

Guido Steffan und Günther Otto Schenck

Photochemie der  $\Delta^4$ -Imidazolinone-(2), I

## Lichtreaktionen der 1.3-Diacetyl- $\Delta^4$ -imidazolinone-(2)

Aus dem Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abt. Strahlenchemie, Mülheim/Ruhr  
(Eingegangen am 23. Mai 1967)

Im Gegensatz zu freien  $\Delta^4$ -Imidazolinonen-(2) addieren 1.3-Diacetyl-imidazolinone-(2) verschiedene Sensibilisatoren. Während das 4.5-Diphenylderivat (**3c**) nur Phenanthrenchinon addiert (**11c**), liefern das 4.5-Dimethyl- (**3b**) und das unsubstituierte Derivat (**3a**) auch Addukte mit aromatischen Ketonen wie Benzophenon (**4a, b**) und mit Aldehyden (**6a, b**). **3a** addiert u. a. Maleinsäureanhydrid (**18b**) und wird durch Carbonylverbindungen mit einer Phosphoreszenzenergie  $E_T$  von über ca. 74.5 kcal/Mol cyclodimerisiert (**17a**).  $E_T$  von **3a** wurde zu 71.4 kcal/Mol ermittelt.

Das Verhalten von Imidazolinonen im Licht ist bisher nur am Beispiel des 4.5-Diphenyl- $\Delta^4$ -imidazolinons-(2) und seiner Derivate untersucht worden, die stark fluoreszieren und deshalb als optische Aufheller schon früh technisches Interesse fanden. Bereits 1941 ließ sich die damalige IG-Farbenindustrie das Natriumsalz der 4.5-Diphenyl- $\Delta^4$ -imidazolinon-(2)-disulfonsäure unter der Bezeichnung Blankophor WT patentieren<sup>1)</sup>. Seither sind Substanzen dieser Art vor allem als Aufheller in photographischem Material und für ähnliche Zwecke verwendet worden<sup>2-6)</sup>.

Nach unseren Untersuchungen scheinen Aufhellerqualitäten und photochemische Aktivität gegensätzliche Eigenschaften einer Substanz zu sein, denn das Diphenylimidazolinon erwies sich gerade als die reaktionsträgste der untersuchten Verbindungen.

### Freie Imidazolinone

Als Typen von  $\Delta^4$ -Imidazolinonen-(2) wurden die Verbindungen **1a**—**c** bearbeitet.

Die 4.5-disubstituierten Imidazolinone lassen sich durch Kondensation der entsprechenden Acyloine (Acetoin bzw. Benzoin) mit Harnstoff gewinnen<sup>7,8)</sup>; das photochemisch interessan-

<sup>1)</sup> *IG Farben* (Erf. R. Robl und K. Locker), Dtsch. Reichs-Pat. 735478 (1941/43), C 1943 II, 2212.

<sup>2)</sup> *General Aniline and Film Corp.* (Erf. D. E. Sargent), Amer. Pat. 2571706 (1951), C. A. 46, 370e (1952).

<sup>3)</sup> *General Aniline and Film Corp.* (Erf. M. M. Höfle und Wm. W. Williams), Amer. Pat. 2602798 (1952), C. A. 46, 8867d (1952).

<sup>4)</sup> *General Aniline and Film Corp.* (Erf. Wm. W. Williams, Wm. H. Libby und H. B. Freyermuth), Amer. Pat. 2691653 (1954), C. A. 49, 631g (1955).

<sup>5)</sup> *General Aniline and Film Corp.* (Erf. Wm. W. Williams und H. B. Freyermuth), Amer. Pat. 2709702 (1955), C. A. 49, 15253h (1955).

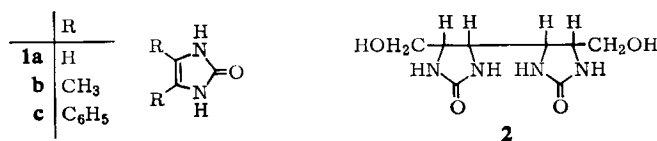
<sup>6)</sup> *General Aniline and Film Corp.* (Erf. Wm. W. Williams, Wm. H. Libby und H. B. Freyermuth), Amer. Pat. 2723197 (1955), C. A. 50, 3129g (1956).

<sup>7)</sup> H. Biltz, Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 4799 (1907).

<sup>8)</sup> B. B. Corson und E. Freeborn, Organic Syntheses, Collective Vol. II, 231, Wiley, New York 1943.

tere unsubstituierte  $\Delta^4$ -Imidazolinon-(2) wird durch Addition von Cyansäure an Aminoacetaldehyd-diäthylacetal und nachfolgende Verdünnungs-Cyclisierung des erhaltenen Ureidoacetals in saurem Medium dargestellt<sup>9)</sup>.

Die freien Imidazolinone sind photochemisch kaum aktiv. Diphenylimidazolinon **1c** bleibt bei Belichtung mit oder ohne Sensibilisatoren völlig unverändert. Imidazolinon **1a** bildet bei UV-Belichtung in Lösung in geringen Ausbeuten Harze, in die Bestandteile des Lösungsmittels (Essigsäure, Dimethylsulfoxid) eingebaut sind; mit Maleinsäureanhydrid in Dimethylsulfoxid und Propiophenon als Sensibilisator wird u. a. ein Mischpolymerisat aus **1a** und Maleinsäureanhydrid erhalten. Erst bei längerer UV-Belichtung (durch Quarz) einer Wasser/Aceton-Lösung wird **1a** quantitativ in ein nahezu farbloses Harz umgewandelt. Aus **1a** in Methanol mit Benzophenon als Sensibilisator wird neben Benzpinakol und Harzen mit 3% Ausbeute ein definiertes Produkt isoliert, dem aufgrund seines IR- und NMR-Spektrums möglicherweise die Struktur **2** zukommt.



Angeregtes Benzophenon erzeugt in der methanolischen Lösung Hydroxymethylradikale<sup>10–13)</sup>, die sich vermutlich an die Doppelbindung des Imidazolinons addieren; Radikaldimerisation könnte zum dimeren Äthylenharnstoff-Derivat führen.

### 1.3-Diacetyl-imidazolinone

Interessanter ist die Photochemie der 1.3-Diacetyl-derivate, die sich durch Acetylierung der Stammverbindungen gewinnen lassen<sup>7,14,15)</sup>. Während sich **1a** glatt acetylieren läßt, sind bei **1b** und besonders bei **1c** recht energische Bedingungen notwendig.

UV-Belichtung von **3a** durch Solidex-Glas in Abwesenheit von Sensibilisatoren führt quantitativ zum Oligomeren mit einem Polymerisationsgrad von 3–4. Das IR-Spektrum ist sehr ähnlich dem des gesättigten 1.3-Diacetyl-imidazolidinons-(2), so daß es sich hier wohl um eine Polymerisationsreaktion der C=C-Doppelbindung handelt. Die Valenzschwingung der C=C-Doppelbindung von **3a** ist praktisch IR-inaktiv, so daß eine Polymerisationsreaktion unter Absättigung dieser Doppelbindung nicht durch ein Verschwinden der entsprechenden Bande belegt werden kann. Die Verschiebung der Ringcarbonylbände von 1729 nach 1765/cm (die Ringcarbonylbände von 1.3-Diacetyl-imidazolidinon-(2) tritt als Dublett bei 1750 und 1760/cm auf<sup>16)</sup>) sowie das Verschwinden der C–H-Valenzschwingungsbände der Vinylprotonen von **3a** bei

<sup>9)</sup> R. Duschinsky und L. A. Dolan, J. Amer. chem. Soc. **68**, 2351 (1946).

<sup>10)</sup> H. Göth, P. Ceruti und H. Schmid, Helv. chim. Acta **48**, 1395 (1965).

<sup>11)</sup> P. Ceruti und H. Schmid, Helv. chim. Acta **45**, 1992 (1962).

<sup>12)</sup> G. Ciamician und P. Silber, Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 1575 (1903); **47**, 1806 (1914).

<sup>13)</sup> J. N. Pitts, R. L. Letsinger, R. P. Taylor, J. M. Patterson, G. Recktenwald und R. B. Martin, J. Amer. chem. Soc. **81**, 1068 (1959).

<sup>14)</sup> H. J. H. Fenton und W. A. R. Wilks, J. chem. Soc. [London] **95**, 1329 (1909).

<sup>15)</sup> H. Biltz, Liebigs Ann. Chem. **339**, 257 (1905).

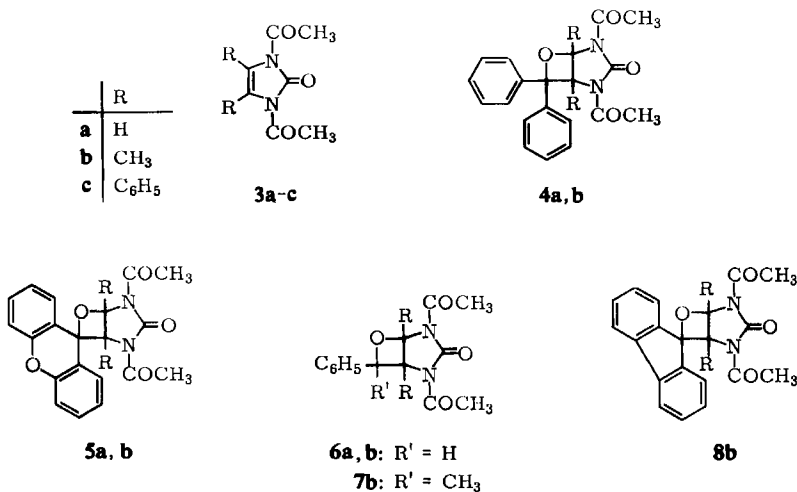
<sup>16)</sup> J. G. Roberts, J. chem. Soc. [London] **1964**, 176.

3130/cm beweisen die Absättigung der Doppelbindung. Eine Abspaltung von Acetylgruppen ist weder spektroskopisch noch chemisch nachzuweisen. **3b** reagiert unter denselben Bedingungen sowie bei  $\gamma$ - oder Elektronenbestrahlung ebenfalls zum Oligomeren, daneben unter Abspaltung der Acetylgruppen zu **1b**. Aus **3c** wird nur das Entacetylierungsprodukt **1c** erhalten.

