

Carl Heinrich Krauch, Samir Farid¹⁾ und Günther O. Schenck

Photo-C₄-Cyclodimerisation von Cumarin

Aus dem Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abteilung Strahlenchemie, Mülheim-Ruhr

(Eingegangen am 30. Juli 1965)

Nach Belichtung von Cumarin (1) in Lösung wurden bisher nur die C₄-Cyclodimeren **2a** bzw. **2b** isoliert. Es wird nun gezeigt, daß in allen untersuchten Lösungsmitteln nebeneinander die Dimeren **2a**, **2b** und **2d** entstehen. Das *syn*-Kopf-Schwanz-Dimere **2d** war bisher unbekannt. Aufgrund von NMR-Daten konnte die Struktur von **2d** bewiesen, die der anderen Dimeren **2a**—**c** bestätigt werden. — Die Dimerenbildung scheint von Assoziaten in Lösung auszugehen. Die Zusammensetzung des Photodimerisats ist vom Lösungsmittel und dessen Aggregatzustand sowie von der Cumarin-Konzentration abhängig.

Im Rahmen unserer Arbeiten über die Photoreaktivität der photobiologisch interessanten Furocumarine haben wir auch deren Photodimerisation untersucht. Wir fanden, daß 8-Methoxy-psoralen bei der Belichtung in Benzol oder Dioxan das *anti*-Kopf-Kopf-Dimere in stark unterschiedlichen Quantenausbeuten bildet²⁾. Wir vermuteten, daß diesem Verhalten bisher unbekannte Einflüsse der Lösungsmittel auf diese Photodimerisation zugrunde liegen, und begannen daher diese Untersuchung der unsensibilisierten Photodimerisation des Grundkörpers Cumarin (1).

Bei der C₄-Cyclodimerisation von **1** sind vier Stereoisomere (**2a**—**d**) mit *cis*-Verknüpfung am Vierring zu erwarten.

1902 isolierten Ciamician und Silber^{3,4)} aus belichteten äthanol. Lösungen oder wäßr. Suspensionen von **1** ein Photodimerisat vom Schmp. 260°, das bisher als einziges Produkt der unsensibilisierten Photodimerisation in Äthanol angesehen wurde^{5–7)}.

1904 stellte Ström⁸⁾ durch Lactonisierung der photodimeren Cumarsäure ein weiteres Dimeres vom Schmp. 320° dar.

Durch Auswertung der NMR-Spektren einiger Derivate dieser beiden Dimeren kam Anet⁵⁾ zu dem Schluß, daß es sich bei dem Photodimerisat aus Äthanol um das *syn*-Kopf-Kopf- (**2a**) und bei dem aus Cumarsäure dargestellten um das *anti*-Kopf-Schwanz-Isomere (**2c**) handelt.

Wir fanden⁶⁾, daß bei der Belichtung von Cumarin in Benzol oder Äthanol in Gegenwart von Benzophenon als Photosensibilisator **2b** als Hauptprodukt neben ca. 1 % **2c** gebildet wird.

1) Aus der einzureichenden Dissertat. S. Farid, Univ. Göttingen 1966.

2) C. H. Krauch und S. Farid, Publikation in Vorbereitung.

3) G. Ciamician und P. Silber, Ber. deutsch. chem. Ges. **35**, 4128 (1902).

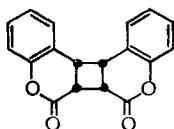
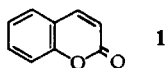
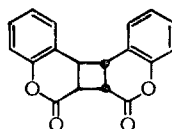
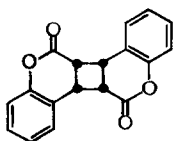
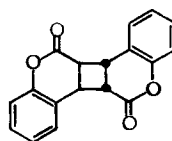
4) G. Ciamician und P. Silber, Ber. deutsch. chem. Ges. **47**, 640 (1914).

5) R. Anet, Chem. and Ind. **1960**, 897; Canad. J. Chem. **40**, 1249 (1962).

6) G. O. Schenck, I. von Wilucki und C. H. Krauch, Chem. Ber. **95**, 1409 (1962).

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

8) K. T. Ström, Ber. deutsch. chem. Ges. **37**, 1383 (1904).

