

Multifunktionelle Photoaddition von Stilben an Coffeinderivate und Benzothiazole

Gerd Kaupp* und Ernst Ringer

Fachbereich Chemie – Organische Chemie – der Universität Oldenburg,
Postfach 2503, D-2900 Oldenburg

Eingegangen am 22. Oktober 1985

Elektronisch angeregtes Stilben (**1***) wird von 8-substituierten Coffein-Derivaten (**2a–f**) bzw. 2-Chlor- (**14**) und 2-Aminobenzothiazol (**21**) mit unterschiedlichem Ergebnis abgefangen. Während die elektronenreichen Systeme (**2c,d**) vorwiegend Propellane hervorbringen, reagieren die Halogenverbindungen **2a,b** und **14** hauptsächlich unter Insertion in die C–Halogen-Bindung. Mit **14** wird auch C–S-Insertion, mit **21** nur N–H-Insertion gefunden. Zahlreiche Folgereaktionen werden aufgeklärt und die Reaktionsmechanismen diskutiert. Stilben (**1**) addiert photochemisch Chlorwasserstoff unter Bildung von **16**.

Multifunctional Photoadditions of Stilbene to Derivatives of Caffeine and Benzothiazole

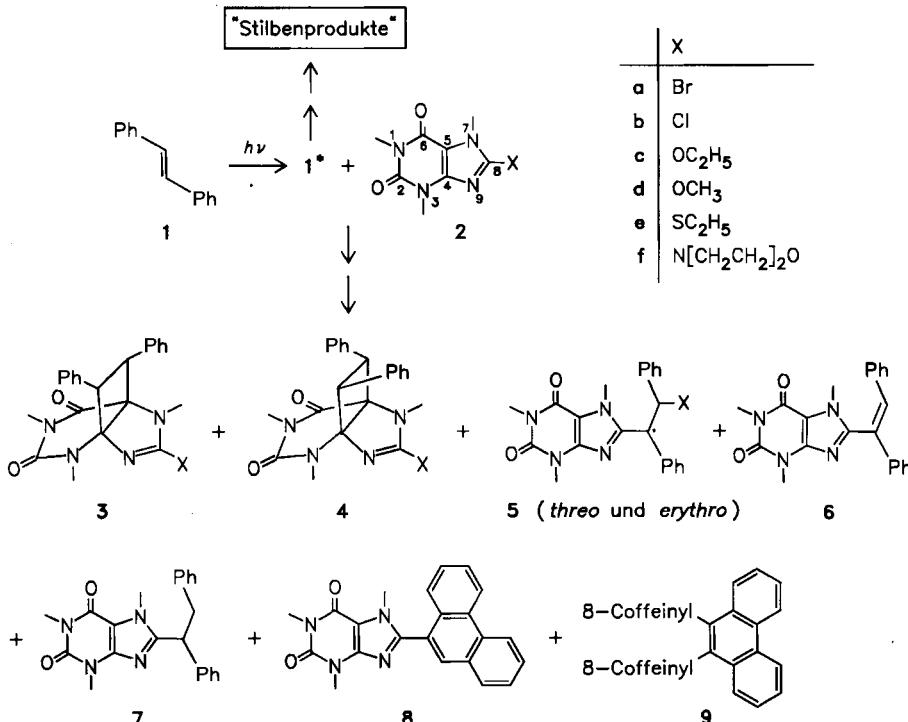
Electronically excited stilbene (**1***) is trapped by 8-substituted caffeine derivatives (**2a–f**) or 2-chloro- (**14**) and 2-aminobenzothiazole (**21**) with variable results. While the electron-rich systems (**2c,d**) produce mostly propellanes, the halogeno compounds **2a,b** and **14** react predominantly via insertion into the C–halogen bond. With **14** there occurs also some C–S insertion, with **21** only N–H insertion. Numerous succeeding reactions are elucidated and the reaction mechanisms discussed. Stilbene (**1**) photoadds hydrogen chloride to yield **16**.

Zahlreiche Verbindungen, die Thiazol- oder Imidazolringe enthalten, verhalten sich multifunktionell, wenn sie elektronisch angeregtes Stilben in wenig polaren Medien abfangen. Neben [2 + 2]-Cycloadditionen an die C=C- oder C=N-Doppelbindung^{1,2)} und [2 + 4]-Cycloadditionen^{1,2)} lassen sich insertierende Additionen an vinylische C–H-Bindungen in unterschiedlichen Positionen^{1,2)} sowie an Ringbindungen²⁾ und Additionen unter Umlagerung mit Fragmentierung^{1,2)} nachweisen. Die Gründe für die Chemoselektivitäten bei den studierten Einzelfällen konnten nur teilweise aufgeklärt werden^{2,3)}. Daher versuchten wir weitere Auskunft mit an der Iminodoppelbindung substituierten Derivaten zu gewinnen. Die erwarteten Chemoselektionsverschiebungen ließen sich experimentell verifizieren. Wir deuten die mitgeteilten Ergebnisse auf der Grundlage des vielfach bewährten Diradikalmechanismus^{2,4,5)}.

Stilben und 8-X-Coffeine

Die (nahezu) selektive Belichtung von *trans*-Stilben (**1**) in Dichlormethan in Gegenwart von 8-Brom- (**2a**)⁶⁾ oder 8-Chlorcoffein (**2b**)⁷⁾ führt aus dem vorgelagerten *trans/cis*-Photogleichgewicht zur Bildung der Produkte **3–8** sowie Spuren von Nebenprodukten. Trotz der gegenüber Coffein^{1,2)} sterisch schwierigen Situation bleiben die Substrate **2** bei vermutlich kaum veränderten elektrostatischen Bedingungen⁵⁾ mäßig wirk-

same Abfangreagenzien, die im Überschuß eingesetzt werden müssen, um die für **1** allein typischen Photoreaktionen (zu zwei Tetraphenylcyclobutanen, Phenanthren und 1,2-Diphenylethan⁸⁾) zurückzudrängen.



Tab. 1. Produktausbeuten (%) bei der Photolyse von **1** in Gegenwart von **2** in CH₂Cl₂^{a)}

2	X	2 (mol/l)	3	4	5 threo/ erythro	6	7	8	Stilben- produkte
a	Br	0.18	ca. 2	ca. 1	9.5/4.5	0	0.5	20	48 ^{b)}
b	Cl	0.20	5	3.5	7/5	5.5	2	0.5	35 + 15% 1c)
c	OEt	0.17	56	31	—	—	—	—	11
d	OMe	0.18	53	36	—	—	—	—	10
e	SEt	0.16	ca. 2	ca. 1	—	—	—	—	85 + 10% 1c)
f	N[CH ₂ CH ₂] ₂ O	0.19	0	0	—	—	—	—	100
	H ^{1,2)}	0.34	11	2.5	—	—	—	—	56.5 ^{d)}

^{a)} ¹H-NMR-Ausbeuten aus Chromatographiefraktionen. — ^{b)} Zusätzlich 3% **9**; daneben auch 4% (bezogen auf **1**) Coffein (**2**, X = H). — ^{c)} Rückbildung bei der Aufarbeitung. — ^{d)} Daneben 26% weitere Produkte^{1,2)}.

Die Produktverteilung zeigt bemerkenswerte Unterschiede zum Grundsystem Coffein (**2**, X = H)^{1,2)}. Hier wie dort gibt es mäßige Ausbeuten an den Propellananen **3** und **4** (s. Tab. 1), weil offenbar die zentrale Doppelbindung in **2a** und **b** nicht elektronenreich genug ist, um die Vierringbildung (Diradikalbildung und erfolgreiche Weiterreaktion der Diradikale) mit **1*** zu begünstigen. Eindeutig bevorzugt sind die substituierenden

Additionen (Insertion in die C – X-Bindung) von **2a** und **b**, so daß die mit Coffein (**2**, X = H) beobachteten neuen Reaktionstypen^{1,2)} praktisch keine Chance mehr besitzen. Auch die Verbindungen **6**, **7** und **8** sind letztlich Folgeprodukte substituierender Additionen, jedoch weisen die Unterschiede bei **2a** und **b** darauf hin, daß sie nicht Folgeprodukte von **5** sind (s. unten). **9** entsteht nur aus **1*** und **2a** (nicht mit **2b**).

Werden die elektronenreichereren 8-Ethoxy- und 8-Methoxy-Derivate **2c**⁷⁾ sowie **2d**⁹⁾ als Abfangreagenzien für **1*** eingesetzt, so wird die Photoreaktion wirkungsvoller (weniger Stilbenprodukte) und selektiver. Jetzt werden mit guten Ausbeuten nur noch die beiden stereoisomeren Propellane **3c** (**d**) und **4c** (**d**) gebildet (s. Tab. 1), so wie das nach den Erfahrungen mit polaren Effekten beim Diradikalmechanismus photochemischer [2 + 2]-Cycloadditionen^{2,4,5)} erwartet werden konnte.

Fast keine Abfangprodukte von **1*** werden mit dem 8-Ethylthio- (**2e**)¹⁰⁾ und vor allem nicht mit dem 8-Morpholino-Derivat **2f**¹¹⁾ gefunden. Es scheint, daß hier sterische Effekte die Oberhand gewinnen oder daß reversibel thermolabile Produkte entstehen (s.u.). Durch beides können die Grenzen der Reaktivität erreicht werden.

