

Dispirocyclobutane und Propellane aus 1,2-Bisenollactonen

Gerd Kaupp* und Dieter Schmitt

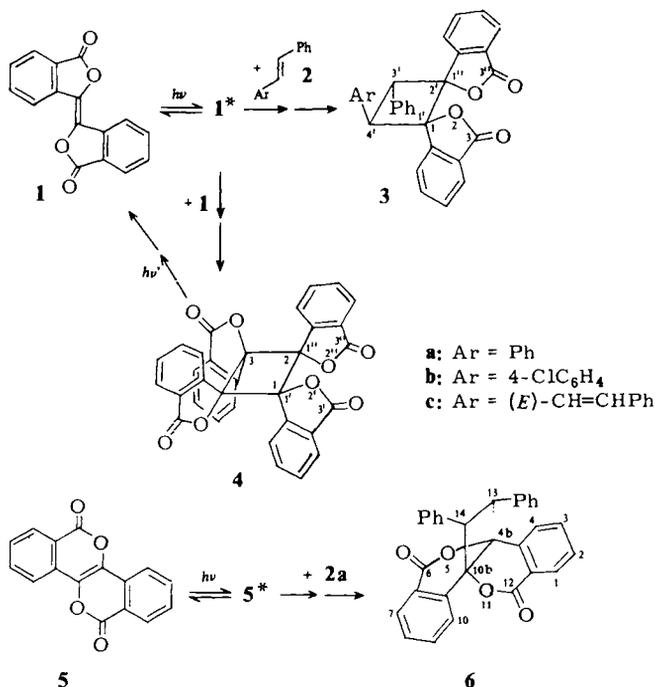
Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg,
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg

Eingegangen am 30. Dezember 1980

Dispirocyclobutanes and Propellanes from 1,2-Bisenollactones

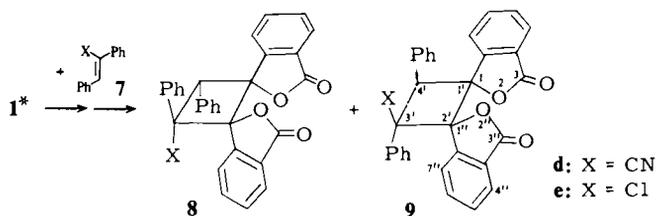
Electronically excited biphthalidylidene (**1**) and isocoumarino-isocoumarin (**5**) are trapped by electron-poor stilbenes and by 1,3-dienes to give the dispirocyclobutanes **3**, **8**, **9**, **11**, **12** and the heterocyclic [4.4.2]propellanes **6** and **14**, resp. The unusual tetraspirocyclobutane **4** is formed upon photodimerization of **1** as a by-product. The structures of the products have been established primarily by high-field $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy and in part by chemical transformations.

Dispirocyclobutane lassen sich durch Photodimerisierung konjugierter Alkene mit exocyclischen Doppelbindungen synthetisieren¹⁾. Ein weiterer Syntheseweg sollte in [2 + 2]-Photoadditionen beidseitig exocyclischer Alkene an acyclische Alkene bestehen können. So legen die Erfahrungen bei Propellansynthesen über Diradikale²⁾ aus tetrasubstituierten endocyclischen Alkenen



