

NMR-UNTERSUCHUNG ZUR KONFORMATION VON DERIVATEN DES 1,4-DIOXENS¹

G. PFUNDT und S. FARID

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

(Received 8 December 1965)

Zusammenfassung—Aus den Grössen der vicinalen Kopplungskonstanten werden die Konformationen der Substituenten am 1,4-Dioxenring¹ des monosubstituierten Phenanthrodioxen-systems ermittelt. Während Phenyl- und Naphthylgruppen fast ausschliesslich äquatorial orientiert sind, liegen bei den Substituenten $R = -SC_6H_5$, $-OC_6H_5$, $-OC_6H_4$ und $-Cl$ Gleichgewichte zwischen den beiden Halbsesselkonformeren vor, wobei die axiale Orientierung in der genannten Reihenfolge zunehmend bevorzugt ist. Die Zuordnung von *cis*- bzw. *trans*-Konfigurationen bei den disubstituierten Dioxenderivaten, die bei der Photoaddition von Phenanthrenchinon an die Olefine: Stilben, 1-Phenylpropen-(1) und β -Äthoxystyrol sowie bei der thermischen Addition von Tetrachlor-*o*-benzoquinon an β -Äthoxystyrol entstehen, wird aufgrund von Kopplungskonstanten und chemischer Verschiebung der vicinalen Ringprotonen getroffen.

Abstract—The conformations of substituents attached to the 1,4-dioxene¹ ring of the monosubstituted phenanthrodioxene system have been established from coupling constants of the vicinal dioxene ring protons. Phenyl and naphthyl are found to be almost exclusively fixed in the equatorial position. With the substituents $R = -SC_6H_5$, $-OC_6H_5$, $-OC_6H_4$ and $-Cl$ the dioxene ring exists in equilibrium between its two half chair conformations, the axial orientation of the substituents being increasingly predominant in this sequence. The assignment of *cis*- and *trans*-configurations to disubstituted phenanthro- and tetrachlorobenzo-dioxene derivatives obtained from photoadditions of 9,10-phenanthrene-quinone to the olefins: stilbene, 1-phenyl-propene-(1), β -ethoxystyrene and from the thermal reaction between tetrachloro-*o*-benzoquinone and β -ethoxystyrene, respectively, is based upon coupling constants and chemical shifts of the vicinal ring protons.

IM Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über Photoreaktionen von *o*-Chinonen mit Olefinen^{2,3}, die u.a. zur Bildung von 1,4-Dioxenderivaten¹ führen (“Schönberg-Reaktion”), war es von Interesse, die Konformationen der Substituenten am Dioxenring zu ermitteln.

Grundsätzlich können einfach ungesättigte Sechsringe in der Halbsessel- oder der Halbbootform vorliegen. Die Interpretation der chemischen, physikalischen und spektroskopischen Eigenschaften dieser Verbindungen ergab jedoch, dass die

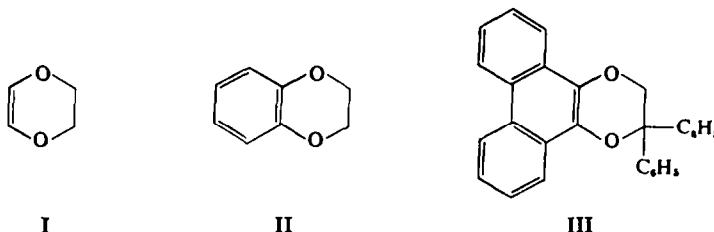
¹ Abweichend von der offiziellen Nomenklatur (z.B. “Dihydrodioxin” für I usw., vgl. Experimenteller Teil) bevorzugen wir bei diesen Betrachtungen die Bezeichnung “Dioxen” [vgl. R. K. Summerbell und L. N. Bauer, *J. Amer. Chem. Soc.* 57, 2364 (1935)] und die davon abgeleitete Nomenklatur, um den einfach ungesättigten Charakter des heterocyclischen Sechsringes hervorzuheben, der das gemeinsame Strukturmerkmal aller von uns untersuchten Verbindungen ist.

² G. Pfundt, Dissertation, Göttingen (1962); G. Pfundt und G. O. Schenck, in J. Hamer: *1,4-Cycloaddition Reactions in Heterocyclic Syntheses*. Academic Press, New York, im Druck.

³ S. Farid, aus der einzureichenden Dissertation (Göttingen 1966); C. H. Krauch, S. Farid und G. O. Schenck, *Chem. Ber.* 98, 3102 (1965).

Halbsesselform in den meisten bisher untersuchten Fällen vorherrscht.⁴ Speziell für 1,4-Dioxenderivate haben Chen und Le Fèvre⁵ kürzlich aufgrund von Dipolmomentmessungen gezeigt, dass der Dioxenring im 2,3-Diphenyl-1,4-dioxen überwiegend in der Halbsesselform vorliegt und dass bei Zimmertemperatur die beiden Halbsesselkonformeren miteinander im Gleichgewicht stehen. Letzteres soll auch für das 2-Methoxycarbonyl-benzo-1,4-dioxen gelten.⁶ Wie weiter unten beschrieben, konnten wir für einige Derivate des Phenanthrodioxens ebenfalls die Halbsesselform eindeutig sicherstellen.

Wir haben zunächst 1,4-Dioxen (I),⁸ Benzo-1,4-dioxen (II)⁹ und das Phenanthro-1,4-dioxenderivat (III)¹⁰ untersucht, in denen beide Halbsesselkonformeren energetisch äquivalent sind. Die NMR-Signale der Methylenprotonen erscheinen bei 37° in CDCl_3 (von I auch noch bei -40°) als scharfe Singulets (bei 5.99; 5.93 bzw. 5.24 τ). Da die Abschirmung der axial (a) und der äquatorial (e) stehenden Protonen verschieden stark sein dürfte,⁷ kann man hieraus auf ein Gleichgewicht zwischen beiden Halbsesselkonformeren schliessen, wobei die beobachteten Signale einem durchschnittlichen Wert der chemischen Verschiebung für die axialen und die äquatorialen Protonen entsprechen.



