

Guido Steffan

Photochemie der Δ^4 -Imidazolinone-(2), II¹⁾

Lichtreaktionen des 1.3-Diphenyl- Δ^4 -imidazolinons-(2)

Aus dem Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abt. Strahlenchemie, Mülheim-Ruhr
(Eingegangen am 16. Mai 1968)

1.3-Diphenyl- Δ^4 -imidazolinon-(2) (**1**) bildet photochemisch Cycloaddukte mit Benzophenon, Dimethylmaleinsäureanhydrid und Phenanthrenchinon. Mit letzterem entsteht neben dem Schönberg-Addukt in einer neuartigen Reaktion das Spiro-dioxol **6**. In Aceton und Benzol dimerisiert **1** zum Dimeren **3** mit Cyclobutanstruktur, während es bei direkter Anregung unter CO-Eliminierung über die Stufe des Glyoxal-dianils verharzt.

Am Beispiel der 1.3-Diacetyl- Δ^4 -imidazolinone-(2) wurde gezeigt¹⁾, daß Δ^4 -Imidazolinone durch *N*-Acylierung Photoreaktionen zugänglich gemacht werden können. Ob auch andere *N*-Substituenten eine entsprechende Wirkung ausüben, wurde am 1.3-Diphenyl- Δ^4 -imidazolinon-(2) (**1**) untersucht, welches aus Anilin mit Chloracetaldehyd-diäthylacetal in Gegenwart von Hydrogencarbonat, Addition von Phenylisocyanat an das entstandene *N*-Phenylaminoacetal und nachfolgende Cyclisierung des Ureidoacetals mit Säure dargestellt wurde.

Photolyse

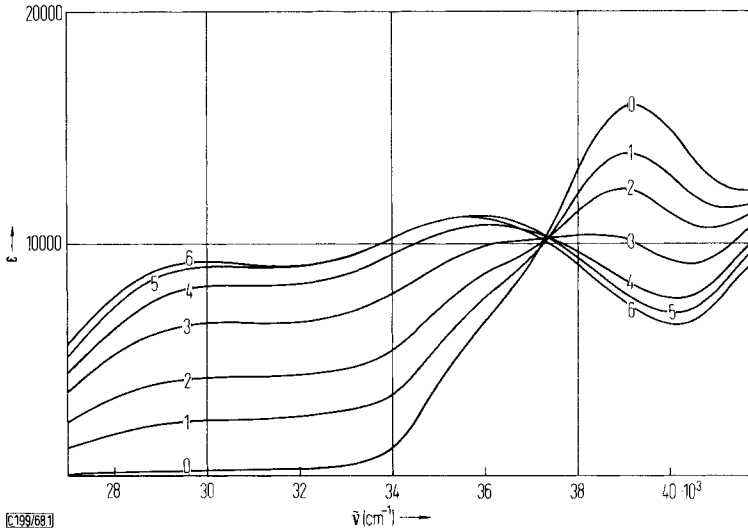
Die direkte Belichtung von **1** in Dioxan durch Quarz im Rahmen einer reaktions-spektroskopischen Untersuchung zeigte (s. Abbild.), daß in wahrscheinlich glatter Reaktion (isosbestischer Punkt bei $\tilde{\nu} = 37300/\text{cm}$; $\epsilon = 10200$) aus **1** ($\tilde{\nu}_{\text{max}} = 39200/\text{cm}$; $\epsilon = 16000$) eine neue Substanz **2** ($\tilde{\nu}_{\text{max}} = 30000/\text{cm}$ und $35900/\text{cm}$; ϵ ca. 9200 bzw. 11200; $\tilde{\nu}_{\text{min}} = 40100/\text{cm}$, ϵ ca. 6400) entsteht, die relativ lichtstabil ist. Bei Belichtung im präparativen Maßstab wurde eine kontinuierliche CO-Abspaltung beobachtet, aber nur Harz erhalten.