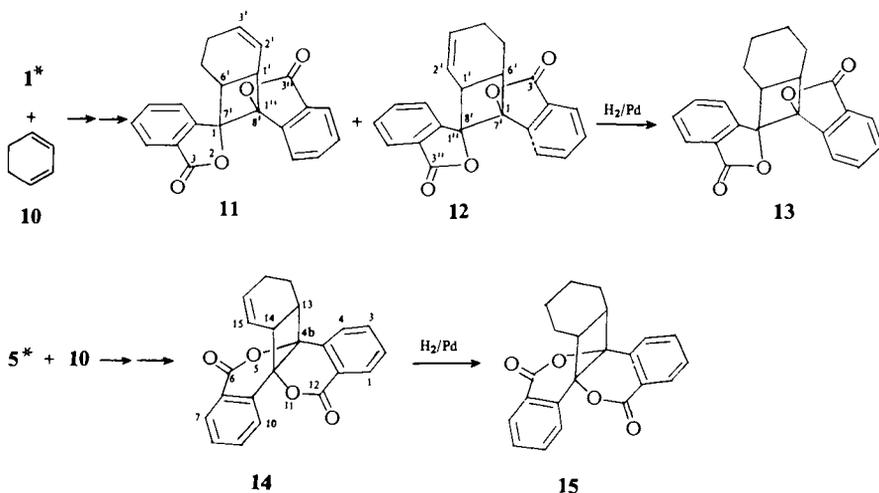
und Stilbenen auch hier die Nutzung elektrostatischer Effekte nahe. Wir berichten über die Synthese von Verbindungen mit dem Ringerüst des Anemonins³⁾ und dazu isomerer Propellane. Dabei werden die elektronisch angeregten Doppelbindungen der 1,2-Bisenoallactone **1**⁴⁾ und **5**⁵⁾ von Stilbenen oder 1,3-Dienen abgefangen und es konkurriert die Photodimerisierung von **1** zum Tetraspirocyclobutan **4** mit ungewöhnlicher symmetrischer Molekülstruktur.

Die intensive selektive Belichtung von Biphtalidyliden (**1**) in Gegenwart der Stilbene **2a, b, c** führt mit guten Ausbeuten stereospezifisch zu den substituierten Dispirocyclobutanen **3**. Daneben entstehen geringe Mengen von Polymeren und **4**. Gleichzeitig verlaufen sensibilisierte *trans* = *cis*-Isomerisierungen der Stilbene **2**⁶⁾. Deutlich langsamer gelingt die Synthese des Propellans **6** aus Isocumarino-isocumarin (**5**) und **2a**. Diese Reaktionen profitieren von polaren Effekten, denn mit den elektronenreicheren Reagenzien 4-Methoxy- oder 4,4'-Dimethoxystilben und **1** lassen sich auch bei längerdauernder Belichtung keine [2 + 2]-Addukte nachweisen. Die Photoaddition gelingt aber trotz zunehmender sterischer Hinderung, wenn **7d, e** als Abfangreagenzien für **1**^{*} eingesetzt werden (daneben Bildung von **4**).



Während **7e** weitgehend regioselektiv reagiert, gibt es bei **7d** im Widerstreit sterischer und elektrostatischer Effekte zwei Addukte **8d** und **9d**.

Trotz offensichtlich geringer Quantenausbeuten und Behinderung durch *trans* = *cis*-Isomerisierungen sind diese Photoadditionen präparativ brauchbar, da **1** und **5** für sich allein bemerkenswert photostabil sind (s. exp. Teil). Dies läßt sich auch zur Synthese der [2 + 2]-Addukte **11/12** und **14** nutzen. Dabei fällt auf, daß (wie auch bei **2c**) keine [4 + 2]-Addukte nachgewiesen werden können und daß 1,3-Cyclohexadien (**10**) nur mit **5**^{*} (aber nicht mit **1**^{*}) regioselektiv reagiert.



Tab. 1. 250 MHz- ¹H-NMR-Daten in CDCl₃ bei 22 °C (δ-Werte, Kopplungskonstanten *J* (Hz))

