

Samir Farid¹⁾ und Dieter Hess

Photoreaktionen von *o*-Chinonen mit Olefinen: Addition von Phenanthrenchinon-(9.10) an Chlorolefine und Phenanthrenderivate

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

(Eingegangen am 25. April 1969)

Die Photoreaktionen von Phenanthrenchinon mit den Chlorolefinen 1.1-Di-, *cis*- und *trans*-1.2-Di-, Tri- und Tetrachloräthylen sowie α -Chlor-stilben und 2-Chlor-inden führen zur Bildung verschiedener Typen von 2:1-Addukten neben den primär gebildeten Ketooxetan- und Dihydrodioxin-Derivaten. Phenanthrenchinon kann photochemisch an die 9.10-Doppelbindung von 9-Brom-phenanthren und anderen Phenanthrenderivaten addiert werden. Die 1.2- und 1.4-Cycloadditionen verlaufen zweistufig. Die Addition von Triplett-Phenanthrenchinon an Olefine stellt einen elektrophilen Angriff dar; die Reaktionskonstanten werden durch Chlor-Substitution des Olefins erniedrigt und von Methylsubstituenten erhöht.

In den Photoreaktionen von Phenanthrenchinon (**1**) mit Olefinen konkurriert die 1.4-Cycloaddition zu Dihydrodioxin-Derivaten mit der 1.2-Cycloaddition zu Ketooxetanen^{2,3}). Im Rahmen unserer Studien über den Mechanismus und Geltungsbereich dieser Konkurrenzreaktionen untersuchten wir den Substituenteneffekt auf die Reaktivität und die Produktverteilung (Phenylsubstituenten^{2,4}), Äthergruppen, vor allem in cyclischen Olefinen⁵), und Methylsubstituenten⁶). In dieser Publikation berichten wir über den Einfluß von Chlor-substituenten.

Addition von **1** an Chloräthylene

Bei der Reaktion von **1** mit Vinylchlorid erhielten wir früher⁵) neben den primär gebildeten 1.4- und 1.2-Additionsprodukten **2** bzw. **8** zwei 2:1-Addukte **13** und **15**, die in einer Folgereaktion von angeregtem **1** mit **2** unter HCl-Abspaltung entstanden. Die Reaktionen von **1** mit den höher substituierten Chloräthylenen 1.1-Dichlor-, *cis*- und *trans*-1.2-Dichlor-, Trichlor- und Tetrachloräthylen haben wir jetzt untersucht. Die Strukturaufklärung erfolgte wie früher⁵) anhand der spektroskopischen Daten, die im Versuchsteil angegeben sind.

¹⁾ Neue Anschrift: Research Laboratories, Eastman Kodak Company, Rochester, N. Y. 14650.

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

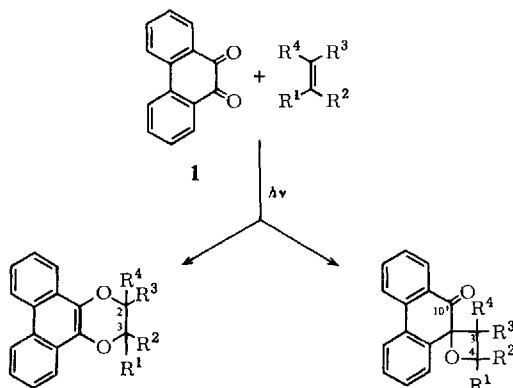
³⁾ G. Pfundt und G. O. Schenck in J. Hamer, 1.4-Cycloaddition Reactions, S. 345, Academic Press, New York 1967; J. M. Bruce, Quart. Rev. (chem. Soc., London) **21**, 405 (1967); D. R. Arnold in W. A. Noyes, jr., G. S. Hammond und J. N. Pitts, jr., Adv. Photochem., Vol. 6, S. 304, Wiley, New York 1968; vgl. auch A. Schönberg, G. O. Schenck und O.-A. Neumüller, Preparative Organic Photochemistry, Springer Verlag, Berlin 1968.

⁴⁾ G. Pfundt, Dissertat., Univ. Göttingen 1962.

⁵⁾ C. H. Krauch, S. Farid und D. Hess, Chem. Ber. **99**, 1881 (1966).

⁶⁾ S. Farid und K.-H. Scholz, Chem. Commun. **1968**, 412.

Wegen der verhältnismäßig niedrigen Geschwindigkeitskonstanten der Chlorolefine (s. Diskussion) war es bei den präparativen Ansätzen angebracht, die Reaktionen bei hoher Olefin-Konzentration oder in reinem Olefin durchzuführen, um eine Konkurrenzreaktion mit dem Lösungsmittel und die Bildung der 2:1-Addukte möglichst zu unterdrücken.



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	
2	H	H	H	Cl	8
3	H	H	Cl	Cl	9
4	H	Cl	H	Cl	<i>cis</i> 10
5	H	Cl	H	Cl	<i>trans</i> 11
6	H	Cl	Cl	Cl	12
7	Cl	Cl	Cl	Cl	

Die 1,4-Cycloaddukte

Die Dihydrodioxin-Derivate **3**–**7** konnten aus den Reaktionen der entsprechenden Olefine leicht erhalten werden. In den UV-Spektren, die eine charakteristische Schwingungsstruktur mit $\Delta\tilde{\nu} \approx 1400/\text{cm}$ aufweisen (vgl. I.c.^{4,5}), tritt mit steigender Chlorsubstitution eine Verschiebung des 0-0-Übergangs der ersten Absorptionsbande (¹L_b) zu höherer Wellenzahl auf. Die Spektren der tri- und tetrasubstituierten Derivate **6** und **7** sind zusätzlich charakterisiert durch eine deutliche Abnahme der Extinktion der ersten Bande (¹L_b) und das Auftreten von Zwischenmaxima niedriger Extinktionen, die der Nebenserie im Phenanthren-Spektrum entsprechen⁷⁾ und ebenfalls um 700/cm von der Hauptserie nach höherer Wellenzahl verschoben sind. Eine Reihe von Phenanthrenderivaten, deren 0-0-Übergang ebenfalls stark nach höherer Wellenzahl ($>28200/\text{cm}$) verschoben ist, zeigen (in Benzol) solche UV-Spektren mit den Zwischenmaxima (z. B. **16**, vgl. auch I.c.⁴). Die starke Enoläther-C=C-Schwingungsbande²⁾ (um etwa 1640/cm) verschiebt sich auch mit zunehmender Chlorsubstitution zu höherer Wellenzahl.

Die Addukte **4** und **5**, durch Addition von **1** an *cis*- oder *trans*-1,2-Dichlor-äthylen gebildet, zeigen je ein Singulett für die >CHCl -Protonen bei τ 3.71 bzw. 3.48. Wir haben früher gezeigt⁸⁾, daß ein Chlorsubstituent am Phenanthro-dihydrodioxin

⁷⁾ H. Zimmermann und N. Joop, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **65**, 66 (1961).

⁸⁾ G. Pfundt und S. Farid, Tetrahedron [London] **22**, 2237 (1966).

bevorzugt axial orientiert ist, und daß die Signale äquatorialer Protonen an solchen Dihydrodioxinringen bei tieferem Feld zu finden sind als die axialer Protonen. Die Signale des *trans*-Adduktes (äquatoriale Protonen) sind daher bei tieferem Feld zu erwarten als die des *cis*-Adduktes ($ax \rightleftharpoons äq$ Protonen). Demnach ist **4** die *cis*- und **5** die *trans*-Konfiguration zuzuordnen (vgl. auch Diskussion). Ähnlich liegen die Verhältnisse bei *cis*- und *trans*-2,3-Dichlor-1,4-dioxan⁹⁾, deren Struktur auf anderem Wege gesichert wurde.

7 war die einzige definierbare Verbindung aus der Reaktion von **1** mit Tetrachloräthylen. *Pfundt* erhielt aus der Belichtung von **1** in CCl_4 u. a. eine Verbindung mit dem gleichen UV-Spektrum wie **7⁴⁾**. Ob es sich um dieselbe Verbindung handelt, ist noch ungeklärt.

Die 1,2-Cycloaddukte

Nur die Oxetane **9** und **12** mit den geminalen Chloratomen in der β -Stellung des Oxetanringes wurden in der Reaktion mit 1,1-Dichlor- bzw. Trichloräthylen gebildet. Beide *cis*- und *trans*-Dichloräthylene ergaben ein Gemisch zweier Oxetane **10** und **11** von den vier denkbaren Isomeren. Die vic. Kopplungskonstanten von 5,2 und 4,9 Hz in **10** bzw. **11** erlauben allein keine eindeutige Strukturzuordnung. NMR-Studien an Cyclobutanderivaten zeigten, daß ein *cis*-Cl-Atom kleinere chemische Verschiebung zu tieferem Feld auf ein vic. H-Atom ausübt als ein *trans*-Cl-Atom¹⁰⁾. Demnach ist **10** mit den niedrigeren τ -Werten eine *cis*-Konfiguration der Cl-Atome (d. h. *trans* H/Cl) und **11** die *trans*-Konfiguration zuzuordnen.

