

Fluoreszenz-Untersuchungen an Distyrylbenzolen

Dieter Oelkrug und Klaus Rempfer

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Tübingen

Ellen Prass und Herbert Meier

Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

Z. Naturforsch. **43a**, 583–590 (1988); eingegangen am 25. Februar 1988

Investigations on the Fluorescence of Distyrylbenzenes

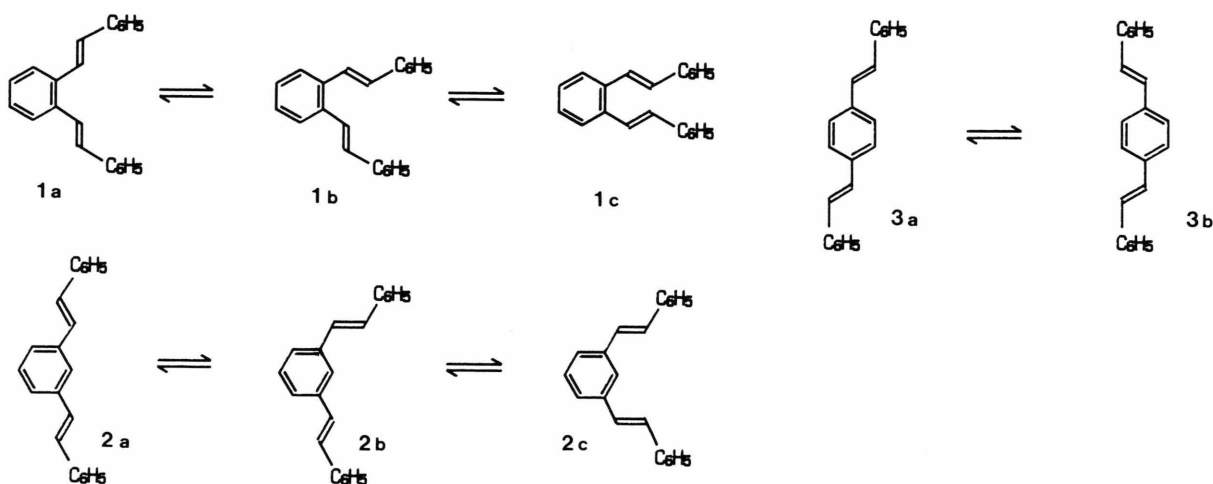
The absorption and fluorescence of three isomeric distyrylbenzenes are investigated as function of temperature. From the fluorescence decay times and fluorescence quantum yields two classes of oligostyrylarenes can be distinguished. A decisive criterion for this classification is, whether the first excited singlet state S_1 belongs to an allowed or forbidden transition $S_0 \rightarrow S_1$.

Key words: o-, m-, p-Distyrylbenzenes, Fluorescence Lifetimes, Fluorescence Quantum Yields, Photoreactivity

Stilbene gehören zu den am besten untersuchten Verbindungsklassen in der Chemie und Physik der elektronisch angeregten Zustände. Vor kurzem haben wir gezeigt, daß bei mehrfach styrylsubstituierten Benzolen für das photochemische [1] und photophysikalische [2] Verhalten Analogieschlüsse zu Stilben nicht grundsätzlich richtig zu sein brauchen. In diesem Zusammenhang haben wir nun die stellungsisomeren Distyrylbenzole **1**–**3** einer eingehenden Untersuchung unterzogen, um den Einfluß der Substituentenstellung auf die Eigenschaften der energieärmsten elektronisch angeregten Singulettzustände S_1 kennenzulernen.

Absorptions- und Fluoreszenzspektren

(*E,E*)-1,2-Distyrylbenzol (**1**) besitzt bei Raumtemperatur zwei völlig unstrukturierte, dicht beieinander liegende Absorptionsbanden bei $\lambda_{\max} = 318$ und 280 nm. Die Intensität dieser erlaubten Übergänge steigt maximal auf den 1,5-fachen Wert von (*E*)-Stilben an. Das UV-Spektrum ist typisch für ein nicht starres Molekül, in dem der Elektronenübergang mit Torsions- oder Deformationsschwingungen koppeln kann. Das Anregungsspektrum (Abb. 1a) ist im Rahmen des experimentellen Fehlers nicht von der Wellenzahl der gemessenen Emission abhängig, unter-



Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. D. Oelkrug, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle, D-7400 Tübingen.

0932-0784 / 88 / 0600-0583 \$ 01.30/0. – Please order a reprint rather than making your own copy.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

scheidet sich aber ein wenig vom Absorptionsspektrum, da die Fluoreszenzausbeute bei kurzwelliger Anregung offenbar sinkt.

