

Beiträge zur Chemie der Pyrrolpigmente, 22. Mitt.¹:

Die Selektivität photochemischer Isomerisierungen bifunktioneller und bichromophorer Verbindungen mit geometrischer Isomerie — Studien an Gallenpigmentstrukturmodellsystemen

Heinz Falk*, Karl Grubmayr und Thomas Schleuderer

Institut für Organische Chemie, Universität Wien, A-1090 Wien, Österreich

(Eingegangen 24. Januar 1978. Angenommen 13. März 1978)

On the Chemistry of Pyrrole Pigments, XXII.: The Selectivity in Photochemical Isomerizations of Bifunctional and Bichromophoric Compounds Possessing Geometrical Isomerism—Studies on Model Structures of Bile Pigments

Bifunctional molecules of structural type **5** and **6** (resembling bilatrienes-abc) containing double bonds show a strong selectivity toward photochemical isomerization: Starting from the (*Z,Z*)-isomer the (*Z,E*)-isomer is obtained but none of the (*E,E*)-isomer. The reason for this selectivity could be established by conformational analysis, *PPP*-calculations and the photochemical behaviour of N-methylated derivatives (**8** and **9**). The configuration (*Z*) at a particular double bond induces a certain amount of twisting at the attached single bond on steric reasons. This twisting is smaller than the twisting observed for the double—single-bond system of configuration (*E*). It is this differential twist which causes the observed selectivity.

On the other hand bichromophoric systems like **2** or **4** give no selectivity on photochemical isomerization.

Based on the experimental data an energy scheme for the singlet isomerization paths for bichromophoric and bifunctional systems was deduced.

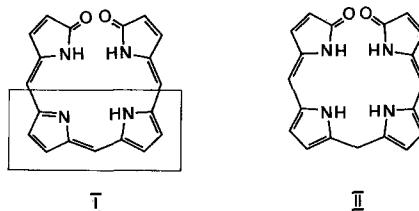
Einleitung

Natürliche Gallenpigmente mit formaler C_{2v} -Symmetrie kann man hinsichtlich ihres photochemischen Verhaltens in zwei Klassen einteilen: Biladiene-ac sind den *bichromophoren* Systemen zuzuordnen, Bilatriene-abc könnte man als *bifunktionelle* Strukturen klassifizieren. Als „*bichromophore*“ Verbindungen werden solche bezeichnet, die über zwei chromophore Gruppen verfügen, die miteinander nicht durch Konjugation in starker elektronischer Wechselwirkung stehen². Unter

„*bifunktionell*“ verstehen wir solche Strukturen, bei denen identische Fragmente an eine Untereinheit (Partialstruktur) gebunden sind, wobei alle diese Einheiten Teile ein und desselben π -Elektronensystems (Chromophors) sind. Die Photoisomerisierung eines Bilatriens-abc hat uns gezeigt³, daß aus einem Derivat der Konfiguration (Z,Z,Z) der allgemeinen Struktur I auf dem Umweg über den adsorbierten Zustand das (E,Z,Z)-Isomere erhalten werden kann. Es wird dabei ausschließlich dieses Isomere gebildet, und auch die Bestrahlung des isolierten Materials im freien und adsorbierten Zustande lieferte ausschließlich das Edukt und keinen Hinweis auf eines der übrigen denkbaren Produkte (E,Z,E; Z,E,Z; E,E,Z; E,E,E) — wobei die letzteren drei Konfigurationen wegen der Tautomerieverhältnisse im Bereich der Pyrromethenpartialstruktur, die in Formel I umrandet ist, ohnehin nicht faßbar sein sollten).

Diese enorme Selektivität erinnert sehr an die analoge Problematik aus der Photochemie von anderen bifunktionellen Derivaten: So wird berichtet⁴, daß bei 1,2-Bis-styrylbenzolen jeweils nur das (Z,Z)- und (Z,E)-Isomere im Reaktionsgemisch des Photostationärzustandes nachgewiesen werden konnte.

Auch Bis-arylmethylenbernsteinsäureanhydride zeigen diese Selektivität⁵. Im letzteren Fall wurde die sterische Spannung im Grundzustand des (E,E)-Derivates dafür verantwortlich gemacht⁵. Da aber die thermodynamische Stabilität eines Produktes für dessen photochemische Bildung nicht von Bedeutung ist, stellt die beobachtete Selektivität in allen Fällen ein ungelöstes Problem dar.



Das photochemische Isomerisierungsverhalten von bichromophoren Systemen mit Doppelbindungen ist kaum untersucht. Wie erste Ergebnisse beim Bilirubin (Typ II) vermuten lassen, tritt dort keine Selektivität auf⁶. Da bei diesem Naturstoff wegen der unsymmetrischen Verteilung der Substituenten und der Empfindlichkeit der gebildeten Produkte die Konfigurationszuordnung der Isomeren kritisch ist, schien es uns wünschenswert, auch bichromophore Verbindungen mit entsprechendem Modellcharakter näher zu untersuchen. Einen weiteren Hinweis gibt eine Studie über die photochemische Isomerisierung an einem bichromophoren System, dem Diethyl-deca-2,8-dien-1,10-oat: die direkte, nicht sensibilisierte Reaktion (Singlettmechanismus) gab dort das Gemisch der drei möglichen Isomeren, bevor die Reaktion zu Folgeprodukten einsetzte⁷.

Wir haben nun versucht, durch die Untersuchung geeigneter Modellsysteme für bifunktionelle und bichromophore Verbindungen aus der Gruppe der Gallenfarbstoffe zu den Ursachen dieser bemerkenswerten Selektivität vorzudringen. Darüber soll in der vorliegenden Mitteilung berichtet werden.

Ergebnisse und Diskussionen

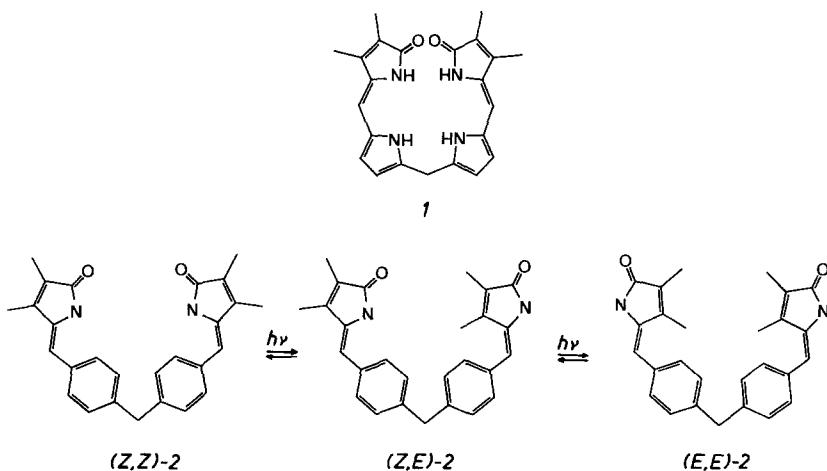
Für die Selektivität bei der Photoisomerisierung geometrisch isomerer *bifunktioneller* oder *bichromophorer* Systeme sind folgende Ursachen denkbar: 1. Zunächst könnte man sich vorstellen, daß eine bestimmte elektronische Struktur des Chromophors dazu führt, daß im angeregten Zustand nur an bestimmten Doppelbindungen des Moleküls Bindungsordnungen erzielt werden, die eine Bindungsrotation zulassen. Dieser Mechanismus könnte vor allem für Singlettzustände, aber u. U. auch für Tripletzustände von einheitlichen („*bifunktionellen*“) π -Elektronensystemen von Bedeutung sein. Bei bichromophoren Systemen könnte die Selektivität dadurch zustande kommen, daß einer der Partialchromophore einen tieferen Zustand aufweist, auf den dann intramolekular die Anregung übertragen wird, vorausgesetzt die nötigen geometrischen Bedingungen sind erfüllt. Dies sollte in erster Linie für eher langlebige Zustände, d. h. den Tripletzweg, gelten [die Singlettzustände für (*E*)-Isomere liegen ja höher als die der (*Z*)-Isomeren, so daß dieser Vorgang beim Singletzweg sogar die Bildung eines (*E,E*)-konfigurierten Systems erleichtern könnte]. 2. Die zweite Möglichkeit besteht darin, daß weniger die elektronische Struktur für die Selektivität maßgeblich ist, sondern sterische Faktoren eine dominierende Rolle spielen. Hier ist an eine unterschiedliche Verdrillung an den zu Doppelbindungen unterschiedlicher Konfiguration benachbarten Einfachbindungen zu denken.

