

CARL HEINRICH KRAUCH, SAMIR FARID und GÜNTHER O. SCHENCK

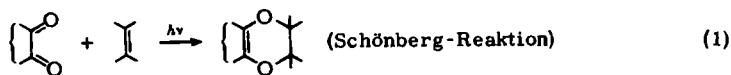
Photoaddition von Phenanthrenchinon-(9.10) an benzocyclische Olefine zu Keto-oxetanen als neuartige Cycloadditionsreaktion der Chinone^{1,2)}

Aus dem Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abteilung Strahlenchemie, Mülheim/Ruhr

(Eingegangen am 6. März 1965)

Die bisher übersehene C₃O-Cycloaddition einzelner Carbonylgruppen von *o*-Chinonen führt zu Oxetanen mit α -ständigen Ketogruppen. Phenanthrenchinon-(9.10) reagiert so beim Belichten mit Furocumarinen, Furochromonen und anderen benzocyclischen Olefinen wie Cumaron und Isocumarin. Bei *o*-Chinonen konkurriert die Bildung von Oxetanen mit der bisher allein gefundenen 1.4-Addition der chinoiden O-Funktionen zu 1.4-Dioxenen, die bei Furanen und Vinyläthern in den Vordergrund tritt. Mit 2-Phenyl-cumaron, 3-Phenyl-isocumarin, Inden und 2.2-Dimethyl-chromen-(3) reagiert Phenanthrenchinon unter gleichzeitiger Bildung beider Arten von Cycloaddukten. Benzil benimmt sich wie Phenanthrenchinon; mit Xanthotoxin und Visnagin entstehen α -Keto-oxetane.

Die meisten Beispiele photochemischer Cycloadditionen von Chinonen finden sich in der Reihe der *o*-Chinone beim Phenanthrenchinon-(9.10). Angesichts der Zahl und Mannigfaltigkeit der bekannt gewordenen Cycloaddukte, für deren Bildung in allen Fällen nur die 1.4-Cycloaddition der beiden chinoiden O-Atome nach (1) angegeben wurde³⁾, schien es so, als seien Cycloadditionen unter Beteiligung nur einer chinoiden Carbonylgruppe nach (2) aus im einzelnen unbekannten Gründen prinzipiell unmöglich.

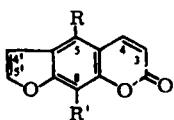


Im Rahmen unserer Arbeiten über die Photoreaktivität der photobiologisch interessanten Furocumarine (1) und Furochromone (2) haben wir auch deren Photoreaktionen mit Chinonen untersucht.

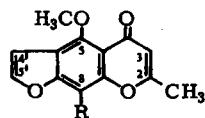
1) Aus der einzureichenden Dissertation. S. Farid, Univ. Göttingen 1966.

2) Vorgetragen auf dem IUPAC-Kongress in London am 11. 7. 1963 (Abstracts A 5–15, S. 212, Butterworths-Verlag).

3) A. Schönberg, Präparative organische Photochemie, Springer-Verlag, Berlin 1958.

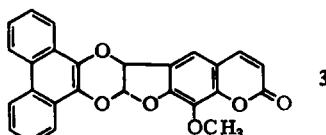


- 1a: R = R' = H (Psoralen)
 b: R = OCH₃, R' = H (Bergapten)
 c: R = H, R' = OCH₃ (Xanthotoxin)



- 2a: R = H (Visnagin)
 b: R = OCH₃ (Khellin)

Zur Orientierung über das Verhalten von **1** und **2** gegenüber *o*-Chinonen haben wir zunächst die Photoaddition von Phenanthrenchinon an Xanthotoxin (**1c**) nach den Angaben von Schönberg und Mitarbb.⁴⁾ durchgeführt und das Additionsprodukt vom Schmp. 235° erhalten, dem die obigen Autoren aus Analogiegründen die Formel **3** zuschrieben.



Überraschenderweise war das Absorptionsspektrum dieser Verbindung prinzipiell verschieden von den Spektren der aus Phenanthrenchinon abgeleiteten 1,4-Dioxen-Derivate⁵⁾ („Schönberg-Addukte“) (vgl. S. 3112). Wie weiter unten gezeigt wird, kommt dem Addukt die in Tab. 1 aufgeführte Keto-oxetanformel **4c** zu.

Mit den Furocumarinen **1a–1c**, den Furochromonen **2a**, **2b** und Cumaron ließen sich die entsprechenden Oxetane in guten Ausbeuten herstellen. Phenanthrenchinon wurde an andere benzocyclische Olefine (s. Tab. 1) ebenfalls glatt gemäß (2) zu Oxetanen photoaddiert.

Soweit photochemische Reaktionen des Benzils mit Olefinen bekannt geworden sind³⁾, verliefen auch sie stets unter Bildung von 1,4-Dioxenen. Wir konnten zeigen, daß die Photoaddition von Benzil an **1c** und **2a** unter Oxetanbildung verläuft, und isolierten die Addukte **14** und **15**.

Die Photosynthesen von Oxetanen aus Monocarbonylverbindungen und Olefinen⁶⁾ bzw. Furanen⁷⁾ sind bekannt. Entsprechend konnten wir auch Benzophenon an **2a** zu **16** photodaddieren.

Die an mehreren Beispielen sichergestellte Cycloaddition von Phenanthrenchinon und Benzil zu Oxetanen ist ein wichtiges Glied für die systematische Verknüpfung der Photoreaktionen der Chinone und 1,2-Dicarbonyl-Verbindungen mit denen der Aldehyde und Ketone.

- 4) A. Schönberg, N. Latif, R. Moubasher und A. Sina, J. chem. Soc. [London] **1951**, 1364.
- 5) G. Pfundt, Dissertat. Univ. Göttingen 1962; G. O. Schenck, Preprint, 5. Intern. Sympos. Free Radicals (Uppsala, 6. und 7. Juli 1961). Arbeitsgemeinschaft für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, Heft 120, 27 (1963), bes. S. 65.
- 6) E. Paterno und G. Chieffi, Gazz. chim. ital. **39**, 341 (1909); G. Büchi, C. G. Inman und E. S. Lipinsky, J. Amer. chem. Soc. **76**, 4327 (1954); R. Srinivasan, ebenda **82**, 775 (1960); J. F. Harris und D. D. Coffman, ebenda **84**, 1553 (1962); D. R. Arnold, R. L. Hinman und A. H. Glick, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 1425; L. A. Singer und P. D. Bartlett, ebenda **1964**, 1887.
- 7) G. O. Schenck, W. Hartmann und R. Steinmetz, Chem. Ber. **96**, 498 (1963); G. O. Schenck, W. Metzner und C. H. Krauch, unveröffentlicht, zitiert in G. O. Schenck und R. Steinmetz, Bull. Soc. chim. belges **71**, 781 (1962).

