

Photochemische Reaktionen, XXIII¹⁾

Über Photocyclisierungen von 9-Benzylidenxanthenen und 9-Benzylidenthioxanthenen

Alexander Schönberg* und Mahmoud Mohamed Sidky

Technische Universität Berlin, D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

Eingegangen am 18. Dezember 1973

Dehydrocyclisierungen der Benzylidenxanthenen im UV- oder Sonnenlicht (**6a–6d** → **7a–7d**) wurden durchgeführt. Da **6** als substituierte *cis*-Stilbene und **7** als substituierte Phenanthrene aufgefaßt werden können, liegen Analogiereaktionen zu dem Photoprozeß *cis*-Stilben → Phenanthren vor.

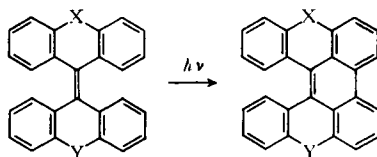
Photochemical Reactions, XXIII¹⁾

The Photocyclisation of 9-Benzylidenexanthenes and 9-Benzylidenethioxanthenes

Dehydrocyclisations of the 9-benzylidenexanthenes in u.v. or sunlight (**6a–6d** → **7a–7d**) were realized. **6** may be considered as derived from *cis*-stilbene, and **7** as derived from phenanthrene. Therefore the photoprocess **6** → **7** is analogue to the photoprocess *cis*-stilbene → phenanthrene.

Photocyclisierungen von Derivaten des 9-Methylenxanthenens sind in einigen Fällen bereits bekannt.

So liefert Bixanthylen (**1a**), in Benzol gelöst, bei UV-Bestrahlung das Cyclodehydroprodukt **2a**²⁾, Thio- und Dithiobixanthylen (**1b** bzw. **1c**) verhalten sich analog: Bildung von **2b** bzw. **2c**.

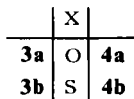
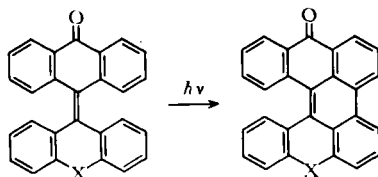


	X	Y	
1a	O	O	2a
1b	O	S	2b
1c	S	S	2c

¹⁾ XXII. Mittel.: A. Schönberg und G. D. Khandelwal, Chem. Ber. 103, 2780 (1970); — Vgl. A. Schönberg und M. Mamluk, Tetrahedron Lett. 1971, 4993.

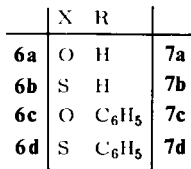
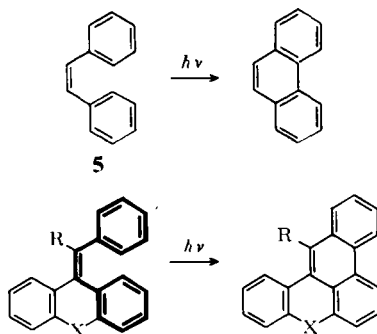
²⁾ A. Schönberg und K. Junghans, Chem. Ber. 98, 2539 (1965).

Hier sei auch auf die Photocyclisierung des 10-(Xanthen-9-yliden)anthrons (**3a**)³⁾ und seines Thioanalogen **3b**⁴⁾ hingewiesen.



Die Photocyclisierung der Xanthenderivate ist von besonderem Interesse, da in einigen Fällen nicht nur die Photocyclisierung sondern auch eine Photochromie beobachtet werden kann, so z. B. beim Bixanthylen (**1a**)²⁾. Wir haben keinen Zweifel, daß zwischen beiden Phänomenen ein Zusammenhang besteht.

Wir haben uns jetzt die Frage vorgelegt, ob bei Bestrahlung von 9-Benzyliden-xanthenen und -thioxanthenen Photocyclisierungen eintreten. Dies ist in der Tat der Fall (vgl. **6a** – **d** → **7a** – **d**). Da die Verbindungen **6** als Derivate des *cis*-Stilbens (**5**) aufgefaßt werden können – in **6** ist dieser Zusammenhang durch Fettdruck hervorgehoben –, entspricht der Übergang **6** → **7** der lichtinduzierten Bildung von Phenanthren aus *cis*-Stilben.

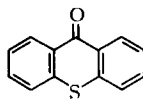


³⁾ A. Schönberg, A. F. A. Ismail und W. Asker, J. Chem. Soc. **1946**, 442.

