

CHEMIE ANGEREGTER ZUSTÄNDE. V. MITT.:
PHOTOCYCLISIERUNG VON BENZALANTHRONEN (1)

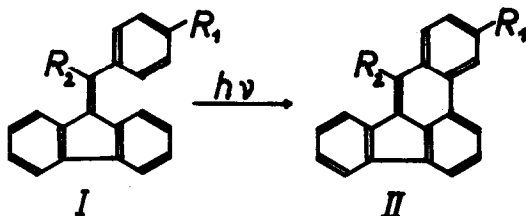
M. Scholz, F. Dietz, M. Mühlstädt

Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig, DDR

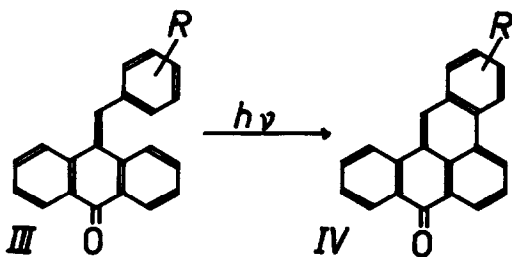
(Received in Germany 10 April 1970; received in UK for publication 10 June 1970)

Die leichte Cyclisierung der Stilbene im UV-Licht zu Phenanthrenen und die Photoselektivität der Cyclisierungsrichtung sind bereits eingehend untersucht (1-5).

Wir versuchten, Benzalfluorene I und Benzalanthrone III photochemisch zu 3.4-Benzofluoranthenen II und Naphtho [1', 3'; 1,9] anthronen IV zu cyclisieren:

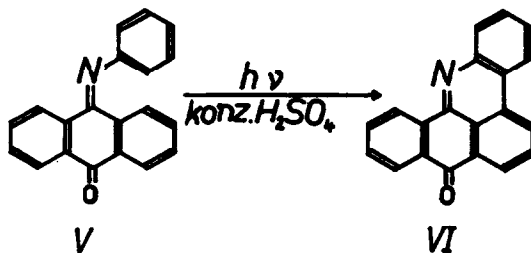


- a: $R_1 = R_2 = H$
- b: $R_1 = CH_3, R_2 = H$
- c: $R_1 = OCH_3, R_2 = H$
- d: $R_1 = Cl, R_2 = H$
- e: $R_1 = H, R_2 = C_6H_5$

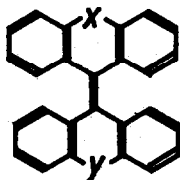


- a: $R = H$
- b: $R = o-Cl$
- c: $R = o-CH_3$
- d: $R = p-Cl$
- e: $R = p-CH_3$
- f: $R = p-OCH_3$
- g: $R = p-Br$

Ebenso setzten wir Anthrachinonmonoanil V ein, das zu der Verbindung VI cyclisieren sollte:



Bei der photochemischen Reaktion von Verbindungen des Typs



- X = Y = C=O (6)
- X = Y = O (6)
- X = Y = S (6)
- X = O, Y = S (6)
- X = C=O, Y = O (7)
- X = C=O, Y = S (8)

erfolgt die Cyclisierung unter Bildung nur eines neuen Ringes. Auch beim Anthrafuchson (9) und Tetraphenyläthylen (3) erfolgt bei Belichtung nur einfacher Ringschluß.

Benzalfluorene

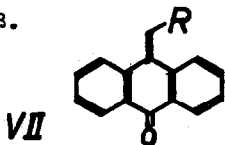
Die Photolyse in verdünnter Lösung der Verbindungen Ia-d ergab auch nach langen Belichtungszeiten (bis zu 250 Stunden) nicht die erwarteten Cyclisierungsprodukte IIa-d. Als Reaktionsprodukt von Diphenylbisphenylenäthylen Ie wurde in geringer Ausbeute ($\sim 1\%$) eine Verbindung isoliert, deren IR-Spektrum die Banden eines monosubstituierten Benzolrestes zeigt und deren UV-Spektrum bis auf geringe Bandenverschiebungen identisch mit dem des 3.4-Benzofluoranthens (10) ist ($\lambda_{\max}(\log \epsilon)$: 223(4,01), 258(4,01), 279(3,85), 295(3,83), 305(3,82), 340(3,70), 355(3,70), 370(3,87); Fp 213-14°). Das spricht für die Struktur IIe.

Wir erklären das Ausbleiben der Photocyclisierung mit den für eine Cyclisierung ungünstigen sterischen Verhältnissen dieser Verbindungsklasse. Bei Zugrundelegung der Molekulargeometrie des Benzalfluorens (11) wird ersichtlich, daß

- a. der Abstand zwischen den C-Atomen, zwischen denen die neue Bindung geknüpft werden soll, größer ist als bei den cis-1.2-Diaryl-äthylenen, und
- b. die Bindungsachsen der abzuspaltenden H-Atome nicht zusammenfallen, d. h. bei dem konrotatorischen Ringschluß durch die $2p\pi$ -Orbitale ist die Überlappung nicht optimal.

