

Photochemie von Heterocyclen, 7<sup>1)</sup>

## Photocycloadditionen und photoinduzierte Alkylierungen von Dihalogenmaleinimiden mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und Folgereaktionen

Heinrich Wamhoff\* und Hans-Jürgen Hupe<sup>2)</sup>

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn,  
Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn

Eingegangen am 7. November 1977

UV-Bestrahlung der Dihalogenmaleinimide (DXMI) **1a–c** mit Phenanthren, Inden und Naphthalin führt unter ( $\pi_2s + \pi_2s$ )-Cycloaddition zu den *syn*- und *anti*-Addukten **3a, b**, **4a, b**, **8a, b**, **9a, b**, **10a, b** und **11a, b** sowie zu den Substitutionsprodukten **5b, c**, **12a–c** und **13b, c**. Die jeweilige Reaktionsrichtung wird dabei von der Natur des Halogens im DXMI vorgegeben. Bei der Bestrahlung in Benzol werden die Halogenatome (I > Br > Cl) stufenweise phenylsubstituiert, gefolgt von einer stilbenanalogen Photocyclisierung zu *N*-Methyl-9,10-phenanthrenedicarboximid (**24**). Daneben tritt (2 + 2)-Cycloaddition zum intermediären 1:1-Addukt **21** auf, das durch photoinduzierte Bromübertragung vom dimeren DBMI in die Halogenderivate **22** und **23** übergeführt wird. – UV-, IR- und NMR-Daten werden beschrieben.

Photochemistry of Heterocycles, 7<sup>1)</sup>

## Photocycloadditions and Photoinduced Alkylations of Dihalomaleimides with Aromatic Hydrocarbons and Subsequent Reactions

UV irradiation of the dihalomaleimides (DXMI) **1a–c** in the presence of phenanthrene, indene, and naphthalene leads to ( $\pi_2s + \pi_2s$ ) cycloaddition and formation of the *syn*- and *anti*-adducts **3a, b**, **4a, b**, **8a, b**, **9a, b**, **10a, b**, and **11a, b** as well as of the substitution products **5b, c**, **12a–c**, and **13b, c**. The respective direction of the reaction depends on the nature of the halogen in the DXMI. Upon irradiation in benzene stepwise phenylsubstitution of the halogen atoms (I > Br > Cl) takes place, followed by a stilbene-analogous photocyclisation to give *N*-methyl-9,10-phenanthrenedicarboximide (**24**). Additionally 2+2-cycloaddition takes place yielding the intermediary 1:1-adduct **21**, which is transformed by photoinduced bromine transfer from the dimeric DBMI into the halo derivatives **22** and **23**. – UV, IR, and NMR data are described.

Die Doppelbindung des Maleinsäureanhydrids<sup>3,4)</sup> und -imids<sup>4a,5)</sup> reagiert bei UV-Bestrahlung unter ( $\pi_2s + \pi_2s$ )-Cycloaddition mit Doppel- und Dreifachbindungssystemen

<sup>1)</sup> 6. Mitteil.: H. Wamhoff und J. Hupe, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 125.

<sup>2)</sup> Aus der Dissertation H.-J. Hupe, Univ. Bonn 1977.

<sup>3)</sup> Vgl. G. Kaupp in *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, 4. Aufl., Bd. 4, Teil 5a, S. 390ff, Thieme, Stuttgart 1975, und dort zit. Literatur.

<sup>4)</sup> <sup>4a)</sup> E. Leppin in *Lit.*<sup>3)</sup>, S. 484ff. – <sup>4b)</sup> D. Bryce-Smith, R. R. Deshpande und A. Gilbert, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 1627. – <sup>4c)</sup> W. Hartmann, H. G. Heine und L. Schrader, ebenda **1974**, 883, 3101. – <sup>4d)</sup> D. Bryce-Smith, *Pure Appl. Chem.* **34**, 193 (1973). – <sup>4e)</sup> W. M. Hardham und G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 3200 (1967).

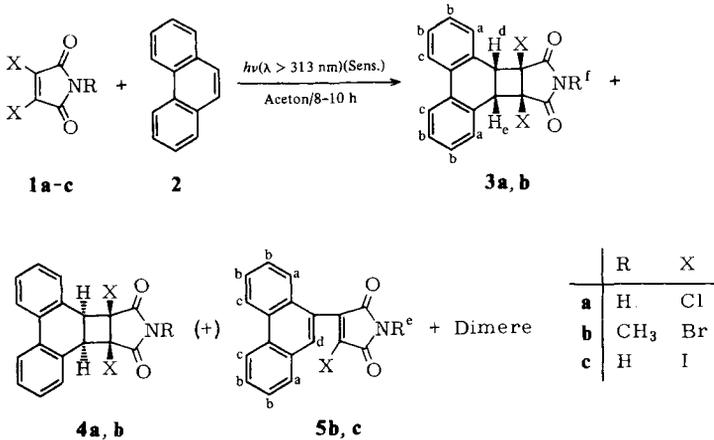
<sup>5)</sup> <sup>5a)</sup> R. Steinmetz, *Fortschr. Chem. Forsch.* **7**, 445 (1967). – <sup>5b)</sup> H. D. Scharf und F. Korte, *Chem. Ber.* **98**, 764, 3672 (1965); **99**, 1289 (1966); *Angew. Chem.* **77**, 452 (1965); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **4**, 429 (1965). – <sup>5c)</sup> J. S. Bradshaw, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 2039.

sowie mit Aromaten. Kürzlich haben wir über Photoreaktivität und Ringschlußreaktionen von Dihalogenmaleinimiden (DXMI) mit Dimethyluracil<sup>6)</sup> und Enaminoestern<sup>7)</sup> berichtet. Diese Mitteilung ist nun Photoreaktionen der DXMI gegenüber aromatischen Kohlenwasserstoffen gewidmet; in der Literatur liegen zu diesem Thema noch keine experimentellen Befunde vor.

