

Svjetlom do heteropolicikličkih spojeva; Reakcije supstituiranih furostilbena*

KUI – 10/2007
Prispjelo 21. prosinca 2006.
Prihvaćeno 10. siječnja 2007.

I. Škorić i M. Šindler-Kulyk**

Zavod za organsku kemiju, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije,
Sveučilište u Zagrebu, Marulićev trg 20, 10 000 Zagreb, Hrvatska
marija.sindler@fkit.hr

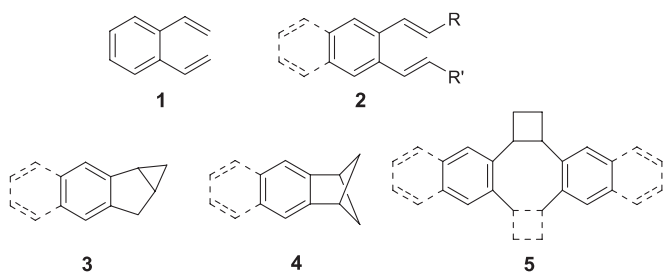
Sintetska organska fotokemija, kemija pobuđenih stanja molekula, razlikuje se od kemije u osnovnom stanju i omogućuje jednostavan pristup kompliciranim strukturama do kojih se često vrlo teško dolazi klasičnim sintetskim putem. U svome radu koristimo fotokemijsku metodologiju u sintezi hetero-policikličkih spojeva, potencijalno biološki aktivnih spojeva. Tako je priređeno niz novih konjugiranih polienskih sustava s heterocikličkom jezgrom (furan, tiofen, pirol, oksazol, sidnon i sl.) koji se osvjjetljavanjem u određenim uvjetima prevode u hetero-policikličke derivate.

U ovom pregledu dan je naglasak na fotokemijsku sintezu policikličkih struktura s kisikom polazeći iz *o*-supstituiranih furanskih heterostilbena.

Ključne riječi: *Fotokemija, furan, heterocikli, cikloadicija, policikli, ciklofani*

Uvod

Kako bi proučavali heksatrienske sustave i sinteze policikličkih struktura Pomerantz,¹ Meinwald i Mazzochi² objavili su prve fotokemijske reakcije *o*-divinilbenzena (**1**, slika 1) prije četrdeset godina. Intramolekularnom fotokemijskom ciklizacijom spoja **1** kao i srodnih alkilnih derivata **2**^{3–6} a zatim vinilciklopropan-ciklopentenskim pregrađivanjem dobivene su benzobicyclo[3.1.0]heksenske strukture tipa **3**. U tom mehanizmu nastajanja bicikličke strukture participiraju 2 benzenska π -elektrona analogno fotoreakcijama 1,3,5-heksatrienskog sustava.⁷

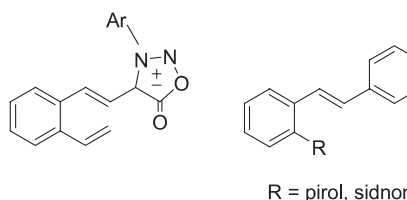
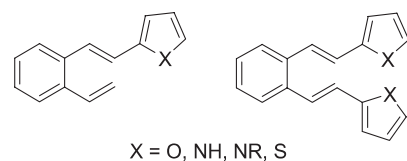


Slika 1
Fig. 1

Daljnijim studijem *o*-divinilnaftalena^{8–10} nađeno je da 1,2-divinilnaftalen također daje strukturu tipa **3**, dok 2,3-divinilnaftalen (**2**; R = R' = H) daje i biciklo[2.1.1]heksensku strukturu tipa **4** uz strukturu tipa **3** kao glavnog produkta.

Nastajanje strukture **4** usporedivo je s fotokemijskim ponašanjem 1,5-heksadiena.¹¹ Daljnjim pregledom literature nađeno je niz primjera mono- i disupstituiranih derivata *o*-divinilbenzena **2** koji reagiraju u smislu intra- i/ili intermolekularne fotocikloadicije, dajući policikličke spojeve strukture tipa **3–5**.^{12–52} Priroda samog supstituenta kao i njegov položaj u mono- i disupstituiranim derivatima *o*-divinilbenzena pokazali su znatan utjecaj na tijek fotokemijske reakcije i formiranje različitih policikličkih spojeva sa strukturama **3–5** (slika 1).

Našu grupu već niz godina posebno interesiraju heterociklički analozi^{53–73} *o*-vinilstilbena i njihova fotokemija radi pripreme novih heteropolicikličkih spojeva, potencijalno biološki aktivnih supstancija.



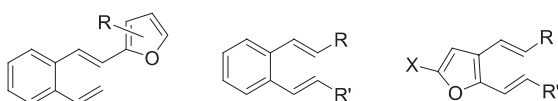
Slika 2
Fig. 2

Do sada su studirani β -heteroaril- i β , β' -diheteroaril-supstituirani *o*-divinilbenzeni (slika 2) s dušikom,^{53–59} kisikom,^{60–71} s dušikom i kisikom,^{72,73} kao i sumporom,⁷¹ odnosno pirolski,

* U ovom radu pod imenom "furanski heterostilben" podrazumijeva se stilben u kojem je jedna benzenska jezgra zamijenjena furanskom jezgrom. Zbog jednostavnosti koristi se i skraćeni izraz "furostilben".

** Rad je izložen na Znanstveno-stručnom skupu "Vladimir Prelog i hrvatska kemija" 13. listopada 2006. u Zagrebu.

furanski, sidnonski i tiofenski derivati. U ovom radu dan je pregled fotokemijskih intra- i intermolekularnih cikloadicija različito supstituiranih *furanskih o*-vinilheterostilbena, odnosno derivata furostilbena (slika 3).^{60–71}



