

geometrische Änderung, die bei der Vierzentrenreaktion eintritt, selbst wenn die *chemische Desaktivierung* ausschließlich beim postulierten Exciplex-Zwischenprodukt<sup>[7, 8]</sup> beginnen sollte. Dies legt nahe, eine chemische Fluoreszenzlösung<sup>[11]</sup> nur dann mit Hilfe photochemischer Quantenausbeuten auszuschließen, wenn quantitative Aussagen über alle Desaktivierungsprozesse von Exciplexen und Zwischenprodukten des Typs (1) möglich sind (vgl. jedoch S. 288 in<sup>[8]</sup>).

Eingegangen am 6. Juni 1972 [Z 662a]

- [1] G. Kaupp, Angew. Chem. 84, 259 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 313 (1972); Angew. Chem. 83, 361 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 340 (1971); Chimia 25, 230 (1971).  
 [2] Vorgetragen auf der gemeinsamen Tagung VÖCh-GDCh (17. bis 20. Mai 1972) in Wien; G. Kaupp, Allgem. Prakt. Chemie 23, 80 (1972).  
 [3] G. Kaupp u. K. Krieger, Angew. Chem. 84, 719 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, Heft 8 (1972).  
 [4] E. J. Bowen, Advan. Photochem. 1, 23 (1963).  
 [5] Alle neuen Verbindungen wurden analytisch und spektroskopisch charakterisiert.  
 [6] Unter vergleichbaren Bedingungen wird Anthracen in unverdünntem 1,3-Cyclohexadien mit der Quantenausbeute  $\Phi = 0.16$  verbraucht.  
 [7] N. C. Yang u. J. Libman, J. Amer. Chem. Soc. 95, 1405 (1972).  
 [8] L. M. Stephenson u. G. S. Hammond, Angew. Chem. 81, 279 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 261 (1969).

Eine entscheidende Verbesserung der Isolierung von (3) gelingt durch Belichtung des 1:1-Gemisches aus (2) und (3) (Acetonitril,  $N_2$ ,  $0 \pm 5^\circ C$ , Quecksilberhochdruckbrenner, Pyrexfilter) bis zu praktisch vollständigem Umsatz von (3) (Bildung von (6), siehe Formelschema), Weiterbelichtung nach Zusatz von Benzoylperoxid (Molverhältnis 1:1, um (2) radikalisch zu polymerisieren), 30 min Erhitzen in  $CCl_4$  [Rückbildung von (3)] und halbstündige Chromatographie ( $SiO_2/CH_2Cl_2$ ), wobei 40 bis 50% des ursprünglich vorhandenen (3) gewonnen werden.

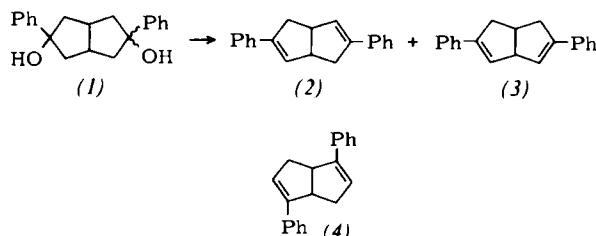
Die strukturelle Zuordnung der Isomeren (2) ( $F_p = 118$  bis  $119^\circ C$ ) und (3) ( $F_p = 121$  bis  $122^\circ C$ )<sup>[6]</sup> gelingt mit Hilfe der NMR-Spektren wegen magnetischer Äquivalenz der Brückenprotonen in (2) [ $CDCl_3$ ,  $\tau = 2.45$  bis 2.9 (10H/m), 3.9 bis 4.1 (2H/m), 6.15 bis 6.5 (2H/m), 6.7 bis 7.6 ppm (4H/m)], deren Verschiedenheit in (3) [ $CDCl_3$ ,  $\tau = 2.35$  bis 2.9 (10H/m), 3.75 bis 3.9 (2H/m), 5.75 bis 6.1 (1H/m), 6.55 bis 7.65 ppm (5H/m)] sowie durch Vergleich mit (4)<sup>[7]</sup> [ $CDCl_3$ ,  $\tau = 2.4$  bis 2.85 (10H/m), 3.9 bis 4.1 (2H/m), 5.75 bis 6.15 (2H/m), 6.75 bis 7.85 ppm (4H/m)]. Die UV-Spektren von (2) [ $\lambda_{max}(\epsilon) = 253$  (30000), 258 (32000)] und (4) [252 (29500), 257 nm (30000)] in  $CH_3CN$  sind nahezu deckungsgleich und besitzen langwellige Strukturierung. Dagegen lassen sich bei (3) [ $\lambda_{max}(\epsilon) = 269$  (28500)]

