

Carl Heinrich Krauch, Samir Farid<sup>1)</sup> und Dieter Hess

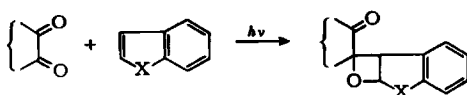
## Photoaddition von Phenanthrenchinon-(9.10) an Vinylchlorid und 1.4-Dioxen

Aus dem Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abteilung Strahlenchemie, Mülheim/Ruhr

(Eingegangen am 22. Dezember 1965)

Bei der Photoreaktion von Phenanthrenchinon mit Vinylchlorid entstehen zwei 1:1-Cycloaddukte. Das Addukt **1** wird durch 1.4-Addition von Vinylchlorid an die beiden O-Atome der Carbonylgruppen gebildet, das Addukt **2** dagegen durch 1.2-Addition an nur eine Carbonylgruppe. Unter photosensibilisierter HCl-Abspaltung kommt es überdies zur Bildung der 2:1-Addukte **3** und **4**. **3** isomerisiert photochemisch zur Käfigverbindung **8**. Die Photoaddition von Phenanthrenchinon an 1.4-Dioxen liefert nebeneinander ein 1.4-Cycloaddukt **5** und ein 1.2-Cycloaddukt **6**. Die konkurrierenden Cycloadditionen erfolgen nach der gleichen Reaktionsordnung.

Kürzlich haben wir gezeigt, daß die Photoreaktion von Phenanthrenchinon-(9.10) mit benzocyclischen Olefinen unter 1.2-Addition an nur eine Carbonylgruppe zu  $\alpha$ -Keto-oxetanen verlaufen kann<sup>2)</sup>.



Während mit  $X = -O-$  bzw.  $-O-\overset{O}{\parallel}C-$  die Bildung von Oxetanen überwiegt, entstehen aus den Olefinen mit  $X = -CH_2-$  bzw.  $-C(CH_3)_2O-$  die Oxetane und — durch 1.4-Addition an beide O-Atome des Chinons (*Schönberg*-Reaktion) — die Phenanthroddioxene nebeneinander.

Aus dem reichhaltigen Material, das bisher über die *Schönberg*-Addition von Phenanthrenchinon an offenkettige Olefine zusammengetragen wurde<sup>1,3-5)</sup>, ist bekannt, daß hier die Addition zu Phenanthroddioxenen stattfindet. Wir haben solche Addukte in 50–60-proz. Ausbeute auch bei der Reaktion mit Vinyläthern erhalten<sup>2)</sup>. Uns interessierte der Einfluß anderer vinylständiger Substituenten auf die Selektivität des Reaktionsablaufs.

Die Belichtung benzolischer Lösungen von Phenanthrenchinon mit Vinylchlorid lieferte bei selektiver Einstrahlung in die Vorbande des Chinons zwei 1:1-Addukte **1**

<sup>1)</sup> Aus der einzureichenden Dissertat. S. Farid, Univ. Göttingen 1966.

<sup>2)</sup> C. H. Krauch, S. Farid und G. O. Schenck, Chem. Ber. **98**, 3102 (1965).

<sup>3)</sup> G. Pfundt und G. O. Schenck, in J. Hamer „1.4-Cycloaddition reactions in heterocyclic syntheses“, Academic Press, New York, im Druck.

<sup>4)</sup> A. Schönberg, Präparative organische Photochemie, Springer Verlag, Berlin 1958.

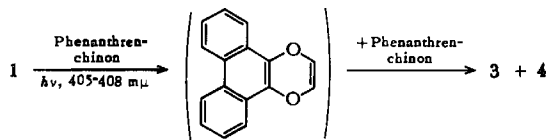
<sup>5)</sup> G. Pfundt, Dissertat., Univ. Göttingen 1962.

und **2** vom Schmp. 169–171° bzw. 144–145°, weiterhin entstanden unter HCl-Abspaltung zwei 2:1-Addukte **3** und **4** vom Schmp. 348–349° bzw. 278–279° in einer Gesamtausbeute von ca. 90%, bez. auf eingesetztes Phenanthrenchinon. Den Addukten kommen die in Tab. 1 (S. 1884) angegebenen Strukturen von 1,4-Dioxen- bzw. Oxetan-Derivaten zu.

Bei der Photoaddition von Phenanthrenchinon an Vinylchlorid erfolgt also neben- einander 1,4-Addition an beide O-Atome (zu **1**) und 1,2-Addition an nur eine C=O- Gruppe des Chinons (zu **2**). Außerdem kann offenbar nach Abspaltung von HCl aus **1** oder **2** ein zweites Molekül Phenanthrenchinon an das olefinische Zwischenprodukt photoaddiert werden, wobei **3** bzw. **4** entstehen.