In Analogie zur Photoreaktion des 1.3-Dicyclohexyl- Δ^4 -imidazolinons-(2), welches bei Belichtung zu 82% in das erwartete *N,N'*-Dicyclohexyl-glyoxaldiimid übergeht²⁾, wurde für die nicht isolierbare Substanz **2** die Struktur des Glyoxal-dianils angenommen. Hierfür spricht auch der Umstand, daß *N,N'*-Dicyclohexyl-glyoxaldiimid aus Glyoxal und Cyclohexylamin leicht zugänglich ist³⁾, die Reaktion von Glyoxal mit Anilin aber nur zu Harzen führt. Vielleicht ist das Dianil des Glyoxals in sehr verdünnter Lösung einige Zeit beständig.

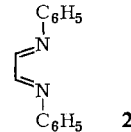
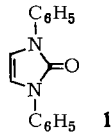
¹⁾ I. Mittel.: G. Steffan und G. O. Schenck, Chem. Ber. 100, 3961 (1967).

²⁾ G. Steffan, Publikation in Vorbereitung.

³⁾ L. Horner und E. Jürgens, Chem. Ber. 90, 2184 (1957).

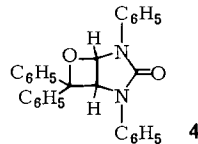
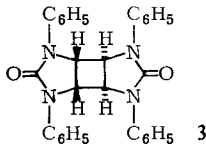


Reaktionsspektroskopie von 1,3-Diphenyl- Δ^4 -imidazolinon-(2) (**1**) ($c = 5 \cdot 10^{-5}$ Mol/l) in Dioxan (Kurven 0–6 nach 0, 30, 60, 120, 240, 360 und 600 Sek. Belichtung)



Photodimerisation

Während **1** in Dioxan oder Cyclohexan auch nicht spurenweise dimerisierte, ergab die Belichtung in Aceton (= Lösungsmittel und Sensibilisator) zu 13.5% das Dimere **3** mit Cyclobutanstruktur. Restliches **1**, welches in Aceton-Lösung auch noch direkt angeregt wird, zersetzte sich wohl wie bei der unsensibilisierten Belichtung.



In Benzol mit 5% Aceton wurden 23.5% des Dimeren erhalten, in Dicyclopropylketon nur 1.2%, mit Acetophenon in Benzol 0.3%. Xanthon und Propiophenon waren als Sensibilisatoren erfolglos. Die hohe Dimeren-Ausbeute in Benzol/Aceton beruht wohl auf der Lichtfilterwirkung des Benzols, die **1** und **3** vor direkter Anregung schützt.

Die Belichtung von **1** in reinem Benzol ergab erst dann das Dimere (3% Ausbeute), als nahezu monochromatisch (Srinivasan-Reaktor) in das Absorptionsmaximum des Benzols bei 39400/cm eingestrahlt und damit die direkte Belichtung von **1** weit-

gehend ausgeschaltet wurde. Wesentlich günstiger war hier die ^{60}Co - γ -Bestrahlung, die bis zu 16% Dimeres lieferte.

Die Röntgenstrukturanalyse des durch Aceton-Sensibilisierung erhaltenen Dimeren **3** (Raumgruppe $P2_1/C$; Zelldaten: $a = 12.6$, $b = 8.4$, $c = 11.3$, $\beta = 96^\circ$; 2 Moll. pro Elementarzelle; Dichte: 1.320) zeigte, daß **3** zentrosymmetrisch ist, also *cis-trans-cis*-Struktur besitzt.

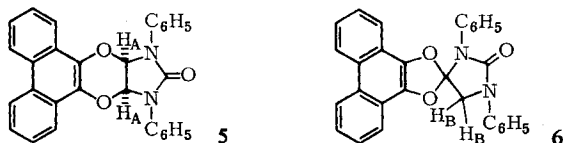
Belichtungen von **1** in Butylbromid ergaben wie beim Diacetylimidazolinon kein Dimeres; lediglich zwei Isomere mit der Summenformel $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2$ ($M^+ = 460$) und komplizierter, nicht völlig geklärter Struktur wurden isoliert.

