

Vakuum wurde der Rückstand zweimal in Isobutylalkohol (2×50 mL) aufgenommen und zur Trockene eingeengt. Der Rückstand wurde anschließend mit Aceton verrieben und ergab nach Filtration **3** (11.6 g, 90%). Schmp. 150 °C (Zers.); $[\alpha]_D = +15.0$ ($c = 1$ in H₂O); ¹H-NMR (300 MHz, D₂O, 25 °C): $\delta = 4.7$ (m, 1H), 4.0–3.9 (m, 2H), 3.5 (m, 2H), 3.2 (s, 9H), 2.7 (m, 2H), 2.0–1.9 (m, 1H), 0.9 (d, ³J = 7 Hz, 6H); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1730 (C=O); MS (FAB): *m/z*: 218 [M⁺]; korrekte C, H, N, Cl-Elementaranalyse für C₁₁H₂₄ClNO₃.

4: Eine Mischung aus **3** (2.5 g, 0.01 mol) und Methansulfonsäureanhydrid (5.2 g, 0.03 mol) wurde 24 h auf 80 °C erhitzt, anschließend in CH₂Cl₂ aufgenommen (20 mL) und **4** durch Zugabe von Et₂O gefällt. Das Produkt wurde dreimal umgefällt, um das Anhydrid vollständig zu entfernen (Ausbeute 3.9 g, 99%). Schmp. 137–140 °C (Zers.); $[\alpha]_D = +24.7$ ($c = 1$ in H₂O); ¹H-NMR (300 MHz, D₂O, 25 °C): $\delta = 5.5$ (m, 1H), 3.9–3.8 (m, 3H), 3.6 (dd, ²J = 16 Hz, ³J = 1.3 Hz, 1H), 3.2 (s, 3H), 3.1 (s, 9H), 3.0 (m, 2H), 2.7 (s, 3H), 1.8 (m, 1H), 0.8 (d, ³J = 7 Hz, 6H); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1731 (C=O), 1341, 1200 (CH₃SO₃⁻); MS (FAB): *m/z*: 296 [M⁺]; korrekte C, H, N, S-Elementaranalyse für C₁₃H₂₅NO₈S₂.

5: Eine Lösung von **4** (3.9 g, 0.01 mol) in 2 N HCl (65 mL) wurde 20 h auf 50 °C erhitzt, anschließend im Vakuum bis zur Trockene eingeengt und der Rückstand mit Aceton verrieben. Durch Filtration wurde **5** rein erhalten (3.3 g, 90%). Schmp. 148–150 °C (Zers.); $[\alpha]_D = +22.0$ ($c = 1$ in H₂O); ¹H-NMR (300 MHz, D₂O, 25 °C): $\delta = 5.5$ (m, 1H), 3.9 (dd, ²J = 16 Hz, ³J = 10.6 Hz, 1H), 3.6 (dd, ²J = 16 Hz, ³J = 1.3 Hz, 1H), 3.2 (s, 3H), 3.1 (s, 9H), 2.9 (m, 2H), 2.7 (s, 3H); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1713 (C=O), 1332, 1200 (CH₃SO₃⁻); MS (FAB): *m/z*: 240 [M⁺]; korrekte C, H, N-Elementaranalyse für C₉H₂₁NO₈S₂.

1: NaHCO₃ (375.5 mg, 4.47 mmol) wurde zu einer Lösung von **5** (1.5 g, 4.47 mmol) in H₂O (25 mL) gegeben, und die Lösung wurde 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach erneuter Zugabe von NaHCO₃ (375.5 mg, 4.47 mmol) wurde die Lösung 24 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend auf Amberlite IRA-402 (20 g, OH⁻-Form) gegeben und mit deionisiertem Wasser bis pH = 7 eluiert. Das vereinigte Eluat wurde eingeengt (10 mL), auf Amberlite IRC-50 (20 g) gegeben und **1** vollständig eluiert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt: 720 mg **1** (>99%).

