

## Cyclovinylge Additionen von 1,3-Diphenylbenzo[c]furan an 1,3,5-Cycloheptatrien

Gerd Kaupp\*, Heinz-Willi Grüter und Eberhard Teufel

Fachbereich Chemie – Organische Chemie – der Universität Oldenburg,  
Postfach 2503, D-2900 Oldenburg

Eingegangen am 5. Mai 1982

1,3-Diphenylbenzo[c]furan (**1**) reagiert thermisch mit 3,4-Dimethylencyclobuten (**2**) und 1,3,5-Cycloheptatrien (**5**) zu *exo*- und *endo*-Diels-Alder-Addukten. Die Reaktion von **1** mit Kaliumcycloheptatrienid führt über das Anionzwischenprodukt **12** bei tiefer Temperatur zu Substitutionsaddukten (**13**, **14**), bei höherer Temperatur dagegen zum [4 + 2]-Ringschluß (**15**). Die Photoaddition von **1** an **5** führt abweichend von Literaturangaben zu den *exo*- und *endo*-[4 + 2]-, *endo*-[4 + 6]-, *exo*-[4 + 4]- und *cis*-1,4(1,3)-Substitutions-Addukten **7**, **6**, **16**, **17** und **14**, deren Konstitution <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch sowie z. T. durch chemische Umwandlungen belegt wird und deren Bildung auf der Grundlage des bewährten Diradikalmechanismus gedeutet werden kann. Die *endo*-/*exo*-Isomerisierung von **16** zu **19** gelingt solvolytisch. Durch suprafaciale thermische 1,3-Alkylverschiebungen entstehen aus **17** die Produkte **7** und **16**. Weitere *exo*- und *endo*-[4 + 2]- sowie [4 + 4]-Additionen von **1** werden mit Maleinsäure-dimethylester (**23**, **24**) und Anthracen (**26**) erreicht.

### Cyclovinylous Additions of 1,3-Diphenylbenzo[c]furan to 1,3,5-Cycloheptatriene

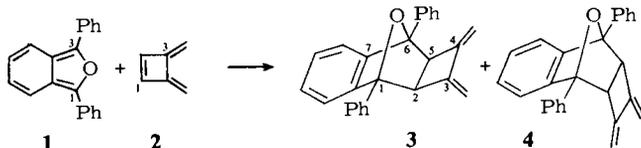
1,3-Diphenylbenzo[c]furan (**1**) reacts thermally with 3,4-dimethylenecyclobutene (**2**) and 1,3,5-cycloheptatriene (**5**) to give *exo*- and *endo*-Diels-Alder adducts. The reaction of **1** with potassium cycloheptatrienide leads to substitutive adducts (**13**, **14**) at low temperature, but to [4 + 2]-ring closure (**15**) at higher temperatures, *via* the anionic intermediate **12**. The photoaddition of **1** to **5** gives the *exo*- and *endo*-[4 + 2]-, *endo*-[4 + 6]-, *exo*-[4 + 4]-, and *cis*-1,4(1,3)-substitutive adducts **7**, **6**, **16**, **17**, and **14** in divergence to recent literature data. The structures of the products are elucidated by <sup>1</sup>H NMR spectra and in part by chemical transformations, their formation can be interpreted in terms of the approved diradical mechanism. The *endo*-/*exo*-isomerization of **16** into **19** proceeds solvolytically. The products **7** and **16** are formed out of **17** by suprafacial thermal 1,3-alkyl shifts. Further *exo*- and *endo*-[4 + 2]- as well as [4 + 4]-additions of **1** are achieved with dimethyl maleate (**23**, **24**) and anthracene (**26**), resp.

Thermische und photochemische Cycloadditionen von 1,3-Diphenylbenzo[c]furan (**1**) mit 1,3,5-Cycloheptatrien (**5**) gaben Anlaß zu umfangreichen theoretischen Spekulationen. So wurde versucht, die sog. *endo*-Regel bei Diels-Alder-Additionen zu bestätigen und zu begründen<sup>1</sup>. Aus Photolyseergebnissen<sup>2</sup> schienen sich überraschende Exciplex- und Triplettmechanismen herleiten zu lassen<sup>1</sup>. Da diese Interpretationen zahlreichen präparativen<sup>3,4</sup> und mechanistischen Ergebnissen<sup>5</sup> widersprachen, die an weniger komplizierten und somit übersichtlicheren Beispielen gewonnen wurden,

haben wir die Additionen von **1** an **5** auch im Zusammenhang mit den Reaktionen von **2**, **11**, **22** und **25** erneut untersucht. Mehrere Literaturangaben<sup>1,2)</sup> müssen im Einklang mit unseren früheren Erfahrungen<sup>4,5)</sup> richtiggestellt werden.

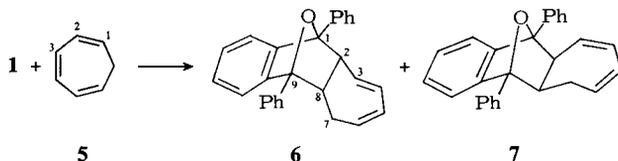
### [4 + 2]-Cycloadditionen von 3,4-Dimethylcyclobuten (**2**) an 1,3-Diphenylbenzo[c]furan (**1**)

Das konjugierte Trien **2** addiert sich schon bei 20–25 °C mit seiner zentralen (endocyclischen) Doppelbindung an **1**. Die exocyclischen Doppelbindungen von **2** bleiben erhalten, und man isoliert ausschließlich die Diels-Alder Addukte **3** und **4** im Verhältnis 10:1. Die sog. *endo*-Regel wird also wie in früheren Fällen thermischer Diels-Alder-Reaktionen<sup>4)</sup> nicht befolgt. Die Konstitution und stereochemische Zuordnung von **3** und **4** wird von den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (s. Exp. Teil) eindeutig belegt. Wie erwartet, kommen die *endo*-ständigen 2-, 5-H von **3** bei einem deutlich kleineren  $\delta$ -Wert ( $\Delta = 0.38$  ppm) zur Resonanz als die vom Brückensauerstoff tieffeldverschobenen der 2-, 5-H in **4**. Zusätzlich wird die Konstitution **3** durch die Photo-Retro-Diels-Alder Reaktion<sup>4)</sup> (Nachweis von **1**, s. Exp. Teil) gesichert. Es kann erwartet werden, daß auch andere konjugierte Triene wie z. B. **5** keine *endo*-Spezifität<sup>1)</sup> bei der Diels-Alder-Addition mit **1** zeigen.

