

165. Photochemische Reaktionen

8. Mitteilung¹⁾

Lichtkatalysierte Cyclodehydrierung von 1,2-Diaryläthylenen und Azobenzol

von P. Hugelshofer²⁾, J. Kalvoda und K. Schaffner

(4. VI. 60)

Bei Untersuchungen über die reversible *cis-trans*-Isomerisierung von Stilben war schon früh beobachtet worden³⁾, dass sich *cis*-Stilben unter der Einwirkung von UV.-Licht weiter verändert. BUCKLES gelang in der Folge der Nachweis⁴⁾, dass dabei, anstelle der in konzentrierteren Lösungen eintretenden Dimerisierung zu Tetraphenylcyclobutanen⁵⁾, Stilben in grossen Verdünnungen (ca. $10^{-5}M$) mit hoher Ausbeute in Phenanthren umgewandelt wird.

In der Absicht, diese Reaktion zu einer präparativ anwendbaren Methode auszuarbeiten und nach Möglichkeit auf ähnlich gebaute Verbindungen zu übertragen, hatten wir das photochemische Verhalten einiger dem Typus von 1,2-Diaryläthylen entsprechenden Verbindungen untersucht. Im Hinblick auf erst kürzlich bekannt gewordene analoge Arbeiten⁶⁾ berichten wir nachfolgend über die im Rahmen unserer noch nicht abgeschlossenen Versuche erzielten Resultate.

1. Die Abhängigkeit der Cyclodehydrierung von Lösungs- und Oxydationsmitteln

Reines *trans*-Stilben (I) wurde zu Vergleichszwecken unter Luft in n-Hexan, Methanol und Eisessig bestrahlt. Das Ausmass der Phenanthrenbildung sowohl in Hexan wie in Methanol ist anfänglich annähernd gleich (vgl. Tab. 1), doch wird bei fortgesetzter Reaktionsdauer die Ausbeute an Belichtungsprodukt in der apolaren Hexanlösung noch wesentlich gesteigert, während in methanolischer Lösung die Phenanthrenkonzentration nach dreistündiger Belichtung ein Maximum erreicht und bei weiterer Lichteinwirkung offensichtlich infolge lichtkatalysierter Zersetzung wieder abnimmt. Eisessig als polarstes der verwendeten Lösungsmittel ergab noch geringere Ausbeuten. Zusatz von Eisen(III)-chlorid zu *trans*-Stilben in Methanollösung be-

¹⁾ 7. Mitt.: Helv. 43, 500 (1960).

²⁾ Diss. ETH Zürich 1959.

³⁾ A. SMAKULA, Z. physikal. Chem. B 25, 90 (1934).

⁴⁾ R. E. BUCKLES, J. Amer. chem. Soc. 77, 1040 (1955); vgl. auch D. G. COE, E. W. GARNISH, M. M. GALE & C. J. TIMMONS, Chemistry & Ind. 1957, 665, die bei längerer Belichtung von *trans*- α,β -Dicyanostilben nebst dem *cis*-Isomeren auch 9,10-Dicyanophenanthren erhielten.

⁵⁾ G. CIAMICIAN & P. SILBER, Ber. deutsch. chem. Ges. 35, 4128 (1902); H. STOBBE, *ibid.* 47, 2701 (1914); E. BERGMANN & H. WEISS, Liebigs Ann. Chem. 480, 49 (1930); J. D. FULTON & J. D. DUNITZ, Nature 160, 161 (1947); J. D. DUNITZ, Acta Crystallogr. 2, 1 (1949); M. PAILER & U. MÜLLER, Mh. Chem. 79, 615 (1948).

⁶⁾ F. B. MALLORY, «Photochemical Synthesis of Phenanthrenes», Vortrag gehalten am Delaware Reg. Meet., Amer. chem. Soc., Philadelphia, Pa., 25. Februar 1960; G. E. LEWIS, Tetrahedron Letters 9, 12 (1960).

wirkte eine deutliche Herabsetzung der Phenanthren-Ausbeute, wahrscheinlich hervorgerufen durch die raschere oxydative Zerstörung des gebildeten Phenanthrens.

Tabelle 1. *Belichtung von trans-Stilben (I) unter Luft*
Konzentration: $1,11 \cdot 10^{-2} M$

Lösungsmittel	Ausbeute an Phenanthren (VI) (%)	
	Belichtungsdauer	
	3 Std.	7 Std.
Hexan	41 ⁷⁾	58
Methanol	37 ⁷⁾	33
Eisessig	24 ⁷⁾	(4 ^{2/3} Std.: 32)
Methanol + FeCl ₃ . .	22 ⁷⁾	15

Wurde *trans*-Stilben in Hexanlösung derselben Konzentration anstelle von Luft unter Sauerstoff- und unter Stickstoffatmosphäre belichtet, erfolgte die Phenanthrenbildung in sehr unterschiedlichem Ausmass (vgl. Tab. 2). In Gegenwart von reinem Sauerstoff wurden schon nach 1–2 Std. maximale Phenanthrenkonzentrationen gemessen (bis 52%), die mit den nach 7stündiger Reaktionsdauer unter Luftatmosphäre beobachteten Werten vergleichbar sind. Allerdings zersetzt sich das unter diesen Bedingungen gebildete Phenanthren bei längerer Lichteinwirkung wieder sehr schnell. Beträchtlich langsamer als unter Luft verläuft die Reaktion in Gegenwart von reinem Stickstoff, konnte doch nach 7stündiger Belichtungsdauer eine Phenanthrenausbeute von lediglich 20% ermittelt werden.

