

ZUM MECHANISMUS DER PHOTOCHEMISCHEN CYCLISIERUNG VON *cis*-STILBENEN

H. GÜSTEN† und L. KLASINC‡

Institut für Strahlenchemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe

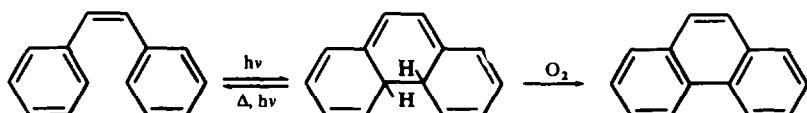
(Received in Germany 14 March 1968; received in the UK for publication 20 March 1968)

Zusammenfassung—Die Ergebnisse der HMO-Berechnungen für die photochemische Cyclisierung von mono-substituierten Stilbenen zu den substituierten 4a,4b-Dihydrophenanthrenen deuten auf einen Ringschluss in einer thermischen Reaktion aus höheren Schwingungsniveaus des Grundzustandes der *cis*-Stilbene (Lewis-Mechanismus). Sowohl der lineare Verlauf der berechneten Ladungsdichten der reagierenden σ,σ' -Stellungen im Grundzustand der substituierten *cis*-Stilbene mit den Quantenausbeuten der Photocyclisierung als auch das berechnete Isomerenverhältnis der bei *meta*-substituierten *cis*-Stilbenen entstehenden 2- und 4-Phenanthrenderivate stützen diesen Mechanismus. Für eine Photoreaktion im angeregten Zustand der *cis*-Stilbene oder der 4a,4b-Dihydrophenanthrene lassen sich keine allgemeinen Zusammenhänge zwischen den Ergebnissen der HMO-Berechnung und den experimentellen Befunden herstellen.

Abstract—HMO-calculations for the photochemical cyclization of monosubstituted stilbenes to 4a,4b-dihydrophenanthrenes suggest that the photochemical ring closure proceeds via higher vibrational levels of the ground state of the *cis*-stilbenes (Lewis-mechanism). This is supported by a linear dependence of the calculated charge densities of the reacting σ,σ' -positions of the ground state of the substituted *cis*-stilbenes with the quantum yields for the photocyclization. Furthermore only the calculated isomeric distribution in the ground state for the 2- and 4-phenanthrene derivatives which arise from *meta*-substituted *cis*-stilbenes correlates with the experimental results. There is no general correlation between the calculated and experimental results for a photoreaction in the excited states of the *cis*-stilbenes or 4a,4b-dihydrophenanthrenes.

EINLEITUNG

Die photochemische Cyclisierung von *cis*-Stilbenen zu Phenanthrenderivaten wurde in den letzten Jahren intensiv bearbeitet.¹⁻³



Trotz zahlreicher Publikationen ist der Mechanismus dieser Photoreaktion noch nicht geklärt.¹⁻³

Wir haben kürzlich gefunden, dass die Quantenausbeuten der Photocyclisierung mono-substituierter *meta-cis*-Stilbene einen linearen Verlauf mit den Hammett'schen σ -Werten zeigen.⁴ Dieses Ergebnis bewog uns, durch einfache quantenmechanische Rechnungen nähere Informationen über den Mechanismus der Photocyclisierung zu sammeln.

† Neue Adresse: Synvar Research Institute, Palo Alto, California.

‡ Gast des Instituts "Ruder Bošković", Zagreb, Jugoslawien.

BERECHNUNGSMETHODE

Für den Grundzustand und den elektronisch angeregten Zustand der para- und meta-substituierten Stilbene und 4a,4b-Dihydrophenanthrene haben wir die π -Elektronenverteilung, sowie die freie Valenz F und die π -Lokalisierungsentgien L mittels der einfachen HMO-Methode berechnet. Die π -Elektronenverteilung für den Grundzustand der Stilbene wurde schon früher publiziert.⁵ Wir konnten durch Vergleich mit den kernmagnetischen Resonanzspektren der Stilbene⁶ zeigen, dass die gewählten Parameter den Einfluss der verschiedenen Substituenten im Stilbenmolekül gut wiedergeben. Die Überlappungsintegrale S wurden vernachlässigt.

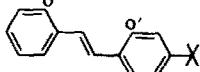
TABELLE 1. STÖRPARAMETER FÜR HMO-RECHNUNGEN

X	NH ₂	OH	OCH ₃	CH ₃	F	Cl	Br	CN	NO ₂
h_X	1.5	2.0	1.9	$h_C = -0.1$ induktiv	2.5	2.0	1.5	0.5	$h_C = 0.25$ $h_N = 1.8$ $h_O = 1.5$
k_{CX}	0.8	0.8	0.8	—	0.5	0.4	0.3	1.0	$k_{CN} = 0.9$ $k_{NO} = 1.7$

Die benutzten Parameter sind zum Teil von Streitwieser,⁷ zum Teil von Polansky⁸ mitgeteilt worden.

