

## Über die Photocyclodimerisation substituierter Coumarine \*)

Durvasula V. Rao, Henri Ulrich\*, Fred A. Stuber und Adnan A. R. Sayigh

Donald S. Gilmore Research Laboratories, The Upjohn Company, North Haven, Connecticut 06473, USA

Eingegangen am 26. Juni 1972

Die Photodimerisation einiger substituierter Coumarine wurde untersucht. Während im 3-Phenyl-coumarin **6**, das auch die Strukturelemente eines *trans*-Stilbensystems enthält, die Cyclodimerisation ausschließlich aus dem angeregten Singulettzustand erfolgt, reagieren 6-Methoxy-coumarin (**5**) und 3-Äthoxycarbonyl-coumarin (**8**) nur aus dem Triplettzustand. Die Ausbildung von zwei verschiedenen Triplettzuständen wird postuliert, um das Ausbleiben der Cyclodimerisation im 6-Methoxy-3-äthoxycarbonyl-coumarin (**9**) und im 6-Methoxy-3-cyan-coumarin (**10**) zu erklären.

### About the Photocyclodimerization of Substituted Coumarins \*)

The photodimerization of several substituted coumarins was investigated. While in 3-phenyl-coumarin **6**, which combines the features of a coumarin and a *trans*-stilbene system, the cyclodimerization occurs exclusively from the excited singlet state, 6-methoxycoumarin (**5**) and 3-ethoxycarbonylcoumarin (**8**) undergo photodimerization exclusively from an excited triplet state. The generation of two different excited triplet states is invoked in order to explain the lack of cyclodimerization of 6-methoxy-3-ethoxycarbonylcoumarin (**9**) and 6-methoxy-3-cyanocoumarin (**10**).

Im Rahmen unserer Arbeiten über die Photovernetzung von Polymersystemen beobachteten wir, daß die Photocyclodimerisation von Stilbenderivaten durch Wahl geeigneter Substituenten beeinflusst werden kann<sup>1)</sup>. Elektronenliefernde Gruppen am Benzolkern der Stilbenderivate begünstigten die Photocyclodimerisation<sup>2)</sup>. Es ist außerdem von großem Interesse festzustellen, von welchem Anregungszustand die photochemische Reaktion erfolgt. Bekanntlich kann man Prozesse, die vom Triplettzustand her erfolgen, durch Zugabe geeigneter Sensibilisatoren beschleunigen. In der vorliegenden Arbeit haben wir diese Untersuchungen auf Coumarinderivate übertragen. Von besonderem Interesse war hier das Verhalten der 3-Phenyl-coumarine, in denen die Strukturelemente des *trans*-Stilbens enthalten sind.

Bei der Cyclodimerisation der Coumarinderivate sind vier Dimere zu erwarten, und tatsächlich wurden bei Belichtung des Coumarins alle vier Cyclodimeren isoliert<sup>3–6)</sup>. Die Hauptprodukte waren die *syn*- und *anti*-Kopf-Kopf-Dimeren **1** und **2**

\*) Ein Teil dieser Ergebnisse wurde auf dem IUPAC-Symposium über Cycloadditionsreaktionen im September 1970 in München vorgetragen.

1) F. A. Stuber, H. Ulrich, D. V. Rao, und A. A. R. Sayigh, J. appl. Polymer Sci. **13**, 2247 (1969).

2) H. Ulrich, D. V. Rao, F. A. Stuber und A. A. R. Sayigh, J. org. Chemistry **35**, 1121 (1970).

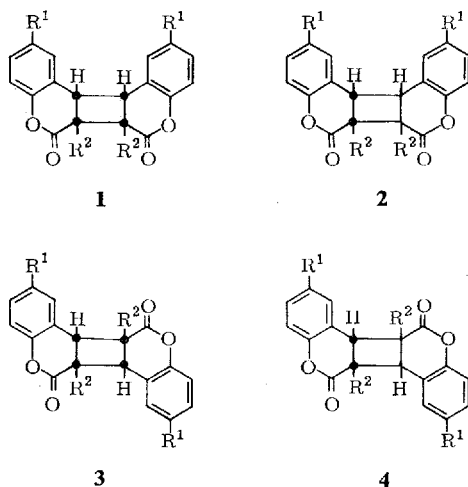
3) R. Anet, Canad. J. Chem. **40**, 1249 (1962).