6: Eine Lösung von **5** (1.5 g, 4.47 mmol) in H₂O wurde bei 5 °C auf Amberlite IRA-402 (30 g, HCO₃⁻-Form) gegeben und mit kaltem Wasser (5 °C) vollständig eluiert. Das Eluat wurde 4 h bei Raumtemperatur stehengelassen und gab nach Entfernen des Wassers im Vakuum ein Rohprodukt, das in CH₃CN aufgenommen und filtriert wurde. Einigen des Filtrats bis zur Trockene gab **6** (0.855 g, 80%) als weißen Feststoff. Schmp. 160 °C (Zers.); $[\alpha]_D = -24.7$ ($c = 1$ in MeOH); ¹H-NMR (300 MHz, D₂O, 25 °C): $\delta = 5.35$ –5.25 (m, 1H), 3.98–3.89 (m, 3H), 3.54–3.46 (dd, ²J = 16.8 Hz, ³J = 4.8 Hz, 1H), 3.26 (s, 9H), 2.81 (s, 3H); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1835 (C=O); MS (FAB): *m/z*: 144 [M⁺]; korrekte C, H, N-Elementaranalyse für C₈H₁₇NO₅S.

Eingegangen am 19. Mai 1994 [Z 6952]

- [1] R. Crossley, *Tetrahedron*, **1992**, *48*, 8155–8178.
- [2] S. C. Stinson, *Chem. Eng. News* **1992**, *70* (39), 46–79; *ibid.* **1993**, *71* (39), 38–65.
- [3] Das natürlich vorkommende L-Carnitin ist (*R*)-konfiguriert: T. Kaneko, R. Yoshida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1962**, *35*, 1153–1155.
- [4] I. B. Fritz in *Current Concepts in Carnitine Research* (Hrsg.: A. L. Carter), CRC Press, **1992**, S. 107–119; K. L. Goa, R. N. Brogden, *Drugs* **1987**, *34*, 1–24; S. Di Donato, B. Garavaglia, M. Rimoldi, F. Carrara in *L-Carnitine and its Role in Medicine: from Function to Therapy* (Hrsg.: R. Ferrari, S. Di Mauro, G. Sherwood), Academic Press, **1992**, S. 85–98.
- [5] T. C. Vary, J. R. Neely, *Am. J. Physiol.* **1982**, *242*, H585–H592; R. Bressler, K. Brendel, *J. Biol. Chem.* **1966**, *241*, 4092–4097.
- [6] C. Cavazza (Sigma-Tau), BE-B 877609, 1979 [*Chem. Abstr.* **1980**, *93*, 114973 v].
- [7] Unveröffentlichte Ergebnisse.
- [8] S. Shapiro, M. Bernardini, C. Sih (Sigma-Tau), EP-A1 457735, **1991** [*Chem. Abstr.* **1992**, *116*, 150142 a].
- [9] H. C. Kolb, Y. L. Bennani, K. B. Sharpless, *Tetrahedron: Asymmetry* **1993**, *4*, 133–141; M. Bols, I. Lundt, C. Pedersen, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 319–324; F. D. Bellamy, M. Bondoux, P. Dodey, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 7323–7326; H. Takeda, S. Hosokawa, M. Aburatani, K. Achiba, *Synlett* **1991**, *3*, 193–194; P. Renaud, D. Seebach, *Synthesis* **1986**, *3*, 424–426; K. Bock, I. Lundt, C. Pedersen, *Acta Chem. Scand. B* **1983**, *37*, 341–344.
- [10] O. Mitsunobu, *Synthesis* **1981**, *1*, 1–28; S. E. Ramer, R. N. Moore, J. C. Vedera, *Can. J. Chem.* **1986**, *64*, 706.
- [11] A. Pommier, J. M. Pons, *Synthesis* **1993**, *5*, 441–459.
- [12] a) F. Giannessi, N. Scafetta, I. Bernabei, M. O. Tinti, F. De Angelis, P. De Witt Scalfaro, D. Misiti (Sigma-Tau), RM92A00027, **1993**. b) Der folgende Weg könnte einen alternativen Zugang zu den Methansulfonsäurederivaten von **5** eröffnen: Das Perchlorat des (*S*)-(+)-Carnitins wird in den Benzylester überführt und anschließend mit Methansulfonylchlorid in Pyridin mesyliert. Danach wird der Benzylest hydrolytisch an Pd/C entfernt: F. Giannessi, M. L. Bolognesi, M. O. Tinti, F. De Angelis, P. De Witt Scalfaro, D. Misiti (Sigma Tau), RM92A000915, **1992**. c) Alternativ könnte Methansulfonylchlorid in Pyridin zur Mesylierung von Isobutylester **3** verwendet werden.