Tab. 1. UV-, IR- und NMR-Daten der Oxetan-Addukte 4–12
(UV in Dioxan, IR in KBr und NMR in Deuterochloroform, wenn nichts anderes angegeben)

Addition von Phenanthren- chinon an	Oxetan-Addukt	$\nu_{\text{max}} 10^3/\text{cm}$ ($\log \epsilon$)	$\nu_{\text{C}=\text{O}}^{\text{a)}$ (cm^{-1})	τ -Werte H_a	H_b	J_{ab}	NMR-Daten ^{a)} H_a	$\Delta \tau$ H_a	$\Delta \tau$ H_b
Psoralen (1a)	4a: R = R' = H	30.8 (4.02)	35.4 (4.19)	40.6 (4.60)		1726 (1718)	1701		
Bergapten (1b)	4b: R = OCH ₃ , R' = H	32.2 (4.20)	35.0 (4.16)	40.5 (4.61)		1729 (1726)	1703		
Xanthotoxin (1c)	4c: R = H, R' = OCH ₃	31.6 (4.15)	35.4 (4.23)	40.8 (4.65)		1733 (1723)	1712		
Visnagin (2a)	5a: R = H	30.4 (3.55)	36.0 (4.24)	41.0 (4.80)		1663 (1659)	1707 (2.42)	3.20 (2.99)	5.40 (2.35)
Khellin (2b)	5b: R = OCH ₃	30.0 (3.60)	36.0 (4.23)	41.0 (4.78)		1660 (1658)	1690 (2.37)	3.17 (3.00)	5.39 (2.3)
Cumaron	6	30.3 (3.42)	35.7 (3.88)	41.0 (4.50)	—	1690 (2.49)	3.15 (3.37) ^{b)}	5.49 (2.15)	4.0 (2.15)
								0.66	2.12

Isocumarin	7		30.4 (3.51)	35.6 (3.91)	41.0 (4.54)	1737 (1720)	1700 (2.73)	3.32 (2.73)	5.59 (5.5)	6.0 (5.5)	0.59	2.09
			30.1 (3.45)	35.6 (3.82)	40.8 (4.49)	—	1692 (3.28)	3.74 (3.28)	5.13 ^c (2.75)	5.5 (6.8)	0.46 0.78	2.38 2.26
Thionaphthen-1,1-dioxoyd	8		30.5 (3.51)	35.9 (3.98)	40.7 (4.53)	—	1692 (3.53)	4.13 (3.53)	5.69 (3.14) ^b	5.1 (5.8)	0.60	2.55
			30.4 (3.45)	35.6 (3.92)	41.0 (4.48)	—	1697 (4.40)	4.86 (4.40)	5.97 (3.67)	7.3 (9.7)	0.46	2.30
Inden	9		30.4 (3.51)	35.6 (3.99)	41.1 (4.57)	—	1703 (3.02)	—	5.41 (3.02)	—	—	2.39
			30.4 (3.51)	35.6 (3.99)	41.1 (4.57)	—	1703 (3.02)	—	5.41 (3.02)	—	—	2.39
2,2-Dimethylchromen-(3)	10		30.4 (3.45)	35.6 (3.92)	41.0 (4.48)	—	1697 (4.40)	4.86 (4.40)	5.97 (3.67)	7.3 (9.7)	0.46	2.30
			30.7 (3.48)	35.6 (3.90)	41.0 (4.58)	—	1735 (1725)	1705 (1725)	—	5.42 (3.12)	—	2.30
2-Phenylcumaron	11		30.4 (3.51)	35.6 (3.99)	41.1 (4.57)	—	1703 (3.02)	—	5.41 (3.02)	—	—	2.39
			30.7 (3.48)	35.6 (3.90)	41.0 (4.58)	—	1735 (1725)	1705 (1725)	—	5.42 (3.12)	—	2.30
3-Phenylisocumarin	12		30.7 (3.48)	35.6 (3.90)	41.0 (4.58)	—	1735 (1725)	1705 (1725)	—	5.42 (3.12)	—	2.30
			30.7 (3.48)	35.6 (3.90)	41.0 (4.58)	—	1735 (1725)	1705 (1725)	—	5.42 (3.12)	—	2.30

a) Die Daten der olefinischen Ausgangskomponenten sind in Klammern aufgeführt.

b) Aus 1, c) in Tetrachlorkohlenstoff.

c) In Pentadeuteropyridin.

d) In Hexadecaerodimethylsulfoxid.

Nach unserer ersten Mitteilung²⁾ wurde von Bryce-Smith und Gilbert⁸⁾ das entsprechende Ergebnis für *p*-Chinone veröffentlicht.

Cookson, Frankel und Hudec^{8a)} schlugen für zwei Photodimere aus 2.5- bzw. 2.6-Dimethyl-*p*-benzochinon ebenfalls Oxetan-Strukturen vor.

Unsere Untersuchungen über die Oxetanbildung von Chinonen werden vergleichend mit optischen und ionisierenden⁹⁾ Strahlen fortgesetzt.

ZUR STRUKTUR DER OXETANE AUS PHENANTHRENCHINON

Das Addukt Phenanthrenchinon-Furan (21) zeigt ebenso wie die anderen Phenanthrenchinon-Addukte mit einer Doppelbindung zwischen C-9 und C-10 die bereits beschriebene Feinstruktur der UV-Spektren⁵⁾. Davon abweichend liegen in den UV-Spektren der Addukte 4–12 drei Maxima um 30, 35 und $41 \cdot 10^3/\text{cm}$ (s. Abbild. 1). Damit ist bereits eine 1.4-Dioxen- oder Hydrochinonmonoäther-Struktur^{5,10)} ausgeschlossen. *o*-Chinol-artige Phenanthrenchinon-RH-Addukte, die im hiesigen Laboratorium von G. Pfundt⁵⁾ studiert wurden, kommen für 4–12 ebenfalls nicht in Betracht, da die Addukte keine OH-Bande im IR-Spektrum aufweisen.