Additionsreaktionen

Belichtung von Benzophenon durch GWC-Glas in Gegenwart einer äquimolaren Menge von **1** ergab zu 44% das Oxetan **4**, das beim Schmelzen teilweise zu den Ausgangskomponenten rückspaltete. Belichtung durch Jenaer Glas führte wegen der Lichtempfindlichkeit von **1** nicht zur Bildung von **4**; auch ein Benzophenon-Überschuß war ungünstig.

Mit Thioxanthon und *m*-Nitro-acetophenon wurden neben den Ausgangsprodukten nur Harze erhalten. Fluorenon ergab neben Harzen ca. 1% Oxanilid, vermutlich durch Sensibilisierung der Photooxydation von **1** durch Sauerstoffspuren.

Während Anthrachinon, Naphthochinon und Durochinon mit **1** nur zu Harzen reagierten, addierte **1** Phenanthrenchinon zum Schönberg-Addukt **5** (60% Ausbeute). Daneben entstand in einer bemerkenswerten neuartigen Reaktion, über die bereits in anderem Zusammenhang berichtet wurde⁴⁾, das Dioxol **6** (6.2% Rohausbeute).



Die spektroskopischen Daten von **5** und **6** sind in der folgenden Tabelle angegeben:

Spektrale Differenzen zwischen **5** und **6**

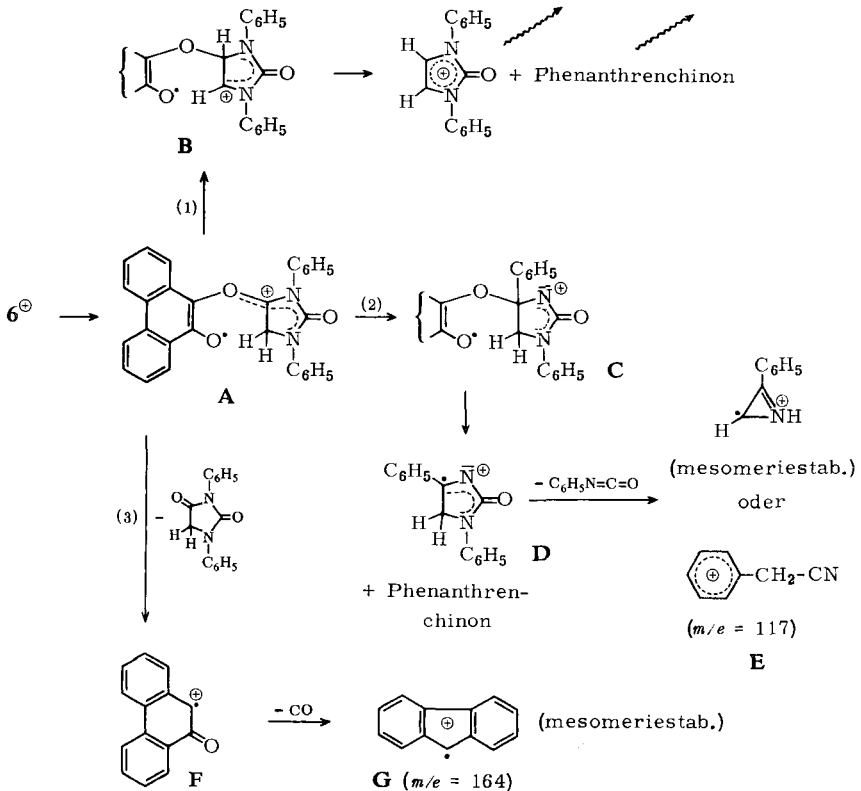
	IR (KBr) $\bar{\nu}_{\text{C}=\text{C}}$	UV (Dioxan) 1. Abs.-Maximum	NMR (CD_3SOCD_3)
5	1650/cm	27 700/cm ($\epsilon = 1400$)	$\tau_{\text{H}_\text{A}} = 2.94$
6	1670/cm	26 150/cm ($\epsilon = 1650$)	$\tau_{\text{H}_\text{B}} = 5.23$

Da die Massenspektren nahezu gleich sind und im wesentlichen Rückspaltung zu Phenanthrenchinon und **1** erkennen lassen, war in **6** zunächst ebenfalls ein Dioxen, und zwar das Produkt einer *trans*-Addition von Phenanthrenchinon an **1**, vermutet worden; der starke Unterschied in den chemischen Verschiebungen von H_A und H_B ließ dies jedoch zweifelhaft erscheinen.