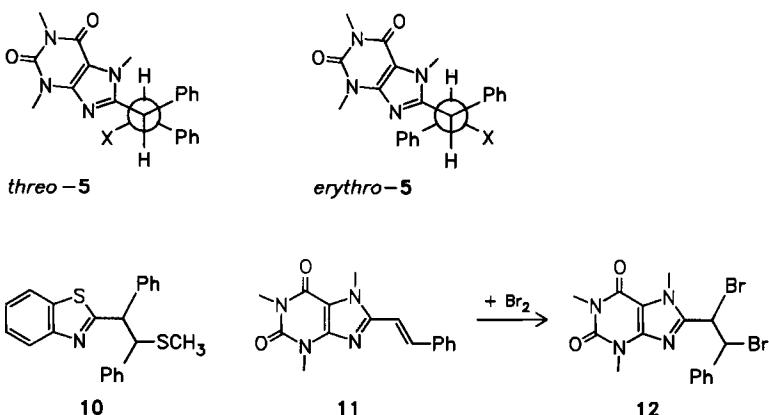
Die Konstitution der Produkte folgt aus den analytischen und spektroskopischen Daten (s. Exp. Teil) sowie den chemischen Eigenschaften z. T. im Vergleich mit Modellverbindungen. Alle neu synthetisierten Propellane **3** and **4** zeigen eine so enge Verwandtschaft der charakteristischen ¹H-NMR-Signale mit denen der nicht mit X substituierten Verbindungen **3** (X = H) und **4** (X = H), daß an ihrer Konstitution und Stereochemie kein Zweifel bleibt (s. Tab. 2).

Tab. 2. ¹H-NMR-Daten der Propellane **3** und **4** (80 MHz, CDCl₃, δ-Werte, J)^{a)}

Verb.	Vinyl-H	Aryl-H	Benzyl-H	NCH ₃	OCH ₃ bzw. OC ₂ H ₅
3a	–	7.45 – 7.2	4.40; 4.30 (<i>J</i> _{AB} = 9 Hz)	3.15; 3.10; 3.08	
3b	–	7.4 – 7.15	4.13; 3.93 (<i>J</i> _{AB} = 10 Hz)	3.10; 3.02; 3.02	
3c	–	7.4 – 7.0	4.18; 4.03 (<i>J</i> _{AB} = 10 Hz)	3.10; 3.10; 3.05	4.48 (q); 1.30 (t, <i>J</i> = 7 Hz)
3d	–	7.4 – 7.1	4.30; 3.92 (<i>J</i> _{AB} = 10 Hz)	3.13; 3.13; 3.08	3.89
3e	–	7.5 – 7.2	4.30; 4.20 (<i>J</i> _{AB} = 9 Hz)	3.18; 3.15; 3.15	3.05 (q); 1.30 (t, <i>J</i> = 7 Hz)
3, X = H ¹⁾	7.02	7.4 – 7.2	4.26; 3.96 (<i>J</i> _{AB} = 10 Hz)	3.18; 3.16; 3.12	
4a	–	7.4 – 7.2	4.15 (2H, br. s, $\Delta v_{1/2}$ = 1.5 Hz)	3.36; 2.42; 2.36	
4b	–	7.4 – 7.3	4.33; 4.23 (<i>J</i> _{AB} = 10 Hz)	3.38; 2.40; 2.38	
4c	–	7.5 – 7.2	4.15 (2H, br. s, $\Delta v_{1/2}$ = 1.5 Hz)	3.35; 2.40; 2.35	4.36 (q); 1.43 (t, <i>J</i> = 7 Hz)
4d	–	7.45 – 7.25	4.19; 4.12 (<i>J</i> _{AB} = 9.5 Hz)	3.35; 2.43; 2.36	3.96
4e	–	7.5 – 7.2	4.05 (2H, br. s, $\Delta v_{1/2}$ = 1.5 Hz)	3.33; 2.45; 2.38	3.05 (q); 1.45 (t, <i>J</i> = 7 Hz)
4, X = H ¹⁾	7.19	7.5 – 7.3	4.35; 4.21 (<i>J</i> _{AB} = 10 Hz)	3.37; 2.56; 2.45	

a) Die Belichtungen (253.7 nm) von Lösungen aller Propellane **3** bzw. **4** in Dichlormethan (UV-Quarzküvette) führen momentan (1 – 10 s) zum Aufbau des charakteristischen UV-Spektrums von **1** durch [2 + 2]-Cycloreversion.

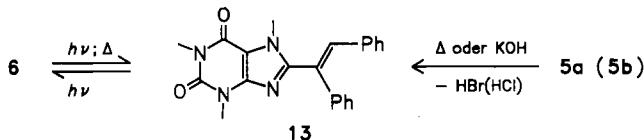
Bei **5** handelt es sich nicht um Produkte von C – N-Insertionen (keine Siebenringe) oder von [2 + 2]-Cycloadditionen an die C = N-Doppelbindung (keine Azetidine), sondern von C – X-Insertionen, denn man erhält Diastereomerengemische. Diese Verbindungen spalten beim Belichten kein **1** ab (vgl. **3**, **4**, Tab. 2 und das Azetidin **1** in Lit.^{12a)}). Trotz Substitution mit elektronegativen Elementen wird die Kopplungskonstante der Benzyl-Wasserstoffe in den ¹H-NMR-Spektren von **5** (*threo*- und *erythro*-) mit $J = 11$ Hz bei erstaunlich großem Wert gefunden (s. Exp. Teil). Dies heißt, daß angesichts der vier verhältnismäßig großen Substituenten die Lückenkonformationen entsprechend der Newman-Projektionen weitgehend fixiert sein müssen, um Interplanarwinkel von nahe 180° einzustellen. Zur Stützung dieser Interpretation dienen die Vergleichsverbindungen *erythro*-**10**^{12a)} sowie das aus **11**¹³⁾ synthetisierte **12** (vermutlich *erythro*-, da eine *trans*-Addition unterstellt werden kann; s. Exp. Teil). Die Fixierung von Lückenkonformationen scheint auch in diesen beiden Verbindungen erwiesen, denn beide zeigen den für Ethanderivate hohen Wert von $J = 11$ Hz für die vicinale H/H-Kopplung (vgl. auch Verbindung **7**).



Wir ordnen den Diastereomeren **5b** mit den kleineren δ -Werten für die NCH_3 -Signale die *erythro*-Konfiguration zu, weil nur in ihr die NCH_3 -Gruppen in den abschirmenden Bereich (Hochfeldverschiebung) beider Phenylreste gelangen (N-Inversionen und Rotationen um die Vinyl-Einfachbindung). Bei der *threo*-Konfiguration kann dagegen nur die α -ständige Phenylgruppe ihre magnetische Anisotropie ausüben, wie Molekülmodelle (vgl. die Newman-Projektionen) zeigen (entsprechend läßt sich schließen, daß die überwiegende Komponente **5a** die *threo*-Konfiguration besitzt, obwohl die Unterschiede der δ -Werte hier sehr klein sind; s. Exp. Teil).

Bei **6** sind das UV-Spektrum und die thermische sowie photochemische Isomerisierung zum längerwellig absorbierenden (*E*)-Isomeren **13** besonders charakteristisch (s. Exp. Teil; vgl. Lit.¹²⁾). Gleichfalls konstitutionsbeweisend ist die Bildung von **6** \rightleftharpoons **13** durch thermische oder basenkatalysierte [1,2]-Eliminierung von Bromwasserstoff oder Chlorwasserstoff aus **5a** bzw. **5b** (im letzten Fall auch aus den getrennten Diastereomeren; s. Exp. Teil). Es muß angenommen werden, daß die ausschließliche Isolierung des kurzwellig absorbierenden **6** bei der Photoaddition von **1** an **2b** einen

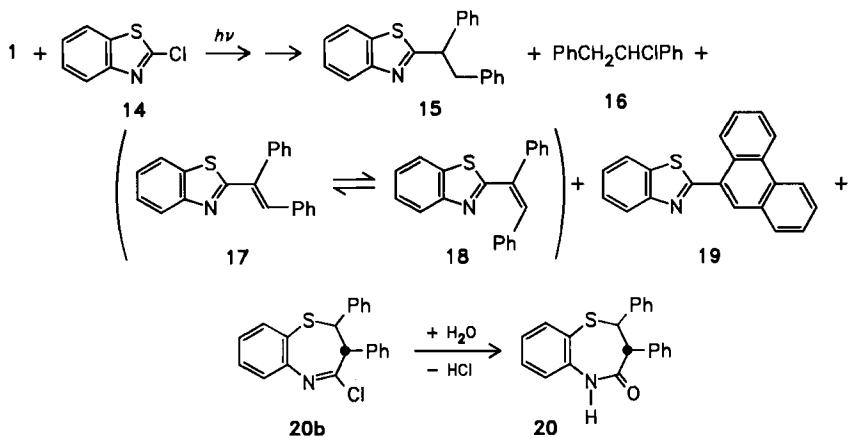
Artefakt darstellt, da gleichfalls gebildetes **13** unter Tageslicht-Einwirkung bei der langwierigen Aufarbeitung zu **6** isomerisiert. Die Pyrolyseergebnisse belegen, im Einklang mit Molekülmodellen, daß **6** instabiler ist als **13**, weil die sterische Hinderung im (*E*)-Isomeren größer ist.