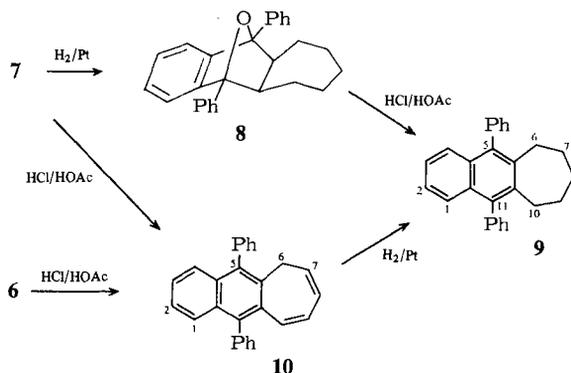


### Thermische [4 + 2]-Cycloadditionen von 1,3,5-Cycloheptatrien (**5**) an 1,3-Diphenylbenzo[c]furan (**1**)

Die thermische Addition von **5** an **1** ergibt zwei 1:1-Addukte, denen auf Grund des Postulats „erlaubter“ konzertierter Mechanismen und günstiger sekundärer „Orbitalinteraktionen“ die Konstitutionen von *endo*-[4 + 2]- (**6**) und *exo*-[4 + 6]-Addukten (s. unten Formel **19**) zugewiesen wurden<sup>1)</sup>, obwohl es erhebliche Schwierigkeiten mit der Deutung des Dehydratisierungsergebnisses beim zweiten Produkt gab. Tatsächlich entstehen abweichend von den Literaturangaben<sup>1)</sup> die *endo*- (**6**) und *exo*-[4 + 2]-Addukte **7** (aber nicht **19**): Läßt man **5** mit **1** 2 d bei 80 °C reagieren, so erhält man neben nicht identifizierten 2:1- und 3:1-Addukten 30% **6** und 7.5% **7** als einzige nachweisbare (<sup>1</sup>H-NMR; DC) 1:1-Addukte. Die Asymmetrie beider Produkte und die *exo*-/*endo*-Zuordnung wird durch die (Hochfeld-) <sup>1</sup>H-NMR-Spektren belegt (2-, 8-H-Resonanzen von **6** bei tieferem Feld und  $\tau_{\text{max}}$ -H wegen der Benzogruppe bei besonders hohem Feld). Zum chemischen Beweis der Ringverknüpfung in **6** und **7** werden beide in übersichtlicher Weise<sup>4)</sup> zu **10** dehydratisiert.



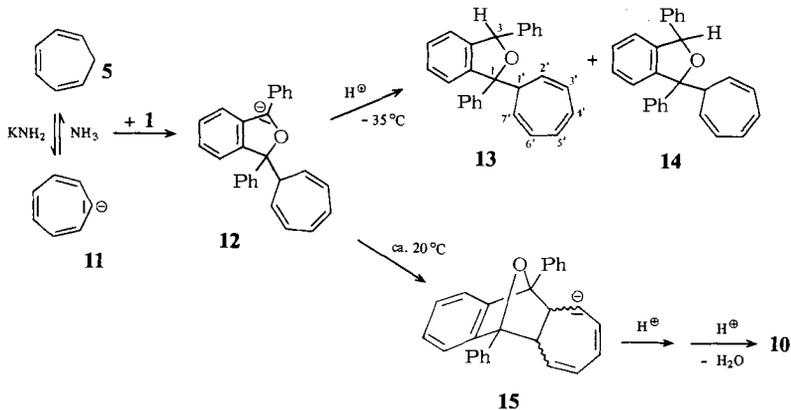
Da beschrieben war<sup>1,2)</sup>, daß das vermutete *exo*-[4 + 6]-Addukt **19** über eine komplizierte Folge von Umlagerungen zu **10** reagieren soll, haben wir, zusätzlich zur <sup>1</sup>H-NMR-Evidenz, **7** partiell zu **8** hydriert, dieses spektroskopiert und zu **9** (identisch mit dem Hydrierungsprodukt von **10**) dehydratisiert<sup>6)</sup>.



Die beiden Diels-Alder-Addukte **6** und **7** zerfallen beim Schmelzen in die Komponenten (**1** + **5**). Sie sind jedoch bei 80 °C (in Benzol) stabil (UV/VIS- sowie <sup>1</sup>H-NMR-Nachweise). Die Ergebnisse zeigen daher erneut, daß die sog. *endo*-Regel bei thermischen Diels-Alder-Reaktionen nicht als Argument zur Konstitutionsaufklärung dienen kann.

### Basenkatalysierte 1,4-Additionen von **5** an **1**

Die ausgeprägte Dienophilie des Anions **11**<sup>7)</sup> legt nahe, die Addition von **5** an **1** in Gegenwart starker Basen zu studieren. Die zu erwartenden 1,4(1,3)-Substitutionsaddukte sollten isolierbar sein, während Diels-Alder-Addukte (vgl. Lit.<sup>7)</sup>) beim Ansäuern zu **10** dehydratisieren sollten.



**1** bildet mit **11** in Ammoniak bei  $-35^\circ\text{C}$  eine tiefrote Lösung, vermutlich des Anions **12**. Wird bei dieser Temperatur protoniert, so lassen sich die *trans*- (**13**) und *cis*-1,4(1,3)-

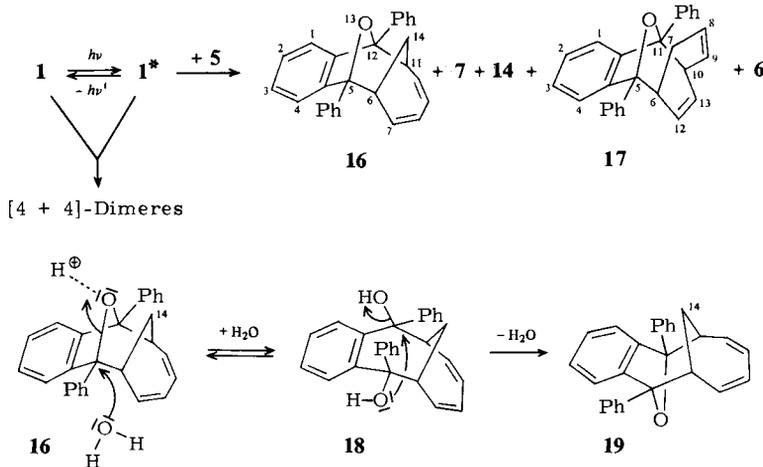
Substitutionsaddukte (**14**) isolieren. Erwärmt man jedoch auf 20–25 °C, so tritt die Cyclisierung von **12** zu **15** ein, denn nach der Protonierung entsteht jetzt das Dehydratisierungsprodukt **10**, wie es oben aus **6** und **7** mit Säure erhalten wurde. Obwohl die Ausbeuten bisher nur mäßig sind und obwohl nicht klar ist, ob **15** als *exo*- und (oder) *endo*-Isomeres anfällt, führen diese Arbeitsweisen für die Gewinnung von **13** und **14** bzw. **10** am einfachsten zum Ziel.

Die Unterscheidung von **13** und **14** kann mit Hilfe der <sup>1</sup>H-NMR-Resonanzen nicht ohne spezielle Annahmen zu den Vorzugskonformationen getroffen werden (der  $\delta$ -Wert von 3-H in **14** ist der um 0,28 ppm größere). Die Zuordnung wird aber vom Ergebnis der Photoaddition von **5** an **1** gesichert (s. unten): Als Produkt der (mehrstufigen) 1,4(1,3)-Substitutionsaddition entsteht dort aus geometrischen Gründen stereospezifisch das Isomere **14** (<sup>1</sup>H-NMR-Vergleich).

### Photoaddition von **5** an **1**

Die Literaturangaben<sup>1,2)</sup>, wonach elektronisch angeregtes **1** von **5** zu zwei [4 + 6]- und zwei [4 + 4]-, jedoch keinen [4 + 2]- oder anderen Addukten abgefangen werden soll, bedurften mit den Erfahrungen von Lit.<sup>4)</sup> und der thermischen Bildung von zwei Diels-Alder-Addukten (**6** und **7**, s. oben) der Überprüfung. Dies war um so notwendiger, als weitreichende mechanistische Schlüsse gezogen wurden<sup>8)</sup>, die mit dem Diradikalmechanismus cyclovinylloger Photoadditionen<sup>5)</sup> unter Fluoreszenzlöschung des elektronisch angeregten Singulett-**1**<sup>4)</sup> nicht harmonisieren.