- [13] Die Struktur des Lactons **6** wurde ¹H-NMR-spektroskopisch an einer analytisch reinen Probe bestimmt (siehe *Experimentelles* zur Isolierung, Reinigung und Charakterisierung): Die chemische Verschiebung des β -H-Atoms ist typisch für Acylcarnitine (zum Vergleich: δ (τ) = 5.6 (β -H) in D₂O).
- [14] Auf die Isolierung des Lactons **6** kann verzichtet werden [12a].
- [15] $[\alpha]_D$ (**1**) = -31 ($c = 10$ in H₂O); einen Vergleichswert gibt die spezifische Rotation des inneren Salzes von (*S*)-(+)-Carnitin, das durch Hydrolyse von (*S*)-(+)-Carnitinamid gewonnen wurde: $[\alpha]_D = +31$ ($c = 10$ in H₂O). Wir konnten keine Spuren des Enantiomers von **1** nachweisen; die Enantiomerenreinheit wurde nach Umsetzung mit (+)-1-(9-Fluorenyl)ethylchlorformiat [(+)-FLEC] HPL-chromatographisch überprüft [16].
- [16] P. De Witt Scalfaro, R. Dejas, S. Muck, B. Galletti, D. Meloni, P. Celletti, A. Marzo, *J. Chrom. Biomed. Appl.* **1994**, *65*, 67–73.

Intramolekulare Photocyclisierung von ω,ω -Diphenyl-(ω – 1)-alken-1-olen über einen Exciplex-Lösungsmechanismus **

Kazuhiko Mizuno*, Toshiyuki Tamai, Toshinori Nishiyama, Kyoko Tani, Mayumi Sawasaki und Yoshio Otsuji

Die photochemische polare Addition von Nucleophilen an Alkene kann durch Anwendung von photoinduzierter Elektronenübertragung erreicht werden^[1–6]. Diese Photoreaktion läuft häufig über Radikalkationen von Alkenen, die durch photoinduzierte Elektronenübertragung von den Alkenen auf einen Elektronenacceptor erzeugt werden; in der Regel ist diese Reaktion in polaren Medien wie Acetonitril recht effizient. Wir fanden, daß die Wirksamkeit der durch 9,10-Anthracendicarbonitril **A** sensibilisierte Photoaddition von Alkoholen an Arylalkenen deutlich von der Struktur der Alkene und von der Natur der Lösungsmittel abhängt^[5]. Die Photoaddition von Methanol an 1,1-Diphenylpropen gelingt in weniger polaren, aromatischen Lösungsmitteln, z. B. Benzol und Toluol, besser als in Acetonitril. Wir berichten jetzt über die regio- und stereoselektive intramolekulare Photoaddition von ω,ω -Diphenyl-(ω – 1)-alkenolen in Gegenwart des Sensibilisators **A**^[7]. Ein Teilschritt dieser Photoreaktion ist die Lösung der Arylalken-**A**-Exciplexe durch die endständige OH-Gruppe der Alkene (Schemma 1).