Slika 3
Fig. 3

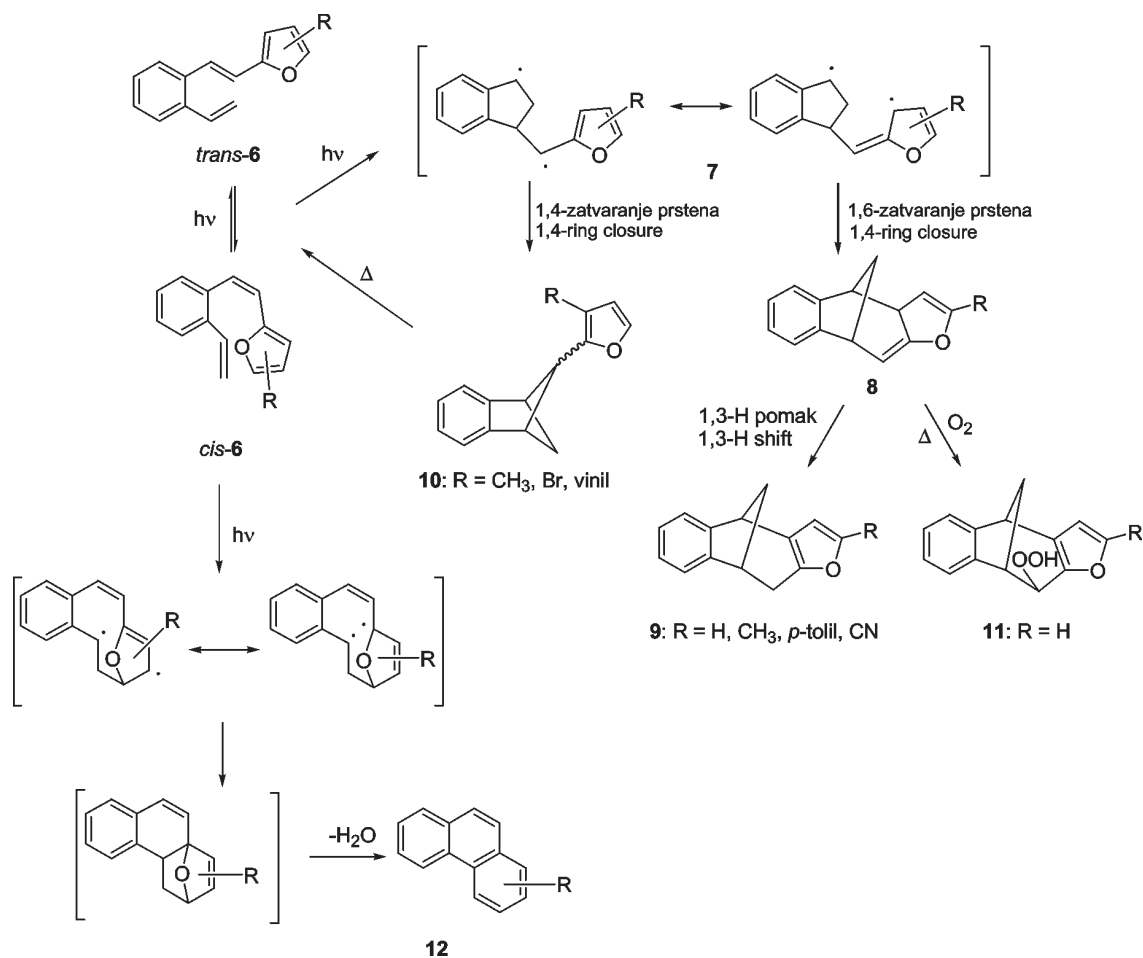
Rezultati

U usporedbi s fotokemijskim ponašanjem arilnih i alkilnih derivata *o*-divinilbenzena **2**, koji podliježu [2+2]-cikloadicijama dajući benzobicyklo[2.1.1]heksenske strukture **4** i benzobicyklo[3.1.0]heksenske strukture tipa **3**, kod β -(2-furil)-*o*-divinilbenzenskog derivata **6**^{60,62,64,69} (shema 1) β -supstituent sudjeluje u mehanizmu intramolekularne cikloadicije dajući benzobicyklo[3.2.1]oktadienske derivate **9**.

Mehanizam nastajanja fotoproducta **9** (shema 1) razjašnjen je na sljedeći način: uz primarnu *cis/trans*-izomerizaciju dolazi do cikloadicije i nastajanja intermedijernog biradikala **7** koji može 1,4- ili 1,6-zatvaranjem dati ciklobutanski prsten (spoj **10**) ili cikloheksenski prsten (spoj **8**). Spoj **8** nije

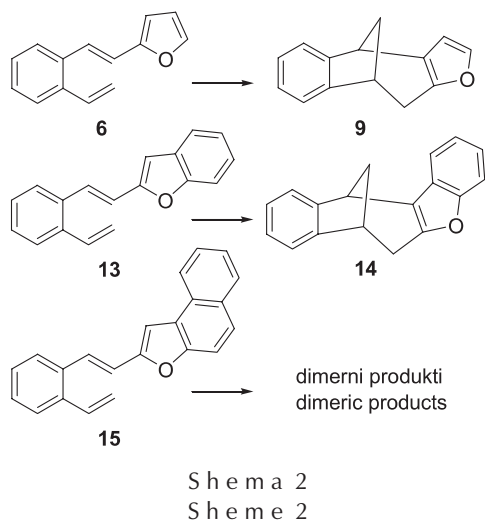
izoliran već se 1,3-pomakom vodika pregrađuje u stabilni spoj **9**.^{14,26} Favorizirani proces je zatvaranje u cikloheksenski prsten (spoj **8**) preko 1,6-biradikala. Ukoliko je položaj 3 furanske jezgre vinilfurostilbena **6** supstituiran ne dolazi do zatvaranja u cikloheksenski prsten, nego nastaje napetiji benzobicyklo[2.1.1]heksenski derivat **10**. Prisutnost intermedijarnog spoja **8** potvrđena je nastajanjem oksidacijskih derivata **11** pri izvođenju eksperimenta uz nepotpune anaerobne uvjete.⁶⁶

Uz [2+2]-cikloadiciju, kao glavni fotokemijski proces, nastaju u tragovima i fenantrenski derivati **12** [4+2]-fotoinduciranom cikloadicijom, kako je prikazano u shemi 1. Potvrda tom mehanizmu je točan položaj supstituenta u produktu s obzirom na položaj supstituenta u početnom spoju. Opisani proces izraženiji je u primjerima 3-supstituiranih derivata u odnosu na 5-supstituirane derivate,^{62,67} vjerojatno zbog povoljnije konformacije *cis*-konfiguracije početnog spoja **6**. Dobivanje 1-supstituiranih fenantrena **12** kao jedinih produkata nakon duljeg osvjetljavanja i potpune konverzije 3-supstituiranih furostilbena **6** razjašnjeno je termičkim otvaranjem primarno nastalih fotoproducta **10** u početne derivate **6** te ponavljanjem fotokemijskih procesa uz izolaciju najstabilnijeg spoja (pored znatne količine smolastih produkata). Moguće nastajanje fenantrenskih derivata **12** termičkim [4+2]-cikloadicijskim procesom isključeno je provedbom eksperimenta u mraku.



Shema 1
Scheme 1

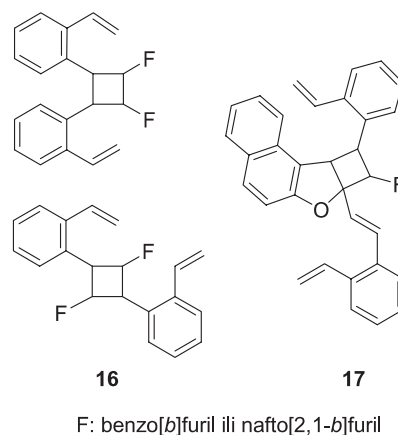
Kako je u literaturi nađen niz primjera biološki važnih prirodnih spojeva s biciklo[3.2.1]oktanskom strukturom,^{74–81} derivatom dobivenog fotoproducta **9**, bili smo potaknuti na daljnji razvoj sinteze tog bicikličkog sustava. Naša istraživanja, koristeći fotokemijsku metodologiju sinteze, proširili smo na sintezu aneliranih furanskih biciklo[3.2.1]oktadienskih struktura (shema 2) i studij utjecaja proširene π delokalizacije sustava na tijek fotokemijske reakcije. Treba naglasiti da je fotokemijska metodologija, ukoliko je primjenljiva za određene sustave, jednostavan i kratak put do kompliciranih heteropolicikličkih spojeva.