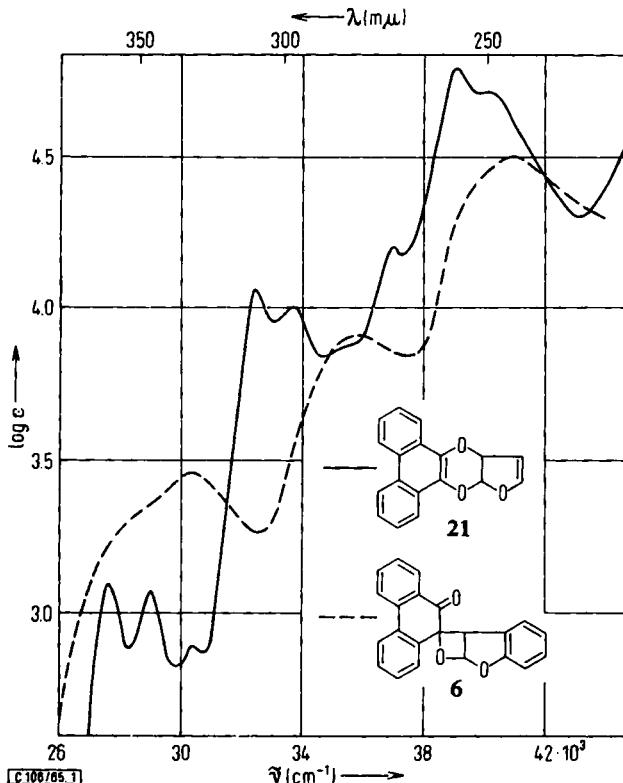


Abbildung 1. UV-Spektren der Phenanthrenchinon-Addukte 6 an Cumaron (Oxetan-Typ) und 21 an Furan (Dioxen-Typ) in Methanol

⁸⁾ D. Bryce-Smith und A. Gilbert, Proc. chem. Soc. [London] 1964, 87.

^{8a)} R. C. Cookson, J. J. Frankel und J. Hudec, Chem. Commun. [London] 1965, 16.

⁹⁾ C. H. Krauch, S. Farid, D. Hess, J. Kuhls und W. Metzner, Angew. Chem. 76, 593 (1964).

¹⁰⁾ M. B. Rubin, J. org. Chemistry 28, 1949 (1963).

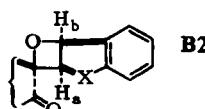
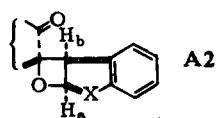
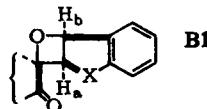
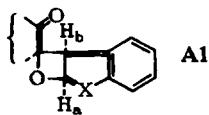
Die Extinktionen der ersten UV-Bande der Phenanthrenchinon-Addukte **4a** bis **4c** an die Furocumarine **1a**–**1c** ($\log \epsilon$ 4.0 – 4.2) liegen bei höheren Werten als die der anderen Phenanthrenchinon-Addukte **5**–**12** ($\log \epsilon$ um 3.5). Bei $30 \cdot 10^3/\text{cm}$ sind die Extinktionen der Addukte **4a**–**4c** (in Dioxan) ähnlich wie die der entsprechenden 4',5'-Dihydro-furocumarine **13a** ($\log \epsilon$ 4.15), **13b** ($\log \epsilon$ 4.19) und **13c** ($\log \epsilon$ 4.15). Im Gegensatz dazu zeigen die 3,4-Dihydro-furocumarine bei dieser Wellenzahl praktisch keine Absorption¹¹⁾. Daraus folgt, daß die Photoaddition in der 4',5'-Stellung am Furanring stattgefunden hat.

Die Lage der einen Carbonylbande der Addukte **4**, **5**, **7** und **12** entspricht der in der Tab. I in Klammern gesetzten Carbonylabsorption der olefinischen Ausgangsverbindung. Eine zweite Absorption im Carbonylbereich, die alle Addukte besitzen, liegt zwischen 1690 und 1712/cm; sie ist der erhalten gebliebenen C=O-Gruppe des Phenanthrenchinonrestes zuzuordnen. Reduktion z. B. von **6** mit Natriumborhydrid zum Alkohol bringt diese Bande zum Verschwinden.

Aus der Literatur ist bekannt, daß Oxetane durch Erhitzen, säurekatalysiert oder photochemisch¹²⁾, leicht zu Olefinen und Carbonylverbindungen spalten. Dieses Verhalten zeigen auch unsere neuartigen Phenanthrenchinon-Addukte. In der Nähe ihrer Schmelzpunkte spalten sie in die Ausgangsverbindungen zurück. Das Addukt **6** zerfällt so bei 170° nahezu quantitativ in Cumaron und Phenanthrenchinon-(9,10). Bei Behandlung mit Säure bilden die Addukte **6** und **11** fast quantitativ die Ausgangskomponenten zurück. Die säurekatalysierte Spaltung von **11** mit HCl in Äthanol verläuft nach der 1. Ordnung bez. auf **11** (spektroskopisch verfolgt), wie beim Trimethylenoxyd¹³⁾.

Belichtung einer $2 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ benzolischen Lösung von **6** durch Glasoptik, durchlässig bis ca. $33 \cdot 10^3/\text{cm}$, führte zur Rückspaltung. Bis zu 80% rückgebildetes Phenanthrenchinon wurde spektroskopisch nachgewiesen.

Die oben erwähnten chemischen und spektroskopischen Eigenschaften unserer neuen Addukte beweisen deren Oxetanstruktur. Es sind jeweils zwei spiroisomere Paare **A 1**, **A 2** und **B 1**, **B 2** denkbar, die sich durch die Stellung des Sauerstoffs im Oxetanring zur Funktion X im benzocyclischen Olefin unterscheiden.



¹¹⁾ R. Goodwin und B. Pollock, Arch. Biochem. Biophysics **49**, 1 (1954); M. E. Brokke und B. E. Christensen, J. org. Chemistry **23**, 589 (1958); E. A. Abu-Mustafa und M. B. E. Fayez, ebenda **26**, 161 (1961).

¹²⁾ Vgl. S. Seearles jr. in A. Weissberger, The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Vol. 19, S. 983, Interscience Publishers, New York 1964.

¹³⁾ J. G. Pritchard und F. A. Long, J. Amer. chem. Soc. **80**, 4162 (1958).

Eine Entscheidung zugunsten von A war durch Vergleich der NMR-Spektren mit dem NMR-Spektrum von Trimethylenoxyd möglich.

Durch schwache Fernkopplung zwischen den aromatischen und den H_b-Wasserstoffatomen (vgl. hierzu S. 3112) sind die Signale dieser Protonen (wie es am Beispiel des Adduktes 10 in Abbild. 2 gezeigt wird) breiter als die der H_a-Wasserstoffatome, von denen sie deshalb leicht unterschieden werden können. Wie aus Tab. 1 hervorgeht, liegen die H_a-Signale unterhalb von 4.9 τ, die H_b-Signale (mit Ausnahme von 8) dagegen zwischen 5.4 und 5.9 τ.