### A) Photoreaktion von 1a – c mit Phenanthren

Bestrahlt man die DXMI **1a, b** direkt oder photosensibilisiert (Pyrex,  $\lambda > 313$  nm) in Gegenwart äquimolarer Mengen Phenanthren (**2**), so erhält man nach chromatographischer Trennung die *syn*-Addukte **3a, b** sowie die *anti*-Addukte **4a, b**. **1b** bildet ferner das Substitutionsprodukt **5b**. Daneben werden durchweg die bereits bekannten<sup>5b)</sup> dimeren (DXMI)<sub>2</sub> gebildet. Bei der Photoreaktion von **1c** wird hingegen ausschließlich photoinduzierte Alkylierung beobachtet; Cycloaddukte von **1c** an Phenanthren konnten nicht aufgefunden werden.

Die Tendenz zur photoinduzierten Substitution, die bereits von Vermont et al.<sup>8)</sup> bei der photosensibilisierten Reaktion des Dichlormaleinsäureanhydrids beschrieben wird, nimmt also entsprechend der steigenden Polarität der C—X-Bindung (Cl < Br < I) stark zu.



Durch Variation der äußeren Bedingungen (Wellenlänge, Solvens, Sensibilisatoren) wird keine Veränderung im Reaktionsverlauf gefunden.

Die photoinduzierte (2+2)-Cycloaddition des Maleinsäureanhydrids an Phenanthren und alkylsubstituiertes Phenanthren ist bekannt<sup>4a, 9, 10)</sup>.

Die Spektren von **3a, b**, **4a, b** und **5b, c** befinden sich im Einklang mit den vorgeschlagenen Konstitutionen. Erwartungsgemäß weisen die Cycloaddukte (**3a, b**, **4a, b**)

<sup>6)</sup> G. Szilágyi, H. Wamhoff und P. Sohár, Chem. Ber. **107**, 1265 (1974).

<sup>7)</sup> G. Szilágyi, H. Wamhoff und P. Sohár, Chem. Ber. **108**, 464 (1975).

<sup>8)</sup> G. B. Vermont, P. X. Riccobono und J. Blake, J. Am. Chem. Soc. **87**, 4024 (1965).

<sup>9)</sup> D. Bryce-Smith und B. Vickery, Chem. Ind. (London) **1961**, 429.

<sup>10)</sup> L. D. Melikadze, E. G. Lekveishvili, M. N. Terdorashvili und L. D. Kiknadze, Zh. Org. Khim. **10**, 2408 (1974) [Chem. Abstr. **82**, 139868a (1975)].

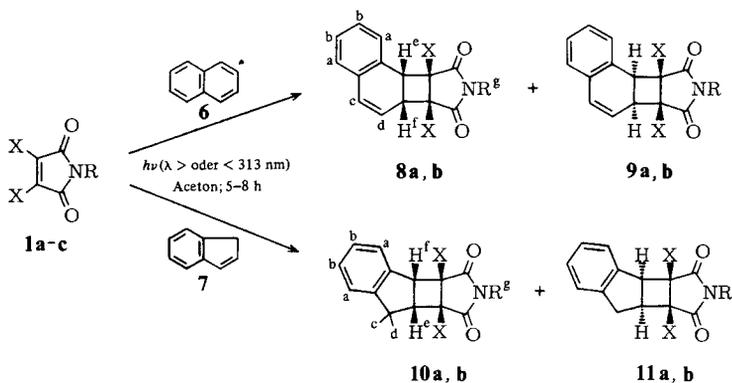
im UV-Spektrum keine Absorption oberhalb von 280 nm auf. Hingegen zeigen die Alkylierungsprodukte (**5b, c**) aufgrund des ausgedehnten konjugierten  $\pi$ -Systems Maxima bei 285 und 375 nm<sup>1)</sup> (s. Tab. 1).

Wichtige Hinweise auf den sterischen Aufbau liefert die <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie. Aus den chemischen Verschiebungen kann eine Zuordnung zu den *syn*- und *anti*-Isomeren erfolgen, was am Beispiel von **3a, b** sowie **4a, b** verdeutlicht werden soll:

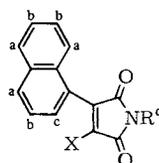
Bei **3b** weisen die Methylprotonen CH<sub>3</sub><sup>f</sup> ein Resonanzsignal bei  $\tau = 7.59$  auf; bei **4b** liegt das Signal hingegen bei  $\tau = 6.77$ . Im Vergleich zu **1b** ist bei **4b** die Lage des *N*-Methylsignals praktisch unverändert, während bei **3b** eine deutlich stärkere Abschirmung resultiert. Diese Verschiebung zu höherem Feld findet in der Annahme einer *syn*-Anordnung eine schlüssige Erklärung. Dabei befinden sich die Methylprotonen im Einflußbereich des diamagnetischen Ringstromes des aromatischen Systems, was eine verstärkte Abschirmung zur Folge hat. Bei der *anti*-Anordnung **4b** fällt eine derartige Beeinflussung naturgemäß fort.

