

# Photochemische Umlagerungen und Fragmentierungen von Alkenen und Polyenen

Von Gerd Kaupp<sup>[\*]</sup>

In diesem Aufsatz werden die zahlreichen intramolekularen Reaktionen elektronisch angeregter Alkene – geordnet nach Substanzklassen und Reaktionstypen – systematisch analysiert. Die bei einfachen Alkenen beobachteten Umlagerungen und Fragmentierungen finden sich in der Regel auch bei nicht konjugierten und konjugierten Dienen sowie Polyenen wieder, bei denen Reaktionstypen wie Umlagerungen mit Beteiligung mehrerer Doppelbindungen, Cyclisierungen und intramolekulare Cycloadditionen hinzukommen. Die Wahl zwischen energetisch möglichen konkurrierenden Reaktionen wird überwiegend von geometrischen Faktoren bestimmt. Von zahlreichen hier besprochenen Reaktionstypen wird z. B. bei den industriellen Vitamin-D-Synthesen Gebrauch gemacht.

## 1. Einleitung

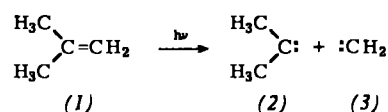
Das Gebiet der Alkenphotochemie ist ungewöhnlich kompliziert und vielseitig<sup>[1]</sup>. Dies liegt an den meist hohen Energieüberschüssen nach der Lichtabsorption und der großen Zahl prinzipiell erreichbarer Desaktivierungsprozesse, selbst wenn man nur die intramolekularen Photoreaktionen herausgreift und von fast immer konkurrierender Lumineszenz, chemisch unproduktiver Desaktivierung und *cis/trans*-Isomerisierung absieht. Die Fülle des Materials verlangt nach einer Ordnung. Ein theoretisches Konzept, welches verbindliche Aussagen über Präferenzen zwischen den zahlreichen beobachteten Reaktionstypen versucht, gibt es noch nicht, auch wenn die formale Unterscheidung „erlaubter“ und „verbotener“ Prozesse<sup>[2]</sup> längst abgeschlossen ist. Die Anordnung des Materials nach Stoffklassen und Reaktionstypen ermöglicht aber eine zusammenfassende Behandlung der präparativen Aspekte, bei der sich Gemeinsamkeiten oder Verschiedenheiten der einzelnen Typen herausarbeiten lassen. Dies kann möglicherweise dazu beitragen, die Vorgänge bei der Umwandlung elektronischer Anregungsenergie in Schwingungsenergie besser verstehen zu lernen.

Photochemische Synthesen sind dann von besonderem Wert, wenn es gelingt, von Fall zu Fall eine hohe Selektivität für eine der vielen energetisch möglichen Reaktionen zu erzielen. Steuerungsmöglichkeiten bieten die Reaktionsbedingungen (vgl. <sup>[3]</sup>) und strukturelle Variationen des Substrats. Beide Möglichkeiten zur Reaktionslenkung werden noch weitgehend empirisch angewendet und erfordern daher vergleichende Experimente. Dieser Aufsatz berücksichtigt vorzugsweise Reaktionen in flüssiger Phase, die mit guten Ausbeuten verlaufen oder aus anderen Gründen besonders typisch erscheinen, und betont praktische Anwendungen.

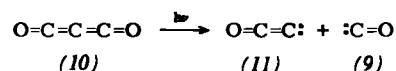
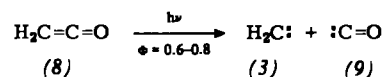
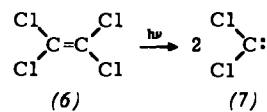
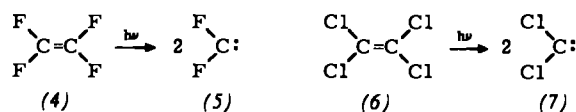
## 2. Monoene

### 2.1. Doppelbindungsspaltung

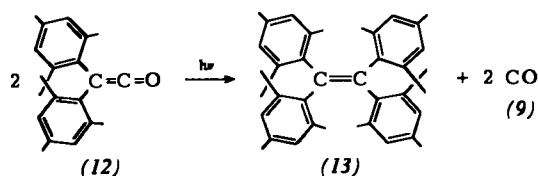
Einfache Alkene wie (1) (Gasphase,  $\lambda = 184.9$  nm) zeigen nur geringe Neigung zur Spaltung der Doppelbindung in zwei Carbenbruchstücke; der größte Teil der Produkte entsteht



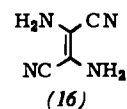
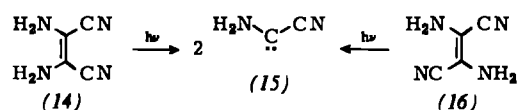
über Dissoziationen der C—H- und C—C-Bindungen<sup>[4]</sup>. Mit besseren Ausbeuten verläuft die Doppelbindungsspaltung bei Polyhalogenalkenen wie (4)<sup>[5]</sup> oder (6)<sup>[6]</sup> sowie bei Ketenen (8)<sup>[7]</sup> und Kohlensuboxid (10)<sup>[8]</sup>.



Die entstandenen Carbene können wie üblich von Reaktanden abgefangen werden, oder sie dimerisieren. So verdient die Bildung von (13) ( $\lambda = 253.7$  nm)<sup>[9]</sup> präparatives Interesse.



Mit (14) und (16) ließ sich die Doppelbindungsspaltung zu (15) schon bei  $-196^\circ\text{C}$  erreichen<sup>[10]</sup>. Dennoch scheint dieser Reaktionstyp in kondensierter Phase häufig an die Gren-



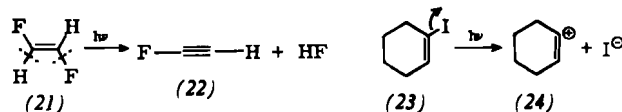
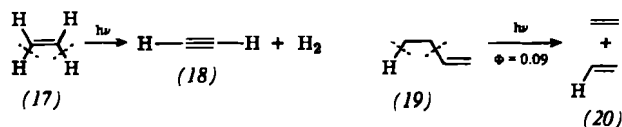
zen des energetisch Möglichen zu gelangen. Dies ist bei den Photospaltungen von Einfachbindungen nur selten der Fall.

### 2.2. $\alpha$ -Spaltung

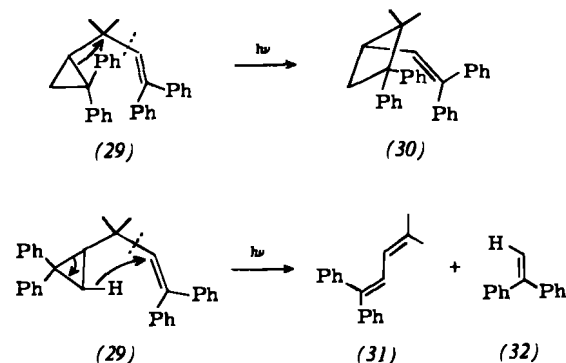
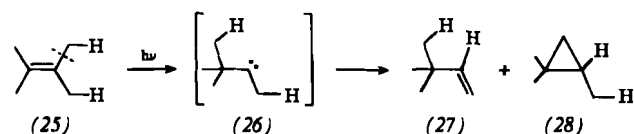
Die photochemische Spaltung  $\alpha$ -ständiger Bindungen ist bei den einfachsten Alkenen weit verbreitet. Dies zeigen die

[\*] Univ.-Doz. Dr. G. Kaupp  
Chemisches Laboratorium der Universität  
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

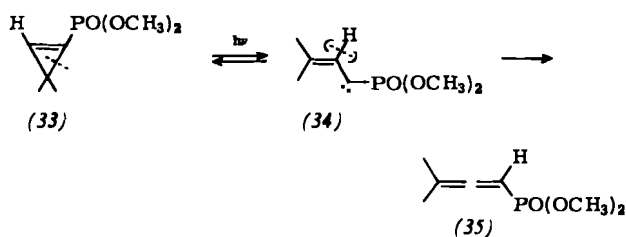
Reaktionen von (17)<sup>[11]</sup>, (19)<sup>[12]</sup>, (21)<sup>[13]</sup> und (23)<sup>[14]</sup>. Die Bildung von (22) wurde schon bei 10 K beobachtet<sup>[13]</sup>.



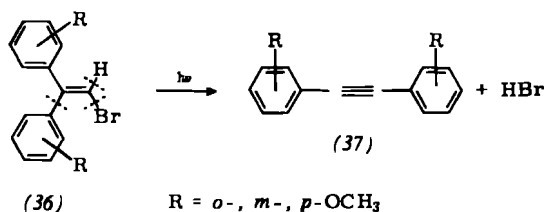
Auch in komplizierteren Molekülen können durch Lichtanregung  $\alpha$ -ständige Bindungen gespalten werden. So reagiert (25) vermutlich über das Carben (26) zu (27) (17 %) und (28) (24 %)<sup>[15]</sup>; die  $\alpha$ -Spaltungen von (29) ( $\lambda = 253.7 \text{ nm}$ ) mit Umlagerung sowie Fragmentierung wurden als Cyclopropyl-



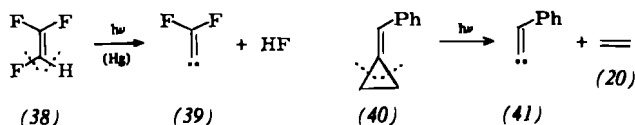
$\pi$ -methan-Umlagerungen bezeichnet<sup>[16]</sup>. Bei der  $\alpha$ -Spaltung von (33)<sup>[17]</sup> entsteht das Vinylcarben (34). Die Bildung von (35)<sup>[17]</sup> erfordert dann noch die Spaltung einer  $\alpha$ -ständigen



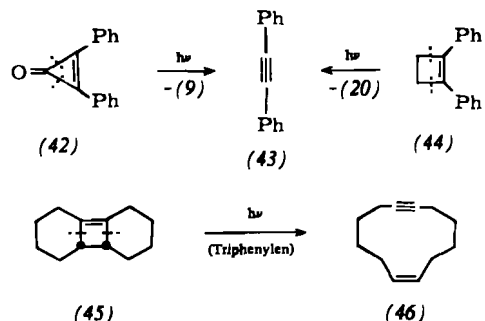
C—H-Bindung. Insgesamt drei  $\alpha$ -ständige Bindungen werden bei der Eliminierung von HBr aus (36) gespalten. Die Ausbeu-



ten an (37) variieren zwischen 50 und 86 %<sup>[18]</sup>. Die Photoreaktion von (36) könnte wie jene von (38)<sup>[19]</sup> und (40)<sup>[20]</sup> über ein Vinylcarben verlaufen.



Weitere  $\alpha$ -Fragmentierungen gelingen mit Cyclopropenonen wie (42)<sup>[21]</sup> und Cyclobutenen wie (44)<sup>[22]</sup> und



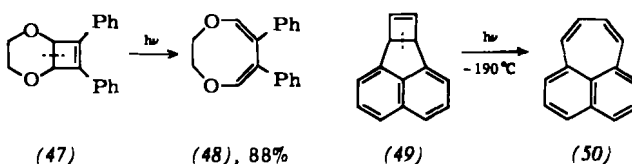
(45)<sup>[22, 23]</sup>. Es ist besonders bemerkenswert, daß sich (44) in verdünnter Lösung nur in (43) und Ethylen (20) spaltet, aber kein (Dihydro-)Phenanthren-Derivat bildet und auch nicht die beim Erwärmen auf 100°C eintretende Ringöffnung zu 2,3-Diphenyl-1,3-butadien erleidet. Die hier beschriebenen  $\alpha$ -Spaltungen sind mit der lange bekannten Bildung von Alkyl- und Acylradikalen bei der Photolyse von Aldehyden und Ketonen verwandt<sup>[24]</sup>.

## 2.3. $\beta$ -Spaltung

Nach der elektronischen Anregung von Alkenen können (wiederum den Carbonylverbindungen ähnlich)  $\beta$ -ständige Bindungen gespalten werden. Dies eröffnet eine größere Vielfalt von Reaktionstypen als die  $\alpha$ -Spaltungen.

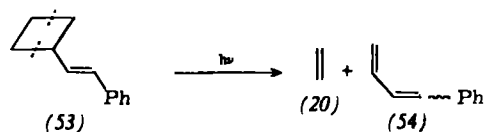
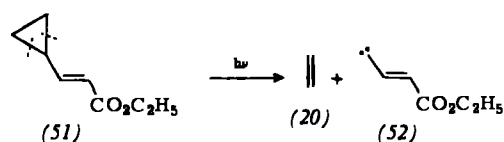
### 2.3.1. Ringöffnungen

Verhältnismäßig selten sind photochemische Ringöffnungen von Cyclobutenen zu Butadienen. Präparativ wertvoll ist die Synthese des Dihydro-dioxocins (48) (88 %)<sup>[25]</sup>. Interessanterweise reagieren (49) und verwandte Verbindungen zum Teil nur nach der Absorption von zwei Lichtquanten aus dem zweiten Triplett-niveau<sup>[26]</sup>. Umgekehrt ist die geringe Neigung von Cyclobutenen zur photochemischen  $\beta$ -Spaltung bedeutungsvoll, wenn mit ihnen intermolekulare [2+2]-Photocycloadditionen angestrebt werden<sup>[27]</sup>.

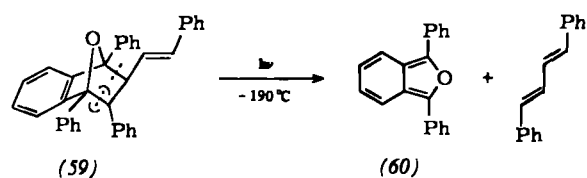
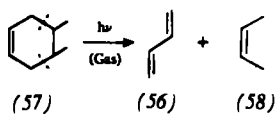
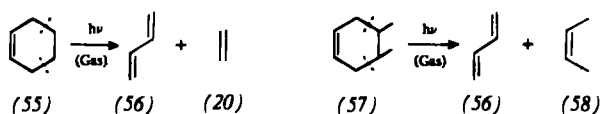


### 2.3.2. Fragmentierungen

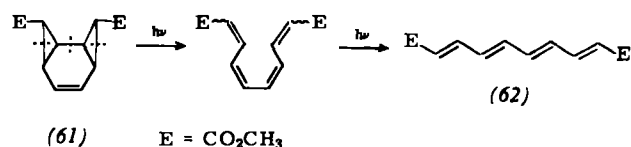
Photochemische Cycloreversionen von Vinylcyclopropanen und Vinylcyclobutanen führen zu Carbenen bzw. Alkenen. (51) zerfällt durch Spaltung von zwei  $\beta$ -ständigen Bindungen. Das Carben (52) geht dann mehrere Folgereaktionen ein (Isomerisierung zum Allen, zu Ethoxyfuran und zu Ethylcyclopropencarboxylat)<sup>[28]</sup>. Bei (53) werden eine  $\beta$ - und eine  $\gamma$ -ständige Bindung gespalten, und dies gelingt schon bei  $-190^\circ\text{C}$ <sup>[29]</sup>. Weitere Cycloreversionen betreffen photochemi-



sche Retro-Diels-Alder-Fragmentierungen von Cyclohexenen. Soll diese Reaktionsweise [siehe z. B. (55)<sup>[30]</sup> und (57)<sup>[31]</sup>] in Lösung erreicht werden, so müssen quantenverbrauchende

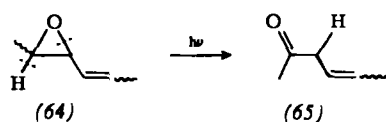
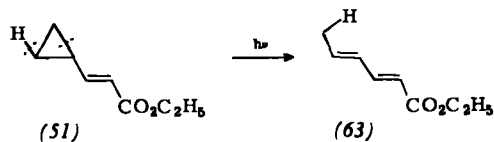


Ringinversionen durch geeignete Substituenten unterbunden werden; (59) ist ein Beispiel<sup>[22,29]</sup>. Die kompliziertere Achtringspaltung im starren und sterisch behinderten (61) ist als [4+2+2]-Reaktion zu klassifizieren<sup>[22]</sup>.

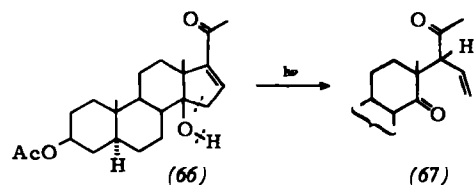


### 2.3.3. Drei- und Fünfringöffnung mit Substituentenwanderung

Eng verwandt mit den Cycloreversionen ist die Bildung offenkettiger Isomere aus ungeradzahigen Ringen. So reagiert (51) zu (63)<sup>[28]</sup>; präparativ bedeutsam sind entsprechende

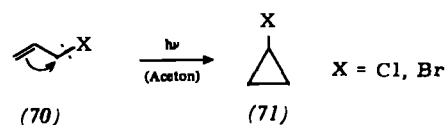


Umlagerungen von Vinyloxiranen wie (64)<sup>[32]</sup>. In ungesättigten Fünfringen können eine oder zwei β-ständige Bindungen photochemisch gespalten werden, wie die Reaktionen von (66)<sup>[33]</sup> bzw. (68)<sup>[34]</sup> zeigen.

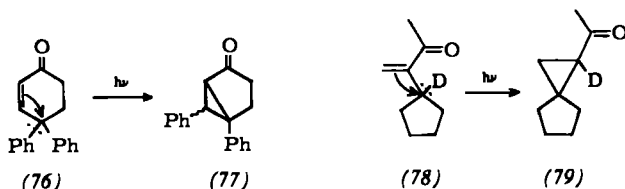
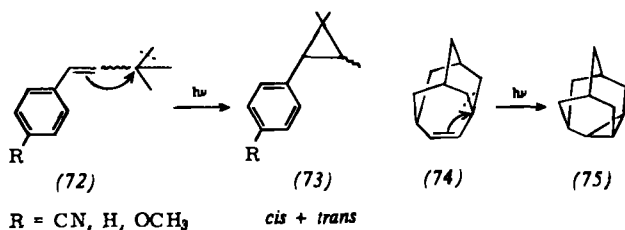


### 2.3.4. 1,2-Verschiebung

Die β-Spaltung von Alkenen kann mit einer 1,2-Wanderung von Substituenten verbunden sein; in diesem Fall erhält man Cyclopropan-Derivate. Allylchlorid und Allylbromid geben nach Belichtung in Aceton 17 bzw. 10 % des Cyclopropylhalogenids vom Typ (71)<sup>[35]</sup>. Ähnlich wie Halogenatome können

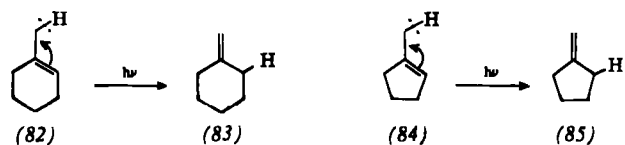
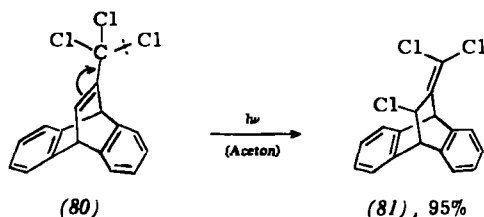


auch die Alkylgruppen in (72)<sup>[36]</sup> und (74)<sup>[37]</sup>, die Phenylgruppen in (76)<sup>[38]</sup> und die H-(D-)Atome in (78)<sup>[39]</sup> wandern.

