691$ ($M_A^+ - 18$)), zeigen aber ansonsten ein von dem Dimeren 8 und dessen Vorläufer 7 völlig differentes Fragmentierungsverhalten durch intensitätsstarke Bruchstücke $m/e = 513$ ($M_B^+ - \text{Ph-C-C-Ph}$), 472 ($M_B^+ - \text{Ph-C-C-Ph-CH}_3\text{CN}$) und 178 (Ph-C-C-Ph) sowie ein zunächst nicht zuordenbares Fragment

$m/e = 228$; B spaltet ausserdem das eingebaute CH_3CN auch direkt aus dem Molekülion ab ($m/e = 650$ ($M_B^+ - 41$)).

Da nun die Spektraldaten keine schlüssigen Aussagen zur Struktur von A und B ergaben und da Versuche zur chemischen Abwandlung durch Ozonolyse, Hydrierung und Oxidation ohne Erfolg blieben, wurde die Konstitutionsermittlung mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse durchgeführt und dafür aufgrund des besseren Kristallisationsvermögens die Verbindung B ausgewählt.

(b) Verbindung B kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Gitterkonstanten $a = 10.274(3)\text{ \AA}$, $b = 20.443(6)\text{ \AA}$, $c = 18.916(5)\text{ \AA}$ und $\beta = 113.68(2)^\circ$. Die Kristalldichte wurde zu 1.26 g/cm^3 berechnet (gefunden 1.28 g/cm^3 (Schwebemethode)). Die Elementarzelle enthält vier Formeleinheiten.

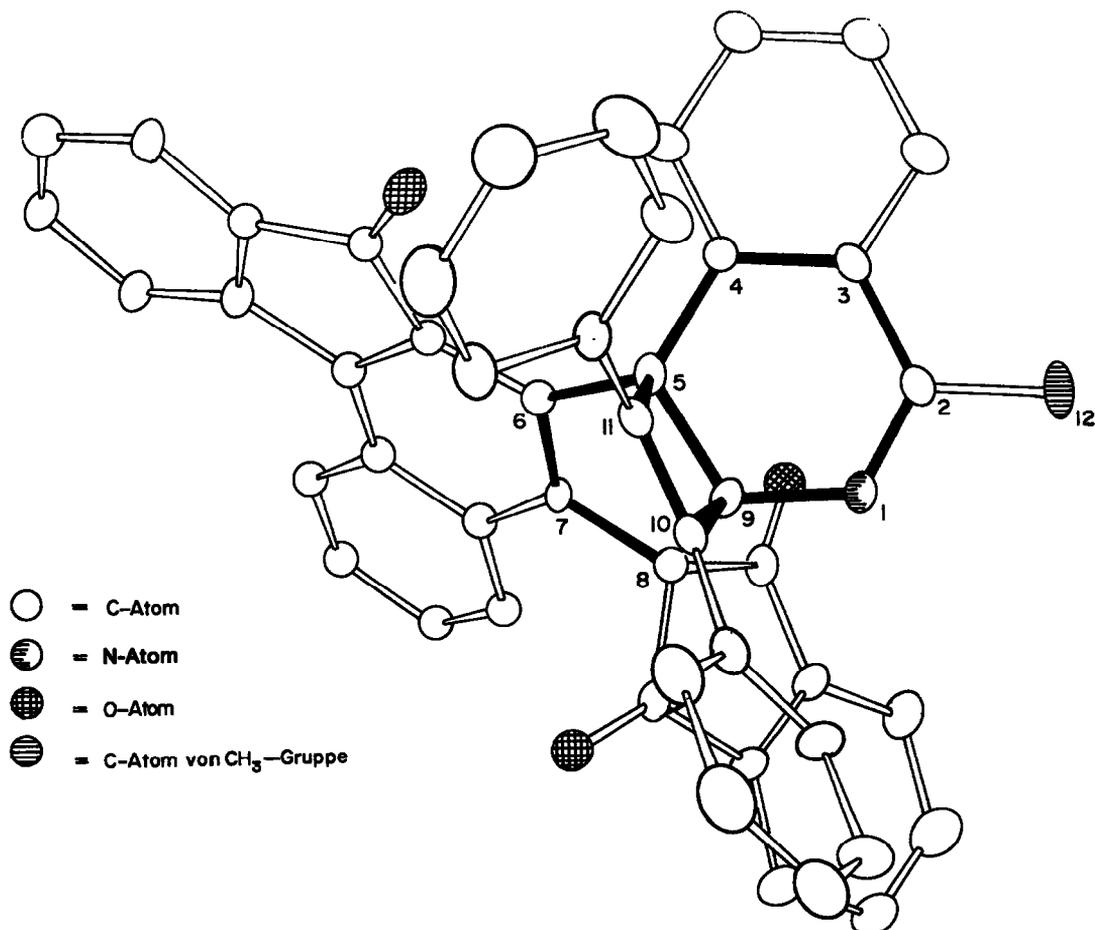


Abb. 1.