**2a**, Schmp. 279–280°**2b**, Schmp. 179–181°**2d**, Schmp. 204–206°**2c**, Schmp. 320°^{6,8)}**2b + 2d** (1:1, Schmp. 261°)

Die von **2a–d** abgeleiteten freien Dicarbonsäuren sind im Text als **3a–d** bezeichnet, die entsprechenden Natriumsalze als **4a–d**.

Isolierung des bisher unbekannten *syn*-Kopf-Schwanz-C₄-cyclodimeren Cumarins **2d**

Ebenso wie frühere Autoren erhielten wir bei der Belichtung von Cumarin in Äthanol oder Eisessig einen farblosen Niederschlag, der nach sorgfältigem Waschen mit Äther zwischen 225 und 245° schmolz. Durch wiederholte fraktionierte Kristallisation aus Aceton zerlegten wir das Rohprodukt in zwei scharf schmelzende Fraktionen. Die in Aceton schwer lösliche Fraktion ist **2a** und schmilzt bei 279–280° (im zugeschmolzenen Röhrchen bei 261–262°). Die leichter lösliche Fraktion mit Schmp. 261° (Subl.) ist nach ihrem IR-Spektrum mit keinem der drei bekannten Isomeren **2a–2c** identisch. Sie stellt jedoch ein Gemisch von zwei Dimeren dar: Das NMR-Spektrum einer Lösung dieser Substanz in NaOD/D₂O zeigt nämlich im Bereich der Cyclobutanprotonen-Signale zwei A₂B₂-Systeme vom Flächenverhältnis 1:1. Eine Trennung durch fraktionierte Kristallisation blieb ohne Erfolg.

Es ist bekannt, daß die aus **2a** erhaltene Säure **3a** leicht bei Raumtemperatur wieder zu **2a** lactonisiert⁵⁾. Dagegen sind die Säuren **3b** und **3c** recht beständig. Erst beim Erhitzen über den Schmp. von **3b**⁶⁾ und beim Kochen von **3c** mit Essigsäure⁸⁾ tritt Rückbildung der Lactone **2b** bzw. **2c** ein.

Die Ausnutzung der größeren Lactonisierungstendenz der *syn*-isomeren gegenüber dem der *anti*-isomeren Säuren ermöglichte die Auftrennung des bei 261° scharf schmelzenden Gemisches in **2b** (Schmp.⁹⁾ 179–181°) und eine neue Substanz vom Schmp.⁹⁾ 204–206°. Wie unten gezeigt wird, handelt es sich um das *syn*-Kopf-Schwanz-C₄-Cyclodimere **2d**.

⁹⁾ Der Schmp. auf dem Heitzisch ist mit dem im Röhrchen bestimmten identisch.

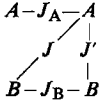
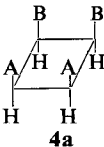
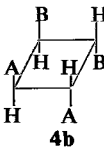
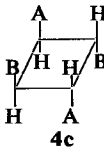
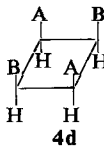

Die Mischkristalle vom Schmp.¹⁰⁾ 261° lassen sich auch durch Umkristallisation einer Mischung gleicher Mengen von **2b** und **2d** aus Aceton herstellen.

NMR-Spektren und Struktur der C₄-Cyclodimeren des Cumarins

Die Unterschiede in den chemischen Verschiebungen der H-Atome an den Cyclobutanringen der Dimeren **2a**, **2b** und **2d** (Messungen in Deuteropyridin bzw. Deuteriochloroform) sind so klein, daß praktisch Singletts bzw. kaum aufgelöste Signale für diese Protonengruppen erhalten wurden.

