

Photolyse des 9-Azidotriptycens. — Struktur des Dimeren eines extrem gespannten Brückenkopfimins¹⁾

Helmut Quast^{*a}, Philipp Eckert^a, Bernhard Seiferling^a,
Eva-Maria Peters^b, Karl Peters^b und Hans Georg von Schnering^b

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg^a,
Am Hubland, D-8700 Würzburg, und

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung^b,
Heisenbergstr. 1, D-7000 Stuttgart

Eingegangen am 16. August 1984

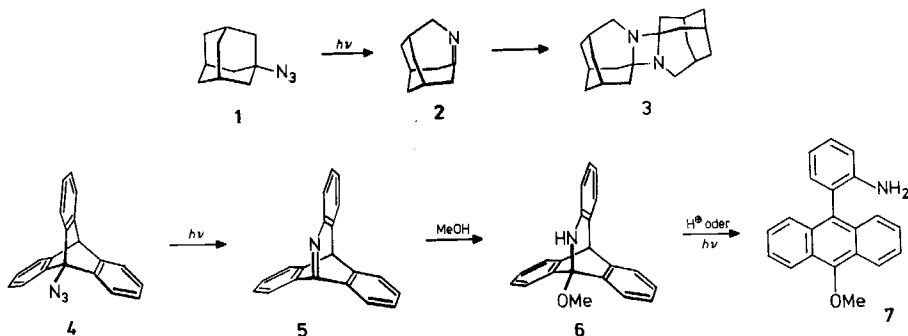
Die Photolyse des 9-Azidotriptycens (**4**) in Cyclohexan ergibt neben Stickstoff mit 69% Ausbeute ein Dimeres des intermediären Brückenkopfimins **5**. Das Dimere ist sehr empfindlich gegen Säurespuren und Belichten in Gegenwart von Luftsauerstoff. Die Struktur des Dimeren wird spektroskopisch und durch Röntgenbeugungsanalyse aufgeklärt. In Lösung liegen etwa gleiche Mengen der Diastereomeren **10A** und **B** vor, die sich mit $\Delta G_{413}^\ddagger = \text{ca. } 90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ineinander umwandeln. Im Kristall existiert dagegen nur das Diastereomere **10A**, das als Racemat monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14) mit vier Molekülen in der Elementarzelle kristallisiert. Als ersten Schritt der Bildung von **10A**, **B** nehmen wir eine Dimerisierung des Brückenkopfimins **5** zu **12** an, das sich durch Protonenwanderung (\rightarrow **13**) und Öffnung eines 4*H*-Azepinrings in **10A**, **B** umlagert. Die Ergebnisse sprechen für einen gewissen Diradikalcharakter des Brückenkopfimins **5**.

Photolysis of 9-Azidotriptycene. — Structure of the Dimer of a Severely Strained Bridgehead Imine¹⁾

Photolysis of 9-azidotriptycene (**4**) in cyclohexane affords molecular nitrogen and a dimer of the intermediate bridgehead imine **5** in 69% yield. The dimer is very sensitive towards traces of acid and irradiation in the presence of oxygen. The structure of the dimer is elucidated by spectroscopic methods as well as by an X-ray diffraction analysis. In solution, approximately equal amounts of the (racemic) diastereomers **10A** and **B** are present which interconvert via an energy barrier of $\Delta G_{413}^\ddagger = \text{ca. } 90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. In contrast, in the crystalline state only diastereomer **10A** exists. The diastereomer **10A** crystallizes as a racemate in the monoclinic space group $P2_1/n$ (No. 14) with four molecules per cell. As the first step in the formation of **10A**, **B** we assume a dimerization of the bridgehead imine **5** producing **12**, which rearranges to **10A**, **B** via a proton shift (\rightarrow **13**) and subsequent opening of one of the 4*H*-azepine rings. The results are indicative of some diradical character of the bridgehead imine **5**.

Die Suche nach Verbindungen mit gespannten CC-Doppelbindungen führte unter anderem zur Chemie der „anti-Bredt“-Brückenkopfolefine²⁾. Parallel dazu wurde das Gebiet der „anti-Bredt“-Brückenkopfimine entwickelt, die besonders einfach durch photochemische Stickstoffabspaltung aus Brückenkopfaziden zu er-

zeugen sind. Die bisher untersuchten Brückenkopfazide leiten sich von Bicyclen^{3,4a,5,6)}, Tricyclen wie Adamantan⁷⁾, Noradamantan⁴⁾ und Homoadamantan⁸⁾, vom Diamantan⁹⁾ und vom Triptycen^{10,11)} ab. Zum Nachweis intermediärer Brückenkopffimine dienten Abfangreaktionen. Zum Beispiel ergab die Addition von Methanol an das Brückenkopffimin 5 glatt das 9-Methoxyazahomotriptycen 6¹¹⁾. Neuerdings gelang die direkte spektroskopische Beobachtung von Brückenkopffiminen in einer inerten Matrix bei sehr tiefer Temperatur^{3b,4c,5b,7c)}. Während sehr gespannte Brückenkopfolefine in Abwesenheit von Abfangreagenzien durch [2 + 2]-Cycloaddition dimerisieren, blieb diese Dimerisierung bei Brückenkopffiminen überraschenderweise eine Ausnahme: Von den zahlreichen Brückenkopfaziden bildeten nur 1-Azidoadamantan (1)^{7a)}, 9-Azidotriptycen (4) und 9-Azido-10-methyltriptycen¹⁰⁾ bei der Photolyse in inerten Lösungsmitteln Dimere intermediärer Brückenkopffimine. Die Struktur 3 des Dimeren des Azahomoadamantans 2 war durch ¹³C-NMR-Spektroskopie und hydrolytische Spaltung einfach zu beweisen^{7a)}. Dagegen gelang es erst jetzt mit Hilfe der Hochfeld-NMR-Spektren und einer Röntgenstrukturbestimmung, die Struktur des Photoprodukts des 9-Azidotriptycens (4) in inerten Lösungsmitteln aufzuklären, worüber wir hier berichten¹⁰⁾.