Die selektive Belichtung von **1** in Ethanol liefert bei Gegenwart von **5** neben dem [4 + 4]-Dimeren von **1**<sup>2)</sup>, wie erwartet, ein von den Literaturangaben<sup>9)</sup> stark abweichendes Produktespektrum. Nach schonender Aufarbeitung (niemals höher als 25 °C) werden 11% **16**, 7% **7**, 7% **14**, 3% **17** und 3% **6** isoliert. Weitere 1 : 1-Addukte treten höchstens spurenweise (< 1%) auf und wurden nicht untersucht.

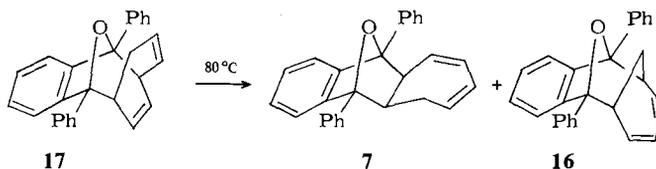


Bemerkenswerterweise kommen also auch hier die Photo-Diels-Alder-Reaktionen<sup>4,5,10)</sup> und die photochemische *cis*-1,4(1,3)-Substitutionsaddition<sup>11)</sup> zum Zug. Ein

*endo*-[4 + 4]- (stereoisomer zu **17**) und *exo*-[4 + 6]-Addukt (der Formel **19**) treten nicht auf.

Die Konstitutionsaufklärung der Cycloaddukte war erst dann zweifelsfrei möglich, als es gelang, **16** säurekatalysiert in das fehlende Isomere **19** umzulagern, um über weitere spektroskopische Daten zu verfügen. Da die Umlagerung  $\text{16} \xrightarrow{\text{H}^{\oplus}} \text{19}$  nur bei Gegenwart geringer Mengen Wasser verläuft, läßt sich ein Umlagerungsmechanismus über das Diol **18** (Rückseitenangriffe) formulieren.

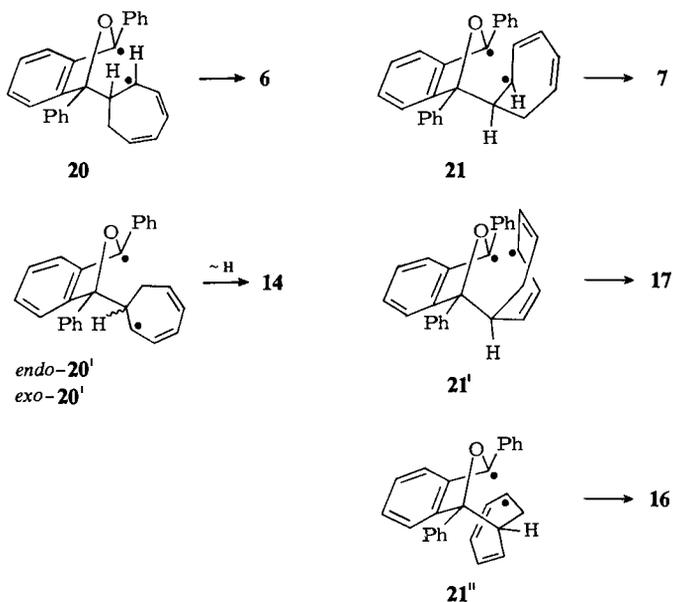
Die Unterscheidung von **16** und **19** mit symmetrischen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren gelingt vor allem anhand der Resonanzfrequenzen der 14-H (nur das *endo*-Isomere **16** hat ein bei besonders tiefem Feld liegendes 14-H-Signal wegen der benachbarten Sauerstoffbrücke). Die [4 + 2]-Addukte **7** und **6** (enge Multipletts der 2-, 8-H) sowie das *cis*-1,4(1,3)-Substitutionsaddukt **14** entsprechen in allen Eigenschaften den oben unabhängig synthetisierten Verbindungen. Das [4 + 4]-Addukt **17** ist auf Grund der Kopplungsverhältnisse identifizierbar, jedoch gestatten die  $^1\text{H-NMR}$ -Parameter keine eindeutige Zuordnung der Stereochemie, da immer mehrere Anisotropie-Effekte zusammenwirken und das zweite Stereoisomere nicht verfügbar ist<sup>12)</sup>. Die Entscheidung zugunsten der *exo*-Stereochemie gelingt aber mit Hilfe der thermischen suprafacialen 1,3-Verschiebungen<sup>10c,13)</sup> von **17**, die intramolekular zu **7** und **16**, nicht aber zu deren Stereoisomeren führen.



Die cyclovinylgen Additionen von **5** an **1\*** folgen nicht der Erwartung von (konzertierten) Exciplexmechanismen<sup>1)</sup>, sondern der Erwartung des vielfach bewährten Diradikalmehanismus<sup>14)</sup> bei cyclovinylgen Mehrzentrenreaktionen<sup>4,5,10,11,13)</sup>. Danach muß mit photochemisch relevanten Primärreaktionen an C-1 von **1\*** und C-1 sowie C-3 von **5** (vgl. die Reaktionen von **2**) gerechnet werden. Aus der Geometrie der entsprechenden Diradikale<sup>5)</sup> läßt sich ablesen (Molekülmodelle), daß C-1-*endo*-Angriffe über **20** zu **6** (*endo*-[4 + 2]-Addukt), über *endo*-**20'** zu **14** (*cis*-1,4(1,3)-Substitutionsaddukt) sowie über **21''** (rotamer mit **21** und **21'**) zu **16** (*endo*-[4 + 6]-Addukt) führen, aber wegen sterischer Hinderung nicht zum *endo*-[4 + 4]- (Stereoisomeres von **17**) und *exo*-[4 + 6]-Addukt **19**. Demgegenüber führen C-1-*exo*-Angriffe über **21** zum *exo*-[4 + 2]-Addukt **7**, über **21'** zum *exo*-[4 + 4]-Addukt **17** und über *exo*-**20'** zu **14**. Andererseits erscheinen Diradikalzwischenprodukte, wie sie durch C-3-Angriffe von **5** an C-1 von **1\*** entstehen können, für abschließende Ringschlüsse sterisch zu stark behindert, um signifikant zur Produktbildung beizutragen und für entsprechende C-2-Angriffe von **5**, die bestenfalls zu den [4 + 2]-Addukten führen können, gibt es keine experimentellen Anhaltspunkte.

Die Erwartung des Diradikalmehanismus wird demnach von den experimentellen Daten voll bestätigt, auch wenn dies beim derzeitigen Kenntnisstand noch keine quantitative Vorhersage der Produktausbeuten einschließt: Es sind keine konformereren Dira-

dikale denkbar, die für die Bildung eines *endo*-[4 + 4]-, des *exo*-[4 + 6]-, oder des *trans*-1,4(1,3)-Substitutions-Addukts günstig wären. Daher konnte bisher *nur ein* [4 + 4]-Addukt (**17**) gewonnen werden, und **19** sowie **13** müssen auf grundsätzlich andere Weise (s. oben) synthetisiert werden.

