

Carl Heinrich Krauch, Wolfgang Metzner¹⁾ und Günther Otto Schenck

Photochemische C₄- und C₃O-Cycloadditionen an Cumaron

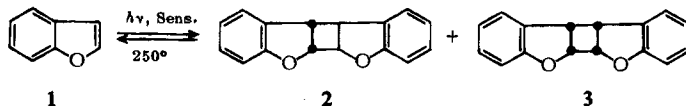
Aus dem Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abteilung Strahlenchemie, Mülheim-Ruhr
(Eingegangen am 29. November 1965)

Die Belichtung des Cumarons in Gegenwart von Carbonylverbindungen führt zu Homo-C₄-, Co-C₄- oder Co-C₃O-Cycloaddukten. Der eingeschlagene Reaktionsweg wird von der jeweils eingesetzten Carbonylverbindung bestimmt.

Die photosensibilisierte C₄-Cyclodimerisation von benzocyclischen Olefinen haben wir bisher an mehreren Beispielen untersucht²⁻⁵⁾. Während Inden in guter Ausbeute ein Kopf-Kopf-C₄-Cyclodimeres lieferte, ließ sich Thiophen nicht dimerisieren. Das Verhalten des Cumarons, das mehr zu olefinischen Reaktionen neigt als das Thiophen, zu untersuchen, schien uns deshalb interessant. Gleichzeitig diente das Cumaron als Modellsubstanz für die Photoreaktionen der Furocumarine. Bisher sind nur solche Photodimere dieser Verbindungsklasse bekannt geworden, bei denen die Homo-C₄-Cycloaddition in 3.4-Stellung des Pyronrings erfolgt ist. Im Gegensatz dazu addieren sich die Carbonylverbindungen an die Furandoppelbindung der Furocumarine zu Oxetanen⁶⁾.

C₄-Cyclodimere

Wird Cumaron (**1**) in Gegenwart von Acetophenon als Photosensibilisator in Benzol belichtet, so entstehen die beiden Dimeren **2** und **3** im Verhältnis 3 : 1. In ähnlichen Mengenverhältnissen werden **2** und **3** nach Belichtung in Gegenwart von Aceton, Propiophenon und Xanthon isoliert. Im Gegensatz dazu entstehen **2** und **3** nicht bei Belichtung von reinem **1** oder dessen benzolischen Lösungen unter Zusatz der Photosensibilisatoren Fluorenon-(9), Benzil oder Rose bengale (3'.4'.5'.6'-Tetrachlor-2.4.5.7-tetrajod-fluorescein) in Methanol.



Die Struktur von **2** und **3** als C₄-Cyclodimere wurde mit Hilfe ihrer NMR-Spektren gesichert. Beide zeigen ein AA'XX'-System. Die *N*-Werte ($J_{AX} + J_{AX'}$)⁷⁾ betragen für **2** 6.0 ± 0.3 und für **3** 8.2 Hz.

1) Aus der einzureichenden Dissertat., Univ. Bonn 1966.

2) G. O. Schenck, W. Hartmann, S.-P. Mannsfeld, W. Metzner und C. H. Krauch, Chem. Ber. **95**, 1642 (1962).

3) C. H. Krauch, W. Metzner und G. O. Schenck, Naturwissenschaften **50**, 710 (1963).

4) C. H. Krauch und W. Metzner, Chem. Ber. **98**, 2762 (1965).

5) C. H. Krauch und W. Metzner, Chem. Ber. **99**, 88 (1966).

6) C. H. Krauch, S. Farid und G. O. Schenck, Chem. Ber. **98**, 3102 (1965).

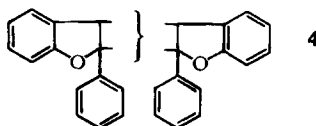
7) J. A. Pople, W. G. Schneider und H. J. Bernstein, High-resolution Nuclear Magnetic Resonance, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York 1959.

Durch Auswertung der NMR-Spektren von **10** und **11** konnte die Kopplung J_{AX} zwischen den Protonen an C-2 und C-3 des Cumarons zu 7.6 bis 7.8 Hz bestimmt werden. Daraus folgt, daß die Werte für J_{AX} unter ± 2 Hz liegen müssen. Für eine vicinale Kopplung sind diese J_{AX} -Werte zu klein⁸⁾. Beide Verbindungen müssen deshalb Kopf-Kopf-Struktur besitzen.

