

Polare und unpolare Cycloadditionen von 1,3-Butadien und Cyclopentadien an Anthracene

Gerd Kaupp* und Heinz-Willi Gräter

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg,
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg

Eingegangen am 18. Juli 1979

Die Photoadditionen von Anthracen (**1a**) und 9-Anthracencarbonitril (**1b**) mit 1,3-Butadien (**2**) führen zu deutlich verschiedenen Verhältnissen an [4 + 2]- und [4 + 4]-Addukten. Dies und die – im Gegensatz zu **1a** – völlige Unterdrückung der Photo-Diels-Alder-Addition zwischen **1b,c,d** und Cyclopentadien (**9**) bei 0 °C ist als Hybridisierungseffekt beim vielfach bewährten Diradikalmechanismus zu verstehen. Bei höheren Temperaturen gehen die [4 + 4]-Addukte **11** durch suprafaciale 1,3-Verschiebung in Diels-Alder-Addukte **12**, durch [4 + 4]-Cycloreversion in **1** und **9**, oder mit zugesetzten 1,3-Dienen (bzw. *in situ* gebildetem **1** und **9**) in wohldefinierte polycyclische Addukte über. Spektroskopische und Löschdaten werden diskutiert.

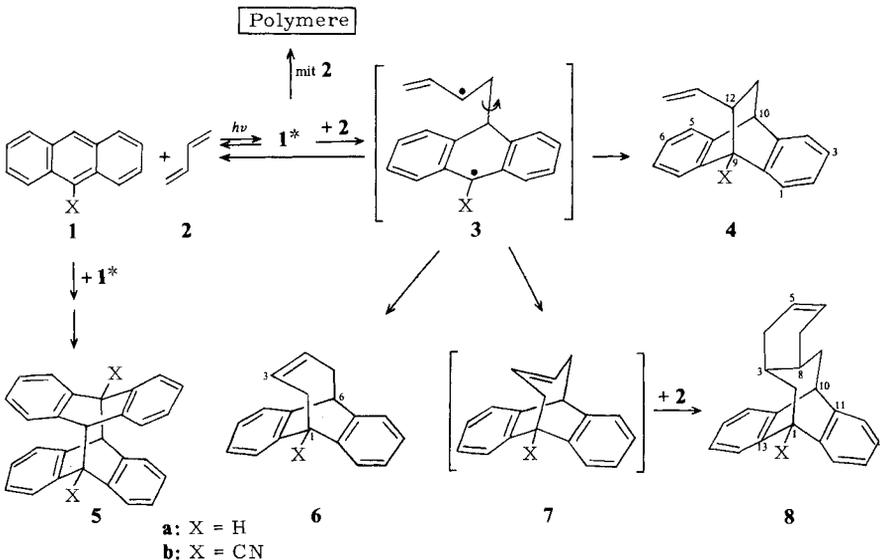
Polar and Non-polar Cycloadditions of 1,3-Butadiene and Cyclopentadiene to Anthracenes

The photoadditions of anthracene (**1a**) and 9-anthracenecarbonitrile (**1b**) with 1,3-butadiene (**2**) lead to very different ratios of [4 + 2]- and [4 + 4]-adducts. This and, in contrast to the behavior of **1a**, the complete suppression of photo-Diels-Alder additions between **1b,c,d** and cyclopentadiene (**9**) at 0 °C are readily rationalized as an effect of hybridization in terms of the well established and successful diradical mechanism. At higher temperatures the [4 + 4]-adducts **11** undergo suprafacial 1,3-shifts into Diels-Alder adducts **12** and [4 + 4]-cycloreversions into **1** and **9**. At such temperatures, added 1,3-dienes (or **1** and **9** generated *in situ*) combine with **11** to give well defined polycyclic adducts. Spectroscopic and quenching data are discussed.

1,3-Diene addieren sich photochemisch teils im Sinne der [4 + 2]- (Diels-Alder-), teils im Sinne der [4 + 4]-Reaktion an die 9,10-Stellungen von Anthracen¹⁾. Orbitaltheoretische Überlegungen führten trotz zahlreicher widersprechender experimenteller Daten^{1,2)} zur Spekulation (sog. „Vorhersage“), daß polare Substituenten in der 9-Stellung von Anthracen wegen Orbitalniveau-Umkehr photochemische Diels-Alder-Additionen auf Kosten der [4 + 4]-Additionen fördern sollten³⁾. Dieses Postulat ist nach dem Diradikalmechanismus cyclovinyloger Mehrzentrenreaktionen^{1,2,4)} überraschend. Vielmehr verlangen Molekülmodellbetrachtungen der experimentell in Modellreaktionen nachgewiesenen^{1,2)} und daher bei verwandten Beispielen extrapolativ zu erschließenden Diradikalzwischenprodukte häufig genau das Gegenteil⁵⁾. Zur Klärung der Frage, ob sich eine Stabilisierung der planaren sp²-Geometrien an den Radikalzentren von Diradikalen auf deren Reaktionsweise auswirkt und präparativ nutzen läßt, erweiterten wir unsere Untersuchungen¹⁾ auf einige in 9-Stellung substituierte Anthracene und berichten zusammenfassend über Synthese, Eigenschaften, thermische suprafaciale 1,3-Verschiebungen und gezielte Folgeadditionen der nach dem Diradikalmechanismus erwarteten Produkte.

Butadien-Addukte

Während elektronisch angeregtes Anthracen ($1a^*$) von 1,3-Butadien (**2**) (6 M in Benzol; Bildung von 69% **5a**) zum Diels-Alder-Produkt **4a** (17%) aber fast nicht zum [4 + 4]-Addukt **6a** (0.7%) und nicht nachweisbar zu **7a** \rightarrow **8a** abgefangen wird¹⁾, erhält man aus 9-Anthracencarbonitril (**1b**) und **2** (3.2 M in Benzol) überwiegend [4 + 4]-Cycloaddukte. Es entstehen **7b** \rightarrow **8b** (14%) und **6b** (3.5%) neben **4b** (1%) sowie **5b**⁶⁾ (80%). Die Ausbeuten lassen vermuten, daß **1b** wirkungsvoller (elektrostatisch günstig) zu **3b** abgefangen wird als **1a** zu **3a**, denn man erhält schon bei etwa halbiertter Konzentration von **2** vergleichbare Adduktausbeuten. **3a** und das durch die Nitrilgruppe stabilisierte **3b** sollten sich bei den verschiedenen Stabilisierungsreaktionen unterschiedlich verhalten. Während sich der Einfluß zusätzlicher Delokalisierung, d. h. verstärkter Fixierung einer planaren sp^2 -Geometrie am benzhydrylischen Radikalzentrum, auf die Spaltungsreaktion (zu **1** und **2**) noch nicht begründen läßt⁷⁾, müssen Verschiebungen in den Verhältnissen von [4 + 2]- und [4 + 4]-Reaktionen erwartet werden: Bevor die Sechsringbildung eintreten kann, muß eine beträchtliche Umhybridisierung am benzhydrylischen Radikalzentrum von **3** zur pyramidalen Geometrie stattfinden. Molekülmodelle zeigen, daß die für den Ringschluß zu **4** ungünstige Elektronenüberlappung auf diese Weise entscheidend verbessert wird. Die Nitrilgruppe wirkt damit der [4 + 2]-Addition entgegen. Für die [4 + 4]-Additionen bestehen demgegenüber in **3** von vornherein günstige Elektronenüberlappungen in den richtigen Rotameren. Allerdings erscheint die Bildung des hochgespannten **7** (\rightarrow **8**) konformativ so ungünstig, daß die Reaktion erst bei starker Behinderung der Diels-Alder-Reaktion ($X = CN$) zum Zug kommt. Die zumindest denkbare Achtringbildung von **3** zu **6** erfordert eine wenig günstige interne Rotation im Allylsystem. Angesichts verhältnismäßig kleiner Quantenausbeuten (hohe Ausbeuten an **5a, b**) und bisher fehlender Möglichkeiten, den Anteil an Spaltungsreaktion (**3** \rightarrow **1** + **2**) direkt zu messen, kann nicht entschieden werden, ob **6**

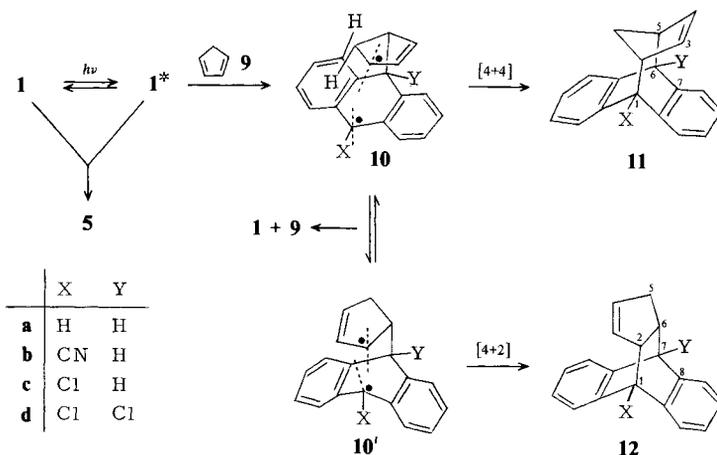


statt dessen über rotamere Diradikale **3** aus **1*** und in geringer Menge vorhandenem *s-cis*-**2** gebildet wird. Trotz dieser Ungewißheiten ist der erwartete Trend auf die Ausbeuteverschiebungen klar und eindeutig. Insbesondere scheint es hier keine weiteren Komplikationen oder Verfälschungen durch sterische Effekte zu geben.