## Photoprosesse bei phenylsubstituierten Tetrahydralenalenen<sup>[\*]</sup>

Von Gerd Kaupp und Klaus Krieger<sup>[\*\*]</sup>

Der experimentell gesicherte zweistufige Verlauf photochemischer Vierzentrenreaktionen<sup>[1]</sup> legt die gezielte Suche nach intramolekularen  $[2+2]$ -Photocycloadditionen an Substraten mit *nicht parallel fixierten* Doppelbindungen nahe<sup>[2]</sup>. Wir berichten hier über die Belichtung der phenylsubstituierten Tetrahydralenalene (2), (3) und (4)<sup>[3]</sup>.

Die Dehydratisierung des Diols (1)<sup>[4]</sup> mit Oxalsäure bei  $115^\circ C$  liefert abweichend von früheren Annahmen<sup>[4]</sup> die beiden Diene (2) und (3) nahezu im Verhältnis 1:1 (NMR-Analyse). Sie fallen beim Umkristallisieren

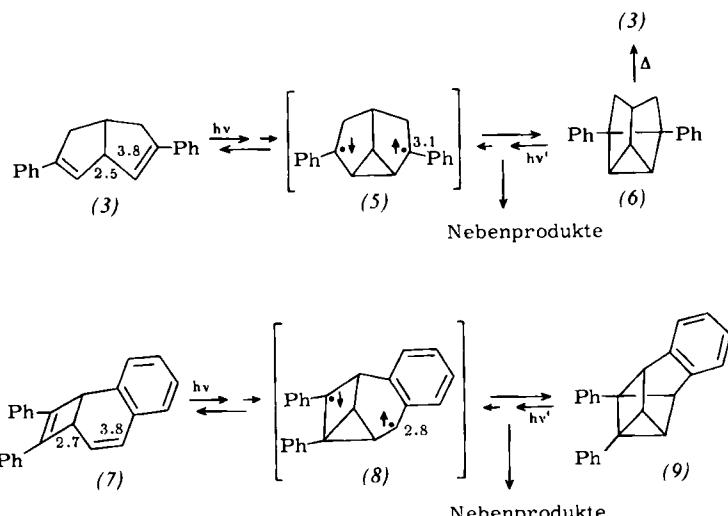


( $CH_3OH$ ) als 1:1-Mischkristalle an (lange Nadeln,  $F_p = 109$  bis  $115^\circ C$ ;<sup>[4]</sup>  $104^\circ C$ ) und können durch (für (3) sehr verlustreiche) Chromatographie ( $Al_2O_3$ , Aktivität 1, Cyclohexan) getrennt werden<sup>[5]</sup>.

[\*] Dr. G. Kaupp  
Chemisches Laboratorium der Universität  
78 Freiburg, Albertstraße 21  
und

K. Krieger  
Hegel-Gymnasium  
7 Stuttgart-Vaihingen, Krehlstraße 65

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.



auch kurzwellige Schultern auflösen (spektrale Bandbreite = 0.5 nm), und der Absorptionsbeginn bei ca. 310 nm ist gegenüber (2) und (4) um etwa 10 nm langwellig verschoben.

(2) und (4) mit ca. 3.5 Å voneinander entfernten Doppelbindungen (Messung an Molekülmodellen) gehen bei der Belichtung (250 bis 292 nm,  $CH_3CN$ ,  $N_2$ , 20 und  $-190^\circ C$  in Äther/Alkohol-Gläsern) keine intramolekulare Vierringbildung ein. Sie geben intensive, strukturierte Fluoreszenzspektren [Cyclohexan,  $N_2$ ,  $20^\circ C$ , (2):  $\lambda_{max}^{kor.} (\Phi_F) = 300$  Sch, 310, 317 Sch, 332 Sch (0.088); (4): 297, 310, 318 Sch, 335 Sch nm (0.090)].