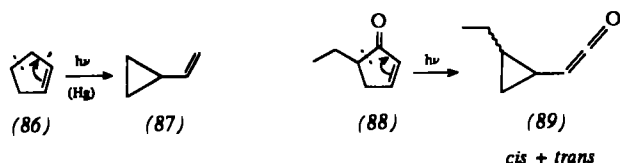


### 2.3.5. 1,3-Verschiebung

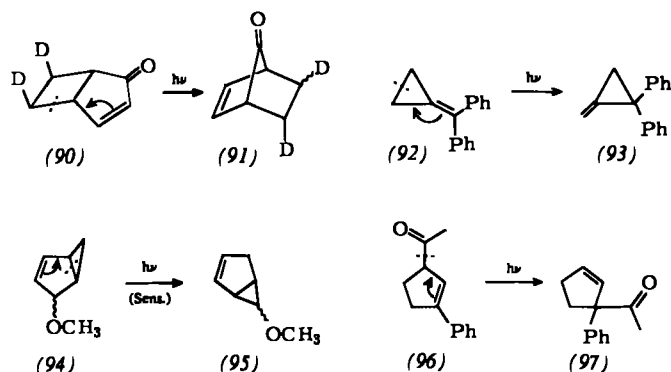
1,2-Verschiebungen verlaufen fast immer in Konkurrenz zu Allylwanderungen (1,3-Verschiebungen), welche gleichfalls synthetisches Interesse verdienen. So können durch Platzwechsel von Halogen- [vgl. (80)]<sup>[40]</sup> oder H-Atomen [vgl. (82)]



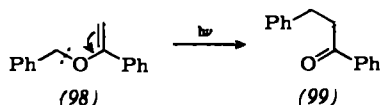
und (84)]<sup>[41]</sup> Doppelbindungen in exocyclische Positionen verschoben werden, oder es gelingen Ringverengungen zu den energiereichen Vinylcyclopropanen wie (87) und (89), die thermisch unter Energieabgabe wieder zu Cyclopenten en valenzisomerisieren<sup>[42]</sup>. Die Ringverengung von (88) verläuft nicht stereospezifisch<sup>[43]</sup>. Gleichfalls interessant sind Ringer-



weiterungen wie in (90)<sup>[44]</sup> und Dreiringwanderungen wie in (92)<sup>[20]</sup> und (94)<sup>[45]</sup> durch 1,3-Verschiebungen nach direkter oder sensibilisierter Anregung. Bei 1,3-Acylverschiebungen, z. B. von (96)<sup>[46]</sup>, ist nicht immer sicher, ob diese im Anschluß



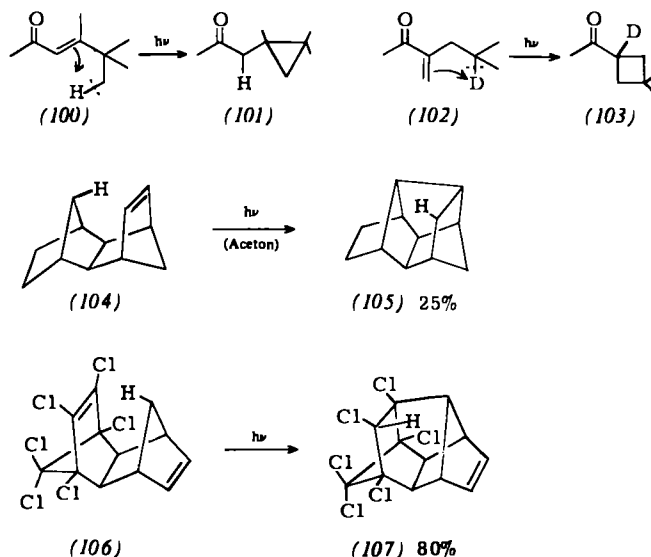
an die Anregung der Alken- oder der Carbonylgruppe ablaufen. Schließlich haben photochemische 1,3-Verschiebungen bei der Umwandlung von Enolethern in Ketone präparative Bedeutung, wie die Reaktion von (98) zeigt<sup>[47]</sup>.



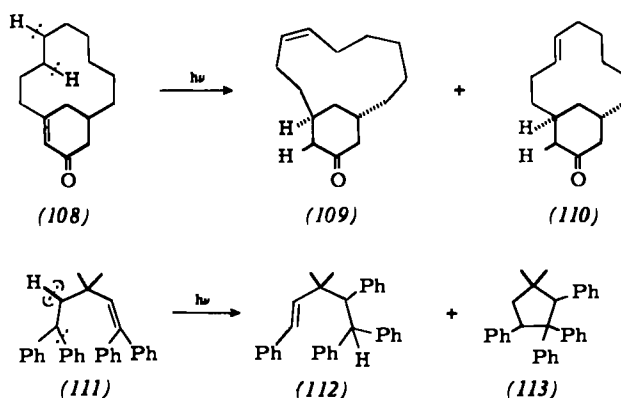
## 2.4. Intramolekulare Wasserstoffübertragung

Befinden sich nach der elektronischen Anregung einer Doppelbindung  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ - usw. Wasserstoffatome in räumlicher Nachbarschaft, so können diese übertragen werden. Durch intramolekulare Addition von C—H-Bindungen werden so die Drei-, Vier- und Fünfringe in (101)<sup>[48]</sup>, (103)<sup>[39, 49]</sup>, (105)<sup>[50]</sup> und (107)<sup>[51]</sup> gebildet. In allen Fällen sind diese Reaktionsweisen durch die Geometrie der Moleküle begünstigt. Die Reaktionen verlaufen nach direkter und sensibilisierter Anregung wahrscheinlich über Diradikale. Eine verwandte Umsetzung wird bei Poly-1,2-butadien (siehe Abschnitt 3.3) beobachtet.

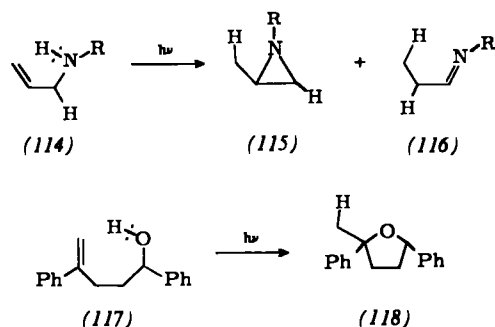
Ringbildungen sind nicht die einzigen Folgereaktionen nach der photochemischen Wasserstoffübertragung. Durch Platzwechsel eines zweiten Wasserstoffatoms oder von Substituenten kann eine neue Doppelbindung entstehen, während sich gleichzeitig die ursprüngliche absättigt. So liefert (108) am Sechsring stereoselektiv (109) und (110)<sup>[52]</sup>. (111) photolytisiert in *tert*-Butanol zum Isomer (112)<sup>[53]</sup>; zusätzlich entsteht



durch Addition einer C—Phenyl-Bindung an die Doppelbindung von (111) das Cyclopentan-Derivat (113) (vgl. Abschnitt 2.5)<sup>[54]</sup>.



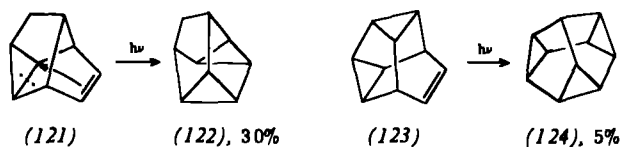
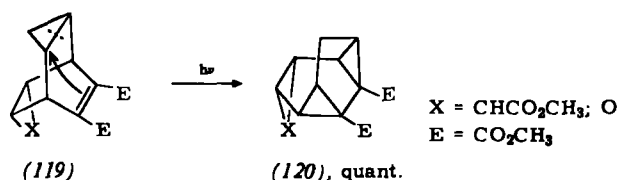
Das Konzept der intramolekularen Wasserstoffübertragung ist erweiterungsfähig. So gelingt beim Allylamin (114) sowohl die Aziridin- als auch die Imin-Bildung<sup>[55]</sup>; die Addition der O—H-Bindung an die Doppelbindung von (117) führt zu (118)<sup>[56]</sup>.



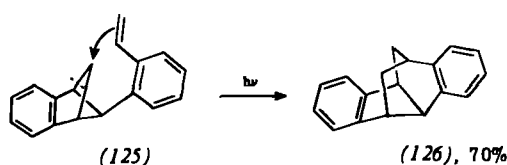
## 2.5. Intramolekulare C—C-Addition

Wie die Reaktion von (111) zu (113) zeigt, können geeignet orientierte C—C-Bindungen intramolekular an Doppelbindungen photoaddiert werden. Ist die betreffende Bindung Bestandteil eines Rings, so entstehen bei diesem Reaktionstyp unter Ringöffnung zwei neue Bindungen. Dieses Verhalten wird zur Synthese hochgespannter Polycyclen genutzt, die auf anderem Weg nur sehr schwer zugänglich wären. So reagiert in (119) der *exo*-orientierte Dreiring zum Trishomoben-

zol-Derivat (120)<sup>[57]</sup>. Aus (121) entsteht (122)<sup>[58]</sup>, und (123) liefert möglicherweise auf diesem Weg Diademan (124)<sup>[59]</sup>.



Erwartungsgemäß ist dieser Reaktionstyp nicht auf Dreiringbindungen beschränkt. Beispielsweise ergibt (125) (aus *o,o'*-Divinylstilben) durch Addition einer Vierringbindung den Polycyclus (126)<sup>[60]</sup>.



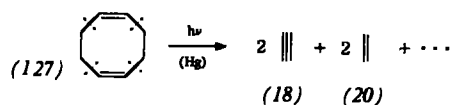
### 3. Nicht konjugierte Diene

1,4-, 1,5- und 1,6-Diene sollten nach der Lichtabsorption im Prinzip ebenso reagieren wie einfache Alkene. Zusätzlich werden neue Reaktionsmöglichkeiten erschlossen, an denen beide Doppelbindungen beteiligt sind.

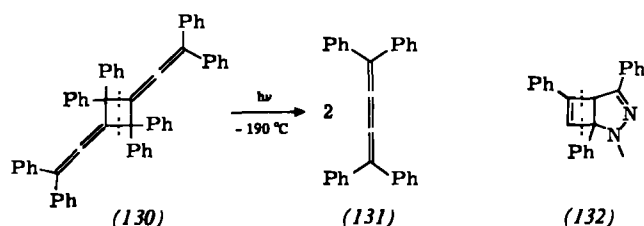
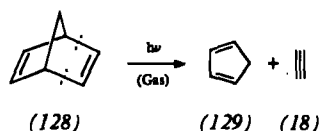
#### 3.1. $\alpha$ -Spaltung

##### 3.1.1. Fragmentierungen und Cycloreversionen

1,5-Cyclooctadien (127) zerfällt bei sensibilisierter Anregung ( $\text{Hg}^3\text{P}_1$ ) u. a. zu Acetylen und Ethylen. Diese vierfache  $\alpha$ -Fragmentierung verläuft in der Gasphase möglicherweise über elektronisch angeregtes 1,3-Cyclohexadien<sup>[61]</sup>.



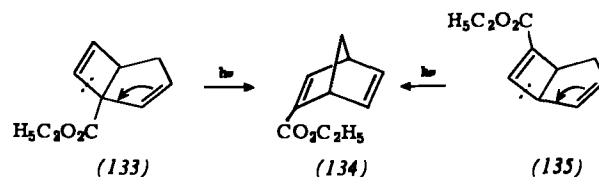
In 1,4-Dienen können photochemisch Bindungen gebrochen werden, die  $\alpha$ -ständig zur einen und  $\beta$ -ständig zur anderen



Doppelbindung sind. Dies läßt sich bei Norbornadien (128)<sup>[62]</sup> und substituierten Norbornadienen (in Konkurrenz zur Quadricyclanbildung)<sup>[63]</sup> für Retro-Diels-Alder-Reaktionen nutzen. Die Spaltung von (130)<sup>[64]</sup> zu (131) verläuft schon bei  $-190^\circ\text{C}$ <sup>[29]</sup>. Auch die Reaktion von (132)<sup>[64a]</sup> kann als [2+2]-Photocycloreversion angesehen werden.

#### 3.1.2. 1,3-Verschiebung

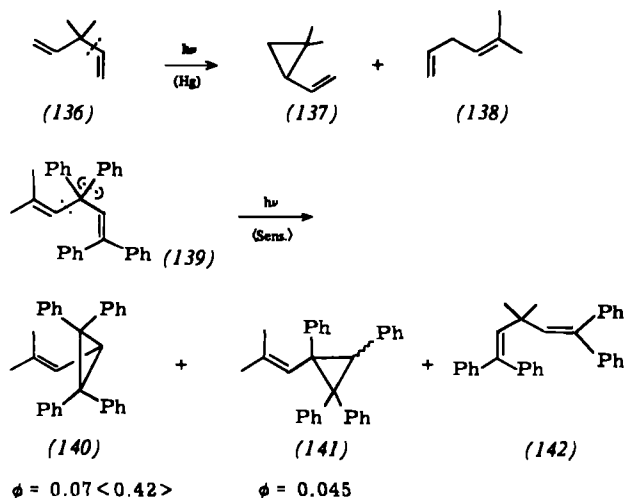
In Konkurrenz zur Fragmentierung können 1,4-Diene nach der  $\alpha$ -Spaltung 1,3-Vinylverschiebungen erfahren. (133) und (135)<sup>[65]</sup> besitzen eine hierzu günstige Geometrie.



Weitere 1,3-Vinylverschiebungen verlaufen in Konkurrenz zur Di- $\pi$ -methanumlagerung [vgl. (138) und (142)].

#### 3.1.3. Di- $\pi$ -methanumlagerung

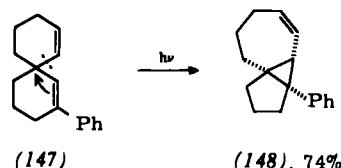
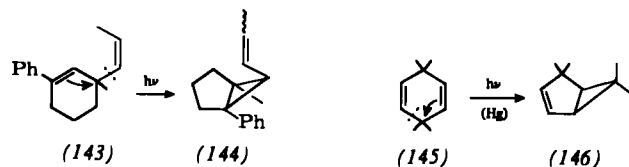
In Konkurrenz zur Fragmentierung und 1,3-Vinylverschiebung kann die  $\alpha$ -Spaltung von 1,4-Dienen zur 1,2-Vinylverschiebung führen. Dieser Reaktionstyp ist unter der Bezeichnung Di- $\pi$ -methanumlagerung bekannt (siehe<sup>[1]</sup>, dort S. 413 ff.) und verläuft wie die  $\beta$ -Spaltung mit 1,2-Wanderung (siehe Abschnitt 2.3.4 und 3.2.1) unter Bildung von Cyclopropan-Derivaten. So liefert die sensibilisierte Anregung von (136) durch 1,2-Vinylverschiebung (137) (35 %) und durch 1,3-Vinylverschiebung (138) (30 %)<sup>[42, 66]</sup>, und die direkte oder sensibilisierte Belichtung von (139) ergibt (140) (1,2-Vinylverschiebung) und (141) (1,2-Phenylverschiebung) neben (142) (1,3-Vinylverschiebung)<sup>[67]</sup>. Auf die mechanistischen Vorstellungen



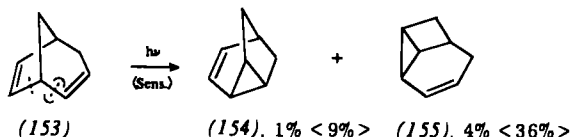
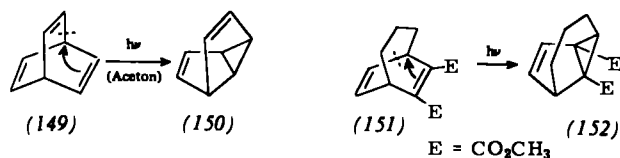
zum Ablauf der Singulett- oder Triplett-Di- $\pi$ -methanumlagerungen<sup>[2b, 2c, 68, 69]</sup> kann hier nicht näher eingegangen werden. Es ist jedoch zu betonen, daß tiefgreifende Änderungen der Molekülgeometrie erreicht werden und daß die zeitliche Folge von  $\alpha$ -Spaltung sowie Dreiringbildung nicht bei allen Ausgangsverbindungen gleich sein muß.

Aus cyclischen 1,4-Dienen lassen sich nach dem Prinzip der 1,2-Verschiebung von Vinylgruppen interessante Polycyclen (immer mit Dreiringen) synthetisieren, wenn die geometri-

schen Voraussetzungen für intramolekulare [2+2]-Cycloadditionen (siehe Abschnitt 3.3) ungünstig sind. So entsteht nach direkter Anregung von (143) nicht stereospezifisch (144)<sup>[70]</sup>, (145) geht sensibilisiert in (146) über<sup>[71]</sup>, und (147) liefert (148)<sup>[72]</sup>. Wichtige Synthesen in der Polycyclen-Photochemie werden durch (149)<sup>[73]</sup> und (151) ermöglicht<sup>[74]</sup>. Aus (153)

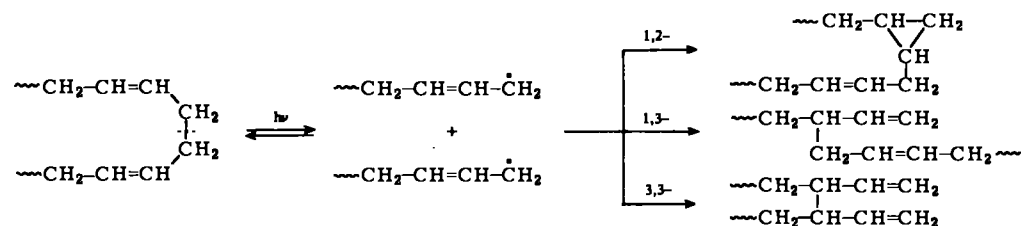


erhält man bei direkter oder mit Aceton sensibilisierter Anregung die beiden Regioisomere (154) und (155)<sup>[75]</sup>.



