

Photochemie des 1,3-Distyrylbenzols – Ein neuer Weg zu *syn*-[2.2](1,3)Cyclophanen

Rudolf Zertani und Herbert Meier*

Institut für Organische Chemie der Universität Mainz,
J.-J. Becher-Weg 18–22, D-6500 Mainz

Eingegangen am 29. November 1985

In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen beobachtet man bei der Photolyse der Titelverbindung 1 Cyclodimerisierung $1 \rightarrow 6$, dehydrierende Cyclisierung $1 \rightarrow 11, 12$ oder eine Kombination von beiden $1 \rightarrow 13, 14, 15$. Von besonderem synthetischem Interesse sind dabei die stereoisomeren [2.2](1,3)Cyclophane **6a–c** und der Zugang in die Pyrenreihe **15, 16, 18**.

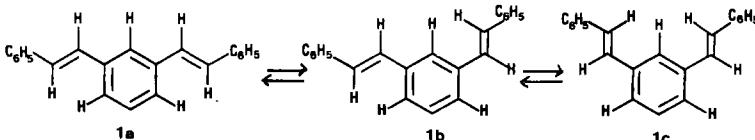
Photochemistry of 1,3-Distyrylbenzene – A New Route to *syn*-[2.2](1,3)Cyclophanes

Depending on the reaction conditions the irradiation of the title compound 1 leads to cyclodimerization $1 \rightarrow 6$, dehydrogenating cyclization $1 \rightarrow 11, 12$ or a combination of both processes $1 \rightarrow 13, 14, 15$. The stereoisomeric [2.2](1,3)cyclophanes **6a–c** as well as the access into the pyrene series **15, 16, 18** are of special synthetic interest.

Der schrittweise Aufbau von Cyclophanmolekülen, bei dem die einzelnen Brücken nacheinander geschlossen werden, ist synthetisch aufwendig – man sucht daher stets nach Methoden, bei denen möglichst viele Brücken in einem Schritt geschlossen werden können. Die Photocyclodimerisierung von geeignet funktionalisierten Aromaten, wie z.B. mehrfach styrylsubstituierten Benzolen, stellt eine interessante Methode zu diesem Zweck dar, die zusätzlich zu einem ganz neuen Cyclophantyp führt, bei dem anstelle von „normalen“ Brücken Ringsysteme auftreten. In diesem Zusammenhang haben wir ausführlich das photochemische und photophysikalische Verhalten des 1,3-Distyrylbenzols untersucht.

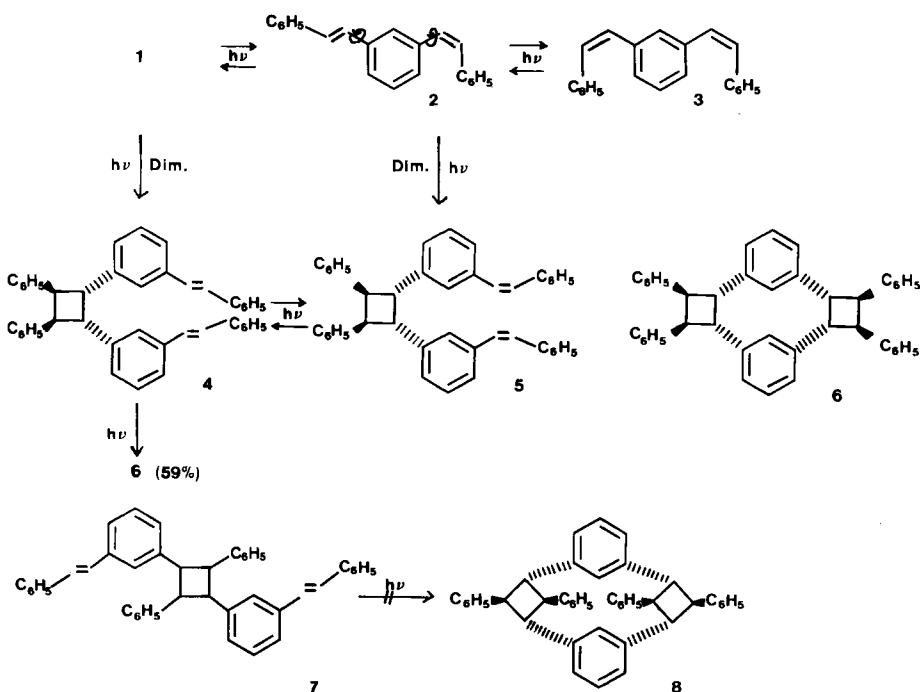
Photolyse in konzentrierter Lösung

(E,E)-1,3-Bis(2-phenylethenyl)benzol (**1**) liegt in Lösung in einem Konformeren-gleichgewicht **1a**, **b**, **c** vor, dessen überlagerte UV-Absorption in *n*-Hexan ein Maximum bei 297.5 nm ($\log \epsilon = 4.8$) aufweist.



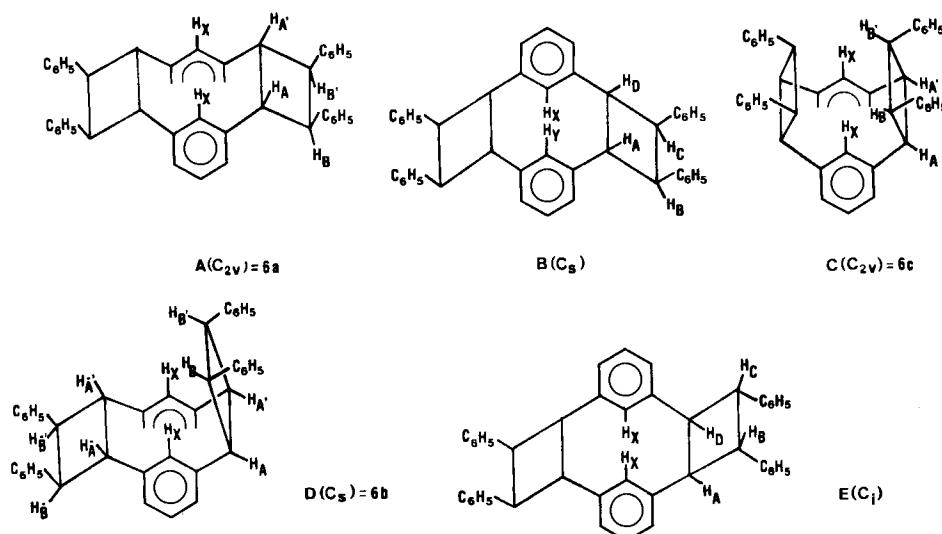
Die Belichtung mit einer Quecksilber-Mitteldruck-Lampe in einer $\approx 10^{-2}$ M sauerstofffreien, benzolischen Lösung unter Verwendung eines Pyrex-Kantenfilters