Benzo[*b*]furanski derivat **13**, osvjetljavanjem pri niskim koncentracijama, vrlo slično se ponaša kao i nesupstituirani *o*-vinilfurostilben (**6**) i daje benzobiciklo[3.2.1]oktadiensku strukturu **14** (shema 2).^{64,69} Osvjetljavanjem nafto[2,1-*b*]furanskog derivata *o*-divinilbenzena **15**, također pri niskim koncentracijama, ne dolazi do intramolekularne fotocikloadicije i formiranja željenog bicikličkog produkta. Jedini produkti u tim uvjetima su dimerni ciklobutanski derivati i to samo u tragovima. Nastajanje dimernih produkata (slika 4) potvrđeno je osvjetljavanjem naftofuranskog derivata **15** pri visokim koncentracijama.^{63,65,68}

Iz ovih se primjera vidi da se povećanjem anelacije povećava mogućnost jačih intermolekularnih π - π interakcija i nastajanja kompleksa koji daje dimerne produkte (slika 4), pa čak i u uvjetima intramolekularnih cikloadicija, odnosno kod vrlo niskih koncentracija ($\sim 10^{-4}$ M). Pri visokim koncentracijama ($\sim 10^{-1}$ M) neanelirani *o*-vinilfurostilben (**6**) (shema 3) ne daje dimerne produkte, već visokomolekularne produkte, uz biciklo[3.2.1]oktadienski derivat. Anelirani benzo-**13** i naftofuranski derivati **15** daju dimerne produkte **16** i **17**. Iz spektara NMR sirovih fotosmjesa, kao i izoliranih raznih stereo- i regio-izomera **16** i **17**, bilo je evidentno da vinilna skupina ne sudjeluje u reakciji i da su dobiveni produkti posljedica intermolekularne [2+2]-cikloadicije eten-eten-skih (**16**, slika 4) i eten-furanskih (**17**) π -sustava.^{63,68}

Kako bismo sintetizirale nove biciklo[3.2.1]oktadienske strukture, odnosno nove heteropolicikličke spojeve, koji bi mogli biti interesantni zbog svoje karakteristične rigidne kvazi-pla-

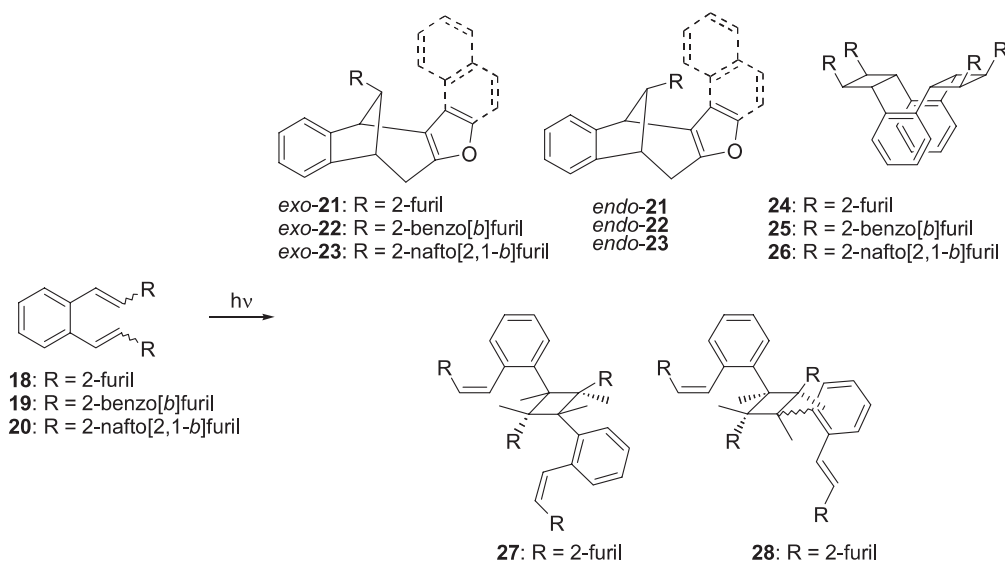


Slika 4
Fig. 4

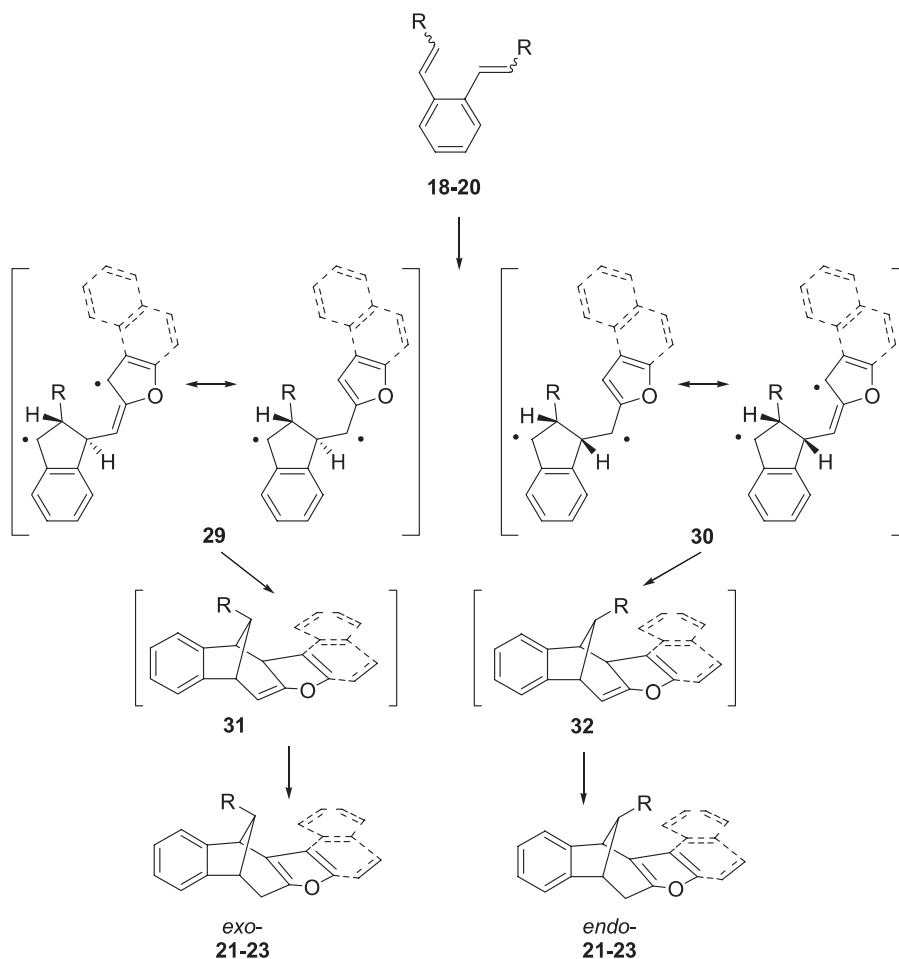
narne strukture, dizajnirali smo nove nezasićene heterocikličke sustave. Pretpostavili smo da će se uvođenjem druge anelirane furanske skupine u β -položaj vinilne skupine *o*-vinilfurostilbena **6** omogućiti intramolekularno π - π kompleksiranje, koje bi "prisililo" molekule disupstituiranih derivata u konformaciju iz koje može doći do intramolekularne [2+2]-cikloadicije i formiranja ciljnog fotoproducta, tj. biciklo[3.2.1]oktadienske strukture. U tu svrhu priređeni su β,β' -disupstituirani 2-fural-, 2-benzo[*b*]fural- i 2-nafto[2,1-*b*]fural-*o*-divinilbenzeni **18–20** Wittigovom reakcijom iz difosfonijeve soli i odgovarajućih supstituiranih aldehida. Dobiveni produkti su smjese *cis,cis*-, *cis,trans*- i *trans,trans*-izomera. Osvjetljavanjem tog novog sustava pri niskim koncentracijama, uz primarnu *cis-trans*-izomerizaciju, nastaju biciklo[3.2.1]oktadienski derivati **21–23** koji su izolirani kao glavni fotoproducti u sva tri slučaja. Pri visokim koncentracijama izolirani su samo ciklofanski derivati **24–26** (shema 4).⁶⁹