⁴⁾ S. Farid, D. Hess, G. Pfundt, K.-H. Scholz und G. Steffan, Chem. Commun. 1968, 638.

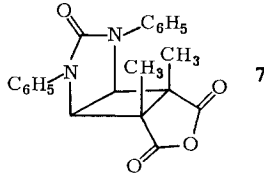
Mit Hilfe eines 220 MHz-NMR-Spektrums wurde gezeigt, daß entsprechende Protonen im Phenanthrenteil von **6** paarweise gleich sind, so daß der Phenanthrenteil von **6** eine Symmetrieebene wie in **5** besitzt, daß aber die Phenylreste an den N-Atomen von **6** nicht gleichartig sind. Die ^{13}C -Satelliten (Dublett: ^{13}C -H-Kopplung $J = 145$ Hz) des H_B -Signals von **6** sind nicht weiter aufgespalten, wie es für vicinale Protonen zu erwarten wäre. Somit bleibt nur eine geminale Stellung der beiden Protonen übrig, die auch mit der beobachteten Verschiebung zu höherer Feldstärke übereinstimmt. Der Vergleich mit ähnlichen Dioxolen⁴⁾ erhärtet dies.

Das Massenspektrum von **5** entspricht bis auf den Molekülpeak praktisch einer Überlagerung der sehr einfachen Spektren von **1** und Phenanthrenchinon; **6** zeigt zusätzlich außer einigen Fragmenten von sehr geringer Intensität zwischen den Massenzahlen 236 und 444 nur die Massen 117 und 164 in seinem Spektrum, dessen Entstehung durch folgendes Schema angedeutet sei:



Bei der Fragmentierung von **6** scheint **A** das primäre Zwischenprodukt zu sein, das 1) durch Wasserstoffwanderung, 2) durch Phenylwanderung und 3) durch Eliminierung von Diphenylhydantoin abreagieren kann. Weg 1 ist gewissermaßen die Umkehrung der Bildung von **6**.

Während die sensibilisierte Addition von Maleinsäureanhydrid an **1** nicht gelang, ließ sich Dimethylmaleinsäureanhydrid mit Thioxanthon als Sensibilisator glatt (Ausbeute 90%) zum Cyclobutanderivat **7** addieren. Die *cis-trans-cis*-Struktur von **7** geht aus der Verschiebung der NMR-Signale der Methylgruppen zu höherem Feld im Vergleich mit den entsprechenden Signalen des Addukts aus Dimethylmaleinsäureanhydrid und 1.3-Diacetyl-imidazolinon¹⁾ hervor.



Schlußbetrachtung

1.3-Diphenyl-imidazolinon (**1**) zeigt keine Phosphoreszenz; seine Triplettenergie kann daher nicht durch Messung bestimmt werden. Nach den Reaktionen, die mit den verschiedenen Sensibilisatoren erhalten wurden, muß sie jedoch auf 70—75 kcal/Mol geschätzt werden und entspricht damit etwa der des 1.3-Diacetyl-imidazolinons¹⁾. Die im Vergleich zu letzterem geringeren Reaktionsmöglichkeiten und schlechteren Ausbeuten sind wenigstens teilweise auf die Lichtempfindlichkeit von **1** und seine längerwellige Absorption zurückzuführen, die auf der Diphenylharnstoffstruktur beruht und daher im Gegensatz zum Diacetylimidazolinon auch nach Absättigung der C=C-Doppelbindung des Imidazolinonsystems erhalten bleibt.

Herrn Dr. *Walz* von den Farbenfabriken Bayer sei auch an dieser Stelle für die Aufnahme des 220 MHz-Spektrums bestens gedankt, Herrn Dr. *J. Leitich* ebenso für die Unterstützung bei der Diskussion des Spektrums. Herrn Dr. *C. Krüger* danke ich für die Röntgenstrukturanalysen.

Beschreibung der Versuche

Belichtungen und Charakterisierung der Produkte erfolgten, wie früher beschrieben¹⁾.

