

Alexander Schönberg und Ghanshyam Das Khandelwal

Photochemische Reaktionen, XXII<sup>1)</sup>

## 1.2-Cycloadditionen von Diphenylacetylen an Flavone

Aus der Fakultät für Allgemeine Ingenieurwissenschaften der Technischen Universität Berlin  
(Eingegangen am 2. April 1970)



Diphenylacetylen reagiert mit Flavon, 3-Phenyl-chromon, 1-Thio-flavon und verwandten Verbindungen photochemisch unter 1.2-Cycloaddition gemäß Schema (1). Der thermische Zerfall und die massenspektrometrische Fragmentierung von **2a** werden besprochen.

Photochemical Reactions, XXII<sup>1)</sup>

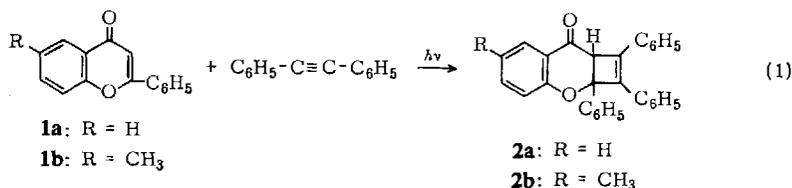
### 1,2-Cycloaddition Reactions of Flavones with Diphenylacetylene

Diphenylacetylene reacts photochemically with flavone, 3-phenylchromone, 1-thioflavone and their derivatives to give 1,2-cycloadducts according to scheme (1). The thermolysis and the mass spectrometric fragmentation of **2a** are discussed.



Über die Reaktionen  $\alpha,\beta$ -ungesättigter cyclischer Monoketone im Licht wurden zahlreiche Untersuchungen durchgeführt. Dabei fanden allerdings mit wenigen Ausnahmen nur  $\alpha,\beta$ -ungesättigte homocyclische Monoketone Berücksichtigung, wie z. B. Cyclopenten-(1)-on-(3), Cyclohexen-(1)-on-(3), Cyclohepten-(1)-on-(3), Cycloocten-(1)-on-(3) und Carvon. Chromone und Flavone, die zu den  $\alpha,\beta$ -ungesättigten heterocyclischen Monoketonen gehören, wurden nur spärlich untersucht.

Wir fanden, daß bei der Bestrahlung von Flavon und Diphenylacetylen in Benzol nach Schema (1) 8-Oxo-1.2.2a-triphenyl-8.8a-dihydro-2aH-cyclobuta[b][1]benzopyran (**2a**) entsteht.

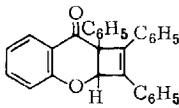
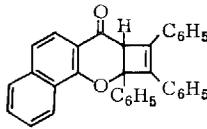
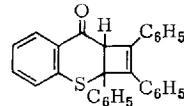


Das farblose **2a** zerfällt bei 260° in Flavon und Diphenylacetylen. Das IR-Spektrum zeigt eine starke Bande (1675/cm), die der CO-Gruppe zuzuordnen ist<sup>2)</sup>, sowie eine starke Bande bei 1610/cm. Auch das in Deuteriochloroform, gegen Tetramethylsilan als inneren Standard, gemessene NMR-Spektrum bestätigt Formel **2a** ( $\delta = 4.16s$ , Cyclobuten-H; 6.95–7.95 ppm, aromatisches Multipllett; Intensitätsverhältnis 1 : 19).

<sup>1)</sup> XXI. Mittel.: A. Schönberg und K. Junghans, Chem. Ber. 98, 3311 (1965).

<sup>2)</sup> Flavanon zeigt eine Carbonylbande bei 1680/cm; H. L. Hergert und E. F. Kurth, J. Amer. chem. Soc. 75, 1623 (1953).

Die Reaktion (1) ist nicht auf Flavon beschränkt. Analog reagieren 6-Methylflavon (**1b**), Isoflavon (3-Phenyl-chromon), 7,8-Benzo-flavon („ $\alpha$ -Naphthoflavon“) und 1-Thio-flavon unter Bildung von **2b**, **3**, **4** und **5**.

