

Samir Farid, Dieter Hess und Carl Heinrich Krauch

Strahlenchemische Bildung und Photolyse von α -Keto-oxetanderivaten aus Vinylencarbonat

Aus dem Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abteilung Strahlenchemie, Mülheim-Ruhr
(Eingegangen am 18. April 1967)

Phenanthrenchinon, Acenaphthenchinon, Benzil und Benzophenon addieren bei selektiver photochemischer Anregung an Vinylencarbonat zu den Oxetanderivaten 1–4. Durch das Lösungsmittel gegenüber ^{60}Co - γ -Strahlung sensibilisiert, bildet Phenanthrenchinon mit einer Reihe von olefinischen Verbindungen die gleichen Addukte wie photochemisch. Bei der Photolyse von 1 bildet sich nicht wie bei anderen Oxetanderivaten des Phenanthrenchinons dieses zurück, sondern es entstehen unter Beibehaltung der bei der C_3O -Cycloaddition geknüpften C–C-Bindung 10-Hydroxy-9-phenanthraldehyd (5) und dessen Ameisensäureester (6).



Photoreaktionen

In Fortsetzung unserer Untersuchungen^{1–4)} über die 1,2-Photocycloaddition von Dicarbonylverbindungen an Olefine, die zu Keto-oxetanderivaten führt, fanden wir, daß die Belichtung von Phenanthrenchinon und Vinylencarbonat zu 80% das Oxetanderivat 1 liefert. Entsprechend erhielten wir die Oxetanderivate 2 und 3 bei der Belichtung von Vinylencarbonat und Acenaphthenchinon⁵⁾ bzw. Benzil. Mit Benzophenon bildet Vinylencarbonat das Oxetanderivat 4. Durch Verwendung geeigneter Filtergläser wurde dabei eine selektive Anregung der Dicarbonylverbindungen bzw. des Benzophenons erzielt. In Gegenwart anderer Carbonylverbindungen, deren Triplettenergien größer als 70 kcal/Mol sind, entstehen zwei stereoisomere C_4 -Cyclo-dimere⁶⁾ des Vinylencarbonats.

Die Struktur von 1 wurde aus dessen IR-, UV- und NMR-Daten ermittelt (vgl. hierzu 1. c.^{1,2)}): $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ bei 1685/cm, UV-Maxima bei 30400/cm ($\log \epsilon$ 3.53), 35400/cm ($\log \epsilon$ 3.87) und 40900/cm ($\log \epsilon$ 4.52). Das NMR-Spektrum zeigt, neben den aromatischen Protonensignalen, ein AB-System für die beiden Protonen am Vinylencarbonat-Rest (s. Tab. 1). Die chemische Verschiebung der H_A - und H_B -Protonen sowie J_{AB} in 1–4 (Tab. 1) sind denen analoger Oxetanderivate^{1,2)} ähnlich. Hieraus und aus den IR-Daten (Tab. 1) ergeben sich die angegebenen Strukturen 1–4.

¹⁾ C. H. Krauch, S. Farid und G. O. Schenck, Chem. Ber. 98, 3102 (1965).

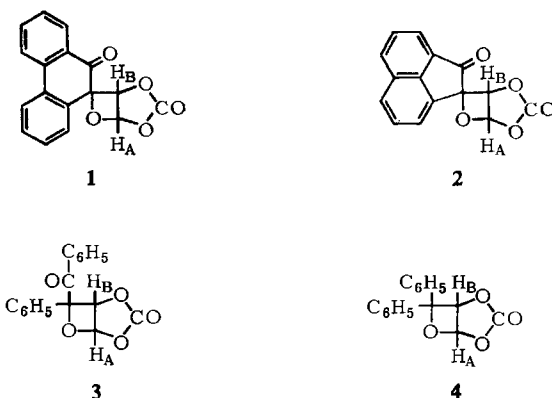
²⁾ C. H. Krauch, S. Farid und D. Hess, Chem. Ber. 99, 1881 (1966).