Intramolekularna cikloadicija i nastajanje biciklo[3.2.1]oktadienskih derivata **21–23** strogo je stereoselektivna reakcija u kojoj nastaju gotovo isključivo *exo*-izomeri dok su *endo*-izomeri nađeni samo u tragovima. Stereoselektivno nastajanje *exo*-izomera razjašnjeno je preferiranim zatvaranjem prstena u indanski biradikal **29** (shema 5), vjerojatno zbog steričkih smetnji. Biradikal **29** se zatim zatvara istim mehanizmom kakav je opisan u fotokemiji monofuranskih i mono-benzofuranskih derivata *o*-divinilbenzena,^{62,64} dajući *exo*-**21**, *exo*-**22** odnosno *exo*-**23**, preko intermedijara **31**. Nastajanje *endo*-izomera, koji je nađen samo u tragovima, može se objasniti manje povoljnim *cis*-zatvaranjem prstena u indanski intermedijar **30**, koji preko intermedijara **32** daje *endo*-izomere.





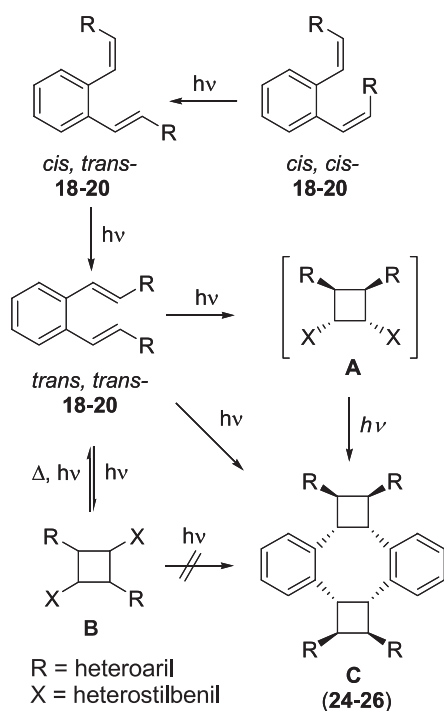
Schema 4
Scheme 4



Schema 5
Scheme 5

Osvjetljavanjem diheteroarilnih derivata **18–20** kod visokih koncentracija glavni fotoproduct je u svim eksperimentima ciklofan **C** (shema 6) nastao dvostrukom intermolekularnom *syn* glava-glava [2+2]-cikloadicijom. Ciklofanski izo-

meri koji posjeduju drukčiju geometriju na ciklobutanskim prstenovima nisu izolirani, kako je to zapaženo pri osvjetljavanju diarilnog derivata *trans,trans*-*o*-distirilbenzena.²⁸ Tako visoka regio- i stereoselektivnost može biti posljedica



S h e m a 6
S c h e m e 6

steričkih faktora i jakih privlačćih interakcija između π -sustava,^{82–84} kao što je to opisano kod 2,3-distirilnaftalena.³⁵ Naime, poznato je da su preferirani kompleksi s maksimalnim brojem mogućih π - π interakcija.^{28,35–37} Ciklofani mogu nastati na sljedeći način: sva tri derivata (**18–20**) izomeriziraju u *trans,trans*-izomere koji daju ciklofan **C**, direktno u jednom stupnju ili stupnjevito preko glava-glava-cikloadukta **A**. Ukoliko bi se ciklodimerizacija odvijala preko glava-rep adicijskog procesa, nastali cikloadukt **B** zbog svoje geometrije ne bi mogao reagirati u ciklofan **C**. Kako su u sirovoj reakcijskoj smjesi nakon kraćeg osvjetljavanja difuranskog derivata **18** nađene i male količine spoja **B**, pretpostavljeno je da adukt **B** podliježe termičkoj cikloreverziji⁸⁵ u početni spoj **18** koji zapravo preferirano daje adukt **A**. Nenastajanje adukta **B** u fotokemiji aneliranih derivata **19** i **20** ukazuje na jači utjecaj π - π -interakcije kod benzofuranskog i naftofuranskog derivata u odnosu na furanski derivat te zbog toga i na preferirano formiranje ciklofana **C**.

Na temelju tih rezultata očito je da se sterički i elektronski utjecaji preklapaju. U slučaju spoja **18**, steričke smetnje pri intramolekularnom zatvaranju prstena u **29** ili **30** više su izražene od π - π -interakcija. Da bi se dobio biciklo[3.2.1]ok-

tadienski derivat **21** kao jedini produkt, potrebna je koncentracija niža od 10^{-4} M. Kod naftofuranskog derivata **20**, pojačane intramolekularne π - π interakcije zbog naftalenskog dijela, nadmašuju steričke efekte ovih velikih skupina i time omogućuju intramolekularno zatvaranje prstena i nastajanje biciklo[3.2.1]oktadienskog derivata **23**. Kod benzofuranskog derivata **19**, π - π interakcije konkuriraju steričkim utjecajima. U usporedbi s furanskim derivatom **18**, sterički i elektronski faktori su kod spoja **19** jače izraženi, no u usporedbi s **20** su slabiji. Dakle, naftofuranski derivat **20** je zahvaljujući π - π intra- i intermolekularnom kompleksiranju najselektivniji. Pri niskim koncentracijama daje samo produkt intramolekularne cikloadicije, dok pri visokim koncentracijama daje samo ciklofanski derivat.