UV-Belichtung durch Quarz anstatt Solidex-Glas führt allerdings auch bei **3a** zur teilweisen Entacetylierung: u. a. entsteht zu 2% ein nicht näher definiertes Monoacetyl-imidazolinon. Auch bei **3b** steigt die Ausbeute an Entacetylierungsprodukt bei Belichtung durch Quarz.

#### Reaktionen mit Ketonen und Aldehyden

**3a** addiert beim Belichten in Aceton eine äquimolare Menge Benzophenon quantitativ zum Oxetan (**4a**).



**3b** liefert unter den gleichen Bedingungen zu 80% das Oxetan (**4b**), während **3c** nicht reagiert. **4a** und **4b** waren nicht schmelzpunktsrein zu erhalten.

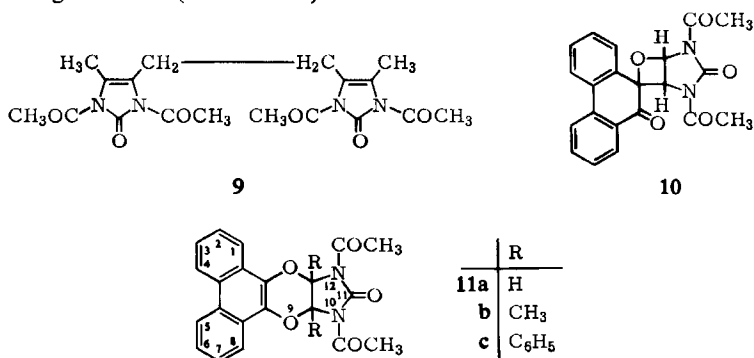
Oxetane von entsprechender Struktur ergeben **3a** und **3b** auch mit Xanthon (Ausb. jeweils 15% **5a** bzw. **5b**) sowie mit Benzaldehyd (Ausb. 10 bzw. 50% **6a** bzw. **6b**). Als Hauptprodukt der Reaktion von **3a** mit Benzaldehyd entstehen allerdings Harze, in die **3a** und Benzaldehyd etwa äquimolar eingebaut sind. Fluorenon, dessen Phosphoreszenzenergie ( $E_T = 53.3$  kcal/Mol) innerhalb der Reihe der verwendeten Sensibilisatoren (Tab. S. 3970) schon recht niedrig liegt, bildet ein Oxetan (**8b**, 20%) nur noch mit **3b**, das wohl eine etwas elektronenreichere Doppelbindung besitzt als **3a**. Jedoch liefert auch Acetophenon mit der hohen Phosphoreszenzenergie von 73.6 kcal/Mol nur mit **3b** 34% eines Oxetans (**7b**), während es mit **3a** weder in Aceton noch in Benzol reagiert.

Ketone wie Thioxanthon und Michlers Keton, deren Carbonylgruppe mesomeriebedingt weitgehend Einfachbindungscharakter besitzt und bei denen daher im angeregten Zustand die Radikal-Elektronendichte am Carbonylsauerstoff sehr gering sein dürfte, addieren sich nicht an die elektronenarme Doppelbindung der Diacetylimidazolinone.

## Reaktionen mit Chinonen

Die Belichtungen wurden so durchgeführt, daß von den Ausgangsprodukten nur die Chinone angeregt wurden. Belichtung von Anthrachinon und **3b** in Dioxan ergibt neben Harzen 20% des Dehydrodimeren **9**. Bei Belichtung in Benzol ist daneben in Spuren noch eine Substanz zu finden, bei der es sich wahrscheinlich um ein 1:1-Addukt aus Anthrachinon und **3b** mit Oxetanstruktur handelt. Mit **3a** reagiert Anthrachinon nicht.

Phenanthrenchinon liefert mit **3a** in 58proz. Ausbeute wiederum ein Oxetan (**10**)\*. Daneben entsteht zu 6% das „Schönberg-Addukt“ **11a**, das einen Dioxenring enthält. **3b** und **3c** bilden — vermutlich aus sterischen Gründen — annähernd quantitativ die Schönberg-Addukte (**11b** bzw. **c**).



Die Photooxydation von **3c** mit molekularem Sauerstoff und Bengalrosa als Sensibilisator in Aceton ergibt *N*-Acetyl-benzamid in einer gaschromatographisch ermittelten Ausbeute von 50% neben einer Vielzahl anderer Substanzen.

Naphthochinon-(1,4) liefert bei Belichtung in Benzol neben Harzen nur mit **3a** ein 1:1-Addukt (15%) und daneben ein Addukt (10%) aus zwei Moll. Naphthochinon und einem Mol. **3a**. Das 1:1-Addukt **12** mit Cyclobutan-Struktur besitzt *cis.trans.cis*-Konfiguration (NMR-Vergleich mit analogen Systemen<sup>18)</sup>). Die NMR-Signale der Acetylprotonen erscheinen als Singulett bei  $\tau = 7.41$  und die der Cyclobutanprotonen als Multipletts eines AA'XX'-Spektrums bei  $\tau = 5.1$  (H<sub>b</sub>) bzw. 6.22 (H<sub>a</sub>).

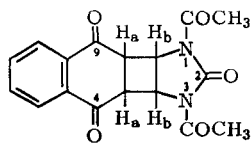
Dem schwerlöslichen 2:1-Addukt ist sehr wahrscheinlich die Sechsringstruktur **13** zuzuschreiben. Das Massenspektrum von **13** zeigt neben dem Molekülpeak bei der Massenzahl 484 noch starke Peaks bei den Massenzahlen 442 und 400, die aus Keten-Abspaltungen resultieren, sowie bei 242, einer zusätzlichen Abspaltung von Naphthochinon entsprechend (kein doppelt geladenes Molekül-Ion!).

Im NMR-Spektrum von **13** zeigen die Acetylprotonen ein scharfes Signal bei  $\tau = 7.42$ , die Protonen am zentralen Cyclohexanring drei schwach aufgespaltene Signale bei  $\tau = 5.15, 5.82$  und 6.73. Danach muß **13** eine symmetrische Struktur besitzen; wegen des außerdem ankondensierten Imidazolion-Fünfrings liegt der Cyclo-

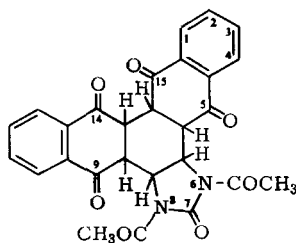
\*) Über eine Oxetanbildung bei der Photoaddition von Phenanthrenchinon an olefinische Systeme wurde erstmals von Krauch, Farid und Schenck<sup>17)</sup> berichtet.

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

18) R. Steinmetz, W. Hartmann und G. O. Schenck, Chem. Ber. **98**, 3854 (1965).



12



13

hexanring wohl in Wannenform vor. Die schwache Aufspaltung der Signale zeigt, daß zwischen den Cyclohexanprotonen nur äquatorial-axial- oder äquatorial-äquatorial-Kopplung, aber keine axial-axial-Kopplung vorliegt. Das Dimere des Naphthochinons-(1.4) wurde in den erhaltenen Belichtungsprodukten nicht gefunden. Voraussetzung für das Gelingen der beschriebenen Reaktionen ist die Verwendung von sehr reinem Naphthochinon.

Belichtung von Durochinon mit **3a** bzw. **3b** ergibt in Rohausbeuten von 12 bzw. 39% 1:1-Addukte (**14** bzw. **15**). Das Massenspektrum von **14** zeigt neben dem Molekülpeak (Massenzahl 332) starke Peaks bei den Massenzahlen 290 und 248, die aus Keten-Abspaltungen resultieren, sowie bei den Massenzahlen 262 und 136. Der Peak bei  $m/e = 262$  geht aus dem Bruchstück der Masse 290 durch Eliminierung der Masse 28 – vermutlich CO – hervor. Die Masse 136 könnte aus einem Durochinon-Rest durch CO-Eliminierung entstanden sein.

Das NMR-Spektrum von **14** zeigt vier scharfe Singulets für Methylgruppen an gesättigten C-Atomen ( $\tau = 8.54, 8.78, 8.81, 8.95$ ), zwei Singulets für die Acetylprotonen ( $\tau = 7.46$  und  $7.52$ ) und zwei Dubletts der Protonen am ursprünglichen Imidazolinonring ( $\tau = 4.88$  und  $5.47$ ;  $J = 9.5$  Hz). Letztere Werte schließen eine Oxetanstruktur aus; die Kopplung dieser Einzelprotonen sowie das IR-Spektrum zeigen aber, daß der Diacetylimidazolinonring erhalten geblieben ist.

Auch nach dem IR-Spektrum enthält **14** keine C=C-Doppelbindung, aber offenbar eine Cyclobutanon-Gruppierung, deren Carbonylabsorption in etwa mit der des ursprünglichen Imidazolinonrings zusammenfällt ( $1750-1775/\text{cm}$ , Vorbande bei  $1800/\text{cm}$ ); die Bande des anderen aus dem Durochinon stammenden Carbonyls fällt offensichtlich mit der der Acetylcarbonyle zusammen. Im UV-Spektrum findet man ein erstes Absorptionsmaximum bei  $32900/\text{cm}$  ( $\epsilon = 158$ ), daneben eine ganz schwache Schulter bei ca.  $37000/\text{cm}$ .

Die Absorption des gesättigten Diacetylimidazolidinon-Systems liegt bei größeren Wellenzahlen; 1.3-Diacetyl-imidazolidinon-(2) hat in Dioxan ein Absorptionsmaximum bei  $45200/\text{cm}$  ( $\epsilon = 19000$ ).