Ein weiterer signifikanter Unterschied wird hinsichtlich der Lage des Protonensignals für die Cyclobutanprotonen H<sup>d</sup> und H<sup>e</sup> beobachtet. Bei **4b** resultiert eine diamagnetische Verschiebung von 0.39 ppm gegenüber **3b** (siehe Tab. 1). Wie aus Modellbetrachtungen ersichtlich, befinden sich bei den *anti*-Isomeren **4a, b** diese Protonen in einem Anisotropiekegel unterhalb der Carbonylgruppen und erfahren daher eine verstärkte Abschirmung. Bei den *syn*-Isomeren **3a, b** befinden sich diese Protonen außerhalb des Carbonylbereichs. Da das Molekül ferner eine Symmetrieebene besitzt, beobachtet man dementsprechend jeweils Singulettts. Bei **3a** und **4a** sind für H<sup>d</sup> und H<sup>e</sup> die gleichen Verhältnisse festzustellen, jedoch unterscheiden sich bei **3a, 4a** die Signale für das Imidproton H<sup>f</sup> in ihrer Lage nur unwesentlich, da die weniger raumerfüllenden NH-Gruppen durch den aromatischen Ringstrom kaum beeinflusst werden.

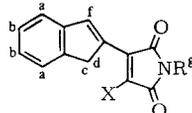
## B) Photoreaktion von **1a – c** mit Naphthalin und Inden



	R	X
<b>a</b>	H	Cl
<b>b</b>	CH <sub>3</sub>	Br
<b>c</b>	H	I



**12a-c**



**13b, c**

Tab. 1. Spektroskopische Daten der dargestellten Verbindungen

Verb.	UV (in CH <sub>3</sub> OH) $\lambda_{\max}$ [nm] (f $\epsilon$ )	IR (cm <sup>-1</sup> ) in KBr NH C=O <sub>as</sub> C=O <sub>s</sub>	H <sup>a</sup>	<sup>1</sup> H-NMR (TMS: $\tau = 10$ ); J [Hz] in Klammern H <sup>b</sup> H <sup>c</sup> H <sup>d</sup> H <sup>e</sup> H <sup>f</sup>	H <sup>g</sup>	Solvens
<b>3a</b>	277, 224* (4.07; 4.27)	3150 3060	2.12 m	2.70 m 2.70 m 5.32 s 5.32 s	-1.70	CDCl <sub>3</sub> + [D <sub>6</sub> ]DMSO CDCl <sub>3</sub>
<b>3b</b>	270, 203 (4.07; 4.65)	1780	2.30 m	2.79 m 2.79 m 5.35 s 5.35 s	7.59 s	
<b>4a</b>	277, 224* (4.01; 4.21)	3180 3060	1.99 m	2.42-3.02 m 5.57 s 5.57 s	-1.65	CDCl <sub>3</sub> + [D <sub>6</sub> ]DMSO CDCl <sub>3</sub>
<b>4b</b>	272, 213 (4.24; 4.9f)	1780	2.13 m	2.58-3.10 m 5.74 s 5.74 s	6.77 s	
<b>5b</b>	375, 285, 272, 253 (3.48; 4.09; 4.04; 4.86)	1770	1.38 m	2.08-2.51 m 6.80 s		CDCl <sub>3</sub>
<b>5c</b>	373, 285, 274, 253 (3.60; 4.17; 4.21; 4.92)	3320	1.16 m	1.77-2.50 m -1.50		CDCl <sub>3</sub> + [D <sub>6</sub> ]DMSO CDCl <sub>3</sub>
<b>8a</b>	256 (4.07)	3160 3060	2.82-3.20 m	3.66 d 4.30 q (10) (12)	6.07 q -1.80	
<b>8b</b>	268, 218* (3.85; 4.58)	1775	2.83-3.25 m	3.73 d 4.38 q (10) (11.5)	6.02 q 7.20 s	CDCl <sub>3</sub>
<b>9a</b>	255 (3.72)	3180 3080	2.55-3.20 m	3.32 d 4.28 q (10) (9)	6.12 q	CDCl <sub>3</sub> + [D <sub>6</sub> ]DMSO CDCl <sub>3</sub>
<b>9b</b>	267, 218* (3.80; 4.52)	1775	2.83-3.27 m	3.52 d 4.38 q (10) (9)	6.22 q 6.81 s	
<b>10a</b>	274, 267, 222* (3.12; 3.09; 3.58)	3160 3080	2.75 t	6.55-6.95 m 6.18 m (9) (9)	5.52 d -2.05	CDCl <sub>3</sub> + [D <sub>6</sub> ]DMSO CDCl <sub>3</sub>
<b>10b</b>	276, 268, 241* (3.08; 3.03; 3.01)	1785	2.70 t	6.35-6.85 m 5.98 m (8) (8)	5.41 d 7.52 s	
<b>11a</b>	273, 265, 222* (3.06; 3.04; 3.57)	3180 3080	2.70 t	6.25-6.72 m	5.71 d	CDCl <sub>3</sub> + [D <sub>6</sub> ]DMSO CDCl <sub>3</sub>
<b>11b</b>	273, 266, 242 (3.13; 3.13; 2.79)	1780	2.70 t	6.22-6.70 m	5.78 d 6.82 s	

Tab. 1 (Fortsetzung)

