

CYCLOADDITIONSREAKTIONEN DES TETRACHLOR-O-BENZOCHINONS MIT FULVENEN

R. ALLMANN* und T. DEBAERDEMAEKER

Fachbereich Geowissenschaften der Universität, D-3550 Marburg, Germany

und

W. FRIEDRICHSEN*, H. J. JÜRGENS und M. BETZ

Institut für Organische Chemie der Universität, D-2300 Kiel, Germany

(Received in Germany 7 March 1975; Received in the UK for publication 18 August 1975)

Zusammenfassung—Tetrachlor-*o*-benzochinon (1) reagiert mit 6,6-Diphenyl- und 6,6-Bis (*p*-methoxyphenyl)fulven (2a, b) unter Bildung von $[\pi 4 + \pi 2]$ -Cycloaddukten vom Dihydrobenzodioxin Typ (4a, b); 6,6-Dimethyl- und 6,6-Pentamethylenfulven (2c, d) liefern daneben dimere 1:1-Addukte (7c, d; 8c, d), die aus primär gebildeten $[\pi 4 + \pi 6]$ -Cycloaddukten vom Dihydrobenzo[b]cyclopenta [e] [1.4]dioxepin Typ (6c, d) durch eine Diels-Alder-Reaktion entstanden sind. Die Strukturen von 7c, d und 8c wurden auf röntgenographischem Wege aufgeklärt. Über einige Untersuchungen zum Mechanismus wird berichtet.

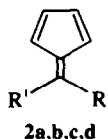
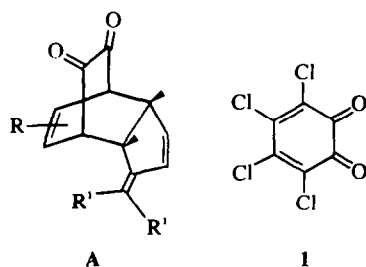
Abstract—Tetrachloro-*o*-benzoquinone (1) reacts with 6,6-diphenyl- and 6,6-bis (*p*-methoxyphenyl)fulvene resp. (2a, b) forming $[\pi 4 + \pi 2]$ -cycloadducts of the dihydrobenzodioxin type (4a, b); besides 6,6-dimethyl- and 6,6-pentamethylenfulvene (2c, d) yield dimeric 1:1-adducts (7c, d; 8c, d), which originated from primarily formed $[\pi 4 + \pi 6]$ -cycloadducts of the dihydrobenzo [b]cyclopenta [e] [1.4]dioxepin type (6c, d) through a Diels-Alder reaction. The structures of 7c, d and 8c have been clarified through X-ray crystallography. Some investigations concerning the mechanism are reported.

Im Rahmen von Untersuchungen zur Cycloaddition *o*-chinoider Verbindungen mit Olefinen und Dienen¹⁻⁵ interessierten wir uns für das Verhalten dieser Substanzklasse gegenüber Fulvenen. Insbesondere wollten wir prüfen, ob die bei *o*-Benzochinon-diimininen beobachtete⁵ Addition der 4 π -Heterodieneinheit an eine 6 π -Komponente auch mit *o*-Chinonen realisierbar ist.

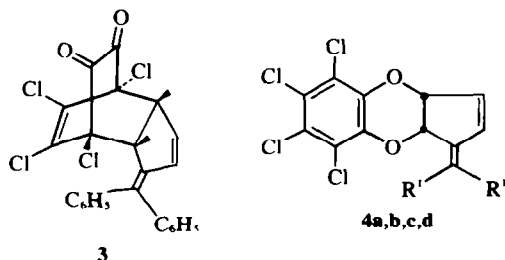
Fast alle^{1,6} mit *o*-Chinonen durchgeführten Cycloadditionsreaktionen sind vom Diels-Alder-Typ.⁷ Dabei kann das Chinon sowohl als 2 π -Komponente an der C=O-Gruppe (dieser Reaktionstyp wurde bisher nur bei Tetrahalogeno-*o*-chinonen aufgefunden⁸) und einer C=C-Bindung als auch als 4 π -Komponente an der Heterodieneinheit⁹ und der Homodieneinheit^{9,10} fungieren. Der Reaktionsverlauf ist in starkem Masse von der Substitution des *o*-Chinons abhängig. Zudem können—geeignete olefinische Reaktionspartner vorausgesetzt—Primäraddukte Cope-Umlagerungen erleiden.^{8,10}

Fulvene reagieren in Cycloadditionsreaktionen sowohl als 2 π -^{11,12} als auch als 4 π -^{11a,15,16} und 6 π -Komponenten.^{5,18} Mit Cyclopentadien¹⁹ und *o*-Benzochinon-diimininen⁵ können Perisomere gebildet werden. Aufgrund dieser Reaktionsmöglichkeiten sind bei der Umsetzung von *o*-Chinonen mit Fulvenen eine Vielzahl von Isomeren denkbar.

Wie wir fanden, reagieren *o*-Benzochinon und alkylsubstituierte *o*-Benzochinone sowohl mit 6,6-Diaryl- als auch mit 6,6-Dialkylfulvenen unter Bildung von Addukten des Typs A,^{3,20,21} dabei entstehen ausschliesslich²² oder überwiegend²³ die "endo"-Isomeren. Tetrachlor-*o*-benzochinon (1) reagiert anders. Mit 6,6-Diphenylfulven (2a) wurde neben 0-2% 3 in 79 proz.



a; R' = C₆H₅; b; R' = (*p*-OCH₃)C₆H₄
c; R' = CH₃; d; R'-R' = (CH₂)₅



Ausbeute das Addukt 4a erhalten.[†] Die Struktur von 3 ist aufgrund der analytischen Daten, des IR-Spektrums ($\bar{\nu}_{C=O}$ = 1755 cm⁻¹) und des UV-Spektrums (in Cyclohexan: λ (log ϵ) = 290 [4-15], 350 [sh, 3-33], 450 [sh, 2-35]²⁴) gesichert. Die angegebene Stereochemie ist nicht bewiesen; "exo"-Isomere sind jedoch bisher nur in geringen Mengen^{2,23} oder mit solchen Olefinen aufgefunden wor-

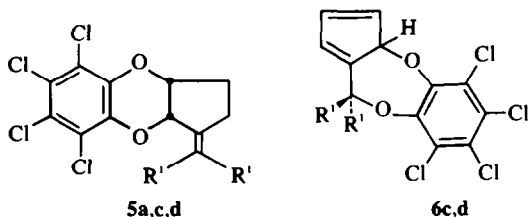
[†]1,1-Diphenylmethylidenindin (8,8-Diphenylbenzofulven) reagiert analog; es wurden die Benzanaloga von 3 und 4a in Ausbeuten von 6 bzw. 45% isoliert (Einzelheiten s. exp. Teil).

den, bei denen die Bildung eines "endo"-Addukts sterisch gehindert erscheint.²⁵

Im IR-Spektrum von **4a** findet man erwartungsgemäss die für Tetrachlorbrenzkatechindialkyläther charakteristische^{1,26} C-O-Frequenz bei 1432 cm⁻¹. Da im UV-Spektrum der typische²⁷ 1,1-Diarylbutadienchromophor bei 290 nm (log ϵ = 4.61) auftritt, ist sichergestellt, dass eine Addition an die 1,2-Doppelbindung von **2a** stattgefunden hat. Das NMR-Spektrum wurde für die Protonen H(2), H(3), H(3a) und H(9a)²⁸ nach den Regeln für die Aufspaltung 1. Ordnung analysiert. Man findet δ_2 = 6.58 ppm (dd, $J_{2,3}$ = 6 Hz, $J_{2,3a}$ = 1.8 Hz),¹¹¹ δ_3 = 6.12 (ddd, $J_{3,2}$ = 6 Hz, $J_{3,3a}$ = 1.8 Hz, $J_{3,9a}$ = 0.8 Hz), δ_{3a} = 5.61 (ddd, $J_{3a,9a}$ = 4.7 Hz, $J_{3a,3}$ = 1.8 Hz, $J_{3a,2}$ = 1.8 Hz) und δ_{9a} = 4.88 (dd, $J_{9a,3a}$ = 4.7 Hz, $J_{9a,3}$ = 0.8 Hz). Die angegebene *cis*-Verknüpfung steht mit dem bekannten^{29,30} Additionsverhalten von **1** in Einklang. Bei der katalytischen Hydrierung wird aus **4a** ein Dihydroprodukt **5a** erhalten. Analytische und spektroskopische Daten sichern die angegebene Struktur (s. exp. Teil). Auch mit den Fulvenen **2b-d** werden Dihydrobenzodioxine (**4b-d**) gebildet. Während jedoch aus **2b** ausschliesslich (96%) **4b** entsteht, erhält man aus den 6,6-Dialkylfulvenen **2c** und **2d** nur 8 bzw. 29% **4c** bzw. **4d**, die sich analog zu **4a** zu den

Dihydroverbindungen **5c** und **5d** hydrieren lassen. Daneben wurden bei beiden Umsetzungen jeweils zwei farblose, kristalline Verbindungen isoliert, in denen nach den osmometrischen Molmassebestimmungen 2:2-Addukte vorlagen und bei denen es sich—wie die analytischen und spektroskopischen Daten vermuten liessen und die Röntgenstrukturanalysen bewiesen haben—um Dimere handelte, die aus primär entstandenen $\pi 6 + \pi 4$ -Cycloaddukten (**6c, 6d**) in einer Diels-Alder-Reaktion hervorgegangen waren. Bereits aufgrund der IR-Banden bei ca. 1410 cm⁻¹ war sichergestellt, dass die Heterodieneinheit von **1** reagiert hatte. Weitere charakteristische Daten, die einen Hinweis auf die Strukturen lieferten, sind in der Tabelle 1 enthalten.

Da für **7c**, **7d** und **8c** die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen vorliegen, sei auf eine detaillierte Diskussion der spektralen Daten, die zur angegebenen Strukturzuordnung Anlass geben könnten, verzichtet. Es lag jedoch bereits aufgrund der Spektren nahe anzunehmen, dass die Reaktionsprodukte der gleichen Verbindungsklasse angehören; die Zahl der Vinylprotonen deutete auf den angegebenen Strukturtyp hin und schliert einen Dimerentyp B, der nach einer primären [$\pi 4 + \pi 2$]-Cycloaddition an die exocyclische Doppelbindung eines Fulvens und anschliessender Dimerisierung nach Diels-Alder—in Analogie zur Epoxidierung von Fulvenen—entstehen könnte, aus. Die Beobachtung, dass in **7c** und **8c**—ausser den CH₃-Signalen—weitere Protonensignale im Bereich < 3.3 ppm nicht auftreten, steht mit einer "endo"-Addition in Einklang. Es ist jedoch a priori nicht einzusehen, dass ein Regioisomeres vom Typ C nicht entsteht. Insbesondere war auch die Stellung der H-Atome an C_{5a} und C_{6a}⁺ offen; aus diesem Grunde sind an den drei Verbindungen **7c**, **7d** und **8c** Röntgenstrukturanalysen durchgeführt worden, die zu den angegebenen Formeln geführt haben. Die Struktur



†Die Bezifferung entspricht der rationellen Nomenklatur, s. exp. Teil.