³⁾ C. H. Krauch und S. Farid, Tetrahedron Letters [London] 1966, 4783.

⁴⁾ S. Farid und C. H. Krauch, in: Radiation Research (Proc. 3rd. Int. Congr. Rad. Res., Cortina d' Ampezzo 1966, ed. by G. Silini), S. 869, North-Holland Publ. Comp., Amsterdam 1967.

⁵⁾ In der Literatur war bisher kein Cycloaddukt von Acenaphthenchinon bekannt.

⁶⁾ W. Hartmann und R. Steinmetz, Chem. Ber. 100, 217 (1967).

Tab. 1. IR- und NMR-Daten der Oxetanderivate 1—4 von Vinylencarbonat^{a)}

Addukt	$\nu_{\text{C=O}}$ (KBr) (cm^{-1})		NMR (CDCl_3)		
			τ_{H_A}	τ_{H_B}	J_{AB} (Hz)
1	1840	1685	3.26	4.69	3.7
2	1830	1725	3.23	4.45	3.4
3	1835	1685	3.65	3.96	3.8
4	1815	—	3.72	4.40	3.8

a) Vinylencarbonat: $\nu_{\text{C=O}}$ (100%): 1842/ cm ; chem. Verschiebung (τ , in CCl_4) der beiden Protonen 2.80 ($J = 1.47 \text{ Hz}$)⁷⁾.

⁶⁰Co- γ -induzierte Reaktionen

Die ⁶⁰Co- γ -Bestrahlung benzolischer Lösungen von Phenanthrenchinon und Vinylencarbonat führte wie die Photoreaktion zum Addukt 1 ($G \approx 3$). Wir führten auch einige andere Cycloadditionsreaktionen des Phenanthrenchinons an ungesättigte Verbindungen unter dem Einfluß von γ -Strahlung durch und erhielten so mit Xanthotoxin das entsprechende Oxetanderivat¹⁾, aus Styrol das ebenfalls bereits bekannte⁸⁾ Schönberg-Addukt (1.4-Dioxenderivat) und mit 2.2-Dimethyl-chromen-(3) das entsprechende 1.4-Dioxen- ($G \approx 0.8$) sowie das α -Keto-oxetanderivat ($G \approx 1.8$) in ähnlichem Mengenverhältnis wie bei der Photoreaktion¹⁾. Diese Beispiele zeigen, daß bei den lösungsmittel-sensibilisierten, γ -induzierten Reaktionen eine Energiewanderung⁹⁾ vom aromatischen Lösungsmittel (Benzol) zum Chinon stattfindet, welches schließlich im gleichen angeregten Zustand reagiert wie bei selektiver photochemischer Anregung.

7) K. A. McLauchlan und T. Schaefer, *Canad. J. Chem.* **44**, 321 (1966).

8) A. Schönberg und A. Mustafa, *J. chem. Soc. [London]* **1944**, 387.

9) Ähnliches Verhalten wurde von uns bei den Cyclobutadimerisationen¹⁰⁾ und anderen Reaktionstypen¹¹⁾ gefunden.

10) 10a) C. H. Krauch, W. Metzner und G. O. Schenck, *Naturwissenschaften* **50**, 710 (1963);

10b) C. H. Krauch und W. Metzner, *Chem. Ber.* **98**, 2106 (1965).

11) C. H. Krauch, S. Farid, D. Hess, J. Kuhls und W. Metzner, *Angew. Chem.* **76**, 593 (1964).

