

Photolyse von 9-Azido-10-methyltryptycen. — Dimerisierung eines extrem gespannten Brückenkopfimins durch verschiedene Cycloadditionen^{1a)}

Helmut Quast*, Philipp Eckert^{1b)} und Bernhard Seiferling^{1b)}

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

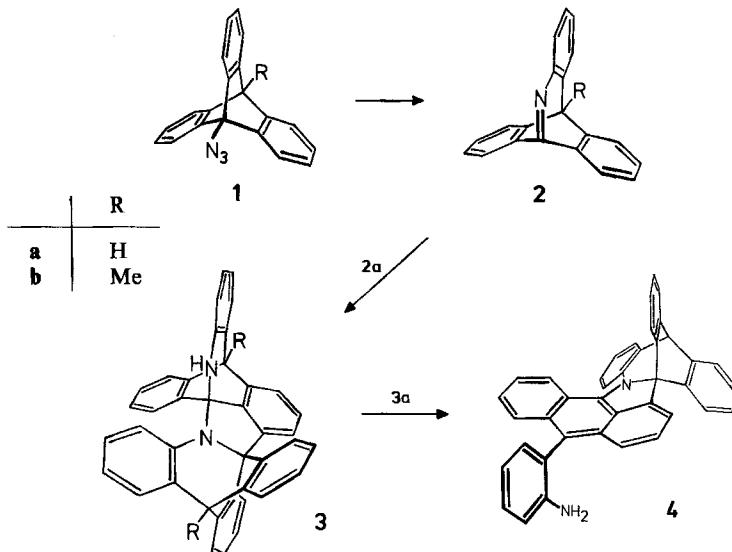
Eingegangen am 11. Oktober 1984

Durch Bestrahlung des 9-Azidotryptycens **1b** in Cyclohexan erhält man neben Stickstoff ein Gemisch, aus dem chromatographisch ein in Lösung gelbes Dimeres (S_2 -7) und zwei farblose Dimere (**3b** und **5**) des intermediären Brückenkopfimins **2b** isoliert werden. Die Strukturen dieser Photoprodukte werden auf spektroskopischem Weg, insbesondere mit Hilfe von Hochfeld-NMR-Spektren, aufgeklärt. Zusätzlich wird die Struktur **5** durch die rasche, quantitative Photoisomerisierung in das farbige Dimer S_2 -7 gesichert, dessen Konstitution **7** durch Vergleich mit dem Anthronanil **11** und Hydrolyse zum (2-Aminophenyl)anthron **9** bewiesen wird. Bei Raumtemperatur tritt rasche Diastereotopomerisierung der Benzolringe der 9,10-Dihydroanthracen-Systeme von S_2 -7 durch N-Inversion ein (^1H -, ^{13}C -NMR). Aufgrund des ^1H -NMR-Spektrums bei Abwesenheit von raschem Austausch (-60°C) besitzt das farbige Produkt S_2 -7 und nicht C_2 -Symmetrie. Es wird angenommen, daß zunächst das Azahomotryptycen **2b** mit einer formalen Brückenkopf-CN-Doppelbindung entsteht, das zu den rotationsisomeren 1,4-Diradikalen **13** und **14** dimerisiert, die zur Zwischenstufe **15** bzw. dem [2 + 2]-Dimeren **5** cyclisieren. Photochemische [2 + 2]-Cycloeliminierung von **5** ergibt das Dimer S_2 -7.

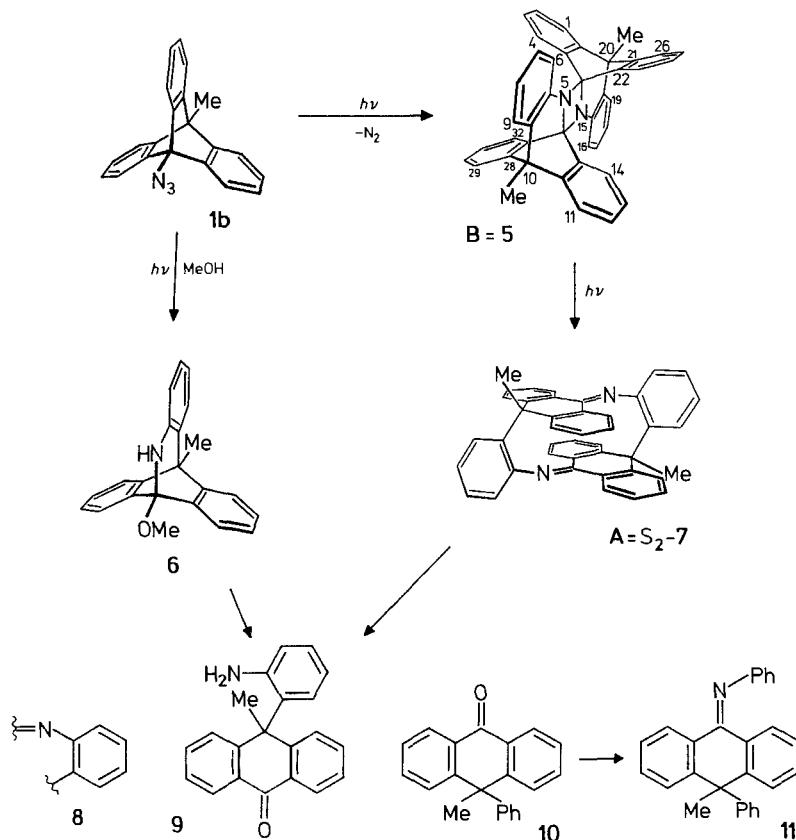
Photolysis of 9-Azido-10-methyltryptycene. — Dimerization of a Severely Strained Bridgehead Imine via Distinct Cycloaddition Routes^{1a)}

Irradiation of a cyclohexane solution of the 9-azidotryptycene **1b** affords molecular nitrogen and a mixture of products. By means of chromatography a dimer (S_2 -7), which is yellow in solution, and two colorless dimers (e. g. **3b** and **5**) of the intermediate bridgehead imine **2b** are separated from this mixture. The structures of the photoproducts are elucidated by spectroscopic methods, particularly high field NMR. In addition, the structure **5** is proven by its rapid and quantitative photoisomerization to the colored dimer S_2 -7 the constitution **7** of which is confirmed by comparison with the anthrone anil **11** and hydrolysis to the (2-aminophenyl)anthrone **9**. At room temperature rapid diastereotopomerization of the benzene rings of the 9,10-dihydroanthracene systems of S_2 -7 occurs via N-inversion (^1H , ^{13}C NMR). According to the proton spectrum in the absence of exchange (-60°C), the colored product possesses S_2 rather than C_2 symmetry. The photoproducts are postulated to be derived from the initially formed azahomotryptycene **2b** bearing a formal bridgehead CN double bond. This bridgehead imine first dimerizes to the isomeric 1,4-diradicals **13** and **14** which subsequently cyclize to the intermediate **15** and the [2 + 2] dimer **5**, respectively. Photochemical [2 + 2]cycloelimination of **5** affords the dimer S_2 -7.

Kürzlich gelang die Aufklärung der Struktur eines schon vor längerer Zeit isolierten, orangefarbenen Photoproducts von 9-Azidotriptycen (**1a**)²⁾ mit Hilfe von Hochfeld-NMR-Spektren und einer Röntgenstrukturbestimmung³⁾. Dabei handelte es sich um das Folgeprodukt **4** eines Dimeren **3a** des primär gebildeten Brückenkopfimins **2a**, das eine extrem stark verdrillte CN-Doppelbindung aufweist. Im Kristall lag die Struktur **4** vor (als Racemat). In Lösung existierten zwei etwa gleich stabile Diastereomere, die sich ineinander umwandeln, vermutlich **4** und das Produkt der Konfigurationsumkehrung im [5]Helicen-ähnlichen Bereich. Schon früher war aufgefallen, daß die beiden seinerzeit isolierten Photoproducte von 9-Azido-10-methyltriptycen (**1b**) zwar ebenfalls Dimere eines Brückenkopfimins (**2b**) waren, aber keineswegs eine zu **4** analoge, sondern eine ganz andere Struktur als das Photoprodukt des 9-Azidotriptycens (**1a**) besitzen mußten²⁾. Wir berichten daher hier in einer getrennten Mitteilung über die Strukturen der Photoproducte des 9-Azido-10-methyltriptycens (**1b**).