4) G. S. Hammond, C. A. Stout und A. A. Lamola, J. Amer. chem. Soc. **86**, 3103 (1964).

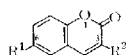
5) H. Morrison, H. Curtis, und T. McDowell, J. Amer. chem. Soc. **88**, 5415 (1966).

6) C. H. Krauch, S. Farid und G. O. Schenck, Chem. Ber. **99**, 625 (1966). — 6a) J. D. Swalen und C. A. Reilly, J. chem. Physics **37**, 21 (1962).

( $R_1 = R_2 = H$ ). In polaren Lösungsmitteln bildete sich hauptsächlich **1**, während in nicht polaren Lösungsmitteln und in Gegenwart eines Sensibilisators hauptsächlich **2** erhalten wurde.



Tab. 1. Cumarinderivate



Ver- bin- dung	$R^1$	$R^2$	Lösungs- mittel	Konz. (Mol)	Belich- tungs- dauer (Std.n.)	Dimeri- sations- grad (%) <sup>a)</sup>
<b>5</b>	OCH <sub>3</sub>	H	Benzol	0.14	4	92
			Methanol	0.14	4	32
<b>6</b>	OCH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	THF	0.05	4	27
				0.05	22	50
			Benzol	0.04	22	60
			Acetonitril	0.04	22	40
<b>7</b>	OCH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> CNH—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	THF	0.05	4	80
<b>8</b>	H	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Benzol	0.30	18	78
			Äthanol	0.30	18	57
<b>9</b>	OCH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	THF	0.10	6	—
<b>10</b>	OCH <sub>3</sub>	CN	THF	0.02	6	—

<sup>a)</sup> Der Dimerisationsgrad basiert auf isoliertem Dimerem.

Überraschenderweise erhielten wir bei der Belichtung der Cumarinderivate **5–8** mit Quecksilberhochdrucklampe und Pyrexfilter (Tab. 1) nur jeweils ein Cyclodimeres, unabhängig von der Wahl des Lösungsmittels; unter vergleichbaren Bedingungen bildeten die Cumarine **9** und **10** keine Dimeren. Die Schmelzpunkte und analytischen Daten der erhaltenen Cyclodimeren sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tab. 2. Photodimere der substituierten Cumarine

Mono- meres	Di- meres	Schmp.	Summen- formel	Mol.- Gew.	C	Analysenwerte			Gef.	
						Ber. H	N	C	H	N
5	A	269–271°	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> O <sub>6</sub>	352.3	68.18	4.58	—	68.02	4.57	—
6	B	243–244°	C <sub>32</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub>	504.5	76.18	4.80	—	76.21	5.01	—
7	C	269–270°	C <sub>36</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O <sub>10</sub>	650.6	66.45	4.65	4.31	66.46	4.78	4.25
8	D	189–191°	C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> O <sub>8</sub>	436.4	66.05	4.62	—	66.38	4.78	—

### NMR-Spektren und Struktur der Cyclodimeren

Die Strukturaufklärung der Cyclodimeren A–D durch NMR-Spektroskopie war schwierig, da die Signale der Cyclobutanprotonen nicht aufgelöst waren. Im Falle des aus 5 erhaltenen Dimeren A öffneten wir den Lactonring in NaOD/D<sub>2</sub>O; das NMR-Spektrum des Hydrolyseprodukts zeigte ein AA'BB'-Spektrum für die vier Cyclobutanprotonen im Bereich von  $\delta$  3.65 und  $\delta$  4.65 ppm. Wir haben theoretische Spektren mit Hilfe der Kopplungskonstanten, die von Krauch, Farid und Schenck<sup>6)</sup> für die vier Cumarindimeren in NaOD/D<sub>2</sub>O erhalten wurden, mit Hilfe der Swalen und Reilly Computermethode<sup>6a)</sup> berechnet (Abbild.). Der Substituent in der 6-Position sollte