Tabelle 2. *Cyclodehydrierung von trans-Stilben (I) in Hexan unter Luft, Sauerstoff und Stickstoff*
Konzentration: $1,11 \cdot 10^{-2} M$

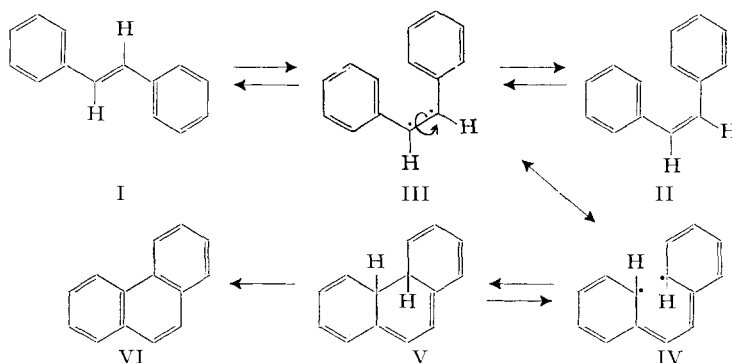
Atmosphäre	Belichtungs- dauer (Std.)	Ausbeute an Phenanthren (VI) (%)	Abnahme des
			Gasvolumens (ml)
Luft*)	7	58	11,9
Sauerstoff	1	52 ⁷⁾	
	2	44	63
	7	17	220
Stickstoff	7	20	0

*) Vgl. auch Tab. 1

Messungen des Gasvolumens im Verlaufe der Belichtung unter Stickstoffatmosphäre zeigten keine Veränderungen, während in Gegenwart von Luft eine Volumenabnahme registriert wurde, die sich gegen Ende der Belichtungszeit (7 Std.) stark verlangsamte und die einem Verbrauch von 0,915 Mol Sauerstoff pro Mol isoliertem Phenanthren entspricht (vgl. Tab. 2). In den Versuchen in Sauerstoffatmosphäre wurden bedeutend grössere Mengen Sauerstoff aufgenommen. Der Verbrauch stieg linear mit der Belichtungsdauer an und ist zweifellos auf weitergehende oxydative Reaktionen zurückzuführen.

⁷⁾ Die Ausbeute wurde anhand des UV.-Spektrums einer Probe berechnet. Als Bezugsgrösse diente die bei 251 m μ (log ϵ = 4,82) auftretende Absorptionsbande des Phenanthren-Spektrums.

Für die photochemische Phenanthrenbildung aus Stilben findet man eine plausible Erklärung, wenn man annimmt, dass die mesomere Grenzform IV des unter Lichteinwirkung mit *trans*- (I) und *cis*-Stilben (II) im Gleichgewicht stehenden



phototrop-isomeren Diradikals III sich zum Dihydrophenanthren V cyclisiert. Letzteres würde dann unter dem Einfluss von Wasserstoffacceptoren leicht zu Phenanthren (VI) dehydriert. Als solche müssen in den in Stickstoffatmosphäre ausgeführten Versuchen leicht reduzierbare Verbindungen dienen, wie z. B. das als Zwischenprodukt postulierte Dihydrophenanthren V oder Stilben, die zu höher hydrierten Phenanthrenen bzw. Diphenyläthan abgesättigt werden könnten⁸⁾. Die auffallende Reaktionsbeschleunigung durch Sauerstoff deutet darauf hin, dass dieser bei der Cyclodehydrierung einen wesentlich wirksameren Wasserstoffacceptor darstellt.

2. Die Cyclodehydrierung einiger substituierter Stilbene

Die Einführung von Methoxygruppen in *o*- bzw. *p*-Stellung zu den potentiellen Ringverknüpfungsstellen des Stilbens erleichtert die Cyclodehydrierungs-Reaktion sichtlich und führt zu bedeutend höheren Ausbeuten an Phenanthrenderivaten. So zeigte die Belichtung von *trans*-3,3'-Dimethoxystilben (VII)⁹⁾ in Hexanlösung unter Luft schon nach 30minütiger Reaktionsdauer eine maximale Konzentration an Phenanthrenderivaten-Gemisch (59%⁷⁾, Tab. 3), das bei längerer Lichteinwirkung langsam wieder zersetzt wurde. Bei der Belichtung von *cis*-3,3'-Dimethoxystilben (VIII)¹⁰⁾ in Pentan wurde nach zweistündiger Belichtung in 73-proz. Ausbeute ein Gemisch erhalten, das sich chromatographisch in gleich grosse Anteile von 2,5- (IX)¹¹⁾ und 2,7-Dimethoxyphenanthren (X)¹²⁾ auftrennen liess. Das dritte mögliche Isomere, 4,5-Dimethoxyphenanthren (XI), konnte dagegen nicht nachgewiesen werden. Es ist wahrscheinlich, dass die zur Bildung von XI erforderliche Cyclisation in *o*, *o*'-Stellung

⁸⁾ Vgl. H. BROCKMANN & R. MÜHLMANN, Ber. deutsch. chem. Ges. 82, 348 (1949), über die photochemische Dehydrierung von Helianthron und Dianthron zu *meso*-Naphthodianthron. Diese Autoren zeigten, dass bei solchen Cyclodehydrierungen Sauerstoff als bevorzugter Wasserstoffacceptor wirkt, in dessen Abwesenheit hingegen intermolekulare Oxydoreduktionen unter gleichzeitiger Bildung von Dihydrohelianthron, bzw. Dianthranol, eintreten.

⁹⁾ K. KOPP, Liebigs Ann. Chem. 277, 339 (1893).

¹⁰⁾ C. WEYGAND & TH. SIEBENMARK, Ber. deutsch. chem. Ges. 73, 765 (1940).

¹¹⁾ W. S. RAPSON & R. ROBINSON, J. chem. Soc. 1935, 1533.

¹²⁾ L. F. FIESER, J. Amer. chem. Soc. 51, 2471 (1929).

zu den Methoxygruppen des Ausgangsmaterials infolge der gegenseitigen sterischen Hinderung derselben ausbleibt.

Bei der Belichtung von Stilboestrol (*trans*-4,4'-Dihydroxy- α,β -diäthyl-stilben, XII)¹³ in Eisessig unter Sauerstoff resultierten nur Harze (vgl. Tab. 4), dagegen wurde in Stickstoffatmosphäre ein 14-proz. Ausbeute eine kristalline Verbindung der Zusammensetzung $C_{18}H_{18}O_2$ erhalten. Nach UV.- (vgl. Fig., Kurve 1) und IR.-Spektren dürfte es sich um 3,6-Dihydroxy-9,10-diäthyl-phenanthren (XIV) handeln. Die Bildungsmöglichkeit eines isomeren Phenanthrenderivates kommt hier wegen der *p,p'*-Substitution des Stilboestrols (XII) nicht in Betracht.