Belichtete man mit Stickstoff begaste, Sauerstoff-freie $(5-6) \times 10^{-3}$ M Lösungen von 9-Azidotriptycen (4) in Cyclohexan, so entstand rasch ein Gemisch gefärbter Verbindungen. Aus diesem ließ sich durch präparative Schichtchromatographie oder besser Blitzchromatographie an Aluminiumoxid neben ca. 20% nicht umgesetztem 4 ein orangefarbenes, intensiv fluoreszierendes Hauptprodukt mit 69% Ausbeute (bezogen auf umgesetztes 4) isolieren, das bei der Hochdruckflüssigkeitschromatographie einheitlich war. Es kristallisierte aus Toluol in dunkelroten, schwer löslichen Stäbchen, die sich oberhalb 330°C langsam zersetzten. In Lösung war die Verbindung sehr empfindlich gegen Säurespuren und wandelte sich dadurch, zum Beispiel in [D]Chloroform, in ein rotbraunes, nicht mehr fluoreszierendes Produkt um. In Gegenwart von Luftsauerstoff waren Lösungen der orangefarbenen Verbindung nicht photostabil. Sie färbten sich beim Bestrahlen durch ein Pyrexfilter unter Verlust der Fluoreszenz rasch rot (λ_{\max} 520 nm) und bleichten danach langsam aus. Dagegen beobachtete man auch bei längerer Belichtung

entgaster Lösungen keinerlei Veränderungen. Offenbar wirkt die orangerote Verbindung als Sensibilisator gegenüber Triplett-Sauerstoff und bildet mit dem Singulett-Sauerstoff das rote, nicht fluoreszierende Produkt, das bei längerem Belichten zerstört wird.

Die Elementaranalyse der orangeroten Verbindung und ihre Molmasse im hochaufgelösten Massenspektrum ergaben die Formel $C_{40}H_{26}N_2$, die die Entstehung aus zwei Molekülen 9-Azidotriptycen (4) unter Verlust von zwei Molekülen Stickstoff bewies. Das orangerote Photoprodukt konnte nicht das Azotriptycen sein, da dieses gegen Säuren stabil ist und ganz andere Eigenschaften zeigt^{12,13}.

Im IR-Spektrum des Photoprodukts waren neben den C–H- und C=C-Absorptionen aromatischer Ringe nur die symmetrische und die antisymmetrische Streckschwingung einer primären „aromatischen“ Aminogruppe zu identifizieren. Die langwellige Absorption im UV/VIS-Spektrum (λ_{\max} 496, 470 nm) und die starke Fluoreszenz (λ_{\max} 543 nm) ähnelten der UV-Absorption (λ_{\max} 398 nm) bzw. der Fluoreszenz (λ_{\max} 436 nm) des (2-Aminophenyl)anthracens 7, waren aber um ca. 100 nm nach größeren Wellenlängen verschoben. Im Massenspektrum traten neben dem einfach ($M^+ =$ Basispeak) und doppelt geladenen Molekülion als wesentliche Fragmente nur noch Ionen der Zusammensetzung ($M - C_6H_4NH_2$) und $C_6H_4NH_2$ auf.

Laut Aussage der Hochfeld-NMR-Spektren fehlten der orangeroten Verbindung sowohl Symmetrieelemente als auch NMR-spektroskopisch äquivalente Atome oder Gruppen. Da sich das Photoprodukt aus zwei Molekülen 9-Azidotriptycen (4) aufbaute, aber nicht 24, sondern laut 1H -NMR-Spektrum nur insgesamt 23 Aromatenprotonen vorhanden waren, mußte einer der sechs Benzolringe substituiert worden sein. Das 1H -NMR-Spektrum sprach mehr für ein 1,2,3- als für ein 1,2,4-Substitutionsmuster dieses Benzolrings. Überraschenderweise zeigten die recht komplexen NMR-Spektren, daß in Lösung zwei sehr ähnliche Verbindungen (A und B) in etwa gleichen Anteilen vorlagen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum beobachtete man nämlich im Aliphatenbereich zwar nur ein CH-Signal (55.8 ppm), aber zwei Signale quartärer Kohlenstoffatome (78.7, 79.0 ppm), im Aromatenbereich 14 Signale quartärer Kohlenstoffatome (128–147 ppm) und 30 Signale von CH-Gruppen (115–133 ppm), also insgesamt mindestens 47 Kohlenstoffatomsignale bei einer Summenformel $C_{40}H_{26}N_2$, wobei die Intensität etlicher Signale noch Überlagerungen anzeigte. Auch die Protonenspektren waren nicht vereinbar mit dem Vorliegen nur einer Verbindung. Sie zeigten (Abb. 1) zwar nur ein Singulett einer aliphatischen CH-Gruppe, aber zwei etwa gleich intensive NH-Signale, die insgesamt nur von zwei Protonen stammten, obschon laut IR-Spektrum NH_2 -Gruppen anwesend waren. Ferner fiel bei relativ hohem Feld (ca. 6.2–6.3 ppm) ein Aromatenmultiplett auf, dessen Intensität einem Proton entsprach. Dem in $[D_8]$ Dioxan beobachteten Aufspaltungsmuster nach konnte aber das Multiplett nur von zwei verschiedenen Aromatenprotonen herrühren, die beide nur ein benachbartes Proton besaßen. Aufgrund von chemischer Verschiebung und Aufspaltungsmuster war dieses Multiplett Protonen in *ortho*-Stellung einer Aminogruppe zuzuordnen. Den Verdacht, daß die beiden Verbindungen A und B

keine Konstitutionsisomere, sondern Diastereomere waren, erhärteten die Hochtemperatur- ^1H -NMR-Spektren: Die Aromatensignale, insbesondere das Multipllett bei relativ hohem Feld, verbreiterten sich bei Temperaturerhöhung und zeigten Koaleszenzphänomene (Abb. 1). Die beiden Verbindungen **A** und **B** lagerten sich also ineinander um, und zwar oberhalb ca. 120°C sogar rasch bezüglich der ^1H -NMR-Zeitskala.

