

Photoadditionen von Anthracenen an 2,4-Hexadien und 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 24. Mai 1982

Elektronisch angeregtes 9-Anthracencarbonitril (**1***) wird von 2,4-Hexadien (**2**) entgegen theoretischen Erwartungen zum [4+4]-Addukt **3** mit *trans*-Doppelbindung abgefangen, aus dem oberhalb 0°C durch suprafaciale 1,3-Verschiebung das [4+2]-Addukt **4** entsteht. Auch 1,3,5-Cycloheptatrien (**6**) reagiert mit **1*** zu einem thermolabilen [4+4]-Addukt **7** (→ **8**). Daneben entstehen weitere Addukte (**9**, **10**, **11**, **12**) über isomere Diradikale. Anthracen (**19***) bildet mit **6** die [4+6]-, [4+4]-, [4+2]-, Substitutions- und Peripher-Addukte **20**, **21**, **22**, **23**, **24**. Mit 9-Phenylanthracen (**25***) und **6** gibt es die entsprechenden, z. T. stellungsisomeren, Addukte (**26**; **29**; **27**, **28**; **30**, **31**; **32**). Die Reaktionen werden an Hand von Diradikalmechanismen gedeutet. Zahlreiche bereits theoretisch klassifizierte Literaturangaben werden ergänzt oder berichtigt, die Gründe für die fehlerhaften theoretischen Vorhersagen diskutiert. Die Produktvielfalt kann durch empirische Extrapolation im Rahmen des experimentell gesicherten Cyclovinyllogieprinzips detailliert verstanden werden.

Photoadditions of Anthracenes to 2,4-Hexadiene and 1,3,5-Cycloheptatriene

Electronically excited 9-anthracenecarbonitrile (**1***), in contrast to theoretical predictions, is trapped by 2,4-hexadiene to give the [4+4]-adduct **3** with a *trans*-double bond, which forms the [4+2]-adduct **4** above 0°C *via* suprafacial 1,3-shift. Also 1,3,5-cycloheptatriene (**6**) quenches **1*** with the result of a thermolabile [4+4]-adduct **7** (→ **8**). In addition to **8**, further adducts (**9**, **10**, **11**, **12**) are formed *via* isomeric diradicals. Anthracene (**19***) and **6** generate the [4+6]-, [4+4]-, [4+2]-, substitutive, and peripheral adducts **20**, **21**, **22**, **23**, and **24**. 9-Phenylanthracene (**25***) and **6** form the corresponding, partly isomeric, adducts (**26**; **29**; **27**, **28**; **30**, **31**; **32**). The reactions are interpreted in terms of diradical mechanisms. Numerous literature reports, which have already been classified theoretically, are amended or corrected, the reasons for erroneous theoretical predictions are discussed. The diversity of products can be understood in detail by empirical extrapolations on the basis of the experimentally secured cyclovinyllogy principle.

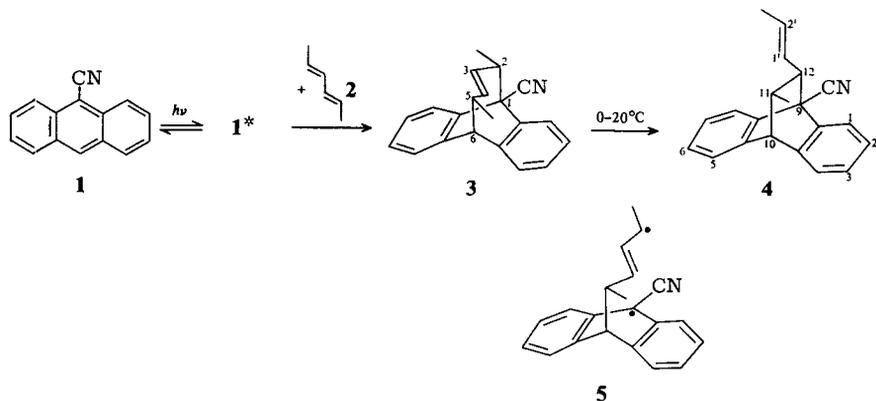
Photocycloadditionen mit cyclischen Trienen und Tetraenen finden zunehmendes präparatives Interesse¹⁾, nachdem die mechanistischen Erkenntnisse von Modellreaktionen²⁾ das cyclovinylloge Verhalten der Reaktionspartner zuverlässig abzuschätzen gestatten³⁾. Im Gegensatz dazu wurden die in vergleichbaren Fällen experimentell widerlegten^{3b,c,d,4)} Vorstellungen von durch Exciplexbildungen kontrollierten Synchronmechanismen⁵⁾ erneut aufgegriffen⁶⁾. So wird die Photoreaktion von 9-Anthracencarbonitril (**1**) mit 1,3,5-Cycloheptatrien (**6**) oder 2,4-Hexadien^{5,7)} wieder ohne Berücksichtigung der Thermolabilität von Primäraddukten^{3,4)} (nach dem Diradikalme-

chanismus werden zwingend [4+4]-Addukte erwartet^{3b,c)} als Beleg für die Nützlichkeit von Orbitalsymmetrieanalysen gewertet⁶⁾. Die *scheinbar* zutreffende theoretische Betrachtung irrt jedoch, da sie – wieder auf Grund von Orbitalsymmetrievorhersagen – thermische suprafaciale 1,3-Verschiebungen von Primärprodukten nicht in Betracht zieht.

Zur Abwendung falscher mechanistischer Schlüsse, die präparative Zielsetzungen nachhaltig behindern, haben wir unsere früheren experimentellen Studien^{2c,d,e,9)} erweitert und berichten jetzt zusammenfassend über die Produktzusammensetzung bei den Photoreaktionen von 9-Cyan- (**1**), 9-H- (**19**) und 9-Phenylanthracen (**25**) mit 1,3,5-Cycloheptatrien (**6**) sowie von **1** mit *trans,trans*-2,4-Hexadien (**2**). Die experimentellen Ergebnisse folgen auch hier den Erwartungen des Diradikalmechanismus und *nicht* etwaigen „Vorhersagen“ theoretisch postulierter Synchronprozesse über Exciplexe mit phasenrichtigen Elektronenbahnen.

9-Anthracencarbonitril und *trans,trans*-2,4-Hexadien

Die Berichte^{5,7)}, wonach **1*** von **2** ausschließlich zum [4+2]- (**4**), aber nicht zum [4+4]-Addukt **3** abgefangen werden soll, wurden im Hinblick auf eine Exciplexkontrolle bereits orbitaltheoretisch⁵⁾ gedeutet. Falls **4**, wie postuliert, tatsächlich das einzige photochemische Primärprodukt wäre (vgl. die dem widersprechenden Ergebnisse mit 1,3-Butadien^{3c)}), so läge eine klare Verletzung des Diradikalkonzepts mit dem dazugehörigen Hybridisierungseffekt bei cyclovinylgen Photoadditionen^{2,3,4)} vor. Eine derartige Verletzung wird jedoch nicht beobachtet.



Belichtet man nicht bei Raumtemperatur, sondern bei -5°C , und vermeidet man auch bei der Aufarbeitung Temperaturen oberhalb 0°C , so wird als Folge des Hybridisierungseffekts¹⁰⁾ überwiegend **3** erhalten. Hieraus bildet sich beim Erwärmen auf 20°C durch thermische suprafaciale 1,3-Verschiebung^{3c,4,8)} nahezu quantitativ das stabilere Sekundärprodukt **4**.

Sowohl die thermische Umlagerung wie die photochemische Bildung von **3** sollten über dasselbe Diradikal **5** verlaufen. Bei photochemischer Erzeugung sind dessen Reaktionen (zu **1**, **3** und **4**) kinetisch kontrolliert. Demgegenüber wird thermisch die besonders schwache Bindung (C-1/C-2) in **3** immer wieder neu gespalten, so daß schließlich

nur **4** und eine geringe Menge von **1** zurückbleibt. Eine Cycloaddition von **1** an die hochgespannte Doppelbindung von **3** (vgl. Lit. ^{3d}) ließ sich unter den beschriebenen Bedingungen (s. Exp. Teil) ¹H-NMR-spektroskopisch nicht nachweisen ¹¹).

Die Konstitution von **4** entspricht der publizierten ⁷). Sie wird wie die von **3** durch das ¹H-NMR-Spektrum belegt (s. Exp. Teil). So steht die große 3-H/4-H-Kopplung ($J = 18$ Hz) von **3** nur im Einklang mit einer (verdrillten) *trans*-Doppelbindung (vgl. Lit. ^{3d}), die vermutlich aus sterischen Gründen (Methylgruppen) fixiert bleibt (vgl. die schnelle Pseudorotation beim [4+4]-Addukt von 1,3-Butadien an Anthracen ^{2d}). Die weitere Aufspaltung der Olefin-H-Signale von 9 bzw. 9 Hz und die kleine 5-H/6-H-Kopplung belegen eine symmetrische Anordnung der Methylgruppen derart, daß diese mit den Brückenkopfsubstituenten den kleineren Interplanarwinkel (lt. Molekülmodell ca. 40°) einschließen [2*R*-(2 α ,3-H α ,4-H β ,5 β)-Stereochemie, vgl. Formelzeichnung 3].