Tabelle 3. Belichtung der stereoisomeren 3,3'-Dimethoxystilbene VII und VIII unter Luft

Ausgangsmaterial	Lösungsmittel	Konzentration (Mol/l)	Belichtungs- dauer (Min.)	Ausbeute an Phenanthren- derivaten (IX + X) (%)
<i>trans</i> (VII)	Hexan	$2,08 \cdot 10^{-3}$	30	59 ⁷
<i>trans</i> (VII)	Hexan	$2,08 \cdot 10^{-3}$	70	44
<i>cis</i> (VIII)	Pentan	$7,88 \cdot 10^{-3}$	120	73

Tabelle 4. Belichtung von Stilboestrol (XII) in Eisessig

Konzentration (Mol/l)	Atmosphäre	Belichtungs- dauer (Std.)	Ausbeute an 3,6- Dihydroxy-9,10-diäthyl- phenanthren (XIV) (%)
$6,53 \cdot 10^{-3}$	Sauerstoff	6 ¹ / ₂	nur Harze
$1,43 \cdot 10^{-2}$	Stickstoff	7	14

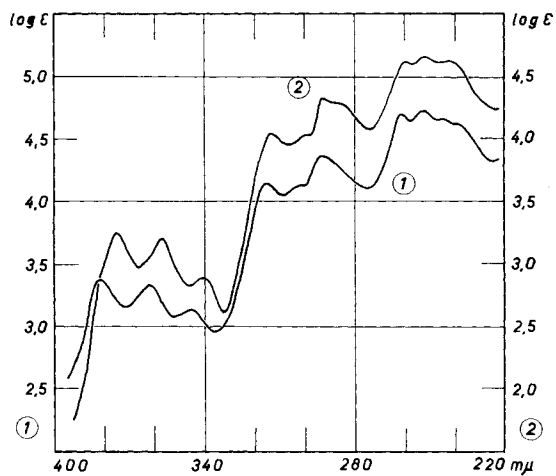
Tabelle 5. Belichtung von Stilboestrol-dimethyläther (XIII)

Konzentration: $6,76 \cdot 10^{-3} M$

Lösungsmittel	Atmosphäre	Belichtungs- dauer (Std.)	Ausbeute an	
			3,6-Dimethoxy- 9,10-diäthyl- phenanthren (XV) (%)	unverändertem Ausgangsmaterial (XIII) (%)
Pentan	Luft	3	45	29
Pentan	Stickstoff	3	41	41
Eisessig	Stickstoff	3	36	53
Eisessig	Stickstoff	11 ¹ / ₄	54	8
Eisessig + FeCl ₃	Stickstoff	3	nur Harze	

Bedeutend besser verliefen dagegen die Belichtungsversuche mit Stilboestrol-dimethyläther (XIII)¹⁴, die ebenfalls in Eisessiglösung unter Stickstoff ausgeführt wurden (vgl. Tab. 5). Dem in bis zu 54-proz. Ausbeute isolierten Photoprodukt der

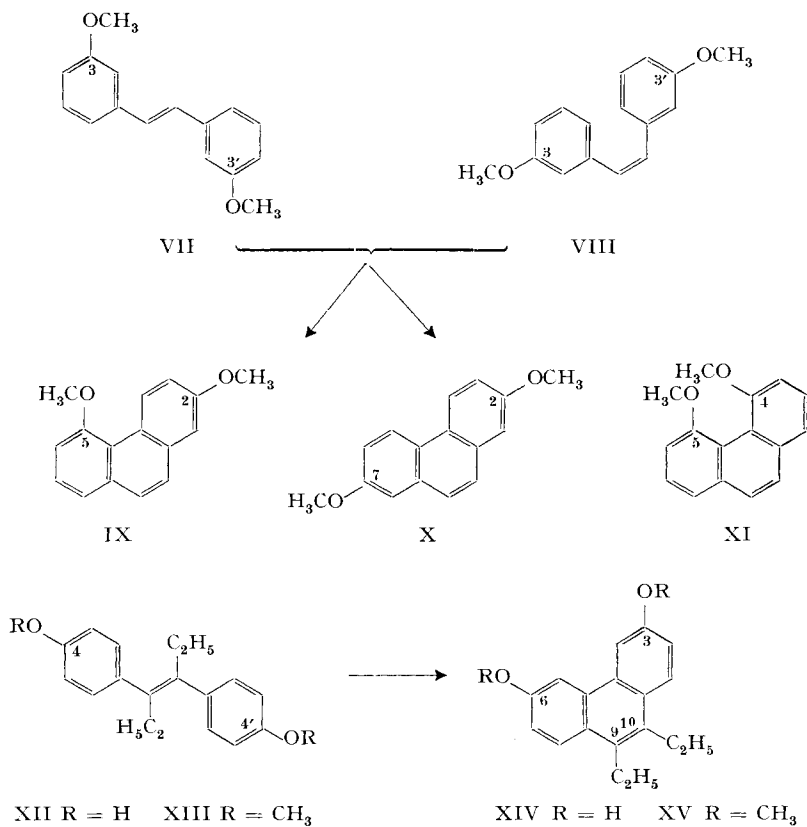
¹³ E. C. DODDS, L. GOLDBERG, W. LAWSON & R. ROBINSON, Proc. Roy. Soc. B 127, 152 (1939).



UV.-Absorptionsspektren (in Feinsprit)

Kurve 1: 3,6-Dihydroxy-9,10-diäthyl-phenanthren (XIV)

Kurve 2: 3,6-Dimethoxy-9,10-diäthyl-phenanthren (XV).



Zusammensetzung $C_{20}H_{22}O_2$ wurde auf Grund seiner UV.- (vgl. Fig., Kurve 2) und IR.-Spektren die Struktur von 3,6-Dimethoxy-9,10-diäthyl-phenanthren (XV) zugeschrieben. Die neue Verbindung liess sich durch Erhitzen mit Pyridin-hydrochlorid unter Ätherspaltung in guter Ausbeute in das aus Stilboestrol (XII) durch UV.-Bestrahlung direkt zugängliche Phenanthrenderivat XIV überführen. Zugabe von Eisen(III)-chlorid als Oxydationsmittel bei der Belichtung von XIII in Eisessig unter Stickstoff verursachte indessen vollständige Verharzung. Überraschenderweise liessen sich keine deutlich besseren Resultate bei der Verwendung von n-Pentan als Lösungsmittel in Luftatmosphäre erzielen.