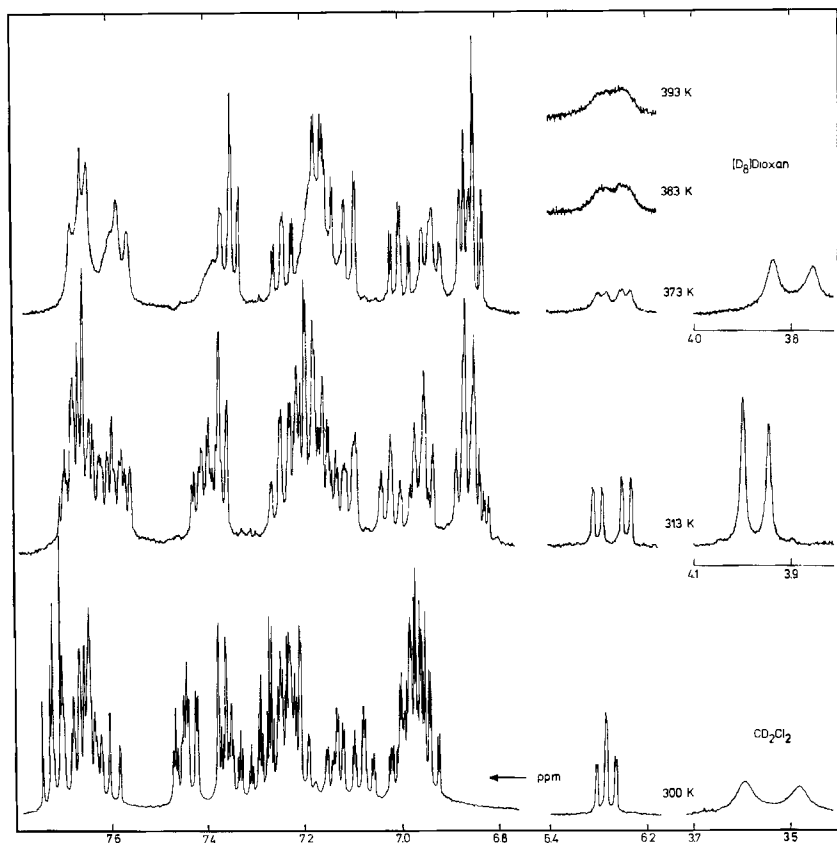
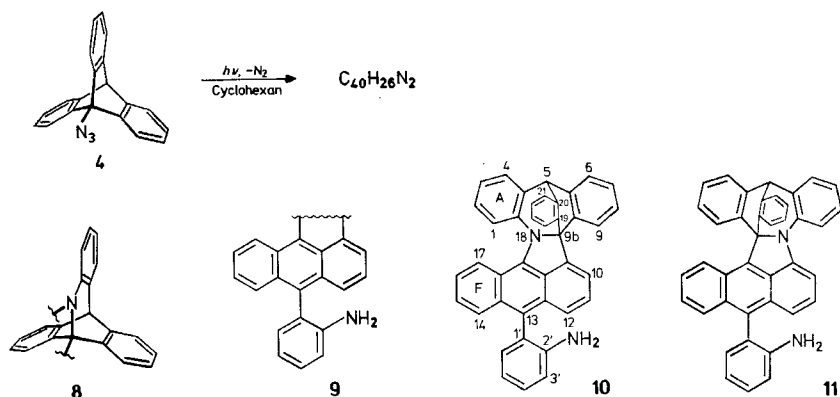


Abb. 1. 400-MHz- ^1H -NMR-Spektren des Photoprodukts **10** in $[\text{D}_2]$ Dichlormethan bei 300 K (unten) und in $[\text{D}_8]$ Dioxan bei 313–393 K (darüber). Das Singulett einer CH-Gruppe bei 5.08 ppm (in $[\text{D}_2]$ Dichlormethan) bzw. 5.09 ppm (in $[\text{D}_8]$ Dioxan) ist nicht abgebildet

Bei der Photolyse des 9-Azidotriptycens (**4**) in Methanol tritt Ringerweiterung zu Azahomotriptycenen (**5**, **6**) ein¹¹). Es lag nahe, dieses Gerüst auch als Teilstruktur (**8**) des Photoprodukts anzunehmen, da die NMR-Spektren auf die Anwesenheit von zwei verschiedenen Brückenköpfen (CH und quart. C) hinwiesen. Die photochemische oder säurekatalysierte Öffnung des Azepinrings des Azahomotriptycens **6** führt zum 10-(2-Aminophenyl)anthracen **7**¹¹). Massenspektrum und IR-Spektrum des Photoprodukts sprachen für die Anwesenheit einer 2-Amino-

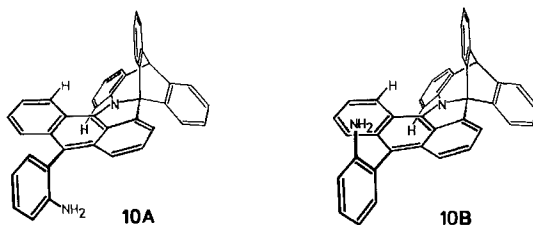
phenylgruppe, womit auch die NMR-Spektren vereinbar waren. Da ferner aufgrund des UV/VIS-Spektrums und des Fluoreszenzspektrums ein ausgedehnter, starrer Chromophor vorliegen mußte, erschien eine (2-Aminophenyl)anthracen-Teilstruktur plausibel, die aus einem Azahomotriptycensystem hervorgehen kann. Der auf der Basis des ^1H -NMR-Spektrums postulierte 1,2,3-trisubstituierte Benzolring könnte a priori entweder Teil des Azahomotriptycen- oder des Anthracengerüsts sein. Da die Azahomotriptycen-Teilstruktur (8) aber über das tertiäre Stickstoffatom und den benachbarten Brückenkopf mit der zweiten Molekülhälfte verknüpft sein muß, dürfte die zweite Möglichkeit und damit die Teilstruktur 9 realisiert sein.



Die Kombination der Teilstrukturen 8 und 9 führt zu den beiden Konstitutionsisomeren 10 und 11 als mögliche Strukturen des Photoprodukts. Bei Planarität oder quasi-Planarität des Ringstickstoffatoms ist 11 wegen gehinderter Rotation der 2-Aminophenylgruppe axial chiral, besitzt aber keine weiteren Chiralitätselemente. Die Existenz von *Diastereomeren*, die sich bei höherer Temperatur ineinander umlagern, ist aber mit nur *einem* Chiralitätselement, also mit der Konstitution 11, *nicht* vereinbar. Im Gegensatz zu 11 besitzt die Struktur 10 aber außer dem axialen noch ein helicales Chiralitätselement, da die beiden Benzolringe A und F wegen des Raumbedarfs der α -Wasserstoffatome (1-H und 17-H) nicht in einer Ebene liegen können. Nur die Kombination der beiden Chiralitätselemente führt zu *Diastereomeren*, mit denen die NMR-spektroskopischen Befunde in Einklang sind. Damit können den *Diastereomeren* A und B die Strukturen $(13,1'M;17a,17bM)/(13,1'P;17a,17bP)$ -10 = *l*-10 und $(13,1'M;17a,17bP)/(13,1'P;17a,17bM)$ -10 = *u*-10¹⁴ zugeordnet werden. Nur die Formeln der Enantiomeren $(13,1'M;17a,17bM)$ -10 = 10A und $(13,1'P;17a,17bM)$ -10 = 10B sind wiedergegeben. Im folgenden stehen 10A und B aber stets für das entsprechende Enantiomerenpaar.