Verb.	Benzogruppen-H	Phenyl-H (Sechsring-H)	Vierling-H
1	8.33–8.28 (2H), 8.06–8.01 (2H), 7.89–7.83 (2H), 7.69–7.63 (2H)	–	–
4	8.52–8.48 (4H), 7.85–7.77 (4H), 7.74–7.69 (4H), 7.59–7.52 (4H)	–	–
3a	8.14–8.10 (2H), 7.82–7.71 (4H), 7.58–7.50 (2H)	7.29–7.22 (6H), 7.13–7.07 (4H)	5.06 (2H, s)
3b	8.14–8.09 (2H), 7.82–7.72 (4H), 7.58–7.50 (2H)	7.30–7.21 (5H), 7.13–7.03 (4H)	5.01 (2H, s)
3c^a	8.13–8.08 (1H), 8.04–8.00 (1H), 7.81–7.70 (4H), 7.56–7.48 (2H)	7.36–7.17 (8H), 7.16–7.10 (2H)	4.72 (3'-H, AB, <i>J</i> = 11.5), 4.52 (4'-H, dBA, <i>J</i> = 11.5; 7.5) 5.41 (1H, s)
8d	8.64–8.59 (1H), 8.02–7.98 (1H), 7.94–7.87 (1H), 7.83–7.78 (2H), 7.78–7.71 (1H), 7.71–7.64 (1H), 7.60–7.54 (1H)	7.47–7.42 (2H), 7.42–7.33 (6H), 7.18–7.13 (2H)	–
8e^b	8.56–8.50 (1H), 8.01–7.95 (1H), 7.84–7.76 (3H), 7.74–7.67 (1H), 7.67–7.60 (1H), 7.57–7.50 (1H)	7.48–7.41 (2H), 7.37–7.29 (6H), 7.16–6.92 (2H)	5.62 (1H, s)
9d	8.30–8.25 (1H), 7.91–7.86 (1H), 7.82–7.78 (1H), 7.74–7.66 (1H), 7.62–7.55 (1H), 7.49–7.38 (2H), ca. 7.28–7.20 (1H)	ca. 7.28–7.20 (4H), 7.19–7.12 (3H), 7.10–7.03 (3H)	5.37 (1H, s)
11^c	ca. 8.02–7.44 (8H)	6.33–6.24 (1H, mAB, <i>J</i> = 10), 5.67–5.57 (1H, mBA, <i>J</i> = 10), 2.73–2.56 (1H), ca. 2.33–1.70 (3H)	3.72–3.62 (1'-H, mAB, <i>J</i> = 10), 3.56–3.46 (6'-H, mBA, <i>J</i> = 10)

Tab. 1 (Fortsetzung)

Verb.	Benzogruppen-H	Phenyl-H (Sechsring-H)	Vierring-H
12 ^{c)}	ca. 8.02–7.44 (8H)	6.21–6.12 (1H, mAB, $J = 10$), 5.61–5.52 (1H, mBA, $J = 10$), 2.60–2.43 (1H), ca. 2.33–1.70 (3H)	3.92–3.84 (1'-H, mAB, $J = 9$), 3.25–3.14 (6'-H, mBA, $J = 9$)
13	8.02–7.95 (1H), 7.89–7.82 (1H), 7.72–7.54 (4H), 7.47–7.37 (2H)	3.61–3.49 (1H, m, $J = 8$ u. a.), 2.94 (1H, ddd, $J = 12$; 8.5; 8), 2.46–2.26 (1H, mddd, $J = 12$; 12; 3), 1.87–1.65 (3H), 1.65–1.42 (3H), 1.24–1.03 (1H)	
5	8.43–8.38 (2H), 8.17–8.12 (2H), 7.96–7.90 (2H), 7.73–7.67 (2H)	–	–
6	8.40–8.35 (2H), 7.56–7.48 (2H), 7.42–7.34 (2H), 7.03–6.98 (2H)	7.25–7.13 (6H), 6.96–6.90 (4H)	4.09 (2H, s)
14	8.32–8.22 (2H), 7.91–7.70 (3H), 7.64–7.52 (3H)	5.86–5.73 (15-H + 16-H), 2.05–1.89 (17-H + 18-H), 1.89–1.71 (17'-H), 1.43–1.25 (18'-H, m, $J = 12$ u. a.)	3.23–3.15 (14-H, m, $J = 10$; 2.5 u. a.), 2.90 (13-H, ddd, $J = 12$; 10; 6.5)
15	8.34–8.30 (1H), 8.28–8.24 (1H), 7.89–7.73 (4H), 7.65–7.54 (2H)	2.89–2.71 (2H), 2.09–1.88 (2H), 1.64–1.42 (2H), 1.37–1.18 (2H), 1.07–0.89 (1H), 0.38–0.19 (15-H)	

a) Olefin-H: $\delta = 6.58$ (1H, AB, $J = 16$); 6.41 (1H, dBA, $J = 16$; 7.5). – b) Die Stereochemie eines mit geringer Ausbeute (< 1%) entstandenen Isomeren (Schmp. 255–257 °C) konnte noch nicht geklärt werden. – c) Dem Spektrum eines 2:1-Gemischs von 11 und 12 entnommen.