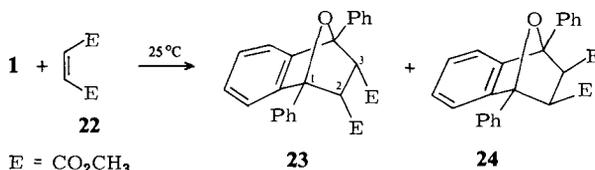


Eine vollständige Reaktivitätsanalyse muß auch am Sechsering von **1\*** mögliche Reaktionen umfassen. Wie bei den früheren Untersuchungen<sup>4)</sup> ergeben sich entsprechende Hinweise aus Tieftemperaturbelichtungen, bei denen zusätzlich thermolabile Reaktionsprodukte entstehen (s. Exp. Teil). Die thermische Rückbildung von **1** schon unterhalb von 0°C läßt sich kaum anders deuten, als daß die zu erwartenden Cycloadditionen an den Sechsering von **1\*** zum Zug kommen und bei normalen Temperaturen quantenverbrauchend wirken.

## Anmerkungen

Die experimentellen Ergebnisse belegen die Additionsfreudigkeit von **1** an die mittlere (**3**; **4**) und an die endständigen Doppelbindungen (**6**; **7**; **14**; **16**; **17**) der konjugierten Triene **2** und **5** sowie an das 8π-Anion **11**. Sowohl die thermischen als auch die photochemischen Umsetzungen führen dabei zu Ergebnissen, die mit den bei 1,3-Dienen gewonnenen Erfahrungen<sup>4)</sup> im Einklang stehen und die nach dem vielfach bewährten Zwischenprodukt-Mechanismus (Diradikale<sup>4,5,10,11,13</sup>) bzw. Anionen<sup>7)</sup>) verständlich sind. Es treten also auch hier keine Sondereffekte wie die postulierte *endo*-Spezifität<sup>1)</sup> bei thermischen Diels-Alder-Additionen oder wie „Exciplex“- und „polarer Exciplex zu Triplett“-Mechanismen<sup>1)</sup> auf. Unabhängig von theoretischen Erwägungen zeigt dies eine eingehende Produktanalyse. Wegen der Wichtigkeit der *endo*-Regel<sup>15)</sup> für die theo-

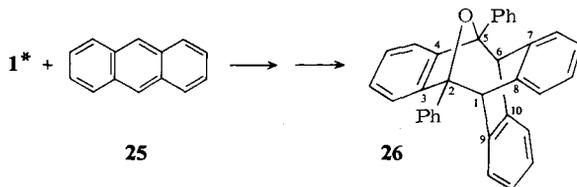
retischen Vorstellungen zum Ablauf von Diels-Alder-Reaktionen<sup>16)</sup> haben wir auch das elektronenarme Alken **22** mit **1** reagieren lassen und finden wieder (vgl. Lit.<sup>4)</sup>) beträchtliche Mengen thermischer *exo*-[4 + 2]-Addition in kinetisch gesteuerter Reaktion. **23** und **24**, deren stereochemische Zuordnung sich eindeutig aus den  $\delta$ -Werten der 2-, 3-H-Resonanzen ergibt (s. Exp. Teil), bilden sich im Verhältnis 4:1<sup>17)</sup>. Es wird also weder bei stark polaren noch bei wenig polaren Diels-Alder-Reaktionen von **1** eine *endo*-Spezifität beobachtet, und mit **2** überwiegt sogar die *exo*-Addition so deutlich, daß die Gewinnung von **4** Schwierigkeiten bereitet.



Bei den Photoreaktionen ist die geringe Reaktivität von **5** gegenüber **1\*** bemerkenswert, denn die Abfangreaktion von **1** mit Bildung des [4 + 4]-Dimeren<sup>2)</sup> überwiegt. Verantwortlich dafür sind die chemisch unproduktiven Reaktionen am Sechsering von **1\*** (vgl. Tieftemperaturexperiment), die in keinem Fall völlig ungehinderte Annäherung der Partner bei den Bildungen der Diradikale **20**, **20'**, **21**, **21'**, **21''** und vermutlich unproduktive Zerfallsreaktionen dieser Diradikale<sup>5)</sup>. Hierfür spricht weiter, daß die bei Abwesenheit von Abfangreagenzien nahezu quantitative Fluoreszenz von **1\*** durch **5** wirkungsvoll gelöscht wird<sup>1,2)</sup> und daß die zu erwartende (verhältnismäßig geringe) Lösungsmittelabhängigkeit (vgl. Lit.<sup>1,3)</sup>) der Produktbildung auftritt.

Bemerkenswert ist schließlich die relative Benachteiligung der [4 + 4]-Cycloaddition von **1\*** und **5**. Daß dies sterische und vermutlich nicht elektronische Gründe hat, zeigt bereits das Überwiegen der konkurrierenden [4 + 4]-Dimerisierung von **1**.

Sorgt man dafür, daß keine schwerwiegenden sterischen Hinderungen vorkommen, so lassen sich auch gewünschte [4 + 4]-Cycloadditionen mit **1\*** zur Hauptreaktion machen. Dies wird klar belegt von der einfachen Bildung des [4 + 4]-Addukts **26**, wenn Anthracen (**25**) als Abfänger für selektiv elektronisch angeregtes **1** wirkt (s. Exp. Teil). Weitere Anwendungen sind denkbar.



Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. Herrn Dr. D. Hunkler, Universität Freiburg, danken wir für die Messung der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren. Die Experimente wurden z. T. im Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br. ausgeführt.

## Experimenteller Teil

Schmp., UV-,  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, Molekülmodelle, präparative Schichtchromatographie, Hochdruckflüssigchromatographie (hplc), Bestrahlungseinrichtungen, Tieftemperaturtechnik (EPA = Diethylether/2-Methylbutan/Ethanol = 5:5:2) und Mikroanalysen s. Lit.<sup>11)</sup>.

*2,5-exo-* (3) und *2,5-endo-3,4-Dimethylen-1,6-diphenyl-7,8-benzo-9-oxatricyclo[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]non-7-en* (4): 500 mg (1.85 mmol) 1,3-Diphenylbenzo[c]furan (1) werden in 2.5 ml Ether sowie 2.0 g (26 mmol) 3,4-Dimethylencyclobuten (2)<sup>18)</sup> gelöst und 12 h bei 20–25 °C im Dunkeln stehengelassen. Man verdampft überschüssiges 2 sowie das Solvens i. Vak. in eine auf 77 K gekühlte Vorlage und filtriert über 30 g SiO<sub>2</sub> mit Benzol/Cyclohexan = 1:1. Es werden 600 mg (93%) eines 10:1-Gemisches ( $^1\text{H-NMR}$ -Integration) aus 3 und 4 erhalten. Aus Ether kristallisieren bei 4 °C 300 mg 3, Schmp. 138–140 °C, Zers. ohne Schmelzen unter Polymerisation. 4 wurde noch nicht kristallin erhalten.

3: UV (CH<sub>3</sub>CN):  $\lambda_{\text{max}}$  = 226 (sh), 237, 246, 256, 263 (sh), 271; (EPA, 83 K): 235 (sh), 239 (sh), 245.5, 256.5, 262 (sh), 270.5 nm. –  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.74–7.67 (4 Aromaten-H); 7.51–7.43 (4 Aromaten-H); 7.40–7.33 (2 Aromaten-H); 7.15–7.04 (4 Aromaten-H, AA'BB'); 5.05 (2H, br. s,  $\Delta\nu_{1/2}$  = 2.5 Hz); 4.34 (2H, br. s,  $\Delta\nu_{1/2}$  = 2 Hz); 3.60 (2-, 5-H, br. s,  $\Delta\nu_{1/2}$  = 3 Hz).