Aufgrund der Temperaturabhängigkeit der ^1H -NMR-Spektren (Abb. 1) läßt sich für die Aromatensignale bei 6.2–6.3 ppm (3'-H von 10A und B) eine Koaleszenztemperatur $T_c = 140 \pm 20^\circ\text{C}$ grob abschätzen. Mit $\Delta\nu = 24$ Hz errechnet sich daraus eine Energiebarriere von $\Delta G_{413}^\ddagger = \text{ca. } 90 \text{ kJ} \times \text{mol}^{-1}$ zwischen den

beiden Diastereomeren **10A** und **B**. Es läßt sich jedoch nicht angeben, welcher intramolekulare Vorgang die Diastereomerisierung bewirkt, die Rotation der 2-Aminophenylgruppe oder die Bewegung der Benzolringe A und F (Abb. 2) durch eine gemeinsame Ebene. Für einen Vergleich mit der Helix-Teilstruktur von **10** bietet sich das [5]Helicen an, dessen Racemisierung eine Aktivierungsenergie von $E_a = 98 \text{ kJ} \times \text{mol}^{-1}$ benötigt^{15,16)}. Die Rotationsbarriere von *ortho*-substituierten 9-Phenylanthracenen¹⁷⁾ ist unseres Wissens nicht bekannt. Beim 2,2'-Dimethylbiphenyl beträgt die Freie Enthalpie der Racemisierung $\Delta G_{241}^\ddagger = 73 \text{ kJ} \times \text{mol}^{-1}$ ^{16,18)}, im Fall des 2,2'-Dimethyl-1,1'-binaphthyls mehr als $190 \text{ kJ} \times \text{mol}^{-1}$ ^{16,19)}. Die Vergleiche zeigen, daß die Größe der für $\mathbf{10A} \rightleftharpoons \mathbf{10B}$ abgeschätzten Diastereomerisierungsbarriere mit beiden intramolekularen Vorgängen vereinbar sein dürfte, wahrscheinlich aber der Konformationsänderung im [5]Helicen-ähnlichen Bereich zuzuordnen ist.



Um die aufgrund der Spektren hergeleitete Struktur **10A, B** des Photoprodukts zu sichern, wurde eine Röntgenstrukturbestimmung durchgeführt. Dabei sollte auch geprüft werden, ob eines der beiden in Lösung etwa gleich stabilen Diastereomeren **10A** und **B** im Kristall bevorzugt ist.

Wegen geringer Löslichkeit und Kristallisationstendenz wurden brauchbare Kristalle nur aus Lösungen in Toluol durch sehr langsames Verdunsten des Lösungsmittels in 3–4 Wochen bei 60–70°C erhalten. **10A**, $\text{C}_{40}\text{H}_{26}\text{N}_2$, kristallisiert als Racemat monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14) mit den Gitterkonstanten (Standardabweichungen) $a = 1527.6$ (8), $b = 1651.3$ (8), $c = 1171.6$ (6) pm, $\beta = 112.55$ (4)° und vier Molekülen in der Elementarzelle. Die berechnete Dichte beträgt $1.301 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Die Ortsparameter sind in Tab. 2 angegeben. Tab. 1 enthält ausgewählte geometrische Parameter, Abb. 2 die Bezeichnung der Atome.

Die Röntgenstrukturbestimmung bestätigt die spektroskopisch abgeleitete Konstitution **10** und zeigt, daß im Kristall nur das Diastereomere **10A** vorliegt. Die Bindungsabstände und -winkel des Azahomotriptycengerüsts und des anellierten Fünfrings weisen keine Besonderheiten auf. Die Molekülgeometrie wird entscheidend durch die Abstoßung der α -Aromatenprotonen 1-H und 24-H (Numerierung von Abb. 2) beeinflußt, die nur 243.0 pm voneinander entfernt sind. Dagegen zeigt 15-H in die Lücke zwischen 11-H und 30-H (Abstand 11-H/15-H = 252.2 pm) und trägt damit kaum zur Spannung des Moleküls bei. Wegen der Wechselwirkung zwischen 1-H und 24-H können die Benzolringe A und F nicht in einer Ebene liegen und sind helixartig gegeneinander verdreht, was sich an dem Interplanarwinkel von 49.5° ablesen läßt. Das hat zur Folge, daß das Anthracengerüst

Tab. 1. Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und -winkel ($^{\circ}$) (Standardabweichungen) sowie einige Interplanarwinkel ($= 180^{\circ} - \text{Winkel zwischen den Flächennormalen}$) zwischen den berechneten ausgleichenden Ebenen der Benzolringe A–G (vgl. Abb. 2)

Bindungsabstände [pm]		Bindungswinkel [°]		Interplanarwinkel [°]			
N(1) – C(13)	153.0(5)	C(13)–N(1) – C(26)	108.6(3)	N(1) – C(13)–C(14)	101.6(3)	A/B	78.3
N(1) – C(26)	141.6(5)	C(13)–N(1) – C(28)	123.7(3)	N(1) – C(13)–C(29)	105.2(3)	A/C	129.5
N(1) – C(28)	141.5(6)	C(26)–N(1) – C(28)	127.6(3)	N(1) – C(26)–C(27)	107.7(3)	A/F	49.5
C(5) – C(6)	153.1(5)	C(6) – C(5) – C(28)	122.1(4)	N(1) – C(28)–C(5)	120.6(3)	B/C	126.8
C(5) – C(28)	140.8(5)	C(5) – C(6) – C(7)	107.2(4)	C(12)–C(13)–C(14)	115.6(4)	B/D	132.7
C(6) – C(7)	151.2(7)	C(5) – C(6) – C(34)	114.2(4)	C(12)–C(13)–C(29)	108.6(3)	D/E	171.6
C(6) – C(34)	151.6(7)	C(7) – C(6) – C(34)	108.9(4)	C(14)–C(13)–C(29)	112.8(4)	E/F	169.4
C(7) – C(12)	140.4(6)	C(6) – C(7) – C(12)	115.6(4)	C(13)–C(14)–C(27)	107.5(4)	E/G	100.9
C(12)–C(13)	151.9(6)	C(6) – C(34)–C(29)	116.1(4)	C(14)–C(27)–C(26)	112.0(4)		
C(13)–C(14)	151.2(6)	C(7) – C(12)–C(13)	116.0(4)	C(13)–C(29)–C(34)	115.4(4)		
C(13)–C(29)	152.8(6)	N(1) – C(13)–C(12)	112.4(3)				
C(14)–C(27)	141.1(5)						
C(19)–C(191)	148.6(6)						
C(26)–C(27)	139.2(6)						
C(29)–C(34)	140.2(6)						