I

II

III

Bei Dioxenderivaten, deren Halbsesselkonformere energetisch nicht äquivalent sind, kann aus der Grösse der Kopplungskonstanten ermittelt werden, welches der beiden Konformeren überwiegt und ob Substituenten *cis* oder *trans* zueinander orientiert sind. Die vicinalen Kopplungen sind ausser von den C-C-Bindungslängen noch von einer Anzahl weiterer Faktoren abhängig.¹¹ Karplus¹² hat ihre Abhängigkeit von dem Winkel ϕ zwischen den Ebenen H—C—C' und C—C'—H theoretisch abgeleitet. Sie nehmen ferner mit zunehmender Elektronegativität der Substituenten

⁴ E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal und G. A. Morrison, *Conformational Analysis*. Interscience, New York (1965).

⁵ C.-Y. Chen und R. J. W. Le Fèvre, *J. Chem. Soc.* 558 (1965).

⁶ A. R. Katritzky, A. M. Monro, G. W. H. Potter, R. E. Reavill und M. J. Sewell, *Chemical Communications* 58 (1965).

⁷ NMR-Messungen bei -90° zeigen, dass die axialen und äquatorialen Protonen des Cyclohexans um etwa 27 Hz verschieden abgeschirmt sind [F. R. Jensen, D. S. Noyce, C. H. Sederholm und A. J. Berlin, *J. Amer. Chem. Soc.* 82, 1256 (1960); N. Muller und W. C. Tosch, in J. R. Ferraro und J. S. Ziomek: *Developments in Applied Chemistry* Vol. 2; S. 98. Plenum Press, New York (1963); siehe auch 44b und 44c].

⁸ Dargestellt nach: R. K. Summerbell und R. R. Umhoefer, *J. Amer. Chem. Soc.* 61, 3019 (1939).

⁹ Dargestellt nach: L. Gattermann, *Liebigs Ann.* 357, 373 (1907).

¹⁰ A. Schönberg und A. Mustafa, *J. Chem. Soc.* 387 (1944).

¹¹ M. Karplus, *J. Amer. Chem. Soc.* 85, 2870 (1963).

¹² M. Karplus, *J. Chem. Phys.* 30, 11 (1959).

ab¹³⁻²⁰ und sind ausserdem von deren sterischer Anordnung abhängig.²¹ Darüberhinaus sollen noch andersartige, bisher unbekannte Faktoren von Einfluss sein.^{22,23}

In gesättigten Sechsringen beträgt der Winkel ϕ bei 1,2-diaxialen Protonen 180°, bei 1,2-diäquatorialen und bei axial-äquatorial orientierten Protonen dagegen 60°. Wie Abb. 1 zeigt, gilt dieses auch für die Protonen an den C-Atomen 2 und 3 des ungesättigten 1,4-Dioxenringes, der Gegenstand dieser Untersuchung ist.

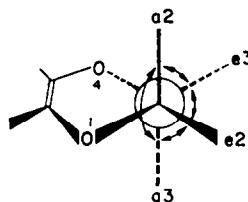


ABB. 1.

Die beobachteten Werte für die Kopplungen solcher Protonen stimmen mehr oder weniger mit den von der Karplusschen Theorie geforderten überein. J_{aa} wird um etwa 11 Hz, J_{ae} und J_{ee} um etwa 3 Hz gefunden.²⁴ Liegt ein Gleichgewicht vor, in dem sich beide Konformeren schnell genug ineinander umwandeln, so nehmen die beobachteten Kopplungskonstanten einen durchschnittlichen Wert aus den entsprechenden Kopplungen in den beiden reinen Konformeren an.

Monosubstituierte Phenanthrodioxene

Bei den monosubstituierten Phenanthrodioxenen (IV), die bei der Photoaddition von Phenanthrenchinon an Vinylverbindungen gebildet werden, zeigen die Protonen am Dioxenring ABX-Spektren, die nach Bernstein *et al.*²⁵ bzw. Abraham und Bernstein²⁶ analysiert wurden. Es ergab sich folgendes Bild (s. Tab. 1):

Das Spektrum von IVa ist zwischen 20° und 75° von der Temperatur nur sehr wenig abhängig. Die vicinalen Kopplungskonstanten J_{AX} und J_{BX} betragen (in C₆D₆) 2.2 bzw. 8.5 Hz. Der Wert von 8.5 Hz entspricht einer aa-Kopplung. Eine solche ist nur bei der Form B zu erwarten. Der Wert von 2.2 Hz entspricht demnach einer ae-Kopplung. Ähnliche Kopplungskonstanten findet man bei IVb. Der Phenyl- bzw. Naphthylsubstituent ist also überwiegend äquatorial orientiert.

¹³ C. N. Banwell und N. Sheppard, *Mol. Phys.* **3**, 351 (1960).

¹⁴ J. S. Waugh und S. Castellano, *J. Chem. Phys.* **35**, 1900 (1961).

¹⁵ T. Schaefer, *Canad. J. Chem.* **40**, 1 (1962).

¹⁶ K. L. Williamson, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 516 (1963).

¹⁷ P. Laszlo und P. v. R. Schleyer, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 2709 (1963).

¹⁸ R. J. Abraham und K. G. R. Pachler, *Mol. Phys.* **7**, 165 (1964).

¹⁹ K. L. Williamson, C. A. Lanford und C. R. Nicholson, *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 762 (1964).