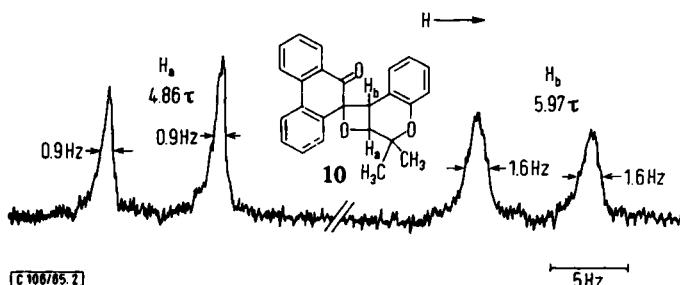


Abbildung 2. NMR-Spektrum des Adduktes 10 von Phenanthrenchinon-(9,10) an 2,2-Dimethylchromen-(3)

Das NMR-Spektrum des Trimethylenoxys¹⁴⁾ weist die Protonensignale der α-Methylengruppe bei 5.27 τ auf. Eine Substitution der α-Stellung durch ein elektronegativeres Atom als H (z.B. C, O oder S) sollte diesen Wert erniedrigen. Da sich nun die Signale der H_b-Protonen oberhalb von 5.27 τ finden, die der H_a jedoch um 0.4 bis 2.1 ppm (je nach der Elektronegativität der Gruppierung X) darunter, kann nur die Struktur A zutreffen; denn im Gegensatz zu B befinden sich hier die H_a-Wasserstoffatome in der α-Stellung des Oxetanringes.

Wie aus Tab. 1 (letzte Spalte) hervorgeht, weisen alle Phenanthrenchinon-Addukte 5–12, verglichen mit den Ausgangsverbindungen, eine sehr ähnliche chemische Verschiebung der H_a- (Δτ: 0.4 – 0.8 ppm) und H_b- (Δτ: 2.0 – 2.5 ppm) Signale auf. Es ist deshalb wahrscheinlich, daß sie der gleichen Spiroisomerenform A1 oder A 2 angehören. Die vorliegenden Daten gestatten noch keine eindeutige Zuordnung.

Die Lage der Protonensignale der 5-Methoxygruppen der Addukte 5a und 5b ist, verglichen mit der der Ausgangskomponenten 2a und 2b, um 1.09 bzw. 1.02 ppm nach höherem Feld verschoben (s. Tab. 1a). Dagegen wird das Signal der 8-Methoxygruppe in 2b durch die Addition von Phenanthrenchinon zu 5b um nur 0.16 ppm verschoben. Dies ist in voller Übereinstimmung mit der oben getroffenen Zuordnung der Addukte zum Strukturtyp A, in dem die 5-Stellung stärker abgeschirmt ist als die 8-Stellung.

Tab. 1a. τ-Werte der Methoxywasserstoffe in 1b, c, 2a, b, 4b, c und 5a, b

	1b	4b	1c	4c	2a	5a	2b	5b
5-Methoxyl	5.73	6.87	—	—	5.82	6.91	5.95	6.97
8-Methoxyl	—	—	5.72	5.87	—	—	5.81	5.97

¹⁴⁾ High Resolution N.M.R. spectra catalog, Varian Associates, 1962.

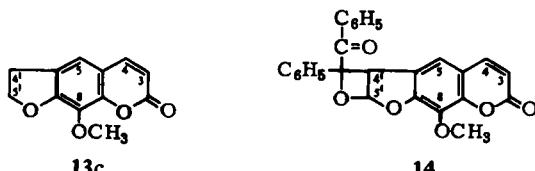
Wegen der geringen Löslichkeit der Addukte **4a**–**4c** konnten in deren NMR-Spektren nur die Methoxysignale erkannt werden. Während das Signal der 5-Methoxygruppe in **4b** gegenüber **1b** um 1.14 ppm verschoben ist, beträgt die Verschiebung des 8-Methoxyl in **4c** gegenüber **1c** nur 0.15 ppm (s. Tab. 1a). Also kann auch den Addukten **4b** und **4c** die Struktur A zugeordnet werden.

ZUR STRUKTUR DER OXETANE AUS BENZIL BZW. BENZOPHENON

Die Lage der Signale der Wasserstoffatome an den α - und γ -Pyronringen und deren Kopplungskonstanten sind bei den Benzil- bzw. Benzophenon-Addukten **14**, **15** und **16** gegenüber denen der Ausgangsverbindungen nur geringfügig verändert (Tab. 2 und 3). Die Signale der 4'- und 5'-Wasserstoffe der Furanringe sind jedoch nach Adduktbildung zu höheren Feldstärken verschoben, und die Kopplungskonstanten $J_{4',5'}$ sind von 2.4 auf 4.2 bzw. 4.5 Hz angewachsen. Das zeigt, daß auch hier die Addition an der Furandoppelbindung erfolgte.

Die Signale der 5'-Wasserstoffatome (H_a) der Addukte **14–16** liegen bei ca. 3.4 τ ähnlich wie die von H_a der Phenanthrenchinon-Addukte **5–7**, so daß auch hier die Acetal-Struktur vom Typ A vorliegen muß.

Tab. 2. IR- und NMR-Daten *) der Verbindungen 1c, 13c und 14

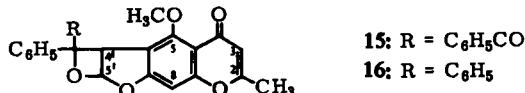


(13a und b entspr. 1a und b)

^{a)} Die Spektren wurden gemessen: IR in KBr und NMR in Deuterochloroform.

- Durchschnittlicher Wert der *cis*- und *trans*-Kopplungen.

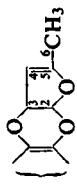
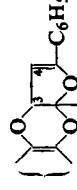
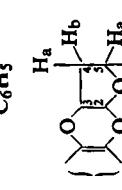
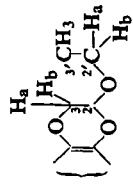
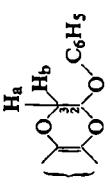
Tab. 3. IR- und NMR-Daten *) der Verbindungen 2a, 15 und 16



*) Die Spektren wurden gemessen: IR in KBr und NMR in Deuteriochloroform.