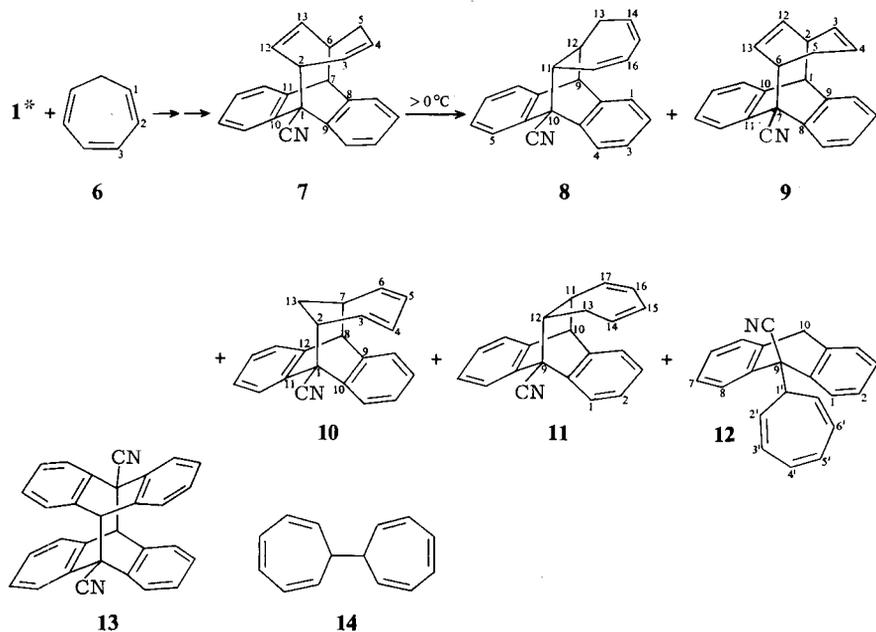
9-Anthracencarbonitril und 1,3,5-Cycloheptatrien

Wie bei der Reaktion von **1*** mit **2**, so wurde die Photoreaktion von **1** mit 1,3,5-Cycloheptatrien (**6**), bei der zunächst nur ein [4+4]-, ein [4+6]- und ein [4+2]-Addukt gefunden wurden ¹²), als Beleg für konzertierte Exciplexmechanismen, aber nur bei der Photo-Diels-Alder-Reaktion für einen Diradikalmechanismus gewertet. Es blieb auch bei der späteren Nacharbeitung ¹³) mit deutlich veränderten Ausbeuteverhältnissen und der Nacharbeitung sowie PPP-SCF-MO-Rechnung der japanischen Arbeitsgruppe ⁶) unberücksichtigt, daß das nach komplizierter Elektronenbahnanalyse mit Einbeziehung eines doppelt angeregten Exciplexes theoretisch nicht erwartete [4+4]-Addukt **7** so instabil sein sollte, daß es sich bei Raumtemperatur dem experimentellen Nachweis entzieht (vgl. **3** und die Beispiele in Lit. ^{3b,c,4}). Zur Klärung der Situation auch im Hinblick auf die bewährten Effekte von Diradikalmechanismen bei cyclovinylogenen Additionen haben wir die Produktanalyse vervollständigt und die Photolyse bei 25–30 sowie 0°C durchgeführt.

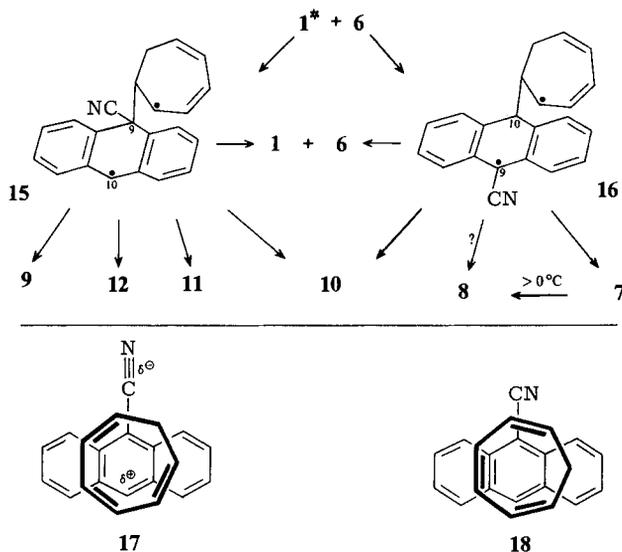
Die selektive Belichtung von **1** bei 25–30°C in Gegenwart eines großen Überschusses an **6** führt zu einer Adduktverteilung **8**:**9**:**10**:**11**:**12** = 24:28:10:2.5:10. Daneben entstehen spurenweise **13** ^{3b,c}), **14** ¹⁴) und nicht identifizierte Produkte. Das mit verhältnismäßig hoher Ausbeute anfallende Produkt **8** entsteht, wie nach dem Diradikalmechanismus wegen des Hybridisierungseffekts erwartet, nicht direkt, sondern überwiegend (oder ausschließlich) aus dem Primäraddukt **7** durch thermische suprafaciale 1,3-Verschiebung. Dies belegt die Photolyse bei –5°C mit Aufarbeitung bei Temperaturen unterhalb 0°C. Das labile **7** überlebt unter diesen Bedingungen zumindest weitgehend, und man kann dies im ¹H-NMR-Spektrum des Reaktionsgemischs am Auftreten eines Dublettsignals bei $\delta = 4.28$ ($J = 11.5$ Hz) erkennen. Dieses Signal verschwindet beim Erwärmen auf Raumtemperatur zugunsten der Signale von **8** (suprafaciale 1,3-Verschiebung) und **1** ([4+4]-Cycloreversion).

Die Konstitution der Addukte wird von den analytischen und ¹H-NMR-spektroskopischen Daten belegt (s. Exp. Teil). So geben die ¹H-Resonanzen der [4+2]- (**8**; **11**), [4+4]- (**9**) und [4+6]-Addukte (**10**) im Olefinbereich jeweils charakteristische Aufspaltungsmuster, die denen der unsubstituierten Analoga (**22**, **21** bzw. **20**) so weitgehend gleichen, daß an der Zuordnung kein Zweifel bestehen kann. Die Stellung der Cy-

angruppe läßt sich dann eindeutig anhand ihrer tieffeldverschiebenden Wirkung auf benachbarte Protonen (z. B. Lit.⁴⁾) zuordnen, denn diese sind mit den Kopplungsmustern zuverlässig identifiziert. Für das Produkt der substituierenden Addition kommt auf Grund der großen (geminalen) 10-H-Kopplung und des Fehlens weiterer Kopplungen mit 1'-H nur die Konstitution **12** in Betracht. Da keine weiteren Substitutionsprodukte in signifikanten Ausbeuten gefunden werden, müssen andersartige Konstitutionsangaben in Lit.¹³⁾ und die daran geknüpften mechanistischen Spekulationen^{12,13)} entsprechend korrigiert werden.



Die Vielfalt der Produkte bei der Reaktion von **1*** mit **6** ist eine zwanglose Folge des experimentell mehrfach belegten Diradikalmechanismus bei derartigen Mehrzentrenreaktionen^{2,3,4,8,9,15)}. Das auffällige Scheitern der Exciplexhypothesen^{6,12,13)} zeigt, daß die Diradikalbildungen nicht durch vorgelagerte Exciplexbildungsreaktionen kompliziert werden, und daß etwa konkurrierende Exciplexbildungen quantenausbeutemindernd wirken, wie mehrfach an verwandten Beispielen gezeigt wurde^{2c,d,3d,4,9,16)}. Demnach können isomere Diradikale **15** und **16** gebildet werden, von denen jeweils verschiedene Rotamere erwartet werden müssen. Solange die Lebensdauer der Diradikale **15** und **16** unbekannt ist¹⁷⁾, bleibt fraglich, ob sie sich in Rotamerengleichgewichten befinden. Die verschiedenen Rotameren dürften aber bei der Bildung der ersten σ -Bindung nebeneinander entstehen, und die elektrostatisch günstigere Annäherungsgeometrie (Projektion **17**) sollte hier über die sterisch bessere (Projektion **18**) dominieren, auch wenn dies keine sandwichartige Annäherung zu chemisch vermutlich unproduktiven^{2c,d,3d,4,9,16)} Exciplexen beinhaltet, sondern die verschiedensten Interplanarwinkel zuläßt.