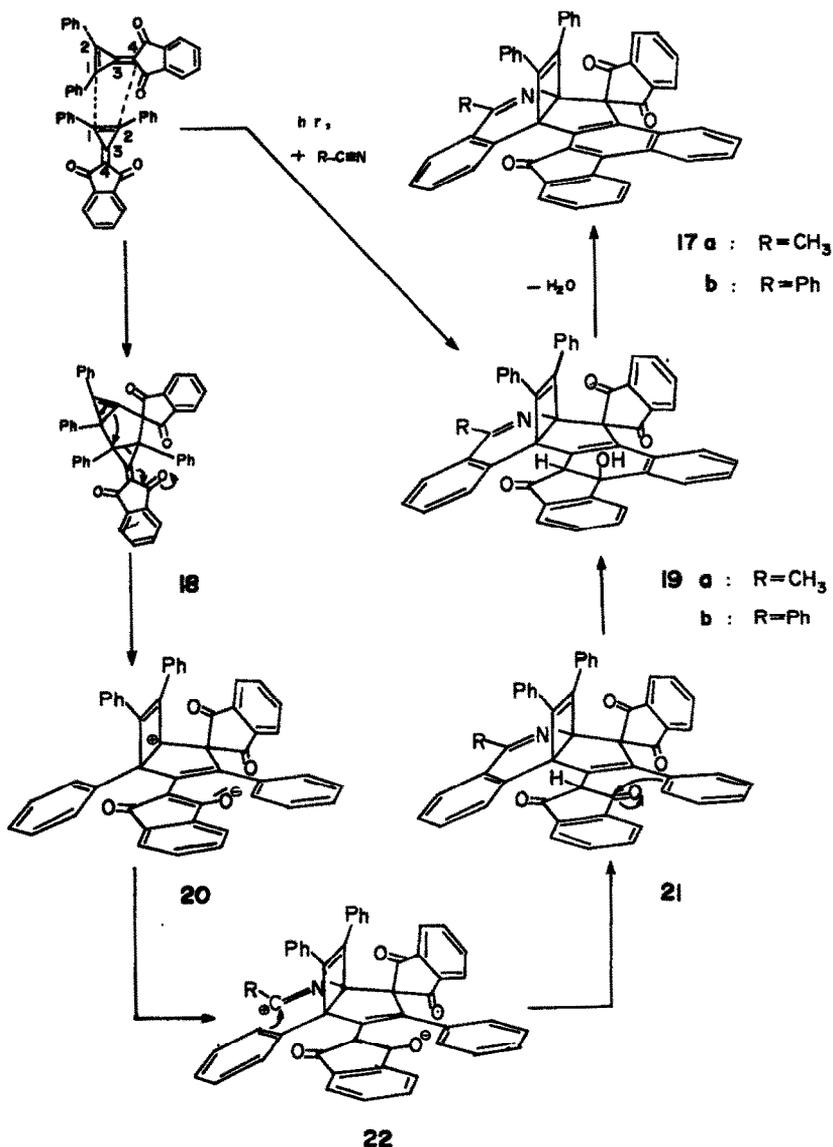


Abb. 2.

Die Intensitätsmessung erfolgte an einem Einkristalldiffraktometer AED (Fa. Siemens) unter Verwendung von graphitmonochromatisierter Cu-K α -Strahlung. Die Anzahl der symmetrieunabhängigen, absorptionskorrigierten Reflexe betrug 3600. Die Phasen der Reflexe wurden mit Hilfe von Direktmethoden (MULTAN-Programm⁵) ermittelt. Die Strukturverfeinerung unter Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate⁶ konvergierte bei einem R-Wert von 8%.⁷ Die nachfolgende Abbildung zeigt die Schwingungsellipsoide der räumlichen Atomanordnung (ohne Wasserstoffe, gezeichnet mit dem Programm nach Johnson⁸).

Daraus geht hervor, dass dem Produkt B die Konstitution 17a mit dem Grundgerüst eines 1-Aza-tricyclo(4.3.2.0^{5,9})undeca-1.3.6.10-tetraens zukommt. Für das Produkt A stellen wir aufgrund der aus den Spektrodaten erwieenen Strukturparallelen zu B die Struktur 19a zur Diskussion. Die für 17a ermittelten Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 1 und 2 wiedergegeben; auf eine Angabe der Struktur-

parameter für die Phenylreste und die Benzannellen wird aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.⁹