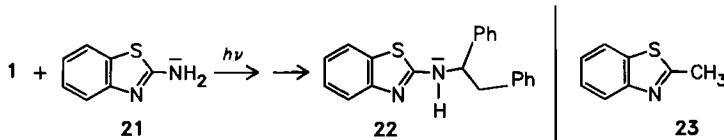
Die Konstitution **7** wird besonders eindeutig durch das charakteristische ABX-Kopp lungssystem im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum belegt, während die Phenanthreneinheit in **8** und **9** eindeutig durch charakteristische UV- und Massen-Spektren bewiesen wird¹⁴⁾.

Stilben und 2-X-Benzothiazole

Die selektive Belichtung von **1** in Gegenwart von 2-Chlorbenzothiazol (**14**) führt zu den Produkten **15**²⁾, **16**¹⁵⁾, **17** \rightleftharpoons **18**, **19** und **20b** \rightarrow **20** im Verhältnis 2.7:1.2:15.2:1.7:1.



Es gibt keine C–Cl-Insertionsprodukte (analog **5**), aber wie bei **2b** Stilbenderivate (**17**, **18**). Zusätzlich werden **15** (vgl. **7**) und das Photoaddukt von Chlorwasserstoff an **1** (**16**) isoliert. Die Bildung von **19** aus dem Photogleichgewicht **17** \rightleftharpoons **18** lässt sich wieder nachweisen (s. Exp. Teil). **20b** ist das Produkt einer C–S-Insertion²⁾. Es hydrolysiert bei der Aufarbeitung zum Lactam **20**¹⁶⁾. Ganz anders verläuft die Photolyse von **1** mit 2-Aminobenzothiazol (**21**). Als einziges Addukt wird **22** isoliert (21%).



Keine chemisch produktiven Abspaltungreaktionen werden zwischen **1*** und 2-Methylbenzothiazol (**23**) beobachtet. Hier sind offenbar Reaktivitätsgrenzen erreicht, denn ein [2 + 2]-Cycloaddukt (Azetidinderivat) aus **1** und **23** sollte nach den bisherigen Erfahrungen^{2,12)} überleben können.

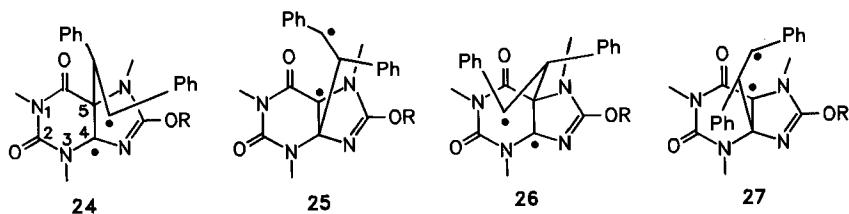
Die Konstitution der Produkte ergibt sich aus den analytischen und spektroskopischen Daten (s. Exp. Teil). So ist die Identität von **15 – 18** gesichert; die Phenanthren-einheit in **19** ergibt sich wieder eindeutig aus dem charakteristischen UV-Spektrum. Die Konstitution des Nebenprodukts **20**¹⁶⁾ wird vor allem durch die charakteristische Kopplungskonstante der Benzyl-Wasserstoffe ($J = 12$ Hz)¹²⁾ belegt. Gegen eine Fünfringstruktur (analog **5**; X = OH) spricht nicht nur die große Kopplungskonstante, sondern auch die Beobachtung, daß nur ein Stereoisomeres auftritt (kein *erythro/threo*-Paar wie bei **5a,b**) sowie die 7-Ring-Lactambande bei 1665 cm^{-1} . Zusätzliche Sicherheit verleihen die H/H-Kopplungskonstanten von **15** ($J = 14$; 8.5; 7 Hz)²⁾. Daß in **22** ein 2-Aminobenzothiazol-Derivat vorliegt [und nicht etwa das isomere 2,3-Dihydro-2-imino-3-(1,2-diphenylethyl)benzothiazol] belegen der Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren von **22** und **21**. Auch UV-spektroskopisch läßt sich die Konstitution **22** zuverlässig sichern, da nur ein einziges Hauptmaximum gefunden wird¹⁷⁾.

Anmerkungen

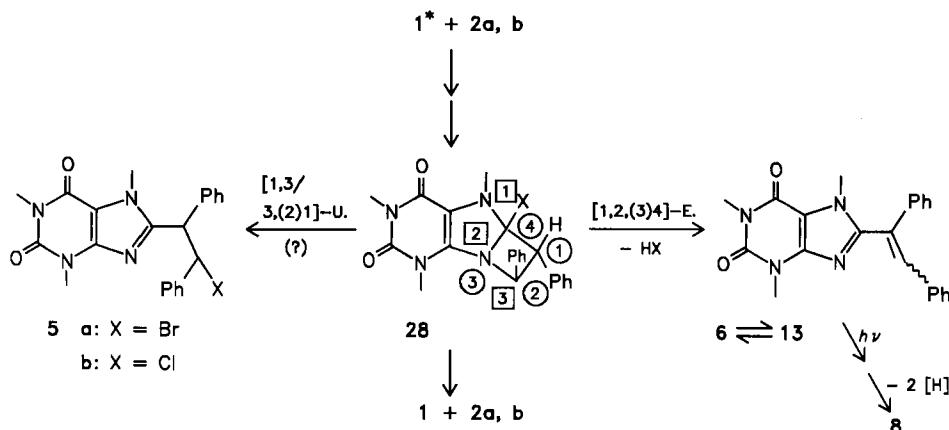
Die Coffeinderivate **2** und Benzothiazole **14, 21, 23** sind multifunktionelle Abspaltung reagenzien für elektronisch angeregtes Stilben (**1***), und es entstehen in der Regel mehrere Produkte. Nur mit den elektronenreichen Ethoxy- und Methoxy-Derivaten **2c,d** bilden sich ausschließlich Propellane (**3** und **4**) bei kaum entwickelter Orientierungsselektivität (s. Tab. 1). Das Fehlen einer ausgeprägten Orientierungsselektivität ist wiederum ein klares Indiz für einen elektrostatisch geförderten Diradikalmechanismus, dem bei der Photodesaktivierung keine Exciplexbildung vorgelagert sein muß⁴⁾. Das geringfügige Überwiegen von **3c,d** über **4c,d** (entsprechendes gilt in den Reihen **a,b,e**) dürfte im wesentlichen darauf beruhen, daß bei nicht völlig eingeübneten Stickstoffzentren in **2** beide Stereoisomere gebildet werden können, wenn sich **1*** einem Abspaltungsmolekül **2** mit allen drei Methylgruppen auf der abgewandten Seite zur Diradikalbildung nähert. Für den weniger günstigen, aber vermutlich häufigeren Fall, bei dem sich nur die Methylgruppen an N-3 und N-7, nicht aber die an N-1 auf der abgewandten Seite befinden, erscheint dagegen nach Aussage von Molekülmodellen nur eine zu **3**, aber nicht zu **4** führende Diradikalsbildung sterisch erträglich. Da keine langwelligen Verschiebungen der UV-Spektren von **1** in Gegenwart von **2c,d** festgestellt werden können, sind die Stereoisomerenverhältnisse nicht durch vorgebildete charge-transfer-Komplexe beeinflußt.

Sowohl **3c,d** als auch **4c,d** können sich aus jeweils zwei isomeren Diradikalen **24** und **25** bzw. **26** und **27** bilden. Es ist jedoch zu vermuten, daß die durch Primärangriff an C-5 gebildeten Diradikale **24** und **26** bei der Propellanbildung erfolgreicher sind (weniger unproduktiver Zerfall zu den Edukten), da sich die elektrostatische Wirkung der Alkoxygruppen in ihnen stärker auswirken sollte als in **25** und **27**.

Auffällig sind die Unterschiede bei den Reaktionen von **2a** und **2b** im Vergleich zum Grundkörper **2**, X = H^{1,2)}. Die Propellanbildung wird durch die Halogensubstitution



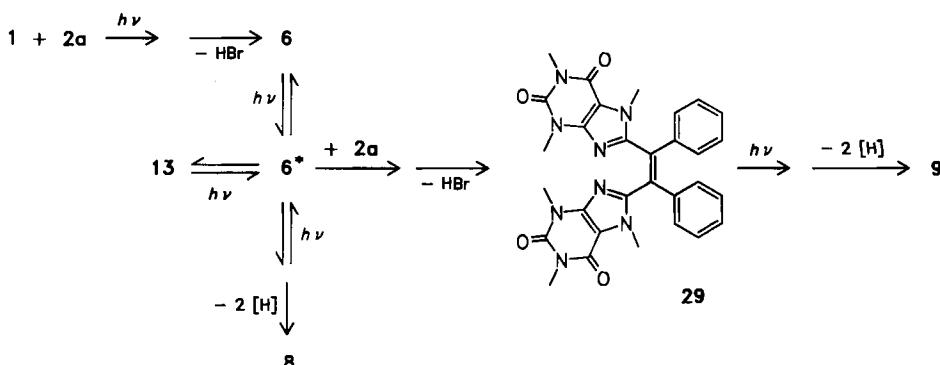
erwartungsgemäß zurückgedrängt, und es dominieren Insertionsreaktionen in die C – X-Bindungen, wobei Brom und Chlor nahezu gleiche Reaktionsanteile ergeben. Insertierende Additionen elektronisch angeregter Alkene in vinyllische C – Halogen-Bindungen sind kaum untersucht¹⁸⁾. Es gibt mehrere mechanistische Möglichkeiten. So könnte die Reaktion durch Wechselwirkung von 1^* mit dem Halogen oder mit dem halogentragenden Vinyl-C eingeleitet werden. Es besteht jedoch auch die Möglichkeit, daß zuerst durch (stufenweise) [2 + 2]-Cycloaddition Azetidine (28) gebildet werden, die im Sinne von [1,3,(2)1]-Umlagerungen (Wanderung von X aus Relativposition 1 nach 3 und Wanderung der 3/2-Bindung nach 2/1) zu 5 reagieren.