Die entsprechenden Wasserstoffatome der Salze **4a–4d** (vgl. Tab. 1), die beim Lösen der Dimeren in $2n$ NaOD/D₂O gebildet werden¹¹⁾, zeigen jedoch A₂B₂-Spektren, in denen $\Delta_{AB} > J$ ist. Die Spektren von **4a** und **4b** können sogar ohne wesentliche Abweichung als A₂X₂-Systeme analysiert werden. In Abbild. 1–4 sind die B₂-

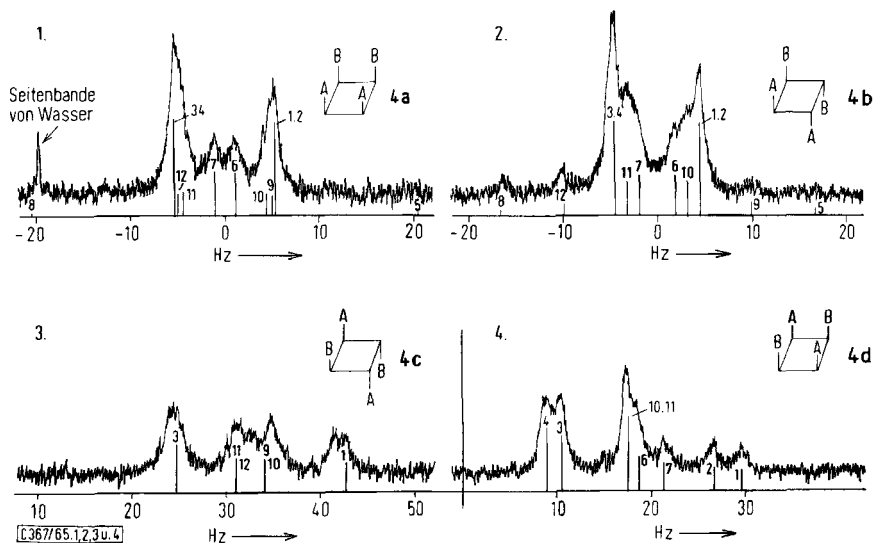
Tab. 1. Analyse der NMR-Spektren der Cyclobutanwasserstoffatome in **4a–d**

$N = J + J'$ $K = J_A + J_B$		$L = J - J'$ $M = J_A - J_B$			
<hr/>					
 <p>4a</p>	Δ_{AB}	56	J	10.1 ± 0.3	
	N	10.7 ± 0.1	J'	0.6 ± 0.3	
	L	9.5 ± 0.5	J_A	10.0 ± 1.4	
	K	19.4 ± 2.2	J_B	9.4 ± 1.4	
	M	0.6 ± 0.6			
 <p>4b</p>	Δ_{AB}	63.5	J	10.2 ± 0.2	
	N	9.1 ± 0.1	J'	-1.1 ± 0.2	
	L	11.3 ± 0.3	J_A	10.7 ± 0.2	
	K	14.7 ± 0.2	J_B	4.0 ± 0.2	
	M	6.7 ± 0.2			
 <p>4c</p>	Δ_{AB}	65	J	10.6 ± 0.3	
	N	18.1 ± 0.2	J'	7.5 ± 0.3	
	L	3.1 ± 0.4			
	M	0			
 <p>4d</p>	Δ_{AB}	35.3 ± 0.4	$J = J' = 9.6 \pm 0.3$		
	J/Δ_{AB}	0.272 ± 0.005			
<hr/>					
A(B) = $-\text{CO}_2\text{Na}$		B(A) = 		Werte in Hz angegeben.	

¹⁰⁾ Derart erhöhte Misch-Schmp. sind selten, vgl. *H. Rheinboldt* und *M. Kirchheisen*, J. prakt. Chem. [2] 113, 348 (1926).

¹¹⁾ Unter diesen Bedingungen tritt keine Epimerisierung ein.

bzw. X_2 -Teile dieser Spektren wiedergegeben, dazu die mit den Werten aus Tab. 1 berechneten Signal-Lagen und -Intensitäten. Die Analyse der Spektren und die Nummerierung der Übergänge erfolgte nach Pople, Schneider und Bernstein¹²⁾.



Abbild. 1–4. B_2 - bzw. X_2 -Teile der NMR-Spektren der Cyclobutanwasserstoffatome in den Salzen 4a–d. Die nummerierten Linien stellen die berechneten Signale dar

Durch die Analyse dieser Spektren konnten die früher angegebenen Strukturen der Dimeren 2a, 2c⁵⁾ und 2b⁶⁾ bestätigt und darüber hinaus dem neuen Dimeren 2d die *syn*-Kopf-Schwanz-Struktur zugeordnet werden.