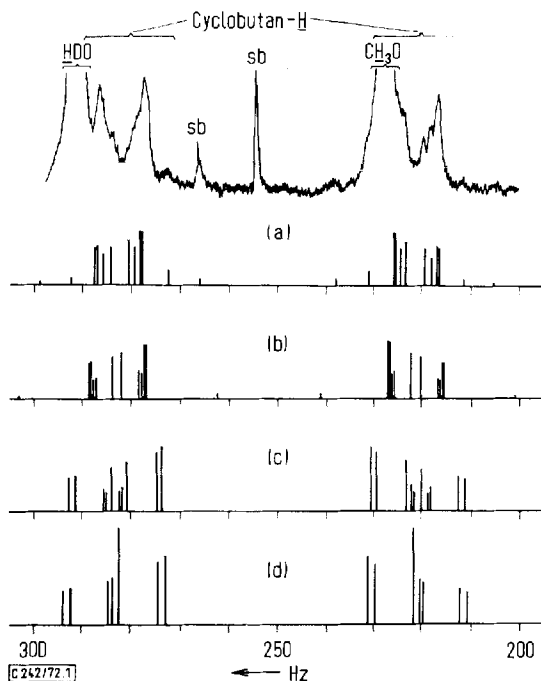
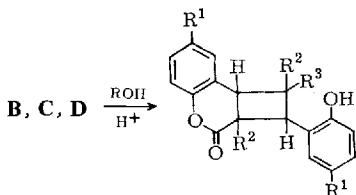


Abb. 1. NMR-Spektrum des Dimeren A und theoretische Spektren der vier möglichen Stereoisomeren ( $\Delta\delta_{AB} = 60$  Hz)<sup>7)</sup>: (a) *anti*-Kopf-Kopf; (b) *syn*-Kopf-Kopf; (c) *anti*-Kopf-Schwanz; (d) *syn*-Kopf-Schwanz

7) Für 2 ( $R_1 = R_2 = H$ ) wird  $\Delta\delta_{AB} = 63.5$  Hz angegeben<sup>6)</sup>.

die Kopplungskonstanten nicht wesentlich beeinflussen. Die Analyse des experimentellen und der vier theoretischen Spektren ergab die beste Übereinstimmung mit dem berechneten Spektrum des *anti*-Kopf-Kopf-Derivats (**2**,  $R^1 = \text{OCH}_3$ ,  $R^2 = \text{H}$ ).

Die NMR-Spektren der drei anderen Cyclodimeren in deuterierten Lösungsmitteln sind wesentlich verschieden von **A**. So zeigt z. B. das Spektrum des aus **6** erhaltenen Cyclodimeren **B** ein Singulett um  $\delta$  5.10 ppm, woraus man schließen kann, daß zwei Cyclobutanprotonen isochron sind. Teilweise Umesterung des Lactonrings in **B** sollte eine Unterscheidung ermöglichen. Das NMR-Spektrum des aus **B** erhaltenen Lactonesters **11a** zeigt Singuletts um  $\delta$  5.58 und  $\delta$  6.14 ppm für die Cyclobutanprotonen. Dieses Ergebnis besagt, daß die Cyclobutanprotonen in **B** nicht gekoppelt sind; damit ist eine Kopf-Kopf-Struktur auszuschließen. Ein ähnliches Verhalten zeigen die Cyclodimeren **C** und **D**. In beiden Fällen werden zwei Singuletts für die Cyclobutanprotonen der entsprechenden Lactonester (**11b**, **11c**) beobachtet. Leider war es nicht möglich, zwischen der *syn*- und der *anti*-Kopf-Schwanz-Struktur zu unterscheiden.



**11a:**  $R^1 = \text{OCH}_3$

$R^2 = \text{C}_6\text{H}_5$

$R^3 = \text{CO}_2\text{CH}_3$

**b:**  $R^1 = \text{OCH}_3$

$R^2 = \text{C}_6\text{H}_4\text{NHCO}_2\text{CH}_3$

$R^3 = \text{CO}_2\text{CH}_3$

**c:**  $R^1 = \text{H}$

$R^2 = R^3 = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$

### Multiplizitätsunterschiede der angeregten Cumarine

Um nun festzustellen, von welchem Anregungszustand die photochemische Reaktion, die zur Cyclodimerisation führt, erfolgt, haben wir Sensibilisierungs- und Lösungs-Experimente durchgeführt (Tab. 3).