Es gibt mehrere Hinweise, daß die Azetidine **28** als Zwischenprodukte gebildet werden und in Analogie zu einem verwandten hochsubstituierten Azetidin (Verb. 1 in Lit.^{12a)}) durch [1,2,(3)4]-Eliminierung¹²⁾ von HX zu **6** \rightleftharpoons **13** weiterreagieren. Die Unterschiede in den Reihen **a** und **b** (s. Tab. 1) erklären sich dann aus der (wie erwartet) höheren Labilität von **28a** (HBr-Eliminierung schon während der Belichtung) gegenüber **28b** (HCl-Eliminierung im wesentlichen erst während der Aufarbeitung). So erhält man aus dem Bromid **2a** neben **5a** kein **6** \rightleftharpoons **13**, sondern das daraus durch cyclisierende Photooxidation⁵⁾ entstehende Phenanthrenderivat **8** sowie **9** (Addition von **2a** an **6*** zu **29** mit nachfolgender cyclisierender Photooxidation). Mit dem Chlorid **2b** wird dagegen neben **5b** kaum **8** und kein **9**, sondern **6** isoliert. Die Belichtung wurde in beiden Fällen abgebrochen, als keine Stilbenabsorption mehr nachweisbar war (kein **6** und kein *trans* \rightleftharpoons *cis*-**1**). Das während der Photolyse überlebende Zwischenprodukt **28b**

hatte dann noch keinen Chlorwasserstoff abgespalten, denn man findet kein Photoaddukt von **1** und HCl **16** wie bei der entsprechenden Reaktion von **14**. Da während der Aufarbeitung **6** \rightleftharpoons **13** und *trans*-**1** (vgl. Lit.^{12a)} entstehen, ist die Formulierung **28b** besonders plausibel^{19).}

Es ist zu vermuten, daß entsprechende reversible Azetidinbildungen bleibende Reaktionen von **1*** mit **2c, d** verlangsamen und mit **2e, f** (nahezu) unmöglich machen. Bei **2e** läßt sich dies aus der thermischen Rückbildung von **1** schließen. Für **2f** ist aber auch an quantenverbrauchende unproduktive Exciplexbildung⁴⁾ oder reversible Bildung eines zwitterionischen Quartärsalzes zu denken.



Auch die Photoreaktion des primären Amins **21** ist verhältnismäßig langsam und führt zu hohen Anteilen an „Stilbenprodukten“⁸⁾. Vermutlich stört konkurrierende Exciplexbildung (mit oder ohne Elektronenübertragung)⁴⁾ die primäre Wechselwirkung des freien Elektronenpaares mit **1***, die offenbar durch Protonenverschiebung unter Bildung von **22** erfolgreich abgeschlossen werden kann.

14 reagiert erwartungsgemäß an der C=N-Doppelbindung, wobei wieder ein instabiles Azetidin-Zwischenprodukt (analog **28**) anzunehmen ist, welches jetzt aber (vermutlich neben Cycloreversion zu den Edukten) nur die [1,2,(3)4]-Eliminierung von Chlorwasserstoff zu **17** \rightleftharpoons **18** (hieraus photochemisch **19**) erfährt, denn es fehlen die C–Cl-Insertionsprodukte (analog **5**). Der entstandene Chlorwasserstoff wird photochemisch an **1** unter Bildung von **16** addiert. Das zeigen die präparative Nutzung dieser bisher unbekannten Photoaddition von **1** und das thermische Kontrollexperiment (s. Exp. Teil). Sowohl Chlorwasserstoff als auch **1** absorbieren das eingestrahlte Licht. Eine Radikalkettenreaktion dürfte aber aus energetischen Gründen²⁰⁾ ausscheiden.

Noch weitgehend ungeklärt sind die Bildungsweisen von **7** und **15**. Für diese reduktiven Photoadditionen kommen komplexe Abläufe über Disproportionierungen der Stilbenderivate (neben der Bildung von **8** und **19**)⁵⁾ und (vor allem bei **2b**, vgl. Tab. 1) über sensibilisierte Photoreduktionen (vgl. Ref. ^{18b)}) von **5** in Frage.

Nicht überraschend ist die Insertionsaddition in die C–S-Bindung von **14** unter Bildung von **20b**. Im Vergleich zur entsprechenden Reaktion mit 2-(Methylthio)benzothiazol²⁾ tritt diese Reaktionsweise aber deutlich zurück. Da wiederum Diradikalmechanismen vorliegen dürften (vgl. Lit.²⁾), und da bei diesen immer mit Zerfallsreak-

tionen unbekannten Ausmaßes gerechnet werden muß, läßt sich eine zuverlässige Begründung für den quantitativen Unterschied derzeit nicht geben. Es wird angenommen, daß die Hydrolyse des Imidoylchlorids **20b** zum isolierten Lactam **20** quantitativ verläuft.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, daß bei multifunktionellen Reagenzien eine Vielzahl von Effekten die Produktbildung bestimmen, wobei auch thermische und photochemische Folgereaktionen Beachtung verlangen. Durch gezielte Verstärkung einzelner Einflüsse können aber auch hier einheitliche Reaktionsweisen erreicht werden. Die Nutzung und Weiterentwicklung der bisher gefundenen empirischen Reaktivitätseffekte sowie Vermeidung unproduktiver Desaktivierungen wegen Exciplexbildung oder reversibler Elektronenübertragungen bei weiteren Iminoheterocyclen verspricht interessante präparative Anwendungen.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. Herrn Dr. D. Hunkler, Universität Freiburg, danken wir für die Messung von Hochfeld-NMR-, Herrn Dr. M. Ende, Staatl. Chemisches Untersuchungsamt Oldenburg, und Herrn W. Schwarting für die Messung von Massenspektren.

Experimenteller Teil

Allgemeine Experimentiertechnik, reversed phase HPLC, aufsteigende präp. Schichtchromatographie (DC), IR-, UV-, NMR-, Massenspektren und Elementaranalysen: s. Lit.¹²⁾. – Trockensäulenchromatographie: SiO₂ Woelm, Akt.-Stufe III, 63–200 µm, Schlauchdurchmesser 30 mm. – Schmelzpunkte: Gerät der Fa. Gallenkamp mit Luftbad. – Zentrifugale DC mit Lösungsmitteln geringen Elutionsvermögens, aber guter Trennwirkung: Chromatotron, Fa. TC Research. – Bestrahlungsgeräte: s. Lit.²⁾. – Die Kopplungskonstanten von ABX-Spektren sind nach der X-Näherung berechnet. – Als ¹H-NMR-Integrationsstandards dienten Bromoform und Trichlorethylen.

Photoaddition von Stilben (1) an 8-Brom- (2a) bzw. 8-Chlor-3,7-dihydro-1,3,7-trimethyl-1H-purin-2,6-dion (2b): 1.0 g (5.5 mmol) **1** und 14.08 g (51.5 mmol) **2a** bzw. 11.79 g (51.5 mmol) **2b** werden in 150 ml Dichlormethan 16 h mit einem Quecksilberhochdruckbrenner (Hanau TQ 718, 500 Watt) unter Stickstoff durch ein Solidexfilter ($\lambda > 300$ nm) bei 25–30°C belichtet (verdampfendes Lösungsmittel wird in Abständen von ca. 5 h ergänzt). Danach läßt sich UV-spektroskopisch kein **1** mehr nachweisen. Das Lösungsmittel wird rotierend verdampft und der Rückstand fünfmal mit je 100 ml heißem Cyclohexan extrahiert. Nach Eindampfen werden die Stilbenprodukte⁸⁾ (bei **2b** auch **1**) durch präp. DC (200 g SiO₂, Benzol/Essigester 1:1) abgetrennt und Vortrennungen der Reaktionsprodukte und restlichen Eduks **2a** bzw. **2b** erreicht. Man eluiert mit Essigester und bestimmt die Ausbeuten der verschiedenen Produkte nach Zuwaage von Standards ¹H-NMR-spektroskopisch (s. Tab. 1). Zur weiteren Trennung werden die einzelnen Fraktionen erneuter präp. DC sowie der Kristallisation unterworfen.