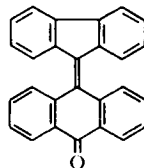
⁴⁾ A. F. A. Ismail und Z. M. El-Shafei, J. Chem. Soc. **1957**, 3393.

Als Strahlenquellen bei unseren Versuchen dienten das Sonnenlicht und das Licht einer UV-Lampe. Alle Versuche wurden in einer Stickstoff-Atmosphäre⁵⁾ vorgenommen⁶⁾.

Die Verbindungen **6a**, **6c** und **6d** lieferten bei beiden Arten der Bestrahlung die entsprechenden Cyclisierungsprodukte **7a**, **7c** und **7d**. Aus **6b** isolierten wir dagegen nur im Sonnenlicht-Versuch (Schlenk-Rohr, stationäre Stickstoff-Atmosphäre) **7b**, bei der Bestrahlung im UV-Licht (60–70 h im Stickstoff-Strom) wurde hauptsächlich Thioxanthon (**8**) isoliert. Vermutlich verläuft im *UV-Licht* die Oxidation von **6b** durch den Restsauerstoffgehalt der Stickstoff-Atmosphäre schneller als die Cyclisierung. Diese Oxidation erinnert an die Spaltung von 10-(Fluoren-9-yliden)anthron (**9**) in Anthrachinon und Fluorenon durch Sauerstoff bei der Einwirkung von Sonnenlicht⁴⁾.



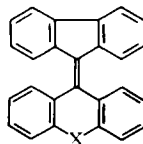
8



9

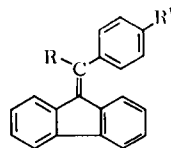
Die Photoprodukte **7a–d** zeichnen sich durch starke Fluoreszenz ihrer Lösungen in Äthanol oder Benzol aus. In konz. Schwefelsäure lösen sich **7a–d** mit blauer bzw. violetter Farbe. **7a** und **7b** sind thermisch stabil. Die Strukturvorschläge für die Verbindungen **7a–d** stützen sich auf die ermittelten Analysenwerte und die Massenspektren mit den Hoचाuflösungen der Molekül-Peaks. Auch die IR- und NMR-Spektren stehen im Einklang mit den vorgeschlagenen Strukturen.

Bei der Bestrahlung von **10** und **11** konnte unter unseren Versuchsbedingungen kein Cyclisierungsprodukt isoliert werden.



10: X = O

11: X = S



12: R = H

13: R = C₆H₅

Vermutlich bleibt in diesen Fällen die Cyclisierung aus, weil die Verbindungen **10** und **11** das Fluoren-System enthalten. Diese Vermutung wird durch folgende in der Literatur beschriebenen Befunde gestützt:

⁵⁾ Reinstickstoff der Firma Osram AG, Berlin.

⁶⁾ Ob eine Dehydrierung von **6** zu **7** auch bei *vollkommenem* Ausschluß von Sauerstoff erfolgt, wurde nicht untersucht. Eine Photodehydrierung von *cis*-Stilben zu Phenanthren bei völliger Abwesenheit von Sauerstoff konnte *nicht* nachgewiesen werden. F. B. Mallory, C. S. Wood, J. T. Gordon, L. C. Lindequist und M. L. Savitz, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 4361 (1962); W. M. Moore, D. D. Morgan und F. R. Stermitz, ebenda **85**, 829 (1963).

1. Obwohl Benzylidenanthrone⁷⁾ und andere das Anthron-System enthaltende Verbindungen, vgl. z. B. **3a**³⁾ und **3b**⁴⁾, sich leicht und in guten Ausbeuten photocyclisieren lassen, bleibt im Falle von **9** diese Reaktion aus⁴⁾. **9** enthält ein Fluoren-System.

2. 9-Benzylidenfluorene des Typs **12** werden auch bei sehr langen Belichtungszeiten im UV-Licht nicht cyclisiert^{8,7)}. Eine Ausnahme bildet das 1,1-Diphenyl-2-(2,2'-biphenylylen)äthylen (**13**), das sich im UV-Licht in das 2-Phenyl-3,4-benzfluoranthen verwandeln läßt (Ausbeute bei 250 h Belichtung etwa 1%)^{8,7)}.

Die bisher vorliegenden Befunde gestatten die Aussage, daß die Photocyclisierung von Verbindungen des *cis*-Stilben-Typs, bei denen ein Phenylrest der *cis*-Stilben-Struktur Bestandteil eines Fluoren-Systems ist – vgl. **9**, **10**, **11** und **12** –, zumindest stark erschwert wird.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die großzügige finanzielle Unterstützung dieser Arbeit und Herrn Dr. E. Singer für die anregende Diskussion.