Das Fluoreszenzspektrum von **1** ist ebenfalls fast unstrukturiert. Auffällig ist die überaus starke Stokes-Verschiebung gegen die Absorption, die zu einer fast völlig fehlenden Überlappung von Fluoreszenz- und Absorptionsbande führt. Beim Abkühlen auf 77 K werden alle Banden mäßig schwingungsstrukturiert. Das Maximum der langwelligen Absorptionsbande verschiebt sich um 1600 cm^{-1} , das der kurzwelligen um 2200 cm^{-1} bathochrom. Die Fluoreszenzbande wird dagegen um 600 cm^{-1} hypsochrom verschoben. Das deutet darauf hin, daß der erste absorbierende Übergang nicht auch der emittierende ist. Wie bei anderen Beispielen schon erklärt [2], nehmen wir an, daß der fluoreszierenden Singulettzustand S_1 einem symmetrieverbotenen Übergang $S_0 \rightarrow S_1$ entspricht, der im langwelligen Ausläufer der intensiven Absorption verborgen ist. Anhand der Tieftemperaturspektren kann der $0 \rightarrow 0$ -Übergang von S_1 bei etwa 370 nm lokalisiert werden.

(*E,E*)-1,3-Distyrylbenzol (**2**) zeigt ein ähnliches Verhalten wie **1** [2]. Wiederum tritt eine große energetische Lücke zwischen Absorption und Fluoreszenz auf. Die Maxima liegen bei Raumtemperatur in *n*-Hexan rund 6000 cm^{-1} voneinander getrennt (Tabelle 1). Der verbotene S_1 -Übergang ist im Anregungsspektrum als schwache Schulter angedeutet [2].

(*E,E*)-1,4-Distyrylbenzol (**3**) besitzt Absorptions- und Fluoreszenz-Spektren, die gut mit denen von Stilben vergleichbar sind (Abbildung 1b). Die ausge dehnte Konjugation des Systems führt zu einer sehr intensiven Absorptionsbande ($\epsilon_{\text{max}} = 60\,000$), deren Maximum gegenüber den Werten von **1** und **2** stark langwellig verschoben ist (Tabelle 1). Das Anregungsspektrum stimmt mit dem Absorptionsspektrum praktisch überein. Die Stokes-Verschiebung zwischen Absorption und Fluoreszenz ist sehr gering, was besonders deutlich bei den Tieftemperaturspektren wird (Tabelle 1). Im Bereich des $0 \rightarrow 0$ -Übergangs tritt eine ausgeprägte Überlappung auf.

Die bei **1** und **3** ganz unterschiedlich große energetische Lücke zwischen intensiver Absorption und Fluoreszenz wird in Abb. 1 veranschaulicht. Man hat damit ein sehr einfaches Kriterium, um zwischen zwei Klassen von Oligostyrylarenen zu unterscheiden!

(*E,E*)-1,4-Distyrylbenzol (**3**) ist ein typischer Vertreter der Klasse I, ein stilbenartiges System, dessen energieärmster Elektronenübergang $S_0 \rightarrow S_1$ einem

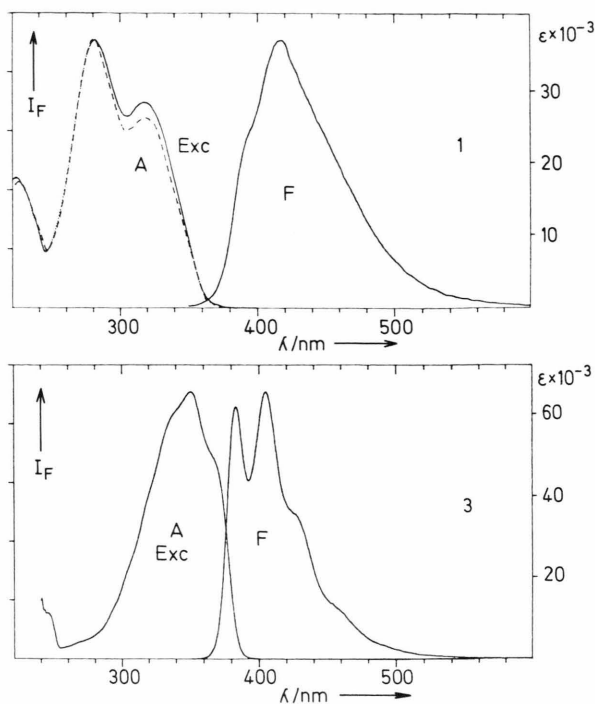


Abb. 1. Absorptions-, Anregungs- und Fluoreszenz-Spektren (A, Exc und F) von **1** und **3** bei Raumtemperatur in Ethanol (für die Anregungsspektren wurde die Fluoreszenz bei $\lambda = 416\text{ nm}$ bzw. 405 nm registriert; die Fluoreszenzbanden wurden durch Anregung bei $\lambda = 320\text{ nm}$ bzw. 370 nm erzeugt).

Tab. 1. Lage der Banden in den Anregungs- und Emissionsspektren bei verschiedenen Temperaturen (Wellenzahlen $\bar{\nu}$ in cm^{-1} , M = Maximum, M absolutes Maximum der Bande, S = Schulter).