Obwohl die Photocyclisierung aus dem *cis*-Stilben erfolgt, werden die HMO-Rechnungen für die planare trans-Form durchgeführt. Die verdrillten Bindungen im

TABELLE 2. π -ELEKTRONENDICHTE q UND Δq_{rs} DES GRUNDZUSTANDES UND DES ELEKTRONISCH ANGEREGTEN ZUSTANDES FÜR DIE o,o'-STELLUNGEN DER *para*-SUBSTITUIERTEN *trans*-STILBENE

	Grundzustand		Angeregter Zustand	
	π -Elektronendichte q	$2\Delta q_{rs} \cdot 10^4$ †	π -Elektronendichte q	$2\Delta q_{rs} \cdot 10^4$ †
NH ₂	$o = 1.0050$ $o' = 0.9946$	-86	$o = 1.0132$ $o' = 1.0109$	+485
OCH ₃	$o = 1.0040$ $o' = 0.9952$	-164	$o = 1.0094$ $o' = 1.0065$	+320
F	$o = 1.0012$ $o' = 0.9984$	-80	$o = 1.0025$ $o' = 1.0013$	+76
Cl	$o = 1.0009$ $o' = 0.9988$	-60	$o = 1.0022$ $o' = 1.0013$	+70
Br	$o = 1.0007$ $o' = 0.9992$	-20	$o = 1.0019$ $o' = 1.0014$	+66
H	$o = o' = 1.0000$	0	$o = o' = 1.0000$	0
CN	$o = 0.9951$ $o' = 1.0030$	-220	$o = 0.9745$ $o' = 0.9702$	-1090
NO ₂	$o = 0.9931$ $o' = 1.0065$	-90	$o = 0.9705$ $o' = 0.9701$	-1170

† $\Delta q_{rs} = (q_{rs})_X - (q_{rs})_H$, d.h. der Reaktivitätsindex des unsubstituierten Stilbens wird abgezogen.

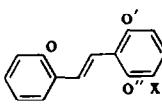
nicht ebenen *cis*-Stilben werden nur durch einen cos φ -Faktor im Austausch-Integral β berücksichtigt.^{9,10} Für das 4a,4b-Dihydrophenanthren wird die Struktur eines Dodecahexaens angenommen.

Bei der Photocyclisierung wird an den *ortho*,*ortho'*-Stellungen des *cis*-Stilbens eine neue σ -Bindung geknüpft. Danach sollte die Reaktionsgeschwindigkeit der Cyclisierung von den Ladungsdichten an diesen Stellungen abhängig sein. Als quantitatives Maß haben wir das Produkt der Ladungsdichten in den *o*,*o'*-Stellungen gewählt. Wir konnten zeigen, dass der Logarithmus der Cyclisierungsgeschwindigkeit proportional dem Produkt der totalen π -Elektronendichten ist, d.h. einem Reaktivitätsindex $q_{rs} = q_r + q_s$, wobei r und s die Verknüpfungsstellen in *o*,*o'*-Stellung sind.

ERGEBNISSE

Die berechneten π -Elektronendichten sowie die q_{rs} -Werte der *o*,*o'*-Stellungen für den Grundzustand und den elektronisch angeregten Zustand der *para*-substituierten Stilbene sind in Tabelle 2 aufgeführt.

TABELLE 3. π -ELEKTRONENDICHTE q UND Δq_{rs} DES GRUNDZUSTANDES UND DES ELEKTRONISCH ANGEREGTEN ZUSTANDES FÜR DIE *o*,*o'*-STELLUNGEN DER *m*-SUBSTITUIERTEN *trans*-STILBENE SOWIE DAS ISOMERENVERHÄLTNIS (*o'*:*o''*) DER SICH BILDENDEN 2- UND 4-PHENANTHRENDERIVATE