²⁰ T. Schaefer, F. Hruska und G. Kotowycz, *Canad. J. Chem.* **43**, 75 (1965).

²¹ H. Booth, *Tetrahedron Letters* 411 (1965).

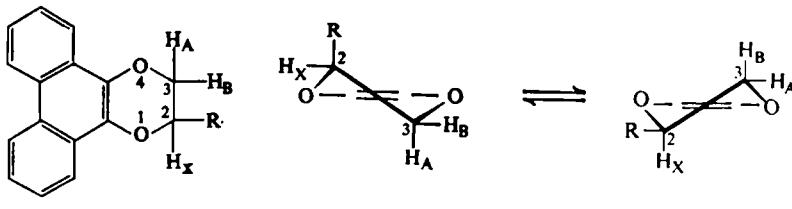
²² W. B. Smith und B. A. Shoulders, *J. Phys. Chem.* **69**, 579 (1965).

²³ R. J. Abraham, *J. Chem. Soc.* 256 (1965).

²⁴ A. C. Huitric, J. B. Carr, W. F. Trager und B. J. Nist, *Tetrahedron* **19**, 2145 (1963).

²⁵ H. J. Bernstein, J. A. Pople und W. G. Schneider, *Canad. J. Chem.* **35**, 65 (1957).

²⁶ R. J. Abraham und H. J. Bernstein, *Canad. J. Chem.* **39**, 216 (1961).

TABELLE 1. NMR-DATEN FÜR DIE MONOSUBSTITUIERTEN PHENANTHRODIOXENE IV a-f (IN C₆D₆)

R	Verb. Nr.	Temp.	J _{AX} ^b	J _{BX} ^c	J _{AB}	Δν _{AB} ^d	α ^e
—C ₆ H ₅	IVa ¹⁰	20°	2.2 _s	8.5 _s	10.8	+18.0	~0
		75°	2.2 _s	8.4 _s	10.9	+17.8	
		37° ^a	2.4	8.4	11.2	+25.9	
α-C ₁₀ H ₇	IVb ²⁷	37° ^a	2.3	8.6	11.4	+32.0	~0
—SC ₆ H ₅	IVc ²⁷	10°	2.2	4.6	10.7	+4.8	~0.6
		75°	2.4	5.3	10.9	+8.4	
—OC ₆ H ₅	IVd ²⁸	10°	1.6 _s	2.8	10.6	-12.0	~0.7 _s
		75°	1.8	3.4	10.7	-6.0	
—OC ₆ H ₅	IVe ²⁸	10°	1.6 _s	2.6 _s	10.8	-19.8	~0.8
		37°	1.7	2.9	10.9	-17.3	
		75°	1.8	3.2	11.0	-13.9 _s	
—Cl	IVf ²⁷	20°	1.5	1.6	11.4	-12.8	0.9-1.0
		37°	1.5 _s	1.6 _s	11.4	-11.7	
		75°	1.5 _s	1.8	11.4	-10.5	

^a in CDCl₃.^b J_{AX} = α(J_{eees}) + (1 - α)(J_{aaes}).^c J_{BX} = α(J_{eeses}) + (1 - α)(J_{aaes}).

^d α ist der Anteil an Konformeren A, berechnet aus obiger Gleichung für J_{BX}. Die Werte für J_{aa} und J_{ee} wurden aus den eigenen Messungen und anhand von Vergleichsmaterial aus der Literatur abgeschätzt.

^e Δν_{AB} hat positives Vorzeichen, wenn das Signal von H_A bei niedrigerer Feldstärke liegt als das von H_B.

Da die Elektronegativitäten von Schwefel und Kohlenstoff sich nur wenig von einander unterscheiden^{28,29}, kann angenommen werden, dass J_{aa} bei IVc—ähnlich wie bei IVa und IVb—um 8 Hz liegt.³⁰ Für J_{ee} ist ein Wert von ca. 2 Hz zu erwarten. Die Kopplungskonstanten J_{AX} und J_{BX} betragen bei 10° 2.2 Hz bzw. 4.6 Hz. Daraus folgt, dass ein Gleichgewicht mit vergleichbarer Beteiligung der Konformeren A und B vorliegt. Bei Erhöhung der Temperatur auf 75° nimmt J_{BX} um 0.7 Hz zu, was auf eine Verschiebung des Gleichgewichtes um etwas mehr als 10% zugunsten von B schliessen lässt.

²⁷ C. H. Krauch, S. Farid und D. Hess, *Chem. Ber.*, im Druck.²⁸ M. L. Huggins, *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 4123 (1953).²⁹ J. R. Cavanaugh und B. P. Dailey, *J. Chem. Phys.* **34**, 1099 (1961).³⁰ In einer Reihe von substituierten Äthanen wurden nahezu gleiche vicinale Kopplungskonstantenbei den Systemen CH₃—CH₂—C— und CH₃—CH₂—S— gefunden.¹⁸

Die Auswertung der bei 10° gemessenen Spektren von IVd und IVe ergibt für die vicinalen Kopplungskonstanten 1·6 Hz und 2·6 Hz bzw. 1·6 Hz und 2·8 Hz. Sie entsprechen ae- bzw. ee \rightleftharpoons aa-Kopplungen (wobei ee überwiegt) und zeigen damit, dass das Konformere *A*—d.h. die axiale Orientierung der Substituenten—vorherrscht. Die Spektren sind ebenfalls temperaturabhängig: beim Übergang auf 75° nimmt J_{BX} um 0·6 Hz zu, was einer Verschiebung des Gleichgewichtes *A* \rightleftharpoons *B* um etwa 10% zugunsten von *B* entspricht. Die Zunahme von J_{AX} in IVc-e um ca. 0·2 Hz infolge der Temperaturerhöhung kann—falls der Unterschied von 0·2 Hz nicht durch die Ungenauigkeit des verwendeten Analysenverfahrens^{25,26} für $\Delta\nu_{AB} \approx J_{AB}$ vorgetäuscht