Die 2:1-Addukte

Außer den 1:1-Addukten isolierten wir aus der Reaktion von **1** mit 1,1-Dichloräthylen ein 2:1-Addukt (**14a**), dem eine Oxetan/Dihydrodioxin-Struktur analog zu **13** zukommt, und eine sehr schwerlösliche Substanz der Summenformel $C_{28}H_{16}O_2$ vom Schmp. $>340^\circ$. Wie weiter unten gezeigt wird, handelt es sich dabei um Diphenanthrodioxin (**20**).

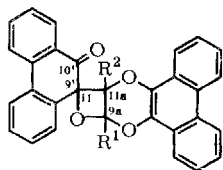
Die Reaktion mit den beiden isomeren 1,2-Dichloräthylenen lieferte drei 2:1-Addukte **14**, **14a** und **17**. Die beiden ersten haben Ketooxetan/Dihydrodioxin-Struktur, wovon **14a** identisch mit dem Produkt aus der Reaktion mit 1,1-Dichloräthylen ist. Während in **14a** die Stellung des Chloratoms wegen Schwerlöslichkeit der Verbindung nicht festgestellt werden konnte, zeigte das NMR-Spektrum von **14** (Singulett bei τ 3,26), daß das Chloratom in der β -Stellung des Oxetanringes liegt. **17** zeigt ein UV-Spektrum, das auf eine Überlappung zweier gleich schwingungsstrukturierter ($\Delta\tilde{\nu} = 1400/cm$) Absorptionsbanden hinweist. Der 0-0-Übergang von der ersten Bande liegt bei 26700/cm (ϵ 1550), und der von der zweiten fällt mit dem 0-1-Übergang der ersten Bande bei 28050/cm (ϵ 2420) zusammen. Nach unseren bisherigen Untersuchungen über die UV-Spektren von Phenanthrenderivaten läßt sich dieses Spektrum mit der Struktur **17** gut vereinbaren. Die bei niedriger Wellenzahl liegende Bande ist dem Phenanthrodioxol-Teil des Moleküls zuzuordnen. Der

⁹⁾ R. R. Fraser und C. Reyes-Zamora, *Canad. J. Chem.* **43**, 3445 (1965); D. Jung, *Chem. Ber.* **99**, 566 (1966); C.-Y. Chen und R. J. W. Le Fèvre, *J. chem. Soc. [London]* **B1966**, 544.

¹⁰⁾ H. Weikamp und F. Korte, *Tetrahedron [London] Suppl.* **7**, 75 (1966); J. Leitich, nicht publizierte Ergebnisse.

0-0-Übergang der zweiten Bande liegt — wie für ein gemäß **17** substituiertes Phenanthro-dihydrodioxin zu erwarten — um 28000/cm. Ferner sind im IR-Spektrum zwei C=C-Schwingungen bei 1680 und 1647/cm vorhanden, wie für die Enoläther-C=C-Schwingung des fünf- bzw. sechsgliedrigen Ringes zu erwarten¹¹⁾.

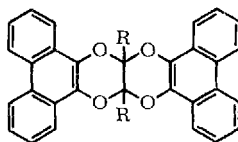
Aus der Reaktion mit 1,2-Dichlor-äthylen wurde außerdem eine Substanz (**18**) isoliert, deren Summenformel und spektroskopische Daten (s. Versuchsteil) auf ein Additionsprodukt von HCl und einem 1:1-Addukt hindeuten. Die Reaktion mit 1,2-Dichlor-äthylen lieferte noch weitere Verbindungen, die NMR-spektroskopisch nachzuweisen sind.



13: $R^1 = R^2 = H$

14: $R^1 = H, R^2 = Cl$

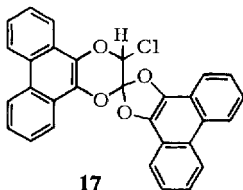
14a: $R^1(R^2) = H, R^2(R^1) = Cl$



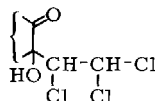
Ringver-
knüpfung

15: $R = H$ *cis*

16: $R = Cl$ *trans*



17



18

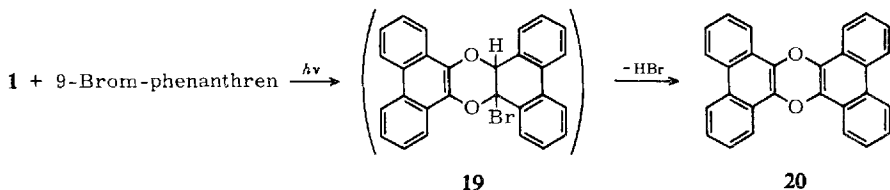
Die Reaktion mit Trichloräthylen lieferte neben den Verbindungen **6** und **12** unter HCl-Abspaltung ein 2:1-Addukt **16**, dem eine Struktur mit zwei kondensierten Dihydrodioxinringen analog zu **15** zukommt (ähnliches UV-Spektrum zu dem von **6** und **7** (s. oben) mit dem 0-0-Übergang bei 28200/cm (ϵ 2000, in Benzol)). **16** läßt sich jedoch photochemisch nicht zur Käfigverbindung mit Cyclobutanstruktur isomerisieren, wie es bei **15** und dem entsprechenden Diphenylderivat **23** der Fall ist⁵⁾. Dies weist darauf hin, daß in **16** die Dihydrodioxinringe wahrscheinlich *trans*-verknüpft sind. **20** und **16** wurden auch aus der Belichtung von **1** mit dem 1:1-Addukt **6** erhalten.

Diphenanthro-1,4-dioxin (**20**). Addition von **1** an 9-Brom-phenanthren

Die oben erwähnte Verbindung **20** zeigt im IR keine OH- oder C=O-Banden. Eine der Enoläther-C=C-Schwingung zuzuordnende starke Bande liegt bei 1640/cm. Die Schwingungsstruktur im UV-Spektrum (Versuchsteil) und die Bildung eines sehr stabilen Moleküliions (m/e 384) im Massenspektrometer stützen ferner die Struktur **20**.

¹¹⁾ S. Farid, D. Hess, G. Pfundt, K.-H. Scholz und G. Steffan, Chem. Commun. 1968, 638.

Eine plausible Erklärung für die Bildung von **20** wäre die Addition von **1** an die 9,10-Doppelbindung des Phenanthrensystems in den 1,4-Cycloaddukten und anschließende Spaltung des entstandenen Produktes in zwei Carbonyl-Bruchstücke und **20**. Zur Prüfung dieser Annahme und der Struktur belichteten wir **1** mit 9-Bromphenanthren, wobei **20** in 15proz. Ausbeute während der Belichtung ausfiel. Hier entsteht **20** offensichtlich nach HBr-Abspaltung aus dem (nicht isolierten) Primäraddukt **19**.



Weitere Beispiele für die Addition von **1** an die 9,10-Doppelbindung von Phenanthrensystemen wurden bei den Reaktionen mit α -Chlorstilben und 2-Chlorinden beobachtet (s. unten).

Addition von **1** an α -Chlorstilben

Während die Addition von **1** an Stilben nur zur Bildung von *cis*- und *trans*-1,4-Cycloaddukten⁸⁾ (neben *cis-trans*-Isomerisierung des Olefins¹²⁾) führt, ist die Reaktion mit Chlorstilben kompliziert, worauf schon Schönberg und Mustafa¹³⁾ hingewiesen haben. Sie erhielten nach längerer Bestrahlungszeit eine hochschmelzende Verbindung (Schmp. $>320^\circ$), der die Struktur **22** zugeordnet wurde. In einer näheren Untersuchung isolierten wir eine bei $>350^\circ$ schmelzende Verbindung, der jedoch die Struktur **23** zuzuordnen ist. Dies folgt aus dem Massenspektrum, UV- und IR-Spektren (Versuchsteil) sowie deren photochemischer Isomerisierung zur Käfigverbindung **26**. Kurzwellige Belichtung von **26** führt zur Rückbildung von **23** (vgl. hierzu l.c.⁵⁾).

Ein 1,4-Cycloaddukt (**21a**) konnte bis jetzt nur in 1:1-Mischkristallen mit der entsprechenden Verbindung (**21b**), in der Cl gegen OH ausgetauscht ist, erhalten werden. **21b** spaltet leicht Wasser ab unter Bildung von **22**.

Bemerkenswert ist die Entstehung des Dioxolderivats **24**, worüber wir kürzlich berichteten¹¹⁾. In anderen Reaktionen von **1** mit Olefinen haben wir gezeigt, daß solche Dioxolderivate aus den entsprechenden Ketooxetanen in einer weiteren Reaktion mit angeregtem **1** gebildet werden können¹⁴⁾.