Die Konstitutionen der Verbindungen **4b**, **6b** und **8b** sind analytisch und spektroskopisch (insbesondere ¹H-NMR-spektroskopisch) gesichert. **4b** enthält 3 Olefin-H und sein H¹⁰ koppelt mit 2 vicinalen Protonen. **6b** zeigt wie **6a**¹⁾ bei 30°C schnelle Ringinversion und besitzt 2 Olefin-H. In **8b** sind die Acht- und Cyclohexen-Ringe *trans*-verknüpft: Das Ringsystem liegt in symmetrischer Konformation vor ($J_{H^{2\psi_{\text{äq}}}/H^3} = J_{H^{9\psi_{\text{äq}}}/H^8} = 3 \text{ Hz}$, Φ ca. 75°) und $J_{H^{10}/H^{9\psi_{\text{äq}}}} = 6.8 \text{ Hz}$ (Φ ca. 40°) sowie $J_{H^{10}/H^{9\psi_{\text{ax}}}} = 1.5 \text{ Hz}$ (Φ ca. 80°) haben die erwarteten Werte (bei *cis*-Verknüpfung würden die betreffenden Interplanarwinkel in der symmetrischen Konformation ca. 0° und 120° betragen).

Cyclopentadien-Addukte

Der Einfluß polarer Substituenten auf die photochemische [4 + 2]/[4 + 4]-Selektivität läßt sich auch zur Steuerung von Photoadditionen an cyclische 1,3-Diene wie Cyclopentadien (**9**) nutzen. Mit **1a** entstehen unter Fluoreszenzlöschung das [4 + 4]-Addukt **11a** und das [4 + 2]-Addukt **12a** in vergleichbaren Ausbeuten^{1,2b,8)} (siehe Tab. 1), so wie das entsprechend mit 1,3-Cyclohexadien gefunden wurde (54% [4 + 4]- und 19% [4 + 2]-Addukt)^{1,2c,5)}. Vor dem Sechsringschluß zu **12a** muß im Diradikal **10a** eine beträchtliche Umhybridisierung ($sp^2 \rightarrow sp^3$) am Benzhydrylzentrüm eintreten, um die sonst sterisch stark behinderte (*peri*-H/Methylen-H) Bildung des erforderlichen Rotameren **10a'** zuzulassen und die Elektronenüberlappung zu verbessern (in **10'** wäre das



Rotamere für die [4 + 4]-Reaktion sterisch benachteiligt). Demgegenüber ist das für die Achtringbildung erforderliche Rotamere **10a** laut Modell auch möglich, solange das Benzhydrylzentrüm die planare sp^2 -Geometrie einnimmt, und dank beginnender Überlappung der Elektronen kann die Bindungsbildung einsetzen. Daher wird durch Erschwerung der Umhybridisierung mit polaren Substituenten (z. B. zusätzliche Delokali-

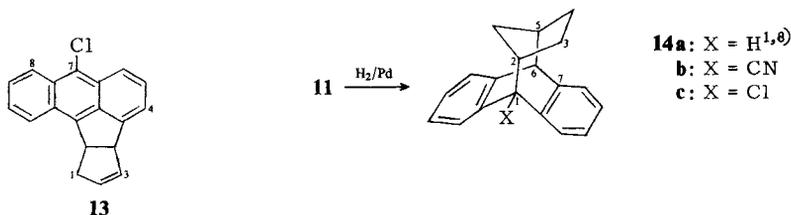
sierung in CN- und Cl-Substituenten) die [4 + 4]-Selektivität erhöht. Dies bestätigen die Daten der Tab. 1: Aus **10b,c,d** werden die Verbindungen **11**, aber nicht **12** erhalten (Nachweisgrenze < 0.1%).

Tab. 1. Photoreaktionen von Anthracenen **1** in Cyclopentadien (**9**) bei $0 \pm 5^\circ\text{C}$

1	% Fluoreszenzlöschung ^{a)}	11	% Ausbeute an		1 ^{b)}
			12	5	
a	32 ^{c)}	44	31	25	–
b	91.5 ^{d)}	79	0.0	0.	–
c	17.5 ^{d)}	40	0.0	39	4
d	20 ^{c)}	14	0.0	0.	80

^{a)} 5 M **9**, 20°C ; in keinem Fall läßt sich Exciplexlumineszenz beobachten. – ^{b)} Rückbildung bei der Aufarbeitung. – ^{c)} In Cyclohexan. – ^{d)} In Benzol.

Die Hybridisierungseffekte bei den Reaktionen von Diradikalen sind erwartungsgemäß sehr wirkungsvoll. Die polaren Substituenten beeinflussen aber auch die Diradikalbildung. So beschleunigt die Nitrilgruppe dank elektrostatischer Wirkung die photochemische Primärreaktion mit **9**, wie sich an der starken Fluoreszenzlöschung und der fehlenden Bildung von **5b** ablesen läßt. Beim Chlorsubstituenten wirken den elektrostatischen Effekten sterische entgegen. Dadurch werden die Abfangreaktionen von **9** bei geringerer Fluoreszenzlöschung teilweise (bei **1d** überwiegend) in den Endring geleitet (vgl. auch Lit.¹⁾). Dies gibt sich durch Rückbildung von **1c** und **1d** bei der Aufarbeitung (maximal 40°C) sowie durch Isolierung des überlebenden **13** zu erkennen. Für die instabilen Addukte am Endring kommen verschiedene Konstitutionen in Frage.

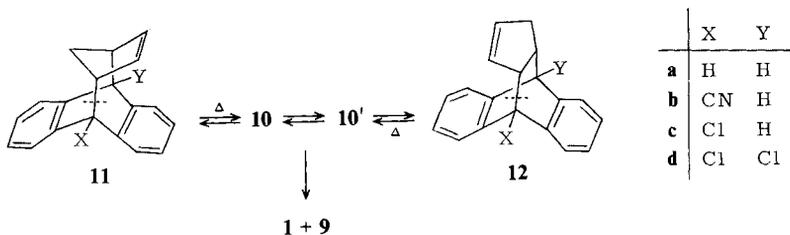


Die Konstitutionen der neuen Verbindungen **11b,c,d** und **13** sind analytisch und spektroskopisch gesichert (siehe exp. Teil). Besonders aufschlußreich sind die Kopplungskonstanten der Brückenkopf-H in **11**, die mit denen des Grundsystems **11a**^{1,8)} oder der – über suprafaciale 1,3-Verschiebungen zugänglichen – Diels-Alder-Addukte **12** (siehe unten) verglichen werden können und die im Einklang mit wohldefinierten Interplanarwinkeln stehen. Zusätzliche Hinweise ergeben sich durch Vergleich mit den Daten der Hydrierungsprodukte **14**.

Thermolyse der Cyclopentadien-Addukte

Die photochemisch erzeugten Diradikalzwischenprodukte **10b,c,d** sind bei $0 \pm 5^\circ\text{C}$ nicht zur Bildung von Diels-Alder-Addukten bereit. Nach den Erfahrungen mit thermisch und photochemisch erzeugtem **10a**^{1,2c,8,9)} kann aber erwartet werden, daß sich

die Umhybridisierung und partielle interne Rotation von **10** nach **10'** auch in Gegenwart polarer Substituenten thermisch aktivieren läßt. Dies sollte bei höheren Temperaturen suprafaciale 1,3-Verschiebungen von **11** nach **12** ermöglichen, wenn die Verbindungen **12** (wie beim Grundsystem **12a**) langsamer zerfallen. In Konkurrenz dazu ist mit Spaltungen von **10** oder **10'** bzw. deren gestreckten Rotameren (ausgehend von **11** thermische [4 + 4]-Cycloreversion) zu rechnen.