Bei den Salzen 4a und 4b hat die Kopplungskonstante $|J|$ einen Wert < 1.5 Hz, der einer 1.3-Kopplung entspricht^{13,14)}. Damit ist die Kopf-Kopf-Struktur für beide Isomeren sichergestellt. Das Vorzeichen dieser 1.3-Kopplung $|J|$ ist in 4a gleich dem der vicinalen Kopplung J und bei 4b davon verschieden. In der Literatur wird allgemein angenommen, daß die vicinale Kopplung positives Vorzeichen hat¹⁴⁾. Der 1.3-Kopplung in 4a kommt somit positives, der in 4b negatives Vorzeichen zu. Dies steht im Einklang mit Beobachtungen von R. Steinmetz¹⁵⁾, denen zufolge bei Halocyclobutanen die Konstante der 1.3-Kopplung *cis*-ständiger Protonen positives, diejenige *trans*-ständiger Protonen negatives Vorzeichen hat¹⁶⁾. Dem Dimeren 2a kommt demnach die *syn*-Konfiguration, dem Dimeren 2b die *anti*-Konfiguration zu; dies stimmt mit den früheren Zuordnungen überein.

12) J. A. Pople, W. G. Schneider und H. J. Bernstein, High-resolution nuclear magnetic resonance, McGraw-Hill, Inc., New York 1959.

13) Normale Kopplungen über vier einfache Bindungen liegen um 0.3 Hz. Höhere Werte wurden jedoch bei gespannten Systemen beobachtet (vgl. S. Sternhell, Rev. pure appl. Chem. 14, 15 (1964) und dort zitierte Arbeiten).

14) J. D. Roberts, Angew. Chem. 75, 20 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 53 (1963).

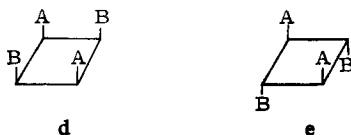
15) R. Steinmetz, W. Hartmann und G. O. Schenck, Chem. Ber. 98, 3854 (1965).

16) Die Analyse des A_2X_2 -Spektrums der Cyclobutanwasserstoffatome in der β -Truxinsäure ergab ebenfalls für die 1.3-*trans*-Kopplung einen negativen Wert von -1.0 Hz.

In dem NMR-Spektrum von **4c** zeigen die Cyclobutanprotonen ein typisches A₂B₂-Spektrum, in dem J und J' 10.6 bzw. 7.5 Hz betragen. Diese Werte weisen auf die *cis*- bzw. *trans*-Kopplungen hin. Von den elf möglichen Isomeren, die den Truxin- und Truxillsäuren entsprechen, erfüllt nur das *anti*-Kopf-Schwanz-Isomere diese Bedingungen. Diese Struktur wurde **2c** bereits auf anderem Wege zugeordnet⁵⁾.

Das Spektrum von **4d** ist ein 2×7 -Linien-A₂B₂-Spektrum mit $J = J'$, das nur von dem Verhältnis der Kopplungskonstante (J) zur chemischen Verschiebung (Δ_{AB}) bestimmt wird. Beim Auftragen der Energien (Lage) und Intensitäten der verschiedenen Übergänge gegen J/Δ_{AB} , die den Tabellen von Corio¹⁷⁾ entnommen wurden, konnte aus den Kurven der am besten passende J/Δ_{AB} -Wert von 0.272 ± 0.005 für das Spektrum **4** ermittelt werden. Δ_{AB} beträgt 35.3 ± 0.4 Hz. Demnach ist $J = 9.6 \pm 0.3$ Hz.

Solche A₂B₂-Spektren weisen die Isomeren der Struktur **d** und **e** auf:



In **d** entspricht J einer vicinalen *cis*-Kopplung und in **e** einer vicinalen *trans*-Kopplung. Bei den anderen Isomeren **4a–c** liegt die *cis*-Kopplungskonstante um 10 und die *trans*-Kopplungskonstante um 7 Hz. Für **4d** (mit $J = 9.6$ Hz) ist daher die *all-cis*-Formel **d** anzunehmen. Dies wird außerdem dadurch bestätigt, daß die Säure **4d** sehr leicht wieder lactonisiert, was für eine *trans*-verknüpfte Struktur (**e**) schwerlich zu erwarten wäre. Dem neuen Dimeren vom Schmp. 204–206° ist daher die *syn*-Kopf-Schwanz-Struktur **2d** zuzuordnen.