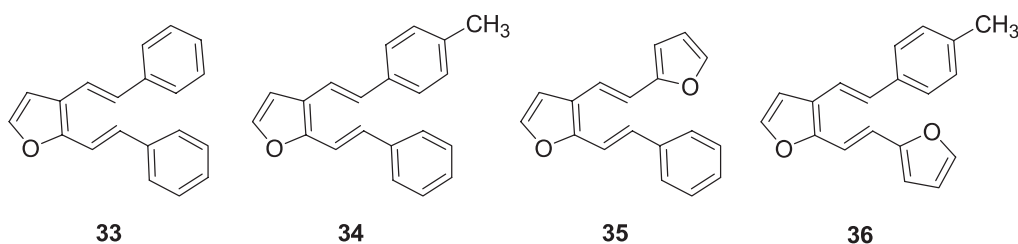
Da bismo istražili fotokemiju heksatrienskih sustava čija je središnja dvostruka veza dio furanske jezgre, priređeni su u našem laboratoriju i novi 2,3-distirilfuranski derivati (**33–36**, slika 5).⁷⁰

Ovakvi sustavi mogli bi intramolekularnim fotokemijskim reakcijama dati razne heteropolicikličke strukture: biciklo[2.1.1]heksenske (**37**), biciklo[3.1.0]heksenske (**38**, **38'**), biciklo[3.2.1]oktadienske (**39**, **39'**), odnosno biciklo[2.2.0]heksenske (**40**) (shema 7).

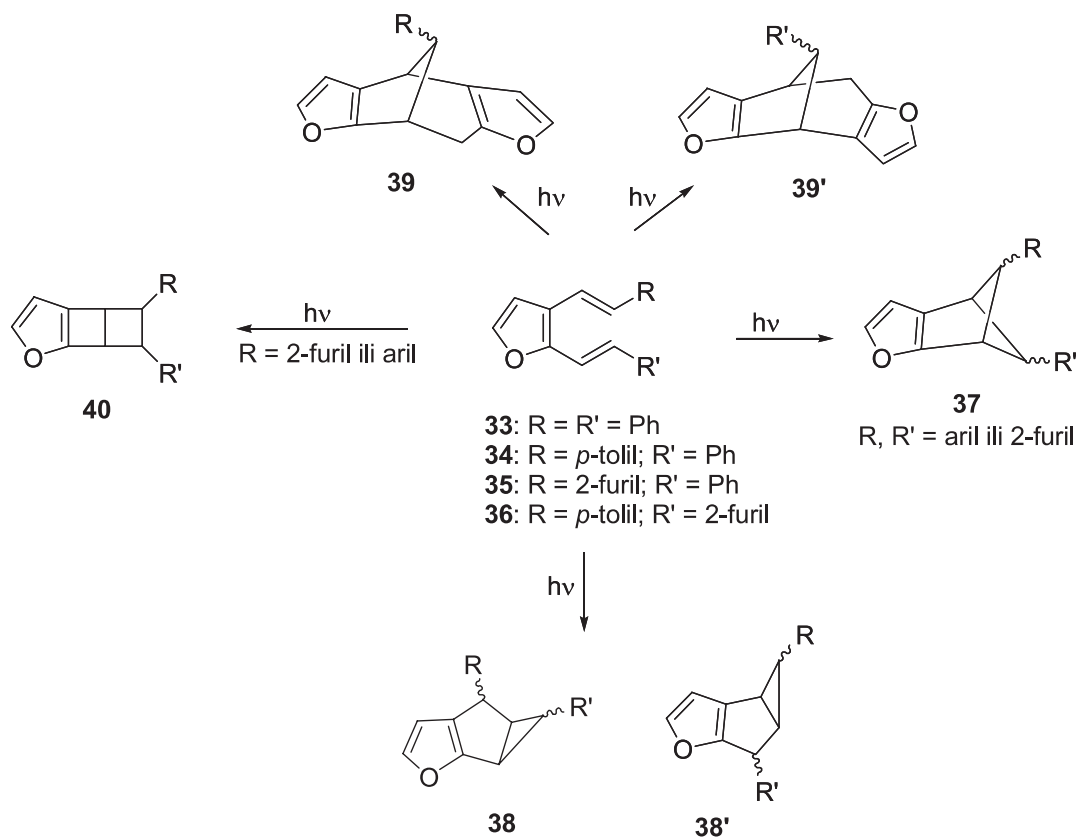
Pri osvjetljavanju smjese *cis,trans*- i *trans,trans*-izomera 2,3-distirilfuranskih derivata **33–36** pri niskim koncentracijama ($\sim 10^{-3}$ M) zapaženo je nekoliko procesa: primarna *cis-trans*-izomerizacija, intramolekularne reakcije fototranspozicije^{86–88} i intermolekularne glava-glava [2+2]-cikloadicijske fotopolimerizacije (shema 8).

Nastajanje fototranspozicijskih produkata (**II–IV**; shema 8) može se razjasniti [2+2]-cikloadicijom dvostrukih veza te pregrađivanjem unutar centralne furanske jezgre gdje su te dvostruke veze u povoljnijoj konformaciji u odnosu na etenske veze. Uslijed dienskog karaktera furanskog prstena jedna dvostruka veza furana, koja je ujedno središnja veza pobuđenog heksatrienskog sustava brže reagira s drugom dvostrukom vezom u prstenu jer su u povoljnijem prostornom odnosu nego etenske veze. Etenske veze mogu zauzeti nekoliko konformacija od kojih nisu sve povoljne za intramolekularnu cikloadiciju (shema 9). Fototranspozicijski produkti registrirani su praćenjem tijeka reakcije vezanim sustavom plinska kromatografija/masena spektrometrija, a potvrđeni su njihovom neovisnom sintezom.

U kromatogramu fotosmjese također su nađeni stilbeniski derivati **46** i **47** (shema 8) čija se prisutnost može razjasniti termičkim razlaganjem ciklobutanskih prstena **45**. S obzirom da je u fotosmjesi iz nesimetrično supstituiranih 2,3-divinilfuranskih derivata **34–36** dobiven i simetrični stilbeniski