		Grundzustand			Angeregter Zustand		
		π -Elektronendichte q	$\Delta q_{rs} \cdot 10^4 \dagger$	$0':0''$	π -Elektronendichte q	$\Delta q_{rs} \cdot 10^4 \dagger$	$0':0''$
	NH ₂	$\text{o} = 1\cdot0000$ $\text{o}' = 1\cdot0345$ $\text{o}'' = 1\cdot0514$	+345 +514	1:3	$\text{o} = 1\cdot0034$ $\text{o}' = 1\cdot0035$ $\text{o}'' = 1\cdot0865$	+69 +902	1:16
	OCH ₃	$\text{o} = 1\cdot0000$ $\text{o}' = 1\cdot0286$ $\text{o}'' = 1\cdot0441$	+286 +441	1:3	$\text{o} = 1\cdot0021$ $\text{o}' = 1\cdot0071$ $\text{o}'' = 1\cdot0691$	+92 +713	1:9
	OH	$\text{o} = 1\cdot0000$ $\text{o}' = 1\cdot0274$ $\text{o}'' = 1\cdot0425$	+274 +425	1:3	$\text{o} = 1\cdot0019$ $\text{o}' = 1\cdot0074$ $\text{o}'' = 1\cdot0659$	+93 +679	1:8
CH ₃	$\text{o} = 1\cdot0000$ $\text{o}' = 1\cdot0095$ $\text{o}'' = 1\cdot0167$	+95 +167	1:2	$\text{o} = 1\cdot0004$ $\text{o}' = 1\cdot0042$ $\text{o}'' = 1\cdot0230$	+46 +234	1:2	
	F	$\text{o} = 1\cdot0000$ $\text{o}' = 1\cdot0090$ $\text{o}'' = 1\cdot0145$	+90 +145	1:1	$\text{o} = 1\cdot0005$ $\text{o}' = 1\cdot0034$ $\text{o}'' = 1\cdot0212$	+39 +217	1:2
	Cl	$\text{o} = 1\cdot0000$ $\text{o}' = 1\cdot0070$ $\text{o}'' = 1\cdot0111$	+70 +111	1:1	$\text{o} = 1\cdot0004$ $\text{o}' = 1\cdot0025$ $\text{o}'' = 1\cdot0166$	+29 +170	1:2
Br	$\text{o} = 1\cdot0000$ $\text{o}' = 1\cdot0051$ $\text{o}'' = 1\cdot0077$	+51 +77		$\text{o} = 1\cdot0003$ $\text{o}' = 1\cdot0015$ $\text{o}'' = 1\cdot0121$	+12 +124	1:2	
	CN	$\text{o} = 1\cdot0000$ $\text{o}' = 0\cdot9703$ $\text{o}'' = 0\cdot9624$	-297 -376	2:1	$\text{o} = 0\cdot9619$ $\text{o}' = 1\cdot0666$ $\text{o}'' = 0\cdot8898$	+260 -1441	290:1
	NO ₂	$\text{o} = 1\cdot0000$ $\text{o}' = 0\cdot9541$ $\text{o}'' = 0\cdot9329$	-459 -671	2:1	$\text{o} = 0\cdot9738$ $\text{o}' = 1\cdot0459$ $\text{o}'' = 0\cdot8478$	+185 -1744	130:1

† $\Delta q_{rs} = (q_{rs})_X - (q_{rs})_H$

Aus einem *meta*-substituierten *cis*-Stilben entsteht bei der Photocyclodehydrierung ein Gemisch aus einem 2- und einem 4-Phenanthrenderivat.¹¹ Hier müssen im substituierten Phenylring des *cis*-Stilbens zwei verschiedene *o*-Stellungen berücksichtigt werden. Die beiden *o*-Stellungen im unsubstituierten Ring tragen die gleiche Ladung.⁵

Der Vergleich der Ladungsdichten *p*- und *m*-substituierter Stilbene (Tabelle 2 und 3) zeigt, dass nur der *m*-Substituent die π -Elektronendichte am Reaktionszentrum stark beeinflusst. Der *m*-Substituent steht zum Reaktionszentrum in *o*- bzw. *p*-Stellung. Für die *m*-substituierten *cis*-Stilbene ist die Wahrscheinlichkeit der Gesamtreaktion proportional der Summe der beiden Cyclisierungsmöglichkeiten (Σq_{rs}). Trägt man die für die Photocyclisierung massgebende Summe der Ladungsdichten Σq_{rs} für den Grundzustand der *m*-substituierten Stilbene gegen die gemessenen Quantenausbeuten⁴ auf, so wird eine lineare Beziehung erkennbar.