Tab. 4. UV-, IR- und NMR-Daten *) der „Schönberg-Addukte“ 17–26

Addition an	Addukt	1. UV-Max. (10 ³ /cm)	$\nu_{C=C}$ (cm ⁻¹)	H	τ	NMR-Daten $ J $	Hz
Inden	17	27.10	1636	1a, b 2 3	~6.72 5.01 4.41	23	3.9
2,2-Dimethyl- chromen-(3)	18	27.18	1634	2-CH ₃ 3 4	8.26 8.54 5.72 4.40	34	3.4
2-Phenyl- cumaron	19	27.38	1647	3	3.78		
3-Phenyl- isocumarin	20	27.57	1640	4	3.93		
Furan	21	27.38	1640	2 3 4 5	3.62 4.30 4.85 3.55	23 34 35 45	6.7 2.3 1.3 2.9

2-Methyl-furan	22		27.30	1645	2	3.63	23	6.5	
					3	4.39	34	2.2	
					4	5.12	36	1.2	
					6	8.28	46	1.2	
2,5-Diphenyl-furan	23		27.31	1645	3	4.08	34	2.5	
					4	4.53			
2,3-Dihydro-furan	24		27.18	1638	2	4.35			
					3	5.08	23	3.3	
					4a	~7.70	34a	7.3	
					4b	~7.79	34b	7.3	
					5a	5.67	5a 5b	8.6	
					5b	5.91			
Äthylvinyl-äther	25		27.22	1635	2	4.57	23a	2.9	
					3a	5.63	23b	1.9	
					3b	5.71	3a 3b	11.6	
					2a	5.99	2a 2b	9.8	
					2b	6.22	2a 3'	7.1	
					3'	8.78	2b 3'	7.1	
Phenylvinyl-äther	26		27.35	1640	2	3.97	23a	2.8	
					3a	5.42	23b	1.7	
					3b	5.59	3a 3b	11.1	

e) Die Spektren wurden gemessen: UV in Benzol, IR in KBr und NMR in Deuterochloroform.

Nach Messungen von *Elvidge* und *Foster*¹⁵⁾ am Cumaron und Inden sowie an deren methylsubstituierten Derivaten koppelt der 3-Wasserstoff mit dem aromatischen 7-Wasserstoff mit einer Kopplungskonstanten J_{37} von 0.7 – 1.0 Hz. Nach unseren Messungen koppeln der 3-Wasserstoff im 2-Phenyl-cumaron und in Thionaphthen-1,1-dioxid mit einer Kopplungskonstanten von 0.8 Hz sowie der 4-Wasserstoff von Isocumarin und 3-Phenyl-isocumarin mit einer Kopplungskonstanten von 0.5 Hz mit einem der aromatischen Wasserstoffe.

Entsprechend koppeln in **2a** bereits der 4'- und 8-Wasserstoff mit 1 Hz. Nach Addition von Benzophenon an **2a** zu **16** oder Benzil an **2a** zu **15** ist die Kopplung auf 0.5 Hz vermindert. **1c** zeigt keine Kopplung zwischen dem 4'- und dem 5-Wasserstoff. Hydrierung des Furanringes (zu **13c**) oder Addition von Benzil an **1c** zu **14** führt jedoch zu dieser Kopplung von ca. 1 Hz.

DIE SCHÖNBERG-ADDITION IN KONKURRENZ ZUR KETO-OXETANBILDUNG

Manche benzocyclischen Olefine, wie Inden, 2,2-Dimethyl-chromen-(3), 2-Phenyl-cumaron und 3-Phenyl-isocumarin bilden konkurrierend die in Tab. 1 bzw. 4 aufgeführten Oxetane (**9–12**) und Dioxene (**17–20**). Besonders bemerkenswert erscheint uns der Einfluß von Phenylsubstituenten auf den Reaktionsablauf. Während bei der Photoaddition von Phenanthrenchinon an Cumaron und Isocumarin nur die Oxetane **6** und **7** entstehen, werden aus 2-Phenyl-cumaron und 3-Phenyl-isocumarin die Oxetane **11** und **12** und die Dioxene **19** und **20** nebeneinander gebildet. 2,3-Diphenyl-cumaron bildet, wie wir spektroskopisch zeigen konnten (isosbestische Punkte bei 27.05 und $27.85 \cdot 10^3/\text{cm}$), nur das bereits von *Mustafa* und *Islam*¹⁶⁾ beschriebene Schönberg-Addukt.

Weitere Abwandlungen der olefinischen Addenden zeigten, daß alkyl- und arylsubstituierte Furane und Vinyläther unter diesen Bedingungen Dioxen-Addukte bilden. Einige neue Phenanthrenchinon-Addukte aus dieser Versuchsreihe sind in Tab. 4 zusammengefaßt.

ZUR STRUKTUR DER SCHÖNBERG-ADDUKTE AUS PHENANTHRENCHINON

Die UV-Spektren der Addukte **17–26** (Tab. 4) weisen alle die für Schönberg-Addukte charakteristische Feinstruktur⁵⁾ mit dem 1. Maximum zwischen 27.18 und $27.57 \cdot 10^3/\text{cm}$ ($\log \epsilon$ um 3.17) auf.

In den IR-Spektren der Addukte **17–26** liegt im Bereich der C=C-Absorption eine starke Bande zwischen 1635 und 1647/cm, die der Doppelbindung im Dioxenring zuzuordnen ist. 1,4-Dioxen zeigt die C=C-Absorptionsbande bei 1652/cm.

2,3-Dihydro-furan weist die C=C-Absorption bei 1618/cm auf. Eine entsprechende Bande bei 1614/cm liegt im IR-Spektrum des Adduktes **21** von Phenanthrenchinon an Furan. Das Addukt **22** zeigt im IR-Spektrum eine starke Bande bei 1678/cm, ähnlich wie 2-Methyl-4,5-dihydro-furan, dessen C=C-Bande bei 1675/cm liegt¹⁷⁾. Außerdem zeigen die Kopplungskonstanten $J_{46} = 1.2$ Hz und $J_{36} = 1.2$ Hz in **22**,

15) *J. A. Elvidge* und *R. G. Foster*, J. chem. Soc. [London] 1963, 590; 1964, 981.

16) *A. Mustafa* und *M. Islam*, J. chem. Soc. [London] 1949, 81.

17) Sadler standard Spectra, Sadler Research Laboratories, Philadelphia.

daß die Methylgruppe an der verbliebenen Doppelbindung sitzt¹⁸⁾. Phenanthrenchinon photoaddiert sich also an die unsubstituierte Doppelbindung von Methylfuran.

Photoaddition an 2,3-Dihydro-furan liefert **24**, das sich auch bei der katalytischen Hydrierung von **21** bildet.

Phenanthrenchinon addiert sich also an nur eine Doppelbindung der Furane, was auch durch die Lage der in Tab. 4 aufgeführten Protonensignale und die Kopplungs-konstanten bewiesen wird.