3. Ausdehnung der Cyclodehydrierungsversuche auf Stilben-Analoga

Die Übertragung der photochemischen Cyclodehydrierungs-Reaktion auf *trans*-1-Phenyl-2-(1-naphtyl)-äthylen (XVI)¹⁵, ausgeführt in Eisessiglösung unter Stickstoff und Zugabe von Eisen(III)-chlorid, führte zur Ausbildung von Chrysen (XVII) (vgl. Tab. 6). 1,1'-Binaphtyl (XVIII) hingegen liess sich nach der Belichtung unter denselben Bedingungen stets unverändert zurückgewinnen.

Tabelle 6. *Belichtung von weiteren Stilben-Analoga unter Stickstoff*

Verbindung	Lösungsmittel	Konzentration (Mol/l)	Belichtungs- dauer (Std.)	Isolierte Produkte
1-Phenyl-2-(1-naphtyl)- äthylen (XVI)	Eisessig + $FeCl_3$	$5,59 \cdot 10^{-3}$	7,5	29% Ausgangsmaterial (XVI) 38% Chrysen (XVII)
1,1'-Binaphtyl (XVIII)	Eisessig + $FeCl_3$	$7,87 \cdot 10^{-3}$	5	90% Ausgangsmaterial(XVIII)
Azobenzol (XX)	Eisessig + $FeCl_3$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	4,5	41% 2,2'-Azobiphenyl (XXI)
Azobenzol (XX)	Eisessig	$1,1 \cdot 10^{-2}$	4,5	91% Ausgangsmaterial (XX)
2,2'-Dimethoxy-azo- benzol (XXII)	Eisessig + 2% H_2O + $K_2[Fe(CN)_6]$	$0,83 \cdot 10^{-2}$	4	36% Ausgangsmaterial (XXII) 13% -N-Acetyl-o-anisidin (XXIII)
Benzalanilin (XXV)*	Hexan	$1,14 \cdot 10^{-2}$	50	25% Ausgangsmaterial (XXV)

*) In Luftatmosphäre belichtet

Schliesslich wurde in einer weiteren Versuchsreihe das photochemische Verhalten von Azobenzol (XX) in Eisessig überprüft und gefunden, dass dasselbe in Gegenwart von Eisen(III)-chlorid in Stickstoffatmosphäre zu bis zu 41% 2,2'-Azobiphenyl («Phenazon», 3,4-Benzocinnolin, XXI)¹⁶ umgewandelt wird (vgl. Tab. 6). In Abwesenheit des Eisensalzes hingegen konnte bei sonst gleichen Versuchsbedingungen lediglich unverändertes Ausgangsmaterial isoliert werden¹⁷). Wurde 2,2'-

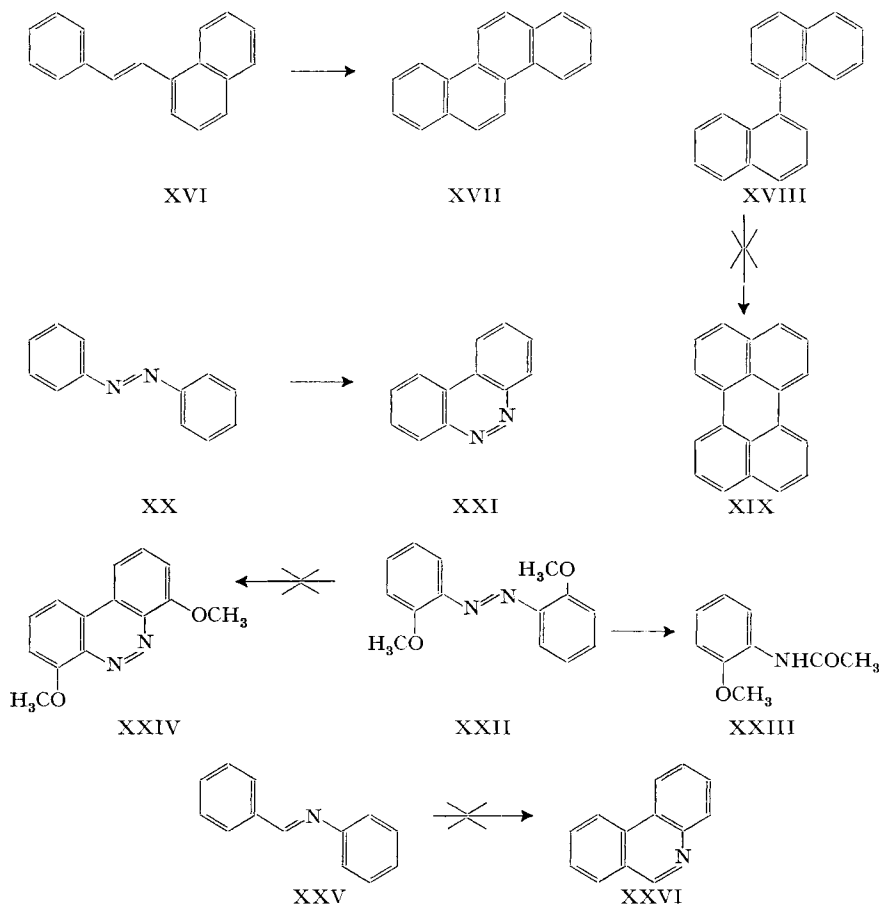
¹⁴) E. E. REID & E. WILSON, J. Amer. chem. Soc. 64, 1625 (1942).

¹⁵) E. BALLA, C. r. hebdom. Séances Acad. Sci. 198, 947 (1934); J. L. EVERETT & G. A. R. KON, J. chem. Soc. 1948, 1601.

¹⁶) E. TÄUBER, Ber. deutsch. chem. Ges. 24, 3081 (1891); G. WITTIG & H. ZIMMERMANN, *ibid.* 86, 629 (1953).

¹⁷) Nach Behandlung einer Eisessiglösung von Azobenzol (XX) mit Eisen(III)-chlorid unter Lichtausschluss in Stickstoffatmosphäre liess sich daraus beinahe quantitativ unverändertes Ausgangsmaterial regenerieren, so dass eine Dunkelreaktion des Eisensalzes mit XX ausgeschlossen ist.

