

# CHEMISCHE BERICHTE

FORTSETZUNG DER  
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON DER  
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

119. JAHRGANG · HEFT 12 · SEITE 3521–3872

Dieses Heft wurde am 4. Dezember 1986 ausgegeben.



## Photochemische intramolekulare Acylierung von polycyclischen aromatischen *o*-Dicarbonsäureanhydriden

*Reinhard Bunte*<sup>a</sup>, *Karl-Dietrich Gundermann*<sup>b</sup>, *Johannes Leitich*<sup>a</sup>,  
*Oskar E. Polansky*<sup>\*a</sup> und *Maximilian Zander*<sup>c</sup>

Max-Planck-Institut für Strahlenchemie<sup>a</sup>,  
Stiftstr. 34–36, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr,  
Institut für Organische Chemie der TU Clausthal<sup>b</sup>,  
Leibnizstr. 6, D-3392 Clausthal-Zellerfeld, und  
Rütgerswerke AG<sup>c</sup>, Kekuléstr. 30, D-4620 Castrop-Rauxel

Eingegangen am 1. Juli 1986

Die lichtinduzierte Diels-Alder-Addition von Maleinsäureanhydrid an Naphtho[1,2,3,4-*def*]chrysen (**1**) führt zu den gleichen Dicarbonsäureanhydriden **2** + **4**, wie die thermische Diels-Alder-Addition. **4** wird lichtinduziert zu der Fluorenoncarbonsäure **6** isomerisiert, wie durch Isolierung der Verbindungen **7** und **8** nach Decarboxylierung des Gemisches **2** + **4** nachgewiesen werden konnte. Analog entsteht aus dem Dicarbonsäureanhydrid **10** bei Belichtung **12**, dessen Decarboxylierung **13** und **14** liefert. In den einfacheren Systemen **15** und **17** bleibt die analoge lichtinduzierte Isomerisierung aus. Die photophysikalische Untersuchung von **4**, **10**, **15** und **17** lieferte keinen Hinweis auf die Ursache dieses Unterschiedes.

### Photochemical Intramolecular Acylation of Polycyclic Aromatic *o*-Dicarboxylic Anhydrides

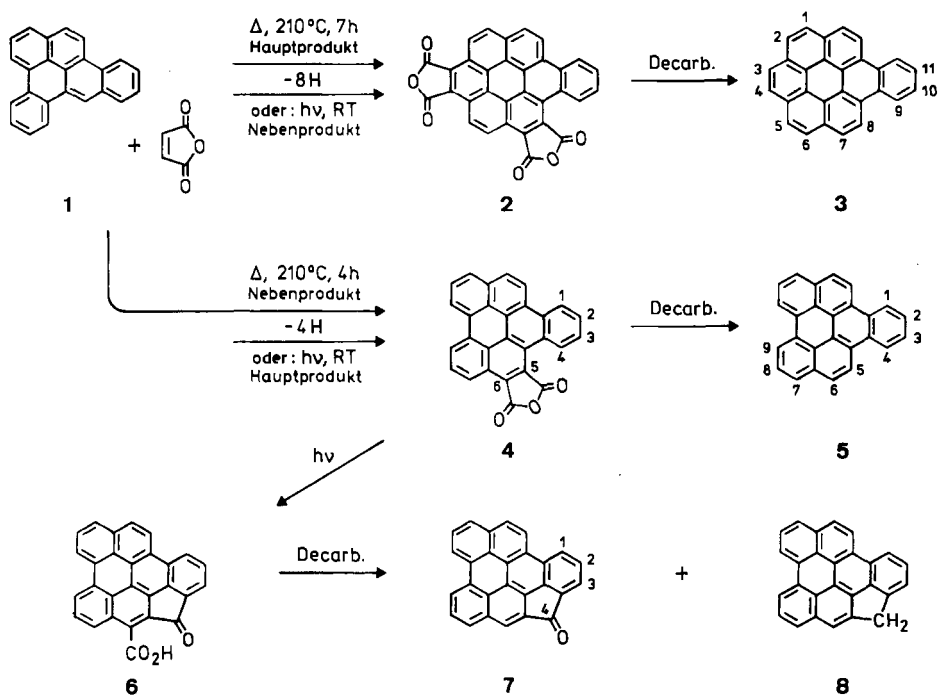
The light-induced Diels-Alder addition of maleic anhydride to naphtho[1,2,3,4-*def*]chrysen (**1**) yields the same dicarboxylic anhydrides **2** and **4** as the thermal Diels-Alder addition. **4** is further isomerized by light to give the fluorenone carboxylic acid **6**, as was revealed by isolation of compounds **7** and **8** after decarboxylation of the mixture **2** + **4**. Analogously, **12** is formed by irradiation of the dicarboxylic anhydride **10**; decarboxylation of **12** yields **13** and **14**. The simpler systems **15** and **17** did not undergo an analogous light-induced