Belichtete man mit Stickstoff begaste, Sauerstoff-freie 10^{-4} M Lösungen des Azidotriptycens **1b** in Cyclohexan durch ein Corex-Filter⁴⁾ ($\lambda > 260$ nm), so färbte sich die Lösung rasch gelb und wurde immer dunkler. Im UV-Spektrum beobachtete man ein neues Maximum bei 255 nm mit einer ausgeprägten Schulter bei 305 und Endabsorption bis 450 nm. Chromatographie des braunen Produkts gab neben nicht umgesetztem **1b** (16%) rote Kristalle (**A**, 21%) und ein farbloses Pulver (28%), das laut Hochdruckflüssigkeitschromatogramm aus zwei Verbindungen **B** und **C** im Verhältnis 12:88 bestand, die durch Mitteldruckflüssigkeitschromatographie an Aluminiumoxid⁵⁾ getrennt wurden. Die roten Kristalle **A** lösten sich mit gelber Farbe in organischen Lösungsmitteln. Alle drei Photoprodukte **A**, **B**, **C** schmolzen oberhalb 330°C. **A** und **C** lösten sich schlecht in allen Lösungsmitteln, **B** war extrem schwer löslich, so daß kein ¹³C-NMR-Spektrum zu erhalten



war. Das farblose Dimere **C** war sehr säureempfindlich und gab auf Kieselgel oder mit Spuren Chlorwasserstoff in Acetonitril sofort eine grüngelbe Farbe, die mit wäßriger Natriumhydrogencarbonatlösung wieder verschwand. Laut Elementaranalyse sowie niedrig- und hochauflösten Massenspektren handelte es sich bei den roten Kristallen **A** und den beiden farblosen Verbindungen **B** und **C** um Isomere der Formel $C_{42}H_{30}N_2$, die Dimeren des Brückenkopfimins **2b** entspricht.

Besonders fiel auf, daß keines der Dimeren **A**, **B** und **C** dem intensiv fluoreszierenden, orangefarbenen Photoprodukt **4** des Azidotryptycens **1a** ähnelte. Das zeigte, daß die weit entfernte Methylgruppe am anderen Brückenkopf von **1b** den Reaktionsverlauf entscheidend beeinflußte. Da die Methylgruppe am zweiten Brückenkopf des Azahomotryptycens **6** die Spaltung des Azepinrings (\rightarrow **9**) wesentlich erschwert, wie der Vergleich mit dem entsprechenden Azahomotryptycen ohne Methylgruppe lehrt⁶, war dieser Einfluß der Methylgruppe vermutlich ebenfalls auf die Stabilisierung des Azahomotryptycen-Systems zurückzuführen. Bei analoger Dimerisierung der Brückenkopfimine **2a** und **b** sollte daher einem der Dimeren **A**, **B**, **C** die Struktur **3b** zukommen.

Tab. 1. Ausbeuten, Schmelzpunkte, zur Kristallisation verwendete Lösungsmittel (in Klammern) sowie Schmelzpunkte der Photoprodukte **A** = **S₂-7**, **B** = **5** und **C** = **3b** des Azidot

| Verb. | Ausb. [%] | Schmp. [°C] (Solvens) | NH | IR (KBr) [cm ⁻¹] C=N | C=C | λ_{\max} (lg ε) |
|--------------------------------------|--------------|-------------------------------------|--------------------|-------------------------------------|------------------------------------|--|
| 11 | 53 | 122–123 (korr.) (Ligroin) | — | 1620 (s) | 1590 (s) | 372 (3.337) 256 (4.3) |
| A = S₂-7 | 21 | 339–340 (korr.) (Toluol/Ligroin) | — | 1648 (s) | 1600 (m), 1585 (m), 1555 (w) | 408 (2.884) 251 (4.44) 208 (5.0) |
| B = 5 | 3 | ^{a)} (Toluol) | — | — | 1597 (m), 1587 (m) | 316 (3.51) 261 (4.07) 201 (4.7) |
| C = 3b | 25 | ^{a)} (Toluol) | 3395 ^{b)} | — | 1630 (w), 1590 (m), 1570 (w) | 312 ^{c)} (3.795) 256 (4.211) 202 (4.9) |

^{a)} Das 12:88-Gemisch aus **5** und **3b** zersetzt sich bei 376–380°C. — ^{b)} In verdünnter Tetrachlormethan 3400 cm⁻¹; nach H/D-Austausch: 2510 cm⁻¹ (ND). — ^{c)} Schultert.

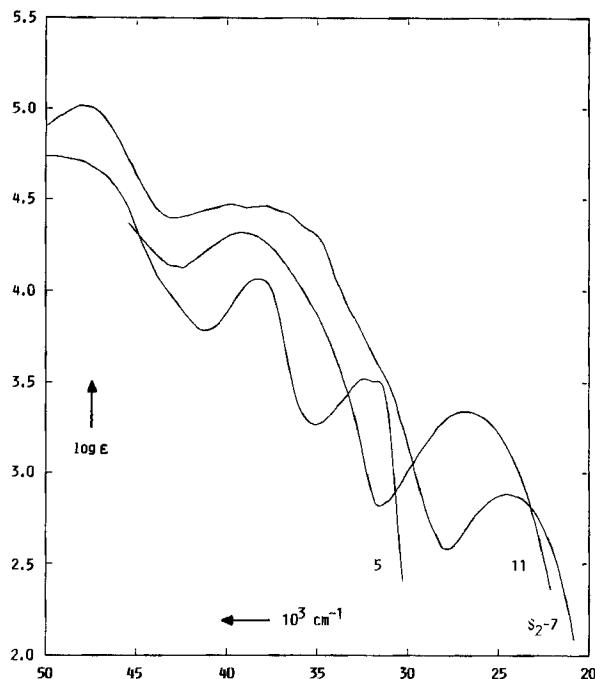


Abb. 1. UV-Spektren des Anthronanils 11 (Cyclohexan), des farbigen Dimeren A = S₂-7 (Cyclohexan) und des farblosen Dimeren B = 5 (Acetonitril)

Die farbige Verbindung A zeigte im IR-Spektrum weder im festen Zustand noch in verdünnter Tetrachlormethan-Lösung eine NH-Absorption, wohl aber eine C=N-Bande, die auch die stärkste Bande im Raman-Spektrum war. Laut UV-Spektrum (Abb. 1) war weder ein Triptycen- noch ein Azahomotriptycen-Chromophor⁶⁾ vorhanden. Da A nicht fluoreszierte, konnte auch keine Anthracen-Teilstruktur wie in 4 vorliegen³⁾.

Die bei Raumtemperatur gemessenen Hochfeld-NMR-Spektren von A (Abb. 2) zeigten Signalverbreiterungen, die auf eine Diastereomerisierung oder eine Diastereotopomerisierung⁷⁾ mit Geschwindigkeitskonstanten in der Größenordnung der ¹H- und ¹³C-Verschiebungsdifferenzen hinwiesen. Da bei Messungen in einem größeren Temperaturbereich nur ganz bestimmte Signale temperaturabhängig waren, handelte es sich um eine Diastereotopomerisierung der entsprechenden Gruppen, und zwar durch Austausch zwischen zwei äquivalenten Seiten. Den Tieftemperatur-NMR-Spektren zufolge mußte die Verbindung aber auch bei Abwesenheit von raschem Austausch symmetrisch sein. Denn man beobachtete im ¹H-NMR-Spektrum nur ein Signal für die beiden Methylgruppen neben einem temperaturunabhängig (ABCD)₂-Spektrum von zwei 1,2-disubstituierten Benzolringen und einem temperaturabhängig Spektrum von insgesamt 16 Aromatenprotonen. Dieses bestand allem Anschein nach aus zwei verschiedenen (ABCD)₂-

Spektren von vier 1,2-disubstituierten Benzolringen, die bei höherer Temperatur paarweise rasch ihre Plätze wechselten. Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten (Tab. 2) des temperaturunabhängigen (ABCD)₂-Spektrums sprachen für die Anwesenheit von zwei äquivalenten Teilstrukturen **8**.