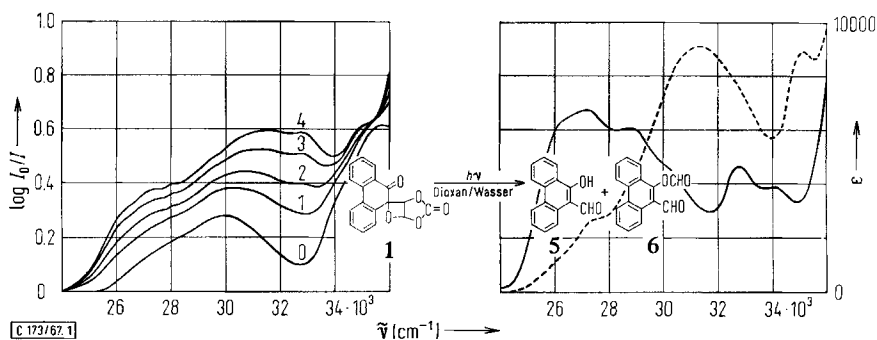
Photolyse von 1 und anderen α -Keto-oxetanen aus Phenanthrenchinon

Die Photolyse (Glasoptik, undurchlässig oberhalb 33000/cm) der C_3O -Cycloaddukte aus Phenanthrenchinon wurde UV-spektroskopisch ($2 \times 10^{-4} m$ in Benzol) verfolgt.

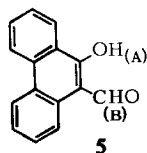
Wir beobachteten drei verschiedene Reaktionsweisen: a) Die von uns früher¹¹) beschriebenen α -Keto-oxetane aus Phenanthrenchinon und Cumaron, 2-Phenylcumaron, Isocumarin, 3-Phenyl-isocumarin, 2,2-Dimethyl-chromen-(3), Inden bzw. Thionaphthen-1.1-dioxid spalten unter Rückbildung von Phenanthrenchinon. Der Extinktionsanstieg im Bereich des Phenanthrenchinon-Maximums um 24000/cm zeigt, daß dabei bis zu 80% Phenanthrenchinon entstehen.

b) Bei der Photolyse des C_3O -Cycloadduktes von Phenanthrenchinon an 1,4-Dioxen²⁾ tritt zunächst Rückbildung von Phenanthrenchinon ein (Extinktionsanstieg um 24000/cm). Die Konzentration an Phenanthrenchinon nimmt aber bei weiterer Belichtung infolge der Bildung des entsprechenden photostabilen 1,4-Additionsproduktes (Schönberg-Addukt: Spektrum mit Schwingungsstruktur¹²⁾, erstes Maximum bei 27500/cm²⁾ wieder ab.

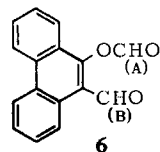
c) In Abweichung von obigem Verhalten tritt bei der Photolyse von 1 keine Rückbildung von Phenanthrenchinon ein. Statt dessen konnten 10-Hydroxy-9-phenanthraldehyd (5) und dessen Ameisensäureester (6) aus der belichteten Lösung isoliert werden.



links, 0: UV-Spektrum von 1 ($10^{-4} m$) in Dioxan/Wasser (9:1); 1–4: nach insgesamt 10, 20, 40 bzw. 80 Sek. Bestrahlung (Glasoptik undurchlässig oberhalb 33000/cm); rechts: UV-Spektrum von 5 (—) und 6 (---) ($10^{-4} m$) in Dioxan



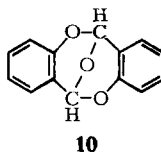
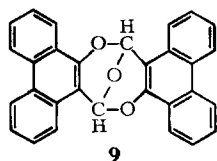
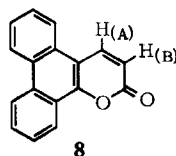
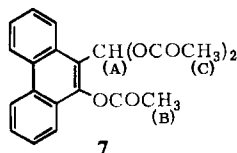
(τ_{HA} : -4.55; τ_{HB} : -0.65)
(IR-Bande bei 1632/cm, in KBr)



(τ_{HA} : 1.43; τ_{HB} : -0.73)
($\nu_{C=O}$ 1680, 1735/cm, in KBr)

¹²⁾ G. Pfundt, Dissertat., Univ. Göttingen 1962.