Da bei diesen Versuchen nur in die Vorban- de des Chinons eingestrahlt wurde, handelt es sich also um eine photosensibilisierte HCl-Abspaltung. Bei der Photoaddition von Phenanthrenchinon an Chlorstilben haben Schönberg und Mustafa<sup>6)</sup> als Reaktionsprodukt ein 1:1-Addukt, aus dem HCl abgespalten war, 2,3-Diphenyl-phenanthro[9.10-*b*][1.4]dioxin, isoliert<sup>7)</sup>. Es erscheint plausibel, daß sich auch bei der Reaktion mit Vinylchlorid zunächst aus **1** durch HCl-Abspaltung Phenanthro[9.10-*b*][1.4]dioxin bildet, das dann (in 1,4-Addition) mit Phenanthrenchinon zu **3** reagiert. **4** könnte durch 1,2-Addition von Phenanthrenchinon an Phenanthrodioxin entstehen oder aus **2** über das entsprechende Oxeten-Derivat gebildet werden. Aus der Literatur<sup>8)</sup> ist jedoch bekannt, daß die Oxetene instabil sind.

Die Belichtung von **1** mit Phenanthrenchinon lieferte unter gleichen Bedingungen tatsächlich **3** und **4**, während nach der Belichtung von **2** mit Phenanthrenchinon neben Ausgangsmaterial bisher keine definierten Verbindungen isoliert werden konnten. Das würde bedeuten, daß die Photoreaktion von Phenanthrenchinon mit Phenanthrodioxin — das jedoch nicht isoliert werden konnte — ebenfalls zu 1,2- und 1,4-Cycloadditionsprodukten führt.



Zur Stützung dieser Annahme untersuchten wir die Photoaddition von Phenanthrenchinon an 1,4-Dioxen. In fast quantitativem Umsatz finden auch hier die beiden Additionsreaktionen nebeneinander statt. Wir erhielten die Addukte **5** und **6** (s. Tab. 1) vom Schmp. 212–214° bzw. ab 196° (Zers.).

**1** kann als Ausgangsverbindung zur Darstellung anderer Phenanthrodioxen-Derivate eingesetzt werden. Beim Kochen mit äthanolischer KOH, Natriummethylat bzw. Natriumäthylmercaptid findet Austausch des Chlors an **1** unter Bildung von **7a–c** (s. Tab. 1) statt. **7a** konnte früher von uns photochemisch aus Phenanthrenchinon und Äthylvinyläther hergestellt werden<sup>2)</sup>. **7c** entsteht u. a. auch bei der Belichtung von Phenanthrenchinon mit Äthylvinylsulfid.

<sup>6)</sup> A. Schönberg und A. Mustafa, J. chem. Soc. [London] 1945, 551.

<sup>7)</sup> Unter den angegebenen Versuchsbedingungen (Langzeit-Sonnenbestrahlung im Pyrex-Glas-Gefäß) kann das möglicherweise zunächst gebildete 1:1-Addukt selbst Licht absorbieren. Über den Verlauf der Chlorwasserstoff-Abspaltung kann deshalb nichts ausgesagt werden.

<sup>8)</sup> Vgl. S. Searles jr., in A. Weissberger, The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Vol. 19, S. 983, Interscience Publishers, New York 1964.

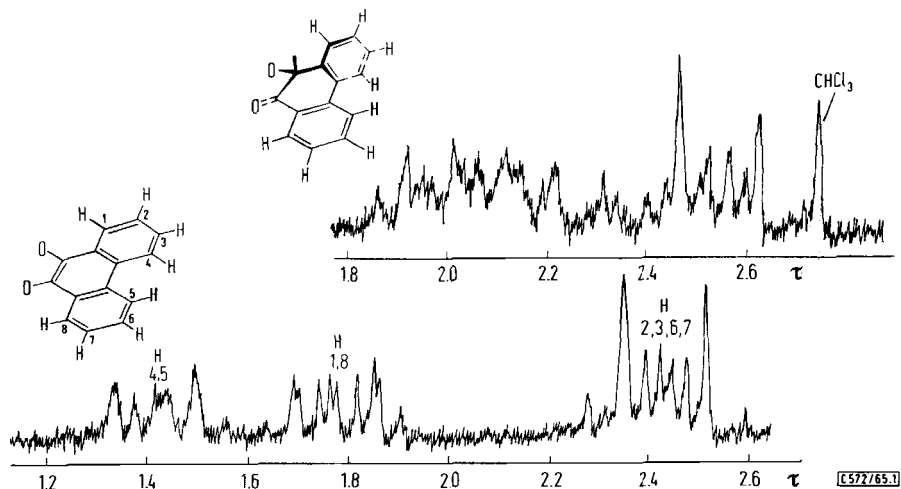
### Zur Struktur der neuen Verbindungen

Die Photo-RH-Addition an *o*-Chinone führt zu monosubstituierten Derivaten der Hydrochinone<sup>5,9,10</sup> bzw. *o*-chinolartigen Verbindungen<sup>5,11</sup>, die sich durch eine OH-Bande im IR-Spektrum von den 1.4- und 1.2-Cycloadditionsprodukten von *o*-Chinonen an Olefine unterscheiden. Die Addukte 1–7 weisen im IR-Spektrum keine OH-Bande auf; eine RH-Addition ist daher auszuschließen.