Die Daten der Tab. 2 bestätigen diese Erwartungen. Man erhält bei den genau eingehaltenen Bedingungen über **10** und **10'** signifikante Ausbeuten der Diels-Alder-Addukte **12** neben **1**.

Tab. 2. Thermolyse von **11** in Benzol

11	Temperatur (°C)	Zeit (h)	% Ausbeute an 12	1
a	186	—	19.4 ^{a)}	80.6 ^{a)}
b	130	22	17	78
c	172	10	36	19
d	152	35	19	35

^{a)} Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten in n-Dodecan⁹⁾.

Die Konstitutionen der durch suprafaciale 1,3-Verschiebung erhaltenen Diels-Alder-Addukte **12** ergeben sich eindeutig aus den ¹H-NMR-Spektren. Man erkennt, daß sich der Substituent X und die Allylgruppierung des Fünfrings an derselben C – C-Bindung befinden. Dies erfüllt die naheliegende Erwartung, daß – wie gezeichnet – immer zuerst die schwächere Bindung von **11** gebrochen wird.

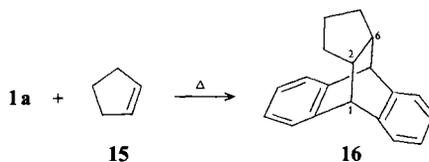
Die isolierten [4 + 2]-Produkte **12** zeigen um 8.5 nm kürzerwellige und weniger scharf strukturierte UV-Spektren (siehe exp. Teil) als **11**. Interessanterweise absorbieren die Hydrierungsprodukte **14** bei dazwischenliegenden Wellenlängen. Dies zeigt, daß nicht nur die Konformation des Cyclohexadienrings (bei **12** stärker ausgeprägte Wanne als bei **11**), die den Winkel zwischen den Ebenen der miteinander wechselwirkenden Benzolringe beeinflusst, ausschlaggebend ist. Die UV-Absorptionen von **11** werden auch durch die stark auf einen der Benzolringe einwirkende Fünfringdoppelbindung langwellig verschoben.

Die Umlagerungs- und Spaltungsreaktionen von **11** müssen zur Zurückdrängung von Folgeadditionen zwischen Addukten und Spaltprodukten (vgl. den folgenden Abschnitt) in verdünnten Lösungen durchgeführt werden. Mit den Chlorderivaten

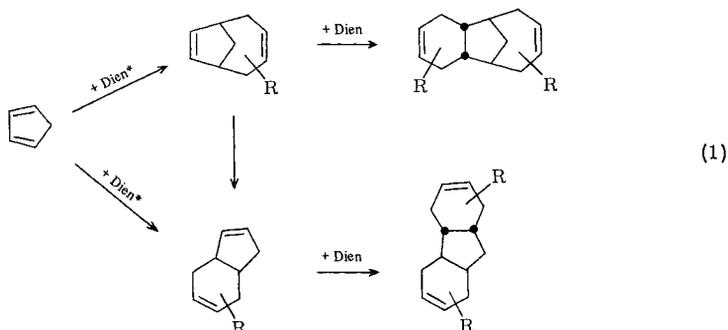
11c,d/12c,d lassen sich aber auch unter diesen Bedingungen weitere (noch nicht aufgeklärte) Nebenreaktionen nicht vermeiden.

Cycloadditionen der Cyclopentadien-Addukte

Die Cycloadditionsprodukte der Typen **11** und **12** von Cyclopentadien (**9**) sollten prinzipiell zu weiteren Cycloadditionen, z. B. mit Anthracen (**1a**) befähigt sein, denn nach Tab. 2 sind sie z. T. so stabil, daß sie die hohen Reaktionstemperaturen aushalten können, wie sie für die Vereinigung von Cyclopenten (**15**) mit Anthracen (**1a**) zu **16** nötig sind (172 °C, 30 h, siehe exp. Teil).



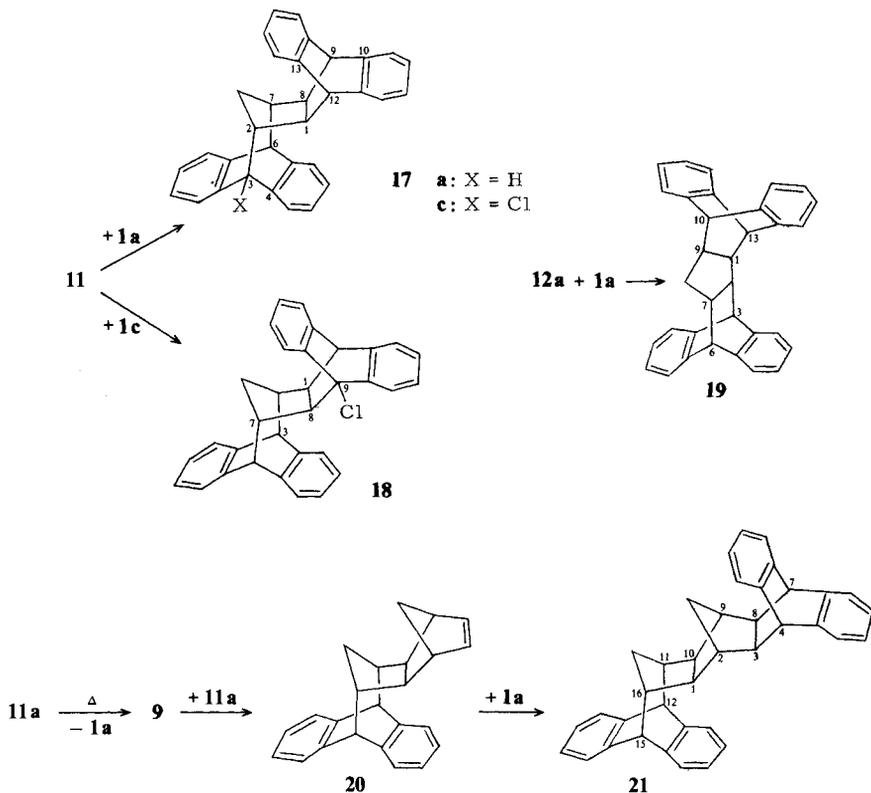
Damit ergeben sich durch Kombination photochemischer und thermischer Cycloadditionen neuartige Möglichkeiten der 1,4-Überbrückung und Anellierung sowie doppelter Anellierung von Fünfringen, ausgehend von Cyclopentadien [Gl. (1)].



Erwartungsgemäß lassen sich nicht nur Anthracen (**1a**), sondern auch substituierte Anthracene (z. B. **1c**) für derartige Reaktionen einsetzen. Beispiele sind die Synthesen von **17a,c**, **18** und **19**. Diese Polycyclen werden bei 172 °C mit guten Ausbeuten erhalten. Ihre Konstitution wird von ¹³C-NMR-, UV-Spektren und Analysendaten, ihr stereochemischer Bau von ¹H-NMR-Spektren (Symmetrieeigenschaften, Kopplungskonstanten, Signale bei negativen δ -Werten) belegt (siehe exp. Teil).

Das [4 + 4]-Addukt **11a** addiert schneller Anthracen (**1a**) als das [4 + 2]-Addukt **12a**. Dies ergibt sich aus Konkurrenzversuchen mit Anthracenunterschluß bei 172 °C. Nach vollständiger Umwandlung von **11a** (z. T. Bildung von **1a** und **9**) werden unverbrauchtes **12a** (69%) sowie **17a**, **19** und **1a** (Verhältnis 2.7:1:0.94) isoliert. Die zusätzliche Gewinnung des schwerlöslichen Produkts **21** bei demselben Experiment belegt die Erweiterungsfähigkeit des Syntheschemas [Gl. (1)]. Offenbar addiert sich aus **11a** *in situ* gebildetes **9** an unverändertes **11a** zu **20** und dieses addiert dann **1a** zum stabilen

Endprodukt **21**, dessen Konstitution sich (im Einklang mit Molekülmodellen) aus der Symmetrie und den Kopplungskonstanten des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums ergibt (siehe exp. Teil). Die Reaktivitätsunterschiede zwischen **11** und **12** dürften die erhöhte Spannung der Doppelbindung im überbrückten Fünfring widerspiegeln.