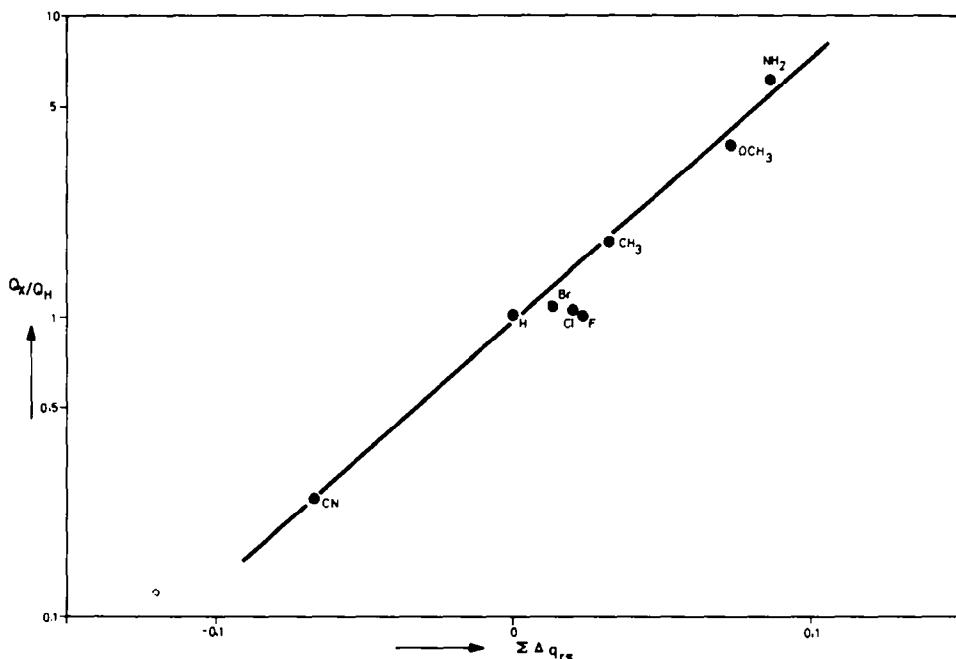


ABB. 1 Korrelation der Quantenausbeuten $\log Q_x/Q_H$ der Photocyclisierung *m*-substituierter *cis*-Stilbene mit den Ladungsdichten Σq_{rs} der *o,o'*-Stellungen des Grundzustandes der *m*-substituierten *trans*-Stilbene. (Die Δq_{rs} -Werte der Tabelle 3 werden als $\Sigma \Delta q_{rs}$ -Werte auf die Abszisse aufgetragen).

Derselbe Zusammenhang zwischen den Quantenausbeuten und den Ladungsdichten für den Grundzustand der *p*-substituierten Stilbene ergibt eine schlechtere Linearität.† Ein Zusammenhang zwischen den Ladungsdichten des elektronisch angeregten Zustandes (Σq_{rs}^*) und den Quantenausbeuten *p*- und *m*-substituierter Stilbene ist nicht vorhanden.

† Eine Begründung wird in der Diskussion gegeben.

Da bei den *m*-substituierten Stilbenen die Summe der Ladungsdichten des Grundzustandes parallel mit den gemessenen Quantenausbeuten verläuft, sollte auch jede einzelne Reaktionsgeschwindigkeit der Photocyclisierung zu den 2- und 4-Phenanthrenderivaten den gemessenen Quantenausbeuten proportional sein. Hieraus lässt sich das Verhältnis der Bildungswahrscheinlichkeit, bzw. die Isomerenverteilung berechnen.

Es gilt

$$\log \frac{k_1}{k_2} = C \cdot \Sigma q_{rs}$$

(C = Reaktionskonstante, k_1 = Cyclisierungsgeschwindigkeit für o' , k_2 = Cyclisierungsgeschwindigkeit für o'').

Aus der Steigung der Abb. 1 errechnet sich für den Grundzustand ein Wert für C von 30. Für den angeregten Zustand nehmen wir einen Wert von $C = 15$ an.[†] Die daraus errechneten Isomerenverteilungen für den Grundzustand und den elektronisch angeregten Zustand sind in Tabelle 3 unter $o':o''$ aufgeführt.

Während nach der HMO-Rechnung bei einer Photocyclisierung aus dem Grundzustand ein Isomerenverhältnis von 1:1 bis 1:3 entsteht, bildet sich bei der Photocyclisierung aus dem elektronisch angeregten Zustand in einigen Fällen nur ein Phenanthrenderivat (Tabelle 3). Bei starker Elektronendonator-Qualität der Substituenten in der *m*-Stellung des *cis*-Stilbens sollten im angeregten Zustand trotz möglicher sterischer Hinderung nur die 4-substituierten Phenanthrenderivate entstehen, bei elektronensaugenden Substituenten dagegen nur die 2-Phenanthrene. Nimmt man für den angeregten Zustand die gleiche Reaktionskonstante wie für den Grundzustand ($C = 30$), so errechnet sich ein noch ungünstigeres Isomerenverhältnis. Ein Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen wird in der Diskussion geführt.

