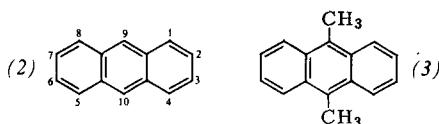


Abb. 2. ENDOR-Spektren der Radikal-Ionen des [2.2](9,10)Anthracenophans (1) und dessen ring-deuterierter Derivats ($1-d_{16}$). Oben: Anionen ($1\cdot^-$) und ($1-d_{16}\cdot^-$). Lösungsmittel: DME; Gegenion: K^+ ; $-80^\circ C$. Unten: Kationen ($1\cdot^+$) und ($1-d_{16}\cdot^+$). Lösungsmittel: CH_2Cl_2/CF_3COOH (ca. 10%)/(CF_3CO) $_2O$ (ca. 5%); $-90^\circ C$. v_p = Frequenz eines freien Protons.

Der experimentelle Befund, daß die Kopplungskonstanten der Ringprotonen in ($1\cdot^+$), 1.10 und 0.65 G, den entsprechenden Werten von ($2\cdot_2^+$) und insbesondere von ($3\cdot_2^+$) sehr ähnlich sind, weist auf eine fast gleiche π -Spinverteilung hin. Überdies legt das Ergebnis die Aussage nahe, daß sich auch die Strukturen von ($1\cdot^+$) und der zwei dimeren Radikal-Kationen stark



ähneln, denn ausgeprägte Unterschiede in der räumlichen Anordnung der beiden Anthracen- π -Systeme müßten deutlich verschiedene Kopplungskonstanten der Ringprotonen zur Folge haben (vgl. z. B. ^[17]). Die in Tabelle 1 zusammengefaßten Werte liefern somit eine experimentelle Stütze für die Strukturen von ($2\cdot_2^+$) und ($3\cdot_2^+$), in denen sich die beiden aromatischen Fragmente übereinander im Abstand von ca. 3 Å befinden.

Daß die Kopplungskonstanten der Methylenprotonen in ($1\cdot^+$) beträchtlich kleiner sind als in ($1\cdot^-$), dürfte durch unterschiedliche Bevorzugung bestimmter Konformationen bedingt sein.

Experimentelles

[2.2](9,10)Anthracenophan (1) wurde in einem geringfügig modifizierten ^[8] Verfahren nach *Golden*^[4] dargestellt. Die Synthese von ($1-d_{16}$) ging von Perdeuterioanthracen aus, das nach *Miller* et al.^[19] in 1,2,3,4,5,6,7,8-Octadeuterio-9,10-bis(chlormethyl)anthracen umgewandelt wurde. Diese Verbindung ergab ($1-d_{16}$) in einer analogen Reaktion wie jene, welche zu (1) führte^[4, 8].

Das Radikal-Anion ($1\cdot^-$) wurde durch Reduktion von (1) mit Kalium in 1,2-Dimethoxyethan (DME) erzeugt, während sich das Radikal-Kation ($1\cdot^+$) durch Oxidation von (1) in einem Gemisch bildete, welches Dichlormethan oder Nitromethan, Trifluoressigsäure (ca. 10 %) und deren Anhydrid (ca. 5 %) enthielt.

Eingegangen am 4. Juli 1977 [Z 780]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 5672-97-9 / ($1\cdot^-$): 34819-23-3 / ($1-d_{16}\cdot^-$): 63533-44-8 / ($1\cdot^+$): 63569-05-1 / ($1-d_{16}\cdot^+$): 63598-03-8 / ($2\cdot^+$): 34509-92-7 /

(2)[·]: 34512-28-2 / ($2\cdot_2^+$): 63528-16-5 / ($3\cdot^+$): 34512-39-5 / ($3\cdot^-$): 34526-95-9 / ($3\cdot_2^-$): 63528-15-4 / Perdeuterioanthracen: 1719-06-8 / 1,2,3,4,5,6,7,8-Octadeuterio-9,10-bis(chlormethyl)anthracen: 63528-36-9.