Aus den Messungen von Steinmetz⁸⁾ an C₄-Cycloaddukten aus Maleinsäureanhydrid und Halogenolefinen und von Farid⁹⁾ an dimeren Cumarinen geht hervor, daß die 1,3-Kopplung am Cyclobutanring bei *cis*-Stellung der Protonen positiv und bei *trans*-Stellung negativ ist. Nimmt man vergleichbare Verhältnisse bei den Cumarondimeren an, so muß **2** *trans*- und **3** *cis*-Struktur zugeordnet werden.

Wie für Cyclobutanderivate¹⁰⁾ zu erwarten, spalten **2** und **3** bei 250° zu **1** zurück.

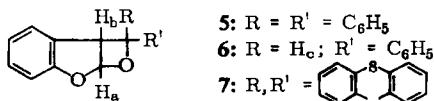
Wird Cumaron in 2-Stellung phenylsubstituiert, so ändert sich sein photochemisches Verhalten. Während **1** ohne Sensibilisator nicht photodimerisiert werden konnte, entsteht bei Belichtung einer benzolischen Lösung von 2-Phenyl-cumaron — ähnlich wie bei den Stilbenen¹⁰⁾ — ein kristallines Dimeres (**4**) vom Schmp. 279–280°. Durch Zusatz von Benzophenon bzw. Benzaldehyd zur Belichtungslösung wurde weder die



Bildung von **4** beschleunigt noch trat Oxetanbildung ein. Neben den IR- (keine olefinische Doppelbindung) und UV-Spektren (längstwelliges Absorptionsmaximum bei 34550/cm) liefert das NMR-Spektrum (CDCl₃) mit einem Singulett bei 5.2 τ den Beweis für die Cyclobutanstruktur von **4**. Die Stereochemie der Verbindung konnte bisher noch nicht geklärt werden.

C₃O-Cycloaddukte

Bei Belichtung von **1** in Gegenwart von Benzophenon, Benzaldehyd bzw. Thioxanthon bilden sich jeweils in guten Ausbeuten die 1:1-Addukte (s. Tab. 1) **5**, **6** bzw. **7**.



Tab. 1. Dargestellte C₃O-Cycloaddukte

Cyclo- addukt	Ausb. [%]	Schmp.	NMR-Signale (CDCl ₃ , τ)			J_{ab} [Hz]
			H _a	H _b	H _c	
5 ¹¹⁾	75	132°	3.5	5.03	—	4.2
6	58	95–96°	3.4	5.88	4.55	4.3
						$J_{bc} = 3.4$
7	50	158–159°	3.26	5.66	—	4.0

⁸⁾ R. Steinmetz in R. Steinmetz, W. Hartmann und G. O. Schenck, Chem. Ber. **98**, 3854 (1965).

⁹⁾ C. H. Krauch, S. Farid und G. O. Schenck, Chem. Ber. **99**, 625 (1966).

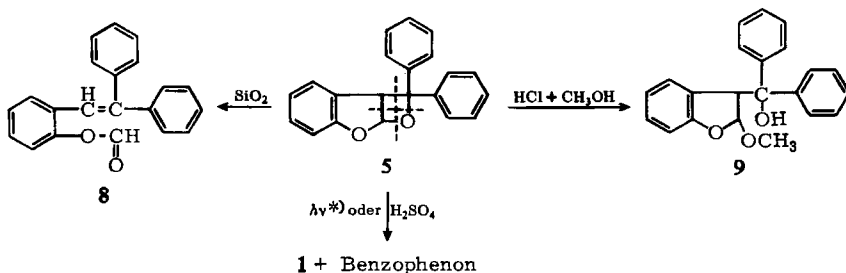
¹⁰⁾ A. Schönberg, Präparative organische Photochemie, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1958.

Die IR-Spektren dieser Verbindungen zeigen keine Carbonyl- oder Hydroxylbanden. Neben den Signalen der aromatischen Wasserstoffe finden sich in den NMR-Spektren jeweils einem Proton entsprechende Signale um 3.4 (H_a) und 5.5 τ (H_b). Die chemische Verschiebung dieser Protonen entspricht der von uns bei den Keto-Oxetanen aus Phenanthrenchinon und benzocyclischen Olefinen gefundenen⁶⁾. Diese Befunde weisen auf das Vorliegen von Oxetanen hin.