Chem. Ber. **119**, 3521–3527 (1986)

© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim, 1986  
0009–2940/86/1212–3521 \$ 02.50/0

isomerization. Photophysical examination of **4**, **10**, **15**, and **17** gave no clue to the reasons for this difference in behaviour.

Die seit langem bekannte thermische Diels-Alder-Addition von Maleinsäureanhydrid (MSA) an Naphtho[1,2,3,4-*def*]chrysen (**1**) liefert bei gleichzeitiger Dehydrierung des primär entstehenden Diels-Alder-Addukts das Tetracarbonsäuredianhydrid **2**<sup>1)</sup>. Nur bei unvollständigem Umsatz von **1** mit MSA und Chloranil als Dehydrierungsmittel konnten wir neben **2** in kleiner Menge das Mono-Addukt **4** isolieren. Die Decarboxylierung von **2** gibt einheitlich **3**<sup>1)</sup> und die von einheitlich **5**, **5** erwies sich als identisch mit auf anderem Wege erhaltenen Material<sup>1)</sup>. Die Summenformeln von **3** und **5**, ihre Bildungsweisen aus **1** und ihre vollständig aufgelösten 400-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren, die insbesondere auch die zweizählige Symmetrie der Moleküle zeigen, erlauben in Verbindung mit dem ebenfalls vollständig aufgelösten 400-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **1** eine unabhängige Ableitung der Konstitutionen aller drei Kohlenwasserstoffe.

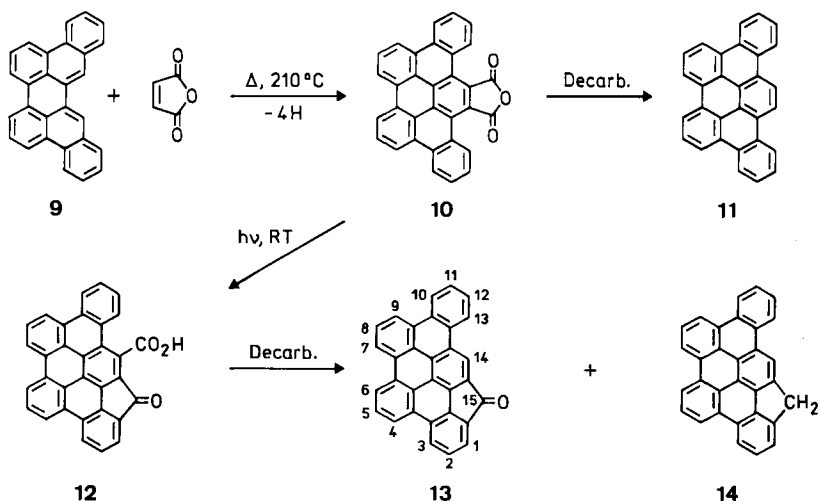


Im Rahmen unserer Untersuchungen über lichtinduzierte benzogene Diels-Alder-Additionen<sup>2)</sup> belichteten wir eine Lösung von **1** und MSA in Chlorbenzol unter Bedingungen, unter denen keine thermische Reaktion eintritt, und erhielten ebenfalls **2** und **4**, aber jetzt mit **4** als Hauptprodukt. Wurde das so gewonnene Produkt ohne weitere Reinigung mit Natronkalk decarboxyliert, so erhielten wir neben den erwarteten **3** und **5** die Verbindungen **7** und **8**. Die Konstitution von **7** leiten wir aus der Summenformel, dem IR-Spektrum, dem vollständig aufgelösten

400-MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum und der Entstehung aus **1** ab, die von **8** aus der Molekülmasse ( $m/z = 338$ ), dem UV-Spektrum, das dem von **5** gleicht, und der Entstehung aus **1**.