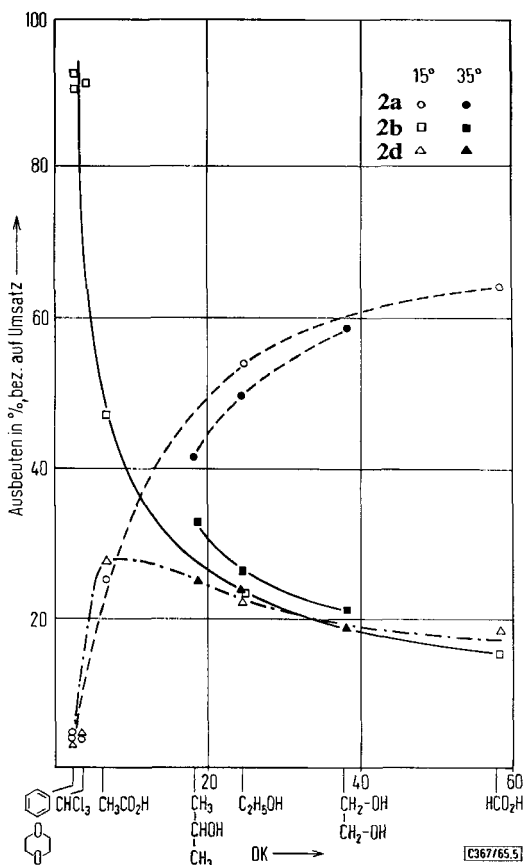
Photodimerisation von Cumarin (1) in verschiedenen Lösungsmitteln

Wir belichteten zunächst jeweils 0.5 *m* Lösungen von **1** in: Ameisensäure, Äthylenglykol, Äthanol, Isopropylalkohol, Eisessig, Chloroform, Dioxan und Benzol durch eine für Wellenlängen unterhalb 310 *mμ* undurchlässige Filterlösung. Bei Verwendung des Filters wird die direkte Anregung des Lösungsmittels und der gebildeten Dimeren vermieden.

Bei Belichtung der Dimeren **2a–d** in Dioxan durch Solidex-Glas (durchlässig bis 280 *mμ*) tritt Rückspaltung der Dimeren zu **1** ein, die UV-spektroskopisch an Hand des Anstiegs der Vorbande von **1** bei 310 *mμ* verfolgt wurde. Z. B. waren nach 16 Min. Bestrahlung 10^{-3} *m* Lösungen bei 25° in Dioxan 9, 8, 3 bzw. 7% der Dimeren **2a**, **2b**, **2c** bzw. **2d** rückgespalten. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei Bestrahlung durch Pyrex-Glas. Dieser Sachverhalt wurde bisher⁷⁾ übersehen.

Es zeigte sich, daß im Gegensatz zu den Angaben der früheren Autoren^{3,5–7)} in allen verwendeten Lösungsmitteln die Dimeren **2a**, **2b** und **2d** nebeneinander entstehen. Lediglich das Dimere **2c** konnte nicht isoliert werden. Der prozentuale Anteil von **2a** am Gesamtumsatz steigt mit zunehmender *DK* des Lösungsmittels an, während der von **2b** abnimmt. Der prozentuale Anteil von **2d** erreicht ein Maximum gegen *DK* 10 (s. Tab. 2 und Abbild. 5).

¹⁷⁾ P. L. Corio, Chem. Reviews **60**, 363 (1960).



Abbild. 5. Dimerenverteilung gegen DK des Lösungsmittels

Bei der Belichtung von nur 0.01 *m* Lösungen von **1** geht jedoch der oben beschriebene Einfluß des Lösungsmittels auf die Produktverteilung der Dimeren verloren. In Äthanol, Benzol und Eisessig entsteht das Dimere **2b** ohne Rücksicht auf die Natur des Lösungsmittels zu jeweils über 90% des Umsatzes. Die jeweils gebildete Menge an **2b** bleibt vergleichbar; dessen relative Bildungsgeschwindigkeiten in den o. g. Lösungsmitteln verhalten sich für 0.5 *m* Lösungen wie 1:2.1:3.6, für 0.01 *m* Lösungen wie 1:2.2:4.5.