Dagegen lässt sich bei (3) keine Fluoreszenz nachweisen ( $\Phi < 10^{-4}$ ), obwohl die photochemische, intramolekulare Vierringbildung zu (6) [NMR ( $CDCl_3$ ,  $20^\circ C$ ):  $\tau = 2.5$  bis 3.35 (10H/m mit zentralem s,  $\Delta\tau_{1/2} = 2.0$ ), 7.15 bis 8.4 ppm (8H/m)] ziemlich langsam abläuft. Die photokinetisch gemessene<sup>[11]</sup> Quantenausbeute ( $CH_3CN$ ,  $N_2$  oder  $O_2$ ,  $20^\circ C$ , 289 nm, bandpass 4.8 nm,  $c_0 = (1 \text{ bis } 2) \times 10^{-4}$  mol/Liter) beträgt 0.025 und die isosbestischen Punkte liegen bei 233 und 221 nm.

Zur Deutung der Fluoreszenzfähigkeit von (3) [vgl. (2), (4)] wird angenommen, daß der Übergang des elektronisch angeregten Diens (3) in das kurzlebige Zwischenprodukt (5) wegen vergleichsweise geringfügiger geometrischer Änderung (Molekülmodelle; vgl.<sup>[1]</sup>) nahezu quantitativ verläuft (chemische Fluoreszenzlösung). Anschließend sollte – vor allem wegen des ziemlich großen Abstandes der radikalischen Zentren in (5) – eine höhere Wahrscheinlichkeit für die Dreiringspaltung zu (3) als für die Vierringbildung zu (6) bestehen. Es überrascht daher nicht, daß *kristallines* (3) (rein oder in KBr,  $\lambda > 270$  nm) kein (6) bildet, sondern polymerisiert und bei  $-190^\circ\text{C}$  (Methylcyclohexan/n-Pentan-Glas, 250 bis 292 nm) photostabil ist (keine Phosphoreszenz), während die lichtinduzierte Rückreaktion [(6)  $\rightarrow$  (3), 250 nm] bei  $-190^\circ\text{C}$  sehr schnell und weitgehend einheitlich abläuft.

Zur weiteren Sicherung dieser Deutung, wonach die Vierringbildung aus (5) durch eine geometrisch bedingte Aktivierungsbarriere behindert wird, dient die Umwandlung (7)  $\rightleftharpoons$  (9)<sup>[8]</sup>. Die Bildung von (8) sollte aus geometrischen Gründen (Molekülmodell) schwieriger sein als die von (5). Andererseits erscheint die abschließende Vierringbildung zu (9) günstiger als die zu (6). Tatsächlich konkurriert bei der Belichtung von (7) eine intensive Fluoreszenz des Stilbenchromophors (313 nm, Cyclohexan,  $\lambda_{\text{max}}^{\text{corr.}} = 390$  nm,  $\Phi_{\text{Fl}} = 0.012$ ). Dennoch bildet sich (9) mit deutlich höherer Quantenausbeute als (6):  $\Phi_{(7) \rightarrow (9)} = 0.16$  bis 0.17 (CH<sub>3</sub>CN oder C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br, N<sub>2</sub> oder O<sub>2</sub>, 20 °C, 313 oder 334 nm; isosbestische Punkte in CH<sub>3</sub>CN bei 243 und 248 nm). Wiederum läßt sich die jetzt auch im kristallinen Zustand durchführbare intramolekulare Cycloaddition bei  $-190^\circ\text{C}$  (Äther/Alkohol-Glas) einfrieren.

Die Photoreversion (9)  $\rightarrow$  (7) bei der Belichtung mit  $\lambda = 250$  nm verläuft mit einer Anfangsquantenausbeute

$\Phi \leq 0.2$  (CH<sub>3</sub>CN, N<sub>2</sub>, 20 °C). Sie ist, wie die analoge Reaktion von (6), erst nach Bildung merklicher Mengen an Nebenprodukten von Lumineszenz begleitet und wird bei  $-190^\circ\text{C}$  einheitlicher. Es ist denkbar, daß bei der Anregung von (6) und (9) neben (5) bzw. (8) weitere Photozwischenprodukte auftreten.

Die experimentellen Daten erfordern weder das Postulat eines Triplettsmechanismus noch eines photochemischen Übergangszustands mit unterschiedlich weit fortgeschrittenen Bindungsbildung an vier Zentren.

Eingegangen am 6. Juni 1972 [Z 662b]

[1] G. Kaupp, *Angew. Chem.* 84, 718 (1972), dort [1]; *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, Heft 8 (1972).