Die errechneten Werte der freien Valenz im Grundzustand F und im angeregten Zustand F^* , wie auch die π -Lokalisierungsenergien L_{rs} (die Differenz der π -Elektronenenergie des Stilbens und des entsprechenden 4a,4b-Dihydrophenanthrens im Grundzustand) und L_{rs}^* (die gleiche Differenz, jedoch das Stilben im angeregten Zustand) sowie L_{rs}^{**} (die Differenz für beide Moleküle im angeregten Zustand) zeigen keinen Zusammenhang mit den gemessenen Quantenausbeuten der Photocyclisierung.

Offensichtlich liefert der Vergleich dieser quantenmechanischen Reaktivitätsindices mit Messdaten nur bei reinen Kohlenwasserstoffen gute Resultate. So liess sich bei substituierten Stilbenen¹² keine Korrelation zwischen diesen Reaktivitätsindices und der chemischen Verschiebung herstellen, obwohl für reine Kohlenwasserstoffe ein linearer Zusammenhang gezeigt werden konnte.¹³ Kürzlich wurde versucht, den Einfluss des Heteroatoms auf die freie Valenz des benachbarten C-Atoms in heterocyclischen Verbindungen quantitativ zu erfassen.¹⁴ Die Werte für die freie Valenz werden durch das Heteroatom entstellt.

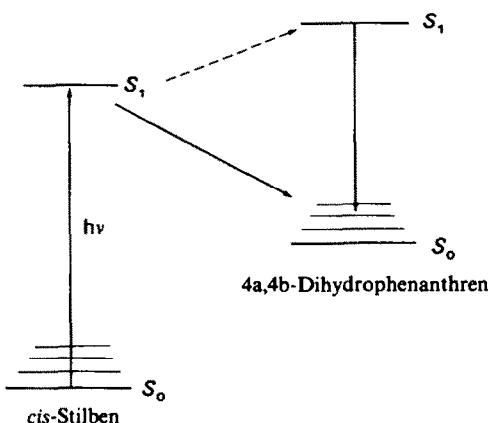
Mühlstädt *et al.*¹⁵ berichteten über HMO-Berechnungen der Photocyclisierung unsubstituierter Dinaphthyl-äthylene. Die aus der HMO-Berechnung erhaltenen

[†] Eine Auflagerung von $\log Q_X/Q_H$ gegen Σq_{rs}^* ergibt keinen Zusammenhang. Die Punkte lassen sich durch mehrere Geraden verbinden. Die flachste dieser Geraden hat die Steigung von $C = 15$.

freien Valenzen und π -Lokalisierungsenergien für den angeregten Zustand verlaufen zwar parallel mit der Cyclisierungsrichtung für nicht äquivalente Positionen, jedoch ergibt die entsprechende Berechnung für den Grundzustand der Dinaphthyläthylene¹⁶ dieselbe Aussage über die Cyclisierungsrichtung.

DISKUSSION

Obwohl der Mechanismus der Photocyclisierung der *cis*-Stilbene noch nicht geklärt ist, wird allgemein angenommen, dass die Photocyclisierung vom kurzlebigen 1. angeregten Singulett-Zustand des *cis*-Stilbens zum schwingungsangeregten Grundzustand des 4a,4b-Dihydrophenanthrens erfolgt.^{3, 17, 18} Die Photocyclisierung erfolgt nicht, wenn das *cis*-Stilben durch Energieübertragung mittels Triplett-Sensibilisatoren in den Triplett-Zustand† angeregt wird.^{3, 18, 19} Ein Übergang von *cis*-Stilben (S_1) zum Anregungszustand des 4a,4b-Dihydrophenanthrens (S_1') kann



nicht völlig ausgeschlossen werden.¹⁸ Ein Vergleich zwischen den Ergebnissen der HMO-Berechnungen und den experimentellen Daten ergibt jedoch keinen Hinweis für eine der beiden Reaktionsmöglichkeiten aus dem angeregten Zustand. Der Vergleich lässt vielmehr erkennen, dass die Photocyclisierung der *cis*-Stilbene möglicherweise aus dem Grundzustand der *cis*-Stilbene erfolgt. Die lineare Abhängigkeit der Quantenausbeuten der Photocyclisierung mit den errechneten Ladungsdichten der reagierenden σ, σ' -Stellungen im Grundzustand der substituierten *cis*-Stilbene zeigt, dass der die Ladungsdichte regulierende Substituent die Reaktionsgeschwindigkeit in einem Maße bestimmt, wie dies bei thermischen Reaktionen bekannt ist. Die Quantenausbeuten der Photocyclisierung verlaufen linear mit den Hammett'schen σ -Werten.⁴

Eine weitere Stütze für eine Cyclisierung im Grundzustand ist der Zusammenhang der Quantenausbeuten der Photocyclisierung mit der Lichtabsorption der substituierten Stilbene. Die Lichtabsorption der *p*-substituierten *cis*-Stilbene verläuft linear mit den gemessenen Quantenausbeuten.