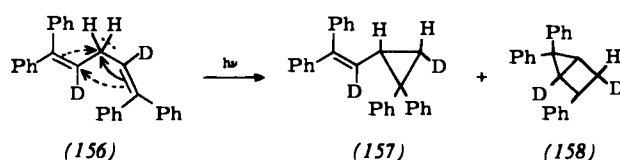
### 3.2. $\beta$ -Spaltung

Bei 1,5-Dienen führt die  $\beta$ -Spaltung zu zwei Allylradikalen. Dies zeigt der ESR-spektroskopisch untersuchte photochemische Abbau von Poly-1,4-butadien und Poly-1,4-isopren bei  $-196^\circ\text{C}$ <sup>[76]</sup>. Die Radikale stabilisieren sich mit beachtlichen Quantenausbeuten durch 1,2-Verschiebungen unter Bildung von Cyclopropan-Derivaten und Rekombinationen im Sinne von 1,3- und 3,3-Verschiebungen entsprechend dem Formelschema<sup>[77]</sup>.



#### 3.2.1. 1,2-Verschiebung

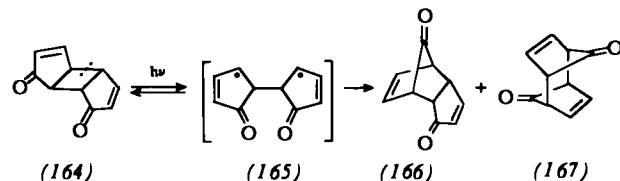
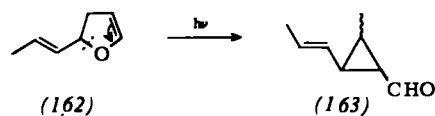
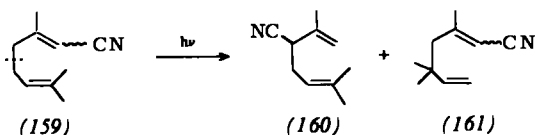
Nicht nur 1,5-Diene wie Poly-1,4-butadien, sondern auch 1,4-Diene können unter 1,2-Verschiebung (jetzt keine Wanderung der Vinylgruppe wie bei der Di- $\pi$ -methanumlagerung; vgl. Abschnitt 3.1.3) reagieren. Dies zeigte erstmals die Umlagerung von Deuterium-markiertem (156). Die Bildung sowohl von (157) als auch von (158)<sup>[78]</sup> erfordert eine 1,2-Wasser-



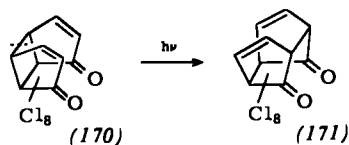
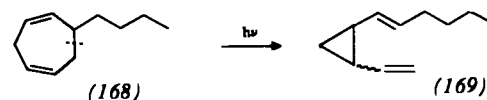
stoffwanderung. Es liegt demnach keine Di- $\pi$ -methanumlagerung und auch keine intramolekulare [2+2]-Cycloaddition vor.

#### 3.2.2. 1,3-Verschiebung und 3,3-Verschiebung

Konformativ weitgehend freie 1,5-Diene wie (159) gehen nach elektronischer Anregung häufig 1,3-Verschiebungen ein<sup>[79]</sup>. Entsprechendes wird bei (162)<sup>[80]</sup> und als Konkurrenz zur *trans*-Cope-Umlagerung von (164)<sup>[81]</sup> [zwangsläufig über das Diradikal (165)] zu (166) (1,3-Verschiebung) und (167) (3,3-Verschiebung) beobachtet. Sollen photochemische 3,3-



Verschiebungen bevorzugt ablaufen, so muß wie bei (168)<sup>[82]</sup> oder (170)<sup>[83]</sup> für günstige konformative Voraussetzungen

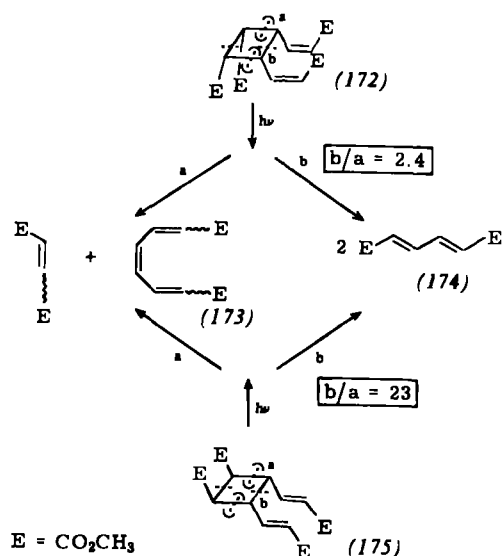


gesorgt werden. Beide Verbindungen lassen aus geometrischen Gründen<sup>[69]</sup> keine intramolekulare [2+2]-Cycloaddition zu.

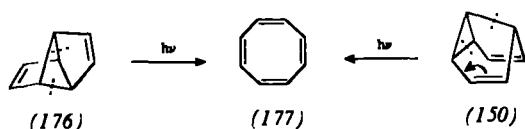
#### 3.2.3. Cycloreversionen

Die  $\beta$ -Spaltung von 1,5-Dienen führt zu [2+2]- und [4+2]-Cycloreversionen, wenn die betroffene Bindung Bestandteil eines Vier- oder Sechsrings ist. So fragmentieren 1,2-Divinyl-

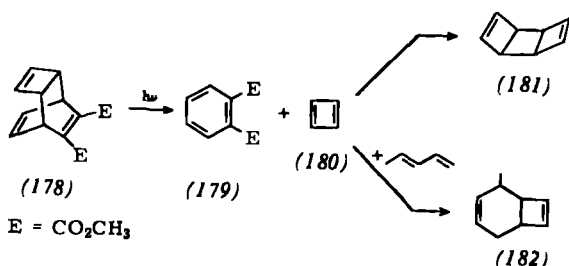
cyclobutan-Derivate wie (172) und (175) schon bei  $-190^{\circ}\text{C}$ . Die Orientierung hängt vom Grad der sterischen Hinderung des absorbierenden Chromophors ab<sup>[22]</sup>.



Weitere  $\beta$ -Spaltungen, die zu [2+2]- und [4+2]-Cycloreversionen führen, sind bei den Polycyclen (176)<sup>[84]</sup> bzw. (150)<sup>[85]</sup> bekannt.

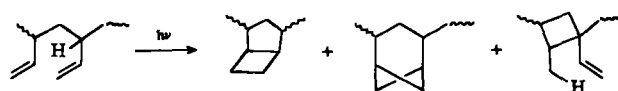


Besonders hervorzuheben ist die Photo-Retro-Diels-Alder-Reaktion von (178), bei der Cyclobutadien (180) gebildet wird, wie die Dimerisierungs- und Abfangprodukte zeigen<sup>[86]</sup>. (Die Belichtung bei tiefer Temperatur führt zur intramolekularen [2+2]-Cycloaddition<sup>[87]</sup>; vgl. Verbindung (207) mit ähnlichem Gerüst in Abschnitt 3.3.)

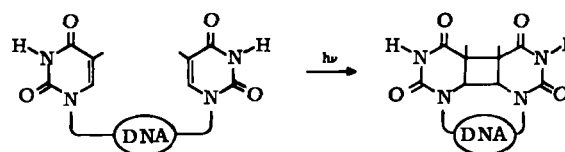


### 3.3. Intramolekulare Cycloaddition

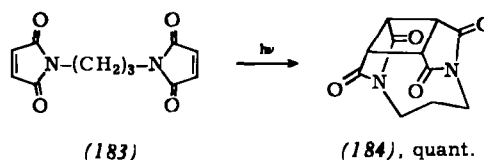
Vom präparativen Standpunkt sind intramolekulare [2+2]-Cycloadditionen nicht konjugierter Diene besonders vielseitig und ergiebig. Man erhält vierringhaltige Polycyclen, die auf anderen Wegen kaum herstellbar wären. Mindestens ebenso wichtige Aspekte ergeben sich in der Polymeren-Photochemie und -Biophotochemie. So verliert Poly-1,2-butadien bei direkter Belichtung (253.7 nm) seine Doppelbindungen mit der Quantenausbeute  $\phi \approx 0.73$ : Die 1,6-Dien-Einheiten bilden Vierringe durch parallele und überkreuzte Cycloaddition sowie  $\gamma$ -H-Übertragung<sup>[77]</sup> (vgl. Abschnitt 2.4). Ähnliches gilt für Poly-3,4-isopren<sup>[77]</sup>.



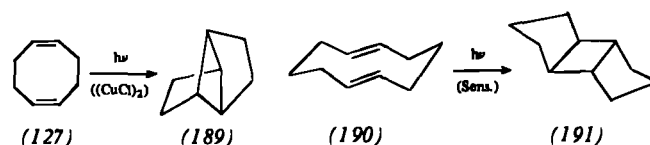
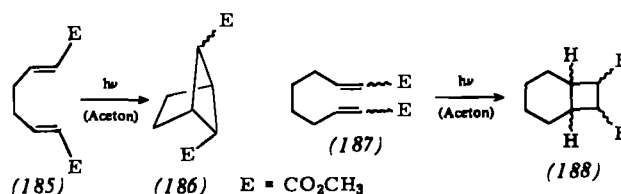
Photodynamische Wirkung besitzt die Dimerisierung von über DNA-Stränge verknüpften Pyrimidinbasen; z. B. Thymin, die auch sensibilisiert abläuft. Die so verursachten Strahlen-



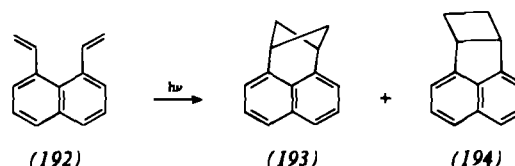
schäden sind nur partiell photoreversibel. Sie können zu Mutationen oder zum Tod des Organismus führen<sup>[88]</sup>. Für diese Reaktionen gibt es zahlreiche intramolekulare Modelle wie (183)<sup>[89]</sup>, an denen sich zeigen läßt, daß die Möglichkeit der Einstellung günstiger Konformationen unverzichtbar ist. Offenkettige und monocyclische 1,5-Diene wie (185)<sup>[90]</sup> und



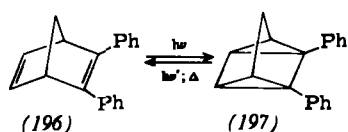
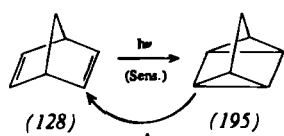
(127)<sup>[91]</sup> bevorzugen die überkreuzte, 1,7- oder 1,6-Diene wie (187)<sup>[92]</sup> bzw. (190)<sup>[93]</sup> die parallele Cycloaddition. Dies dürf-



te vorwiegend geometrische Gründe haben, und dementsprechend nimmt (192) beide Additionsmöglichkeiten wahr<sup>[94]</sup>.

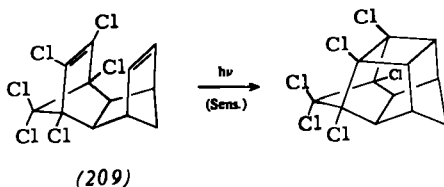
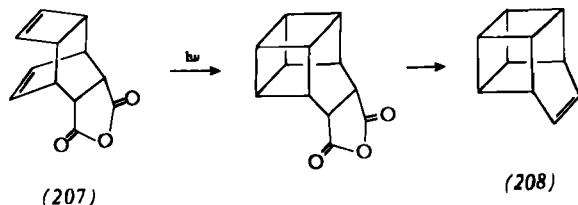
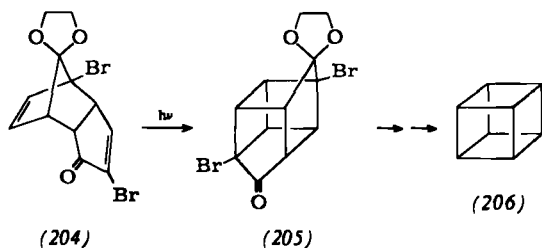
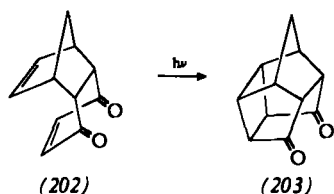
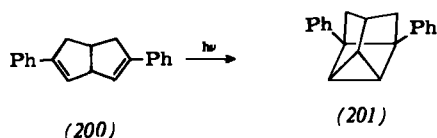
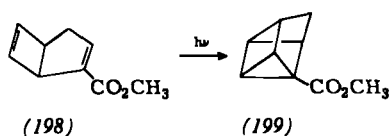


Für polycyclische Diene sind die geometrischen Voraussetzungen der Cycloaddition nach dem kinetisch erschlossenen Zwischenproduktmechanismus<sup>[95]</sup> gut bekannt<sup>[12c, 69]</sup>. Die sensibilisierte Umwandlung von Norbornadien (128) zu Quadricyclan (195) verläuft mit einer Quantenausbeute von 0.3–0.4 und kann zur Speicherung von Sonnenenergie dienen, da die chemisch gebundene Energie (24 kcal/mol) unter dem Einfluß von Schwermetall-Katalysatoren frei wird<sup>[96]</sup>. Zahlreiche substituierte Norbornadiene wie (196) gehen bei direkter Belich-



tung photoreversibel in Quadricyclane über; dies gelingt meist schon bei  $-190^\circ\text{C}$ <sup>[69, 95]</sup>.

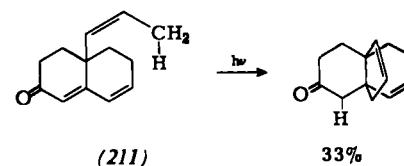
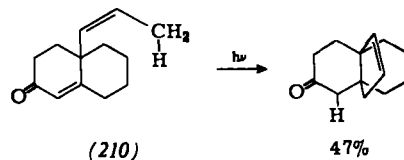
Die strukturellen Variationsmöglichkeiten intramolekularer [2+2]-Additionen können hier nur an wenigen Beispielen [Edukte (198)<sup>[97]</sup>, (200)<sup>[98]</sup>, (202)<sup>[99]</sup>, (204)<sup>[100]</sup>, (207)<sup>[101]</sup>, (209)<sup>[102]</sup>] gezeigt werden (jüngere Zusammenstellung siehe <sup>[1]</sup>, dort S. 232ff.).



Besonders hingewiesen sei auf die Möglichkeit, 1,4-Diene mit nicht parallelen Doppelbindungen einzusetzen, auf die Synthesen von Cuban (206) und Basketen (208) und auf die ökologischen Gesichtspunkte bei der Photoreaktion von Isodrin (209)<sup>[103]</sup>.

### 3.4. Intramolekulare C—H-Addition

Wie bei einfachen Alkenen (siehe Abschnitt 2.4) können auch nicht konjugierte Diene geeignet orientierte C—H-Bindungen intramolekular addieren. Hierauf gründen sich photochemische Synthesen von ungesättigten [3.4.4]Propellanen. Sie gelingen bei kurzweiliger Belichtung ( $\lambda = 253.7\text{ nm}$ ) von (210) und (211)<sup>[103a]</sup>.

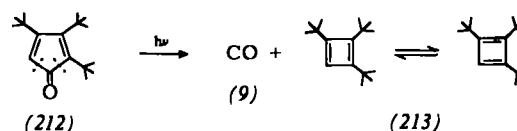


## 4. Gekreuzt konjugierte Polyene

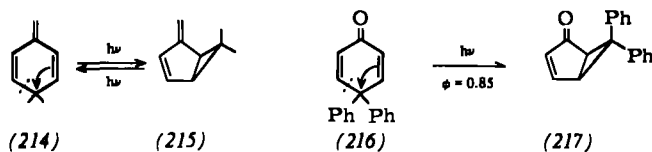
Vor allem aus historischen Gründen, aber auch wegen ihrer Bedeutung für die Photochemie von Santonin<sup>[104]</sup>, verdienen gekreuzt konjugierte Polyene eine gesonderte Behandlung, obwohl sich die Reaktionstypen nicht prinzipiell von denen der Monoene oder nicht konjugierten Diene unterscheiden. Erst die nicht alternierenden Kohlenwasserstoffe reagieren auch nach neuen Typen, wie sie bei konjugierten Polyenen vorkommen.

### 4.1. α-Spaltung

Die Photodecarbonylierung von Cyclopentadienonen wie (212) [vgl. das Cyclopropenon (42)] bei  $-196^\circ\text{C}$  führt durch Spaltung von zwei α-ständigen Bindungen zu Cyclobutadien-Derivaten<sup>[105]</sup>. Besondere Beachtung fanden α-Spaltungen mit

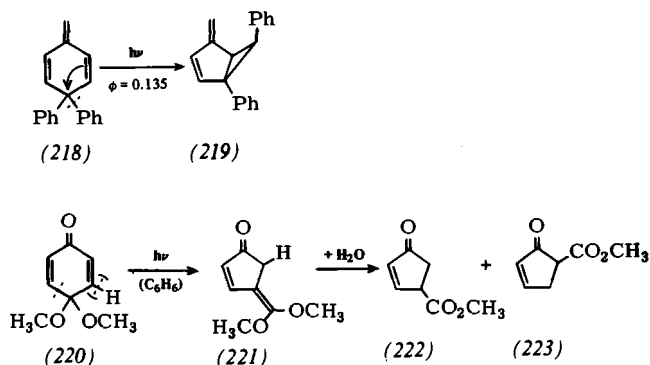


1,2-Verschiebung (vgl. Abschnitt 3.1.3) von gekreuzt konjugierten Methylen-cyclohexadienen wie (214) und Cyclohexadienonen wie (216). Sie gehen beim Belichten in Homofulvene<sup>[106]</sup> bzw. Homocyclopentadienone<sup>[107]</sup> über. Die Anordnung der Substituenten in (215) bzw. (217) zeigt, daß die

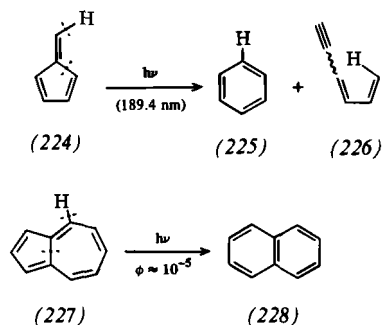




Ringbindungen wandern. Dies gilt aber nicht immer. So führt die Belichtung von (218) unter Phenylgruppenwanderung zu (219). Komplizierter verläuft die Umlagerung von (220)<sup>[108]</sup>: Es wandern zwei  $\alpha$ -ständige Bindungen, und das Zwischenprodukt (221) reagiert mit Wasser zu (222) und (223) (15–20%) weiter.