Ver- bin- dung	Lösens	Anregungsspektren		Fluoreszenzspektren	
		293 K	77 K	293 K	77 K
1	Ethanol	35 800 (M)	34 700 (M)	25 350 (S)	26 000 (M)
		31 300 (M)	33 600 (<u>M</u>)	24 000 (M)	23 600 (M)
			30 300 (S)		23 400 (S)
			29 720 (<u>M</u>)		22 000 (S)
			28 300 (S)		
2	Toluol	30 600 (M)	32 400 (S)	26 800 (S)	27 500 (S)
			31 400 (<u>M</u>)	26 000 (M)	26 200 (M)
			30 000 (S)		24 700 (S)
			28 200 (S)		
3	Ethanol	29 800 (S)	28 900 (M)	26 100 (M)	25 500 (M)
		28 550 (<u>M</u>)	27 450 (M)	24 700 (M)	24 200 (M)
		27 000 (S)	25 900 (<u>M</u>)	23 450 (S)	24 050 (M)
					22 700 (M)
					22 400 (M)

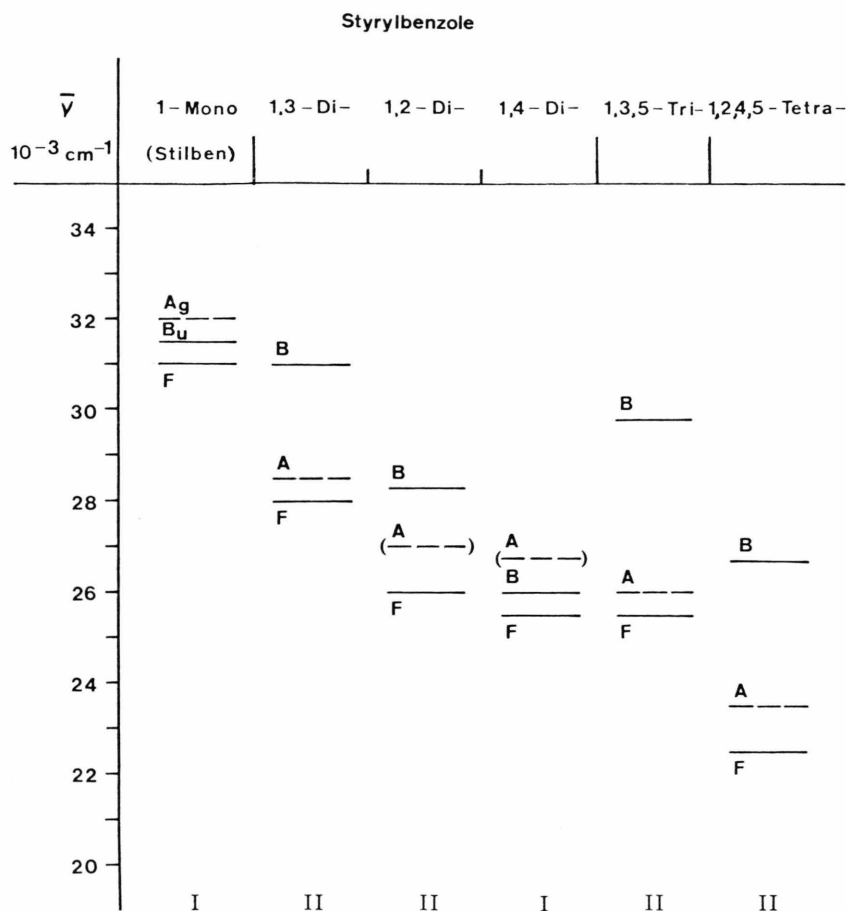


Abb. 2. Schematische Darstellung der Übergangsenergien bei 77 K für all-trans-Oligostyrylbenzole, gelöst in n-Hexan oder Ethanol.

A: 0→0-Übergang der symmetrieverbotenen Absorption,
 B: 0→0-Übergang der längstwelligen erlaubten Absorption,
 F: 0→0-Übergang der Fluoreszenz.
 (Die Messungen in Hexan bzw. Ethanol ergeben kaum Unterschiede.)

symmetrieerlaubten, intensiven Übergang ${}^1A \rightarrow {}^1B$ entspricht.

Die Klasse II bilden Systeme, deren längstwellige Absorption $S_0 \rightarrow S_1$ zu einem verbotenen Übergang ${}^1A \rightarrow {}^1A$ gehört. Abbildung 2 gibt eine schematische Darstellung dieser Fallunterscheidung. Verbindungen, die grundsätzlich keine volle Konjugation besitzen – wie (E,E)-1,3-Distyrylbenzol (**2**) oder (E,E,E)-1,3,5-Tristyrylbenzol (**4**) – aber auch Verbindungen, bei denen die Konjugation, d. h. die ebene Einstellung, auf eine starke sterische Behinderung trifft – wie in (E,E)-1,2-Distyrylbenzol (**1**) oder (E,E,E,E)-1,2,4,5-Tetrastyrylbenzol (**5**) – gehören zur Klasse II. In **4** und **5** sind die verbotenen ${}^1A \rightarrow {}^1A$ -Übergänge im Anregungsspektrum deutlich zu erkennen.

Im Prinzip hängen die Übergangsenergien und Oszillatorenstärken aller aufgeführten Verbindungen auch von den Molekülkonformationen ab. Extrem-lagen einiger Rotamere sind in Schema 1 aufgeführt.