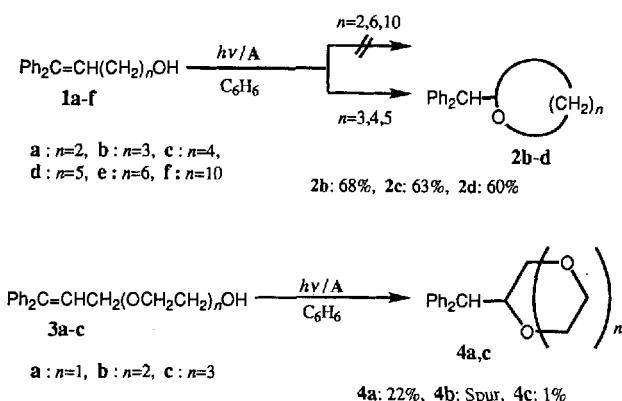
Bestrahlung einer Lösung von 6,6-Diphenyl-5-hexenol **1c** (0.2 mmol) und einer katalytischen Menge von **A** (0.04 mmol) in Benzol durch eine wäßrige CuSO₄–NH₃-Filterlösung ($\lambda > 400$ nm) ergab 2-(Diphenylmethyl)tetrahydropyran **2c** in 63% Ausbeute (isoliertes Produkt)^[8]. Die intramolekulare Photocyclisierung von **1c** gelingt gut in aromatischen Lösungsmitteln wie Benzol und Toluol sowie in halogenierten Lösungsmitteln wie Dichlormethan, weniger gut in Acetonitril, Propionitril und Ethylacetat^[9]. Die Photoreaktionen von **1b** und **1d** ergaben unter ähnlichen Bedingungen die entsprechenden cyclischen

[*] Dr. K. Mizuno, T. Nishiyama, K. Tani, M. Sawasaki, Prof. Dr. Y. Otsuji
Department of Applied Chemistry, College of Engineering
University of Osaka Prefecture
Sakai, Osaka 593 (Japan)

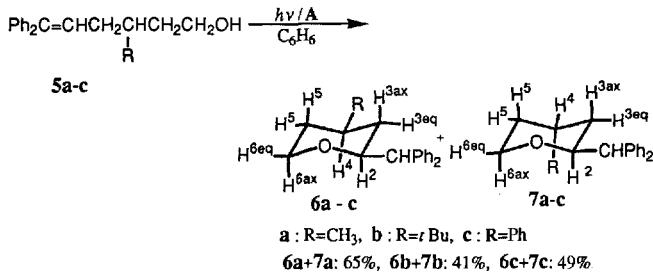
Dr. T. Tamai
Osaka Municipal Technical Research Institute
1-6-50 Morinomiya, Joto-ku, Osaka 536 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde zum Teil durch ein Grant-in-Aid for Scientific Research vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur gefördert. Dr. Y. Masaki, Dr. C. Pac und Prof. S. Yanagida, Universität Osaka, danken wir für die Messungen der Fluoreszenzlebensdauern von 9,10-Anthracendicarbonitril.

Produkte **2b** bzw. **2d** in guten Ausbeuten, **1a** und **1e,f**, die kürzere bzw. längere Methylenketten zwischen der C-C-Doppelbindung und der OH-Gruppe haben, ergeben keine cyclischen Produkte. Von den flexibleren Alkenen **3a-c** reagiert nur **3a** zum Dioxan **4a** (in niedriger Ausbeute)^[10].



Die Photocyclisierung von 3-substituierten 6,6-Diphenyl-5-hexenolen **5a-c**^[11] in Benzol war stereoselektiv und ergab die *cis*- und *trans*-4-substituierten 2-(Diphenylmethyl)tetrahydropyranen **6a-c** bzw. **7a-c** im Verhältnis von ca. 4:1^[18]. Das *cis*/ *trans*-Isomerenverhältnis wird von der Reaktionstemperatur, dem Lösungsmittel und den Substituenten nur wenig beeinflusst^[12]. Die Quantenausbeuten der Bildung der cyclischen Produkte **2**, **6** und **7** in Benzol waren 5–10mal höher als die in Acetonitril.