In wasserfreiem Benzol oder Dioxan ist **6** das Hauptprodukt ($> 80\%$), UV-spektroskopisch durch Verfolgung der Belichtung im Mikromaßstab sowie aus dem NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches bestimmt. **5** und **6** entstehen jedoch in vergleichbaren Mengen bei der Belichtung in 10% Wasser/Dioxan (vgl. Abbild.). Eine in wasserfreiem Dioxan belichtete Lösung von **1** zeigte nach Verdünnen mit Wasser bei weiterer Belichtung keine Veränderung ihres UV-Spektrums. Daraus folgt, daß **5** unter diesen Reaktionsbedingungen kein Folgeprodukt von **6** ist. Beide Verbindungen sind daher als direkte Photolyseprodukte von **1** anzusehen. Die Verseifung von **6** zu **5** gelingt säurekatalysiert.



Beim Kochen von **5** mit Acetanhydrid und Pyridin entsteht das Triacetat **7**. In Gegenwart von Natriumacetat anstelle von Pyridin bilden sich zunächst 2*H*-Phenanthro[9,10-*b*]pyranon-(2) (**8**) und **7**, das bei längeren Reaktionszeiten in 10,20-Epoxy-10,20-dihydro-diphenanthro[9,10-*b*:9'.10'-*f*][1.5]dioxocin (**9**) übergeht.

Tab. 2. IR-, UV- und NMR-Daten der Verbindungen 7–9

Verbindung	IR ^{a)}	UV ^{b)}	NMR ^{c)}
7	$\nu_{\text{C=O}}$: 1750, 1765/cm	Spektrum mit Schwingungsstruktur ($\Delta\nu = 1400/\text{cm}$) 1. Maximum bei 28900/cm (ϵ : 320)	$\tau_{\text{H(A)}}$ 1.34
	$\nu_{\text{C=C}}$: 1625/cm (sehr schwach)		$\tau_{\text{CH}_3(\text{B})}$ 7.4
			$\tau_{(\text{CH}_3)_2(\text{C})}$ 7.91
8	$\nu_{\text{C=O}}$: 1715–1750/cm	Maximum bei 29500/cm (ϵ : 8500)	$\tau_{\text{H(A)}}$ 1.68 ¹³⁾
	$\nu_{\text{C=C}}$: 1627/cm (schwach)		$\tau_{\text{H(B)}}$ 3.46 ¹³⁾
			J_{AB} 9.5 Hz
9	$\nu_{\text{C=C}}$: 1632/cm	Spektrum mit Schwingungsstruktur ($\Delta\nu = 1400/\text{cm}$) 1. Maximum bei 28500/cm (ϵ : 3900) ^{d)}	

a) In KBr. b) In Dioxan. c) In CDCl_3 .

d) Dieser Wert ist etwa doppelt so groß wie der von Phenanthro-1,4-dioxen-Derivaten^{12,2)} ($\epsilon \sim 1700$).

¹³⁾ Diese Werte sind durch Vergleich mit denen für Cumarin, 5,6- und 7,8-Benzo-cumarin zu erwarten: S. Farid, Publikation in Vorbereitung.

7 ließ sich sauer zu 5 hydrolysieren. Die Struktur dieser Verbindungen ergibt sich aus den spektroskopischen (s. Tab. 2) und massenspektroskopischen Daten.

9 verhält sich im Massenspektrometer analog der entsprechenden Verbindung (10) aus Salicylaldehyd¹⁴): Neben dem Molekülion zeigen beide Peaks bei M—Wasser, M—29 (vermutlich CHO), M—45 (vermutlich CHO₂) sowie M—Phenanthraldehyd bzw. M—Benzaldehyd. Letztere Bruchstücke spalten in beiden Fällen weiter CO ab.

Herrn Dr. G. Schaden danken wir für die Diskussion der Massenspektren.

