

Photoadditionen von Dibenz[*a,c*]- und Dibenz[*a,h*]anthracen an Cyclopentadien

Gerd Kaupp* und Heinz-Willi Gräter

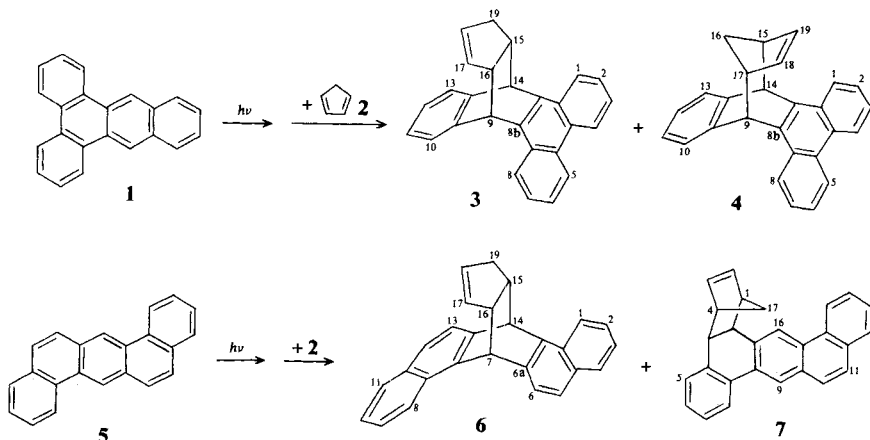
Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg,
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

Eingegangen am 29. Oktober 1979

Photoadditions of Dibenz[*a,c*]- and Dibenz[*a,h*]anthracene to Cyclopentadiene

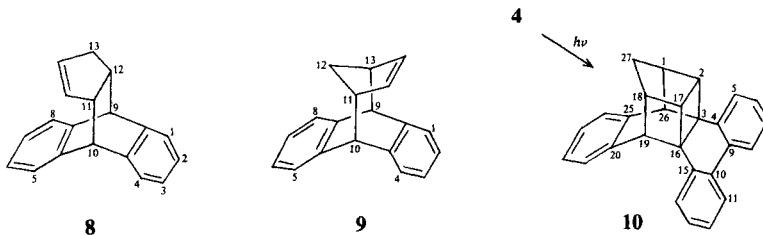
The electronically excited carcinogens and mutagens **1** and **5** react with cyclopentadiene (**2**) at 0°C to give the stereochemically well defined [4+2]- (**3**) and [4+4]- (**4**) or [4+2]- (**6**) and [2+4]- adducts (**7**), resp. The products are characterized by UV, fluorescence, and ¹H NMR spectra which reveal transannular interactions. **4** gives the cage compound **10** on photolysis.

Die als Umweltgifte verbreiteten chemischen Carzinogene und Mutagene¹⁾ Dibenz[*a,c*]anthracen (= Benzo[*b*]triphenylen) (**1**) und Dibenz[*a,h*]anthracen (**5**) addieren Cyclopentadien (**2**) nach Lichtanregung. Obwohl mangels selektiver Anregung auch die Addukte einen Teil des eingestrahlten Lichts absorbieren (siehe Exp. Teil und Tab. 1) werden mit beträchtlichen Ausbeuten die Cycloaddukte **3** und **4** bzw. **6** und **7** erhalten. Weitere, mit präparativer Hochdruckflüssigchromatographie nachweisbare Produkte sind nur spurensweise vorhanden.



Die Konstitution und Stereochemie der isolierten [4+2]- (**3**, **6**), [4+4]- (**4**) und [2+4]-Photoaddukte (**7**) sind durch Elektronenspektren und die detaillierte ¹H-NMR-Analyse (siehe Tab. 1, 2) eindeutig belegt, wenn die Vergleichsdaten der Verbindungen **8** und **9**²⁾ sowie die photochemische Umwandlung von **4** zu **10** mit herangezogen werden. Die Kopplungsbeziehungen, *J*-Werte und Ringstromeffekte bei den ¹H-NMR-Signalen schließen bei allen Verbindungen