Verb.	UV (in CH <sub>3</sub> OH) λ <sub>max</sub> [nm] (lg ε)	IR (cm <sup>-1</sup> ) in KBr NH C=O <sub>as</sub> C=O <sub>s</sub>	H <sup>a</sup>	<sup>1</sup> H-NMR (TMS; τ = 10); J [Hz] in Klammern H <sup>b</sup> H <sup>c</sup> H <sup>d</sup> H <sup>e</sup> H <sup>f</sup> H <sup>g</sup>	H <sup>h</sup>	Solvens
<b>12a</b>	381, 273, 223* (3.00; 3.33; 4.25)	3200 1780 1720				
<b>12b</b>	367, 278, 217* (3.40; 3.83; 4.98)	1770 1705	1.95–2.88 m	6.79 s		CDCl <sub>3</sub> + [D <sub>6</sub> ]DMSO
<b>13b</b>	407, 265, 210 (3.86; 3.94; 3.66)	1760 1700	2.28–2.72 m	6.90 s	5.90 d	CDCl <sub>3</sub> + [D <sub>6</sub> ]DMSO
<b>20</b>	378, 282, 256, 242** (2.98; 4.19; 4.44; 4.60)	1750 1700	1.10 q	1.55 q	6.85 s	CDCl <sub>3</sub>
<b>22</b>	keine klar erkennbaren Maxima	1795 1723	6.49 m (10)	4.38 q (9.5)	3.70 m (6.5)	CDCl <sub>3</sub>
<b>23</b>	keine klar erkennbaren Maxima	1790 1720	6.12 d (10)	3.79 q (9)	5.31 q (6.5)	CDCl <sub>3</sub>
<b>29</b>	363, 294, 283, 254 (3.58; 4.04; 4.01; 4.76)	3300 1785 1705	1.08 d	2.13 m	2.13 m	CDCl <sub>3</sub>
<b>30a</b>	309, 265 (3.24; 3.85)	3160 1770 1710	2.08 m	2.81 m	5.52 m	CDCl <sub>3</sub> + [D <sub>6</sub> ]DMSO
<b>30b</b>		1760 1690	2.15 m	2.78 m	5.50 m	CDCl <sub>3</sub>
<b>31a</b>	309, 267 (3.29; 4.05)	3180 1760 1705	1.98 m	2.65 m	5.93 m	CDCl <sub>3</sub> + [D <sub>6</sub> ]DMSO
<b>31b</b>		1760 1690	2.12 m	2.73 m	6.02 m	CDCl <sub>3</sub>
<b>32</b>	305, 276, 263, 218 (3.62; 4.19; 4.29; 4.22)	3395 1730 1650 3195	2.08 m	2.61 m	5.90 m	CDCl <sub>3</sub> + [D <sub>6</sub> ]DMSO
					H <sup>b</sup> H <sup>f</sup> H <sup>g</sup>	
					5.90 m 8.77 t 3.35	

\*) Aufgenommen in Acetonitril.

\*\*) Aufgenommen in Chloroform.

Inden und 2-Chlorinden reagieren mit Maleinsäureanhydrid und Dimethylmaleinsäureanhydrid unter Ausbildung der (2+2)-Addukte mit *anti*-Konfiguration am Cyclobutanring<sup>11)</sup>. Hingegen ist die Bereitschaft des Naphthalins, mit Maleinsäureanhydrid ein analoges Addukt auszubilden, minimal<sup>12, 13)</sup>. Das isolierte 1:1-Addukt wird nicht photochemisch, sondern in thermischer (4+2)-Cycloaddition gebildet<sup>12)</sup>.

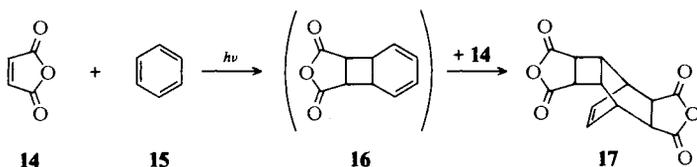
Naphthalin (**6**) und Inden (**7**) lassen sich in ihrem Cycloadditionsverhalten gegenüber DXMI **1a–c** gut mit Phenanthren vergleichen.

So entstehen bei Bestrahlung in Aceton ( $\lambda >$  oder  $<$  313 nm) jeweils die Addukt-paare **8a, b**, **9a, b**, **10a, b** und **11a, b** sowie die Substitutionsprodukte **12a–c** und **13b, c**. **12c** und **13c** sind nicht isoliert worden; die Identifizierung erfolgte hier durch vergleichende DC.

Die spektroskopischen Daten lassen sich mit den für **3a, b** und **4a, b** angegebenen Werten gut in Einklang bringen.

### C) Photoreaktion von **1a–c** mit Benzol

Die photoinduzierte (2+2)-Cycloaddition von Maleinsäureanhydrid (**14**) an Benzol (**15**) ist eine seit längerem bekannte und mechanistisch intensiv untersuchte Reaktion<sup>4, 5a)</sup>. Nach den jüngsten Untersuchungen<sup>4b, 4c)</sup> kann als gesichert gelten, daß das 2:1-Addukt **17** in thermischer (4+2)-Reaktion aus dem photochemisch gebildeten primären Addukt **16** entsteht:



Bestrahlung von Maleinsäureimid in Benzol ergibt gleichfalls ausschließlich das 2:1-Addukt<sup>4a, 5c, 14)</sup>.

Bestrahlt man DBMI **1b** in Benzol sensibilisiert oder direkt ( $\lambda >$  oder  $<$  313 nm), so bildet sich stets ein komplexes Reaktionsgemisch. Auch hier stellt dimeres DBMI eines der Hauptphotoprodukte dar. Mehrmalige säulenchromatographische Trennung liefert vier weitere Produkte **20**, **22–24**. Die Entstehung des *N*-Methyl-9,10-phenanthrendicarboximids (**24**) erklären wir durch stufenweise Photophenylierung<sup>8)</sup> des DBMI und nachfolgenden stilbenanalogen Ringschluß<sup>15)</sup> zum Phenanthrengerüst. Das monoalkylierte Zwischenprodukt **18** konnte durch GC-MS-Kombination eindeutig nachgewiesen werden, während **19** nicht isolierbar ist, aber eine notwendige Vorstufe zu **24** darstellt.