($\lambda \geq 290$ nm) führt zur Photocyclodimerisierung. Die gleichzeitig ablaufende reversible Photoisomerisierung **1** \rightarrow **2** \rightarrow **3** spielt dabei keine große Rolle; man kann von einem vorgelagerten Gleichgewicht mit einseitigem Produktkanal ausgehen. Auf dem Weg **1** \rightarrow **4** \rightarrow **6** bzw. **1** \rightarrow **2** \rightarrow **5** \rightarrow **4** \rightarrow **6** entsteht in 59proz. Ausbeute ein [2.2](1,3)Cyclophan. Da **1** leicht zugänglich ist, handelt es sich um eine präparativ sehr interessante Cyclophan-Synthese in zwei Schritten. Voraussetzung für die Bildung von **6** ist eine doppelte regioselektive Kopf-Kopf-Cycloaddition. Die Kopf-Schwanz-Dimerisierung **1** \rightarrow **7** ist von untergeordneter Bedeutung. Belichtet man bis zum Verschwinden der „Stilben-Absorption“ bei ≈ 30000 cm $^{-1}$, dann kann man kein [3.3](1,3)Cyclophan **8** finden! Auch ein [2.3](1,3)Cyclophan mit einem „diagonal“ und einem „lateral“ verbrückten Vierring, das über **4** oder **7** entstehen könnte, ist nicht vorhanden. Diagonal verbrückte Vierringe sollten im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum leicht an dem ABC $_2$ -Spinsystem der Vierringprotonen erkennbar sein. Man kann allerdings davon ausgehen, daß in dem relativ geringen, polymeren Produktanteil Kopf-Schwanz-Additionen vom Typ **1** \rightarrow **7** vorkommen.



Eine weitere Voraussetzung für die Bildung eines [2.2](1,3)Cyclophans ist die *cis*-Orientierung der beiden Köpfe bei der Cycloaddition **1** \rightarrow **4**. Eine *trans*-Anordnung würde aus sterischen Gründen keinen zweiten intramolekularen Vieringschluß erlauben.

Bei der Frage nach der Stereochemie von **6** kann man von dem Erhalt der in **1** und **4** vorhandenen *E*-Konfigurationen an den Doppelbindungen ausgehen; diese Stereospezifität ist generell den Photodimerisierungen in der Stilben-Reihe zu eigen¹⁾. Wesentlich schwieriger ist die Stereochemie des Ringgerüsts selbst herauszufinden. Es existieren theoretisch die fünf Möglichkeiten **A** – **E**. Drei davon werden experimentell verwirklicht: **6a**:**6b**:**6c** = 45:50:5. Die HPLC-Trennung führt zum reinen Hauptprodukt **6b** und zu einer Mischfraktion **6a, c.**



Das 400-MHz-Protonen-NMR-Spektrum von **6b** enthält im Tieffeldbereich ein Multiplett für die Phenylreste zwischen δ = 7.05 und 7.25 und ein Vierspinsystem für die Protonen der zentralen Benzolkerne bestehend aus einem Singulett bei δ = 7.05, einem Dublett bei 6.82, das von einem Triplet bei 6.79 überlagert wird, und einem Dublett bei 6.50²⁾. Die Hochfeldverschiebung dieser aromatischen Protonen geht auf den intramolekularen Anisotropieeffekt in der Cyclophanstruktur zurück³⁾. Im Hochfeldteil des Spektrums befinden sich vier Signale gleicher Intensität für die Vierringprotonen bei δ = 4.68, 4.61, 4.44 und 4.39. Zur Strukturzuordnung wurden NOE-Differenzspektren aufgenommen. Einstrahlung in das Singulett von H_x zeigt einen starken Intensitätszuwachs bei δ = 4.61 und einen etwa halb so großen Effekt bei δ = 4.68 (Abb. 1). Einstrahlung in die Signale bei δ = 4.44 und 4.39 gibt einen positiven NOE bei δ = 6.82 bzw. 6.50. Zur Überprüfung wurden auch die jeweils umgekehrten NOE-Experimente sowie INDOR-Spektren aufgenommen. Das Ergebnis zeigt eindeutig, daß es sich bei **6b** um die Struktur **D** mit C_s -Symmetrie handelt. Die Vierringsignale bestehen aus einem AA'BB'-System mit $\delta(A) = 4.68$ und $\delta(B) = 4.44$ und einem $\bar{A}\bar{A}'\bar{B}\bar{B}'$ -System mit $\delta(\bar{A}) = 4.39$ und $\delta(\bar{B}) = 4.61$. Die zu H_x *meta*-ständigen Protonen absorbieren bei δ = 6.82 (Nachbarschaft zu $H_{\bar{B}}$) und 6.50 (Nachbarschaft zu H_A). Das zu H_x *p*-ständige Proton liefert das Triplet bei δ = 6.79.