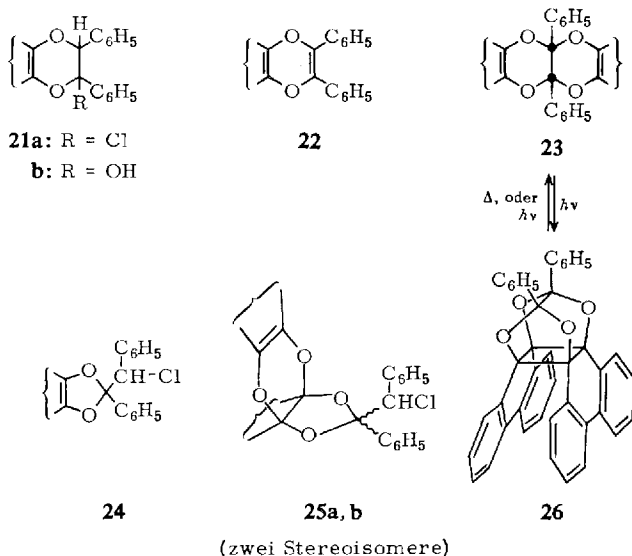
Außerdem wurden zwei 2:1-Addukte der möglichen Struktur **25a** und **25b** isoliert, deren spektroskopische Daten mit Additionsprodukten von **1** an die 9,10-Doppelbindung des Phenanthrensystems von **24** zu vereinbaren sind. Im Massenspektrum zeigen beide Verbindungen neben dem Molekül-Ion (m/e 630) folgende charakteristische Massen m/e : 505 ($M - C_6H_5 - CHCl$)⁺, 422 ($M - 1$)⁺, 384 (**20**)⁺, 297 ($422 - C_6H_5CHCl$)⁺, letztere als sehr intensive Hauptmasse. Die Spaltungen der Bruchstücke

¹²⁾ J. J. Bohning und K. Weiss, J. Amer. chem. Soc. **88**, 2893 (1966).

¹³⁾ A. Schönberg und A. Mustafa, J. chem. Soc. [London] **1945**, 551.

¹⁴⁾ S. Farid und K.-H. Scholz, J. chem. Soc. [London] **D 1969**, 572.

C_6H_5CHCl lieferten starke Hinweise für die angegebenen Formeln mit Dioxolstruktur. Die Pyrolyse von **25a** und **25b** bei 220° führte tatsächlich zu deren Spaltung in **1** und **24**. Belichtung von **1** in Gegenwart von **24** lieferte **25b**. Im NMR-Spektrum unter-



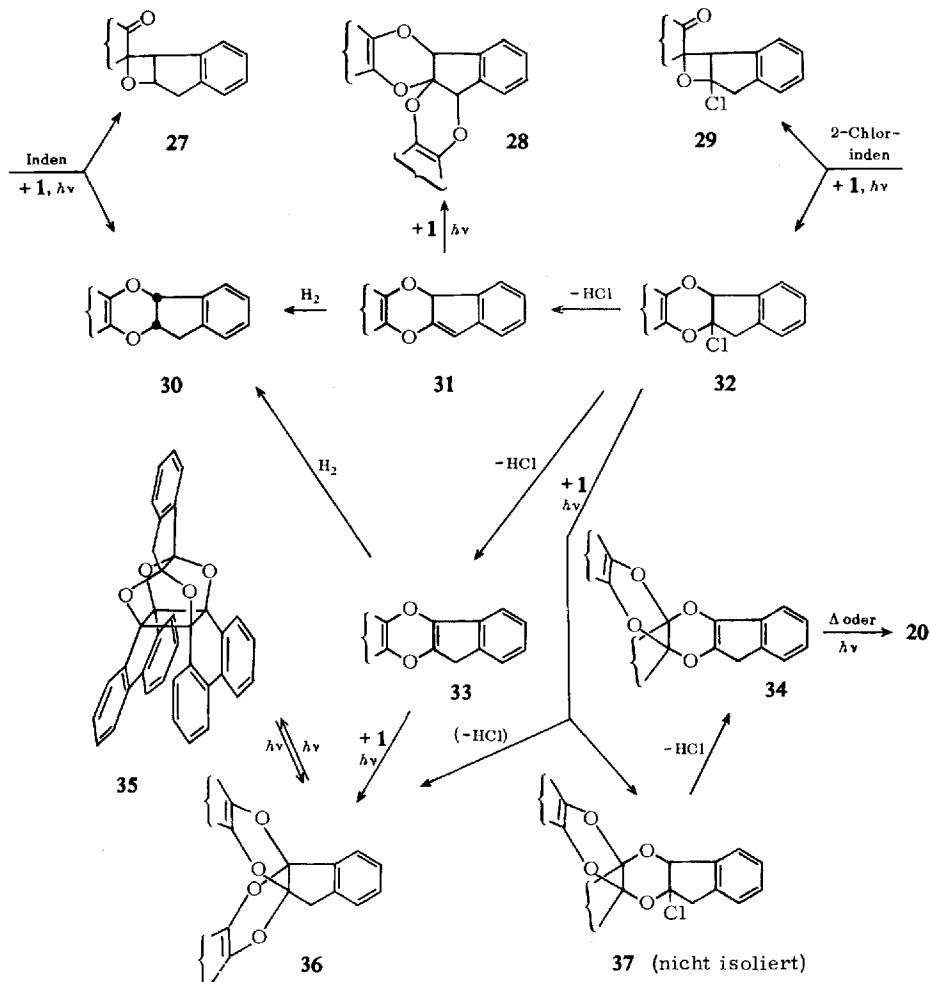
scheiden sich beide Verbindungen sowohl in der Signallage des tertiären Protons als auch in den Signalen der aromatischen Protonen, die zwischen τ 1.6 und 3.7 liegen. Diese Verschiebung zu höherem Feld gegenüber den Signalen der einfachen 1,4-Cycloaddukte ist auf die gegenseitige Abschirmung durch die Phenanthrenreste zurückzuführen.

Addition von **1** an 2-Chlor-inden

Die Photoaddition von **1** an Inden lieferte²⁾ ein Oxetan **27** und ein Dihydrodioxin **30** im Verhältnis $\sim 2:1$. Analog verläuft die Reaktion mit 2-Chlor-inden zu **29** und **32**, jedoch im Verhältnis 1 : 2. Das Ausbleiben von höheren Additionsprodukten beruht nicht auf hoher Stabilität dieser Primärprodukte, sondern auf der verhältnismäßig schnellen Reaktion von **1** mit 2-Chlor-inden. Nach der Belichtung von **1** mit dem Addukt **32** wurden die Verbindungen **36** und **34** isoliert. Bei **34** kam es offensichtlich zu einer HCl-Abspaltung bei der Aufarbeitung, da diese Verbindung im NMR-Spektrum des Rohprodukts nicht nachweisbar war. Vorhandene Signale¹⁵⁾ einer anderen Verbindung lassen sich mit dem Additionsprodukt **37** von **1** an die 9.10-Doppelbindung des Phenanthrensystems in **32** vereinbaren. **34** zersetzt sich sowohl thermisch als auch photochemisch unter Bildung von **20**, was die angenommene Bildungsweise dieser Verbindung in den Reaktionen von **1** mit anderen Olefinen (s. oben) stützt. Je nach Reaktionsbedingungen spaltet **32** HCl unter Bildung von

¹⁵⁾ In $CDCl_3$: Singulett (1H) bei 4.15 τ , AB-Quadruplett 6.48 und 6.79 τ (J_{AB} 17 Hz); in C_6D_6 : entsprechende Signale bei 3.83, 6.52 bzw. 6.73 τ .

31 bzw. 33 ab. Beide Verbindungen reagieren mit photoangeregtem 1 zu 28 bzw. 36. 36 isomerisiert photochemisch zum Käfig 35 analog den Verbindungen 15 und 23. Katalytische Hydrierung von 31 und 33 führt zu 30, das mit dem 1/Inden-Addukt²⁾ identisch ist.



Stereochemie und Produktverteilung

Die kinetische Untersuchung der Reaktion von 1 mit *cis*- und *trans*-Dichloräthylen wird durch die konkurrierenden Reaktionen von 1 mit den primären 1:1-Addukten erschwert, die sich sogar noch beim Arbeiten in Dichloräthylen ohne Lösungsmittel bemerkbar machen. Außerdem lassen sich die Reaktionen in unverdünntem Olefin wegen des großen Unterschiedes in der Polarität beider 1,2-Dichlor-äthylene nur beschränkt miteinander vergleichen. Die *cis*- und *trans*-1,4-Cycloaddukte 4 und 5

aus der Reaktion in *cis*-Dichloräthylen¹⁶⁾ bei -30 und $+20^\circ$ verhalten sich wie ca. 86:14 bzw. 81:19 und in *trans*-Olefin¹⁶⁾ bei den gleichen Temperaturen wie ca. 61:39 bzw. 68:32. Dieses Verhalten läßt sich mit dem von uns früher vorgeschlagenen¹⁷⁾ Mechanismus für die Addition von **1** an Olefine vereinbaren, wobei in den biradikalischen Zwischenprodukten die Termination unter Erhaltung der ursprünglichen Konfiguration mit der Rotation um die C—C-Bindung und nachfolgender Cyclisierung konkurriert. Die Abnahme der Stereospezifität (Annäherung der Stereoäquilibration) mit zunehmender Temperatur ist auf den aktivierten Prozeß der Rotation zurückzuführen. Die Oxetane **10** und **11** werden ebenfalls aus beiden isomeren Olefinen¹⁶⁾ im Verhältnis von etwa 1:2 gebildet. Demnach muß auch die 1.2-Cycloaddition über eine biradikalische Zwischenstufe verlaufen. Die in diesem Fall nicht genau nachzuweisende Teilerhaltung der ursprünglichen Konfiguration konnte für Reaktionen mit anderen Olefinen festgestellt werden¹⁸⁾.