- [1] I. C. Lewis, L. S. Singer, J. Chem. Phys. 43, 2712 (1965); H. van Villigen, E. de Boer, J. T. Cooper, W. F. Forbes, ibid. 49, 1190 (1968); W. F. Forbes, J. T. Cooper, Can. J. Chem. 46, 1158 (1968); T. C. Chiang, A. H. Reddoch, J. Chem. Phys. 52, 1371 (1970).
- [2] O. W. Howarth, G. K. Fraenkel, J. Am. Chem. Soc. 88, 4514 (1966); J. Chem. Phys. 52, 6258 (1970).
- [3] F. Gerson, H. Ohya-Nishiguchi, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [4] J. H. Golden, J. Chem. Soc. 1961, 3741.
- [5] Auf einen solchen Abstand deuten Molekül-Modelle von (1) und die Röntgen-Strukturdaten des [2.2]Paracyclopans hin: K. Longsdale, H. J. Milledge, K. V. Krishna Rao, Proc. Roy. Soc. A 255, 82 (1960).
- [6] J. R. Bolton, A. Carrington, A. D. McLachlan, Mol. Phys. 5, 31 (1962).
- [7] a) F. Gerson, W. B. Martin, Jr., Ch. Wydler, J. Am. Chem. Soc. 98, 1318 (1976); b) J. Bruhin, F. Gerson, W. B. Martin, Jr., Ch. Wydler, Helv. Chim. Acta, im Druck.
- [8] G. Kaupp, Justus Liebigs Ann. Chem. 1973, 844.
- [9] M. W. Miller, R. W. Amidon, P. O. Tawney, J. Am. Chem. Soc. 77, 2845 (1955).

Synthese von Perdeuteriobenzo[*a*]pyren^[**]

Von Josette C. Seibles, Don M. Bollinger und Milton Orchin^[*]

Benzo[*a*]pyren gehört zu den am eingehendsten untersuchten chemischen Carcinogenen^[1]. Wie zahlreiche Hinweise nahelegen, ist bei Benzo[*a*]pyren und anderen polycyclischen Arenen der elektronisch angeregte Zustand an der Auslösung des neoplastischen Prozesses beteiligt^[2, 3]. Wenn die Wasserstoffatome eines Arens durch Deuterium ersetzt werden, ändern sich dessen photophysikalische Eigenschaften^[4]. Mit perdeuterierten polycyclischen Arenen können demnach Hypothesen der chemischen Carcinogenese geprüft werden, die sich mit intermediären elektronisch angeregten Zuständen befassen^[5]. In einer derartigen Studie wurde gefunden, daß Perdeuterio-7,12-dimethylbenzo[*a*]anthracen etwa doppelt so carcinogen wirkt wie die undeuterierte Verbindung^[3].

Perdeuterierte polycyclische Arene werden derzeit nach zwei Verfahren hergestellt^[6]. Man erhitzt eine Suspension des Arens in D_2O in Gegenwart von Platin Schwamm in einem Autoklaven mehrere Tage auf $350^\circ C$, oder man erhitzt eine Lösung des Arens und des Austauschkatalysators $C_2H_5AlCl_2$ in [D_6]-Benzol etwa sieben Tage auf etwa $90^\circ C$ ^[7]. Nach unserem Verfahren gelingt der Austausch im homogenen Medium mit [D_6]-Benzol in 6 Stunden, wenn man $AlBr_3$ als Katalysator verwendet.

Eine 5-ml-Glasampulle wird mit 2 ml [D_6]-Benzol und 1 μl reinem Brom gefüllt. Nach Zusatz von etwa 20 mg frisch sublimiertem $AlBr_3$ (unter Feuchtigkeitsausschluß in einer Glovebox) wird die Ampulle verschlossen, aus der Glovebox entnommen, mit Trockeneis/Aceton gekühlt und abgeschmolzen. Nach 2 Stunden Erhitzen im Ölbad auf $100^\circ C$ (Rühren ist unnötig), in das die Ampulle etwa bis zur Höhe ihres Inhalts eintauchen muß, wird sie in der Glovebox geöffnet und mit einer Pasteur-Pipette oder einer Injektionsspritze in eine zweite 5-ml-Ampulle entleert, die 100 mg Benzo[*a*]pyren enthält. Diese Ampulle wird wie beschrieben abgeschmolzen, im Ölbad ohne Rühren 6 Stunden auf $110^\circ C$ erhitzt, gekühlt, geöffnet