Für die Überlassung der Substanzen **1** und **2** danken wir der Firma *The Memphis Chemical Co*, Kairo, Herrn Dr. *G. Upjohn*, Kalamazoo, Mich./USA, Herrn Dr. *E. Jucker* in Firma *Sandoz AG*, Basel/Schweiz, und Herrn *F. Porsch* in Firma *Dragoco*, Holzminden.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Belichtungen erfolgten mit Quecksilber-Hochdruckbrenner Philips HPK 125 W durch einen wassergekühlten (15–20°) Lampentauchschatz aus Filterglas (WG 1 Schott u. Gen., Mainz)¹⁹⁾ in p. a. Benzol von Merck, wie bereits früher²⁰⁾ beschrieben. Die eingesetzten Naturstoffe **1** und **2** wurden durch Umkristallisation gereinigt, sie waren nach Dünnschicht-chromatographie (Kieselgel G, Merck, Aceton) einheitlich. Die Furane waren, soweit sie nicht von uns nach Literaturangaben hergestellt wurden, Handelsqualität und wurden vor der Belichtung frisch destilliert. Phenanthrenchinon wurde in Benzol aufgeschlämmt und löste sich im Laufe der Reaktion nach. Man rührte magnetisch und spülte vor jeder Belichtung 15 Min. mit Argon. Beim Aufarbeiten wurde das Lösungsmittel unter verminderter Druck aus einem Wasserbad von 40° abgezogen. Es wurde Petroläther vom Siedebereich 40–60° verwendet. Man chromatographierte an Al₂O₃ (Woelm, neutral, Akt.-St. I) oder Silikagel (3 Stdn. bei 120° aktiviert). Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

Photoaddition von Phenanthrenchinon-(9,10) an Furocumarine (1a–c) und Furochromone (2a,b); Addukte 4a–c und 5a,b: Jeweils 1.04 g (5.0 mMol) Phenanthrenchinon und äquimolare Mengen von **1** bzw. **2** in 120 ccm Benzol wurden 3.5 Stdn. belichtet. Nach Auflösen

Tab. 5. Dargestellte Addukte **4a–c** und **5a,b**

Addukt	% Ausb.	Schmp.	Summen-formel (Mol.-Gew.) ^{a)}	Analysen		
				C	H	OCH ₃
4a	61.5	230–232° (DMF)	C ₂₅ H ₁₄ O ₅ (394.4)	Ber. 76.14 Gef. 76.35	3.58 3.44	— —
4b	74.5	223–226° (Dioxan)	C ₂₆ H ₁₆ O ₆ (424.4)	Ber. 73.58 Gef. 73.63	3.80 3.78	7.31 7.20
4c	66	235–238 ^{b)} (DMF)	C ₂₆ H ₁₆ O ₆ (424.4)	Ber. 73.58 Gef. 73.64	3.80 3.91	7.31 6.95
5a	69	223–225° (Aceton)	C ₂₇ H ₁₈ O ₆ (438.4)	Ber. 73.96 Gef. 74.20	4.14 4.07	7.08 6.98
5b	70	218–220° (Aceton)	C ₂₈ H ₂₀ O ₇ (468.4)	Ber. 71.79 Gef. 71.74	4.30 4.45	13.25 13.45

a) Das Molekulargewicht von **4c** und **5a** wurde massenspektrometrisch zu 424 bzw. 438 bestimmt²¹⁾.
b) Lit.⁴⁾: Schmp. 230° (Zers.) aus Nitrobenzol.

¹⁸⁾ *J. T. Pinhey*, Tetrahedron Letters [London] **1963**, 275; *D. Gagnaire* und *E. Payo-Subiza*, Bull. Soc. chim. France **1963**, 2623.

¹⁹⁾ Absorbiert alle kurzweligen Linien einschließlich der Linie 366 mμ.

²⁰⁾ *G. O. Schenck*, Dechema-Monographien **24**, 105 (1955).

²¹⁾ Wir danken Herrn Dr. *W. Roth*, Organisch-Chemisches Institut der Univ. Köln, für die Messungen.

des Phenanthrenchinons entfärbte sich die Lösung in Gegenwart von 1, während in Gegenwart von 2 eine Dunkelfärbung (Chinhydrone?) beobachtet wurde. Die Addukte fielen während der Belichtung nahezu schmelzpunktsrein in Form feiner, blaßgelber Niederschläge aus. Einengen der Lösung lieferte weiteres Addukt. Nach Umkristallisieren waren die Addukte farblos bis blaßgelb und schmolzen unter Zers. (Tab. 5).

Photoaddition von Phenanthrenchinon-(9,10) an Cumaron, Isocumarin und Thionaphthen-1,1-dioxid; Addukte 6–8: 1.04 g (5.0 mMol) Phenanthrenchinon und 20 mMol des Olefins in 120 ccm Benzol wurden 3 Stdn. belichtet. Nach Abziehen des Benzols und Aufkochen des Rückstandes mit einem geeigneten Lösungsmittel (s. Tab. 6) blieb das Addukt zurück bzw. fiel beim Abkühlen über Nacht aus. Umkristallisieren aus den in Tab. 6 angegebenen Lösungsmitteln unter Zusatz von Aktivkohle lieferte farblose bis blaßgelbe Kristalle, die unter Zers. schmolzen.

Tab. 6. Dargestellte Addukte 6 – 8

Addukt	aufgekocht mit	% Ausb.	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen			
					C	H	S	
6	Petroläther	80	171–175° (Methanol)	C ₂₂ H ₁₄ O ₃ (326.3) ^a	Ber.	80.97	4.32	—
7	Petroläther u. Methanol	74	194–198° (Aceton/ Petroläther)	C ₂₃ H ₁₄ O ₄ (354.3) ^b	Gef.	80.90	4.27	—
8	Methanol	8	237–240° (Aceton)	C ₂₂ H ₁₄ O ₄ S (374.3) ^c	Ber.	77.96	3.98	—
					Gef.	77.69	3.84	—

a) Osmometr. in Benzol gef. 328. b) Osmometr. in Benzol gef. 359. c) Osmometr. in Acetonitril gef. 359.

*Photoaddition von Phenanthrenchinon-(9,10) an Inden*²²; *Addukte 9 und 17:* Eine Lösung von 1.04 g (5.0 mMol) Phenanthrenchinon und 5.8 g (50 mMol) Inden in 100 ccm Benzol wurde 1.5 Stdn. belichtet. Nach Abziehen des Benzols und Versetzen des Rückstandes mit 100 ccm Petroläther schieden sich 420 mg (26%) gelbe Kristalle 9 ab, Schmp. 174° (Zers.) aus Xylool/Äther.



Gef. C 85.13 H 4.95 Mol.-Gew. 326 (osmometr. in Benzol)

Nach Abziehen des Petroläthers lieferte die Chromatographie des Rückstandes an Aluminiumoxyd mit Benzol 210 mg (13%) Kristalle von 17, Schmp. 163–165° (aus Äthanol).