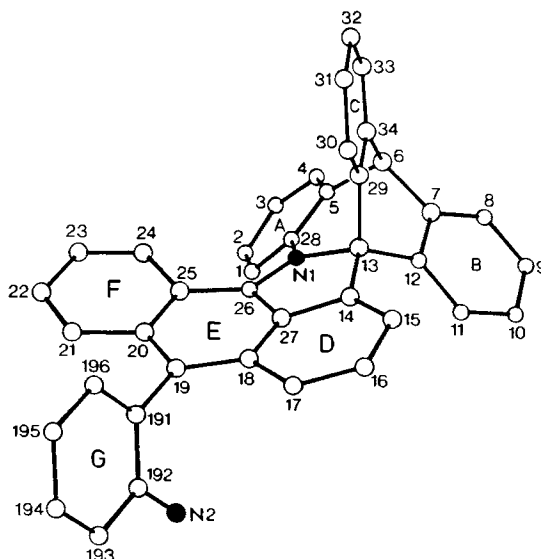


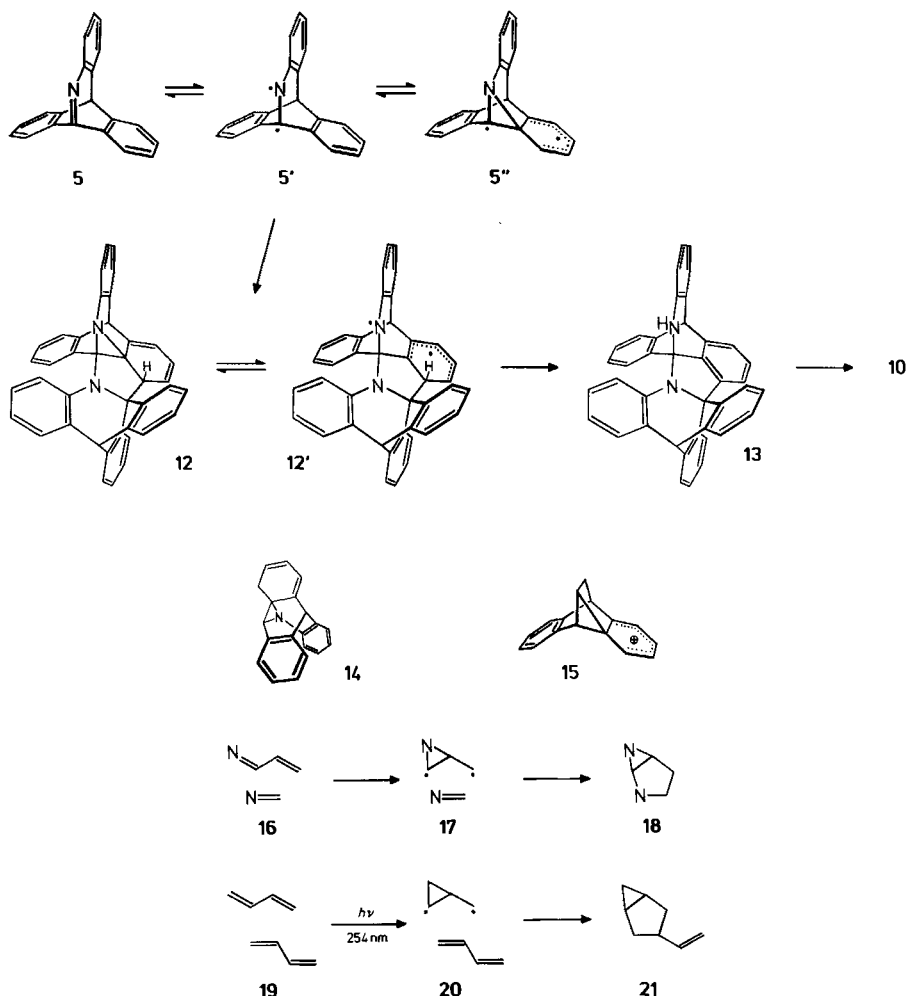
Abb. 2. Stereographische Projektion des Photoprodukts 10A mit der Benennung der Atome für Tab. 2 und der Bezeichnung der Benzolringe für Tab. 1

nicht völlig eben ist (Tab. 1). Erwartungsgemäß steht der 2-Aminophenylring (Ring G) fast senkrecht auf dem mittleren Ring (Ring E) des Anthracens.

Tab. 2. Ortsparameter $\times 10^4$; $U_{ij} \times 10^3$ der anisotropen Temperaturfaktoren in \AA^2 (Standardabweichungen). Die U_{ij} sind definiert für $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^*)]$

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
N(1)	-1915(2)	6183(2)	971(3)	41(2)	37(2)	34(2)	0(2)	7(2)	3(2)
N(2)	-5662(4)	4266(5)	-1520(6)	96(4)	147(7)	134(6)	-16(5)	52(4)	-2(5)
C(1)	-2532(3)	7533(3)	349(4)	53(3)	44(3)	38(3)	0(3)	7(2)	10(3)
C(2)	-2390(4)	8363(3)	339(4)	71(4)	60(4)	46(3)	3(3)	14(3)	17(3)
C(3)	-1531(4)	8710(3)	1029(4)	76(4)	48(3)	56(3)	2(3)	27(3)	6(3)
C(4)	-818(3)	8208(3)	1779(4)	56(3)	52(4)	53(3)	-3(3)	22(3)	-3(3)
C(5)	-916(3)	7373(3)	1814(4)	42(3)	47(3)	40(3)	-3(2)	16(2)	-1(2)
C(6)	-141(3)	6870(3)	2779(4)	34(2)	49(3)	45(3)	-12(2)	8(2)	-7(2)
C(7)	-537(3)	6577(3)	3708(4)	41(3)	43(3)	41(3)	-3(2)	10(2)	11(2)
C(8)	-282(2)	6884(3)	4888(4)	53(3)	58(4)	40(3)	-9(3)	4(3)	13(3)
C(9)	-714(4)	6592(4)	5657(4)	90(4)	73(4)	33(3)	-8(3)	21(3)	7(4)
C(10)	-1408(4)	6004(4)	5241(4)	84(4)	74(4)	48(3)	-11(3)	33(3)	10(4)
C(11)	-1565(3)	5698(3)	4051(4)	57(3)	54(3)	40(3)	2(3)	18(2)	8(3)
C(12)	-1227(3)	5967(3)	3289(4)	45(3)	46(3)	31(2)	2(2)	12(2)	12(2)
C(13)	-1385(3)	5606(3)	2034(3)	38(2)	43(3)	30(2)	-0(2)	9(2)	5(2)
C(14)	-2009(3)	4863(3)	1681(4)	34(3)	46(3)	34(2)	-0(2)	12(2)	2(2)
C(15)	-1984(3)	4141(3)	2262(4)	49(3)	48(3)	39(3)	9(3)	13(2)	5(3)
C(16)	-2649(3)	3531(3)	1611(4)	61(3)	45(3)	54(3)	8(3)	28(3)	-1(3)
C(17)	-3261(3)	3621(3)	410(4)	49(3)	48(3)	48(3)	0(3)	18(2)	-10(3)
C(18)	-3276(3)	4353(3)	-240(4)	35(2)	49(3)	41(3)	-2(2)	18(2)	-4(2)
C(19)	-3809(3)	4500(3)	-1502(4)	34(2)	47(3)	40(3)	-0(2)	14(2)	-1(2)
C(20)	-3639(3)	5236(3)	-2012(4)	35(2)	51(3)	35(2)	3(2)	10(2)	11(2)
C(21)	-4055(3)	5353(3)	-3331(4)	50(3)	55(4)	40(3)	-2(3)	7(2)	-0(2)
C(22)	-3817(4)	5980(3)	-3887(4)	71(4)	56(4)	36(3)	2(3)	9(3)	0(3)
C(23)	-3163(3)	6567(3)	-3182(4)	68(3)	43(3)	45(3)	12(3)	20(3)	4(3)
C(24)	-2776(3)	6518(3)	-1937(4)	51(3)	41(3)	40(3)	3(2)	12(2)	4(2)
C(25)	-3001(3)	5866(3)	-1297(4)	32(2)	41(3)	32(2)	-0(2)	8(2)	4(2)
C(26)	-2569(3)	5727(3)	-11(4)	33(2)	38(3)	39(3)	0(2)	14(2)	3(2)
C(27)	-2665(3)	4972(3)	457(4)	31(2)	45(3)	35(2)	1(2)	14(2)	1(2)
C(28)	-1784(3)	7032(3)	1032(4)	47(3)	36(3)	34(2)	-1(2)	16(2)	3(2)
C(29)	-420(3)	5472(3)	1953(3)	39(3)	47(3)	27(2)	3(2)	8(2)	6(2)
C(30)	-137(3)	4768(3)	1556(4)	50(3)	46(3)	41(3)	3(2)	16(2)	4(3)
C(31)	739(3)	4734(3)	1447(4)	50(3)	66(4)	61(3)	-10(3)	23(3)	15(3)
C(32)	1316(3)	5409(3)	1725(4)	44(3)	82(4)	59(3)	-10(3)	19(3)	7(3)
C(33)	1039(3)	6119(3)	2124(4)	39(3)	64(4)	55(3)	-3(3)	13(2)	1(3)
C(34)	185(3)	6145(3)	2253(4)	37(2)	52(3)	38(2)	-3(2)	12(2)	0(2)
C(191)	-4464(3)	3867(3)	-2267(4)	42(3)	46(3)	42(3)	4(3)	7(2)	-10(2)
C(192)	-5369(4)	3769(4)	-2246(5)	53(3)	72(4)	63(4)	6(3)	17(3)	-2(3)
C(193)	-5972(4)	3162(4)	-2933(6)	50(3)	73(5)	85(5)	22(4)	-10(3)	-29(4)
C(194)	-5676(5)	2661(4)	-3642(5)	103(5)	50(4)	58(4)	12(3)	-14(4)	-23(4)
C(195)	-4796(5)	2741(4)	-3685(5)	102(5)	59(4)	55(4)	1(3)	16(4)	8(4)
C(196)	-4182(4)	3343(3)	-3006(4)	95(4)	39(3)	42(3)	-5(3)	5(3)	-7(3)