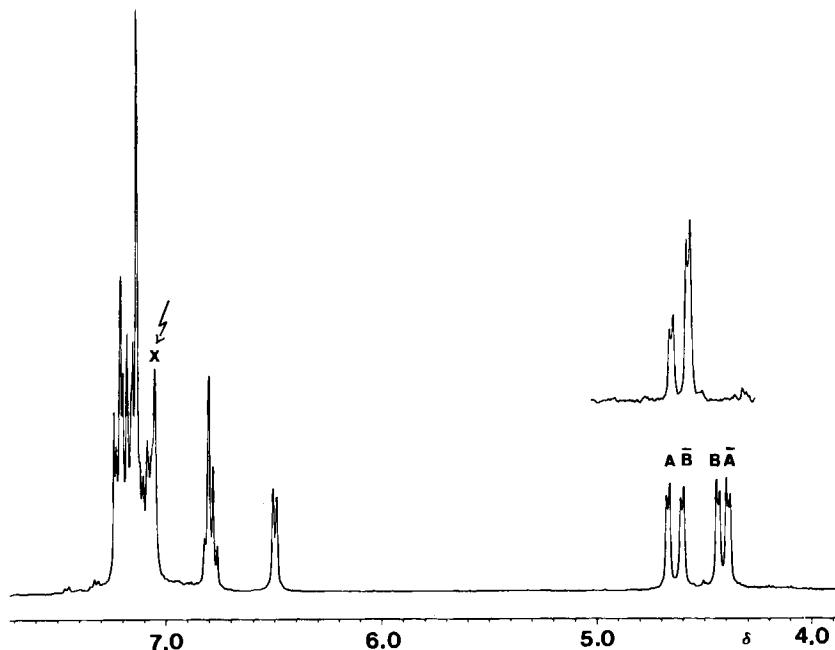


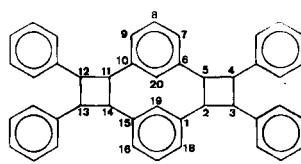
Abb. 1. 400-MHz- ^1H -NMR-Spektrum von **6b** (Struktur **D**) in CDCl_3 mit ausgewähltem NOE-Differenzspektrum (Einstrahlung in H_x)

Die an **6b** aus den chemischen Verschiebungen, Kopplungen und NOE-Messungen gewonnenen Erfahrungen können auf die anderen beiden Stereoisomeren übertragen werden. **6a** (**A**) zeigt im ^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3 ein Multiplett für die Phenylreste zwischen $\delta = 7.20$ und 7.05 , ein Triplet bei 6.88 für die zu H_x *p*-ständigen Protonen, ein Dublett bei 6.77 für die beiden *m*-ständigen Protonen und ein Singulett bei 6.58 für H_x selbst. Im Hochfeldteil findet man ein AA'BB'-System mit $\delta(\text{A}) = 4.56$ und $\delta(\text{B}) = 4.42$. Einstrahlung in $\delta(\text{A})$ bzw. $\delta(\text{B})$ ergibt in den NOE-Differenzspektren positive Effekte bei $\delta = 6.58$ bzw. 6.77 . Damit ist prinzipiell die C_2 -Symmetrie der Strukturen **A** und **C** im Einklang. Aus den chemischen Verschiebungen der Protonen an den zentralen Benzolkernen lässt sich ableiten, daß die Vierringe in **6a** dieselbe Orientierung einnehmen müssen wie der Vierring mit dem AA'BB'-System in **D**.

Das dritte, mit ganz geringer Ausbeute entstehende Isomere **6c** zeigt ebenfalls C_2 -Symmetrie und besitzt demnach die Struktur **C**. Die Phenylreste geben ein Multiplett im selben Bereich wie bei **6a**. Das Singulett der H_x -Protonen liegt aufgrund der starken sterischen Hinderung bei tieferem Feld ($\delta = 7.33$); die dazu *m*-ständigen Protonen absorbieren als Dublett bei $\delta = 6.54$ (vgl. die *m*-Protonen auf der Seite des AA'BB'-Vierrings in **D**) und das *p*-ständige Proton als Triplet bei $\delta = 6.67$. Das AA'BB'-System der Vierringe ist bei $\delta(\text{A}) = 4.73$ und $\delta(\text{B}) = 4.42$ zu finden. Die Signalzuordnung beruht wiederum auf NOE-Differenzspektroskopie-Messungen.

Die ^{13}C -NMR-Spektren sind mit dieser Strukturzuordnung im Einklang (Tab. 1). Besonders auffällig sind die Tieffeld-Verschiebungen der dem gespannten Cyclophangerüst angehörenden Vierring-Kohlenstoffatome C-2, 5, 11, 14 und die Tieffeldlage der Signale der H-tragenden C-Atome 19 und 20⁴⁾.

Tab. 1. ^{13}C -NMR-Verschiebungen von 3,4,12,13-Tetraphenylpentacyclo[13.3.1.1^{6,10}.0^{2,5}.0^{11,14}]-eicosa-1(19),6,8,10(20),15,17-hexaen (**6a – c**) in CDCl_3 (δ -Werte, TMS int. Standard).



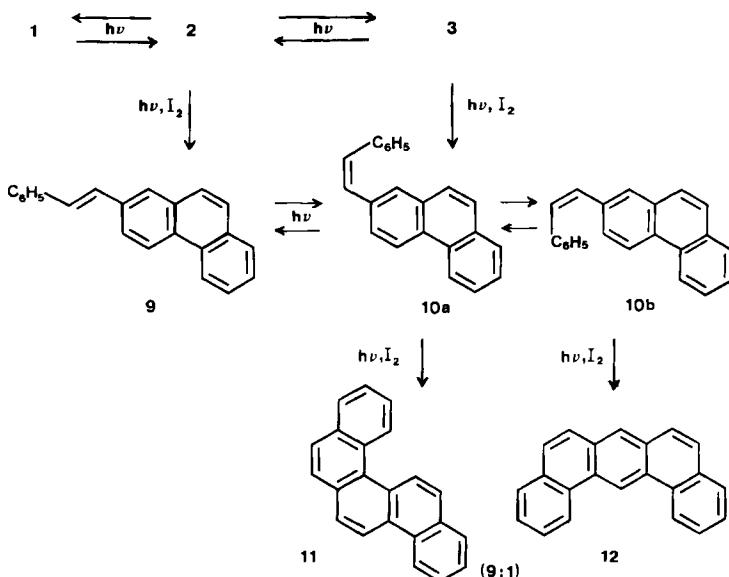
C-Atome	Verbindung 6b (D)				Verbindung 6c (C)	
	6a (A)					
Vierringe						
C-3,4,12,13	43.9		44.2	44.1		44.4
C-2,5,11,14	51.2		53.5	51.3		53.8
quartäre C-Atome	141.0	138.5	141.4	140.9	138.5	138.1
H-tragene C-Atome:						
a) Zentrale Benzolringe						
C-7,9,16,18	125.9		126.5*)	125.9*)		
C-8,17	128.7		128.6			
C-19,20	135.7		132.5			
b) Phenylreste						
<i>o,m</i>	128.2	128.1	128.3	128.2	128.1	128.0
<i>p</i>	122.8		122.3	125.8*)		

*) Evtl. zu vertauschen.