Die Fluoreszenz von 9,10-Anthracendicarbonitril **A** in Acetonitril wurde von allen Arylalkenen mit nahezu diffusionskontrollierter Geschwindigkeit gelöscht; die Geschwindigkeitskonstanten für die Fluoreszenzlösung liegen bei 3.3×10^8 – $1.3 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ($\tau_{\text{A},\text{Luft}} = 16.1 \text{ ns}$ in Acetonitril und 15.2 ns in Benzol). Allerdings sind die Stern-Volmer-Konstanten K_{SV} in Benzol viel kleiner als in Acetonitril (Tabelle 1). Bei **1a**, **1f** und **1,1-Diphenylpropen 8a** sind die K_{SV} -Werte viel kleiner als bei Ethylenfluoren **9**^[5, 13], obwohl die Oxidationspotentiale dieser Alkene fast gleich sind. Die Fluoreszenzlebensdauer von **A** in Benzol in Ab- und Anwesenheit von Methanol (1 M) unterscheidet

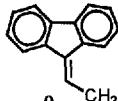
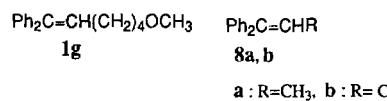
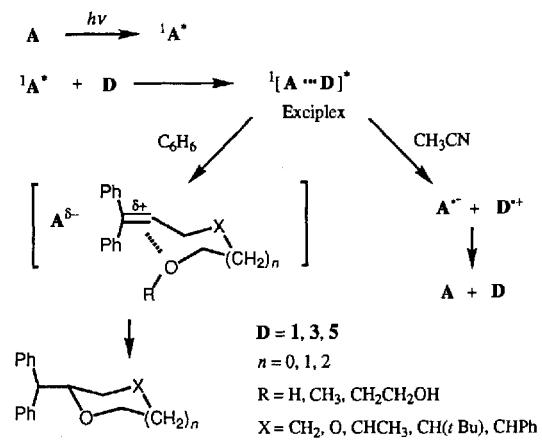


Tabelle 1. Stern-Volmer-Konstanten für die Fluoreszenzlösung von **A** und Oxidationspotentiale von Arylalkenen und anderen Verbindungen.

Alken	$E_{\text{p}1/2}^{\text{a}}$ [a] [V]	C_6H_6	k_{SV}^{b} [b] [M^{-1}] $\text{C}_6\text{H}_6/\text{MeOH}$ [c]	MeCN
1a	1.14	6		110
1b	0.97	43		156
1c	1.18	24		122
1d	1.06	15		153
1e	1.01	17		177
1f	1.07	8	34	161
1g		30		
3a	1.16	6		83
3b	1.15	27		148
3c	1.16	96		206
8a	1.13	5	27	134
8b		6		168
9	1.06	47	49	106

[a] Die Oxidationspotentiale (vs. Ag/AgClO_4) wurden cyclovoltammetrisch bestimmt: Pt-Elektrode, Bu_4NClO_4 (0.1 M) in MeCN. [b] Stern-Volmer-Konstanten der Fluoreszenzlösung von **A** in Lösungsmitteln: $[\text{A}] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$. [c] In C_6H_6 in Gegenwart von MeOH (1 M).