Der Versuch zeigt, daß aus **4** durch Belichten ein Isomeres entsteht, dessen Decarboxylierung **7** und **8** ergibt. Diesem Isomeren muß die Konstitution **6** zukommen. Pyrokondensationen, die als Nebenreaktionen unter den Decarboxylierungsbedingungen auftreten, lieferten offenbar den „nascenten“ Wasserstoff, der zur Bildung von **8** aus **6** erforderlich ist.

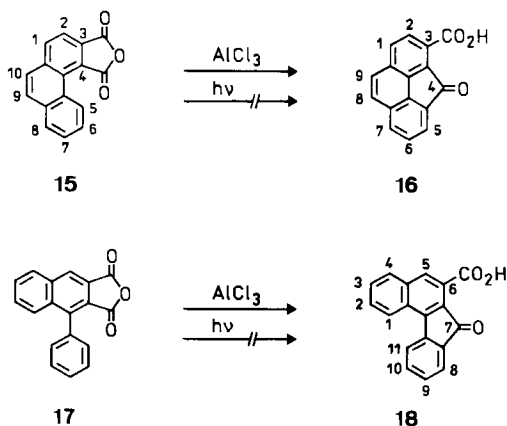
Analoge Beobachtungen machten wir in einem weiteren Fall. Die thermische Diels-Alder-Addition von MSA an Dibenzo[*b,n*]perylen (**9**) unter dehydrierenden Bedingungen liefert das Dicarbonsäureanhydrid **10**. Dessen Decarboxylierung mit Natronkalk gibt, von Pyrokondensationen abgesehen, in einheitlicher Reaktion Tribenzo[*b,n,pqr*]perylen (**11**)<sup>3)</sup>. Dessen Konstitution fanden wir durch das vollständig aufgelöste 400-MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bestätigt.



Wenn wir thermisch erhaltenes **10** zuerst in Chlorbenzol belichteten und anschließend das dabei entstandene Reaktionsprodukt mit Natronkalk decarboxylierten, so erhielten wir neben **11** in kleinen Mengen die Verbindungen **13** und **14**. Die Konstitution von **13** leiten wir aus der Summenformel, dem IR-Spektrum, dem vollständig aufgelösten 400-MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum und dem Entstehen aus **10** ab, die von **14** aus der Molmasse ( $m/z = 388$ ), dem UV-Spektrum, das dem von **11** gleicht, und der Entstehung aus **10**. Offenbar enthält das Produkt der Photoreaktion die mit **10** isomere Verbindung **12**.

Die Isomerisierungen **4**  $\rightarrow$  **6** und **10**  $\rightarrow$  **12** stellen lichtinduzierte intramolekulare Acylierungen dar. Derartige photochemische Reaktionen waren bisher nicht bekannt. Die konstitutionellen Voraussetzungen einer solchen Reaktion scheinen auch bei den einfacheren Verbindungen **15** und **17** gegeben. Ohne Licht, aber durch Aluminiumchlorid katalysiert, geben **15** und **17** in Analogie zu schon be-

schriebenen Beispielen<sup>4)</sup> glatt die Produkte einer solchen Reaktion, **16** bzw. **18**, deren Konstitutionen aus den Summenformeln, den IR- und den vollständig aufgelösten <sup>1</sup>H-NMR-Spektren folgen. Photochemisch bleibt die Reaktion jedoch in beiden Fällen im Gegensatz zu **4** und **10** überraschenderweise völlig aus.



Für die Ursache dieses unterschiedlichen Reaktionsverhaltens lieferte der photophysikalische Vergleich der Anhydride **4**, **10**, **15** und **17** keinen Anhaltspunkt. Bis auf **4**, das nur Fluoreszenz zeigt, zeigen alle hier untersuchten Anhydride sowohl Fluoreszenz als auch Phosphoreszenz (in Methyltetrahydrofuran, 77 K), was darauf hinweist, daß in diesen Molekülen der niedrigste angeregte Singulettzustand ein  $\pi\pi^*$ -Zustand ist. Die Lebensdauern sowohl der Fluoreszenz als auch der Phosphoreszenz (Tab. 1) sind in allen Anhydriden vergleichbar.