Wie bereits früher erwähnt<sup>2)</sup>, zeigen die 1.4-Cycloadditionsprodukte von Phenanthrenchinon an Olefine (Phenanthrodioxen-Derivate) im IR-Spektrum eine starke C=C-Bande bei 1630–1650/cm. Dagegen weisen die Ketooxetane die C=O-Absorption bei 1690–1710/cm auf<sup>2)</sup>.

Außerdem zeigen die UV-Spektren der aus Phenanthrenchinon hergeleiteten 1.4- und 1.2-Addukttypen deutliche Unterschiede. Während die 1.4-Additionsprodukte eine charakteristische Schwingungsstruktur mit erstem Maximum um 27000/cm aufweisen<sup>5)</sup>, liegen bei den 1.2-Additionsprodukten breite Banden um 30500, 35000 und 41000/cm<sup>5,2)</sup>.

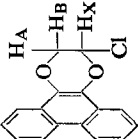
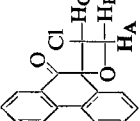
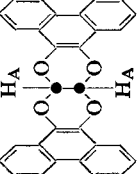
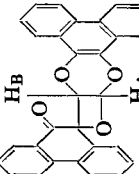
Ferner zeigen die 1.4-Additionsprodukte des Phenanthrenchinons charakteristische Protonensignale zentriert um 1.4  $\tau$  (vgl. Abbild. 1), die den Protonen in 4- und 5-Stellung am Phenanthrengerüst<sup>12–14</sup> zuzuordnen sind. Diese Signale werden infolge der Überlagerung der aromatischen Ringströme besonders stark zu kleineren Feldstärken verschoben<sup>14)</sup>.

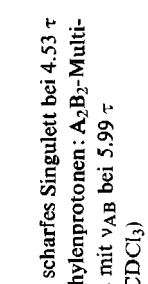
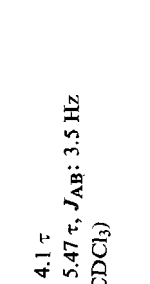



Abbild. 1. NMR-Signale der aromatischen Protonen von 5 (unten) und 6 (oben)

- 9) H. Klinger, Liebigs Ann. Chem. **249**, 137 (1888); **382**, 211 (1911).
- 10) M. B. Rubin, J. org. Chemistry **28**, 1949 (1963).
- 11) M. B. Rubin und P. Zwitkowitz, J. org. Chemistry **29**, 2362 (1964).
- 12) T. J. Batterham, L. Tsai und H. Ziffer, Austral. J. Chem. **17**, 163 (1964).
- 13) N. Jonathan, S. Gordon und B. P. Dailey, J. chem. Physics **36**, 2443 (1962).
- 14) J. A. Pople, W. G. Schneider und H. J. Bernstein, „High-resolution Nuclear Magnetic Resonance“, McGraw-Hill, Inc., New York 1959.

Tab. 1. IR-, UV- und NMR-Daten der Reaktionsprodukte 1-7

Verb. Nr.	Formel	IR (in KBr) [cm <sup>-1</sup> ]		νC=O	Feinstruktur <sup>a)</sup> I. Max.	UV [10 <sup>3</sup> /cm (ε)] Breite Banden <sup>b)</sup>	NMR-Spektren nicht aromatischer Protonen
		νC=C	νC=O				
1		1634	—	—	27.68 (1260)	—	ABX-Spektrum s. l. c. 15)
2		—	1692	—	—	30.3 (2950) 35.6 (6750) 40.9 (30500)	ABC-Spektrum Signale zwischen 4.75 und 5.6 τ <sup>c)</sup>  J <sub>AB</sub> + J <sub>AC</sub> + J <sub>BC</sub>   = 26.1 Hz (in (CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO)
3		1640	—	—	27.7 (2600)	—	H <sub>A</sub> : Singulett bei 3.82 τ
4		1646	1696	—	—	Überlappung beider Spektraltypen	Ein NMR-Spektrum konnte wegen Schwerlöslichkeit nicht aufgenommen werden.