Die Konstitution und Stereochemie der Photoaddukte wird durch ihre analytischen und spektroskopischen (insbesondere Hochfeld- $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie, s. Tab. 1) Daten sowie die der Hydrierungsprodukte **13** und **15** belegt. So läßt sich die Symmetrie von **3a** (sehr ähnlich **3b**), **4** und **6** klar erkennen, und die Asymmetrie der Hydrierungsprodukte **13** und **15** weist **11**, **12** und **14** als $[2 + 2]$ - aber nicht $[4 + 2]$ -Addukte aus. Aus den Spektren von **3c**, **8** und **9** sind durch Vergleich mit den anderen Spektren der Tab. 1 Vierringstruktureinheiten mit je zwei *trans*-Spirogruppen zu erschließen. Für **3c** ist das mit der großen Olefin-H-Kopplungskonstanten und dem $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zusätzlich belegt. Die restlichen stereochemischen Details an den Vierringen werden in den konformativ weitgehend festgelegten Verbindungen eindeutig anhand der magnetischen Anisotropie-Effekte⁷⁾ geklärt. So erfahren die Benzogruppen-H in **4** – das wie die anderen $[2 + 2]$ -Photoaddukte photolabil ist und zu 2 Molekülen **1** zerfällt – jeweils von beiden Seiten den Einfluß der Lacton-Gruppierungen. In **3a**, **b**, **c** ist keines der Aromaten-H-Signale zu auffällig hohem Feld verschoben. Bei **11**, **12** und **14** werden die Vierring-, Olefin- und Methylen-H-Signale von den Benzo- bzw. Lacton-Resten – wie erwartet – unterschiedlich beeinflußt (s. Tab. 1). Bei **6** beobachtet man zu hohem Feld verschobene Benzogruppen- und Phenyl-H-Signale, d. h. die Benzolringe müssen versetzt übereinander stehen, und schließlich gelingt die Unterscheidung von **8d** (sehr ähnlich **8e**) und **9d** aufgrund der Tieffeldverschiebung durch $\text{C}\equiv\text{N}^{\text{8)}$ (Cl)⁹⁾ auf ein Benzogruppen-H-Signal in **8**, während in **9d** das (von der Nitrilgruppe entfernt stehende) $7''\text{-H}$ unter dem Einfluß der $3'$ -Phenylgruppe bei ziemlich hohem Feld zur Resonanz kommt.

Angesichts der sehr langsamen Photoreaktionen sind hier kaum sichere mechanistische Aussagen möglich. Die elektrostatische Wirkung und die gegenseitige *trans*-Stellung der Phenylgruppen in allen Addukten von **2** und **7** stehen aber im Einklang mit dem üblichen Diradikalmechanismus ohne erzwungene interne Rotation¹⁰⁾ bei derartigen $[2 + 2]$ -Reaktionen²⁾. Bei den Reaktionen von **10** erscheint in den primär gebildeten Diradikalen die Elektronenüberlappung für die Vierringbildung besser als für eine (nicht beobachtete) Sechsringbildung (vgl. Hybridisierungseffekt⁹⁾). Die sterischen Verhältnisse bei der Annäherung der Reaktionspartner sind laut Molekülmodell in allen beschriebenen Kombinationen schwierig und können offenbar nur durch die elektrostatischen Anziehungen überwunden werden. Hierfür spricht vor allem auch die bevorzugte Bildung von **9d**, aus **1*** und **7d**, jedoch sind quantitative Abschätzungen auch dadurch erschwert, daß das Ausmaß der Diradikal-Zerfallsreaktionen (in die Komponenten) noch nicht vorhergesehen werden kann.

