

EUE PHOTOCHEMISCHE, RADIATIONSCHEMISCHE UND THERMISCHE  
BILDUNGSWEISEN VON PHENANTHROXAZOLEN (1)

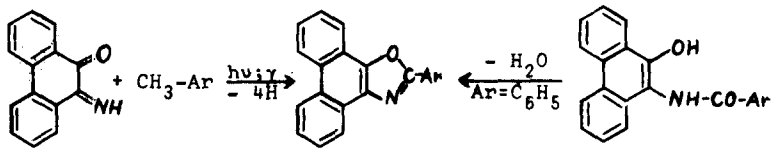
G.Pfundt und W.M.Hardham

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,  
Abteilung Strahlenchemie, Mülheim-Ruhr

(Received 24 May 1965)

Bei der Belichtung von Phenanthrenchinon-monimin (I) in methylsubstituierten Aromaten (II) entstehen 2-Arylphenanthroxazole (III). Die photochemisch wirksame Strahlung wird dabei vom Chinonimin absorbiert. Sauerstoff muß bei diesen Reaktionen ausgeschlossen werden.

Die Struktur der Reaktionsprodukte folgt aus UV-, IR- und NMR-spektroskopischen Daten. Das aus I und Toluol entstehende Produkt ist identisch mit dem nach Schönberg und Awad (2) aus 9-Hydroxy-10-benzoylaminophenanthren (IV) durch Wasserabspaltung dargestellten 2-Phenylphenanthroxazol (III; Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), welches erstmalig von Japp und Wilcock (3) durch Erhitzen eines Gemisches von Phenanthrenchinon, Benzaldehyd und Ammoniak erhalten wurde.



I	II	III	IV
	Toluol	Schmp. 205-206°	
	o-Xylol	" 184-185°	
	m-Xylol	" 206-207°	
	p-Xylol	" 246-248°	
	Mesitylen	" 266-268°	
	2-Methyl-naphthalin	" 252-255°	

Die gleichen Oxazole entstehen auch, wenn man anstelle der optischen Anregung ionisierende Strahlen verwendet<sup>+)</sup>. Bei der Bestrahlung von Suspensionen des Chinonimins (I) in den betreffenden Methylaromaten beträgt der G-Wert etwa 0.3; in einem Gemisch von II + Benzol 1:5 etwa 0.05. Demnach ist praktisch nur die vom Methylaromaten (II) absorbierte Strahlung wirksam, d.h. eine Sensibilisierung der Reaktion durch Benzol (4) liegt nicht vor.

<sup>+) 60</sup>Co-γ-Strahlung, Dosisleistung ca. 10<sup>6</sup> rad/h

Läßt man Alkylmagnesiumhalogenide auf Phenanthren-chinon-monimin einwirken, so gelangt man ebenfalls zu den entsprechenden Phenanthroxazolen. Mit Benzylmagnesiumchlorid erhält man wiederum das 2-Phenylderivat (III; Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); mit Methylmagnesiumbromid führt die Umsetzung zum unsubstituierten Phenanthroxazol.

Bei der Bildung der Oxazole aus Chinonimin und Methylaromaten bzw. Alkylmagnesiumhalogeniden müssen 4 Wasserstoffatome von einem Akzeptor übernommen werden. Als solcher kommt das Chinonimin (I) selbst in Frage. Da ein Molekül I zwei H-Atome übernehmen kann, sind für die Bildung eines Oxazols insgesamt drei Moleküle I erforderlich. Im Einklang damit betragen die Ausbeuten maximal 30% bezogen auf eingesetztes Monimin. Die UV-spektroskopische Verfolgung der Photoreaktion zeigt, daß zunächst ein Zwischenprodukt entsteht, für dessen Bildung Ausschluß von Sauerstoff notwendig ist. Dieses Zwischenprodukt geht im Dunkeln langsam, beim Belichten dagegen schnell in das Oxazol über. Die Dunkelreaktion kann durch Zugabe von O<sub>2</sub> beschleunigt werden. Der Schluß liegt nahe, daß dieser Übergang mit einer Dehydrierung verbunden ist, bei welcher außer dem Monimin auch Sauerstoff als Wasserstoff-Akzeptor wirken kann.