Einen rein chemischen Beweis für die Oxetanstruktur von **5** lieferte die Spaltung des C₃O-Ringes, die je nach den Bedingungen entweder entsprechend seiner Bildung oder senkrecht dazu verläuft. Erwärmen von **5** in schwefelsaurer, äthanolischer 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung führt zur Bildung des Benzophenon-[2,4-dinitrophenylhydrazons].

Wird **5** in salzsaurem Methanol erwärmt, so entsteht unter Öffnung des Oxetanringes und Addition eines Moleküls Methanol eine kristalline Verbindung **9**. Das IR-Spektrum von **9** enthält bei 3555/cm eine scharfe Hydroxylbande. Im NMR-Spektrum (Aceton-d₆) befinden sich Signale bei 4.56, 4.67, 5.47 und 5.56 τ, die dem Acetalproton, dem Methoxyl-, dem tertiären bzw. dem Hydroxylwasserstoff zugerechnet werden können. **9** kommt demnach die Struktur eines Diphenyl-[2-methoxy-cumaryl-(3)]-carbinols zu.

Bei Chromatographie von **5** an Kieselgel wandelte sich **5** in eine isomere Verbindung **8** um. Das IR-Spektrum weist eine Bande bei 1748/cm auf, die einer Ester- oder Aldehydcarbonylgruppe zugerechnet werden kann¹²⁾. Im NMR-Spektrum liegen jeweils einem Proton entsprechende Singulets bei 2.0 und 3.32 τ, deren Lage der chemischen Verschiebung eines Formiat-¹³⁾ bzw. olefinischen Wasserstoffs entspricht. Das UV-Spektrum von **8** zeigt zwei Maxima bei 34.0 · 10³ (log ε = 4.20) und 43.6 · 10³/cm (log ε = 4.31). Es ist dem des Triphenyläthylens (Maxima bei 33.8 · 10³ [log ε = 4.35], 43.8 · 10³/cm [log ε = 4.33]) sehr ähnlich. Aufgrund dieser Befunde schreiben wir **8** die Struktur eines 1,1-Diphenyl-2-[2-formyloxy-phenyl]-äthylens zu. Es hat bei der Isomerisierung von **5** also eine Spaltung des Oxetanringes entgegengesetzt seiner photochemischen Bildung stattgefunden.



*¹⁾ Die Spaltung wurde bei Belichtung einer 2 · 10⁻⁴ m Lösung von **5** in Cyclohexan durch Quarz spektroskopisch verfolgt. Ähnliche Beobachtungen siehe l. c.⁶⁾

¹¹⁾ Bereits tabellarisch aufgeführt in G. O. Schenck und R. Steinmetz, Bull. Soc. chim. belges 71, 781 (1962).

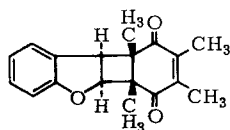
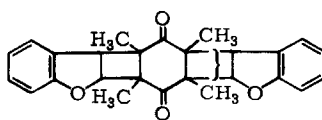
¹²⁾ W. Brügel, Einführung in die Ultrarotspektroskopie, 3. Aufl., Steinkopff-Verlag, Darmstadt 1962.

¹³⁾ N. S. Bhacca, L. F. Johnson und J. N. Shoolery, NMR Spectra Catalog, Varian Associates, Spektrum No. 9, National Press 1962.

6 spaltet sowohl in schwefelsaurer Äthanol-Lösung als auch thermisch bei 220° in **1** und Benzaldehyd zurück.

C₄-Cycloaddukte

Belichtung äquimolarer Mengen **1** und Durochinon in Benzol führt in 73-proz. Ausb. zur Bildung des hellgelben, kristallinen Cumaron-Durochinon-1 : 1-Adduktes **10**.

**10****11**

In verdünnter Lösung spaltet **10** photochemisch in die Ausgangskomponenten zurück. Diese Reaktion konnte bei Belichtung durch eine Glasoptik einer $2 \cdot 10^{-4}$ molaren Lösung von **10** in Dioxan spektroskopisch verfolgt werden. Dabei bildete sich deutlich bei 35700/cm das Maximum von **1** aus. Ein isosbestischer Punkt bei 35400/cm weist auf einen einheitlichen Verlauf dieser Photoreaktion hin.