Tabelle 1. Analytische und spektrale Daten der Verbindungen **7c**, **7d**, **8c** und **8d**

Verbindg. (Schmp., Ausb.)	Molmasse	IR(KBr) (cm ⁻¹)	UV; λ in nm (log ϵ) [Lösungsm.]	NMR(CDCl ₃); δ in ppm
7c (275°, 23%)	746 (osm., CHCl ₃); ≈ 700 (MS) ^a	1411	217.5(5-19) 295(3-43) [CH ₃ CN]	1.25 (s, CH ₃), 1.48 (s, CH ₃), 1.53 (s, CH ₃), 1.68 (s, CH ₃), 3.39 (m, 1H, $W_{1/2}$ = 9 Hz), 3.7-4.1 (m, 3H), 5.35-5.55 (m, 3H), 6.19 (dd, 1H, J_1 = 6.5 Hz, J_2 = 3.3 Hz)
8c (260°, 36%)	655 (osm., CHCl ₃); ≈ 700 (MS) ^a	1411	216.5(5-26) 297.5(3-48) [CH ₃ CN]	1.23 (s, CH ₃), 1.52 (br. s., 2CH ₃), 1.63 (s, CH ₃), 3.36 (m, 1H, $W_{1/2}$ = 9 Hz), 3.47-3.72 (m, 1H), 3.78 (d, 1H, J = 2 Hz), 4.03-4.28 (m, 1H), 5.20 (m, 1H), 5.60 (d, 1H, J = 6.3 Hz), 5.80 (d, 1H, J = 2 Hz), 5.98 (dd, 1H, J_1 = 6.0 Hz, J_2 = 3.2 Hz)
7d (> 340° ^b , 18%)	741 (osm., CHCl ₃); M ⁺ : nicht gef.;	1409	219(5-27) 300(3-57) [Cyclohexan]	1.0-2.5 (m, 20H), 3.22-3.49 (m, 1H), 3.48-3.81 (m, 1H), 3.84-4.07 (m, 2H), 5.27-5.61 (m, 3H), 6.17 (dd, 1H, J_1 = 6.2 Hz, J_2 = 3 Hz)
8d (267°, 26%)	828 (osm., CHCl ₃); ≈ 780 (MS) ^a	1409	220(5-54) 300(3-78) [Cyclohexan]	1.1-2.5 (m, 20 H), 3.23-3.49 (m, 1H), 3.60 (m, 1H), 3.99-4.25 (m, 2H), 5.01-5.17 (m, 1H), 5.66-5.92 (m, 2H), 6.01 (dd, 1H, J_1 = 6.2 Hz, J_2 = 3 Hz)

^aNicht exakt auszählbar.

^bBei 305° findet eine Kristallumwandlung statt.

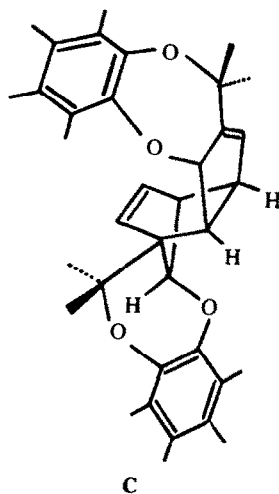
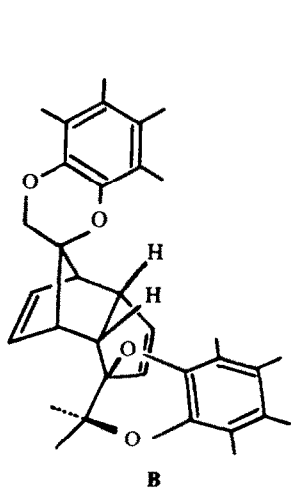
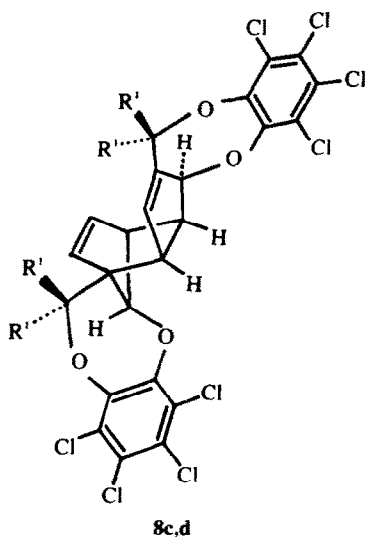
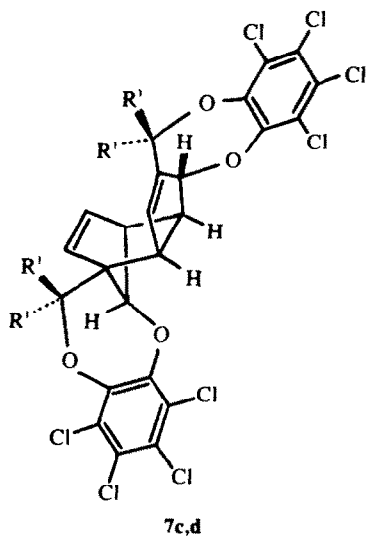


Tabelle 2. Kristalldaten der Verbindungen 7c, 7d und 8c (in Klammern: Standardabweichungen bezogen auf die jeweils letzte angegebene Stelle)

	7c	Verbindung 7d	8c
Formel	(C ₁₄ H ₁₀ Cl ₄ O ₂) ₂	(C ₁₇ H ₁₄ Cl ₄ O ₂) ₂	(C ₁₄ H ₁₀ Cl ₄ O ₂) ₂
Molmasse (in amu.)	704·08	784·21	704·08
Raumgruppe	P1̄	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c
a (in Å)	16·831(7)	17·129(5)	17·475(6)
b (in Å)	10·048(4)	11·247(3)	11·135(5)
c (in Å)	9·604(4)	18·831(6)	17·533(7)
α	114·58(3)°	90°	90°
β	96·48(3)°	110·52(2)°	119·86(3)°
γ	93·63(4)°	90°	90°
Zellvolumen V (in Å ³)	1456·6(20)	3397·6(30)	2958·7(30)
Z (Moleküle/Zelle)	2	4	4
Volumen/Z (in Å ³)	728·3(10)	849·4(8)	739·7(7)
D _m (in g·cm ⁻³)	1·586(4)	1·531(7)	1·580(5)
D _x (in g·cm ⁻³)	1·605	1·533	1·581
Anzahl gemess. Reflexe	4517	5787	8393
Anzahl unabh. Reflexe	4059	4160	4145
davon unbeobachtet	1080	748	755
davon F _c > F _{min}	187	169	224
Anz. variiert. Param.	441	527	441
Endgültiger R-Wert	6·6%	5·3%	4·3%

Tabelle 3. Atomkoordinaten und mittlere Temperaturfaktoren von 7c und 8c. ($\bar{B} = \frac{1}{3} (B_{11} + B_{22} + B_{33})$). $\bar{\sigma}$ ist die über alle 3 Koordinaten gemittelte absolute Standardabweichung in 10^{-3} Å. Die 1. Ziffer der Atomnummerierung gibt die Molekülhälfte an, die 2. und 3. Ziffer soweit wie möglich die Numerierung der rationellen Nomenklatur des (nicht fassbaren) Monomeren 6c. Die Koordinaten beziehen sich auf die in Tabelle 2 angegebenen Zellen von 7c bzw. 8c

Atom	Molekül 7c					Molekül 8c				
	x	y	z	$\bar{\sigma}$	\bar{B}	x	y	z	$\bar{\sigma}$	\bar{B}
C(11)	0.2590	0.1703	0.0913	5	3.3(2)	0.1386	0.4302	0.2983	3	3.8(1)
C(12)	0.2956	0.2868	0.2497	4	2.9(2)	0.2240	0.3690	0.3594	3	3.4(1)
C(13)	0.2356	0.4047	0.2859	4	3.2(2)	0.2344	0.3919	0.4519	3	3.5(1)
C(13a)	0.1756	0.3557	0.1343	5	3.5(2)	0.1506	0.4543	0.4363	3	3.8(1)
C(14a)	0.0284	0.3284	0.0654	5	3.8(2)	0.0174	0.3713	0.4322	3	3.6(1)
C(15)	-0.0427	0.3622	0.1206	5	4.4(2)	-0.0167	0.2716	0.4534	3	4.0(1)
C(16)	-0.1155	0.3386	0.0220	5	4.8(3)	-0.1048	0.2656	0.4301	3	4.5(1)
C(17)	-0.1123	0.2807	-0.1392	5	4.5(2)	-0.1611	0.3594	0.3832	3	4.6(1)
C(18)	-0.0414	0.2454	-0.1951	5	4.6(3)	-0.1279	0.4586	0.3617	3	4.3(1)
C(18a)	0.0301	0.2646	-0.0966	5	3.8(2)	-0.0390	0.4664	0.3852	3	3.9(1)
C(10)	0.1434	0.1238	-0.1295	5	4.3(2)	0.0210	0.5635	0.3027	4	4.6(1)
C(10a)	0.1931	0.2091	0.0308	5	3.5(2)	0.1002	0.4802	0.3395	3	3.7(1)
C(110)	0.1987	0.0808	-0.2544	7	7.0(4)	-0.0542	0.5258	0.2138	4	5.3(2)
C(120)	0.0911	-0.0007	-0.1385	6	5.3(3)	0.0505	0.6916	0.3003	4	7.2(2)
O(14)	0.0942	0.3525	0.1747	3	4.5(2)	0.1049	0.3670	0.4622	2	5.19(9)
O(19)	0.0975	0.2291	-0.1610	3	4.7(2)	-0.0084	0.5702	0.3679	2	4.68(8)
Cl(15)	-0.0433	0.4307	0.3156	2	5.8(1)	0.0539	0.1552	0.5107	1	5.69(4)
Cl(16)	-0.2034	0.3729	0.0898	2	7.5(1)	-0.1439	0.1427	0.4605	1	6.62(5)
Cl(17)	-0.2010	0.2521	-0.2647	2	5.8(1)	-0.2712	0.3513	0.3529	1	6.78(5)
Cl(18)	-0.0385	0.1718	-0.3905	2	6.5(1)	-0.1962	0.5778	0.3072	1	5.78(4)
C(21)	0.2150	0.1647	0.3741	5	4.0(2)	0.3020	0.5621	0.3751	4	4.8(1)
C(22)	0.1608	0.2606	0.3978	5	3.7(2)	0.3071	0.5833	0.4519	4	5.0(1)
C(23)	0.2046	0.4063	0.4308	5	3.5(2)	0.3209	0.4660	0.5003	3	4.1(1)
C(23a)	0.2838	0.3954	0.5185	5	3.1(2)	0.3761	0.4034	0.4660	3	3.8(1)
C(24a)	0.4128	0.5207	0.6450	4	2.9(2)	0.4471	0.2225	0.4726	3	3.6(1)
C(25)	0.4366	0.6431	0.7812	5	3.4(2)	0.5242	0.1761	0.5412	3	3.9(1)
C(26)	0.5049	0.6513	0.8832	5	3.7(2)	0.5847	0.1156	0.5250	3	4.0(1)
C(27)	0.5488	0.5321	0.8456	5	4.1(2)	0.5672	0.1011	0.4392	3	4.5(1)
C(28)	0.5264	0.4099	0.7039	5	3.7(2)	0.4893	0.1484	0.3700	3	4.6(1)
C(28a)	0.4592	0.4036	0.6024	4	3.1(2)	0.4301	0.2097	0.3862	3	3.7(1)
C(20)	0.3717	0.1760	0.4217	5	3.5(2)	0.3390	0.3815	0.3031	3	4.1(1)
C(20a)	0.2967	0.2433	0.3897	4	3.3(2)	0.3105	0.4269	0.3673	3	3.9(1)
C(210)	0.3880	0.0474	0.2779	5	4.4(2)	0.4237	0.4406	0.3166	4	5.6(2)
C(220)	0.3689	0.1318	0.5543	5	4.0(2)	0.2670	0.3901	0.2081	3	5.1(1)
O(24)	0.3478	0.5143	0.5493	3	3.5(1)	0.3886	0.2790	0.4908	2	4.10(7)
O(29)	0.4431	0.2855	0.4584	3	3.5(1)	0.3527	0.2496	0.3166	2	3.93(7)
Cl(25)	0.3813	0.7901	0.8263	2	4.7(1)	0.5442	0.1963	0.6469	1	4.83(4)
Cl(26)	0.5342	0.8063	1.0528	2	5.1(1)	0.6809	0.0612	0.6116	1	5.50(4)
Cl(27)	0.6312	0.5360	0.9727	2	5.8(1)	0.6413	0.0272	0.4187	1	7.10(5)
Cl(28)	0.5847	0.2668	0.6484	2	5.6(1)	0.4660	0.1317	0.2629	1	6.77(5)
H(11)	0.289	0.085	0.058	41	2.9(8)	0.115	0.438	0.233	30	4.9(6)
H(12)	0.348	0.329	0.246	33	1.0(6)	0.223	0.284	0.345	24	2.7(4)
H(13)	0.260	0.491	0.294	42	2.9(8)	0.241	0.319	0.479	24	2.9(5)
H(13a)	0.176	0.436	0.087	44	3.4(9)	0.162	0.522	0.472	26	3.5(5)
H(111)	0.236	0.152	-0.251	99	14(3)	-0.076	0.446	0.221	31	5.4(6)
H(112)	0.169	0.051	-0.315	107	16(3)	-0.096	0.578	0.197	38	8.0(9)
H(113)	0.247	0.021	-0.215	108	14(3)	-0.032	0.520	0.174	44	8.9(10)
H(121)	0.123	-0.081	-0.118	60	6.5(13)	0.098	0.712	0.356	39	7.8(9)
H(122)	0.056	-0.063	-0.208	53	5.1(11)	0.070	0.699	0.255	50	11.0(12)
H(123)	0.064	0.015	-0.057	83	11(2)	0.005	0.735	0.295	44	9.1(11)
H(21)	0.213	0.059	0.358	41	2.9(8)	0.288	0.618	0.326	36	6.3(8)
H(22)	0.093	0.221	0.377	51	4.9(11)	0.297	0.656	0.470	30	4.8(6)
H(23)	0.184	0.473	0.485	63	6.9(14)	0.333	0.471	0.559	49	9.0(11)
H(23a)	0.276	0.390	0.618	48	4.1(10)	0.440	0.435	0.484	28	4.1(6)
H(211)	0.398	0.088	0.203	34	1.5(6)	0.473	0.431	0.380	34	5.8(7)
H(212)	0.346	-0.039	0.231	66	7.8(16)	0.415	0.514	0.304	34	6.0(7)
H(213)	0.431	0.023	0.302	51	4.6(11)	0.442	0.416	0.274	42	8.2(10)
H(221)	0.332	0.073	0.543	34	1.4(6)	0.282	0.355	0.166	41	8.4(10)
H(222)	0.357	0.212	0.658	44	3.1(9)	0.248	0.472	0.193	33	5.9(7)
H(223)	0.420	0.082	0.580	53	5.0(11)	0.224	0.345	0.200	29	4.2(6)