	1639	—	27.48 (1350)	—	<p><math>H_A</math>: scharfes Singulett bei 4.53 <math>\tau</math> Methylenprotonen: <math>A_2B_2</math>-Multi- plett mit <math>\nu_{AB}</math> bei 5.99 <math>\tau</math> (in <math>CDCl_3</math>)</p>
	—	1696	30.6 (2920) 35.8 (7100) 41.2 (27.500)	—	<p><math>H_A</math>: 4.1 <math>\tau</math> <math>H_B</math>: 5.47 <math>\tau</math>, <math>J_{AB}</math>: 3.5 Hz (in <math>CDCl_3</math>)</p> <p>vgl. Abbild. 3, S. 1888</p>
	1635	—	27.22 (1460)	—	<p>s. l. c. 2, 15)</p> <p><math>H_A</math>: 6.25 <math>\tau</math>, <math> J_{AX} </math>: 1.7 Hz <math>H_B</math>: 6.02 <math>\tau</math>, <math> J_{BX} </math>: 2.6 Hz d) <math>H_X</math>: 5.33 <math>\tau</math>, <math> J_{AB} </math>: 10.9 Hz OCH<sub>3</sub>: 6.84 <math>\tau</math> (Singulett) (in <math>C_6D_6</math> bei 10<sup>3</sup>) e)</p>
<b>a</b> R = OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1633	—	27.22 (1440)	—	<p>s. l. c. 15)</p>
<b>b</b> R = OCH <sub>3</sub>	1630	—	27.26 (1500)	—	<p>s. l. c. 15)</p>
<b>c</b> R = SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<p>b) Messungen in Dioxan. c) Die ähnliche Abschirmung der Protonen A, B und C ist ein Beweis für die angegebene Struktur. Bei dem isomeren Produkt O—Cl soll nämlich das OCHCl-Proton viel stärker nach niedrigeren Feldern verschoben sein, als die Methylenprotonen, die um <math>\tau \approx 7</math> zu erwarten wären (die <math>\beta</math>-Methylenprotonen in Trimethylenoxyd liegen bei 7.28 <math>\tau</math><sup>16</sup>). d) Aus den Größen von <math>J_{AX}</math> und <math>J_{BX}</math> ist zu entnehmen, daß die axiale Orientierung der Methoxygruppe vorherrscht (vgl. l. c. 15). <math>H_B</math> ist das <i>cis</i>-ständige Proton zur Methoxygruppe. e) Messungen bei 78° (<math>J_{AX} + J_{BX} = 5.3</math>) zeigen, daß der Anteil an dem Konformer mit äquatorialem OCH<sub>3</sub> am Gleichgewicht zwischen beiden Halbsesselkonformeren des Dioxenringes um <math>\sim 10\%</math> zunimmt (vgl. l. c. 15).</p>				

15) G. Pfandt und S. Farid, Tetrahedron, im Druck.  
16) High Resolution N. M. R. spectra catalog, Varian Associates, 1962.

In den 1,2-Additionsprodukten stehen jedoch die aromatischen Ringe in einem Winkel von ca.  $20^\circ$  zueinander. Die Protonen an C-4 und C-5 werden daher von den gegenüberstehenden aromatischen Ringen nicht so stark nach tiefem Feld verschoben. Die chemische Verschiebung dieser Protonen unterscheidet sich daher nur wenig (wenn überhaupt) von denen der anderen aromatischen Protonen (vgl. Abbild. 1).

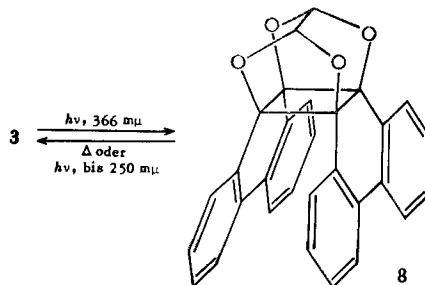
In Tab. 1 sind die IR-, UV- und NMR-Daten der Verbindungen 1–7 aufgeführt, aufgrund deren die angegebenen Strukturen zugeordnet wurden.

Für das Oxetan-Derivat 2 ist ein Isomerenpaar A und B möglich. Für 4 und 6 sind jedoch zwei Isomerenpaare denkbar, je ein Paar für *cis*- bzw. *trans*-verknüpfte C<sub>3</sub>O/C<sub>4</sub>O<sub>2</sub>-Ringe. Die vorliegenden Daten erlauben jedoch keine Zuordnung.