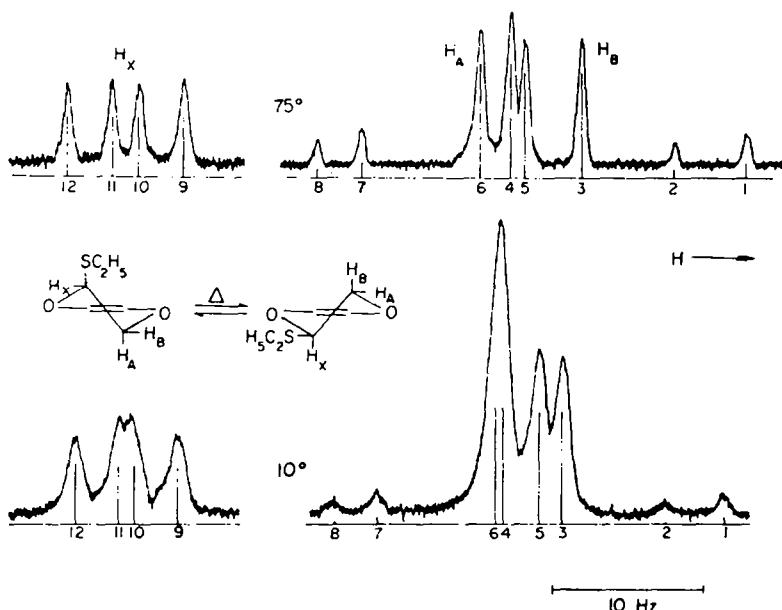


ABB. 2. NMR-Signale des ABX-Systems der Protonen am Dioxenring von IVc bei 10° und bei 75° in C_6D_6 , sowie mit den Daten von Tabelle 1 nach²⁸ berechnete Werte.

wird—auf den Unterschied zwischen J_{e2a3} und J_{a2e3} zurückgeführt werden. Nach Beobachtungen von Booth²¹ ist nämlich der Einfluss elektronegativer Substituenten auf die Kopplung am stärksten, wenn der Substituent *trans* und in der gleichen Ebene mit dem betreffenden Proton angeordnet ist. Demnach ist zu erwarten, dass die ae-Kopplungskonstante in der Konformation *A* kleiner ist als die in der Konformation *B*.

In IVf betragen J_{AX} und J_{BX} bei 20° 1·5 bzw. 1·6 Hz. Auch diese Verbindung liegt also ganz überwiegend in der Konformation *A*—mit axialer Orientierung des Chloratoms—vor. Bei Erhöhung der Temperatur auf 75° nimmt J_{AX} um ca. 0·2 Hz zu. Der Anteil des Konformeren *B* wächst demnach nur um etwa 3%.

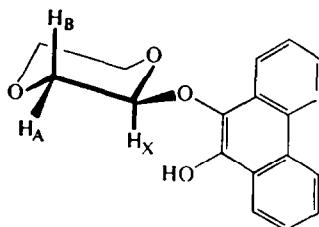
Dass *beide* vicinalen Kopplungskonstanten J_{AX} und J_{BX} in den Verbindungen IVd-f zwischen 1·5 und 2·8 Hz liegen, kann als Beweis dafür gelten, dass der Dioxenring tatsächlich in der Halbsesselform vorliegt; bei einer Halbbootform müsste J_{AX} nämlich—aufgrund der Karplus-Gleichung¹² ($\phi = 0^\circ$ bzw. 120°) und unter Berücksichtigung des Substituenteneinflusses—etwa um den Faktor 3–4 grösser sein als J_{BX} .

Analoge bevorzugte Orientierungen der betreffenden Substituenten wurden für

1,4-Dioxanderivate von Altona³¹ sowie von Evans und Lord³² und für 1,3-Dioxanderivate von Samitov und Aminova³³ beschrieben. Zur Ergänzung dieser Befunde haben wir das NMR-Spektrum der Verbindung V³⁴ aufgenommen. Es zeigt zwischen 0° und 55° fast keine Veränderung. Das deutet darauf hin, dass in diesem Temperaturintervall praktisch nur eines der beiden Konformeren vorliegt. Die Analyse des Spektrums ergibt:

$$|J_{AX}| = 2.3 \text{ Hz}; |J_{BX}| = 6.7 \text{ Hz}; |J_{AB}| = 11.8 \text{ Hz}; \Delta\nu_{AB} = 18.8 \text{ Hz}.$$

Demnach liegt hier der Substituent $-\text{O}-\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}$ äquatorial vor.³⁵ Diese Orientierung ist jedoch im Hinblick auf die Raumerfüllung des Phenanthrenrestes zu erwarten.



Disubstituierte Phenanthro- und Tetrachlorobenzo-dioxene

Bei der Addition von *o*-Chinonen an 1,2-disubstituierte Olefine sind zwei isomere 1,4-Dioxenderivate mit *cis*- bzw. *trans*-Konfiguration zu erwarten. Zunächst war kein Beispiel bekannt, wo beide Isomeren isoliert wurden. Eine genauere Untersuchung der z.T. bereits früher beschriebenen Photoadditionen von Phenanthrenchinon an die Olefine: 1-Phenylpropen-(1), β -Äthoxystyrol und Stilben¹⁰ lieferte jedoch tatsächlich jeweils zwei Isomere (VIa-c und VIIa-c), die voneinander getrennt werden konnten. Bei der Überprüfung der thermischen Reaktion zwischen Tetrachlor-*o*-benzochinon und β -Äthoxystyrol³⁶ fanden wir, dass auch bei Verwendung von reinem *cis*-Olefin zwei isomere 1:1-Addukte (VIII und IX) entstehen.