Tab. 1. Fluoreszenz- und Phosphoreszenzlebensdauern (in 2-Methyltetrahydrofuran)

	<b>4</b>	<b>10</b>	<b>15</b>	<b>17</b>
Fluoreszenzlebensdauer [ns] <sup>a)</sup>	15.43	2.29	1.94	0.6
Phosphoreszenzlebensdauer [s] <sup>b)</sup>	—	1.3	1.75	2.0

<sup>a)</sup> Raumtemperatur. — <sup>b)</sup> 77 K.

Im Fall von **10** konnten wir feststellen, daß die Photoisomerisierung **10** → **12** durch 0.2 M 9,10-Dichloranthracen (DCA) gelöscht wird. DCA, dessen S<sub>1</sub>-Energie (298 kJ/mol) über der von **10** (239 kJ/mol) liegt, wirkt dabei nicht als innerer Lichtfilter; die Triplettenergie von DCA (169 kJ/mol) liegt unter der von **10** (180 kJ/mol). Aus dem Experiment schließen wir, daß die Photoisomerisierung **10** → **12** aus dem Triplettzustand von **10** erfolgt.

## Experimenteller Teil

UV-Spektren: Cary 17. — IR-Spektren: Perkin-Elmer 580. —  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Bruker AM 400 und Bruker WH 270. — Massenspektren: Varian MAT CH 5. — Emissionspektren: Fluorolog (Fa. Spex). — Fluoreszenzlebensdauern: Ortec mit PRA-Nanosekunden-Fluoreszenzblitzlampe (gefüllt mit Stickstoff bei 350 Torr), iterative Dekonvolution, 2-Methyltetrahydrofuran, Raumtemperatur (beobachtet wurde ein monoexponentieller Zerfall). — Phosphoreszenzlebensdauern: Perkin-Elmer LS 5, gepulste Lampe, 2-Methyltetrahydrofuran, 77 K (beobachtet wurde ein monoexponentieller Zerfall). — Schmelzpunkte bis 350°C: Kofler Heitztisch (Reichert), ab 350°C Schmelzpunktröhrchen. — HPLC: Säule 250 × 8 mm, Nucleosil 5 C 18; MeOH/THF/H<sub>2</sub>O (60:32:8); Durchflußgeschwindigkeit ca. 2.5 ml/min; Pumpe Beckmann 110 A; UV-Detektion bei 254 nm (Fa. Perkin-Elmer, LC-15). — Belichtung: Hanau TQ 700, Solidex-Glas.

*Naphtho[1,2,3,4-ghi]perylen-5,6-dicarbonsäureanhydrid (4)*: 1.0 g (3.3 mmol) **1** wurden mit 7.6 g (80 mmol) Maleinsäureanhydrid (MSA) und 1.6 g (6.6 mmol) Chloranil 4 h unter Rückfluß gekocht. Vom Rohprodukt sublimierte man bei 200°C zunächst **1** ab. Der Rückstand lieferte bei 320°C/7 · 10<sup>-3</sup> Torr im Temperaturgradientenrohr zwei Sublimatzonen. Durch Umkristallisation der leichter flüchtigen Substanzzone aus Xylol erhielt man 3 mg in tiefroten Nadeln kristallisierendes **4**. Schmp. 362°C (Zers.). — UV (5% KOH):  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) = 249 (4.06), 297 (4.18), 309 (4.31), 377 (3.56), 397 (3.73), 421 nm (3.79). — MS (70 eV):  $m/z$  = 396 (90%, M<sup>+</sup>), 350 (20), 324 (100, M<sup>+</sup> - C<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

C<sub>28</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> (396.3) Ber. C 84.86 H 3.03 Gef. C 84.79 H 3.11

*Benzo[*a*]coronen (3)*, *Naphtho[1,2,3,4-ghi]perylen (5)*, *4H-Acenaphtho[1,6,7,8-ghij]perylen-4-on (7)* und *4H-Acenaphtho[1,6,7,8-ghij]perylen (8)*: 1.0 g (3.3 mmol) **1** wurden mit 0.42 g (4.3 mmol) MSA in 700 ml Chlorbenzol nach Spülung mit Argon 70 h bei Raumtemp. belichtet. Nach Einengen der Reaktionslösung auf ca. 80 ml wurde der abgetrennte Niederschlag i. Vak. bei 250°C sublimiert. Hierbei und aus der Mutterlauge erhielt man 0.85 g **1** zurück. Der Sublimationsrückstand (110 mg) wurde mit 350 mg Natronkalk decarboxyliert und das dabei anfallende Sublimat (20 mg) mittels HPLC aufgetrennt. Dabei fielen 1 mg **3**, 4 mg **5**, 2 mg **7** und Spuren von **8** an.