Die Bildung von **10** ist prinzipiell aus **15** und **16** denkbar. Wegen des Hybridisierungseffekts^{3b,c)} ist aber zu erwarten, daß **10** überwiegend (oder ausschließlich) aus **15** entsteht. Die Verbindungen **9**, **11** und **12** müssen aus **15**, **7**(**8**) aus **16** gebildet werden. Wie aus geometrischen Gründen (Molekülmodell) zwingend erwartet, ist in der Familie von rotameren Diradikalen **15** (leichtere Pyramidalisierung des Diarylmethyl-Radikals als bei **16**) vom Standpunkt der Elektronenüberlappung die [4+4]-Addition zu **9** besonders günstig. Sehr vorteilhaft erscheinen nach der sp^3 -Hybridisierung an C-10 auch die [4+6]-Addition zu **10** und die H-Wanderung^{16b)} zu **12**, während die [4+2]-Addition zu **11** benachteiligt sein muß. Das deutliche Überwiegen der [4+4]-Reaktion wird zweifellos auch durch die elektrostatisch begünstigte Bildung des betreffenden Diradikalrotameren (nichtparallele Annäherung entsprechend Projektion **17**) unterstützt.

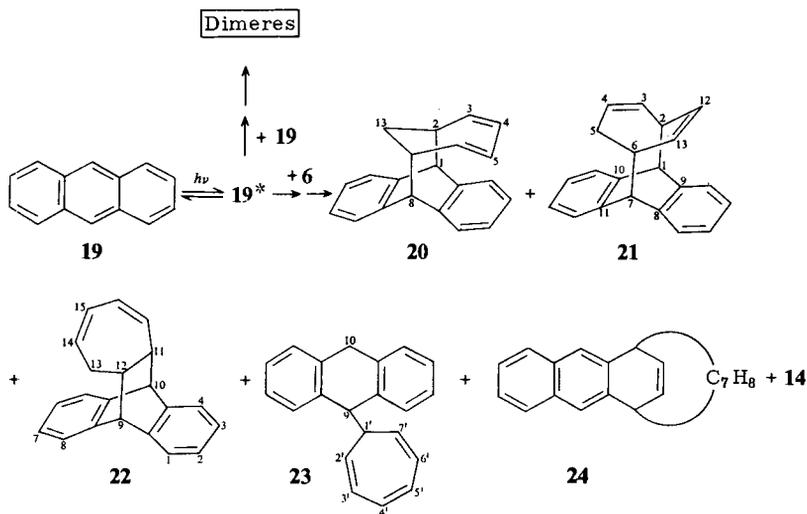
Bei der Familie von rotameren Diradikalen **16** ist die sp^3 -Hybridisierung an C-9 wegen zusätzlicher Konjugation mit der Cyangruppe erschwert (vgl. Lit.^{3b,c)}). Damit ist nur die [4+4]-Addition und der Zerfall in die Komponenten begünstigt, denn für die Einleitung alternativer Bindungsbildungen in **16** werden keine vergleichsweise guten Elektronenüberlappungen vorgefunden. Dementsprechend scheint über **16** nur **7** und hieraus thermisch (thermodynamisch gesteuert) **8** zu entstehen, obwohl die derzeitigen Experimente geringe Anteile direkter Bildung von **8** oder **10** noch nicht völlig ausschließen können. Der mechanistische Schluß wird aber wesentlich gestützt durch das vollständige Ausbleiben von H-Wanderung in **16**: Es wird kein 10-Cycloheptatrienyl-9,10-dihydroanthracen-9-carbonitril (Stellungsisomeres zu **12**) gefunden, so wie es die Exciplexhypothese¹³⁾ offensichtlich erwartete.

Diradikal-Zwischenprodukte zerfallen in derzeit nicht immer vorhersehbarem Ausmaß quantenverbrauchend wieder in die Komponenten^{2,3)}. Dies verhindert zuverlässige Abschätzungen über Diradikal-Ausbeuteverhältnisse aus Produktausbeuten. Das Überwiegen der über **15** entstandenen Produkte deutet dennoch auf das erwartete Wirken polarer Effekte bei den Diradikalbildungen.

Anthracen und 1,3,5-Cycloheptatrien

Die früheren Photoadditionen von 1,3-Cyclohexadien und 1,3-Cyclopentadien an Anthracen (**19**)^{2b,c} belegen das cyclovinylloge Verhalten im Sinne des 1,4-Diradikalmechanismus, obwohl die Bildung des [4+2]-Addukts mit 1,3-Cyclohexadien (26% neben 54% [4+4]-Addukt) unter Hinweis auf theoretische Erwägungen lange Zeit bestritten wurde¹⁸). Da sich auch 1,3,5-Cycloheptatrien (**6**) cyclovinyllog verhalten sollte, haben wir frühzeitig¹⁹ die Produktanalyse bei seiner Photoreaktion mit **19**²⁰ um ein [4+2]- (**22**) und ein 9,10-Substitutions-Addukt (**23**) sowie um ein Naphthalinderivat (**24**) erweitert. Wir teilen die Ergebnisse und experimentellen Details mit, da andere Mitteilungen z. T. auch nach unserem vorläufigen Bericht¹⁹ mehrfach korrigiert wurden, und weil unklar blieb, warum einige Produkte zunächst übersehen worden waren und warum dies theoretische Deutungen im Sinne sog. „erlaubter konzertierter Reaktionen“ zu begründen schien. Unabhängig davon helfen die ¹H-NMR-Spektren der unsubstituierten Addukte bei der Konstitutionssicherung der mit Cyan- und Phenylgruppen substituierten Derivate.

Die Belichtung von **19** in Gegenwart von überschüssigem **6** unter für 9,10-Additionen selektiven Anregungsbedingungen (Naphthalinderivate wie **24** absorbieren noch einen Teil des eingestrahnten Lichts) führt im Sinne des Diradikalmechanismus zu den [4+6]-, [4+4]-, [4+2]- und Substitutions-Addukten **20**, **21**, **22** und **23** im Verhältnis 19:9:6:10. Neben diesen Reaktionen an den 9,10-Stellungen wird auch der periphere Ring von **19** angegriffen, denn man kann zumindest eines der denkbaren potentiell photo- und (oder) thermolabilen Addukte **24** nachweisen. Weitere Produkte sind das bekannte [4+4]-Anthracendimere (s. z. B. Lit.^{3d}) (23%) und geringe Mengen **14**¹⁴).



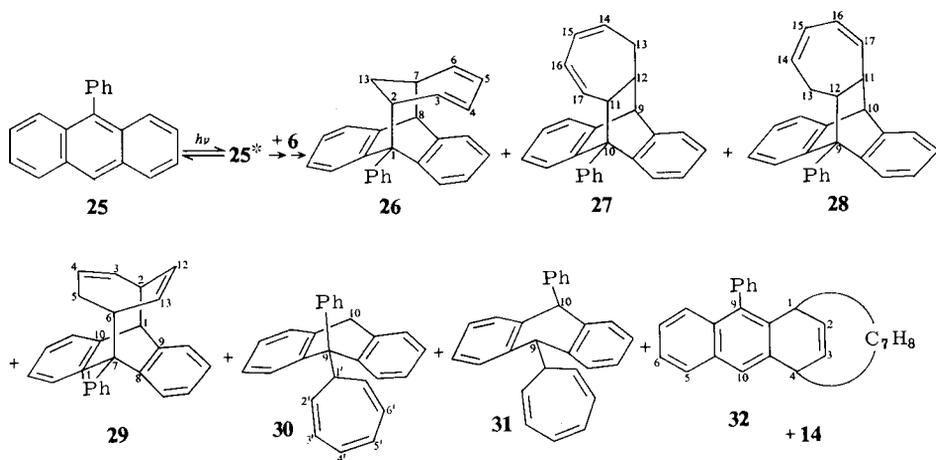
Die Konstitution der Addukte wird durch die analytischen und ¹H-NMR-spektroskopischen Daten sowie durch unabhängige Synthesen (**22**, **23**)²¹) und bei **24** durch UV-Spektren belegt (s. Exp. Teil). So ergibt **20** ein symmetrisches ¹H-NMR-Spektrum. Bei

21 unterscheidet sich die Lage der Signale von 1-H und 7-H. Auch die Dublettaufspaltung von 11 bzw. 11,5 Hz ist den Interplanarwinkeln entsprechend für ein [4+4]-Addukt charakteristisch (vgl. z. B. Lit.⁹⁾). **22** und **23** sind mit den bereits bekannten Verbindungen²¹⁾ identisch. Die genaue Konstitution von **24** bleibt ungewiß, da die Isolierung aussteht. Es muß zudem damit gerechnet werden, daß primär noch weitere Addukte unter Beteiligung eines peripheren Rings von **19** entstehen, die die Photolyse und (oder) Aufarbeitung nicht überleben.