Anmerkungen

Die Photoadditionen von **1** an 1,3-Butadien (**2**) und Cyclopentadien (**9**) sind weitere Beispiele präparativ wertvoller cyclovinolyger Mehrzentrenreaktionen^{2b,2c}. Die Begünstigung des [4 + 4]-Typs durch polare Substituenten ist nach dem beim Grundsystem **1a/9** experimentell belegten^{2b,8,9} und extrapolativ bewährten^{1,2c,10} Diradikalmechanismus⁴) verständlich, während Orbitalsymmetriehypothesen nach EHT-Verfahren mit Ergänzung durch PMO- oder CI-Techniken „vorhersagen“ mußten, daß polare Substituenten im Gegenteil den [4 + 2]-Typ fördern sollen³) und sich – zumindest teilweise infolge unvollständiger Aufklärung von Produktzusammensetzungen¹¹) – sogar vorübergehend bestätigt glaubten³). Selbstverständlich lassen sich die Produktverhältnisse in der Regel nicht nur mit Hybridisierungseffekten und deren Einfluß auf Elektronenüberlappungen und Rotamerenbildungen, sondern auch mit zahlreichen weiteren Effekten beeinflussen. Dies mindert den Wert pauschaler „Vorhersagen“ mittels Orbitalsymmetriehypothesen ohne empirische Grundlage entscheidend und erfordert statt dessen detaillierte Analysen auf der Grundlage experimentell gesicherter Mechanismen. So sind bei sub-

stituierten 1,3-Butadienen bisweilen elektrostatische Kräfte im Diradikal (z. B. Muconsäureester und Sorbinsäureester mit **1a**¹⁾ oder 1,3-Diphenylisobenzofuran¹⁰⁾) oder sterische Effekte (z. B. 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien¹¹⁾) produktbestimmend. Auch muß damit gerechnet werden, daß wenig stabile Primärprodukte (etwa vom Typ **7**) durch polare Substituenten noch instabiler werden (z. B. **7b**). Falls sperrige 1,3-Diene eingesetzt werden, kann dann sogar die Möglichkeit stabilisierender Abfangreaktionen (analog **7b** → **8b**) entfallen.

Bei cyclischen 1,3-Dienen kommt man ausgehend von genau vermessenen Modellreaktionen mit Hilfe von Molekülmodellen für die extrapolativ zu erschließenden Diradikalzwischenprodukte zu genau spezifizierbaren Erwartungen. Diese stehen im Einklang mit den experimentellen Ergebnissen¹²⁾. Damit eröffnet sich auch die wichtige Möglichkeit, irrtümliche Literaturangaben zu erkennen und nach Überprüfung zu berichtigen, selbst wenn diese über viele Jahre als „Beweise“ für Orbitalsymmetriekonzepte angesehen wurden (siehe z. B. Lit.¹¹⁾).

Der Einsatz photochemischer Techniken ist hier nicht nur zur kinetisch gelenkten Synthese (**6**, **7** → **8**, **11**¹³⁾), sondern auch zur Vermeidung oder Zurückdrängung von Folgereaktionen (Umlagerungen, Folgeadditionen, Polymerisation) erforderlich. Die gezielte Kombination photochemischer und thermischer Cycloadditionen führt zur ergiebigen Realisierung der in Gl. (1) angegebenen Überbrückungen und Anellierungen von Cyclopentadien. Diese Reaktionen sind zweifellos erweiterungsfähig, wie schon das Beispiel der Synthese von **21** zeigt.

Weitere Untersuchungen sind notwendig, um die temperaturabhängigen Reaktionsweisen von 1,4-Diradikalen (z. B. die Umlagerungen **11** ⇌ **10** ⇌ **10'** ⇌ **12**) besser verstehen und wie bei der Synthese von **12b,c,d** nutzen zu können. So kann auch angesichts der Daten von Tab. 2 bisher über die Gründe für die Spaltungsreaktionen nur spekuliert werden. Qualitative Versuche zeigen, daß photochemische [4 + 4]-Cycloreversionen von **6b,11b,c,d** wie bei den unsubstituierten Verbindungen **6a** und **11a**^{1,2b)} schon bei -190°C gelingen, den Spaltungen von **10** also kaum energetische Barrieren gegenüberstehen. Dies löst aber nicht die Frage nach der Wahrscheinlichkeit der Spaltungsreaktion in den verschiedenen Hybridisierungs- und Rotationszuständen der Diradikale im Vergleich zu den konkurrierenden Cyclisierungen. Man kann vermuten, daß gestreckte 1,4-Diradikale (rotamer zu **3** bzw. **10**) nur die Spaltungsreaktionen eingehen, wenn sie im Verlauf von Cycloadditionen oder Cycloreversionen entstehen, weil Rotationsbarrieren die Bildung der *endo*-Konformationen **3** bzw. **10** behindern. Für weitergehende Schlüsse sollten die Spektren der Diradikale gemessen werden, auch wenn das nach den bisherigen Erfahrungen⁴⁾ vermutlich erst deutlich unterhalb 77 K gelingen wird⁷⁾.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir sehr für großzügige Sachbeihilfen, Professor H. Prinzbach (Freiburg) für Meßgelegenheiten an NMR-Spektrometern und Hochdruck-Flüssigchromatographen.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Gerät nach Tottoli (Fa. Büchi). – UV-Spektren: Spektralphotometer Spectro-ric 600 mit konstanter Bandbreite von 0.5 nm, 1-mm- oder 1-cm-Quarzküvetten bei 25°C, Recorder W + W-3002 (sh = Schulter; weiteres s. Lit.¹⁾). Es werden nur die längstwelligen Übergänge angegeben. – ¹H-NMR-Spektren: Varian EM 390 und Bruker WM 250. Die Zuordnungen sind, falls erforderlich, durch Entkopplungsexperimente gesichert. – ¹³C-NMR-Spektren: Bruker WM 250; 62.83 MHz. Alle δ-Werte sind auf Tetramethylsilan als internen Standard bezogen. – Molekülmodelle: Framework Molecular Models, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J., USA. – IR-Spektren: Perkin-Elmer Gerät 157 (NaCl-Spektrophotometer). Es werden nur die Wellenzahlen von Nitril-Valenzschwingungen angegeben. – Fluoreszenz, Fluoreszenzlöschung

und Exciplexlumineszenz: s. Lit.¹⁾. – Präparative Hochdruckflüssigchromatographie (präp. hplc): Perkin-Elmer Gerät Serie 2/2 mit UV-Detektor (variable Wellenlänge, Modell LC-55B/S); Fertigsäule (Fa. Knauer) 25 cm Länge, 16 mm Durchmesser aus 7 μm -LiChrosorb RP-18 (reversed-phase); Flußgeschwindigkeit 10–15 ml/min. – Präparative Schichtchromatographie (präp. DC): Das Gemisch wird auf Platten von 75 \times 25 cm² mit 300 g Kieselgel (Macherey, Nagel & Co., P/UV₂₅₄) aufgetrennt. Die betreffenden Zonen werden mit Essigester bei Raumtemp. extrahiert.

Katalytische Hydrierungen: Die bei Raumtemp. wirkungsvoll magnetisch gerührten Lösungen werden an einer Gasbürette bei Normaldruck bis zur berechneten Wasserstoffaufnahme hydriert.

Präparative Belichtungen: In der Regel werden mit N₂ gespülte oder bei 77 K in Bombenrohren entgaste Lösungen bei 0 \pm 5 °C bzw. 40 °C in Tauchapparaturen bzw. luftgekühlten Rayonet-Reaktoren dem gefilterten Licht von Quecksilberhochdruckbrennern (wassergekühlte Hanau Q-81, Wertheimer UVW-55-Filterglas, λ = 310–410 nm) bzw. Quecksilberniederdruck-Leuchtstofflampen (350 nm) ausgesetzt.

Die **Mikroanalysen** und **Molmassen** bestimmte die analytische Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg.

Photoaddition von 9-Anthracencarbonitril (1b) an 1,3-Butadien (2): 3,8-trans-11,12:13,14-Dibenzotricyclo[8.2.2.0^{3,8}]tetradeca-5,11,13-trien-1-carbonitril (**8b**), 7,8:9,10-Dibenzobicyclo-[4.2.2]deca-3,7,9-trien-1-carbonitril (**6b**), 12-Vinyl-9,10-dihydro-9,10-ethano-9-anthracencarbonitril (**4b**): 3.05 g (15 mmol) **1b** werden mit 170 ml Benzol und 34.0 g (0.64 mol) **2** in einem starkwandigen Pyrexrohr (Füllhöhe 68 cm) entgast und unter Vakuum abgeschmolzen. Man belichtet 30 h mit acht 350-nm-Fluoreszenzlampen im luftgekühlten Rayonet-Reaktor. Nach dem Abdestillieren von unverbrauchtem **2** sowie Benzol wird der Rückstand mit 50 ml Benzol aufgeköcht und dimeres 9-Anthracencarbonitril (**5b**) abfiltriert (2.3 g, 75%). Das Filtrat enthält laut ¹H-NMR-Analyse **8b**, **6b** und **4b** im Verhältnis 10:2.4:0.75. Durch präp. DC (300 g SiO₂, Benzol) werden Oligomere, Mischpolymere und weitere 150 mg (5%) **5b** von 530 mg **8b** mit 40 mg (1%) **4b** sowie einer Mischfraktion aus 120 mg **8b** (insgesamt 14%) und 130 mg (3.5%) **6b** abgetrennt.