Auch im ¹³C-NMR-Spektrum konnte man temperaturunabhängige und temperaturabhängige Signale unterscheiden. Die temperaturunabhängigen stammten von je zwei äquivalenten Methylgruppen, quartären sp^3 -Kohlenstoffatomen, Iminogruppen und 1,2-disubstituierten Benzolringen, deren chemische Verschiebungen die Teilstruktur **8** nahelegten. Außerdem beobachtete man bei höherer Temperatur

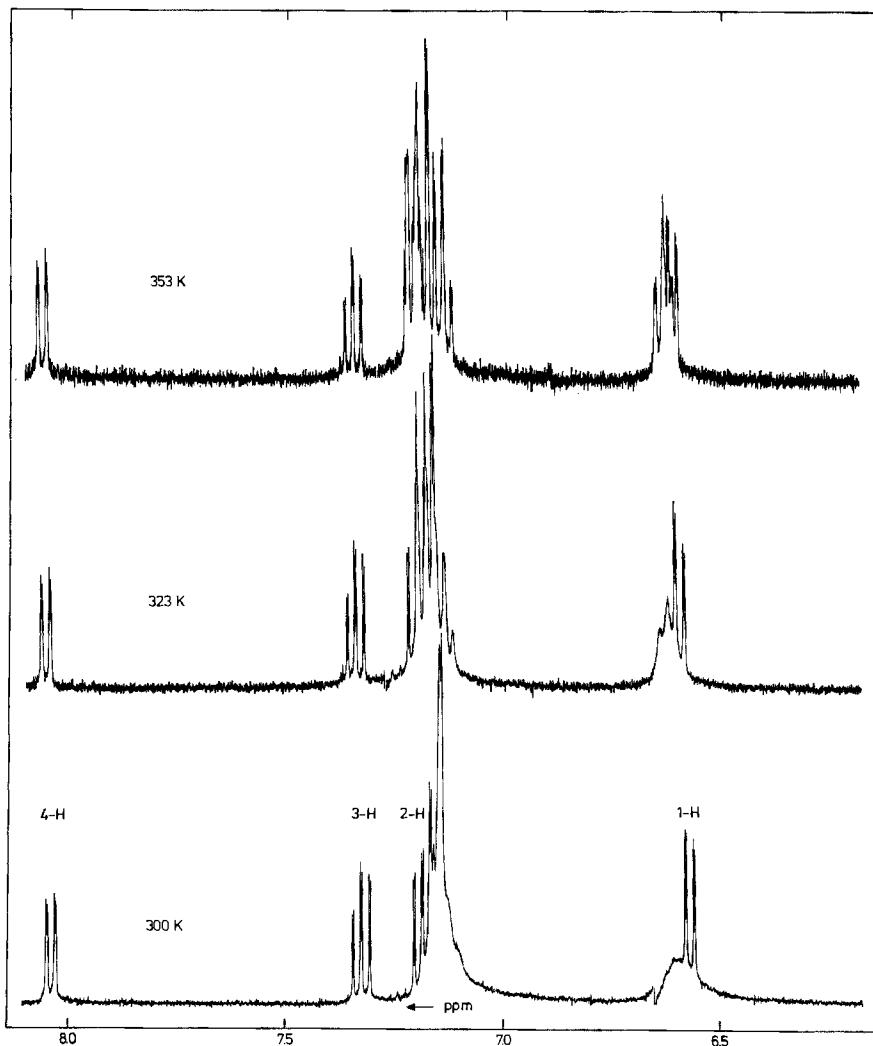


Abb. 2a

sechs, bei tieferer Temperatur zwölf temperaturabhängige Signale, die von vier äquivalenten Benzolringen bzw. von zwei Paaren äquivalenter, 1,2-disubstituierter Benzolringe herrührten. Im dazwischen liegenden Temperaturbereich traten die entsprechenden Signalverbreiterungen und Koaleszenzphänomene auf.

Diese Ergebnisse legten für das farbige Dimere A die Konstitution 7 nahe, insbesondere da sie die Diastereotopomerisierung der Benzolringe des 9,10-Dihydroanthracen-Systems erklärte (durch planare N-Inversion). Zum Vergleich syn-

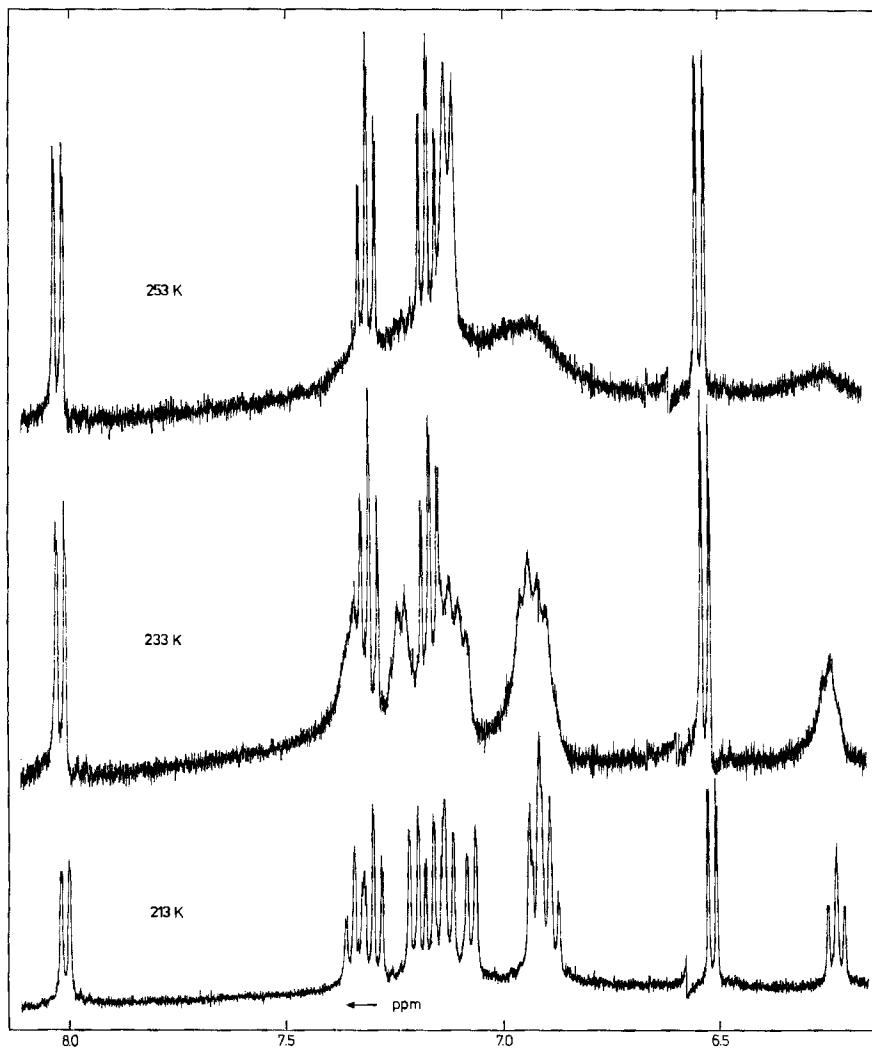


Abb. 2b

Abb. 2a und b. 400-MHz-¹H-NMR-Spektren (CD_2Cl_2) der Aromatenprotonen des farbigen Dimeren A = S_2 -7 bei verschiedenen Temperaturen