Tab. 3. Energiewerte der Anregungszustände, Lösungs- und Sensibilisationsresultate

Verbindung	$E_S$ , kcal/mol <sup>a)</sup>	$E_T$ , kcal/mol <sup>b)</sup>	Löcher oder Sensibilisator <sup>c)</sup>	Belichtungsdauer, h <sup>d)</sup>	Dimerisationsgrad, %
<b>5</b>	75.8	61.5	<i>cis</i> -Piperylen <sup>e)</sup>	4	Keine Dim.
<b>6</b>	72.0	54.5	Michlers Keton	20	Keine Dim. <sup>f)</sup>
<b>7</b>	72.4 <sup>g)</sup>	54.4 <sup>g)</sup>	—	—	—
<b>8</b>	76.3	62.1	Naphthalin <sup>h)</sup>	40	14.3
			ohne Löcher	40	57.0
<b>9</b>	68.9	58.4	—	—	—
<b>10</b>	68.6	57.8	—	—	—

<sup>a)</sup> In Methanol bei Raumtemp. — <sup>b)</sup> In Diäthyläther/Isopentan/Äthanol (5 : 5 : 2) bei 77 K. — <sup>c)</sup> Benzol als Lösungsmittel. — <sup>d)</sup> 450-W-Quecksilberhochdrucklampe, Pyrex Filter. — <sup>e)</sup> Äquimolare Konz. von Löcher und Substrat. — <sup>f)</sup> 366-nm-Licht, die Konz. wurde so gewählt, daß alles eingestrahlte Licht von Michlers Keton absorbiert wurde. — <sup>g)</sup> In Methyltetrahydrofuran bei 77 K. — <sup>h)</sup> Alles eingestrahlte Licht wurde von **8** absorbiert.

Belichtung von **5** ( $E_T = 61.5$  kcal/mol) in Gegenwart einer äquivalenten Menge von *cis*-Piperylen ( $E_T = 57$  kcal/mol) ergab völlige Löschung der Photocyclodimerisation. Gleichfalls beobachteten wir, daß die Fluoreszenz von **5** durch Zugabe von *cis*-Piperylen nicht gelöscht wird. Die Photocyclodimerisation von **8** ( $E_T = 62.1$  kcal/mol)

mol) wird durch Zugabe von Naphthalin ( $E_T = 61$  kcal/mol) erheblich reduziert. Da bei **5** und **8** eine Singulett-Singulett-Energieübertragung sehr unwahrscheinlich ist (s. Singulett-Energien in Tab. 3), kann man annehmen, daß beide Reaktionen vom angeregten Triplettzustand her erfolgen. Wir konnten keine Sensibilisierungsexperimente an **5** und **8** durchführen, da sich kein Triplett-Sensibilisator mit einer höheren Triplettenergie als 62 kcal/mol finden ließ, der stärker als die Cumarinderivate im UV absorbiert. Dagegen konnten wir für **6** ( $E_T = 54.5$  kcal/mol;  $\epsilon$  bei 366 nm =  $5.89 \cdot 10^3$ ) Michlers Keton ( $E_T = 61$  kcal/mol;  $\epsilon$  bei 366 nm =  $3.04 \cdot 10^4$ ) als Sensibilisator benutzen. Bei Belichtung von **6** in Gegenwart von Michlers Keton erfolgt keine Dimerisation. Es kann daher angenommen werden, daß die Photocyclodimerisation von **6** aus dem angeregten Singulettzustand erfolgt.

Die ausschließliche Dimerisation aus dem angeregten Triplettzustand in **5** steht im Gegensatz zum unsubstituierten Cumarin, wo beide Multiplizitäten zur Reaktion führen. Morrison und Mitarbb.<sup>5)</sup> postulierten, daß die *syn*-Kopf-Kopf-Dimeren des Cumarins im polaren Lösungsmittel vom excimeren Singulettzustand gebildet werden. Eine derartige Vororientierung scheint in **5** nicht möglich zu sein; die Reaktion erfolgt daher ausschließlich im angeregten Triplettzustand.