**3****4****5**

Die IR- und NMR-Spektren dieser Verbindungen liefern folgende Werte:

Verbindung	IR (cm <sup>-1</sup> ) $\nu_{C=O}$	NMR, $\delta$ (ppm)
<b>2b</b>	1655	4.15 s (1, Cyclobuten-H), 2.26 s (3, CH <sub>3</sub> ), 7.03 – 7.80 (18, aromatisches Multipllett)
<b>3</b>	1665	5.40 s (1), 7.00 – 8.25 m (19)
<b>4</b>	1665	4.27 s (1), 7.15 – 8.63 m (21)
<b>5</b>	1675	4.35 s (1), 7.10 – 7.76 m (19)

#### Massenspektrum von **2a**

Im Massenspektrum von **2a** (MS 9 der Fa. AEI, Manchester, 70 eV und 140°) finden sich u. a. Signale bei  $m/e$  400, 323, 295, 222 und 178 (100%). Das Signal des Moleküls  $m/e$  400 (ber. 400) ist von geringer Intensität.

Das Signal  $m/e$  323 läßt sich durch die Abspaltung eines Phenylringes aus  $M^+$  erklären. Durch Verlust von CO entsteht aus  $m/e$  323 das Signal  $m/e$  295. Das Signal bei  $m/e$  222 könnte dem Flavon-Ion entsprechen und entweder durch eine direkte Fragmentierung aus  $M^+$  oder durch die Ionisierung eines thermisch entstandenen Flavonmoleküls verursacht werden.

Da der Übergang  $M^+ \rightarrow m/e$  178 durch einen metastabilen Peak  $m^* 79.2$  belegt ist, nehmen wir an, daß das Fragment  $m/e$  178 die Summenformel  $C_{14}H_{10}^+$  hat und dem Diphenylacetylen entspricht. Auf die Ähnlichkeit der massenspektrometrischen Fragmentierung mit dem thermischen Zerfall von **2a** sei hingewiesen.

Wir danken dem *Senator für Wirtschaft, Berlin*, für die großzügige finanzielle Unterstützung dieser Arbeit und Frau Dr. *U. Faass* für die Ausführung der Analysen.

## Beschreibung der Versuche

Als Strahlenquelle für die beschriebenen Versuche diente eine Labortauchlampe S 81 der Fa. Original Hanau Quarzlampen GmbH. Sie war mit einem Kühlmantel aus Quarz- oder Pyrexglas umgeben und tauchte in die zu bestrahlende Lösung ein. Die Kühlung erfolgte durch Wasser. Wenn nicht anders angegeben, wurde die Bestrahlung unter einer Schutzatmosphäre von Argon<sup>3)</sup> vorgenommen.

Als Lösungsmittel wurde Benzol, chemisch rein, thiophenfrei, der Fa. Riedel-de Haën, Seelze-Hannover, verwendet, das durch Filtrieren über Aluminiumoxid S, basisch aktiv<sup>4)</sup>, gereinigt wurde.

Die Schmelzpunkte wurden im Kupferblock bestimmt und sind nicht korrigiert. Die IR-Spektren wurden in Chloroform mit einem Beckman IR 9 gemessen. Die Massenspektren wurden mit dem Gerät MS 9 der Fa. AEI, Manchester, aufgenommen.

### Photoadditionen von Diphenylacetylen an Flavone und 3-Phenyl-chromon

a) *8-Oxo-1.2.2a-triphenyl-8.8a-dihydro-2aH-cyclobuta[b][1]benzopyran (2a)*: Eine Lösung von 0.44 g *Flavon (1a)* und 0.39 g *Diphenylacetylen* in 250 ccm Benzol wird 30 Stdn. bestrahlt (Kühlmantel: Quarzglas). Man engt i. Vak. ein und chromatographiert an Kieselgel S<sup>4)</sup>. Die mit Petroläther (40–60°) eluierte Fraktion liefert nach dem Einengen i. Vak. *Diphenylacetylen*. Durch weiteres Eluieren mit Benzol/Petroläther 40–60° (1:1) erhält man 0.32 g (80%) **2a**. Aus Benzol/Petroläther blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 159–161°.

$C_{29}H_{20}O_2$  (400.5) Ber. C 86.97 H 5.03  
Gef. C 87.12 H 5.00 Mol.-Gew. 400 (massenspektrometr.)