Verwendete Filtergläser: GWV (undurchlässig oberhalb von 27600/cm); GWC (undurchlässig oberhalb von 30000/cm).

1.3-Diphenyl- Δ^4 -imidazolinon-(2) (**1**): 304 g Chloracetaldehyd-diäthylacetal wurden mit 600 g Anilin, 200 ccm Toluol, 168 g feingepulvertem NaHCO₃ und 10 g KJ in einem 2-l-Zweihalskolben mit Wasserabscheider und Rückflußkühler unter heftigem Rühren 17 Stdn. zum Sieden erhitzt; ohne den Hydrogencarbonat-Zusatz wurden nur Harze erhalten! Nach Abkühlung wurde vom NaCl abgesaugt, mit etwas Benzol nachgewaschen, mit 200 ccm konz. Natronlauge ausgeschüttelt und mit K₂CO₃ getrocknet. Nach Abdestillieren der Lösungsmittel und des überschüss. Anilins über eine kurze Vigreux-Kolonnen i. Wasserstrahlvak. wurde das *N*-Phenylaminoacetal destilliert: Sdp._{0,3} 110—115°, Ausb. 287 g (70%).

Die weitere Umsetzung folgte analogen Vorschriften von *Duschinsky*⁵⁾ und *Luckenbaugh*⁶⁾. Zu 74 g Phenylisocyanat in 100 ccm trockenem Benzol wurden unter Rühren 128 g *N*-Phenyl-

⁵⁾ Hoffmann la Roche Inc. (Erf. *R. Duschinsky*), Amer. Pat. 2 707 186 (1955), C. A. **50**, 5765 f (1956); Roche Products Ltd., Engl. Pat. 751 557 (1956), C. A. **51**, 4441 c (1957),

⁶⁾ E. J. du Pont de Nemours & Co. (Erf. *R. W. Luckenbaugh*), Amer. Pat. 3 133 079 (1964), C. A. **61**, 3118 a (1964).

aminoacetaldehyd-diäthylacetal in 150 ccm Benzol schnell eingetroppt, 2 Stdn. zum Sieden erhitzt und das Benzol anschließend abdestilliert. Das zurückbleibende Harnstoffderivat wurde ohne weitere Reinigung in 600 ccm Äthanol und 190 ccm 2*n* HCl gelöst und 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Man engte auf knapp die Hälfte ein, kühlte ab und isolierte 133 g (92%) schwach bräunlicher Kristalle, die nach Vakuumsublimation (165°/0.05 Torr) ein farbloses Produkt lieferten. Schmp. 197–199°.

$C_{15}H_{12}N_2O$ (236.3) Ber. C 76.25 H 5.12 N 11.86 Gef. C 76.07 H 5.19 N 12.01

IR (KBr): 1680, 1600, 1504, 1429, 1286, 1232, 920/10, 754/66, 690, 654/cm.

UV (Cyclohexan): 38900 ($\epsilon = 12200$); 44500/cm (8800). (Dioxan): 39200 ($\epsilon = 16400$); 43800/cm (12600). (CH₃OH): 40900/cm ($\epsilon = 16000$).

NMR (CDCl₃): $\tau = 2.2-2.8$ (m); 3.28 (s).

Massenspektrum: *m/e* = 236, 207, 118 (Doppelion!), 105, 104, 77.

Photolyse von 1: Das Reaktionsspektrum wurde bestimmt durch Belichtung einer $5 \cdot 10^{-5}$ *m* Dioxan-Lösung von **1** in einer 1-cm-Quarzküvette (Argon-Atmosphäre) mit einem Philips-HPK 125W-Quecksilberhochdruckbrenner durch eine Quarzoptik und Aufnahme des UV-Spektrums der Lösung in den in der Abbild. angegebenen Zeitabständen.