Bei der zuletzt genannten—thermischen—Reaktion beträgt das Isomerenverhältnis *cis/trans*-Addukt etwa 1:1, wenn man äquimolare Mengen der Reaktionspartner in benzolischer Lösung umsetzt und nähert sich einem Verhältnis von 4:1 bei Durchführung der Reaktion ohne Lösungsmittel miteinander Überschuss an Olefin.

In den *cis*-Addukten liegt ein Substituent axial, der andere äquatorial vor. Die Ringprotonen von VIa und VIb müssen demnach eine ae-Kopplung (ca. 2 Hz) aufweisen. Bei den *trans*-Isomeren VIIa und VIIb liegen die Substituenten entweder

³¹ C. Altona, Dissertation, Universität Leiden (1964).

³² M. J. Evans und E. B. Lord, *Abstracts of Papers presented to the 8th European Congress on Molecular Spectroscopy*. Copenhagen (1965).

³³ Y. Y. Samitov und R. M. Aminova, *J. Structural Chem.* 5, 189 (1964).

³⁴ Diese Verbindung wurde von M. B. Rubin, *J. Org. Chem.* 28, 1949 (1963) sowie von I.-M. Hartmann, Dissertation, Universität Göttingen (1964), beschrieben.

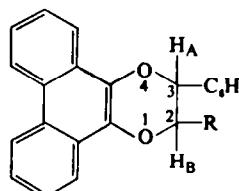
³⁵ Aus dem C¹³-H Spektrum von Dioxan wurden die Kopplungskonstanten J_{aa} und J_{ae} zu 9.4 bzw. 2.7 Hz ermittelt [A. D. Cohen, N. Sheppard und J. J. Turner, *Proc. Chem. Soc.* 118 (1958)]. Nach anderen Angaben³⁶ sollen sie 10.2 bzw. 2.8 Hz betragen. Die für V gefundenen Werte sind infolge der größeren Elektronegativität des Sauerstoffs erwartungsgemäß kleiner.

³⁶ L. Horner und H. Merz, *Liebigs Ann.* 570, 89 (1950).

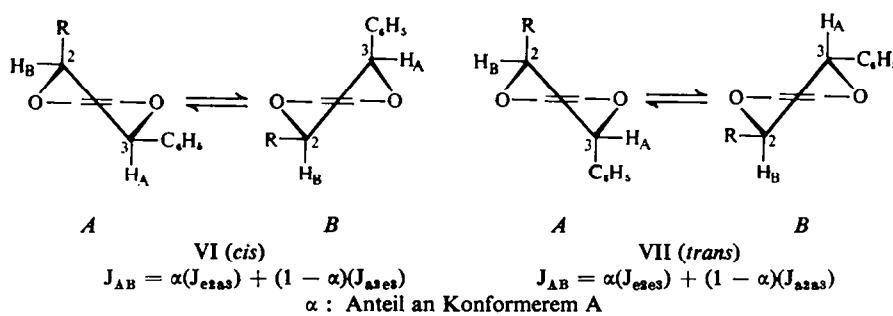
beide axial (Konformation *A* mit ee-Kopplung, ebenfalls ca. 2 Hz) oder beide äquatorial (Konformation *B* mit aa-Kopplung, ca. 8 Hz). Liegt das *trans*-Isomere ganz oder zum Teil in der Form *B* vor, so wird J_{AB} entsprechend grösser als bei dem *cis*-Isomeren.

Die NMR-Spektren der nichtaromatischen Protonen in den beiden stereoisomeren Addukten aus Phenanthrenchinon und 1-Phenylpropen-(1) (VIa bzw. VIIa) stellen ABX_3 -Systeme dar, in denen J_{AB} zu 2·3 bzw. 7·7 Hz ermittelt wurde. Nach dem oben Gesagten kommt den Addukten also die *cis*- (VIa) bzw. die *trans*-Konfiguration (VIIa) zu. Aus der Kopplungskonstanten von 7·7 Hz in VIIa (aa-Kopplung), die zwischen 10° und 75° unverändert bleibt, ist zu schliessen, dass die Verbindung in diesem Temperaturintervall praktisch in der Konformation *B* fixiert ist.

TABELLE 2. NMR-DATEN FÜR DIE DISUBSTITUIERTE PHENANTHRODIOXENE
VIa-b UND VIIa-b



VI, VII



R	Verb. Nr.					
		Lsgm.	Temp.	$ J_{AX} $	$ J_{BX} $	$\Delta\nu_{AB}^a$
—CH ₃ (X)	VIa (<i>cis</i>)	CDCl ₃	37°	2·4	6·5	+35·5
	VIIa (<i>trans</i>)	C ₆ D ₆	10°	7·5	6·0	+26·2
		C ₆ D ₆	75°	7·5	6·0	+28·1
		CDCl ₃	37°	7·7	6·2	+33·1
—OC ₂ H ₅	VIb (<i>cis</i>)	CDCl ₃	37°	1·4	—	-16·9
	VIIb (<i>trans</i>)	CDCl ₃	0°	4·1	—	-4·5
		CDCl ₃	37°	4·3	—	-5·8
		CDCl ₃	55°	4·5	—	-7·1

^a $\Delta\nu_{AB}$ hat positives Vorzeichen, wenn das Signal von H_A bei niedrigerer Feldstärke liegt als das von H_B.

Bei der Photoreaktion von Phenanthrenchinon mit *cis*-Äthoxystyrol wurde ein kristallines 1:1-Addukt vom Schmp. 145–147° isoliert. Ein zweites Addukt konnte bisher nur in farbloser, hochviskoser Form erhalten werden.