sich kaum ($\tau_{\text{Luft}, \text{C}_6\text{H}_6} = 15.2 \text{ ns}$, $\tau_{\text{Luft}, \text{C}_6\text{H}_6/\text{MeOH}} = 14.9 \text{ ns}$). Der K_{SV} -Wert von **1f** in Gegenwart von Methanol war allerdings viermal so groß wie derjenige in reinem Benzol und fast so groß wie die Werte für **1b**, **c** und für den Ether **1g**. Außerdem wurden schwache Emissionen aus den **A/8a, b**- und **A/1g**-Exciplexen in Benzol beobachtet (bei längerer Wellenlänge als die Emission aus **1A***)^[14]. Die 9,10-Anthracendicarbonitril(**A**)-sensibilisierte intramolekulare Photoaddition von **1a-f** verläuft – so postulieren wir – nach dem in Schema 1 präsentierten Exciplex-Lösungsmechanismus. In Benzol bilden sich reversible Exciplexe^[15] zwischen **A** im angeregten Singulettzustand und dem Diphenylalkanteil der ω -Hydroxyalkene. Diese Exciplexe werden durch die OH-Gruppe im Molekül gelöscht^[16, 17]. Im Falle von **1b-d** führt die Exciplexlösung zu fünf- bis siebengliedrigen Übergangszuständen, die für die Bildung von cyclischen Produkten günstig sind. Die Exciplexe der Hydroxyether **3b,c** werden nicht durch die OH-Gruppe, sondern durch das Sauerstoffatom der Oxyethylengruppe gelöscht. Deshalb zeigen **3b,c** relativ große K_{SV} -Werte, obwohl ihre Photoreaktion kaum cyclische Produkte liefert^[18]. Die intramolekulare Photoreaktion ist verglichen mit der intermolekularen, äußerst effizient. Die intramolekulare Photoaddition verläuft sogar bei hohen Konzentrationen des Alkens ($[\text{1b}] = 0.001$ – 0.1 M) glatt.



Schema 1. Exciplex-Lösungsmechanismus für die 9,10-Anthracendicarbonitril(**A**)-sensibilisierte intramolekulare Photocyclisierung von ω, ω -Diphenyl(ω -1)-alkenolen.

Es ist wohlbekannt, daß die photoinduzierte Elektronenübertragung in Acetonitril rasch Radikalionen erzeugt. Die Radikalationen in unserem System sind wahrscheinlich lösungsmittelgetrennte Radikalkationen, die gegenüber Alkoholen weniger reaktiv sind. Lösungsmittelgetrennte Radikalionen werden durch rasche Elektronenrückübertragung desaktiviert^[19]. In der Tat hat der Zusatz von $Mg(ClO_4)_2$ zu den Reaktionssystemen die Bildung von cyclischen Produkten unterdrückt^[19].

Eingegangen am 5. Mai 1994 [Z 6898]