Die ideal planare Konformation stellt sich in der Regel aus sterischen Gründen nicht ein. Bei vielen Diarylethenen werden von der Anregungswellenlänge abhängige Fluoreszenzspektren gefunden, was auf die Beteiligung verschiedener Konformationen zurückgeht [3–5]. In den hier beschriebenen Verbindungen **3** und **4** fehlen solche Befunde selbst bei 50 K vollständig, in den übrigen Vertretern sind sie äußerst gering, so daß sie nicht zur Unterscheidung von Konformeren herangezogen werden können.

Fluoreszenzquantenausbeuten

Die bei Raumtemperatur und 308 nm Anregungswellenlänge gemessenen Fluoreszenzquantenausbeuten ϕ_F betragen 0,11 0,16 und 0,62 für **1**, **2** und **3**. In Konkurrenz zur Fluoreszenz stehen die strahlungslosen Desaktivierungsprozesse internal conversion

($S_1 \rightsquigarrow S_0$) und intersystem crossing ($S_1 \rightsquigarrow T_1$) und die *E/Z*-Isomerisierung. Der Anteil der internal conversion hängt mit der Beweglichkeit des Molekülgerüsts im S_1 -Zustand zusammen. Durch Temperaturerniedrigung und/oder Viskositäts-erhöhung lassen sich alle Desaktivierungsprozesse die mit einer Veränderung der Molekülgeometrie einhergehen (Schwingungen, Rotationen, Isomerisierungen) einfrieren. Die Fluoreszenzquantenausbeuten steigen daher mit abnehmender Temperatur. Der Wert $\varphi_F = 0,11$ für **1** bei Raumtemperatur wächst z.B. bis 140 K ziemlich linear auf 0,22 an.

Fluoreszenzlebensdauern

Mit einer Single-Photon-Counting-Apparatur wurden die Fluoreszenzabklingkurven von **1–3** gemessen. Die Simulation dieser Kurven mit Hilfe von Exponentialfunktionen führt zu den in Tab. 2 angegebenen mittleren Lebensdauern $\bar{\tau}$. Da laut Formelschema bei **1** und **2** prinzipiell drei Rotamere und bei **3** zwei Rotamere auftreten können, muß man mit einer entsprechenden Anzahl von Abklingfunktionen rechnen. Ist ein Rotamerer kaum populiert, oder besitzen zwei Rotamere praktisch dasselbe Abklingverhalten oder ist die Gleichgewichtseinstellung zwischen angeregten Rotameren schnell im Vergleich zur Lebensdauer des S_1 -Zustands, so wird sich die Zahl der e-Funktionen reduzieren. Bei Raumtemperatur genügt für einen guten Fit bei **1** und **3** bereits jeweils eine einzige e-Funktion. Damit stehen diese Verbindungen in Gegensatz zu **2, 4** oder **5**, bei denen die Raumtemperaturfluoreszenz sehr deutlich nicht-monoexponentiell abklingt. Erst im erstarrten Lösungsmittel benötigt man für **1** allmählich zwei und bei 15 K sogar drei voneinander unabhängige e-Funktionen, um eine zufriedenstellende Anpassung der Abklingkurven zu erhalten. In Abb. 3 ist ein typisches Beispiel für das mono- und das nicht-monoexponentielle Abklingverhalten wiedergegeben. Auch das Lösungsmittel hat auf die mittleren Lebensdauern $\bar{\tau}$ einen entscheidenden Einfluß.

In der letzten Spalte von Tab. 2 wird der Versuch gemacht, aus den Produkten $A_i \bar{\tau}_i$ auf die prozentuale Rotamerenverteilung zu schließen. Die erhaltenen Zahlenwerte geben jedoch kein zuverlässiges Bild der Grundzustandspopulation. Das wäre auch nur bei ganz engen Voraussetzungen der Fall [2]. Es ist anzunehmen, daß die einzelnen Rotameren einer Verbindung verschiedene Fluoreszenzquantenausbeuten be-

sitzen, da die konkurrierende *E/Z*-Isomerisierung stark von der unterschiedlichen sterischen Behinderung beeinflusst wird. Schon aus diesem Grund haben die $A_i \bar{\tau}_i$ -Werte keine unmittelbare Bedeutung. Es ist jedoch plausibel, daß in **1** aus sterischen Gründen überwiegend **1a** populiert ist und zwischen **3a** und **3b** kaum elektronische oder sterische Unterschiede bestehen. Die Fluoreszenzen beider Verbindungen klingen deshalb monoexponentiell ab. Erwähnenswert ist, daß die τ -Werte von **3** beim Abkühlen abnehmen (s. Tab. 2) und die von **1** eine kurzlebige Komponente erhalten, obwohl in beiden Fällen φ_F steigt. Dieser ungewöhnliche Effekt, der z.B. auch für 9-Styrylanthracen und 1,2-Dinaphtylethen beschrieben ist [5], tritt bei Viskositäts-erhöhung der Umgebung auf und kann mit einer Verschiebung des S_1 -Potentialminimums entlang der Aryltorsionskoordinate in Zusammenhang gebracht werden [5].