Wird die Belichtung von Durochinon in reinem **1** vorgenommen, so entstehen im Verhältnis 1 : 2 zwei isomere Cumaron-Durochinon-2 : 1-Addukte (**11**) vom Schmp. 299–300° (**11a**) bzw. 265–266° (**11b**). Diese Verbindungen entstehen ebenfalls im Mengenverhältnis 1 : 2 durch Belichten von **10** und **1** in Benzol.

Die spektroskopischen Daten der Verbindungen **10**, **11a** und **11b** sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Tab. 2. Spektroskopische Daten von **10**, **11a** und **11b**

Addukt	IR CO-Banden [cm ⁻¹]	UV-Maxima (CH ₂ Cl ₂) [10 ³ cm ⁻¹]	[log ε]	NMR-Signale (CDCl ₃) [τ]	J _{ab} [Hz]
10	1662–1678	26.7	Sch	d 4.9 (–CH–O–)	7.6
		34.7		d 5.9 (–CH–)	
		35.25		s 7.92 (2CH ₃) s 8.82 (CH ₃) s 8.95 (CH ₃)	
11a	1703	34.55		d 4.7 (2–CH–O–)	7.8
		35.45		d 5.47 (2–CH–)	
				s 8.68 (2CH ₃) s 8.76 (2CH ₃)	
11b	1706	34.45		d 4.66 (2–CH–O–)	7.6
		35.25		d 5.45 (2–CH–)	
				s 8.63 (2CH ₃) s 8.82 (2CH ₃)	

Gegenüber Durochinon verschiebt sich in **10**, noch stärker in **11**, die Lage der Carbonyl-Absorptionen im IR-Spektrum sowie die Lage der UV-Maxima nach kürzeren Wellenlängen. Dieses Verhalten läßt sich zwanglos mit einer schrittweisen

Aufhebung der Carbonyl-Konjugation erklären. In Übereinstimmung damit befinden sich die NMR-Spektren dieser Verbindungen. Zwei verschiedene tertiär gebundene Protonen in **10** und **11** geben je ein Dublett um 4.8 (H_a) bzw. 5.6 τ (H_b) ($J_{ab} = 7.6 - 7.8$ Hz). **10** besitzt zwei gleiche, olefinisch gebundene Methylgruppen neben zwei aliphatisch gebundenen mit unterschiedlicher chemischer Verschiebung. In **11** treten nur die beiden, je zwei aliphatisch gebundenen Methylgruppen entsprechenden, Protonensignale auf. Die Cyclobutanstruktur von **10** und **11** kann durch diese Befunde als gesichert angesehen werden. Während für **10** *trans*-Struktur wahrscheinlich ist, vgl. l. c.¹⁴⁾, kann über die Stereoformeln von **11a** und **11b**, welche spektroskopisch kaum Unterschiede aufweisen, zunächst keine Aussage gemacht werden.

Diskussion der Ergebnisse

Die Untersuchungen zeigen, daß **1** beim Belichten in Gegenwart von Photosensibilisatoren recht unterschiedlich zu reagieren vermag. Es tritt C₄-Cyclodimerisation von **1**, C₃O-Cycloaddition der Carbonylverbindung an **1**, Co-C₄-Cycloaddition der Carbonylverbindung an **1** oder überhaupt keine Reaktion ein.

Tab. 3. Phosphoreszenzenenergien der verwendeten Sensibilisatoren und erhaltene Produkte

Photosensibilisatoren	Phosphoreszenzenenergie (E_T) der Sensibilisatoren [kcal/Mol]	Reaktionsprodukte
Aceton	?	Dicumarone (2 und 3)
Propiophenon	74.6 ¹⁵⁾	Dicumarone (2 und 3)
Xanthon	74.2 ¹⁵⁾	Dicumarone (2 und 3)
Acetophenon	73.6 ¹⁵⁾	Dicumarone (2 und 3)
Benzaldehyd	71.6 ¹⁵⁾	Oxetan (6)
Benzophenon	68.5 ¹⁵⁾	Oxetan (5)
Thioxanthon	65.5 ¹⁵⁾	Oxetan (7)
Benzil	53.7 ¹⁵⁾	keine Reaktion
Fluorenon-(9)	53.3 ¹⁵⁾	keine Reaktion
Durochinon	(51.0) ¹⁶⁾	C ₄ -Cycloaddukte (10 bzw. 11)
Rose bengale	(~43.0) ¹⁷⁾	keine Reaktion