Beschreibung der Versuche

Die Belichtungen erfolgten mit dem Hg-Hochdruckbrenner Philips HPK 125 W in Benzol (p. a. Merck) unter Argon bei 15—20° in Tauchlampenapparaturen. Zur selektiven Anregung der Carbonylverbindungen verwendeten wir Lampenschächte aus Filterglas (Glaswerk Wertheim): GWV, undurchlässig oberhalb 27000/cm (für die Reaktionen mit Dicarboxylverbindungen) oder GWC, undurchlässig oberhalb 29000/cm (für die Reaktion mit Benzophenon). Für die Photolyse wurde eine Glasapparatur (undurchlässig oberhalb 33000/cm) benutzt. Die Massenspektren wurden mit einem Atlas CH 4-Gerät aufgenommen, die NMR-Spektren mit einem Varian A-60 mit Tetramethylsilan als innerem Standard.

Spiro[phenanthren-9(10H)-7'-(2'.4'.6'-trioxa-bicyclo[3.2.0]heptan)]-dion-(3'.10) (1): 1.04 g (5 mMol) *Phenanthrenchinon* und 1.73 g (20 mMol) *Vinylencarbonat* in 100 ccm Benzol wurden 2 Stdn. belichtet, wobei 1.12 g 1 als feinkristalliner, farbloser Niederschlag ausfielen. Eindampfen der Mutterlauge und Aufkochen des Rückstandes mit 15 ccm Chloroform ergab weitere 60 mg 1 (zusammen 1.18 g, 80%), Schmp. 242—245° (Zers.).

C₁₇H₁₀O₅ (294.3) Ber. C 69.39 H 3.43

Gef. C 69.10 H 3.31 Mol.-Gew. 277 (kryoskop. in Campher)

Spiro[acenaphthen-1.7'-(2'.4'.6'-trioxa-bicyclo[3.2.0]heptan)]-dion-(2.3') (2): Nach 20stdg. Belichtung von 1.82 g (10 mMol) *Acenaphthenchinon* und 8.64 g (100 mMol) *Vinylencarbonat* in 150 ccm Benzol und Abziehen des Lösungsmittels ergab der Rückstand beim Versetzen mit ca. 30 ccm Äther und Kühlen auf —20° fast reines 2 (2.03 g, 81%), Schmp. 178—181° (aus Methanol oder Petroläther 100—140°).

C₁₅H₈O₅ (268.2) Ber. C 67.17 H 3.01

Gef. C 67.16 H 3.05 Mol.-Gew. 250 (osmometr. in Benzol)

7-Phenyl-7-benzoyl-2.4.6-trioxa-bicyclo[3.2.0]heptan-on-(3) (3): Eine Lösung von 2.1 g (10 mMol) *Benzil* und 4.32 g (50 mMol) *Vinylencarbonat* in 100 ccm Benzol ergab nach 70stdg. Belichtung und Aufarbeitung wie oben 1.1 g (37%) 3, Schmp. 159—160° (aus Benzol).

C₁₇H₁₂O₅ (296.3) Ber. C 68.92 H 4.08

Gef. C 69.46 H 4.16 Mol.-Gew. 298 (osmometr. in Benzol)

7.7-Diphenyl-2.4.6-trioxa-bicyclo[3.2.0]heptan-on-(3) (4): 1.82 g (10 mMol) *Benzophenon* und 4.32 g (50 mMol) *Vinylencarbonat* in 150 ccm Benzol wurden 120 Stdn. belichtet. Nach Abziehen des Lösungsmittels, Aufnehmen des Rückstandes in 70 ccm Äther, Verdünnen mit 30 ccm Petroläther (50—70°) und Kühlen auf —20° fielen 1.3 g 4 aus. Verdünnen der Mutterlauge mit Petroläther ergab 0.07 g 4 (zusammen 51%), Schmp. 117—118° (aus Methanol).

C₁₆H₁₂O₄ (268.3) Ber. C 71.64 H 4.51

Gef. C 71.51 H 4.49 Mol.-Gew. 277 (osmometr. in Benzol)

¹⁴) R. Adams, M. F. Fogler und C. W. Kreger, J. Amer. chem. Soc. 44, 1126 (1922).