Struktur 17a erlaubt nun eine zwanglose Deutung der Spektrodaten von B. Für die massenspektrometrische Fragmentierung bedingt der gespannte Cyclobutenring die im Primärschritt erfolgende Abspaltung des Diphenylacetylen-Fragments ($m/e = 178$) aus dem Molekülion und das Benzofluorenonstrukturelement die Bildung des Fragmentions der Massenzahl $m/e = 228$. Für die Aussage der IR-Spektren ergibt sich zusätzlich, dass die intensive Absorption bei 1710 cm^{-1} ausser von $\nu_{\text{C=O}}$ des Indandionsystems auch von der—zufällig gleichen¹⁰—Absorptionsfrequenz der Benzofluorenoncarbonylgruppe herrührt. Schliesslich zeigt der Vergleich der UV/VIS-Spektren von B mit Benzofluorenon¹¹ weitgehende Analogie in Bandenlage und -strukturierung (λ_{max} jeweils bei $\sim 380, 280, 260 \text{ nm}$). Dass in der um ein Molekül H $_2$ O reicheren Verbindung A die längstwellige Absorption fehlt, der kurzwellige UV-Teil des Spektrums jedoch gegenüber B unverändert ist, kann als Indiz für

Tabelle 1. Bindungsabstände in 17a (in Å)

N/C ²	1.294 ± 0.007	C ⁵ /C ¹¹	1.548 ± 0.007
N/C ⁹	1.451 ± 0.007	C ⁵ /C ⁹	1.563 ± 0.007
C ² /C ³	1.481 ± 0.008	C ⁶ /C ⁷	1.387 ± 0.007
C ² /C ¹²	1.510 ± 0.008	C ⁷ /C ⁸	1.523 ± 0.007
C ³ /C ⁴	1.410 ± 0.007	C ⁸ /C ⁹	1.577 ± 0.008
C ⁴ /C ⁵	1.507 ± 0.007	C ⁹ /C ¹⁰	1.535 ± 0.008
C ⁵ /C ⁶	1.527 ± 0.007	C ¹⁰ /C ¹¹	1.354 ± 0.008

Tabelle 2. Bindungswinkel in 17a (in °)

C ² -N-C ⁹	120.3 ± 0.5	C ⁴ -C ⁵ -C ⁶	117.6 ± 0.4
N-C ² -C ³	123.5 ± 0.5	C ⁴ -C ⁵ -C ¹¹	115.5 ± 0.4
C ³ -C ² -C ¹²	120.5 ± 0.5	C ⁴ -C ⁵ -C ⁹	114.8 ± 0.4
C ⁶ -C ⁵ -C ¹¹	115.1 ± 0.4	C ⁶ -C ⁷ -C ⁸	113.0 ± 0.5
C ⁶ -C ⁵ -C ⁹	103.4 ± 0.4	C ⁷ -C ⁸ -C ⁹	102.7 ± 0.4
C ¹¹ -C ⁵ -C ⁹	85.3 ± 0.4	N-C ⁹ -C ¹⁰	108.4 ± 0.4
C ⁷ -C ⁶ -C ⁵	111.0 ± 0.4	N-C ⁹ -C ⁵	120.1 ± 0.4
C ¹⁰ -C ⁹ -C ⁵	86.6 ± 0.4	N-C ⁹ -C ⁸	110.6 ± 0.4
C ⁵ -C ⁹ -C ⁸	107.8 ± 0.4	C ¹¹ -C ¹⁰ -C ⁹	93.5 ± 0.4
C ¹⁰ -C ⁹ -C ⁸	122.3 ± 0.4	Ph-C ¹⁰ -C ⁹	129.8 ± 0.5
C ¹¹ -C ¹⁰ -Ph	135.9 ± 0.6	C ¹⁰ -C ¹¹ -Ph	136.0 ± 0.5
C ⁴ -C ³ -C ²	121.6 ± 0.5	C ¹⁰ -C ¹¹ -C ⁵	93.9 ± 0.4
C ³ -C ⁴ -C ⁵	117.6 ± 0.5	Ph-C ¹¹ -C ⁵	129.4 ± 0.5
N-C ² -C ¹²	116.0 ± 0.5		

den Strukturvorschlag 19a mit partiell "konjugationsgestörtem" Fluorenonchromophor interpretiert werden.

(c) Führt man die Belichtung des Triäfulvens 6 in Benzonitril als Solvens durch, so entsteht ein orange Dimerisationsprodukt, das in seiner Zusammensetzung B entspricht, also ebenfalls ein Solvensmolekül einbezogen enthält; ein zu A analoges Photoproduct (19b) wird nicht gefunden. Wir ordnen ihm aufgrund seiner Spektraldaten Struktur 17b zu; die Analogie zu B unterstreicht das Massenspektrum mit intensiven Fragmentationen bei $m/e = 575$ ($M^+ - Ph - C - C - Ph$) und 472 ($M^+ - Ph - C - C - Ph - CN$) sowie das IR-Spektrum mit Banden bei 1710 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$ Indandion/Benzofluoren) und 1610 cm^{-1} ($\nu_{C=N}$, wegen Phenylkonjugation gegenüber 17a (1630 cm^{-1}) bathochrom versetzt).

(d) Aus der ungewöhnlichen Struktur der Produkte 17/19 lässt sich schliesslich eine Arbeitshypothese für den Mechanismus ihrer Entstehung entwickeln. Die vorliegende Verknüpfung der Triäfulven-C-Atome und die Abwandlung der Triäfulvensubstituenten kann durch keinen der eingangs formulierten (2+2)-Cycloadditionstypen (1) resp. (2) zustande gekommen sein.

