

Photochemische Reaktionen, XXIV¹⁾Über die Photooxidation des $\Delta^{4,4'}$ -Biflavylens

Alexander Schönberg* und Philipp Eckert

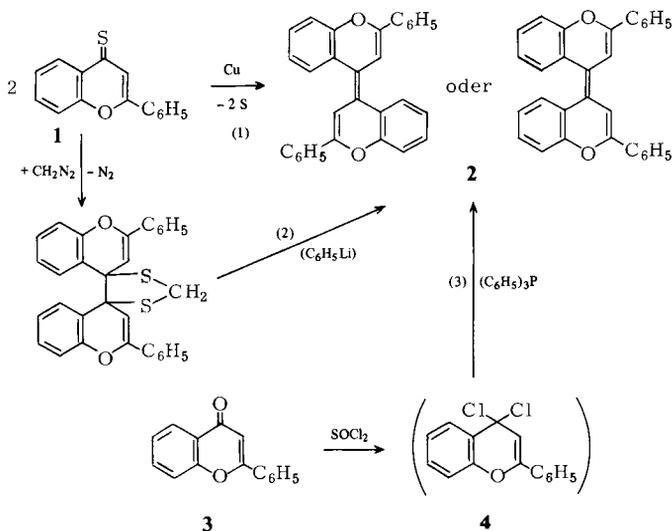
Technische Universität Berlin,
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Eingegangen am 20. Juni 1978

Photochemical Reactions, XXIV¹⁾On the Photooxidation of $\Delta^{4,4'}$ -Biflavylene

On irradiation in benzene solution in the presence of air oxygen, $\Delta^{4,4'}$ -biflavylene (2) yields 2,3-epoxy- $\Delta^{4,4'}$ -biflavylene (5). The reactivity of $\Delta^{4,4'}$ -biflavylens is discussed.

$\Delta^{4,4'}$ -Biflavylen (2), eine Verbindung, die wegen ihrer Lösungsfarbe (gelbe Kristalle – rote Lösung) und ihrer piezochromen Eigenschaften Interesse gefunden hat²⁻⁶⁾, läßt sich nach (1)⁷⁾ und nach (2)⁸⁾ aus Thioflavon (1) darstellen.



¹⁾ XXIII. Mittel.: A. Schönberg und M. M. Sidky, Chem. Ber. 107, 1207 (1974).

²⁾ A. Schönberg und W. Asker, J. Chem. Soc. 1942, 272.

³⁾ G. Kortüm, W. Theilacker und G. Schreyer, Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main) 11, 182 (1957).

⁴⁾ G. Kortüm, Angew. Chem. 70, 14 (1958).

⁵⁾ A. Schönberg, M. Elkaschef, M. Nosser und M. Sidky, J. Am. Chem. Soc. 80, 6912 (1958).

⁶⁾ G. Kortüm und P. Krieg, Chem. Ber. 102, 3033 (1969).

⁷⁾ A. Schönberg, H. Kaltschmitt und H. Schulten, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 66, 245 (1933).

⁸⁾ A. Schönberg und S. Nickel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 64, 2323 (1931).

Die Frage, ob **2** in der *trans*- oder in der *cis*-Form vorliegt, ist bis heute nicht eindeutig geklärt.

Wir haben jetzt gefunden⁹⁾, daß sich **2** auch nach (**3**) aus Flavon (**3**) synthetisieren läßt.

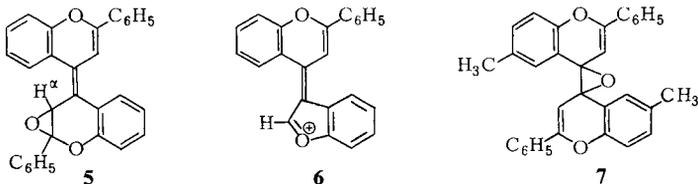
Es sei an dieser Stelle auch darauf hingewiesen, daß nach unseren Versuchen bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf Flavon (**3**) im Gegensatz zu Literaturangaben¹⁰⁾ kein Chlorierungsprodukt des Flavons, sondern das Ketochlorid **4**¹¹⁾ entsteht.

Die Synthese von **2** nach (**3**) ist, was den Aufwand und die Ausbeuten betrifft, den bisherigen Methoden bei weitem überlegen.