In der Reihe der Photosensibilisatoren tritt mit steigender Phosphoreszenzenenergie oberhalb Benzaldehyd eine völlige Veränderung der Produktbildung ein (Tab. 3). Während bei Belichtung in Gegenwart von Benzaldehyd noch mit einer Bildungsgeschwindigkeit von $1.8 \cdot 10^{-3}$ Mol/Stde. das C₃O-Cycloaddukt gebildet wurde, ließ sich mit Acetophenon als Photosensibilisator kein Oxetan nachweisen. Mit anderen Olefinen bilden jedoch auch Acetophenon¹⁸⁾, Xanthon¹⁹⁾ und Aceton²⁰⁾ C₃O-Cyclo-

¹⁴⁾ G. O. Schenck, I. Hartmann und W. Metzner, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 347.

¹⁵⁾ W. G. Herkstroeter, A. A. Lamola und G. S. Hammond, J. Amer. chem. Soc. **86**, 4537 (1964).

¹⁶⁾ W. G. Herkstroeter, J. Saltiel und G. S. Hammond, J. Amer. chem. Soc. **85**, 482 (1963).

¹⁷⁾ G. N. Lewis und M. Kasha, J. Amer. chem. Soc. **66**, 2100 (1944).

¹⁸⁾ G. Büchi, C. G. Inman und E. S. Lipinsky, J. Amer. chem. Soc. **76**, 4327 (1954).

¹⁹⁾ D. R. Arnold, R. L. Hinman und A. H. Glick, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 1425.

²⁰⁾ J. J. Beereboom und M. Schach von Wittenau, J. org. Chemistry **30**, 1231 (1965).

addukte. Das entsprechende Verhalten ist auch für Benzil⁹⁾ und Fluorenon²¹⁾ bekannt. Mit Durochinon tritt nur Co-C₄-Cycloaddition an seinen C=C-Doppelbindungen ein, worauf wir früher schon hingewiesen haben¹⁴⁾. Aus den noch ausstehenden Messungen der Verbrennungswärmen der C₃O- und C₄-Cycloaddukte erhoffen wir weiteren Aufschluß über den Reaktionsablauf.

Arnold et al.¹⁹⁾ haben bereits an einigen Beispielen gezeigt, daß C₃O-Cycloaddition bei Belichtung von Olefin-Keton-Kombinationen dann eintritt, wenn die Phosphoreszenzenergie der olefinischen Komponente höher liegt als die des Ketons. Im umgekehrten Fall sollte C₄-Cycloaddition stattfinden. Wenn dies richtig ist, liegt die bisher unbekannte Phosphoreszenzenergie des Cumarons zwischen 71.6 und 73.6 kcal/Mol.

Nachtrag (I. 2. 1966): Aus dem Phosphoreszenzspektrum von Cumaron in Äther/Isopentan/Äthanol (5 : 5 : 2) wurde der Wert zu 70 kcal/Mol bestimmt *).

Beschreibung der Versuche

Die Belichtungen erfolgten unter Argon durch einen wassergekühlten Lampentauchschacht aus Glas mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner Philips HPK 125 W bei ca. 20°. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die Messung der IR-Spektren erfolgte an KBr-Preßlingen mit einem automatisch registrierenden Gitterspektrophotometer (Fa. Ing. S. Brückl, München), die der NMR-Spektren mit einem Varian A 60-Gerät unter Verwendung von Tetramethylsilan als innerem Standard.

Belichtung von Cumaron (1): 60 ccm frisch dest. **1** (Gesellschaft für Teerverwertung, rein) wurden nach 40stdg. Belichtung durch Destillation i. Vak. quantitativ zurückgewonnen. Nach ca. 20stdg. Belichtung von 3.4 g **1** und 2.1 g Benzil in 65 ccm Benzol bzw. 2.4 g **1** und 2.7 g Fluorenon-(9) (Schuchardt) in 50 ccm Benzol lieferte Chromatographie an SiO₂ die Ausgangssubstanzen unverändert zurück. 11.8 g **1** mit 0.5 g Rose bengale (3'.4'.5'.6'-Tetrachlor-2.4.5.7-tetrajod-fluorescein) in 150 ccm Methanol gelöst, konnten durch 17stdg. Belichtung nicht verändert werden.