Photolyse in verdünnter Lösung in Gegenwart von Iod

Die Photodimerisierung von **1** findet nicht nur in konzentrierten Lösungen statt, sondern läßt sich bis zu Konzentrationen unter 10^{-3} mol/l beobachten. Erst bei ca. $5 \cdot 10^{-4}$ M Lösungen wird sie zugunsten der Photocyclisierung unterdrückt. Nach Dietz und Scholz⁵⁾ sollte der doppelte Ringschluß aufgrund der freien Valenzen F^* im ersten elektronisch angeregten Singulettzustand selektiv über 2-Styrylphenanthren (**10**) zu Benzo[*c*]chrysen (**11**) verlaufen. Das experimentelle Ergebnis⁵⁾ und die Arbeit von Laarhoven, Cuppen und Nivard⁶⁾ haben das bestätigt. Zusätzlich wurde ein kleiner Reaktionsanteil gefunden, der über 4-Styrylphenanthren zu 4-Phenylpyren führt⁶⁾. Diesen Nebenweg konnten Morgan, Horgan und Orchin⁷⁾ ausschließen; sie erwähnten jedoch ohne genaue quantitative Angabe die mögliche Bildung von Dibenz[*a,j*]anthracen (**12**). Unsere Belichtung ($\lambda \geq 225$ nm) führte nun zu **11** und **12** im Verhältnis 9:1 bei einer Gesamtausbeute von 78%.

In diesem Zusammenhang ist interessant, daß Staab und Mitarbb.⁸⁾ **11** und **12** ausgehend von 9,10-Dihydro-2-styrylphenanthren durch Cyclodehydrierung und



anschließende Oxidation mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon im Verhältnis 10:6 erhalten haben (NMR-Daten von 11 und 12 im Exp. Teil).

Photolyse in konzentrierter Lösung in Gegenwart von Iod

Bei der Belichtung ($\lambda \geq 225 \text{ nm}$) von 1 in 10^{-2} M benzolischer Lösung in Gegenwart von Iod lassen sich Photodimerisierungen und Photocyclisierungen nebeneinander erwarten. Da jedoch beide Prozesse ineinander greifen können, erhält man nicht nur die in den vorausgehenden Abschnitten beschriebenen Produkte, sondern auch Cyclobutanderivate vom Typ 13/14 und Pyrenderivate vom Typ 15a, b.

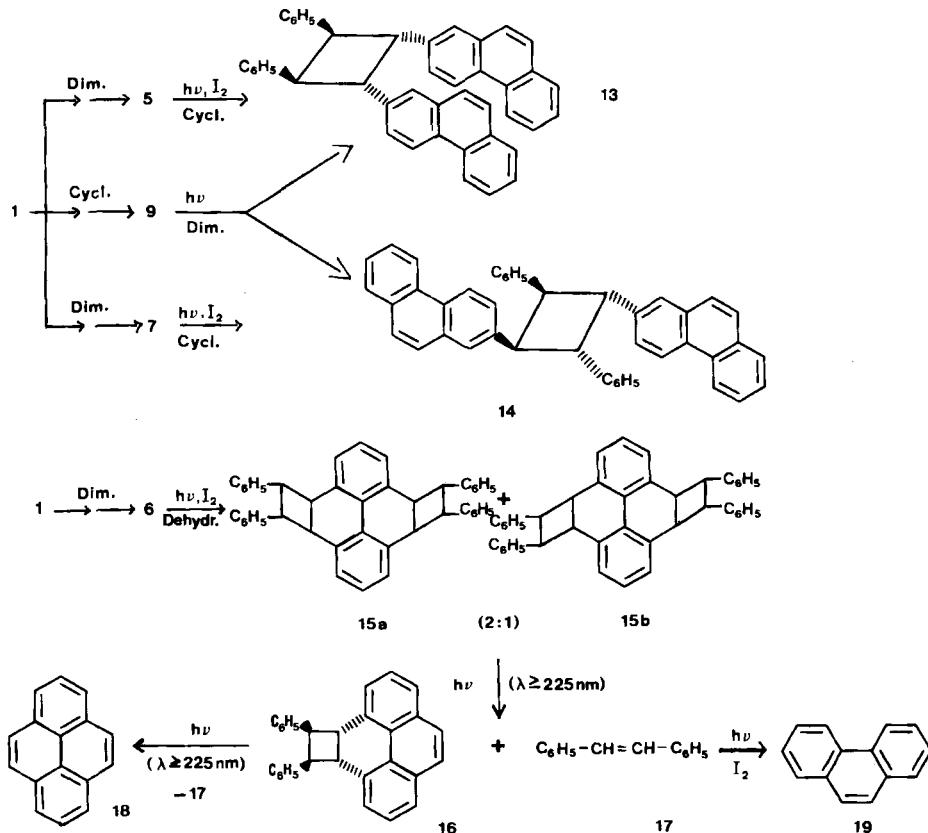
13 und das Strukturisomere 14 konnten säulenchromatographisch angereichert, aber nicht vollständig getrennt werden. Bei einer Verteilung von ungefähr 1:1 ist die Gesamtausbeute 14%. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in CDCl_3 liefern die Cyclobutanprotonen ein bei $\delta = 4.75$ zentriertes Multiplett (Tab. 2). Aus dieser chemischen Verschiebung kann geschlossen werden, daß jedes Vierringproton nur *einen cis*-ständigen aromatischen Ringnachbarn besitzt⁹. Damit im Einklang sind lediglich die Strukturen 13 und 14.