Kürzlich haben Matsuo et al.<sup>16)</sup> bei der Bestrahlung von Dibrommaleinsäureanhydrid in Benzol 9,10-Phenanthrendicarbonsäureanhydrid erhalten, das auf analogem Reaktionsweg

<sup>11)</sup> W. Metzner, H. Partale und C. H. Krauch, Chem. Ber. **100**, 3156 (1967).

<sup>12)</sup> G. O. Schenck, J. Kuhls, S. P. Mannsfeld und C. H. Krauch, Chem. Ber. **96**, 813 (1963).

<sup>13)</sup> D. Bryce-Smith und A. Gilbert, J. Chem. Soc. **1965**, 918.

<sup>14)</sup> D. Bryce-Smith und M. A. Hems, Tetrahedron Lett. **1966**, 1895; D. Bryce-Smith, Pure Appl. Chem. **16**, 47 (1968).

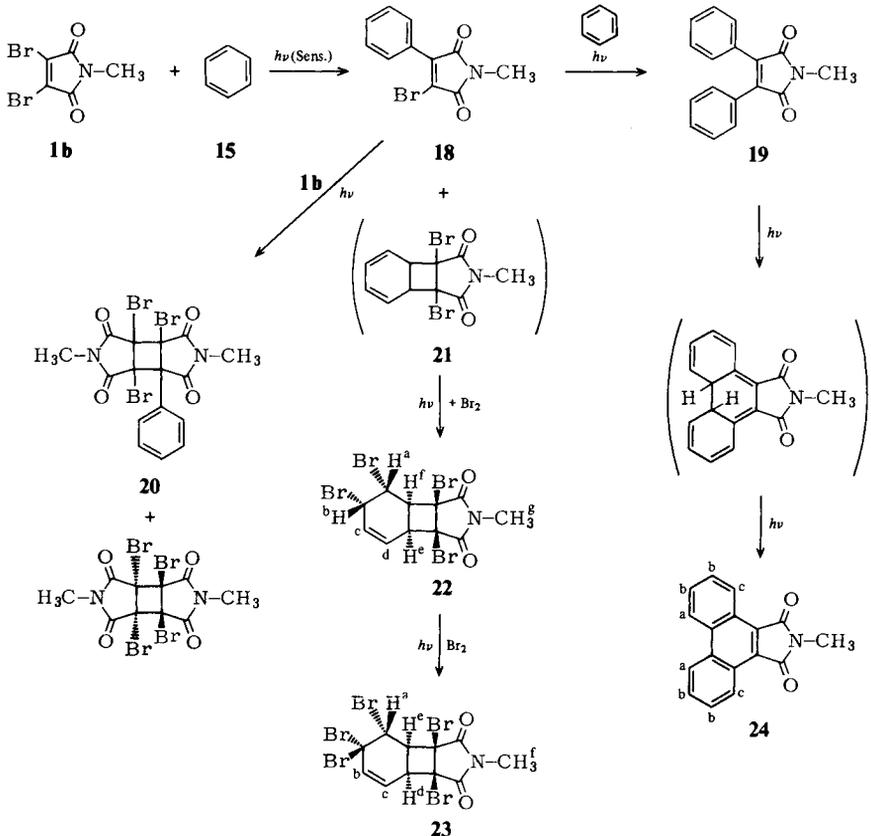
<sup>15)</sup> Vgl. M. V. Sargent und C. J. Timmons, J. Chem. Soc. **1964**, 5544, und dort zit. Literatur.

<sup>16)</sup> T. Matsuo, Y. Tanone, T. Matsunaga und K. Nagatoshi, Chem. Lett. **1972**, 709.

durch stufenweise Arylierung und anschließenden Cyclisierungsschritt gebildet wird. Weitere Photoprodukte werden in dieser Arbeit jedoch nicht erwähnt.

Von besonderem Interesse ist das Auftreten der bromierten 1:1-Addukte **22** und **23**. Die Entstehung läßt sich zwanglos durch primäre (2+2)-Cycloaddition des DBMI **1b** an das Benzolmolekül deuten. Das zu erwartende Zwischenprodukt **21** konnte spektroskopisch nicht nachgewiesen werden; es dürfte bevorzugt mit dem im Reaktionsgemisch vorhandenen Halogen zum Dibromderivat **22** reagieren. Eine erneute Reaktion mit einem zweiten Molekül **1b** zum 2:1-Addukt<sup>4a, 9, 10</sup>) konnte in keinem Falle beobachtet werden.

Sieht man von der Direktsynthese des Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien-7,8-*exo*-dicarbonsäureanhydrids<sup>4c</sup>) ab, dann sind bis heute nur sehr wenige Fälle bekannt geworden, wo man das 1:1-Addukt eines Dienophils an Benzol isolieren konnte. Bei der Photoreaktion des Dichlorvinylencarbonats (DCVC) in Benzol konnte das 1:1-Addukt nur deshalb gefaßt werden, weil es wegen Schwerlöslichkeit nach kurzen Bestrahlungszeiten aus der Lösung auskristallisiert<sup>17</sup>); zudem ist die Reaktivität des DCVC bei Cycloadditionen bemerkenswert schwach<sup>17</sup>). 4-(4-Nitrophenyl)-1,2,4-triazolin-3,5-dion reagiert bei Bestrahlung in Benzol in Gegenwart überschüssigen *tert*-



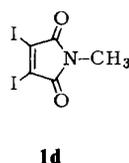
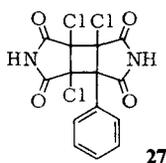
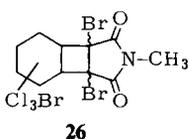
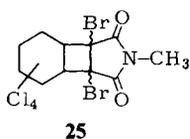
<sup>17</sup>) H. D. Scharf und R. Klar, Chem. Ber. **105**, 575 (1972); H. D. Scharf, Angew. Chem. **86**, 567 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 520 (1974).