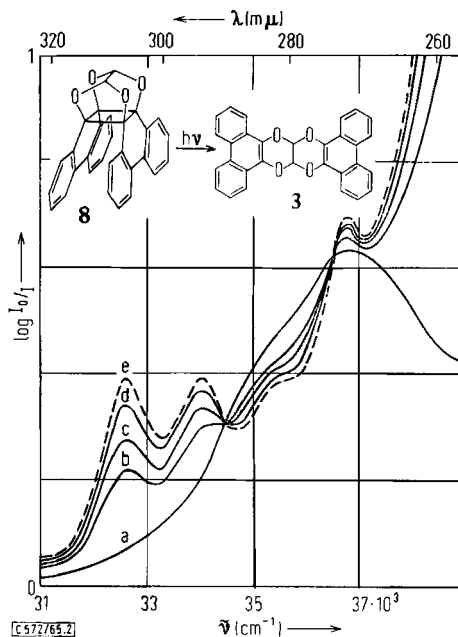
Bei der Belichtung von 3 durch ein Glasfilter (undurchlässig für Licht oberhalb  $34000/\text{cm}$ ) findet eine Isomerisierung statt. Das UV-Spektrum des Reaktionsproduktes zeigt nicht mehr die für Phenanthrodioxen-Derivate charakteristische Absorption mit Feinstruktur um  $27000/\text{cm}$ , sondern ein breites Maximum bei  $36800/\text{cm}$  ( $\epsilon = 28000$ , in Dioxan). Im IR-Spektrum fehlen OH- und C=O-Banden sowie die charakteristische C=C-Absorption der Phenanthrodioxen-Derivate. Dies deutet auf eine intramolekulare Verknüpfung beider  $\pi$ -Bindungen in den Dioxenringen von 3 zu einem Cyclobutan-Derivat 8. Das NMR-Spektrum des Isomerisierungsproduktes zeigt neben den Signalen der aromatischen Protonen ein Singulett bei  $2.69 \tau$  (in Dioxan), das den O–CH–O-Protonen zuzuordnen ist.

Es ist bekannt, daß Cyclobutan-Derivate thermisch<sup>17)</sup> und photochemisch<sup>18)</sup> unter Bildung zweier  $\pi$ -Bindungen gespalten werden können. Die vorgeschlagene Struktur wird durch den Befund gestützt, daß bei  $330^\circ$  das Ausgangsprodukt 3 zurückgebildet wird. Die Rückbildung gelingt auch photochemisch (UV-Belichtung von 8 durch Quarz). Die UV-spektroskopische Verfolgung zeigt, daß diese Reaktion einheitlich abläuft; die isosbestischen Punkte liegen an den Stellen, wo die Spektren äquimolarer Konzentrationen von 3 und 8 sich überschneiden (vgl. Abbild. 2).



<sup>17)</sup> E. Vogel, *Angew. Chem.* **72**, 11 (1960).

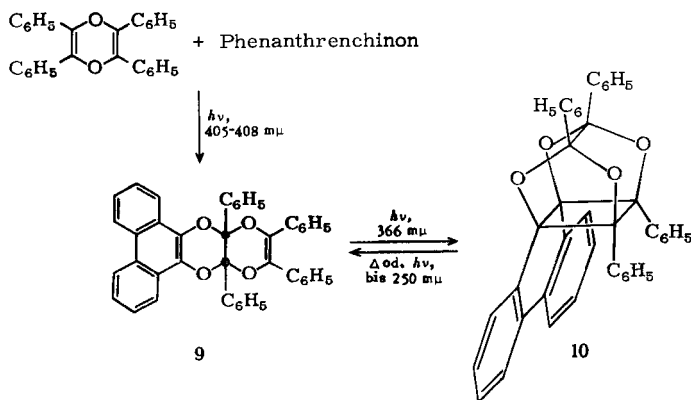
<sup>18)</sup> Vgl. C. H. Krauch, S. Farid und G. O. Schenck, *Chem. Ber.* **99**, 625 (1966).



Abbild. 2. Spektroskopische Verfolgung der photochemischen Rückbildung von 3 aus 8.

a: 8 ( $2 \cdot 10^{-5} m$  in Dioxan)  
 b—d: nach 10, 20 bzw. 60 Sek. Belichtung von a  
 e: 3 ( $2 \cdot 10^{-5} m$  in Dioxan)

Eine Käfigverbindung **10** vom gleichen Typ wie **8** erhielten wir durch die Belichtung von **9**, das bei der Photoaddition von Phenanthrenchinon an Tetraphenyl-1.4-dioxin<sup>19)</sup> gebildet wird. Die Struktur von **10** ergibt sich aus den IR- und UV-Spektren sowie aus der thermischen und photochemischen Rückbildung von **9**.



Daß **8** und **10** aus **3** bzw. **9** gebildet werden, kann als Beweis dafür gelten, daß beide  $C_4O_2$ -Ringe in **3** bzw. **9** *cis*-verknüpft sind.

<sup>19)</sup> Für die Überlassung der Substanz danken wir Herrn Dr. G. Ege, Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg.

### Zur Konkurrenz der zu Ketooxetanen bzw. 1.4-Dioxenen führenden Reaktionen

Die spektroskopische Verfolgung der Photoaddition von Phenanthrenchinon an 1.4-Dioxen ergab die in Abbild. 3 wiedergegebene Spektrenchar. Trotz Auftreten dreier isobestischer Punkte zeigen die Spektren die charakteristischen Absorptionen beider Addukttypen nebeneinander.