Eine wichtige Voraussetzung für die Untersuchung des eingangs umrissenen Problems ist die Kenntnis der Multiplizität des aktivierten Zustandes, der zur Isomerisierung führt. In einer vorangegangenen Mitteilung⁸ haben wir die Argumente angeführt, die uns veranlassen, für die Isomerisierung an der exocyclischen Doppelbindung eines Pyrrolinonringes den Singletzweg anzunehmen.

Bichromophore (rubinoide) Systeme

Als einfaches Modell für das Bilirubin haben wir zunächst das Biladien-ac, **1**, dargestellt. Seine Untersuchung scheiterte jedoch einerseits an seiner extremen Unlöslichkeit, andererseits an der außerordentlichen Empfindlichkeit der Produkte, die bei der Bestrahlung hochverdünnter Lösungen erhalten wurden.

Da sich in unseren bisherigen Untersuchungen der Ersatz von Pyrryl-2 bei Pyrromethenonen durch Phenyl sehr bewährt hatte⁹, konzipierte man das dementsprechende Modell: Die Verbindung (*Z,Z*)-**2** war glatt aus dem entsprechenden Dialdehyd zugänglich und auch in ausreichenden Mengen in Chloroform und Methanol löslich. Die



bei den „monochromophoren“ Verbindungen üblichen Bestrahlungsbedingungen^{9a} gaben unmittelbar das Photostationärge- misch der drei möglichen Isomeren (*Z,Z*)-, (*Z,E*)- und (*E,E*)-**2**, die im Verhältnis 33:57:10 anfielen. Es ist hier also keine Selektivität zu beobachten. Die Zuordnung der Konfiguration war sowohl durch den Vergleich der ¹H-NMR-Spektren der (*Z*)- bzw. (*E*)-konfigurierten „Hälften“ (das Signal des Methin-Protons bei der Konfiguration (*E*) ist zu niederm Feld, das der 4-Methylgruppe des Pyrrolinonfragmentes zu höherem Feld verschoben) mit den Spektren der Isomeren von **2**, als auch durch die Messung des Kern-Overhauser-Effektes zwischen den genannten Protonensignalen möglich. Jedes der isolierten Isomeren gab nach neuerlicher Bestrahlung das oben beschriebene Photostationärge- misch.

Das Ausmaß der schwachen elektronischen Wechselwirkung zwi- schen den beiden Teilchromophoren wird in Abb. 1 durch die Gegenüberstellung der UV-Spektren von (*Z,Z*)-**2** und dem „Monomeren“ (*Z*)-**3** sowie der miteinbezogenen PPP-LCAO-MO-CI¹⁰ Rechen- ergebnisse deutlich. Für (*Z,Z*)-**2** wurde dabei eine Geometrie ver- wendet, wie sie durch konformationsanalytische Studien bei Arylmethylenpyrrolinonen^{9b,c} nahegelegt wird (Verdrillung an der

Aryl-Methin-Bindung jeweils $\sim 40^\circ$). Die auf diese Weise nachgewiesene Kopplung zwischen den Teilsystemen im Singlettzustand reicht also offenbar für die Auslösung der Selektivität nicht aus. Die beiden Teilsysteme gehen voneinander weitgehend unabhängig die photochemische Isomerisierung ein, d. h. Anregung eines Teilchromophors führt unmittelbar zur Reaktion im Bereich desselben.

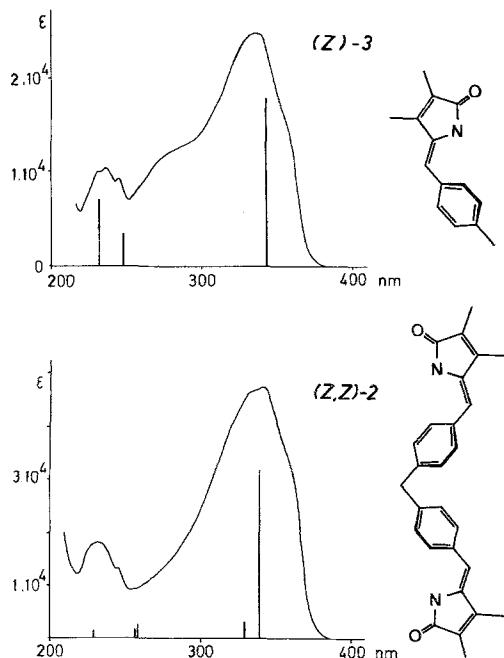


Abb. 1. UV-Spektren (*EtOH*) und *PPP*-Rechenergebnisse für (Z,Z)-2 und (Z)-3

Um nun die Übertragung von Anregungsenergie zwischen den beiden Chromophoren stärker zu begünstigen, synthetisierte man auch eine Modellverbindung, bei der durch eine Trimethylengruppierung zwischen den Phenylringen eine optimale geometrische Bedingung gegeben ist (vgl. dazu die modifizierte $n = 3$ -Regel¹¹ für die Bildung von Excimeren und Exciplexen, bzw. für die Photoreaktionen von bichromophoren Systemen). (Z,Z)-4 ergibt bei der Photoisomerisierung ebenfalls ein Photostationärgemisch, in dem die Isomeren (Z,Z)-, (Z,E)- und (E,E)-4 im Verhältnis 48:42:10 vertreten sind. Auch hier wird also keine Selektivität beobachtet, und wiederum wird bei Bestrahlung der isolierten Isomeren dieses Isomerengemisch erhalten. Die Konfigurationszuordnung erfolgte wie für die Isomeren von **2**. Wie Abb. 2 zeigt,

kann auch für (Z,Z) -**4** die Wechselwirkung zwischen den Teilsystemen durch die *PPP*-Rechnung wiedergegeben werden.

Bei (Z,Z) -**2** und (Z,Z) -**4** war keine Emission ($\phi_f < 0,0005$) zu beobachten, wodurch auf die Bildung von Excimeren aus den Fluoreszenzspektren keine Schlüsse möglich sind.

Zusammenfassend kann aus der Untersuchung der Verbindungen **2** und **4** gesagt werden, daß bei bichromophoren Systemen vom Typ des Bilirubins keine Selektivität zu erwarten sein sollte und demgemäß auch alle möglichen geometrischen Isomeren die Produkte der anaeroben Photoreaktion desselben gebildet werden sollten.