**3**: Schmp. 290°C (Lit.<sup>1)</sup> 292–294°C). —  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.01 (m; 2H, 10-H), 8.71 (s; 4H, 1-, 2-H), 8.76 (s; 2H, 3-H), 8.88 (d,  $J$  = 8 Hz; 2H, 7-H), 9.37 (m; 2H, 9-H), 9.59 (d,  $J$  = 8 Hz; 2H, 8-H). — MS (70 eV):  $m/z$  = 350 (100%, M<sup>+</sup>).

**5**: Schmp. 268–270°C (Lit.<sup>1)</sup> 268–270°C). —  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.90 (m; 2H, 2-H), 7.92 (t,  $J$  = 2 × 8 Hz; 2H, 8-H), 8.13 (bd,  $J$  = 8 Hz; 2H, 7-H), 8.18 (d,  $J$  = 9 Hz; 2H, 6-H), 8.86 (bd,  $J$  = 8 Hz; 2H, 9-H), 8.95 (d,  $J$  = 9 Hz; 2H, 5-H), 9.07 (m; 2H, 1-H). — MS (70 eV):  $m/z$  = 326 (100%, M<sup>+</sup>).

**7**: Schmp. 332–336°C (Zers.). — IR (KBr): 750, 800, 880 ( $\gamma$ -CH), 1715 cm<sup>-1</sup> (C=O). — UV (EtOH):  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) = 240 (3.94), 245 (3.95), 288 (4.00), 364 (3.30), 384 (3.50), 399 (3.49), 407 (3.56), 445 nm (2.81). —  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.81 (t,  $J$  = 2 × 8 Hz; 1H), 7.83 (t,  $J$  = 2 × 8 Hz; 1H), 7.91 (t,  $J$  = 2 × 8 Hz; 1H), 8.01 (d,  $J$  = 8 Hz; 1H), 8.10 (d,  $J$  = 8 Hz; 1H), 8.11 (d,  $J$  = 9 Hz; 1H), 8.12 (d,  $J$  = 8 Hz; 1H), 8.15 (s; 1H), 8.59 (d,  $J$  = 9 Hz; 1H), 8.65 (d,  $J$  = 8 Hz; 1H), 8.66 (d,  $J$  = 8 Hz; 1H), 8.70 (d,  $J$  = 8 Hz; 1H). — MS (70 eV):  $m/z$  = 352 (100%, M<sup>+</sup>).

C<sub>27</sub>H<sub>12</sub>O (352.3) Ber. C 92.05 H 3.41 Gef. C 92.13 H 3.50

**8**: UV (MeOH/THF/H<sub>2</sub>O):  $\lambda_{\text{max}}$  = 250, 296, 307, 372, 392, 415 nm. — MS (70 eV):  $m/z$  = 338.

Tribenzo[*b,n,pqr*]perylene (**11**), 15*H*-Benzo[*b*]fluoreno[2,3,4,5-*nopqr*]perylene-15-*on* (**13**) und 15*H*-Benzo[*b*]fluoreno[2,3,4,5-*nopqr*]perylene (**14**): Die Lösung von 110 mg (0.25 mmol) **10** in 650 ml Chlorbenzol wurde 1 h mit Argon gespült und 25 h bei Raumtemp. belichtet. Eindampfen, Verreiben des Rückstandes mit 330 mg Natronkalk, 45 min Erhitzen auf 300°C unter Argon und Sublimation bei 400°C/7·10<sup>-3</sup> Torr gab 38 mg gelbrotes Sublimat. Von diesem wurden 8 mg mittels HPLC getrennt. Hierbei fielen 3 mg **11**, 2 mg **13** und 1 mg **14** an.