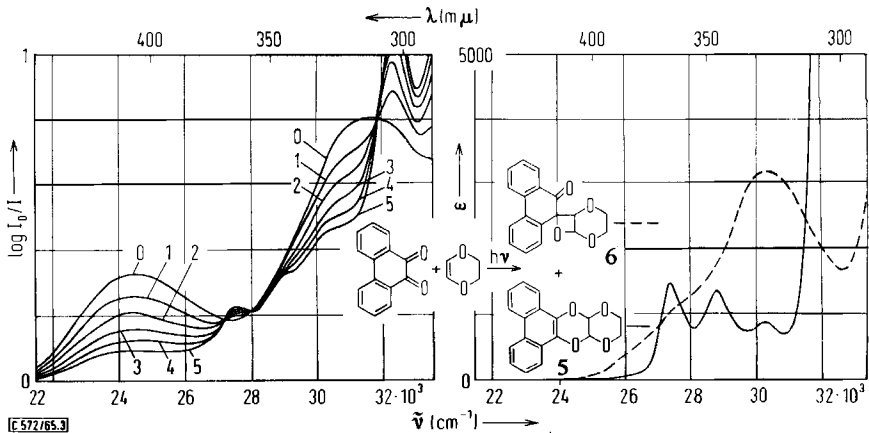


Abbildung. 3. Links: UV-spektroskopische Verfolgung der Belichtung einer benzolischen Lösung von Phenanthrenchinon ( $2 \cdot 10^{-4} m$ ) und 1.4-Dioxen ( $2 \cdot 10^{-3} m$ ) durch Filterglas (undurchlässig oberhalb  $27000/\text{cm}$ )

0: Spektrum vor der Belichtung, 1–5: Spektren nach je 1 Min. Belichtung.  
Rechts: UV-Spektren der Addukte 5 und 6 in Benzol

Nach Kling und Schläfer<sup>20)</sup> können auch bei Simultanreaktionen isobestische Punkte auftreten, wenn die nebeneinander verlaufenden Reaktionen von gleicher Ordnung sind. Es treten dann isobestische Punkte bei den Wellenzahlen auf, an denen die Beziehung

$$(k_1 + k_2) \epsilon_A = k_1 \epsilon_B + k_2 \epsilon_C$$

erfüllt ist.  $\epsilon_A$  ist der Extinktionskoeffizient der absorbierenden Ausgangsverbindung (hier Phenanthrenchinon),  $\epsilon_B$  und  $\epsilon_C$  sind die der Reaktionsprodukte (5 und 6).  $k_1$  und  $k_2$  sind die Geschwindigkeitskonstanten der zu beiden Produkten führenden Simultanreaktionen.

Aus den  $\epsilon$ -Werten von Phenanthrenchinon, 5 und 6 im isobestischen Punkt bei  $31850/\text{cm}$  ergibt sich ein Verhältnis  $k_1/k_2$  von 1.37. In Übereinstimmung damit wurde aus dem NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches nach der Belichtung in präparativem Maßstab das Verhältnis 5/6 zu 1.3–1.4 ermittelt.

Wir folgern daraus, daß die Bildung der Schönberg-Addukte und die der Ketooxetane nach der gleichen Reaktionsordnung erfolgt.

Herrn Dr. G. Pfundt danken wir für anregende Diskussionen.

<sup>20)</sup> O. Kling und H. L. Schläfer, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **65**, 142 (1961).



## Beschreibung der Versuche

Die Belichtungen erfolgten mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner Philips HPK 125 W durch einen Lampentauchschacht<sup>21)</sup> aus Filterglas (GWV, Wertheim: undurchlässig oberhalb 27200/cm; für die Belichtungen mit Phenanthrenchinon) bzw. aus Jenaer Glas (undurchlässig oberhalb 34000/cm). Es wurde mit Wasser (15–20°) bzw. mit Wasser/Methanol-Mischung (ca. –10°, bei der Reaktion mit Vinylchlorid) gekühlt. Das Rühren erfolgte magnetisch. Als Lösungsmittel wurde unter Argon destilliertes Benzol (p. a. Merck) verwendet. Außer bei der Reaktion mit Vinylchlorid spülte man vor jeder Belichtung 10 Min. mit Argon. Beim Aufarbeiten wurde das Lösungsmittel bei 40° abgezogen. Man chromatographierte an Florisil (Fluka, 60–80 mesh) bzw. an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Woelm, neutral, Akt.-St. I). Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