des zweiten Dimeren aus **2d** und **1** wird durch die grosse Ähnlichkeit des NMR-Spektrums mit dem der Verbindung **7d** als **8d** nahegelegt.

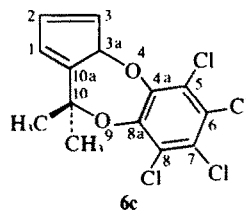
Röntgenstrukturanalyse der Verbindungen **7c**, **7d** und **8c**

Von den genannten Verbindungen standen farblose, meist nadelförmige Kristalle zur Verfügung (Herstellung siehe im exp. Teil). Die Messung aller Reflexe erfolgte auf einem automatischen Philips-Vierkreisdiffraktometer PW 1100 mit MoK α -Strahlung (Graphit-Monochromator, ω -2 θ -Scan). Von **7c** und **7d** wurden in der asymmetrischen Einheit alle Reflexe bis $\theta_{\max} = 22^\circ$ gemessen, sowie einige symmetriegleiche Reflexe bis $\theta_{\max} = 15^\circ$. Von **8c** wurde eine Halbkugel des reziproken Raums bis $\theta_{\max} = 23^\circ$ gemessen und danach wurden die meist zwei symmetriegleichen Reflexe gemittelt. Die Messzeit betrug 40' für den Reflex und $2 \times 10''$ für den Untergrund ($2 \times 5''$ bei **8c**). Es erfolgte keine Absorptionskorrektur, wodurch die in Tabelle 3 angegebenen Temperaturfaktoren etwas zu klein berechnet wurden. Reflexe mit $F^2 < 1\sigma(F^2)$ wurden als unbeobachtet gekennzeichnet. In die folgenden Verfeinerungen gingen diese Reflexe nur ein, wenn $F_c > F_{\min} = \sqrt{\langle \sigma(F^2) \rangle}$ berechnet wurde.

Die Strukturbestimmung erfolgte in allen drei Fällen ohne Schwierigkeiten nach der statistischen Methode mit Hilfe des Multan-Programms.³¹ Einige fehlende C-Atome und die Wasserstofflagen wurden anschliessend Differenz-Fourier-Synthesen entnommen. Wegen der grossen Anzahl der Reflexe und Parameter erfolgte die Strukturverfeinerung nach einem Blockdiagonalverfahren.³² In den letzten Verfeinerungszyklen wurden für alle Atome (ausser H) anisotrope Temperaturfaktoren verwandt. Aus Platzgründen sind in Tabelle 3 aber nur die äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren angegeben. In Tabelle 2 sind die Kristalldaten der drei Verbindungen zusammengestellt, in Tabelle 3 sind ausserdem für **7c** und **8c** die endgültigen Atomparameter angegeben. Die entsprechenden Daten für **7d** werden gesondert veröffentlicht (in Crystal Structure Communications). Folgende Atomformfaktoren wurden verwandt: Cl und O.³² C_{valence}³⁴ und H_{bond}.³⁵ Für alle Reflexe wurden Einheitsgewichte eingesetzt.

Strukturbeschreibung

In Abb. 1a–c sind die drei Moleküle **7c**, **7d** und **8c** in ungefähr gleicher Lage gezeichnet. Ausser für die kugelförmig gezeichneten Wasserstoffatome entspricht die Grösse und Lage der Ellipsoide den thermischen Schwingungen (50% Wahrscheinlichkeit). Die Bezeichnung der O- und C-Atome ist die gleiche wie in den Tabellen 3–5. Die Cl- und H-Atome haben jeweils die gleiche Nummer wie die an sie gebundenen C-Atome (die dritte Ziffer für die H-Atome der Methyl- und Methylene-Gruppen ist mit kleinen Ziffern angegeben). Die gewählte Numerierung schliesst sich an die rationale Nomenklatur des Monomeren **6c** an: 5,6,7,8-Tetrachlor-10,10-dimethyl-3a,10-dihydrobenzo[b]cyclopenta[e][1,4]dioxepin:



In Abb. 1 befindet sich oben stets die "Olefin"-hälfte des Dimeren (erste Ziffer 1, helle Verbindungsstäbe in Abb. 1b und c), unten die "Dien"-hälfte (erste Ziffer 2). In **7c** und **7d** befindet sich H(13a) in *cis*-Stellung zu H(13) und H(12), in **8c** dagegen in *trans*-Stellung.

Bei der Bildung des Monomeren **6c,d** als Zwischenprodukt wird C_{3a} (d.h. C(13a) bzw. C(23a) in Dimeren) optisch aktiv, d.h. von **6c,d** entsteht ein Racemat von zwei Enantiomeren. In den Abb. 1a–c zeigt H(13a) stets nach oben. Da die Kristalle aber als Racemat vorliegen, gibt es genauso viel Moleküle, für die bei gleicher Lage H(13a) nach unten zeigt. H(23a) zeigt in **7c,d** nach unten, d.h. nach dem Umlappen der "Dien"-hälfte auf die "olefin"-hälfte liegen H(13a) und H(23a) gleich. **7c,d** entstand also durch Dimerisierung zweier gleicher Monomere **6c,d** (d.h. L + L oder R + R). Dagegen sind in **8c,d** zwei ungleiche Monomere miteinander verknüpft (L + R oder R + L). Wie aus den Ausbeuten in Tabelle 1 hervorgeht, ist bei der Bildung der Dimeren diese zweite Verknüpfungsart etwas

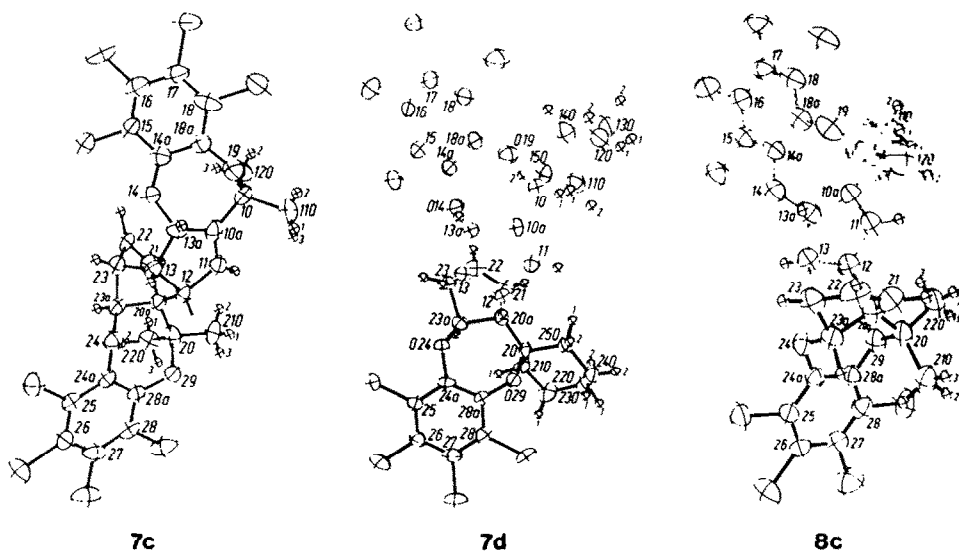


Abb. 1a–c. Vergleich der Moleküle **7c**, **7d** und **8c**. Die C und O-Atome haben die gleichen Nummern wie in den Tabellen 3, 4 und 5. Die gezeichneten thermischen Schwingungsellipsoide für C, O und Cl entsprechen der 50%-Grenze; die Kugeln für die H-Atome entsprechen einem angenommenen Wert von $B = 1 \text{ \AA}^2$ (echte B-Werte in Tabelle 3).