C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>O (348.3) Ber. C 89.62 H 5.79 Gef. C 89.55 H 5.72

4:  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.0–7.0 (14H); 5.07 (2H, br. s.,  $\Delta\nu_{1/2}$  = 3 Hz); 4.71 (2H, br. s,  $\Delta\nu_{1/2}$  = 3 Hz); 3.98 (2-, 5-H, br. s,  $\Delta\nu_{1/2}$  = 3 Hz).

*Photolyse von 3*: In entgaster Acetonitril-Lösung bei 20 °C oder im EPA-Glas bei 83 K führt die Belichtung mit Hg-Niederdruckbrennern ( $\lambda$  = 253.7 nm) einheitlich zum verhältnismäßig langsamen Aufbau des charakteristischen UV/VIS-Spektrums von 1 [ $\lambda_{\text{max}}^{83\text{K}}$  = 283 (sh), 293 (sh), 310.5, 325.5, 341 (sh), 368 (sh), 376 (sh), 399 (sh), 418, 439 (sh), 443 nm; die kürzerwelligen Absorptionsbanden bei 229 (sh), 232 (sh), 236.5, 244 (sh), 246, 253.5, 261.5, 271.5 nm sind von den Absorptionen des Spaltprodukts 2 und des Edukts 3 überlagert].

*Thermische Addition von 1,3-Diphenylbenzo[c]furan (1) an 1,3,5-Cycloheptatrien (5): 2,8-endo-* (6) und *2,8-exo-1,9-Diphenyl-10,11-benzo-12-oxatricyclo[7.2.1.0<sup>2,8</sup>]dodeca-3,5,10-trien* (7): 1.0 g (3.7 mmol) 1 und 15 g (0.16 mol) 5 werden 2 d in einem evakuierten Rohr im Dunkeln auf 80 °C erhitzt. Man destilliert überschüssiges 5 i. Vak. ab und chromatographiert den Rückstand an 130 g SiO<sub>2</sub> mit Cyclohexan/Benzol = 10:1. Neben einer 2:1- und 3:1-Addukte-Fraktion ( $^1\text{H-NMR}$ -Integrationsverhältnis Aromaten-H/Olefin-H/Alkyl-H) werden 100 mg (7.5%) 7 (Schmp. 179 °C, Zers., aus Ethanol) und 400 mg (30%) 6 (Schmp. 152–153 °C, Zers., aus Ethanol; Lit.<sup>1)</sup> 152–154 °C) eluiert.

6:  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.74–7.62 (4 Aromaten-H); 7.49–7.33 (6 Aromaten-H); 7.25–7.15 (3 Aromaten-H); 7.11–7.06 (1 Aromaten-H); 6.07 (6-H, ddd,  $J$  = 10.5; 9; 6 Hz); 5.90–ca. 5.8 (5-H); 5.82 (3-H, dAB,  $J$  = 11.5; 2 Hz); 5.70 (4-H, ddBA,  $J$  = 11.5; 4; 3.5 Hz); 3.84 (2-H, mAB,  $J$  = 10.5 Hz); 3.67 (8-H, ddBA,  $J$  = 13.5; 10.5; 3 Hz); 2.32 (7<sub>weq</sub>-H, br. ddd,  $J$  = 12; 9; 3 Hz); 1.16 (7<sub>vax</sub>-H, dddd,  $J$  = 13.5; 12; 6; 2 Hz).

7: 7.72–7.64 (4 Aromaten-H); 7.57–7.46 (4 Aromaten-H); 7.43–7.32 (2 Aromaten-H); 7.21–7.04 (4 Aromaten-H); 5.93 (6-H, ddAB,  $J$  = 10.5; 7; 6.5 Hz); 5.85 (3-H, dAB,  $J$  = 11.5; 2 Hz); 5.82 (5-H, dBA,  $J$  = 10.5; 4 Hz); 5.71 (4-H, ddAB,  $J$  = 11.5; 4; 1.5 Hz); 3.23–3.12 (2-, 8-H); 2.06–1.93 (7-H, 7-H').

Die Schmelzen von **6** und **7** geben das charakteristische UV/VIS-Spektrum sowie die Fluoreszenz von **1**. In siedendem Benzol (2 d) bleiben **6** und **7** unverändert ( $^1\text{H-NMR}$ -Nachweis).

$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}$  (362.4) Ber. C 89.47 H 6.12 **6**: Gef. C 89.33 H 6.00

**7**: Gef. C 89.29 H 6.09

*2,8-exo-1,9-Diphenyl-10,11-benzo-12-oxatricyclo[7.2.1.0<sup>2,8</sup>]dodec-10-en* (**8**): 100 mg (0.27 mmol) **7** werden in 30 ml Ethylacetat nach Zugabe von 50 mg 5proz. Pt/C 12 h unter magnetischem Rühren einer Wasserstoffatmosphäre ausgesetzt. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels erhält man durch Filtration über 20 g  $\text{SiO}_2$  mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  97 mg (96%) **8**, Schmp. 237°C, Zers. (Ethanol). –  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.69 - 7.64$  (4 Aromaten-H); 7.53 – 7.45 (4 Aromaten-H); 7.39 – 7.31 (2 Aromaten-H); 7.23 – 7.18 (2 Aromaten-H, AA'BB'); 7.12 – 7.07 (2 Aromaten-H, BB'AA'); 2.53 – 2.42 (2-, 8-H); 1.86 – 1.49 (5H); 1.26 – 0.95 (5H).

$\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{O}$  (366.5) Ber. C 88.48 H 7.15 Gef. C 88.56 H 7.15

*5,11-Diphenyl-7,8,9,10-tetrahydro-6H-cyclohepta[b]naphthalin* (**9**): a) 100 mg (0.29 mmol) **10**<sup>1)</sup> in 30 ml Essigsäure werden nach Zugabe von 20 mg  $\text{PtO}_2$  3 h in einer Wasserstoffatmosphäre magnetisch gerührt. Man filtriert nach dem Eindampfen über 100 g  $\text{SiO}_2$  mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und erhält 100 mg (100%) **9**, Schmp. 201°C (Ethanol).

b) 50 mg (0.14 mmol) **8** werden in ca. 5 ml Essigsäure gelöst, mit 1 Tropfen konz. Salzsäure versetzt, 2 min zum Sieden erhitzt und mit 20 ml Wasser versetzt. Man extrahiert dreimal mit je 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , filtriert die organische Phase über ein wasserabweisendes Faltenfilter, verdampft das Lösungsmittel und kristallisiert aus Ethanol: 40 mg (84%) **9**, Schmp. 201°C. – UV ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 274$  (sh), 285 (sh), 297 nm (sh). –  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.60 - 7.07$  (14 Aromaten-H); 2.83 – 2.57 (4H); 1.78 – 1.38 (6H).