Die Ausbeuteverhältnisse bei den Reaktionen an den 9,10-Positionen von **19** lassen sich wieder auf der Grundlage des Diradikalmechanismus interpretieren und verstehen. Da die Umhybridisierung (nach sp^3) des Diarylmethyl-Radikalzentrums (vgl. **15**, aber ohne Cyangruppe) nicht zusätzlich behindert ist, erscheinen neben der [4+4]- auch die [4+6]-Addition und die H-Wanderung^{16b)} zu **21**, **20** sowie **23** begünstigt. Die [4+2]-Addition zu **22** sollte mangels günstiger Elektronenüberlappung zurücktreten, so wie dies experimentell beobachtet wird. Das Überwiegen der [4+6]- vor der [4+4]-Addition erklärt sich aus der geometrisch günstigeren Annäherung der Reaktionspartner (vgl. die Projektion des Typs **18** mit variablen Interplanarwinkeln, jedoch ohne Cyangruppe), die zum geeigneten Diradikal-Rotameren der Bildung von **20** führt.

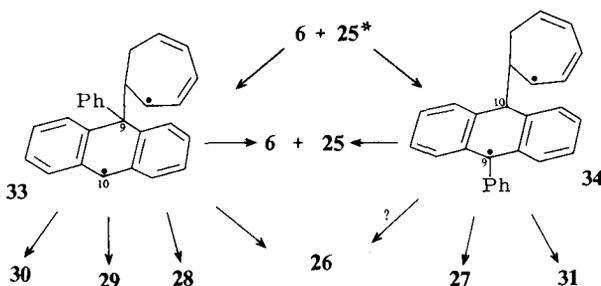
9-Phenylanthracen und 1,3,5-Cycloheptatrien

Durch Vergleich der Reaktionen von **6** mit **1** und **19** wird das Wirken polarer Effekte offenkundig. Beim entsprechenden Studium von 9-Phenylanthracen (**25**) sollten sich auch sterische Effekte erkennen lassen. Erste Literaturberichte⁶⁾, die lediglich die Bildung der [4+6]- und 9,10-Substitutionsaddukte **26** sowie **31** referieren, scheinen zwar im Einklang mit sog. „exact predictions“ auf der Grundlage von Elektronenbahn-Wechselwirkungen mit PPP-SCF-MO-Rechnungen⁶⁾ zu stehen, sie entsprechen aber nicht den Erwartungen des in vergleichbaren Fällen vielfach experimentell belegten Diradikalmechanismus^{2,3,4,9,15,16)}. Daher mußte dieses System erneut untersucht werden.



Die in Bezug auf Additionen an die 9,10-Stellungen von **25** selektive Belichtung von **25** in Gegenwart von überschüssigem **6** führt im Sinne der Cyclovinylie zu den Addukten **26**, **27**, **28**, **29**, **30**, **31**, **32** im Verhältnis 27:10:6:7:16:7:16. Bei dieser Reaktion ließ sich kein bis 0°C stabiles Produkt nachweisen, das bei 20–30°C zu einem der isolierten Addukte umlagert. Es erscheint daher sinnvoll, alle isolierten Produkte (möglicherweise mit der Ausnahme von **32**) als photochemische Primärprodukte zu betrachten, die nach dem Cyclovinylie-Konzept über kurzlebige Diradikale entstehen sollten.

Die Produktvielfalt erklärt sich wie bei den entsprechenden Reaktionen von **1** aus dem Vorkommen isomerer Diradikale in unterschiedlichen Rotationszuständen. Es muß weiter geschlossen werden, daß die Phenylgruppe in **25** sowohl bei den Diradikalbildungen, als auch bei den sich daran anschließenden Stabilisierungsreaktionen vor allem sterisch wirkt. So wird vermutlich der Angriff des peripheren Rings von **25** im Vergleich zu **19** begünstigt (16% **32** bzw. 7.5% **24**²²).



Die Bildung von **26** ([4+6]-Addition) ist prinzipiell aus **33** und **34** in entsprechenden Rotationszuständen denkbar. Jedoch ist wegen der sterischen Wirkung eines *o*-H der aus der Anthracenebene herausgedrehten Phenylgruppe zu erwarten, daß die Bildung des entsprechenden Rotameren von **34** benachteiligt ist und daß **26** überwiegend (oder ausschließlich) aus **33** entsteht. Hierfür spricht auch das Fehlen eines [4+4]-Addukts (isomer zu **29**) aus **34**, dessen Diradikal-Rotamerer durch eine vergleichbare sterische Hinderung benachteiligt ist, obwohl die Elektronenüberlappung in diesem besonders günstig wäre. Da die Phenylgruppe in **34** die Pyramidalisierung von C-9 aus sterischen Gründen (Molekülmodell) eher fördern als behindern sollte, bleiben bei Primärangriffen auf C-10 von **25** trotz etwas schlechterer Elektronenüberlappung nur die Möglichkeiten der H-Wanderung (zu **31**) und der [4+2]-Addition (zu **27**) aus sterisch wenig behinderten Rotameren von **34**. Im Gegensatz dazu ähneln die Ausbeuteverhältnisse der aus der Rotamerenfamilie von **33** gebildeten Produkte ($\sim \text{H}/[4+4]/[4+2]/[4+6] = 16:7:6:27$) weitgehend den Verhältnissen beim unsubstituierten Grundsystem ($\sim \text{H}/[4+4]/[4+2]/[4+6] = 10:9:6:19$), so daß beim C-9-Angriff auf **25** wie erwartet (Molekülmodell) keine sehr ausgeprägten Wirkungen der Phenylgruppe festgestellt werden können.

Die Konstitution der Addukte wird von den analytischen und spektroskopischen, insbesondere ¹H-NMR-spektroskopischen, Daten belegt. Der Cycloadditionstyp (**26**: [4+6]; **27**, **28**: [4+2]; **29**: [4+4]) ergibt sich aus den charakteristischen Aufspaltungsmustern der Olefin-H-Resonanzen, die mit denen der unsubstituierten Addukte (**20**, **22**

bzw. **21**) so weitgehend übereinstimmen, daß keine Zweifel möglich sind. Zusätzlich sind die beobachteten Kopplungskonstanten der benzylicchen Brückenkopf-H, jeweils im Einklang mit den laut Molekülmodell erwarteten Interplanarwinkeln, für die betreffenden Konstitutionen typisch (vgl. z. B. Lit.⁹⁾).

Die Stellung der Phenylgruppen läßt sich dann eindeutig anhand der zu erwartenden Tieffeldverschiebungen, die dieser Substituent auf benachbarte Protonen ausübt, festlegen (z. B. 11-H von **27**: $\delta = 3.37$ und 11-H von **28**: $\delta = 2.83$). Die Stereochemie von **29** wird aus ¹H-NMR-Entkopplungsexperimenten bestimmt: 2-H koppelt mit 1-H, aber nicht mit 5-H; 6-H koppelt mit 5-H und 5-H'. Die tieffeldverschiebende Wirkung der Phenylgruppe auf 6-H ($\delta = 3.79$) ergibt sich durch den Vergleich mit der Resonanz von 6-H in **21** ($\delta = 3.15 - 3.01$), und alle Protonenzuordnungen in **29** sind über Kopplungsbeziehungen gesichert. Die Konstitution **30** gibt sich durch die große Vicinalkopplung ($J = 19.5$ Hz) der 10-H zu erkennen. **31** wurde bereits unabhängig synthetisiert²¹⁾. Es unterscheidet sich von dem bekannten²¹⁾ *cis*-Isomeren und kann aus geometrischen Gründen (H-Wanderung im Diradikal **34**, vgl. Lit.^{16b)}) nur die *trans*-Stereochemie besitzen. Der 1-Phenyl-naphthalin-Chromophor von **32** wird durch das UV-Spektrum charakteristisch belegt, der Adduktcharakter durch thermische und photochemische Rückreaktionen gesichert (s. Exp. Teil). Die endgültige Konstitutionsaufklärung dürfte angesichts der Komplexität des ¹H-NMR-Spektrums und der vielfältigen Möglichkeiten nur mit aufwendigeren Techniken (z. B. Röntgenbeugung) zu erreichen sein.

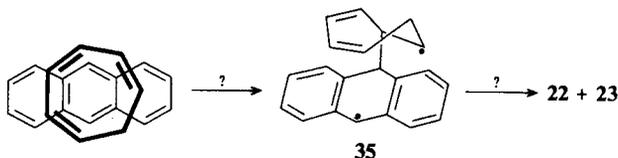
Anmerkungen

Die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, daß bei theoretischen Analysen von Photoreaktivitäten mit Elektronenbahn-Korrelationen^{5,6,13)} größte Vorsicht geboten ist, auch wenn diese mit aufwendigen Rechnungen abgesichert scheinen. Derartige Analysen sind wertlos und irreführend, wenn sie nur die Ergebnisse unvollständiger Produktanalysen vorhersagen oder die Umwandlung von Primärprodukten nicht erkennen oder an mehrfach widerlegten Exciplexhypothesen hängenbleiben. Demgegenüber sind empirische Extrapolationen von experimentell gesicherten Diradikalmechanismen^{2,3)} auf verwandte kompliziertere Fälle eher zulässig und zudem erfolgreich. So erfordern die vorliegenden Daten keine komplizierteren Annahmen als die mehrfach spektroskopisch und stereochemisch sowie kinetisch^{2,3,16)} nachgewiesene Bildung von kurzlebigen Diradikal-Zwischenprodukten bei cyclovinylogenen Mehrzentrenreaktionen. Das empirische Material bezüglich der Reaktivitäten dieser Intermediate ist bereits so umfangreich, daß auf der Grundlage von Molekülmodellen zuverlässige Deutungen möglich sind und alle daran geknüpften Erwartungen auch erfüllt werden. Die eingehende Beschäftigung mit diesen Fragen hat gezeigt, daß immer mehrere Effekte miteinander und gegeneinander wirken. Dies schließt *quantitative* Vorhersagen von Ausbeuten derzeit aus, mindert aber nicht den Wert des empirischen Vorgehens, das offensichtlich viel treffsicherer und für neue Effekte offener ist als das elektronenbahntheoretische.