Da beidseitig exocyclische Doppelbindungen wie in **1** für die Farbe und Stabilität zahlreicher Farbstoffe (z. B. Indigo) eine besondere Bedeutung haben, sollen künftige Versuche zeigen, ob sich nach dem obigen Reaktionsschema weitere Dispirocyclobutane synthetisieren lassen und ob polaritätsgefördert auch Tetraspirocyclobutane wie **4** entstehen.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Wissenschaftlichen Gesellschaft Freiburg, Breisgau* unterstützt. Herrn Dr. D. Hunkler danken wir für die Messung der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Gerät nach Tottoli (Fa. Büchi); oberhalb 250°C mit Heizmikroskop gemessen. – IR-, UV-, $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ -, Fluoreszenz-Spektren, präp. Schichtchromatographie (DC), Hochdruckflüssigchromatographie (hplc), katalytische Hydrierungen, Bestrahlungseinrichtungen und Mikroanalysen: s. Lit.⁹⁾.

(*E*)-3-[3-Oxo-1(3*H*)-isobenzofuranyliden]-1(3*H*)-isobenzofuranon⁴⁾ (**1**): UV (CH_2Cl_2): λ_{max} ($\lg\epsilon$) = 242 (sh, 4.03), 252 (sh, 4.18), 254 (sh, 4.20), 257 (4.21), 266 (sh, 4.04), 281 (sh, 3.90), 291

Chem. Ber. 114 (1981)

(4.09), 298 (sh, 4.08), 303 (4.15), 312 (4.04), 321 (sh, 4.06), 325 (sh, 4.10), 344 (sh, 4.38), 354 (sh, 4.47), 359 (4.50), 369 (sh, 4.42), 376 nm (sh, 4.38). – Fluoreszenz (CH_2Cl_2): an der Nachweisgrenze.

[2]Benzopyrano[4,3-c][2]benzopyran-6,12-dion⁵⁾ (5): UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 235 (4.33), 241 (sh, 4.15), 248 (sh, 4.11), 251 (sh, 4.17), 253 (4.19), 259 (4.20), 289 (sh, 3.79), 300 (4.05), 311.5 (4.17), 340 (4.11), 354 (4.18), 373.5 nm (4.05). – Fluoreszenz (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}^{\text{korrt}}$ = 387, 407, 423, 445 (sh), 465 nm (sh).

Allgemeine Belichtungsvorschrift: 300 mg (1.14 mmol) **1** bzw. **5** und 15 mmol des Stilbenderivats (**2**, **7**) oder 10 g (125 mmol) **10** werden in 350 ml Dichlormethan unter N_2 bei 20–25 °C mit einem Quecksilberhochdruckbrenner (Hanovia 450 W) durch ein Kupfernitratfilter ($\lambda > 360$ nm) belichtet, bis alles **1** (**5**) verbraucht ist (UV-Kontrolle) [bei der Umsetzung von **1** mit **2a** und **2b** fügt man nach 20 h Belichtung weitere 300 mg **1** zu und belichtet nochmals 20 h]. Nach dem Einengen auf ca. 30 ml [bei **2a** und **2b** auf 60 ml] wird polymeres Material abfiltriert. Aus dem Filtrat gewinnt man die Addukte durch Kristallisation oder präp. DC und Kristallisation. Bei den länger dauernden Belichtungen von **1** müssen merkliche Mengen **4** abgetrennt werden.

[1R-(1 α ,2 β ,3 α ,4 β)]-Tetrspirop[cyclobutan-1,1'(3'H):2,1''(3''H):3,1'''(3'''H):4,1''''(3''''H)]-trakis(isobenzofuran)-3',3'',3''',3''''-tetraon (**4**): 300 mg (1.14 mmol) **1** in 200 ml Dichlormethan und 150 ml Ethanol werden entsprechend der allgemeinen Vorschrift 60 h belichtet. Man filtriert 92 mg (30%) eines sehr schwerlöslichen (offenbar polymeren) farblosen Festproduktes [Schmp. > 360 °C; IR (KBr): 1785 cm^{-1} (C=O); große Ähnlichkeit mit dem Spektrum von **4**] ab und erhält aus dem Filtrationsrückstand nach präp. DC (300 g SiO_2 , CH_2Cl_2) 117 mg (39%) **4** (ein Ethanol-Abfangprodukt ist ¹H-NMR-spektroskopisch nicht nachzuweisen), Schmp. 352–354 °C (Ethanol). – IR (KBr): 1790 cm^{-1} (C=O). – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 262 (sh, 3.57), 270 (sh, 3.76), 277 (3.93), 285 nm (3.99).