$\text{C}_{27}\text{H}_{24}$  (348.5) Ber. C 93.06 H 6.94 Gef. C 93.12 H 6.93

*5,11-Diphenyl-6H-cyclohepta[b]naphthalin* (**10**): a); [b]) 360 mg (1.0 mmol) **7** [bzw. **6**] werden in 20 ml Essigsäure gelöst und nach Zugabe von 0.5 ml 35proz. Salzsäure 5 min zum Sieden erhitzt. Man verdampft das Lösungsmittel, löst den Rückstand in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , wäscht mit 5proz.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und Wasser, filtriert durch ein wasserabweisendes Faltenfilter, verdampft das Lösungsmittel und kristallisiert aus Ethanol, 292 mg (80%) [bzw. 258 mg (75%)] Kristalle, Schmp. 193°C, Lit. <sup>1)</sup> 194 – 195°C.

c) 1.56 g (40 mmol) Kalium werden in ca. 500 ml trockenem (K) Ammoniak nach Zugabe von 20 mg  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  bei  $-60^\circ\text{C}$  gelöst. Man wartet bis zum Verschwinden der blauen Farbe und fügt unter Rühren 1.08 g (4.0 mmol) **1** hinzu, erwärmt auf  $-35^\circ\text{C}$ , tropft innerhalb von 30 min 1.84 g (20 mmol) frisch dest. **5** in 40 ml absol. ( $\text{LiAlH}_4$ ) Ether ein, rührt die rote Lösung 1 h, tropft im Verlauf von 2 h 250 ml absol. Ether zu, um dabei das Ammoniak zu verdrängen, fügt bei  $20 - 25^\circ\text{C}$  50 g Eis hinzu, schüttelt 2 min, säuert mit verd. Salzsäure an, wäscht die organische Phase mit Wasser, trocknet über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und chromatographiert den Rückstand nach Abdestillieren des Lösungsmittels an 130 g  $\text{SiO}_2$  mit Cyclohexan. Nach 1.40 g (76%) Cycloheptatrien-Dimeren<sup>19)</sup> werden 210 mg (15%) **10** erhalten; Schmp. 193°C. –  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.61 - 7.33$  (12 Aromaten-H); 7.33 – 7.22 (2 Aromaten-H); 6.92 (10-H, AB,  $J = 12$  Hz); 6.33 (9-H, dBA,  $J = 12$ ; 4.5 Hz); 6.11 (8-H, dAB,  $J = 9$ ; 4.5 Hz); 5.83 (7-H, tBA,  $J = 9$ ; 7 Hz); 2.98 (2 6-H, d,  $J = 7$  Hz) (vgl. Lit. <sup>1)</sup>).

*trans-* (**13**) und *cis-1-(2,4,6-Cycloheptatrienyl)-1,3-dihydro-1,3-diphenylbenzo[c]furan* (**14**): 1.56 g (40 mmol) Kalium werden in ca. 500 ml trockenem (K) Ammoniak nach Zugabe von 20 mg  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  bei  $-60^\circ\text{C}$  gelöst und zu Kaliumamid umgesetzt. Nach dem Verschwinden der blauen Farbe fügt man unter Rühren 1.08 g (4.0 mmol) **1** hinzu, erwärmt auf  $-35^\circ\text{C}$  und tropft innerhalb von 30 min 1.84 g (20 mmol) frisch destilliertes **5** in 40 ml absol. ( $\text{LiAlH}_4$ ) Ether ein, neutrali-

siert die rote Lösung mit 2.14 g (40 mmol)  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , läßt das Ammoniak abdampfen, versetzt den Rückstand bei 20–25 °C mit Wasser, säuert mit verd. Salzsäure an, extrahiert erschöpfend mit Ether, wäscht die organische Phase mit wäßriger  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung sowie Wasser, filtriert durch ein wasserabweisendes Faltenfilter (597 hy 1/2, Fa. Schleicher & Schüll), verdampft das Lösungsmittel rotierend i. Vak. und chromatographiert mit  $\text{CCl}_4$  über 130 g  $\text{SiO}_2$ . Es werden 1.45 g (79%) Cycloheptatrien-Dimere<sup>19)</sup> und Polymere abgetrennt. Die Addukte-Fraktion wird durch präp. DC an 60 g  $\text{SiO}_2$  mit  $\text{CCl}_4$  aufgetrennt. Man eluiert 100 mg (7%) **13** (Schmp. 128 °C, aus Ethanol) und 75 mg (5%) **14** (Schmp. 128 °C, Zers., aus Ethanol).

<sup>1</sup>H-NMR (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): **13**:  $\delta$  = 7.68–7.61 (2 Aromaten-H); 7.56–7.49 (2 Aromaten-H); 7.44–7.21 (9 Aromaten-H); 7.02–6.96 (1 Aromaten-H); 6.72–6.61 (4', 5'-H); 6.20 (3-H, s); 6.20–6.09 (3', 6'-H); 5.52 (2'- oder 7'-H, dd,  $J$  = 9.5; 5.5 Hz); 5.35 (7'- oder 2'-H, dd,  $J$  = 9.5; 5.5 Hz); 2.52 (1'-H, tt,  $J$  = 5.5; 1.5 Hz); **14**: 7.51–7.44 (2 Aromaten-H); 7.37–7.19 (11 Aromaten-H); 7.11–7.03 (1 Aromaten-H); 6.69–6.59 (4', 5'-H); 6.48 (3-H, s); 6.18–6.08 (3', 6'-H); 5.31 (2'-H oder 7'-H, dd,  $J$  = 10; 5.5 Hz); 5.22 (7'-H oder 2'-H, dd,  $J$  = 10; 5.5 Hz); 2.54 (1'-H, tt,  $J$  = 5.5; 1.5 Hz).

$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}$  (362.4) Ber. C 89.47 H 6.12 **13**: Gef. C 89.71 H 6.21

**14**: Gef. C 89.38 H 6.07

*Photoaddition von 5 an 1 zu 7, 14, 6, [5R-(5 $\alpha$ ,6 $\beta$ ,11 $\beta$ ,12 $\alpha$ )]-5,6,11,12-Tetrahydro-5,12-diphenyl-5,12-epoxy-6,11-methanobenzocyclodecen (**16**) und [5R-(5 $\alpha$ ,6 $\beta$ ,10 $\beta$ ,11 $\alpha$ )]-6,7,10,11-Tetrahydro-5,11-diphenyl-5,11-epoxy-6,10-etheno-5H-benzocyclononen (**17**):* 1.08 g (4.00 mmol) **1** und 40 g (0.43 mol) frisch destilliertes **5** in 200 ml Ethanol werden bei 20–25 °C bis zur Entfärbung (12 h) mit einem Quecksilberhochdruckbrenner (Hanau Q-81) durch ein Bandpaßfilter (Wertheimer UVW-55, 310 <  $\lambda$  > 410 nm) unter dauerndem Durchleiten von  $\text{N}_2$  (99.996%) belichtet. Man filtriert 500 mg (46%) des [4 + 4]-Dimeren von **1**<sup>2)</sup> ab, verdampft das Lösungsmittel rotierend i. Vak. bei 20 °C Badtemp., chromatographiert an 80 g  $\text{SiO}_2$  mit  $\text{CCl}_4$  und erhält nach restlichem **5** sowie 10 mg 1,1'-Bitropyl 103 mg (7%) **7**, 160 mg (11%) **16**, 44 mg (3%) **17**, sowie durch Elution mit  $\text{CCl}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  = 10:1 ein Gemisch aus **14** (103 mg, 7%) und **6** (41 mg, 3%) (<sup>1</sup>H-NMR-Analyse), das durch präp. DC (80 g  $\text{SiO}_2$ , Benzol/Cyclohexan = 3:1) getrennt wird. Die Addukte kristallisieren aus Ethanol. <sup>1</sup>H-NMR- und hplc-Kontrollen (7  $\mu\text{m}$  RP-18,  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ ) beim Rohgemisch und bei den Chromatographiefraktionen zeigen, daß sich die verschiedenen Addukte während der Chromatographie nicht umwandeln und im Rohgemisch mit den gleichen Ausbeuteverhältnissen vorliegen. Weitere 1:1-Addukte sind höchstens mit Ausbeuten von < 1% vorhanden. Schmp. **7**: 179 °C, Zers. (s. oben); **16**: 225 °C, Zers. (Lit.<sup>1)</sup> 250–252 °C); **17**: 175 °C, Zers. (Lit.<sup>1)</sup> 180–182 °C; vgl. Lit.<sup>12)</sup>); **14**: 128 °C, Zers. (s. oben); **6**: 152 °C (s. oben).