Es ist für Diradikalmechanismen charakteristisch, daß das Intermediat sowohl zu Produkten, als auch zu Edukten in häufig schwer zu bestimmendem Verhältnis reagieren kann^{2,3,23)}. Daher sind auch theoretische Diskussionen von Quantenausbeuten bei

den komplizierten Additionen von **6**⁶⁾ wenig hilfreich. Die vorliegenden Ergebnisse zeigen unabhängig davon, daß es, wie schon in früheren Fällen gezeigt^{2,3,16)}, bei photochemischer Überschußdesaktivierung nicht darauf ankommt, möglichst gut elektronisch stabilisierte Diradikale zu erzeugen, wie dies bei thermischen Reaktionen ausschlaggebend ist. Daher entstehen mit Anthracenen nicht nur Photoprodukte unter Beteiligung der 9,10-Stellungen, sondern auch unter Beteiligung der peripheren Ringe. Diesen Produkten wurde bisher nur geringe Beachtung geschenkt: Sie absorbieren verhältnismäßig langwellig, sind photolabil, thermolabil und schwer konstitutionell aufzuklären. Da in allen Fällen mehr oder minder große Anteile an nicht aufgeklärten Oligomeren oder Polymeren auftreten, wurde auch die Herkunft geringer Mengen 1,1'-Ditropylo (**14**) bei den Photolysen noch nicht untersucht.

Die photochemischen Umsetzungen der Anthracene **1**, **19** und **25** mit 1,3,5-Cycloheptatrien (**6**) sind für die weitere Erforschung der Eigenschaften von Diradikalen besonders interessant, weil neben den Cycloadditionen auch beträchtliche Anteile stereospezifischer H-Wanderungen (vgl. Lit.^{15,16b)}) in den Intermediaten unter Bildung von Substitutionsaddukten vorkommen, die unabhängig vom Mechanismus auch als 1,4-En-Additionen gewertet werden könnten (z. B. die Bildung von **23** über **35**(?)).



Ob derartige komplizierte Mechanismen mit Primärangriff am C-2 von **6** eine Rolle spielen, muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben. Die vorläufige geometrische Analyse (Molekülmodell) spricht eher gegen diese Möglichkeit.

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 ¹H-NMR-Spektren. Die Experimente wurden z. T. im Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br. durchgeführt.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte, UV-, ¹H-NMR-Spektren, Molekülmodelle, präparative Schichtchromatographie, Hochdruckflüssigchromatographie (hplc), Bestrahlungseinrichtungen und Mikroanalysen s. Lit.^{16b)}.

[2*R*-(2 α ,3-*H* α ,4-*H* β ,5 β)]-2,5-Dimethyl-7,8:9,10-dibenzobicyclo[4.2.2]deca-3,7,9-trien-1-carbonitril (**3**) und 11,12-*trans*-9,10-Dihydro-11-methyl-12-(*trans*-1-propenyl)-9,10-ethanoanthracen-9-carbonitril (**4**): 100 mg (0.49 mmol) 9-Anthracencarbonitril (**1**), 1.7 g (20.7 mmol) *trans*, *trans*-2,4-Hexadien (**2**) und 6 g Benzol werden 3mal i. Vak. entgast und bei -5 °C bis zur Entfärbung mit einem Quecksilberhochdruckbrenner (Hanovia, 450 W) durch eine 2-Methoxy-naphtha-

lin-Filterlösung (in Methanol; $\lambda > 335$ nm) belichtet. Überschüssiges **2** und das Benzol werden i. Vak. bei Temperaturen bis höchstens 0°C abdestilliert (bzw. absublimiert). Auch zur Vorbereitung der $^1\text{H-NMR}$ -Probe des Rohgemischs werden dauernd Temperaturen unterhalb 0°C eingehalten. Man erhält ein Gemischspektrum bei -10°C , das bei einer Nachweisgrenze von ca. 5% nur die Signale von **3** und **4** im Verhältnis 3:2 enthält. Nach 12stdg. Stehenlassen der $^1\text{H-NMR}$ -Probe bei 20°C tritt die nahezu quantitative Umwandlung von **3** in **4** (nur ca. 3% Cycloreversion zu **1**) ein, wie ein bei 22°C gemessenes $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt.

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3 , -10°C): **3**: $\delta = 7.86-7.10$ (Aromaten-H); 4.88 (1H, dAB, $J = 18$; 9 Hz); 4.58 (1H, dBA, $J = 18$; 9 Hz); 3.67 (6-H, br.s, $\Delta v_{1/2} = 3$ Hz); 2.83-2.26 (2- und 5-H, m mit 8 breiten Linien); 1.43 (3H, d, $J = 7$ Hz); 1.24 (3H, d, $J = 7$ Hz); **4**: zwischen 7.86 und 7.10 (Aromaten-H); 5.57 (2'-H, qAB, $J = 15$; 6.5 Hz); ca. 4.85-4.5 (1'-H); 3.96 (10-H, d, $J = 2.5$ Hz); 1.97 (12-H, dAB, $J = 9$; 5 Hz); ca. 1.8-1.55 (11-H); 1.63 (3H, dd, $J = 6.5$; 1.5 Hz); 0.81 (3H, d, $J = 7$ Hz); (250 MHz, CDCl_3 , 22°C): **4**: $\delta = 7.65-7.53$ (2 Aromaten-H); 7.34-7.27 (2 Aromaten-H); 7.27-7.16 (4 Aromaten-H); 5.61 (2'-H, dq, $J = 15$; 6.5 Hz); 4.75 (1'-H, ddq, $J = 15$; 10; 1.5 Hz); 4.00 (10-H, d, $J = 2.5$ Hz); 2.01 (12-H, dd, $J = 9.5$; 5 Hz); 1.68 (11-H, ddq, $J = 7$; 5; 2.5 Hz); 1.64 (2'-CH₃, dd, $J = 6.5$; 1.5 Hz); 0.81 (11-CH₃, d, $J = 7$ Hz).

Photolyse von **1** und **6** zu 9,10,12,13-Tetrahydro-11H-9,10[1',2']-endo-cycloheptanthracen-10-carbonitril (**8**), 8,9:10,11-Dibenzotricyclo[5.2.2.2^{2,6}]trideca-3,8,10,12-tetraen-7-carbonitril (**9**), 9,10:11,12-Dibenzotricyclo[6.2.2.1^{2,7}]trideca-3,5,9,11-tetraen-1-carbonitril (**10**), 9,10,12,13-Tetrahydro-11H-9,10[1',2']-endo-cycloheptanthracen-9-carbonitril (**11**) und 9-(2,4,6-Cycloheptatrien-1-yl)-9,10-dihydroanthracen-9-carbonitril (**12**): 1.01 g (5.0 mmol) **1** und 12.5 g (136 mmol) 1,3,5-Cycloheptatrien (**6**) werden in 350 ml Benzol gelöst, dreimal vakuumtrocken und bis zur Entfärbung (ca. 15 h) bei $25-30^\circ\text{C}$ mit 8 Fluoreszenzlampen (350-nm-Typ) in einem Rayonettreaktor durch Pyrexglas belichtet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels und von überschüssigem **6** i. Vak. und nach präp. DC (600 g SiO_2 , Cyclohexan/Benzol = 5:1, 3 Entwicklungen) erhält man ein Gemisch aus 350 mg (24%) **8** und 35 mg (2.5%) **11**, ein Gemisch aus 140 mg (10%) **10** und 140 mg (10%) **12**, sowie 416 mg (28%) **9**, Schmp. 150°C (Zers.) (Ethanol; Lit.¹²) $144-145^\circ\text{C}$) neben geringen Mengen **13**^{b,c} sowie **14**¹⁴) und weiteren nicht aufgeklärten Produkten in Ausbeuten von $< 2\%$ ($^1\text{H-NMR}$ -Nachweis).