Tabelle 4. Diederwinkel (in Grad) in einigen Ringen der Moleküle 7c und 8c. Haben die beiden angegebenen Atome im Ring die Nummern n und n + 1, so ist der angegebene Winkel derjenige zwischen den Ebenen n-1, n, n + 1 und n, n + 1, n + 2

Bindung	7c	8c	Bindung	7c	8c
C(13a)–O(14)	–71	–44	C(23a)–O(24)	–81	82
O(14)–C(14a)	19	–11	O(24)–C(24a)	60	–63
C(14a)–C(18a)	–4	–3	C(24a)–C(28a)	7	–2
C(18a)–O(19)	59	72	C(28a)–O(29)	–73	71
O(19)–C(10)	–79	–64	O(29)–C(20)	76	–80
C(10)–C(10a)	14	–19	C(20)–C(20a)	–55	59
C(10a)–C(13a)	61	78	C(20a)–C(23a)	64	–66
C(10a)–C(11)	1	–4	C(20a)–C(21)	34	–35
C(11)–C(12)	4	–1	C(21)–C(22)	0	1
C(12)–C(13)	–8	5	C(22)–C(23)	–35	33
C(13)–C(13a)	9	–7	C(23)–C(23a)	52	–52
C(13a)–C(10a)	–6	7	C(23a)–C(20a)	–52	52
C(13)–C(23)	–62	63	C(13)–C(23)	41	–38
C(23)–C(22)	69	–70	C(23)–C(23a)	–61	58
C(22)–C(21)	0	1	C(23a)–C(20a)	57	–55
C(21)–C(20a)	–68	68	C(20a)–C(12)	–33	32
C(20a)–C(12)	68	–68	C(12)–C(13)	–4	3
C(12)–C(13)	–4	3			

weniger häufig als erstere. Bis auf die Lage von H(13a) liegen aber bei 7c,d und 8c,d vollkommen gleiche Verknüpfungen in der endo-Form vor.

Die räumliche Anordnung von 8c ist besser in der Stereozeichnung der Abb. 2 zu erkennen. Die Tetrachlorphenylen-gruppen sind im Rahmen der Messgenauigkeit eben. Die übrigen 5- und 7-Ringe sind gewellt, in der olefinischen Hälfte ist die Wellung aber geringer als in der "Dien"-hälfte. Der 7-Ring C(13a)–O(14)–C(14a)–C(18a)–O(19)–C(10)–C(10a) hat ungefähr Bootsform (geknickt

entlang O(19) ... C(13a), der andere 7-Ring C(23a) ... C(20a) hat dagegen ungefähr Sesselform (wenn man C(24a) und C(28a) als ein Atom rechnet). Der 5-Ring C(10a) – C(11) – C(12) – C(13) – C(13a) ist fast eben, im 5-Ring C(20a) ... C(23a) ist dagegen C(23a) aus der Ebene der übrigen 4 Atome herausgerückt (die Knicklinien sind in Abb. 3 durch gestrichelte Linien angedeutet). Bei der Verknüpfung zum Dimeren über die Bindungen C(13) – C(23) und C(12) – C(20a) entstehen noch der 5-Ring C(13) – C(23) – C(23a) – C(20a) – C(12), in dem ebenfalls C(23a) aus der Ebene der übrigen vier Atome herausragt, und der 6-Ring C(13) – C(23) – C(22) – C(21) – C(20a) – C(12), der in Bootsform vorliegt (geknickt entlang C(23) ... C(20a)).

Die Wellung der Ringe in 7c ist ganz ähnlich, wie aus dem Vergleich der Diederwinkel (oder Torsionswinkel) in den genannten sechs Ringen hervorgeht (vergl. Tabelle 4). Bis auf den 7-Ring C(13a) ... C(10a) stimmen die Diederwinkel in 7c und 8c im Rahmen der Fehler überein (falls alle Vorzeichen umgedreht sind, bedeutet dies nur das Vorliegen der enantiomorphen Form). Etwas grössere Abweichungen ergeben sich für den 7-Ring der "Olefin"-hälfte, die durch die unterschiedliche Lage von H(13a) zu der "Dien"-hälfte bedingt werden. Die beiden zusätzlichen 6-Ringe in 7d mit den Pentamethylengruppen liegen in Sesselform vor.

Die Atomabstände sind in Tabelle 5a,b die Bindungswinkel in Abb. 3 angegeben. Für 7c und 8c stimmen entsprechende Abstände bis auf wenige Ausnahmen auf 0.01–0.02 Å überein, sind also im Bereich ±3σ als gleich anzusehen. Die Winkel weichen selten mehr als 2° voneinander ab. In Tabelle 5 sind ausserdem noch nach dem "riding model"³⁶ korrigierte Abstände angegeben, bei denen die durch die Temperaturschwingungen bedingte

Tabelle 5. Atomabstände in Å in den Molekülen 7c, 7d und 8c. Für 7c und 8c sind ausserdem die Korrekturwerte (in 10^{–3} Å) angegeben, die man addieren muss, um den verkürzenden Einfluss der Temperaturschwingungen nach dem "riding model"³⁶ auszugleichen. Die mittleren Standardabweichungen betragen für die einzelnen Bindungsarten (in der Reihenfolge für 7c, 7d bzw. 8c): σ(C–C) = 0.007, 0.008 bzw. 0.005 Å, σ(C–O) = 0.006, 0.006 bzw. 0.004 Å, σ(C–Cl) = 0.005, 0.005 bzw. 0.003 Å. Die C–H-Bindungsängen sind recht ungenau und liegen zwischen 0.79 und 1.16 Å (im Mittel 0.95 Å, korrigiert 0.98 Å)

Bindung	"Olefin"-hälfte unkorrigiert			Korrekt.		Bindung	"Dien"-hälfte unkorrigiert			Korrekt.	
	7c	7d	8c	7c	8c		7c	7d	8c	7c	8c
C(11)–C(10a)	1.349	1.323	1.329	2	0	C(21)–C(20a)	1.501	1.513	1.525	9	11
C(11)–C(12)	1.510	1.493	1.499	7	8	C(21)–C(22)	1.337	1.335	1.327	2	1
C(12)–C(13)	1.559	1.563	1.559	2	1	C(22)–C(23)	1.487	1.499	1.510	3	8
C(13)–C(13a)	1.546	1.523	1.519	7	5	C(23)–C(23a)	1.529	1.524	1.535	5	4
C(13a)–C(10a)	1.466	1.529	1.501	2	1	C(23a)–C(20a)	1.564	1.543	1.549	0	1
C(13a)–O(14)	1.466	1.454	1.466	15	15	C(23a)–O(24)	1.421	1.427	1.436	2	0
O(14)–C(14a)	1.371	1.357	1.348	12	16	O(24)–C(24a)	1.378	1.367	1.367	11	7
C(14a)–C(18a)	1.419	1.410	1.401	2	3	C(24a)–C(28a)	1.397	1.395	1.399	0	2
C(14a)–C(15)	1.369	1.395	1.396	14	4	C(24a)–C(25)	1.365	1.388	1.383	9	3
C(15)–C(16)	1.403	1.375	1.384	6	6	C(25)–C(26)	1.398	1.384	1.397	0	1
C(16)–C(17)	1.418	1.388	1.389	1	4	C(26)–C(27)	1.387	1.388	1.388	0	3
C(17)–C(18)	1.371	1.389	1.384	11	2	C(27)–C(28)	1.392	1.394	1.399	6	3
C(18)–C(18a)	1.394	1.397	1.399	13	6	C(28)–C(28a)	1.388	1.388	1.382	6	10
C(18a)–O(19)	1.349	1.360	1.369	10	11	C(28a)–O(29)	1.380	1.361	1.368	4	4
O(19)–C(10)	1.459	1.499	1.471	3	1	O(29)–C(20)	1.481	1.488	1.488	1	1
C(10)–C(10a)	1.524	1.496	1.516	15	13	C(20)–C(20a)	1.529	1.520	1.526	7	2
C(10)–C(110)	1.538	1.519	1.514	33	13	C(20)–C(210)	1.516	1.525	1.527	11	11
C(10)–C(120)	1.449	—	1.524	27	26	C(20)–C(220)	1.517	—	1.510	5	13
C(15)–Cl(15)	1.707	1.710	1.724	18	19	C(25)–Cl(25)	1.723	1.721	1.721	18	13
C(16)–Cl(16)	1.682	1.731	1.729	29	22	C(26)–Cl(26)	1.712	1.712	1.719	21	20
C(17)–Cl(17)	1.737	1.728	1.725	21	24	C(27)–Cl(27)	1.728	1.723	1.717	17	26
C(18)–Cl(18)	1.716	1.710	1.722	30	19	C(28)–Cl(28)	1.725	1.727	1.722	21	23
	7d	7s	8c	7c	8c						
C(12)–C(20a)	1.577	1.591	1.584	5	3						
C(13)–C(23)	1.534	1.561	1.552	6	7						

scheinbare Verkürzung der Bindungslängen ausgeglichen wurde. Die meisten Abstände stimmen mit den Erwartungswerten³⁷ überein. Die Mittelwerte chemisch ähnlicher Bindungslängen sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

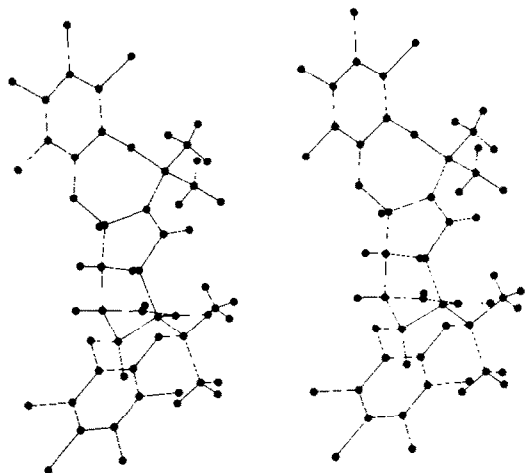


Abb. 2. Stereozeichnung von 8c. Das Molekül hat die gleiche Lage wie in Abb. 1c.

Die C-C-Doppelbindungen C(11)–C(10a) und C(21)–C(22) sind isoliert (Mittelwert 1,333 Å). Die Bindungen der O-Atome zu den Tetrachlor-phenylengruppen sind verkürzt (Mittel 1,364 Å) und entsprechen einer Bindungsordnung n von ungefähr 1,15, während die bei der Bildung von 6c,d geknüpften C-O-Bindungen extrem lang sind (Mittel = 1,463 Å). Solche langen und schwachen C-O-Bindungen ($n \sim 0,85$) findet man sonst nur in gespannten Ringen, z.B. Epoxiden.³⁷ Der Unterschied in der Hybridisierung der C-Atome, sp^2 bzw. sp^3 , sollte bei den C-O-Bindungen nur einen Längenunterschied von 0,03 Å bewirken. Die Bindungen C(13)–C(23) (Mittel = 1,549 Å) sind gegenüber dem Erwartungswert von 1,54 Å nur leicht verlängert; C(127)–C(20a), die zweite der bei der Dimerisation gebildeten Bindungen, ist dagegen sehr lang (Mittelwert = 1,584 Å, $n \sim 0,85$). Wegen der Polarisation der C-H-Bindungen sind die gefundenen C-H-Abstände, wie immer bei Röntgenstrukturanalysen, ungefähr 0,13 Å zu kurz.