8-Brom-3,4,5,7-tetrahydro-1,3,7-trimethyl-syn-10,anti-11-diphenyl- (3a) und -anti-10,syn-11-diphenyl-4,5-ethano-1H-purin-2,6-dion (4a): Anreicherung in DC-Fraktionen (Chromatotron, 100 g SiO₂, Cyclohexan) neben **5a**. – ¹H-NMR s. Tab. 2.

8-Chlor-3,4,5,7-tetrahydro-1,3,7-trimethyl-syn-10,anti-11-diphenyl-4,5-ethano-1H-purin-2,6-dion (3b): Aus den Mutterlaugen von **5b** wird durch präp. DC an SiO₂ mit Essigester/n-Hexan

(1 : 2) sowie Kristallisation aus Isopropylalkohol **3b** isoliert. Schmp. 194 – 195 °C. – UV (70proz. Methanol): λ_{\max} = 254 (sh), 260 (sh), 266 (sh), 270 nm (sh). – $^1\text{H-NMR}$: s. Tab. 2.

$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{ClN}_4\text{O}_2$ (408.9) Ber. C 64.62 H 5.17 N 13.70 **3b**: Gef. C 64.50 H 5.29 N 13.55
4b: Gef. C 64.19 H 5.15 N 13.89

8-Chlor-3,4,5,7-tetrahydro-1,3,7-trimethyl-anti-10,syn-11-diphenyl-4,5-ethano-1H-purin-2,6-dion (4b): Aus der Mutterlauge von **3b** wird durch präp. DC an SiO_2 mit Dichlormethan/*n*-Hexan (1 : 1) sowie Kristallisation aus *n*-Hexan **4b** isoliert. Schmp. 166 – 167 °C. – UV (CH_2Cl_2): λ_{\max} (log ϵ) = 252 (sh, 3.25), 260 (3.21), 265 (sh, 3.14), 270 nm (sh, 3.03).

(RR)/(SS)- und (RS)/(SR)-8-(2-Brom-1,2-diphenylethyl)-3,7-dihydro-1,3,7-trimethyl-1H-purin-2,6-dion (5a): Das Produktgemisch aus der vorderen Addukt-Fraktion wird aus Methanol umkristallisiert. Man erhält Mischkristalle der Diastereomeren (Verhältnis 2 : 1) mit Schmp. 198 – 200 °C (Zers.), die sich nicht trennen ließen (DC, HPLC, Kristallisation). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz, Hauptkomponente): δ = 7.25 – 7.2 (5H); 7.15 – 7.1 (5H); 5.87 (1H, d, J = 11 Hz); 4.78 (1H, d, J = 11 Hz); 4.05 (3H, s); 3.72 (3H, s); 3.45 (3H, s); (Nebenkomponente): δ = 7.6 – 7.05 (10H); 5.75 (1H, d, J = 11 Hz); 4.54 (1H, d, J = 11 Hz); 3.98 (3H, s); 3.72 (3H, s); 3.45 (3H, s). – MS (70 eV, Diastereomerengemisch): m/z = 454/452 (1/1, 2%, M^\oplus); 373 (5); 372 (10); 371 (4); 295 (7); 283 (100); 226 (9); 167 (5).

$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{BrN}_4\text{O}_2$ (453.35) Ber. C 58.29 H 4.67 N 12.36 Gef. C 58.61 H 4.60 N 12.41

(RR)/(SS)- und (RS)/(SR)-8-(2-Chlor-1,2-diphenylethyl)-3,7-dihydro-1,3,7-trimethyl-1H-purin-2,6-dion (5b): Das Produktgemisch (3 : 2-Verhältnis) aus der vorderen Addukt-Fraktion wird aus Methanol umkristallisiert, wobei sich das *threo*-Isomere anreichert (3 : 1-Verhältnis, Schmp. 194 – 198 °C). Weitere fraktionierende Kristallisationen der ersten Kristalle und Mutterlauge aus Methanol führen zu den reinen Diastereomeren.

threo-5b: Schmp. 196 – 197 °C. – UV (CH_2Cl_2): λ_{\max} (log ϵ) = 280 (4.13), 288 nm (sh, 4.03). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz): δ = 7.20 (5H); 7.10 (5H); 5.80 (1H, d, J = 11 Hz); 4.58 (1H, d, J = 11 Hz); 4.00 (3H, s); 3.72 (3H, s); 3.42 (3H, s). – MS (70 eV): m/z = 410 (4%); 409 (4); 408 (14, M^\oplus); 373 (16); 372 (44); 371 (14); 295 (12); 284 (40); 283 (100); 167 (21).

$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{ClN}_4\text{O}_2$ (408.9) Ber. C 64.62 H 5.17 N 13.70 **threo:** Gef. C 64.56 H 4.92 N 13.43
erythro: Gef. C 64.62 H 4.99 N 13.42

erythro-5b: Schmp. 265 – 266 °C. – UV (CH_2Cl_2): λ_{\max} (log ϵ) = 281 (4.13), 289 nm (sh, 4.03). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz): δ = 7.65 – 7.2 (10H); 5.75 (1H, d, J = 11 Hz); 4.53 (1H, d, J = 11 Hz); 3.69 (3H, s); 3.60 (3H, s); 3.31 (3H, s). – MS (70 eV): m/z = 410 (3%); 409 (2); 408 (7, M^\oplus); 373 (5); 372 (12); 371 (5); 295 (5); 284 (27); 283 (100); 167 (7).

(Z)- (6) und (E)-8-(1,2-Diphenylethenyl)-3,7-dihydro-1,3,7-trimethyl-1H-purin-2,6-dion (13)

a) Aus der Mutterlauge von **5b** und der zweiten Addukt-Fraktion (präp. DC) wird **6** durch präp. DC an SiO_2 mit Essigester/Ether/*n*-Hexan (1 : 2 : 3) und Kristallisation aus *n*-Hexan isoliert: Schmp. 117 – 118 °C.

b) Beim Schmelzen von **5a** (*erythro*- + *threo*-) oder beim Erhitzen der Schmelzen von *erythro*-**5b** sowie *threo*-**5b** auf 220 °C entstehen **6** und **13** im Verhältnis 3 : 1 (HPLC-Analyse, 80proz. Methanol) unter Entwicklung von Brom- bzw. Chlorwasserstoff.

c) 50 mg (0.11 mmol) **5a** (2 : 1-Diastereomerengemisch) oder 45 mg (0.11 mmol) *erythro*-**5b** bzw. *threo*-**5b** werden i. Vak. eingeschmolzen (Pyrexrohr) und im Dunkeln 2 h auf 240 °C erhitzt. Man vertreibt den Brom- bzw. Chlorwasserstoff mit Luft und analysiert das Gemisch aus **6** und **13** unter Lichtausschluß mittels UV, HPLC und $^1\text{H-NMR}$. In allen Fällen ist kein Edukt nachweisbar, und das **6/13**-Verhältnis beträgt 4 : 1.

d) 45 mg (0.11 mmol) eines 1:1-Gemisches von *erythro*- und *threo*-**5b** werden in 50 ml Methanol mit 50 mg (0.89 mmol) Kaliumhydroxid versetzt und 3 h unter Rückfluß erhitzt. Man verdampft das Lösungsmittel rotierend i. Vak., versetzt mit 10 ml Wasser, extrahiert mit Dichlormethan und erhält laut ¹H-NMR-Analyse ein Gemisch aus **6** und **13** (Mischungsverhältnis abhängig von Tageslichteinwirkung).

Das Isomere **13** lässt sich durch Zentrifugal-DC (Chromatotron, SiO₂, *n*-Hexan) von **6** abtrennen, wurde aber wegen seiner Tageslichtempfindlichkeit nicht schmelzpunkt rein erhalten.

6: UV (70proz. Methanol): λ_{max} (log ε) = 278 (4.37), 299 (sh, 4.11), 322 nm (sh, 3.85). – ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 7.45 (1 H, s); 7.48 – 7.11 (8 H); 7.00 – 6.93 (2 H); 3.62 (3 H, s); 3.51 (3 H, s); 3.44 (3 H, s). – MS (70 eV): *m/z* = 372 (100%, M[⊕]); 371 (36); 357 (5); 314 (7); 295 (62); 283 (38); 258 (8); 228 (14); 214 (13); 204 (14); 180 (20); 179 (28); 178 (66); 177 (11); 176 (13); 170 (14); 167 (27); 165 (11); 158 (12); 152 (10); 149 (48); 105 (15).

13: UV (70proz. Methanol): λ_{max} (log ε) = 283 (sh, 3.91), 322 nm (4.16). – ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 7.48 – 7.11 (8 H); 7.40 (1 H, s); 3.66 (3 H, s); 3.48 (3 H, s); 3.41 (3 H, s).