**11**: Schmp. 382–385°C (Lit.<sup>3)</sup> 388–389°C). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.80 (bt, *J* = 2 × 8 Hz; 1H), 7.78 (bt, *J* = 2 × 8 Hz; 1H), 8.13 (t, *J* = 2 × 8 Hz; 1H), 8.89 (bd, *J* = 8 Hz; 1H), 8.97 (bd, *J* = 8 Hz; 1H), 9.01 (d, *J* = 8 Hz; 1H), 9.11 (d, *J* = 8 Hz; 1H), 9.26 (s; 1H).

**13**: Schmp. > 350°C. – IR (KBr): 1715 cm<sup>-1</sup> (C=O). – UV (Dioxan): λ<sub>max</sub> (log ε) = 245 (3.80), 253 (3.74), 291 (3.76), 303 (3.74), 346 (3.46), 371 (3.12), 400 (2.33), 420 (2.09), 458 nm (2.10). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, [D<sub>8</sub>]Dioxan, 348 K): δ = 7.74 (m; 1H), 7.76 (t, *J* = 2 × 8 Hz; 1H), 7.81 (m; 1H), 7.91 (bd, *J* = 8 Hz; 1H), 8.14 (t, *J* = 2 × 8 Hz; 1H), 8.15 (t, *J* = 8 Hz; 1H), 8.61 (bd, *J* = 8 Hz; 1H), 8.86 (bd, *J* = 8 Hz; 1H), 8.94 (bd, *J* = 8 Hz; 1H), 9.03 (bd, *J* = 8 Hz; 1H), 9.08 (bd, *J* = 8 Hz; 2H), 9.14 (bd, *J* = 8 Hz; 1H), 10.45 (s; 1H). – MS (70 eV): *m/z* = 402 (100%, M<sup>+</sup>).

C<sub>31</sub>H<sub>14</sub>O (402.3) Ber. C 92.55 H 3.50 Gef. C 92.29 H 3.27

**14**: Schmp. > 350°C. – UV (Dioxan): λ<sub>max</sub> (log ε) = 248 (3.61), 292 (3.90), 304 (2.98), 322 (3.43), 336 (3.39), 350 (3.51), 360 (3.31), 366 (3.31), 372 (3.36), 382 nm (2.99). – MS (70 eV): *m/z* = 388 (100%, M<sup>+</sup>).

3,4-Phenanthrendicarbonsäureanhydrid (**15**): 2 g (13.2 mmol) 2-Vinylnaphthalin (Aldrich) wurden mit 1.4 g (26.5 mmol) MSA in 20 ml Nitrobenzol 14 h bei 160°C gerührt. Die Lösung wurde zur Trockene eingedampft und der Rückstand i. Vak. sublimiert. Dabei fielen 0.93 g (28%) **15** an. Umkristallisation aus Toluol ergab gelbe Nadeln vom Schmp. 247–248°C (Lit.<sup>5</sup> 246–247°C). – IR (KBr): 1680, 1690 cm<sup>-1</sup> (C=O). – UV (Dioxan): λ<sub>max</sub> (log ε) = 301 (4.30), 347 (3.65), 366 (3.60), 385 nm (3.56). – <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.82 (bt, *J* = 2 × 8 Hz; 2H, 6-, 7-H), 7.86 (d, *J* = 9 Hz; 1H, 9-H), 7.98 (bd, *J* = 8 Hz; 1H, 8-H), 8.02 (d, *J* = 9 Hz; 1H, 10-H), 8.13 (d, *J* = 8 Hz; 1H, 1-H), 8.37 (d, *J* = 9 Hz; 1H, 2-H), 10.00 (bd, *J* = 8 Hz; 1H, 5-H).

4-Oxo-4*H*-cyclopenta[*def*]phenanthren-3-carbonsäure (**16**): 92 mg (0.40 mmol) **15** wurden in 5 ml absol. Benzol mit 100 mg Aluminiumchlorid unter Argon 1.5 h unter Rückfluß gekocht. Die abgekühlte Lösung wurde mit ≈ 2 ml konz. Salzsäure zersetzt, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase mit Dichlormethan ausgeschüttelt. Nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen wurde eingedampft und der Rückstand aus Toluol umkristallisiert. Ausb. 86 mg (93%), Schmp. 246–247°C. – IR (KBr): 1680, 1735 cm<sup>-1</sup> (C=O). – UV (EtOH): λ<sub>max</sub> (log ε) = 236 (4.81), 289 (4.06), 301 (3.91), 375 nm (2.72). – <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.63 (t, *J* = 2 × 8 Hz; 1H, 6-H), 7.79 (d, *J* = 9 Hz; 1H, 9-H), 7.88 (d, *J* = 9 Hz; 1H, 8-H), 7.89 (d, *J* = 8 Hz; 1H, 7-H), 7.98 (d, *J* = 8 Hz; 1H, 5-H), 8.01 (d, *J* = 8 Hz; 1H, 1-H), 8.29 (d, *J* = 8 Hz; 1H, 2-H), 12.72 (s; CO<sub>2</sub>H).