Das Ausbleiben der Photocyclodimerisation in **9** und **10** ist schwierig zu erklären, da **8** ohne weiteres reagiert. Da sterische Verhältnisse wohl keine Rolle spielen (**8** und **9** unterscheiden sich nur durch den Substituenten in der 6-Position), kann man annehmen, daß in den Cumarinsystemen zwei diskrete angeregte Triplettzustände vorliegen ( $\pi\text{-}\pi^*$  und  $n\text{-}\pi^*$ ), von denen nur der  $n\text{-}\pi^*$ -Anregungszustand zur Cyclodimerisation führt. Der  $\pi\text{-}\pi^*$ -Triplettzustand scheint nicht zu reagieren, da die Belichtung von **6** in Gegenwart von Michlers Keton, wo eine Energieübertragung sehr günstig erscheint, kein Cyclodimeres gab.

Wahrscheinlich ist der niedrigste Triplettzustand in **5** und **8** der  $n\text{-}\pi^*$ -Triplettzustand. Sind dagegen beide Substituenten vorhanden (**9**), so ändert sich der niedrigste angeregte Triplettzustand zu  $\pi\text{-}\pi^*$ , aus dem jedoch keine Dimerisation erfolgt. Yang und Mitarbb.<sup>8)</sup> beobachteten bei Acetophenonen, daß die Einführung eines Substituenten den Anregungszustand verändern kann (Acetophenon:  $n\text{-}\pi^*$ ; Alkoxyacetophenon  $\pi\text{-}\pi^*$ ). Das Auftreten von zwei diskreten angeregten Triplettzuständen wird auch von Ruhlen und Leermakers<sup>9)</sup> sowie deMayo und Mitarbb.<sup>10)</sup> bei verwandten Enon-Systemen angenommen.

In unserer Untersuchung war es nicht möglich, zwischen dem  $n\text{-}\pi^*$ - und dem  $\pi\text{-}\pi^*$ -Triplettzustand spektroskopisch zu unterscheiden, da die Verbindungen **5–10** im Bereich von 300–400 nm stark absorbieren. Im 3-Phenyl-cumarin **6**, das sowohl die Strukturelemente eines Cumarins als auch die eines *trans*-Stilbens vereinigt, ist sicherlich die Intensität der Absorption, die auf der  $\pi\text{-}\pi^*$ -Anregung beruht, weitaus stärker, als die der  $n\text{-}\pi^*$ -Anregung. In **6** erfolgt jedoch, wie auch bei den substituierten Stilbenen<sup>1,2)</sup> Anregung zum Singulettzustand, aus welchem Bildung von Dimeren möglich ist.

<sup>8)</sup> N. C. Yang, D. C. McClure, S. L. Murov, J. J. Houser und R. Dusenberger, J. Amer. chem. Soc. **89**, 5466 (1967).

<sup>9)</sup> J. L. Ruhlen und P. A. Leermakers, J. Amer. chem. Soc. **89**, 4944 (1967).

<sup>10)</sup> P. de Mayo, J.-P. Pete und M. Tchir, J. Amer. chem. Soc. **89**, 5712 (1967).

## Experimenteller Teil

Die Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert. IR-Spektren: Beckman IR-8; UV-Spektren: Cary-14; Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren: Aminco-Bowman; NMR-Spektren: Varian A-60, Tetramethylsilan oder Natrium-2,2-dimethyl-2-sila-pentan-5-sulfonat als interner Standard. Alle Lösungsmittel, soweit nicht als „spectral grade“ bezogen, wurden getrocknet und durch Destillation gereinigt. Die Säulenchromatographie wurde an Silicagel vorgenommen.

Die Belichtung erfolgte mit einem Quecksilberhochdruckbrenner, Hanovia 450 W, in einer wassergekühlten Tauchlampenanordnung bei 15°. Wenn nicht anders angegeben, wurde ein Pyrex-Filter verwendet. Die Lösungen im Quarzreagenzglas wurden vor der Belichtung mit Stickstoff gespült und unter Stickstoff verschlossen.

**6-Methoxy-cumarin (5):** Schmp. 102–103° (Lit.<sup>11</sup>): 102–103°. IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\nu$ CO 1709 cm<sup>-1</sup>. UV (Methanol):  $\lambda_{\max}$  341 nm ( $\epsilon = 4.47 \cdot 10^3$ ), 275 (10.96 · 10<sup>3</sup>), 225 (24.55 · 10<sup>3</sup>). NMR (CDCl<sub>3</sub>): CH<sub>3</sub>O s  $\delta$  3.78 (3); CH=CH d 6.32 und 7.56 ( $J = 9.5$  Hz); arom. H m 6.78 bis 7.28 (3).