Vielmehr ist anzunehmen, dass zunächst ein Triäfulvenmolekül in einer 1,4-Addition des gekreuzt konjugierten Systems¹² an die C¹/C²-Bindung eines zweiten Triäfulvens angelagert wird. Die hochgespannte Zwischenstufe sollte sich durch Umlagerung zu 20 und weiter durch Solvensaddition zum Immoniumion 22 stabilisieren, das nun elektrophile Cyclisierung mit dem benachbarten Phenylrest eingehen und so das 3,4-Di-hydro-isochinolin-Strukturelement in 21 ausbilden kann.

Der abschliessend zu fordernde Ringschluss zwischen einer Indandion-C=O-Gruppe und einem weiteren Phenylrest (21 → 19) erscheint in Anlehnung an bekannte Beispiele¹³ durch $n \rightarrow \pi^*$ Anregung der Carbonylfunktion plausibel.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

(1) Allgemeines

Die Schmelzpunkte wurden mit dem Apparat nach Dr. Tottoli der Firma Büchi oder mit dem Kupfermetallblock bestimmt und sind unkorrigiert.

Die UV/VIS-Spektren wurden mit den Spektralphotometern Cary 14 und Cary 17 der Firma Varian Associates, die ¹H-NMR-Spektren mit dem Gerät T 60 der Firma Varian Associates, die IR-Spektren mit den Spektrometern 157 und 157 G der Firma Perkin-Elmer und die Massenspektren mit den Geräten SM-1 und CH-7 der Firma Varian-Mat aufgenommen.

Die elektrochemische Präparation erfolgte mit dem Potentiostat 834 der Firma Juul Elektronik Kopenhagen mit zusätzlichem Digitalcoulombmeter. Als Elektrolyse-Zelle dient eine zylindrische Anordnung von Anodenraum und Kathodenraum, wobei beide Elektrodenräume durch eine Kationenaustauschmembran Nepton C 61 AZL 183 getrennt sind. Die Kathode ist eine rührende Quecksilber-Elektrode und die Anode eine aus kleinen Scheiben bestehende Platin-Elektrode. Die Potentialmessung erfolgte gegen eine Ag/0.1 m AgNO₃-Elektrode (+0.337V vs. SCE¹⁴). Als Leitsalz wurde Tetra-N-ethylammoniumperchlorat in 0.1 m Acetonitrillösung verwandt ("Katholyt").

(2) Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV) für die präparative Photolyse

2.1 Apparatives. Verwendet wurde eine laborübliche Belichtungsapparatur mit Reaktionsgefäss, Tauchschacht mit Kühlung und Tauchlampe, Gaseinleitungsrohr, Magnetrührer und Thermometer. Als Lichtquelle wurde der HPR-125W-Hochdruckbrenner der Firma Philips eingesetzt. Als Tauchschachtmaterial fanden Duranglas und Corexglas Verwendung.

2.2 Versuchsbeschreibung. Das Triäfulven wurde im vorgereinigten wasser freien Lösungsmittel unter Reinststickstoff gelöst und bei Raumtemp. (20–25°C) belichtet. Die in den einzelnen Versuchsbeschreibungen genannten Belichtungszeiten beziehen sich auf die Zeit der vollen Strahlungsleistung des Brenners. Die Reaktion wurde mit Hilfe der DC sowie der UV-Spektroskopie verfolgt. Die Aufarbeitung erfolgte durch säulenchromatographische Fraktionierung an SiO₂.

(3) Photochemische Reaktionen des Triäfulvens 6

3.1 Belichtung von 6 in Methanol. 400 mg (1.2 mmol) 6¹⁵ wurden in 850 ml Methanol gelöst und 11 h nach AAV bestrahlt, dann das Lösungsmittel *i. Vak.* eingedampft und der Rückstand mit CH₂Cl₂ chromatographiert.

Fraktion 1: 30 mg (7%) 10a, orange Kristalle, Schmp. 352–353°C (Ether). C₂₀H₂₂O₂ (700.8) Ber.: C, 84.07; H, 4.60. Gef.: C, 82.71; H, 4.69%. IR (KBr, cm⁻¹): 1740/1708, 1595, 1562. ¹H-NMR (CF₃COOH, TMS_{int.}, τ): 1.71–3.05 (m, 28H, Phenyl-H), 7.10 (s, 3H, OCH₃), 7.58 (s, 1H, CO-CH). MS (70 eV, rel. Häuf. %): $m/e = 700$ (M^+ , 81), 682 (8), 668 (100), 652 (19), 623 (22), 564 (56), 536 (39), 524 (72), 496 (22), 432 (30), 404 (26), 392 (30), 105 (30). UV (CH₃CN, nm, log ϵ): 225 (4.88), 260 (4.56), 282 (4.58), 450 (3.29).