C₄-Cyclodimere des Cumarons

a) Eine Lösung von 7.1 g **1** und 1.2 g Acetophenon in 60 ccm Benzol wurde 45 Stdn. belichtet. Nach Abziehen des Benzols wurden 5.0 g unverändertes **1** (n_D^{20} 1.5609) bei 75°/10–20 Torr abdestilliert. Chromatographie des Rückstandes (1.4 g) an SiO₂ (BASF, säuregewaschen. 3 Stdn. bei 120° aktiviert) ergab, mit Cyclohexan/Benzol (1 : 1) eluiert, 280 mg farblose Kristalle, mit Benzol 1.03 g Acetophenon (n_D^{20} 1.5326). Die Trennung der Kristallfraktion durch erneute Chromatographie lieferte:

1. 210 mg *trans-5a.5b.10b.10c-Tetrahydro-cyclobuta[1.2-b : 4.3-b']dicumaron* (**2**) vom Schmp. 165–166° (aus Methanol).

C₁₆H₁₂O₂ (236.3) Ber. C 81.34 H 5.12

Gef. C 81.30 H 5.00 Mol.-Gew. 242 (nach Rast in Campher)

IR: 2980, 1608, 1591, 1475, 1460, 1230, 1208, 1196, 1155, 1017, 998, 854, 812, 750/cm.

UV (Cyclohexan) in 10³/cm (log ε): 34.0 (4.01), 35.0 (3.89).

*) Unveröffentlichte Privatmitteil. von Herrn Dr. H. D. Scharf, Shell Grundlagenforschung-Gesellschaft mbH, Schloß Birlinghoven/Siegburg. Wir danken herzlich für die Ausführung der Messung.

21) L. A. Singer und P. D. Bartlett, Tetrahedron Letters [London] 1964, 1887.

2. 69 mg *cis-5a,5b,10b,10c-Tetrahydro-cyclobuta[1.2-b:4.3-b']dicumaron* (3) vom Schmp. 212–213° (aus Methanol).

C₁₆H₁₂O₂ (236.3) Ber. C 81.34 H 5.12

Gef. C 81.32 H 5.49 Mol.-Gew. 279 (nach Rast in Campher)

IR: 2980, 1608, 1595, 1475, 1460, 1243, 1155, 1013, 1003, 972, 891, 845, 800, 750/cm.

UV (Cyclohexan) in 10³/cm (log ε): 34.44 (3.89), 35.5 (3.9).

b) **2** und **3** wurden ebenfalls bei folgenden Belichtungen erhalten:

1	Keton	Solvens	Belichtungszeit	Ausb.	Verhältnis
[g]	[g]	[ccm]	[Stdn.]	2 + 3 [mg]	2 : 3
5.9	Propiophenon 1.34	Benzol 60	41	200	2 : 1
5.9	Xanthon 1.5	Benzol 60	34	75	5 : 1
5.0	Aceton 70	—	66	197	3 : 1

Thermische Spaltung von 2 und 3: Je eine Probe **2** und **3** wurde 5 Min. auf 250° erhitzt, danach in Benzol p. a. gelöst und gaschromatographiert. Die Gaschromatogramme (Perkin-Elmer, 2-m-Säule, Apiezonfett) waren mit denen einer Lösung von **1** in Benzol p. a. identisch.

Dimeres 4 aus 2-Phenyl-cumaron: 1.0 g *2-Phenyl-cumaron* (Schmp. 120–122°) wurde in 70 ccm Benzol 15 Stdn. belichtet. Während der Belichtung fielen farblose Kristalle aus. Nach Einengen und Umkristallisieren aus Dioxan konnten 460 mg **4** vom Schmp. 279–280° abgesaugt werden.

C₂₈H₂₀O₂ (388.5) Ber. C 86.57 H 5.19

Gef. C 86.64 H 5.20 Mol.-Gew. 356 (nach Rast in Campher)

IR: 3300, 1595, 1494, 1475, 1464, 1448, 1270, 1235, 1000, 898, 765, 750, 695/cm.

UV (Dioxan) in 10³/cm (log ε): 34.55 (3.80), 35.45 (3.89).

NMR (CDCl₃): Neben Signalen der aromatischen Protonen um 2.85 und 3.45 τ Singulett bei 5.2 τ.