alternative stereochemische Anordnungen aus. Die UV- und Fluoreszenzspektren von **3**, **4**, **6**, **7** und **10** sind im Einklang mit den Vergleichsspektren entsprechend substituierter Phenanthrene³⁾, Naphthaline⁴⁾, Phenylphenanthrene⁴⁾ und Biphenyle³⁾. Feinere Unterschiede der Bandenlagen und ϵ -Werte erklären sich aus verschiedenen starken Wechselwirkungen zwischen den Elektronen der nahe benachbarten Chromophore (vgl. Lit.⁵⁾). Die Produkte **3**, **6** und **7** zeichnen sich durch hohe Photostabilität (bei 313 nm nur langsame Retro-Spaltungen oder Zersetzungen) aus. Die Photorückreaktion von **10** zu **4** ist erwartungsgemäß²⁾ wenig einheitlich.



Diese Photoadditionen verdienen Beachtung im Hinblick auf die Wirkungsweisen und Abbaumöglichkeiten biologisch aktiver polynuclearer Aromaten. Sie zeigen, daß unterschiedliche Additionstypen zum Zug kommen und verschiedene aromatische Ringe unter Bildung stabiler Produkte reagieren können.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Wissenschaftlichen Gesellschaft Freiburg, Breisgau*, unterstützt. Herrn Dr. D. Hunkler danken wir für die Messung der ¹H-NMR-Spektren.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte, UV-, Fluoreszenz-, ¹H-NMR-Spektren, präparative Schichtchromatographie (präp. DC), Hochdruckflüssigchromatographie (hplc) und Mikroanalysen: s. Lit.⁵⁾. Präp.-hplc-Trennungen mit Fertigsäule (Fa. Knauer) 25 cm Länge, 32 mm Durchmesser aus 10 μ m-LiChrosorb RP-18 (Fa. Merck), Flußgeschwindigkeit 30 ml/min.

8b, 14a: 17, 18, 19-anti-14, 15, 16, 19-Tetrahydro-9H-9, 14[1', 2']-endo-cyclopentabenzob[triphenylen (**3**), *8b, 14a: 18, 19-syn-14, 15, 16, 17-Tetrahydro-9H-9, 14[1', 3']-endo-cyclopentabenzob[triphenylen* (**4**), *6a, 14a: 17, 18, 19-anti-14, 15, 16, 19-Tetrahydro-7H-7, 14[1', 2']-endo-cyclopentadibenzoa, h]anthracen* (**6**) und *1, 4, 4a-endo, 16b-endo-Tetrahydro-1, 4-methanonaphtho[1, 2-b]triphenylen* (**7**): 200 mg (0.72 mmol) **1** (bzw. **5**) (sorgfältigste Vermeidung von Hautkontakt oder Verstäubung!) werden in 160 ml **2** bei $0 \pm 5^\circ\text{C}$ unter N_2 10 h (bzw. 20 h) mit einem Quecksilberhochdruckbrenner (Hanau Q-81) durch ein Bandpassfilter (Wertheimer UVW-55-Filterglas, $\lambda = 310$ bis 410 nm) belichtet. Dabei wird nahezu alles **1** (**5**) umgesetzt. Unverbrauchtes **2** kondensiert man i. Vak. in eine auf 77 K gekühlte Vorlage. Der Rückstand wird nach Abdestillieren flüchtigen Materials bei $40^\circ\text{C}/5 \cdot 10^{-4}$ Torr durch präp. DC mit Cyclohexan von vermutlich polymerem Material befreit. Die Eluate aus **3/4** (bzw. **6/7**) werden dann durch präp. hplc (Injektion in Acetonitril, Laufmittel 92.5% bzw. 98% Methanol/Wasser) getrennt [zahlreiche weitere Fraktionen in Ausbeuten < 2% werden abgesehen von **10** (ca. 3% aus **1**) nicht näher untersucht]. Man isoliert 153 mg (62%) **3**, 48 mg (19%) **4** [bzw. 130 mg (53%) **6** und 27 mg (11%) **7**]. Die Analysenproben werden aus Acetonitril umkristallisiert (Tabb. 1, 2).