Tab. 2. Chemische Verschiebungen (ppm) und Kopplungskonstanten (Hz) in den 400-MHz-¹H-NMR-Spektren der Photoprodukte **3b**, **5** und **S₂-7** in CD₂Cl₂. Die auf 0.001 ppm (δ , Hauptdiagonalelemente) bzw. 0.01 Hz (J , übrige Elemente) angegebenen Daten wurden mit dem Programm LAOCOON III¹⁷ optimiert. Es ist jeweils nur ein ABCD-System zugeordnet. Die nicht analysierten Multipletts zeigen die erwartete Feinaufspaltung infolge weiter reichender Kopplungen

| Verb. | Temp. [K] | Aromatenprotonen | | | | | | | | Me |
|------------------------|--------------|---|--|--|--------------|--|--|--|--|--------------|
| 3b^{a)} | 300 | 6.06 (d, 12-H), 6.59 (d, 9-H), 6.62 (t, 14-H), 6.72 (t, 7-H), 6.799 (t, 1 H), 6.800 (t, 1 H), 6.92 (t, 1 H), 6.93 (t, 1 H), 6.98 (d, 1 H), 7.08 (t, 1 H), 7.100 (t, 1 H), 7.101 (t, 1 H), 7.22 (t, 1 H), 7.25 (d, 1 H), 7.28 (t, 1 H), 7.38 (d, 1 H), 7.46 – 7.57 (m, 5 H), 7.59 (d, 1 H), 7.63 (d, 1 H) | | | | | | | | 2.34 2.46 |
| 5^{b)} | 300 | 1-H 2-H 3-H 4-H 6-H 7-H 8-H 9-H | (ABCD) ₄ -Spektrum 7.620 7.87 0.96 0.30 6.278 8.01 1.35 0 | (ABCD) ₂ -Spektrum 7.287 7.51 1.36 7-H 6.963 7.29 1.37 | | | | | | 2.12 |
| S₂-7 | 213 | 6.23 (t), 6.86 – 6.96 (m), 7.07 (d), 7.12 (d), 7.21 (d), 7.29 (d), 7.34 (t ^{c)} | | | | | | | | |
| | 300 | 6.59 (breit), 7.06 – 7.19 (m) | 1-H 2-H 3-H 4-H 6.570 7.83 1.42 0.33 | | | | | | | 1.90 |
| | 353 | 6.60 (d), 6.62 (t), 7.09 – 7.23 (m) | 2-H 7.325 7.32 1.32 | 3-H 7.185 7.94 7.94 | 4-H 8.041 | | | | | |

^{a)} 4.64 (NH). — ^{b)} Die Zuordnungen wurden durch Doppelresonanzexperimente (Entkoppeln von 2- und 6-H) gesichert. — ^{c)} Zwei (ABCD)₂-Spektren.

thetisierten wir aus dem Anthron **10⁸⁾** das Anil **11**, mit dessen spektroskopischen Eigenschaften (Abb. 1, Tab. 1 – 3) die des farbigen Dimeren **A** in Einklang waren. Die geringen Unterschiede in den IR- und UV-Spektren dürften im wesentlichen von der verschiedenen Orientierung der *N*-Phenylringe zur Ebene der CN-Doppelbindung herrühren. Den Beweis für die Konstitution **7** lieferte schließlich die Hydrolyse von **A** in Methanol mit verdünnter Salzsäure, bei der zwei mol (2-Aminophenyl)anthron **9** entstanden. Dies war bereits durch Hydrolyse und Ringöffnung des Azahomotryptycens **6** erhalten worden⁶⁾.

Zwischen der zentrosymmetrischen Konfiguration **S₂-7** und der rotationssymmetrischen Konfiguration **C₂-7** konnten wir mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektren unterscheiden. Bei tiefer Temperatur absorbieren nämlich zwei äquivalente β -Protonen des 9,10-Dihydroanthracen-Systems bei relativ hohem Feld (6.23 ppm). Die Hochfeldverschiebung muß darauf beruhen, daß sich diese Protonen, 27-H und 32-H, genau über dem gegenüberliegenden Benzolring und damit in dessen abschirmendem Bereich befinden. Eine solche räumliche Anordnung ist aber nur in der zentrosymmetrischen (**S₂-7**), nicht aber in der rotationssymmetrischen Konfiguration **C₂-7** gegeben. Die Frage, ob ein Gleichgewicht mit geringen Mengen von **C₂-7** vorliegt oder ob die Diastereotopomerisierung durch synchrone N-Inversion auf beiden Seiten der zentrosymmetrischen Konfiguration **S₂-7** eintritt,

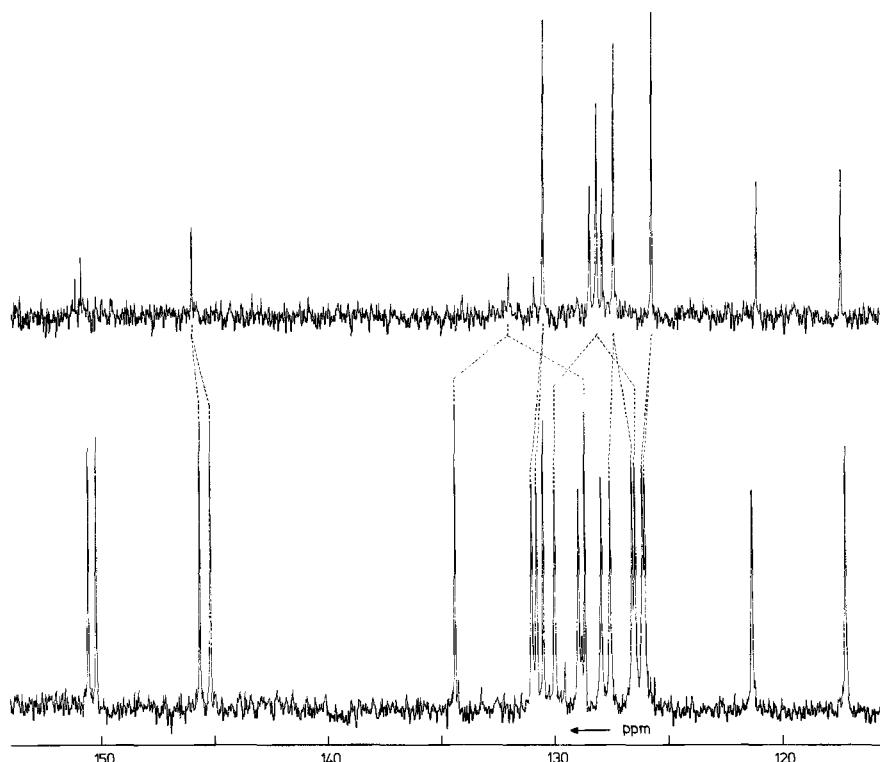
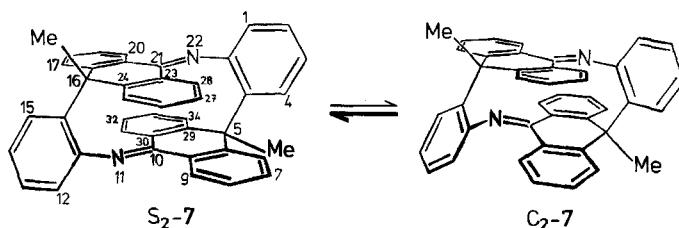


Abb. 3. 100-MHz-¹³C-NMR-Spektren (CD_2Cl_2) des farbigen Dimeren A = $S_2\text{-}7$ bei 353 K (oben) und 183 K (unten). Die Signale der Methylgruppen (36.2 ppm) und der quartären sp^3 -Kohlenstoffatome (45.0 ppm) sind nicht abgebildet



dürfte im Sinne des Gleichgewichts zu beantworten sein. Während nämlich die NMR-Spektren in Abwesenheit von Austausch sicher *nur* von $S_2\text{-}7$ stammen, bewirkt Temperaturerhöhung neben Signalverbreiterung infolge von Austausch auffallende Änderungen der chemischen Verschiebungen der meisten ¹H- und ¹³C-NMR-Signale (Abb. 2, 3), was für einen steigenden Anteil eines zweiten Diastereomeren ($C_2\text{-}7$) spricht⁹.