Für das Pyren-System 15 existieren zwei Stereoisomere a und b. Die mit Iod eingeleitete Photodehydrierung¹¹⁾ sollte 6a (A) und 6c (C) in 15a und 6b (D) in 15b überführen. Dem Verhältnis $(6\text{a} + 6\text{c}) : 6\text{b} = 1:1$ steht jedoch ein Verhältnis $15\text{a}:15\text{b} = 2:1$ gegenüber. Aus sterischen Gründen ist plausibel, daß der Angriff des Iods am leichtesten in 6a, schwerer in 6b und kaum mehr in 6c erfolgen kann. Die Belichtung bei $\lambda \geq 225 \text{ nm}$ führt zu einem Abbau von 15. Über das Dihydropyren-System 16 entsteht das unsubstituierte Pyren (18). Das abgespaltene

Stilben (17) wird teilweise zu Phenanthren (19) cyclisiert. Man erhält folgende prozentuale Produktverteilung: **6 : 11 : 13 : 14 : 15 : 16 : 18 = 24 : 7 : 7 : 7 : 4 : 4 : 3.**

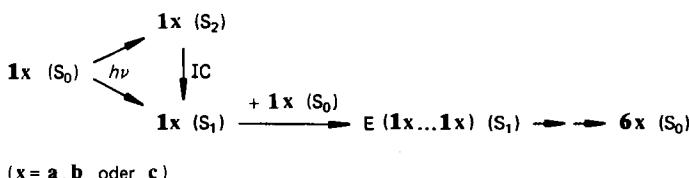
Tab. 2. ^1H -NMR-Daten von $(1\alpha,2\alpha,3\beta,4\beta)$ -1,2-Di-2-phenanthryl-3,4-diphenylcyclobutan (**13**) und $(1\alpha,2\alpha,3\beta,4\beta)$ -1,3-Di-2-phenanthryl-2,4-diphenylcyclobutan (**14**) (δ -Werte, TMS int. Standard)

	13 CDCl ₃	13 C ₆ D ₆	14 CDCl ₃	14 C ₆ D ₆	Multiplizität/ Integration
Phenanthryl					
1-H	7.72	7.73	7.68	7.68	s/1H
3-H	7.35	7.32	7.39	7.35	d/1H
4-H	8.31	8.17	8.43	8.32	d/1H
5-H	8.44	8.21	8.56	8.36	d/1H
6-H	7.48	7.25	7.58	7.35	m/1H
7-H	7.50	7.25	7.54	7.35	m/1H
8-H	7.76	7.55	7.83	7.63	d/1H
9,10-H	7.63	7.40	7.58	7.48	AB/2H
Phenyl	6.96–7.21	6.85–7.20	6.96–7.21	6.85–7.20	AA'BB'C/5H
Vierringe	4.68–4.80	4.64–4.74	4.68–4.80	4.64–4.74	AA'BB'/4H



Diskussion

Die Dimerisierung **1** → **6** stellt einen präparativ sehr einfachen Weg in die Metacyclophanreihe dar. Als Folge der unerwartet langen Lebensdauer (5.2/11.7 ns) des energieärmsten elektronisch angeregten Singulettzustandes **S**₁ von **1**¹²⁾ kann man diese Cycloaddition bis zu Konzentrationen unter 10⁻³ mol/l beobachten. Der Reaktionsablauf ist gekennzeichnet durch die *Regioselektivität* zugunsten von Kopf-Kopf-Addukten, durch *stereospezifischen* Erhalt der *E*-Konfigurationen und durch *stereospezifische* Bildung von *syn*-[2.2](1,3)Cyclophanen. Metacyclophan selbst und die allermeisten substituierten Metacyclopahne liegen in der energetisch günstigeren *anti*-Form vor¹³⁾. Die *anti*-Konfigurationen **B** und **E** wären an den ABCD-Spinmustern ihrer Vierring-Protonen leicht zu erkennen – sie können hier ausgeschlossen werden¹⁴⁾. Als einfachste Erklärung für die ausgeprägten Regio- und Stereoselektivitäten bei der Dimerisierung **1** → **6** bietet sich die Bildung von Singulett-Excimeren an, deren Energieminima bei paralleler Anordnung aller Benzolringe liegen. Die einzige „geometrische Freiheit“ ist in der Rotationsisomerie **1a** ⇌ **1b** ⇌ **1c** begründet, wobei sich allerdings immer zwei gleiche Rotamere zusammenfinden.



Wie für Excimere mit flachem Energieminimum zu erwarten¹⁶⁾, beobachtet man keine Excimerenfluoreszenz, sondern eine rasche Dimerisierung. Das Verhältnis **6a** : **6b** : **6c** = 45 : 50 : 5 weicht vom statistischen Verhältnis 25:50:25 stark ab, wobei die Benachteiligung von **6c** aus sterischen Gründen plausibel ist. Die für die Photochemie sehr interessante Frage, ob das Produktverhältnis **6a**:**6b**:**6c** genau dem Rotamerenverhältnis **1a**:**1b**:**1c** entspricht, lässt sich noch nicht endgültig beantworten. In Analogie zu den unterschiedlichen Fluoreszenzausbeuten der Rotameren¹²⁾ sind jedoch auch unterschiedliche Quantenausbeuten für die Photodimerisierung in Betracht zu ziehen. Ein weiteres Argument liefert die kürzlich von uns gefundene Photodimerisierung von (*E,E,E*)-1,3,5-Tri-styrylbenzol¹⁷⁾. Obwohl auch in diesem Fall verschiedene Rotamere vorliegen¹²⁾, erhält man stereospezifisch ein einziges [2.2.2](1,3,5)Cyclophan.

Die reversible Photocyclisierung spielt in 10⁻² M Lösungen von **1** als Konkurrenz zur Dimerisierung offensichtlich eine geringe Rolle. Der Zusatz von Iod, der die anschließende irreversible Dehydrierung gewährleistet, führt nur zu 8% **11**. Erst bei 20facher Verdünnung wird die Excimeren-Bildung unwahrscheinlich, da dann die mittlere Lebensdauer im **S**₁-Zustand nicht mehr ausreicht um durch Diffusion zu einem Molekül **1** im Grundzustand zu gelangen¹²⁾. Bei der für präparative Zwecke hohen Verdünnung von 5 · 10⁻⁴ mol/l wird als irreversibler Prozeß ausschließlich die dehydrierende Cyclisierung zu **11** und **12** beobachtet. Die

Beurteilung der Regioselektivität dieser Reaktion anhand der Zahlen ΣF^* ist sicherlich zutreffend; man muß auf Grund der hier beobachteten Nebenreaktion zu **12** jedoch die Einschränkung machen, daß die Cyclisierung in der Richtung, die durch die kleinere Summe ΣF^* gegeben ist, selbst dann noch als Nebenreaktion auftreten kann, wenn der ΣF^* -Wert kleiner als 1 ist¹⁸⁾.