Fraktion 2: 120 mg (29%) 11a, rote Kristalle, Schmp. 259–261°C (Ether). C₂₀H₂₂O₂ (700.8) Ber.: C, 84.07; H, 4.60. Gef.: C, 83.79; H, 4.58%. IR (KBr, cm⁻¹): 1745/1709, 1598, 1537. ¹H-NMR (CDCl₃, TMS_{int.}, τ): 1.88–3.60 (m, 28 H, Phenyl-H), 5.38 (s, 1H, Allyl-H), 6.46 (s, 3H, OCH₃). MS (70 eV, rel. Häuf. %): $m/e = 700$ (M^+ , 50), 682 (6), 668 (100), 652 (13), 623 (13), 564 (19), 536 (38), 524 (44), 508 (19), 479 (31), 404 (31), 392 (38), 105 (44), 77 (25). UV (CH₃CN, nm log ϵ): 254 (4.53), 360 (3.92), 490 (3.33).

Fraktion 3: 20 mg (5%) 14a, farblose Kristalle, Schmp. 248–249°C (Ether). C₂₀H₂₂O₂ (700.8) Ber.: C, 84.07; H, 4.60. Gef.: C, 83.85; H, 5.00%. IR (KBr, cm⁻¹): 1740/1708, 1596, 1570. ¹H-NMR (CDCl₃, TMS_{int.}, τ): 1.82–3.43 (m, 28H, Phenyl-H), 6.18 (s, 1H, CO-CH), 7.24 (s, 3H, OCH₃). MS (70 eV, rel. Häuf. %): $m/e = 700$

(M⁺, 17), 682 (4), 668 (8), 652 (6), 632 (4), 564 (13), 536 (6), 524 (6), 508 (4), 479 (4), 404 (7), 392 (7), 334 (100), 105 (18), 77 (9). UV (CH₃CN, nm, log ε): 228 (4.98), 282 (4.14).

3.2 *Belichtung von 6 in Ethanol*. 400 mg (1.2 mmol) **6** wurden unter Erwärmen in 850 ml Ethanol gelöst und 11 h nach AAV belichtet. Das Lösungsmittel wurde *i. Vak.* abgezogen und der rote ölige Rückstand säulenchromatographisch (CH₂Cl₂) aufgearbeitet.

Fraktion 1: 10 mg (2%) **10b**, orange Kristalle, Schmp. 327–328°C (Ether). C₃₀H₃₄O₃ (714.8) Ber.: C, 84.01; H, 4.79 Gef.: C, 84.22; H, 5.02%. IR (KBr, cm⁻¹): 1742/1710, 1595, 1560. ¹H-NMR (CF₃COOH, TMS_{int.}, τ): 1.72–2.07 (m, 18H, Phenyl-H), 2.92 (s, 10H, Phenyl-H), 4.31 (q, 2H, J = 8Hz, OCH₂–), 7.69 (t, 3H, J = 8Hz, CH₃), 7.72 (s, 1H, COCH). MS (70 eV, rel. Häuf.%): *m/e* = 714 (M⁺, 18), 696 (100), 668 (60), 667 (95), 652 (35), 623 (28), 556 (76), 536 (48), 524 (68), 508 (38), 479 (46), 404 (42), 392 (37), 105 (98), 77 (49). UV (CH₃CN, nm, log ε): 226 (4.86), 264 (4.58), 284 (4.59), 450 (3.21).

Fraktion 2: 110 mg (26%) **11b**, rote Kristalle, Schmp. 235–236°C (CH₂Cl₂). C₃₀H₃₄O₃ (714.8) Ber.: C, 84.01; H, 4.79 Gef.: C, 84.02; H, 4.80%. IR (KBr, cm⁻¹): 1742/1708, 1600, 1535, 1490. ¹H-NMR (CDCl₃, TMS_{int.}, τ): 1.86–3.70 (m, 28H, Phenyl-H), 5.45 (s, 1H, Allyl-H), 5.87–6.62 (m, 2H, OCH₂CH₃), 8.63 (t, 3H, J = 6 Hz, OCH₂CH₃). MS (70 eV, rel. Häuf.%): *m/e* = 714 (M⁺, 100), 696 (5), 685 (24), 668 (34), 652 (15), 623 (2), 556 (7), 536 (3), 508 (7), 479 (6), 404 (7), 392 (7), 105 (87), 77 (55). UV (CH₃CN, nm, log ε): 254 (4.64), 362 (3.98), 490 (3.34).