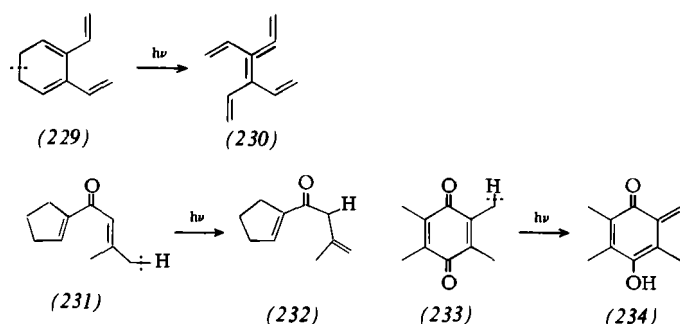
Auch nicht alternierende Kohlenwasserstoffe wie Fulvene oder Azulene gehören zur Klasse der gekreuzt konjugierten Polyene. Bei der Photolyse von (224) in der Gasphase<sup>[109]</sup> oder von (227)<sup>[110]</sup> werden sowohl  $\alpha$ -ständige C—H- als auch C—C-Bindungen gespalten. Zur Bildung der Arene (225) und (228) wandert das H-Atom entlang einer Doppelbindung.



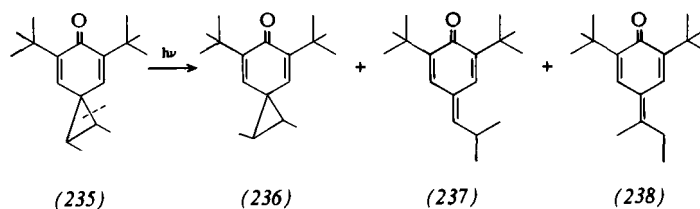
(226) dürfte durch entsprechende Wanderung zum übernächsten C-Atom entstehen.

## 4.2. $\beta$ -Spaltung

Die Lichtanregung gekreuzt konjugierter Polyene kann auch zur Spaltung  $\beta$ -ständiger Bindungen führen, wenn die strukturellen Voraussetzungen günstig sind. Dies zeigen die Ringöffnung von (229)<sup>[111]</sup>, die 1,3-H-Verschiebung von (231)<sup>[112]</sup> und die 1,5-H-Verschiebung von (233)<sup>[113]</sup>. Entsprechend



dürfte die Isomerisierung von (235)<sup>[114]</sup> zu deuten sein: (237) entsteht durch Wanderung einer  $\gamma$ -Methylgruppe, (238) durch Wanderung eines  $\gamma$ -H-Atoms.

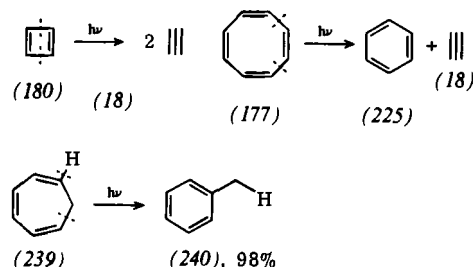


## 5. Konjugierte Diene und Polyene

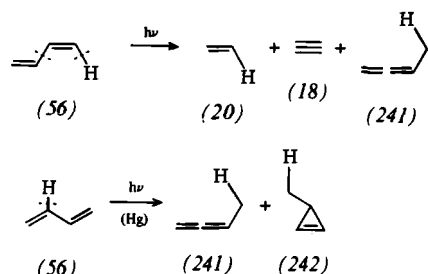
Zahlreiche Reaktionen konjugierter Diene und Polyene sind den bisher besprochenen Umsetzungen vinylog oder cyclovinyllog. Zusätzlich werden strukturspezifische Reaktionen möglich, bei denen zwei oder mehrere Doppelbindungen direkt betroffen sind.

### 5.1. $\alpha$ -Spaltung

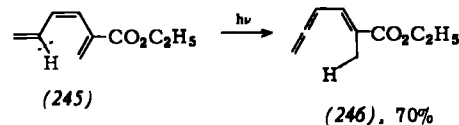
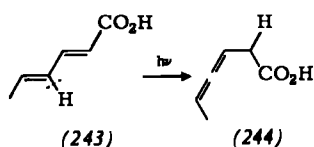
Wie in nicht alternierenden Kohlenwasserstoffen (siehe Abschnitt 4.1) können in linear konjugierten Polyenen innere und äußere  $\alpha$ -ständige Bindungen im Anschluß an die Lichtabsorption gespalten werden. In Cyclobutadien (180) (bei 8 K)<sup>[115]</sup> und Cyclooctatetraen (177)<sup>[116]</sup> reagieren zwei innere, in Cycloheptatrien (239) (Gasphase)<sup>[117]</sup> zwei äußere  $\alpha$ -ständige (d. h. außerhalb des Konjugationssystems gelegene) Bindungen.



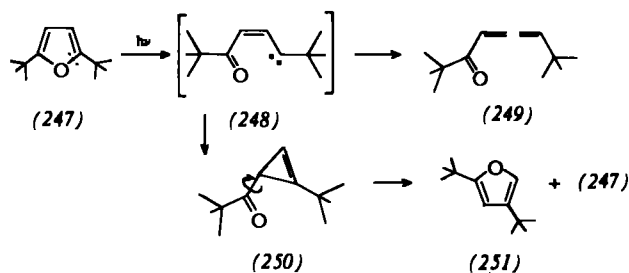
Bei der Gasphasenbelichtung von (56) tritt sowohl Fragmentierung als auch  $\alpha$ -H-Verschiebung auf. Als Hauptprodukte werden (18), (20) und (241)<sup>[118]</sup> und bei der mit Quecksilber



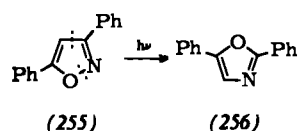
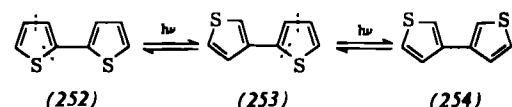
ber sensibilisierten Photolyse (241) und (242) erhalten<sup>[119]</sup>. In Lösung führt die Photolyse von Sorbinsäure (243)<sup>[120]</sup> und von 1,3,5-Trienen wie (245)<sup>[121]</sup> oder Vitamin D<sub>2</sub> (siehe Abschnitt 5.9) zu Allen-Derivaten. Allen-Derivate können auch durch Photolyse von Furanen wie (247) entstehen<sup>[122]</sup>, wenn sich das vermutlich zuerst gebildete Carben (248) durch H-



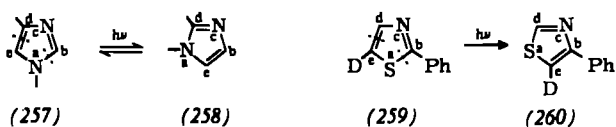
Wanderung stabilisiert. Häufiger erhält man jedoch Cyclopropan-Derivate, die wieder in Furane übergehen können.



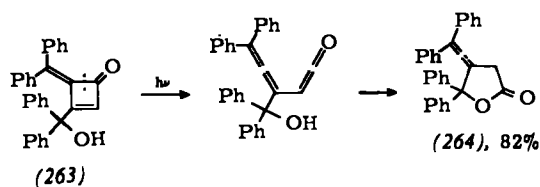
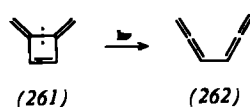
Aus (247) entsteht so [vermutlich über (250)] das Isomer (251)<sup>[122]</sup>. Mit dieser Reaktion verwandt sind die photochemischen Umlagerungen von Pyrrolen<sup>[123]</sup>, Thiophenen<sup>[123]</sup> und Isoxazolen<sup>[124]</sup>. Als Beispiele können die Reaktionen von (252) und (255) dienen. Imidazole wie (257)<sup>[125]</sup> und Thi-



azole wie (259)<sup>[126]</sup> gehen nach der Lichtanregung ebenfalls Isomerisierungen ein, bei denen  $\alpha$ -Spaltungen beteiligt sind, jedoch scheinen bei diesen Beispielen keine Zwischenprodukte des Typs (248) oder (250), sondern valenzisomere Heterobicyclopentene [vgl. die Reaktion von (129) in Abschnitt 5.5] aufzutreten. Dabei werden insgesamt eine Einfach- und eine Doppelbindung gespalten und neu gebildet.



Die präparative Vielseitigkeit der  $\alpha$ -Spaltungen wird eindrucksvoll auch durch die Isomerisierung<sup>[29]</sup> von (261)<sup>[127]</sup> zu Bisallen (262)<sup>[128]</sup> belegt. Das Methylencyclobutenon (263) reagiert entsprechend zum Ketenallen, das anschließend in-



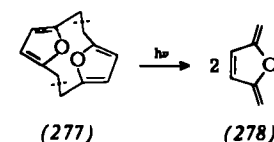
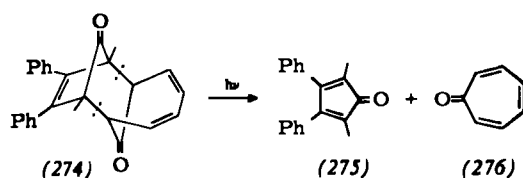
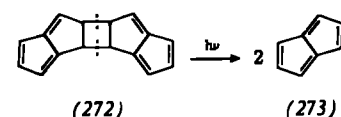
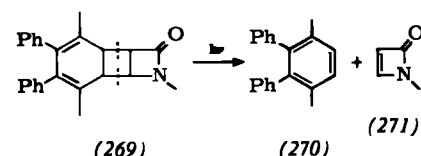
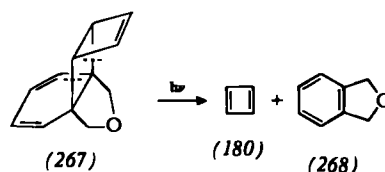
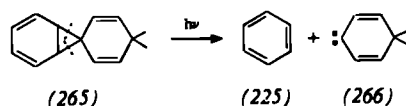
tramolekular die Hydroxylgruppe addiert und so das Lacton (264) bildet<sup>[129]</sup>.

## 5.2. $\beta$ -Spaltung

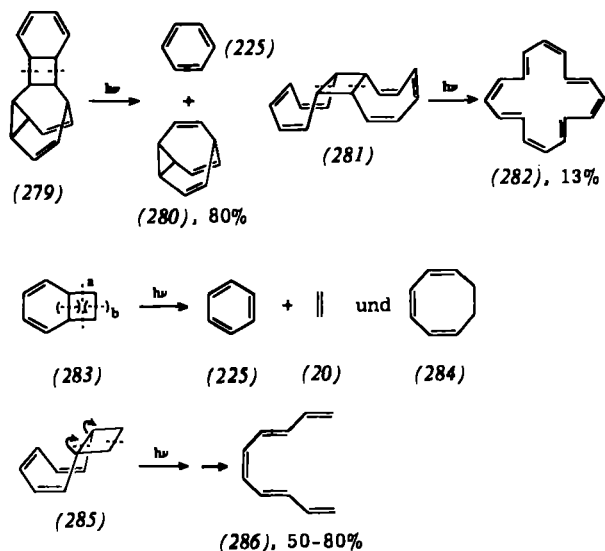
Bei vielen Dienen und Polyenen werden photolytische Spaltungen  $\beta$ -ständiger Bindungen beobachtet. Dies führt zu Fragmentierungen oder Isomerisierungen; für beide Typen gibt es interessante präparative Anwendungen.

### 5.2.1. $\beta$ -Spaltung mit Fragmentierung

Cyclische Diene und Triene, deren allyl-ständige C-Atome einem weiteren Ring angehören, eignen sich zur gezielten Herstellung reaktiver Bruchstücke, die sich spektroskopisch nachweisen lassen. Hierfür sind die Reaktionen von (265)<sup>[130]</sup>, (267)<sup>[131]</sup>, (269)<sup>[132]</sup>, (272)<sup>[133]</sup>, (274)<sup>[134]</sup> und (277)<sup>[135]</sup>



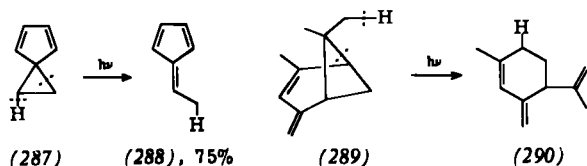
charakteristisch. Sie verlaufen nach der Lichtabsorption ohne weitere energetische Aktivierung und gelangen daher schon bei sehr tiefen Temperaturen. Die Richtung der Ringöffnung bei den Vierringspaltungen ist durch geometrische Faktoren eindeutig bestimmt<sup>[22]</sup>. Dasselbe gilt für die Synthesen von Bullvalen (280)<sup>[136]</sup> und [16]Annulen (282)<sup>[137]</sup>. Bei (283), einer Verbindung mit beträchtlicher konformativer Freiheit, beobachtet man dagegen sowohl Fragmentierung als auch Valenzisomerisierung im Verhältnis  $a:b=3:2$ <sup>[138]</sup>. (285) reagiert aus konformativen Gründen durch conrotatorische Öffnung der beiden Ringe gemeinsamen Bindung zu einem Diradikal, das nicht zu Cyclodecatetraen, sondern zu Decapentaen



(286) weiterreagiert<sup>[139]</sup>. Der Erfolg der [6+4]- und [6+6]-Spaltungen in (274) bzw. (277) ist an den Gewinn von sterischer Freiheit und an die stark eingeschränkte konformative Beweglichkeit im Edukt geknüpft.

#### 5.2.2. $\beta$ -Spaltung mit H-Wanderung

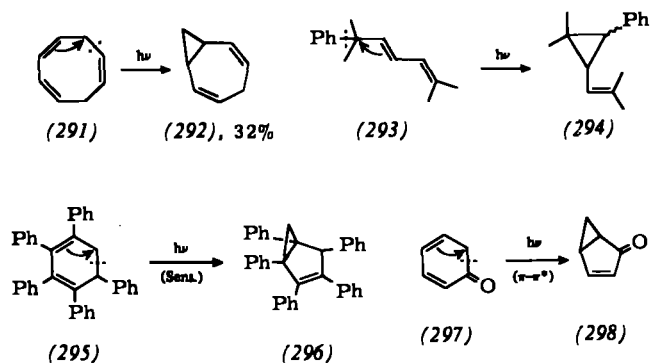
Verhältnismäßig komplizierte Umlagerungen treten ein, wenn nach der Spaltung einer  $\beta$ -ständigen Bindung  $\beta$ - oder  $\gamma$ -H-Atome wandern. In diesem Sinn reagieren (287)<sup>[140]</sup> und



(289)<sup>[141]</sup> unter Ringöffnung und Bildung weiterer Doppelbindungen. Diese Reaktionen ähneln denen von Abschnitt 2.3.3.

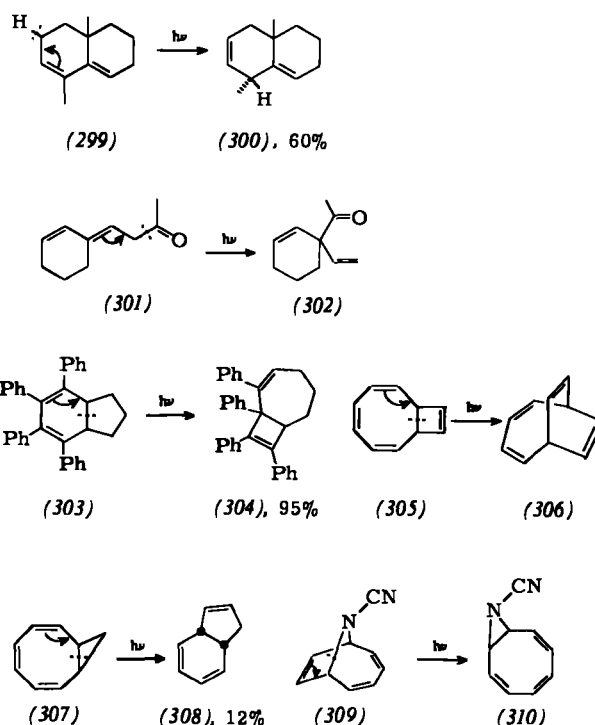
#### 5.2.3. $\beta$ -Spaltung mit 1,2-Verschiebung

Wie bei Monoenen (Abschnitt 2.3.4) und 1,4-Dienen (Abschnitt 3.2.1) gelingen Dreiringsynthesen auch bei offenkettigen und cyclischen 1,3-Dienen. Es können Vinyl-<sup>[142]</sup>, Phenyl-<sup>[143]</sup>, Alkyl-<sup>[144]</sup> und Acylgruppen<sup>[145]</sup> wandern, wie die Beispiele (291), (293), (295) bzw. (297) zeigen. Diese Reaktionen konkurrieren u. a. mit 1,3-Verschiebungen.