**6-Methoxy-3-phenyl-cumarin (6):** Eine Mischung von 0.10 mol 2-Hydroxy-5-methoxy-benzaldehyd, 0.10 mol Phenyllessigsäurenitril und 10 ml Piperidin wurde 4 h auf 150–160° erhitzt. Das Rohprodukt wurde mit Benzol gewaschen und aus Benzol umkristallisiert, gelbe Kristalle, Ausb. 60%, Schmp. 155–156° (Lit.<sup>12</sup>): 155–157°. IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\nu$ CO 1709 cm<sup>-1</sup>. UV (Methanol):  $\lambda_{\max}$  298 nm ( $\epsilon = 14.6 \cdot 10^3$ ), 350 (9.4 · 10<sup>3</sup>).

**6-Methoxy-3-[4-amino-phenyl]-cumarin:** Eine Lösung von 12 g (0.04 mol) 6-Methoxy-3-[4-nitro-phenyl]-cumarin<sup>13</sup> in 700 ml Methanol wurde unter Zugabe von 4 g Raney-Nickel bei 3.4 at hydriert. Der Katalysator wurde abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. eingedampft. Ausb. 10 g (92%), Schmp. 149–150° aus Benzol. IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\nu$ CO 1709 cm<sup>-1</sup>. UV (Methanol):  $\lambda_{\max}$  369 nm ( $\epsilon = 18 \cdot 10^3$ ), 297 (16.5 · 10<sup>3</sup>), 227 (27.3 · 10<sup>3</sup>). NMR (DMSO-D<sub>6</sub>): CH<sub>3</sub>O s  $\delta$  3.80 (3), NH<sub>2</sub> s 5.23 (2), CH=C s 8.02 (1), arom. H m 6.72 und 7.58 (AA'BB', 4), m 7.0–7.47 (3).

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>3</sub> (267.3) Ber. C 71.90 H 4.90 N 5.24 Gef. C 71.63 H 4.82 N 5.12

**6-Methoxy-3-[4-methoxycarbonylamino-phenyl]-cumarin (7):** Das obige Amin (8.8 g, 30 mmol) wurde, wie bereits früher beschrieben<sup>2</sup>), mit Phosgen behandelt und das rohe Isocyanat (Schmp. 184–186°) wurde in 200 ml Methanol gelöst. Beim Stehenlassen schieden sich gelbliche Kristalle aus, die abfiltriert und aus Essigester umkristallisiert wurden. Ausb. 7.5 g (78%) 7, Schmp. 188–190°. IR (KBr):  $\nu$ CO 1701 cm<sup>-1</sup>. UV (Methanol):  $\lambda_{\max}$  355 nm ( $\epsilon = 17 \cdot 10^3$ ), 282 (7.6 · 10<sup>3</sup>), 247 (17.8 · 10<sup>3</sup>), 230 (37 · 10<sup>3</sup>). NMR (DMSO-D<sub>6</sub>): CH<sub>3</sub>O und NHCO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> 2 s  $\delta$  3.75 und 3.85, arom. H m 7.58 und 7.78 (AA'BB', 4), m 7.24–7.35 (3), CH=C s 8.15 (1), NHCO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> s 9.86 (1).

C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>5</sub> (325.3) Ber. C 66.45 H 4.65 N 4.31 Gef. C 66.68 H 4.64 N 4.28

**Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Cumarine 8, 9 und 10:** Eine 0.1 m Lösung des entsprechenden Benzaldehyd-Derivats und Malonsäure-diäthylester (oder Cyanessigsäure-äthylester im Falle von 10) in 200 ml Chlorbenzol wurde unter Zugabe von 1.5 ml Piperidin bis zur vollständigen Wasserabspaltung azeotrop destilliert. Beim Eindampfen erhielt man 6-Methoxy-3-äthoxycarbonyl-cumarin (9) (94%), Schmp. 140–141° (aus Benzol). IR

<sup>11</sup> E. Knoevenagel, Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 2593 (1898).

<sup>12</sup> N. R. Krishnaswamy, T. R. Seshadri und B. R. Sharma, Indian J. Chem. **4**, 120 (1966).