Ein Vergleich der τ -Werte zeigt, daß **3** als Vertreter der Klasse I (Abb. 2) eine sehr viel kürzere mittlere Lebensdauer besitzt als die Isomeren **1** und **2**. Besonders deutlich wird das für die intrinsische Lebensdauern $\tau_0 = \bar{\tau}/\varphi_F$. Bei Raumtemperatur in *n*-Hexan ergibt sich z. B. für **1** ein Wert von 250 ns, während bei **3** nur 2 ns gefunden werden. Rechnet man nach Strickler-Berg [6] auf die Oszillatorenstärke zurück, so kommt man bei **3** in die richtige Größenordnung des erlaubten Übergangs $S_0 \rightarrow S_1$. Bei **1** hingegen erhält man mit $\epsilon_{\max} \approx 500$ einen viel zu niedrigen Wert (2% des beobachteten Werts für das erste Absorptionsmaximum). Hierin ist ein unabhängiger Beweis dafür zu sehen, daß bei **1** und analog bei **2** die Fluoreszenz aus einem S_1 -Zustand erfolgt, der einem verbotenen Übergang $S_0 \rightarrow S_1$ entspricht.

Zur Aufteilung der Distyrylbenzole in die Klassen I und II läßt sich zusammenfassend feststellen, daß **3** zur Klasse I gehört und einen kurzlebigen S_1 -Zustand besitzt, der überwiegend durch Fluoreszenz desaktiviert wird. **1** und **2** gehören dagegen zur Klasse II und besitzen einen S_1 -Zustand mit wesentlich längerer Lebensdauer und wesentlich geringerer Fluoreszenzquantenausbeute.

Auswirkungen auf die Photochemie

Bei den photochemischen Reaktionen von stilbenartigen Molekülen muß man prinzipiell zwischen den monomolekularen Prozessen *E/Z*-Isomerisierung

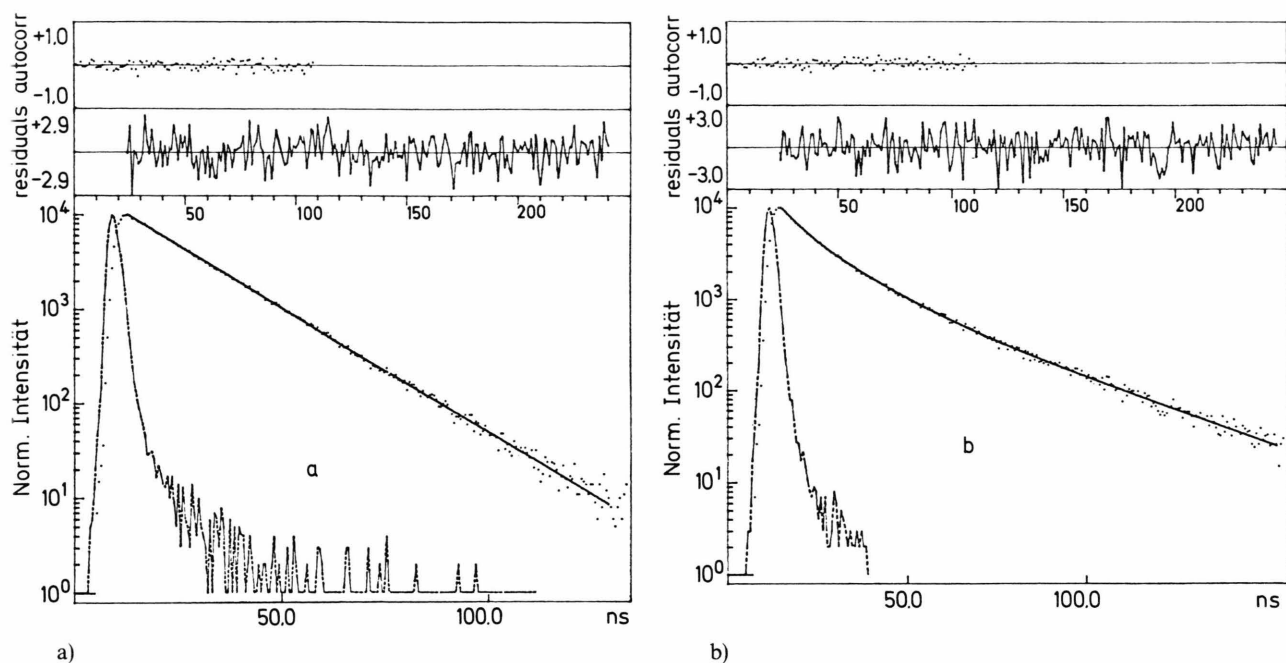
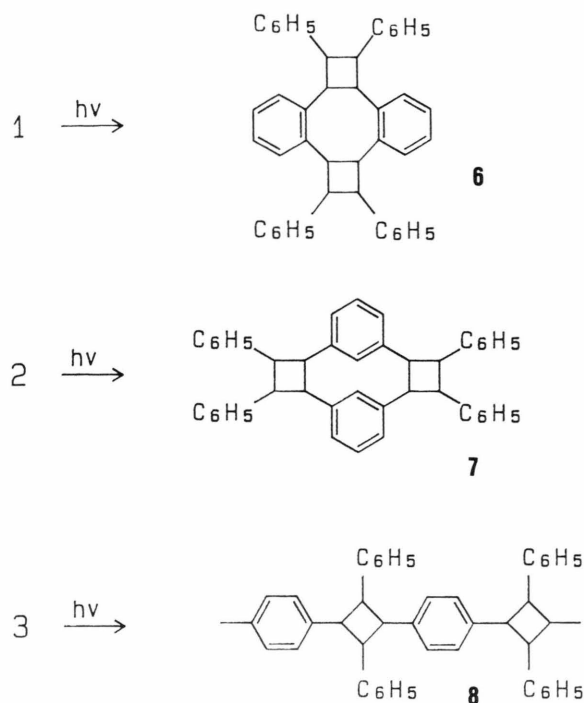