Die präparativen Photolysen wurden mit einer Quecksilberniederdrucklampe (Vycor) der Fa. Gränzel, Karlsruhe, ausgeführt (Argon-Atmosphäre, Wasserkühlung, Magnetührer). Bei Belichtung von 2.4 g **1** in 450 ccm Dioxan wurden in 16.3 Stdn. 270 ccm Gas entwickelt (massenspektrometrisch als CO identifiziert). Bei dieser und anderen Belichtungen mit unvollständigem Umsatz (kürzere Belichtungsdauer) konnten auch unter schonendsten Bedingungen neben geringen Harzmengen weder durch Kristallisation noch durch Chromatographie definierte Reaktionsprodukte erhalten werden. (In einigen Fällen wurden geringe Mengen Anilin nachgewiesen.)

2.5-Dioxo-1.3.4.6-tetraphenyl-perhydro-cyclobuta[1.2-d:3.4-d']diimidazol (**3**)

a) *Durch Keton-Sensibilisierung*: 1.0 g **1** in 250 ccm Aceton wurden 20 Stdn. durch Solidexglas belichtet; danach waren 135 mg (13.5%) farblose, sehr schwerlösliche Kristalle vom Schmp. 370–372° ausgefallen. (Die Mutterlauge enthielt praktisch kein weiteres Produkt.) Nach Sublimation bei 280°/10⁻³ Torr oder Auflösen in viel Acetonitril und Einengen Schmp. 372–373° (unzers., geschloss. Rohr).

$C_{30}H_{24}N_4O_2$ (472.6) Ber. C 76.25 H 5.12 N 11.86

Gef. C 75.92 H 5.26 N 11.95

Mol.-Gew. 514 (ebullioskop. in Anilin)

IR (KBr): 3065, 1707, 1600, 1500, 1412, 1310, 1180, 745, 689, 652, 625/cm.

UV (Dioxan): 37800/cm ($\epsilon = 56000$).

NMR (AsCl₃): $\tau = 2.70$ (s); 5.11 (s).

Massenspektrum: ident. mit dem von **1**.

1.2 g **1** in 190 ccm Benzol + 10 ccm Aceton 73 Stdn. belichtet, ergaben 138 mg Niederschlag von **3** und beim Einengen der Lösung auf 10 ccm weitere 146 mg (Gesamtausbeute 23.5%).

Belichtung von 0.5 g **1** in 80 ccm Dicyclopropylketon ergab nach 38 Stdn. 6 mg Niederschlag von **3**.

Einengen der Lösung von 1.18 g **1** in 180 ccm Benzol + 5 g Acetophenon auf 10 ccm nach 53 Stdn. Belichtung durch GWC-Glas ergab 45 mg Kristallisat, das nach fraktionierter Sublimation 3 mg **3** zurückließ.

b) *Durch Benzol-Sensibilisierung*: 710 mg **1** in 100 ccm Benzol wurden 94 Stdn. im Innenfeld einer ^{60}Co - γ -Quelle bestrahlt (Aktivität der Quelle 17340 C, Innenfeld-Leistung 4.63 Mrad-Stde.). Es wurden 114 mg (16%) **3** vom Schmp. 366–370° erhalten, nach Rekrystallisation aus Acetonitril (wie oben) Schmp. 368–371° (im geschlossenen Rohr).

Belichtung von 0.5 g **1** in 160 ccm Benzol in einem Quarzgefäß mit Hilfe eines Srinivasan-Reaktors (2537 Å) für 5.2 Stdn. ergab nach Einengen auf 10 ccm 15 mg **3**.

Die durch Belichtung in Aceton bzw. Benzol erhaltenen Dimerisationsprodukte zeigen deutliche Unterschiede in der Flüchtigkeit und der Löslichkeit. Das Acetonprodukt sublimiert ab 280°, das Benzolprodukt erst oberhalb von 340°; das Acetonprodukt ist besser löslich; aus Nitrobenzol wurden zwecks Röntgenstrukturanalyse durch sehr langsames Abkühlen dünne Rhomben von 5 mm Kantenlänge erhalten; das Benzolprodukt lieferte stets nur winzige Kristalle derselben Form. Durch eine Pulveraufnahme erwiesen sich beide Produkte jedoch als identisch. Auch IR-, UV-, NMR- und Massenspektren sowie die analytischen Daten sind gleich, der Misch-Schmp. zeigt keine Depression und Versuche zur gegenseitigen Umwandlung durch Kristalle mißlingen. Daher liegt weder geometrische Isomerie noch Dimorphie vor. Vermutlich bewirken Spuren einer im Benzolprodukt enthaltenen, sehr hartnäckig anhaftenden Verunreinigung ähnlich wie beim Diacetylimidazolion-Dimeren¹⁾ die beobachteten Unterschiede.