In Tab. 1 sind die Ausbeuteverhältnisse der 1.2- zu 1.4-Cycloaddukten aufgeführt. Diese wurden aus den NMR-Spektren der gesamten Reaktionsgemische von Belichtungen ($\lambda \geq 405 \mu$) im Olefin als Lösungsmittel bzw. einer gesättigten benzolischen Lösung im Fall von Vinylchlorid ermittelt.

Tab. 1. Verhältnis der 1.2-:1.4-Addukte von **1** an Chlorolefine^{a)}

Olefin	1.2- : 1.4-Addukt
Vinylchlorid	20 : 80
1.2- <i>trans</i> -Dichlor-äthylen	39 : 61
1.2- <i>cis</i> -Dichlor-äthylen	46 : 54
Trichloräthylen	48 : 52
1.1-Dichlor-äthylen	67 : 33

a) Nach $< 70\%$ Umsatz des eingesetzten **1** ($3 \cdot 10^{-2}$ molare Lösung), Belichtung bei ca. 25° .

Eine schwache Absorption der von **1** abgeleiteten Ketooxetane bei 405μ kann nach dem Umsatz von **1** zu einer Photolyse führen, die dann eine Veränderung der Produktverteilung verursachen kann. Dieses war deutlich zu beobachten in der Reaktion mit Trichloräthylen. Belichtete man bis zur starken Entfärbung der Lösung, so trat eine Verschiebung der Produktverteilung zu Gunsten von **6** ein (s. Versuchsteil); nach längerer Belichtungsdauer war sogar **12** nicht mehr nachweisbar. Dieser Veränderung liegt die Umlagerung **12** $\xrightarrow{h\nu}$ **6** zugrunde (vgl. l.c. 14¹⁾).

In den Reaktionen der Chlorolefine beträgt der Oxetananteil 20 bis 70% der Gesamtausbeuten an Cycloaddukten, bei den einfachen Alkenen (Isobuten, Buten-(2) und Trimethyläthylen)⁶⁾ dagegen nur 7 bis 12%. Styrol, 1.1-Diphenyl-äthylen und Stilben bilden mit **1** nur Dihydrodioxinderivate^{4,8)}. Bei 2-Chlor-inden ist der Umsatz zum Oxetan niedriger als bei Inden. Eine Deutung des Substituenteneffektes auf die Produktverteilung in diesen Reaktionen wäre anhand der vorhandenen Ergebnisse nur spekulativ.

Das Verhältnis Oxetan : Dihydrodioxin ist auch temperaturabhängig. Im Fall von Trichloräthylen tritt eine Verschiebung zugunsten der Oxetanbildung bei höheren Temperaturen ein (Tab. 2).

¹⁶⁾ $< 3\%$ Isomerisierung des eingesetzten Olefins findet unter den Versuchsbedingungen statt.

¹⁷⁾ S. Farid, Chem. Commun. 1967, 1268.

¹⁸⁾ S. Farid und K.-H. Scholz, Publikation in Vorbereitung.

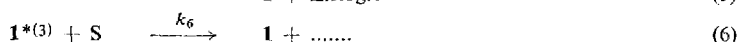
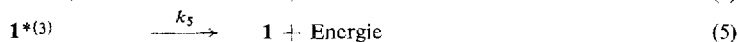
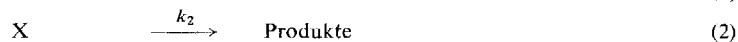
Tab. 2. Temperaturabhängigkeit der Produktverteilung aus Phenanthrenchinon und Trichloräthylen

Temp.	12/6
-23.0°	0.84
-16.4°	0.87
+6.7°	0.91
+44.4°	0.97
+70.0°	1.03

Kinetik und Reaktivität

Wir haben früher gezeigt⁶⁾, daß in den Reaktionen von **1** mit Olefinen sowohl die 1.2- und 1.4-Cycloadditionen als auch die R-H-Additionen von Triplett-Phenanthrenchinon (**1***⁽³⁾) ausgelöst werden. Dies gelang mit Hilfe der *Stern-Volmer*-Beziehung (Φ_0/Φ gegen Löscher-Konzentration [L]) mit Anthracen [E_T : 42.5 kcal/Mol¹⁹⁾] als Löscher für **1***⁽³⁾ [E_T : 49²⁰⁾ bzw. 50¹⁴⁾ kcal/Mol]. In der Reaktion von **1** mit Trichloräthylen blieb das Verhältnis Oxetan : Dihydrodioxin auch in Gegenwart einer Anthracen-Menge, die z. B. zu 60% Löschung führte, unverändert.

Dies und die Geraden aus den *Stern-Volmer*-Diagrammen (bis zu >90% Löschung) erbrachten den Beweis, daß ein einziger Zustand (T_1) des angeregten Chinons zur Bildung von 1.2- und 1.4-Cycloaddukten führt. Aus der Neigung dieser Geraden (bei zwei verschiedenen Olefin-Konzentrationen) lassen sich die Reaktionskonstanten für die Reaktionen von **1***⁽³⁾ mit dem Olefin ermitteln.



A: Olefin, S: Lösungsmittel (Benzol), L: Löscher (Anthracen), X: biradikalisches Zwischenprodukt von **1** und dem Olefin (A). k_2 ist die Summe der Reaktionskonstanten für die 1.4- und 1.6-Radikalkombination (Ringschluß).

Sollte eine Desaktivierung des angeregten Chinons außer nach Rk. (3) zusätzlich in einer Reaktion mit dem Olefin erfolgen, so wird aus der Neigung der *Stern-Volmer*-Geraden die Summe dieser Reaktionskonstante (k_4) und k_1 erhalten. Eine solche Desaktivierung wird beispielsweise erwartet, wenn eine Triplett-Triplett-Energieübertragung stattfinden kann.

¹⁹⁾ M. R. Padhye, S. P. Mc Glynn und M. Kasha, J. chem. Physics **24**, 588 (1967).

²⁰⁾ N. A. Shecheglova, D. N. Shigorin und M. V. Gorelik, Russ. J. physic. Chem. **39**, 471 (1965).

Die Reaktionen (6) und (7) (die chemische Desaktivierung von $1^{*(3)}$ in einer Reaktion mit Benzol bzw. die Bildung von Reaktionsprodukten von **1** und Benzol) sind Mehrstufen-Reaktionen²¹⁾; k_6 und k_7 sind die Reaktionskonstanten für die ersten Schritte, z. B. die Wasserstoff-Abstraktion.

Unter der Annahme, daß die Löschung von $1^{*(3)}$ durch Anthracen diffusionskontrolliert erfolgt und daß $k_{diff.}(k_8)$ in Benzol $8 \cdot 10^9 l mol^{-1} sec^{-1}$ bei ca. 20° beträgt, wurden folgende Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen mit den Chlorolefinen ermittelt. Ein durchschnittlicher Wert von $2.3 \cdot 10^6 sec^{-1}$ wurde für $\{k_5 + (k_6 + k_7) [S]\}$ erhalten.

Olefin	$(k_1 + k_4)^a)$	Olefin	$(k_1 + k_4)^a)$
Vinylchlorid	$3.6 \cdot 10^6$	Inden	$1.2 \cdot 10^9$
cis-1.2-Dichlor- äthylen	$3.4 \cdot 10^6$	2-Chlor-inden	$3.3 \cdot 10^8$
1.1-Dichlor-äthylen	$1.8 \cdot 10^6$		
trans-1.2-Dichlor- äthylen	$8 \cdot 10^5$	2-Methyl-propen	$1.1_5 \cdot 10^8$
Trichloräthylen	$6 \cdot 10^5$	1-Chlor-2-methyl-propen	$8.3 \cdot 10^7$

^{a)} In $l mol^{-1} sec^{-1}$.

Die entsprechenden Reaktionskonstanten für die Alken-Reihe⁶⁾ 2-Methyl-propen, Buten-(2), 2-Methyl-buten-(2) und 2.3-Dimethyl-buten-(2) nehmen mit steigender Methylsubstitution der Doppelbindung zu und liegen um 10^8 bis $> 10^9 l mol^{-1} sec^{-1}$. Die Erniedrigung der Reaktionskonstanten durch Chlorsubstituenten und die Aktivierung des Olefins durch die elektrondrückenden Methyl-, Phenyl-, OR- und O-Phenyl-Substituenten^{6,18)} deuten auf einen elektrophilen Angriff von $1^{*(3)}$ hin. Dieses Verhalten wird zusammen mit den kinetischen Daten für verschiedene Olefine an anderer Stelle näher diskutiert¹⁸⁾.

Den Herren Dr. C. H. Krauch, Dr. O.-A. Neumüller und Dr. G. Pfundt danken wir bestens für wertvolle Diskussionen.