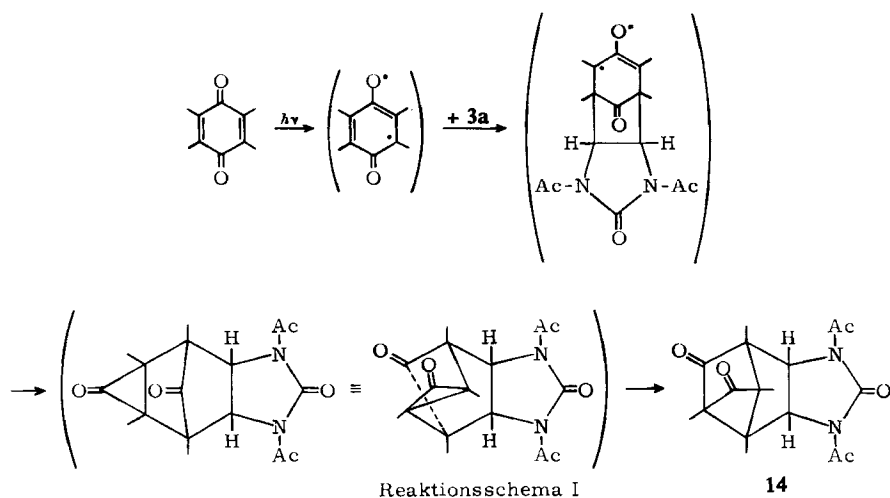


A

Das von *Hurst* und *Whitham* durch Photoisomerisierung von Verbenen dargestellte Chrysanthenon<sup>19)</sup> mit der Struktur A zeigt im IR-Spektrum eine Absorption bei  $1780/\text{cm}$  (in  $\text{CCl}_4$ ) und im UV-Spektrum ein Absorptionsmaximum bei  $34400/\text{cm}$  ( $\epsilon = 120$ ) (in Äthanol).

Nach diesen Daten kommt dem Addukt aus Durochinon und **3a** wahrscheinlich die Struktur **14** zu, zu der möglicherweise folgender Reaktionsweg führt:

<sup>19)</sup> *J. J. Hurst* und *G. H. Whitham*, *J. chem. Soc. [London]* **1960**, 2864.



Danach addiert **3a** angeregtes Durochinon zu einer Zwischenverbindung mit Cyclopropanon-Ring, der die weitere Reaktion zum Endprodukt auf rein thermischem Weg veranlaßt. Tetraalkylsubstituiertes Cyclopropanon, seine Instabilität und Neigung zu ähnlichen Reaktionen, wie sie hier vermutet wird, sind bekannt<sup>20-23</sup>).

Das 1:1-Addukt **15** aus Durochinon und **3b** ist schwerer zu reinigen als das entsprechende Addukt von **3a**. **15** zeigt im Massenspektrum neben dem Molekülpeak (Massenzahl 360) wie **14** zweimalige Keten-Abspaltung (Massenzahlen 318 und 276). Im Gegensatz zu **14**, das im Massenspektrum nicht die Masse des Ausgangsproduktes **3a** erkennen läßt, weist **15** hier die Masse 196 von **3b** auf und daneben die daraus durch Keten-Abspaltungen resultierenden Massen 154 und 112. Die hier ebenfalls noch auftretende Masse 136 kann wiederum aus einem Durochinonrest durch CO-Abspaltung entstanden sein. Das Auftreten der Masse 196 des intakten **3b** und der Massen der Folgeprodukte (154 und 112) zeigt, daß **15** eine prinzipiell andere Struktur besitzt als **14**; **3b** muß hier in einem Vierring — möglicherweise als Oxetan — gebunden sein; denn von den hier beschriebenen Substanzen zeigen nur die Vierringaddukte in ihren Massenspektren u. a. die Massen der unveränderten Ausgangsprodukte; das Massenspektrum von **4a**, dem Oxetan aus Benzophenon und **3a**, ist dem von **15** in mancher Hinsicht sehr ähnlich.

Das NMR-Spektrum von **15** besteht aus den Signalen der beiden Acetylgruppen ( $\tau = 7.41$  und  $7.55$ ), deren Lagedifferenz auf eine Oxetanbindung von **3b** hindeutet, und den Signalen der sechs übrigen Methylgruppen ( $\tau = 7.91, 8.12, 8.28, 8.34, 8.76$  und  $8.87$ ), von denen die bei  $\tau = 7.91, 8.12$  und  $8.34$  verbreitert sind. Die Signale bei  $\tau = 7.91$  und  $8.12$  stammen vermutlich von Methylgruppen an einer Doppelbindung,

<sup>20</sup>) N. J. Turro, W. B. Hammond und P. A. Leermakers, J. Amer. chem. Soc. **87**, 2774 (1965).

<sup>21</sup>) N. J. Turro, P. A. Leermakers, H. R. Wilson, D. C. Neckers, G. W. Byers und G. F. Vesley, J. Amer. chem. Soc. **87**, 2613 (1965).

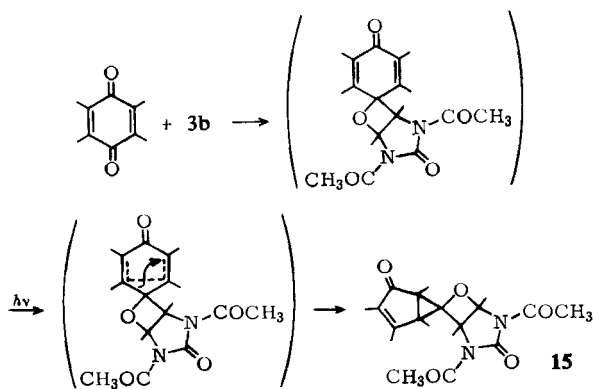
<sup>22</sup>) P. A. Leermakers, G. F. Vesley, N. J. Turro und D. C. Neckers, J. Amer. chem. Soc. **86**, 4213 (1964).

<sup>23</sup>) H. G. Richey, J. M. Richey und D. C. Clagett, J. Amer. chem. Soc. **86**, 3906 (1964).

die mit einer Carbonylgruppe konjugiert ist<sup>24</sup>), während die scharfen Signale bei  $\tau = 8.28$  und  $8.76$  (oder  $8.87$ ) vermutlich von den C-Methylgruppen von **3b** in Oxetanbindung herrühren (Vergleich mit anderen Oxetanen aus **3b**).

Auch das IR-Spektrum liefert keinen Beweis für das Vorliegen eines Oxetanringes. Nach *Barrow* und *Searles*<sup>25</sup>) sind Trimethylenoxide zwar durch starke Banden der Ringschwingung bei 950 bis 1000/cm zu erkennen, bei stärkerer Substitution verschieben sich diese jedoch und sind nicht mehr sicher zuzuordnen. Die Oxetane aus **3a** und **3b** zeigen stärkere Banden im Bereich von 950 bis 1050/cm (meist bei 1040/cm); auch **15** zeigt im Bereich von 400 bis 1200/cm die stärkste Bande bei 1040/cm, was das Vorliegen eines Oxetans immerhin wahrscheinlich macht. Dagegen ist eine 2-Methyl-cyclopenten-(2)-on-(1)-Struktur mit in 4.5-Stellung ankondensiertem Cyclopropanring sicher; nach *Kropp*<sup>26</sup>) zeigt ein solches System, das Photoisomere eines 2-Methyl-cyclohexadien-(1.4)-ons-(3), folgende Daten: C=O-Absorption bei 1690, C=C bei 1629/cm sowie im UV-Spektrum  $\nu_{\max} = 37100$  ( $\epsilon = 1900$ ) und 42700/cm ( $\epsilon = 5280$ ). Dieses System muß außerdem noch eine schwache langwellige Absorption aufweisen, wie *Eastman* und *Selover*<sup>27</sup>) am Beispiel des Umbellulons gezeigt haben:  $\nu_{\max} = 30300$  ( $\epsilon = 210$ ), 37800 ( $\epsilon = 3290$ ) und 45500/cm ( $\epsilon = 5900$ ). Substanzen mit entsprechenden Strukturen, wie z. B. Lumisantonin<sup>28, 29</sup>) oder das Photoisomere von 3 $\beta$ -Acetoxy-lanostadien-(5.8)-on-(7)<sup>30</sup>), weisen sehr ähnliche IR- und UV-Daten auf.

**15** zeigt im IR-Spektrum neben der Ringcarbonylbande des Diacetylimidazolidinon-Systems bei 1767/cm und der Acetylcarbonylbande bei 1718/cm eine Bande bei 1686 sowie bei 1634/cm; das UV-Spektrum von **15** in Dioxan ergibt  $\nu_{\max} = 30800$  ( $\epsilon = 260$ ) und 37000/cm ( $\epsilon = 2150$ ), Endabsorption bei 45000/cm ( $\epsilon = 10000$ ); in Methanol Absorptionsschultern bei 31300 ( $\epsilon = 400$ ), 37000 ( $\epsilon = 2600$ ) und 41500/cm ( $\epsilon = 6000$ ) sowie eine Endabsorption bei 48000/cm ( $\epsilon = 13600$ ). Nach allem kommt der Substanz möglicherweise die Struktur **15** zu, die auf folgendem Weg entstehen könnte:



Reaktionsschema II

<sup>24</sup>) D. Chapman und P. D. Magnus, Introduction to Practical High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, S. 86, Academic Press, London 1966.

<sup>25</sup>) G. M. Barrow und S. Searles, J. Amer. chem. Soc. **75**, 1175 (1953).

<sup>26</sup>) P. J. Kropp, J. Amer. chem. Soc. **86**, 4053 (1964).

<sup>27</sup>) R. H. Eastman und J. C. Selover, J. Amer. chem. Soc. **76**, 4118 (1954).

<sup>28</sup>) D. Arigoni, H. Bosshard, H. Bruderer, G. Büchi, O. Jeger und L. J. Krebaum, Helv. chim. Acta **40**, 1732 (1957).

<sup>29</sup>) D. H. R. Barton, P. de Mayo und M. Shafiq, J. chem. Soc. [London] **1958**, 140.

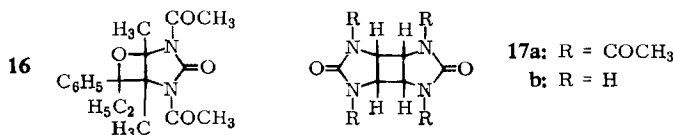
<sup>30</sup>) D. H. R. Barton, J. F. McGhie und M. Rosenberger, J. chem. Soc. [London] **1961**, 1215.