C₂₂H₂₀N₄O₂ (372.4) Ber. C 70.94 H 5.42 N 15.04

6: Gef. C 71.20 H 5.32 N 15.01

13: Gef. C 71.05 H 5.35 N 15.00

Thermolyse- und Photolysegleichgewichte 6/13

a) 10 mg (0.027 mmol) isomerenfreies **6** wird 2 h auf 180 bzw. 240 °C in einem evakuierten Pyrexrohr erhitzt. Unter Lichtausschluß erhält man HPLC-analytisch (80proz. Methanol) **6/13**-Verhältnisse von 9.3 und 4.0.

b) Lösungen von **13** in Dichlormethan, Benzol oder Methanol wandeln sich im Tageslicht langsam (schneller im Sonnenlicht) in Lösungen von **6** um, wie die Veränderung in den UV-Spektren sowie die HPLC-Analyse zeigen.

c) Durch Belichtung verdünnter Lösungen (CH₂Cl₂; 6.5 · 10⁻⁵ M) von **13** in einer UV-Küvette mit Licht der Wellenlänge λ = 365 nm wird in wenigen min das UV-Spektrum von **6** erzeugt. Weitere Belichtung bei λ = 313, 302 bzw. 253.7 nm führt zunächst unter Ausbildung zweier isosbestischer Punkte bei λ = 251 und 311 nm zur teilweisen Rückbildung von **13**. Bei längerer kurzwelliger Belichtung (> 5 min) verschwinden die isosbestischen Punkte, und es lässt sich UV-(neues λ_{max} bei 255 nm) sowie HPLC-analytisch auch die Bildung von **8** nachweisen.

8-(1,2-Diphenylethyl)-3,7-dihydro-1*H*-3,7-trimethyl-1*H*-purin-2,6-dion (7): Erscheint bei der präp. DC-Vortrennung zusammen mit **8** und **2a** bzw. **2b**. Es wird von **8** und **2b** getrennt durch nochmalige präp. DC (40 g SiO₂, Dichlormethan/*n*-Hexan 1:1) und Kristallisation aus Isopropylalkohol: Schmp. 202 – 203 °C. – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} = 279, 286 nm (sh). – ¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz): δ = 7.9 – 7.72 (2 H); 7.49 – 7.08 (7 H); 6.43 – 6.08 (1 H); 4.40 (1 H, XAB, ber. *J*_{AX} = 11.5, *J*_{BX} = 5.5 Hz); 3.95 (3 H, s); 3.62 (1 H, ABX, *J* = 15; 11.5 Hz); 3.58 (3 H, s); 3.45 (3 H, s); 3.04 (1 H, BAX, *J* = 15; 5.5 Hz). – MS (70 eV): *m/z* = 374 (2%, M[⊕]); 373 (15); 372 (56); 371 (32); 314 (3); 295 (5); 283 (4); 194 (9); 179 (17); 178 (100).

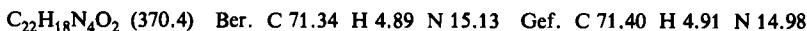
C₂₂H₂₂N₄O₂ (374.4) Ber. C 70.57 H 5.92 N 14.96 Gef. C 70.09 H 5.85 N 15.28

3,7-Dihydro-1,3,7-trimethyl-8-(9-phenanthryl)-1*H*-purin-2,6-dion (8)

a) **8** erscheint bei der präp. DC-Vortrennung zusammen mit **7**, **2a** und **9** bzw. **2b**. Es wird von **7** und **2a/9** getrennt durch nochmalige präp. DC (40 g SiO₂, Essigester/Tetrachlormethan 2:1) und Kristallisation aus Methanol: Schmp. 287 – 288 °C.

b) 100 mg (0.27 mmol) **6** in 100 ml Benzol werden unter Durchleiten von Luft 2.5 h mit einem Quecksilberhochdruckbrenner (Hanau TQ 150) durch ein Solidexfilter belichtet. Man verdampft das Lösungsmittel und isoliert durch präp. DC (40 g SiO₂, Essigester/Dichlormethan 9:1) 83 mg (83%) **8**. – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (log ε) = 242 (sh, 4.61), 250 (sh, 4.73), 256 (4.81), 273 (sh, 4.47), 286 (sh, 4.12), 299 (4.29), 305 (sh, 4.25), 309 (sh, 4.21), 314 (sh, 4.15), 325 (sh, 3.96), 337 nm (sh,

3.59). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): $\delta = 8.82 - 8.75$ (1H); 7.99 – 7.92 (1H); 7.92 (1H, s); 7.85 – 7.60 (6H); 3.82 (3H, s); 3.69 (3H, s); 3.50 (3H, s). – MS (70 eV): $m/z = 370$ (95%, M^\oplus); 369 (100); 312 (17); 284 (13).



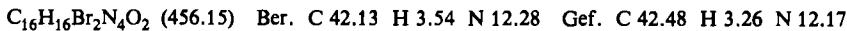
8,8'-(9,10-Phenanthrendiyl)bis(3,7-dihydro-1,3,7-trimethyl-1*H*-purin-2,6-dion) (9): Das bei der Isolierung von 7 angefallene Gemisch 2a/9 wird durch Säulenchromatographie (bas. Al_2O_3 , Akt.-Stufe III, Benzol/Essigester 1:1) und präp. HPLC (Lichrosorb RP18, 85proz. Methanol) getrennt. 9 kristallisiert aus Isopropylalkohol, Schmp. 209 – 211 °C. – UV (CH_2Cl_2): λ_{\max} (log ε) = 251 (sh, 4.59), 256 (4.66), 266 (sh, 4.47), 288 (sh, 4.29), 300 (sh, 4.14), 330 (sh, 3.60), 351 nm (sh, 3.17). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz): $\delta = 8.98 - 8.77$ (2H); 8.00 – 7.50 (4H); 7.43 – 7.05 (2H); 3.83 (6H, s); 3.51 (6H, s); 3.45 (6H, s). – MS (70 eV): $m/z = 562$ (71%, M^\oplus); 561 (98); 504 (3); 475 (12); 431 (6); 386 (7); 373 (7); 372 (9); 284 (26); 283 (100); 231 (14); 179 (11); 168 (19); 167 (28); 149 (82); 111 (29);



(E)-8-(2-Phenylethenyl)-(11)¹³) und (erythro)-8-(1,2-Dibrom-2-phenylethyl)-3,7-dihydro-1,3,7-trimethyl-1*H*-purin-2,6-dion (12)

11¹³): Schmp. 222 – 223 °C. – $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.88$ (1H, d, $J = 15$ Hz); 7.65 – 7.30 (5H); 6.90 (1H, d, $J = 15$ Hz); 4.09 (3H, s); 3.65 (3H, s); 3.43 (3H, s). – MS (70 eV): $m/z = 296$ (100%, M^\oplus), 295 (30); 281 (8); 238 (5); 219 (4); 128 (5); 119 (6).

12: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz): $\delta = 7.65 - 7.4$ (5H, m); 5.98 (1H, AB, $J = 11$ Hz); 5.58 (1H, BA, $J = 11$ Hz); 4.15 (3H, s); 3.70 (3H, s); 3.45 (3H, s). – MS (70 eV): $m/z = 458$ (3%); 456 (7, M^\oplus); 454 (3); 377 (6); 375 (6); 297 (19); 296 (100); 295 (17); 281 (6); 238 (6); 237 (15).

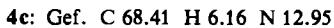


UV-Absorption von 1 in Gegenwart von 2c und 2d: 0.36 M Lösungen von 2c oder d in Dichlormethan werden mit Dichlormethan sowie mit Lösungen von 1 ($4 \cdot 10^{-4}$ M in Dichlormethan) im Verhältnis 1:1 vermischt. Man mißt die betreffenden Differenzspektren und stellt keinen Unterschied zum Spektrum der auf die Hälfte verdünnten Stammlösung von 1 fest.

8-Ethoxy-3,4,5,7-tetrahydro-1,3,7-trimethyl-syn-10,anti-11-diphenyl- (3c) und -anti-10, syn-11-diphenyl-4,5-ethano-1*H*-purin-2,6-dion (4c): 1.0 g (5.5 mmol) 1 und 10.0 g (42 mmol) 8-Ethoxy-3,7-dihydro-1,3,7-trimethyl-1*H*-purin-2,6-dion (2c) in 250 ml Dichlormethan werden unter Argon 8 h mit einem Quecksilberhochdruckbrenner (Hanau TQ 718, 500 Watt) durch ein Solidexfilter bei 25 – 30 °C belichtet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand 3mal mit jeweils 80 ml Methanol extrahiert und der Extraktionsrückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel (SiO_2 -60, Fa. Merck) mit Essigester/n-Hexan (1:1) getrennt. Es eluieren 105 mg (11%) „Stilbenprodukte“⁸), 1.30 g (56%) 3c und 730 mg (31%) 4c. Die Addukte werden durch Kristallisation gereinigt. Die Mutterlaugen enthalten zusammen höchstens 50 mg nicht identifizierter Nebenprodukte ($^1\text{H-NMR}$ -Analyse).

3c: Schmp. 98 – 100 °C (Isopropylalkohol). – UV (CH_2Cl_2): λ_{\max} (log ε) = 259 (sh, 3.22), 265 (sh, 3.12), 274 nm (sh, 2.95). – $^1\text{H-NMR}$: s. Tab. 2. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 20.1 MHz): $\delta = 164.8$; 164.1; 151.1; 136.6 (2C); 128.6 (2C); 128.4 (2C); 128.2 (2C); 127.6 (3C); 127.2; 79.2; 67.5; 66.1; 57.2; 51.5; 28.9; 28.3; 27.3; 14.2.