- [1] Aufsätze: S. L. Mattes, S. Farid, *Org. Photochem.* **1983**, *6*, 233; G. J. Kavarnos, N. J. Turro, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 401; J. Mattay, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 825; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 825; F. D. Lewis in *Photoinduced Electron Transfer, Part C* (Hrsg.: M. A. Fox, M. Chanon), Elsevier, Amsterdam, **1988**, *S. 1*; J. Mattay, *Synthesis* **1989**, 233; K. Mizuno, Y. Otsuji, *Top. Curr. Chem.* **1994**, *169*, 301.
- [2] R. A. Neunteufel, D. R. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 4080; Y. Shigemitsu, D. R. Arnold, *J. Am. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 407; A. J. Maroulis, Y. Shigemitsu, D. R. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 535; A. J. Maroulis, D. R. Arnold, *Synthesis* **1979**, 819; D. R. Arnold, X. Du, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7666; D. R. Arnold, X. Du, K. M. Henseleit, *Can. J. Chem.* **1991**, *69*, 839; K. Memahon, D. R. Arnold, *ibid.* **1993**, *71*, 450.
- [3] T. Majima, C. Pac, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4499.
- [4] F. D. Lewis, R. J. DeVoe, D. B. MacBlane, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 1392; P. G. Gassman, K. D. Olson, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 19; P. G. Gassman, K. J. Bottorff, *ibid.* **1987**, *28*, 5449; S. L. Mattes, S. Farid, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *107*, 1426; T. Hirano, S. Shiina, M. Ohashi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1544; Y. Inoue, T. Okano, N. Yamasaki, A. Tai, *ibid.* **1993**, 718.
- [5] K. Mizuno, I. Nakanishi, N. Ichinose, Y. Otsuji, *Chem. Lett.* **1989**, 1095.
- [6] F. D. Lewis, G. D. Reddy, S. Schneider, M. Gahr, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6465; *ibid.* **1991**, *113*, 3498; F. D. Lewis, G. D. Reddy, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 4249; A. Sugimoto, R. Hiraoka, H. Inoue, T. Adachi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1992**, 1559; A. Sugimoto, R. Hiraoka, N. Fukuda, H. Kosaka, H. Inoue, *ibid.* **1992**, 2871.
- [7] Teile dieser Arbeit wurden beim United States-Japan-Seminar „New Aspects of Molecular Photochemistry in Photoconversion“ präsentiert; Tsukuba, Japan, 13.–17. April 1992.
- [8] Die cyclischen Produkte wurden spektroskopisch, besonders durch 1H -NMR-, ^{13}C -NMR- sowie 2D-COSY und NOESY-Spektren, charakterisiert. **2c**: 1H -NMR (270 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.24–1.33 (m, 1H; 3eq-H), 1.40–1.58 (m, 4H; 4-H, 5-H), 1.76–1.79 (m, 1H; 3ax-H), 3.38–3.47 (m, 1H; 6ax-H), 3.88 (d, J = 9.26 Hz, 1H; 7-H), 3.95–3.96 (m, 1H; 6eq-H), 4.00–4.02 (m, 1H; 2-H), 7.13–7.35 (m, 10H); IR (KBr): ν = 1091 cm^{-1} ; MS (70 eV): m/z : 252 (M^+). **–6c**: 1H -NMR (270 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.39–1.53 (m, 1H; 3eq-H), 1.67–1.84 (m, 3H; 3ax-H, 5-H), 2.70–2.82 (m, 1H; 4-H), 3.51–3.73 (m, 1H; 6eq-H), 3.95 (d, J = 9.40 Hz, 1H; 7-H), 4.09–4.16 (m, 2H; 2-H, 6ax-H), 7.13–7.35 (m, 15H); IR (KBr): ν = 1100, 1042 cm^{-1} ; MS (70 eV): Hochauflösungs-MS von M^+ : 328.1936 (ber. $C_{24}H_{24}O$: 328.1827). **–7c**: 1H -NMR (270 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.68–1.78 (m, 1H; 3eq-H), 1.87–1.98 (m, 3H; 3ax-H, 5-H), 3.13–3.25 (m, 1H; 4-H), 3.63–3.71 (m, 1H; 6eq-H), 3.78–3.88 (m, 1H; 6ax-H), 4.38 (d, J = 9.40 Hz, 1H; 7-H), 4.55–4.63 (m, 1H; 2-H), 7.14–7.36 (m, 15H); IR (KBr): ν = 1125, 1084 cm^{-1} ; MS (70 eV): hochauflößtes MS von M^+ : 328.1817 (ber. $C_{24}H_{24}O$: 328.1827).