$\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{O}_8$ (528.5) Ber. C 72.73 H 3.05 Gef. C 72.97 H 2.93

Die Belichtung von **4** in Dichlormethan (in UV-Küvette, $\lambda = 253.7$ nm) bildet sehr schnell **1** zurück (UV-Nachweis).

[1'R-(1' α ,2' β ,3' β ,4' α)]-3',4'-Diphenyldispiro[isobenzofuran-1(3H),1'-cyclobutan-2',1''(3''H)-isobenzofuran]-3,3''-dion (**3a**): **1** und **2a**; Belichtungsdauer: 2 mal 20 h; 12 mg (2%) Polymeres; aus 40 ml Tetrachlormethan kristallisieren 0.79 g (78%) **3a**, Schmp. 212–214 °C (Toluol). Präp. DC der CCl_4 -Mutterlauge (300 g SiO_2 , CH_2Cl_2) gibt *cis*-Stilben, **2a** und weitere 0.17 g (zusammen 95%) **3a**. – IR (KBr): 1780 cm^{-1} (C=O); zahlreiche Unterschiede zum publizierten Spektrum eines Photodimeren von 3-Benzylidenphthalid mit Schmp. 219–220 °C¹¹⁾.

$\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (444.5) Ber. C 81.06 H 4.54 Gef. C 81.24 H 4.51

[1'R-(1' α ,2' β ,3' β ,4' α)]-4'-(4-Chlorphenyl)-3'-phenyldispiro[isobenzofuran-1(3H),1'-cyclobutan-2',1''(3''H)-isobenzofuran]-3,3''-dion (**3b**): **1** und **2b**; Belichtungsdauer: 2 mal 29 h; 30 mg (5%) Polymeres; präp. DC (300 g SiO_2 , Cyclohexan) gibt 1.53 g (48%) *cis*-4-Chlorstilben, 0.90 g (28%) **2b**, geringe Anteile an Nebenprodukten und 0.98 g (90%) **3b**, Schmp. 230–231 °C (CCl_4). – IR (KBr): 1780 cm^{-1} (C=O).

$\text{C}_{30}\text{H}_{19}\text{ClO}_4$ (478.9) Ber. C 75.23 H 4.00 Gef. C 75.12 H 3.92

[1'R-(1' α ,2' β ,3' β ,4' α)]-3'-Phenyl-4'-(*trans*-2-phenylethenyl)dispiro[isobenzofuran-1(3H),1'-cyclobutan-2',1''(3''H)-isobenzofuran]-3,3''-dion (**3c**): **1** und **2c**; Belichtungsdauer 30 h; präp. DC (300 g SiO_2 , Benzol/Cyclohexan = 1:1 und 200 g SiO_2 , CH_2Cl_2) gibt stereoisomere 1,4-Diphenyl-1,3-butadiene, 20 mg (7%) **4** und 465 mg (87%) **3c**, Schmp. 238–240 °C (Ethanol). – IR (KBr): 1770 cm^{-1} (C=O). – ¹³C-NMR (20 MHz, CDCl_3): δ = 168.4; 168.2; 144.5; 144.0; 136.2; 135.2; 134.8 (2C); 134.4; 130.4 (2C); 128.7 (2C); 128.6 (2C); 128.3; 128.1; 127.8; 127.6 (2C);

126.6 (2C); 126.0; 125.6 (2C); 124.8; 124.6; 122.8; 92.2; 92.0; 53.3 (d, $J = 136$ Hz); 51.5 (d, $J = 136$ Hz).

$C_{32}H_{22}O_4$ (470.5) Ber. C 81.69 H 4.71 Gef. C 81.62 H 4.57

Belichtungsversuche von 1 in Gegenwart von 4-Methoxy- und 4,4'-Dimethoxystilben: Nach der allgemeinen Vorschrift lassen sich bei Belichtungsdauern von 150 bzw. 70h keine [2 + 2]-Cycloaddukte zwischen den Partnern 1H -NMR-spektroskopisch nachweisen (< 4%).