Belichtung von 1 in Butylbromid: 1.0 g **1** in 220 ccm *n*-Butylbromid wurden 300 Stdn. durch GWC-Glas belichtet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels und Aufnehmen des Rückstandes in Äther/Aceton kristallisierten 45 mg zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Schmp. 264–266°. Die eingeeengte Mutterlauge ergab nach längerem Aufbewahren 100 mg schwerer Kristalle vom Schmp. 233–237°, nach Rekrystallisation aus Aceton/Petroläther (50/70) Schmp. 243–244°. Beide Substanzen weisen praktisch gleiche Massenspektren und fast identische IR-Spektren auf. Die letztere wurde genauer untersucht:

Massenspektrum: $m/e = 460, 356, 340(1), 327(8), 253, 236, 209, 207, 105, 104, 93, 77$ usw.

Durch hochauflösende Massenspektrometrie (AEI MS 902):

460: $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2$; 356: $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}_2$; 340: $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}$; 327: $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}$; 236: $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$.

IR (KBr): 3040, 1765, 1712, 1600, 1500, 1412, 1272, 1145, 1045, 747, 686/cm.

UV (Dioxan): 41900/cm ($\epsilon = 30000$).

NMR (CD_3SOCD_3): $\tau = 2.2\text{--}3.1$ (m); 3.26 (d, $J = 7.3$ Hz); 3.56 (d, $J = 7.3$ Hz); 3.60 (d, $J = 4.1$ Hz); 3.78 (d, $J = 4.1$ Hz).

3-Oxo-2.4.7.7-tetraphenyl-6-oxa-2.4-diaza-bicyclo[3.2.0]heptan (4): 1.18 g **1** und 0.91 g *Benzophenon* in 170 ccm Benzol wurden durch GWC-Glas 45 Stdn. belichtet. Aus dem in Äther aufgenommenen Eindampfrückstand kristallisierten 871 mg **4** mit einem Schmelzbereich von 142–155° (Zers.), aus dem Filtrat weitere 47 mg, Gesamtausbe. 44%. Nach Rekrystallisation aus Äther Schmp. 157–163° (teilweise Zers. unter Abspaltung von Benzophenon).

$\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$ (418.5) Ber. C 80.36 H 5.30 N 6.69

Gef. C 80.24 H 5.35 N 6.85

Mol.-Gew. 388 (dampfdruckosmetr. in Benzol)

IR (KBr): 1723, 1600, 1497, 1402, 1300, 1225, 932, 750, 692/cm.

UV (Dioxan): 38800/cm ($\epsilon = 28000$).

NMR (CDCl_3): $\tau = 2.2\text{--}3.1$ (m); 3.29 (d, $J = 6.2$ Hz); 4.36 (d, $J = 6.2$ Hz).

Massenspektrum: $m/e = 418, 400, 341, 236, 207, 182, 152, 118, 104/5, 77$.

11-Oxo-10.12-diphenyl-10.11.12.12a-tetrahydro-9aH-imidazo[4.5-b]phenanthro[9.10-e][1.4]-dioxin (5) und 1'.3'-Diphenyl-spiro[phenanthro[9.10-d][1.3]dioxol-2.4'-imidazolidinon-(2') (6): 2.36 g **1** und 2.2 g *Phenanthrenchinon* in 220 ccm Benzol wurden 4.9 Stdn. durch GWV-Glas belichtet. Der entstehende Niederschlag von **5** wurde mit der beim Einengen der Mutterlauge auf 20 ccm erhaltenen zweiten Fraktion vereinigt (Ausb. 2.65 g = 60%). Der Schmp. von 258–260° (Zers.) konnte durch Rekrystallisation nicht erhöht werden.