- [9] Relative Quantenausbeuten für die Bildung von **2c** in verschiedenen Lösungsmitteln: 0.70 (C_6H_6), 0.72 (PhMe), 0.22 ($MeCO_2Et$), 1.0 (CH_2Cl_2), 0.07 (EtCN), 0.06 (MeCN).
- [10] Die Phenanthren-1,4-Benzoldicarbonitril-sensibilisierte Photoreaktion von **3a–c** in Acetonitril ergab **4a–c** (Ausbeuten: **4a** 13%, **4b** 6%, **4c** 9%). Wahrscheinlich verlaufen diese Reaktionen über die Radikalkationen von **3a–c** [3].
- [11] **5c**: 1H -NMR (270 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.76–1.98 (m, 2H), 2.39–2.47 (m, 2H), 2.80–2.90 (m, 1H), 3.37–3.52 (m, 2H), 5.96 (t, J = 7.45 Hz, 1H), 7.01–7.37 (m, 15H); IR (Film): ν = 3400 cm^{-1} ; MS (70 eV): hochauflößtes MS von M^+ : 328.1842 (ber. $C_{24}H_{24}O$: 328.1827).
- [12] Produktverhältnisse von **6a–c/7a–c** in verschiedenen Lösungsmitteln: **6a/7a** = 83:17 (CCl_4), 82:18 (C_6H_6), 80:20 (CH_2Cl_2), 80:20 (C_2H_5Br), 84:26 (MeCN); **6b/7b** = 72:28 (CCl_4), 71:29 (C_6H_6), 75:25 (CH_2Cl_2), 81:19 (EtBr), 79:21 (MeCN); **6c/7c** = >98:>2 (CCl_4), 83:17 (C_6H_6), 80:20 (CH_2Cl_2), 78:22 (EtBr), 83:17 (MeCN). Die Verhältnisse bei verschiedenen Temperaturen: **6a/7a** = 79:21 (–20 °C, CH_2Cl_2), 73:27 (50 °C, CH_2Cl_2), 72:28 (70 °C, CH_2Cl_2), 85:15 (–60 °C, C_6H_5Me), 78:22 (10 °C, C_6H_5Me), 73:27 (80 °C, C_6H_5Me), 72:28 (150 °C, C_6H_5Me).
- [13] Die Fluoreszenz von $^1A^*$ wurde auf wirksame Weise von **9** gelöscht, wahrscheinlich als Folge einer π - π -Sandwich-Wechselwirkung.
- [14] Die Exciplex-Emissionen wurden durch Zusatz von Methanol zu den Benzollösungen gelöscht.
- [15] Obwohl **1a**, **1f** und **8a** ähnliche Oxidationspotentiale haben wie **1b–e** und **9**, sind ihre K_{sv} -Werte relativ klein (Tabelle 1). Aus diesen Ergebnissen wird die Bildung reversibler Exciplexe postuliert. Siehe D. A. Labianca, G. N. Taylor, G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 3679.
- [16] R. A. Caldwell, L. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2994; D. Creed, R. A. Caldwell, *ibid.* **1974**, *96*, 7369; D. Creed, R. A. Caldwell, H. Ohta, D. C. DeMacro, *ibid.* **1977**, *99*, 277; C. Pac, H. Sakurai, *Chem. Lett.* **1976**, 1067; T. Majima, C. Pac, H. Sakurai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, *51*, 1811.
- [17] Die A-sensibilisierte Photoaddition von Methanol an 1,1-Diphenylethen (DPE) in Acetonitril ist ineffizient [5], die Phenanthren-1,4-Benzoldicarbonitril-sensibilisierte Photoaddition effizient [3]. Der π -Komplex [(Phenanthren-DPE) $^+$], der eine längere Lebensdauer hat als das lösungsmittelgetrennte DPE-Radikalkation, wurde von Pac et al. [3] als Schlüsselzwischenprodukt vorgeschlagen. In der A-sensibilisierten intramolekularen Photocyclisierung in Benzol könnte Benzol als π -Donor fungieren, um das Radikalkation von ω -Hydroxyalkenen zu stabilisieren. K. Mizuno, K. Nakanishi, Y. Otsuji, *Chem. Lett.* **1988**, 1833. Siehe auch Lit. [19].
- [18] Es ist bemerkenswert, daß mit großen K_{sv} -Werten nicht unbedingt eine effiziente Bildung cyclischer Produkte einhergeht. Im Falle von **3a** dürfte sich eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen der OH-Gruppe und dem Sauerstoffatom der Oxyethylengruppe bilden, was zu einer schlechteren Exciplexlösung führt.
- [19] K. Mizuno, N. Ichinose, Y. Otsuji, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1855, zit. Lit.