Dimethoxy-azobenzol (XXII)¹⁸⁾ unter geeigneten Bedingungen (zusammen mit Kaliumferricyanid in Eisessiglösung unter Stickstoff) belichtet, erhielt man überraschenderweise ausser Ausgangsmaterial als einziges identifiziertes Produkt N-Acetyl-o-anisidin (XXIII)¹⁹⁾ in 13-proz. Ausbeute. Ebensovienig liess sich Benzalanilin (XXV) in Hexan unter Luft, selbst bei 50stündiger Belichtungsdauer, in Phenanthridin (XXVI) überführen, sondern lieferte nebst einigem Ausgangsmaterial nur undefinierte Öle.



Die starke katalytische Wirkung des Eisen(III)-chlorids auf die Cyclodehydrierung des Azobenzols (XX) stellt einen bemerkenswerten Unterschied dar zum Verhalten von Stilbenverbindungen unter ähnlichen Bedingungen (vgl. Tab. 1 und 5). Es ist allerdings möglich, dass Eisen(III)-chlorid auch z. B. auf die Photoreaktion von Stilboestrol-dimethyläther (XIII) beschleunigend wirkt, dass aber das gebildete

¹⁸⁾ 2,2'-Dimethoxy-azobenzol (XXII) wurde uns freundlicherweise von Herrn PD. Dr. W. JENNY, CIBA AG., Basel, zur Verfügung gestellt; Smp. des Präparates 152–153°.

¹⁹⁾ O. MÜHLHÄUSER, *Liebigs Ann. Chem.* 207, 235 (1881); P. RAMART-LUCAS, *Bull. Soc. chim. France* [5], 10, 13 (1943).

Phenanthrenderivat in einer sekundären Reaktion rasch zerstört wird. Die Beobachtung, dass sich 1,1'-Binaphtyl (XVIII) photochemisch nicht in Perylen überführen lässt, ist mit dem vorgeschlagenen Mechanismus der Phenanthrenbildung aus Stilben (I–VI) vereinbar, da ein der mesomeren Grenzform IV entsprechender Zustand von XVIII ausgeschlossen ist. Zur Lösung der Frage, weshalb sich 2,2'-Dimethoxy-azobenzol (XXII) und Benzalanilin (XXV) scheinbar nicht in 3,3'-Dimethoxy-2,2'-azo-biphenyl (XXIV) bzw. Phenanthridin (XXVI) umwandeln lassen, müssen erst die Ergebnisse weiterer Arbeiten abgewartet werden. Ebenso bedarf die Bildungsweise von N-Acetyl-o-anisidin (XXIII) aus XXII unter dem Einfluss der Methoxyl-Gruppen noch einer genauen Abklärung.

Die besprochenen Resultate lassen erkennen, dass es sich bei der photochemischen Cyclodehydrierung von Verbindungen des Typus der 1,2-Diaryläthane zu angular verknüpften mehrkernigen Aromaten, einschliesslich deren stickstoffhaltigen Analoga, um eine weitgehend allgemeine Reaktion handelt²⁰). Durch die bei verschiedenen Modells-substanzen in Konzentrationen von 10^{-2} – 10^{-3} M erzielten guten Ausbeuten an derartigen aromatischen Verbindungen erlangt diese Reaktion auch den praktischen Wert einer einfachen Methode für präparative Arbeiten.

Der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT in Basel danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die Belichtungen wurden mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner (Biosolbrenner A 10/27, PHILIPS, 250 Watt) bei Zimmertemperatur in Quarzgefässen ausgeführt. Die Smp. wurden in offenen Kapillaren bestimmt und sind nicht korrigiert.

1. Belichtung von *trans*-Stilben (I). – Für alle Versuche wurde jeweils eine Lösung von 160 mg *trans*-Stilben (I) in 80 ml des betreffenden Lösungsmittels (Konzentration: $1,11 \cdot 10^{-2}$ M) verwendet.

In Hexanlösung.-a) Luftatmosphäre. Die anhand des UV.-Spektrums einer Probe errechnete Phenanthrenkonzentration⁷⁾ nach 3 Std. Belichtungsdauer betrug 41%. Nach 7 Std. wurde das Lösungsmittel eingedampft und 158 mg eines gelben, spontan kristallisierenden Öls erhalten, welches an neutralem Aluminiumoxyd (Akt. I) chromatographiert wurde. Mit Petroläther-Benzol-(9:1)-Gemisch wurden in den ersten Fraktionen 39 mg (25%) *cis*-Stilben (II) (farbloses Öl) und darauf 92 mg (58%) Kristalle isoliert. Das Präparat zeigte nach Kristallisation aus Methanol und Sublimation im Hochvakuum einen konstanten Smp. bei 95–95,5° und wurde auf Grund des Misch-Smp. und der UV.- und IR.-Spektren als *Phenanthren* (VI) identifiziert. Das Gasvolumen des abgeschlossenen Versuchssystems nahm während der Belichtungsdauer um 11,9 ml (20°, 730 mm Hg) ab, was einem Sauerstoffverbrauch von 0,915 Mol/Mol isoliertem Phenanthren (VI) entspricht.

b) Sauerstoffatmosphäre. Nach 1stdg. Reaktionsdauer liess sich aus dem UV.-Spektrum einer Probe eine Phenanthrenkonzentration von 52% berechnen⁷⁾. Durch Abdampfen des Lösungsmittels nach 7stdg. Belichtung erhielt man 181 mg eines gelben, stechend riechenden Öls. Eine Probe desselben wurde in Hexanlösung mit saurer wässriger Kaliumjodidlösung geschüttelt und dadurch Jodausscheidung bewirkt, was auf die Gegenwart von Peroxyden schliessen lässt. Durch Chromatographie an neutralem Aluminiumoxyd (Akt. I) wurden mit Petroläther-Benzol-(9:1)-Gemisch 27 mg (17%) kristallines *Phenanthren* (VI) eluiert. Mit Äther-Methanol-(9:1)-Gemisch erhielt man 25 mg (16%) eines farblosen Öls, das sich an der Luft rasch gelb färbte. Die 7 Tage bei 75° im Hochvakuum getrocknete Substanz ergab einen C-Gehalt von 75,00% und einen H-Gehalt von 8,45%. Der Sauerstoffverbrauch nach 7stdg. Bestrahlungsdauer betrug 220 ml.