#### 5.2.4. 1,3-Verschiebung

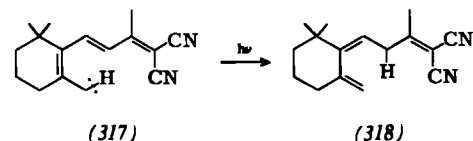
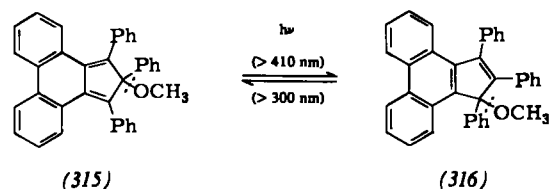
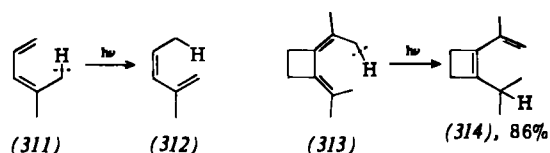
Allylwanderungen verkürzen in Polyenen die Konjugationskette. Neben der Wanderung von H-Atomen wie in (299)<sup>[146]</sup> und Acylgruppen wie in (301)<sup>[147]</sup> interessieren die tiefgreifenden Strukturänderungen, die auftreten, wenn Ringbindungen in Polycyclen verschoben werden. Hierfür sind die Umlagerungen von (303)<sup>[148]</sup>, (305)<sup>[149]</sup>, (307)<sup>[150]</sup> und (309)<sup>[151]</sup> reprä-



sentativ. Es ist nicht geklärt, ob alle diese Reaktionen als Einquantenprozesse verlaufen; die hier gewählte Formulierung ist jedoch besonders übersichtlich.

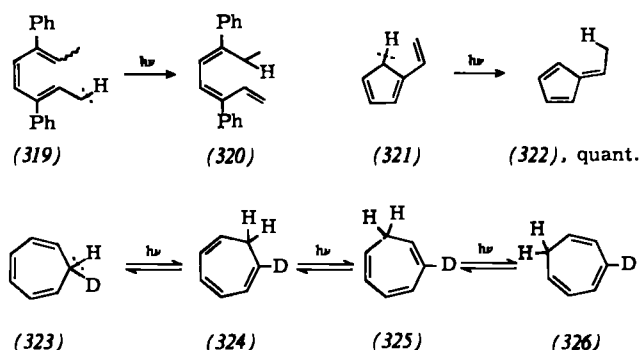
#### 5.2.5. 1,5-Verschiebung

Sollen 1,5-Verschiebungen wirkungsvoll mit Allylwanderungen konkurrieren, so müssen Konformere begünstigt sein, in denen sich die Reaktionszentren in räumlicher Nachbarschaft befinden. So wandern H-Atome in (311)<sup>[152]</sup> sowie in (313)<sup>[153]</sup> und die Methoxygruppe im photochromen System (315) $\rightleftharpoons$ (316)<sup>[154]</sup> an die Enden der Konjugationssysteme. Auch im Trien (317) ist die 1,5-Verschiebung bevorzugt<sup>[155]</sup>. Wiederum dürften geometrische Gründe ausschlaggebend sein<sup>[2c]</sup>.



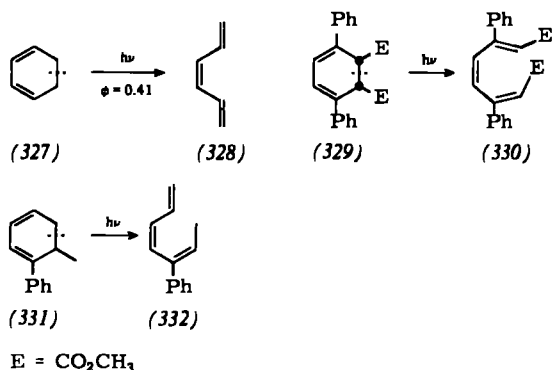
### 5.2.6. 1,7-Verschiebung

Noch wichtiger als bei 1,5-Verschiebungen sind die konformativen Voraussetzungen für 1,7-Wanderungen. Diese Reaktionsweise kann durch große Substituenten wie in (319)<sup>[156]</sup> sowie durch Einbau der Doppelbindungen in Ringe erreicht werden. So reagiert (321) zum Fulven (322), und die Belichtung von (323) ergibt zuerst (324). Aus diesem bildet sich (325) und zuletzt (326)<sup>[157, 158]</sup>.

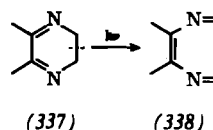
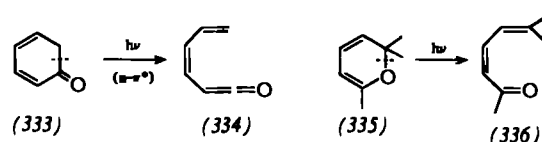


### 5.2.7. Ringöffnungen

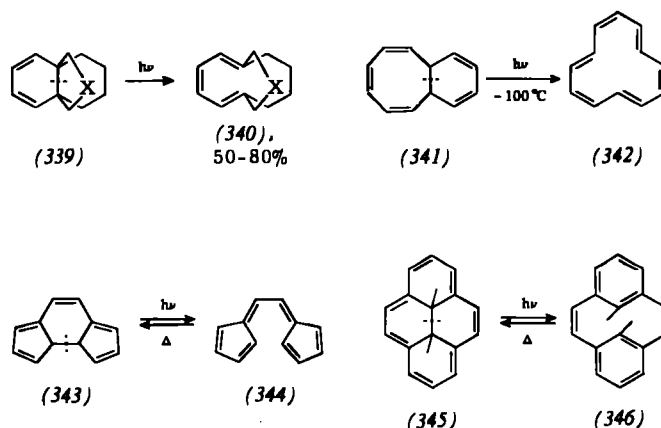
1,3-Cyclohexadiene und höhere Dihydroannulene können durch Spaltung der  $\beta$ -ständigen C—C-Bindung in verlängerte Polyene übergehen. Diese Reaktionen sind der Cyclobutenringöffnung cyclovinylog und eröffnen vielfältige präparative Möglichkeiten. Die 1,3,5-Hexatrien-Bildung ist vor allem dann begünstigt, wenn das Edukt die Halbsesselkonformation und nicht die Halbwannenkonformation bevorzugt



(siehe hierzu die Reaktionsweisen von Lumisterin und Ergosterin im Gegensatz zu Pyrocalciferol und Isopyrocalciferol im Abschnitt 5.9). Die Reaktionen von (327)<sup>[159]</sup>, (329)<sup>[156]</sup> und (331)<sup>[160]</sup> sind typisch für diese Ringöffnungen. Zwar erhält man bei der präparativen Anwendung in der Regel ein Gemisch von Stereoisomeren, und vielfach werden die Hexatriene sogleich Folgephotolysen unterworfen (z. B. Abschnitt 5.7), doch läßt sich zeigen, daß die Ringöffnungen geometrisch günstig zuerst zu (328), (330) bzw. (332) führen. Durch Einbau von Heteroatomen ergeben sich weitere Anwendungsmöglichkeiten, wie die Beispiele (333)<sup>[145]</sup>, (335)<sup>[161]</sup> und (337)<sup>[161, 162]</sup> zeigen. Darüber hinaus eignen sich die Ringöff-

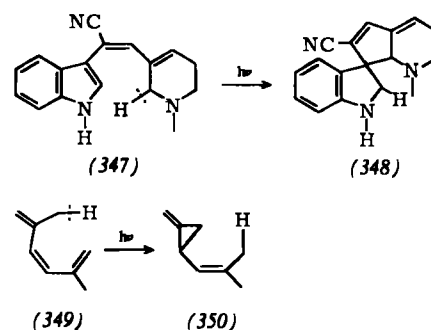


nungen durch Spaltung  $\beta$ -ständiger C—C-Bindungen zur Synthese von cyclischen Polyenen und von Annulenen, wie die folgende Auswahl verdeutlicht. (340)<sup>[163]</sup> besitzt zwei Brückenkopfdoppelbindungen. [12]Annulen (342)<sup>[164]</sup> muß bei tiefer Temperatur hergestellt werden. (343)<sup>[165]</sup> verhält sich photochrom, und das 16- $\pi$ -Elektronen-System (345)  $\rightleftharpoons$  (346)<sup>[166]</sup> ist ein Beispiel für negative oder inverse Photochromie.



### 5.3. Intramolekulare C—H-Addition

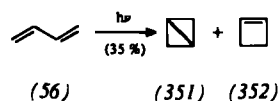
Wie einfache Alkene (Abschnitt 2.4) können auch Polyene geeignet orientierte C—H-Bindungen intramolekular addie-



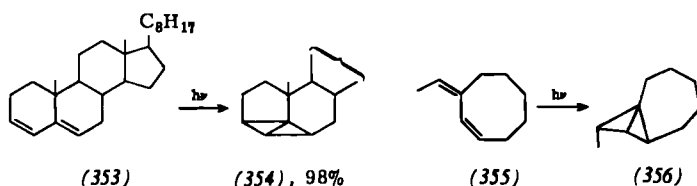
ren. Dies ist von 1,3,5-Trienen mit Alkylgruppen an C-2 bekannt. So reagiert in (347) die Indol-Doppelbindung, und es entsteht die Spiroverbindung (348)<sup>[167]</sup>. Bei der Umsetzung von (349) zu (350)<sup>[168]</sup> handelt es sich dagegen um eine 1,4-Addition der C—H-Bindung an den 1,3-Dienteil des Polyensystems. Die sich aus diesen Reaktionstypen ergebenden synthetischen Möglichkeiten erscheinen noch nicht ausgeschöpft. Dem Typ der 1,2-Addition [analog (347)] entspricht die Bildung der Toxisterine (420) wahrscheinlich durch Photolyse von Präcalciferol (410) (siehe Abschnitt 5.9 und <sup>[168c]</sup>).

#### 5.4. Bicyclobutanbildung

Die Belichtung von (56) führt zur  $\alpha$ -Spaltung (siehe Abschnitt 5.1) und daneben zur Valenzisomerisierung; dabei erhält man Bicyclobutan (351) und Cyclobuten (352). Die Bicyclobutanbildung ist deutlich benachteiligt, obwohl die Verbindung aus der vorwiegend vorhandenen *s-trans*-Konformation von (56) entstehen kann und nicht das energiereichere *s-cis*-Konformer erfordert. Das Ausbeuteverhältnis (351)/(352) beträgt 1:16 in Isooctan; 1:7 in Ether und 1:6 in Ether bei Gegenwart von (CuCl)<sub>2</sub><sup>[169]</sup>. Bei 3,5-Cholestadien

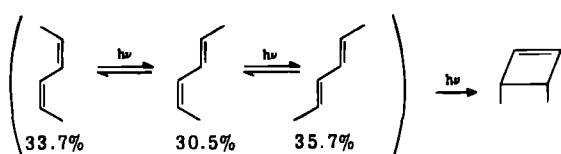


(353) mit festgelegter *s-trans*-Konformation ist ein Cyclobutenringschluß nicht möglich, und das Bicyclobutan (354) bildet sich jetzt mit hoher Ausbeute<sup>[170]</sup>. Ebenso schafft die Kombination von exo- und endocyclischen Doppelbindungen in (355) gute Voraussetzungen für die Synthese von (356)<sup>[171]</sup>.

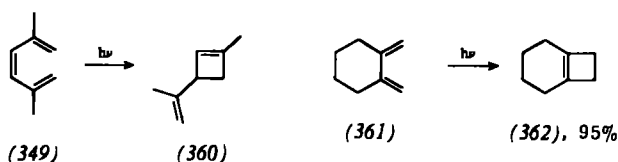
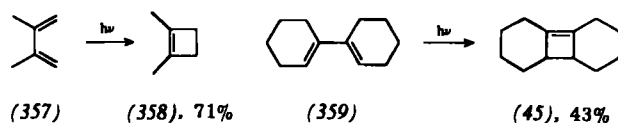


#### 5.5. Cyclobutenringschluß

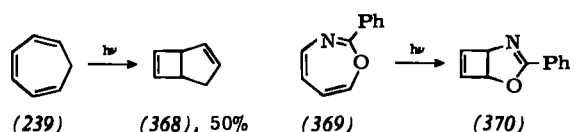
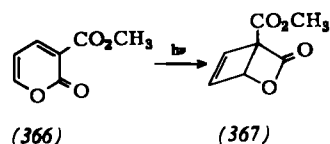
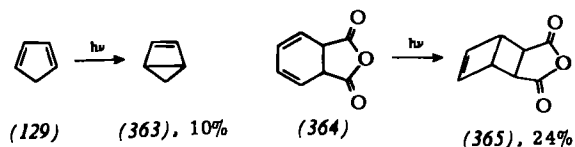
Der Cyclobutenringschluß sollte in offenkettigen 1,3-Dienen aus geometrischen Gründen zwingend conrotatorisch, in cyclischen 1,3-Dienen (mindestens bis zum Siebenring) dagegen disrotatorisch verlaufen<sup>[2c]</sup>. Als zwangsläufig einstufige Reaktion war diese Cyclisierung Gegenstand ausführlicher quantenmechanischer Rechnungen<sup>[2a, 172]</sup>. In der Praxis wird jedoch das stereochemische Ergebnis von meist schnell ablaufenden *E/Z*-Isomerisierungen der Ausgangsdien e beeinflusst. 2,4-Hexadien (Isomerengemisch) reagiert zu *cis*-Dimethylcyclobuten<sup>[173]</sup>; die Synthese des Grundkörpers (352) ist im vorangehenden Abschnitt beschrieben. Die Cyclobuten-Ausbeuten lie-



gen höher, wenn Substituenten oder Ringe die *s-cis*-Konformationen der Diene begünstigen [(357)<sup>[174]</sup>, (359)<sup>[174]</sup>, (349)<sup>[168a, 168b]</sup>] oder erzwingen [(361)<sup>[175]</sup>] (Beispiele aus der Vitamin-D-Photochemie siehe Abschnitt 5.9).



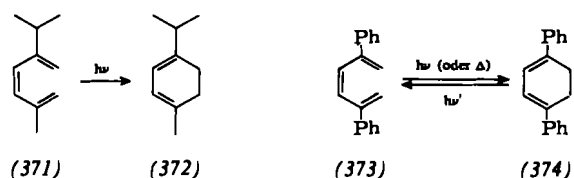
Zahlreich sind die Cyclobutenringschlüsse bei cyclischen 1,3-Dienen<sup>[176]</sup>. Besonderes Interesse verdienen die Synthesen von (363)<sup>[177]</sup>, der Ausgangsstoffe (365)<sup>[178]</sup> für Dewar-Benzol und (367)<sup>[179]</sup> für Methyl-cyclobutadiencarboxylat sowie die Ringverengungen in Cycloheptatrienen wie (239)<sup>[176]</sup> und entsprechenden Heterocyclen, z.B. (369)<sup>[180]</sup>. Die Bereitschaft zur Cyclobutenbildung scheint vor allem bei Sieben-



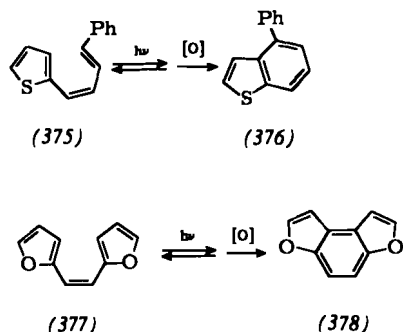
ringsystemen stark ausgeprägt<sup>[181]</sup>. 1,3-Cyclohexadien-Derivate in der Halbwannenkonformation (vgl. Abschnitt 5.2.6 und 5.9) sind ebenfalls gut geeignet für diesen Reaktionstyp. Nahezu alle Cyclobutene bilden bei mäßig erhöhter Temperatur unter Energieabgabe die Ausgangsdien zurück.

#### 5.6. 1,3-Cyclohexadienringschluß

Geeignete 1,3,5-Hexatriene mit zentraler *cis*-Doppelbindung cyclisieren nach der Lichtanregung nicht nur zu Vinylcyclobutenen (vgl. Abschnitt 5.5), sondern auch zu 1,3-Cyclohexadienen. Voraussetzung für gute Ausbeuten bei acyclischen Vertretern sind Substituenten in den 2-Stellungen wie in (371)<sup>[168a, 168b]</sup> und (373)<sup>[182]</sup>. Die notwendigen *s-cis,s-cis*-Konformere lassen sich auch durch Einbau einer oder mehrerer Doppelbindungen in Ringe begünstigen. Dies wird genutzt bei der Photolyse von Präcalciferol (s. Abschnitt 5.9) und den Synthesen von (376)<sup>[183]</sup> sowie (378)<sup>[184]</sup>. In den

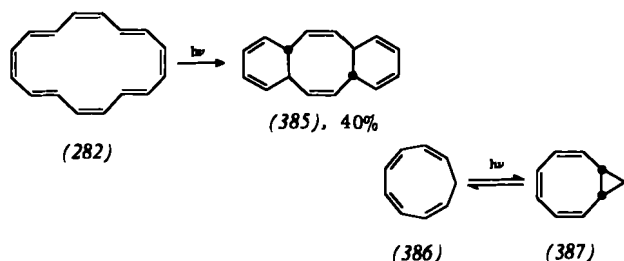
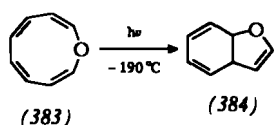
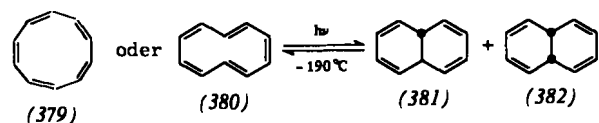


beiden letzten Fällen folgt auf die reversible Cyclisierung ein Oxidationsschritt (mit  $O_2$ ,  $I_2$  und dgl.). Dieser Reaktionstyp



hat seine Hauptbedeutung bei der (Dihydro-)Phenanthrensynthese aus *cis*-Stilbenen unter Beteiligung von Benzolringen<sup>[185]</sup>.

Im Zusammenhang mit der Alkenphotolyse interessiert auch die Ringverengung von Annulenen und ähnlichen Verbindungen. (379) oder (380)<sup>[186]</sup> und (383)<sup>[187]</sup> bilden dabei bicyclische Produkte, während [16]Annulen (282) zwei Ringschlüsse zum Tricyclus (385)<sup>[188]</sup> erleidet. Schließlich geht Cyclononatrien (386) – im Gegensatz zu (383) – den cyclovinylgen Ringschluß zum Cyclooctatrien-Derivat (387) ein<sup>[189]</sup>.

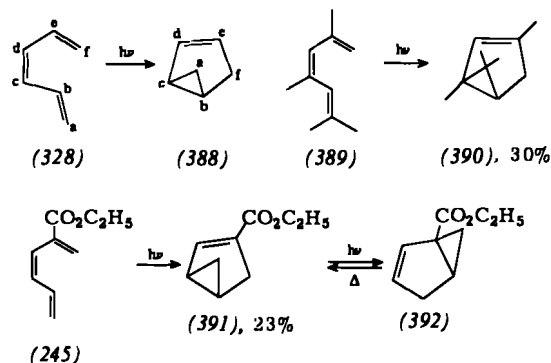


Angesichts ausreichender Energieüberschüsse nach der Lichtabsorption ist zu vermuten, daß die beobachteten Selektivitäten auch bei diesen Reaktionsbeispielen konformativ gesteuert sind.