Das extrem schwer lösliche, farblose Dimere **B**, das nur in geringen Mengen vorlag, zeigte außer CH-Banden und Absorptionen aromatischer CC-Doppelbindungen keine Banden im IR-Bereich von 1500–4000 cm^{-1} . Sein UV-Spektrum

Tab. 3. Chemische Verschiebungen in den 100-MHz-¹³C-NMR-Spektren der Photoprodukte **3b** und **S₂-7** sowie des Anthronanils **11** in CD₂Cl₂. Die Zuordnungen wurden bei **3b** und **S₂-7** durch „off resonance“-entkoppelte Spektren gesichert

| Verb. | Temp. [K] | Me | quart. sp ³ -C | quartäre C | Benzolringe | -CH = | C=N |
|-------------------------------------|--------------|---------------------------------|------------------------------|--|-------------|--|-------|
| 11^{a)} | 300 | 31.9 | 48.8 | 148.0, 151.9 | | 119.4, 123.0, 126.5, 127.7 (breit), 128.3, 129.4, 129.6, 129.9 | 158.3 |
| S₂-7^{b)} | 183 | — | — | 130.5 (C-4a), 150.2 (C-22a), 128.7, 134.4, 145.2, 145.7 | | 117.2, 121.3 (C-1, -3), 128.0, 129.0 (C-2, -4) ^{c)} , 126.1, 126.2, 126.5, 126.6, 127.6, 130.0, 130.8, 131.0, 134.4 ^{d)} | 150.6 |
| | 310 | 36.2 | 45.9 | 130.8 (C-4a), 150.8 (C-22a), 132.0 ^{e)} , 145.9 | | 117.3, 121.1 (C-1, -3), 127.9, 128.6 (C-2, -4) ^{c)} , 125.8, 127.4, 128.2, 130.6 ^{d)} | 151.1 |
| | 353 | — | — | 130.9 (C-4a), 150.9 (C-22a), 132.0, 146.0 | | 117.4, 121.1 (C-1, -3), 127.9, 128.5 (C-2, -4) ^{e)} , 125.7, 127.4, 128.2, 130.5 ^{d)} | 151.2 |
| 3b | 20.4 21.8 | 44.6, 45.0, 75.4, 79.3 | | 133.9, 137.5, 139.7, 140.5, 140.7, 142.2, 143.0, 143.1, 143.8, 146.0, 146.2 | | 117.8, 118.2, 118.4, 121.0, 121.7, 121.9, 122.9, 123.3, 123.9, 124.5, 124.6, 125.1, 125.8, 126.1, 127.2, 127.6, 127.7, 128.2, 128.5, 128.6, 128.8 | — |

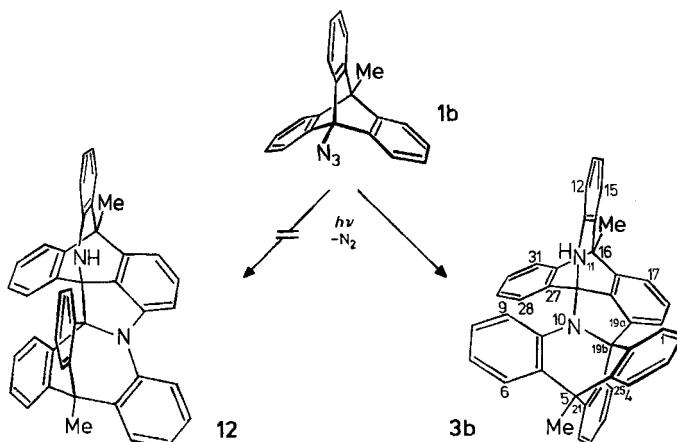
^{a)} Bei 22.63 MHz in CDCl₃ gemessen. Wegen mäßig schneller N-Inversion wird weder die für raschen Austausch noch die für langsamen Austausch zu erwartende Zahl von Aromatenignalen (14 bzw. 20) beobachtet. In [D₈]Dioxan beobachtet man die gleiche Linienzahl. — ^{b)} Wegen der Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen von CD₂Cl₂ und Tetramethylsilan¹⁸⁾ wurden die chemischen Verschiebungen bei 183 und 353 K auf den Durchschnitt der chemischen Verschiebungen von C-1 und C-3 bei 310 K bezogen, der willkürlich als temperaturunabhängig angenommen wurde. — ^{c)} N-Substituierte Benzolringe. — ^{d)} Benzolringe des 9,10-Dihydroanthracengerüsts. — ^{e)} Breit, jedoch scharf im 22.63-MHz-Spektrum.

(Abb. 1) ähnelte in der Form weitgehend dem des Azahomotriptycens **6**. Überraschend einfach war das ¹H-NMR-Spektrum, das bei Anwesenheit von zwei Methylgruppen nur ein Methylsignal und für 24 Aromatenprotonen nur zwei ABCD-Spektren im Intensitätsverhältnis 2:1 zeigte, deren durch LAOCOON III-Analyse erhaltene Parameter (Tab. 2) auf ein Azahomotriptycen-Gerüst wie in **6^{d)}** hinwiesen.

Nach diesen Ergebnissen mußten zwei äquivalente Azahomotriptycen-Systeme vorliegen, die über das Stickstoffatom und den Brückenkopf miteinander verknüpft sind. Von den beiden Kombinationsmöglichkeiten kam schon aus sterischen Gründen nur **5** mit dem 1,3-Diazetidinring, nicht aber eine Struktur mit einem 1,2-Diazetidinring in Frage. Einen guten Hinweis auf diese Struktur lieferte das Massenspektrum von **B**, das in allen Einzelheiten mit dem des farbigen Dimeren **S₂-7** übereinstimmte. Daher mußte aus beiden Dimeren bei der Elektronenstoß-induzierten Ionisierung *das gleiche Molekül-Ion* entstanden sein. Das wird plausibel, wenn man für **B** die Struktur **5** annimmt, da dann durch [2 + 2]-Cycloeliminierung des 1,3-Diazetidinrings das farbige Dime **S₂-7** gebildet werden kann.

Daß das farblose Dimere **B** tatsächlich die Vorstufe von S_2 -7 darstellt und daher die Struktur **5** besitzt, konnten wir leicht zeigen: Belichtete man eine 10^{-5} M Lösung von **B** in Acetonitril unter den gleichen Bedingungen wie das Azid **1b** (Quecksilber-Mitteldrucklampe, Corex-Filter⁴⁾), so beobachtete man im UV-Spektrum schon nach Sekunden das farbige Dimere S_2 -7 und im Verlauf der Reaktion zwei isosbestische Punkte (305 und 324 nm), die die Vollständigkeit der Umlagerung $\mathbf{B} \rightarrow S_2\text{-}7$ bewiesen¹⁰⁾. Die hohe Empfindlichkeit von **B** = **5** gegenüber UV-Licht erklärt, warum nur geringe Mengen nach dem Bestrahen des Azidotryptycens **1b** isoliert werden konnten. Die Photoreaktion $\mathbf{5} \rightarrow S_2\text{-}7$ ist unseres Wissens die erste photochemische [2 + 2]-Cycloeliminierung eines 1,3-Diazetidins¹¹⁾.

Das von den farblosen Dimeren überwiegende Dimere **C** besaß laut IR- (Tab. 1) und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Tab. 2) eine sekundäre Aminogruppe. Sein UV-Spektrum (Tab. 1) ähnelte dem des [2 + 2]-Dimeren **5**, was wiederum für die Anwesenheit von zwei Azahomotryptycen-Teilstrukturen sprach. Dafür gab es auch $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Indizien (Abb. 4): Aufgrund der Lage bei relativ hohem Feld und dem Aufspaltungsmuster sowie von Entkopplungsversuchen des bei höchstem Feld absorbierenden Aromatenprotons (12-H) konnten einige Signale den Protonen in *o*- und *p*-Stellung zu den Stickstoffatomen der Azahomotryptycen-Gerüste zugeordnet werden (7-, 9-, 12-, 14-H). Anders als dem [2 + 2]-Dimeren **5** fehlte dem Dimeren **C** den sehr komplexen NMR-Spektren zufolge jegliche Symmetrie. Die Tatsache, daß an Stelle von 36 nur 32 Signale aromatischer Kohlenstoffatome beobachtet wurden, röhrt von zufälligen Überlagerungen her, was durch die Intensität einiger Signale bestätigt wird. Da statt 24 wie in **5** nur 23 Aromatenprotonen vorhanden waren, mußte einer der sechs Benzolringe von **C** substituiert worden sein.