<sup>13</sup> H. Ulrich und A. A. R. Sayigh, J. org. Chemistry **31**, 4146 (1966).

(CHCl<sub>3</sub>):  $\nu$ CO 1739 und 1709 cm<sup>-1</sup>. UV (Methanol):  $\lambda_{\max}$  367 nm ( $\epsilon = 5.35 \cdot 10^3$ ), 293 (14.3 · 10<sup>3</sup>), 230 (19.3 · 10<sup>3</sup>).

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub> (248.2) Ber. C 62.90 H 4.87 Gef. C 62.70 H 4.89

*3-Äthoxycarbonyl-cumarin* (**8**): Analog in 60proz. Ausb., Schmp. 94–95° (Lit.<sup>11)</sup>: 94°). UV (Methanol):  $\lambda_{\max}$  330 nm ( $\epsilon = 7.41 \cdot 10^3$ ), 292 (14.2 · 10<sup>3</sup>).

*6-Methoxy-3-cyan-cumarin* (**10**): Analog in quantitativer Ausb., Schmp. 226–228° (THF). IR (KBr):  $\nu$ CN 2232;  $\nu$ CO 1730 cm<sup>-1</sup>. UV (Methanol):  $\lambda_{\max}$  375 nm ( $\epsilon = 4.95 \cdot 10^3$ ), 297 (14.9 · 10<sup>3</sup>), 230 (19 · 10<sup>3</sup>).

C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>3</sub> (201.2) Ber. C 65.67 H 3.51 N 6.96 Gef. C 65.89 H 3.51 N 6.88

*Photocyclodimerisation von 5 in Benzol*: Eine Lösung von 0.50 g **5** in 20 ml Benzol wurde 4 Stdn. belichtet. Das kristallin ausgeschiedene Dimere **A** wurde abfiltriert und aus Eisessig umkristallisiert. Ausb. 0.46 g (92%), Schmp. 269–272°. IR (KBr):  $\nu$ CO 1754 cm<sup>-1</sup>. NMR (NaOD/D<sub>2</sub>O): Cyclobutan-H 2 m  $\delta$  3.65 und 4.65 (4),  $\Delta\delta_{AB} = \sim 60$  Hz. Durch Verdampfen des Lösungsmittels wurden 0.04 g Ausgangsmaterial erhalten.

*In Methanol*: Eine Lösung von 0.50 g **5** in 20 ml Methanol wurde 4 h belichtet. Ausb. 0.16 g (32%) **A**, Schmp. 270–272°, und 0.34 g Ausgangsmaterial.

*Belichtung von 5 unter Zugabe von cis-Piperylen*: Eine 0.14 m Lösung von **5** und *cis*-Piperylen in Benzol wurde 4 h belichtet. Die klare Lösung wurde verdampft, wobei das Ausgangsmaterial quantitativ zurückgewonnen wurde.

Die Intensität (Emissionsmaximum 422 nm) der Fluoreszenz von **5** wurde durch Zugabe von *cis*-Piperylen nicht beeinflusst (Anregung 355 nm), woraus man schließen kann, daß keine endotherme Singulettlöschung in **5** durch *cis*-Piperylen erfolgt.

*Photocyclodimerisation von 6 in Benzol*: Eine Lösung von 0.20 g **6** in 20 ml Benzol wurde 22 h belichtet. Beim Einengen des Lösungsmittels schieden sich 0.12 g (60%) des Dimeren **B**, Schmp. 243–244° (aus Benzol) ab. IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\nu$ CO 1748 cm<sup>-1</sup>. NMR (CDCl<sub>3</sub>): Cyclobutan-H  $\delta$  5.10 (2).

Aus dem Filtrat wurde nur Ausgangsprodukt zurückerhalten.

*Belichtung von 6 unter Zugabe von Michlers Keton*: Je zwei Quarzröhrchen mit 0.1 g **6** und 0.5 g Michlers Keton in 10 ml THF und entsprechend 0.1 g **6** in THF wurden 20 h durch Pyrex- und Corning 7–39-Filter (366-nm-Licht) unter Rotieren belichtet. Aus dem Röhrchen ohne Michlers Keton-Zusatz wurde das Dimere **B** in 20proz. Ausb. erhalten, während aus den Röhrchen mit Michlers Keton-Zusatz nur Ausgangsmaterial (0.2 g; chromatographisch getrennt) zurückgewonnen wurde.