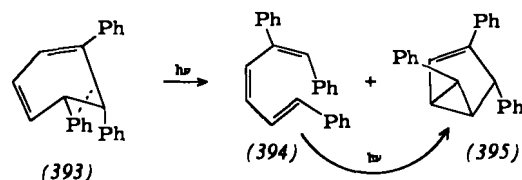
### 5.7. Bicyclo[3.1.0]hexen-Bildung

1,3,5-Hexatriene mit zentraler *cis*-Doppelbindung können in der Regel zu Bicyclo[3.1.0]hexenen valenzisomerisieren, wie dies bei der Bildung von Suprasterin aus Vitamin  $D_2$  (siehe

Abschnitt 5.9) bekannt ist. Dieser Reaktionstyp ist der Bicyclobutanbildung aus 1,3-Dienen (Abschnitt 5.4) vinylog<sup>[190]</sup> und gelingt schon mit (328)<sup>[191]</sup>, jedoch sind die Ausbeuten bei (389)<sup>[192]</sup> oder (245)<sup>[121,193]</sup> höher, da die hierfür erforderlichen Konformere in größerer Gleichgewichtskonzentration vorliegen<sup>[2c,168a,168b]</sup>. Zur präparativen Gewinnung der Bicyclohexene ist es häufig nicht nötig, die Hexatriene zu

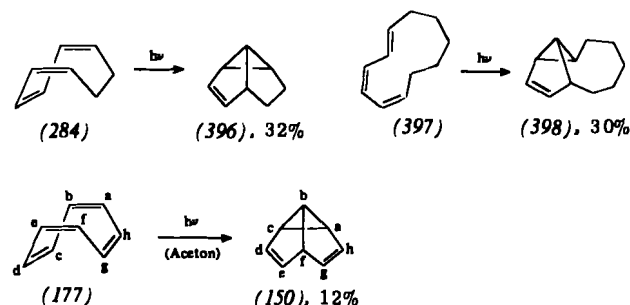


isolieren, sondern man kann von 1,3-Cyclohexadienen wie (393)<sup>[194]</sup> ausgehen. (395) entsteht auch durch Photolyse von



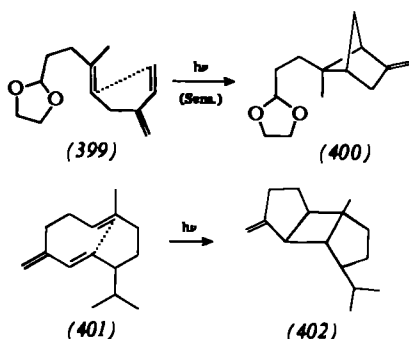
isoliertem (394)<sup>[194]</sup>. Ob auch die  $\beta$ -Spaltung von (393) mit 1,2-Verschiebung zur Bildung von (395) (vgl. Abschnitt 5.2.3) beiträgt, bedarf weiterer Klärung.

Auch cyclische Polyene wie (284)<sup>[195]</sup>, (177)<sup>[196]</sup> und (397)<sup>[197]</sup> sind zur Bicyclo[3.1.0]hexen-Bildung fähig. Für die Synthese von (398) scheint erwiesen, daß zuerst der Dreiring und dann der Fünfring geschlossen wird<sup>[197]</sup>. Es ist aber nicht sicher, ob diese Reihenfolge in allen Fällen gilt.

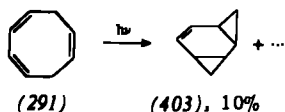


### 5.8. Intramolekulare Cycloadditionen

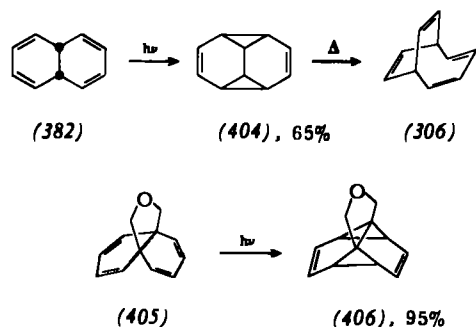
Intramolekulare [2+2]-Cycloadditionen von Polyenen werden zur Synthese oder Umwandlung von Sesquiterpenen genutzt, die als Duft- und Geschmacksstoffe Bedeutung haben. So ist die Überkreuz-Photocycloaddition von (399) zu (400) Ausgangspunkt einer  $\alpha$ - und  $\beta$ -*trans*-Bergamoten-Synthese<sup>[198]</sup>; Germacren-D (401) geht bei direkter Belichtung (Paralleladdition) in  $\beta$ -Bourbonen (402) über<sup>[199]</sup>.



Die intramolekulare [4+2]-Cycloaddition von (291) verläuft uneinheitlich; es konkurrieren weitere Reaktionen [z. B. zu (292)]<sup>[138, 200]</sup>.



Mit guter Ausbeute verläuft die [4+4]-Cycloaddition von (382) bei  $-100^\circ\text{C}$  zu (404), das thermisch in (306) über-



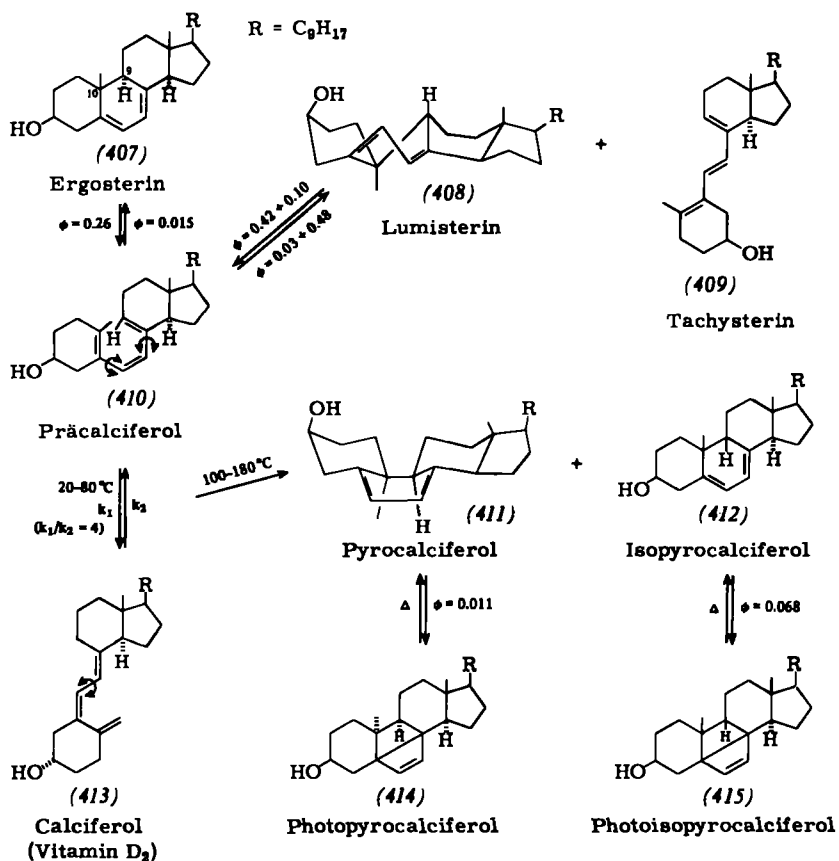
geht<sup>[201]</sup>. Noch ergiebiger ist die Photoreaktion des Propellans (405) bei  $-78^\circ\text{C}$ <sup>[202]</sup>. Vor allem die zuletzt genannten Photocycloadditionen scheinen von den besonders günstigen geometrischen Verhältnissen zu profitieren.

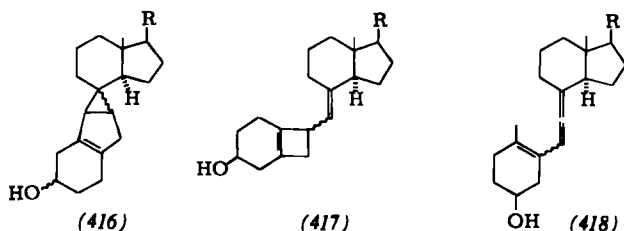
Über Alkylketten unterschiedlicher Länge verknüpfte Bispyrone<sup>[203]</sup> und 1,2,4-Triazolo[4,3-*a*]pyridine<sup>[204]</sup> enthalten zwei getrennte Polyensysteme, die nach der Lichtabsorption miteinander im Sinne von [2+2]-, [2+4]- und [4+4]-Additionen intramolekular reagieren. Diese Umsetzungen stehen an der Grenze zwischen intra- und intermolekularen Reaktionen.

Sonderfälle sind die intramolekularen [2+2]-Photocycloadditionen von über zwei Arenringe konjugierten Doppelbindungen in *o,o'*-Bis(2-arylviny)biphenylen, die zu *trans,trans*-1,2-Diaryl-1,2,2a,10b-tetrahydrocyclobuta[1]-phenanthrenen führen<sup>[205]</sup>.

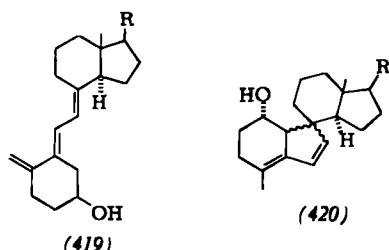
## 5.9. Vitamin-D-Photochemie

Bei den komplizierten Umwandlungen in der Vitamin-D-Reihe erlangte die Konformationsanalyse erhebliche Bedeutung<sup>[206]</sup>. Zur industriellen Herstellung von (413) (Calciferol, Vitamin D<sub>2</sub>) wird Ergosterin (407) [bevorzugt Halbsesselkonformation wie (408)] meist in Ether unter Kühlung belichtet. Durch Öffnung des Cyclohexadienrings bildet sich conrotatorisch<sup>[2b]</sup> Präcalciferol (410), welches sich oberhalb  $20^\circ\text{C}$  durch 1,7-H-Wanderung zu Calciferol (413) umlagert. Dieses kristallisiert und wird abgetrennt. Die Mutterlaugen enthalten (407), (408) und (409). Diese Verbindungen setzen sich photolytisch ins Gleichgewicht mit (410) und können daher in den Prozeß zurückgeführt werden. Bei den photochemischen Cyclisierungen von Präcalciferol (410) sorgt die energieärmste und daher bevorzugte *cZc*-Schraubenkonformation für die *trans*-Beziehung der Substituenten in 9- und 10-Stellung von (407) und



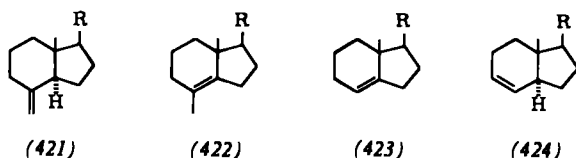


Suprasterin I und II



5,6-*trans*-Calciferol

Toxisterin



(408) (Conrotation). Im Gegensatz dazu erhält man (411) und (412) (formal disrotatorisch ab Präcalciferol), wenn das 4:1-Gleichgewichtsgemisch aus (413) und (410) erhitzt wird. Hierbei kommen offenbar in geringerer Konzentration vorliegende Konformere der Gleichgewichtspartner zum Zug, die dann mit kleinerer Aktivierungsenergie cyclisieren, so wie das gleichermaßen aus der Analyse der Orbitalsymmetrie für Ringschlüsse von Hexatrienen abgeleitet wurde<sup>[2b]</sup>. Anders als Ergosterin (407) und Lumisterin (408) erleiden Pyrocalciferol (411) und Isopyrocalciferol (412) (mit Halbwannenkonformation) beim Belichten den geometrisch günstigen Cyclobutenringschluß zu den Produkten (414) und (415), die beim Erhitzen (411) bzw. (412) rückbilden.

Die Notwendigkeit der Kühlung während der Photolyse von (407) und der anschließenden Erwärmung zur Bildung von (413) erklärt sich aus der Lichtempfindlichkeit von (413). Wie für *cZt*-Konformere erwartet, entstehen aus (413) bei Belichtung (416) (Bicyclohexenbildung), (417) (Cyclobutenringschluß, zwei Stereoisomere), (418) ( $\alpha$ -H-Verschiebung, zwei Stereoisomere) und (419) (geometrische Isomerisierung); einige dieser Verbindungen sind giftig. Zusätzlich liefert die Belichtung von (407)/(410) die Toxisterine (420) [intramolekulare C—H-Addition von (410), drei Stereoisomere] und die Fragmentierungsprodukte (421), (422) [ $\alpha$ -Spaltung von (413)] sowie (423), (424)<sup>[207]</sup> [ $\alpha$ -Spaltung von (410)].

Der Umwandlung von (407) über (410) zu Vitamin D<sub>2</sub> (413) entspricht die Photoreaktion von 7-Dehydrocholesterin über Prävitamin D<sub>3</sub> zu Vitamin D<sub>3</sub>, das in großem Umfang als Futtermittelzusatz dient<sup>[208]</sup>.

## 6. Ausblick

Die vor allem in jüngster Zeit stürmische Entwicklung der Alkenphotochemie<sup>[209]</sup> hat zu einer großen Zahl von Reaktionstypen geführt. Viele davon sind präparativ und industriell

verwertbar oder haben biologische und ökologische Bedeutung. Es ist nicht daran zu zweifeln, daß sich weitere nützliche Reaktionstypen entdecken lassen werden, die in Konkurrenz zu den in diesem Aufsatz beschriebenen verlaufen. Die systematische Ordnung des bisher bekannten Materials nach Substanzklassen und nach dem chemischen Ergebnis kann weitere mechanistische und theoretische Bemühungen nicht ersetzen. Diese Ordnung ist aber besonders gut geeignet, die zum Teil sehr komplizierten Reaktionsweisen unabhängig von der derzeit bekannten Zahl der Beispiele gleichgewichtig zu behandeln. Auf diese Weise erhält man wertvolle Anhaltspunkte für die produktbestimmenden Effekte bei photochemischen Überschußdesaktivierungen und kann neben den Fragen der Stereoselektivität auch jene der Orientierungs- und Regio-Selektivitäten empirisch angehen, ohne daß hierfür Absolutberechnungen auf der Grundlage quantenmechanischer Modelle Voraussetzung wären. Der Vergleich charakteristischer Beispiele für alle bekannten Reaktionstypen betont die Besonderheiten von Einzelfällen. Dieses Vorgehen ist aber kein Nachteil, sondern geradezu Voraussetzung für den Erfolg bei der Suche nach neuen Reaktionstypen und nach Ausbeuterverbesserungen durch chemische Modifikation oder Variation der Reaktionsbedingungen. Umgekehrt läßt die gewählte Betrachtungsweise erkennen, welche Einzelbeispiele wegen zu vieler gleichgewichtiger Möglichkeiten der Produktbildung bestenfalls schlechte Ausbeuten ergeben müssen. Ein Überblick zu den in Frage kommenden Reaktionsweisen kann für die ungelösten Probleme ebenso wichtig sein wie experimentell begründete mechanistische Kenntnisse. Für weitere praktische Anwendungen und ein vertieftes Verständnis der Alkenphotolyse dürfte die verstärkte Beachtung von Konformationseffekten<sup>[2c]</sup> unumgänglich sein.

*Mein Dank gilt zuerst meinen Mitarbeitern, die an den angeführten eigenen Arbeiten beteiligt waren: R. Dyllick-Brenzinger, H.-W. Gräter, E. Jostkleigrewe, K. Krieger, C. Küchel, K. Rösch, M. Stark, E. Teufel und I. Zimmermann. Diese Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie wirkungsvoll unterstützt und ermöglicht. Hierfür gilt unser aller Dank.*

Eingegangen am 25. Februar 1977 [A 202]

- [1] Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie. Thieme, Stuttgart 1975/76, Bd. IV/5a, b.
- [2] a) G. Quinkert, Angew. Chem. 87, 851 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 790 (1975); b) R. B. Woodward, R. Hoffmann, ibid. 81, 797 (1969) bzw. 8, 781 (1969); c) G. Kaupp: The Woodward Hoffmann-Rules and Thereafter. Universität Freiburg 1974/75.
- [3] J. B. Birks: Photophysics of Aromatic Molecules. Interscience, New York 1970.
- [4] P. Borrell, P. Cashmore, Trans. Faraday Soc. 65, 1595 (1969).
- [5] J. R. Dacey, J. G. F. Littler, Can. J. Chem. 47, 3871 (1969); B. Atkinson, J. Chem. Soc. 1952, 2684.
- [6] J. R. Tyerman, Trans. Faraday Soc. 65, 2948 (1969).
- [7] V. P. Zabransky, R. W. Carr, J. Am. Chem. Soc. 98, 1130 (1976); J. Phys. Chem. 79, 1618 (1975); W. G. Clark, D. W. Setser, E. E. Siefert, ibid. 74, 1670 (1970); I. S. E. McIntosh, G. B. Porter, Can. J. Chem. 50, 2313 (1972); R. A. Cox, K. F. Preston, ibid. 47, 3345 (1969); H. M. Frey, R. Walsh, Chem. Commun. 1969, 159; M. L. Halberstadt, J. Crump, J. Photochem. 1, 295 (1973).
- [8] T. Kappe, E. Ziegler, Angew. Chem. 86, 529 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 491 (1974).
- [9] H. E. Zimmerman, O. H. Paskovich, J. Am. Chem. Soc. 86, 2149 (1964).
- [10] R. S. Becker, I. Kolc, W. Rothman, J. Am. Chem. Soc. 95, 1269 (1973).
- [11] H. Hara, I. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Jpn. 47, 1543 (1974).
- [12] G. J. Collin, Can. J. Chem. 51, 2853 (1973).
- [13] W. A. Guillory, G. H. Andrews, J. Chem. Phys. 62, 3208 (1975).
- [14] S. A. McNeely, P. J. Kropp, J. Am. Chem. Soc. 98, 4319 (1976).