8b wird durch Kristallisation aus Methanol rein erhalten (400 mg); Schmp. 135 °C.

IR (KBr): 2235 cm⁻¹ (C \equiv N). – UV (CH₃CN): λ_{max} (ϵ) = 251 (sh, 360), 257 (540), 263 (750), 266 (sh, 520), 270 nm (740). – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 7.90–7.85 (1 Aromaten-H, m); 7.75–7.70 (1 Aromaten-H, m); 7.45–7.22 (5 Aromaten-H, m); 7.26–7.20 (1 Aromaten-H, m); 5.82–5.70 (H^{5,6}, m); 4.26 (H¹⁰, dd, J = 6.8; 1.5 Hz); 2.27 (H^{2w&q}, dAB, J = 13; 3 Hz); 2.12 (H^{2w&x}, dAB, J = 13; 11 Hz); 1.99 (H^{9w&q}, ddAB, J = 13; 6.8; 3 Hz); 1.85–1.65 (3 H, m); 1.55–1.39 (2 H, m); 0.91–0.71 (H^{3,8}, m). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 140.8, 138.3, 136.2, 133.9, 129.0, 128.5, 128.3, 128.3, 127.6, 127.3, 127.3, 126.8, 126.1, 125.3, 123.2, 54.1, 47.9, 47.7, 45.2, 35.7, 34.6, 30.8, 30.7.

C₂₃H₂₁N (311.4) Ber. C 88.70 H 6.80 N 4.50 Gef. C 88.69 H 6.69 N 4.39

Aus der Mutterlauge der Kristallisation von **8b** wird **4b** nach präp. hplc (85% Methanol/Wasser) isoliert. Ausb. 30 mg, Schmp. 89 °C (aus Methanol).

IR (KBr): 2250 cm⁻¹ (C \equiv N). – UV (CH₃CN): λ_{max} (ϵ) = 250 (sh, 420), 257 (610), 263 (840), 270 nm (950). – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 7.7–7.4 (2 Aromaten-H, m); 7.3–7.0 (6 Aromaten-H, m); 5.45–4.65 (3 H, m); 4.22 (H¹⁰, t, J = 2.7 Hz); 2.85–2.55 (H¹², m); 2.10 (H¹¹, ddAB, J = 12.4; 9.8; 2.7 Hz); 1.47 (H^{11'}, ddBA, J = 12.4; 4.8; 2.7 Hz).

C₁₉H₁₅N (257.3) Ber. C 88.68 H 5.88 N 5.44 Gef. C 88.66 H 5.77 N 5.35

Weitere in noch geringerer Ausb. (< 0.2%) vorhandene Produkte wurden nicht genauer untersucht. Zur Isolierung von **6b** wird die Mischfraktion aus **8b** und **6b** mittels präp. DC (300 g SiO₂,

Cyclohexan/Benzol (4:1), 10 Entwicklungen) getrennt. **6b** kristallisiert aus Methanol, Schmp. 136 °C (beginnende Zers.).

IR (KBr): 2235 cm^{-1} (C \equiv N). – UV (CH₃CN): λ_{max} (ϵ) = 250 (sh, 300), 255.5 (430), 261 (610), 265 (sh, 410), 268.5 nm (600). – ¹H-NMR (90 MHz, CCl₄): δ = 7.9–7.65 (2 Aromaten-H, m); 7.45–7.15 (6 Aromaten-H, m); 5.15–4.7 (H^{3,4}, m); 4.14 (H⁶, t, J = 4.3 Hz, Mittelung wegen Ringinversion); 3.2–3.05 (2H, m); 2.9–2.75 (2H, m).

C₁₉H₁₅N (257.3) Ber. C 88.68 H 5.88 N 5.44 Gef. C 88.84 H 5.61 N 5.12

7,8:9,10-Dibenzotricyclo[4.2.2.1^{2,5}]undeca-3,7,9-trien-1-carbonitril (**1b**): 509 mg (2.5 mmol) 9-Anthracencarbonitril (**1b**) werden unter Durchleiten von Stickstoff in 130 ml Cyclopentadien (**9**) bei 0 °C durch ein UVW-55-Filter mit einem Q-81-Brenner bis zum Verschwinden der UV-Absorption von **1b** (1–2 h) belichtet. Anschließend fügt man noch 5 mal je 509 mg **1b** (insgesamt 15 mmol) zu und belichtet entsprechend. Unverbrauchtes **9** wird i. Vak. in eine auf 77 K gekühlte Vorlage kondensiert, der Rückstand nach Abdestillation von flüchtigem Material bei 40 °C/5 · 10⁻⁴ Torr durch präp. DC (600 g SiO₂, Benzol) aufgetrennt. Man erhält keine Hinweise auf **12b** (< 0.1%, hplc-Analyse) und isoliert 3.2 g (79%) **1b**, Schmp. 144–146 °C (Zers., aus Ethanol).

IR (KBr): 2250 cm^{-1} (C \equiv N). – UV (CH₃CN): λ_{max} (ϵ) = 263 (750), 271 (1140), 279 nm (1780). – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 7.65–7.60 (1 Aromaten-H, m); 7.55–7.50 (1 Aromaten-H, m); 7.23–7.15 (3 Aromaten-H, m); 7.15–7.07 (3 Aromaten-H, m); 5.71 (H³, br. dAB, J = 5; 3 Hz); 5.65 (H⁴, br. dBA, J = 5; 3 Hz); 4.06 (H⁶, d, J = 9 Hz); 3.19–3.14 (H², m); 2.88–2.80 (H⁵, m); 1.88 (H¹¹, tAB, J = 12; 4.5 Hz); 1.32 (H^{11'}, br. BA, J = 12, $\Delta\nu_{1/2}$ = 3 Hz).

C₂₀H₁₅N (269.3) Ber. C 89.18 H 5.61 N 5.20 Gef. C 88.96 H 5.29 N 5.05

1-Chlor-7,8:9,10-dibenzotricyclo[4.2.2.1^{2,5}]undeca-3,7,9-trien (**1c**): 500 mg (2.35 mmol) 9-Chloranthracen (**1c**) werden unter Durchleiten von Stickstoff in 130 ml **9** bei 0 °C durch ein UVW-55-Filter mit einem Q-81-Brenner bis zum Verschwinden der UV-Absorption von **1c** (4–5 h) belichtet. Anschließend fügt man noch 4 mal je 500 mg **1c** (insgesamt 11.8 mmol) zu und belichtet entsprechend. Unverbrauchtes **9** wird i. Vak. in eine auf 77 K gekühlte Vorlage kondensiert. Der Rückstand wird nach Abdestillation flüchtigen Materials bei 40 °C/5 · 10⁻⁴ Torr mit 10 ml CCl₄ aufgekocht. Man filtriert 930 mg (37%) ungelöstes **5c** ab und trennt das rückgebildete **1c** (100 mg, 4%), **5c** (55 mg, insgesamt 39%) sowie weitere Verunreinigungen durch präp. DC (300 g SiO₂, Cyclohexan) von **1c**. Ausb. 1.295 g (40%). Schmp. 104–106 °C (aus Ethanol).

UV (CH₃CN): λ_{max} (ϵ) = 264 (800), 272 (1200), 279.5 nm (1650). – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 7.81–7.76 (1 Aromaten-H, m); 7.70–7.65 (1 Aromaten-H, m); 7.25–7.02 (6 Aromaten-H, m); 5.71 (H³, ddAB, J = 5.5; 3; 0.8 Hz); 5.65 (H⁴, ddBA, J = 5.5; 3; 0.8 Hz); 4.07 (H⁶, d, J = 8.8 Hz); 3.17–3.12 (H², m); 2.86–2.77 (H⁵, m); 1.79 (H¹¹, tAB, J = 11.5; 4.6 Hz); 1.32 (H^{11'}, br. tBA, J = 11.5; 0.8 Hz).