Die Produkte der beiden Gemischfraktionen werden nach präp. hplc (10 μm Li-Chrosorb RP₁₈, 32 mm Durchmesser, 80% Methanol/Wasser, 29.9 ml/min) rein erhalten und aus Ethanol kristallisiert. Schmp. **8**: 156°C (Lit.¹²) $157-158^\circ\text{C}$); **10**: 110°C (Lit.¹²) $115-116^\circ\text{C}$); **11**: 150°C ; **12**: 139°C (Zers.) (Lit.⁶) $136-138^\circ\text{C}$).

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): **8**: $\delta = 7.70-7.59$ (2 Aromaten-H); 7.39-7.20 (6 Aromaten-H); 6.09-5.93 (2 Olefin-H); 5.86-5.77 (2 Olefin-H); 4.00 (9-H, br.d, $J = 2$ Hz); 3.06 (11-H, mAB, $J = 10$ Hz); 2.86 (12-H, dddBA, $J = 13.5$; 10; 2.5; 2 Hz); 2.11 (13-H, br.ddAB, $J = 13$; 8; 2.5 Hz); 1.62 (13-H', br.dddBA, $J = 13.5$; 13; 6; 1.5 Hz); **9**: $\delta = 7.78-7.69$ (2 Aromaten-H); 7.34-7.16 (5 Aromaten-H); 7.00-6.94 (1 Aromaten-H); 5.60 (12-H, mdd, $J = 10$; 7.5 Hz); 5.31 (13-H, ddd, $J = 10$; 9.5; 1.5 Hz); 5.17 (3-H, dddd, $J = 11.5$; 9; 2.5; 2 Hz); 5.03 (4-H, ddd, $J = 11.5$; 4.5; 3 Hz); 4.48 (1-H, d, $J = 11$ Hz); 3.52 (2-H, dddd, $J = 11$; 9; 7.5; 1.5 Hz); 3.46-3.39 (6-H, m, $J = 9.5$; 4.5; 2.5 Hz); 2.44 (5-H, dddAB, $J = 19.5$; 4.5; 2.5; 2 Hz); 2.30 (5-H', dddBA, $J = 19.5$; 4.5; 3; 2.5 Hz); **10**: $\delta = 7.82-7.76$ (1 Aromaten-H); 7.44-7.33 (4 Aromaten-H); 7.13-7.02 (2 Aromaten-H); 7.00-6.93 (1 Aromaten-H); 5.98-5.82 (3-, 6-H, m); 5.65-5.49 (4-, 5-H, m); 4.33 (8-H, d, $J = 7$ Hz); 3.31 (2-H, dddd, $J = 7$; 5; 2; 2 Hz); 2.97 (7-H, dddd, $J = 7$; 7; 5; 2.5; 2 Hz); 1.70 (13-H, ddddAB, $J = 14.5$; 5; 5; 1.5; 1.5 Hz); 1.47 (13-H', ddBA, $J = 14.5$; 2; 2 Hz); **11**: $\delta = 7.72-7.58$ (2 Aromaten-H); 7.46-7.15 (6 Aromaten-H); 6.12-5.65 (4 Olefin-H); 4.29 (10-H, d, $J = 1.5$ Hz); 3.00-2.77 (11-, 12-H, m, $J_{11/12} = 8$, $J_{12/13} = 10$, $J_{12/13'} = 2$ Hz); 2.54 (13-H, mdAB, $J = 12$; 8 Hz); 1.53 (13-H', mddBA, $J = 12$; 10; 6 Hz); **12**⁶: $\delta = 8.01-7.95$ (2 Aromaten-H); 7.45-7.26 (6 Aromaten-H); 6.59-6.50 (4'-, 5'-H, mAA'BB');

6.11 (3'-, 6'-H, mAB, $J = 9$ Hz); 5.51 (2'-, 7'-H, mdBA, $J = 9; 6$ Hz); 3.96–3.80 (10-H, 10-H', AB-System, J ca. 19 Hz); 1.73 (1'-H, tt, $J = 6; 1$ Hz).

$C_{22}H_{17}N$ (295.4)	Ber.	C 89.46	H 5.88	N 4.74
	8:	Gef. C 89.25	H 5.65	N 4.60
	9:	Gef. C 89.47	H 5.58	N 4.61
	10:	Gef. C 89.65	H 5.62	N 4.76
	11:	Gef. C 89.68	H 5.53	N 4.69
	12:	Gef. C 89.14	H 5.70	N 4.51

Photolyse von 1 und 6 bei verminderter Temperatur: 8,9: 10,11-Dibenzotricyclo[5.2.2.2^{2,6}]trideca-3,8,10,12-tetraen-1-carbonitril (7): 100 mg (0.49 mmol) 1, 1.6 g (17.4 mmol) 6 und 7 g Toluol werden 3mal i. Vak. entgast und bei $-5^{\circ}C$ bis zur Entfärbung (ca. 3 h) mit einem Quecksilberhochdruckbrenner (Hanovia 450 W) durch eine 2-Methoxynaphthalin-Filterlösung (in Methanol: $\lambda > 335$ nm) belichtet. Überschüssiges 6 und das Toluol werden i. Vak. bei Temperaturen bis höchstens $0^{\circ}C$ abdestilliert. Auch zur Vorbereitung der 1H -NMR-Probe des Rohgemischs werden dauernd Temperaturen unterhalb $0^{\circ}C$ eingehalten. Man mißt das 1H -NMR-Spektrum bei $-10^{\circ}C$ und anschließend nach 12stdg. Stehenlassen bei Raumtemp., um die thermische Umwandlung des Primärprodukts 7 [$\delta = 4.28$ (7-H, d, $J = 11.5$ Hz)] in das stabilere 8 zu registrieren.

1H -NMR ($-10^{\circ}C$, $CDCl_3$): 12/8/11/9/7/10/13/1 = 4.8/1.9/1.0/9.1/10.9/5.8/1.6/0.0/0; nach 12 h bei $25^{\circ}C$ und Messung bei $30^{\circ}C$ werden die Ausbeuteverhältnisse zu 4.7/10.9/1.0/9.1/0.0/5.6/1.6/2.0 bestimmt.

Photolyse von Anthracen (19) und 6: 9,10: 11,12-Dibenzotricyclo[6.2.2.1^{2,7}]trideca-3,5,9,11-tetraen (20), 8,9: 10,11-Dibenzotricyclo[5.2.2.2^{2,6}]trideca-3,8,10,12-tetraen (21), 9,10,12,13-Tetrahydro-11H-9,10[1',2']-endo-cycloheptanthracen (22²¹), 9-(2,4,6-Cycloheptatrien-1-yl)-9,10-dihydroanthracen (23) und 1,4-(C₇H₈)-1,4-dihydroanthracen (24): 2.0 g (11.2 mmol) 19 und 50 g 6 werden in einem Pyrexgefäß unter Durchleiten von Stickstoff 15 h in einem Rayonettreaktor mit 8 350-nm-Fluoreszenzlampen bei $25^{\circ}C$ belichtet. Man filtriert 450 mg (23%) dimeres Anthracen ab, verdampft überschüssiges 6 i. Vak. und bestimmt die Produktzusammensetzung durch Integration eines 250-MHz- 1H -NMR-Spektrums: 20:21:22:23:24 (mit dd bei $\delta = 2.15$) = 19:9:6:10:6 (als Nebenprodukt geringe Mengen 14¹⁴). Durch Kristallisation aus 125 ml Ethanol/Dichlormethan (4:1) bei $4^{\circ}C$ werden 570 mg Kristallgemisch [nach präp. DC an 90 g SiO_2 in Cyclohexan/Benzol (10:1) 440 mg 20, Schmp. $193^{\circ}C$ (Ethanol, Lit.²⁰) 210 oder $203^{\circ}C$) und 115 mg 21, Schmp. $170^{\circ}C$ (Ethanol, Lit.²⁰) $176-177^{\circ}C$] erhalten. Aus der Mutterlauge gewinnt man durch präp. DC (200 g SiO_2 , Cyclohexan/Benzol (10:1)) eine Mischfraktion (1H -NMR-Analyse) aus 140 mg 20 (zusammen 19%), 180 mg (6%) 22²¹) und 135 mg (6%) 24 (UV bei analyt. hplc, 85proz. Methanol: $\lambda_{max} = 250, 261$ (sh), 269, 279, 288, 305.5, 315, 319.5 nm), 290 mg (10%) 23²¹), Schmp. $111^{\circ}C$ (Ethanol), und 160 mg 21 (zusammen 9%). Aus der Mischfraktion läßt sich durch präp. hplc (RP-18 Säule, 16 mm Durchmesser, 90proz. Methanol, 10 ml/min) reines 22²¹) gewinnen, Schmp. $162^{\circ}C$ (Ethanol). 24 konnte wegen Zersetzlichkeit nicht kristallin isoliert, sondern nur durch das UV-Spektrum bei der hplc-Analyse als nicht konjugiertes Naphthalin-Derivat identifiziert werden²⁴).