Untersuchungen zum Mechanismus

Für die Reaktionen von 1 mit 2a–d sind verschiedene Mechanismen denkbar. Die Umsetzungen zu 3, 4 und 5 können sowohl einstufig (konzertiert^{38,39}) als auch mehrstufig⁴⁰ verlaufen. Die Cycloadditionen von 1 mit *trans*-Stilben²⁹ und *cis*- bzw. *trans*-1-(Methylthio)-3-hexen-

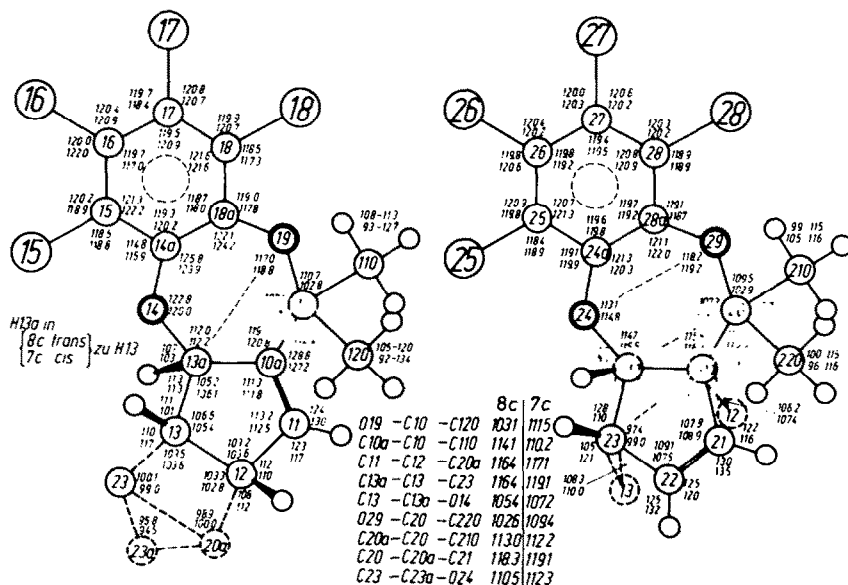


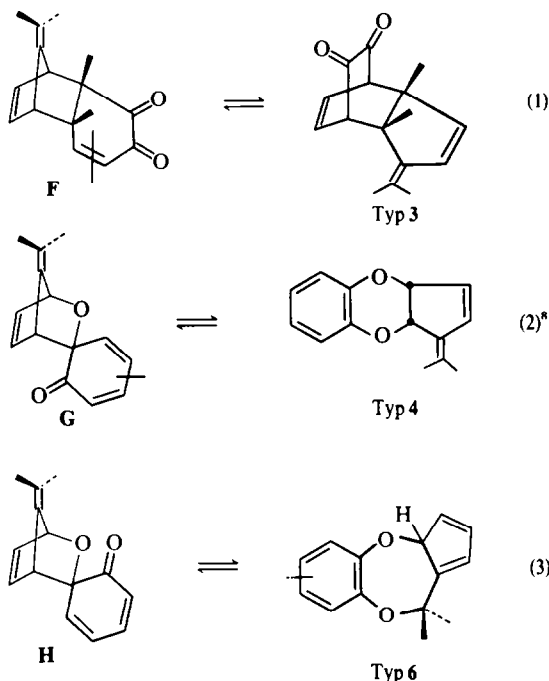
Abb. 3. Bindungswinkel in 7c (unterer Wert) und 8c (oberer Wert). Die Standardabweichungen betragen ungefähr 0,6° für 7c bzw. 0,4° für 8c (3° bzw. 2° falls H beteiligt). Grosse Kreise: Cl, Doppelkreise: O, kleine Kreise: H. Der Übersichtlichkeit halber sind die beiden Molekülhälften getrennt gezeichnet.

Tabelle 6. Mittelwerte chemisch vergleichbarer Bindungen in Å (unkorrigierte Werte)

Bindungsart	Anzahl	7c	7d	8c	Gesamtmittel	korrigiert
C=C	2	1,343	1,329	1,328	1,333	1,334
C=C	12	1,392	1,391	1,392	1,392	1,396
C _{sp} ² –C _{sp} ³	5	1,498	1,506	1,510	1,505	1,513
C _{sp} ² –C _{sp} ³	9 bzw. 17	1,527	1,523	1,529	1,526	1,537
Brücke	C13–C23	1	1,534	1,552	1,549	1,554
	C12–C20a	1	1,577	1,591	1,584	1,589
C _{sp} ²	4	1,369	1,361	1,363	1,364	1,373
C _{sp} ³	4	1,457	1,467	1,465	1,463	1,470
C _{sp} ²	8	1,716	1,720	1,722	1,719	1,741
C–H	20 bzw. 28	0,95	0,95	0,95	0,95	0,98

1 - in³⁰ erfolgen stereospezifisch; wahrscheinlich trifft dies auch für die Reaktionen mit anderen Olefinen zu.^{26c} Bisher scheint nur ein Fall dafür beschrieben worden zu sein, dass 1 sowohl mit einem *cis*- als auch mit einem *trans*-Olefin das gleiche Reaktionsprodukt liefert.⁴¹ Unabhängig von der Frage nach einer Ein- oder Mehrstufenreaktion war ungewiss, ob 3, 4 und 6 Primärprodukte darstellen oder aber—nach (1), (2) und (3)—aus thermisch labilen Vorstufen des Typs F, G und H hervorgehen. Für (1) wurde bisher kein Hinweis gefunden.²⁰ In dieser Arbeit werden einige Beobachtungen zur Bildung von 4b beschrieben.

Beim Vermischen konzentrierter Lösungen von 1 und 2b (wie auch mit 2a und 2c,d) tritt eine starke Farbvertiefung nach schwarzrot ein; offensichtlich bildet sich ein charge-transfer-Komplex.⁴²⁻⁴⁴ Es ist noch ungeklärt, ob dieser Komplex auf dem Wege zu den



Reaktionsprodukten durchlaufen wird.⁴⁵ Bei der dünnschichtchromatographischen Untersuchung der Reaktionslösung konnte kein Hinweis auf ein labiles Zwischenprodukt erhalten werden; 4b stellt danach das erste und einzige Reaktionsprodukt dar. Wir haben die Kinetik der Umsetzung untersucht und dabei gefunden, dass die Reaktion in Bezug auf beide Partner nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung abläuft. Die RG-Konstanten als Funktion von T und Lösungsmittel sind in Tabelle 7 enthalten.

Die stark negative Aktivierungsentropie und die nicht signifikante Abhängigkeit der RG-Konstanten von der Polarität des Lösungsmittels stehen mit der Annahme einer einstufigen Mehrzentrenreaktion in Einklang.

[$\pi 6 + \pi 4$]- und [$\pi 2 + \pi 4$]-Cycloaddition verlaufen unabhängig voneinander: Einerseits sind die Verbindungen 4 unter den Reaktionsbedingungen thermisch stabil; andererseits ändert sich die Produktverteilung 4c/(7c + 8c) bei Verdünnung nicht. Wir haben jedoch in der Reihe der *o*-Benzochinon-diimin-Fulven-Addukte gefunden, dass sich [$\pi 6 + \pi 4$]- in [$\pi 2 + \pi 4$]-Cycloaddukte umwandeln können.⁵ Es ist bisher mangels eines geeigneten Substrats

Tabelle 7. RG-Konstanten für die Reaktion von 1 mit 2b bei verschiedenen Temperaturen und in verschiedenen Lösungsmitteln

T(°K)	$k_2 \cdot 10^{-2}$ in liter/mol. sec [Lösungsmittel]	Umsetzungs grad	r^a
293.7	1.27 [Benzol]	60%	0.997
303.7	2.87 [Benzol]	80%	0.998
313.7	6.28 [Benzol]	90%	0.995
323.7	10.51 [Benzol]	90%	0.993
333.4	17.53 [Benzol]	81%	1.000
333.5	17.26 [Benzol] ^b	82%	0.999
293.7	1.66 [Dimethoxyäthan] ^c	69%	0.992

^a Korrelationskoeffizient für die Beziehung $\ln \frac{([1] - \Delta)}{[1]_0 - \Delta} = k_2 \cdot \Delta \cdot t$ mit $\Delta = [1]_0 - [2b]_0$.

^b $\Delta H^\ddagger = 12.0$ kcal/mol; $\Delta S^\ddagger = -26.1$ cal/grad. mol.

^c Für 293.7° findet man zudem: $k[\text{Acetonitril}]/k[\text{Toluol}] = 1.62$.

nicht möglich gewesen, diesen Reaktionstyp auch in der vorliegenden Reihe zu prüfen.

Aus Vorstufen des Typs 6 können—sofern [1,n]H-Verschiebungen ausser acht gelassen werden⁴⁶—16 stereo- und regioisomere Dimere hervorgehen. Während die Entstehung von "endo"-Addukten in kinetisch kontrollierten Reaktionen den Erwartungen entspricht, ist der regiospezifische Verlauf der Dimerisierung als auch die Stereochemie an C_{6a} bemerkenswert und unerwartet.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die NMR-Spektren wurden in CDCl₃-bzw. C₆D₆-Lösung mit einem Varian - A - 60 - Gerät unter Verwendung von Tetramethylsilan als internem Standard aufgenommen. Die IR-Spektren wurden mit einem IR-Gitterspektrometer 421 der Fa. Perkin-Elmer, die Massenspektren mit einem CH 4 der Fa. Atlas, Bremen, und die UV-Spektren mit einem Spektralphotometer R PQ 20A der Fa. Zeiss angefertigt. Für die kinetischen Messungen wurde das UR-Spektrophotometer 137 UV der Fa. Perkin-Elmer benutzt. Die Kristalldichten bestimmte man nach dem Flotationsverfahren in KJ-Lösung unter Zuhilfenahme einer Zentrifuge.⁴⁷ Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium der Fa. Ilse Beetz, 8640 Kronach/Ofn. angefertigt. Die angegebenen Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

Darstellung und Reinigung von Ausgangsmaterialien und Lösungsmitteln

Tetrachlor-*o*-benzochinon (EGA) wurde durch Umkristallisieren aus CCl₄ gereinigt. 6,6-Dimethyl-, 6,6-Pentamethylen-, 6,6-Diphenylfulven und 8,8-Diphenylbenzofulven wurden nach Literaturvorschriften dargestellt.^{11a} Die Darstellung von 6,6-Bis(*p*-methoxyphenyl)fulven⁴⁸ konnte verbessert werden. Benzol und Cyclohexan wurden durch Destillation, Tetrahydrofuran und Äthylenglykoldimethyläther unmittelbar vor Gebrauch über Al₂O₃(bas.) Super (Woelm) filtriert.

6,6-Bis(*p*-methoxyphenyl)fulven (2b).²⁷ Zu einer Lösung von 2.0 g (84 mmol) Natrium in 13.5 ml Methanol wurde unter Stickstoff 20 ml Tetrahydrofuran und anschliessend gleichzeitig eine Mischung von 3.3 g (50 mmol) frisch hergestellten Cyclopentadiens mit 10 ml THF und 8.5 g (35 mmol) 4,4'-Dimethoxybenzophenon innerhalb 15 Min zugegeben. Nach Zugabe von weiteren 20 ml THF wurde 2 h bei 40°C unter Stickstoff gerührt, der Ansatz nach dem Abkühlen auf Eis/HCl gegeben, mehrfach ausgeäthert, die Ätherphasen mit Na₂SO₄ getrocknet und der Äther abdestilliert. Der schwarze Rückstand wurde mit Benzol über Kieselgel (Merck, 0.05-0.2 mm) filtriert. Mit 80 ml Petroläther (30-60) erhielt man aus der Hülse 9.35 g (92%) rote Kristalle vom Schmp. 109°C (Lit.: 108-109°C⁴⁸).