4c: Schmp. 49 – 50 °C (n-Hexan). – UV (70proz. Methanol): $\lambda_{\max} = 255$ (sh), 260 (sh), 266 (sh), 270 (sh), 280 nm (sh). – $^1\text{H-NMR}$: s. Tab. 2. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 20.1 MHz): $\delta = 166.4$; 165.0; 151.6; 137.0; 135.7; 128.7 (2C); 128.4 (6C); 127.6 (2C); 81.2; 65.8; 64.6; 58.0; 52.7; 30.2; 28.6; 27.4; 14.3.



3,4,5,7-Tetrahydro-8-methoxy-1,3,7-trimethyl-syn-10,anti-11-diphenyl- (3d) und -anti-10, syn-11-diphenyl-4,5-ethano-1H-purin-2,6-dion (4d): 1.0 g (5.5 mmol) 1 und 10.1 g (45 mmol) 3,7-Dihydro-8-methoxy-1,3,7-trimethyl-1H-purin-2,6-dion (2d) in 250 ml Dichlormethan werden unter Argon 11 h mit einem Quecksilberhochdruckbrenner (Hanau TQ 718, 500 Watt) durch ein Solidexfilter bei 25 – 30 °C belichtet. Man trennt das überschüssige 2d durch zweimalige Kristallisation aus Methanol ab und trennt die Mutterlauge durch Säulenchromatographie an Kieselgel (SiO_2 -40, Fa. Merck) mit Essigester/n-Hexan (1:2). Es eluieren 90 mg (10%) „Stilbenprodukte“⁸⁾, 1.22 g (53%) 3d und 0.82 g (36%) 4d. Die Addukte werden durch Kristallisation gereinigt. Die Mutterlaugen enthalten zusammen höchstens 100 mg nicht identifizierte Nebenprodukte (¹H-NMR-Analyse).

3d: Schmp. 127 – 128 °C (Isopropylalkohol). – ¹H-NMR: s. Tab. 2.

4d: Schmp. 62 – 64 °C (n-Hexan). – ¹H-NMR: s. Tab. 2.

$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_3$ (404.5) Ber. C 68.29 H 5.98 N 13.85 **3d:** Gef. C 68.32 H 6.05 N 13.99

4d: Gef. C 67.94 H 5.90 N 13.57

Belichtung von 1 in Gegenwart von 2e: Entsprechend den beiden vorangehenden Vorschriften werden 1.0 g (5.5 mmol) 1, 10.0 g (39.4 mmol) 8-(Ethylthio)-3,7-dihydro-1,3,7-trimethyl-1H-purin-2,6-dion (2e) in 250 ml Dichlormethan 6 h belichtet. Man trennt den Hauptanteil nicht umgesetzten Edukts 2e durch dreimalige Kristallisation aus Methanol ab. In der Mutterlauge befinden sich laut ¹H-NMR-Analyse „Stilbenprodukte“ und spurenweise 3e sowie 4e. Durch Trocken-säulenchromatographie an Kieselgel (TSC- SiO_2 , Fa. Woelm) mit Essigester/n-Hexan (1:1) läßt sich ein Gemisch von 8-(Ethylthio)-3,4,5,7-tetrahydro-1,3,7-trimethyl-syn-10,anti-11-diphenyl- (3e) und -anti-10,syn-11-diphenyl-4,5-ethano-1H-purin-2,6-dion (4e) soweit anreichern, daß die charakteristischen ¹H-NMR-Signale erkannt (s. Tab. 2) und die Ausbeuten zu ca. 2 bzw. 1% abgeschätzt werden können.

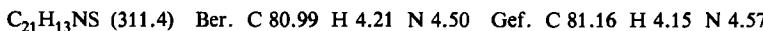
Belichtung von 1 in Gegenwart von 2f: Entsprechend den drei vorangehenden Vorschriften werden 1.0 g (5.5 mmol) 1, 13.0 g (46.6 mmol) 3,7-Dihydro-8-morpholino-1,3,7-trimethyl-1H-purin-2,6-dion (2f)¹¹⁾ in 250 ml Dichlormethan 64 h belichtet. Der größte Teil des Edukts 2f wird durch Kristallisation in Methanol abgetrennt. Die Mutterlauge enthält laut ¹H-NMR-Analyse höchstens spurenweise (< 100 mg) Addukte aus 1 und 2f.

Belichtung von 1 in Gegenwart von 2-Chlorbenzothiazol (14): 1.0 g (5.5 mmol) 1 und 8.5 g (50 mmol) 14 (EGA-Chemie, Steinheim) in 250 ml Dichlormethan werden unter Argon 8 h mit einem Quecksilberhochdruckbrenner (Hanau TQ 718, 500 Watt) durch ein Solidexfilter bei 25 – 30 °C belichtet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. wird überschüssiges Edukt 14 durch fraktionierte Kurzwegdestillation (Badtemp. 60 °C, $5 \cdot 10^{-4}$ Torr) weitgehend abgetrennt (Benzothiazol läßt sich nicht nachweisen) und der Rückstand durch Zentrifugal-Chromatographie (100 g SiO_2 , Chromatotron, Tetrachlormethan) vorge trennt. Neben 320 mg (32%) Stilbenprodukten lassen sich ¹H-NMR-spektroskopisch in der ersten Fraktion 119 mg (7%) 15¹²⁾, 36 mg (3%) 16¹⁴⁾, 352 mg (20%) 17¹²⁾, 315 mg (18%) 18¹²⁾ und 74 mg (4.5%) 19 nachweisen. Die zweite Fraktion enthält 44 mg (2.5%) 20, das durch präp. DC (50 g SiO_2 , n-Hexan und Dichlormethan) abgetrennt wird und aus Essigester kristallisiert: Schmp. 286 – 287 °C. Durch Chromatographie an Kieselgel (SiO_2 -40, Merck, Dichlormethan) lassen sich 16 und 15 von einem Gemisch aus 17, 18 und 19 trennen. Letzteres wird durch präp. HPLC (10 µm RP18, 32 mm Säulendurchmesser, 80proz. Methanol) aufgetrennt. 19 kristallisiert aus Methanol: Schmp. 252 – 253 °C.

1-Chlor-1,2-diphenylethan (16): Farbloses Öl. – ¹H-NMR (CDCl_3 , 80 MHz): $\delta = 7.5 – 7.3$ (10H); 4.98 (1H, t, $J = 7$ Hz); 3.29 (2H, d, $J = 7$ Hz) (Übereinstimmung mit Lit.¹⁵⁾).

2-(9-Phenanthryl)benzothiazol (19): UV (CH_2Cl_2): λ_{\max} (log ε) = 251 (4.02), 265 (sh, 3.92), 275 (sh, 3.85), 287 (sh, 3.68), 315 (3.64), 360 nm (sh, 3.00). – ¹H-NMR (CDCl_3 , 80 MHz):

$\delta = 9.95 - 9.65$ (1H); 8.3 – 6.9 (12H). – MS (70 eV): $m/z = 313$ (10%); 312 (33); 311 (94, M $^{\oplus}$); 310 (100); 309 (18); 308 (6); 213 (14); 210 (9); 180 (14); 179 (11); 156 (22); 155 (24); 154 (7).



trans-2,3-Dihydro-2,3-diphenyl-1,5-benzothiazepin-4(5H)-on (**20**)¹⁶: IR (KBr): $\nu_{C=O} = 1665\text{ cm}^{-1}$. – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (log ϵ) = 244 (4.11), 278 nm (3.70). – 1H -NMR ($CDCl_3$, 80 MHz): $\delta = 7.75 - 6.9$ (14H); 4.90 (1H, AB, $J = 12$ Hz); 4.18 (1H, BA, $J = 12$ Hz). – MS (70 eV): $m/z = 331$ (16%, M $^{\oplus}$); 312 (5); 214 (33); 213 (100); 181 (27); 180 (90); 179 (70); 165 (41); 152 (14); 136 (59); 123 (8); 109 (16).

Photolyse von 17 \Rightarrow 18: 50 mg (0.16 mmol) **18** \Rightarrow **17**¹² werden in 50 ml Benzol (luftgesättigt) mit einem Quecksilberhochdruckbrenner (Hanau TQ 150) 2.5 h durch ein Solidexfilter belichtet. Man verdampft das Lösungsmittel und weist 1H -NMR- sowie HPLC/UV-spektroskopisch 40 mg (80%) **19** nach.