[1'R-(1' α ,2' β ,3' β ,4' β)]- (**9d**) und [1'R-(1' α ,2' β ,3' α ,4' α)]-3'-Cyan-3',4'-diphenyldispiro[isobenzofuran-1(3H),1'-cyclobutan-2',1''(3''H)-isobenzofuran]-3,3''-dion (**8d**): **1** und **7d**; Belichtungsdauer 70h; 40 mg (13%) Polymeres; präp. DC (300 g SiO₂, Benzol/Cyclohexan = 1:1 und 200 g SiO₂, CH₂Cl₂) gibt **7d** (E- und Z-), 26 mg (9%) **4** und 400 mg eines Gemischs (2.6:1) **9d** (54%) / **8d** (21%). Aus Toluol kristallisieren 210 mg **9d**, Schmp. 270–271 °C. Aus der Mutterlauge wird durch präp. DC (200 g SiO₂, CH₂Cl₂, Mehrfachentwicklung) weiteres **9d** und **8d**, Schmp. 275–276 °C (Ethanol), isoliert.

9d: IR (KBr): 2230 (C≡N); 1780 cm⁻¹ (C=O).

8d: IR (KBr): 2230 (C≡N); 1780 cm⁻¹ (C=O).

$C_{31}H_{19}NO_4$ (469.5) Ber. C 79.30 H 4.05 N 2.98

9d: Gef. C 79.00 H 3.85 N 3.13

8d: Gef. C 79.32 H 3.93 N 2.79

[1'R-(1' α ,2' β ,3' α ,4' α)]-3'-Chlor-3',4'-diphenyldispiro[isobenzofuran-1(3H),1'-cyclobutan-2',1''(3''H)-isobenzofuran]-3,3''-dion (**8e**): **1** und **7e**; Belichtungsdauer 79h; 93 mg (31%) Polymeres; präp. DC (300 g SiO₂, CH₂Cl₂) gibt **7e** (E- und Z-), 40 mg unverbrauchtes **1**, 87 mg (29%) **4**, Spuren (< 1%) eines 1:1-Addukts ungeklärter Stereochemie und 101 mg (19%) **8e**, Schmp. 255–257 °C (Ethanol). – IR (KBr): 1780 cm⁻¹ (C=O).

$C_{30}H_{19}ClO_4$ (478.9) Ber. C 75.24 H 4.00 Gef. C 74.93 H 3.69

[1'R-(1' α ,6' α ,7' β ,8' α)]- (**11**) und [1'R-(1' α ,6' α ,7' α ,8' β)]-Dispiro[isobenzofuran-1(3H),7'-bicyclo[4.2.0]oct-2-en-8',1''(3''H)-isobenzofuran]-3,3''-dion (**12**): **1** und **10**; Belichtungsdauer 20h; präp. DC (200 g SiO₂, CH₂Cl₂) gibt 195 mg (50%) eines Gemischs (2:1) von **11** und **12** (kristallisiert aus Ethanol, Schmp. 189–191 °C nach Sintern ab 170 °C), das durch Kristallisation, weitere DC oder hplc (70% CH₃OH, 7 μ m LiChrosorb RP-18) nicht zu trennen war. Weitere 1:1-Addukte unter Erhaltung der Phthalid-Ringe lassen sich 1H -NMR-spektroskopisch nicht nachweisen.

11 + **12** (Verhältnis 2:1): IR (KBr): 1770 cm⁻¹ (C=O).

$C_{22}H_{16}O_4$ (344.4) Ber. C 76.73 H 4.68 Gef. C 76.48 H 4.40

[1'R-(1' α ,6' α ,7' β ,8' α)]-Dispiro[isobenzofuran-1(3H),7'-bicyclo[4.2.0]octan-8',1''(3''H)-isobenzofuran]-3,3''-dion (**13**): 100 mg (0.29 mmol) des 2:1-Gemischs von **11** und **12** werden nach Zugabe von 40 mg Pd/C (5proz.) in 40 ml Essigester bis zur Aufnahme von 7 ml Wasserstoff hydriert. Nach der Filtration erhält man 100 mg (100%) eines einzigen Produkts **13**, Schmp. 191 °C (Sublimation bei 120 °C/5 · 10⁻⁴ Torr). – IR (KBr): 1770 cm⁻¹ (C=O).