<sup>1</sup>H-NMR (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): **16**:  $\delta$  = 7.90–7.81 (4 Aromaten-H); 7.56–7.15 (6 Aromaten-H); 6.88–6.79 (2 Aromaten-H, AA'BB'); 6.61–6.52 (2 Aromaten-H, BB'AA'); 6.22–6.06 (7-, 10-H, dAA'BB',  $J$  = 7.5 Hz); 5.73–5.63 (8-, 9-H, BB'AA'); 3.57 (6-, 11-H, ddd,  $J$  = 7.5; 6; 1.5 Hz); 2.86 (14<sub>syn</sub>-H, dt,  $J$  = 13; 6; 1.5 Hz); 1.31 (14<sub>anti</sub>-H, dt,  $J$  = 13; 1.5 Hz); **17**:  $\delta$  = 7.85–7.68 (4 Aromaten-H); 7.49–7.01 (10 Aromaten-H); 5.89 (13-H, ddd,  $J$  = 9.5; 8.5; 1.5 Hz); 5.81 (8-H, ddAB,  $J$  = 11; 3.5; 3.5 Hz); 5.75 (9-H, ddd BA,  $J$  = 11; 7.5; 1.5; 1 Hz); 5.54 (12-H, ddd,  $J$  = 9.5; 8; 1.5 Hz); 3.60 (10-H, dddd,  $J$  = 8.5; 7.5; 1.5; 1 Hz); 3.13 (6-H, m,  $J$  = 8; 5.5; 1.5; 1.5 Hz); 2.49 (7-H, mAB,  $J$  = 19; 3.5; 1.5; 1 Hz); 2.23 (7'-H', mBA,  $J$  = 19; 5.5; 3.5; 1.5 Hz) (vgl. Lit.<sup>1)</sup>); die Signalzuordnung wurde auf der Grundlage von Entkopplungsexperimenten geändert; ein zweites [4 + 4]-Dimeres mit sehr ähnlichem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum<sup>1)</sup> konnte nicht gefunden werden).

$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}$  (362.4) Ber. C 89.47 H 6.12 **16**: Gef. C 89.29 H 5.85

**17**: Gef. C 89.39 H 5.92

**Tiefemperaturphotolyse:** Eine Lösung von 1.0 mg (0.004 mmol) **1** und 0.92 g (10 mmol) **5** in 10 ml 2-Methyltetrahydrofuran wird 3mal in einem Pyrexrohr vakuumentgast, abgeschmolzen und bei  $-60^{\circ}\text{C}$  bis zur völligen Entfärbung sowie bis zum völligen Verschwinden der Fluoreszenz von **1** mit einem Quecksilberhochdruckbrenner (Hanau Q 81) durch eine 2-Methoxynaphthalinfilterlösung (in Methanol,  $\lambda > 335\text{ nm}$ ) belichtet. Bei  $0^{\circ}\text{C}$  im Dunkeln bildet sich sogleich die gelbe Farbe und intensive Fluoreszenz von **1** teilweise zurück.

**Säurekatalysierte Isomerisierung von 16 zu [5R-(5 $\alpha$ ,6 $\alpha$ ,11 $\alpha$ ,12 $\alpha$ )]-5,6,11,12-Tetrahydro-5,12-diphenyl-5,12-epoxy-6,11-methanobenzocyclodecen (19):** 92 mg (0.25 mmol) **16** werden in 10 ml  $\text{CHCl}_3$  gelöst und nach Zugabe von 1.0 ml 97proz. Trifluoressigsäure 2 d bei  $20-25^{\circ}\text{C}$  stehengelassen. Man fügt 50 ml  $\text{CHCl}_3$  hinzu, wäscht mit wäbr.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung sowie Wasser, chromatographiert den Trockenrückstand an 30 g  $\text{SiO}_2$  mit Benzol/Cyclohexan = 1:1 und kristallisiert 52 mg (56%) **19** aus Ethanol; Schmp.  $193^{\circ}\text{C}$ , Zers.

Versucht man die Reaktion bei völligem Wasserausschluß (Trifluoressigsäure in Gegenwart überschüssigen Trifluoressigsäureanhydrids) durchzuführen, so wird **16** nach sorgfältiger Verdampfung des Katalysators i. Hochvak. unverändert zurückgewonnen.

$^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.78-7.70$  (4 Aromaten-H);  $7.52-7.42$  (4 Aromaten-H);  $7.39-7.30$  (2 Aromaten-H);  $7.24-7.18$  (2 Aromaten-H, AA'BB');  $7.10-7.04$  (2 Aromaten-H, BB'AA');  $6.01-5.92$  (8-, 9-H, AA'BB');  $5.92-5.79$  (7-, 10-H, dBB'AA',  $J = 7\text{ Hz}$ );  $3.25$  (6-, 11-H, ddd,  $J = 7; 5.5; 1.5\text{ Hz}$ );  $1.71$  (14-H, ttAB,  $J = 13.5; 5.5; 1\text{ Hz}$ );  $1.45$  (14-H', tBA,  $J = 13.5; 1.5\text{ Hz}$ ).

$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}$  (362.4) Ber. C 89.47 H 6.12 Gef. C 89.29 H 5.85

**Thermolyse von 17 zu 7 und 16:** 10 mg **17** werden in 10 ml Benzol 50 h ohne Licht- und Luftaustausch auf  $80^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels analysiert man das Reaktionsgemisch 250-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch: 35% unverbrauchtes **17**, 37% **7**, 14% **16** und 14% 1,2-Dibenzoylbenzol (das bekannte Photooxidationsfolgeprodukt von **120**).

**[1R-(1 $\alpha$ ,2 $\beta$ ,3 $\beta$ ,4 $\alpha$ )]- (23) und [1R-(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,3 $\alpha$ ,4 $\alpha$ )]-1,2,3,4-Tetrahydro-1,4-diphenyl-1,4-epoxy-2,3-naphthalindicarbonsäure-dimethylester (24):** 200 mg (0.74 mmol) **1** und 2.2 g (15.3 mmol) **22** (dieses wurde zuvor nach Lit. <sup>10b</sup>) von Fumarsäureester befreit) werden in 35 ml Toluol gelöst und 3 d im Dunkeln bei  $25^{\circ}\text{C}$  stehengelassen. Das Lösungsmittel wird verdampft, überschüssiges **22** i. Vak. durch Kurzwegdestillation ( $50^{\circ}\text{C}$ ; 0.1 Torr) abgetrennt und der Rückstand durch präp. DC (200 g  $\text{SiO}_2$ , Benzol/Ethylacetat = 1:1) aufgetrennt. Man eluiert 235 mg (77%) **23** (Schmp.  $155-156^{\circ}\text{C}$ , Zers., aus Methanol) und 58 mg (19%) **24** (Schmp.  $163-164^{\circ}\text{C}$ , Zers., aus Methanol). **23** ist in überschüssigem **22** bei  $50^{\circ}\text{C}$  (30 min) stabil ( $^1\text{H-NMR}$ -Nachweis nach dem Abddestillieren der Hauptmenge von **22**).