Tab. 1. Ausbeuten und Eigenschaften der neuen Photoprodukte

Verb.	Ausb. [%]	Schmp. [°C]	UV (Acetonitril) λ_{\max} [nm] (log ϵ)	Fluoreszenz (Acetonitril) $\lambda_{\max}^{\text{kor}}$ [nm] (Q_{rel})	Analysenwerte $C_{27}H_{30}$ (344.5) (Ber. C 94.15 H 5.85)
3	62	210 (Zers.)	359(3.00), 350(2.67), 342(2.93), 334(2.67), 325 sh (2.87), 310(3.93), 298(3.89), 285(3.83), 271(4.31), 262 sh (4.45), 257(4.59), 248(4.52), 228(4.45)	364(1.00), 382.5(0.98), 403(0.40), 425 sh (0.11)	C 93.95 H 6.07
4	19	215 (Zers.)	365(2.99), 356(2.70), 347(2.95), 317(3.87), 307(3.84), 295 sh (3.69), 278 sh (4.18), 273(4.32), 264 sh (4.40), 256 sh (4.53), 249(4.56), 230(4.46)	372(1.00), 390(0.96), 409 sh (0.43), 433 sh (0.12)	C 94.01 H 6.05
6	53	185 (Zers.)	325(3.49), 315 sh (3.38), 308(3.52), 299 sh (3.71), 284(4.03), 274 sh (3.94), 262 sh (3.74), 235(4.87)	337 sh (0.85), 347(1.00)	C 93.92 H 5.98
7	11	Zers. 257 ^{a)}	369(3.37), 360.5(2.76), 351(3.37), 343.5(2.86), 335(3.31), 320.5 (4.49), 304 sh (4.42), 301(4.44), 295 sh (4.43), 282(4.79), 277.5 (4.78), 233(4.33)	372.5(1.00), 382(0.36), 392(0.70), 402 sh (0.23), 414(0.23), 435 sh (0.05)	C 94.00 H 6.07
10	46	195 (Zers.)	320(3.86), 306 sh (3.95), 293 sh (4.12), 288 sh (4.16), 282(4.19), 275 sh (4.16), 268 sh (4.09), 252 (4.68), 244(4.79), 237(4.77)	keine (vgl. 3!)	C 94.35 H 5.75

a) Bildung von 5 schon unterhalb 120°C ohne zu schmelzen.

Tab. 2. 250-MHz-¹H-NMR-Daten in CDCl₃ bei 22°C: δ-Werte, Zuordnungen^a, Multiplizitäten und Kopplungskonstanten *J* (Hz)

Verb.	Alkyl-H	Allyl-H	Benzyl-H	Olefin-H	Aromaten-H
3	2.90 (15-H, dddBA, <i>J</i> = 9, 10, 4, 3)	1.94 (<i>syn</i> -19-H, mBA, <i>J</i> = 17, 4 u.a.) 2.50 (<i>anti</i> -19-H, dddd AB, <i>J</i> = 17, 10, 2.5, 2, 2) 3.36 (16-H, mAB, <i>J</i> = 9 u.a.)	5.07 (14-H, d, <i>J</i> = 3) 5.22 (9-H, d, <i>J</i> = 3)	5.37 (18-H, dddBA, <i>J</i> = 6, 2, 2, 2) 5.47 (17-H, dddAB, <i>J</i> = 6, 2, 2, 2)	7.05–7.13 (2H), 7.25 bis (1H), 7.31–7.39 (1H), 7.58–7.73 (4H), 8.35–8.41 (1H), 8.36 bis 8.42 (1H), 8.72–8.78 (2H)
4	1.49 (<i>syn</i> -16-H, br.BA, <i>J</i> = 11, Δ <i>v</i> _{1/2} = 3) 1.90 (<i>anti</i> -16-H, tAB, <i>J</i> = 11, 4.5)	2.97–3.05 (15,17-H, mXX'AA', <i>J</i> = 9 u.a.)	4.98 (9, 14-H, d, <i>J</i> = 9)	5.51–5.54 (18, 19-H, AA'XX')	7.08–7.16(2H, BB'AA'), 7.26–7.34(2H, AA'BB'), 7.57–7.70 (4H), 8.19 bis 8.25 (2H), 8.70–8.76 (2H)
6	2.88(15-H, dddBA, <i>J</i> = 9, 9.5, 4, 3)	1.98 (<i>syn</i> -19-H, mBA, <i>J</i> = 17, 4 u.a.) 2.46 (<i>anti</i> -19-H, dddd AB, <i>J</i> = 17, 10, 2.5, 2, 2) 3.44 (16-H, mAB, <i>J</i> = 9 u.a.)	5.16 (14-H, d, <i>J</i> = 3) 5.32 (7-H, d, <i>J</i> = 3)	5.12–5.18(18-H) 5.30–5.37(17-H)	7.34–7.43 (2H), 7.47 bis 7.64 (6H), 7.77–7.85 (2H), 8.22 (1H, br. BA, <i>J</i> = 8.5, Δ <i>v</i> _{1/2} = 3), 8.30 (1H, br. AB, <i>J</i> = 8.5, Δ <i>v</i> _{1/2} = 3)
7	1.19 (<i>anti</i> -17-H, br. tBA, <i>J</i> = 9, 1.5, W-Kopplung mit 4a, 16b-H) 1.43 (<i>syn</i> -17-H, br. tAB, <i>J</i> = 9, 1.5, W-Kopplung mit 2, 3-H)	3.06 (4-H, br.s, Δ <i>v</i> _{1/2} = 6) 3.16 (1-H, br.s)	3.17 (4a-H, br.BA, <i>J</i> = 9.5, Δ <i>v</i> _{1/2} = 3.5) 3.39 (16b-H, br.AB, <i>J</i> = 9.5, Δ <i>v</i> _{1/2} = 3.5)	6.45 (3-H, dBA, <i>J</i> = 5.5, 3) 6.50(2-H, dAB, <i>J</i> = 5.5, 3)	7.28–7.36 (2H), 7.36 bis 7.44 (1H), 7.55–7.70 (2H), 7.68 (11-H, BA, <i>J</i> = 9), 7.76 (10-H, AB, <i>J</i> = 9), 7.85–7.90 (1H), 8.11–8.18 (1H), 8.40 (16-H, s), 8.63(9-H, s), 8.70–8.75 (1H)