Beschreibung der Versuche

Die *Belichtungen* für die präparativen Ansätze erfolgten bei 15–20° mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner Philips HPK 125 W, wenn nicht anders angegeben, in einer Tauchlampenapparatur²²⁾ aus Filterglas (GWV, Glaswerk Wertheim, undurchlässig für die Linie 366 m μ und darunter). Zur Bestimmung der Produktverteilung, besonders in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen wie Belichtungsdauer und Temperatur, belichtete man (Filter wie oben) in einem photochemischen Reaktor (PR-20, SEM-Brückl, München), in dem mehrere Proberöhrchen an der Innenseite eines Zylinders um die in der Zylinderachse angeordnete Lampe rotieren. Durch Eintauchen des Gerätes in einen Thermostat wurde eine Temperaturkonstanz von $\pm 0.1^\circ$ während der Belichtungszeit erreicht.

Die eingesetzten *Chloräthylene* waren Handelsqualität (>99%). Die drei Dichloräthylene wurden frisch unter Argon destilliert. *9-Brom-phenanthren* (EGA) wurde aus Petroläther

²¹⁾ M. B. Rubin und Z. Neuwirth-Weiss, Chem. Commun. 1968, 1607.

²²⁾ G. O. Schenck in A. Schönberg, Präparative organische Photochemie, Springer-Verlag, Berlin 1958.

umkristallisiert (Schmp. 61–62°). *α*-Chlor-stilben²³) (Schmp. 52°, olefinisches Protonsignal: τ 3.08 (s)) und 2-Chlor-inden²⁴) (GC: >99%) wurden nach Literaturangaben hergestellt. Als Lösungsmittel wurde unter Argon destilliertes Benzol (p.A., Merck) verwendet. Vor jeder Belichtung wurde die Lösung einige Min. mit Argon gespült. Man chromatographierte an Florisil (Fluka, 60–80 mesh), an Al₂O₃ (Woelm, basisch, Akt.-St. I) bzw. an Kieselgel H (Merck, 1 Stde. bei 120° aktiviert). Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. Sämtliche IR-Spektren wurden in KBr mit einem Gitter-Spektralphotometer (MH-2, SEM-Brückl, München) aufgenommen.

Photoaddition von 1 an 1,1-Dichlor-äthylen: 2,2-Dichlor-2,3-dihydro-phenanthro[9.10-b][1.4]-dioxin (**3**), 3,3-Dichlor-spiro[oxetan-2,9'(10'H)-phenanthren]-on-(10') (**9**), 11*a*- (oder 9*a*)-Chlor-9*a*,11*a*-dihydro-spiro[11H-oxeto[2,3-b]phenanthro[9,10-e][1,4]dioxin-11,9'(10'H)-phenanthren]-on-(10') (**14a**) und Diphenanthro[9.10-b; 9'.10'-e][1.4]dioxin (**20**): 2.08 g (10 mMol) **1** und 30 ccm 1,1-Dichlor-äthylen in 130 ccm Benzol wurden 20 Stdn. belichtet. Chromatographie (Florisil/Cyclohexan) des Rückstandes nach Abdestillieren des Benzols und des überschüss. Olefins ergab 0.41 g (15%) **3**, farblose Kristalle, Schmp. 131–133° (aus Petroläther 100–140°).

C₁₆H₁₀Cl₂O₂ (305.2) Ber. C 62.97 H 3.54 Cl 23.24
Gef. C 63.10 H 3.25 Cl 23.23
Mol.-Gew. 303 (osmometr. in Benzol)

IR: $\nu_{C=C}$ 1638/cm. UV (Benzol): 0-0-Übergang der 1. Bande 27950/cm (ϵ 1070). NMR (CDCl₃): >CH_2 τ 5.33 (s).

Durch Elution mit Benzol bzw. Benzol/Chloroform erhielten wir 1.23 g kristalliner Substanz. Davon waren 50 mg (1.6%) **14a** acetonunlöslich, farblose Kristalle, Schmp. 310° (aus Nitromethan).

C₃₀H₁₇ClO₄ (476.9) Ber. C 75.55 H 3.59 Cl 7.43
Gef. C 75.40 H 3.86 Cl 7.16
Mol.-Gew. 476 (massenspektroskop. ³⁵Cl)

IR: $\nu_{C=O}$ 1650, $\nu_{C=O}$ 1701/cm. UV (Dioxan): Überlappung einer breiten Bande mit einer schwingungsstrukturierten Bande (0-0-Übergang bei 27720/cm, ϵ 2150).

Nochmalige Chromatographie des acetonlöslichen Anteils ergab 950 mg (31%) **9**, farblose Kristalle, Schmp. 105–107° (aus Petroläther 100–140°).

C₁₆H₁₀Cl₂O₂ (305.2) Ber. C 62.97 H 3.54 Cl 23.24
Gef. C 63.33 H 3.18 Cl 22.90
Mol.-Gew. 304 (osmometr. in Benzol)

IR: $\nu_{C=O}$ 1700/cm. UV (Dioxan): 29 950/cm (ϵ 2560). NMR (CDCl₃): $\text{>CH}_a\text{H}_b$; H_a τ 4.69, H_b 4.98, |J_{ab}| 7.6 Hz.

Der Rückstand aus einer Belichtung wie oben wurde mit ca. 80 ccm Äther versetzt, wobei 0.27 g kristalliner Substanz unlöslich blieben. Diese lieferten aus Pseudocumol blaßgelbe Kristalle von **20**, Schmp. >340°.

C₂₈H₁₆O₂ (384.4) Ber. C 87.48 H 4.20
Gef. C 87.65 H 4.54 Mol.-Gew. 384 (massenspektroskop.)

IR: 1640 und 1622/cm (sehr stark). UV (Dioxan): schwach ausgeprägte Schwingungsstruktur ν_{\max} [10^3 cm⁻¹] (ϵ): 26.8 (1950), 27.9 (2100), 32.7 (12000), ca. 34 (14800).

²³) J. J. Sudborough, J. chem. Soc. [London] **71**, 218 (1897).

²⁴) C. M. Suter und G. A. Lutz, J. Amer. chem. Soc. **60**, 1360 (1938).

Photoaddition von 1 an cis- und trans-1,2-Dichlor-äthylen: 2,3-Dichlor-2,3-dihydro-phenanthro[9.10-b][1.4]dioxin (4 und 5), 3,4-Dichlor-spiro[oxetan-2,9'(10'H)-phenanthren]-on-(10') (10 und 11), 11a-Chlor-9a,11a-dihydro-spiro[11H-oxeto[2.3-b]phenanthro[9.10-e][1.4]dioxin-11,9'(10'H)-phenanthren]-on-(10') (14 und 14a), 11-Chlor-10,11-dihydro-spiro[phenanthro[9.10-b][1.4]dioxin-10,10'(10'H)-phenanthro[9.10-d][1.3]dioxol] (17) und 10-Hydroxy-10-[1,2,2-trichlor-äthyl]-(10H)phenanthron-(9) (18): 1.04 g (5 mMol) **1** in 50 ccm *trans-1,2-Dichlor-äthylen* wurden 1.5 Stdn. belichtet. Während der Belichtung fielen 170 mg **14a** aus, identisch (Schmp., IR, UV) mit der Verbindung aus der Belichtung von **1** in Gegenwart von 1,1-Dichlor-äthylen. Der Rückstand nach Abziehen des Benzols wurde an Florisil chromatographiert. Folgende Fraktionen wurden dabei erhalten: (A) 250 mg mit Petroläther, (B) 230 mg mit Cyclohexan/Benzol, (C) 430 mg mit Benzol/Chloroform (1 : 1) und anschließend 200 mg **1** mit Benzol/Chloroform (1 : 2). Schichtchromatographische Reinigung (Kieselgel/Cyclohexan) von (A) ergab 106 mg **5**, Schmp. 199–202° (aus Petroläther 100–140°).

$C_{16}H_{10}Cl_2O_2$ (305.2) Ber. C 62.97 H 3.54 Cl 23.24 Gef. C 62.99 H 3.62 Cl 22.82

IR: ν_{C-C} 1646/cm. UV (Benzol): 0-0-Übergang der 1. Bande 28050/cm (ϵ 1060). NMR (CDCl₃): $-\text{O}-\overset{|}{\text{C}}\text{HCl}$ τ 3.48 (s).

Aus Fraktion (B) wurden durch Schichtchromatographie (Kieselgel/Cyclohexan) 96 mg **4** und 49 mg **17** erhalten.

4: Schmp. 153–155° (aus Petroläther 100–140°).

$C_{16}H_{10}Cl_2O_2$ (305.2) Ber. C 62.97 H 3.54 Cl 23.24

Gef. C 63.29 H 3.65 Cl 23.62

Mol.-Gew. 304 (massenspektroskop. ³⁵Cl)

IR: ν_{C-C} 1645/cm. UV (Benzol): 0-0-Übergang der 1. Bande 28000/cm (ϵ 1200). NMR (CDCl₃): $-\text{O}-\overset{|}{\text{C}}\text{HCl}$ τ 3.71 (s).

17: Schmp. 293–295° (aus Nitromethan).

$C_{30}H_{17}ClO_4$ (476.9) Ber. C 75.55 H 3.59 Cl 7.43

Gef. C 75.25 H 3.70 Cl 7.81

Mol.-Gew. 476 (massenspektroskop. ³⁵Cl)

IR: $\nu_{C=C}$ 1647 und 1680/cm. UV (Benzol, vgl. Text): ν_{\max} [10^3cm^{-1}] (ϵ): 26.7 (1550), 28.05 (2420), 29.45 (1880), 31.55 (13700), 32.9 (23000), 34.3 (17000).