[2] Einige meist sensibilisierte Reaktionen dieses Typs sind bekannt: S. Moon u. C. R. Ganz, *Tetrahedron Lett.* 1968, 6275; vgl. J. R. Scheffer u. M. L. Lungle, *ibid.* 1969, 845; R. Criegee u. R. Askani, *Angew. Chem.* 80, 531 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 537 (1968); M. Jones, *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 4236 (1967). Auch 1,3,6-Triene können entsprechend reagieren: W. R. Roth u. B. Peltzer, *Angew. Chem.* 76, 378 (1964); *Liebigs Ann. Chem.* 685, 56 (1965); W. Eberbach u. H. Prinzbach, *Helv. Chim. Acta* 50, 2490 (1967); G. Kaupp u. H. Prinzbach, *Liebigs Ann. Chem.* 725, 52 (1969).

[3] G. Kaupp, Vortrag am 26. November 1971 in Mulhouse, Société Chimique de France.

[4] W. Treibs u. S. Hauptmann, *Liebigs Ann. Chem.* 622, 74 (1958).

[5] K. Krieger, *Zulassungsarbeit zur Wissenschaftlichen Prüfung für das Lehramt an Höheren Schulen*, Universität Freiburg, 1971.

[6] Alle Verbindungen wurden analytisch und spektroskopisch charakterisiert.

[7] S. Wawzonek, *J. Amer. Chem. Soc.* 65, 839 (1943).

[8] P. J. Collin u. W. H. F. Sasse, *Aust. J. Chem.* 24, 2325 (1971); dort weitere Literaturangaben; Herrn Sasse danken wir für Proben von (7) und (9).

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Optische Eigenschaften cholesterischer, kristalliner Flüssigkeiten

Von Horst Stegemeyer<sup>[1]</sup>

Nematische und cholesterische Flüssigkeiten sind in ihrer Struktur weitgehend ähnlich: Sie weisen die allen kristallinen Flüssigkeiten eigene Parallelität der Moleküllängsachsen auf; die Molekülschwerpunkte sind statistisch verteilt. Cholesterische Phasen, die nur von optisch aktiven, formanisotropen Molekülen gebildet werden, haben zusätzlich eine Helixstruktur hinsichtlich der Anordnung der Moleküllängsachsen zu einer Vorzugsachse, woraus auffällige optische Eigenschaften resultieren: eine optische Rotationsdispersion (ORD) von extrem hoher Amplitude, Selektivreflexion von Licht in einem engen Spektralbereich und ein Zirkulardichroismus (CD) von nahezu 100%.

Da chirale Zentren in den Einzelmolekülen für die Bildung der Helixstruktur verantwortlich sind, war zu erwarten,

dass chirale Moleküle, die selbst keine kristallinen Flüssigkeiten bilden, in nematischen Phasen eine helixartige Überstruktur induzieren. Eine solche Phasenumwandlung nematisch  $\rightarrow$  cholesterisch wurde in verschiedenen Systemen nachgewiesen, wobei die Chiralität der zugesetzten nicht-mesomorphen Moleküle sowohl durch asymmetrische Kohlenstoffatome als auch durch eine Dissymmetrie des gesamten Molekülgerüstes bewirkt werden kann<sup>[11]</sup>. Die Größe der induzierten optischen Aktivität hängt von der Stärke der Wechselwirkungen zwischen gelösten Molekülen und Lösungsmittelmolekülen ab. Die Lage der induzierten CD-Banden ist wie bei „normalen“ cholesterischen Phasen stark von der Temperatur abhängig. Die Konzentrationsabhängigkeit der ORD-Amplitude ergibt ein Maximum bei ca. 2 mol-%. Die Abnahme des Effekts mit zunehmender Konzentration ist qualitativ wie folgt zu erklären: Da die optisch aktiven Moleküle keine starke Anisotropie aufweisen, stören sie die Parallelstellung der stäbchenförmigen Lösungsmittelmoleküle, so dass schließlich die Längsachsen statistisch im Raum verteilt sind, wodurch die Grundbedingung für das Auftreten einer Helixstruktur entfällt. – Die induzierte optische Drehung ist etwa um den Faktor 10<sup>3</sup> größer als die Molekularrotation der gelösten

[1] Prof. Dr. H. Stegemeyer  
Strasni-Institut für Physikalische Chemie  
der Technischen Universität  
1 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135