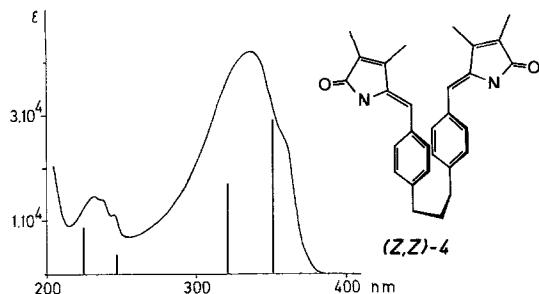


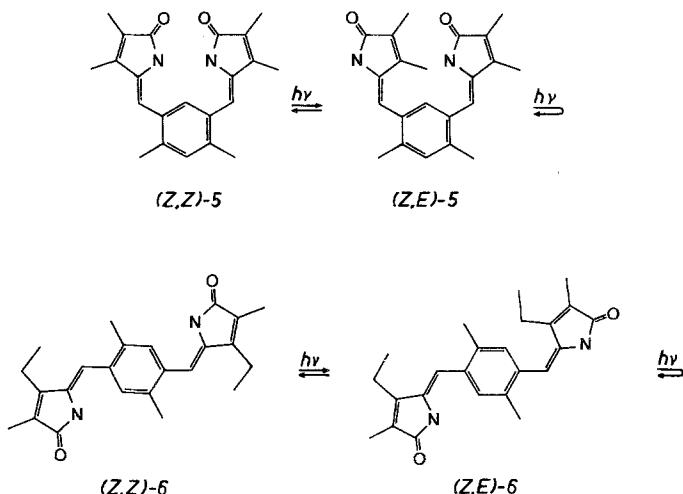
Abb. 2. UV-Spektrum (*EtOH*) und *PPP*-Rechenergebnis für (Z,Z) -**4** (Phenylringe parallel, $\theta_1 = \theta_2 = 40^\circ$)

Bifunktionelle (verdinoide) Systeme

Die Strukturformel des Bilatriens-abc (**I**) und die bei den bichromophoren Systemen erhaltenen Befunde legen nun nahe, für ein einfaches Modell, das den Pyrromethenteil zu simulieren hat, ebenfalls einen Benzolkern zu verwenden. Die Möglichkeit, *meta*- und *para*-substituierte Derivate einzusetzen zu können, erlaubt dazu noch, das Ausmaß der elektronischen Wechselwirkung zwischen den beiden funktionellen Gruppen modifizieren zu können. Um darüber hinaus auch zu einer Einheitlichkeit in konformationeller Hinsicht zu kommen, wurden als Basissysteme die entsprechenden Xyole für die Simulation des Pyrromethenfragmentes verwendet (die *ortho*-ständige Methylgruppe dirigiert den raumerfüllenden Laktamring in die *anti*-Lage)^{9b}. (Z,Z) -**5** und (Z,Z) -**6** gaben jedoch bei der Bestrahlung die direkte Umsetzung zum (Z,E) -Isomeren, die schließlich zu einem Photostationärgemisch führte, in dem neben dem Edukt und dem (Z,E) -konfigurierten Isomeren kein (E,E) -Isomeres nachgewiesen ($< 0,1\%$) werden konnte!

Die Mengenverhältnisse betrugen dabei 62:38 bzw. 40:60. Das Modellsystem **6** mit den beiden 4,4'-ständigen Ethylgruppen mußte aus

Löslichkeitsgründen dem entsprechenden Dimethyl-Substitutionsprodukt **7** vorgezogen werden. Auch die Bestrahlung der isolierten (*Z,E*)-Isomeren gab unmittelbar wieder den Photostationärzustand. Die Zuordnung der Konfigurationen erfolgte in der für **2** und **4** beschriebenen Weise.



Die Konformationsanalyse der Verbindungen (*Z,Z*)- und (*Z,E*)-**5** bzw. **6** konnte zunächst auf die Ergebnisse zurückgreifen, die an den „monomeren“ Strukturen (wie z. B. **3**) erhalten worden waren^{9b}. Dort wurde durch Lanthaniden-induzierte-Verschiebung, Anwendung des Ringstromeffektes und die Gegenüberstellung der UV-Spektren mit *PPP*-Rechenergebnissen abgeleitet, daß im Falle der Konfiguration (*Z*) an der Doppelbindung die Verdrillung an der benachbarten Einfachbindung etwa 40° beträgt, für die (*E*)-konfigurierten Systeme dagegen um 60° liegt. Für das Derivat (*Z,E*)-**5** ist eine Abschätzung über den Ringstromeffekt möglich: Das Signal der 4-ständigen Methylgruppe des (*E*)-konfigurierten Teils zeigt gegenüber jenem des (*Z*)-konfigurierten Teils eine Verschiebung von 0,57 ppm zu höherem Feld, was eine Verdrillung von etwa 55° an der Einfachbindung anzeigen.

Setzt man nun diesen Verdrillungswinkel zusammen mit jenem von etwa 40° für die (*Z*)-konfigurierten Systeme für die Berechnung der Bandenlagen im UV-Spektrum ein, so erhält man die in Abb. 3 und 4 eingetragenen Ergebnisse. Die gute Übereinstimmung erhärtet damit die geometrischen Voraussetzungen. Darüber hinaus zeigen die Rechenergebnisse deutlich die überaus starke Wechselwirkung zwischen den

beiden „Teilchromophoren“ an, die letztlich zu einem einzigen Gesamtchromophor führt.

Damit sei nunmehr nach der empirisch ableitbaren Ursache für die Selektivität gefragt: Im Falle der bichromophoren Systeme besteht

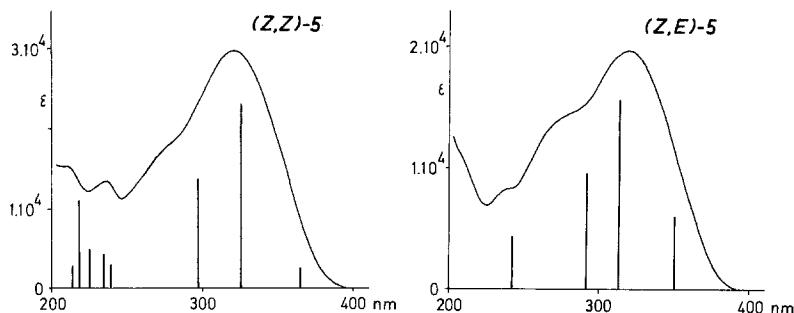


Abb. 3. UV-Spektren (EtOH) und PPP-Rechenergebnisse für *syn*-(*Z,Z*)- und *anti*-(*Z,E*)-5

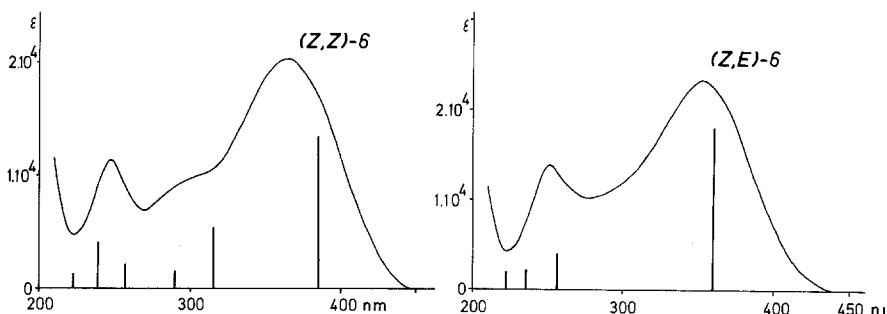
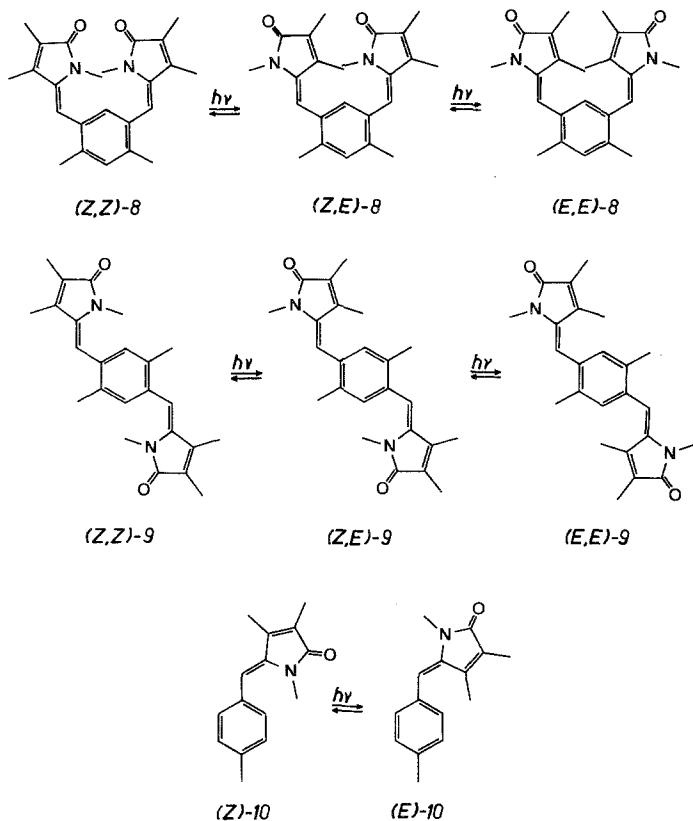