Experimenteller Teil

Als Strahlenquelle diente eine Labortauchlampe TQ 150 der Fa. Original Hanau Quarz-lampengesellschaft mbH. Sie war mit einem Kühlmantel aus Pyrexglas umgeben und tauchte in die zu bestrahlende Lösung ein. Die Kühlung erfolgte mit Wasser. Die Bestrahlung wurde unter einer Schutzatmosphäre von Reinstickstoff⁵⁾ vorgenommen. Die Versuche im Sonnenlicht wurden in Schlenk-Röhren aus Pyrexglas durchgeführt, die im Stickstoffstrom zugeschmolzen wurden.

Lösungsmittel: Benzol⁹⁾, chemisch rein, thiophenfrei, wurde gereinigt durch Filtrieren über Aluminiumoxid S⁹⁾, neutral aktiv. Aceton p.a.⁹⁾ wurde mit Kaliumpermanganat 5 h unter Rückfluß gekocht und anschließend unter Stickstoff fraktioniert destilliert. Das Benzol, das für Bestrahlungsversuche im UV-Licht benutzt wurde, enthielt 1% Aceton.

Alle Schmelzpunkte wurden im Apparat nach Dr. Tottoli (Firma Büchi) bestimmt und sind unkorrigiert. Die Massenspektren wurden mit dem Gerät MAT 711 der Firma Varian aufgenommen.

I. Bestrahlung von 9-Benzylidenxanthen (**6a**)

a) *Im UV-Licht*: Eine Lösung von 0.70 g **6a**¹⁰⁾ in 175 ml Aceton wurde 45 h bestrahlt. Man verjagte das Lösungsmittel i. Vak. und chromatographierte den Rückstand, ein zähes hellbraunes Öl, an neutralem Aluminiumoxid S mit Petroläther (60–70°C). Verharzungsprodukte wurden in der Säule oben festgehalten. Nach 0.46 g unverändertem **6a** wurden 0.13 g (18%) Naphtho[1,2,3-*kl*]xanthen (**7a**) erhalten. Farblose Nadeln aus Äthanol vom Schmp. 168–170°C.

C₂₀H₁₂O (268.3) Ber. C 89.53 H 4.51 O 5.96

Gef. C 89.65 H 4.54 O 5.91

Mol.-Masse (massenspektrometr. Hochauflösung):

Ber. 268.0888 Gef. 268.0912

⁷⁾ M. Scholz, F. Dietz und M. Mühlstädt, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 2835.

⁸⁾ H. Stegemeyer, *Habilitationsschrift* Techn. Univ. Berlin 1967, S. 58 ff.

⁹⁾ Produkt der Firma Riedel-de Haën, Seelze-Hannover.

¹⁰⁾ H. Decker, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **38**, 2505 (1905); E. Bergmann und Shin-ichiro Fujise, *Liebigs Ann. Chem.* **480**, 196 (1930).

7a gibt mit konz. Schwefelsäure eine rotviolette Lösung und löst sich farblos mit blauer Fluoreszenz in Äthanol, Benzol und Petroläther.

7a wurde aus **6a** auch in Benzol (Bestrahlungsdauer 80 h) in etwa 20proz. Ausb. erhalten.

b) *Im Sonnenlicht*: Eine Lösung von 500 mg **6a** in 50 ml Aceton wurde in einem Schlenk-Rohr bestrahlt (4 Monate, April–Juli). Die Aufarbeitung wie unter a) ergab 35 mg Naphtho-[1,2,3-*k*]xanthen (**7a**). Identifizierung durch Misch-Schmp. und IR-Vergleich (in KBr) mit dem nach a) dargestellten Produkt.

II. Bestrahlung von 9-Benzylidenthioxanthen (**6b**)

a) *Im UV-Licht*: Die Bestrahlung von 0.75 g **6b**¹⁰⁾ in 250 ml Aceton oder Benzol wie unter Ia) lieferte im wesentlichen das Oxidationsprodukt Thioxanthon (**8**)¹¹⁾. Mischprobe mit authent. Material.

b) *Im Sonnenlicht*: Eine Lösung von 0.75 g **6b** in 50 ml Aceton wurde wie unter Ib) bestrahlt (4 Monate, April–Juli) und aufgearbeitet. Man erhielt mit Petroläther (60–70°C) 0.65 g Ausgangsmaterial **6b** und mit Benzol/Petroläther (60–70°C) (1:1) 55 mg Naphtho-[1,2,3-*k*]thioxanthen (**7b**). Gelbe Kristalle aus Äthanol vom Schmp. 166–167°C.