Ein genau analoger Versuch wurde nach 2stdg. Belichtungsdauer unterbrochen. Aus dem rohen Öl (197 mg) liess sich *Phenanthren* (VI) in 44-proz. Ausbeute chromatographisch abtrennen,

²⁰⁾ Für analoge photochemische Reaktionen von Dibenzal-bernsteinsäureanhydrid vgl. H. STOBBE, Ber. deutsch. chem. Ges. 40, 3372 (1907), und von Helianthron vgl. H. MEYER, R. BONDY & A. ECKERT, Mh. Chem. 33, 1451 (1912), und H. BROCKMANN *et al.*⁸⁾.

während der Anteil an gelbem, nicht weiter charakterisiertem Öl 17% betrug. Es wurden während der Belichtung 63 ml Sauerstoff verbraucht.

c) *Stickstoffatmosphäre*. Nach einer Reaktionsdauer von 7 Std. wurden 151 mg eines gelben Öls isoliert, das an neutralem Aluminiumoxyd (Akt. I) chromatographiert wurde. Mit Petroläther und Petroläther-Benzol-(9:1)-Gemisch wurden erst 57 mg (38%) öliges *cis-Stilben* (II) eluiert und darauf 31 mg (20%) kristallines *Phenanthren* (VI). Die Petroläther-Benzol-(1:1)- und Benzol-Fractionen lieferten insgesamt 35 mg farbloses Öl, welches der Hochvakuumdestillation unterworfen wurde. Bei ca. 120° Badtemp. sublimierten aus dem Gemisch 10 mg (6%) kristallines *trans-Stilben* (I). Das bei 210° destillierende, leicht gelbliche Öl (16 mg) sowie der harzige Rückstand wurden nicht weiter untersucht. Das Gasvolumen des Versuchssystems blieb während der ganzen Belichtung konstant.

In Methanollösung unter Luft. Die auf Grund des UV.-Spektrums einer Probe berechnete Phenanthrenkonzentration nach 3 Std. Reaktionsdauer betrug 37%⁷⁾. Nach 7 Std. wurde die Belichtung unterbrochen und das Lösungsmittel eingedampft. Es resultierten 177 mg eines gelben Öls, das an neutralem Aluminiumoxyd (Akt. I) chromatographiert wurde. Mit Petroläther wurden 52 mg (33%) kristallines *Phenanthren* (VI) eluiert. Später folgende ölige Fractionen wurden nicht näher untersucht.

In Methanollösung + Eisen(III)-chlorid unter Luft. Es wurde 7 Std. unter Zusatz von 1,28 g Eisen(III)-chlorid belichtet. Laut UV.-Spektrum einer Probe lag nach 3 Std. eine Phenanthrenkonzentration von 22% vor⁷⁾. Das nach Abdampfen des Methanols erhaltene dunkelgrüne Öl wurde auf Wasser gegeben und mit Benzol extrahiert. Die organische Phase enthielt 145 mg braunes Öl, das an neutralem Aluminiumoxyd (Akt. I) chromatographiert wurde. Mit Petroläther und Petroläther-Benzol-(9:1)-Gemisch eluierte man 24 mg (15%) *Phenanthren* (VI), ferner mit Benzol-Äther-(9:1)- und Äther-Methanol-(9:1)-Gemisch insgesamt 66 mg nicht näher untersuchte Öle.

In Eisessiglösung unter Luft. Nach dreistündiger Belichtung betrug die Konzentration an Phenanthren auf Grund des UV.-Spektrums 24%⁷⁾. Die Reaktion wurde nach 4 $\frac{2}{3}$ Std. unterbrochen und der Eisessig im Vakuum abgedampft. Man erhielt 204 mg eines kristallinen Produktes, das auf eine Säule aus neutralem Aluminiumoxyd (Akt. I) gebracht wurde. Mit Petroläther-Benzol-(9:1)-Gemisch konnten 51 mg (32%) *Phenanthren* (VI) isoliert werden. Mit Methanol liessen sich ausserdem noch 36 mg eines gelben Öls eluieren, das nicht weiter untersucht wurde.

2. Belichtung substituierter Stilbene. – *trans-3,3'-Dimethoxystilben* (VII)⁹⁾. 50 mg der Verbindung VII wurden in 100 ml Hexan (Konz.: $2,08 \cdot 10^{-3}$ M) gelöst und belichtet. Laut UV.-Spektrum betrug die Konzentration an Phenanthrenderivaten nach 30 Min. 59%⁷⁾. Nach 70 Min. wurde die Belichtung beendet und das nach Eindampfen des Lösungsmittels erhaltene, spontan kristallisierende Öl (62 mg) an neutralem Aluminiumoxyd (Akt. I) chromatographiert. Mit Benzol eluierte man 22 mg (44%) eines kristallinen Gemisches *isomerer Dimethoxyphenanthrene*.

cis-3,3'-Dimethoxystilben (VIII)¹⁰⁾. Eine Lösung von 189 mg der öligen *cis*-Stilben-Verbindung VIII in 100 ml n-Pentan (Konz.: $7,88 \cdot 10^{-3}$ M) wurde nach zweistündiger Belichtung eingedampft, wobei 173 mg benzollöslicher Teil erhalten wurden. Diese wurden an neutralem Aluminiumoxyd (Akt. I) chromatographiert. Mit Petroläther-Benzol-(1:1)-Gemisch konnten 52 mg Kristalle isoliert werden, die 82 mg eines orangeroten Pikrates lieferten, welches nach einmaliger Kristallisation aus Methanol bei 157–157,5° schmolz²¹⁾. Das Derivat wurde in Benzollösung durch Filtration über neutrales Aluminiumoxyd (Akt. I) zersetzt und farblose Kristalle erhalten, die zweimal aus Methanol umkristallisiert wurden und nach Hochvakuumsublimation bei 80–110° einen Smp. von 116,5–117° aufwiesen. Nach Smp., UV.- und IR.-Spektrum handelt es sich um *2,5-Dimethoxyphenanthren* (IX)¹¹⁾.

Benzol und Benzol-Äther-(9:1)-Gemisch eluierten aus dem Chromatogramm schliesslich 85 mg Kristalle, die in 89 mg eines dunkelroten Pikrates übergeführt wurden. Nach Umkristallisation aus Methanol-Äthanol betrug der Smp. 141–141,5°²²⁾. Durch Zersetzen des Derivates an neutralem Aluminiumoxyd in Benzollösung erhielt man Kristalle, die aus Äthanol umkristallisiert wurden und nach Sublimation im Hochvakuum bei 140° einen Smp. von 167,5–168° zeigten. Nach Smp., UV.- und IR.-Spektrum liegt *2,7-Dimethoxyphenanthren* (X)¹²⁾ vor.