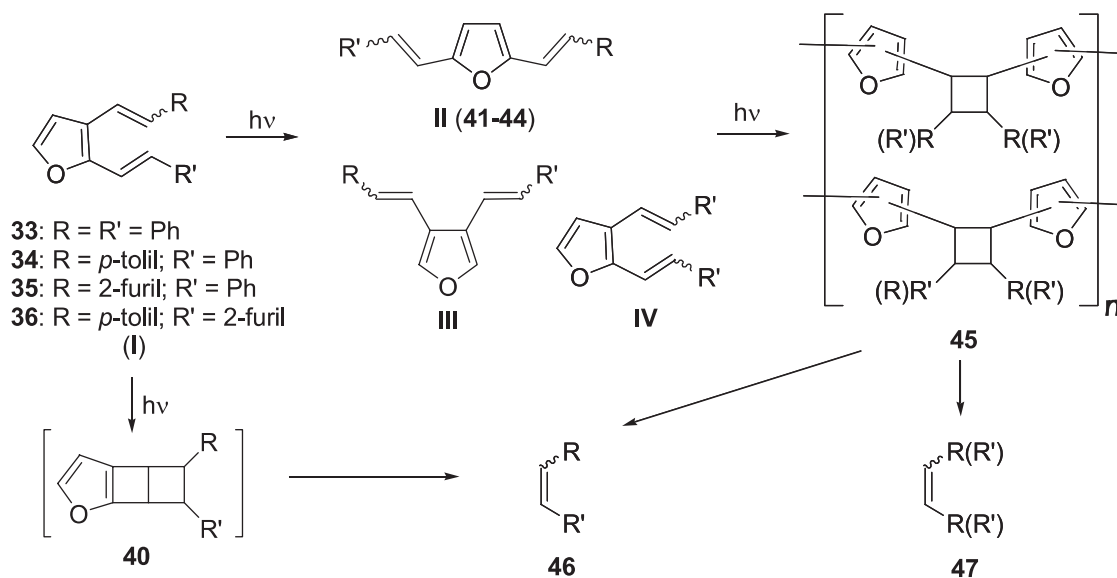


Slika 5
Fig. 5



S h e m a 7 – Mogući fotokemijski produkti intramolekularne [2+2]-cikloadicije etenskih veza

S c h e m e 7 – Hypothetic photochemical products of intramolecular [2+2]-cycloaddition of double bonds

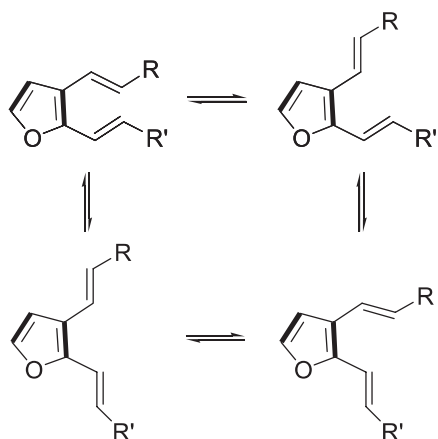


S h e m a 8
S c h e m e 8

derivat **47**, zaključuje se da su stilbeniski derivati nastali iz intermolekularnog cikloadukta **45** iako se nastajanje stilbena **46** preko nestabilne strukture **40** ne može isključiti.

Naša grupa nastavlja i dalje razvijati fotokemijsku metodologiju za pripremu novih heteropolicikličkih struktura s raz-

ličitim heteroatomima ili više heteroatoma u prstenu, potencijalno biološki aktivnih supstancija. Osim toga, za razliku od klasičnog sintetskog puta, upotrebom svjetla kao najčišćeg reagensa daje se važan doprinos razvoju sintetskog puta koji spada u ekološki prihvatljive reakcije.



S h e m a 9 – Moguće konformacije *trans,trans*-2,3-distirilnifuranskih derivata

S h e m e 9 – Possible conformations of *trans,trans*-2,3-distyrylfuran derivatives

Literatura References

- M. Pomerantz, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 694–696.
- J. Meinwald, P. H. Mazzochi, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 696–697.
- J. Meinwald, D. A. Seeley, *Tetrahedron Lett.* **1970** 3739–3742.
- J. Meinwald, D. A. Seeley, *Tetrahedron Lett.* **1970** 3743–3746.
- L. Ulrich, H. J. Hansen, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **53** (1970) 1323–1330.
- H. Heimgartner, L. Ulrich, H. J. Hansen, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **54** (1971) 2313–2354.
- J. Meinwald, P. H. Mazzochi, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 2850–2851.
- J. Meinwald, J. W. Young, E. J. Walsh, A. Curtin, *Pure Appl. Chem.* **24** (1970) 509–521.
- J. Meinwald, J. W. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 725–731.
- A. M. Brouwer, L. Bezemer, J. C. Jacobs, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **111** (1992) 138–143.
- J. S. Swenton, *J. Chem. Educ.* **46** (1969) 7–11.
- W. H. Laarhoven, Th. J. H. M. Cuppen, R. J. F. Nivard, *Tetrahedron* **26** (1970) 1069–1083.
- M. Šindler-Kulyk, W. H. Laarhoven, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 1052–1053.
- M. Šindler-Kulyk, W. H. Laarhoven, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 3819–3830.
- M. Šindler-Kulyk, Disertacija, "The Photochemistry of *o*-Vinylstilbenes", Nijmegen, 1976.
- M. Šindler-Kulyk, W. H. Laarhoven, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **98** (1979) 187–191.
- M. Šindler-Kulyk, W. H. Laarhoven, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **98** (1979) 452–459.
- P. M. Op den Brouw, Disertacija, "De invloed van substituenten op de fotochemie van 2-vinylstilbenen", Nijmegen, 1981.
- P. M. Op den Brouw, W. H. Laarhoven, *J. Org. Chem.* **47** (1982) 1546–1555.
- P. M. Op den Brouw, W. H. Laarhoven, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1983** 1015–1020.
- P. M. Op den Brouw, P. de Zeeuw, W. H. Laarhoven, *J. Photochem.* **27** (1984) 327–341.
- P. M. Op den Brouw, W. H. Laarhoven, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **101** (1982) 58–67.
- P. M. Op den Brouw, W. H. Laarhoven, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1982** 795–799.
- H. J. C. Jacobs, E. Havinga, *Adv. Photochem.* **11** (1979) 305–374.
- W. H. Laarhoven, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **102** (1983) 241–254.
- W. H. Laarhoven, Th. J. H. M. Cuppen, *J. Photochem.* **32** (1986) 105–118.
- J. Saltiel, J. D'Agostino, E. D. Megarity, L. Metts, K. R. Neuberger, M. Wrighton, O. C. Zafiriou, *Organic Photochemistry*, Vol. 3; Dekker, New York, 1973.
- E. Müller, H. Meier, M. Sauerbier, *Chem. Ber.* **103** (1970) 1356–1363.
- W. H. Laarhoven, *Pure Appl. Chem.* **56** (1984) 1225–1240.
- A. J. W. Tol, W. H. Laarhoven, *J. Org. Chem.* **51** (1986) 1663–1668.
- A. Böhm, M. Adam, H. Mauermann, S. Stein, K. Müllen, *Tetrahedron Lett.* **33** (1992) 2795–2798.
- P. H. G. op het Veld, W. H. Laarhoven, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1977** 268–273.
- W. Winter, U. Langjahr, H. Meier, J. Merkuschev, J. Juriew, *Chem. Ber.* **117** (1984) 2452–2463.
- R. Zertani, H. Meier, *Chem. Ber.* **119** (1986) 1704–1715.
- H. Meier, E. Prass, R. Zertani, H.-L. Eckes, *Chem. Ber.* **122** (1989) 2139–2146.
- H. Meier, R. Zertani, K. Noller, D. Oelkrug, G. Krabichler, *Chem. Ber.* **119** (1986) 1716–1724.
- D. Oelkrug, K. Rempfer, E. Prass, H. Meier, *Z. Naturforsch.* **43a** (1988) 583–590.
- Y. Wada, T. Tago, K. Sugata, J. Nishimura, *J. Org. Chem.* **57** (1992) 5955–5959.
- M. Takeuchi, T. Tuihiji, J. Nishimura, *J. Org. Chem.* **58** (1993) 7388–7392.
- Y. Nakamura, Y. Hayashida, Y. Wada, J. Nishimura, *Tetrahedron* **53** (1997) 4593–4600.
- J. Nishimura, Y. Nakamura, Y. Hayashida, T. Kudo, *Acc. Chem. Res.* **33** (2000) 679–686.
- J. Nishimura, A. Ohbayashi, Y. Wada, A. Oku, S. Ito, A. Tsuchida, M. Yamamoto, Y. Nishijima, *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 5375–5378.
- J. Nishimura, Y. Horikoshi, Y. Wada, H. Takahashi, M. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 3485–3489.
- H. J. C. Jacobs, J. W. J. Gielen, E. Havinga, *Tetrahedron Lett.* **1981** 4013–4016.
- W. G. Dauben, R. B. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 355–356.
- J. E. Baldwin, S. M. Krueger, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 6444–6447.
- J. K. Whitesell, M. A. Minton, V. D. Tran, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 1473–1476.
- C. V. Maher, Ph. D. Thesis, Cornell University **1975**.
- D. F. Tavares, W. H. Ploder, *Tetrahedron Lett.* **1970** 1567.
- A. Oku, S.-I. Urano, T. Nakaji, G. Qing, M. Abe, *J. Org. Chem.* **57** (1992) 2263–2266.
- G. Kaupp, H. Frey, G. Behmann, *Chem. Ber.* **121** (1988) 2135–2145.
- T. Friščić, L. R. MacGillivray, *Chem. Commun.* **2003** 1306–1307.