Versuche mit ^{60}Co - γ -Strahlung¹⁵⁾

1: 1.04 g (5 mMol) *Phenanthrenchinon* und 1.73 g (20 mMol) *Vinylencarbonat* in 100 ccm Benzol wurden 15 Stdn. mit einer Intensität von $9 \cdot 10^{18} \text{ eV l}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ bestrahlt. Beim Einengen fielen 0.71 g (48%) **1** aus, Schmp. 242–246°, identisch mit dem Photoprodukt (s. oben).

5-Hydroxy-6-methoxy-10'-oxo-2a,7a-dihydro-spiro[2H-oxeto[2.3-b]benzofuran-2,9'(10'H)-phenanthren]-acrylsäure-(4)- δ -lacton: Nach 30stdg. γ -Bestrahlung von 1.04 g (5 mMol) *Phenanthrenchinon* und 1.08 g (5 mMol) *Xanthotoxin* in 100 ccm Benzol fielen gelbe Kristalle aus, die nach Waschen mit Benzol und Aceton 80 mg des **1**:1-Adduktes¹⁾, Schmp. 233–236° (Zers.), ergaben: identisch mit dem Photoprodukt¹⁾.

2-Phenyl-2,3-dihydro-phenanthro[9,10-b][1,4]dioxin: 1.04 g (5 mMol) *Phenanthrenchinon* in 100 ccm *Styrol* ergaben nach 340stdg. γ -Bestrahlung (Intensität $1.9 \cdot 10^{18} \text{ eV l}^{-1} \text{ sec}^{-1}$), Abziehen des überschüss. Styrols und Chromatographie an Al_2O_3 /Benzol 0.82 g (51%) Schönberg-Addukt⁸⁾, Schmp. 127–128° (Lit.⁸⁾: 131°): identisch (IR- und UV-Spektrum) mit dem Photoprodukt.

10,10-Dimethyl-9a,15b-dihydro-10H-[1]benzopyrano[3,4-b]phenanthro[9,10-e][1,4]dioxin und 3,3-Dimethyl-2a,8b-dihydro-spiro[oxeto[2,3-c][1]benzopyran-1(3H).9'(10'H)-phenanthren]-on-(10'): Nach 20stdg. Bestrahlung ($9 \cdot 10^{18} \text{ eV l}^{-1} \text{ sec}^{-1}$) von 1.04 g (5 mMol) *Phenanthrenchinon* und 1.6 g (10 mMol) *2,2-Dimethyl-chromen-(3)* in 100 ccm Benzol und Eindampfen ergab die Chromatographie des Rückstandes an Florisil mit Cyclohexan/Benzol 210 mg (16%) des 1,4-Cycloadditionsproduktes¹⁾, Schmp. 219–222°, und mit Benzol 520 mg (38%) des C_3O -Cycloadduktes¹⁾, Schmp. 182–187°. Beide Verbindungen sind mit den Photoprodukten¹⁾ identisch.

Photolyse von 1. Bildung von 10-Hydroxy-9-phenanthraldehyd (5) und 10-Formyloxy-9-phenanthraldehyd (6): 0.736 g (2.5 mMol) **1** in 65 ccm Dioxan und 15 ccm Wasser wurden 4 Stdn. belichtet. Nach Einengen und Versetzen mit Wasser fielen 0.44 g gelbliche Kristalle (Schmp. 115–125°) aus, die aus Dioxan/Wasser farblose Kristalle von **5**, Schmp. 135–136° (Lit.¹⁶⁾: 133–134°), lieferten. FeCl_3 -Reaktion: blau-violett. Nach IR-Spektren und Misch-Schmp. ist **5** mit einer authent. Probe¹⁶⁾ identisch.