Fraktion 3: 10 mg (2%) **14b**, farblose Kristalle, Schmp. 231–232°C (Ether). C₃₀H₃₄O₃ (714.8) Ber.: C, 84.01; H, 4.79 Gef.: C, 84.05; H, 4.90%. IR (KBr, cm⁻¹): 1740/1705, 1600, 1575. ¹H-NMR (CF₃COOH, TMS_{int.}, τ): 1.76–2.56 (m, 28H, Phenyl-H), 4.82 (q, 2H, J = 8 Hz, OCH₂CH₃), 6.26 (s, 1H, COCH), 8.12 (t, 3H, J = 8 Hz, OCH₂CH₃). MS (70 eV, rel. Häuf.%): *m/e* = 714 (M⁺, 100), 696 (5), 668 (22), 652 (4), 623 (6), 556 (15), 536 (12), 508 (3), 479 (9), 404 (13), 334 (52), 105 (34), 77 (23). UV (CH₃CN, nm, log ε): 228 (4.98), 282 (4.14).

3.3 *Belichtung von 6 in Acetonitril*. 500 mg (1.5 mmol) **6** werden in 850 ml Acetonitril 13 h lang nach AAV belichtet. Dann wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit Ether überschichtet, wobei 160 mg (32%) des Ausgangsprodukts **6** auskristallisieren. Das Filtrat wird mit CH₂Cl₂ chromatographiert.

Fraktion 1: 30 mg (9%) **17a**, orange Kuben, Schmp. 372–375°C (Ether). C₃₀H₂₉O₃N (691.8) Ber.: C, 86.91; H, 4.23; N, 2.02 Gef.: C, 86.88; H, 4.43; N, 2.14%. IR (KBr, cm⁻¹): 1710, 1630, 1595, 1565, 1555. ¹H-NMR (CF₃COOH, TMS_{int.}, τ): 1.56–3.22 (m, 26H, Phenyl-H), 7.12 (s, 3H, CH₃). MS (70 eV, rel. Häuf.%): *m/e* = 691 (M⁺, 5), 650 (4), 586 (2), 558 (2), 513 (100), 485 (14), 472 (1), 367 (1), 346 (3), 228 (4), 178 (9), 105 (7), 77 (1). UV (CH₃CN, nm, log ε): 230 (4.99), 262 (4.66), 378 (2.13).

Fraktion 2: 150 mg (40%) **8**, Schmp. 448–451°C.

Fraktion 3: 40 mg (12%) **19a**, farblose Kristalle, Schmp. 295–296°C (Ether). C₃₀H₃₁O₃N (709.8) Ber.: C, 84.61; H, 4.40; N, 1.97 Gef.: C, 84.78; H, 4.37; N, 2.00%. IR (CDCl₃, cm⁻¹): 3420. IR (KBr, cm⁻¹): 1740/1710, 1630, 1595, 1570. ¹H-NMR (CDCl₃/CF₃COOH, TMS_{int.}, τ): 1.89–3.40 (m, 46H, Phenyl-H), 5.56 (s, 1H, Allyl-H), 7.38 (s, 3H, CH₃). MS (70 eV, rel. Häuf.%): *m/e* = 709 (M⁺, 52), 691 (10), 668 (8), 650 (84), 622 (11), 605 (9), 577 (9), 563 (12), 531 (62), 513 (18), 495 (22), 490 (100), 385 (10), 228 (8), 178 (20), 105 (18), 77 (11). UV (CH₃CN, nm, log ε): 228 (4.92), 260 (4.67), 285 (4.66).

3.4 *Belichtung von 6 in Benzonitril*. 500 mg (1.5 mmol) **6** werden in 850 ml Benzonitril p.a. 13 h nach AAV belichtet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels *i. Vak.* wird der Rückstand mit Ether überschichtet, wobei 220 mg (44%) Ausgangsprodukt **6** kristallisieren. Das Filtrat wird mit CH₂Cl₂ chromatographiert.

Fraktion 1: 20 mg (7%) **17b**, orange Kristalle, Schmp. 384–386°C (Ether). C₃₅H₃₁O₃N (753.9) Ber.: C, 87.63; H, 4.15; N, 1.86 Gef.: C, 87.61; H, 4.10; N, 1.82%. IR (KBr, cm⁻¹): 1712, 1605, 1580, 1505. ¹H-NMR (CF₃COOH, TMS_{int.}, τ): 1.67–3.44 (m, 31H, Phenyl-H). MS (70 eV, rel. Häuf.%): *m/e* = 753 (M⁺, 4), 648 (2), 575 (100), 547 (12), 472 (9), 228 (2), 178 (11), 105 (7), 77 (2). UV (CH₃CN, nm, log ε): 230 (4.99), 260 (4.76), 286 (4.66), 376 (2.09).

3.5 *Belichtung von 6 unter reduzierenden Bedingungen*. 500 mg

(1.5 mmol) **6** und 5 mg Benzophenon werden in 500 ml Isopropanol gelöst und 12 h nach AAV belichtet. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit Ether überschichtet. Das Kristallisat wird aus Ether umkristallisiert; 68 mg (14%) farbloses **9**, Schmp. 392–394°C. C₄₆H₃₀O₄ (670.8) Ber.: C, 85.95; H, 4.51. Gef.: C, 85.48; H, 4.51%. IR (KBr, cm⁻¹): 1705, 1592, 1500. ¹H-NMR (CF₃COOH, TMS_{int.}, τ): 2.58–3.13 (m, 28H, Phenyl-H), 3.57 (s, 2H, Benzyl-H). MS (70 eV, rel. Häuf.%): *m/e* = 670 (M⁺, 72), 669 (19), 668 (38), 652 (10), 537 (100), 509 (32), 404 (10), 403 (11), 402 (11), 401 (10), 400 (10), 391 (11), 335 (M²⁺, 4), 133 (12), 105 (21), 77 (14). UV (CH₃CN, nm, log ε): 282 (4.12).