Fraktion (C) wurde mit 30 ccm Äther versetzt, wobei 80 mg **14** unlöslich blieben, Schmp. 249–252° (aus Nitromethan).

$C_{30}H_{17}ClO_4$ (476.9) Ber. C 75.55 H 3.59 Cl 7.43

Gef. C 74.83 H 3.51 Cl 7.85

Mol.-Gew. 476 (massenspektroskop. ³⁵Cl)

IR: $\nu_{C=C}$ 1650/cm. NMR (CDCl₃): $-\text{O}-\overset{|}{\text{C}}\text{H}-\text{O}-$ τ 3.26 (s).

Der ätherlösliche Anteil wurde schichtchromatographisch (Kieselgel mit Cyclohexan/Benzol (1 : 1)) fraktioniert; 68 mg **10**, 110 mg **11** und 80 mg **18** wurden dabei erhalten.

10: Farblose Kristalle aus Petroläther, Schmp. 168–171°.

$C_{16}H_{10}Cl_2O_2$ (305.2) Ber. C 62.97 H 3.54 Cl 23.24

Gef. C 62.74 H 3.66 Cl 23.57

Mol.-Gew. 304 (massenspektroskop. ³⁵Cl)

IR: $\nu_{C=O}$ 1695/cm. UV (Dioxan): ν_{\max} 30100 (ϵ 2780).

NMR (CDCl₃): $-\text{O}-\overset{|}{\text{C}}\text{H}_a(\text{Cl})-\overset{|}{\text{C}}\text{H}_b(\text{Cl})-$: H_a τ 3.04, H_b 4.87, J_{ab} 5.2 Hz.

11: Farblose Kristalle aus Petroläther, Schmp. 128–130°.

$C_{16}H_{10}Cl_2O_2$ (305.2) Ber. C 62.97 H 3.54 Cl 23.24 Gef. C 62.93 H 3.54 Cl 23.20

IR: $\nu_{C=O}$ 1690/cm. UV (Dioxan): ν_{max} 30000 (ϵ 2680).

NMR ($CDCl_3$): $-O-CH_a(Cl)-CH_b(Cl)-$: H_a τ 3.43, H_b 5.31, J_{ab} 4.9 Hz.

18: Farblose Kristalle nach Umkristallisation aus Äthanol und anschließend aus Petroläther, Schmp. 157–161°.

$C_{16}H_{11}Cl_3O_2$ (341.6) Ber. C 56.25 H 3.25 Cl 31.14

Gef. C 56.35 H 3.02 Cl 31.39

Mol.-Gew. 340 (massenspektroskop. ^{35}Cl)

IR: ν_{OH} 3500, $\nu_{C=O}$ 1705/cm. UV (Dioxan): ν_{max} 30650/cm (ϵ 2700). NMR ($CDCl_3$): OH τ 5.53, $-CH_a(Cl)-CH_b(Cl)_2$: H_a 5.60, H_b 3.43, J_{ab} 1.7 Hz; NMR ($DMSO-d_6$): J_{ab} 1.3 (bei 40°) bzw. 1.55 Hz (bei 100°).

Die Reaktion wie oben mit *cis*- anstelle von *trans*-Dichlor-äthylen lieferte die gleichen Produkte. Die Trennung und die Reinigung der Verbindungen war jedoch wegen des Entstehens weiterer, nicht identifizierter Substanzen, die NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurden, erschwert.

Photoaddition von 1 an Trichloräthylen: 2.2.3-Trichlor-2.3-dihydro-phenanthro[9.10-b][1.4]-dioxin (**6**), 3.3.4-Trichlor-spiro-[oxetan-2.9'(10'H)-phenanthren]-on-(10') (**12**), 9a.19a-Dichlor-9a.19a-dihydro-phenanthro[9.10-b]phenanthro[9'.10':5.6][1.4]dioxino[2.3-e][1.4]dioxin (**16**): Nach 1stdg. Belichtung von 1.04 g (5 mMol) **1** in 50 ccm Trichloräthylen und Abziehen des Olefins wurde der Rückstand an Florisil mit Petroläther chromatographiert. Dabei erhielten wir 1.07 g (63%) **6**, Schmp. 152–159°. Aus Petroläther (50–70°) farblose Kristalle, Schmp. 156–159°.

$C_{16}H_9Cl_3O_2$ (339.6) Ber. C 56.59 H 2.67 Cl 31.32

Gef. C 56.62 H 2.66 Cl 31.00

Mol.-Gew. 339 (osmometr. in Benzol)

IR: $\nu_{C=C}$ 1646/cm. UV (Benzol): 0-0-Übergang der 1. Bande 28350/cm (ϵ 875). NMR ($CDCl_3$): $>CHCl$ τ 3.39 (s).

Mit Benzol/Chloroform (1:2) wurden 0.51 g (30%) **12** eluiert, farblose Kristalle aus Petroläther (100–140°), Schmp. 149°.

$C_{16}H_9Cl_3O_2$ (339.6) Ber. C 56.59 H 2.67 Cl 31.32

Gef. C 56.35 H 3.02 Cl 31.25

Mol.-Gew. 347 (osmometr. in Benzol)

IR: $\nu_{C=O}$ 1700/cm. UV (Dioxan): ν_{max} 29700/cm (ϵ 2550). NMR ($CDCl_3$): $-O-\overset{\overset{|}{\text{H}}}{\text{C}}HCl$ τ 3.16 (s).

Nach 12stdg. Belichtung von 2.08 g (10 mMol) **1** und 20 g Trichloräthylen in 130 ccm Benzol und Abziehen des Benzols und des überschüss. Olefins wurde der Rückstand mit 50 ccm Äther versetzt. 190 mg **16** blieben unlöslich, farblose Kristalle aus Xylol, Schmp. >330°.

$C_{30}H_{16}Cl_2O_4$ (511.4) Ber. C 70.46 H 3.15 Cl 13.87

Gef. C 70.20 H 3.48 Cl 13.47

Mol.-Gew. 510 (massenspektroskop. ^{35}Cl)

IR: $\nu_{C=C}$ 1648/cm. UV (Benzol): 0-0-Übergang der 1. Bande 28200/cm (ϵ 2000).

Chromatographische Aufarbeitung der ätherischen Lösung wie oben ergab 1.73 g (51%) **6** und 0.23 g (7%) **12**.

Photoaddition von 1 an 6; Bildung von 20 und 16: Je 2 mMol von **1** (416 mg) und **6** (679 mg) in 80 ccm Benzol wurden 12 Stdn. belichtet. Nach Abziehen des Benzols und Versetzen des Rückstandes mit 50 ccm Äther blieben 47 mg (4.5%) **16** unlöslich, farblose Kristalle aus Xylol, Schmp. $>330^\circ$, identisch (IR und UV) mit dem oben beschriebenen Produkt. Chromatographie der äther. Lösung an Florisil ergab mit Cyclohexan 580 mg (85%) unumgesetztes **6** und mit Benzol 45 mg (6%) **20**, Schmp. $>340^\circ$, IR-identisch mit der oben erhaltenen Probe.

Das Ausbeuteverhältnis 6 : 12 in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen: Proben von je 62.5 mg (0.3 mMol) **1** in 10 ccm Trichloräthylen wurden von 0.25 bis 8 Stdn. unter sonst gleichen Bedingungen bei 44° belichtet. Die Ausbeuteverhältnisse wurden von je 3 Belichtungen ermittelt, wobei von jeder mindestens zehn NMR-Spektren der nicht aromatischen Protonen in **6** und **12** aufgenommen wurden. Wegen gleicher Halbwertsbreite dieser Singulets konnte man aus der Signalthöhe (bei Sweep-width von 100 Hz) mit guter Genauigkeit und Reproduzierbarkeit das Verhältnis **6** : **12** bestimmen.

Belichtungszeit (Stdn.)	$\frac{12}{6 + 12} \cdot 100$
0.25	49.0
0.5	49.2
0.75	49.5
3.0	39.5
4.0	22.5
8.0	~11

Nach 30 Min. Belichtungen wie oben bei verschiedenen Temperaturen wurde die Produktverteilung in gleicher Weise bestimmt (Tab. 2, S. 3755).

Photoaddition von 1 an Tetrachloräthylen: 2.2.3.3-Tetrachlor-2.3-dihydro-phenanthro[9.10-b]-dioxin (**7**): 1.04 g (5 mMol) **1** in 150 ccm Tetrachloräthylen wurden 15 Stdn. belichtet. Die chromatographische Aufarbeitung (Florisil/Petroläther) ergab 0.82 g (44%) **7**, farblose Kristalle aus Petroläther ($50-70^\circ$), Schmp. $178-180^\circ$.