† Es sei daran erinnert, dass die nach der LCAO-MO-Methode berechneten Anregungsenergien einen Mittelwert zwischen Singulett-Singulett- und Singulett-Triplett-Anregungsenergie darstellen.²⁰

Sowohl Elektronendonatoren wie Elektronenacceptoren bewirken eine langwelligere Lichtabsorption.^{4,6} Dadurch steht für eine Cyclisierung im Grundzustand eine geringere Energiemenge zur Verfügung, so dass die Quantenausbeuten kleiner werden. Der *p*-Substituent im *cis*-Stilben steht in *m*-Stellung zum Reaktionszentrum

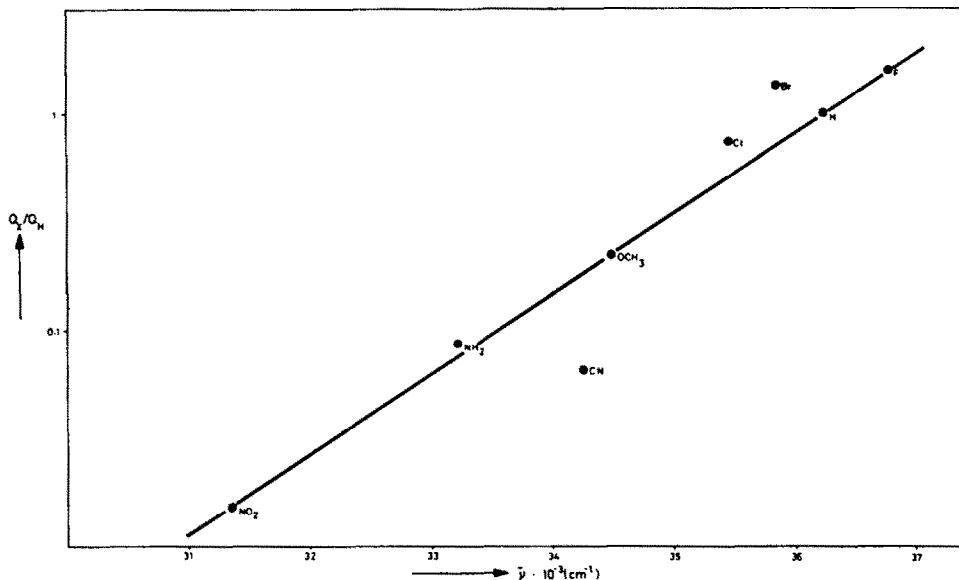


ABB. 2 Korrelation der Quantenausbeuten $\log Q_X/Q_H$ der Photocyclisierung *p*-substituierter *cis*-Stilbene mit den Absorptionsmaxima (cm^{-1}) der UV-Spektren der *p*-substituierten *cis*-Stilbene in Cyclohexan.

und beeinflusst die Ladungsverteilung dort nur wenig.⁵ Daher ist für die Photocyclisierung der *p*-substituierten Stilbene nicht so sehr die Beeinflussung der Ladungsdichten an den reagierenden *o,o'*-Stellungen (Tabelle 2) durch den Substituenten entscheidend, sondern seine Wirkung auf die Energieaufnahme (Lichtabsorption). Die Absorptionsspektren der *m*-substituierten *cis*-Stilbene sind unabhängig von der Substitution.^{4,6} Dafür übt der *m*-Substituent einen starken Einfluss auf die Ladungsverteilung der reagierenden *o,o'*-Stellungen aus (Tabelle 3). Hier verlaufen die Quantenausbeuten linear mit den errechneten Σq_{α} -Werten (Abb. 1).

Bei der Photocyclisierung des *m*-Trifluormethylstilbens,¹¹ des *m*-Chlor-, *m*-Methyl- und *m*-Phenylstilbene entstehen die 2- und 4-substituierten Phenanthrene immer im Verhältnis 1:1.²¹ Bei dem *m,m'*-Dimethoxystilben²² entstehen die entsprechenden Phenanthrenderivate im Verhältnis 1:1.5. Bei einer Photocyclisierung aus dem elektronisch angeregten Zustand sollte bei der starken Elektronenacceptor-Qualität der CF_3 -Gruppe ausschließlich das 2-Trifluormethylphenanthren entstehen (vgl. Tabelle 3). Obwohl die Isomerenverteilung aus dem *m,m'*-Dimethoxystilben nicht direkt mit der aus den monosubstituierten *m*-Stilbenen wegen der unbekannten

† Die CF_3 -Gruppe hat etwa den gleichen Hammett'schen σ -Wert (0.55) wie die stark elektronensaugende Nitril-Gruppe (0.63).