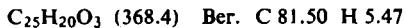


Photoaddition von Phenanthrenchinon-(9,10) an 2,2-Dimethyl-chromen-(3); Addukte 10 und 18: 1.04 g (5.0 mMol) Phenanthrenchinon und 3.21 g (20 mMol) 2,2-Dimethyl-chromen-(3) in 100 ccm Benzol wurden 1.5 Stdn. belichtet. Nach Abziehen des Benzols lieferte der Rückstand aus Äthanol oder Methanol 0.70 g (38%) 10 vom Schmp. 180–186°. Aus Methanol farblose Kristalle, Schmp. 184–187° (Zers.).



Gef. C 81.68 H 5.53 Mol.-Gew. 362 (osmometr. in Benzol)

Eindampfen der vereinigten Mutterlaugen und Chromatographieren an Al₂O₃ mit Cyclohexan/Benzol (1:1) ergaben 0.46 g (25%) farblose Kristalle von 18, Schmp. 221–223° (aus Petroläther 100–140°).



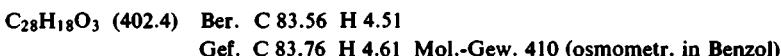
Gef. C 81.20 H 5.21 Mol.-Gew. 377 (osmometr. in Benzol)

²²) Die Reaktion wurde in Zusammenarbeit mit G. Pfundt durchgeführt.

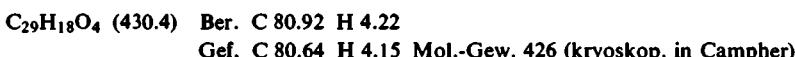
Photoaddition von Phenanthrenchinon-(9,10) an 2-Phenyl-cumaron; Addukte 11 und 19: 1.04 g (5.0 mMol) Phenanthrenchinon und 1.94 g (10 mMol) 2-Phenyl-cumaron in 120 ccm Benzol wurden 3 Stdn. belichtet; danach war die Lösung gelb. Das Benzol wurde abgezogen und der Rückstand mit 50 ccm Äther versetzt. Der unlösliche Anteil ergab aus Aceton/Petroläther 730 mg (36%) farblose Kristalle (11), Schmp. 205–208° (Zers.).



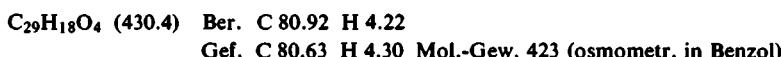
Die äther. Lösung wurde eingedampft und der Rückstand auf Silikagel chromatographiert. Die Elution mit Cyclohexan/Petroläther (2:1) ergab 1.02 g 2-Phenyl-cumaron, mit Cyclohexan 750 mg (37%) 19 und mit Benzol 160 mg Phenanthrenchinon. 19 ergab aus Aceton/Petroläther (Aktivkohle) farblose Kristalle, Schmp. 153–156°.



Photoaddition von Phenanthrenchinon-(9,10) an 3-Phenyl-isocumarin; Addukte 12 und 20: 1.04 g (5.0 mMol) Phenanthrenchinon und 2.22 g (10 mMol) 3-Phenyl-isocumarin in 100 ccm Benzol wurden 2 Stdn. belichtet. Gegen Ende der Belichtung fielen 1.25 g 20 als farbloser, feinkristalliner Niederschlag aus. Einengen der Lösung zur Hälfte und Verdünnen mit 50 ccm Äther ergaben weitere 280 mg 20 (zusammen 1.53 g, 71%), Schmp. 303° (aus Aceton) (Lit.²³): 270° (Zers.) aus Xylool.



Abziehen der Lösungsmittel und Versetzen mit Äther ergaben 290 mg 12. Aus der äther. Lösung erhielten wir durch Chromatographie auf Silikagel/Benzol 1.19 g 3-Phenyl-isocumarin, 60 mg 12 (zusammen 350 mg, 16%) und 30 mg Phenanthrenchinon. 12 lieferte aus Methanol fast farblose Kristalle, Schmp. 203–206° (Zers.).



Photoaddition von Phenanthrenchinon-(9,10) an Furan, 2-Methyl-furan, 2,3-Dihydro-furan und Äthylvinyläther; Addukte 21, 22, 24 und 25: Nach der Belichtung von 1.04 g (5.0 mMol)

Tab. 7. Dargestellte Addukte 21, 22, 24 und 25

Addukt	Belicht.-Dauer (Stdn.)	% Ausb.	Summenformel Schmp. ^{a)}	Analysen Mol.-Gew. ^{b)}	C	H
21	4	28 ^{d)}	C ₁₈ H ₁₂ O ₃ 189–192°	Ber. 276.3 78.25 4.38 Gef. 282 78.55 4.35		
22	1.5	26	C ₁₉ H ₁₄ O ₃ 169–175°	Ber. 290.3 78.60 4.85 Gef. 292 78.92 5.04		
24 ^{c)}	2.5	11	C ₁₈ H ₁₄ O ₃ 120–123°	Ber. 278.3 77.68 5.07 Gef. 278 77.90 4.99		
25	1.5	62	C ₁₈ H ₁₆ O ₃ 58–62°	Ber. 280.3 77.12 5.75 Gef. 283 76.95 5.71		

a) 21 und 22 zersetzen sich in der Nähe ihrer Schmelzpunkte unter Rückbildung von Phenanthrenchinon, während 24 und 25 bis 250° stabil sind.

b) Osmometr. in Benzol.

c) Katalytische Hydrierung von 32 mg 21 in 4 ccm Dioxan lieferte nach Aufnahme von 1.2 Mol H₂, Filtern, Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Methanol/Wasser 20 mg 24, Schmp. und Misch-Schmp. 120–123°, IR-Spektren übereinstimmend.

d) Durch Chromatographieren des Rückstandes nach Abziehen des Furans auf Florisil/Cyclohexan konnte 21 zu 48% erhalten werden.

²³ A. Schönberg, N. Latif, R. Moubasher und W. I. Awad, J. chem. Soc. [London] 1950, 374.

Phenanthrenchinon in 100 ccm *Olefin* wurde das unumgesetzte Olefin bei 30° abgezogen und der Rückstand entweder aus Methanol (21, 22) oder nach Chromatographie (Aluminiumoxyd/Benzol) aus Methanol/Wasser (24, 25) umkristallisiert. Die erhaltenen Addukte sind farblos (Tab. 7).

Photoaddition von Phenanthrenchinon-(9,10) an 2,5-Diphenyl-furan; Addukt 23: 1.04 g (5.0 mMol) *Phenanthrenchinon* und 2.2 g (10 mMol) *2,5-Diphenyl-furan* in 120 ccm Benzol wurden 2 Stdn. belichtet. Nach Abziehen des Benzols und Versetzen des Rückstandes mit 50 ccm Methanol lieferte der unlösliche Anteil aus Äther/Petroläther 730 mg (34%) fast farblose Kristalle von 23, Schmp. 129–130°.