1-Diphenylmethyliden - (3aR, 7aC) - 4,5,6,7-tetrachlor - (4c,7c) - äthanolinden - 8,9-dion (3), (3aR,9aC) - Dihydro - 1-diphenylmethyliden - 5,6,7,8-tetrachlor - 1H-cyclopenta[b][1,4]benzodioxin (4a). Eine Lösung von 2.28 g (10 mmol) 2a in 30 ml

Cyclohexan wurde zu einer Suspension von 2.59 g (10.05 mmol) **1** in 30 ml Cyclohexan gegeben, mit 5 ml Cyclohexan nachgespült und die schwarze Lösung eine Minute zum Rückfluss erwärmt. Nach 3 stdg. Stehen wurde vorsichtig mit 100 ml Hexan versetzt und der entstandene Niederschlag nach weiteren 15 h abgesaugt. Man erhielt 3.736 g (79%) rötliche Kristalle, die nach mehrfacher Umkristallisieren aus Benzol/Hexan bei 225–226°C schmolzen. IR(KBr): 1432 cm⁻¹ (C=O); UV (Cyclohexan): $\lambda(\log \epsilon) = 217$ (5.15), 232 (sh, 4.71), 290.5 (4.61), 299 nm (sh, 4.57); NMR (CDCl₃): $\delta = 4.88$ ppm (dd, 1 H, H(3a), $J_{3a,9a} = 4.7$ Hz, $J_{9a,3} = 0.8$ Hz), 5.61 (ddd, 1 H, H(3a), $J_{3a,9a} = 4.7$ Hz, $J_{3a,1} = 1.8$ Hz, $J_{3a,2} = 1.8$ Hz), 6.12 (ddd, 1 H, H(3)), $J_{3,2} = 6.0$ Hz, $J_{3,3a} = 1.8$ Hz, $J_{3,9a} = 0.8$ Hz), 6.58 (dd, 1 H, H(2), $J_{2,3} = 6.0$ Hz, $J_{2,3a} = 1.8$ Hz). C₂₄H₁₄Cl₄O₂ (476.2) Ber. C, 60.53; H, 2.96; Cl, 29.78; Gef. C, 60.74; H, 3.05; Cl, 29.06. Aus der Mutterlauge des vorstehend beschriebenen Kristallisations liess sich durch Chromatographie mit Benzol an Kieselgel HF₂₅₄⁴⁹ (Merck) 9.4 mg (0.2%) **3** in gelben Kristallen vom Schmp. 123–125°C (Cyclohexan) gewinnen. IR(KBr): 1755 cm⁻¹ (C=O); UV(Cyclohexan): $\lambda(\log \epsilon) = 290$ (4.15), 350(sh, 3.33), 450 nm (sh, 2.35). C₂₄H₁₄Cl₄O₂ (476.2) Ber. C, 60.53; H, 2.96; Cl, 29.78; Gef. C, 60.28; H, 3.03; Cl, 29.51.

(3*arH,9acH*) - Dihydro - 1 - di(p - methoxyphenyl)methyliden - 5,6,7,8 - tetrachlor - 1H - cyclopenta [b] [1.4] benzodioxin (4b). 1.45 g (5 mmol) **2b** und 1.26 g (5.1 mmol) **1** wurden in 4 ml Benzol gelöst; bereits nach 5 Min. fielen aus der tiefroten Lösung Kristalle aus, die nach 2 h abgesaugt wurden. Aus den Mutterlauge wurden durch Chromatographie mit Benzol/Petroläther (40–60) (1/10) an Kieselgel weitere Mengen **4b** erhalten. Gesamtausbeute: 2.58 g (96%) farbl. Kristalle vom Schmp. 194°C (Z.) (Cyclohexan/Pentan). IR(KBr): 1432 cm⁻¹ (C=O); UV(Cyclohexan): $\lambda(\log \epsilon) = 217$ (4.85), 257.5 (4.24), 309 nm (4.41); NMR (CDCl₃): $\delta = 3.84$ ppm (s, 6 H, OCH₃), 4.84 (dd mit Feinaufspaltung, 1 H, H(9a), $J_{9a,3a} = 4.8$ Hz, $J_{9a,1} = 0.9$ Hz), 5.63 (ddd, 1 H, H(3a), $J_{3a,9a} = 4.8$ Hz, $J_{3a,1} = 2.1$ Hz, $J_{3a,2} = 2.0$ Hz), 6.09 (ddd, 1 H, H(3), $J_{3,2} = 5.9$ Hz, $J_{3,3a} = 2.1$ Hz, $J_{3,9a} = 1.0$ Hz), 6.59 (dd, 1 H, H(2), $J_{2,3} = 5.9$ Hz, $J_{2,3a} = 2.0$ Hz). C₂₄H₁₈Cl₄O₄ (536.3) Ber. C, 58.23; H, 3.38; Cl, 26.45; Gef. C, 58.48; H, 3.57; Cl, 26.21.

(3*arH,9acH*) - Dihydro - 1 - isopropyliden - 5,6,7,8 - tetrachlor - 1H - cyclopenta [b] [1.4] benzodioxin (4c), 1,2,3,4,8,9,10,11 - Octachlor - 13,13,15,15 - tetramethyl - (5*ar,5bc,6at,13bc*) - 5*a,5b,6,6a,13b,15* - hexahydro - 6*t,13at* - ätheno - dibenzo [b,b']pentaleno [1,2 - e; 5,4 - e']bis[1.4]dioxepin (7c), 1,2,3,4,8,9,10,11 - Octachlor - 13,13,15,15 - tetramethyl - (5*ar,5bt,6ac,13bt*) - 5*a,5b,6,6a,13b,15* - hexahydro - 6*c,13ac* - ätheno - dibenzo [b,b']pentaleno [1,2 - e; 5,4 - e']bis[1.4]dioxepin (8c).† Zu einer Lösung von 616 mg (2.5 mmol) **1** in 5 ml abs. THF wurden 318 mg (3 mmol) **2c** gegeben. Die schwarze Mischung hellte sich bereits nach einigen Min. auf. Nach 3 h wurde der Abdampfdruckstand mit Benzol/Cyclohexan (1/5) an Kieselgel HF₂₅₄ (Merck, für die Dünnschichtchromatographie) chromatographiert. 1. Fraktion: 70 mg (8%) farbl. Kristalle **4c** vom Schmp. 127°C (Bzl./Hex). IR(KBr): 1433 cm⁻¹ (C=O); UV(Cyclohexan): $\lambda(\log \epsilon) = 217$ (5.42), 300 nm (3.323); NMR(CDCl₃): $\delta = 1.87$ ppm (s, CH₃), 2.07 (s, CH₃), 5.31 (d mit Feinaufspaltung, 1 H, H(9a), $J_{9a,3a} = 6.5$ Hz), 5.32 (d mit Feinaufspaltung, 1 H, H(3a), $J_{3a,9a} = 6.5$ Hz), 5.91 (d mit Feinaufspaltung, 1 H, H(3)), $J_{3,2} = 5.9$ Hz), 6.60 (dd, 1 H, H(2), $J_{2,3} = 5.9$ Hz, $J_{2,3a} = 1.3$ Hz). C₁₄H₁₀Cl₈O₂ (352.1) Ber. C, 47.76; H, 2.86; Gef. C, 47.67; H, 3.23. 2. Fraktion: 200 mg (23%) farbl. Kristalle der Verbindung **7c** vom Schmp. 275°C (Z) (Umwandlung bei ca. 200°C). IR(KBr): 1411 cm⁻¹ (C=O); UV(Cyclohexan): $\lambda(\log \epsilon) = 217.5$ (5.19), 295 nm (3.43); NMR(CDCl₃): $\delta = 1.25$ ppm (s, CH₃), 1.48 (s, CH₃), 1.53 (s, CH₃), 1.68 (s, CH₃), 3.29 (m, 1 H, $W_{1/2} = 9$ Hz), 3.7–4.1 (m, 3 H), 5.35–5.55 (m, 3 H), 6.19 (dd, 1 H, $J_1 = 6.5$ Hz, $J_2 = 3.3$ Hz); NMR (C₆D₆): 0.89 ppm (s, CH₃), 1.21 (s, CH₃), 1.27 (s, CH₃), 1.37 (s, CH₃). C₁₈H₂₀Cl₈O₄ (704.1) Ber. C, 47.76; H, 2.86; Cl, 40.29; Gef. C, 48.12; H, 2.69; Cl, 39.90. Geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden aus Di-n-butyläther durch sehr langsames Abkühlen (Trockenschrank) erhalten. 3. Fraktion: 318 mg (36%) farbl. Kristalle der Verbindung **8c** vom Schmp. 260°C (Z) (Bzl./Hex). IR(KBr): 1411 cm⁻¹ (C=O); UV(Acetonitril):

$\lambda(\log \epsilon) = 216.5$ (5.26), 297.5 nm (3.48). NMR(CDCl₃): $\delta = 1.23$ ppm (s, CH₃), 1.52 (br. s, 2 CH₃), 1.63 (s, CH₃), 3.36 (m, 1 H, $W_{1/2} = 9$ Hz), 3.47–3.72 (m, 1 H), 3.78 (d, 1 H, $J = 2$ Hz), 4.03–4.28 (m, 1 H), 5.20 (m, 1 H), 5.60 (d, 1 H, $J = 6.3$ Hz), 5.80 (d, 1 H, $J = 2$ Hz), 5.98 (dd, 1 H, $J_1 = 6.0$ Hz, $J_2 = 3.2$ Hz); NMR (C₆D₆): $\delta = 0.80$ ppm (s, CH₃), 1.27 (s, 3 CH₃). C₂₈H₂₀Cl₈O₄ (704.1) Ber. C, 47.76; H, 2.86; Cl, 40.29; Gef. C, 47.94; H, 3.12; Cl, 39.97. Geeignete Einkristalle wurden wiederum aus Di-n-butyläther durch sehr langsames Abkühlen erhalten.