Die Struktur 10 des orangefarbenen Photoprodukts zeigt, daß beide an der Bildung beteiligten Fragmente des 9-Azidotriptycens (4) zum Azahomotriptycen umgelagert wurden. Da das Azahomotriptycen 6 sehr leicht säurekatalysiert oder photochemisch den Azepinring zum 10-(2-Aminophenyl)anthracen 7 öffnet¹¹⁾, ist anzunehmen, daß durch diese Ringöffnung auch die (2-Aminophenyl)anthracen-Teilstruktur von 10, und zwar im letzten Schritt (13→10), entstanden ist. Die unmittelbare Vorstufe 13 besitzt eine C—C-Bindung zwischen dem Brückenkopf eines Azahomotriptycens und einem Benzolring eines weiteren, die auf eine vorangegangene aromatische Substitution hinweist. Diese muß über eine Zwischenstufe verlaufen. Ob diese Zwischenstufe aber als 12, das sich vom 2-Aza-3,4:6,7-dibenzobarbaralan 14 ableitet, oder als Diradikal 12' zu betrachten ist, muß offen



bleiben. Für die Möglichkeit einer Bindung zwischen dem Stickstoffatom und einem Benzolring wie in 12 (und 5'') sprechen die Solvolysen von Derivaten 9,10-Ethano-überbrückter Anthracene, bei denen Kationen vom Typ 15 auftreten^{20a)}, und die Di- π -methan-Umlagerung von Dibenzobarrelenen, die über ähnliche, aber diradikalische Zwischenstufen verläuft^{20b)}. Das Brückenkopffimin 5 leitet sich formal vom hypothetischen 4*H*-Azepin mit einer *trans*-CN-Doppelbindung ab. Der Verdrehungswinkel der CN-Doppelbindung dürfte dem Grenzfall von 90° nahekommen, bei dem die (sp_N^2 - p_C)-Wechselwirkung maximal ist und die (p_N - p_C)-Wechselwirkung verschwindet (Annahme: C und N sp^2 -hybridisiert), so daß sich das nichtbindende Elektronenpaar am Stickstoffatom in einem 2p-Orbital befindet^{7c)}. Der energiereiche Grundzustand (5), in dem die $\pi^2p_N^2$ -Konfiguration dominiert^{7c)}, kann vermutlich leicht in Diradikale (5' und/oder 5'') übergehen.

Wahrscheinlich dimerisieren diese zu **12**. Somit weisen die hier mitgeteilten Ergebnisse erstmals darauf hin, daß auch Brückenkopffimine Diradikalcharakter besitzen können. In der Gruppe der *anti*-Bredt-Brückenkopfolefine wurde dieser von Michl et al. für Adamanten nachgewiesen²¹⁾.

Andere Cycloadditionen von Heterosystemen nach dem Schema **16**→**18**, das der Dimerisierung von **5** zugrunde liegt, sind unseres Wissens noch nicht beobachtet worden. Den Archetypus dieser Reaktion fand Srinivasan aber bereits vor zwanzig Jahren durch 254-nm-Bestrahlung des 1,3-Butadiens (**19**) in Isooctan, bei der als Hauptprodukt das Dimere **21** – vermutlich via Diradikal **20** – entstand²²⁾. Die Photolyse des 9-Azido-10-methyltriptycens, bei der überraschenderweise ganz andere Brückenkopffimin-Dimere als **10** – unter anderen ein Dimeres vom Typ **13** – entstehen, soll an anderer Stelle mitgeteilt werden²³⁾.

Wir danken Frau Dr. G. Lange für die Massenspektren, Frau E. Ruckdeschel für die Hochfeld-NMR-Spektren, Herrn Dr. W. Herre, Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg, für ein Fluoreszenzspektrum und Herrn Dr. B. Langhammer, Beilstein-Institut, Frankfurt, für Nomenklatur-Ratschläge. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie schulden wir Dank für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Allgemeine Vorbemerkungen und Durchführung der Photolysen siehe Lit.¹¹⁾. – Hochaufgelöstes Massenspektrum von **10**: Gerät SM1-BH der Fa. Varian-MAT. Eichung mit Perfluorkerosin.