*Partielle Verseifung des Photodimeren B*: Eine Suspension von 1.0 g **B** in 50 ml Methanol wurde unter Zugabe von 1.5 ml konz. Salzsäure erhitzt, bis eine klare Lösung entstand. Einengen i. Vak. ergab 0.70 g (65.8%) **11a**, Schmp. 209–210° (aus Benzol). NMR (Aceton-D<sub>6</sub>): Cyclobutan-H 2 s  $\delta$  5.58 (1) und 6.14 (1).

C<sub>33</sub>H<sub>28</sub>O<sub>7</sub> (536.5) Ber. C 73.87 H 5.26 Gef. C 73.90 H 5.17

*Photocyclodimerisation von 7*: Eine Lösung von 0.5 g **7** in 30 ml THF wurde 4 h belichtet. Beim Einengen des Lösungsmittels schieden sich 0.4 g (80%) des Dimeren **C**, Schmp. 269 bis 270° (aus Eisessig) ab. NMR (DMSO-D<sub>6</sub>): Cyclobutan-H  $\delta$  5.29 (2).

*Partielle Umesterung des Photodimeren C*: Aus 0.3 g **C** wurden unter den für **B** beschriebenen Bedingungen 0.2 g **11b** erhalten. Schmp. 247–248°. NMR (Aceton-D<sub>6</sub>): Cyclobutan-H 2 s  $\delta$  5.52 (1) und 6.02 (1).

*Photocyclodimerisation von 8 in Benzol:* Eine Lösung von 1.4 g **8** in 20 ml Benzol wurde 18 h belichtet. Das kristallin ausgefallene Dimere (0.6 g) wurde abfiltriert. Eindampfen des Filtrats zur Trockene und Waschen des kristallinen Rückstands mit Benzol/Ligroin (1:1) lieferte weitere 0.5 g des Dimeren **D**, Gesamtausb. 78%. Schmp. 189–191° (aus Aceton). NMR (CDCl<sub>3</sub>): Cyclobutan-H s  $\delta$  4.91 (2).

*In Äthanol:* Eine Lösung von 1.4 g **8** in 20 ml Äthanol wurde 18 h belichtet. Das kristallin ausgefallene Dimere **D** (0.6 g) wurde abfiltriert. Eindampfen des Filtrats zur Trockene und chromatographische Trennung mit Benzol als Eluens ergab 0.2 g **D** und 0.35 g **8**. Gesamtausb. an **D** 57%. Schmp. 190–193°.

*Belichtung von 8 unter Zugabe von Naphthalin:* Je eine Lösung von 0.7 g **8** und 0.4 g Naphthalin in 20 ml Benzol und eine Lösung von 0.7 g **8** in Benzol wurden 40 Stdn. belichtet. Obige Aufarbeitung beider Lösungen ergab eine Gesamtausb. an **D** von 57% ohne und 14% unter Zugabe des Naphthalins.

*Partielle Umesterung des Photodimeren D:* Aus 0.5 g **D** wurden analog zur partiellen Verseifung von **B** 0.4 g (72%) **11c** erhalten<sup>14)</sup>. Schmp. 184–185° (aus Benzol). NMR (CDCl<sub>3</sub>): Cyclobutan-H 2 s  $\delta$  5.16 (1) und 5.5 (1).

C<sub>26</sub>H<sub>26</sub>O<sub>9</sub> (482.5) Ber. C 64.72 H 5.43 Gef. C 64.69 H 5.46

*Belichtung von 9 und 10:* Lösungen der Cumarine **9** und **10** in THF (0.2 m) wurden 6 h belichtet. In beiden Fällen wurden die Ausgangsverbindungen quantitativ zurückgewonnen.

<sup>14)</sup> Ein Signal geringer Intensität bei  $\delta$  5.91 war auf die völlig geöffnete Form von **D** zurückzuführen. Vollständige Umesterung von **D** mit Äthanol ergab den entsprechenden Cyclobutandicarbonsäure-diäthylester, Schmp. 213–214°. C<sub>28</sub>H<sub>32</sub>O<sub>10</sub> (528.5) Ber. C 63.62 H 6.10. Gef. C 63.98 H 6.25.