Das NMR-Spektrum des kristallinen Addukts zeigt eine Kopplungskonstante J_{AB} von 4·3 Hz, also einen mittleren Wert zwischen ee- und aa-Kopplung (vgl. Abb. 3). Nach dem oben Gesagten muss es sich demnach um das *trans*-Addukt unter vergleichbarer Beteiligung der beiden Konformeren *A* und *B* handeln. Messungen bei

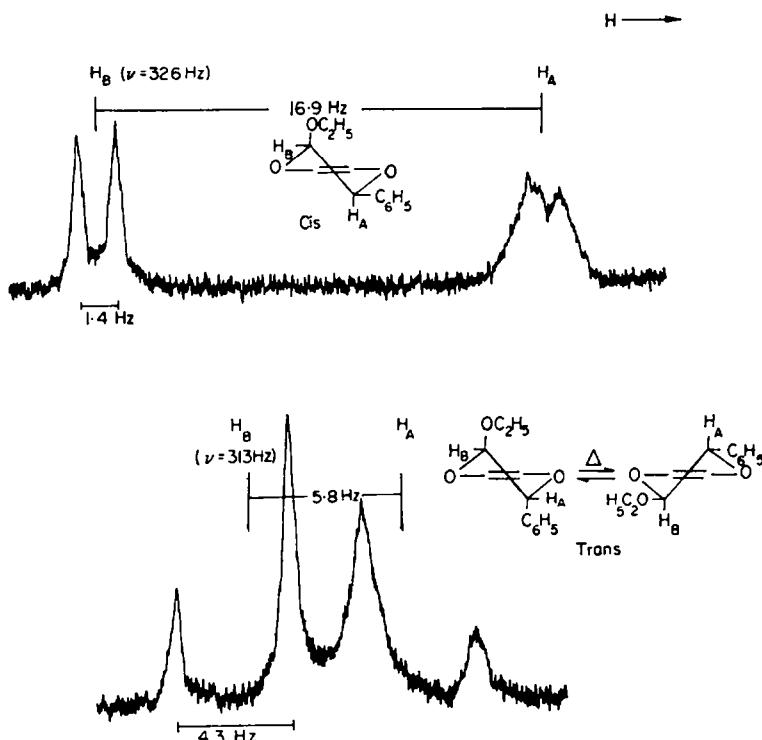


ABB. 3. NMR-Signale des AB-Systems der Protonen am Dioxenring von VIb (oben) und VIIb (unten) bei 37° in $CDCl_3$: Verbreiterung der H_A -Signale infolge Fernkopplungen mit den Protonen des Phenylsubstituenten.

0° und bei 55° in $CDCl_3$ zeigten, dass der Anteil an *B* mit der Temperatur zunimmt.

Bei der hochviskosen Substanz findet man J_{AB} zu 1·4 Hz, was einer ae-Kopplung entspricht (vgl. Abb. 3). Demnach handelt es sich eindeutig um das *cis*-Addukt. Es ist anzunehmen, dass bei diesem die Phenylgruppe äquatorial und die Äthoxygruppe axial orientiert ist (Konformation *A*). Diese Annahme stützt sich auf die bevorzugten Orientierungen der betreffenden Gruppen an den monosubstituierten Phenanthren-dioxenen IVa und IVd (siehe oben).

Bei den mit Tetrachlor-*o*-chinon entstehenden stereoisomeren Addukten VIII und IX findet man entsprechende Werte: $J_{AB} = 1.5$ Hz (*cis*-Addukt) bzw. 4·0 Hz (*trans*-Addukt).

Im Falle der stereoisomeren Addukte VIc und VIIc, die bei der Belichtung von Phenanthrenchinon mit (*cis*- oder *trans*-) Stilben entstehen, sind die beiden Protonen am Dioxenring äquivalent, so dass eine Zuordnung nach dem oben beschriebenen Verfahren nicht möglich ist. Hier hilft jedoch folgende Regelmässigkeit weiter: Curtin *et al.*³⁷ stellten bei 1,2-Diphenylcycloalkanen fest, dass das Signal eines Protons, das *cis* zu einer benachbarten Phenylgruppe steht, bei höheren Feldstärken zu finden ist als das Signal eines *trans* zur Phenylgruppe orientierten Protons. Die gleiche Tendenz zeigt sich, wenn man die von Huitric *et al.*²⁴ an phenylsubstituierten Cyclohexanderivaten gemessenen Werte unter diesem Gesichtspunkt auswertet. Eine entsprechende Zuordnung publizierten Clark-Lewis *et al.*³⁸ für 3-substituierte Flavanderivate.

Diese Regelmässigkeit gilt auch speziell für die von uns untersuchten Dioxenderivate, wie sich aus folgender Tabelle ergibt:

TABELLE 3. LAGE DER NMR-SIGNALER FÜR PROTONEN AM DIOXENRING *cis* BZW. *trans* ZUR PHENYLGRUPPE

Verb. Nr.	ν_H^*		$\Delta\nu$ (Hz)
	H <i>cis</i> zu C ₆ H ₅	H <i>trans</i> zu C ₆ H ₅	
IVa	246	272	26
VIIa	—	287	
VIIa	253	—	34
VIIb	—	326	
VIIb	313	—	13
VIII	—	325	
IX	319	—	6
<hr/>			
VIc	—	342	
VIIc	308	—	34

* in Hz, TMS = 0, gemessen bei 60 MHz in 10–proz. CDCl₃-Lsg.

Wertet man auf dieser Basis die NMR-Spektren der beiden stereoisomeren Addukte Phenanthrenchinon-Stilben aus, so ergibt sich die in Tabelle 3 getroffene Zuordnung: im *trans*-Isomeren stehen H-Atome und Phenylgruppen *cis* zueinander. Dementsprechend muss das Signal bei höherem Feld erscheinen als beim *cis*-Addukt, in welchem sie *trans* zueinander orientiert sind.