13-(2-Aminophenyl)-5,9b-dihydro-5,9b[1',2']-benzenodibenzo[cd,g]dibenz[3,4:6,7]azepino[1,2-a]indol (**10**): Durch eine Lösung von 500 mg (1.67 mmol) **4** in 320 ml Cyclohexan (Uvasol, Fa. Merck) leitete man 0.5 h über Diphosphorpentoxid getrockneten, nachgereinigten Stickstoff und belichtete danach die Lösung unter weiterem Durchleiten von Stickstoff 50 min mit einer 450-W-Quecksilber-Mitteldrucklampe in einem Vycor-Tauchschacht mit einem Corex-Filter²⁴⁾. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i.Vak. chromatographierte man den gelbbraunen Rückstand bei 1.7 bar an einer (4.5 × 50 cm)-Säule mit neutralem Aluminiumoxid der Fa. Woelm (Woelm N 32–60 µm)²⁵⁾, wobei man zunächst den Rückstand in Benzol löste, an 5 g neutralem Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe IV (Fa. Woelm, 0.063–0.2 mm) adsorbierte und das Benzol i.Vak. abdestillierte. Man eluierte nacheinander mit je 1 l Petrolether (50–70°C), Petrolether (50–70°C)-Benzol-Gemischen [(8:2), (6:4), (4:6), (2:8)] und schließlich reinem Benzol. Die erste, farblose Fraktion ergab nach Abdestillieren des Lösungsmittels i.Vak. 95 mg (19%) **4**, die zweite, gelborangerote, intensiv fluoreszierende Fraktion 248 mg (69%, bezogen auf umgesetztes **4**) **10**, das dünnschichtchromatographisch [Al₂O₃, Petrolether (50–70°C)/Essigester (94:6)] und bei der Hochdruckflüssigkeitschromatographie¹¹⁾ rein war. Die dritte, rotbraune, nicht fluoreszierende Fraktion wurde nicht weiter untersucht. Kristallisation durch Lösen in heißem Toluol, vorsichtiges Einengen und Zugabe von Ligroin zur heißen Lösung lieferte 150 mg **10** als dunkelorange Kristalle mit Zers.-P. 332–338°C (korr.), nach Einengen der Mutterlauge weitere 70 mg. Zur Kristallzüchtung löste man 50 mg **10** in 3 ml heißem Toluol, filtrierte und engte die Lösung im Stickstoffstrom bei 100°C Badtemp. auf ca. 1.5 ml ein. Unter Lichtausschluß ließ man die Lösung in einem mit einem Gummistopfen verschlossenen Reagenzglas bei 60–70°C (Trockenschrank) 3–4 Wochen bis zur Kristallisation stehen. – IR (KBr): 1610, 1590, 1570 cm⁻¹ (C=C); (CCl₄): 3485, 3395 cm⁻¹ (NH). – UV (Dioxan):

λ_{\max} (lg ϵ) = 496 (4.164), 470 (4.171), 391 (3.821), 371 (3.377), 284 (4.663), 247 (4.774), 207 nm (5.045); λ_{\min} (lg ϵ) = 484 (4.129), 402 (3.130), 378 (3.235), 359 (3.080), 264 (4.289), 233 nm (4.644). — Fluoreszenzspektrum (Dioxan, Konz. = 10^{-6} M, 1-cm-Quarz-Küvette): λ_{\max} = 543 nm. — MS (Tiegeltemp. 220°C): m/e = 536 (7%, M + 2), 535 (42, M + 1), 534 (100, M⁺), 442 (17, M - C₆H₆N), 267 (17, M²⁺), 92 (26, C₆H₆N), 91 (43, C₆H₅N). — ¹H-NMR ([D₂]Dichlormethan, Abb. 1): δ = 3.49, 3.60 (verbr., NH₂), 5.08 (s, 5-H), 6.20, 6.27 (3'-H, 2 d, J = 7.7 Hz, mit schlecht aufgelöster Feinstruktur durch Kopplung mit 5'-H und 6'-H), 6.91–7.75 (22 Ar-H); ([D₈]Dioxan, Abb. 1): δ = 3.94, 4.00 (verbr., NH₂), 5.09 (s, 5-H), 6.24, 6.30 (3'-H, 2 d, J = 7.6 Hz, mit schlecht aufgelöster Feinstruktur durch Kopplung mit 5'-H und 6'-H), 6.80–7.72 (22 Ar-H). — ¹³C-NMR (100 MHz, [D₂]Dichlormethan): δ = 55.8 (C-5), 78.7, 79.0 (C-9b); 115.6, 115.8, 118.6, 118.7, 119.3, 121.0, 121.9, 122.7, 123.3, 123.4, 124.1, 124.2, 125.7, 125.8, 126.8, 127.0, 127.1, 127.38, 127.46, 127.55, 127.59, 127.7, 127.8, 129.0, 129.1, 129.2, 131.0, 132.9, 133.1, 133.2 (= CH); 128.5, 129.3, 129.4, 129.7, 134.3, 134.5, 137.1, 138.1, 139.1, 140.35, 140.40, 143.4, 146.3, 147.1 (quart. C).

C₄₀H₂₆N₂ (534.7) Ber. C 89.86 H 4.90 N 5.24 Gef. C 89.59 H 4.78 N 5.04
Molmasse Ber. 534.2096 Gef. 534.2102 (MS)

Photostabilität von 10: Eine nicht entgaste, 6×10^{-4} M Lösung in Dioxan (Uvasol, Fa. Merck) bestrahlte man in einer 1-mm-Quarz-Küvette in 10 cm Abstand von einer 150-W-Quecksilber-Mitteldrucklampe (TQ 150 der Fa. Original Hanau Heraeus, wassergekühlter Pyrextauschschacht²⁴⁾) und nahm in Minutenabständen das UV-Spektrum auf. Nach 5 min erreichte die Absorption bei λ = 520 nm ihre größte Intensität. Nach 1.5 h war die Lösung farblos. In gleicher Weise verhielt sich eine 8×10^{-5} M Lösung in UV-reinem Acetonitril, während sie nach sorgfältigem Entgasen bei 10^{-5} Torr (zugeschmolzenes Rohr) nach 2 h unverändert war. Bei Verwendung eines GWV-Filters²⁴⁾ entfärbte sich eine nicht entgaste Lösung in Dioxan in 1.5 h, ohne daß die intermediäre Rotfärbung beobachtet wurde. Eine bei 10^{-5} Torr entgaste Lösung in trockenem [D₈]Dioxan wurde in einem zugeschmolzenen NMR-Probenrohr 10 h mit einer 150-W-Quecksilber-Mitteldrucklampe (GWV-Filter²⁴⁾) bestrahlt. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte danach keine Veränderung.