$C_{16}H_8Cl_4O_2$ (374.1) Ber. C 51.37 H 2.16 Cl 37.91

Gef. C 51.27 H 2.53 Cl 37.65

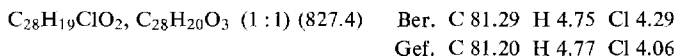
Mol.-Gew. 352 (osmometr. in Benzol)

IR: $\nu_{C=C}$ 1652/cm. UV (Benzol): 0-0-Übergang der 1. Bande 29100/cm (ϵ 730), vgl. S. 3748.

Photoaddition von 1 an 9-Brom-phenanthren; Bildung von 20: Während der Belichtung (50 Stdn.) von 2.08 g (10 mMol) **1** und 5.14 g (20 mMol) 9-Brom-phenanthren in 150 ccm Benzol fielen 570 mg (15%) **20** aus, Schmp. $>340^\circ$ (aus Pseudocumol), identisches IR-Spektrum mit dem aus der Reaktion von **1** mit 1.1-Di- und Trichloräthylen erhaltenen Diphenanthrodioxin.

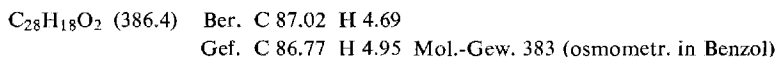
Photoaddition von 1 an α -Chlor-stilben: 2-Chlor-2.3-diphenyl-2.3-dihydro-phenanthro[9.10-b][1.4]dioxin (**21a**), 2-Hydroxy-2.3-diphenyl-2.3-dihydro-phenanthro[9.10-b][1.4]dioxin (**21b**), 2.3-Diphenyl-phenanthro[9.10-b][1.4]dioxin (**22**), 9a.19a-Diphenyl-9a.19a-dihydro-phenanthro[9.10-b]phenanthro[9'.10':5.6][1.4]dioxino[2.3-e][1.4]dioxin (**23**), 2-Phenyl-2-[α -chlor-benzyl]-phenanthro[9.10-d][1.3]-2H-dioxol (**24**), 20-Phenyl-20-[α -chlor-benzyl]-phenanthro[9.10-d]phenanthro[9'.10':5.6][1.4]dioxino[2.3-d][1.3]-20H-dioxol (**25a** und **25b**): 2.08 g (10 mMol) **1** und 4.28 g (20 mMol) α -Chlor-stilben in 50 ccm Benzol wurden 10 Stdn. belichtet.

Der Rückstand nach Abziehen des Benzols wurde mit Äther versetzt, wobei 0.6 g kristalliner Substanz unlöslich blieben, die nach Umkristallisieren aus Xylol Mischkristalle (1 : 1) von **21a** und **21b**, Zers.-P. 163–166° lieferten.



IR: $\nu_{\text{OH}} \sim 3500$, $\nu_{\text{C}=\text{C}} 1640/\text{cm}$. UV (Benzol): 0-0-Übergang der 1. Bande 27500/cm (ϵ Mittelwert 1450). Massenspektrum: m/e 422 (Molekülpeak von **21a**), 404 (Molekülpeak von **21b**), 386 (422–HCl und/oder 404–H₂O).

Die äther. Lösung wurde an Florisil mit Petroläther/Cyclohexan chromatographiert. 0.13 g **22**, Schmp. 219–220° (aus Xylol oder Nitrobenzol), wurden zunächst erhalten.



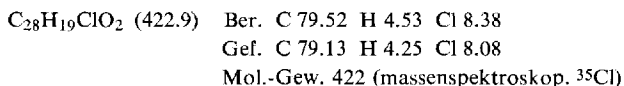
IR: $\nu_{\text{C}=\text{C}} 1640/\text{cm}$. UV (Benzol): *keine* Schwingungsstruktur, $\nu_{\text{max}} 27500/\text{cm}$ (ϵ 1780). NMR (CDCl₃): aromatische Protonensignale zentriert um τ 1.4 (2) und 1.85 (2) bzw. zwischen 2.3 und 2.8 (14).

Anschließend wurden mit den gleichen Lösungsmitteln 0.8 g einer farblosen kristallinen Substanz eluiert, die durch Versetzen mit Äther 0.5 g **23** ergab, Schmp. >340° (aus Benzol/Petroläther).

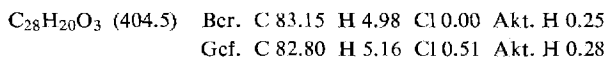
$\text{C}_{42}\text{H}_{26}\text{O}_4$ (594.7) Ber. C 84.83 H 4.41 Gef. C 84.95 H 4.44
Mol.-Gew. 594 (massenspektroskop.), Hauptpeak im Massenspektrum m/e : 386 (M–1)⁺

IR: $\nu_{\text{C}=\text{C}} 1645/\text{cm}$. UV (Benzol): 0-0-Übergang der 1. Bande 27550/cm (ϵ 2640).

Nach Einengen der Lösung fielen ca. 0.2 g **24** aus, Schmp. 153–155° (aus Nitromethan). Für spektroskopische Daten vgl. I. c.¹¹⁾.



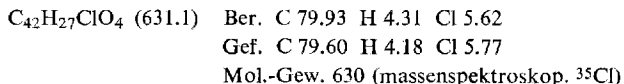
Mit Benzol/Cyclohexan (1 : 1) wurden 30 mg **21b** eluiert, Schmp. 162–167° (aus Xylol).



IR: $\nu_{\text{C}=\text{C}} 1637$, $\nu_{\text{OH}} 3460$, 3550/cm. UV (Benzol): 0-0-Übergang der 1. Bande 27400/cm ($\epsilon \sim 1300$). Massenspektrum: m/e 404 (Molekülpeak), 386 (M–H₂O)⁺.

10 mg **21b** in 10 cm Benzol wurden nach Zugabe von P₂O₅ 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abdampfen des Benzols blieb ein gelblicher kristalliner Rückstand, identisch (Schmp., IR und UV) mit **22**.

Eluieren mit Benzol ergab 310 mg **25a**, farblose Kristalle, Schmp. 221–223° (aus Xylol).



IR: $\nu_{\text{C}=\text{C}} 1655/\text{cm}$. UV (Benzol): 0-0-Übergang der 1. Bande 27400/cm ($\epsilon \sim 1400$). NMR (CDCl₃): $\text{>CHCl } \tau$ 5.65 (s).

Weiteres Eluieren mit Benzol lieferte 370 mg ölige Substanz, die nach Umkristallisieren aus Benzol 54 mg **25b**, Schmp. 235–241°, ergab.

Massenspektrum: m/e 630 (³⁵Cl). IR: $\nu_{\text{C}=\text{C}} 1647/\text{cm}$. UV (Benzol): 0-0-Übergang der 1. Bande 27500/cm (ϵ 1200). NMR (CDCl₃): $\text{>CHCl } \tau$ 5.34 (s).

Die Bildung von **25b** wurde nach der Belichtung (optische Bank, $\lambda \geq 436 \mu$, 65 Stdn.) von je 20 mg **1** und **24** in Benzol (3 ccm) NMR-spektroskopisch nachgewiesen.

~10 mg **25a** oder **25b** wurden 10 Min. bei 220° erhitzt. Nach schichtchromatographischer Trennung (Benzol) konnten in beiden Reaktionen **1** und **24** UV-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Photoisomerisierung von 23; 18.20-Diphenyl-8b.18.8c-[epoxymethenoxy]-diphenanthro[9'.10':1.4:9''.10'':2.3]cyclobuta[1.2-d][1.3]dioxol (26): 247 mg **23** in 90 ccm Benzol wurden durch Jenaer Glas 2 Stdn. belichtet. Während der Belichtung fielen 196 mg **26** aus. Eindampfen und Umkristallisieren aus Xylol ergab weitere 33 mg **26** (zusammen 93%), Schmp. >340° (aus Dioxan).

$C_{42}H_{26}O_4$ (594.7) Ber. C 84.83 H 4.41

Gef. C 84.90 H 4.63 Mol.-Gew. 594 (massenspektroskop.)

UV (Dioxan): ν_{\max} 37100/cm (qualitativ), keine Absorption um 28000/cm. Identisches Massenspektrum mit dem von **23**. Belichtung einer Dioxanlösung von **26** durch Quarz-Optik führt zur Rückbildung von **23** (UV-spektroskop.).

Addition von 1 an 2-Chlor-inden: 7a-Chlor-7.7a-dihydro-spiro[indeno[2.1-b]oxet-2(2aH).9'-(10'H)-phenanthren]-on-(10') (29) und 14a-Chlor-9a.14a-dihydro-14H-indeno[1.2-b]phenanthro[9.10-e][1.4]dioxin (32): 2.08 g (10 mMol) **1** und 7.52 g (50 mMol) 2-Chlor-inden in 150 ccm Benzol wurden 4.5 Stdn. belichtet. Nach Abziehen des Benzols und des Hauptteils an überschüss. Chlorinden bei 70° i. Vak. wurde der Rückstand mit ca. 25 ccm Äther versetzt, wobei 1.57 g (44%) **32**, Schmp. 178–184°, unlöslich blieben, die aus Benzol farblose Kristalle, Schmp. 192–195°, ergaben.