Angeregtes Durochinon addiert sich danach so an **3b**, daß intermediär ein Oxetan entsteht, das sich in Analogie zu zahlreichen Beispielen in der Literatur<sup>26,28-30</sup>) bei weiterer Belichtung nach einem von *Zimmerman*<sup>31)</sup> untersuchten Mechanismus zum Endprodukt **15** umlagert.

Unseres Wissens wäre dies das erste mit Durochinon gebildete Oxetan. Die zu **14** und **15** führenden Reaktionen und Zwischenprodukte sollen noch eingehend untersucht werden.

### Dimerisierung von **3a**

Verwendet man Sensibilisatoren, deren Phosphoreszenzenergie über der des Xanthons liegt, wie z. B. Propiophenon, so zeigt sich erstmals ein prinzipiell unterschiedliches Verhalten von **3a** gegenüber **3b**. Während **3b** zu 20% in üblicher Weise ein Oxetan bildet (**16**), dimerisiert **3a** zum Cyclobutanderivat **17a**, das selektiv zu **17b** zu verseifen ist. (Die Gewinnung von Tetraaminocyclobutan aus **17b** wird z. Zt. bearbeitet.)



**17a** zeigt wie **17b** im Massenspektrum keinen Molekülpeak und nur das Spektrum des jeweiligen Monomeren **3a** bzw. **1a**. Im NMR-Spektrum zeigt **17a** die Acetylprotonen als Singulett bei  $\tau = 7.41$  und die Cyclobutanprotonen ebenfalls als Singulett bei  $\tau = 5.30$ ; **17b** ergibt zwei Singulett bei  $\tau = 6.05$  (scharf, Cyclobutanprotonen) bzw. 3.63 (breit, N-H-Protonen). Das IR-Spektrum von **17a** ist dem des 1,3-Diacetyl-imidazolidinons-(2) sehr ähnlich, das von **17b** ähnelt etwas weniger stark dem des Imidazolidinons-(2). Fraktionierte Kristallisation und Sublimation, das Schmelzverhalten und die Spektren zeigen, daß **17a** sterisch einheitlich ist. Wegen des hohen Schmelzpunktes von 298–302° (Zers.) und der Lage der gegenüber der Ringcarbonylbande des Diacetylimidazolidinons<sup>16)</sup> im IR-Spektrum kaum verschobenen Ringcarbonylbande von **17a** ist ihm die *cis.trans.cis*-Konfiguration zuzuschreiben; im IR-Spektrum des entsprechenden *cis.trans.cis*-Dimeren des Vinylencarbonats entspricht die Lage der Carbonylbande der eines gesättigten Fünfring-Carbonats, während das *all-cis*-Dimere diese Bande merklich kurzweilig verschoben zeigt<sup>32)</sup>.

Das thermische Verhalten von **17a** ist bemerkenswert. Beim Schmelzen zersetzt es sich unter Gasentwicklung und erstarrt sofort wieder unter Bildung kleiner Rhomben. Produkte präparativer Pyrolysen zeigen freie NH-Gruppen, starke Verschiebung der Carbonylabsorption im IR-Spektrum und sind identisch mit Produkten der partiellen Verseifung von **17a**. Es findet also keine Spaltung des Verrings statt, sondern ein partieller Acetylgruppenverlust durch Keten-Eliminierung\*), wie er auch im Massenspektrometer stets zu beobachten ist. Einheitliche Pyrolyseprodukte wurden jedoch bisher nicht isoliert.

\*) Das abgespaltene Keten wurde nach Einleiten in Äthanol gaschromatographisch als Essigsäure-äthylester nachgewiesen.

31) H. E. Zimmerman und D. I. Schuster, J. Amer. chem. Soc. **83**, 4486 (1961).

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

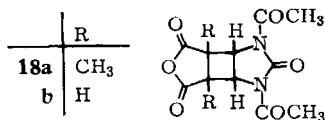


Der Schmelzpunkt der durch Vakuumsublimation anstatt durch Rekrystallisation gereinigten Rohprodukte von **17a** hängt von der Sublimationstemperatur ab: das bei  $260^\circ/0.04$  Torr erhaltene Sublimat schmilzt bei  $315-320^\circ$ , das bei  $270^\circ/0.1$  Torr erhaltene bei  $335-340^\circ$ . Diese zunächst für Stereoisomere gehaltenen Produkte unterscheiden sich weder in ihren elementaranalytischen Werten noch in ihren Spektren merklich von dem durch Rekrystallisation gereinigten **17a**, das bei  $298-302^\circ$  schmilzt. Der einzige Unterschied ist eine ganz geringfügige Verbreiterung einiger IR-Banden — insbesondere der Carbonylbanden. Offenbar führt bereits das durch partielle Thermolyse bedingte Auftreten weniger freier NH-Gruppen in dem stark carbonylgruppenhaltigen **17a** durch Bildung fester Wasserstoffbrückenbindungen zu einer Verfestigung des Kristallgitters und damit zur Schmelzpunkterhöhung, die im Gegensatz zu der sonst durch Verunreinigungen bewirkten Schmelzpunktsdepression steht. Der Schmelzpunkt des völlig entacetylierten **17b** liegt oberhalb von  $380^\circ$  (hier beginnt allerdings schon Zersetzung).

Während man in benzolischer Lösung mit Propiophenon als Sensibilisator nur 3–5% **17a** erhält, bekommt man in Dicyclopropylketon (gleichzeitig Lösungsmittel und Sensibilisator) 27% und in reinem Aceton 44% **17a**. Der Rest des eingesetzten **3a** oligomerisiert jeweils wie bei der Belichtung ohne Sensibilisator, weil **3a** in diesen Lösungen noch 2–4% des eingestrahlenen Lichts selbst absorbiert. **3b** und **3c** lassen sich weder sensibilisiert noch durch Anwendung von  $\gamma$ - oder Elektronenstrahlen dimerisieren.

### Addition von ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden

Die Belichtung äquimolarer Mengen von **3a** und Dimethylmaleinsäureanhydrid (DMSA) mit Thioxanthon als Sensibilisator liefert neben dimerem DMSA 60% des Cycloaddukts **18a** (bez. auf **3a**). Unter gleichen Bedingungen erhält man aus Maleinsäureanhydrid mit Xanthon als Sensibilisator 14% Cycloaddukt **18b**. Im NMR-Spektrum von **18b** erscheinen die Cyclobutanprotonen als Multipletts eines AA'BB'-Spektrums. Aus denselben Gründen wie bei **12** wird diesen Addukten die *cis.trans.cis*-Konfiguration zugeschrieben.



**3b** reagiert mit Malein- und Dimethylmaleinsäureanhydrid nur unter Bildung von Copolymerisaten.

### Schlußbetrachtung

Beim Ordnen der verwendeten Sensibilisatoren nach ihrer Phosphoreszenzenergie ( $E_T$ ) findet man (Tab.), daß sich diejenigen Sensibilisatoren mit  $E_T$  unterhalb etwa 74 kcal/Mol an **3a** in irgendeiner Form addieren oder aus bereits erwähnten Gründen keinerlei Reaktionen eingehen.

Diejenigen Sensibilisatoren mit  $E_T$  oberhalb dieser Schwelle bewirken eine Cyclo-dimerisierung von **3a**, und zwar mit um so höherer Geschwindigkeit und größerer Ausbeute, je höher ihre Energie über dieser Schwelle liegt. Interessant ist das Verhalten

## Photochemie der 1,3-Diacetyl-imidazolinone-(2)

Sensibilisator	Phosphoreszenzenergie ( $E_T$ ) (kcal/Mol)	3a	Belichtungsprodukte aus Sensibilisator und 3b	3c
Aceton	80 <sup>a)</sup>	Dimeres (44%)	0 <sup>b)</sup>	— <sup>b)</sup>
Dicyclopropylketon	78.5 <sup>c)</sup>	Dimeres (27%)	—	—
Propiophenon	74.6 <sup>d)</sup>	Dimeres (3–5%)	Oxetan (20%)	—
Xanthon	74.2 <sup>d)</sup>	Oxetan (15%)	Oxetan (15%)	—
Acetophenon	73.6 <sup>d)</sup>	0	Oxetan (34%)	—
Benzaldehyd	71.9 <sup>d)</sup>	Oxetan (10%)	Oxetan (50%)	—
Benzophenon	69.2 <sup>d)</sup>	Oxetan (100%)	Oxetan (80%)	0
Thioxanthon	65.5 <sup>d)</sup>	0	—	—
Anthrachinon	62.4 <sup>d)</sup>	0	Dehydromeres (20%) (+ Spur Oxetan?)	—
Michlers Keton	61.0 <sup>d)</sup>	0	0	0
Naphthochinon-(1,4)	57.0 <sup>e)</sup>	1: 1-Addukt (15%) + 2: 1-Addukt (10%)	0	—
Fluorenon	53.3 <sup>d)</sup>	0	Oxetan (20%)	0
Durochinon	51.6 <sup>e)</sup>	1: 1-Addukt (12%)	1: 1-Addukt (39%)	0
Phenanthrenchinon	48.8 <sup>f)</sup>	Oxetan (58%) + Schönberg-Addukt (6%)	Schönberg-Addukt (95%)	Schönberg-Addukt (95%)

<sup>a)</sup> l. c.<sup>33)</sup>.

<sup>b)</sup> 0 = Versuch ergebnislos; — = Versuch nicht durchgeführt.

<sup>c)</sup> Eigene Messung in EPA (Diäthyläther/Isopentan/Äthanol, 5: 5: 2).

<sup>d)</sup> l. c.<sup>34)</sup>.

<sup>e)</sup> Privatmitteilung aus der Schule von G. S. Hammond, California Institute of Technology, Pasadena (Californien).

<sup>f)</sup> l. c.<sup>35)</sup>.

des bezüglich seiner Phosphoreszenzenergie ( $E_T = 73.6$  kcal/Mol) im Grenzgebiet liegenden Acetophenons, das sich weder an **3a** addiert noch eine Dimerisierung bewirkt.