Die Produktverteilung ändert sich nun nochmals, wenn man zur Belichtung 0.5 und 0.1 *m* erstarrter Lösungen bei -20° übergeht. Mit gegenüber den entsprechenden Belichtungen der flüssigen Lösungen bei Raumtemperatur mindestens um den Faktor 5 erhöhter Quantenausbeute wird in erstarrtem Eisessig oder Dioxan zu 90% des Umsatzes bevorzugt das Dimere **2a** gebildet, daneben entstehen ca. 10% **2b** (Tab. 3). Im Gegensatz dazu tritt bei Belichtung einer 0.5 *m* Lösung von **1** in Benzol bei -20° keine nachweisbare Photodimerisation ein.

Diskussion

*Hammond, Stout und Lamola*⁷⁾ haben Multiplizitätsunterschiede der angeregten Cumarin-Moleküle für die Bildung der verschiedenen Dimeren verantwortlich gemacht. Bei der Reaktion von **1** mit angeregtem **1** im Singlettzustand sollte so **2a** gebildet werden, während die entsprechende Reaktion von **1** im Triplettzustand zu **2b** bzw. **2c** führen soll.

Dieser Mechanismus scheint uns den Sachverhalt zu vereinfacht darzustellen. Zunächst ist das Dimere **2d**, welches in allen von uns untersuchten Lösungsmitteln gebildet wird, bisher stets übersehen worden und konnte deshalb im Mechanismus nicht berücksichtigt werden. Vor allem wurde die Bildung von **2b** bei der Belichtung konzentrierter Lösungen von **1** (0,3 *m*) übersehen, das z. B. in Eisessig, aus dem *Hammond* und Mitarbeiter nur **2a** isolierten⁷⁾, zu 47% bez. auf den Umsatz, entsteht.

Unsere Befunde lassen sich deuten, wenn man die in den verschiedenen Lösungsmitteln vorliegende Fremd- und Eigensolvatation berücksichtigt. **2a** und **2d** werden vermutlich im Gegensatz zu **2b** und **2c** aus besonderen Assoziaten gebildet. Der jeweils konzentrationsabhängige Assoziationsgrad und relative Anteil der verschiedenen Assoziate bestimmt das von uns gefundene Reaktionsbild wesentlich. Der Umsatz zu **2a** und **2d** nimmt mit der Konzentration an **1** zu. Die Bildungsgeschwindigkeit von **2a** und **2d** steigt beim Übergang von Benzol als Lösungsmittel zu Ameisensäure um ca. zwei Zehnerpotenzen an. Wir nehmen an, daß der Bildung der beiden Isomeren Eigensolvatation unter Bildung von Cumarin-Assoziaten zugrunde liegt.

Die charakteristische Dipol-Dipol-Wechselwirkung, die zu Kopf-Schwanz-Vororientierung führen müßte, wird durch die Einwirkung polarer Lösungsmittel offenbar derart überkompensiert, daß die Ausbildung der Kopf-Kopf-Vororientierung der Eigensolvate von **1** möglich wird. Für die Photo-C₄-Cyclodimerisation im kristallisierten Zustand sind von *G. M. J. Schmidt*¹⁸⁾ bestimmte Mindestforderungen für die Molekelpackung in den Kristallen aufgestellt worden. Nur eine der drei Kristallmodifikationen von **1** erfüllt diese Forderungen¹⁹⁾; ihre Belichtung sollte zu **2a** führen. Die Modifikation entsteht beim Kristallisieren von **1** aus polaren Lösungsmitteln.

Bei Belichtung der erstarrten Lösungen steigt die Bildungsgeschwindigkeit von **2a**, verglichen mit der Belichtung der entsprechenden flüssigen Systeme, stark an (vgl. Tab. 3). Offenbar zerfallen in den flüssigen Lösungen die angeregten Assoziate (Excitopolymere^{20a)} mit einem Polymerisationsgrad von mindestens 2) teilweise unter Rückbildung von **1** im Grundzustand, während dieser Vorgang in den eingefrorenen Systemen wegen der stärkeren Fixierung der Assoziate zurücktritt.