Aus der Mutterlauge wurden 447 mg *2-Phenyl-cumaron* (Schmp. 119–120°) zurückgewonnen. Der Zusatz von Benzaldehyd bzw. Benzophenon zur Belichtungslösung steigerte die Ausb. an **4** nicht.

C₃O-Cycloaddukt 5 von 1 und Benzophenon: Nach 46stdg. Belichtung einer Lösung von 7.8 g *Cumaron* (n_D^{20} 1.5643)²²⁾ und 9.1 g *Benzophenon* in 60 ccm Benzol wurde das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Der Rückstand lieferte aus Methanol 14.8 g (75%) farblose Kristalle (**5**) vom Schmp. 132°.

C₂₁H₁₆O₂ (300.4) Ber. C 83.98 H 5.37

Gef. C 83.95 H 5.44 Mol.-Gew. 285 (nach Rast in Campher)

IR: 3077, 1471, 1445, 1399, 1061, 1037, 1012, 1001, 948, 924, 907, 859, 758, 704/cm.

UV (Äthanol) in 10³/cm (log ε): 35.1 Sch (3.47), 36.0 (3.53), 38.4 (3.31).

²²⁾ J. Entel, C. H. Ruof und H. C. Howard, J. Amer. chem. Soc. 73, 4152 (1951).

1,1-Diphenyl-2-[2-formyloxy-phenyl]-äthylen (8): **5** ließ sich beim Chromatographieren an Kieselgel (BASF, säuregewaschen, 3 Stdn. bei 120° aktiviert) und Eluieren mit Cyclohexan/Benzol (1 : 1) nicht reproduzierbar in **8** umlagern. Farblose, grobe Stäbchen vom Schmp. 103° aus Äthanol.

$C_{21}H_{16}O_2$ (300.4) Ber. C 83.98 H 5.37

Gef. C 84.20 H 5.69 Mol.-Gew. 299 (nach Rast in Campher)

IR: 3021, 2967, 1748, 1495, 1481, 1449, 1214, 1174, 1117, 1082, 826, 778, 762, 721, 701, 692/cm.

Spaltung von 5 mit Äthanol. Schwefelsäure: 550 mg **5** wurden in 10 ccm Äthanol unter Erwärmen gelöst und mit einer Lösung von 550 mg *2,4-Dinitro-phenylhydrazin* in 1 ccm 50-proz. Schwefelsäure und 10 ccm Äthanol versetzt. Nach 15 Min. Erhitzen auf dem Wasserbad fielen beim Abkühlen 300 mg (46%) gelborangefarbene Kristalle des *Benzophenon-[2,4-dinitro-phenylhydrazons]* vom Schmp. 235–236° aus.

Diphenyl-[2-methoxy-cumaranyl-(3)]-carbinol (9): Ein Gemisch von 2.35 g **5**, 1 ccm 5*n* HCl und 25 ccm *Methanol* wurde auf dem Wasserbad bis zur völligen Lösung erwärmt. Danach wurde das *Methanol* mit Wasserdampf abgetrieben. Behandlung des harzigen Rückstandes mit *Methanol*/Aktivkohle gab 330 mg farblose Kristalle (**9**) vom Schmp. 161–162°.

$C_{22}H_{20}O_3$ (332.4) Ber. C 79.50 H 6.06 $1OCH_3$ 9.33

Gef. C 79.64 H 5.99 OCH_3 9.26 Mol.-Gew. 327 (nach Rast in Campher)

IR: 3555, 2941, 1595, 1481, 1465, 1449, 1367, 1230, 1160, 1097, 1062, 976, 930, 910, 751, 705/cm.

UV (*Methanol*) in $10^3/cm$ ($\log \epsilon$): 35.4 (3.52), 36.12 (3.58).

Cumaron-Benzaldehyd-C₃O-Cycloaddukt 6: Eine Lösung von 5.9 g **1** und 5.3 g *Benzaldehyd* in 60 ccm *Benzol* wurde 16 Stdn. belichtet. Nach Abziehen des Lösungsmittels verblieben 10.65 g Öl; nach Zugabe von *Petroläther* (40–60°) 6.55 g (58%) farblose Kristalle (**6**) vom Schmp. 95–96° aus *Methanol*.

$C_{15}H_{12}O_2$ (224.3) Ber. C 80.34 H 5.39

Gef. C 80.05 H 5.55 Mol.-Gew. 210 (nach Rast in Campher)

IR: 2985, 1481, 1468, 1279, 1225, 1179, 1036, 990, 965, 940, 930, 817, 787, 761, 701/cm.