(3*arH,9acH*) - Dihydro - 1 - cyclohexyliden - 5,6,7,8 - tetrachlor - 1H - cyclopenta [b] [1.4]benzodioxin (4d), 13,15 - Bis(cyclohexyliden) - 1,2,3,4,8,9,10,11 - octachlor - (5*ar,5bc,6at,13bc*) - 5*a,5b,6,6a,13b,15* - hexahydro - 6*c,13ac* - äthenodibenzo [b,b']pentaleno [1,2 - e; 5,4 - e']bis[1.4]dioxepin (7d), 13,15 - Bis (cyclohexyliden) - 1,2,3,4,8,9,10,11 - octachlor - (5*ar,5bt,6ac,13bt*) - 5*a,5b,6,6a,13b,15* - hexahydro - 6*c,13ac* - ätheno - dibenzo [b,b']pentaleno [1,2 - e; 5,4 - e']bis[1.4]dioxepin (8d). Eine Lösung von 400 mg (1.63 mmol) **1** und 236 mg (1.62 mmol) **2d** in 5 ml Äthylenglykoldimethyläther wurde 30 h bei Raumtemperatur gerührt, danach der entstandene farblose Niederschlag abfiltriert (53 mg **4d**) und der Abdampfdruckstand mit Cyclohexan unter Zusatz von 0.1% Methanol p.a. durch präparative Schichtchromatographie an Al₂O₃ PF₂₅₄ (Typ E, Merck) getrennt. Elution der oberen Fraktion mit Chloroform lieferte 114 mg (18%) farblose Kristalle **7d** (aus Methylenchlorid/Diäthyläther) vom Schmp. > 340°C, Kristallumwandlung bei ca. 305°C. IR(KBr): 1409 cm⁻¹ (C=O); UV(Cyclohexan): $\lambda(\log \epsilon) = 219$ (5.27), 300 nm (3.57). NMR(CDCl₃): $\delta = 1.0$ –2.5 ppm (m, 20 H), 3.22–3.49 (m, 1 H), 3.48–3.81 (m, 1 H), 3.84–4.07 (m, 2 H), 5.27–5.61 (m, 3 H), 6.17 (dd, 1 H, $J_1 = 6.2$ Hz, $J_2 = 3$ Hz); MS: $m/e = 784$ (M⁺) fehlt, 538 (M⁺-146), 146. C₄₄H₂₈Cl₈O₄ (784.3) Ber. C, 52.07; H, 3.60; Gef. C, 51.69; H, 3.65. Geeignete Einkristalle wurden erhalten, indem eine Lösung von **7d** in CHCl₃ mit n-Butanol (darin ist **7d** nur sehr schwer löslich) sorgfältig überschichtet wurde. Nach zweiwöchigem Stehen bei Raumtemperatur hatten sich brauchbare Kristalle abgeschieden. Aus der 2. Fraktion wurden noch 134 mg **4d** isoliert; Gesamtausbeute: 187 mg (29%), farblose Kristalle vom Schmp. 125–127°C (wenig Bzl./Hexan). IR(KBr): 1433 cm⁻¹ (C=O); UV(Cyclohexan): $\lambda(\log \epsilon) = 216.5$ (5.07), 292.5 (sh, 3.47), 300 nm (3.548); NMR (CDCl₃): $\delta = 1.4$ –1.9 ppm (m, 6 H), 2.12–2.68 (m, 4 H), 5.32 (d, 1 H, H(9a), $J_{9a,3a} = 6.4$ Hz), 5.53 (ddd, 1 H, H(3a), $J_{3a,9a} = 6.4$ Hz, $J_{3a,1} = 1.9$ Hz, $J_{3a,2} = 1.5$ Hz), 5.91 (dd, 1 H, H(3), $J_{3,2} = 6$ Hz, $J_{3,3a} = 1.9$ Hz), 6.63 (dd, 1 H, H(2), $J_{2,3} = 6$ Hz, $J_{2,3a} = 1.5$ Hz). MS: $m/e = 392$ (M⁺), 357 (M⁺-Cl), 322 (M⁺-2 Cl), 287 (M⁺-3 Cl), 252 (M⁺-4 Cl), 146 (Pentamethylenfulven). C₁₇H₁₄Cl₄O₂ (392.1) Ber. C, 52.07; H, 3.60; Gef. C, 52.11; H, 3.58. Die 3. Fraktion war uneinheitlich; das Hauptprodukt wurde durch präparative Schichtchromatographie an Kieselgel PF₂₅₄ mit Benzol/Cyclohexan (1/6) gewonnen. Es wurden 159 mg (25%) farbl. Kristalle der Verbindung **8d** vom Schmp. 267°C (Z) (CHCl₃/Hexan) erhalten. IR(KBr): 1409 cm⁻¹ (C=O); UV(Cyclohexan): $\lambda(\log \epsilon) = 220$ (5.54), 300 nm (3.78); NMR(CDCl₃): $\delta = 1.1$ –2.5 ppm (m, 20 H), 3.23–3.49 (m, 1 H), 3.60 (m, 1 H), 3.99–4.25 (m, 2 H), 5.01–5.17 (m, 1 H), 5.66–5.92 (m, 2 H), 6.01 (dd, 1 H, $J_1 = 6.2$ Hz, $J_2 = 3$ Hz); MS: $m/e = 784$ (M⁺, nicht exakt auszählbar), 392 (1/2 M⁺), 146 (Pentamethylenfulven). C₄₄H₂₈Cl₈O₄ (784.3) Ber. C, 52.07; H, 3.60; Cl, 36.17; Gef. C, 52.09; H, 3.60; Cl, 36.19.

(2,3,3*arH,9acH*) - Tetrahydro - 1 - diphenylmethyliden - 5,6,7,8 - tetrachlor - 1H - cyclopenta [b] [1.4]benzodioxin (5a). 60 mg (0.125 mmol) **4a** wurden in 4 ml Essigester bei 30°C mit Pd/C (5%) bis zur Aufnahme von einem Moläquivalent Wasserstoff hydriert. Aus Essigester wurden 20 mg (33%) farbl. Prismen vom Schmp. 216–217°C erhalten. IR(KBr): 1427 cm⁻¹. UV(Cyclohexan): $\lambda(\log \epsilon) = 217$ (4.97), 231 (4.69), 251(sh, 4.34), 289 (sh, 3.59), 300 nm (3.57); NMR(C₆D₆): $\delta = 1.3$ –1.76 ppm (m, 2 H, H(2)), 1.98–2.32 (m, 2 H, H(3)), 3.9–4.33 (m, 2 H, H(3a), H(9a)). C₂₄H₁₆Cl₄O₂ (478.2) Ber. Cl, 29.66; Gef. Cl, 29.57.

(2,3,3*arH,9acH*) - Tetrahydro - 1 - isopropyliden - 5,6,7,8 - tetrachlor - 1H - cyclopenta [b] [1.4] benzodioxin (5c). Die Hydrierung wurde wie bei **4a**, jedoch bei 20°C, durchgeführt; Dauer: 1 Min. Ausb.: 56% farbl. Kristalle vom Schmp. 132°C (Hexan). IR(KBr): 1423 cm⁻¹; UV(Cyclohexan): $\lambda(\log \epsilon) =$

[†]Wir danken Herrn Dr. P. Raig vom Beilsteininstitut in Frankfurt für die Hilfe in Nomenklaturfragen.

219(4-83), 232(sh, 4-16), 293(sh, 3-283), 301.5 nm (3-377); NMR(CDCl₃): δ = 0.95 ppm (d, 1 H, J = 6.5 Hz), 1.12 (dd, 1 H, J₁ = 6.5 Hz, J₂ = 2.1 Hz), 1.87 (br. s, W_{1/2} = 3 Hz, CH₃), 1.93 (br. s, W_{1/2} = 3.5 Hz, CH₃), 1.95–2.7 (m, 2 H, H(3)), 4.2–4.9 (m, 2 H, H(3a), H(9a)). C₁₄H₁₂Cl₄O₂ (354.1) Ber. C, 47.49; H, 3.42; Cl, 40.06; Gef. C, 47.63; H, 3.56; Cl, 39.97.

(2,3,3aH,9aCH) - Tetrahydro - 1 - cyclohexylen - 5,6,7,8 - tetrachlor - 1H - cyclopenta [b] [1.4]benzodioxin (5d). Die Hydrierung wurde wie bei 4a durchgeführt. Ausb.: 90% farbl. Kristalle vom Schmp. 137–138°C (wenig Bzl./Hexan). IR(KBr): 1428 cm⁻¹; UV(Cyclohexan): λ (log ϵ) = 218.5 (4-85), 232 (4-22), 292.5(3-295), 301 nm (3-40); NMR(CDCl₃): δ = 0.84–2.76 (m, 14 H), 4.2–4.9 (m, 2 H, H(3a), H(9a)). MS: m/e = 394(M⁺), 146 (Pentamethylenfulven⁺). C₁₇H₁₄Cl₄O₂ (394.1) Ber. Cl, 35.98; Gef. Cl, 35.48.

(3aH,9aCH) - Dihydro - 1 - diphenylmethyliden - 5,6,7,8 - tetrachlor - 1H - indeno [b] [1.4] benzodioxin (9), 1 - Diphenylmethyliden - (3aH,7aCH) - 4,5,6,7 - tetrachlor - (4c,7c) - äthanofluorendion - 12,13 (10). Eine Lösung von 255 mg (1.04 mmol) 1 und 284 mg (1.01 mmol) 1,1-Diphenylmethylideninden¹⁰ in 1.5 ml Benzol wurde 70 h unter Rückfluss erwärmt und anschließend mit Benzol an Kieselgel (0.05–0.2 mm) chromatographiert. Die 1. Fraktion lieferte aus Benzol/Hexan 238 mg (45%) 9 in farblosen Prismen vom Schmp. 246–247°C. Zur Reinigung kann die Verbindung aus Äthylenglykoldimethyläther/Hexan, THF/Hexan bzw. Toluol/Hexan umkristallisiert werden. IR(KBr): 1430 cm⁻¹; UV(Cyclohexan): λ (log ϵ) = 217 (5-17), 234 (4-74), 303.5 nm (4-57); NMR(CDCl₃): δ = 5.12 ppm (d, 1 H, J = 4.2 Hz), 6.06 (d mit Feinaufspaltung, 1 H, J = 4.2 Hz), 6.68 (d mit Feinaufspaltung, 1 H, H(10)?, J = 7.0 Hz), 7.0–7.8 (m, 13 H). C₂₈H₁₆Cl₄O₂ (526.3) Ber. C, 63.90; H, 3.06; Cl, 26.95; Gef. C, 63.78; H, 3.01; Cl, 26.23. Aus der 2. Fraktion wurden 32 mg (6%) 10 erhalten, die nach weiterer Reinigung mit Bzl./Aktivkohle aus wenig Bzl./Hexan gelbe Kristalle vom Schmp. 200–201°C(Z) lieferten. IR(KBr): 1776, 1766 (C=O). UV(CH₂Cl₂): λ (log ϵ) = 280 nm (4-20). C₂₈H₁₆Cl₄O₂ (526.3) Ber. C, 63.90; H, 3.06; Cl, 26.95; Gef. C, 64.08; H, 3.10; Cl, 26.28.

Kinetische Messungen

6–10 × 10⁻³ molare Lösungen von 1 und 2.5–5 × 10⁻³ molare Lösungen von 2b wurden auf die gewünschte Temperatur gebracht, in einer Küvette vermischt und sofort im Bereich von 560–600 nm vermessen. Für den weiteren Verlauf der Messung wurde die Küvette thermostatisiert. Die erhaltenen Werte wurden nach Literaturangaben^{51–53} ausgewertet.

Danksagung—Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Bereitstellung von Personal- und Sachmitteln. Frau Regine Schmidt sei für die sorgfältige Durchführung präparativer Arbeiten und für die Herstellung der Einkristalle gedankt.