$C_{20}H_{12}S$ (284.3) Ber. S 11.25 Gef. S 11.12

Mol.-Masse (massenspektrometr. Hochauflösung):

Ber. 284.0660 Gef. 284.0640

7b löst sich bei Raumtemp. in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe.

III. Bestrahlung von 9-(Diphenylmethylen)xanthen (**6c**)

a) *Im UV-Licht*: Eine Lösung von 0.85 g **6c**¹²⁾ in 250 ml Benzol wurde 50 h bestrahlt. Aufarbeitung wie unter Ia) lieferte 0.12 g (14%) 13-Phenyl-naphtho-[1,2,3-*k*]xanthen (**7c**). Farblose Kristalle aus Petroläther (60–70°C) vom Schmp. 201–202°C.

$C_{26}H_{16}O$ (344.4) Ber. C 90.67 H 4.68 O 4.65

Gef. C 90.67 H 4.65 O 4.45

Mol.-Masse (massenspektrometr. Hochauflösung):

Ber. 344.1201 Gef. 344.1189

7c löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe und in Petroläther farblos mit blauer Fluoreszenz.

b) *Im Sonnenlicht*: Die Bestrahlung einer Lösung von 1.00 g **6c** in 50 ml Aceton (4 Monate, April–Juli) lieferte neben dem Ausgangsmaterial **6c** (0.80 g) 0.11 g 13-Phenyl-naphtho-[1,2,3-*k*]xanthen (**7c**), identifiziert durch Mischprobe, IR-Vergleich und Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure mit dem nach IIIa) dargestellten Produkt.

IV. Bestrahlung von 9-(Diphenylmethylen)thioxanthen (**6d**)

a) *Im UV-Licht*: Eine Lösung von 1.00 g **6d**¹³⁾ in 250 ml Benzol wurde 80 h bestrahlt. Aufarbeitung wie unter Ia) lieferte neben 0.85 g unverändertem **6d** 65 mg 13-Phenyl-naphtho-[1,2,3-*k*]thioxanthen (**7d**). Gelbe, grünlich fluoreszierende Kristalle aus Petroläther (90 bis 100°C) vom Schmp. 210–212°C.

$C_{26}H_{16}S$ (360.4) Ber. C 86.65 H 4.47 S 8.88

Gef. C 86.48 H 4.66 S 9.03 Mol.-Masse (massenspektrometr.): 360

7d löst sich in konz. Schwefelsäure langsam mit violetter Farbe.

b) *Im Sonnenlicht*: Die Bestrahlung von 0.50 g **6d** in 50 ml Aceton (4 Monate, April bis Juli) lieferte 25 mg **7d**. Mischprobe mit authent. Material.

¹¹⁾ E. G. Davis und S. Smiles, J. Chem. Soc. **97**, 1290 (1910).

¹²⁾ A. Schönberg und S. Nickel, Ber. Deut. Chem. Ges. **64**, 2323 (1931).

¹³⁾ E. Bergmann und H. Corte, Ber. Deut. Chem. Ges. **66**, 39 (1933).

Thermisches Verhalten von 7a und 7b: 50 mg **7a** wurden in einer Mikrosublimationsapparatur im Metallbad bei 180°C/0.05 Torr 15 min erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Sublimat in Äthanol aufgenommen: man erhielt fast quantitativ unverändertes **7a**. Mischprobe.

Wie Verbindung **7a** wurde auch **7b** untersucht (Badtemp. 210°C, 0.05 Torr, 15 min). **7b** ist ebenfalls thermisch stabil.

Bestrahlung von 9-(Fluoren-9-yliden)xanthen (10): Eine Lösung von 0.50 g **10**¹⁴⁾ in 175 ml Benzol wurde 20 h im UV-Licht bestrahlt. Die anfangs tief violette Lösung entfärbte sich. Die Aufarbeitung lieferte die beiden Oxidationsprodukte Xanthon und Fluorenon. Mischprobe.

Bestrahlung von 9-(Fluoren-9-yliden)thioxanthen (11): Die Bestrahlung von **11**¹⁴⁾ in Benzol im UV-Licht lieferte nach 200 h größtenteils das Ausgangsprodukt wieder.

¹⁴⁾ A. Schönberg und M. M. Sidky, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 2259 (1959).