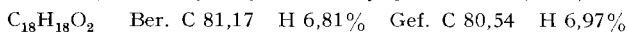
²¹⁾ Smp. von 2,5-Dimethoxyphenanthren-pikrat: 154–156°¹¹⁾.

²²⁾ Smp. von 2,7-Dimethoxyphenanthren-pikrat: 144°¹¹⁾.

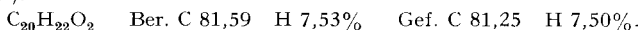
Die Gesamtausbeute an *isomeren Dimethoxyphenanthrenen* (IX + X) aus *cis*-3,3'-Dimethoxystilben (VIII) beträgt somit 73%.

Stilboestrol (XII)¹³. – a) *Sauerstoffatmosphäre*. 160 mg der Verbindung XII wurden in 80 ml Eisessig (Konz. $6,53 \cdot 10^{-3} M$) gelöst und $6\frac{1}{2}$ Std. belichtet. Das nach dem Eindampfen des Lösungsmittels erhaltene Produkt war völlig verharzt.

b) *Stickstoffatmosphäre*. Eine Lösung von 305 mg der Verbindung XII in 150 ml Eisessig (Konz.: $1,43 \cdot 10^{-2} M$) wurde nach 7stdg. Belichtung im Vakuum eingedampft und das resultierende Rohprodukt an neutralem Aluminiumoxyd (Akt. III) chromatographiert. Mit Benzol und Benzol-Äther-(1:1)-Gemisch wurden 37 mg gelbes Öl eluiert, das nicht weiter untersucht wurde. Mit Äther und Äther-Methanol-(4:1)-Gemisch erhielt man 42 mg (14%) Kristalle, die viermal aus Benzol umkristallisiert wurden. Zers.-P. 226–227°. UV.-Spektrum (in Feinsprit) vgl. Fig., Kurve 1. Es liegt *3,6-Dihydroxy-9,10-diäthyl-phenanthren* (XIV) vor.



Stilboestrol-dimethyläther (XIII)¹⁴.-a) *In Pentanlösung unter Luft*. 160 mg des Dimethyläthers XIII in 80 ml Pentan (Konz.: $6,76 \cdot 10^{-3} M$) wurden 3 Std. belichtet. Das nach Abdampfen des Lösungsmittels isolierte Öl wurde chromatographisch an neutralem Aluminiumoxyd (Akt. I) gereinigt. Die Petroläther-Benzol-(4:1)-Fraktion lieferte 46 mg (29%) kristallines Ausgangsmaterial (XIII). Mit Petroläther-Benzol-(1:1)-Gemisch wurden 72 mg (45%) Kristalle eluiert, die nach dreimaliger Kristallisation und Hochvakuumsublimation bei 90° bei 97,5–98° schmolzen. UV.-Spektrum (in Feinsprit) vgl. Fig., Kurve 2. Es handelt sich um *3,6-Dimethoxy-9,10-diäthyl-phenanthren* (XV).



b) *In Pentanlösung unter Stickstoff*. Eine Pentanlösung (80 ml) von 160 mg XIII wurde nach dreistündiger Belichtungsdauer wie oben aufgearbeitet. Es konnten 66 mg (41%) Ausgangsmaterial (XIII) und 66 mg (41%) *3,6-Dimethoxy-9,10-diäthyl-phenanthren* (XV) isoliert werden.

c) *In Eisessiglösung unter Stickstoff*. Eine Eisessiglösung (80 ml) von 160 mg XIII belichtete man 3 Std. und arbeitete auf wie unter a) und b). Nebst 84 mg (53%) Ausgangsmaterial (XIII) wurden 58 mg (36%) der Phenanthrenverbindung XV gewonnen. – In einem zweiten $11\frac{1}{4}$ stdg. Belichtungsversuch unter sonst gleichen Bedingungen wurden 12 mg (8%) Ausgangsprodukt (XIII) und 85 mg (54%) der Phenanthrenverbindung XV isoliert.

d) *In Eisessiglösung + Eisen(III)-chlorid unter Stickstoff*. Eine Eisessiglösung (80 ml) von 160 mg XIII und 1,28 g Eisen(III)-chlorid wurde 3 Std. belichtet, nach dem Abdampfen des Lösungsmittels auf Wasser gegeben und mit Benzol extrahiert. Das aus der organischen Phase erhaltene Produkt war vollständig verharzt.

Ätherspaltung von 3,6-Dimethoxy-9,10-diäthyl-phenanthren (XV). 980 mg Pyridin-hydrochlorid wurden bei 200° Ölbadtemp. während 10 Min. geschmolzen und nach dem Abkühlen 41 mg des Belichtungsproduktes XV zugegeben. Das Gemisch wurde sodann $2\frac{1}{4}$ Std. auf 190–205° (Ölbadtemp.) erhitzt, dann rasch abgekühlt und in verd. Salzsäure gelöst. Nach Verdünnen der Lösung mit Wasser wurde mit Äther extrahiert und die ätherische Phase mit 2N Natronlauge geschüttelt. Der Natronlaugen-Auszug wurde mit konz. Salzsäure angesäuert und mit Äther 43 mg eines Öls extrahiert, das an neutralem Aluminiumoxyd (Akt. II) chromatographiert wurde. Die Äther-Methanol-(9:1)- und -(4:1)-Fraktionen lieferten insgesamt 28 mg kristallines Ätherspaltungsprodukt. Nach zweimaliger Kristallisation aus Benzol wurde das Präparat auf Grund von Zers.-P. (226–229°), Mischprobe, UV.- und IR.-Spektrum (Nujol) als das bei der Belichtung von Stilboestrol (XII) erhaltene *3,6-Dihydroxy-9,10-dimethyl-phenanthren* (XIV) identifiziert.