Röntgenstrukturanalyse*): Das Photoprodukt 10 A des 9-Azidotriptycens (4) lag in Form eines roten, transparenten Kristalls mit den Abmessungen $0.35 \times 0.75 \times 0.1$ mm vor, dessen Zellparameter auf der Basis von 15 Reflexen auf einem Syntex-P3-Vierkreisdiffraktometer bestimmt wurden. 3072 Reflexintensitäten wurden nach dem ω -Verfahren (Mo-K α , Graphitmonochromator) mit einem Scanbereich von 1° und einer Scangeschwindigkeit zwischen 0.5 und 29.3° min⁻¹ in Abhängigkeit von der Höhe der Reflexintensitäten gemessen. Im Bereich von $3^\circ \leq 2\Theta \leq 55^\circ$ wurden 2409 Reflexe hkl [$F > 3\sigma(F)$] erhalten, die zur Strukturbestimmung verwendet wurden. Die Auswertung erfolgte mit dem Rechensystem SHELXTL 83 auf dem Rechner Eclipse S/250 im Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart. Durch Direkte Methoden ließen sich die Vorzeichen von 200 Strukturfaktoren und damit die Atompositionen des Moleküls festlegen. Die Verfeinerung der Parameter nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate führte zu einem R -Wert $R_{\text{aniso}} = 0.063$ (H-Atome isotrop). Die Positionen der Wasserstoffatome wurden geometrisch berechnet und mit konstantem U bei der Verfeinerung berücksichtigt.

*): Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50991, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- ¹⁾ Brückenkopfazide, 6. Mitteil. — 5. Mitteil.: Lit.¹¹⁾ Die Ergebnisse sind den Dissertationen von P. Eckert, Univ. Würzburg 1976, und B. Seiferling, Univ. Würzburg 1984, entnommen.
- ²⁾ Neuere Zusammenfassungen: G. Köbrich, *Angew. Chem.* **85**, 494 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 464 (1973); G. Buchanan, *Chem. Soc. Rev.* **3**, 41 (1974); R. Keese, *Angew. Chem.* **87**, 568 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 528 (1975); K. J. Shea, *Tetrahedron* **36**, 1683 (1980); in W. H. Watson, *Stereochemistry and Reactivity of Systems Containing π Electrons, Methods in Stereochemical Analysis*, 1. Aufl., Bd. 3, S. 319, Verlag Chemie Int., Deerfield Beach, Florida 1983; G. Szeimies, in *Reactive Intermediates* (R. A. Abramovitch), 1. Aufl., Bd. 3, S. 299, Plenum Press, New York 1983.
- ³⁾ ^{3a)} J. O. Reed and W. Lwowski, *J. Org. Chem.* **36**, 2864 (1971). — ^{3b)} R. S. Sheridan und G. A. Ganzer, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 6158 (1983).
- ⁴⁾ ^{4a)} T. Sasaki, S. Eguchi und T. Okano, *Tetrahedron Lett.* **23**, 4969 (1982); T. Sasaki, S. Eguchi, T. Okano und Y. Wakata, *J. Org. Chem.* **48**, 4067 (1983). — ^{4b)} M. Jawdosiuk und P. Kovacic, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1984**, 2583. — ^{4c)} J. G. Radziszewski, J. W. Downing, C. Wentrup, P. Kaszynski, M. Jawdosiuk, P. Kovacic und J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 7996 (1984).
- ⁵⁾ ^{5a)} H. Quast und B. Seiferling, *Liebigs Ann. Chem.* **1982**, 1553. — ^{5b)} I. R. Dunkin, C. J. Shields, H. Quast und B. Seiferling, *Tetrahedron Lett.* **24**, 3887 (1983).
- ⁶⁾ K. B. Becker und C. A. Gabutti, *Tetrahedron Lett.* **23**, 1883 (1982).
- ⁷⁾ ^{7a)} H. Quast und P. Eckert, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 1727. — ^{7b)} T. Sasaki, S. Eguchi und T. Okano, *J. Org. Chem.* **46**, 4474 (1981). — ^{7c)} J. Michl, G. J. Radziszewski, J. W. Downing, K. B. Wiberg, F. H. Walker, R. D. Miller, P. Kovacic, M. Jawdosiuk, und V. Bonacić-Koutecký, *Pure Appl. Chem.* **55**, 315 (1983); J. G. Radziszewski, J. W. Downing, M. Jawdosiuk, P. Kovacic und J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 594 (1985).
- ⁸⁾ T. Sasaki, S. Eguchi, S. Hattori und T. Okano, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 1193.
- ⁹⁾ T. Sasaki, S. Eguchi und T. Okano, *J. Org. Chem.* **49**, 444 (1984).
- ¹⁰⁾ Vorläufige Mitteil.: H. Quast und P. Eckert, *Angew. Chem.* **88**, 150 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 168 (1976).
- ¹¹⁾ H. Quast, P. Eckert und B. Seiferling, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 696.
- ¹²⁾ W. Theilacker und K.-H. Beyer, *Chem. Ber.* **94**, 2968 (1961).
- ¹³⁾ W. Adam, F. Mazenod, Y. Nishizawa, P. S. Engel, S. A. Baughman, W.-K. Chae, D. W. Horsey, H. Quast und B. Seiferling, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 6141 (1983).
- ¹⁴⁾ V. Prelog und G. Helmchen, *Angew. Chem.* **94**, 614 (1982), und zwar S. 617; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 567 (1982), i.e.p. 570; D. Seebach und V. Prelog, *Angew. Chem.* **94**, 696 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 654 (1982).
- ¹⁵⁾ C. Goedicke und H. Stegemeyer, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 937; C. Goedicke, Dissertation, Techn. Univ. Berlin 1973.
- ¹⁶⁾ L. Ernst, *Chem. Unserer Zeit* **17**, 21 (1983); W. H. Laarhoven und W. J. C. Prinsen, *Fortschr. Chem. Forsch.* **125**, 63 (1984).
- ¹⁷⁾ F. A. Vingiello, M. O. L. Spangler und J. E. Bondurant, *J. Org. Chem.* **25**, 2091 (1960).
- ¹⁸⁾ W. Theilacker und H. Böhm, *Angew. Chem.* **79**, 232 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 251 (1967).
- ¹⁹⁾ W. Dixon, M. M. Harris und R. Z. Mazengo, *J. Chem. Soc. B* **1971**, 775.
- ²⁰⁾ ^{20a)} S. J. Cristol und R. M. Strom, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 5577 (1980); S. J. Cristol und M. C. Kochansky, *J. Org. Chem.* **40**, 2171 (1975). — ^{20b)} M. Iwamura, H. Tukada und H. Iwamura, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 4865; L. A. Paquette und E. Bay, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 6693 (1984).
- ²¹⁾ R. T. Conlin, R. D. Miller und J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 7637 (1979).
- ²²⁾ R. Srinivasan und F. I. Sonntag, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 3778 (1965); R. Srinivasan, ebenda **90**, 4498 (1968). — Zusammenfassung: W. L. Dilling, *Chem. Rev.* **69**, 845 (1969).
- ²³⁾ H. Quast, P. Eckert und B. Seiferling, *Chem. Ber.* **118** (1985), im Druck.
- ²⁴⁾ J. Streith, J. P. Luttringer und M. Nastasi, *J. Org. Chem.* **36**, 2962 (1971).
- ²⁵⁾ W. C. Still, M. Kahn und A. Mitra, *J. Org. Chem.* **43**, 2923 (1978).