Wir haben das $\Delta^{4,4'}$ -Biflavylen (**2**) in benzolischer Lösung mit einer 150-W-TQ-Tauchlampe durch Quarzfilter in Gegenwart von Luftsauerstoff bei Raumtemperatur bis zum Verschwinden der roten Lösungsfarbe bestrahlt und konnten aus der Reaktionslösung eine Verbindung isolieren, für die wir aufgrund folgender Daten die Konstitution **5** vorschlagen:

1. die Analysenwerte und die Molmasse (MS¹²⁾) zeigen an, daß $\Delta^{4,4'}$ -Biflavylen (**2**) bei der Bestrahlung ein Sauerstoffatom aufgenommen hat, 2. das IR-Spektrum¹³⁾ ist im Vergleich zum IR-Spektrum von **2** bandenreicher und läßt auf eine Verringerung der Symmetrie im Molekül schließen, 3. die massenspektrometrische Fragmentierung von **5** führt zu einem Basispeak bei $m/e = 323$, der vermutlich durch Herausspaltung von $C_6H_5CO^{\cdot}$ aus der Epoxy-Gruppierung entstanden ist¹⁴⁾ und die Struktur **6** haben dürfte, und 4. auf das NMR-Spektrum¹⁵⁾, das bei $\delta = 5.58$ ein scharfes Singulett für ein Proton zeigt, das wir dem H²-Proton in **5** zuordnen. Im Gegensatz dazu weist das NMR-Spektrum¹⁶⁾ des Ausgangsmaterials **2** unterhalb von $\delta = 7$ kein Signal auf. Das NMR-Spektrum¹⁶⁾ von **2** zeigt bei $\delta = 7.36$ ein scharfes Singulett (intensivstes Signal) für die beiden olefinischen Protonen. Im NMR-Spektrum¹⁵⁾ von **5** tritt das Signal des olefinischen Protons dagegen nur als Schulter im Multiplett der aromatischen Protonen auf.

Eine Epoxydierung von **2** an der zentralen Doppelbindung, wie sie von Weber¹⁷⁾ für das Oxidationsprodukt des 6,6'-Dimethyl- $\Delta^{4,4'}$ -biflavylens (vgl. **7**) vorgeschlagen wurde, kann nicht vorliegen.



Weber begründet seinen Strukturvorschlag **7** mit dem Ausbleiben der Piezochromie und der roten Lösungsfarbe beim Oxidationsprodukt und schreibt: „Das Epoxid zeigt weder Piezo- noch Thermochromie. Daraus ergibt sich zwangsläufig, daß diese Erscheinungen unmittelbar mit dem Vorhandensein der zentralen Doppelbindung zusammenhängen^{17a)}“.

⁹⁾ Vorversuche wurden von M. M. Sidky ausgeführt.

¹⁰⁾ J. R. Merchant und D. V. Rege, Tetrahedron Lett. **1961**, 3589.

¹¹⁾ A. Schönberg und E. Frese, Chem. Ber. **101**, 694 (1968).

¹²⁾ Das Massenspektrum wurde mit einem Varian MAT 711 bei 70 eV aufgenommen. Einlaßtemperatur 140°C.

¹³⁾ Das IR-Spektrum wurde in KBr mit dem Beckman IR 9 aufgenommen.

¹⁴⁾ Das Massenspektrum von **2** zeigt zwar ebenfalls ein Signal bei $m/e = 307$ für ($M - C_6H_5CO^{\cdot}$). Die Intensität beträgt aber nur 10% des Basispeaks ($m/e = 77$).

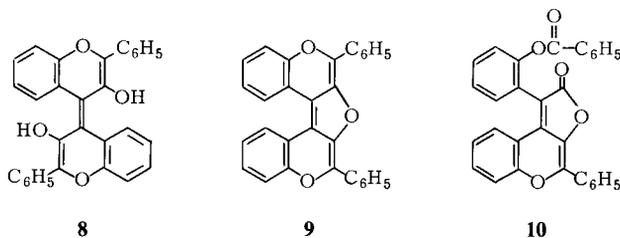
¹⁵⁾ Das NMR-Spektrum wurde in $CDCl_3$ (TMS als interner Standard) mit dem Varian XL 100 aufgenommen.

¹⁶⁾ Das NMR-Spektrum von **2** wurde mit dem Bruker WH 270 in $CDCl_3$ gepulst gegen TMS als internen Standard aufgenommen.

¹⁷⁾ R. Weber, Dissertation, Univ. Tübingen 1967, zitiert in Lit. ⁶⁾.

Diese Folgerung erscheint uns nicht zwingend. Da **7** ebenfalls als gelb (gelbe Lösungen) beschrieben wird und das in der Arbeit¹⁷⁾ abgebildete NMR-Spektrum¹⁸⁾ dieser Verbindung auch ein Signal im Bereich von $\delta = 5.6$ bis 5.8 aufweist, nehmen wir an, daß das Oxidationsprodukt aus 6,6'-Dimethyl- $\Delta^{4,4'}$ -biflavylen eine **5** analoge Struktur hat.

Für den Angriff des Sauerstoffs an eine der beiden Ringdoppelbindungen spricht ein Vergleich mit der Photooxidation des $\Delta^{4,4'}$ -Biflavylens-3,3'-diols (**8**) bzw. des 3,3'-Epoxy- $\Delta^{4,4'}$ -biflavylens (**9**). Aus beiden Verbindungen entsteht dabei **10**, was nur mit einem Angriff des Sauerstoffs an eine Doppelbindung eines Heteroringes in **8** oder **9** erklärt werden kann¹⁹⁾.