Abb. 4. UV-Spektren (EtOH) und PPP-Rechenergebnisse für *syn*-(*Z,Z*)- und *anti*-(*Z,E*)-6

trotz einer gewissen energetischen Kopplung der beiden Subsysteme, die zu den entsprechenden Banden im Absorptionsspektrum führt und bei der eine unterschiedliche Verdrillung an den beiden Methinbindungen der (*Z*)- bzw. (*E*)-konfigurierten Teile vorliegt, keine Möglichkeit für die Übertragung von Anregungsenergie. Die „Kopplung“ (ja sogar Identität) des Anregungsvorganges bei den bifunktionellen Systemen führt zur Selektivität, d. h. beim (*Z,E*)-Isomeren reagiert die (*E*)-konfigurierte Doppelbindung um wenigstens zwei Größenordnungen

rascher als jene der Konfiguration (*Z*). Anders ausgedrückt ist die im Grundzustand stärker verdrillte Bindung in einem bifunktionellen System beim (*Z,E*)-Isomeren für die Photoreaktion anfälliger. Wenn es nun möglich ist, diese Aussage experimentell dadurch zu erhärten, daß man über die konformative Beeinflussung die Selektivität aufhebt, so



sollte es auch möglich sein, über die beteiligten Energienhyperflächen Aussagen zu machen.

Hier haben wir nun auf Ergebnisse zurückgegriffen, die wir vor einiger Zeit an Arylmethylenpyrrolinonen erhalten haben^{9b}: Der Unterschied der (*Z*)- und (*E*)-Isomeren liegt nicht so sehr in der unterschiedlichen Konfiguration selbst, sondern vielmehr im Unterschied zwischen den Liganden in Stellung „1“ und „4“ des Pyrrolinonfragments. Weisen diese stark unterschiedliche Raumerfüllungen auf (wie z. B. bei $\text{N}-\text{H}/\text{C}^4-\text{CH}_3$), so ist die Methinbindung beim (*E*)-

Isomeren wesentlich stärker verdrillt als beim (*Z*)-Isomeren (was auf die UV-Spektren und damit die elektronischen Anregungsenergien die erwarteten Konsequenzen hat). Sind die beiden Reste aber annähernd gleich groß (z. B. N—H/C⁴—H oder N—CH₃/C⁴—CH₃), so werden die Unterschiede zwischen (*Z*)- und (*E*)-Isomeren unbedeutend! Aus Gründen der Löslichkeit haben wir uns für die Methylderivate entschieden.

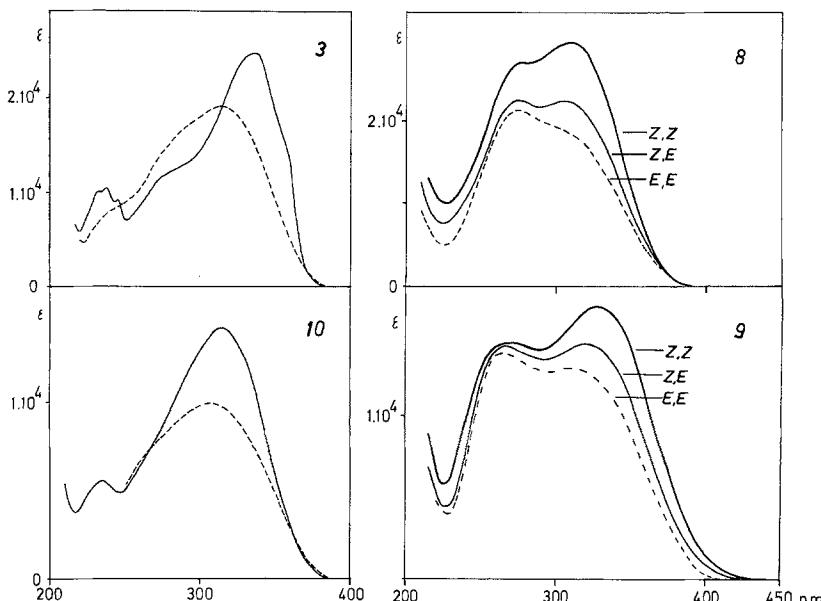


Abb. 5. Vergleich der UV-Spektren (*i*EtOH) von (*Z*)- und (*E*)-**3** (—, - -), (*Z*)- und (*E*)-**10** (—, - -) sowie der Isomeren von **8** und **9**

Methylierung von (*Z,Z*)-**5** und (*Z,Z*)-**7** gab die Verbindungen (*Z,Z*)-**8** und (*Z,Z*)-**9**. Die photochemische Isomerisierung gab nunmehr im Photostationärgemisch jeweils die drei möglichen Isomeren (*Z,Z*)-**8**, (*Z,E*)-**8** und (*E,E*)-**8** bzw. (*Z,Z*)-**9**, (*Z,E*)-**9** und (*E,E*)-**9** in den Mengenverhältnissen 40:40:20 und 48:30:22. Die Zuordnung der Konfiguration erfolgte in der gewohnten Weise. Um den gleichartigen Verdrillungsgrad zusätzlich zu dokumentieren, wurde auch das Isomerenpaar (*Z*)- und (*E*)-**10** dargestellt. Sowohl die Analyse des Ringstromeffektes als auch vor allem die Gegenüberstellung der UV-Spektren der Isomeren von **3**, **10**, **8** und **9** (Abb. 5) bestätigen das Gesagte. Damit konnte erstmals experimentell der Grund für die

Selektivität der Photoisomerisierung von Doppelbindungen in bifunktionellen Systemen dokumentiert werden: Nicht die Konfiguration an einer bestimmten Doppelbindung für sich allein ist für die Selektivität ausschlaggebend, sondern die über unterschiedliche Ligandengrößen in der Umgebung der Doppelbindungen ausgelösten unterschiedlichen Verdrillungsgrade an den benachbarten Einfachbindungen des konjugierten Systems haben entscheidende Bedeutung!

Die Energiehyperflächen für die photochemische Isomerisierung

Die Abb. 6 gibt zunächst ein Energieschema wieder, das für die „monomeren“ Systeme (z. B. **3** und **10**) gelten sollte. Die energetische Situation des Grundzustandes stammt aus den Daten vorangegangener Untersuchungen^{9d,e}, die Lage der „vertikal“ angeregten Zustände ergibt sich aus der Lage der langwelligen Absorptionsbande. Wie in ausführlichen Untersuchungen über die Form des Energieverlaufs bei

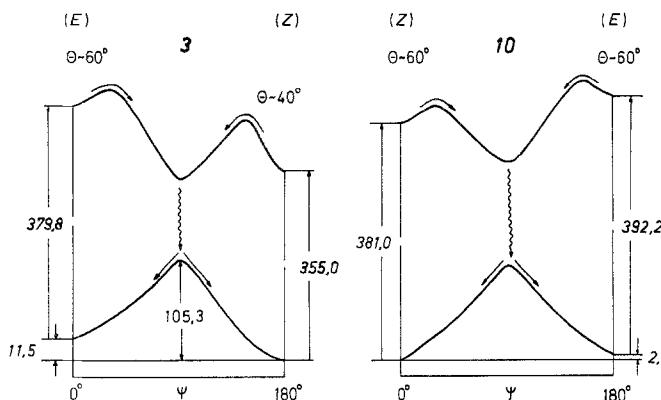


Abb. 6. Energieschema für die photochemische Isomerisierung von (Z)- und (E)-**3** und (Z)- und (E)-**10** (kJ/mol)