Diese Ergebnisse stimmen mit den von Krauch, Metzner und Schenck<sup>36)</sup> am Cumaron beobachteten Verhältnissen gut überein. Nach Hammond und Mitarbb.<sup>37)</sup> sowie Sandros und Bäckström<sup>38)</sup> muß der Sensibilisator für eine Energieübertragung mit diffusionskontrollierter Geschwindigkeit ein etwa 3–4 kcal höheres  $E_T$  als das zu aktivierende Substrat besitzen. Aus dem kürzestwelligen Maximum im Phosphoreszenzspektrum von **3a** (s. Abbild.) läßt sich  $E_T = 71.4$  kcal/Mol errechnen, was mit diesem Befund und unseren Ergebnissen gut übereinstimmt. Bemerkenswert ist ferner, daß in die harzigen Nebenprodukte, die bei den zu Oxetanen oder sonstigen Addukten führenden Reaktionen von **3a** und **3b** entstehen, stets Sensibilisatormoleküle eingebaut sind, während das bei der sensibilisierten Cyclodimerisierung von **3a** als Nebenprodukt anfallende Polymerisat mit dem in unsensibilisierter Reaktion entstehenden identisch ist und sich darin keine Sensibilisatormoleküle nachweisen lassen. Dies ist eine weitere Stütze für die Annahme, daß bei der sensibilisierten Dimerisierung ein prinzipiell anderer Zwischenzustand durchlaufen wird als bei der Oxetanbildung mit dem Sensibilisator.

<sup>33)</sup> R. F. Borkman und D. R. Kearns, J. chem. Physics **44**, 945 (1966).

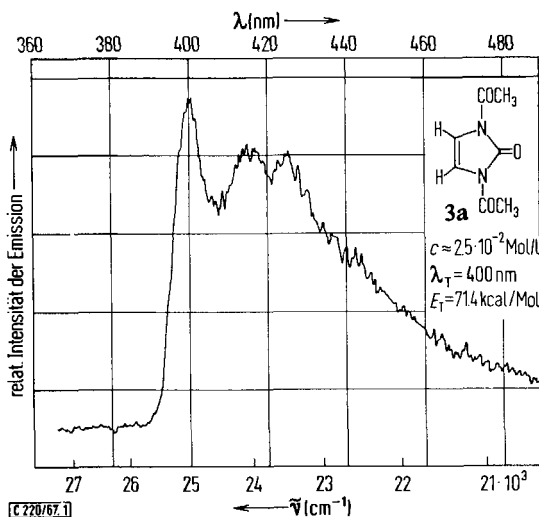
<sup>34)</sup> W. G. Herkstroeter, A. A. Lamola und G. S. Hammond, J. Amer. chem. Soc. **86**, 4537 (1964).

<sup>35)</sup> N. A. Shcheglova, D. N. Shigorin und M. V. Gorelik, J. Phys. Chem. (russ.) **39** (4), 893 (1965), C. A. **63**, 3782a (1965).

<sup>36)</sup> C. H. Krauch, W. Metzner und G. O. Schenck, Chem. Ber. **99**, 1723 (1966).

<sup>37)</sup> A. A. Lamola, W. G. Herkstroeter, J. C. Dalton und G. S. Hammond, J. chem. Physics **42**, 1715 (1965).

<sup>38)</sup> K. Sandros und H. L. J. Bäckström, Acta chem. Scand. **16**, 958 (1962).



Phosphoreszenzspektrum von 1.3-Diacetyl- $\Delta^4$ -imidazolinon-(2) in EPA (Diäthyläther/ Isopentan/Äthanol, 5 : 5 : 2 v/v/v) bei 77° K

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung zeigen erneut, daß zwei Kriterien den Verlauf der Photoreaktion zwischen Sensibilisator und Substrat bestimmen, nämlich erstens die Phosphoreszenzenergien von Sensibilisator und Substrat und in zweiter Linie die speziellen chemischen Eigenschaften der Reaktanten.

Herrn Dr. M. Höfert möchten wir auch an dieser Stelle für die Aufnahme des Phosphoreszenzspektrums des Diacetylimidazolinons bestens danken.

## Beschreibung der Versuche

Die Belichtungen erfolgten in Argonatmosphäre durch einen wassergekühlten Lampentauschschacht aus Solidex-Glas mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner Philips HPK 125 W bei Raumtemperatur. Wo dies besonders vermerkt ist, wurden Lampenschächte aus folgenden Filtergläsern der Glaswerke Wertheim/Main verwendet: GWV (undurchlässig oberhalb 27600/ $\text{cm}^{-1}$ ) und GWC (undurchlässig oberhalb 30000/ $\text{cm}^{-1}$ ). Die Schmelzpunkte wurden mit einem Kofler-Heiztischmikroskop bestimmt und sind unkorrigiert. IR- und UV-Spektren wurden mit Gitterspektralphotometern der Fa. Ing. S. Brückl, München, NMR-Spektren mit einem Varian A 60-Gerät (Tetramethylsilan als innerer Standard) aufgenommen.

Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte mit dem Massenspektrometer Atlas CH-4 (heizbare TO 4-Ionenquelle, Elektronenenergie 70 eV).

2.2'-Dioxo-5.5'-bis-hydroxymethyl-4.4'-biimidazolidinyl (2): 4.0 g  $\Delta^4$ -Imidazolinon-(2) (1a) und 4.0 g Benzophenon wurden in 200 ccm Methanol 20 Stdn. belichtet. Der Niederschlag (160 mg = 3%) wurde zweimal aus Dimethylformamid umkristallisiert: derbe Nadeln, Zers. oberhalb von 350°.

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$  (230.2) Ber. C 41.74 H 6.13 N 24.32 Gef. C 41.93 H 6.53 N 24.42  
Mol.-Gew. 229 (dampfdruckosmometr. in Wasser)

IR (KBr): 3420, 3240, 3120, 2920, 1710, 1450/70, 1365, 1260, 1195, 1140, 1070, 730, 690, 575, 530/cm.

NMR ( $\text{CD}_3\text{SOCD}_3$ ):  $\tau = 2.39, 2.96, 5.38, 6.70, 6.80, 6.89$  im Verhältnis 1.6 : 1.6 : 1.7 : 2.0 : 5.5 : 1.8.

Aus der Mutterlauge wurden neben Harzen 400 mg *Benzpinakol* isoliert.

*Oligomeres von 1.3-Diacetyl- $\Delta^4$ -imidazolinon-(2) (3a)*: 2.8 g **3a** in 170 ccm Dioxan p. a. wurden 46 Stdn. belichtet. Keten war in der belichteten klaren Lösung nicht nachzuweisen. Aufnahmen des Eindampfdruckstandes in wenig Äther ergab 2.6 g eines pulvrigen Harzes neben einer geringen in Äther gelösten Ölmenge. Die durch Lösen des Harzes in Dioxan und fraktioniertes Fällen mit Cyclohexan (alle Fraktionen besaßen praktisch übereinstimmende IR-Spektren) gewonnene, von 125 bis 145° erweichende Hauptfraktion wurde näher untersucht.

Ber. für reines Oligomeres C 50.00 H 4.80 N 16.66

Gef. für reines Oligomeres C 49.50 H 5.17 N 14.14

(Abweichungen durch hartnäckig zurückgehaltene Lösungsmittel, die in mehreren Proben NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurden.)

Mol.-Gew. 621 (dampfdruckosmometr. in  $\text{CHCl}_3$ )

IR (KBr): 1765, 1710, 1370, 1250, 1125, 1075, 1040, 980, 895, 745, 610/cm (alle Banden sehr breit; Spektrum sehr ähnlich dem von 1.3-Diacetyl-imidazolidinon-(2)).

UV (Dioxan): Kein Maximum bis 44000/cm.

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 4.0$  (m, sehr breit); 5.4 (m, sehr breit); 7.41 und 7.49 (jeweils s, etwas verbreitert); daneben kleine scharfe Signale der verwendeten Lösungsmittel.

*Entacetylierung von 4.5-Diphenyl-1.3-diacetyl- $\Delta^4$ -imidazolinon-(2) (3c)*: 5.1 g **3c** (Schmp. 138–140°) in 160 ccm Äthylbromid wurden 32 Stdn. belichtet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels und Auskochen des Rückstandes mit Benzol/Cyclohexan (1 : 2) blieben 650 mg (32%) vom Schmp. 310–315° zurück, die durch Misch-Schmp. und IR-Spektrum als 4.5-Diphenyl- $\Delta^4$ -imidazolinon-(2) (**1c**) identifiziert wurden. Beim Abkühlen des Filtrats kristallisierten 2.4 g **3c** wieder aus (Schmp. 133–138°).

*3-Oxo-7.7-diphenyl-2.4-diacetyl-6-oxa-2.4-diaza-bicyclo[3.2.0]heptan (4a)*: 3.8 g 1.3-Diacetyl- $\Delta^4$ -imidazolinon-(2) (**3a**) und 4.0 g *Benzophenon* in 160 ccm Aceton wurden 15 Stdn. belichtet. Dabei fielen 2.9 g vom Schmp. 205–215° aus, durch Einengen der Mutterlauge weitere 3.2 g (Schmp. 200–210°) und 1.6 g (Schmp. 195–210°) (Gesamtausb. 100%). Durch aufeinanderfolgende Rekrystallisation aus Cyclohexan und Aceton oder Methanol sowie Vakuumsublimation wurde ein Produkt mit Schmelzbereich 216–225° bzw. 217–227° erhalten.

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$  (350.4) Ber. C 68.56 H 5.18 N 8.00 Gef. C 68.42 H 5.14 N 8.12

Mol.-Gew. 322 (dampfdruckosmometr. in Benzol)

IR (KBr): 3040, 1763/75, 1700/16, 1360, 1292, 1259, 1223, 1131, 1008, 975, 759/68, 706, 604/cm.

UV ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ): 38000 ( $\epsilon = 540$ ), 38800 (700), 39800/cm (700).

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 2.2$ –2.9 (m); 3.56 und 4.36 (je d,  $J = 6$  Hz); 7.42, 7.85.

Massenspektrum:  $m/e = 350, 182, 168, 126, 105, 84, 77, 43$ .