C₁₉H₁₅Cl (278.8) Ber. C 81.86 H 5.42 Cl 12.72 Gef. C 81.67 H 5.37 Cl 12.74

1,6-Dichlor-7,8:9,10-dibenzotricyclo[4.2.2.1^{2,5}]undeca-3,7,9-trien (**1d**): 500 mg (2.0 mmol) 9,10-Dichloranthracen (**1d**) werden in 130 ml **9** bei 0 °C teilweise gelöst, mit Hilfe eines Magnet-rührers aufgewirbelt und durch ein UVW-55-Filter mit einem Q-81-Brenner ohne Schutzgas belichtet, bis alles **1d** in Lösung gegangen ist. Anschließend fügt man noch 2 mal je 500 mg **1d** (insgesamt 6 mmol) zu und belichtet entsprechend. Unverbrauchtes **9** wird i. Vak. in eine auf 77 K gekühlte Vorlage kondensiert. Flüchtige Anteile destilliert man bei 40 °C/5 · 10⁻⁴ Torr ab. Durch Aufkochen mit CH₂Cl₂ und Filtration werden 900 mg (60%) des bei der Aufarbeitung aus labilen Photoprodukten zurückgebildeten **1d** gewonnen. Die Mutterlauge enthält noch 300 mg (insgesamt 80%) **1d**, die ebenso wie wenig einheitliche Nebenprodukte durch präp. DC (300 g SiO₂/Cyclohexan) von **1d** getrennt werden. Ausb. 260 mg (14%), Schmp. 99–100 °C (aus Methanol).

UV (CH₃CN): λ_{\max} (ϵ) = 262 (560), 270.5 (790), 278.5 nm (1100). – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 7.95–7.65 (4 Aromaten-H, m); 7.4–7.1 (4 Aromaten-H, m); 5.75–5.65 (H^{3,4}, m); 3.2–3.05 (H^{2,5}, m); 1.77 (H¹¹, tAB, J = 12; 4.5 Hz); 1.30 (H^{11'}, mBA, J = 12 Hz).

C₁₉H₁₄Cl₂ (313.2) Ber. C 72.86 H 4.51 Cl 22.63 Gef. C 72.60 H 4.23 Cl 22.55

7-Chlor-3*a*,11*c*-dihydro-1*H*-pentalen[1,2,3-*de*]anthracen (**13**): Durch wiederholte präp. DC der Nebenproduktfraktionen bei der Synthese von **11d** (300 g SiO₂, Cyclohexan), anschließende präp. hplc (Methanol) und Sublimation bei 80 °C (5 · 10⁻⁴ Torr) werden 15 mg (0.8% des polymerisations- und (oder) autoxidationsempfindlichen **13** (Schmp. 113–118 °C nach Sublimation bei 80 °C/5 · 10⁻⁴ Torr) erhalten.

UV (CH₃CN): λ_{\max} (ϵ) = 253 (sh, 90000), 260 (123000), 335 (sh, 1700), 353 (sh, 3750), 368 (7000), 386.5 (9300), 408.5 nm (7250). – Fluoreszenz (CH₃CN): $\lambda_{\max}^{\text{kor}}$ = 420, 445, 473, 500 sh, ca. 540 nm sh. – ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 8.61–8.54 (1 Aromaten-H, m); 8.13–8.02 (2 Aromaten-H, m); 7.68–7.53 (3 Aromaten-H, m); 7.34–7.30 (1 Aromaten-H, m); 5.98 (H³, qAB, J = 6; 2.5 Hz); 5.71 (H², qBA, J = 6; 2.5 Hz); 5.04–4.94 (H^{3a}, mAB, J = 7 Hz u. a.); 4.85 (H^{11c}, ddBA, J = 7; 10; 3.5 Hz); 3.16 (H^{1exo}, tdAB, J = 17; 10; 2.5 Hz); 2.72 (H^{1endo}, tBA, J = 17; 3.5; 2.5 Hz).

C₁₉H₁₃Cl (276.8) Ber. C 82.46 H 4.73 Gef. C 82.75 H 4.49

7,8:9,10-Dibenzotricyclo[4.2.2.1^{2,5}]undeca-7,9-dien-1-carbonitril (**14b**): 600 mg (2.2 mmol) **11b** werden in 20 ml Essigester nach Zusatz von 50 mg Pd/C (10%) katalytisch hydriert. Man filtriert und kristallisiert aus Ethanol bei 0 °C 480 mg (80%), Schmp. 127–129 °C (die Mutterlauge enthält noch 120 mg **14b**).

IR (KBr): 2235 cm⁻¹ (C≡N). – UV (CH₃CN): λ_{\max} (ϵ) = 256 (sh, 520), 260 (570), 267 (760), 274.5 nm (880). – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 7.7–7.45 (2 Aromaten-H, m); 7.35–7.05 (6 Aromaten-H, m); 4.10 (H⁶, d, J = 9.3 Hz); 3.0–2.8 (1 H, m); 2.7–2.4 (1 H, m); 1.65–1.0 (6 H, m).

C₂₀H₁₇N (271.3) Ber. C 88.52 H 6.32 N 5.16 Gef. C 88.54 H 6.22 N 4.93

1-Chlor-7,8:9,10-dibenzotricyclo[4.2.2.1^{2,5}]undeca-7,9-dien (**14c**): 500 mg (1.8 mmol) **11c** werden in 20 ml Essigester nach Zusatz von 50 mg Pd/C (10%) katalytisch hydriert. Man filtriert und kristallisiert aus Ethanol. Ausb. 320 mg (64%); Schmp. 140–142 °C. Die Mutterlauge enthält noch 180 mg **14c**.

UV (CH₃CN): λ_{\max} (ϵ) = 253 (sh, 460), 261.5 (600), 267.5 (790), 275 nm (960). – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 7.95–7.7 (2 Aromaten-H, m); 7.4–7.05 (6 Aromaten-H, m), 4.08 (H⁶, d, J = 9.2 Hz); 3.0–2.8 (1 H, m); 2.65–2.35 (1 H, m); 1.6–0.95 (6 H, m).

C₁₉H₁₇Cl (280.8) Ber. C 81.27 H 6.10 Cl 12.63 Gef. C 81.24 H 5.99 Cl 12.82

8,9:10,11-Dibenzotricyclo[5.2.2.0^{2,6}]undeca-3,8,10-trien-1-carbonitril (**12b**): 600 mg (2.2 mmol) **11b** und 10 ml Benzol werden unter Vakuum in einem Pyrexrohr abgeschmolzen und 10 h auf 130 °C erhitzt. Laut ¹H-NMR-Analyse entstehen 350 mg (78%) **1b** und 100 mg (17%) **12b**. Das Gemisch wird in 50 ml Benzol unter Durchleiten von Stickstoff bei 30 °C durch ein UVW-55-Filter mit einem Q-81-Brenner bis zum Verschwinden der UV-Absorption von **1b** (Bildung von **5b**; ca. 5 h) belichtet. Man destilliert das Lösungsmittel ab, kocht den Rückstand mit 10 ml Methanol auf, filtriert 340 mg **5b**, reinigt **12b** mittels präp. DC (300 g SiO₂, Cyclohexan/Benzol (1:1), drei Entwicklungen) und kristallisiert aus Methanol; Schmp. 130–131 °C (beginnende Zers.).

IR (KBr): 2245 cm⁻¹ (C≡N). – UV (CH₃CN): λ_{\max} (ϵ) = 250 (sh, 430), 257.5 (560), 263.5 (790), 270.5 nm (930). – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 7.68–7.62 (1 Aromaten-H, m); 7.55–7.48 (1 Aromaten-H, m); 7.35–7.19 (6 Aromaten-H, m); 5.54 (H², br. qAB, J = 6; 2 Hz);

5.45 (H^4 , qBA, $J = 6$; 2 Hz); 4.20 (H^7 , d, $J = 3.2$ Hz); 3.50 (H^2 , mAB, $J_{2,6} = 9.5$ Hz); 2.88 (H^6 , ddt, $J = 9.5$; 4; 3.2 Hz); 2.48 (H^5 , mdAB, $J = 17.5$; 9.5 [cis] Hz); 1.92 ($H^{5'}$, mBA, $J = 17.5$ Hz).

$C_{20}H_{15}N$ (269.3) Ber. C 89.18 H 5.61 N 5.20 Gef. C 88.89 H 5.34 N 5.15

1-Chlor-8,9:10,11-dibenzotricyclo[5.2.2.0^{2,6}]undeca-3,8,10-trien (12c): 300 mg (1.1 mmol) **11c** und 5 ml Benzol werden unter Vakuum in einem Pyrexrohr abgeschmolzen und 22 h auf 172 °C erhitzt. Laut 1H -NMR-Analyse entstehen **12c** und **1c** im Verhältnis 10:5.4. Man belichtet die Mischung in 50 ml Benzol unter Durchleiten von N_2 bei 30 °C durch ein UVW-55-Filter mit einem Q-81-Brenner bis zum Verschwinden der UV-Absorption von **1c** (Bildung von **5c**; ca. 3 h) und trennt 45 mg (19%) **5c** sowie weitere noch nicht aufgeklärte Verunreinigungen mittels präp. DC (300 g SiO_2 , Cyclohexan) von **12c** ab. Ausb. 110 mg (36%), Schmp. 120–122 °C (aus CH_3OH).