Verdrehung der Doppelbindung im tiefsten angeregten Singletztzustand von Styrolen und Stilbenen festgestellt wurde^{12,13}, kommt es bei Vorliegen einer konjugationsbedingten Stabilisierung zunächst bei kleiner Verdrillung an der Stelle der Doppelbindung des Grundzustandes (ψ) zu einem Widerstand, d. h. eine thermische Barriere ist zu überwinden. Wie oben abgeleitet, ist der wesentliche Unterschied für die Verbindungen mit dem Arrangement N—H/C⁴—Alkyl im unterschiedlichen Verdrillungsgrad an der Einfachbindung (θ) gegeben. Diese unterschiedliche Verdrillung an der Einfachbindung sollte wegen der dadurch bedingten unterschiedlichen konjugationsbedingten Stabi-

lisierung durch verschieden hohe Anfangsbarrieren im angeregten tiefsten Singlettzustand ausgezeichnet sein. Die *stärkere Verdrillung* an der Methineinfachbindung im (*E*)-Isomeren sollte zu einer *kleineren Barriere* führen. Der diesbezügliche Potentialverlauf in Abb. 6 ist jedoch nicht maßstäblich, sondern schematisch wiedergegeben, da uns für unsere Systeme keine Meßwerte vorliegen. Rechnungen im Rahmen der CIPSI-PCILO-Nährung^{12b} gaben für Styrol einen Wert von $\approx 12,5 \text{ kJ/mol}$, Messungen der Temperaturabhängigkeit von Fluoreszenzquantenausbeuten in Hinblick auf die direkte Isomerisierung von Stilbenen^{13a} gaben Werte von 8 und $11,5 \text{ kJ/mol}$ für die thermische Barriere zwischen dem tiefsten angeregten Singlett und dem entsprechenden Zustand mit orthogonaler Anordnung im Bereich der Doppelbindung. In dieser Abbildung sind auch die Potentialverläufe für das Isomerenpaar **10** angegeben, bei dem eine thermische Äquilibrierung zeigte, daß auch im Grundzustand keine nennenswerte freie Enthalpiedifferenz vorliegt. Durch die praktisch gleiche Lage der Absorptionsbanden liegen auch die angeregten Zustände bei vergleichbarer Energie. Schließlich bedingt die gleich große Verdrillung an der Methineinfachbindung gleich hohe thermische Barrieren.

Das Termschema für die Isomerisierung eines bichromophoren Systems besteht dann in einem weitgehend unabhängigen Nebeneinander zweier Schemata, wie sie für (*Z*)- und (*E*)-**3** in Abb. 6 wiedergegeben wurden.

Aus dem bisher Gesagten folgt zwangslässig das Energieschema für die bifunktionellen Systeme: Die Abb. 7 zeigt zunächst den Verlauf der Energie für die Rotation an den beiden Doppelbindungen (ψ_1, ψ_2) im Grundzustand und im tiefsten angeregten Zustand für den Fall, daß keine differentielle Verdrillung an den zugehörigen Einfachbindungen vorliegt — dies wurde ja für das Verbindungstripel **9** nachgewiesen. Die durch die gleichartige Konjugationsstabilisierung bedingte Form führt dann dazu, daß alle drei Isomeren als Produkte der Photoreaktion erhalten werden. Die Häufigkeit, mit der bei Anregung des (*Z,E*)-Isomeren die Energiemulden zur (*Z,Z*)- und (*E,E*)-Form hin besetzt werden, ist, bedingt durch die annähernd gleiche Höhe der thermischen Barriere, etwa gleich groß.

Im scharfen Gegensatz dazu steht die Selektivität bei **5**. Hier sind im (*Z,E*)-Derivat die beiden thermischen Barrieren unterschiedlich hoch, so daß es zur Reaktion unter kinetischer Kontrolle kommt, welche dann praktisch ausschließlich (*Z,E*- und (*Z,Z*)-Isomere liefert. Die in Abb. 8 enthaltenen Grundzustandsenergien wurden unter der Annahme der Additivität aus den Daten von einfachen Arylmethylenpyrrolinonen abgeschätzt. Die Übergangsenergie für das (*E,E*)-*syn*-Isomere stammt aus der *PPP*-Rechnung.

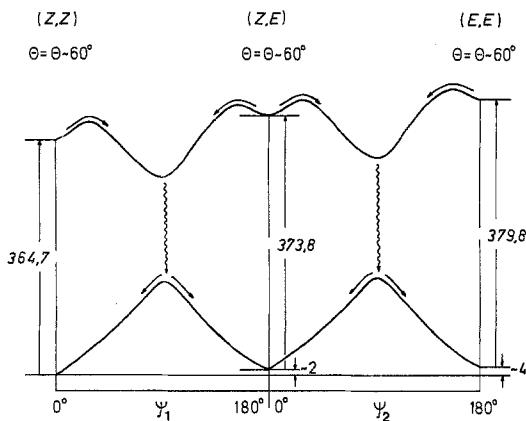


Abb. 7. Energieschema für die photochemische Isomerisierung von (Z,Z)-, (Z,E)- und (E,E)-9 (kJ/mol)

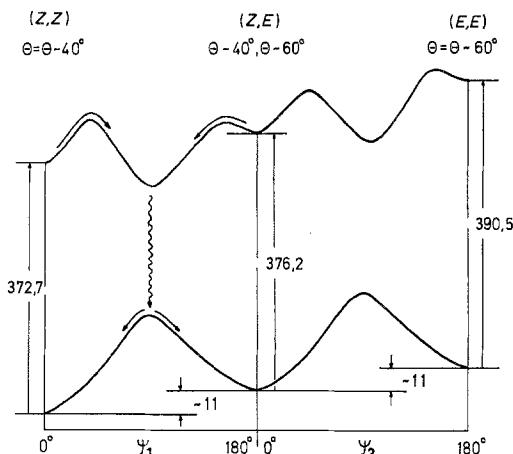


Abb. 8. Energieschema für die photochemische Isomerisierung von (Z,Z)-, (Z,E)- und (E,E)-8 (kJ/mol)

Zusammenfassend gesagt ist die beobachtete Selektivität bei der photochemischen Isomerisierung bifunktioneller Systeme eine Folge der unterschiedlichen Verdrillung an jenen Einfachbindungen, die den Doppelbindungen benachbart sind. Die aus Modellstudien abgeleiteten Energieschemata sollten nicht nur eine Hilfe für das Verständnis der anaeroben Photochemie von Gallenfarbstoffen bieten, sondern darüber hinaus der Untersuchung der Photochemie konjugierter Systeme Impulse geben.

Dank

Für die Mittel zum Ankauf eines NMR-Geräts sei dem Jubiläumsfonds der Österreichischen Nationalbank gedankt. Die vorliegende Untersuchung wurde vom Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung finanziell unterstützt.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte ermittelte man mit einem *Kofler*-Heiztischmikroskop (Reichert); sie sind unkorrigiert. Die UV-, ^1H -NMR-, IR- und M-Spektren wurden mit den CARY-15-, EM-360-, XL-100 (Varian)-, Perkin-Elmer-237- und Varian-CH7-Spektrometern aufgenommen. Für die Kernresonanzspektren verwendete man *TMS* als inneren Standard. Die NOE-Messungen führte man nach vorherigem Entgasen und Sättigen der Lösungen mit Argon aus. Für die Photoisomerisierungen kam eine Philips-HPL-N-700 Watt-Hg-Hochdrucklampe ohne Fluoreszenzmantel unter Verwendung einer Filterschicht von 2 mm Pyrexglas mit 5 cm H_2O zur Anwendung. Die zu bestrahlenden Proben (CH_3OH oder $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CHCl}_3$) wurden sorgfältig ent gast und unter Argon dem Licht ausgesetzt (die Isomerisierung war in den meisten Fällen nach einigen Minuten vollständig). Zur Chromatographie verwendete man Silicagel-HF₂₅₄- und Merck-Kieselgel-60-F₂₅₄ (0,25 mm)-Dünn schichtplatten ($\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH} = 30:1$ bis $15:1$).