*Thermische Spaltung von 2a*: 1.00 g **2a** werden unter Reinstickstoff<sup>3)</sup> in einer Kurzweg-Destillationsapparatur im Metallbad bei Normaldruck erhitzt. Bei 280–282° Badtemperatur destilliert aus der Schmelze ein bräunliches Öl, das beim Abkühlen erstarrt. Aus Petroläther (40–60°) erhält man 0.40 g (90%) *Diphenylacetylen*, Mischprobe. Der Rückstand in der Apparatur wird in Chloroform aufgenommen und an Kieselgel S<sup>4)</sup> chromatographiert. Man eluiert mit Benzol und erhält nach Einengen *Flavon*, Mischprobe.

b) *8-Oxo-6-methyl-1.2.2a-triphenyl-8.8a-dihydro-2aH-cyclobuta[b][1]benzopyran (2b)*: Eine Lösung von 0.40 g *6-Methyl-flavon (1b)* und 0.44 g *Diphenylacetylen* in 250 ccm Benzol wird unter Reinstickstoff<sup>3)</sup> 15 Stdn. lang bestrahlt (Kühlmantel: Quarzglas). Die Aufarbeitung der Reaktionslösung wie unter a) liefert blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 197–199°, Ausb. fast quantitativ.

$C_{30}H_{22}O_2$  (414.5) Ber. C 86.93 H 5.35  
Gef. C 87.28 H 5.27 Mol.-Gew. 414 (massenspektrometr.)

c) *8-Oxo-1.2.8a-triphenyl-8.8a-dihydro-2aH-cyclobuta[b][1]benzopyran (3)*: Eine Lösung von 0.33 g *Isoflavon* und 0.35 g *Diphenylacetylen* in 250 ccm Benzol wird unter Reinstickstoff<sup>3)</sup> 30 Stdn. lang bestrahlt (Kühlmantel: Quarzglas). Die Aufarbeitung der Reaktionslösung wie unter a) ergibt blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 105–107°, Ausb. fast quantitativ.

$C_{29}H_{20}O_2$  (400.5) Ber. C 86.97 H 5.03  
Gef. C 86.92 H 4.92 Mol.-Gew. 400 (massenspektrometr.)

d) *10-Oxo-1.2.2a-triphenyl-10.10a-dihydro-2aH-benzo[b]cyclobuta[h][1]benzopyran (4)*: Eine Lösung von 0.40 g *7.8-Benzo-flavon*<sup>5)</sup> und 0.30 g *Diphenylacetylen* in 250 ccm Benzol

<sup>3)</sup> Produkt der Fa. Osram, Berlin.

<sup>4)</sup> Produkt der Fa. Riedel-de Haën, Seelze-Hannover.

<sup>5)</sup> Produkt der Fa. E. Merck AG, Darmstadt.

wird unter Reinstickstoff<sup>3)</sup> 48 Stdn. lang bestrahlt (Kühlmantel: Quarzglas). Die Aufarbeitung wie unter a) liefert blaßgelbe Kristalle aus Äthanol vom Schmp. 122–123°. Ausb. fast quantitativ.

$C_{33}H_{22}O_2$  (450.5) Ber. C 87.97 H 4.92  
Gef. C 87.76 H 4.86 Mol.-Gew. 450 (massenspektrometr.)

e) 8-Oxo-1,2,2a-triphenyl-8,8a-dihydro-2aH-cyclobuta[b][1]benzothiopyran (5): Eine Lösung von 0.90 g 1-Thio-flavon<sup>6)</sup> und 0.70 g Diphenylacetylen in 250 ccm Benzol wird unter Reinstickstoff<sup>3)</sup> 68 Stdn. lang bestrahlt (Kühlmantel: Pyrexglas). Nach Aufarbeitung wie unter a) resultieren farblose Kristalle aus Äthanol vom Schmp. 154–156°. Ausb. fast quantitativ.

$C_{29}H_{20}OS$  (416.5) Ber. C 83.63 H 4.84 S 7.69  
Gef. C 83.62 H 4.83 S 7.67 Mol.-Gew. 416 (massenspektrometr.)

---

<sup>6)</sup> F. Arndt, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 1620 (1925).