Butylhypochlorit vermutlich auch zu einem (2+2)-Cycloaddukt, dessen Cyclohexadienring mit Halogen in das Tetrachlorderivat übergeführt wird<sup>18)</sup>.

**22** wird im weiteren Reaktionsverlauf weiter bromiert und ergibt das Tribromderivat **23**; offensichtlich tritt dieses dritte Bromatom im Sinne einer Allylsubstitution ein. DC-Kontrolle der Reaktionsfolge **21** → **22** → **23** zeigt, daß mit steigender Reaktionsdauer **23** auf Kosten von **22** gebildet wird.

Über Photobromierungen in Allylstellung ist wenig bekannt; ein Beispiel stellt die Allyl-Photobromierung am Cholesteringerüst dar<sup>19)</sup>. **22** sollte durch 1,2-Photobromierung des Dien-Strukturelementes entstehen. Eine ähnliche photochemische 1,2-Halogenierung ist die von *Faseeh*<sup>20)</sup> beschriebene Chlorierung der 4-Phenyl-1,3-butadien-1-carbonsäure zu 1,2-Dichlor-4-phenyl-3-buten-1-carbonsäure.

Eine befriedigende Klärung der Herkunft des Reaktionspartners Brom stößt auf Schwierigkeiten. Als potentielle Bromdonatoren kommen nur **1b** oder dimeres DBMI in Betracht. Setzt man **1b** unter gleichzeitigem Zusatz von elementarem Brom in Benzol um und verfolgt die Photoreaktion mit DC, dann wird **23** überhaupt nicht mehr gebildet, während **22** nurmehr in Spuren nachweisbar ist. Die für die Bildung von **22** und **23** erforderliche stationäre Konzentration an Brom muß offenbar sehr gering sein; bei größerer Konzentration sollte eine vollständige Bromierung des Diengerüsts erfolgen. Nach Zusatz von *tert*-Butylhypochlorit läßt sich massenspektroskopisch die Entstehung zweier Addukte **25** und **26** nachweisen, deren Entstehung zwanglos mit der Bildung eines 1:1-Adduktes unter nachfolgender Chlorierung bzw. gemischter Halogenierung in Einklang zu bringen ist.



Molmassen (MS)

**25**:  $m/e = 485$  ( $\text{Cl}_4/\text{Br}_2$ )

**26**:  $m/e = 529$  ( $\text{Cl}_3/\text{Br}_3$ )

Ein deutlicher Hinweis auf die Herkunft des Broms kann dem Versuch entnommen werden, bei dem das dimere DBMI in 1,3-Cyclohexadien bestrahlt wird. Es bildet sich ein komplexes Gemisch, in dem man mit DC und GC eindeutig Tetrabromcyclohexan nachweisen kann. Offensichtlich ist dimeres DBMI also in der Lage, unter den Bedingungen der UV-Bestrahlung Brom abzuspalten, welches sodann stufenweise an das Zwischenprodukt **21** angelagert wird.

Das phenylsubstituierte Addukt **20** entsteht durch (2+2)-Cycloaddition von **1b** an das Monoalkylierungsprodukt **18** und wird nur in Spuren gebildet. Die Identifizierung erfolgt durch MS.

<sup>18)</sup> H. Wamhoff und K. Wald, Chem. Ber. **110**, 1699 (1977).

<sup>19)</sup> H. Schaltegger, Experientia **5**, 321 (1949); Helv. Chim. Acta **33**, 2101 (1950).

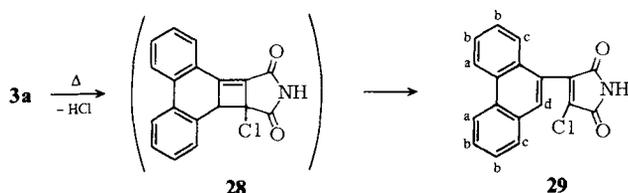
<sup>20)</sup> S. A. Faseeh, J. Chem. Soc. **1953**, 3708.

Die UV-Bestrahlung von **1a** in Benzol führt zu einem anderen Reaktionsablauf; man isoliert fast ausschließlich dimeres DCMI. In Spuren läßt sich auch hier massenspektroskopisch ein zu **20** analoges phenylsubstituiertes Addukt **27** nachweisen.

Bei Einsatz des DIMI **1d** wird nach der Bestrahlung ausschließlich 9,10-Phenanthren-dicarboximid (**24**) isoliert, da hier erwartungsgemäß Substitution und Photocyclisierung die bevorzugte Reaktionsrichtung ist.