UV (CH_3CN): λ_{max} (ϵ) = 251 (sh, 490), 258 (600), 264 (820), 271 nm (980). – 1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.75$ –7.69 (1 Aromaten-H, m); 7.61–7.55 (1 Aromaten-H, m); 7.32–7.11 (6 Aromaten-H, m); 5.56 (H^3 , br. qAB, $J = 6$; 2 Hz); 5.42 (H^4 , qBA, $J = 6$; 2 Hz); 4.14 (H^7 , d, $J = 3.2$ Hz); 3.43 (H^2 , mAB, $J_{2,6} = 9.5$ Hz); 2.90 (H^6 , ddt, $J = 9.5$; 4; 3.2 Hz); 2.49 (H^5 , mdAB, $J = 17$; 9.5 [cis] Hz); 1.95 ($H^{5'}$, mBA, $J = 17$ Hz).

$C_{19}H_{15}Cl$ (278.8) Ber. C 81.86 H 5.42 Cl 12.72 Gef. C 81.74 H 5.20 Cl 12.87

1,7-Dichlor-8,9:10,11-dibenzotricyclo[5.2.2.0^{2,6}]undeca-3,8,10-trien (12d): 220 mg (0.70 mmol) **11d** und 7 ml Benzol werden unter Vakuum in einem Pyrexrohr abgeschmolzen und 35 h auf 152 °C erhitzt. Aus dem 60 mg (35%) **1d** enthaltenden Reaktionsgemisch wird **12d** mittels präp. DC (300 g SiO_2 , Cyclohexan) und anschließend präp. hplc (95% Methanol/Wasser) isoliert: 42 mg (19%), Schmp. 162–164 °C (aus CH_3OH und nach Sublimation bei 100 °C/5 · 10⁻⁴ Torr).

UV (CH_3CN): λ_{max} (ϵ) = 255 (sh, 370), 263 (540), 270 nm (620). – Fluoreszenz (CH_3CN): $\lambda_{max}^{kor.}$ = 286 nm. – 1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.76$ –7.67 (2 Aromaten-H, m); 7.64–7.60 (1 Aromaten-H, m); 7.57–7.53 (1 Aromaten-H, m); 7.32–7.18 (4 Aromaten-H, m); 5.54 ($H^{3(4)}$, qAB, $J = 6$; 2 Hz); 5.40 ($H^{4(3)}$, qBA, $J = 6$; 2 Hz); 3.51 (H^2 , mAB, $J_{2,6} = 9.5$ Hz); 3.14 (H^6 , dt, $J = 9.5$; 4 Hz); 2.48 (H^5 , mdAB, $J = 18$; 9.5 [cis] Hz); 2.16 ($H^{5'}$, mBA, $J = 18$ Hz).

$C_{19}H_{14}Cl_2$ (313.2) Ber. C 72.86 H 4.51 Cl 22.63 Gef. C 72.81 H 4.26 Cl 22.43

8,9:10,11-Dibenzotricyclo[5.2.2.0^{2,6}]undeca-8,10-dien (16)^{2b,8)}: 360 mg (2.0 mmol) Anthracen (**1a**) und 1.5 g (22 mmol) Cyclopenten (**15**) werden unter Vakuum in einem Pyrexrohr abgeschmolzen und 30 h auf 172 °C erhitzt. Durch Sublimation (100 °C/5 · 10⁻⁴ Torr) erhält man 490 mg (98%) **16**, Schmp. 131–132 °C^{2b,8)}.

4,5:10,11:13,14:15,16-Tetrabenzopentacyclo[6.4.2^{3,6}.6.2^{9,12}.1^{2,7}.0]heptadeca-4,10,13,15-tetraen (17a): 490 mg (2.0 mmol) **11a** und 800 mg (4.5 mmol) **1a** werden zerrieben, in einem Pyrexrohr unter Vakuum abgeschmolzen und 20 h auf 172 °C erhitzt. Das Gemisch wird in 110 ml Benzol unter Durchleiten von Stickstoff bei 30 °C durch ein UVW-55-Filter mit einem Q-81-Brenner bis zum Verschwinden der UV-Absorptionen von **1a** belichtet. Dimeres Anthracen (**5a**) wird abfiltriert und der Filtrationsrückstand mittels präp. DC (300 g SiO_2 , Cyclohexan, 3 Entwicklungen) aufgetrennt. Man eluiert 690 mg (81%) **17a**, die sublimiert (180 °C/5 · 10⁻⁴ Torr) und aus Methanol kristallisiert werden; Schmp. 265–268 °C (Zers.).

UV (CH_3CN): λ_{max} (ϵ) = 260 (sh, 1610), 266.5 (2130), 272.5 (2610), 276 nm (sh, 2040). – 1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.18$ –6.86 (16 Aromaten-H, m); 4.12 ($H^{9,12}$, br. s, $\Delta v_{1/2} = 3.5$ Hz); 4.07 ($H^{3,6}$, d, $J = 9$ Hz); 2.22 ($H^{2,7}$, dd, $J = 9$; 4.8, $\Delta v_{1/2} = 2.5$ Hz); 2.01–1.97 ($H^{1,8}$, m); 0.37 (H^{17} , br. d, $J = 13.5$, $\Delta v_{1/2} = 4$ Hz); –0.64 ($H^{17'}$, dt, $J = 13.5$; 4.8 Hz). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 145.6$, 144.9, 143.7, 142.8, 127.5, 126.0, 125.9, 125.4, 125.3, 125.1, 124.5, 123.3,

51.9 (C-3; -6, $J = 135$ Hz), 50.2 (C-9; -12, $J = 139$ Hz), 49.2 (C-1; -8, $J = 140$ Hz), 43.3 (C-2; -7, $J = 138$ Hz), 31.0 (C-17, $J = 132$ Hz).

$C_{33}H_{26}$ (422.5) Ber. C 93.80 H 6.20

Gef. C 93.51 H 6.23 Molmasse 429 (dampfdruckosmometr. in CH_2Cl_2)

3-Chlor-4,5:10,11:13,14:15,16-tetrabenzopentacyclo[6.4.2^{3,6}.2^{9,12}.1^{2,7}.0]heptadeca-4,10,13,15-tetraen (**17c**): 280 mg (1.0 mmol) **11c** und 560 mg (3.1 mmol) **1a** werden zerrieben, in einem Pyrexrohr unter Vakuum abgeschmolzen und 22 h auf 172 °C erhitzt. Das Gemisch wird in 130 ml Benzol unter Durchleiten von Stickstoff bei 30 °C durch ein UVW-55-Filter mit einem Q-81-Brenner bis zur vollständigen Dimerisierung von überschüssigem **1a** belichtet. Man filtriert **5a** ab und isoliert nach präp. DC (300 g SiO_2 , Cyclohexan, 3 Entwicklungen) 344 mg (75%) **17c**, Schmp. 280–285 °C (nach Sublimation bei 200 °C/5 · 10⁻⁴ Torr und aus CH_3OH).

UV (CH_3CN): λ_{max} (ϵ) = 266.5 (1740), 272.5 (1980), 275 nm (sh, 1750). – ¹H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.71$ – 7.65 (2 Aromaten-H, m); 7.17 – 6.95 (14 Aromaten-H, m); 4.14 (H^{12} , d, $J = 2.5$ Hz); 4.11 (H^6 , d, $J = 9$ Hz); 4.08 (H^9 , d, $J = 2$ Hz); 2.56 (H^2 , br.d, $J = 5$, $\Delta\nu_{1/2} = 3.5$ Hz); 2.21 (H^7 , br.dd, $J = 9$; 5 Hz); 2.07 (H^1 , mAB, $J = 8.5$ Hz); 1.97 (H^8 , mBA, $J = 8.5$ Hz); 0.45 (H^{17} , br.d, $J = 14$, $\Delta\nu_{1/2} = 4$ Hz); -0.59 (H^{17} , dt, $J = 14$; 5 Hz).