*3-Oxo-1.5-dimethyl-7.7-diphenyl-2.4-diacetyl-6-oxa-2.4-diaza-bicyclo[3.2.0]heptan (4b)*: 5.0 g 4.5-Dimethyl-1.3-diacetyl- $\Delta^4$ -imidazolinon-(2) (**3b**) und 5.0 g *Benzophenon* wurden in 160 ccm Aceton 30 Stdn. belichtet. Nach Einengen und Versetzen mit Cyclohexan kristallisierten 7.9 g

(80%) vom Schmp. 155–163° aus. Nach Rekristallisation aus Petroläther (100–125°) und Sublimation (150°/0.1 Torr) Schmp. 166–170°.

$C_{22}H_{22}N_2O_4$  (378.4) Ber. C 69.83 H 5.86 N 7.40 Gef. C 69.80 H 5.85 N 7.64

IR (KBr): 3000/60, 1767, 1706, 1374, 1306, 1247, 1189, 1140/50, 1048, 985, 756, 701/12, 595/cm.

UV (Cyclohexan): 37900 Sch. ( $\epsilon = 370$ ), 38750 (510), 39700 (520), 45300/cm (15600).

NMR ( $C_6D_6$ ):  $\tau = 2.0$ – $2.3$  (m),  $2.7$ – $3.2$  (m), 7.68, 7.83, 8.35, 8.50.

*3-Oxo-2.4-diacetyl-spiro[6-oxa-2.4-diaza-bicyclo[3.2.0]heptan-7.9'-xanthen]* (**5a**): 1.3 g **3a** und 1.0 g *Xanthon* in 170 ccm Aceton wurden 104 Stdn. belichtet. Nach Einengen auf etwa 10 ccm schieden sich 400 mg farbl. Kristalle vom Schmp. 190–200° aus (Ausb. 15%, bez. auf das im Überschuß eingesetzte **3a**; setzt man jedoch *Xanthon* im Überschuß ein, wird die Reinigung sehr schwierig und die Ausb. schlechter!). Aus sehr wenig Aceton 310 mg **5a** vom Zers.-P. 200–202°.

$C_{20}H_{16}N_2O_5$  (364.4) Ber. C 65.93 H 4.43 N 7.69 Gef. C 65.63 H 4.88 N 7.67

IR (KBr): 3000, 1760, 1705, 1603, 1450, 1354/75, 1314, 1290, 1240/55, 1202, 1135, 957, 752/67, 605/31, 588/cm.

UV (Dioxan): 34400 ( $\epsilon = 3000$ ), 35000 Sch. (2700), 41600/cm (8300).

NMR ( $CDCl_3$ ):  $\tau = 1.9$ – $3.0$  (m); 3.25 und 5.16 (je d,  $J = 6$  Hz), 7.30, 7.94.

*3-Oxo-1.5-dimethyl-2.4-diacetyl-spiro[6-oxa-2.4-diaza-bicyclo[3.2.0]heptan-7.9'-xanthen]* (**5b**): 2.0 g **3b** und 2.0 g *Xanthon* in 160 ccm Aceton wurden 54 Stdn. durch GWC-Filterglas belichtet. Nach Einengen der Lösung und Versetzen mit etwas Äther kristallisierten 600 mg (15%) farblose Substanz vom Schmp. 230–237° aus. Sublimation bei 200°/0.02 Torr verbesserte den Schmp. auf 240–242°.

$C_{22}H_{20}N_2O_5$  (392.4) Ber. C 67.34 H 5.14 N 7.14 Gef. C 67.22 H 5.20 N 7.14

IR (KBr): 3000, 1760, 1708, 1600, 1450, 1375, 1310, 1245, 1190, 1040/50, 990, 752/65, 605/cm.

UV (Dioxan): 34650 ( $\epsilon = 3450$ ), 35200 Sch. (3100), 41900/cm (10000).

NMR ( $CDCl_3$ ):  $\tau = 2.0$ – $3.0$  (m), 7.30; 7.73, 8.05, 8.74.

*3-Oxo-7-phenyl-2.4-diacetyl-6-oxa-2.4-diaza-bicyclo[3.2.0]heptan* (**6a**): 2.1 g **3a** und 2.0 g *Benzaldehyd* wurden in 60 ccm Benzol 65 Stdn. belichtet. Der Rückstand nach Abdampfen des Benzols wurde in 50 ccm heißem Benzol/Cyclohexan (1 : 1) aufgenommen; beim Abkühlen schieden sich 700 mg eines farblosen Harzes ab, nach vorsichtiger Verdünnung mit Cyclohexan weitere 400 mg. Weitere Verdünnung mit Cyclohexan gab 380 mg (10%) farblose Kristalle, die nach Sublimation bei 145°/0.01 Torr den Schmp. 188–195° zeigten.

$C_{14}H_{14}N_2O_4$  (274.3) Ber. C 61.31 H 5.14 N 10.21 Gef. C 61.13 H 5.20 N 10.09

IR (KBr): 3000, 2920, 1763, 1697/1710, 1370, 1299, 1250, 1186/1212, 963, 740/65, 700, 595/cm.

NMR ( $CDCl_3$ ):  $\tau = 2.2$ – $2.9$  (m); 3.43 (d,  $J = 6$  Hz); 4.40 (d,  $J = 3$  Hz); 5.21 (dd,  $J_1 = 6$  Hz,  $J_2 = 3$  Hz), 7.34, 7.38.

Die geringe Größe der zweiten Kopplungskonstanten des Doppeldubletts zeigt, daß sich die Phenylgruppe am Oxetanring in *trans*-Stellung zum Imidazolidinonring befindet.

*3-Oxo-1.5-dimethyl-7-phenyl-2.4-diacetyl-6-oxa-2.4-diaza-bicyclo[3.2.0]heptan* (**6b**): 2.0 g **3b** und 10.6 g *Benzaldehyd* in 50 ccm Benzol wurden 28 Stdn. belichtet. Der Abdampfückstand

wurde in Benzol aufgenommen; nach Verdünnung mit Äther fiel etwas Harz aus, dann kristallisierten 1.02 g und nach Kühlung weitere 510 mg (50%), die nach Sublimation bei 130°/0.03 Torr Schmp. 160–162° zeigten.

$C_{16}H_{18}N_2O_4$  (302.3) Ber. C 63.57 H 6.00 N 9.27 Gef. C 63.55 H 6.27 N 9.74

IR (KBr): 2920, 1755, 1700/20, 1372/85, 1315, 1238/60, 1053, 975, 754, 705, 605/cm.

NMR ( $CDCl_3$ ):  $\tau = 2.3-2.7$  (m), 4.28, 7.37, 7.41, 8.08, 8.83.

**3-Oxo-1.5-dimethyl-2.4-diacetyl-spiro[6-oxa-2.4-diaza-bicyclo[3.2.0]heptan-7.9'-fluoren] (8b):** 2.5 g **3b** und 2.3 g Fluorenon in 160 ccm Benzol wurden 304 Stdn. durch GWV-Filterglas belichtet. Aus der stark eingeeengten Lösung kristallisierten 550 mg farblose Rhomben; nach Verdünnung der Mutterlauge mit Cyclohexan wurden weitere 480 mg (zus. 20%) erhalten (Schmp. 220–235°). Nach Vakuumsublimation (200°/0.05 Torr) scharfer Schmp. 238°.

$C_{22}H_{20}N_2O_4$  (376.4) Ber. C 70.20 H 5.36 N 7.44 Gef. C 70.37 H 5.43 N 7.58

IR (KBr): 3010, 2940, 1758, 1713, 1450, 1373/82, 1311, 1251, 1193, 1131, 1052, 995, 755, 736, 608/cm.

UV (Dioxan): 34300 ( $\epsilon = 8200$ ), 35600 (9000), 41200 (80000), 42700 (72000), 44100/cm (60000).

NMR ( $CDCl_3$ ):  $\tau = 2.2-2.8$  (m), 7.27, 7.73, 7.77, 8.39.

**3-Oxo-1.5.7-trimethyl-7-phenyl-2.4-diacetyl-6-oxa-2.4-diaza-bicyclo[3.2.0]heptan (7b):** 4.0 g **3b** und 8.0 g Acetophenon in 160 ccm Aceton wurden 67 Stdn. belichtet. Nach Einengen schieden sich 2.17 g farblose Kristalle (34%) aus, die ohne weitere Reinigung den Schmp. 165–166° aufwiesen.

$C_{17}H_{20}N_2O_4$  (316.4) Ber. C 64.59 H 6.37 N 8.85 Gef. C 64.60 H 6.44 N 8.99

IR (KBr): 2980, 1757, 1711, 1376, 1308/30, 1249, 1202, 1129, 1055, 922, 760, 701, 605/cm.

UV ( $CH_3OH$ ): 37950 ( $\epsilon = 270$ ), 38900 (410), 40000 Sch. (550), 46600/cm (16000).

NMR ( $CDCl_3$ ):  $\tau = 2.3-2.8$  (m), 7.33, 7.39, 8.16, 8.41, 8.74.

**1.2-Bis-[2-oxo-5-methyl-1.3-diacetyl-2.3-dihydro-imidazolyl-(4)]-äthan (9):** 0.55 g Anthrachinon und 1.0 g **3b** in 60 ccm Dioxan wurden 21 Stdn. belichtet. Nach Einengen auf ca. 5 ccm kristallisierten 203 mg (20%) farblose Substanz vom Schmp. 210–225° aus, nach Sublimation bei 210°/0.01 Torr Schmp. 220–225°.

$C_{18}H_{22}N_4O_6$  (390.4) Ber. C 55.40 H 5.68 N 14.36

Gef. C 56.01 H 5.67 N 14.75 Mol.-Gew. 359 (dampfdruck-osmometr. in Benzol)

IR (KBr): 2920, 1750, 1718, 1371, 1340, 1245, 952, 755, 581/cm.

UV (Dioxan): 40400/cm ( $\epsilon = 18000$ ).

NMR ( $CDCl_3$ ):  $\tau = 7.07, 7.33, 7.72$ .