Zum gleichen Ergebnis führt auch folgender Weg: bei Sechsringen konnte an

³⁷ D. Y. Curtin, H. Gruen and B. A. Shoulders, *Chem. & Ind.* 1205 (1958).

³⁸ J. W. Clark-Lewis, L. M. Jackman und T. M. Spotswood, *Austral. J. Chem.* 17, 632 (1964).

mehreren Beispielen gezeigt werden,³⁹⁻⁴⁴ dass das Signal der axialen Protonen bei höheren Feldern erscheint als das Signal der äquatorialen Protonen. Dieses gilt auch für die eindeutig zugeordneten Phenanthrodioxene (Tab. 1) und für das Dioxanderivat V.

Wegen der bevorzugt äquatorialen Orientierung von Phenylgruppen werden die beiden Wasserstoffatome am Dioxenring im *trans*-Addukt Phenanthrenchinon—Stilben axial vorliegen. Demnach sollte das Signal dieser Protonen bei höherer Feldstärke zu finden sein als das der entsprechenden Protonen beim *cis*-Addukt, wo man einen durchschnittlichen Wert der chemischen Verschiebung axialer und äquatorialer Protonen beobachtet. Auch nach dieser Betrachtungsweise gelangt man demnach zu der in Tabelle 3 getroffenen Zuordnung.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Kernresonanzspektren wurden mit einem Varian A-60 Spektrometer in CDCl_3 oder C_6D_6 mit Tetramethylsilan als innerem Standard, die UV-Spektren mit einem modifizierten Modell Beckman DK-2 und die IR-Spektren mit einem gemeinsam mit der Fa. S. Brückl, München, entwickelten Gitterspektralphotometer aufgenommen. Die Schmelzpunkte wurden auf einem Kofler-Heiztischmikroskop ermittelt und sind nicht korrigiert.

Die photochemische Darstellung der Additionsprodukte erfolgte in wassergekühlten Tauchlampenapparaturen⁴⁵ aus Solidexglas unter Verwendung des Quecksilber-Hochdruckbrenners Philips HPK 125 W.

Darstellung der "Schönberg-Addukte" Phenanthrenchinon-Olefin

*Allgemeine Vorschrift.*³ 2 g Phenanthrenchinon (ca. 0.01 Mol; PQ) und ca. 0.03 Mol der olefinischen Komponente werden in ca. 200 ml Benzol (p.a. Merck) unter Durchmischung mittels eines Magnetrührers in einer Argonatmosphäre belichtet. Die Belichtungszeiten schwanken zwischen 1 und 6 Stunden. Sie werden etwa doppelt so lange bemessen, wie zum Verschwinden des suspendierten Chinons erforderlich ist. Nach Beendigung der Reaktion wird die Lösung unter vermindertem Druck bis auf ca. 15 ml eingeengt und wie unten im einzelnen beschrieben chromatographiert. Dabei bleiben etwas unverbrauchtes Chinon und sonstige gefärbte Verunreinigungen am Kopf der Säule zurück, während zunächst die überschüssigen Olefine und anschliessend die farblosen Addukte eluiert werden. Letztere sind durch ihre blaue Fluoreszenz (Maximum um 25,000/cm in Benzol), eine charakteristische Schwingungsstruktur (mit $\Delta\nu = 1400/\text{cm}$, 1. Maximum um 27000/cm) und eine auffallend starke $\text{C}=\text{C}$ -Bande zwischen 1630/cm und 1650/cm leicht zu identifizieren^{3,11}. Sie zeigen ferner charakteristische NMR-Signale, zentriert um 1.47, die den Protonen in 4- und 5-Stellung am Phenanthrengerüst zuzuordnen sind. Ähnlich liegen die entsprechenden Protonensignale von Phenanthren.^{39,46}

2-Methyl-3-phenyl-2,3-dihydrophenanthro [9,10-b]-1,4-dioxin (cis- und trans-Form VIa bzw. VIIa)

Nach 2-stündiger Belichtung von PQ mit gaschromatographisch reinem *trans*-1-Phenylpropen(1)⁴⁷ und Abziehen des Lösungsmittels zeigte das NMR-Spektrum des Rückstandes Signale der

³⁹ J. A. Pople, W. G. Schneider und H. J. Bernstein, *High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance*, McGraw-Hill, New York (1959).

⁴⁰ R. U. Lemieux, R. K. Kulnig, H. J. Bernstein und W. G. Schneider, *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 6098 (1958).

⁴¹ A. Novak und E. Whalley, *Canad. J. Chem.* **36**, 1116 (1958).

⁴² L. W. Reeves und K. O. Strømme, *Canad. J. Chem.* **38**, 1241 (1960).

⁴³ E. A. Allan, E. Premuzic und L. W. Reeves, *Canad. J. Chem.* **41**, 204 (1963).

⁴⁴ ^a J. D. Roberts, *Angew. Chem.* **75**, 20 (1963); ^b E. L. Eliel, *Ibid.* **77**, 748 (1965); ^c H. Feltkamp und N. C. Franklin, *Ibid.* **77**, 798 (1965).

⁴⁵ G. O. Schenck, *Dechema-Monographien* **24**, 105 (1955).

⁴⁶ H. J. Bernstein, W. G. Schneider und J. A. Pople, *Proc. Roy. Soc. A* **236**, 515 (1956); N. Jonathan, S. Gordon und B. P. Dailey, *J. Chem. Phys.* **36**, 2443 (1962); T. J. Batterham, L. Tsai und H. Ziffer, *Austral. J. Chem.* **17**, 163 (1964).

⁴⁷ Das Phenylpropen, $K_{p_{45}} = 92^\circ$ wurde durch Grignard-Reaktion von Äthylmagnesiumbromid mit Benzaldehyd und anschliessende Dehydratisierung des 1-Phenylpropenols dargestellt.