53. N. Basarić, S. Tomšić, Ž. Marinić, M. Šindler-Kulyk, *Tetrahedron* **56** (2000) 1587–1593.
54. N. Basarić, Ž. Marinić, M. Šindler-Kulyk, *Tetrahedron Lett.* **42** (2001) 3641–3643.
55. N. Basarić, Ž. Marinić, A. Višnjevac, B. Kojić-Prodić, A. G. Griesbeck, M. Šindler-Kulyk, *Photochem. Photobiol. Sci.* **1** (2002) 1017–1023.
56. N. Basarić, Ž. Marinić, M. Šindler-Kulyk, *J. Org. Chem.* **68** (2003) 7524–7527.
57. N. Basarić, Ž. Marinić, M. Šindler-Kulyk, *Tetrahedron Lett.* **44** (2003) 9382–9392.
58. N. Basarić, D. Iveković, B. Zimmermann, Ž. Marinić, K. Kowski, P. Rademacher, M. Šindler-Kulyk, *J. Photochem. Photobiol. A* **154** (2003) 123–130.
59. N. Basarić, Ž. Marinić, M. Šindler-Kulyk, *J. Org. Chem.* **71** (2006) 7524–7527.
60. M. Šindler-Kulyk, L. Špoljarić, Ž. Marinić, *Heterocycles* **29** (1989) 679–682.
61. M. Šindler-Kulyk, Z. Stiplošek, D. Vojnović, B. Metelko, Ž. Marinić, *Heterocycles* **32** (1991) 2357–2363.
62. M. Šindler-Kulyk, G. Kragol, I. Piantanida, S. Tomšić, I. Vujković Cvijin, Ž. Marinić, B. Metelko, *Croat. Chem. Acta* **69** (1996) 1593–1602.
63. I. Vujković Cvijin, Ž. Marinić, M. Šindler-Kulyk, *Spectroscopy Letters* **31** (1998) 989–1000.
64. M. Šindler-Kulyk, I. Škorić, S. Tomšić, Ž. Marinić, D. Mrvoš-Sermek, *Heterocycles* **51** (1999) 1355–1369.
65. I. Škorić, Ž. Marinić, M. Šindler-Kulyk, *Heterocycles* **53** (2000) 55–68.
66. I. Škorić, N. Basarić, Ž. Marinić, M. Šindler-Kulyk, *Heterocycles* **55** (2001) 1889–1896.
67. I. Škorić, A. Hutinec, Ž. Marinić, M. Šindler-Kulyk, *ARKIVOC* **2003** 87–97.
68. I. Škorić, Ž. Marinić, M. Šindler-Kulyk, *Croat. Chem. Acta* **77** (2004) 161–166.
69. I. Škorić, N. Basarić, Ž. Marinić, A. Višnjevac, B. Kojić-Prodić, M. Šindler-Kulyk, *Chem. Eur. J.* **11** (2005) 543–551.
70. I. Škorić, I. Flegar, Ž. Marinić, M. Šindler-Kulyk, *Tetrahedron* **62** (2006) 7396–7407.
71. S. Ciorba, G. Galiazzo, U. Mazzucato, M. Šindler-Kulyk, I. Škorić, A. Spalletti, *J. Photochem. Photobiol. A* (2006) (u tisku).
72. K. Butković, N. Basarić, K. Lovreković, Ž. Marinić, A. Višnjevac, B. Kojić-Prodić, M. Šindler-Kulyk, *Tetrahedron Lett.* **45** (2004) 9057–9060.
73. K. Butković, Ž. Marinić, M. Šindler-Kulyk, *Magn. Reson. Chem.* **42** (2004) 1053–1055.
74. S. Yamamura, Y. Shizuri, H. Shigemori, Y. Okuno, M. Ohkubo, *Tetrahedron* **47** (1991) 635–644; L. N. Mander, *Chem. Rev.* **92** (1992) 573–612; T. A. Engler, D. D. Wei, M. A. Letavic, *Tetrahedron Lett.* **34** (1993) 1429–1432; H. Nakajima, K. Isomi, T. Hamasaki, M. Ichinoe, *Tetrahedron Lett.* **35** (1994) 9597–9600; H. Lin, S. J. Danishefsky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42** (2003) 36–51; M. H. Rosen, I. Fengler, G. Bonet, *J. Med. Chem.* **19** (1976) 414–419; H. Nagata, M. Kawamura, K. Ogasawara, *Synthesis* **13** (2000) 1825–1834.
75. M.-H. Filippini, R. Faure, J. Rodriguez, *J. Org. Chem.* **60** (1995) 6872–6882; M.-H. Filippini, J. Rodriguez, *Chem. Rev.* **99** (1999) 27–76; P. Langer, E. Holtz, N. N. R. Saleh, *Chem. Eur. J.* **8** (2002) 917–928.
76. O. V. Patrusheva, G. A. Verbitskii, V. I. Vysotskii, *Tetrahedron* **60** (2004) 1761–1766; S. D. Rychnovsky, B. Rogers, G. Yang, *J. Org. Chem.* **58** (1993) 3511–3515; N. Matsumori, D. Kaneno, M. Murata, H. Nakamura, K. Tachibana, *J. Org. Chem.* **64** (1999) 866–876.
77. M. P. S. Ishaq, R. Singh, K. Kumar, G. Singh, D. Velmurugan, A. S. Pandi, S. S. S. Raj, H. K. Fun, *J. Org. Chem.* **67** (2002) 2234–2240; I. Erden, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 2047–2050; S. J. Cristol, R. M. Strom, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 5577–5580; S. J. Cristol, R. J. Opitz, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 4558–4563; S. J. Cristol, E. O. Aeling, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 2698–2707; S. J. Cristol, R. J. Opitz, E. O. Aeling, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 4834–4837; M. Hori, T. Kataoka, H. Shimizu, K. Narita, S. Ohno, H. Ogura, H. Takayanagi, Y. Iitaka, H. Koyama, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1988** 1885–1895; W. Adam, O. De Lucchi, I. Erden, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 4806–4809; E. Cioranescu, A. Bucur, F. Badea, M. Rentzea, C. D. Nenitzescu, *Tetrahedron Lett.* **1969** 1867–1870; E. Cioranescu, A. Voicu, M. Elian, *Rev. Roumaine de Chimie* **34** (1989) 87–102; O. Cakmak, Y. Taskesenligil, M. Balci, *J. Org. Chem.* **56** (1991) 3442–3445; N. S. Zefirov, N. V. Zyk, Y. A. Lapin, E. E. Nesterov, B. I. Ugrak, *J. Org. Chem.* **60** (1995) 6771–6775; A. Menzek, *Tetrahedron* **56** (2000) 8505–8512; F. Tümer, Y. Taskesenligil, M. Balci, *Tetrahedron* **55** (1999) 10771–10778; H. Jendrala, K. Jelich, G. DeLucca, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 3731–3739; S. J. Cristol, E. O. Aeling, R. Heng, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 830–838.
78. W. Adam, M. Dörr, J. Kron, R. J. Rosenthal, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 7074–7081; F. Tümer, Y. Taskesenligil, M. Balci, *J. Org. Chem.* **66** (2001) 3806–3810; V. R. Kartashov, E. V. Skorobogatova, E. I. O. Grudzinskar, N. S. Zefirov, R. Kaupl, *Žurnal Organičeskoj Himii* **24** (1988) 2473–2486; G. T. Kamšii, G. A. Nisnevič, V. I. Mamatok, V. A. Barhaš, *Žurnal Organičeskoj Himii* **19** (1983) 2103–2111; A. V. Manuulov, V. A. Barhaš, *Žurnal Organičeskoj Himii* **21** (1985) 1697–1720; G. A. Nisnevič, V. I. Mamatok, V. A. Barhaš, T. N. Velikohatenko, N. K. Sadovar, N. S. Zefirov, O. I. Liobinskar, G. S. Mikaelan, V. A. Smit, E. I. O. Grudzinskar, E. V. Skorobogatova, V. R. Kartashov, T. I. Novikova, I. V. Bodrikov, *Žurnal Organičeskoj Himii* **26** (1990) 84–102.
79. M. Iwashima, I. Terada, K. Okamoto, K. Iguchi, *J. Org. Chem.* **67** (2002) 2977–2981.
80. T. Ito, T. Tanaka, Z. Ali, Y. Akao, Y. Nozawa, Y. Takahashi, R. Sawa, K. Nakaya, J. Murata, D. Darnaedi, M. Iinuma, *Heterocycles* **63** (2004) 129–136; T. Ito, T. Tanaka, M. Iinuma, I. Iliya, K. Nakaya, Z. Ali, Y. Takahashi, R. Sawa, Y. Shirataki, J. Murata, D. Darnaedi, *Tetrahedron* **59** (2003) 5347–5363.
81. P. S. Jones, P. W. Smith, G. W. Hardy, P. D. Howes, R. J. Upton, R. C. Bethell, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **9** (1999) 605–610.
82. J. Nishimura, Y. Nakamura, Y. Hayashida, T. Kudo, *Acc. Chem. Res.* **33** (2000) 679–686.
83. C. A. Hunter, K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 5525–5534.
84. E. A. Meyer, R. K. Castellano, F. Diederich, *Angew. Chem.* **115** (2003) 1244–1287.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **42** (2003) 1210–1250.
85. J. Nishimura, Y. Wada, Y. Sano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **65** (1992) 618–619.
86. A. Padwa, *Rearrangement in Ground and Excited States*, Vol. 3; P. de Mayo, Ed.; Academic Press, New York, 1980, str. 501.
87. M. D'Auria, *Heterocycles* **50** (1999) 1115–1136.
88. M. D'Auria, *Advances in Heterocyclic Chemistry: Photochemical Isomerization of Pentaatomic Heterocycles*; Katritzky, A. R., Ed. Academic Press Inc.: San Diego, 2001; pp 41–88.