Abb. 3. Fluoreszenzabklingkurven von *(E,E)*-1,2-Distyrylbenzol (**1**) in Ethanol (die Intensität wurde auf 10^4 Photonen normalisiert). Die Anregung erfolgte jeweils bei $\lambda = 318,0$ nm und die Fluoreszenzmessung bei $\lambda = 416,0$ nm. a) Messung bei 293 K ($\chi^2 = 0,974$) Kurvenanpassung über 120 ns, beginnend im Intensitätsmaximum; b) Messung bei 15 K ($\chi^2 = 1,125$) Kurvenanpassung über 130 ns, beginnend im Intensitätsmaximum.

Tab. 2. Fluoreszenzmessungen von *(E,E)*-Distyrylbenzolen in 10^{-5} M Lösung.

Verbindung	Meßbedingungen				Abklingkurven		
	Solvens	Temperatur [K]	Anregung λ [nm]	Emission λ [nm]	mittlere Fluoreszenzlebensdauer $\bar{\tau}$ [ns]	Präexponentieller Faktor A	$\frac{100 A_i \bar{\tau}_i}{\sum_i A_i \bar{\tau}_i}$
1	n-Hexan	293	318	416	31,3		100
		173			2,0	0,218	4
					47,5	0,213	96
		15			4,9	0,149	37
					11,9	0,086	53
					35,4	0,005	10
1	Ethanol	293	318	416	16,1		100
		100			21,1		100
		15			5,1	0,093	13
					13,0	0,140	50
					31,8	0,042	37
2	n-Hexan	293	313	380	5,0	0,122	69
					8,4	0,032	31
2	Toluol	293	313	380	5,2	0,069	58
					11,7	0,022	42
3	n-Hexan	293	358	405	1,8		100
		200			1,5		100
		160			1,3		100
		60			1,2		100
		15			1,2		100



und Cyclisierung und dem bimolekularen Prozess Cyclodimerisierung unterscheiden. Im letzteren Fall spielt die Lebensdauer der S_1 -Zustände eine entscheidende Rolle, da die Konzentration so gewählt werden muß, daß ein elektronisch angeregtes Molekül innerhalb seiner Lebensdauer eine gute Chance besitzt, durch Diffusion zu einem Reaktionspartner im Grundzustand zu gelangen. Aufgrund der Fluoreszenzuntersuchungen sollte man für die Dimerisierung des relativ schwerlöslichen Isomers **3** möglichst hohe Konzentrationen wählen; außerdem muß man wegen der großen Fluoreszenzquantenausbeute mit langen Belichtungszeiten rechnen. **1** und **2** sollten sich bei der Dimerisierung viel unproblematischer verhalten, selbst in relativ verdünnter Lösung ($c \approx 10^{-3}$ M). Dagegen sollte man bei monomolekularen Photoreaktionen von **1** und **2** zu hoch verdünnten Lösungen ($c \approx 10^{-4}$ M) greifen können.

E/Z-Isomerisierungen werden bei allen Isomeren **1–3** festgestellt. Die Cyclisierung führt bei nachfolgender irreversibler Oxidation mit Iod/Luftsaure bei **1** zu Picen (15%), bei **2** zu Benzo[*c*]chrysen (70%) und Dibenz[*a,j*]anthracen (8%) und bei **3** zu Benzo[*c,d,e*]perylene (12%) [1, 7–9]. Bei **2** empfiehlt sich tatsächlich das Arbeiten in verdünnter Lösung, um die Dimerisierung zu vermeiden ($c \leq 5 \cdot 10^{-4}$ M). Bei dem

langlebigen S_1 -Zustand von **1** erscheint das auch angebracht. Ein Experiment in 10^{-4} M Lösung führt jedoch praktisch nur zur *Z/E*-Isomerisierung. Bei höheren Konzentrationen läßt sich die Dimerisierung nicht vermeiden, die zur Hauptreaktion wird. Wie jedoch früher schon geäußert [8], läuft die Cyclisierung offensichtlich über eine teilweise reversibel gebildete Dimerenstufe. Das erklärt auch die geringe Ausbeute an Picen. Dasselbe gilt für die Bildung von Benzo[*c,d,e*]perylene aus **3**. Eine echte, monomolekulare Cyclisierung zeigt also nur die Verbindung **2**.