3. Belichtung von Stilben-Analoga. – *1-Phenyl-2-(1-naphthyl)-äthylen* (XVI)¹⁵. 331 mg der Verbindung XVI wurden in 150 ml Eisessig gelöst (Konz.: $9,59 \cdot 10^{-3} M$) und in Gegenwart von 1,3 g Eisen(III)-chlorid $7\frac{1}{2}$ Std. belichtet. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit Chloroform extrahiert. Man erhielt 355 mg ölige, gelbe Kristalle, die an neutralem Aluminiumoxyd (Akt. I) chromatographiert wurden. Mit Petroläther-Benzol-(9:1)-Gemisch wurden erst 95 mg (29%) Ausgangsmaterial (XVI) eluiert und dann 124 mg (38%) eines Produktes, das nach zweimaligem Kristallisieren aus Benzol bei 242–242,5° schmolz. Nach Mischprobe, Papierchromatogramm, UV.- und IR.-Spektrum war das Präparat mit *Chrysen* (XVII) identisch.

1,1'-Binaphthyl (XVIII). 160 mg der Verbindung XVIII und 1,3 g Eisen(III)-chlorid wurden in 80 ml Eisessig gelöst (Konz.: $7,87 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) und in Stickstoffatmosphäre 5 Std. belichtet. Der vom Lösungsmittel befreite Rückstand wurde darauf in Wasser aufgenommen und mit Chloroform extrahiert. Das resultierende Rohprodukt wurde an neutralem Aluminiumoxyd (Akt. I) chromatographiert und mit Petroläther-Benzol-(2:1)-Gemisch 143 mg (90%) unverändertes Ausgangsmaterial (XVIII) zurückgewonnen. Die restlichen Fraktionen lieferten 11 mg braunes Öl.

Azobenzol (XX). – a) In Eisessiglösung unter Stickstoff. Eine Lösung von 160 mg Azobenzol in 80 ml Eisessig (Konz.: $1,1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) wurde $4\frac{1}{2}$ Std. belichtet. Das nach dem Abdampfen des Eisessigs anfallende kristalline Rohprodukt wurde an neutralem Aluminiumoxyd (Akt. II) aufgetragen und mit den Petroläther- und Petroläther-Benzol-(9:1)-Fraktionen 146 mg (91%) Ausgangsmaterial (XX) eluiert.

b) In Eisessiglösung + Eisen(III)-chlorid unter Stickstoff. Eine Lösung von 160 mg Azobenzol und 1,3 g Eisen(III)-chlorid in 80 ml Eisessig wurde nach $4\frac{1}{2}$ stdg. Bestrahlung eingedampft und der Rückstand an neutralem Aluminiumoxyd (Akt. II) chromatographiert. Benzol eluierte 65 mg (41%) hellgelbe Kristalle, die nach 6maligem Umlösen aus Aceton-Hexan bei 148–148,5° schmolzen. Anhand von Mischprobe, UV.- und IR.-Spektrum wurde das Produkt als 2,2'-Azobiphenyl (XXI)¹⁶ identifiziert.

c) Behandlung von Azobenzol (XX) mit Eisessig + Eisen(III)-chlorid unter Lichtausschluss. 200 mg XX wurden in 100 ml Eisessig gelöst und im Dunkeln in Stickstoffatmosphäre $21\frac{1}{2}$ Std. mit 1,62 g Eisen(III)-chlorid geschüttelt. Die nach Abdampfen des Lösungsmittels erhaltene Substanz wurde in Wasser aufgenommen, mit Chloroform extrahiert und das Rohprodukt durch neutrales Aluminiumoxyd (Akt. II) filtriert. Mit Petroläther und Petroläther-Benzol-(9:1)-Gemisch wurden so 184 mg (92%) reines Azobenzol (XX) zurückgewonnen.

2,2'-Dimethoxy-azobenzol (XXII). 160 mg der Verbindung XXII wurden in 80 ml Eisessig gelöst (Konz.: $1,1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) und unter Rühren 500 mg Kaliumferricyanid in 2 ml Wasser zuge tropft. Die vierstündige Belichtung wurde in Stickstoffatmosphäre ausgeführt. Das vom Lösungsmittel befreite Reaktionsprodukt löste man in Methanol und filtrierte über Celit vom gebildeten Berlinerblau ab. Das zur Trockne eingegangene Filtrat wurde an neutralem Aluminiumoxyd (Akt. II) chromatographiert. Mit Petroläther-Benzol-(1:1)-Gemisch wurden 57 mg (36%) unverändertes Ausgangsmaterial (XXII) erhalten. Mit Benzol liessen sich 21 mg (13%) farblose Kristalle isolieren, die nach fünfmaliger Umkristallisation aus Petroläther einen konstanten Smp. von 83,5–84° zeigten. Anhand der Mischprobe, UV.- und IR.-Spektren wurde das Produkt als *N*-Acetyl-*o*-anisidin (XXIII)¹⁹ identifiziert. – Die restlichen Benzol-Fraktionen lieferten noch 24 mg gelbes Öl, das nicht weiter untersucht wurde.

Benzalanilin (XXV). Es wurden 207 mg XXV in 100 ml Hexan (Konz.: $1,10 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) unter Luft 50 Std. belichtet. Das darauf isolierte braune Öl liess sich durch Chromatographie an neutralem Aluminiumoxyd (Akt. I) in 51 mg (25%) unverändertes Ausgangsmaterial (XXV) sowie 64 mg gelbes Öl auftrennen, dessen UV.-Spektrum keine für Phenanthridin (XXVI) charakteristischen Absorptionsmaxima²³ aufwies.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung, Leitung W. MANSER, ausgeführt. Die IR.-Absorptionsspektren wurden von Frl. V. KLOPFSTEIN und Herrn R. DOHNER mit einem PERKIN-ELMER-Spektrophotometer, Mod. 21, aufgenommen.

SUMMARY

The formation of phenanthrene from stilbene upon irradiation in concentrations suitable for synthetic purposes has been investigated under various reaction conditions. It has been demonstrated that oxygen acts as a very efficient hydrogen acceptor, although the reaction can as well be achieved in an inert atmosphere, presumably by intermolecular oxidation-reduction processes. This photochemical method has been applied to the synthesis of substituted phenanthrenes, chrysene and 2,2'-azobiphenyl (3,4-benzocinnoline, «phenazone»).

Organ.-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

²³ Vgl. R. A. FRIEDEL & M. ORCHIN, «UV. Spectra of Aromatic Compounds», Nr. 386; J. Wiley & Sons, Inc., New York 1951.