**3.10'-Dioxo-2.4-diacetyl-spiro[6-oxa-2.4-diaza-bicyclo[3.2.0]heptan-7.9'(10'H)-phenanthren] (10) und 11-Oxo-10.12-diacetyl-10.11.12.12a-tetrahydro-9aH-imidazo[4.5-b]phenanthro-[9.10-e]-[1.4]dioxin (11a):** 2.1 g **3a** und 2.6 g Phenanthrenchinon in 160 ccm Benzol wurden 17.5 Stdn. durch GWV-Filterglas belichtet. Aus der stark eingeeengten Lösung schieden sich 2.1g farblose Stäbchen (Schmp. 220–235°) ab; durch Aufnehmen des Rückstands der Mutterlauge in Essigester wurden weitere 0.9 g (zus. 64%) gewonnen. Wie NMR-spektroskopisch ermittelt wurde, bestand die Substanz zu 91% aus dem Oxetan **10** und zu 9% aus dem Schönberg-Addukt **11a**. Die wegen der Schwerlöslichkeit beider Substanzen schwierige Trennung wurde folgendermaßen durchgeführt: Durch Auskochen mit wenig Essigester wurden 700 mg

eines 16.5% (NMR-spektroskopisch) **11a** enthaltenden Gemisches gewonnen, das nach Behandlung mit 20 cm siedendem Acetonitril 102 mg rohes **11a** als Rückstand ergab, der nach Sublimation bei  $240^\circ/10^{-5}$  Torr den Zers.-P.  $309-310^\circ$  zeigte.

$C_{21}H_{16}N_2O_5$  (376.4) Ber. C 67.02 H 4.28 N 7.44 Gef. C 66.93 H 4.44 N 7.62

IR (KBr): 1765, 1723, 1646, 1352/66, 1235, 1118, 1082, 880, 758, 725, 603/40/cm.

UV (Dioxan): 27800 ( $\epsilon = 1070$ ), 29200 (920), 30700 (565), 32600 (9700), 33900 (8400), 35600 Sch. (7200), 37000 (15300), 39000 (46000), 39800/cm Sch. (39000).

NMR ( $AsCl_3$ ):  $\tau = 1.2-1.5$  (m);  $1.8-2.1$  (m);  $2.2-2.5$  (m); 3.33, 7.55.

Aus den Mutterlaugen wurde durch fraktionierte Kristallisation das durch **11a** noch geringfügig verunreinigte Oxetan vom Schmp.  $225-226^\circ$  (Zers.) gewonnen. Durch Rekrystallisation aus Acetonitril unter großem Verlust rein erhaltenes Oxetan **10** besaß den Zers.-P.  $220-222^\circ$ .

$C_{21}H_{16}N_2O_5$  (376.4) Ber. C 67.02 H 4.28 N 7.44 Gef. C 67.30 H 4.42 N 7.31

IR (KBr): 1760/68, 1711, 1690, 1598, 1365, 1238/57/76, 1205, 1129, 961, 915, 755, 725, 609/cm.

UV (Dioxan): 30000 ( $\epsilon = 2650$ ), 34100 Sch. (3720), 35600 Sch. (5150), 37500 Sch. (8350), 39400 (24500), 40500/cm (25000).

NMR ( $CD_3SOCD_3$ ):  $\tau = 1.6-2.6$  (m), 3.45 (d,  $J = 6$  Hz); 4.88 (d,  $J = 6$  Hz); 7.14, 8.00.

*11-Oxo-9a.12a-dimethyl-10.12-diacetyl-10.11.12.12a-tetrahydro-9a-H-imidazo[4.5-b]phenanthro[9.10-e]-[1.4]dioxin (11b)*: 3.9 g **3b** und 4.1 g Phenanthrenchinon in 160 ccm Benzol wurden 20 Stdn. durch GWV-Filterglas belichtet, wobei 5.3 g farblose Kristalle ausfielen, nach Einengen weitere 2.2 g (zus. 95%); aus Dioxan oder nach Sublimation bei  $240^\circ/10^{-5}$  Torr Zers.-P.  $271^\circ$ .

$C_{23}H_{20}N_2O_5$  (404.4) Ber. C 68.31 H 4.98 N 6.93 Gef. C 68.05 H 5.23 N 6.88

IR (KBr): 1762, 1722, 1650, 1327/55/70, 1225, 1102, 1032/60, 923, 760, 729, 602/cm.

UV (Dioxan): 27500 ( $\epsilon = 1220$ ), 28900 (1050), 30400 (640), 32300 (9000), 33700 (7600), 35300 Sch. (6400), 36800 (14800), 38800 (43000), 39900/cm Sch. (36000).

NMR ( $AsCl_3$ ):  $\tau = 1.3-1.6$  (m),  $1.7-1.9$  (m),  $2.2-2.5$  (m); 7.58, 7.88.

*11-Oxo-9a.12a-diphenyl-10.12-diacetyl-10.11.12.12a-tetrahydro-9a-H-imidazo[4.5-b]phenanthro[9.10-e]-[1.4]dioxin (11c)*: 4.8 g **3c** und 3.2 g Phenanthrenchinon in 160 ccm Benzol wurden 22 Stdn. durch GWV-Filterglas belichtet, wobei 3.8 g farblose Kristalle vom Schmp.  $231-236^\circ$  ausfielen, aus der Mutterlauge weitere 3.7 g (zus. 95%). Nach zweimaliger Rekrystallisation aus Benzol/Cyclohexan (1:1) Schmp.  $240^\circ$  (Zers.).

$C_{33}H_{24}N_2O_5$  (528.6) Ber. C 74.99 H 4.58 N 5.30 Gef. C 75.23 H 4.88 N 5.14

IR (KBr): 3060, 1754/95, 1731, 1658, 1453, 1357/71, 1321, 1268, 1217, 1191, 1059, 1034, 957, 761, 726, 695, 604, 562/cm.

UV (Cyclohexan): 27750 ( $\epsilon = 1540$ ), 29200 (1280), 30650 (780), 32500 (9600), 33850 (8600), 35500 (7500), 37100 (23000), 39000 (58500), 39900 Sch. (52000), 45000/cm Sch. (46500).

NMR ( $CDCl_3$ ):  $\tau = 1.1-1.5$  (m);  $1.6-1.9$  (m);  $2.2-2.5$  (m); 2.88, 7.57.

*2.4.9-Trioxo-1.3-diacetyl-2.3.3a.3b.4.9.9a.9b-octahydro-1H-naphtho[2'.3':3.4]cyclobut[1.2-d]imidazol (12) und 5.7.9.14.15-Pentaoxo-6.8-diacetyl-5a.5b.6.7.8.8a.8b.9.14.14a.14b.15-dodecahydro-5H-pentapheno[6.7-d]imidazol (13)*: 3.0 g Naphthochinon-(1.4) und 3.0 g **3a** in 160 ccm Benzol wurden 35 Stdn. durch GWV-Filterglas belichtet (das Naphthochinon wurde durch zweimalige Chromatographie an Florisil mit Benzol bis zum Schmp.  $127.5-128^\circ$  gereinigt,

andernfalls wurde kein definiertes Produkt erhalten!). Es fielen 452 mg (10%) feine, farblose Nadeln von **13**, Schmp. 280–285° (Zers.), aus; aus sehr wenig Chloroform (evtl. nach Lösen Zusatz von etwas Äther oder Aceton) schöne quadratische Säulen vom Schmp. 285–290° (Zers.).

$C_{27}H_{20}N_2O_7$  (484.5) Ber. C 66.95 H 4.16 N 5.78

Gef. C 66.85 H 4.08 N 5.80 Mol.-Gew. 473 (dampfdruckosmetr. in  $CHCl_3$ )

IR (KBr): 1765, 1690 (verbreitert nach 1710), 1592, 1370, 1326, 1291, 1247, 1184, 1114, 959, 745/cm.

UV (Dioxan): 28400 Sch. ( $\epsilon = 190$ ), 29700 Sch. (280), 32350 (3750), 31200 (3600), 39500 (18500), 43700/cm (68000).

NMR ( $AsCl_3$  oder  $CDCl_3$ ):  $\tau = 1.8$ – $2.3$  (m); 5.15 (m); 5.82 (t); 6.73 (t); 7.42 (s  $COCH_3$ ). (Ein 100 MHz-Spektrum mit Vergrößerungen brachte keinen weiteren Aufschluß.)

Massenspektrum:  $m/e = 484, 442, 400, 340, 242$  usw.

Die vom 2:1-Addukt befreite Belichtungslösung wurde eingedampft und der Rückstand in wenig Aceton gelöst. Auf Zusatz von etwas Äther kristallisierten 890 mg (15%) farbloses **12** vom Zers.-P. 255–260°; aus sehr wenig Chloroform glänzende Blättchen mit Zers.-P. 265 bis 270°. Eine Reinigung von **12** ist auch durch Chromatographie an Kieselgel mit Benzol/Essigester (2:1) möglich.

$C_{17}H_{14}N_2O_5$  (326.3) Ber. C 62.58 H 4.32 N 8.58

Gef. C 62.60 H 4.28 N 8.50 Mol.-Gew. 326 (dampfdruckosmetr. in  $CHCl_3$ )

IR (KBr): 2945, 1753, 1710 Sch., 1690, 1598, 1360, 1325, 1275, 1249, 1221, 1167, 1123, 984, 902/35, 764, 606/cm.

UV (Dioxan): 32700 ( $\epsilon = 1140$ ), 33500 (1230), 40300 Sch. (9600), 44500/cm (43500).

NMR ( $CDCl_3$ ):  $\tau = 1.7$ – $2.4$  (m, symmetrisch um  $\tau = 2.02$ ); 5.1 (Quasidublett), 6.23 (Quasidublett), 7.41.

Massenspektrum:  $m/e = 326, 284, 242, 168, 158, 126, 84$ .