Die einzelnen Verbindungen zeigten zufriedenstellende Analysendaten.

(Z,Z)-Bis-[5-[(2,3-dimethyl-3-pyrrolin-2-on-5-yliden)methyl]-pyrrol-2]-methan, (Z,Z)-1

100 mg (Z)-3,4-Dimethyl-5-(pyrrolyl-2-methylen)-3-pyrrolin-2-on¹⁴ wurde zusammen mit 1 ml 40% CH_2O -Lösung mit 5 ml konz. HCl in 20 ml CH_3OH unter Ar erhitzt. Nach Abscheiden eines roten Niederschlags (30 min) wurde abgekühlt, filtriert und mit CHCl_3 ausgekocht. Dieser Niederschlag (quantitative Ausbeute) war nur in *DMSO* in äußerst geringen Mengen (< 0,1%) mit grünlicher Farbe löslich. Schmp. nicht unter 350 °C. $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2$ (388).

MS (70 eV, 150°): $M^+ = 388$.

(Z,Z)-Bis-[4-[(3,4-dimethyl-3-pyrrolin-2-on-5-yliden)-methyl]-phenyl]-methan, (Z,Z)-2

111 mg 3,4-Dimethyl-3-pyrrolin-2-on¹⁵ (1,0 mmol) und 112 mg 4,4'-Methylen-dibenzaldehyd¹⁶ (0,5 mmol) setzte man mit 3 ml 4*N*-NaOH in 4 ml CH_3OH analog zu Lit.¹⁷ um. Ausbeute 180 mg (94% d. Th.). Schmp. 285—287°; $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2$ (410).

NMR (*DMSO-d*₆, δ, 60 MHz): 9,93 (s, 2 NH), 7,30 (m, 8 H), 6,12 (s, 2 CH=), 3,93 (s, CH_2), 2,04 (s, 2 CH_3 -4), 1,78 (s, 2 CH_3 -3).

MS (70 eV, 150°): m/e (%) = 410 (M^+ , 100%), 395 (17), 213 (47), 212 (45), 198 (23).

IR (KBr): $\nu_{\text{max.}} = 1673 \text{ cm}^{-1}$.

UV: siehe Abb. 1.

Durch Photoisomerisierung und nachfolgende Auftrennung wurden erhalten:

(Z,E)-Bis-[4-[(3,4-dimethyl-3-pyrrolin-2-on-5-yliden)-methyl]-phenyl]-methan, (Z,E)-2

Schmp. 237—240°; C₂₇H₂₆N₂O₂ (410).

NMR (DMSO-*d*₆, δ, 60 MHz): 9,89 (breit, 2 NH), 7,40 (m, NH), 6,44 (s, —CH =, *E*-Teil), 6,12 (s, —CH =, *Z*-Teil), 3,95 (s, CH₂), 2,04 (s, CH₃-4, *Z*-Teil), 1,77 (s, CH₃-3, *Z*-Teil), 1,72 (verbreit. s, CH₃-3, CH₃-4, *E*-Teil).

MS: deckungsgleich mit dem von (Z,Z)-2.

UV (*EtOH*): λ_{max.}(ε) = 355 (31 400 sh), 335 (46 500), 246 (14 300), 235 (17 200) nm.

(E,E)-Bis-[4-[(3,4-dimethyl-3-pyrrolin-2-on-5-yliden)-methyl]-phenyl]-methan, (E,E)-2

Schmp. 256—258°; C₂₇H₂₆N₂O₂ (410).

NMR (CDCl₃, δ, 60 MHz): 9,96 (s, 2 NH), 7,30 (verbr. s, 8 H), 6,47 (s, —CH =), 3,91 (s, CH₂), 1,65 (verbr. s, CH₃-3,3', CH₃-4,4').

MS: deckungsgleich mit dem von (Z,Z)-2.

UV (*EtOH*): λ_{max.}(ε) = 358 (17 100 sh), 337 (31 300), 275 (16 400), 246 (12 300), 234 (13 900) nm.

(Z)- und (E)-Dimethyl-5-(4-methylphenylmethylen)-3-pyrrolin-2-on, (Z)- und (E)-3: Lit.^{9a}

(Z,Z)-1,3-Bis-[4-[(3,4-dimethyl-3-pyrrolin-2-on-5-yliden)-methyl]-phenyl]-propan, (Z,Z)-4

504 mg 4,4'-Propylenedibenzaldehyd¹⁸ (2,0 mmol) und 444 mg 3,4-Dimethyl-3-pyrrolin-2-on¹⁵ (4,0 mmol) wurden mit 10 ml 4*N*-NaOH in 20 ml CH₃OH analog zu Lit.¹⁷ umgesetzt. Ausb. 490 mg (55% d. Th.); Schmp. 230—234°, C₂₉H₃₀N₂O₂ (438).

NMR (DMSO-*d*₆, δ, 60 MHz): 7,66 (breit, 2 NH), 7,28 (s-förmig, 8 H), 6,09 (s, 2-CH =), 2,71 (m, 2CH₂), 2,11 (s, 2CH₃-4), 2,0 (m, CH₂), 1,94 (s, 2CH₃-3).

MS (70 eV, 150°): *m/e* (%) = 438 (*M*⁺, 100), 423 (12), 328 (10), 226 (37), 213 (34), 212 (41), 198 (24), 184 (16), 115 (10), 53 (12).

IR (KBr): ν_{max.} = 1670 cm⁻¹.

UV: siehe Abb. 2.

Durch Photoisomerisierung und nachfolgende Auftrennung wurden erhalten:

(Z,E)-1,3-Bis-[4-[(3,4-dimethyl-3-pyrrolin-2-on-5-yliden)-methyl]-phenyl]-propan, (Z,E)-4

Schmp. 100—103°; C₂₉H₃₀N₂O₂ (438).

NMR (CDCl₃, δ, 60 MHz): 7,93 (s, NH, *E*-Teil), 7,70 (breit, NH, *Z*-Teil), 7,24 (m, 8 H), 6,51 (s, —CH =, *E*-Teil), 6,08 (s, —CH =, *Z*-Teil), 2,70 (m, 2CH₂), 2,12 (s, CH₃-3, *Z*-Teil), 1,90 (s, CH₃-3, *E*-Teil), 1,74 (s, CH₃-4, *E*-Teil).

MS: deckungsgleich mit dem von (Z,Z)-4.

UV (*EtOH*): λ_{max.} (ε) = 358 (19 500 sh), 331 (35 000), 246 (11 600), 237 (12 600) nm.

(E,E)-1,3-Bis-[4-[(3,4-dimethyl-3-pyrrolin-2-on-5-yliden)-methyl]-phenyl]-propan, (E,E)-4

Schmp. 215—218°; C₂₉H₃₀N₂O₂ (438).

NMR (CDCl_3 , δ , 60 MHz): 7,97 (s, 2 NH), 7,23 (m, 8 H), 6,52 (s, 2-CH =), 2,68 (m, 2 CH_2), 1,90 (m, CH_2), 1,89 (s, 2 CH_3 -3), 1,75 (s, 2 CH_3 -4).

MS: deckungsgleich mit dem von (*Z,Z*)-4.

UV (*EtOH*): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 322$ (26 700), 275 (17 300 sh), 247 (11 500 sh), 238 (10 700) nm.