Reaktionskoordinate vergleichbar ist, deutet das Verhältnis von 1:1.5 auf eine Cyclisierung im Grundzustand (vgl. Tabelle 3). Um die Wirkung eines Substituenten mit Elektronendonator-Qualität auf das entstehende Isomerenverhältnis zu prüfen, haben wir das *m*-Hydroxystilben photocyclisiert. Das Isomerenverhältnis von 2- zu 4-Phenanthrol beträgt 3:1, genau umgekehrt wie es voraus berechnet wurde (Tabelle 3). Dies kann auf die allgemein viel stärkere Zerstörung der entstandenen 4-substituierten Phenanthrenderivate gegenüber den 2-substituierten Phenanthrenen durch weitere Photooxidation beruhen.²¹ Gleichwohl ist das Ergebnis für eine Reaktion im Grundzustand zu werten, denn eine Photocyclisierung im angeregten Zustand lässt eine Isomerenverteilung von 1:8 erwarten (Tabelle 3).

Die Photocyclisierung im Grundzustand kann nach einem von Lewis²³ vorgeschlagenen Mechanismus erfolgen. Im sehr kurzlebigen elektronisch angeregten *cis*-Molekül^{23, 24} erfolgt ein rascher strahlungsloser $S_1 \rightarrow S_0$ -Übergang in angeregte Schwingungszustände des Grundzustandes des *cis*-Stilbens, aus denen die Cyclisierung thermisch erfolgt. Das elektronisch angeregte *cis*-Stilben (S_1) hat eine Lebensdauer von gleicher Größenordnung wie der schwingungsgerechte Grundzustand.²³ Dieser Mechanismus wird besonders für die photochemische *cis-trans*-Isomerisierung der Stilbene diskutiert.^{19, 23, 25†} Als Stütze für die nach dem Lewis-Mechanismus verlaufende Photocyclisierung der *cis*-Stilbene werten wir folgende Tatsachen.

1. Die Ladungsdichten der reagierenden *o,o'*-Stellungen im Grundzustand der substituierten *cis*-Stilbene verlaufen linear mit den gemessenen Quantenausbeuten (Abb. 1).
2. Die Quantenausbeuten der Photocyclisierung *p*-substituierter *cis*-Stilbene verlaufen linear mit der Lichtabsorption der *p*-substituierten *cis*-Stilbene (Abb. 2).
3. Die für den Grundzustand errechnete Isomerenverteilung der entstehenden 2- und 4-Phenanthrenderivate stimmt mit den Experimenten überein.
4. Die Pyrolyse des *cis*-Stilbens liefert in guten Ausbeuten Phenanthren.^{26, 27}
5. Die Quantenausbeuten der Photocyclisierung sind von der Temperatur abhängig.^{3, 18}

Bei Gültigkeit des Lewis-Mechanismus lässt sich die Voraussage treffen, dass nach der Woodward-Hoffmann-Regel²⁸ über den Verlauf elektrocyclischer Reaktionen und entgegen den thermodynamischen Abschätzungen von Mallory¹⁸ die H-Atome im 4a,4b-Dihydrophenanthren die *cis*-Konfiguration aufweisen sollten.

NMR-spektroskopische Untersuchungen an 4a,4b-Dihydrophenanthrenen werden zur Zeit unternommen.

EXPERIMENTELLES

trans-m-Hydroxystilben wird aus dem Triphenyl-benzylphosphonium-bromid, Schmp. 275–276°, in einer Wittig-Reaktion mit *m*-Hydroxybenzaldehyd nach der Alkoholat-Methode dargestellt.²⁹ Schmp. 122° (aus Petroläther/Benzol). In der Literatur wird irrtümlich ein Schmp. von 178° angegeben.²⁹ ($C_{14}H_{12}O$ (196.2) Ber: C, 85.68; H, 6.16; O, 8.15. Gef: C, 85.76; H, 5.97; O, 8.03% Mol.-Gew. 185); UV-Spektrum: λ_{max} 296 m μ , ϵ 2.55.10⁴ (Cyclohexan); IR-Spektrum: *trans*-R—CH=CH—R-Absorption bei 968 cm⁻¹, OH-Absorption bei 3555 cm⁻¹ (KBr-Pressling).