- [15] P. J. Kropp, H. G. Fravel, T. R. Fields, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 840 (1976); mit 18 % Ausbeute konkurriert die 1,3-Wasserstoffverschiebung zu 2,3-Dimethyl-1-buten; verwandte Beispiele: S. S. Hixson, *ibid.* **97**, 1981 (1975); J. A. Pincock, R. Morchat, D. R. Arnold, *ibid.* **95**, 7536 (1973); J. Rajfi, C. Trojanowsky, *Tetrahedron* **32**, 1751 (1976); H. Dürr, Justus Liebig's Ann. Chem. **723**, 102 (1969).
- [16] H. E. Zimmerman, C. J. Samuel, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 4025 (1975).
- [17] W. Wetter, A. Hartmann, M. Regitz, *Chem. Ber.* **111** (1978), im Druck; weitere Cyclopropenphotolysen: J. A. Pincock, R. Morchat, D. R. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 7536 (1973); L. Schrader, W. Hartmann, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 3995.
- [18] T. Suzuki, T. Sonoda, S. Kobayashi, H. Taniguchi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 180.
- [19] R. J. Norstrom, H. E. Gunning, O. P. Strausz, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 1454 (1976).
- [20] A. S. Kende, Z. Goldschmidt, R. F. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 7606 (1970).
- [21] G. Laban, R. Mayer, *Z. Chem.* **12**, 20 (1972); dort auch Eliminierung von C=S und SO<sub>2</sub>.
- [22] G. Kaupp, M. Stark, *Chem. Ber.* **110**, 3084 (1977).
- [23] J. Saltiel, L. S. N. Lim, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 5404 (1969).
- [24] Jüngere Übersicht siehe [1], dort S. 734ff.
- [25] G. Kaupp, M. Stark, *Angew. Chem.* **89**, 555 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16**, 552 (1977); es ist denkbar, daß die Bildung von (48) über das Dihydrophenanthren-Derivat von (47) – vgl. [185] – verläuft; Hg-sensibilisierte Reaktionen von 3,4-Dimethyl-cyclobuten: R. Srinivasan, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 7557 (1969); thermisch überlegene Beispiele: W. Eberbach, *Chem. Ber.* **108**, 1052 (1975).
- [26] I. M. Labrum, J. Kolc, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 2636 (1974); vgl. J. Kolc, J. W. Downing, A. P. Manzara, J. Michl, *ibid.* **98**, 930 (1976).
- [27] Übersichten siehe [1], dort S. 278ff. und 360ff.
- [28] M. J. Jorgenson, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 6432 (1969); Anwendungen in der Naturstoffsynthese: A. Balmain, *J. Chem. Soc. Perkin II* **1975**, 1253.
- [29] G. Kaupp, M. Stark, E. Teufel, H.-W. Gräter, noch unveröffentlicht.
- [30] R. D. Doepker, P. Ausloos, *J. Chem. Phys.* **42**, 3746 (1965).
- [31] Y. Inoue, S. Takamuku, H. Sakurai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **48**, 3101 (1975).
- [32] D. R. Paulson, F. Y. N. Tang, R. B. Sloan, *J. Org. Chem.* **38**, 3967 (1973); weitere Beispiele: H. Elchenberger, R. H. Wolf, O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* **59**, 1253 (1976); zit. Lit.
- [33] F. Marti, H. Wehrli, O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* **56**, 1078 (1973).
- [34] D. W. Boykin, R. E. Lutz, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 5046 (1964); homologe Reaktionen in Sechsringen: H. Hart, C.-T. Peng, E.-m. Shih, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 1641.
- [35] S. J. Cristol, G. A. Lee, A. L. Noreen, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 7067 (1973); dort zahlreiche Beispiele.
- [36] S. S. Hixson, T. P. Cutler, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 3031, 3032 (1973); weitere Beispiele nach dem Singulettmechanismus: S. S. Hixson, *ibid.* **98**, 1271 (1976); Konkurrenz von Alkyl- und H-Wanderung: C. Manning, J. McCullough, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 75.
- [37] R. Yamaguchi, S. Arimatsu, M. Kawanisi, *Chem. Lett.* **1973**, 121.
- [38] H. E. Zimmerman, *Angew. Chem.* **81**, 45 (1969); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **8**, 1 (1969); weitere Beispiele: D. I. Schuster, B. M. Resnick, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 6223 (1974); Fünfringanaloga: H. E. Zimmerman, R. D. Little, *ibid.* **96**, 4623 (1974); Beispiele aus der Steroidreihe: L. J. Dolby, M. Tuttle, *J. Org. Chem.* **40**, 3786 (1975); Stereoselektivitäten: D. I. Schuster, R. H. Brown, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 28.
- [39] R. A. Cormier, W. C. Agosta, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 618 (1974); die zahlreichen sog. Oxa-di- $\pi$ -methanumlagerungen mit 1,2-Acyverschiebung verlaufen in der Regel nach Lichtabsorption durch die Carbonylgruppe, wenn nicht der Alkenteil langwellig absorbiert: W. G. Dauben, G. Lodder, J. D. Robbins, *Nouv. J. Chim.* **1**, 243 (1977); zit. Lit.; 1,2-Wanderung von Ethoxycarbonylgruppen: M. Ikeda, S. Matsugaskita, F. Tabusa, Y. Tamura, *J. Chem. Soc. Perkin I* **1977**, 1166.
- [40] S. J. Cristol, G. A. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 7554 (1969); weitere Beispiele: S. J. Cristol, R. P. Micheli, *J. Org. Chem.* **40**, 667 (1975).
- [41] P. J. Kropp, *Pure Appl. Chem.* **24**, 585 (1970); Dekonjugierung  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Carbonylverbindungen: C. A. McDowell, S. Sifniades, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 4606 (1962); S. Majeti, T. W. Gibson, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 4889.
- [42] J. Meinwald, C. W. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 4923 (1967); zur photochemischen Rückreaktion vgl. [28] und I. Bašnák, J. Farkaš, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 4379.
- [43] W. C. Agosta, A. B. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 5513 (1971); weitere stereochemische Untersuchungen: J. Gloor, K. Schaffner, *ibid.* **97**, 4776 (1975).
- [44] R. L. Cargill, A. B. Sears, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 6084 (1970).
- [45] L. Kaplan, D. J. Rausch, K. E. Wilzbach, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 8638 (1972).
- [46] I. M. Tegmo-Larsson, H. U. Gonzenbach, K. Schaffner, *Helv. Chim. Acta* **59**, 1376 (1976).
- [47] J. Wiemann, N. Thoai, F. Welsbuch, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 2983.
- [48] M. J. Jorgenson, N. C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 1698 (1963); weitere Beispiele: R. A. Cormier, W. L. Schreiber, W. C. Agosta, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 729.
- [49] Weitere Beispiele: A. B. Smith, W. C. Agosta, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 1961 (1973); A. A. Dzakupasu, S. E. V. Phillips, J. R. Scheffer, J. Trotter, *ibid.* **98**, 6049 (1976).
- [50] H. D. Scharf, *Tetrahedron* **23**, 3057 (1967); weitere Beispiele: T. Hiyama, S. Fujita, H. Nozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **45**, 2797 (1972); N. Filipescu, D. S. C. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 5990 (1972); W. Herz, V. S. Iyer, M. G. Nair, J. Saltiel, *ibid.* **99**, 2704 (1977).
- [51] M. A. Q. Khan, J. D. Rosen, D. J. Sutherland, *Science* **164**, 318 (1969); weitere ökologisch bedeutsame Beispiele: G. W. Ivie, J. E. Casida, *J. Agr. Food Chem.* **19**, 405 (1971); S. Gäh, H. Parlar, F. Korte, *Tetrahedron* **30**, 1145 (1974); Sechsringsynthesen: M. Julla, M. Maumy, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1969**, 2427.
- [52] A. Marchesini, U. M. Pagnoni, A. Pinetti, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 4299; entsprechende Reaktionen neben C–H-Addition: S. Ayral-Kaloustian, S. Wolff, W. C. Agosta, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 5984 (1977).
- [53] H. E. Zimmerman, R. D. Little, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 5143 (1974).
- [54] Bei der Gasphasen-Belichtung von Cycloocten und Cyclononen werden mehrere intramolekulare C–H-Additionen neben Ringöffnungen zu 1,7-Octa- bzw. 1,8-Nonadien und Fragmentierungen beobachtet: Y. Inoue, K. Moritsugu, S. Takamuku, H. Sakurai, *J. Chem. Soc. Perkin II* **1976**, 569; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **49**, 1147 (1976); S. Takamuku, K. Moritsugu, H. Sakurai, *ibid.* **44**, 2563 (1971).
- [55] S. J. Cristol, T. D. Ziebarth, G. A. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 7844 (1974); vgl. die verwandten Reaktionen des Gallenfarbstoffs Biliverdin IX $\delta$  zu Neobiliverdin IX $\delta$ : M. Choussy, M. Barbier, C. R. Acad. Sci. C **282**, 619 (1976).
- [56] J. M. Hornback, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 6773 (1974); vgl. S. Geresch, O. Levy, Y. Markovits, A. Shani, *Tetrahedron* **31**, 2803 (1975).
- [57] H. Prinzbach, M. Klaus, W. Mayer, *Angew. Chem.* **81**, 902 (1969); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **8**, 883 (1969); Grundkörper: A. de Meijere, D. Kaufmann, O. Schallner, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 3835; weitere Beispiele: H. Prinzbach, W. Eberbach, G. von Véh, *Angew. Chem.* **77**, 454 (1965); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **4**, 436 (1965); P. K. Freeman, D. G. Kuper, V. N. M. Rao, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 3301.
- [58] E. Wiskot, P. v. R. Schleyer, *Angew. Chem.* **79**, 680 (1967); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **6**, 694 (1967); jüngeres Beispiel: T. Sasaki, S. Eguchi, F. Hibi, O. Hiroaki, *J. Org. Chem.* **40**, 845 (1975).
- [59] A. de Meijere, D. Kaufmann, O. Schallner, *Angew. Chem.* **83**, 404 (1971); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **10**, 417 (1971); die Reaktion könnte auch als 1,2-Verschiebung formuliert werden; vgl. Abschnitt 2.3.4.
- [60] M. Sinder-Kulyk, W. H. Laarhoven, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 1052 (1976).
- [61] S. Takamuku, H. Sakurai, *J. Phys. Chem.* **73**, 1171 (1969).
- [62] B. C. Roquette, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3700 (1963); schon in Lösung werden Acetylen (18) und polymerisierendes Glyoxal bei der Photolyse von 1,4-Dioxin erhalten (siehe [29]).
- [63] G. Kaupp, H. Prinzbach, *Justus Liebig's Ann. Chem.* **725**, 52 (1969).
- [64] Z. Berkovitch-Yellin, M. Lahav, L. Leiserowitz, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 918 (1974).
- [64a] G. Kan, M. T. Thomas, V. Snieckus, *Chem. Commun.* **1971**, 1022.
- [65] A. A. Gorman, J. B. Sheridan, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 2569; G. Linstrumelle, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1971**, 642; (134) setzt sich unter den Reaktionsbedingungen zum Quadricyclan um (vgl. Abschnitt 3.3); zur entsprechenden Isomerisierung von 3-Vinyl- oder 3-Phenylcyclopropenen zu Cyclopentadienen bzw. Inden-Derivaten siehe A. Padwa, T. J. Blacklock, D. Getman, N. Hatanaka, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 2344 (1977); H. E. Zimmerman, S. M. Aasen, *ibid.* **99**, 2342 (1977).
- [66] Jüngere Beispiele: M. J. Bullivant, G. Pattenden, *J. Chem. Soc. Perkin I* **1976**, 256.
- [67] H. E. Zimmerman, R. J. Boettcher, W. Braig, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 2155 (1973); weitere Beispiele: H. E. Zimmerman, B. R. Cotter, *ibid.* **96**, 7445 (1974).
- [68] H. E. Zimmerman, J. D. Robbins, R. D. McKelvey, C. J. Samuel, L. R. Sousa, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 1974, 4630 (1974).
- [69] G. Kaupp, *Justus Liebig's Ann. Chem.* **1973**, 844.
- [70] P. S. Mariano, J.-k. Ko, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 8670 (1973); **94**, 1766 (1972); weiteres Beispiel: P. S. Mariano, D. G. Watson, E. Bay, *Tetrahedron* **33**, 11 (1977).
- [71] W. Reusch, D. W. Frey, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 5193.
- [72] P. S. Mariano, R. B. Steitle, D. G. Watson, M. J. Peters, E. Bay, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 5899 (1976).
- [73] H. E. Zimmerman, R. W. Binkley, R. S. Givens, G. L. Grunewald, M. A. Sherwin, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 3316 (1969).
- [74] H. Prinzbach, H. G. Schmidt, *Chem. Ber.* **107**, 1988 (1974).
- [75] R. C. Hahn, L. J. Rothman, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 2409 (1969); weiteres Beispiel: G. W. Klumpp, G. Ellen, J. J. Vrieling, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 2991.
- [76] P. Carstensen, *Makromol. Chem.* **135**, 219 (1970); **142**, 131 (1971).
- [77] M. A. Golub, *Pure Appl. Chem.* **30**, 105 (1972).
- [78] H. E. Zimmerman, J. A. Pincock, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 2957 (1973).
- [79] R. C. Cookson, V. N. Gogte, J. Hudec, N. A. Mirza, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 3955; photochemische 1,3-H-Verschiebungen lassen sich