Diese Ergebnisse sprachen für eine Struktur aus zwei Azahomotryptycen-Teilen, von denen einer über sein Stickstoffatom und den benachbarten Brückenkopf, der andere über den Brückenkopf und ein benachbartes α -Kohlenstoffatom eines

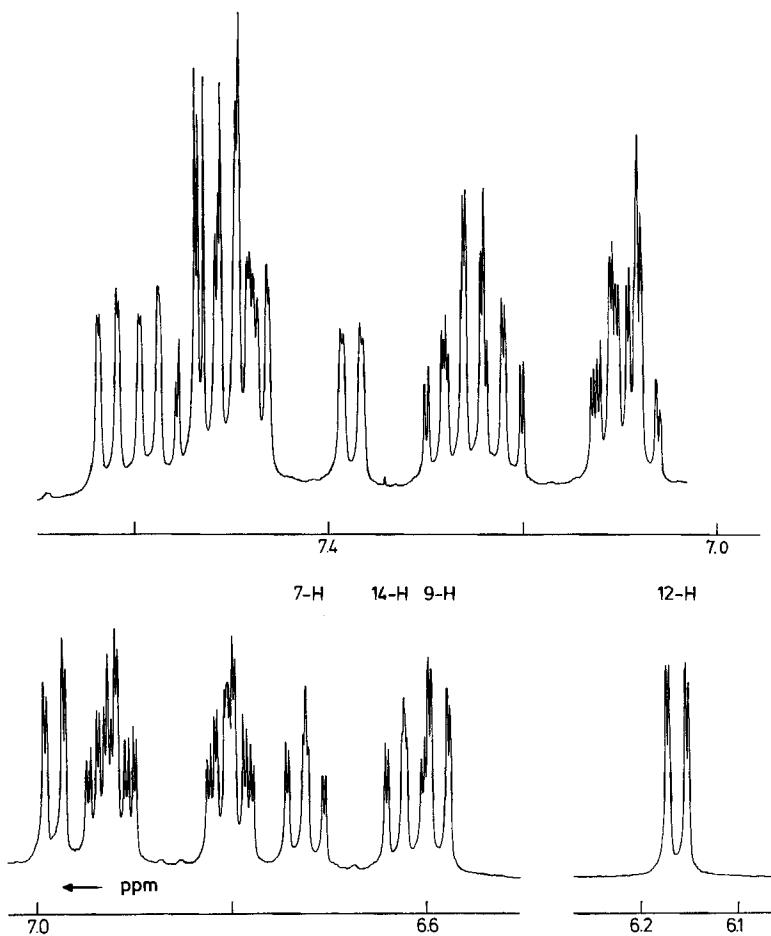
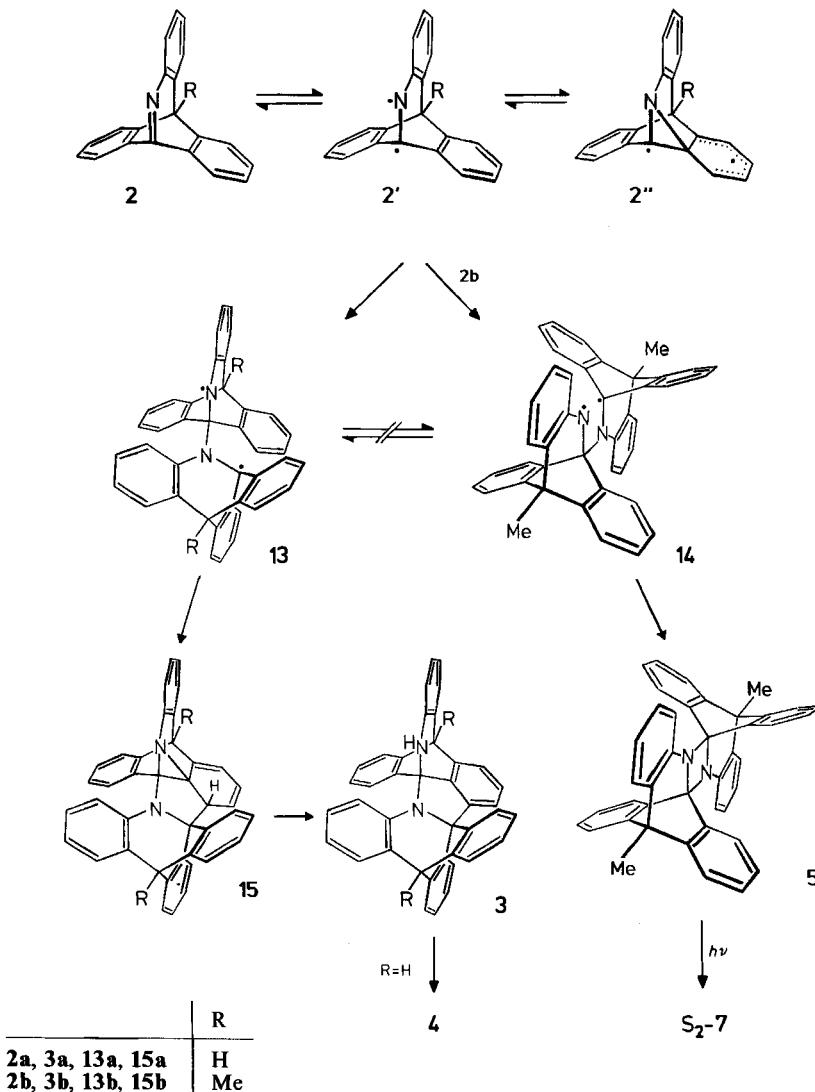


Abb. 4. 400-MHz ^1H -NMR-Spektrum der Aromatenprotonen des farblosen Dimeren **3b** in CD_2Cl_2

Benzolrings verknüpft war. Damit ergaben sich für das Dimere **C** die Strukturen **3b** und **12**, zwischen denen wir experimentell nicht unterschieden haben. Molekülmodelle zeigen aber, daß Struktur **12** kaum realisierbar sein dürfte, und zwar wegen der gegenseitigen Abstoßung der „nach innen gerichteten“ α -Protonen der Benzolringe sowie zwischen dem *N*-Proton und einem α -Proton des gegenüberliegenden Benzolrings. Aus diesem Grunde und da das Dimere **3a** bei der Photolyse des Azidotriptycens **1a** als Zwischenstufe auftritt³⁾ und es nicht einzusehen ist, weshalb die weit entfernte Methylgruppe die Richtung der Dimerisierung des Brückenkopfimins **2b** umkehren sollte, geben wir der sterisch viel günstigeren Struktur **3b** den Vorzug.

Aufgrund dieser Ergebnisse kann das bisherige Bild vom Verhalten der Aza-homotriptycene **2** mit formaler Brückenkopf-CN-Doppelbindung ergänzt werden:

Bei der Photolyse der Azidotryptcene **1** in Methanol oder Dioxan/Wasser-Gemischen addiert sich Methanol bzw. Wasser an die CN-Doppelbindung der Azahomotryptcene **2**⁶⁾. Belichtet man **1a** in Cyclohexan, so beobachtet man auch in sehr verdünnter Lösung Dimerisierung von **2a** zu **4**. Dabei tritt intermediär das Dimere **3a** auf, das leicht einen Azepinring öffnet. Die Isolierung des Dimeren **3b** beim Belichten des *methylsubstituierten* Azidotryptycens **1b** gelingt aufgrund des stabilisierenden Einflusses der Brückenkopf-Methylgruppe auf das Azahomotryptcen-Gerüst⁶⁾ und bestätigt diesen Mechanismus. Die Methylgruppe dürfte ferner dafür verantwortlich sein, daß jetzt auch die Isolierung eines [2 + 2]-Dimeren (**5**)



und dessen [2 + 2]-Cycloeliminierungsprodukts **S₂-7** möglich war. Die Dimerisierung **2** → **3** scheint für einen gewissen Diradikalcharakter der Brückenkopfimine im Sinne von **2** ⇌ **2'** ⇌ **2''** zu sprechen.