† Wegen der starken Kopplung der Kernschwingungen untereinander und der raschen Verteilung der Energie auf alle Freiheitsgrade des Moleküls werden beim Lewis'schen Modell kleine Quantenausbeuten erwartet. Eine gegenteilige Meinung wird in Zitat 19 vertreten.

Die photochemische Cyclodehydrierung von *m*-Hydroxystilben wird nach den präparativen Angaben von Mallory¹¹ durchgeführt. Die Bestimmung der Isomerenverteilung des 2- und 4-Phenanthrols erfolgt mittels der Dünnschichtchromatographie mit Benzol-CHCl₃-Essigester (5:4:1) als Laufmittel. Zur Konzentrationsbestimmung werden die molaren Extinktionen des 2- und 4-Phenanthrols aus der Literatur³⁰ benutzt. Die Isomerenverteilung von 2- und 4-Phenanthrol ergibt in zwei Versuchen ein Verhältnis von 2,8:1 und 3:1:1.

Danksagung—Wir danken Herrn Priv.Doz.Dr.D.Schulte-Frohlinde für die Förderung dieser Arbeit.

LITERATUR

- ¹ F. R. Stermitz in O. L. Chapman's *Organic Photochemistry* I S. 247. Dekker, New York (1967).
- ² M. Scholz, F. Dietz und M. Mühlstädt, *Z. Chem.* **7**, 329 (1967).
- ³ K. A. Muszkat und E. Fischer, *J. Chem. Soc. (B)* 662 (1967).
- ⁴ H. Jungmann, H. Güsten und D. Schulte-Frohlinde, *Chem. Ber.* im Druck.
- ⁵ H. Güsten und L. Klasinc, *Tetrahedron Letters* 2923 (1967).
- ⁶ H. Güsten und M. Salzwedel, *Tetrahedron* **23**, 173, 187 (1967).
- ⁷ A. Streitwieser, jr., *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*. Wiley, New York (1961).
- ⁸ P. Schuster und O. E. Polansky, *Monatsh. Chem.* **96**, 396 (1965).
- ⁹ G. Rasch, *Z. physik. Chem.*, Leipzig **219**, 180 (1962).
- ¹⁰ P. Lindner und O. Martensson, *Theoret. Chim. Acta* **7**, 150 (1967).
- ¹¹ C. S. Wood und F. B. Mallory, *J. Org. Chem.* **29**, 3373 (1964).
- ¹² L. Klasinc und H. Güsten, *Monatsh. Chem.* im Druck.
- ¹³ J. Kuthan, *Z. Chem.* **6**, 150 (1966).
- ¹⁴ J. N. Herak und N. Trinajstic, *Theoret. Chim. Acta* **9**, 333 (1968).
- ¹⁵ M. Scholz, M. Mühlstädt und F. Dietz, *Tetrahedron Letters* 665 (1967).
- ¹⁶ L. Klasinc und H. Güsten, unveröffentlicht.
- ¹⁷ H. Stegemeyer, *Z. Naturforsch.* **17b**, 153 (1962).
- ¹⁸ F. B. Mallory, C. S. Wood und J. T. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 828 (1963); *Ibid.* **86**, 3094 (1964).
- ¹⁹ G. S. Hammond, J. Saltiel, A. A. Lamola, N. J. Turro, J. S. Bradshaw, D. O. Cowan, R. C. Counsell, V. Vogt und C. Dalton, *Ibid.* **86**, 3197 (1964).
- ²⁰ C Sandorfy, *Die Elektronenspektren in der theoretischen Chemie*. Verlag Chemie, Weinheim (1961).
- ²¹ F. B. Mallory, private Mitteilung, We thank Dr. F. B. Mallory for communicating his new results prior to publication.
- ²² P. Hugelshofer, J. Kalvoda und K. Schaffner, *Helv. Chim. Acta* **43**, 1322 (1960).
- ²³ G. N. Lewis, T. T. Magel und D. Lipkin, *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 2973 (1940).
- ²⁴ D. Schulte-Frohlinde, H. Blume und H. Güsten, *J. Phys. Chem.* **66**, 2486 (1962).
- ²⁵ J. Saltiel, E. D. Megarity und K. G. Kneipp, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 2336 (1966).
- ²⁶ N. D. Zelinskii und J. N. Tit, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **62**, 2869 (1929).
- ²⁷ R. Srinivasan und J. C. Powers, *J. Chem. Phys.* **39**, 580 (1963).
- ²⁸ R. B. Woodward und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 395 (1965).
- ²⁹ K. Friedrich und H.-G. Henning, *Chem. Ber.* **92**, 2944 (1959).
- ³⁰ C. Djerassi, H. Bendas und P. Sengupta, *J. Org. Chem.* **20**, 1046 (1955).