Bei den Oxazolsynthesen mit ionisierender Strahlung erreichen die Ausbeuten bis zu 70% bezogen auf eingesetztes Monimin. Es handelt sich damit um eine der wenigen Synthesen, bei denen die radiations-chemische Methode der entsprechenden Photoreaktion überlegen ist. Offenbar erfolgt hier die Abstraktion des Wasserstoffs nach einem anderen Mechanismus. Sauerstoff hat keinen Einfluß auf die Ausbeuten an Oxazol.

Überraschenderweise entsteht 2-Phenylphenanthroxazol auch in geringen Mengen (5-8% bez. auf I), wenn man I in Gegenwart von  $\beta$ -Methylstyrol,  $\beta,\beta$ -Dimethylstyrol, Stilben oder Dibenzyl in benzolischer Lösung belichtet. Die Bildung des 2-Phenylphenanthroxazols erfordert hier eine Fragmentierung der eingesetzten Kohlenwasserstoffe an einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung.

Die Isolierung der Oxazole gelingt leicht durch Chromatographie des eingeeengten Reaktionsgemisches an neutralem Aluminiumoxid mit Benzol. Die farblosen Phenanthroxazole sind dabei durch ihre blau-violette Fluoreszenz zu erkennen (Hauptmaximum  $26\ 200/\text{cm} = 382\ \text{nm}$ ; Nebenmaxima  $25\ 000/\text{cm}$  und  $27\ 400/\text{cm} = 400\ \text{nm}$  und  $365\ \text{nm}$ ). Die 2-Arylphenanthroxazole besitzen ein charakteristisches, scharfes Absorptionsmaximum bei  $27\ 800/\text{cm}$  ( $360\ \text{nm}$ ),  $\epsilon = 16\ 000$  (in Benzol).

Mit der Untersuchung der Phenanthroxazole hinsichtlich ihrer Eigenschaften als Sensibilisatoren verschiedener photochemischer Reaktionen sind wir z.Zt. beschäftigt. Ein orientierender Versuch mit 2-Phenylphenanthroxazol am Beispiel der  $\text{O}_2$ -Übertragung auf 2.5-Dimethylfuran (5) ergab eine Aufnahme von ca. 7 ml  $\text{O}_2$  pro Minute (Quecksilberhochdruckbrenner Philips HP 125 W, Tauchlampenapparatur (6) aus Solidexglas, Akzeptorkonzentration ca. 0.1 Mol/l, Sensibilisatorkonzentration ca.  $10^{-2}$  Mol/l in Aceton). Das Oxazol wurde unverändert zurückgewonnen.

Die hier mitgeteilten Untersuchungen, über die wir an anderer Stelle ausführlicher berichten werden, wurden teilweise unterstützt durch das Public Health Service Fellowship Nr. 1-F2-GM-25.624-01 des National Institute of General Medical Science, USA. Wir danken Herrn Prof. Dr. G. O. Schenck für die Förderung dieser Arbeiten.

#### Literaturverzeichnis

- (1) vgl. auch G. Pfundt and G. O. Schenck in J. Hamer, Diels-Alder-Reaction in Heterocyclic Syntheses, Chapter XI, Academic Press, New York, im Druck
- (2) A. Schönberg and W. I. Awad, J. Chem. Soc. [London] 1945, 197
- (3) F. R. Japp and E. Wilcock, J. Chem. Soc. [London] 37, 661 (1880)
- (4) C. H. Krauch, W. Metzner und G. O. Schenck, Naturwiss. 50, 710 (1963)
- (5) K. H. Schulte-Elte und G. O. Schenck, unveröffentlicht K. H. Schulte-Elte, Dissertation, Univ. Göttingen 1961
- (6) G. O. Schenck, Dechema-Monographien 24, 105 (1955)