*3.5.10-Trioxo-2.4.6.7-tetramethyl-9.11-diacetyl-9.11-diaza-tetracyclo[6.3.0.0<sup>2.6</sup>.0<sup>4.7</sup>]undecan* (**14**): 2.0 g *Durochinon* und 2.03 g **3a** in 160 ccm Aceton wurden 157 Stdn. durch GWV-Filterglas belichtet. Die fast farblose Lösung wurde stark eingeeengt; nach längerer Zeit schieden sich 490 mg (12%) farblose Nadeln vom Schmp. 130–140° ab, die nach Chromatographie an Kieselgel (Akt.-St. 1) mit Benzol/Cyclohexan (1:1), später mit reinem Benzol, scharf bei 148° schmolzen.

$C_{17}H_{20}N_2O_5$  (332.4) Ber. C 61.44 H 6.07 N 8.43

Gef. C 61.34 H 6.01 N 8.54 Mol.-Gew. 335 (dampfdruckosmetr. in Benzol)

IR (KBr): 2960/20, 1802, 1755, 1711, 1493, 1363/49, 1309, 1271, 1237, 988, 914, 749, 611/cm.

UV (Dioxan): 32900 ( $\epsilon = 158$ ), 37100 Sch. (158), 45300/cm (11250).

NMR ( $CDCl_3$ ):  $\tau = 4.88$  (d,  $J = 9.5$  Hz); 5.47 (d,  $J = 9.5$  Hz); 7.46; 7.51; 8.54; 8.78; 8.81; 8.95.

Massenspektrum:  $m/e = 332, 290, 262, 248, 136$  usw.

*3.4'-Dioxo-1.5.1'.2'.3'.5'-hexamethyl-2.4-diacetyl-spiro[6-oxa-2.4-diaza-bicyclo[3.2.0]heptan-7.6'-bicyclo[3.1.0]hexen-(2')]* (**15**): 2.0 g *Durochinon* und 2.35 g **3b** in 160 ccm Aceton



wurden 101 Stdn. durch GWV-Filterglas belichtet. 3.9 g des Eindampfrückstandes wurden an Kieselgel chromatographiert. Mit Benzol wurden sofort 1.70 g (39%) einer fast farblosen kristallinen Fraktion mit Schmelzbereich 130–190° (Gemisch von Stereoisomeren?) eluiert, danach mit Essigester 1.30 g eines pulvrigen Harzes (Copolymerisat aus Durochinon und **3b**). Die dünn-schichtchromatographisch (Kieselgel G, Benzol/Essigester 1 : 1) einheitlichen Kristalle wurden an Kieselgel mit Benzol, dann mit Benzol/Essigester (6 : 1), chromatographiert. Von den Fraktionen, die praktisch übereinstimmende IR-Spektren zeigten, wurde die bei 178–184° schmelzende näher untersucht.

$C_{19}H_{24}N_2O_5$  (360.4) Ber. C 63.32 H 6.71 N 7.77

Gef. C 63.12 H 6.85 N 7.75 Mol.-Gew. 346 (dampfdruckosmometr. in Benzol)

IR (KBr): 2920, 1767, 1718/10, 1686, 1634, 1375, 1319/28, 1260, 1121, 1043, 902, 756, 600/cm.

UV und NMR ( $CDCl_3$ ): siehe allgem. Teil.

Massenspektrum:  $m/e$  = 360, 318, 276, 196, 154, 136, 112.

*3-Oxo-1.5-dimethyl-7-äthyl-7-phenyl-6-oxa-2.4-diaza-bicyclo[3.2.0]heptan* (**16**): 10.0 g **3b** und 10.0 g *Propiophenon* in 160 ccm Aceton wurden 22 Stdn. belichtet. Durch Chromatographie des Eindampfrückstandes an Kieselgel mit Cyclohexan, dann mit Cyclohexan/Benzol (3 : 1) wurden 3.35 g (20%) farblose sublimierbare Nadeln erhalten; nach Rekristallisation aus Cyclohexan Schmp. 170–171°.

$C_{18}H_{22}N_2O_4$  (330.4) Ber. C 65.48 H 6.71 N 8.48 Gef. C 65.50 H 6.70 N 8.54

IR (KBr): 2935/65, 1760, 1700, 1375, 1309, 1260, 1200, 1112, 930/47, 756/69, 711, 601/cm.

UV (Cyclohexan): 38000 ( $\epsilon$  = 470), 38900 (650), 39900/cm (740).

NMR ( $CDCl_3$ ):  $\tau$  = 2.3–2.7 (m); 7.32; 7.38; 8.06 (Quadruplett,  $J$  = 7 Hz); 8.15; 8.75; 9.44 (t,  $J$  = 7 Hz).

*2.5-Dioxo-1.3.4.6-tetraacetyl-perhydro-cyclobuta[1.2-d:3.4-d']diimidazol* (**17a**): 3.0 g **3a** in 170 ccm Aceton wurden 80 Stdn. belichtet; 1.27 g farbloser, feinkristalliner Niederschlag vom Zers.-P. 297–304° waren ausgefallen. Weitere 70stdg. Belichtung brachte weitere 45 mg (zus. 44%). Durch Eindampfen der Mutterlauge wurde nur Harz (Schmelzbereich 125–145°) gewonnen. Nach Rekristallisation des sehr schwerlöslichen Niederschlags aus viel Acetonitril Zers.-P. 298–302°.

$C_{14}H_{16}N_4O_6$  (336.3) Ber. C 50.00 H 4.80 N 16.66

Gef. C 50.07 H 4.86 N 16.49 Mol.-Gew. 333 (dampfdruckosmometr. in Pyridin)

IR (KBr): 1761, 1714, 1369, 1260/95, 1206, 1127, 1032, 989, 900, 755, 610/cm.

UV (Dioxan): 45000/cm ( $\epsilon$  = 20200).

NMR ( $AsCl_3$ ):  $\tau$  = 5.30; 7.41.

Massenspektrum:  $m/e$  = 168, 126, 84, 43 (prakt. identisch mit dem Spektrum des Monomeren **3a**).

Unter sonst gleichen Bedingungen ergaben:

- 3.0 g **3a** in 170 ccm Dicyclopropylketon in 117 Stdn. 820 mg **17a** (27%).
- 1.7 g **3a** und 11.0 g *Propiophenon* in 160 ccm Benzol in 142 Stdn. 56 mg **17a** (3.3%).
- 4.2 g **3a** und 10.7 g *Propiophenon* in 160 ccm Aceton in 245 Stdn. ca. 1 g **17a** (24%).
- Belichtung von **3a** in reinem *Propiophenon* ergab nur Spuren von **17a**. (Es wurde jeweils so lange belichtet, bis dünn-schichtchromatographisch kein **3a** mehr in der Lösung nachzuweisen war.)

*2.5-Dioxo-perhydro-cyclobuta[1.2-d:3.4-d']diimidazol (17b)*: 450 mg **17a** und 370 mg *Kaliumcarbonat* p. a. wurden 2 Stdn. in 15 ccm Äthanol + 5 ccm Wasser unter Rückfluß erhitzt. Nach vollständiger Auflösung fielen in der Hitze 220 mg (98%) aus. Aus 25 ccm Wasser 170 mg seidenglänzende Nadeln, Sublimation ab 370°, Zers. ab 380°.

$C_6H_8N_4O_2$  (168.2) Ber. C 42.86 H 4.80 N 33.32

Gef. C 42.84 H 5.15 N 33.12 Mol.-Gew. 165 (dampfdruckosmetr. in Wasser)

IR (KBr): 3290, 3060, 1677, 1458, 1310, 1271, 1203, 1107, 982, 844/25, 730/65, 662/cm.

UV (Wasser): Absorptionskante bei 44000/cm;  $\epsilon$  (bei 48000/cm) = 1900.

NMR ( $CD_3SOCD_3$  bei 120°):  $\tau$  = 3.63 (breit); 6.05.

Massenspektrum:  $m/e$  = 84, 56, 43, 28 (Spektrum des Monomeren **1a**).

*3-Oxo-6.7-dimethyl-2.4-diacetyl-2.4-diaza-bicyclo[3.2.0]heptan-dicarbonensäure-(6.7)-anhydrid (18a)*: 1.3 g *Dimethylmaleinsäureanhydrid* (DMSA), 1.8 g **3a** und 150 mg *Thioxanthon* in 55 ccm Benzol schieden nach 18stdg. Belichtung 1.4 g eines farblosen Niederschlags aus (nach Analyse 30% DMSA-Dimeres und 70% **18a**), der sich durch Chromatographie an Kieselgel mit Benzol auftrennen ließ. Einengen der filtrierten Belichtungslösung ergab weitere 900 mg (Gesamtausbe. 60%) **18a**, Schmp. 209–210°, nach Sublimation (180°/0.03 Torr) Schmp. scharf bei 210°.

$C_{13}H_{14}N_2O_6$  (294.3) Ber. C 53.06 H 4.80 N 9.52

Gef. C 52.97 H 4.86 N 9.60

IR (KBr): 1850, 1787, 1760, 1709, 1360, 1300, 1265, 1221, 1129, 966, 926, 743, 625/cm.

UV (Dioxan): 44700/cm ( $\epsilon$  = 9700).

NMR ( $CDCl_3$ ):  $\tau$  = 5.26; 7.48; 8.43.

*3-Oxo-2.4-diacetyl-2.4-diaza-bicyclo[3.2.0]heptan-dicarbonensäure-(6.7)-anhydrid (18b)*: 2.1 g **3a**, 1.3 g *Maleinsäureanhydrid* und 1.0 g *Xanthon* in 170 ccm Aceton wurden 65 Stdn. belichtet. Anschließend wurde stark eingeengt, wobei sich 150 mg *Xanthon* abschieden. Nach vorsichtigem Verdünnen des Filtrats mit Äther kristallisierten 470 mg (14%) farblose Substanz vom Zers.-P. 279–290° aus, die nach Sublimation (210°/0.05 Torr) Zers.-P. 290–293° zeigte.

$C_{11}H_{10}N_2O_6$  (266.2) Ber. C 49.63 H 3.79 N 10.52 Gef. C 49.41 H 4.02 N 10.40

IR (KBr): 1869, 1782/64, 1690, 1363, 1278, 1225/43, 1128, 1066, 983, 920, 890, 748, 603/cm.

NMR ( $CD_3CN$ ):  $\tau$  = 5.13; 4.31; 7.51.

[220/67]