Benzalanthrone

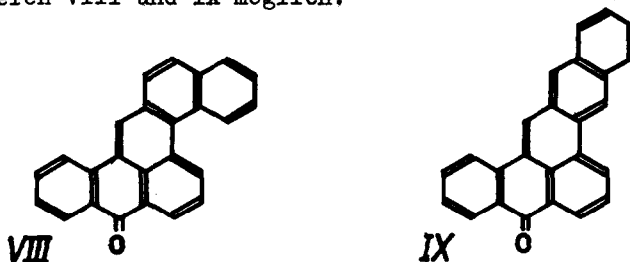
Die photochemische Cyclodehydrierung III $\xrightarrow{h\nu}$ IV erfolgt in glatter Reaktion. Auch bei den heterocyclischen Verbindungen VIIa-c erfolgt normaler Ringschluß.



- a: R = 2-Thienyl
- b: R = 2-Pyridyl
- c: R = 4-Pyridyl
- d: R = 8-Naphthyl

Die Ausbeuten der Reaktionsprodukte liegen zwischen 20 und 90 %. Ihre Identifizierung erfolgte durch Elementaranalyse, UV- und IR-Spektren. Außerdem wurde die Struktur des Naphtho [1', 3'; 1, 9] anthrons IVa durch Oxydation mit CrO_3 /Eisessig zum 1-(2'-Carboxylphenyl)anthrachinon gesichert.

Als Reaktionsprodukt von 8-Naphthalanthron VIIId sind theoretisch die zwei Isomeren VIII und IX möglich:



In einer einheitlichen Reaktion erfolgt die Bildung nur eines einzigen Produktes (Fp 258-59°; λ_{max} (log ϵ): 225(4,54), 258(4,38), 277(4,51), 312(4,41), 323(4,44), 417(4,22)). Auf Grund von HMO-Reaktivitätsindices für VIIId wird Verbindung VIII als Reaktionsprodukt angesehen (3).

Die Reaktionsbedingungen für alle Umsetzungen wurden analog denen der Stilbenphotocyclisierung (2,3) gewählt, d.h. verdünnte Lösungen der Benzalanthrone in Cyclohexan oder Benzol wurden unter Zusatz von Spuren Jod mit UV-Licht bestrahlt.

Die Photolyse von Anthrachinonmonoanil V erfordert spezielle Reaktionsbedingungen. In Cyclohexan mit und ohne Jodzusatz erfolgt keine Cyclisierung, sondern z.T. Hydrolyse zum Anthrachinon. Unter den Bedingungen, wie sie für die Photocyclisierung von Benzalanilin (12) und Azobenzol (13,14) angewendet wurden, d.h. in konz. H_2SO_4 , konnte in 82 %iger Ausbeute das erwartete Reaktionsprodukt VI erhalten werden (Fp 222-23°; λ_{max} (log ϵ): 243(4,64), 300(4,13), 381(4,11)). Schmelzpunkt und UV-Spektrum stimmen mit den Literaturdaten (15) überein.

Literaturverzeichnis

1. IV. Mitt.: F. Dietz und M. Scholz, Tetrahedron 24, 6845 (1968)
2. F. R. Stermitz in "Organic Photochemistry" (Ed. O. L. Chapman), Vol. I, M. Dekker, New York 1967
3. M. Scholz, F. Dietz und M. Mühlstädt, Z. Chem. 7, 329 (1967)
4. W. H. Learhoven, Th. J. H. M. Cuppen und R. J. F. Nivard, Rec. Trav. Chim. T87, 687 (1968)
5. E. V. Blackburn und C. J. Timmons, Quart. Rev. 23, 482 (1969)
6. A. Schönberg und K. Junghans, Chem. Ber. 98, 2539 (1965)
7. A. Schönberg, A. F. A. Ismail und W. Asker, J. Chem. Soc (London) 1946, 442

8. A.F.A. Ismail und Z. M. El-Shafei, J. Chem. Soc (London) 1957, 3393
9. E. Clar, Chem. Ber. 63, 869 (1930)
10. E. Clar, Aromatische Kohlenwasserstoffe, Springer-Verlag 1952
11. H. Hoyer, W. Hensel und G. Krause, Z. Naturforsch. 20b, 620 (1965)
12. M. G. Badger, C. P. Joshua und G. E. Lewis, Tetrahedron Letters (London)
1964, 3711
13. G. E. Lewis, Tetrahedron Letters (London) 1960, 12
14. G. E. Lewis, J. Org. Chem. 25, 2193 (1960)
15. E. A. Braude und J. S. Fawcett, J. Chem. Soc. (London) 1951, 3117