[*] Prof. Dr. M. Orchin, J. C. Seibles, D. M. Bollinger
Department of Chemistry, University of Cincinnati
Cincinnati, Ohio 45221 (USA)

[**] Wir danken Dr. Lawrence Seibles für seinen Rat bei der Erstellung des Computerprogramms der National Science Foundation für Hilfe (GP-8490) bei der Anschaffung des Massenspektrometers, Roger Hurst für Mitarbeit bei den Messungen mit diesem Gerät und dem National Fellowships Fund für ein Stipendium (für J. C. S.).

und mit 4 bis 5 Tropfen Wasser versetzt. Man bringt die Benzolschicht in einen kleinen Rundkolben, wäscht den Inhalt der Ampulle mehrmals mit Benzol, dampft die vereinigten Benzollösungen im Vakuum ein und sublimiert den Rückstand im Vakuum. Die Lösung des Sublimats in einigen ml Aceton wird im Stickstoffstrom eingedampft. Der Rückstand (87 mg) besteht aus reinem Benzo[*a*]pyren mit 94.7 Atom-% Deuterium.

- [5] A. U. Khan, M. Kasha, Trans. Ann. N. Y. Acad. Sci. 171, 24 (1970); N. P. Buu-Hoi, S. S. Sung, Naturwissenschaften 57, 135 (1970); S. S. Sung, N. P. Buu-Hoi, C. R. Acad. Sci. C 270, 2052 (1970); J. B. Birks, Nature 190, 232 (1961); L. C. Cusachs, R. H. Steele, Int. J. Quantum Chem. Symp. I, 175 (1967).
- [6] Übersicht: M. Orchin, D. M. Bollinger, Struct. Bonding 23, 167 (1975).
- [7] M. A. Long, J. L. Garnett, R. F. W. Vining, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1298 (1975).
- [8] K. Biemann: Mass Spectrometry. Organic Chemical Applications. McGraw-Hill, New York 1962, Kap. 5.

Tabelle 1. Geschwindigkeit der Deuterierung von Benzo[*a*]pyren (100 mg; 2 ml C₆D₆; 1 µl Br₂; 20 mg Al₂Br₆ bei 110°C).

Reaktionszeit [min]	5	15	30	60	90	180	360	
D-Gehalt des Produkts [Atom-%]	2.7	11.1	34.8	66.1	73.7	89.8	94.7	
Deuterierte Spezies C ₂₀ D _x H _{12-x} :								
m/e	x							
252	0	69.3	25.0	6.8	4.2	3.0		
253	1	29.1	36.8	7.1	3.5	2.0		
254	2	1.4	23.3	7.6	1.8	1.1		
255	3	0.2	10.7	12.4	1.6	0.6		
256	4		3.4	17.8	1.7	0.5		
257	5			20.3	2.6	0.7		
258	6			15.0	4.6	2.3		
259	7			8.8	8.9	6.2	0.5	
260	8			3.4	16.6	14.1	2.6	0.3
261	9				21.5	23.3	8.8	2.4
262	10				19.6	25.2	22.4	10.6
263	11				10.9	16.7	38.6	34.2
264	12				2.5	4.8	27.1	52.5

Der Deuterium-Gehalt wurde massenspektrometrisch bestimmt (7 eV, Hitachi Perkin Elmer RMU7, gekoppelt mit einem VG-Datensystem und einem PDPS-Computer). Die Analyse der Meßdaten (Amdahl 470 Computer) unter Berücksichtigung der Isotopenzusammensetzung^[8] ergab sowohl den Deuterium-Gehalt in Atom-% als auch die Deuterium-Aufnahme in Mol-%. Die Geschwindigkeitsdaten (Tabelle 1) zeigen, daß bei 110°C 6 Stunden wahrscheinlich die optimale Reaktionszeit sind (Maximum der ²H-Inkorporation, Minimum der Teerbildung). Die Werte für jedes Zeitintervall wurden mit gesonderten Proben bestimmt. Nach dem gleichen Verfahren haben wir auch perdeuteriertes Benz[*a*]anthracen, Pyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthen, Carbazol und Triphenylen hergestellt.