$^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): **23**:  $\delta = 7.9-7.35$  (10 Aromaten-H);  $7.37-7.19$  (4 Aromaten-H, AA'BB');  $4.16$  (2-, 3-H, s);  $3.54$  (6H, s); **24**:  $\delta = 7.85-7.3$  (10 Aromaten-H);  $7.22-7.06$  (4 Aromaten-H, AA'BB');  $3.72$  (2-, 3-H, s);  $3.34$  (6H, s).

$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_5$  (414.4) Ber. C 75.35 H 5.35 **24**: Gef. C 75.16 H 5.46

**25**: Gef. C 75.29 H 5.55

**2,5-Diphenyl-3,4:7,8:9,10-tribenzo-11-oxatricyclo[4.2.2.1<sup>2,5</sup>]undec-3,7,9-trien (26)<sup>21</sup>:** 500 mg (1.85 mmol) **1** und 3.5 g (20 mmol) Anthracen (**25**) werden in 350 ml Benzol bei  $20-25^{\circ}\text{C}$  unter  $\text{N}_2$  20 min mit einem Quecksilberhochdruckbrenner (Hanovia 450 W) durch ein Kupfernitratfilter ( $5.5\text{ mol/l}$  in  $\text{H}_2\text{O}$ ; 1 cm;  $\lambda > 390\text{ nm}$ ) belichtet. Man verdampft das Lösungsmittel und trennt durch Chromatographie an 500 g  $\text{SiO}_2$  mit Benzol das überschüssige **25** von der Produktfraktion ab. Diese scheidet aus Acetonitril bei  $-30^{\circ}\text{C}$  465 mg (56%) **26** ab; Schmp.  $173^{\circ}\text{C}$ , Zers. -  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.84-7.78$  (4 Aromaten-H);  $7.50-7.41$  (4 Aromaten-H);

7.37–7.31 (2 Aromaten-H); 7.04–6.95 (6 Aromaten-H); 6.92–6.78 (6 Aromaten-H); 4.70 (1-, 6-H, s).  $C_{34}H_{24}O$  (450.6) Ber. C 91.04 H 5.39 Gef. C 90.94 H 5.61

- 1) T. Sasaki, K. Kanematsu, K. Hayakawa und M. Sugiura, J. Am. Chem. Soc. **97**, 355 (1975).
- 2) T. Sasaki, K. Kanematsu und K. Hayakawa, Tetrahedron Lett. **1974**, 343.
- 3) Vorläufige Mitteilung: G. Kaupp, M. Stark und E. Teufel, IUPAC, 2nd Int. Symp. Organic Synthesis, Jerusalem/Haifa, Israel, 10.–15. Sept. 1978.
- 4) G. Kaupp und E. Teufel, J. Chem. Research (S) **1978**, 100; (M) **1978**, 1301.
- 5) G. Kaupp, Liebigs Ann. Chem. **1973**, 844; G. Kaupp, E. Teufel und H. Hopf, Angew. Chem. **91**, 232 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 215 (1979).
- 6) Die Säurebehandlung der [4 + 6]-Addukte **16** und **19** des photochemischen Teils dieser Arbeit führt nicht zu **10**.
- 7) G. Kaupp, H.-W. Grüter und E. Teufel, Chem. Ber. **115**, 3208 (1982).
- 8) In Lit.<sup>1)</sup> z. B. „konzertierte Reaktion“ eines „Exciplexes“ zu *exo*- und *endo*-[4 + 4]-Addukten sowie Bildung von Triplett-**1** aus einem „polaren Exciplex“ und dann mit **5** Bildung von *exo*- und *endo*-[4 + 6]-Addukten.
- 9) Bei der wohl nicht völlig selektiven Belichtung (Pyrexfilter) in Lit.<sup>1,2)</sup> sollen 14.5% **16**, 11.5% **19**, 10% **17** und 3.6% des *endo*-Stereoisomeren von **17** entstanden sein.
- 10) <sup>10a)</sup> G. Kaupp, R. Dyllick-Brenzinger und I. Zimmermann, Angew. Chem. **87**, 520 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 491 (1975). – <sup>10b)</sup> G. Kaupp, Liebigs Ann. Chem. **1977**, 254. – <sup>10c)</sup> G. Kaupp und H.-W. Grüter, Chem. Ber. **113**, 1458 (1980); **113**, 1626 (1980); **114**, 2844 (1981). – <sup>10d)</sup> G. Kaupp und E. Teufel, Chem. Ber. **113**, 3669 (1980).
- 11) G. Kaupp und M. Stark, Chem. Ber. **114**, 2217 (1981).
- 12) In Lit.<sup>1,2)</sup> werden zwei sehr ähnliche <sup>1</sup>H-NMR-Spektren zwei verschiedenen [4 + 4]-Addukten zugeordnet. Es gelang uns aber trotz Einsatzes der Hochfeld-<sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie und DC sowie hplc nicht, ein zweites [4 + 4]-Addukt nachzuweisen.
- 13) G. Kaupp und R. Dyllick-Brenzinger, Angew. Chem. **86**, 523 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 478 (1974); G. Kaupp und D. Schmitt, Chem. Ber. **114**, 1567 (1981).
- 14) Es wurde spekuliert<sup>2)</sup>, daß ein Diradikalmechanismus das irrtümlich angenommene Fehlen von [4 + 2]-Addukten bei der Reaktion von **5** mit **1\*** erklären könne. Eine derartige Analyse erscheint nicht begründbar.
- 15) A. R. Katritzky und N. E. Grzeskowiak, J. Chem. Research (S) **1981**, 208; (M) **1981**, 2345; M. C. Böhm, R. V. C. Carr, R. Gleiter und L. A. Paquette, J. Am. Chem. Soc. **102**, 7218 (1980); zur Frage fehlender Stereospezifität bei polaren 1,4-Cycloadditionen s. z. B. K. N. Zelenin, V. N. Verbov und Z. M. Matveeva, J. Org. Chem. USSR (Engl.) **15**, 2145 (1979); Zh. Org. Khim **15**, 2370 (1979).
- 16) L. M. Tolbert und M. B. Ali, J. Am. Chem. Soc. **103**, 3104 (1981).
- 17) Vorläufige Mitteilung: G. Kaupp, M. Stark und E. Teufel, Vortrag auf der Chemiedozententagung am 4.4.1978 in Berlin.
- 18) H. Hopf und F. T. Lenich, Chem. Ber. **106**, 3461 (1973).
- 19) S. W. Staley und A. W. Orvedal, J. Am. Chem. Soc. **96**, 1618 (1974).
- 20) G. O. Schenck, Liebigs Ann. Chem. **584**, 156 (1953); J. Olmsted, J. Am. Chem. Soc. **102**, 66 (1980).
- 21) Vorläufige Mitteilung: G. Kaupp, M. Stark und E. Teufel, 6th Int. Congress of Heterocyclic Chemistry, 10.7.1977 in Teheran, Iran.

[144/82]