$C_{23}H_{15}ClO_2$ (358.8) Ber. C 76.99 H 4.21 Cl 9.88

Gef. C 77.02 H 4.36 Cl 9.90

Mol.-Gew. 354 (osmometr. in Benzol)

IR: $\nu_{C=C}$ 1645/cm. UV (Benzol): 0-0-Übergang der 1. Bande 27600/cm (ϵ 1350). NMR ($CDCl_3$): $\text{>CH}_a\text{H}_b$: H_a τ 6.05, H_b 6.25, $|J_{ab}|$ 16.2 Hz; —O—CH— 4.03, Fernkopplung mit einem aromatischen Proton von 0.9 Hz.

Nach Eindampfen des Äthers ergab die Chromatographie des Rückstandes an Florisil mit Benzol/Chloroform (1 : 2) 0.81 g (22%) **29**, Schmp. 169–172° (aus Dioxan/Wasser).

$C_{23}H_{15}ClO_2$ (358.8) Ber. C 76.99 H 4.21 Cl 9.88

Gef. C 77.25 H 4.16 Cl 10.04

Mol.-Gew. 358 (massenspektroskop. ^{35}Cl)

IR: ν_{C-O} 1700/cm. UV (Dioxan): ν_{\max} 30500/cm (ϵ 2650). NMR ($CDCl_3$): $\text{>CH}_a\text{H}_b$: H_a τ 5.70, H_b 6.30, $|J_{ab}|$ 16.9 Hz, H in β -Stellung des Oxetanrings 5.50 (s).

Photoreaktion von 1 mit 32; 20H-Indeno[1.2-b]phenanthro[9.10-e]phenanthro[9'.10':5.6]-[1.4]dioxino[2.3-b][1.4]dioxin (36) und 11H-Indeno[1.2-b]phenanthro[9.10-e]phenanthro[9'.10':5.6][1.4]dioxino[2.3-e][1.4]dioxin (34): Nach 10stdg. Belichtung von 1.04 g (5 mMol) **1** und 2.15 g (6 mMol) **32** in 100 ccm Benzol und Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand an Florisil mit Cyclohexan/Benzol chromatographiert, wobei 0.8 g farblose kristalline Substanz erhalten wurden. Davon blieben beim Versetzen mit 50 ccm Äther und kurzem Aufkochen 180 mg **36** unlöslich; farblose Kristalle aus Xylol/Petroläther (100–140°), Schmp. 321–325°.

$C_{37}H_{22}O_4$ (530.6) Ber. C 83.76 H 4.18

Gef. C 83.55 H 4.28 Mol.-Gew. 508 (osmometr. in Benzol)

IR: $\nu_{C=C}$ 1643/cm. UV (Benzol): 0-0-Übergang der 1. Bande 27700/cm (ϵ 3240). NMR ($CDCl_3$): >CH_2 τ 6.17 (s).

Beim Einengen der äther. Lösung und Abkühlen erhielten wir 80 mg eines Gemisches von **36** und **34** und bei weiterem Einengen 60 mg **34**, farblose Kristalle (aus Petroläther (100–140°)), Schmp. 202–205°, ab 240° wird die Probe wieder fest und schmilzt nicht bis 340° (infolge der Pyrolyse **34** → **20**).

$C_{37}H_{22}O_4$ (530.6) Ber. C 83.76 H 4.18 Gef. C 83.46 H 4.52

IR: ν_{C-C} 1645 und 1680/cm. UV (Benzol): 0-0-Übergang der 1. Bande 27600/cm (ϵ 2000). NMR ($CDCl_3$): $\text{>CH}_a\text{H}_b$ breites Signal bei τ 6.6.

10 mg **34** wurden 5 Min. auf 230° erhitzt und anschließend mit Benzol versetzt. Der unlösliche Anteil (Schmp. >340°) war mit **20** IR-identisch.

Das UV-Spektrum einer bei $\lambda > 300 \mu$ photolysierten benzolischen Lösung von **34** zeigte die charakteristischen Maxima von **20**.

Addition von 1 an 33: Bildung von 36: 16.6 mg (0.8 mMol) **1** und 25.8 mg (0.8 mMol) **33** in 8 ccm Benzol wurden auf einer optischen Bank durch Filterglas ($\lambda \geq 436 \mu$) 24 Stdn. belichtet. Das NMR-Spektrum des Rückstandes nach Abziehen des Benzols weist durch ein Singulett bei τ 6.15 auf die Bildung von **36** hin.

9aH-Indeno[1.2-b]phenanthro[9.10-e][1.4]dioxin (31)

a) 500 mg des Adduktes **32** wurden 4 Min. auf $195 \pm 3^\circ$ erhitzt und anschließend an Florisil/Petroläther (50–70°) chromatographiert: 405 mg (90%) **31**, farblose Kristalle, Schmp. 213–215° (aus Äthanol/Benzol).

$C_{23}H_{14}O_2$ (322.4) Ber. C 85.70 H 4.38

Gef. C 85.59 H 4.04 Mol.-Gew. 318 (osmometr. in Benzol)

IR: ν_{C-C} 1645/cm. UV (Benzol): 0-0-Übergang der 1. Bande 27600/cm (ϵ 1400, undeutliche Schwingungsstruktur). NMR ($CDCl_3$): $-\text{O}-\overset{|}{\text{C}}\text{H}_a-\overset{|}{\text{C}}=\text{CH}_b$; H_a τ 4.87 (Halbwertsbreite 3 Hz), H_b 3.79 (Triplet, J_{ab} sowie Fernkopplung zwischen H_b und einem aromatischen Proton ~ 1 Hz).

b) 200 mg **32** wurden an Florisil/Petroläther (50–70°) aufgetragen und nach 4 Stdn. eluiert. 50 mg (28%) **31**, identisch mit der obigen Probe, wurden erhalten. 65 mg **1** wurden mit Benzol eluiert.

322 mg (1 mMol) **31** in 50 ccm Eisessig wurden bei 20° katalytisch (Pt/Aktivkohle) hydriert. Nach 1 Mol H_2 -Aufnahme, Abfiltrieren und Abziehen des Lösungsmittels ergab der Rückstand farblose Kristalle aus Äthanol, Schmp. 159–162°, identisch (IR und NMR) mit authent. Addukt **30** von **1** an Inden²⁾.

14H-Indeno[1.2-b]phenanthro[9.10-e][1.4]dioxin (33): Auf basisches Al_2O_3 (Woelm, Akt.-St. I) wurden 100 mg **32** aufgetragen. Nach 12 Stdn. wurden 70 mg (78%) **33** mit Benzol eluiert, farblose Kristalle, Schmp. 202–204° (aus Petroläther 100–140°).

$C_{23}H_{14}O_2$ (322.4) Ber. C 85.70 H 4.38

Gef. C 85.39 H 4.35 Mol.-Gew. 322 (massenspektroskop.)

IR: $\nu_{C=C}$ 1620 und 1698/cm. UV (Dioxan): keine Schwingungsstruktur, breite Max. bei 27000–27500/cm (ϵ 2950). NMR ($CDCl_3$): >CH_2 τ 6.52 (s), Halbwertsbreite 1.4 Hz.

32 mg (0.1 mMol) **33** in 18 ccm Eisessig wurden mit Pt/Aktivkohle katalytisch hydriert. Nach 1 Mol H_2 -Aufnahme ergab der Rückstand nach Abziehen des Lösungsmittels farblose Kristalle von **30**, identisch (Schmp., IR) mit einer authent. Probe²⁾.

Photoaddition von 1 an 31: 19a,23b-Dihydro-phenanthro[9.10-b]phenanthro[9'.10'':5'.6']-[1.4]dioxino[2'.3':1.2]indeno[2.3-e][1.4]dioxin (28): Je 1.5 mMol von **1** (312 mg) und **31**

(480 mg) in 50 ccm Benzol wurden 10 Stdn. belichtet. Chromatographische Aufarbeitung (Florisil mit Cyclohexan/Benzol (1:1)) des Eindampfrückstandes lieferte 505 mg (64%) **28**, farblose Kristalle aus Nitromethan, Schmp. 292–293°.

$C_{37}H_{22}O_4$ (530.6) Ber. C 83.76 H 4.18 Gef. C 84.05 H 4.41

IR: $\nu_{C=C}$ 1640/cm. UV (Benzol): 0-0-Übergang der 1. Bande 27550/cm (ϵ 3300). NMR (CDCl₃): —OCH— τ 4.12 (s).

Photoisomerisierung von 36: 8c.22a;16b.17a-Diepoxy-22H-indeno[1.2-b]phenanthro[9.10-e]-phenanthro[9'.10':3.4]cyclobuta[1.2-e][1.4]dioxin (35): 159 mg (0.3 mMol) **36** in 100 ccm Benzol wurden 4 Stdn. durch Jenaer Glas belichtet. Nach Abziehen des Benzols erhielt man beim Versetzen des Rückstandes mit 25 ccm Äther 120 mg (75%) **35**, Schmp. ab 265° (unter Rückbildung von **36**).

$C_{37}H_{22}O_4$ (530.6) Ber. C 83.76 H 4.18

Gef. C 83.52 H 4.47 Mol.-Gew. 512 (osmometr. in Benzol)

IR: keine Enoläther-C=C-Schwingung. UV (Dioxan): 36700/cm (ϵ 27000).

[164/69]