$C_{29}H_{20}N_2O_3$ (444.5) Ber. C 78.36 H 4.54 N 6.30

Gef. C 78.47 H 4.41 N 6.44

Mol.-Gew. 431 (dampfdruckosmometr. in Pyridin)

IR (KBr): 1733, 1650, 1600, 1502, 1412/1396, 1328, 1282, 1096, 1026, 887, 745/55, 686/cm.

UV (Dioxan): 27700 ($\epsilon = 1400$), 29100 (1300), 30600 (950), 32400 (12000), 33700 (10500), 35500 Sch. (9500), 37000 Sch. (21000), 39200 (72000), 40300/cm (77000).

NMR (CD_3SOCD_3): $\tau = 2.2-2.7$ (m); 2.94 (s); ($AsCl_3$): $\tau = 1.3-1.5$ (m); 2.05–2.8 (m); 3.40 (s). (Das erste Multipllett ist in CD_3SOCD_3 wegen der Schwerlöslichkeit der Substanz nicht zu erkennen.)

Massenspektrum: $m/e = 444, 236, 207, 180, 152, 104/105, 77$.

Der Eindampfückstand der Mutterlauge von **5** wurde mit 45 ccm Äther in drei Portionen ausgekocht. Aus dem Filtrat kristallisierten nach 2 Tagen 275 mg (6.2%) gelbliche Kristalle von **6** mit Schmelzbereich 180–195°. Nach Rekrystallisation aus Cyclohexan und 2stdg. Trocknen i. Vak. bei 100° (wegen des hartnäckig zurückgehaltenen Cyclohexans!) wurden 214 mg farblose Nadeln vom Schmp. 198–200° erhalten.

$C_{29}H_{20}N_2O_3$ (444.5) Ber. C 78.36 H 4.54 N 6.30

Gef. C 78.12 H 4.60 N 6.35

Mol.-Gew. 442 (dampfdruckosmometr. in Benzol)

IR (KBr): 1735, 1670, 1600, 1500, 1455/65, 1405, 1370, 1317, 1223, 1180, 1117, 1058, 1030, 815, 750, 686/cm.

UV (Dioxan): 26150 ($\epsilon = 1650$), 27500 (1450), 28900 (900), 31000 (12000), 32400 (10000), 33700 Sch. (5500), 36800 Sch. (22000), 38600 (56000), 39800/cm (59000).

NMR (CD_3SOCD_3): $\tau = 1.1-1.35$ (m); 2.0–3.0 (m); 5.23 (s); ($CDCl_3$): $\tau = 1.3-1.5$ (m); 2.0–2.3 (m); 2.3–3.0 (m); 5.47 (s).

Massenspektrum: $m/e = 444, (268), 236, 207, 180, 164, 152, 117, 104/105, 77$.

3-Oxo-6.7-dimethyl-2.4-diphenyl-2.4-diaza-bicyclo[3.2.0]heptan-dicarbonsäure-(6.7)-anhydrid (7): 2.5 g **1**, 1.26 g *Dimethylmaleinsäureanhydrid* und 0.3 g *Thioxanthon* in 180 ccm Benzol wurden 20.7 Stdn. durch GWC-Glas belichtet, wobei 2.33 g farbloser Niederschlag ausfielen (Schmp. 250–254°); durch Einengen der Mutterlauge wurden weitere 919 mg (Schmp. 250–257°) von **7** erhalten (Gesamtausb. 90%). Rekrystallisation aus Benzol ergab feine Nadeln, die ab 190° sublimierten, bei 240° Kristallumlagerung unter Bildung grober Spieße zeigten und bei 248–252° schmolzen.

$C_{21}H_{18}N_2O_4$ (362.4) Ber. C 69.90 H 5.01 N 7.73

Gef. C 69.79 H 4.95 N 7.74

Mol.-Gew. 363 (dampfdruckosmometr. in Benzol)

IR (KBr): 1847, 1783, 1698, 1600, 1494, 1395, 1298, 1240, 960, 756, 650/cm.

UV (Dioxan): 38300/cm ($\epsilon = 33000$).

NMR ($CDCl_3$): $\tau = 2.2-2.85$ (m); 4.97 (s); 8.69 (s).

[199/68]