Im Gegensatz zur Bildung von **11** und **12**, wo die Dehydrierung durch Iod in einer Dunkelreaktion abläuft, ist die Dehydrierung der [2.2](1,3)Cyclophane **6** zu den Pyrensystemen **15** eine Lichtreaktion mit Iod. Der Abbau **15** → **16** → **18** ist nur bei kürzerwelliger Bestrahlung ($\lambda \geq 225$ nm) zu erreichen. Bei dieser Cycloreversion mit vermutlich diradikalischen Ablauf¹⁹⁾ ist besonders zu beachten, daß CC-Bindungen mit *trans*-ständigen Substituenten gespalten werden. Nach dem für diesen Reaktionstyp beschriebenen „*cis*-Effekt“¹⁹⁾ sollte 2,2',6,6'-Tetrastyrylbiphenyl entstehen. Die hinter dem „*cis*-Effekt“ steckende Ursache, die sterische Energie möglichst stark herabzusetzen, wird hier offensichtlich dadurch überspielt, daß auf dem „Pyrenweg“ mehr an Resonanzenergie gewonnen wird als auf dem „Biphenylweg“.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie*.

Experimenteller Teil

UV-Spektren: Beckman DU-6 und Zeiss DMR 10. — **IR-Spektren:** In KBr, Perkin-Elmer-Spetrometer 221 und 281 B. — **1H - und ^{13}C -NMR-Spektren:** In $CDCl_3$, Geräte WP 80, WH 90, WM 400 und AM 400 der Firma Bruker. — **Massenspektren:** Gerät MAT 711 A der Firma Varian, Direkteinlaß, Ionisierungsenergie 70 eV. — **Schmelzpunkte:** Unkorrigiert.

Synthese der Ausgangsverbindung (E,E)-1,3-Distyrylbenzol (1)¹²⁾.

Photocyclodimerisierung von 1: Eine Lösung von 360 mg (1.3 mmol) **1** in 180 ml wasserfreiem Benzol ($0.71 \cdot 10^{-2}$ M) wird nach der Gefrier-Pump-Tau-Technik sorgfältig vom gelösten Sauerstoff befreit²⁰⁾. Unter Reinststickstoff und kräftigem Rühren belichtet man 90 min mit einer Hanovia 450-Watt-Quecksilber-Mitteldruck-Lampe mit Pyrex-Filter ($\lambda \geq 290$ nm). Die DC-Kontrolle zeigt an, daß danach 1 völlig verschwunden ist. Nach Entfernen des Lösungsmittels chromatographiert man den Rückstand an einer Kieselgelsäule (60 × 2 cm). Zur Elution dient Petrolether (40–70°C)/Toluol mit einem Gradienten von 4:1 bis 1:1. Nach einer ganz geringen Vorfraktion erhält man 215 mg (59%) der Stereoisomeren **6a**–**c** und danach 97 mg Oligomerenanteil. 1H -NMR-spektroskopisch wird ein Verhältnis **6a**:**6b**:**6c** = 45:50:5 bestimmt. Zur weiteren Trennung gibt man das Gemisch **6** auf eine HPLC-Säule (Kieselgel Si 60, 10 μ , 250 × 20.5 mm, mobile Phase *n*-Hexan/Chloroform 99:1, Fluß 4 ml/min, UV-Detektion bei 320 nm). Man erhält zwei praktisch gleich große Fraktionen: die erste besteht aus **6a** und **6c** im Verhältnis 9:1 (Schmp. 198°C) und die zweite aus reinem **6b** (Schmp. 203°C). Zur Umkristallisation wird Petrolether (40–70°C) verwendet, dem man tropfenweise Ether zusetzt.

3,4,12,13-Tetraphenylpentacyclo[13.3.1.1^{6,10}.0^{2,5}.0^{11,14}]eicos-1(19),6,8,10(20),15,17-hexaen (6b): IR (KBr): 3020, 2900, 1595, 1485, 1435, 740, 690 cm^{-1} . — **MS:** m/z = 564 (M^{+} , 5%), 384 ($M - C_{14}H_{12}^{1+}$, 4), 282 ($C_{22}H_{18}^{1+}$, 100), 204 ($M - 2C_{14}H_{12}^{1+}$, 8)²¹⁾. — 1H - und ^{13}C -NMR-Daten: Theoretischer Teil.

$C_{44}H_{36}$ (564.3) Ber. C 93.57 H 6.43 Gef. C 93.42 H 6.35

Die Stereoisomeren **6a, c** liefern sehr ähnliche Analysenwerte und unterscheiden sich auch in den IR- und MS-Daten nur unwesentlich.

Belichtung von 1 in verdünnter Lösung in Gegenwart von Iod: 120 mg ($4.2 \cdot 10^{-4}$ mol) **1** und 60 mg ($2.35 \cdot 10^{-4}$ mol) Iod werden in 1 l wasserfreiem Benzol gelöst. Unter kräftigem Rühren wird mit einer 450-Watt-Hanovia-Quecksilber-Mitteldruck-Lampe mit Vycor-Filter ($\lambda \geq 225$ nm) belichtet. Nach 60 min ist laut DC-Kontrolle die Ausgangsverbindung verschwunden. Man entfernt Benzol und Iod i. Vakuum. Die Säulenchromatographie an basischem Aluminiumoxid (60×2 cm) mit Petrolether ($40-70^\circ\text{C}$)/Toluol (3:1) liefert ein Gemisch aus 82 mg (70%) *Benzocycloheptene* (**11**) und 9 mg (8%) *Dibenzocycloheptene* (**12**). Die Auftrennung gelingt an einer HPLC-Säule (Kieselgel Si 60, 10μ , 250×20.5 mm).