*Photoaddition von Phenanthrenchinon-(9.10) an Vinylchlorid; Addukte 1, 2, 3 und 4:* In eine Aufschlammung von Phenanthrenchinon (1.04 g, 5 mMol) in Benzol (70 ccm) wurde bei –15° bis zur Sättigung Vinylchlorid eingeleitet (Volumenzunahme auf 110 ccm). Nach 1.6 Stdn. Belichtung bei ca. –10° hatte sich das Phenanthrenchinon gelöst; die Lösung war nur noch schwach gelb und roch nach HCl. Feuchtes pH-Papier färbte sich über der Lösung rot. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit 30 ccm Äther versetzt und kurz aufgekocht, dabei schieden sich 190 mg nahezu schmelzpunktreines 3 ab. Nach Eindampfen des Äthers und anschließendem Chromatographieren an Florisil mit Petroläther (60–80°) erhielten wir zunächst 420 mg 1 und mit Petroläther/Cyclohexan weitere 220 mg 3 (zusammen 410 mg). Erst mit Benzol/Chloroform ließen sich 2 und 4 eluieren. Nach Aufkochen mit 15–20 ccm Äthanol blieben 22 mg 4 ungelöst. Aus der Lösung ließen sich 280 mg 2 gewinnen. Die Substanzen waren nach Umkristallisieren farblos.

Tab. 2. Dargestellte Addukte 1–4

Addukt	% Ausb.	Umkristallisiert aus	Summenformel Schmp.	Mol.-Gew. <sup>a)</sup>	Analysen		
					C	H	Cl
1	31	Petroläther (100–140°)	C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> Cl 168–170°	Ber. 270.7	71.00	4.10	13.08
					Gef. 278	71.47	3.97
2	21	Äthanol	C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> Cl 144–145° <sup>b)</sup>	Ber. 270.7	71.00	4.10	13.08
					Gef. 271	70.95	4.06
3	37	Xylol	C <sub>30</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> 348–349°	Ber. 442.5	81.44	4.10	—
					Gef. 414	81.85	4.25
4	2	Dimethylformamid	C <sub>30</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> 278–279° <sup>c)</sup>	Ber. 442.5	81.44	4.10	—
					Gef. 464	81.53	4.04

<sup>a)</sup> Osmometr. in Benzol.

<sup>b)</sup> Oberhalb 190° Zersetzung unter Grünfärbung.

<sup>c)</sup> Unter Zersetzung.

*Photoreaktion von Phenanthrenchinon-(9.10) mit 1; Bildung von 3 und 4:* 416 mg (2 mMol) Phenanthrenchinon und 540 mg (2 mMol) 1 in 40 ccm Benzol wurden 1.5 Stdn. belichtet. Die Lösung (nach HCl riechend, feuchtes pH-Papier färbte sich über der Lösung rot) wurde mit 3-proz. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung geschüttelt und mit Wasser gewaschen. Nach Abziehen des Benzols und Versetzen mit Äther sowie weitere Aufarbeitung wie oben, erhielten wir 166 mg unumgesetztes 1, 260 mg 3 und 40 mg 4. Gesamtausbeute 65%, bez. auf eingesetztes 1.

*Photoreaktion von Phenanthrenchinon-(9.10) mit 2:* Eine Belichtung wie oben mit 2 statt 1 lieferte neben grün gefärbten öligen Substanzen ca. 40% unumgesetztes 2.

<sup>21)</sup> G. O. Schenck, Dechema-Monographien 24, 105 (1955).

*Photoaddition von Phenanthrenchinon-(9.10) an 1.4-Dioxen; Addukte 5 und 6:* 1.04 g (5 mMol) *Phenanthrenchinon* und 1.29 g (15 mMol) *1.4-Dioxen* in 100 ccm Benzol wurden 1.5 Stdn. belichtet; dabei fiel ein kristalliner Niederschlag aus. Nach Abziehen des Lösungsmittels verblieben 1.45 g (95%) fast farblose Kristalle, die nach ihrem NMR-Spektrum aus einer 1.35:1-Mischung von **5** und **6** bestanden. Nach wiederholtem Extrahieren mit kochendem Äther blieb eine an **6** angereicherte Fraktion ungelöst zurück. Umkristallisation aus Aceton lieferte **6** als farblose Kristalle, die ab 196° unter Zersetzung schmolzen.

$C_{18}H_{14}O_4$  (294.3) Ber. C 73.46 H 4.79 Gef. C 73.37 H 4.83

Die ätherische Lösung lieferte bei Chromatographie an  $Al_2O_3$  mit Benzol/Chloroform (1:1) **5**, farblose Nadeln aus Äthanol, Schmp. 212–214°.

$C_{18}H_{14}O_4$  (294.3) Ber. C 73.46 H 4.79 Gef. C 73.35 H 4.80

*Photoaddition von Phenanthrenchinon-(9.10) an Äthylvinylsulfid; Addukt 7c:* Nach 1stdg. Belichtung von 1.04 g (5 mMol) *Phenanthrenchinon* und 1.76 g (20 mMol) *Äthylvinylsulfid* in 100 ccm Benzol und Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand an Florisil mit Cyclohexan/Benzol (4:1) chromatographiert. Wir erhielten 1.02 g (69%) **7c**; farblose Kristalle aus Methanol, Schmp. 81–83°.