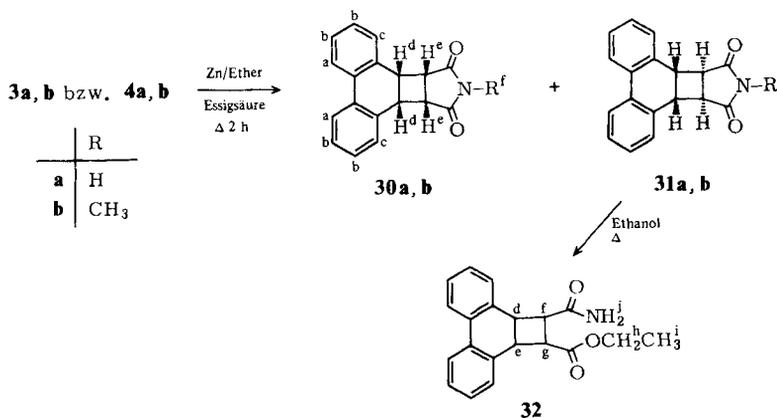
## D) Folgereaktionen

Erhitzt man die Cycloaddukte von **1a, b** an Inden, Naphthalin und Phenanthren auf ihre Schmelzpunkttemperatur, dann beobachtet man einen deutlichen Farbumschlag nach gelb. Dies sei am Beispiel von **3a** aufgezeigt: Wir diskutieren bei dieser Zersetzungsreaktion zunächst eine Abspaltung von Halogenwasserstoff zum Cyclobuten **28**, welches durch eine Valenzisomerisierung das aromatische System **29** zurückbildet (vgl. die vorher beschriebenen Monosubstitutionsprodukte **5b, c**).



Halogen-furyl-maleinsäureanhydride und verwandte Strukturen finden im Bereich der optischen Aufheller technisches Interesse <sup>21)</sup>.

Versuche einer Enthalogenerung der Cycloaddukte, wie z.B. von **3a, b** oder **4a, b**, mit Zink oder Zink-Kupfer-Legierung in Ether blieben erfolglos. Nach Zusatz von 3proz. Essigsäure bilden sich jedoch die enthalogenerierten Cyclobutane **30a, b** und **31a, b** in glatter Reaktion.



<sup>21)</sup> Bayer AG (Erf. K. R. Stahlke und W. Hartmann), Ger. Offen. 2352216 (30. 4. 1975) [Chem. Abstr. **83**, P 79950e (1975)].

Tab. 2. Analytische Daten der dargestellten Verbindungen

Verb.	Ausb. [%]	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	MS (70 eV, 180°C)	C	H	N	Br
<b>3a</b>	34.5	224 – 226	C <sub>18</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> (344.2)	343 (Cl <sub>2</sub> )	Ber. 62.80 Gef. 62.55	3.22 3.19		
<b>3b</b>	24.5	152 – 154	C <sub>19</sub> H <sub>13</sub> Br <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> (447.1)	445 (Br <sub>2</sub> )	Ber. 51.03 Gef. 51.08	3.13 3.01		
<b>4a</b>	22.5	232 – 233	C <sub>18</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> (344.2)	343 (Cl <sub>2</sub> )	Ber. 62.80 Gef. 62.65	3.22 3.19		
<b>4b</b>	2.5	218 – 220	C <sub>19</sub> H <sub>13</sub> Br <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> (447.1)	445 (Br <sub>2</sub> )	Ber. 51.03 Gef. 51.03	2.93 2.97		
<b>5b</b>	5.5	205 – 206	C <sub>19</sub> H <sub>12</sub> BrNO <sub>2</sub> (366.2)	365 (Br)	Ber. 62.31 Gef. 62.27	3.30 3.20	3.86 3.74	
<b>5c</b>	32.0	284	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> INO <sub>2</sub> (399.2)	399	Ber. 54.16 Gef. 54.17	2.53 2.51	3.51 3.44	
<b>8a</b>	6.5	183 – 185	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> (294.1)	293 (Cl <sub>2</sub> )	Ber. 57.16 Gef. 56.85	3.08 3.05		
<b>8b</b>	13.4	119 – 120	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> Br <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> (397.1)	395 (Br <sub>2</sub> )	Ber. 45.37 Gef. 45.44	2.79 2.72	3.53 3.51	
<b>9a</b>	7.6	195 – 198	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> (294.1)	293 (Cl <sub>2</sub> )	Ber. 57.16 Gef. 56.58	3.08 2.79	4.76 4.74	
<b>10a</b>	22.0	183 – 184	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> (282.1)	281 (Cl <sub>2</sub> )	Ber. 55.34 Gef. 55.31	3.22 3.25		
<b>10b</b>	3.5	126 – 129	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> Br <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> (385.1)	383 (Br <sub>2</sub> )	Ber. 43.76 Gef. 43.76	2.88 3.06		
<b>11a</b>	26.5	216	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> (282.1)	281 (Cl <sub>2</sub> )	Ber. 55.34 Gef. 55.36	3.22 3.22		
<b>11b</b>	7.0	170 – 173	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> Br <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> (385.1)	383 (Br <sub>2</sub> )	Ber. 43.67 Gef. 43.80	2.88 3.01		

Tab. 2 (Fortsetzung)