Die Photocyclodimerisierungen von **1–3** führen zunächst zu Produkten mit einem Vierring. Der zweite Vierringschluß geht bei **1** und **2** in Ausbeuten von 49 bzw. 59%, wobei man regiospezifisch die Kopf-Kopf-Addukte **6** bzw. **7** erhält. Die Untersuchung der Stereochemie zeigt, daß alle Rotameren, wenn auch mit ganz unterschiedlicher Beteiligung an der Dimerisierung teilnehmen können. Für die Dimeren von **2** wurde das erst kürzlich bewiesen [1]; eine Neuuntersuchung der Dimerisierung von **1** mit erheblich verbesserter Analytik bestätigte das früher gefundene Hauptprodukt [10, 11], zeigt jedoch die zusätzliche Bildung von mindestens fünf Nebenprodukten.

Im Gegensatz zur [2.2](1,3)-Cyclophansynthese aus **2** läßt sich kein [2.2](1,4)-Cyclophan aus **3** gewinnen. Entscheidend dafür ist nicht die höhere Spannung des 1,4-Cyclophans, sondern die ausgeprägte Neigung von **3** zu photopolymerisieren. Selbst in relativ verdünnter Lösung ($c \leq 10^{-3}$ M) dominiert dieser Prozess. Da die geringe S_1 -Lebensdauer von **3** dabei offensichtlich keine Rolle spielt, muß man annehmen, daß die Polymerisation von viel längerlebigen Radikalen getragen wird.

Experimenteller Teil

UV-Spektren: Zeiss DMR 10. – ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren: In CDCl_3 , Gerät AM 400 der Firma Bruker. – Schmelzpunkte: Unkorrigiert.

Anregungs- und Fluoreszenzspektren: Spektralfluorimeter Fluorolog 222 der Firma Spex mit zwei Doppelmonochromatoren und digitaler Datenerfassung mit Datamate DM 1A., Strahlungsquelle 450-W-Xenon-Hochdrucklampe XB0, Empfänger: Peltiergekühlter Photomultiplier Hamamatsu R 929. Korrektur der Anregungsspektren mit Rhodamin-B-Lösung.

Fluoreszenzabklingkurven: Zeitkorrelierte Single-Photon-Counting-Methode. Als gepulste Lichtquelle (Pulsbreiten 1–2 ns) eine mit Wasserstoff gefüllte PRA-Nanosekunden-Lampe in Verbindung mit einem Spektralfluorometer Fluorolog 222, Fa. Spex. Detektion mit Peltier-gekühltem Hamamatsu R 929 Photomultiplier. Zur zeitkorrelierten Messung wurden elektronische Bauteile der Fa. Ortec benützt. Die Simulation der Meßkurven mit einer Summe von Exponentialfunktionen erfolgte mit einem Least-Square-Fit-Verfahren mit iterativer Reconvolution nach dem sog. Marquardt-Algorithmus [12].

Fluoreszenzquantenausbeuten: Alle Proben wurden bei $\lambda = 308$ nm und einer bei dieser Wellenlänge eingestellten Extinktion $E = 0,2$ belichtet. Aus den Flächen der korrigierten Fluoreszenzspektren wurden die Quantenausbeuten relativ zu einer Chininsulfatlösung mit $\varphi_F = 0,55$ bestimmt.

Synthese der Distyrylbenzole (1–3)

1–3 wurden nach der Siegrist-Reaktion [13–15] aus den entsprechenden Xylenen hergestellt.

(E,E)-1,2-Distyrylbenzol [(*E,E*)-1,2-Bis(2-phenylethenyl)benzol, **1**]: Reinausb. 23%, Schmp. 118 °C (Lit. [15], 118–118,5 °C).

(E,E)-1,3-Distyrylbenzol [(*E,E*)-1,3-Bis(2-phenylethenyl)benzol, **2**]: Reinausb. 27%, Schmp. 169 °C (Lit. [8], 167–171 °C).

(E,E)-1,4-Distyrylbenzol [(*E,E*)-1,4-Bis(2-phenylethenyl)benzol, **3**]: Reinausb. 14%, Schmp. 266 °C (Lit. [8], 267 °C).

Die genaue NMR-spektroskopische Charakterisierung mit Hilfe eines Hochfeldgeräts (Bruker AM 400) ist in Tab. 3 zusammengefaßt.

Photolysen

Die Belichtung von 1 in $7,5 \cdot 10^{-3}$ M benzolischer Lösung wurde unter veränderten Bedingungen [10] wiederholt, wobei durch Verwendung einer 450-Watt-Quecksilber-Mitteldruck-Lampe (Fa. Hanovia) mit Corex-Filter ($\lambda \geq 270$ nm) die Belichtungszeit von 36 auf 1 h reduziert werden konnte. Die säulenchromatographische Aufarbeitung [10] ergab eine Dimerenfraktion **6** mit einem Hauptprodukt (44%) und min-

Tab. 3. ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der Distyrylbenzole **1–3** (δ -Werte, in CDCl_3 , TMS als int. Standard).