(*Z,Z*)-1,3-Bis-[(*3,4-dimethyl-3-pyrrolin-2-on-5-yliden*)-methyl]-4,6-dimethylbenzol, (*Z,Z*)-5

222 mg 3,4-Dimethyl-3-pyrrolin-2-on¹⁵ (2,0 mmol) und 162 mg 4,6-Dimethyl-isophthalaldehyd¹⁹ (1,0 mmol) wurden wie oben angegeben mit 3 ml 4*N*-NaOH in 8,5 ml CH_3OH umgesetzt. Nach chromatographischer Aufarbeitung erhielt man 271 mg (70 % d. Th.) (*Z,Z*)-5; Schmp.: 311–312°. $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ (348).

NMR ($\text{DMSO}-d_6$, δ , 60 MHz): 7,43 (s-artig, H-2), 7,40 (s-artig, H-5), 6,09 (s, 2-CH =), 2,28 (s, CH_3 -4, CH_3 -6), 2,06 (s, 2 CH_3 -4), 1,79 (s, 2 CH_3 -3). In CDCl_3 : 9,90 (s, 2 NH).

MS (70 eV, 160°): m/e (%) = 348 (M^+ , 100), 333 (62), 238 (28), 225 (40), 174 (10).

IR (KBr): $\nu_{\text{max.}} = 1673 \text{ cm}^{-1}$.

UV: siehe Abb. 3.

Durch Photoisomerisierung und nachfolgende Auftrennung wurde erhalten:

(*Z,E*)-1,3-Bis-[(*3,4-dimethyl-3-pyrrolin-2-on-5-yliden*)-methyl]-4,6-dimethylbenzol, (*Z,E*)-5

Schmp. 293–295°; $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ (348).

NMR ($\text{DMSO}-d_6$, δ , 60 MHz): 9,82 (breites s, 2 NH), 7,23 (s, H-2), 7,07 (s, H-5), 6,31 (s, —CH =, *E*-Teil), 6,09 (s, —CH =, *Z*-Teil), 2,30 (s, CH_3 -6), 2,20 (s, CH_3 -4), 2,08 (s, CH_3 -4, *Z*-Teil), 1,78 (s, CH_3 -3, *Z*-Teil), 1,72 (s, CH_3 -3, *E*-Teil), 1,51 (s, CH_3 -4, *E*-Teil).

MS: deckungsgleich mit dem von (*Z,Z*)-5.

UV: siehe Abb. 3.

(*Z,Z*)-1,4-Bis-[(*3-methyl-4-ethyl-3-pyrrolin-2-on-5-yliden*)-methyl]-2,5-dimethylbenzol, (*Z,Z*)-6

81 mg 2,5-Dimethylterephthalaldehyd²⁰ (0,5 mmol) und 125 mg 4-Ethyl-3-methyl-3-pyrrolin-2-on²¹ (1,0 mmol) wurden wie oben beschrieben mit 3 ml 4*N*-NaOH in 5 ml CH_3OH umgesetzt. Ausb. 100 mg (57 % d. Th.); Schmp. nicht unter 350°. $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$ (376).

NMR ($\text{DMSO}-d_6$, δ , 100 MHz): 7,34 (s, H-3, H-6), 6,16 (s, 2 —CH =), 2,28 (s, CH_3 -2, CH_3 -5), 1,84 (s, 2 CH_3 -3), 1,14 (t, $J \sim 7 \text{ Hz}$, 2 CH_2CH_3).

MS (70 eV, 160°): m/e (%) = 376 (M^+ , 100), 361 (42), 347 (41), 41 (12).

IR (KBr): $\nu_{\text{max.}} = 1665 \text{ cm}^{-1}$.

UV: siehe Abb. 4.

Durch Photoisomerisierung und nachfolgende Auftrennung wurde erhalten:

(*Z,E*)-1,4-Bis-[(*3-methyl-4-ethyl-3-pyrrolin-2-on-5-yliden*)-methyl]-2,5-dimethylbenzol, (*Z,E*)-6

Schmp. nicht unter 350°. $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$ (376).

NMR ($\text{DMSO}-d_6$, δ , 100 MHz): 9,76 (breites s, 2 NH), 7,34 (s, H-6), 7,08 (s,

H-3), 6,35 (s, —CH=, *E*-Teil), 6,16 (s, —CH=, *Z*-Teil), 2,28 (s, CH₃-2), 2,22 (s, CH₃-5), 1,81 (s, CH₃-3, *Z*-Teil), 1,78 (s, CH₃-3, *E*-Teil), 1,13 (t, *J* ~ 7 Hz, CH₂CH₃, *Z*-Teil), 0,75 (t, *J* ~ 7 Hz, CH₂CH₃, *E*-Teil).

MS: deckungsgleich mit dem von (*Z,Z*)-6.

UV: siehe Abb. 4.

(*Z,Z*)-1,4-Bis-[(*3,4-dimethyl-3-pyrrolin-2-on-5-yliden*)-methyl]-2,5-dimethylbenzol, (*Z,Z*)-7

Darstellung wie bei (*Z,Z*)-6 unter Verwendung von 3,4-Dimethyl-3-pyrrolin-2-on. Ausb. 92 % d. Th.; Schmp. nicht unter 350°. C₂₂H₂₄N₂O₂ (348).

NMR konnte wegen extremer Unlöslichkeit nicht aufgenommen werden.

MS (70 eV, 160°): *m/e* (%) = 348 (*M*⁺, 100), 333 (55), 238 (30), 225 (30), 174 (8).

IR (KBr): $\nu_{\text{max.}} = 1660 \text{ cm}^{-1}$.

UV (*EtOH*): $\lambda_{\text{max.}}(\epsilon) = 355$ (19 300), 248 (10 100) nm.

(*Z,Z*)-1,3-Bis-[(*1,3,4-trimethyl-3-pyrrolin-2-on-5-yliden*)-methyl]-4,6-dimethylbenzol, (*Z,Z*)-8

200 mg (*Z,Z*)-5 (0,57 mmol) wurden mit 200 mg KOH (5 mmol) in 20 ml absol. DMSO bei 100° so lange gerührt, bis alles vollständig gelöst war. Nach dem Abkühlen setzte man 0,4 ml Dimethylsulfat zu. Eingießen in 200 ml Wasser, Extrahieren mit CHCl₃ und Trocknen mit Na₂SO₄ gab nach dem Abdampfen 170 mg (78 % d. Th.) des Methylierungsproduktes (*Z,Z*)-8.

Schmp. 132—134°. C₂₄H₂₈N₂O₂ (376).

NMR (CDCl₃, δ, 60 MHz): 7,08 (s, H-2), 7,00 (s, H-5), 6,16 (s, 2-CH=), 2,72 (s, 2 NCH₃), 2,28 (s, CH₃-4, CH₃-6), 2,09 (s, 2 CH₃-4), 1,90 (s, 2 CH₃-3).

MS (70 eV, 80°): *m/e* (%) = 376 (*M*⁺, 100).

UV: siehe Abb. 5.

Durch Photoisomerisierung und nachfolgende Auf trennung an Kieselgel-60-F₂₅₄-Platten (Ethylacetat/*n*-Hexan 1:1) wurden erhalten:

(*Z,E*)-1,3-Bis-[(*1,3,4-trimethyl-3-pyrrolin-2-on-5-yliden*)-methyl]-4,6-dimethylbenzol, (*Z,E*)-8

Schmp. 105—107°. C₂₄H₂₈N₂O₂ (376).

NMR (CDCl₃, δ, 60 MHz): 7,08 (s, H-2), 6,98 (s, H-5), 6,27 (s, —CH=, *E*-Teil), 6,16 (s, —CH=, *Z*-Teil), 3,22 (s, NCH₃, *E*-Teil), 2,72 (s, NCH₃, *Z*-Teil), 2,31 (s, CH₃-4, CH₃-6), 2,13 (s, CH₃-4, *Z*-Teil), 1,94 (s, CH₃-3, *E*-Teil), 1,88 (s, CH₃-3, *Z*-Teil), 1,60 (s, CH₃-4, *E*-Teil).

MS: deckungsgleich mit dem von (*Z,Z*)-8.

UV: siehe Abb. 5.