SUMMARY

To Hetero-polycyclic Compounds by Light; Reactions of Substituted Furostilbenes

I. Škorić and M. Šindler-Kulyk

Synthetic organic photochemistry, the chemistry of excited states of a molecule, differs from the ground state chemistry and provides a simple pathway to complicated structures, heavily obtainable by a classic synthetic approach. In this paper the polycyclic structures with oxygen, prepared by photochemical methodology of new *o*-substituted furan heterostilbenes are reviewed. The photochemistry of β -(2-furyl)-substituted-*o*-divinylbenzenes **6**, **13**, **15**, β,β' -di(2-furyl)-substituted *o*-divinylbenzenes **18–20**, aryl and heteroaryl analogues of 2,3-distyrylfurans **33–36** is described. Due to steric reasons, on irradiation of β -(3-substituted-2-furyl)-*o*-divinylbenzenes **6**, the preferred photoreaction was the intramolecular [2+2]-cycloaddition and formation of the bicyclo[2.1.1]hexenes **10** along with the formation of the corresponding phenanthrenes **12**. On the other hand, furan analogues **6** and **13** give bicyclo[3.2.1]octadiene structures in very good yield. Di-substituted *o*-divinylbenzene derivatives **18–20** (with a hexatriene system as part of the aromatic ring) give bicyclo[3.2.1]octadiene derivatives **21–23** by intramolecular photocycloaddition and cyclophane derivatives **24–26** by intermolecular [2+2] two-fold photoaddition reaction. Compound **20** is the most selective of these *o*-divinylbenzenes yielding only the exo-bicyclo[3.2.1]octadiene derivative **23** at low concentrations, and only the cyclophane derivative **26** at high concentrations. This reaction to **23** and **26** is due π - π intra- or intermolecular complexation. Contrary to these results, on the irradiation of the aryl and heteroaryl analogues of 2,3-distyrylfurans **33–36** (with a hexatriene system as part of the heteroaromatic ring) different intra- and intermolecular processes have been observed. By intramolecular [2+2]-cycloaddition, this hexatriene system gives the phototransposition products. Also observed are stilbenes and phenanthrenes as secondary products obtained from the primary formed intermolecular cyclobutane adducts.

Department of Organic Chemistry,
Faculty of Chemical Engineering and Technology,
University of Zagreb, Marulićev trg 20, 10 000 Zagreb, Croatia

Received December 21, 2006
Accepted January 10, 2007