Die Bildung geringer Mengen von **2b** im erstarrten Medium könnte man evtl. mit einer Reaktion zwischen zwei Assoziat-Packungen erklären.

¹⁸⁾ *G. M. J. Schmidt* und Mitarbb., J. chem. Soc. [London] **1964**, 2014–2100 und folgende Arbeiten.

¹⁹⁾ *G. M. J. Schmidt*, private Mitteil.

^{20a)} *G. O. Schenck*, Photogr. Korrespondenz **99**, 145 (1963).

Beschreibung der Versuche

Die Belichtungen erfolgten, wenn nicht anders angegeben, mit einem Quecksilberhochdruckbrenner Philips HPK 125 W in einer wassergekühlten Tauchlampenanordnung^{20b)} durch eine Filterlösung Nr. 8 nach *Rappoldt*²¹⁾ bei einer Schichtdicke von 1 cm (Durchlässigkeit für die Linien des Hg-Brenners: 302 m μ = 0%; 313 m μ = 15%; 334 m μ = 78%; 366 m μ = 87%). Argon wurde 15 Min. lang durch die Cumarinlösungen geleitet, wobei (unter Rückfluß) auf ca. 80° erwärmt wurde. Nach Abkühlen wurde die Lösung unter Argon in die Belichtungsapparatur umgefüllt.

Die verwendeten Chemikalien hatten zum Teil Handelsqualität: Cumarin „kristallin“ Merck (Schmp. 69–70°)²²⁾; Äthanol und Benzol p. a. Merck; Ameisensäure p. a. Riedel-de Haen; Äthylenglykol „doppelt destilliert“ Dr. Reininghaus; Eisessig p. a. Merck wurde vor jeder Belichtung frisch unter Argon destilliert. Dioxan wurde mit NaOH geschüttelt, über Natrium getrocknet und frisch destilliert. Isopropylalkohol wurde über Natrium fraktioniert destilliert. Die Schmp. wurden auf einem Mikroskop-Heiztisch nach Kofler bestimmt. Die NMR-Spektren wurden mit einem Varian A 60-Gerät aufgenommen.

Isolierung der Dimeren 2a, 2b und 2d: 100 ccm einer 0.5 m Lösung von 1 in Eisessig wurden 60 Stdn. bei 15–20° belichtet. Während der Belichtung fielen 1.15 g eines kristallinen Niederschlags aus, der nach Waschen mit Äther einen Schmelzbereich von 225–245° zeigte. Wiederholte fraktionierte Kristallisation aus Aceton lieferte zwei scharf schmelzende Fraktionen:

1) 0.5 g (Schmp. 261°, Subl.) und 2) 0.2 g (Schmp. 279–280° unter Sublimation, im zugeschmolzenen Röhrchen bei 261–262°) (2a). Die erste Fraktion, die durch fraktionierte Kristallisation aus Eisessig, Äthanol, Pyridin, Aceton oder Acetonitril nicht aufgetrennt werden konnte, wurde in 10 ccm 2 n NaOH gelöst, mit 12 ccm 2 n HCl angesäuert und eine Stde. auf 80° erhitzt. Dabei fielen 0.23 g 2d (Schmp. 200–203°) aus. Nach Umkristallisation aus Aceton Schmp. 204–206°.

C₁₈H₁₂O₄ (292.4) Ber. C 73.96 H 4.14

Gef. C 73.95 H 4.18 Mol.-Gew. 297 (osmometr. in Benzol)

Die nach Abtrennung von 2d verbliebene Lösung lieferte beim Extrahieren mit Essigester 0.3 g der Säure 3b, Schmp. 115–118° (unter Blasenbildung). Einstündiges Erhitzen auf 100° gab 0.26 g 2b (Schmp. 174–178°; aus Aceton/Wasser Schmp. 179–181°; Misch-Schmp. mit authent. Probe⁶⁾ ohne Depression).

Eine 1:1-Mischung von 2b und 2d ergab nach Umkristallisation aus Aceton Kristalle, die scharf bei 261° schmolzen.