UV (*Methanol*) in $10^3/cm$ ($\log \epsilon$): 35.4 (3.43), 36.3 (3.49).

Spaltung von 6 im sauren Medium: 250 mg **6** in 5 ccm Äthanol wurden zu einer angewärmten schwefelsauren Lösung von *2,4-Dinitro-phenylhydrazin* in Äthanol gegeben. Sofort fielen 240 mg (71%) rotorangefarbenes *Benzaldehyd-[2,4-dinitro-phenylhydrazon]* vom Schmp. 236–238° aus.

Nach Erhitzen von **6** auf 220° traten im Gaschromatogramm (Perkin-Elmer, 2-m-Säule, Apiezonfett) die mit Testsubstanzen identischen Peaks für **1** und *Benzaldehyd* auf.

Cumaron-Thioxanthon-C₃O-Cycloaddukt 7: Eine Lösung von 5.0 g *Cumaron* und 1.0 g *Thioxanthon* (Schmp. 209°) in 80 ccm *Benzol* wurde 15 Stdn. belichtet. Nach Abziehen des Lösungsmittels verblieb ein gelbes Öl, welches nach Anreiben kristallisierte. Aus *Methanol* 3.05 g (50%) farblose Kristalle (**7**) vom Schmp. 158–159°.

$C_{21}H_{14}O_2S$ (330.4) Ber. C 76.34 H 4.27 S 9.70

Gef. C 76.25 H 4.26 S 9.73 Mol.-Gew. 318 (osmometr. in *Benzol*)

IR: 2895, 1476, 1464, 1440, 1236, 1160, 1038, 1030, 968, 950, 851, 765, 753, 738/cm.

UV (Äthanol) in $10^3/cm$ ($\log \epsilon$): 29.45 (3.38), 37.8 (5.40).

Cumaron-Durochinon-1 : 1-C₄-Cycloaddukt 10: 4.1 g Durochinon und 2.7 g **1** in 60 ccm Benzol wurden 16 Stdn. belichtet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurden durch Chromatographie an Kieselgel (Elution mit Cyclohexan/Benzol, 1 : 1) 2.27 g Durochinon zurückgewonnen. Elution mit Benzol ergab 2.29 g (73%, bez. auf umgesetztes Durochinon) hellgelbe Kristalle von **10**, Schmp. 133–134° (aus Methanol). Die Substanz entfärbt wäßr. KMnO₄-Lösung.

C₁₈H₁₈O₃ (282.3) Ber. C 76.57 H 6.43

Gef. C 76.32 H 6.28 Mol.-Gew. 282 (nach Rast in Campher)

IR: 1662–1678 (konj. C=O); 1613/cm (konj. C=C).

Cumaron-Durochinon-2 : 1-C₄-Cycloaddukte 11a und 11b: 3.3 g Durochinon wurden, in 65 ccm Cumaron gelöst, 20 Stdn. belichtet. Dabei fielen 1.95 g (24%) farblose Kristalle von **11a**, Schmp. 299–300° (aus viel Benzol), aus.

C₂₆H₂₄O₄ (400.5) Ber. C 77.98 H 6.04

Gef. C 78.02 H 5.78 Mol.-Gew. 411 (nach Rast in Campher)

Durch Einengen der Mutterlauge wurden 3.7 g (46%) farblose Nadeln von **11b**, Schmp. 265–266° (aus Eisessig oder Cyclohexan), isoliert.

C₂₆H₂₄O₄ (400.5) Ber. C 77.98 H 6.04

Gef. C 77.78 H 6.09 Mol.-Gew. 402 (nach Rast in Campher)

Belichtung des Cumaron-Durochinon-1 : 1-Addukts 10 und Cumaron

Nach 5.2 Stdn. Belichtung einer Lösung von 560 mg **10** und 950 mg **1** in 60 ccm Benzol wurde das Lösungsmittel abgezogen. Das als Rückstand erhaltene Öl kristallisierte nach Zugabe von Petroläther. Schmp. der farblosen Kristalle 244–287°. Nach Vergleich der IR- und NMR-Spektren mit denen der beiden Isomeren **11a** und **11b** lag ein Isomerenmischung im ungefähren Verhältnis von 1 : 2 vor. [532/65]