Da die Brückenkopfimine **2** durch Belichten erzeugt werden, muß offen bleiben, ob ihre Dimerisierungen photochemische Reaktionen sind, solange nicht beide Vorgänge getrennt beobachtet werden (z. B. durch Matrixphotolyse bei tiefer Temperatur). Es ist durchaus möglich, daß die Bildung von **5** im hochgespannten Grundzustand abläuft, da auch durch Eliminierung erzeugte, gespannte Brückenkopfalkene durch [2 + 2]-Cycloaddition dimerisieren¹²⁾. Dagegen findet man für die Dimerisierung **2** → **15** nur ein *photochemisches* Analogon, nämlich die Photodimerisierung von 1,3-Butadien zu 3-Vinylbicyclo[3.1.0]hexan¹³⁾. Nimmt man einen zweistufigen Verlauf für die Dimerisierungen der Brückenkopfimine **2** an, so kommt man zu den rotationsisomeren 1,4-Diradikalen **13** und **14**, deren Isomerisierung eine hohe Rotationsbarriere verhindert¹⁴⁾. Die Cyclisierung von **13** ergibt via **15** schließlich **3b** bzw. **4**, während aus **14** das [2 + 2]-Dimere **5** und daraus wiederum das farbige Dimere **S₂-7** gebildet wird.

Wir danken Frau Dr. G. Lange für die Massenspektren, Frau E. Ruckdeschel für die Hochfeld-NMR-Spektren und Herrn Ing. G. Peitscher, Chemische Werke Hüls AG, für Ramanspektren. Herrn Dr. D. M. Hillenbrand, Univ. of Wisconsin, Madison, verdanken wir einige 270-MHz-¹H- und 25-MHz-¹³C-NMR-Spektren zu Beginn dieser Arbeit. Herr Prof. G. Helmchen und Herr Dipl.-Chem. H. Roder stellten uns eine von ihnen entwickelte Aluminiumoxid-Säule für die Mitteldruckchromatographie zur Verfügung. Herr Dr. B. Langhammer, Beilstein-Institut, Frankfurt, half uns freundlicherweise bei der Nomenklatur. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie schulden wir Dank für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Allgemeine Vorbemerkungen siehe Lit.³⁾. — Raman-Spektrum: Gerät 81 L der Fa. Varian.

Bestrahlung von 9-Azido-10-methyltryptycen (1b) in Cyclohexan: Durch eine Lösung von 927 mg (3.00 mmol) **1b** in 300 ml Cyclohexan (Uvasol, Fa. Merck) leitete man 0.5 h über Diphosphorpentoxid getrockneten Stickstoff und belichtete danach die Lösung unter weiterem Durchleiten von Stickstoff 50 min mit einer 450-W-Quecksilber-Mitteldrucklampe in einem Vycor-Tauchschatz mit einem Corex-Filter⁴⁾. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. erhielt man aus dem dunkelbraunen Rückstand durch präparative Schichtchromatographie an neutralem Aluminiumoxid (drei 100 × 20-cm-Platten) mit Benzol/Petrolether (50–70 °C) (5:1) und Eluieren mit Benzol 150 mg (16%) nicht umgesetztes **1b**, 145 mg (21%, bezogen auf umgesetztes **1b**) **S₂-7** als rote Kristalle mit Schmp. 325 °C (korrig.) und 580 mg eines braunen Pulvers mit Schmp. 330 °C (korrig.). Das braune Pulver ergab nach Chromatographie an einer wassergekühlten 3 × 75-cm-Säule mit neutralem Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe III, 0.063–0.2 mm, Fa. Woelm) und Benzol 200 mg (28%, bezogen auf umgesetztes **1b**) eines 88:12-Gemisches von **3b** und **5** (HPLC) als farbloses Pulver, das sich nach Kristallisation aus Toluol bei 376–380 °C (korrig.) zersetzte. Durch präparative Mitteldruckflüssigkeitschromatographie⁵⁾ von 140 mg dieses Gemisches an zwei hintereinandergeschalteten 2.5 × 26-cm-Glassäulen mit basischem Aluminiumoxid (zusammen 6900 theoretische Böden, LiChrosorb Alox T, Fa. Merck)¹⁵⁾ bei 17 ml min⁻¹ Petrolether

(50–70 °C)/Essigester (995:5) und 5.0 bar (Einspritzmenge 5 mg in 0.1 ml Dichlormethan, Retentionszeit von **3b** 21 min, von **5** 17 min) erhielt man 44 mg **3b** (Reinheit > 99%, HPLC) und 5 mg **5** (Reinheit > 98%, HPLC) als farblose Pulver.

11,16-Dihydro-5,16-dimethyl-5H,5,19b;10a,16-di[1,2]benzenobenz[6,7]azepino[2,3,4-cd]dibenz[3,4;6,7]azepino[2,1-a]isoindol (3b): IR: UV: Tab. 1. – MS (Tiegeltemp. 260 °C): $m/e = 563$ (46%, M + 1), 562 (100, M), 561 (18, M – H), 547 (13, M – Me), 532 (2, M – 2 Me), 470 (9, M – C_6H_6N), 458 (15, M + 1 – Me – C_6H_4N), 457 (41, M – Me – C_6H_4N), 281.5 [2, (M + 1) $^{2+}$], 281 (5, M^{2+}), 274 [11, (M + 1 – Me) $^{2+}$], 273.5 [11, (M – Me) $^{2+}$], 266.5 [5, (M + 1 – 2 Me) $^{2+}$], 266 [15, (M – 2 Me) $^{2+}$], 265.5 [8, (M – H – 2 Me) $^{2+}$], 265 (13). – 1H -NMR: Abb. 4, Tab. 2. – ^{13}C -NMR: Tab. 3. – Elementaranalyse und Bestimmung der exakten Molmasse wurden mit dem Isomerengemisch **3b:5** = 88:12 durchgeführt.

10,20-Dimethyl-10H,20H-4b,20;10,14b-di[1,2]benzenotetraabenzo[c,f,c',f'][1,3]diazeto[1,2-a;3,4-a']bisazepin (5): IR: Tab. 1. – UV: Abb. 1, Tab. 1. – MS (Tiegeltemp. 290 °C): $m/e = 563$ (46%, M + 1), 562 (100, M), 547 (14, M – Me), 533 (10, M + 1 – Me), 532 (20, M – 2 Me), 430 (6), 355 (8), 281.5 [10, (M + 1) $^{2+}$], 281 (25, M^{2+}), 274 [4, (M + 1 – Me) $^{2+}$], 273.5 [3, (M – Me) $^{2+}$], 266.5 [7, (M + 1 – 2 Me) $^{2+}$], 266 [18, (M – 2 Me) $^{2+}$]. – 1H -NMR: Tab. 2.

5,16-Dihydro-5,16-dimethyl-5,10,16,21-di[1,2]benzenotetraabenzo[b,e,i,l][1,8]diazacyclotetradecin (S₂-7): Kristallisation des chromatographierten Produkts aus Toluol/Ligroin bei –20 °C ergab 80 mg große, rote Kristalle mit Schmp. 339–340 °C (Reinheit > 99%, HPLC). – IR: Tab. 1. – Ramanspektrum (feste Probe, Anregung mit 647.1 nm-Licht): 3074 (CH), 1684 (C=N), 1607 (C=C), 1163, 1072 cm^{–1}. – UV: Abb. 1, Tab. 1. – 1H -NMR: Abb. 2, Tab. 2. – ^{13}C -NMR: Abb. 3, Tab. 3.