$C_{33}H_{25}Cl$ (457.0) Ber. C 86.70 H 5.51 Cl 7.76 Gef. C 86.68 H 5.37 Cl 8.04

9-Chlor-4,5:10,11:13,14:15,16-tetrabenzopentacyclo[6.4.2^{3,6}.2^{9,12}.1^{2,7}.0]heptadeca-4,10,13,15-tetraen (**18**): 300 mg (1.2 mmol) **11a** und 600 mg (2.8 mmol) 9-Chloranthracen (**1c**) werden in einem Pyrexrohr unter Vakuum abgeschmolzen und 22 h auf 172 °C erhitzt. Man kristallisiert aus 80 ml Methanol um und erhält 300 mg (54%) **18**, Schmp. 223–224 °C. Aus der Mutterlauge wird überschüssiges **1c** bei 120 °C (5 · 10⁻⁴ Torr) absublimiert. Aus dem Rückstand lassen sich mit Methanol noch 140 mg (insgesamt 79%) **18** auskristallisieren.

UV (CH_3CN): λ_{max} (ϵ) = 259 (sh, 1200), 265.5 (1530), 271.5 (1970), 277 nm (1710). – ¹H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.60$ – 7.50 (2 Aromaten-H, m); 7.18 – 7.01 (12 Aromaten-H, m); 6.91 – 6.86 (2 Aromaten-H, m); 4.10 (H^{12} , d, $J = 3.2$ Hz); 4.10 (H^6 , d, $J = 9$ Hz); 4.07 (H^3 , d, $J = 9$ Hz); 2.58 (H^7 , br.dd, $J = 9$; 4.8 Hz); 2.29 (H^2 , br.dd, $J = 9$; 4.8 Hz); 2.23 (H^8 , mAB, $J = 8.5$ Hz); 2.11 (H^1 , mBA, $J = 8.5$ Hz); 0.40 (H^{17} , br.d, $J = 14$, $\Delta\nu_{1/2} = 4$ Hz); -0.62 (H^{17} , dt, $J = 14$; 4.8 Hz).

$C_{33}H_{25}Cl$ (457.0) Ber. C 86.70 H 5.51 Cl 7.76 Gef. C 86.59 H 5.46 Cl 7.93

4,5:11,12:14,15:16,17-Tetrabenzopentacyclo[7.4.2^{3,6}.2^{10,13}.0.0^{2,7}]heptadeca-4,11,14,16-tetraen (**19**): 490 mg (2.0 mmol) **12a** werden wie bei der Umsetzung von **11a** mit 800 mg (4.5 mmol) **1a** auf 172 °C erhitzt (64 h) und aufgearbeitet. Durch präp. DC werden 750 mg (88%) **19** erhalten, die man sublimiert (180 °C/5 · 10⁻⁴ Torr) und aus Methanol kristallisiert; Schmp. 245–247 °C.

UV (CH_3CN): λ_{max} (ϵ) = 251 (sh, 1110), 259 (sh, 1560), 264.5 (2450), 271.5 nm (3040). – ¹H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.30$ – 6.99 (16 Aromaten-H, m); 4.24 ($H^{3,13}$, d, $J = 2.5$ Hz); 3.84 ($H^{6,10}$, d, $J = 3.2$ Hz); 2.21 – 2.11 ($H^{1,2}$, m); 1.94 – 1.79 ($H^{7,9}$, m); 1.48 – 1.36 ($2H^8$, m).

$C_{33}H_{26}$ (422.5) Ber. C 93.80 H 6.20 Gef. C 93.57 H 6.00

5,6:13,14:18,19:20,21-Tetrabenzooheptacyclo[8.6.2^{4,7}.2^{12,15}.1^{2,9}.1^{11,16}.0.0^{3,8}]docosa-5,13,18,20-tetraen (**21**): 1.0 g eines Gemisches aus **11a** (445 mg, 1.82 mmol), **12a** (390 mg, 1.60 mmol) und **1a** (165 mg, 0.93 mmol)^{2b,8)} werden unter Vakuum in einem Pyrexrohr abgeschmolzen und 50 h auf 172 °C erhitzt. Durch präp. DC (300 g SiO_2 , Cyclohexan, 3 Entwicklungen) trennt man 53 mg (0.30 mmol) **1a**, 270 mg (1.11 mmol) **12a** und höhermolekulares Material von 560 mg eines Gemisches aus **21**, **17a** und **19** ab. Durch Kristallisation des Gemisches aus

Dichlormethan/Ethanol (1 : 10) werden 42 mg (0.09 mmol) **21** abgetrennt und durch Sublimation (220 °C/5 · 10⁻⁴ Torr) analysenrein erhalten; Schmp. > 340 °C (aus Dichlormethan).

UV (CH₃CN, 40 °C): λ_{max} (ε) = 261 (sh, 1550), 268 (sh, 2200), 271 (sh, 2500), 274 (2650), 277.5 nm (2350). – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 7.20–6.94 (16 Aromaten-H, m); 4.07 (H^{4,7}, br.s, Δν_{1/2} = 3.5 Hz); 4.01 (H^{12,15}, d, J = 8.8 Hz); 2.33 (H^{11,16}, br.dd, J = 9; 4.5 Hz); 1.99 (H^{1,10}, br.s, Δν_{1/2} = 4 Hz); 1.95–1.91 (H^{2,9}, m); 1.69–1.65 (H^{3,8}, m); 1.14 (1 H, mAB, J = 13.5 Hz); 0.88 (1 H, mBA, J = 13.5 Hz); 0.11 (1 H, mAB, J = 11 Hz); –0.41 (1 H, mBA, J = 11 Hz).

C₃₈H₃₂ (488.6) Ber. C 93.40 H 6.60 Gef. C 93.18 H 6.34

Aus der Mutterlauge werden **17a** und **19** bei 180 °C (5 · 10⁻⁴ Torr) absublimiert. Die Kristallisation aus Ethanol liefert 170 mg **17a**. Die zweite Mutterlauge enthält 195 mg **17a** (insgesamt 0.86 mmol) und 135 mg (0.32 mmol) **19**, die mittels präp. hplc (90% Methanol/Wasser) getrennt werden. Nebenprodukte geringer Ausb. (< 1%) deren UV-Spektren (CH₂Cl₂, λ_{max} = 348, 367, 388 nm) auf 9-Alkylanthracen-Strukturen hindeuten, wurden wegen der geringen Substanzmengen noch nicht charakterisiert.

Literatur und Fußnoten

- 1) Übersicht: *G. Kaupp*, Liebigs Ann. Chem. **1977**, 254; Lit.-Zit.
- 2) 2a) *G. Kaupp*, Chimia **25**, 230 (1971). – 2b) Liebigs Ann. Chem. **1973**, 844. – 2c) The Woodward-Hoffmann Rules and Thereafter, Univ. Freiburg 1974/75.
- 3) *N. D. Epiotis* und *R. L. Yates*, J. Org. Chem. **39**, 3150 (1974); Lit.-Zit.
- 4) Zum Begriff Diradikal vgl. *G. Kaupp*, *E. Teufel* und *H. Hopf*, Angew. Chem. **91**, 232 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 215 (1979).
- 5) *G. Kaupp* und *H.-W. Gräter*, Angew. Chem. **91**, 943 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 881 (1979).
- 6) *R. Calas*, *R. Lalande* und *P. Mauret*, Bull. Soc. Chim. Fr. **1960**, 144.
- 7) Weitere Auskünfte sind wahrscheinlich erst im Anschluß an zahlreiche direkt spektroskopische 1,4-Diradikal-Nachweise zu gewinnen (vgl. Lit.⁴⁾), die aber in der Regel erst unterhalb 77K gelingen dürften. Wir planen derartige Versuche.
- 8) *G. Kaupp*, Angew. Chem. **84**, 718 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 718 (1972).
- 9) *G. Kaupp* und *R. Dyllick-Brenzinger*, Angew. Chem. **86**, 523 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 478 (1974).
- 10) *G. Kaupp* und *E. Teufel*, J. Chem. Res. (M) **1978**, 1301; (S) **1978**, 100.
- 11) *N. C. Yang*, *K. Srinivasachar*, *B. Kim* und *J. Libman*, J. Am. Chem. Soc. **97**, 5006 (1975); zur Produktverteilung bei der Photoaddition von **1a** an 1,3-Cyclohexadien siehe oben und Lit.^{1,2c,5)}.
- 12) Bei den Additionen von **9** an **1*** sind auch die Produkte der substituierenden Addition 9-X,10-(1-cyclopentadienyl)-9,10-dihydroanthracen zu erwarten [entsprechende Addukte bei *G. Kaupp* und *M. Stark*, Angew. Chem. **90**, 803 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 758 (1978)], jedoch müßten sich diese Produkte wegen ihrer vermutlich hohen Additionsfreudigkeit weiter umwandeln.
- 13) Die im Vergleich zu **12a** schnelleren thermischen Umwandlungen von **11a** beruhen fast ausschließlich auf Unterschieden in den Frequenzfaktoren⁹⁾.