- mit Rhodium(I)-chlorid katalysieren: R. G. Salomon, N. E. Sanadi, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 6214 (1975).
- [80] P. Scribe, C. Nouet, J. Wiemann, *Tetrahedron Lett.* 1970, 4375.
- [81] M. Pasternak, B. Fuchs, *Helv. Chim. Acta* 55, 2643 (1972); s. auch W. Eberbach, *Chem. Ber.* 107, 3287 (1974).
- [82] T. W. Gibson, W. F. Erman, *J. Org. Chem.* 37, 1148 (1972); 3,3-Verschiebungen mit 1,5-Cyclodecadien: H. Gotthardt, G. S. Hammond, *Chem. Ber.* 109, 3767 (1976).
- [83] A. Padwa, J. Masaracchia, V. Mark, *Tetrahedron Lett.* 1971, 3161.
- [84] J. Meinwald, H. Tsuruta, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 2579 (1970).
- [85] H. E. Zimmerman, G. L. Grunewald, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 183 (1966); zur [4+4]-Photospaltung von 1,5-Cyclooctadien siehe E. Kloster-Jensen, J. Wirz, *Helv. Chim. Acta* 58, 162 (1975).
- [86] R. D. Miller, E. Hedaya, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 5401 (1969); G. Maier, H.-G. Hartan, T. Sayrac, *Angew. Chem.* 88, 252 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 226 (1976).
- [87] R. D. Miller, D. L. Dolce, V. Y. Merritt, *Tetrahedron Lett.* 1976, 1845; S. F. Nelsen, J. P. Gillespie, *ibid.* 1969, 5059.
- [88] Übersichten: J. G. Burr, *Adv. Photochem.* 6, 193 (1968); P. A. Cerutti: siehe [1], dort S. 1530ff.; jüngere Modellversuche: N. J. Leonard, R. L. Cundall, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 5904 (1974).
- [89] J. Put, F. C. DeSchryver, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 137 (1973); siehe auch [203].
- [90] J. R. Scheffer, R. A. Wostradowski, *Chem. Commun.* 1971, 144.
- [91] R. Srinivasan: *Organic Photochemical Syntheses*. Wiley, New York 1971, Vol. 1, S. 101.
- [92] J. R. Scheffer, B. A. Boire, *Tetrahedron Lett.* 1970, 4741; jüngere Beispiele: W. Fröstl, P. Margaretha, *Helv. Chim. Acta* 59, 2244 (1976); 1,7-Diphenyl-1,6-heptadien-Photolyse: siehe [22].
- [93] A. Shani, *Tetrahedron Lett.* 1972, 569.
- [94] J. Meinwald, J. W. Young, E. J. Walsh, A. Courtin, *Pure Appl. Chem.* 24, 509 (1971); R. H. Fleming, F. H. Quina, G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 7738 (1974); Substituenteneinfluß: K. Honda, A. Yabe, H. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 48, 2062 (1975); vgl. die Überkreuz-Cycloadditionen von  $\alpha$ -Vinylstilbenen in [60].
- [95] G. Kaupp, *Angew. Chem.* 83, 361 (1971); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10, 340 (1971).
- [96] *Chem. Eng. News* 54, 13. Sept. 1976, S. 17; energetische Betrachtungen und Kraftfeld-Rechnungen: E. Ōsawa, K. Aigami, Y. Inamoto, *J. Org. Chem.* 42, 2621 (1977).
- [97] A. R. Brember, A. A. Gorman, J. B. Sheridan, *Tetrahedron Lett.* 1973, 481.
- [98] G. Kaupp, K. Krieger, *Angew. Chem.* 84, 719 (1972); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11, 719 (1972); weitere Beispiele: H. Hart, M. Kuzuya, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 3709, 6436 (1974); L. A. Paquette, J. D. Kramer, P. B. Lavrik, M. J. Wyvrat, *J. Org. Chem.* 42, 503 (1977).
- [99] R. C. Cookson, E. Crundwell, J. Hudc, *Chem. Ind. (London)* 1958, 1003; A. P. Marchand, R. W. Allen, *J. Org. Chem.* 39, 1596 (1974); weiteres Beispiel: E. G. Nash, *J. Chem. Educ.* 51, 619 (1974); die Eignung derartiger Reaktionen zur Energiespeicherung wurde untersucht: G. Jones, B. R. Ramachandran, *J. Org. Chem.* 41, 798 (1976).
- [100] P. E. Eaton, T. W. Cole, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 3157 (1964).
- [101] G. O. Schenck, J. Kuhls, C. H. Krauch, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 693, 20 (1966); verwandtes Beispiel: R. Askani, I. Gurang, W. Schwerfeger, *Tetrahedron Lett.* 1975, 1315; L. A. Paquette, T. G. Wallis, K. Hirotsu, J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 2815 (1977).
- [102] Übersichten: M. A. Q. Khan, R. H. Stanton, D. J. Sutherland, J. D. Rosen, N. Mattra, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 1, 159 (1973); J. R. Plimmer, *Pestic. Chem. Proc. Int. Congr. Pestic. Chem.* 1, 413 (1972); *Chem. Abstr.* 80, 23385v (1974); L. Vollmer, H. Parlar, W. Klein, F. Korte, *Tetrahedron* 27, 501 (1971); S. Gaeb, W. Klein, F. Korte, *Chemosphere* 2, 107 (1973).
- [103] Intramolekulare [2+2]-Addition und kompliziertere Umlagerung unter Beteiligung von drei Doppelbindungen und einer C—C-Bindung bei einem polycyclischen 1,4,7-Trien: D. Bosse, A. de Meijere, *Angew. Chem.* 86, 706 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 663 (1974); zur Bullvalen-Photochemie siehe [1], dort S. 436f.
- [103a] F. Nobs, U. Burger, K. Schaffner, *Helv. Chim. Acta* 60, 1607 (1977).
- [104] Siehe [1], dort S. 754f.; M. H. Fisch, J. H. Richards, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 1547 (1968); zit. Lit.
- [105] G. Maier, A. Alzérreca, *Angew. Chem.* 85, 1056 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12, 1015 (1973).
- [106] H. E. Zimmerman, D. F. Juers, J. M. McCall, B. Schröder, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 3662 (1971).
- [107] H. E. Zimmerman, *Angew. Chem.* 81, 45 (1969); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8, 1 (1969); weitere Beispiele: B. Miller, *Chem. Commun.* 1971, 574; H. E. Zimmerman, G. A. Epling, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 7806 (1972); H. Hart, M. Nitta, *Tetrahedron Lett.* 1974, 2113; J. K. Stille, T. A. Rettig, E. W. Kuemmerle, *J. Org. Chem.* 41, 2950 (1976); Mechanismus: D. I. Schuster, K. V. Prabhu, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 3511 (1974).
- [108] P. Margaretha, *Helv. Chim. Acta* 59, 661 (1976); (223) bildet sich – vermutlich über 6,6-Dimethoxybicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-on – in höherer Ausbeute als (222).
- [109] L. Kaplan, S. P. Walch, K. E. Wilzbach, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 5646 (1968); H. J. F. Angus, J. McDonald Blair, D. Bryce-Smith, *J. Chem. Soc.* 1960, 2003.
- [110] M. Comtet, H. D. Mettee, *Mol. Photochem.* 2, 63 (1970).
- [111] L. Skattebøl, J. L. Charlton, P. deMayo, *Tetrahedron Lett.* 1966, 2257.
- [112] A. B. Smith, W. C. Agosta, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 1961 (1973).
- [113] D. Creed, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 121.
- [114] W. H. Pirkle, S. G. Smith, G. F. Koser, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 1580 (1969).
- [115] R. G. S. Pong, J. S. Shirk, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 248 (1973).
- [116] Es ist nicht klar, ob in der Gasphase (Hg-Sensibilisierung) oder bei direkter Belichtung in gekühlten Lösungen Bicyclo[4.2.0]octa-2,4,7-trien Zwischenprodukt sein muß: E. Migirdicyan, S. Leach, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 71, 845 (1962); G. J. Fonken, *Chem. Ind. (London)* 1963, 1625; I. Tanaka, M. Okuda, *J. Chem. Phys.* 22, 1780 (1954); Y. Yamazaki, S. Shida, *ibid.* 24, 1278 (1956); 1,2,4,7-Tetraphenyl-Derivat: E. H. White, R. L. Stern, *Tetrahedron Lett.* 1964, 193; A. Padwa, R. Hartman, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 4212 (1964).
- [117] R. Srinivasan, *J. Am. Chem. Soc.* 84, 3432, 4141 (1962).
- [118] R. Srinivasan, *J. Am. Chem. Soc.* 82, 5063 (1960); in Konkurrenz zu  $\beta$ -Spaltungen werden bei der Gasphasenphotolyse von 1,3-Cyclohexadien die drei  $\alpha$ -ständigen C—C-Bindungen gespalten, und man erhält 2 (18) + 1 (20).
- [119] R. Srinivasan, S. Boué, *Tetrahedron Lett.* 1970, 203; entsprechende Reaktionen bei direkter Anregung in Lösung: S. Boué, R. Srinivasan, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 3226 (1970).
- [120] Siehe [91], dort S. 58.
- [121] H. Prinzbach, E. Druckrey, *Tetrahedron Lett.* 1965, 2959.
- [122] E. E. van Tamelen, T. H. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 6129 (1971).
- [123] A. Lablanche-Combiere, M. A. Remy, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1971, 679; R. Srinivasan, *Pure Appl. Chem.* 16, 65 (1968).
- [124] B. Singh, E. F. Ullman, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 6911 (1967); weitere Beispiele: H. Wamhoff, *Chem. Ber.* 105, 748 (1972).
- [125] P. Beak, W. Messer, *Tetrahedron* 25, 3287 (1969).
- [126] C. Riou, G. Vernin, H. J. M. Dou, J. Metzger, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1972, 2673; ein weiteres Umlagerungsprodukt läßt sich am einfachsten durch Spaltung zweier „Einfachbindungen“ in (259) [analog (247)  $\rightarrow$  (251) oder (252)  $\rightarrow$  (253)] erklären.
- [127] H. Hopf, *Angew. Chem.* 82, 703 (1970); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9, 732 (1970).
- [128] Weitere Anwendungsbeispiele betreffen Synthesen von Heptafulvenen [H. Prinzbach, H.-J. Herr, W. Regel, *Angew. Chem.* 84, 113 (1972); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11, 131 (1972)].
- [129] F. Toda, E. Todo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 49, 2503 (1976).
- [130] R. H. Levin, M. Jones, *Tetrahedron* 27, 2031 (1971).
- [131] S. Masamune, M. Suda, H. Ona, L. M. Leichter, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 1268.
- [132] G. Kretschmer, R. N. Warren, *Tetrahedron Lett.* 1975, 1335.
- [133] H. Hafner, R. Dönges, E. Goedecke, R. Kaiser, *Angew. Chem.* 85, 362 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12, 337 (1973).
- [134] K. N. Houk, D. J. Northington, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 6693 (1971); vgl. auch die C=O-Eliminierung von Bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien-9-on: T. A. Antkowiak, D. C. Sanders, G. B. Trimitsis, J. B. Press, H. Shechter, *ibid.* 94, 5366 (1972).
- [135] G. Kaupp, *Angew. Chem.* 88, 482 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 442 (1976).
- [136] G. Schröder, *Chem. Ber.* 97, 3140 (1964).
- [137] G. Schröder, J. F. M. Oth, *Tetrahedron Lett.* 1966, 4083; verwandte Beispiele: G. Schröder, G. Plinke, D. M. Smith, J. F. M. Oth, *Angew. Chem.* 85, 350, 353 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12, 325, 328 (1973).
- [138] W. R. Roth, B. Peltzer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 685, 56 (1965); Substituenteneinfluß: G. Kaupp, E. Jostkleigrewe, *Angew. Chem.* 88, 812 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 779 (1976).
- [139] G. Kaupp, E. Jostkleigrewe, K. Rösch, *Chem. Ber.* 110, 2394 (1977).
- [140] P. H. Mazzocchi, *Tetrahedron Lett.* 1969, 989.
- [141] P. S. Mariano, D. Watson, *J. Org. Chem.* 39, 2774 (1974).
- [142] W. R. Roth, B. Peltzer, *Angew. Chem.* 76, 378 (1964); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3, 440 (1964).
- [143] H. Kristinsson, G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 5968 (1967);  $\beta$ -Spaltungen mit 1,4-Verschiebung einer Phenylgruppe: K. Sato, H. Hagiwara, H. Uda, M. Sato, N. Harada, *ibid.* 98, 8281 (1976).
- [144] G. R. Evanega, W. Bergmann, J. English, *J. Org. Chem.* 27, 13 (1962); weitere Beispiele: H. E. Zimmerman, G. A. Epling, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 8749 (1972).
- [145] G. Quinkert, *Pure Appl. Chem.* 33, 285 (1973).
- [146] W. G. Dauben, W. T. Wipke, *Pure Appl. Chem.* 9, 539 (1964).
- [147] A. van Wageningen, P. C. M. van Noort, H. Cerfontain, *J. Chem. Soc. Perkin II* 1974, 1662.
- [148] R. C. Cookson, D. W. Jones, *J. Chem. Soc. Perkin I* 1974, 1767.
- [149] S. Masamune, C. G. Chin, K. Hojo, R. T. Seidner, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 4804 (1967); vgl. H. Röttele, P. Nikoloff, J. F. M. Oth, G. Schröder, *Chem. Ber.* 102, 3367 (1969).
- [150] S. Masamune, P. M. Baker, K. Hojo, *Chem. Commun.* 1969, 1203.

- [151] A. G. Anastassiou, R. P. Cellura, Chem. Commun. 1967, 762.  
 [152] D. Rondelez, S. Boué, J. Chem. Soc. Perkin II 1976, 647.  
 [153] E. F. Kiefer, C. H. Tanna, J. Am. Chem. Soc. 91, 4478 (1969).  
 [154] J.-J. Basselier, F. Caumartin, J.-P. LeRoux, J.-C. Cherton, Bull. Soc. Chim. Fr. 1974, 2935.  
 [155] V. Ramamurthy, R. S. H. Liu, J. Org. Chem. 39, 3435 (1974).  
 [156] P. Courtot, R. Rumin, Tetrahedron Lett. 1970, 1849.  
 [157] A. P. ter Borg, H. Kloosterziel, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 84, 241 (1965); Substituenteneffekte: siehe [1], dort S. 219; 1,7-Methylwanderung: L. B. Jones, V. K. Jones, J. Am. Chem. Soc. 90, 1540 (1968).  
 [158] Dreiringwanderung mit Inversion bei Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trienen: A. G. Anastassiou, E. Yakali, J. Am. Chem. Soc. 93, 3803 (1971).  
 [159] N. G. Minnaard, E. Havinga, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 92, 1315 (1973).  
 [160] P. Courtot, J. Y. Salain, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 124; P. Courtot, R. Rumin, J. Y. Salain, Pure Appl. Chem. 49, 317 (1977).  
 [161] G. H. Brown: Photochromism. Wiley, New York 1971.  
 [162] Übersicht zu Spiropyranen: R. Exelby, R. Grinter, Chem. Rev. 65, 247 (1965); A. Samat, J. Kister, F. Garnier, J. Metzger, R. Guglielmetti, Bull. Soc. Chim. Fr. 1975, 2627.  
 [163] J. M. Ben-Bassat, D. Ginsburg, Tetrahedron 30, 483 (1974).  
 [164] J. F. M. Oth, H. Röttle, G. Schröder, Tetrahedron Lett. 1970, 61.  
 [165] H. Sauter, H. Prinzbach, Angew. Chem. 84, 297 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 296 (1972).  
 [166] V. Boekelheide, J. B. Phillips, J. Am. Chem. Soc. 89, 1695 (1967); weitere Beispiele: V. Boekelheide, W. Pepperdine, ibid. 92, 3684 (1970); R. Naef, E. Fischer, Helv. Chim. Acta 57, 2224 (1974).  
 [167] C. Rieche, A. Chironi, Tetrahedron Lett. 1975, 4567.  
 [168] a) P. J. Wroegop, J. Lugtenburg, E. Havinga, Tetrahedron 29, 1393 (1973); b) vgl. J. M. G. Bonfrère, H. J. C. Jacobs, E. Havinga, Tetrahedron Lett. 1975, 3741; c) vgl. die intramolekulare 1,4-Addition einer C—B-Bindung in Dienylboranen: G. Zweifel, S. J. Backlund, T. Leung, J. Am. Chem. Soc. 99, 5192 (1977).  
 [169] R. Srinivasan, F. I. Sonntag, J. Am. Chem. Soc. 87, 3778 (1965); siehe [91], dort S. 39.  
 [170] W. G. Dauben, W. T. Wipke, Pure Appl. Chem. 9, 539 (1964).  
 [171] W. G. Dauben, J. S. Ritscher, J. Am. Chem. Soc. 92, 2925 (1970).  
 [172] O. Kikuchi, Bull. Chem. Soc. Jpn. 47, 1551 (1974).  
 [173] R. Srinivasan, J. Am. Chem. Soc. 90, 4498 (1968); vgl. [2c].  
 [174] K. J. Crowley, Tetrahedron 21, 1001 (1965).  
 [175] D. H. Aue, R. N. Reynolds, J. Am. Chem. Soc. 95, 2027 (1973); weitere Beispiele: C. R. Flynn, J. Michl, ibid. 96, 3280 (1974); D. H. Aue, R. N. Reynolds, J. Org. Chem. 39, 2315 (1974).  
 [176] Siehe z. B. [1], dort S. 555ff. und S. 273.  
 [177] R. Srinivasan, S. Boué, J. Am. Chem. Soc. 93, 550 (1971).  
 [178] R. N. McDonald, C. E. Reineke, J. Org. Chem. 32, 1878 (1967).  
 [179] J. Agar, F. Kaplan, B. W. Roberts, J. Org. Chem. 39, 3451 (1974); H. Javaheripour, D. C. Neckers, ibid. 42, 1844 (1977).  
 [180] T. Tezuka, O. Seshimoto, T. Mukai, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1974, 373; jüngere Beispiele: B. G. Jones, L. J. Turbini, J. Org. Chem. 41, 2362 (1976); J. W. Pavlik, C. A. Seymour, Tetrahedron Lett. 1977, 2555; vgl. J.-J. Koenig, C. G. Wermuth, C. R. Acad. Sci. C 284, 245 (1977).  
 [181] Bei konjugierten Cyclooctadienen und -trien scheint dem Cyclobutenringschluß in einigen Fällen eine photochemische cis/trans-Isomerisierung vorgelagert zu sein: W. J. Nebe, G. J. Fonken, J. Am. Chem. Soc. 91, 1249 (1969); zur Reaktionsweise von Cyclooctatetraenen s. [116] und E. Vogel, W. Frass, J. Wolpers, Angew. Chem. 75, 979 (1963); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2, 625 (1963).  
 [182] P. Courtot, O. LeGoff-Hays, Bull. Soc. Chim. Fr. 1968, 3401.  
 [183] C. C. Leznoff, W. Lilie, C. Manning, Can. J. Chem. 52, 132 (1974).  
 [184] R. M. Kellogg, M. B. Groen, H. Wynberg, J. Org. Chem. 32, 3093 (1967); theoretische Behandlung: K. A. Muskat, G. Seger, S. Sharafi-Ozeri, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II 71, 1529 (1975).  
 [185] Übersicht: Siehe [1], dort S. 511ff.; jüngere Arbeit: W. H. Laarhoven, Th. J. H. M. Cuppen, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 95, 165 (1976); zit. Lit.  
 [186] E. E. van Tamelen, T. L. Burkoth, R. H. Greeley, J. Am. Chem. Soc. 93, 6120 (1971); zit. Lit.  
 [187] J. M. Holocka, R. R. Grabbe, P. D. Gardner, Chem. Commun. 1969, 1522.  
 [188] G. Schröder, W. Martin, J. F. M. Oth, Angew. Chem. 79, 861 (1967); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 6, 870 (1967).  
 [189] A. G. Anastassiou, V. Orfanos, J. H. Gebrian, Tetrahedron Lett. 1969, 4491; weitere Beispiele: A. G. Anastassiou, E. Reichmanis, R. C. Griffith, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972, 913.  
 [190] Wegen einer andersartigen Klassifizierung vgl. E. A. Halevi, Fußnote [32] in Angew. Chem. 88, 664 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 593 (1976).  
 [191] J. Meinwald, P. H. Mazzochi, J. Am. Chem. Soc. 88, 2850 (1966).  
 [192] P. Courtot, R. Rumin, Tetrahedron 32, 441 (1976).  
 [193] Weitere Beispiele und Orbitalsymmetrie-Analyse: W. G. Dauben, M. S. Kellogg, J. I. Seeman, N. D. Vietmeyer, P. H. Wendschuh, Pure Appl. Chem. 33, 197 (1973).  
 [194] A. Padwa, L. Brodsky, S. Clough, J. Am. Chem. Soc. 94, 6767 (1972).  
 [195] T. D. Goldfarb, L. Lindquist, J. Am. Chem. Soc. 89, 4588 (1967).  
 [196] H. E. Zimmerman, H. Iwamura, J. Am. Chem. Soc. 92, 2015 (1970).  
 [197] W. G. Dauben, M. S. Kellogg, J. Am. Chem. Soc. 94, 8951 (1972); die Stereochemie von (397), das photolytisch aus cis-Bicyclo[5.4.0]undeca-8,10-dien entstand (vgl. Abschnitt 5.2.6), wurde aus Orbitalsymmetrie-Betrachtungen abgeleitet.  
 [198] E. J. Corey, D. E. Cane, L. Libit, J. Am. Chem. Soc. 93, 7016 (1971).  
 [199] K. Yoshihara, Y. Ohta, T. Sakai, Y. Hirose, Tetrahedron Lett. 1969, 2263.  
 [200] J. Zirner, S. Winstein, Proc. Chem. Soc. 1964, 235.  
 [201] S. Masamune, R. T. Seidner, H. Zenda, M. Wiesel, N. Nakatsuka, G. Bigam, J. Am. Chem. Soc. 90, 5286 (1968); intramolekulare [4+4]-Addition von [10](9,10)Anthracenophen-4,6-diin: T. Hayashi, N. Mataga, T. Inoue, T. Kaneda, M. Irie, S. Misumi, ibid. 99, 523 (1977).  
 [202] E. Babad, D. Ginsburg, M. B. Rubin, Tetrahedron Lett. 1968, 2361.  
 [203] F. C. De Schryver, N. Boens, J. Put, Adv. Photochem. 10, 359 (1977).  
 [204] K. T. Potts, W. C. Dunlap, E. G. Brugel, Tetrahedron 33, 1253 (1977).  
 [205] P. H. G. op het Veld, W. H. Laarhoven, J. Chem. Soc. Perkin II 1977, 268; G. Kaupp, W. H. Laarhoven, Tetrahedron Lett. 1976, 941; W. H. Laarhoven, T. J. H. M. Cuppen, J. Chem. Soc. Perkin I 1972, 2074.  
 [206] Übersichten mit weiteren Literaturhinweisen: E. Havinga, Experientia 29, 1181 (1973); [168a]; siehe [1], dort S. 262f.  
 [207] A. G. M. Barrett, D. H. R. Barton, M. H. Pendlebury, L. Phillips, R. A. Russell, D. A. Widdowson, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975, 101, 102; J. Chem. Soc. Perkin I 1977, 631.  
 [208] Verfahrenstechnische Aspekte und Derivate: M. Fischer, Angew. Chem. 90, 17 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 16 (1978).  
 [209] Eine ähnliche Entwicklung nahm die Photolyse von Alkylarenen: siehe z. B. [1], dort S. 424ff., sowie [22, 29, 69, 135].