N-(1,2-Diphenylethyl)-2-benzothiazolamin (**22**): 1.0 g (5.5 mmol) **1** und 7.75 g (51.5 mmol) 2-Aminobenzothiazol (**21**) werden in 400 ml Dichlormethan unter Stickstoff 12 h mit einem Quecksilberhochdruckbrenner (Hanau TQ 718, 500 Watt) durch ein Solidexfilter bei 20 – 25 °C belichtet. Man verdampft das Lösungsmittel, extrahiert den Rückstand 4mal mit jeweils 100 ml Cyclohexan bei Raumtemp., filtriert den Extraktionsrückstand (1.45 g) zur vollständigen Abtrennung von **21** mit 300 ml Dichlormethan/Ethylacetat (1:1) über 100 g SiO_2 und trennt das Gemisch durch präp. DC (200 g SiO_2 , erst Cyclohexan, dann Dichlormethan). Neben 460 mg der Stilbenprodukte⁸⁾ und geringen Mengen (< 2%) nicht identifizierter Produkte werden 380 mg (21%) **22** erhalten. Dieses erstarrt glasig nach Kurzwegdestillation (140 °C, $5 \cdot 10^{-4}$ Torr). – UV (CH_3CN): λ_{max} (log ϵ) = 269 (4.20), 285 (sh, 3.96), 295 nm (sh, 3.64). – 1H -NMR ($CDCl_3$, 250 MHz): $\delta = 7.52 - 7.46$ (2H); 7.37 – 7.15 (8 Aromaten-H + 1 NH); 7.12 – 6.99 (4H); 4.85 (1H, t, $J = 7$ Hz); 3.18 (2H, d, $J = 7$ Hz). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 20.1 MHz): $\delta = 167.5$ (N=C–N), 151.8 (C=C–N); 141.1; 136.8; 130.6 (C=C–S); 129.3 (2C); 128.6 (2C); 128.5 (2C); 128.0; 127.7; 126.8 (2C); 125.9; 121.5; 120.8; 118.8; 61.4 (d); 44.0 (t).



2-Benzothiazolamin (2-Aminobenzothiazol) (**21**): Das käufliche Material (EGA-Chemie, Steinheim) wird aus Ethanol/Wasser umkristallisiert. – UV (CH_3CN): λ_{max} (log ϵ) = 260 (4.13), 284 (sh, 3.53), 291 nm (3.46)¹⁷. – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 63 MHz): $\delta = 166.6$ (N=C–N); 152.3 (C=C–N); 130.2 (C=C–S); 126.1; 122.3; 121.1; 119.2.

Photoreaktion von 1 in Gegenwart von 2-Methylbenzothiazol (**23**): 1.0 g (5.5 mmol) **1** und 7.5 g (50.3 mmol) **23** (EGA-Chemie, Steinheim) werden in 250 ml Dichlormethan unter Argon 12 h mit einem Quecksilberhochdruckbrenner (Hanau TQ 718, 500 Watt) durch ein Solidexfilter bei 25 – 30 °C belichtet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels und Abdestillieren von **23** i. Vak. lassen sich im Rückstand nur die „Stilbenprodukte“⁸⁾ nachweisen (1H -NMR, HPLC/UV).

Photoaddition von Chlorwasserstoff an Stilben (**1**): In einer Photolyseapparatur wird eine Lösung von 0.50 g (2.78 mmol) *trans*-Stilben (**1**) in 140 ml Dichlormethan 30 min mit Argon und 10 min mit Chlorwasserstoff durchströmt. Man verschließt die Apparatur, sorgt durch magnetisches Rühren für dauernde Umwälzung der Lösung und belichtet unter Wasserkühlung 18 h mit einem Quecksilberhochdruckbrenner (Hanau, TQ 150) durch ein Solidexfilter. Nach Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak. lassen sich 1H -NMR-spektroskopisch 75 mg (15%) **1**, 95 mg (19%) *cis*-Stilben, 90 mg (18%) Phenanthren und 283 mg (47%) **16** nachweisen. **16** wird durch fraktionierte Kurzwegdestillation i. Vak. ($5 \cdot 10^{-4}$ Torr, Badtemp. 60 °C) gereinigt.

Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Stilben (**1**): Eine Lösung von 100 mg Stilben in 25 ml Dichlormethan wird durch 10 min Einleiten mit Chlorwasserstoff gesättigt und 12 h bei

25 – 30 °C gehalten. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wird quantitativ *trans*-Stilben zurückgewonnen (¹H-NMR-Nachweis).

CAS-Registry-Nummern

1: 103-30-0 / 2 (X = H): 58-02-2 / 2a: 10381-82-5 / 2b: 4921-49-7 / 2c: 577-66-2 / 2d: 569-34-6 / 2e: 6287-57-6 / 2f: 5436-38-4 / 3a: 99765-02-3 / 3b: 99765-08-9 / 3c: 99765-15-8 / 3d: 99765-16-9 / 3e: 99765-17-0 / 4a: 99827-37-9 / 4b: 99827-38-0 / 4c: 99827-39-1 / 4d: 99827-40-4 / 4e: 99827-41-5 / 5a (Isomeres 1): 99765-03-4 / 5a (Isomeres 2): 99765-04-5 / 5b (Isomeres 1): 99765-09-0 / 5b (Isomeres 2): 99765-10-3 / (Z)-6: 99765-11-4 / 7: 99765-05-6 / 8: 99765-06-7 / 9: 99765-07-8 / 11: 99765-13-6 / 12: 99765-14-7 / 13: 99765-12-5 / 14: 615-20-3 / 15: 79246-64-3 / 16: 4714-14-1 / (E)-17: 77036-87-4 / (Z)-18: 90909-85-6 / 19: 99765-18-1 / *trans*-20: 89813-69-4 / *trans*-20b: 99765-19-2 / 21: 136-95-8 / 22: 99765-20-5 / 23: 120-75-2 / HCl: 7647-01-0

- 1) G. Kaupp und H.-W. Grüter, Angew. Chem. **92**, 735 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 714 (1980).
- 2) G. Kaupp und H.-W. Grüter, Chem. Ber. **114**, 2894 (1981).
- 3) 2-Phenylbenzothiazol addiert photochemisch Alkene und elektronenreiche Alkine unter Insertion in Ringbindungen: M. Sindler-Kulyk und D. C. Neckers, J. Org. Chem. **48**, 1275 (1983).
- 4) G. Kaupp, H.-W. Grüter und E. Teufel, Chem. Ber. **116**, 630 (1983), und dort zitierte Literatur.
- 5) G. Kaupp und M. Stark, Chem. Ber. **114**, 2217 (1981), und dort zitierte Literatur.
- 6) E. Yoshitomi, J. Pharm. Soc. Jpn. **50**, 3 (1924) [Z. 1924 II, 1593].
- 7) E. Fischer, Liebigs Ann. Chem. **215**, 253 (1882).
- 8) G. Kaupp in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. IV/5a, S. 326 ff., Thieme, Stuttgart 1975.
- 9) R. C. Huston und W. F. Allen, J. Am. Chem. Soc. **56**, 1356 (1934).
- 10) L. M. Long, J. Am. Chem. Soc. **69**, 2939 (1947).
- 11) F. F. Blicke und H. C. Godt, J. Am. Chem. Soc. **76**, 2835 (1954).
- 12) 12a) G. Kaupp, Chem. Ber. **118**, 4271 (1985). – 12b) G. Kaupp, Chem. Ber. **117**, 1643 (1984).
- 13) Parke, Davis and Co. (Erf. D. Schweiss und L. M. Long), Ger. Offen. 2, 037, 171 (18. Febr. 1971) [Chem. Abstr. **74**, 100108n (1971)].
- 14) Vgl. 9-Phenylphenanthren: UV (85proz. Methanol): λ_{\max} (log ε) = 250 (sh, 4.73), 257 (4.80), 270 (sh, 4.33), 278 (sh, 4.14), 290 (sh, 4.01), 299 (4.12), 326 (sh, 2.60), 335 (2.56), 343 (2.42), 351 nm (2.48); vgl. die Hauptmaxima bei λ = 255, 298 nm in: Atlas of Spectral Data and Physical Constants for Organic Compounds, Vol. 4, 2. Aufl., S. 68, CRC Press., Cleveland 1975; vgl. B. Tinland, J. Mol. Struct. **2**, 391 (1968).
- 15) M. P. Doyle, B. Siegfried, R. C. Elliott und J. F. Dellaria, J. Org. Chem. **42**, 2431 (1977); E. Wenkert, P. Bakuzis, J. N. Dynak und C. S. Swindell, Synth. Commun. **9**, 11 (1979).
- 16) H. Duddeck, M. Kaiser und A. Levai, Liebigs Ann. Chem. **1985**, 869; A. Levai und H. Duddeck, Pharmazie **38**, 827 (1983).
- 17) 2-Aminobenzothiazole geben (in Ethanol) ein einziges UV-Absorptionsmaximum [z.B. 21: λ_{\max} (log ε) = 263 (4.11)], 3-Alkyl-2,3-dihydro-2-iminobenzothiazole dagegen zwei UV-Absorptionsmaxima [z.B. 1,2-Dihydro-2-imino-3-methylbenzothiazol: λ_{\max} (log ε) = 265 (3.915), 300 nm (3.685)]; J. P. Edisbury, R. F. Hunter und A. D. Scott, J. Chem. Soc. **1948**, 1497.
- 18) 18a) In Gegenwart von Kupfer(I)-chlorid photoaddieren Styrol, Acrylonitril und Fumarsäure-diethylester insertierend an Brombenzol: M. Mitani, M. Nakayama und K. Koyama, Tetrahedron Lett. **1980**, 4457. – 18b) Radikalkettenaddition an Alkene nach Anregung der Halogenkohlenwasserstoffe: H. Dürr in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. IV/5a, S. 628 ff., Thieme, Stuttgart 1975.
- 19) Die Schwerlöslichkeit der überschüssigen Edukte **2** verhinderte die Isolierung von **28b** oder Tieftemperaturstudien.
- 20) Übersicht: H. H. Vogel in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. IV/5a, S. 448 f., Thieme, Stuttgart 1975.