Zur photochemischen Epoxidierung

Die photochemische Addition nur eines Sauerstoffatoms an eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung ist bekannt. So entstehen z. B. bei Bestrahlung in Gegenwart von Sauerstoff aus Norbornen²⁰⁾, 2-Phenylnorbornen²¹⁾ und Vitamin K₃²²⁾ die entsprechenden Epoxide. Eine photochemische Epoxidierung einer Steroid- Δ^4 -Doppelbindung, bei der gleichzeitig eine benachbarte 3-Hydroxy-Gruppe aufoxidiert wird, ist dagegen schon länger bekannt²³⁾.

Die direkte photochemische Epoxidierung einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung widerspricht den geltenden Anschauungen. In Anbetracht der Tatsache, daß **5** mit einer Rohausbeute von maximal 48% entsteht, nehmen wir daher die Disproportionierung eines Primärproduktes unbekannter Struktur an. Wir waren bisher nicht in der Lage, die zweite Komponente der angenommenen Disproportionierung zu isolieren.

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

Experimenteller Teil

$\Delta^{4,4'}$ -Biflavylen (**2**): 1.80 g (8.1 mmol) Flavon (**3**)²⁴⁾ wurden in 50 ml Thionylchlorid 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des Thionylchlorids i. Vak. bei 40°C löste man den gelben kristallinen Rückstand in 100 ml heißem Toluol, gab zur siedenden Lösung 10 g (38 mmol) Triphenylphosphin und erhitzte 1 h unter Rückfluß. Der nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. erhaltene Rückstand wurde in ca. 150 ml Benzol aufgenommen und über eine Säule mit

¹⁸⁾ Abb. 7, S. 31 in Lit.¹⁷⁾.

¹⁹⁾ R. J. Molyneux, H. Aft und P. Loveland, Chem. Ind. (London) **1976**, 68; A. Schönberg und U. Sodtke, unveröffentlichte Ergebnisse, zitiert in: A. Schönberg, Preparative Organic Photochemistry, 2. Aufl., S. 239, Springer, Berlin-Heidelberg-New York 1968.

²⁰⁾ Ch. W. Jefford und A. F. Boschung, Helv. Chim. Acta **57**, 2257 (1974).

²¹⁾ Ch. W. Jefford, A. F. Boschung und Ch. G. Rimbault, Helv. Chim. Acta **59**, 2542 (1976).

²²⁾ J. M. L. Mee, C. C. Brooks und K. H. Yanagihara, Biochem. Biophys. Res. Commun. **65**, 228 (1975).

²³⁾ A. Nickon und W. L. Mendelson, J. Am. Chem. Soc. **85**, 1894 (1963), und **87**, 3921 (1965).

²⁴⁾ T. S. Wheeler, Org. Synth., Coll. Vol. IV, 478 (1963).

Aluminiumoxid (neutral, 3×30 cm) mittels Benzol filtriert. Nach Eindampfen des Eluats i. Vak. auf ca. 50 ml erhielt man ein gelbes Pulver, das mit wenig Benzol und Ether gewaschen wurde. Ausb. 1.00 g (59%) vom Schmp. 226°C (Lit.⁷⁾ 224°C). Kristallisation einer Probe aus Toluol ergab keine Änderung des Schmelzpunktes.

Bestrahlung des $\Delta^{4,4'}$ -Biflavylens (2): 500 mg (1.21 mmol) **2** in 300 ml Benzol wurden durch einen Quarztauschschacht mit einer 150-W-TQ-Tauchlampe²⁵⁾ 11 h bis zum Verschwinden der roten Lösungsfarbe bestrahlt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand an Aluminiumoxid neutral mit Benzol (Säule 2.5×60 cm) chromatographiert. Man erhielt 250 mg (48%) *2,3-Epoxy- $\Delta^{4,4'}$ -biflavylen (5)* als gelbes nichtkristallisiertes Produkt, das nach Kristallisation aus Methanol bei Raumtemp. 120 mg (23%) gelbe Nadeln vom Schmp. $162-166^\circ\text{C}$ lieferte, die 1 mol Kristallmethanol enthielten.

IR¹³⁾: 3030, 1655, 1600, 1580, 1575, 1460, 1335, 1235, 1020, 865, 755, 695 cm^{-1} . – UV (CHCl_3)²⁶⁾: λ_{max} (lg ϵ) = 245 (4.49), 275 (4.43), 313 (3.99), 387 nm (4.07). – NMR¹⁵⁾: δ = 5.58 (s, 1 H), 6.80–7.90 (m, 19 H). – MS¹²⁾: m/e = 428 (12%, M⁺), 412 (9%, M – 16), 323 (100%, M – 105).

$\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{O}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (460.5) Ber. C 80.85 H 5.25 O 13.90 Gef. C 80.71 H 5.39 O 13.60

Nach Trocknen i. Hochvak.:

$\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (428.5) Ber. C 84.09 H 4.71 O 11.20 Gef. C 84.00 H 4.77 O 11.03

²⁵⁾ TQ-150-W-Tauchlampe, Heräus, Hanau.

²⁶⁾ Das UV-Spektrum wurde mit einem Beckman UV 25 aufgenommen.