Gef. C 83.87 H 4.63 Mol.-Gew. 413 (osmometr. in Benzol)

Photoaddition von Phenanthrenchinon-(9,10) an Phenylvinyläther; Addukt 26: 1.04 g (5.0 mMol) *Phenanthrenchinon* und 2.4 g (20 mMol) *Phenylvinyläther* in 50 ccm Benzol wurden 2 Stdn. belichtet. Nach Abziehen des Benzols lieferte der Rückstand aus Petroläther 780 mg 26 (48%), Schmp. 112–116°. Aus Methanol/Wasser oder Aceton/Petroläther farblose Kristalle, Schmp. 118–120°.



Gef. C 80.54 H 5.01 Mol.-Gew. 326 (kryoskop. in Campher)

Photoaddition von Benzil an Xanthotoxin (1c); Addukt 14: 2.1 g (10 mMol) *Benzil* und 1.08 g (5.0 mMol) 1c in 120 ccm Benzol wurden 10 Stdn. belichtet. Nach Abziehen des Benzols und Anreiben des Rückstandes mit jeweils ca. 30 ccm Äther und Methanol verblieben 900 mg 14, Schmp. 240–250°. Die Mutterlaugen wurden gesammelt, eingedampft und an Silikagel chromatographiert. Elution mit Cyclohexan/Benzol (1:1) lieferte 950 mg nicht umgesetztes Benzil und mit Benzol 450 mg 1c. Mit Chloroform/Benzol erhielten wir weitere 250 mg 14, Schmp. 253–254°. Gesamtausb. an 14 1.15 g (94%).



Gef. C 73.20 H 4.19 OCH₃ 7.65

Mol.-Gew. 446 (kryoskop. in Campher)

Photoaddition von Benzil an Visnagin (2a); Addukt 15: 2.1 g (10 mMol) *Benzil* und 0.575 g (2.50 mMol) 2a wurden 10 Stdn. belichtet. Nach Abziehen des Benzols wurde der Rückstand mit ca. 20 ccm Äther angerieben; es schieden sich 0.62 g 15 ab (56%), Schmp. 227–231°. Chromatographie der äther. Phase an Silikagel mit Cyclohexan/Benzol (1:1) lieferte 1.4 g Benzil.



Gef. C 73.55 H 4.53 OCH₃ 6.95

Mol.-Gew. 468 (kryoskop. in Campher)

Photoaddition von Benzophenon an Visnagin (2a); Addukt 16: Eine Lösung von 0.575 g (2.50 mMol) 2a und 3.64 g (20.0 mMol) *Benzophenon* in 100 ccm Benzol wurde 20 Stdn. durch eine Filter-Lösung (undurchlässig oberhalb von 30200/cm) ²⁴⁾ belichtet. Die Lösung färbte sich schnell gelb und war nach einer Stde. rotorange. Beim Abbrechen der Belichtung war die Lösung wieder heller. Das Benzol wurde abdestilliert und der Rückstand mit 100 ccm Petroläther aufgekocht. Der unlösliche Rest, 0.75 g (72%), lieferte aus Benzol/Petroläther farblose Kristalle, Schmp. 181–186°.



Gef. C 75.40 H 4.79 OCH₃ 7.85

Mol.-Gew. 411 (kryoskop. in Campher)

²⁴⁾ Filter Nr. 9 nach M. P. Rappoldt, Dissertat. Univ. Leiden 1958.

Reduktion des Adduktes 6 zum Alkohol (6, >CHOH statt >C=O): 0.9 g 6 in 20 ccm Dioxan wurden mit einer Lösung von 70 mg NaBH_4 in 9 ccm Methanol und 1 ccm $n/10 \text{ NaOH}$ langsam versetzt. Nach 20 Min. Rühren wurden die Lösungsmittel i. Vak. abgezogen, der Rückstand mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Verjagen des Äthers und Umrkristallisieren aus Methanol/Wasser lieferten 450 mg (50%) farblose Kristalle, Schmp. 152–156° (Zers.).
 ν_{OH} 3413/cm.



Rückspaltung der Oxetane 6 und 11

Thermische Spaltung von 6

a) eine 10^{-2} m Lösung von 6 in Benzol wurde im auf 170° geheizten Einspritzblock eines Perkin-Elmer-Gaschromatographen PE 116 zersetzt. 90% des im Addukt befindlichen Cumarons konnten nachgewiesen und durch Vergleich der Retentionszeiten mit authent. Cumaron identifiziert werden.

b) 40 mg 6 wurden 10 Min. auf 165° erhitzt; nach Extraktion mit Petroläther verblieben 24 mg (94%) *Phenanthrenchinon-(9.10)*.

Säurekatalysierte Spaltung von 6: 60 mg 6 in 10 ccm Dioxan wurden mit 10 ccm 10-proz. Schwefelsäure 40 Min. auf 70° erwärmt. Man engte bei 40° i. Vak. ein und verdünnte mit Wasser. Nach Extrahieren mit Chloroform und Eindampfen der Lösung verblieb ein Rückstand, der in 80-proz. Methanol aufgenommen wurde. Beim Einengen und Abkühlen fielen 30 mg (78%) *Phenanthrenchinon-(9.10)* vom Schmp. 205–208° aus.

Säurekatalysierte Spaltung von 11: 57 mg 11 wurden in 3 ccm Benzol 1 Min. mit über konz. Schwefelsäure getrocknetem Chlorwasserstoff begast. Die Lösung färbte sich sofort orange; es fielen Kristalle von *Phenanthrenchinon-(9.10)* aus. Nach einer Stde. wurde mit 10 ccm Petroläther versetzt und über Nacht bei -10° stehengelassen. Abfiltrieren des Bodenkörpers lieferte 29 mg (98%) *Phenanthrenchinon*, Schmp. 204–208°. Eindampfen des Filtrats und Versetzen mit kaltem Methanol ergaben 26 mg (94%) 2-*Phenyl-cumaron*, Schmp. 116–119°.

Eine Lösung von 40 mg 11 in 2 ccm Dioxan wurde nach Versetzen mit 2 Tropfen konz. Salzsäure 30 Min. auf 70° gehalten und dann mit Wasser verdünnt. Die ausgefallenen Kristalle nahmen wir in Benzol/Petroläther (1:4) auf und trennten die Komponenten wie oben. Ausb. 19 mg (98%) 2-*Phenyl-cumaron* und 20 mg (96%) *Phenanthrenchinon-(9.10)*.

[106/65]