Verbindung	Zentraler Benzolring	Olefinische Doppelbindung	Phenylreste
1	7,59 (4,6-H, AA') 7,30 (4,5-H, XX')	7,47/7,01 (AB, $^3J = 16,3$ Hz)	7,53 (H_o , d) 7,37 (H_m , t) 7,28 (H_p , t) 137,6 (C_q) 128,8 (C_m) 127,8 (C_p) 126,7 (C_o)
2	7,64 (2-H, s) 7,42 (4,6-H, d) 7,35 (5-H, t) 137,7 (C-1,3) 129,0 (C-5) 125,7 (C-4,6) 124,7 (C-2)	7,16/7,13 (AB, $^3J = 16,5$ Hz) 129,0 128,5	7,54 (H_o , d) 7,37 (H_m , t) 7,26 (H_p , t) 137,2 (C_q) 128,7 (C_m) 127,6 (C_p) 126,5 (C_o)
3	7,50 (2,3,5,6-H, s) 136,8 (C-1,4) 126,8 (C-2,3,5,6)	7,11/7,10 (AB, $^3J = 16,3$ Hz) 128,8 128,3	7,51 (H_o , d) 7,35 (H_m , t) 7,25 (H_p , t) 137,4 (C_q) 128,8 (C_m) 127,6 (C_p) 126,5 (C_o)

destens 5 weiteren Verbindungen mit zusammen ca. 5%. Das Hauptprodukt hat die schon früher [10] angenommene Stereochemie; die Nebenprodukte wurden nicht weiter untersucht.

1,2,2a,6b,7,8,8a,12b-Octahydro-1,2,7,8-tetraphenyldibenzo[a,e]dicyclobuta[c,g]cycloocten (**6**)

Schmp. 283 °C, (Lit. [10] 283 °C). – ^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 4,60$ (AA' BB', 8 H, 1,2,2a,6b,7,8,8a,12b-H), 7,07–7,19 (m, 20 H, Phenyl-H), 7,06/7,24 (AA' XX', 8 H, aromat. H). – ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 45,2/45,8$ (C-1,2,2a,6b,7,8,8a,12b), 125,3/126,1/126,3 (C_p von Phenyl und CH der kondensierten Benzolringe), 128,1/128,2 (C_o , C_m von Phenyl), 139,0/140,6 (C-2b,6a,8b,12a und C_q von Phenyl).

Belichtung von 2 [1].

Belichtung von 3: Die Photolyse einer $4,3 \cdot 10^{-3}$ M benzolischen Lösung mit einer 450-Watt-Quecksilber-Mitteldruck-Lampe (Fa. Hanovia) mit Pyrex-Filter ($\lambda \geq 290$ nm) führt zur nahezu vollständigen Polymerisation. Daran ändert sich auch nichts, wenn man mit der Gefrier-Pump-Tau-Technik Sauerstoff sorgfältig ausschließt. Das 400-MHz- ^1H -NMR-Spek-

trum in CDCl_3 ergibt ein Verhältnis von etwa 7:2 für aromatische und aliphatische Protonen, woraus man auf die vollständige Bildung von Vierringen schließen kann. Die chemische Verschiebung der

Vierringprotonen hat zwei Signalschwerpunkte bei $\delta = 3,60$ und $4,35$, was auf Kopf-Schwanz- und Kopf-Kopf-Cyclodimerisierungen mit uneinheitlicher Stereochemie hinweist [16].

- [1] R. Zertani u. H. Meier, Chem. Ber. **119**, 1704 (1986).
- [2] H. Meier, R. Zertani, K. Noller, D. Oelkrug u. G. Krahbichler, Chem. Ber. **119**, 1716 (1986).
- [3] E. Fischer, J. Photochem. **17**, 331 (1981); J. Mol. Struct. **84**, 219 (1982).
- [4] U. Mazzucato, Pure Appl. Chem. **54**, 1705 (1982).
- [5] N. Castel, E. Fischer, G. Barocci, F. Masetti u. U. Mazzucato, J. Chem. Sc., Perkin Trans. 2, **1985**, 1969.
- [6] S. J. Strickler u. R. A. Berg, J. Chem. Phys. **37**, 814 (1962).
- [7] F. Dietz u. M. Scholz, Tetrahedron **24**, 6845 (1968).
- [8] W. H. Laarhoven, T. J. H. M. Cuppen u. R. J. Nivard, Tetrahedron **26**, 1069 (1970); Recl. Trav. Chim. Pays-Bas **87**, 687 (1968).
- [9] D. D. Morgan, S. W. Horgan u. M. Orchin, Tetrahedron Lett. **1970**, 4347.
- [10] E. Müller, H. Meier u. M. Sauerbier, Chem. Ber. **103**, 1356 (1970).
- [11] T. E. M. Van den Hark, P. T. Beurskens u. W. H. Laarhoven, J. Cryst. Mol. Struct. **4**, 227 (1974).
- [12] P. R. Bevington, Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences, Mc Graw Hill, New York 1969.
- [13] A. E. Siegrist, Helv. Chim. Acta **50**, 906 (1967).
- [14] A. E. Siegrist u. H. R. Meyer, Helv. Chim. Acta **52**, 1282 (1969).
- [15] A. E. Siegrist, P. Liechti, H. R. Meyer u. K. Weber, Helv. Chim. Acta **52**, 2521 (1969).
- [16] Zur ^1H -NMR-spektroskopischen Unterscheidung isomerer Tetraarylcyclobutane vgl. H. Shechter, W. J. Link u. Q. V. D. Tiers, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 1601 (1963) und [8].