Als erste Fraktion erhält man **12**, das aus Ethanol umkristallisiert bei 196°C schmilzt (Lit.²²) 197°C . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 10.04$ (s, 1H, 14-H), 9.01 (d, 2H, 1,13-H), 8.36 (s, 1H, 7-H), 7.50–7.92 (m, 10H, 2,3,4,5,6,8,9,10,11,12-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 132.2/130.9/130.8/130.7$ (C-4a/6a/14a/14b), 128.9/128.8/127.4/127.3/126.9/126.8 (C-2/3/4/5/6/7), 122.8 (C-1), 116.4 (C-14).

Als zweite Fraktion eluiert man **11**, das aus Ethanol umkristallisiert bei 124°C schmilzt (Lit.²³) 125°C . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 9.05$ (m, 2H, 6,7-H), 8.83 (,d“, 2H, 1,14-H), 7.60–8.10 (m, 10H, 2,3,4,5,8,9,10,11,12,13-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 133.7/131.7/131.0/130.6/130.3/130.1/128.5/128.1$ (C-4a/6a/6b/6c/10a/12a/14a/14b), 128.5/128.5/128.2/127.5/127.0/126.7/126.6/126.5/126.4/126.2/126.0/125.9/123.3/121.8 (C-1/2/3/4/5/6/7/8/9/10/11/12/13/14).

Belichtung von 1 in konzentrierter Lösung in Gegenwart von Iod: Eine Lösung von 508 mg (1.8 mmol) **1** und 500 mg (2.0 mmol) Iod in 180 ml wasserfreiem Benzol wird unter kräftigem Rühren mit einer 450-Watt-Hanovia-Quecksilber-Mitteldruck-Lampe mit Vycorfilter ($\lambda \geq 225$ nm) belichtet. Das Ausgangsprodukt ist laut DC-Kontrolle nach ca. 1.5 h verbraucht. Man entfernt das Solvens und das noch vorhandene Iod i. Vak. und chromatographiert den Rückstand an basischem Aluminiumoxid (Säule 60×2 cm). Mit Petrolether ($40-70^\circ\text{C}$)/Toluol (1:1) eluiert man drei Fraktionen: A (202 mg), B (104 mg) und C (98 mg). Fraktion C besteht aus oligomeren Anteilen. Die Fraktionen A und B werden getrennt an Kieselgelsäulen (80×3 cm) erneut chromatographiert. Zur Elution verwendet man Petrolether ($40-70^\circ\text{C}$)/Toluol-Gemische mit einem Gradienten von 3:1 bis 1:1. Aus A ergeben sich der Reihe nach folgende Anteile: 6 mg (3%) *Pyren* (**18**), 35 mg (7%) *Benzocycloheptene* (**11**), 12 mg (4%) *3b,4,5,5a-Tetrahydro-4,5-diphenylcyclobuta[e]pyren* (**16**), 122 mg (24%) *3,4,12,13-Tetraphenylpentacyclo[13.3.1.1^{6,10}.0^{2,5}.0^{11,14}]eicosa-1(19),6,8,10(20),15,17-hexaen* (**6**) und 21 mg (4%) *3b,4,5,5a,8b,9,10,10a-Octahydro-4,5,9,10-tetraphenylidicyclobuta[e,l]pyren* (**15**). Die Pyren-Fraktion ist verunreinigt mit (*E,Z*)-Stilben (**17**) und Phenanthren (**19**). Der Hauptanteil des abgespaltenen Stilbens wird jedoch offensichtlich in die Polymerfraktion eingebaut.

Fraktion B liefert 69 mg (14%) **13** und **14**. Säulenchromatographisch gelingt keine Trennung, höchstens eine geringfügige Anreicherung von beiden Isomeren, die im Verhältnis 1:1 entstehen. Der Rest von Fraktion B besteht aus Oligomeren.

($1\alpha,2\alpha,3\beta,4\beta$)-1,2-Di-2-phenanthryl-3,4-diphenylcyclobutan (**13**) und ($1\alpha,2\alpha,3\beta,4\beta$)-1,3-Di-2-phenanthryl-2,4-diphenylcyclobutan (**14**): 1:1-Gemisch: Schmp. $231-236^\circ\text{C}$ (aus Ethanol). – IR (KBr): 3020, 2920, 1590, 1480, 810, 740, 695 cm^{-1} . – MS: $m/z = 560$ (M^+ , 2%), 280 ($M - C_{22}\text{H}_{16}^{+}$, 100). – $^1\text{H-NMR}$ -Daten: Theoretischer Teil.

$C_{44}\text{H}_{32}$ (560.3) Ber. C 94.24 H 5.76 Gef. C 93.73 H 5.91

3b,4,5,5a,8b,9,10,10a-Octahydro-4,5,9,10-tetraphenylcyclobuta[e,l]pyren (15a, b): Schmp. 242°C (Ethanol). — MS: $m/z = 562$ (M^{+} , 5%), 382 ($M - C_{14}H_{12}^{+}$, 4), 202 ($M - 2 C_{14}H_{12}^{+}$, 100), 180 ($C_{14}H_{12}^{+}$, 41). — 1H -NMR ($CDCl_3$): **15a:** $\delta = 4.31/4.16$ (AA'BB', 8H, Vierring-H), 6.90–7.30 (m, 26H, aromat. H). — **15b:** $\delta = 4.30/4.20$ (AA'BB', 8H, Vierring-H), 6.90+7.30 (m, 26H, aromat. H). Verhältnis **15a**:**15b** nach Integration $\approx 2:1$.

$C_{44}H_{34}$ (562.3) Ber. C 93.90 H 6.10 Gef. C 93.76 H 6.42

3b,4,5,5a-Tetrahydro-4,5-diphenylcyclobuta[e]pyren (16): Schmp. 158°C (Ethanol). — 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 4.25$ (m, 2H, 4,5-H), 4.62 (m, 2H, 3b,5a-H), 7.00–7.20 (m, 10H, Ph), 7.39 (d, 2H, 3,6-H), 7.50 (t, 2H, 2,7-H), 7.74 (d, 2H, 1,8-H), 7.75 (s, 2H, 9,10-H). — ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 139.9$ (C_i Ph), 136.2 (C-3a), 131.4 (C-8a), 126.3 (C-5a), 128.1/127.9 (C_o/C_m Ph), 126.9/126.8/126.3/126.1/125.7 (C-1,2,3,9 und C_p Ph). — MS: $m/z = 382$ (M^{+} , 2%), 202 ($M - C_{14}H_{12}^{+}$, 100).