$C_{42}H_{30}N_2$ (562.7) Ber. C 89.76 H 5.38 N 4.94 Molekülmasse 562.2409

3b:5 = (88:12): Gef. C 89.26 H 5.76 N 4.64 Molekülmasse 562.2420 (MS)

S₂-7: Gef. C 90.16 H 5.68 N 4.81 Molekülmasse 562.2425 (MS)

Bestrahlung der Dimeren **3b**, **5** und **S₂-7**

a) Eine 7×10^{-5} M Lösung von **3b** in UV-reinem Acetonitril bestrahlte man in 5 cm Abstand von einer 450-W-Quecksilber-Mitteldrucklampe (wassergekühlter Quarztauchschaft und Corex-Filter⁴⁾) in einer 1-mm- und einer 1-cm-Küvette. Nach 15 min war das ursprüngliche UV-Spektrum verschwunden, und die Absorption nahm gleichmäßig von 200–500 nm ab.

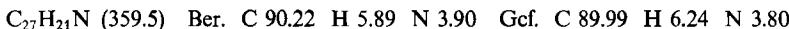
b) Eine 1.30×10^{-5} M Lösung von **5** in Acetonitril bestrahlte man wie im voranstehenden Versuch in einer 10-cm-Quarzküvette ($E_{308} = 0.440$, $E_{316} = 0.427$) und nahm in Abständen von 5 s UV-Spektren auf. Man beobachtete ein neues langwelliges Maximum ($E_{405} = 0.040$) und zwei isosbestische Punkte ($E_{305} = 0.428$, $E_{324} = 0.172$).

c) Eine 3×10^{-5} M Lösung von **S₂-7** in Cyclohexan bestrahlte man in einer 1-mm-Quarzküvette in 10 cm Abstand von einer 150-W-Quecksilber-Mitteldrucklampe durch einen Corex-Filter⁴⁾. Nach 1.5 h war das UV-Spektrum unverändert.

Hydrolyse von S₂-7: 20 mg (0.035 mmol) **S₂-7** erhielt man in 10 ml Methanol/2 N HCl (4:1) 7 h unter Rückfluß. Die erkaltete Lösung brachte man mit ca. 200 mg Kaliumhydroxid · H_2O auf pH 9, destillierte das Lösungsmittel i. Vak. vollständig ab und extrahierte den Rückstand zweimal mit siedendem Toluol. Nach Abdestillieren des Toluols i. Vak. erhielt man 21 mg (100%) farblose Kristalle mit Schmp. 200–205 °C (korrig.). Kristallisation

aus Ligroin ergab 13 mg (62%) **9** mit Schmp. 207–208°C (korrig.) (IR, Misch.-Schmp. mit authentischem **9**⁶⁾).

/10-Methyl-10-phenyl-9(10H)-anthrylidien]anilin (**11**): In Anlehnung an Lit.¹⁶⁾ wurden 100 mg (0.352 mmol) Anthron **10**⁸⁾ und 150 mg (0.725 mmol) Phosphorpentachlorid in einem geschlossenen 5-ml-Kölbchen 4 h auf 130°C und nach Zugabe von weiteren 150 mg Phosphorpentachlorid weitere 2 h auf 130°C erhitzt. Man sublimierte überschüssiges Phosphorpentachlorid i. Vak. ab, gab zum Rückstand 400 mg (4.30 mmol) frisch destilliertes Anilin und erhitzte im verschlossenen Kolben 1 h auf 170–180°C. Nach Abdestillieren des überschüssigen Anilins i. Vak. chromatographierte man den schwarzen Rückstand mit Benzol an einer 1.4 × 50-cm-Säule mit neutralem Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe III, 0.063 bis 0.2 mm, Fa. Woelm). Wiederholte Kristallisation bei –20°C aus Ligroin ergab 70 mg (53%) orangefarbene Kristalle mit Schmp. 122–123°C (korrig.). – IR: Tab. 1. – UV: Abb. 1, Tab. 1. – MS (Tiegeltemp. 96°C): *m/e* = 360 (32%, M + 1), 359 (100, M⁺), 344 (55, M – Me), 282 (9, M – Ph), 280 (11), 267 (43, M – Ph – Me), 266 (34). – ¹H-NMR (90 MHz, *CCl*₄): δ = 1.96 (Me), 6.6–8.2 (m, 18H). – ¹³C-NMR: Tab. 3.



- 1) ^{1a)} Brückenkopfazide, 7. Mitteil. – 6. Mitteil.: Lit.³⁾. – ^{1b)} Die Ergebnisse sind den Dissertationen von P. Eckert, Univ. Würzburg 1976, und B. Seiferling, Univ. Würzburg 1984, entnommen.
- 2) Vorläufige Mitteil.: H. Quast und P. Eckert, Angew. Chem. **88**, 150 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 168 (1976).
- 3) H. Quast, P. Eckert, B. Seiferling, E.-M. Peters, K. Peters und H. G. von Schnerring, Chem. Ber. **118**, 3058 (1985).
- 4) J. Streith, J. P. Luttinger und M. Nastasi, J. Org. Chem. **36**, 2962 (1971).
- 5) G. Helmchen und B. Glatz, Ein apparativ einfaches System und Säulen höchster Trennleistung zur präparativen Mitteldruck-Flüssigkeitschromatographie, Univ. Stuttgart 1978; E. Ade, G. Helmchen und G. Heiligenmann, Tetrahedron Lett. **21**, 1137 (1980).
- 6) H. Quast, P. Eckert und B. Seiferling, Liebigs Ann. Chem. **1985**, 696.
- 7) G. Binsch, E. L. Eliel und H. Kessler, Angew. Chem. **83**, 618 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 570 (1971).
- 8) C. K. Bradsher und D. J. Beavers, J. Org. Chem. **21**, 1067 (1956).
- 9) Dieses Problem wird zur Zeit von Prof. L. M. Jackman und K. L. Colson, Pennsylvania State University, untersucht.
- 10) C. Chylewski, Angew. Chem. **83**, 214 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 195 (1971).
- 11) G. W. Griffin und A. Padwa in Photochemistry of Heterocyclic Compounds (O. Buchardt), 1. Aufl., S. 41, Wiley, New York 1976; R. M. Kellogg, ebenda S. 435; A. Padwa, Chem. Rev. **77**, 37 (1977); A. C. Pratt, Chem. Soc. Rev. **6**, 63 (1977); E. Schaumann und R. Ketcham, Angew. Chem. **94**, 231 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 225 (1982).
- 12) Zusammenfassungen der [2 + 2]-Dimerisierung von Brückenkopfsalkenen: G. L. Buchanan, Chem. Soc. Rev. **3**, 41 (1974); G. Szemies in Reactive Intermediates (R. A. Abramovitch), 1. Aufl., Bd. 3, S. 299, Plenum Press, New York 1983.
- 13) R. Srinivasan und F. T. Sonntag, J. Am. Chem. Soc. **87**, 3778 (1960); R. Srinivasan, ebenda **90**, 4498 (1968). – Zusammenfassung: W. L. Dilling, Chem. Rev. **69**, 845 (1969).
- 14) Rotationsbarriere des 2,2'-Dimethyl-9,9'-bitriptycyls siehe L. H. Schwartz, C. Koukotas und C.-S. Yu, J. Am. Chem. Soc. **99**, 7710 (1977).
- 15) H. Roder, Diplomarbeit, Univ. Würzburg 1983.
- 16) R. Stroh in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. V/3, S. 914, Thieme, Stuttgart 1962.
- 17) A. A. Bothner-By und S. Castellano in Computer Programs for Chemistry (D. F. Detar), 1. Aufl., Bd. 1, Benjamin, New York 1968.
- 18) H. J. Schneider, W. Freitag und M. Schommer, J. Magn. Reson. **18**, 393 (1975); F. G. Morin, M. S. Solum, J. D. Withers, D. M. Grant und D. K. Dalling, ebenda **48**, 138 (1982); J. B. Lambert, A. R. Vagenas und S. Somani, J. Am. Chem. Soc. **103**, 6398 (1981).