3.6 *Belichtung von 7 in Methanol*. 200 mg (0.3 mmol) **7** werden in 400 ml Methanol gelöst und 11 h bei Raumtemp. nach AAV bestrahlt, das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand mit CH₂Cl₂ chromatographiert. Es werden isoliert 16.6 mg (8%) **10a**, 56.9 mg (27%) **11a**, 10.7 mg (5%) **14a**.

3.7 *Belichtung von 7 in Ethanol*. 200 mg (0.3 mmol) von **7** werden in 400 ml Ethanol gelöst und nach AAV belichtet. Das Lösungsmittel wird verdampft und der Rückstand chromatographiert (Eluens CH₂Cl₂). Es werden isoliert: 8.5 mg (4%) **10b**, 55.8 mg (26%) **11b**, 4.3 mg (2%) **14b**.

(4) Umwandlungen der Photolyseprodukte

4.1 *Umsetzung von 10a mit Lithiumalanat*. 100 mg (0.14 mmol) **10a** werden in 50 ml Ether gelöst und mit einem Überschuss an Lithiumalanat 3 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Zerstören des überschüssigen Lithiumalanats durch Zugabe von Wasser wurde die organische Phase über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand ergab nach Umlösen aus Ether 42 mg (42%) **15**, Schmp. 372–374°C. C₄₀H₄₀O₂ (708.9) Ber.: C, 83.03; H, 5.69. Gef.: C, 83.01; H, 5.62%. IR (CDCl₃, cm⁻¹): 3552; IR (KBr, cm⁻¹): 1592, 1575, 1440. ¹H-NMR (CDCl₃, TMS_{int.}, τ): 1.74–3.12 (m, 28H, Phenyl-H), 5.98 (s, 2H, Allyl-H), 6.32–6.37 (m, 2H, Benzyl-H), 7.22 (s, 3H, OCH₃), 6.54 (s, 4H, OH), 7.67–7.74 (m, 1H, CH). MS (70 eV, rel. Häuf.%): *m/e* = 708 (M⁺, 14), 707 (16), 706 (20), 688 (25), 656 (43), 540 (23), 404 (21), 105 (100). UV (CH₃CN, nm, log ε): 264 (4.23), 288 (4.11).

4.2 *Umsetzung von 11a mit Lithiumalanat*. 100 mg (0.14 mmol) von **11a** wurden in 50 ml Ether gelöst und mit einem Überschuss an Lithiumalanat unter Rückfluss erhitzt. Nach 3 h wurde das restliche Lithiumalanat durch Zugabe von H₂O zerstört, die organische Phase über Na₂SO₄ getrocknet und das Solvens abgezogen. Der Rückstand ergab aus Ether 64 mg (64%) **16**, Schmp. 386–388°C. C₄₀H₄₀O₂ (708.9) Ber.: C, 83.03; H, 5.69. Gef.: C, 83.05; H, 5.67%. IR (CDCl₃, cm⁻¹): 3558; IR (KBr, cm⁻¹): 1600, 1575, 1564, 1440. ¹H-NMR (CDCl₃, TMS_{int.}, τ): 2.46–2.98 (m, 28H, Phenyl-H), 5.86 (s, 1H, Benzyl-H), 6.36 (s, 4H, Benzyl-H), 6.48 (s, 4H, OH), 7.24 (s, 3H, OCH₃). MS (70 eV, rel. Häuf.%): *m/e* = 708 (M⁺, 14), Fragmentierungsschema wie **15**. UV (CH₃CN, nm, log ε): 258 (4.48).

4.3 *Umsetzung von 11a mit HBr*. 200 mg (0.3 mmol) **11a** werden unter Rühren in 100 ml Acetanhydrid gelöst und dann 1/2 h wasserfreier Bromwasserstoff eingeleitet. Anschliessend wird 2 h unter Rückfluss erhitzt und nach Abkühlen auf 200 ml Wasser gegossen. Die ausgeschiedenen roten Kristalle werden abgesaugt und an Kieselgel mit Chloroform als Eluens chromatographiert.