$C_{22}H_{18}O_4$ (346.4) Ber. C 76.29 H 5.24 Gef. C 76.17 H 5.46

4b,10b-Dihydro-13-syn,14-anti-diphenyl-4b,10b-ethano[2]benzopyrano[4,3-c][2]benzopyran-6,12-dion (**6**): **5** und **2a**; Belichtungsdauer 10d; 150 mg (50%) unverbrauchtes **5**; präp. DC (300 g SiO₂, CH₂Cl₂) gibt cis-Stilben, **2a** und 68 mg (13%) **6**, Schmp. 230–232 °C (Toluol). Isomere Addukte lassen sich in den weiteren Fraktionen nicht nachweisen (< 1%). – IR (KBr): 1730 cm⁻¹ (C=O).

$C_{30}H_{20}O_4$ (444.5) Ber. C 81.06 H 4.54 Gef. C 81.04 H 4.27

4b,10b,13,14,17,18-Hexahydro-4b,10b-benzo[2]benzopyrano[4,3-c][2]benzopyran-6,12-dion (**14**): **5** und **10**; Belichtungsdauer 100h; präp. DC (200 g SiO₂, CH₂Cl₂) gibt 191 mg (49%) **14**,

Schmp. 187–189°C (Toluol). Weitere 1:1-Cycloaddukte lassen sich in den weiteren DC-Fractionen ¹H-NMR-spektroskopisch nicht nachweisen (< 4%). – IR (KBr): 1720 cm⁻¹ (C=O).

C₂₂H₁₆O₄ (344.4) Ber. C 76.73 H 4.68 Gef. C 76.79 H 4.51

4b, 10b-Dihydro-4b, 10b-cyclohexano[2]benzopyrano[4,3-c][2]benzopyran-6, 12-dion (15): 100 mg (0.29 mmol) 14 werden nach Zugabe von 50 mg Pd/C (5proz.) in 40 ml Essigester erschöpfend hydriert. Man filtriert mit Dichlormethan über 20 g Kieselgel und isoliert 71 mg (71%) 15, Schmp. 175–176°C (Ethanol). – IR (KBr): 1720 cm⁻¹ (C=O).

C₂₂H₁₈O₄ (346.4) Ber. C 76.29 H 5.24 Gef. C 76.30 H 5.00

-
- 1) Übersicht: G. Kaupp, in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. IV/5a, S. 278 ff., Thieme, Stuttgart 1976.
 - 2) G. Kaupp und M. Stark, Chem. Ber. 114 (1981), im Druck; Angew. Chem. 90, 803 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 17, 758 (1978).
 - 3) I. L. Karle und J. Karle, Acta Crystallogr. 20, 555 (1966).
 - 4) F. Ramirez, J. S. Ricci, H. Tsuboi, J. F. Marecek und H. Yamanaka, J. Org. Chem. 41, 3909 (1976).
 - 5) C. W. Bird und D. Y. Wong, Tetrahedron 31, 31 (1975).
 - 6) Für den Sensibilisierungsmechanismus gibt es mehrere Möglichkeiten: z. B. G. Kaupp, Angew. Chem. 84, 259 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 11, 313 (1972).
 - 7) Z. B. B. I. Ionin und B. A. Erskov, NMR Spectroscopy in Organic Chemistry, S. 78 ff., Plenum Press, New York 1970; H. Günther, NMR-Spektroskopie, S. 77 ff.; 369, Thieme, Stuttgart 1973.
 - 8) G. Kaupp und D. Schmitt, Chem. Ber. 114, 1567 (1981).
 - 9) G. Kaupp und H.-W. Grüter, Chem. Ber. 113, 1458 (1980).
 - 10) G. Kaupp, M. Stark und H. Fritz, Chem. Ber. 111, 3624 (1978).
 - 11) E. V. Blackburn und C. J. Timmons, J. Chem. Soc. C 1970, 172; auch das 3-Benzyliden-phthalid-Dimere mit Schmp. 294–296°C [M. J. Jorgenson, J. Org. Chem. 28, 2929 (1963)] hat eine andere Konstitution.

[423/80]