(*E,E*)-1,3-Bis-[(*1,3,4-trimethyl-3-pyrrolin-2-on-5-yliden*)-methyl]-4,6-dimethylbenzol, (*E,E*)-8

Schmp. 175—177°. C₂₄H₂₈N₂O₂ (376).

NMR (CDCl₃, δ, 60 MHz): 7,10 (s, H-2), 6,99 (s, H-5), 6,25 (s, 2-CH=), 3,23 (s, 2 NCH₃), 2,28 (s, CH₃-4, CH₃-6), 1,87 (s, 2 CH₃-3), 1,60 (s, 2 CH₃-4).

MS: deckungsgleich mit dem von (*Z,Z*)-8.

UV: siehe Abb. 5.

(Z,Z)-1,4-Bis-[(1,3,4-trimethyl-3-pyrrolin-2-on-5-yliden)-methyl]-2,5-dimethylbenzol, (Z,Z)-9

Darstellung wie unter *(Z,Z)-8* aus *(Z,Z)-7*. Ausb. 68 % d. Th.

Schmp. 245—250° (Zers.). C₂₄H₂₈N₂O₂ (376).

NMR (CDCl₃, δ, 60 MHz): 7,04 (s, H-3, H-6), 6,19 (s, 2-CH=), 2,75 (s, 2 NCH₃), 2,23 (s, CH₃-2, CH₃-5), 2,10 (s, 2 CH₃-4), 1,92 (s, 2 CH₃-3).

MS (70 eV, 80°): *m/e* (%) = 376 (*M*⁺, 100).

UV: siehe Abb. 5.

Durch Photoisomerisierung und Auftrennung wie für **8** beschrieben, erzielt man:

(Z,E)-1,4-Bis-[(1,3,4-trimethyl-3-pyrrolin-2-on-5-yliden)-methyl]-2,5-dimethylbenzol, (Z,E)-9

Schmp. 173—174°. C₂₄H₂₈N₂O₂ (376).

NMR (CDCl₃, δ, 60 MHz): 7,05 (s, H-3, H-6), 6,31 (s, —CH=, *E*-Teil), 6,21 (s, —CH=, *Z*-Teil), 3,21 (s, NCH₃, *E*-Teil), 2,73 (s, NCH₃, *Z*-Teil), 2,21 (s, CH₃-2, CH₃-5), 2,11 (s, CH₃-4, *Z*-Teil), 1,93 (s, CH₃-3, *Z*-Teil), 1,85 (s, CH₃-3, *E*-Teil), 1,56 (s, CH₃-4, *E*-Teil).

MS: deckungsgleich mit dem von *(Z,Z)-9*.

UV: siehe Abb. 5.

(E,E)-1,4-Bis-[(1,3,4-trimethyl-3-pyrrolin-2-on-5-yliden)-methyl]-2,5-dimethylbenzol, (E,E)-9

Schmp. 253—254°. C₂₄H₂₈N₂O₂ (376).

NMR (CDCl₃, δ, 60 MHz): 7,07 (s, H-3, H-6), 6,32 (s, 2-CH=), 3,24 (s, 2 NCH₃), 2,26 (s, CH₃-2, CH₃-5), 1,99 (s, 2 CH₃-3), 1,58 (s, 2 CH₃-4).

MS: deckungsgleich mit dem von *(Z,Z)-9*.

UV: siehe Abb. 5.

(Z)-1,3,4-Trimethyl-5-(4-methylphenylmethylen)-3-pyrrolin-2-on, (Z)-10: Lit.³.

(E)-1,3,4-Trimethyl-5-(4-methylphenylmethylen)-3-pyrrolin-2-on, (E)-10

Durch Photoisomerisierung und anschließende Auftrennung aus *(Z)-10*.

Schmp. 30—40°. C₁₅H₁₇NO (227).

NMR (CDCl₃, δ, 60 MHz): 7,19 (verbr. s, 4 H), 6,40 (s, —CH=), 3,20 (s, NCH₃), 2,39 (s, CH₃), 1,89 (s, CH₃-3), 1,69 (s, CH₃-4).

MS: deckungsgleich mit dem von *(Z)-10*.

UV: siehe Abb. 5.

Literatur

- ¹ 21. Mitt.: *H. Falk, K. Grubmayr, K. Thirring und N. Gurker*, Mh. Chem. **109**, 1183 (1978).
- ² *G. S. Hammond*, Adv. Photochem. **7**, 389 (1969).
- ³ *H. Falk und K. Grubmayr*, Angew. Chem. **89**, 487 (1977).
- ⁴ *D. D. Morgan, S. W. Horgan und M. Orchin*, Tetrahedron Lett. **1970**, 4347; *H. Meier*, Methoden der Organischen Chemie (*Houben-Weyl*), IV/5 a, 189. Thieme. 1975.
- ⁵ *G. Brunow und H. Tylli*, Acta Chem. Scand. **22**, 590 (1968).
- ⁶ Übersicht: *D. A. Lightner*, Photochem. Photobiol. **26**, 427 (1977).
- ⁷ *J. R. Scheffer und B. A. Boire*, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 5490 (1971).
- ⁸ *H. Falk und F. Neufingerl*, Mh. Chem. **108**, 1181 (1977).

- ⁹ a) *H. Falk, K. Grubmayr und O. Hofer*, Mh. Chem. **106**, 301 (1975); b) *H. Falk, K. Grubmayr, O. Hofer und F. Neufingerl*, Mh. Chem. **116**, 991 (1975); c) *H. Falk und J. M. Ribó*, Mh. Chem. **107**, 307 (1976); d) *H. Falk, K. Grubmayr, O. Hofer, F. Neufingerl und J. M. Ribó*, Mh. Chem. **107**, 831 (1976); e) *H. Falk, O. Hofer und A. Leodolter*, Mh. Chem. **107**, 907 (1976).
- ¹⁰ *J. E. Bloor und N. Brearley*, Canad. J. Chem. **43**, 1761 (1965); QCPE-Programm Nr. 71/2; Parameter: Lit. ^{9b}.
- ¹¹ *J. Put und F. C. De Schryver*, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 137 (1973); für eine Übersicht siehe *F. C. De Schryver, N. Boens und J. Put*, Adv. Photochem. **10**, 359 (1977).
- ¹² a) *M. H. Hui und S. A. Rice*, J. Chem. Phys. **61**, 833 (1974); b) *M. C. Bruni, Momicehidi, I. Baraldi und J. Longlet*, Chem. Phys. Lett. **36**, 484 (1975).
- ¹³ a) *J. Saltiel und J. T. D'Agostino*, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 6445 (1972); b) *J. Saltiel, J. T. D'Agostino, E. D. Megarity, L. Metts, K. R. Neuberger, M. Wighton und O. C. Zafirion*, Organ. Photochem. **3**, 1 (1973); c) *D. J. S. Birch und J. B. Birks*, Chem. Phys. Lett. **38**, 432 (1976).
- ¹⁴ *H. Falk, K. Grubmayr, U. Herzig und O. Hofer*, Tetrahedron Lett. **1975**, 559.
- ¹⁵ *H. Plieninger und M. Decker*, Ann. Chem. **598**, 198 (1956).
- ¹⁶ *T. Reichstein und R. Oppenauer*, Helv. Chim. Acta **16**, 1373 (1933).
- ¹⁷ *H. Plieninger, H. Bauer und A. R. Katritzky*, Ann. Chem. **654**, 165 (1962).
- ¹⁸ *J. N. Ashley, H. J. Barber, A. J. Ewins, G. Newbery und A. D. H. Seff*, J. Chem. Soc. **1942**, 103.
- ¹⁹ *B. Helferich, R. Streech und E. Günther*, J. Prakt. Chem. **151**, 251 (1938).
- ²⁰ *B. H. Klanderman*, J. Org. Chem. **31**, 2618 (1966).
- ²¹ *H. Plieninger und J. Kurze*, Ann. Chem. **680**, 60 (1964).