1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): 20: $\delta = 7.33-7.19$ (4 Aromaten-H, AA'BB'-System); 6.98–6.91 (4 Aromaten-H, AA'BB'-System); 5.90–5.77 (3-, 6-H, dAA'BB'); 5.54–5.46 (4-, 5-H, BB'AA'); 4.26 (1-, 8-H, d, $J = 7$ Hz); 3.05–2.95 (2-, 7-H, m); 1.70 (13-H, ttAB, $J = 14; 5; 1$ Hz); 1.39 (13-H', tBA, $J = 14; 2$ Hz); 21: $\delta = 7.24-7.13$ (5 Aromaten-H); 7.12–7.01 (2 Aromaten-H); 6.98–6.91 (1 Aromaten-H); 5.59 (12-H, br. dAB, $J = 10; 9.5$ Hz); 5.37 (13-H, ddBA, $J = 10; 9; 1$ Hz); 5.17 (3-H, dtAB, $J = 12; 9.5; 1.5$ Hz); 5.04 (4-H, ddBA, $J = 12; 4; 3$ Hz); 4.40 (1-H, d, $J =$

11 Hz); 4.25 (7-H, d, $J = 11.5$ Hz); 3.50 (2-H, ddd, $J = 11; 9.5; 9$ Hz); 3.15–3.01 (6-H, m); 2.33 (5-H, mAB, $J = 19$ Hz); 2.20 (5-H', mBA, $J = 19$ Hz); **22** und **23**: s. Lit.²¹⁾.

$C_{21}H_{18}$ (270.4) Ber. C 93.29 H 6.71 **20**: Gef. C 92.97 H 6.47

21: Gef. C 93.17 H 6.73

Photolyse von **25** und **6** zu 1-Phenyl-9,10:11,12-dibenzotricyclo[6.2.2.1^{2,7}]trideca-3,5,9,11-tetraen (**26**), 10-Phenyl- (**27**), 9-Phenyl-9,10,12,13-tetrahydro-11H-9,10[1',2']-endo-cycloheptan-thracen (**28**), 7-Phenyl-8,9:10,11-dibenzotricyclo[5.2.2.2^{2,6}]trideca-3,8,10,12-tetraen (**29**), 9-(2,4,6-Cycloheptatrien-1-yl)-9,10-dihydro-9-phenyl- (**30**), trans-9-(2,4,6-Cycloheptatrien-1-yl)-9,10-dihydro-10-phenylanthracen (**31**) und 1,4-(C₇H₈)-1,4-dihydro-9-phenylanthracen (**32**): 508 mg (2.0 mmol) **25** und 18.4 g (200 mmol) **6** werden in 100 ml Benzol gelöst, 3mal vakuumentgast und bei 25–30°C 72 h mit 8 Fluoreszenzlampen (350-nm-Typ) in einem Rayonnetreaktor durch Pyrexglas belichtet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels sowie von überschüssigem **6** i. Vak. und nach präp. DC (300 g SiO₂, Cyclohexan, 3 Entwicklungen) erhält man ein Gemisch aus 70 mg (10%) **27** und 40 mg (6%) **28** (aus Ethanol Mischkristalle, Schmp. 186–188°C), ein Gemisch aus 186 mg (27%) **26**, 110 mg (16%) **30** und 110 mg (16%) **32** sowie ein Gemisch aus 50 mg (7%) **29**, 50 mg (7%) **31** und 36 mg (0.20 mmol) **14**¹⁴⁾. Weitere Addukte treten laut ¹H-NMR-Analyse in Ausbeuten < 2% auf. **27** und **28** werden durch erneute präp. DC (200 g SiO₂, CCl₄/Cyclohexan = 1:1, 3 Entwicklungen) und Kristallisation aus Ethanol getrennt: **27**, Schmp. 195°C (Zers.); **28**, Schmp. 194°C (Zers.). Das Addukt **26** wird durch Kristallisation der Gemischfraktion aus Ethanol bei 4°C abgeschieden (Schmp. 174–176°C, Lit.⁶⁾ 108–109°C). Anschließend kristallisiert **30** bei –30°C (Schmp. 147–148°C) und aus dieser Mutterlauge wird **32** durch präp. DC (SiO₂, Cyclohexan) und Kristallisation aus Methanol bei –30°C isoliert (Zers. > 165°C, bei 180°C ist alles flüssig: lt. UV-Kontrolle Cycloreversion zu **25** und **6**). Das Gemisch aus **29** und **31** wird durch präp. hplc (10 µm Li-Chrosorb RP-18, 32 mm Durchmesser, 90% Methanol/Wasser, 29.9 ml/min) getrennt: **29**, Schmp. 132°C (Ethanol); **31**²¹⁾, Schmp. 163°C (Ethanol, Lit.⁶⁾ 112–114°C).

UV(CH₂Cl₂): **32**: λ_{\max} = 245 (sh), 253 (sh), 259, 264 (sh), 273 (sh), 282 (sh), 295, 308 nm (Vergleichsspektren von 9- und 10-Phenyl-1,2-dihydroanthracenen in Lit.^{3d)}). – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): **26**: δ = 7.98–7.91 (1 Aromaten-H); 7.58–7.50 (1 Aromaten-H); 7.41–7.20 (4 Aromaten-H); 7.15–7.07 (1 Aromaten-H); 6.98–6.90 (3 Aromaten-H); 6.86–6.77 (1 Aromaten-H); 6.64–6.57 (1 Aromaten-H); 6.34–6.27 (1 Aromaten-H); 6.02–5.91 (3-H); 5.91–5.80 (6-H); 5.55–5.42 (4-, 5-H); 4.40 (8-H, d, $J = 7$ Hz); 3.69–3.60 (2-H); 2.98–2.89 (7-H); 1.63–1.45 (13-H, 13-H', mAB-System, $J = 14.5$ Hz); **27**: δ = 7.59–7.31 (7 Aromaten-H); 7.27–7.20 (1 Aromaten-H); 7.19–7.05 (3 Aromaten-H); 6.96–6.88 (1 Aromaten-H); 6.36–6.31 (1 Aromaten-H); 6.07 (1H, ddAB, $J = 10; 8; 5.5$ Hz); 5.85 (1H, mBA, $J = 10$ Hz); 5.64 (1H, mAB, $J = 11$ Hz); 5.60 (1H, mBA, $J = 11$ Hz); 3.98 (9-H, d, $J = 1$ Hz); 3.37 (11-H, mAB, $J = 10.5$ Hz); 2.94 (12-H, dddBA, $J = 13.5; 10.5; 3; 1.5$ Hz); 2.12 (13-H, br.ddAB, $J = 12.5; 10.5; 3$ Hz); 1.71 (13-H', br.dddB, $J = 13.5; 12.5; 5.5; 2$ Hz); **28**: δ = 7.64–7.05 (11 Aromaten-H); 6.95–6.87 (1 Aromaten-H); 6.24–6.18 (1 Aromaten-H); 6.16–6.11 (1H); 5.95 (1H, br.dAB, $J = 11.5; 2$ Hz); 5.87–5.73 (2H); 4.32 (10-H, d, $J = 2$ Hz); 3.16 (12-H, ddAB, $J = 12; 10.5; 1.5$ Hz); 2.83 (11-H, mBA, $J = 10.5$ Hz); 2.30 (13-H, br.dd, $J = 12.5; 8$ Hz); 0.89 (13-H', dddd, $J = 12.5; 11.5; 6; 1.5$ Hz); **29**: δ = 7.87–7.80 (1 Aromaten-H); 7.64–6.79 (11 Aromaten-H); 6.30–6.23 (1 Aromaten-H); 5.58 (12-H, dAB, $J = 10; 9$ Hz); 5.40 (13-H, ddBA, $J = 10; 9.5; 1.5$ Hz); 5.19 (3-H, dddAB, $J = 11.5; 8.5; 2; 2$ Hz); 5.03 (4-H, ddBA, $J = 11.5; 4; 4$ Hz); 4.64 (1-H, d, $J = 11$ Hz); 3.79 (6-H, br.ddd, $J = 9.5; 4; 4$ Hz); 3.53 (2-H, m, $J = 11; 9; 8.5; 1.5$ Hz); 2.56–2.31 (5-H, 5-H', mAB-System, $J = 19$ Hz); **31**: Lit.²¹⁾; **30**: breite Signale (Rotationsbehinderung); **32**: δ = 7.79–7.72 (1 Aromaten-H); 7.57–7.29 (5 Aromaten-H); 7.26–7.18 (3 Aromaten-H); 7.17–7.10 (1 Aromaten-H); 6.68 (1H, dAB, $J = 10; 2$ Hz); 6.08 (1H, dBA, $J = 10; 3$ Hz); 5.92–5.68 (4H, nahezu symm. m); 3.77 (1H, br.dAB, $J = 9; 9; \Delta\nu_{1/2} = 2.5$ Hz);

3.62–3.44 (2H); 3.02 (1H, br.ddAB, $J = 14; 13; 4.5$ Hz); 2.86–2.71 (1H); 1.82 (1H, br.ddd, $J = 13; 8.5; 2$ Hz); (90 MHz, CDCl_3 , 50°C): **30**: $\delta = 7.32 - 6.78$ (13 Aromaten-H); 6.61–6.51 (4', 5'-H, AA'BB'); 6.05 (3', 6'-H, mAB, $J = 10.5$ Hz); 5.39 (2', 7'-H, dBA, $J = 10.5; 6$ Hz); 3.95 (10-H, AB, $J = 19.5$ Hz); 3.64 (10-H', BA, $J = 19.5$ Hz); 2.67 (1'-H, br.t, $J = 6$ Hz).