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_2$ (222.2) Ber. C 81.07 H 4.54 akt. H 0.46

Gef. C 80.93 H 4.20 akt. H 0.42 Mol.-Gew. 221 (osmometr. in Benzol)

Eine Belichtung wie oben in wasserfreiem Benzol lieferte nach Eindampfen des Lösungsmittels und Versetzen des Rückstandes mit 50 ccm Äther 200 mg hellbraune Kristalle (Schmp. 114–116°), die aus Petroläther (100–140°) farblose Kristalle von **6**, Schmp. 115–119°, ergaben.

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_3$ (250.3) Ber. C 76.79 H 4.03

Gef. C 76.55 H 4.19 Mol.-Gew. 252 (osmometr. in Benzol)

Dem NMR-Spektrum des rohen Reaktionsproduktes ist zu entnehmen, daß **5** und **6** bei der Reaktion in trockenem Benzol oder Dioxan im Verhältnis von ca. 7:1 bzw. 4:1 entstehen.

50 mg **6** in 5 ccm Dioxan/Wasser (1:1) wurden mit 0.5 ccm konz. Salzsäure unter Rückfluß 2 Stdn. gekocht. Beim Einengen fielen 25 mg farblose Kristalle von **5** aus.

Acetylierung von 5. Bildung von 10-Acetoxy-9-diacetoxymethyl-phenanthren (7): 200 mg **5**, 4 ccm *Acetanhydrid* und 0.5 ccm *Pyridin* wurden 3 Stdn. bei 80–90° erhitzt. Nach Zersetzen

¹⁵⁾ Zur Bestrahlungsanlage vgl.: H. Krönert und G. O. Schenck, *Chemie-Ing.-Techn.* **35**, 641 (1963).

¹⁶⁾ E. Mosetti und A. Burger, *J. Amer. chem. Soc.* **55**, 2981 (1933).

mit Eis und Ausäthern erhielten wir 270 mg (82%) **7**, farblose Kristalle, Schmp. 161–162° (aus Petroläther [100–140°]).

$C_{21}H_{18}O_6$ (366.4) Ber. C 68.85 H 4.95

Gef. C 68.46 H 4.85 Mol.-Gew. 331 (osmometr. in Benzol)

Perkin-Reaktion mit 5. Bildung von 7, 2H-Phenanthro[9.10-b]pyranon-(2) (8) und 10.20-Epoxy-10.20-dihydro-diphenanthro[9.10-b:9'.10'-f][1.5]dioxin (9): 0.5 g **5**, 0.5 g *Acetanhydrid* und 2.5 g *Natriumacetat* wurden 2.5 Stdn. unter Rückfluß gekocht, mit Wasser zersetzt, mit Chloroform extrahiert und an Florisil (60–100 mesh, Fluka) mit Benzol/Chloroform chromatographiert, wobei 0.36 g (44%) **7** und dann 0.11 g (19%) **8** als blaßgelbe Kristalle erhalten wurden, Schmp. 221–222° (aus Methanol).

$C_{17}H_{10}O_2$ (246.3) Ber. C 82.91 H 4.09

Gef. C 82.73 H 3.93 Mol.-Gew. 229 (osmometr. in Benzol)

4.0 g **5**, 6.0 g *Acetanhydrid* und 2.0 g *Natriumacetat* ergaben nach 20 Stdn. (160–180°) Reaktionszeit und Chromatographie wie oben mit Cyclohexan 0.68 g (18%) **9**, Schmp. > 350° (aus Chloroform).

$C_{30}H_{18}O_3$ (426.5) Ber. C 84.49 H 4.25

Gef. C 84.12 H 4.17 Mol.-Gew. 426 (massenspektrometr.)

Mit Benzol/Chloroform wurden 2.96 g (67%) **8** erhalten.

Darstellung von 9: 0.2 g **7** wurden mit 1 ccm *Acetanhydrid* und 1 g *Natriumacetat* 14 Stdn. bei 180° erhitzt. Nach Aufarbeitung wie oben wurden mit Benzol 30 mg **9** eluiert.

[173/67]