Fraktion 1: 70 mg (35%) **7**, sublimiert bei 348°C. C₄₆H₂₈O₄(668.8) Ber.: C, 86.21; H, 4.22. Gef.: C, 85.98; H, 4.21%. IR (KBr, cm⁻¹): 1698, 1600, 1554. ¹H-NMR (CDCl₃/CF₃COOH, TMS_{int.}, τ): 2.18–3.34 (m, 28H, Phenyl-H). MS (70 eV, rel. Häuf.%): *m/e* = 668 (M⁺, 9), 564 (23), 460 (2), 432 (3), 404 (5), 402, 401, 400 (4), 105 (100), 96 (2), 77 (15). UV (CH₃CN, nm, log ε): 254 (4.53), 363 (3.93), 495 (3.33).

4.4 *Dehydratisierung von 19a*. (a) Beim Erhitzen von 20 mg (0.03 mmol) **19a** über den Schmelzpunkt (10 min.) färbte sich die Schmelze orange. Man nahm in CH₂Cl₂ auf und chromatographierte an SiO₂, Eluens CH₂Cl₂. Man isolierte 12 mg (60%) **17a** und 6 mg (30%) Ausgangsprodukt **19a**.

(b) Erhitzt man 50 mg (0.07 mmol) **19a** 6 h in 10 ml essigsäurefreiem Acetanhydrid unter Rückfluss, so erhält man nach dem Verdampfen des Lösungsmittels und säulenchromatographischer Aufarbeitung des Rückstandes wie in (a) 20 mg (40%) **17a** und 25 mg (50%) Ausgangsprodukt **19a**.

4.5 *Elektrolyse von 6*. 850 mg (2.5 mmol) **6** werden in 50 ml Katholyt gelöst und 45 Min. lang bis zu einem Stromfluss von 1 mA elektrolysiert. Nach dem Abbrechen der Elektrolyse wird der gesamte Katholyt abpipettiert und das Lösungsmittel verdampft. Der Rückstand wird in Wasser aufgeschlämmt, dann vom Unlöslichen abgetrennt und aus dem wässrigen Filtrat 290 mg (34%) des reduktiven Dimeren **9** mit Hilfe von Salzsäure ausgefällt.

4.6 *Oxidation von 9 mit Chlor*. 250 mg (0.37 mmol) **9** werden in 10 ml Acetonitril gelöst und mit einem Tropfen Triethylamin versetzt. Hernach wird bei Raumtemp. Chlor eingeleitet, bis dünnschichtchromatographisch kein Ausgangsprodukt **9** mehr nachzuweisen ist. Das ausgefallene Produkt **7** wird durch Säulenchromatographie (Eluens CH_2Cl_2) gereinigt; man erhält 60 mg (24%) **7**, das mit dem in 4.3 erhaltenen Produkt in allen Belangen identisch ist.

Danksagungen—Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Untersuchungen durch die Bereitstellung von Sach- und Personalmitteln.

LITERATUR

- ¹Th. Eicher und R. Graf, *Tetrahedron Letters* 4021 (1975).
²Th. Eicher und R. Graf, *Ibid.* 4243 (1975).
³Die reduzierende elektrochemische Dimerisation ist an einer grösseren Zahl von Triäfulvenen durchgeführt (siehe Lit. (x)), sie wurde erstmals für das 4,4-Dicyano-1,2-diphenyl-triafulven berichtet: S. Andreaes, *C.A.* 70, 19827 (1969).
⁴L. J. Bellamy, *Ultrarotspektrum und chemische Konstitution*, Steinkopff Verlag Darmstadt, 2. Aufl. S.206, 1966.
⁵G. Germain, P. Main und M. M. Woolfson, *Acta Crystallogr.* A27, 368 (1971).
⁶W. R. Busing, K. O. Martin, H. A. Levy, R. D. Ellison, W. C. Hamilton, J. A. Ibers, C. K. Johnson und W. A. Thiessen, *OR XFLS 3, a Fortran Crystallographic least squares program*, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA 1966.
⁷Die Veröffentlichung der weiteren Verfeinerungsergebnisse und Einzelheiten der Struktur befindet sich in Vorbereitung.
⁸C. K. Johnson, ORTEP: ORNL-3794, revised, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge.
⁹Wegen der Komplexität der in A und B beschriebenen Photoprodukte wird hier sowie im exp. Teil keine Benennung im Sinne der systematischen Nomenklatur vorgenommen.
¹⁰C. J. Pouchert, *The Aldrich Library of Infrared Spectra*, S.210. Aldrich Chemical Company (1970).
¹¹E. D. Bergmann, Y. Hirshberg, D. Lavie, Y. Sprinzak und J. Szmuszkovicz, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 19, 703 (1952).
¹²Siehe dazu R. O. Kan, *Organic Photochemistry*, S. 155. McGraw-Hill, New York (1966).
¹³T. Hasegawa, H. Aoyama und Y. Omote, *J. Chem. Soc. Perkin I* 2054 (1976).
¹⁴Wir danken Herrn Dipl. Chem. L. Kistenbrücker, Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg, für die Überlassung der von ihm entwickelten Elektrolyseanordnung.
¹⁵I. Agranat, A. Barak und M. R. Pick, *J. Org. Chem.* 38, 3064 (1973).