Photodimerisation von 1 in 0.5 m Lösungen: Nach 60stdg. Belichtung von jeweils 14.6 g 1 in 200 ccm der in Tab. 2 aufgeführten Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck eingedampft und das Photodimerisat durch Wasserdampfdestillation von der Hauptmenge des unumgesetzten 1 befreit. Der Rückstand wurde nach Auflösen in 2 n NaOH (20 ccm/g) mit 2 n HCl angesäuert (2–4 ccm Überschuß). Nach 1 stdg. Erwärmen auf 80° wurde der Niederschlag abfiltriert, das Filtrat nach Abkühlen mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert und das restliche 1 mit Äther ausgeschüttelt. Die wäbr. Phase säuerte man mit konz. Salzsäure an und schüttelte mit Essigester zweimal aus. Nach Trocknen der organ. Phase mit calc. Natriumsulfat wurde eingedampft. Die jeweiligen Rückstände schmolzen nach 20 Min. Erhitzen auf 120° bei 172–177° und nach Umkristallisation aus Aceton/Wasser bei 179–180° (2b).

^{20b)} G. O. Schenck, Dechema-Monographien 24, 105 (1955).

²¹⁾ M. P. Rappoldt, Dissertat., Univ. Leiden 1958.

²²⁾ Vergleichsversuche mit durch Zonenschmelzen gereinigtem Cumarin ergaben praktisch die gleichen Ergebnisse.

Nach Erwärmen des obigen Niederschlags mit Benzol (20 ccm/g) und Abkühlen auf 5–10° blieb das fast reine **2a** ungelöst, es wurde abfiltriert und aus Aceton umkristallisiert (Schmp. 279–280°). Nach Eindampfen des benzolischen Filtrats blieb das Dimere **2d** vom Schmp. 195–199° zurück. Nach Chromatographie an Florisil (Elution mit Benzol/Chloroform 4:1) wies es den Schmp. 204–206° auf.

Tab. 2. Photodimerisation von 14.6 g **1** in 200 ccm verschiedener Lösungsmittel (0.5 m)

Lösungs- mittel	Temp. [°C] (± 3°)	Cumarin- Umsatz [%]	gebildete Dimeren [g]		
			2a	2b	2d
Ameisensäure	15	60.8	5.71	1.42	1.75
Äthylenglykol	35	38.6	3.33	1.23	1.08
Äthanol	15	8.4	0.66	0.29	0.27
Äthanol	35	6.8	0.49	0.27	0.23
Isopropylalkohol	35	7.1	0.43	0.35	0.26
Eisessig	15	15.2	0.56	1.04	0.62
Chloroform	15	10.5	0.06	1.4	0.07
Dioxan	15	4.4	0.03	0.56	0.03
Benzol	15	4.7	0.03	0.62	0.02

Photodimerisation von 1 in 0.01 m Lösungen: Je 1.16 g **1** in 800 ccm Eisessig, Äthanol bzw. Benzol wurden wie oben 40 Stdn. bei 15–20° belichtet. Die Ausbeuten an **2a** und **2d** lagen in allen drei Lösungsmitteln unter 10 mg und konnten daher nicht genau bestimmt werden. 410, 90 bzw. 200 mg **2b** wurden isoliert.

Photodimerisation von 1 in erstarrten Lösungen: Bei –15° wurden je 100 ccm erstarrter Lösung von **1** 20 Stdn. durch Jenaer Glas belichtet. Die Aufarbeitung wie oben lieferte die in der Tabelle angegebenen Mengen an Dimeren. Die entsprechenden Werte bei der Belichtung unter gleichen Bedingungen in flüssiger Phase bei +15° sind in Klammern eingesetzt.

Tab. 3. Photodimerisation von **1** in erstarrten Lösungen

Lösungs- mittel	Konz. [Mol/l]	Cumarin- Umsatz [%]	gebildete Dimeren [g]		
			2a	2b	2d
Dioxan	0.5	21.2 (4.5)	1.37 (0.008)	0.19 (0.31)	— (0.007)
Eisessig	0.5	24.2 (14.0)	1.59 (0.24)	0.19 (0.51)	— (0.27)
Eisessig	0.1	43.1	0.55	0.08	—
Benzol	0.1		nicht nachweisbar		

[367/65]