Addukte VIIa und VIIa sowie die der beiden isomeren Olefine.⁴⁸ Chromatographie an Al_2O_3 -Benzol lieferte 1·63 g (52% d.Th.) farblose Kristalle des Gemisches VIIa + VIIa. ($\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (326·4) Ber: C, 84·64; H, 5·56; Gef: C, 84·52; H, 5·60%). Nach dem NMR-Spektrum ist das Mengenverhältnis VIIa:VIIa = 1:5·5. Durch mehrfache fraktionierte Kristallisation aus Äthanol konnte das Gemisch in VIIa, Schmp. 146–148°, und VIIa, Schmp. 174°, aufgetrennt werden.

2-Äthoxy-3-phenyl-2,3-dihydrophenanthro[9.10-b]-1,4-dioxin (cis- und trans-Form VIb bzw. VIIb)

Durch Belichtung (90 min) von PQ mit gaschromatographisch gereinigtem *cis*-Äthoxystyrol⁴⁹ erhält man ein Reaktionsgemisch, das nach NMR-Spektrum neben fast gleichen Mengen von VIb und VIIb die isomeren Olefine etwa im Mengenverhältnis 1:1 enthält (olefinische Protonen *cis*-Isomeres: 3·9 τ und 4·85 τ ; $J = \sim 7$ Hz; *trans*-Isomeres: 3·08 τ und 4·22 τ ; $J = \sim 13$ Hz). Chromatographie an Al_2O_3 mit Cyclohexan–Petroläther lieferte eine mit VIb angereicherte Fraktion. Beim weiteren Eluieren mit Benzol erhielt man VIIb, farblose Kristalle vom Schmp. 145–147° (aus Äthanol). ($\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (356·4) Ber: C, 80·88; H, 5·66; Gef: C, 80·73; H, 5·79%). Die ersten Fraktionen ergaben durch nochmalige Chromatographie an Florisil mit Cyclohexan VIb als farbloses Öl, das bisher nicht kristallin erhalten werden konnte. ($\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (356·4) Ber: C, 80·88; H, 5·66; Gef: C, 81·29; H, 5·74%: Die Gesamtausbeute an VIb und VIIb betrug ca. 80% d.Th.

2,3-Diphenyl-2,3-dihydrophenanthro[9.10-b]-1,4-dioxin (cis- und trans-Form VIc bzw. VIIc)

Durch Belichtung von PQ (a) mit *cis*-Stilben und (b) mit *trans*-Stilben. Beim Einengen des Reaktionsgemisches fällt ein Teil des *trans*-Adduktes (VIIc) aus und wird abfiltriert. Die Mutterlauge wird an Al_2O_3 (Woelm, neutral, Akt. 1) mit Cyclohexan chromatographiert. Die ersten Fraktionen enthalten beide isomeren Stilbene. *trans*-Stilben (Mischschmp., Spektren) wird hieraus durch Kristallisation aus Äthanol rein erhalten, *cis*-Stilben aus der Mutterlauge durch Mikrodestillation gewonnen. Die weiteren Eluatfraktionen enthalten beide isomeren Addukte. ($\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (388·4) Ber: C, 86·57; H, 5·19; Gef: C, 86·65; H, 5·30%). Sie lassen sich aufgrund der geringeren Löslichkeit der *trans*-Form durch wiederholte fraktionierte Kristallisation aus Benzol–Äthanol (1:1) rein erhalten. Ihre IR-Spektren sind bis auf ein Bandentriplett um 1100/cm identisch. Beim *cis*-Addukt (VIc), Schmp. 166–168°, liegen die Banden dieser Gruppe bei 1072, 1091 und 1114 cm^{-1} , beim *trans*-Addukt (VIIc), Schmp. 257–260°, liegen sie bei 1073, 1086 und 1113 cm^{-1} . Ausbeuten: 1·5 g (40%) VIc; 1·6 g (43%) VIIc (Ansatz mit *trans*-Stilben); 1·1 g (30%) VIc; 1·5 g (40%) VIIc (Ansatz mit *cis*-Stilben).

2-Äthoxy-5,6,7,8-tetrachlor-3-phenyl-2,3-dihydrobenzo[b]-1,4-dioxin⁵⁰ (cis- und trans-Konfiguration VIII bzw. IX)

(a) Eine Lösung von jeweils 2 mMol Tetrachlor-*o*-chinon (492 mg) und *cis*- β -Äthoxystyrol (296 mg) in 4 ml Benzol wurde eine Woche bei Zimmertemperatur im Dunkeln stehengelassen. Das NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches zeigte danach die Protonensignale von VIII und IX im Flächenverhältnis von ca. 1:1.

(b) Eine Mischung von Tetrachlor-*o*-chinon (492 mg = 2 mMol) und *cis*- β -Äthoxystyrol (740 mg = 5 mMol) liessen wir wie oben, jedoch ohne Lösungsmittel reagieren. Das NMR-Spektrum des Gemisches zeigte nach der Reaktion ebenfalls die Signale von VIII und IX, diesmal jedoch im Verhältnis ca. 4:1.

Wir danken Herrn Prof. Dr. G. O. Schenck für seine grosszügige Förderung dieser Arbeit, Herrn Dr. H. J. T. Bos für anregende Diskussionen. Den Herren D. Hess und K. Schneider danken wir für die Darstellung der Verbindungen, Fräulein D. Frischke und Frau R. Anheyer für die Ausführung der NMR-Messungen.

⁴⁸ Die Spektren der Phenylpropene sind in der Lit. beschrieben.⁵¹

⁴⁹ Dargestellt nach: J. V. Nef, *Liebigs Ann.* 308, 264 (1899).