$C_{30}H_{22}$ (382.2) Ber. C 94.19 H 5.81 Gef. C 93.86 H 6.02

CAS-Registry-Nummern

1: 16042-35-6 / **6a:** 100603-82-5 / **6b:** 100758-80-3 / **6c:** 100758-81-4 / **11:** 194-69-4 / **12:** 224-41-9 / **13:** 100603-85-8 / **14:** 100603-86-9 / **15a:** 100603-84-7 / **15b:** 100758-82-5 / **16:** 100603-83-6 / **18:** 129-00-0 / **19:** 85-01-8 / (*E*)-PhCH=CHPh: 103-30-0 / (*Z*)-PhCH=CHPh: 645-49-8

¹⁾ Vgl. z.B. G. Kaupp in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), Bd. IV, 5a, S. 278, G. Thieme, Stuttgart 1975, und dort zitierte Literatur.

²⁾ Die Multiplettangaben beziehen sich lediglich auf die vicinalen Kopplungen; Kopplungen mit *m*- und *p*-ständigen Protonen ergeben weitere Feinaufspaltungen.

³⁾ Die Größe des Effekts deutet auf eine *syn*-Anordnung der Benzolringe hin. Bei einer *anti*-Anordnung wäre für das Singulett eine wesentlich stärkere Hochfeld-Verschiebung zu erwarten.

⁴⁾ Vgl. auch K. Tokita, S. Kondo und N. Mori, Bull. Chem. Soc. Jpn. **53**, 3371 (1980); T. Takemura und T. Sato, Can. J. Chem. **54**, 3412 (1976).

⁵⁾ F. Dietz und M. Scholz, Tetrahedron **24**, 6845 (1968).

⁶⁾ W. H. Laarhoven, T. J. H. M. Cuppen und R. J. Nivard, Tetrahedron **26**, 1069 (1970); Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **87**, 687 (1968).

⁷⁾ D. D. Morgan, S. W. Horgan und M. Orchin, Tetrahedron Lett. **1970**, 4347.

⁸⁾ F. Dietrich, K. Schneider und H. A. Staab, Chem. Ber. **117**, 1255 (1984).

⁹⁾ Vgl. dazu die entsprechenden 1-Phenanthryl-Systeme⁶⁾ und Lit.¹⁰⁾.

¹⁰⁾ H. Shechter, W. J. Link und G. V. D. Tiers, J. Am. Chem. Soc. **85**, 1601 (1963).

¹¹⁾ T. Sato und T. Takamura, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1976**, 1195.

¹²⁾ H. Meier, R. Zertani, K. Noller, D. Oelkrug und G. Krabichler, Chem. Ber. **119**, 1716 (1986), nachstehend.

¹³⁾ V. Boekelheide, Acc. Chem. Res. **13**, 65 (1980); D. Kamp und V. Boekelheide, J. Org. Chem. **43**, 3470 (1978); R. H. Mitchel und V. Boekelheide, J. Am. Chem. Soc. **96**, 1547 (1974); R. C. Givens und R. J. Olsen, J. Org. Chem. **44**, 1608 (1979).

¹⁴⁾ Auch ein schnelles Umklappen *syn* \rightleftharpoons *anti* ist infolge der hohen Energiebarriere auszuschließen; vgl. dazu Lit.¹⁵⁾.

¹⁵⁾ H. W. Gschwend, J. Am. Chem. Soc. **94**, 8430 (1972); C. Glotzmann, E. Langer, H. Lehner und K. Schlögl, Monatsh. Chem. **105**, 907 (1974); H. Keller, C. Krieger, E. Langer und H. Lehner, ebenda **107**, 1281 (1976); H. Keller und H. Lehner, Liebigs Ann. Chem. **1978**, 595.

¹⁶⁾ Vgl. R. A. Caldwell und D. Creed, Acc. Chem. Res. **13**, 45 (1980).

¹⁷⁾ W. Winter, U. Langjahr, H. Meier, J. Merkushev und J. Juriew, Chem. Ber. **117**, 2452 (1984); J. Juriew, T. Skorochodova, J. Merkushev, W. Winter und H. Meier, Angew. Chem. **93**, 285 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 269 (1981).

¹⁸⁾ Vgl. Lit.⁶⁾ und die Übersichtsartikel: F. R. Stermitz in O. L. Chapman, Organic Photochemistry, Bd. I, S. 247, M. Dekker, New York 1967; H. Meier in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), Bd. IV, 5a, S. 511, G. Thieme, Stuttgart 1975; H. Blome,

E. Clar und C. Grundmann, ebenda Bd. V, 2b, S. 388, G. Thieme, Stuttgart 1981; F. B. Mallory und C. W. Mallory, Org. React. **30**, 1 (1984).

¹⁹⁾ G. Kaupp, Angew. Chem. **86**, 741 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 817 (1974); G. Kaupp und W. H. Laarhoven, Tetrahedron Lett. **1976**, 941; G. Kaupp, Chem. Ber. **110**, 3084 (1977).

²⁰⁾ Bei sauerstoffhaltigen Lösungen sinkt die Ausbeute an Photodimeren ab.

²¹⁾ In der Abspaltung von zwei Stilben-Einheiten aus dem Molekül-Ion ist ein weiterer Beweis für die doppelte Kopf-Kopf-Cycloaddition zu einem [2.2](1,3)Cyclophan zu sehen. Bevorzugt ist allerdings die Elektronenstoß-induzierte Fragmentierung, die zurück zum Ion der Ausgangsverbindung mit $m/z = 282$ führt. (Doppelt ionisierte Molekül-Ionen M^{2+} mit $m/z = 282$ können aufgrund des Isotopenpeaks ausgeschlossen werden.)

²²⁾ J. W. Cook und E. F. Stephenson, J. Chem. Soc. **1949**, 846.

²³⁾ F. Vögtle und H. A. Staab, Chem. Ber. **101**, 2709 (1968).

[272/85]