Eingegangen am 27. Juni 1977 [Z 776]

CAS-Registry-Nummern:
Perdeuteriobenzo[*a*]pyren: 63466-71-7 / [D₆]-Benzol: 1076-43-3 /
Benzo[*a*]pyren: 50-32-8.

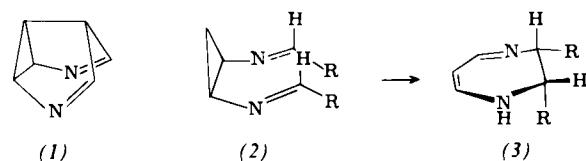
- [1] Committee on Biologic Effects of Atmospheric Pollutants: Particulate Polycyclic Organic Matter. National Academy of Sciences. Washington 1972.
- [2] H. H. Seliger, J. P. Hamman, J. Phys. Chem. 80, 2296 (1976); J. P. Hamman, H. H. Seliger, Biochem. Biophys. Res. Commun. 70, 675 (1976); E. Cavalieri, M. Calvin, Photochem. Photobiol. 14, 641 (1971); R. H. Steele, L. C. Cusachs, S. P. McGlynn, Int. J. Quantum Chem. Symp. I, 179 (1967); L. Santamaria, G. G. Giordano, in F. Urbach: Biological Effects of UV Radiation. Pergamon, New York 1969, S. 569 ff.; L. Santamaria, G. G. Giordano, M. Alfisi, F. Cascione, Nature 210, 824 (1966); S. S. Epstein, M. Small, H. Falk, N. Mantel, Cancer Res. 24, 855 (1964).
- [3] N. P. Buu-Hoi, N. B. Giao, Naturwissenschaften 58, 371 (1971).
- [4] C. H. Hutchison, B. W. Mangum, J. Chem. Phys. 32, 1261 (1960); M. R. Wright, R. P. Frosch, G. W. Robinson, ibid. 33, 934 (1960); G. D. Johnson, L. M. Logan, I. G. Ross, J. Mol. Spectrosc. 14, 198 (1964); G. M. Breuer, E. K. C. Lee, J. Chem. Phys. 51, 3615 (1969); R. Benson, N. E. Geactinov, ibid. 60, 3251 (1974); J. B. Birks, T. D. S. Hamilton, J. Najbar, Chem. Phys. Lett. 39, 445 (1976); J. C. Miller, K. U. Breakstone, J. S. Meek, S. J. Strickler, J. Am. Chem. Soc. 99, 1142 (1977); J. L. Charlton, B. R. Henry, J. Mol. Spectrosc. 55, 420 (1975).

Entartete Cope-Umlagerung des 2,6-Bisazonia-bicyclo[5.1.0]octa-2,5-dien-Dikations^[**]

Von Helmut Quast und Josef Stawitz^[*]

In memoriam Professor Hans Schmid

Keines der von Hoffmann^[1] und Dewar^[2] vorgeschlagenen nicht-klassischen Semibullvalene und Diazasemibullvalene mit delokalisiertem, bishomoaromatischem Grundzustand ist bisher dargestellt worden. Auf der Suche nach realistischen Modellen für eine dieser Verbindungen, das 3,7-Diazasemibullvalen (1)^[2], untersuchten wir kürzlich die Cope-Umlagerung der Bisimine (2) zu den Diazepinen (3)^[3]. Hier berichten wir über die Cope-Umlagerung von 2,6-Bisazonia-bicyclo[5.1.0]octa-2,5-dikationen (7).



Die dem 3,7-Diazasemibullvalen (1) nahestehenden Diaza-3,4-homotropilidene (4) dürften nicht existenzfähig sein, sondern sollten in ihre stabileren Tautomeren (5)^[4] übergehen. Deren zweifache Protonierung sollte jedoch die Struktur (4) regenerieren und zu Dikationen (7) mit den strukturellen Voraussetzungen für eine Cope-Umlagerung führen.

Aus dem Dihydrochlorid des *cis*-1,2-Cyclopropandiamins^[5] und 2,4-Pentandion erhält man in wäßriger, acetat-gepufferter

[*] Prof. Dr. H. Quast, Dipl.-Chem. J. Stawitz
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.
Die Ergebnisse sind der geplanten Dissertation von J. Stawitz entnommen.