Photolyse bei verminderter Temperatur: 100 mg (0.39 mmol) **25**, 1.8 g (20 mmol) **6** und 6.5 g Benzol werden dreimal i. Vak. entgast und bei -5°C in einem verspiegelten Dewargefäß durch eine 2-Methoxynaphthalin-Filterlösung (in Methanol; $\lambda > 335$ nm) 20 h mit einem Quecksilberhochdruckbrenner (Hanovia, 450 W) belichtet. Überschüssiges **6** und das Benzol werden i. Vak. bei Temperaturen bis höchstens 0°C abdestilliert (bzw. absublimiert). Zur Vorbereitung der ^1H -NMR-Probe des Rohgemischs werden dauernd Temperaturen unterhalb 0°C eingehalten. Man erhält ein Gemischspektrum bei -10°C , das sich abgesehen von geringen temperaturbedingten Verschiebungen nach 12stdg. Erwärmen auf 20°C und Messung bei 30°C nicht erkennbar verändert.

$\text{C}_{27}\text{H}_{22}$ (346.5)	Ber. C 93.60 H 6.40
26 :	Gef. C 93.65 H 6.24
27/28 = 7:4:	Gef. C 93.40 H 6.17
29 :	Gef. C 93.59 H 6.17
30 :	Gef. C 93.40 H 6.20
31 :	Gef. C 93.34 H 6.27
32 :	Gef. C 93.72 H 6.45

- K. Ogino, T. Minami, S. Kozuka und T. Kinoshita*, J. Org. Chem. **45**, 4694 (1980); *T. Asao, M. Yagihava und Y. Kitahara*, Heterocycles **15**, 985 (1981); *T. Sasaki, T. Manabe und E. Wakabayashi*, Tetrahedron **36**, 2119 (1980).
- ^{2a)} *G. Kaupp*, Angew. Chem. **84**, 259 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 313 (1972). – ^{2b)} *G. Kaupp*, Angew. Chem. **84**, 718 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 718 (1972). – ^{2c)} *G. Kaupp*, Liebigs Ann. Chem. **1973**, 844. – ^{2d)} *G. Kaupp*, Liebigs Ann. Chem. **1977**, 254. – ^{2e)} *G. Kaupp und E. Teufel*, J. Chem. Res. (S) **1978**, 100; (M) **1978**, 1301. – ^{2f)} *G. Kaupp, E. Teufel und H. Hopf*, Angew. Chem. **91**, 232 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 215 (1979).
- ^{3a)} *G. Kaupp*, The Woodward-Hoffmann Rules and Thereafter, Univ. Freiburg 1974/75. – ^{3b)} *G. Kaupp und H.-W. Grüter*, Angew. Chem. **91**, 943 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 881 (1979). – ^{3c)} *G. Kaupp und H.-W. Grüter*, Chem. Ber. **113**, 1458 (1980). – ^{3d)} *G. Kaupp und E. Teufel*, Chem. Ber. **113**, 3669 (1980).
- G. Kaupp und D. Schmitt*, Chem. Ber. **114**, 1567 (1981).
- N. D. Epiotis und R. L. Yates*, J. Org. Chem. **39**, 3150 (1974).
- H. Kondo, M. Mori und K. Kanematsu*, J. Org. Chem. **45**, 5273 (1980).
- N. C. Yang, J. Libman, L. Barrett, M. H. Hui und R. L. Loeschen*, J. Am. Chem. Soc. **95**, 1406 (1973).
- G. Kaupp und R. Dyllick-Brenzinger*, Angew. Chem. **86**, 523 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 478 (1974).
- G. Kaupp, R. Dyllick-Brenzinger und I. Zimmermann*, Angew. Chem. **87**, 520 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 491 (1975); *G. Kaupp und H.-W. Grüter*, Chem. Ber. **113**, 1626 (1980).
- Die planare sp^2 -Geometrie des einen Radikalzentrums im Diradikal **5** wird von der Cyangruppe stabilisiert. Dadurch ist der Achtringschluß vor dem Sechsringschluß geometrisch begünstigt (vgl. Lit. ^{3b,c}). Die experimentellen Daten gestatten noch keine Abschätzung eines möglicherweise direkt photochemisch gebildeten Anteils von **4**.
- Wir planen derartige Abfangreaktionen zur gezielten Synthese weiterer 2,8-überbrückter 5,6-anellierter Benzocyclooctene mit *trans*-Verknüpfung in den 5,6-Positionen (vgl. Lit. ^{3c,d}).
- N. C. Yang und K. Srinivasachar*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1976**, 48.
- N. C. Yang, R. L. Yates, J. Masnovi, D. M. Shold und W. Chiang*, Pure Appl. Chem. **51**, 173 (1979).
- W. von E. Doering und L. H. Knox*, J. Am. Chem. Soc. **79**, 352 (1957).
- G. Kaupp, H.-W. Grüter und E. Teufel*, Chem. Ber. **116**, 618 (1983), vorstehend.

- 16) ^{16a)} G. Kaupp, M. Stark und H. Fritz, Chem. Ber. **111**, 3624 (1978). – ^{16b)} G. Kaupp und M. Stark, Chem. Ber. **114**, 2217 (1981).
- 17) Wir planen Tieftemperaturphotolysen (15–77 K) der Cycloaddukte (vgl. spektroskopische Di-radikalnachweise in Lit. ²¹⁾ sowie G. Kaupp und D. Schmitt, Chem. Ber. **113**, 3932 (1980)).
- 18) N. C. Yang, J. Masnovi und W. Chiang, J. Am. Chem. Soc. **101**, 6465 (1979); dort Eigenzitat; I. Ernest: Organische Reaktionsmechanismen, Probleme und Lösungen, Übungsaufgabe Nr. 83, Springer-Verlag, Wien 1976; vgl. N. C. Yang, H. Shou, T. Wang und J. Masnovi, J. Am. Chem. Soc. **102**, 6653 (1980); den dort in Fußnote ¹²⁾ behaupteten „dramatischen“ Konzentrationseffekt auf das Ausbeuteverhältnis von [4 + 2]- und [4 + 4]-Addition an die 9,10-Stellungen von Anthracen (**19**) können wir ebenso wenig bestätigen wie eine Abhängigkeit des Analysenergebnisses vom ¹H-NMR-Spektrometertyp; interessanterweise ergibt sich ein derartiger Konzentrationseffekt auch nicht aus Tab. 1 in derselben Arbeit, die nur bescheidene Variationen zwischen 14/76 und 16/74 bei einer Konzentrationsvariation um den Faktor 50 angibt. Belichtet man dagegen längerwellig (Cu(NO₃)₂-Filter, $\lambda > 370$ nm), so überleben auch die photolabilen [2 + 2]-Addukte an die 1,2-Positionen von **19** mit bisher ungeklärter Stereochemie, die in Benzol (2 M Cyclohexadien) mit ungefähr derselben Ausbeute wie das 9,10-[4 + 2]-Addukt anfallen (250-MHz-¹H-NMR-Integration) (vgl. Lit. ^{3d)}).
- 19) Vorläufige Mitteil.: G. Kaupp, M. Stark und E. Teufel, IUPAC, 2nd Int. Symp. Organic Synthesis, Jerusalem/Haifa, Israel, 10. – 15. Sept. 1978.
- 20) T. Sasaki, K. Kanematsu und K. Hayakawa, J. Am. Chem. Soc. **95**, 5632 (1973).
- 21) G. Kaupp, H.-W. Grüter und E. Teufel, Chem. Ber. **115**, 3208 (1982).
- 22) Genaue Abschätzungen sind nicht möglich, da von allen denkbaren 1-H- und 1-Phenyl-naphthalin-Derivaten, die durch Cycloaddition von **19** bzw. **25** und **6** entstehen können, eine Photo-(z. T. auch Thermo-)Labilität erwartet werden muß.
- 23) G. Kaupp, Chimia **25**, 230 (1971); Angew. Chem. **83**, 361 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 340 (1971).
- 24) Vgl. UV von 2,3-Dimethylnaphthalin (85proz. CH₃OH): $\lambda_{\max} = 251$ (sh), 260 (sh), 268, 276 (sh), 278, 287, 299.5 (sh), 305, 308 (sh), 314.5, 319 nm.

[163/82]