LITERATUR

- ¹W. Friedrichsen, *Tetrahedron Letters* 4425 (1969).
- ²W. Friedrichsen und R. Epbinder, *Ibid.* 2059 (1973).
- ³W. Friedrichsen, E. Büldt, M. Betz und R. Schmidt, *Ibid.* 2469 (1974).
- ⁴W. Friedrichsen, H.-G. Oeser und R. Schmidt, *Ibid.* 2827 (1974).
- ⁵W. Friedrichsen und H.-G. Oeser, *Ibid.* 4373 (1974).
- ⁶J. W. Lown und A. S. K. Aidoo, *Can. J. Chem.* 49, 1848 (1971).
- ⁷Übersichten: "W. M. Horspool, *Quarterly Rev.* 23, 204 (1969); "H. Wollweber, *Diels-Alder-Reaktion*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1972; "A. S. Onishchenko, *Diene Synthesis*, Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem (1964).
- ⁸M. F. Ansell und V. J. Leslie, *J. Chem. Soc. C* 1423 (1971). Elektronenarme Monocarbonylverbindungen können in der gleichen Weise reagieren: M. F. Ansell und A. A. Charalambides, *Chem. Commun.* 739 (1972).
- ⁹L. Horner und H. Merz, *Liebigs Ann. Chem.* 570, 89 (1950); "A. Schönberg und N. Latif, *J. Am. Chem. Soc.* 72, 4828 (1950).
- ¹⁰M. F. Ansell, A. F. Gosden, V. J. Leslie und R. A. Murray, *J. Chem. Soc. C*, 1401 (1971).
- ¹¹P. Yates, *Advances in Alicyclic Chemistry*. (H. Hart und G. J. Karabatsos, Edts.), Vol. 2, S. 59. Academic Press, N.Y. (1968); "S. Cesca, W. Marconi und A. Roggero, *Chim. Ind. (Milano)* 49, 1160 (1967); C.A. 68, 114320 (1968); "F. Pat. 1570533 (Erf. W. Marconi, S. Cesca und A. Roggero) (C.A. 72, 78756 (1970)); "R. E. Harmon, W. D. Barta, S. K. Gupta und G. Slomp, *J. Chem. Soc. C*, 3645 (1971); "T. Sasaki, K. Kanematsu und T. Kataoka, *Chem. Letters* 1183 (1973); "K. N. Houk und L. J. Lusku, *J. Org. Chem.* 38, 3836 (1973).
- ¹²Dabei reagiert ausschließlich die "endo"-Doppelbindung. Die beschriebenen¹³ Umsetzungen des Tetraphenylfulvens mit acyclischen Dienen an der "exo"-Doppelbindung sind—auch im Hinblick auf die möglichen Stereo- und Regioisomeren—nicht eindeutig geklärt. Lediglich die Epoxidierung von Fulven kann sich an der "exo"-Doppelbindung vollziehen.¹⁴
- ¹³H. v. Euler, H. Hasselquist, G. Hanshoff und A. Glaser, *Chem. Ber.* 86, 969 (1953).
- ¹⁴K. Alder, F. H. Fluck und H. Lessenich, *Ibid.* 90, 1703 (1957).
- ¹⁵H. Prinzbach, H.-J. Herr und W. Regel, *Angew. Chem.* 84, 113 (1972); "R. J. Spangler und J. H. Kim, *Tetrahedron Letters* 1249 (1972); "N. Harada, H. Uda, H. Ueno und S. Utsumi, *Chemistry Letters* 1173 (1973); "M. Oda, R. Breslow und J. Pecoraro, *Tetrahedron Letters* 4419 (1972); "A. E. Hill, G. Greenwood und H. M. R. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 1338 (1973).
- ¹⁶Bei einem Cycloaddukt dieses Typs ist eine Cope-Umlagerung aufgefunden worden.¹⁷
- ¹⁷M. T. Hughes und R. O. Williams, *Chem. Commun.* 559 (1967); "M. T. Hughes und R. O. Williams, *Ibid.* 587 (1968).
- ¹⁸R. B. Woodward, IUPAC-Symposium "Cycloadditionen", München, 14–17/9/1970; "s. loc. cit. 11f, Lit. 3–6; "M. Sato, S. Ebine und J. Tsunetsugu, *Tetrahedron Letters* 2769 (1974).
- ¹⁹E. T. McBee, E. P. Wesseler, D. L. Crain, R. Hurnaus und T. Hodgkins, *J. Org. Chem.* 37, 683 (1972).
- ²⁰Diplomarbeit Michael Betz, Universität Kiel (1972).
- ²¹Diplomarbeit Hans-Joachim Jürgens, Universität Kiel (1973).
- ²²Diplomarbeit Eggert Büldt, Universität Kiel (1973).
- ²³Diplomarbeit I. Schwarz, Universität Kiel (1975).
- ²⁴UV-Spektren von α -Dicarbonylverbindungen: "H. Suzuki, *Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules*. Academic Press, New York (1967); "J. F. Arnett, G. Newkome, W. L. Mattice und S. P. McGlynn, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 4385 (1974).
- ²⁵R. N. Warren, E. E. Nunn und W. S. Wilson, *Tetrahedron Letters* 175 (1972).
- ²⁶E. A. Braude, L. M. Jackman, R. P. Linstead und G. Lowe, *J. Chem. Soc. [London]*, 3123 (1960); "W. Schroth, H. Bahn und G. Huck, *Z. Chem.* 13, 465 (1973); "H. Bahn und W. Schroth, *Ibid.* 14, 239 (1974).
- ²⁷T. Holm, *Acta Chem. Scand.* 17, 2437 (1963).
- ²⁸Es wird die Bezifferung des (3a,9a)-Dihydro-1H-cyclopenta-[b] [1.4] benzodioxins zugrunde gelegt.
- ²⁹D. Bryce-Smith und A. Gilbert, *Chem. Commun.* 1701, 1702 (1968).
- ³⁰R. J. C. Koster, D. G. Steefkerk, Mrs. J. Oudshoorn-van Veen und H. J. T. Bos, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 93, 157 (1974).
- ³¹G. Germain, P. Main und M. W. Woolfson, *Acta Crystallogr. A* 27, 368 (1971).
- ³²F. R. Ahmed, S. R. Hall, M. G. Pippy und C. P. Huber, *NRC Crystallographic Programs for the IBM/360 System*, Ottawa (1966).
- ³³H. P. Hanson, F. Herman, J. D. Lea und S. Skilman, *Acta Crystallogr.* 17, 1040 (1964).
- ³⁴R. Allmann, *Acta Crystallogr.* 22, 432 (1967).
- ³⁵R. F. Stewart, E. R. Davidson und W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.* 42, 3175 (1965).
- ³⁶W. R. Busing und H. A. Levy, *Acta Crystallogr.* 17, 142 (1964).
- ³⁷O. Kennard et al., *Interatomic Distances 1960–65*, Int. Union of Crystallogr., Oosthoek's Uitgevers, Utrecht (1972).
- ³⁸Zur Begriffsbestimmung s. H. Andrist, *J. Org. Chem.* 38, 1772 (1973).
- ³⁹PMO-Rechnungen am System o-Benzochinon-Stilben stehen mit einem Synchronmechanismus in Einklang: W. C. Herndon und W. B. Giles, *Chem. Commun.* 497 (1969).
- ⁴⁰W. M. Horspool, J. M. Tedder und Z. U. Din, *J. Chem. Soc. C* 1694 (1969).
- ⁴¹K. R. Eicken, *Liebigs Ann. Chem.* 724, 66 (1969).
- ⁴²R. Foster, *Organic Charge-Transfer Complexes*, Academic Press, N.Y. 1969 und dort angegebene Literatur; "R. S. Mulliken

- und W. B. Pearson, *Molecular Complexes*. New York (1969).
- ⁴³CT-Komplexe mit Tetrahalogeno-*o*-chinonen sind wiederholt beschrieben worden: ^aD. R. Kearns und M. Calvin, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 2110 (1961); ^bJ. E. E. Eastmen, G. M. Androes und M. Calvin, *J. Chem. Phys.* **36**, 1197 (1962); ^cY. Matsunaga, *Nippon Kagaku Zasshi* **89**, 905 (1968) (*C.A.* **70**, 7353 (1969)); ^dL. Libera und H. Bretschneider, *Z. Chem.* **9**, 470 (1969); ^eV. M. Vozzhennikov, Z. V. Zvonkova, L. P. Shlyakhina und V. V. Berezkin, *Zh. Fiz. Khim.* **43**, 2297 (1970); (*C.A.* **72**, 16489 (1970)); ^fY. Sato, M. Kinoshita, M. Sano und H. Akamatu, *Bull. Chem. Soc. Japan* **43**, 2370 (1970); ^gG. I. Subbotin und R. V. Grechishkina, *Magn. Resonance Relat. Phenomena*, Proc. Congr. Amapere, 16th, 538 (1970); (*C.A.* **78**, 22280 (1973)); ^hO. V. Kolinnov, V. M. Vozzhennikov, Z. V. Zvonkova, L. F. Rybakova, R. S. Sovokina, E. M. Panov und K. A. Kocheshkov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **202**, 804 (1972).
- ⁴⁴Eine solche Farbvertiefung bei der Umsetzung von *o*-Chinonen mit ungesättigten Verbindungen ist wiederholt beobachtet worden: s.l.c. 9a,26c) und M. Wilk und U. Hoppe, *Liebigs Ann. Chem.* **727**, 81 (1969).
- ⁴⁵S. dazu auch die Untersuchungen bei gewöhnlichen Diels-Alder-Reaktionen: ^aS. Seltzer, *Advances in Alicyclic Chemistry*, Vol. 2 (H. Hart und G. J. Karabatsos, Edts.), S.1, Academic Press, N. Y. und London 1968; ^bW. C. Herndon, *Chem. Reviews* **72**, 157 (1972); ^cV. D. Kiselev und A. J. Konovalow, *J. Org. Chem. USSR* **10**, 4 (1974).
- ⁴⁶[1.5]H-Verschiebungen sind sowohl an Addukten des Typs **6** als auch bei den analogen *o*-Benzochinon - diimin - Addukten beobachtet worden (W. Friedrichsen, H.-G. Oeser und R. Schmidt, unveröffentlicht); s. dazu auch ^aK. N. Houk, L. J. Luskus und N. S. Bhacca, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 6392 (1970); ^bK. N. Houk, L. J. Luskus und N. S. Bhacca, *Tetrahedron Letters* 2297 (1972); ^cH. R. Pfaendler und H. Tanida, *Helv. Chim. Acta* **56**, 545 (1973).
- ⁴⁷G. H. Stout und L. H. Jensen, *X-Ray Structure Determination*. Macmillan, New York (1968).
- ⁴⁸G. Kresze, S. Rau, G. Sabelus und H. Goetz, *Liebigs Ann. Chem.* **648**, 51 (1961).
- ⁴⁹Nach unseren Erfahrungen ist dieses Material für schwierige säulenchromatographische Trennungen ausgezeichnet geeignet; beim Auftragen und bei der Elution arbeitet man vorteilhafterweise mit einem geringfügigen Überdruck (ca. 0-06 atm).
- ⁵⁰J. Thiele und K. Merck, *Liebigs Ann. Chem.* **415**, 266 (1918); das Rohprodukt lässt sich gut durch Filtration über Al₂O₃ (stand., Merck) mit Benzol/Cyclohexan (1/4) reinigen.
- ⁵¹L. P. Hammett, *Physical Organic Chemistry*. McGraw-Hill, New York (1970).
- ⁵²K. Schwetlick, *Kinetische Methoden zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen*. VEB Verlag der Wissenschaften, Berlin (1971).
- ⁵³H. Mauser, *Formale Kinetik*. Bertelsmann Universitätsverlag (1974).