$C_{18}H_{16}O_2S$  (296.3) Ber. C 72.96 H 5.44 S 10.80 Gef. C 72.85 H 5.56 S 10.71  
Mol.-Gew. 286 (osmometr. in Benzol)

Weiteres Eluieren mit Benzol/Chloroform lieferte 300 mg (21%) gelbliches kristallines Additionsprodukt, Schmp. 106–111° (aus Petroläther, 50–70°),  $\nu_{OH}$  3485/cm,  $\nu_{C=O}$  1685/cm.

$C_{18}H_{16}O_2S$  (296.3) Ber. C 72.96 H 5.44 S 10.80 Gef. C 73.02 H 5.44 S 10.78

Die Struktur dieser Substanz muß bis zu näherer Untersuchung offen bleiben.

**7a–c:** Jeweils 150 mg **1** wurden mit:

- 20 ccm 1 *n* äthanolischer KOH-Lösung,
- 20 ccm 10 *m* methanolischer Natriummethylat-Lösung,
- einer Lösung von ca. 5 g Natriumäthylmercaptid in 50 ccm Äther/Äthylmercaptid (10:1) auf dem Wasserbad unter Rückfluß 5 Stdn. gekocht.

Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Wasser verdünnt und mit Chloroform extrahiert. Nach Abziehen des Chloroforms wurde wie folgt weiter aufgearbeitet: Chromatographie von (a) an  $Al_2O_3$  mit Benzol ergab 70 mg **7a**, das mit einer authentischen Probe<sup>2)</sup> identisch war. Aus (b) erhielt man nach Umkristallisieren aus Petroläther (100 bis 140°) 100 mg farblose Kristalle von **7b**, Schmp. 104–106°.

$C_{17}H_{14}O_3$  (266.3) Ber. C 76.68 H 5.30 Gef. C 76.45 H 5.33  
Mol.-Gew. 271 (osmometr. in Benzol)

Durch Chromatographie von (c) an Florisil mit Cyclohexan erhielt man nach Umkristallisation aus Methanol 110 mg **7c** (identisch mit der photochemisch dargestellten Verbindung).

*Photoisomerisierung von 3 zu 8:* Eine Lösung von 100 mg **3** in 75 ccm Benzol wurde 5 Stdn. durch Jenaer Glas belichtet; dabei fielen 70 mg **8** als kristalliner Niederschlag aus. Weitere 15 mg **8** wurden aus der Mutterlauge nach Eindampfen und Versetzen mit Äther erhalten (Ausb. 85%).

**8** kristallisierte aus Dioxan oder Xylol in Form farbloser Kristalle, die bei 359–361° schmelzen, wobei **3** teilweise rückgebildet wird (UV-spektroskopisch nachgewiesen).

$C_{30}H_{18}O_4$  (442.5) Ber. C 81.44 H 4.10 Gef. C 81.47 H 3.88  
Mol.-Gew. 442 (massenspektroskop.)

Erhitzte man 10 mg **8** 30 Min. auf 330°, so trat zu ca. 30% Rückbildung von **3** ein (UV-spektroskopisch analysiert). Der oben angegebene Schmelzpunkt von **8** kann daher einen Misch-Schmelzpunkt dieser Verbindung und **3** darstellen.

*Photoaddition von Phenanthrenchinon-(9.10) an Tetraphenyl-1.4-dioxin; Addukt 9*: 208 mg (1 mMol) *Phenanthrenchinon* und 776 mg (2 mMol) *Tetraphenyl-1.4-dioxin* in 50 ccm Benzol wurden 1 Stde. belichtet. Die Aufarbeitung durch Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Cyclohexan/Benzol (3:1) ergab 550 mg (92%) **9**, Schmp. 213–215° (aus Petroläther, 100–140°).

C<sub>42</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub> (596.7) Ber. C 84.54 H 4.73 Gef. C 83.93 H 4.96  
Mol.-Gew. 598 (osmometr. in Benzol)

*Photoisomerisierung von 9 zu 10*: 48 mg **9** in 4 ccm Benzol wurden auf einer optischen Bank durch Glasoptik (undurchlässig oberhalb 33000/cm) 8 Stdn. belichtet. Aus der schwach gelb gefärbten Lösung erhielt man nach Abziehen des Benzols und Umkristallisieren aus Xylol 42 mg (87%) farblose Kristalle **10** vom Schmp. 288–290°. Das UV-Spektrum der Schmelze weist auf teilweise Rückbildung von **9** hin.

C<sub>42</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub> (596.7) Ber. C 84.54 H 4.73 Gef. C 84.16 H 4.57  
Mol.-Gew. 596 (massenspektroskop.)

[572/65]