Verb.	Ausb. [%]	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	MS (70 eV, 180°C)	C	Analyse H N Br
<b>12a</b>	0.5	210 – 214	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> ClNO <sub>2</sub> (257.7)	257 (Cl)		
<b>12b</b>	1.2	126 – 131	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> BrNO <sub>2</sub> (316.2)	315 (Br)		
<b>13b</b>	3.0	208 – 210	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> BrNO <sub>2</sub> (304.1)	303 (Br)		Ber. 55.28 3.32 Gef. 55.00 3.38
<b>22</b>	5.0	146 – 149	C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> Br <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> (506.9)	503 (Br <sub>4</sub> )		Ber. 26.06 1.79 2.76 Gef. 26.18 1.81 2.96
<b>23</b>	8.1	152 – 154	C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> (585.8)	581 (Br <sub>5</sub> )		Ber. 22.54 1.37 2.39 68.21 Gef. 22.60 1.38 2.51 68.30
<b>24</b>	3.6	226 – 228	C <sub>17</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub> (261.3)	261		Ber. 78.15 4.24 5.36 Gef. 77.97 4.14 5.29
<b>29</b>	34.0	224 – 225	C <sub>18</sub> H <sub>10</sub> ClNO <sub>2</sub> (307.7)	307 (Cl)		Ber. 70.25 3.28 Gef. 70.24 3.36
<b>30a</b>	36.8	284 – 285	C <sub>18</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub> (275.3)	275		Ber. 78.53 4.76 5.09 Gef. 77.85 4.68 5.00
<b>30b</b>	41.5	214 – 216	C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub> (289.3)	289		Ber. 78.87 5.23 4.84 Gef. 77.71 5.25 4.67
<b>31a</b>	43.5	266 – 268	C <sub>18</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub> (275.3)	275		Ber. 78.53 4.76 5.09 Gef. 79.21 4.66 5.24
<b>31b</b>	34.6	184 – 185	C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub> (289.3)	289		Ber. 78.87 5.23 4.84 Gef. 78.39 5.00 4.85
<b>32</b>	94.5	196 – 198	C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>3</sub> (321.4)	321		Ber. 74.75 5.96 4.36 Gef. 75.54 5.86 4.55

Orientierende Experimente haben ergeben, daß sich auch die übrigen Cycloaddukte auf diese Weise enthalogenieren lassen.

Beim Umkristallisieren des *anti*-Produktes **31a** erfolgt alkoholytische Spaltung des Imdringes zum 2-*anti*-Carbamoylcyclobuta[1]phenanthren-1-*anti*-carbonsäure-ethylester **32**. Im Falle des *syn*-Isomeren **30a** führt erst Erwärmen unter Zusatz katalytischer Mengen Natriumethylat zur Ringöffnung.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit. Frau Dr. Afaf A. Nada sind wir für die Mithilfe bei der Durchführung einiger Versuche zu Dank verpflichtet.

## Experimenteller Teil

Für die spektroskopischen Untersuchungen dienten die folgenden Geräte: UV: Cary-15, IR: Perkin-Elmer 237 und 157 G, NMR: Varian A-60 und EM-360, MS: MS 9 und 30 der AEI. – Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert; die Analysen wurden ausgeführt von dem Mikroanalytischen Laboratorium Dr. F. Pascher, Bonn.

Die Darstellung der *Dihalogenmaleinimide* (DXMI) **1a–c** erfolgte nach Lit.<sup>5b</sup>).

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Cycloaddukte 3a, b, 4a, b, 8a, b, 9a, b, 10a, b und 11a, b sowie der Alkylierungsprodukte 5b, c, 12a–c und 13b, c:* Äquimolare Mengen (10 mmol) der DXMI **1a–c** sowie von Phenanthren, Naphthalin oder Inden in 100 ml Aceton werden mit einem Hg-Hochdruckbrenner (Philips HPK 125) 6–8 h bestrahlt (Pyrex-Tauchschacht;  $\lambda > 313$  nm). Der Reaktionsablauf wird durch DC verfolgt (Systeme: Petrolether/Essigester/Methanol 8:2:1 sowie Petrolether/Aceton 10:1). Nach 6–10 h ist die Photoreaktion abgeschlossen. Das dimere Maleinimid wird abfiltriert, das Lösungsmittel verdampft und das zurückbleibende Öl an Kieselgel in Systemen steigender Polarität chromatographiert (Petrolether/Aceton 25:1 bis 5:1). Die Photoprodukte werden als Feststoffe isoliert und aus Ethanol umkristallisiert (Analyt. Daten s. Tab. 2).

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 20, 22–24:* 10 mmol DXMI **1b** bzw. **1d** werden in 100 ml Benzol wie oben angegeben 18 h bestrahlt. Das dimere Maleinimid wird abfiltriert, das Benzol verdampft und das erhaltene Öl an Kieselgel im System Petrolether/Essigester/Methanol (100:5:1.5) chromatographiert. Man isoliert **24** als Feststoff (Umkristallisation aus Isopropylalkohol), desgleichen **20** (Umkristallisation aus Ethanol) sowie **22** und **23** als Gemisch, welches erneut an Kieselgel mit Petrolether/Aceton (15:1) chromatographiert wird. Die so erhaltenen Feststoffe werden aus Ethanol umkristallisiert (Analyt. Daten s. Tab. 2).

*2-Chlor-3-(9-phenanthryl)maleinimid (29):* 344 mg (1 mmol) **3a** werden 3 h auf 250°C erhitzt. Säulenchromatographie (System Petrolether/Aceton 5:1) ergibt 105 mg (34%) **29** neben unumgesetztem **3a**. Umkristallisation aus Isopropylalkohol (s. Tab. 2).

*Allgemeine Vorschrift zur Enthalogenierung von 3a, b und 4a, b:* 1 mmol **3a, b** bzw. **4a, b** werden in 50 ml absol. Ether gelöst, 0,01 mmol Zinkpulver und 1,5 ml Eisessig zugegeben und 2 h zum Rückfluß erhitzt. Vom Unlöslichen wird abfiltriert und das Lösungsmittel verdampft. Der Rückstand wird an Kieselgel im System Chloroform/Aceton (200:1) chromatographiert. **30a, b** und **31a, b** werden als Feststoffe erhalten und aus Aceton umkristallisiert (s. Tab. 2).