C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> (248.2) Ber. C 77.43 H 3.22 Gef. C 77.46 H 3.11

7-Oxo-7*H*-benzo[*c*]fluoreno-6-carbonsäure (**18**): 0.20 g (0.70 mmol) **17**<sup>6)</sup> wurden mit 148 mg Aluminiumchlorid in 10 ml absol. Benzol wie vorstehend umgesetzt. Es fielen 191 mg (96%) rotes **18** an, Schmp. 300–302°C. – IR (KBr): 3440 (OH), 1725 cm<sup>-1</sup> (C=O). – UV (EtOH): λ<sub>max</sub> (log ε) = 238 (4.26), 290 (4.17), 334 (3.60), 436 nm (2.88). – <sup>1</sup>H-NMR

(270 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.36 (bt,  $J = 2 \times 8$  Hz; 1H, 3-H), 7.60 (bt,  $J = 2 \times 8$  Hz; 1H, 2-H), 7.71 (bt,  $J = 2 \times 8$  Hz; 1H, 10-H), 7.73 (bd,  $J = 8$  Hz; 1H, 4-H), 7.76 (bt,  $J = 2 \times 8$  Hz; 1H, 9-H), 8.01 (bd,  $J = 8$  Hz; 1H, 11-H), 8.03 (bd,  $J = 8$  Hz; 1H, 1-H), 8.52 (bd,  $J = 8$  Hz; 1H, 8-H), 8.79 (s; 1H, 5-H), 14.25 (s; CO<sub>2</sub>H). – MS (70 eV);  $m/z$  = 274 (70%, M<sup>+</sup>), 230 (100), 202 (70).

C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> (274.2) Ber. C 78.85 H 3.65 Gef. C 78.76 H 3.71

Bei den Belichtungen von **15** und **17** unter den gleichen Bedingungen wie bei der Umsetzung von **10** wurden keine Isomerisierungen zu den Produkten **16** bzw. **18** durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie festgestellt. Auch bei einer Decarboxylierung des belichteten Materials konnten keine Fluorenone analog **13** nachgewiesen werden (Massenspektrometrie).

#### CAS-Registry-Nummern

1: 192-65-4 / 2: 6541-71-5 / 3: 190-70-5 / 4: 104488-30-4 / 5: 190-84-1 / 7: 104488-31-5 / 8: 104488-32-6 / 10: 4730-60-3 / 11: 190-81-8 / 13: 104488-33-7 / 14: 104488-34-8 / 15: 5723-54-6 / 16: 104488-35-9 / 17: 1985-37-1 / 18: 52905-36-9 / Maleinsäureanhydrid: 108-31-6 / 2-Vinylnaphthalin: 827-54-3

<sup>1)</sup> E. Clar, C. T. Ironside und M. Zander, *Tetrahedron* **6**, 358 (1959).

<sup>2)</sup> H. Karpf, O. E. Polansky und M. Zander, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 339, 2069; H. Karpf, O. E. Polansky und M. Zander, *Monatsh. Chem.* **112**, 659 (1981); R. Bunte, K.-D. Gundermann, J. Leitich, O. E. Polansky und M. Zander, *Chem.-Ztg.* **110**, 157 (1986).

<sup>3)</sup> E. Clar und M. Zander, *J. Chem. Soc.* **1958**, 1861.

<sup>4)</sup> A. D. Campbell, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 3659.

<sup>5)</sup> L. F. Fieser und E. B. Hershberg, *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 1853 (1935).

<sup>6)</sup> P. A. Cadby, M. T. W. Hearn und A. D. Ward, *Aust. J. Chem.* **26**, 557 (1973).

[133/86]