Tab. 2 (Fortsetzung)

Verb.	Alkyl-H	Allyl-H	Benzyl-H	Olefin-H	Aromaten-H
8	2.69 (12-H, dddBA, $J = 9$, 10, 4, 3)	1.78 (<i>syn</i> -13-H, mBA, $J = 17, 4$ u.a.)	4.05 (9-H, d, $J = 3$) 4.19 (10-H, d, $J = 3$)	5.22 (14-H, dddBA, $J = 6, 2, 2, 2$) 5.28 (15-H, dddAB, $J = 6, 2, 2, 2$)	6.87 - 7.24 (8H)
		2.31 (<i>anti</i> -13-H, ddddAB, $J = 17, 10, 2.5, 2, 2$)			
		3.14 (11-H, mAB, $J = 9$ u.a.)			
9	1.19 (<i>syn</i> -12-H, br.BA, $\Delta_{V/2} = 3$)	2.68 - 2.76 (11, 13-H, mXX'AA, $J = 9$ u.a.)	3.92 (9, 10-H, d, $J = 9$)	5.54 - 5.57 (14, 15-H, AA'XX')	6.94 - 7.15 (8H)
	1.69 (<i>anti</i> -12-H, tAB, $J = 11, 4.5$)				
10	1.39 (<i>syn</i> -27-H, br.BA, $J = 13.5$)		4.24 (19, 26-H, d, $J = 10$)	-	7.10 - 7.36 (8H) 7.65 - 7.71 (2H) 7.73 - 7.80 (2H)
	1.56 (<i>anti</i> -27-H, tAB, $J = 13.5, 5.5$)				
	3.25 - 3.40 (1, 18-H, mBB'AA)				
	3.55 - 3.62 (2, 17-H, AA'BB')				

a) *syn/anti* in Bezug auf Benzolringe.

Nonacyclo[16.8.1.0^{2,17}.0^{3,16}.0^{3,26}.0^{4,9}.0^{10,15}.0^{16,19}.0^{20,25}]heptacos-4,6,8,10,12,14,20,22,24-nonaen (10): 5.0 mg (0.015 mmol) **4** in 0.5 ml CDCl₃ werden im Strahlengang eines High-Intensity-Monochromators²⁾ mit 365-nm-Licht (Bandpass 9.6 nm, halbzylinderförmiger Aluminiumreflektor, I_0 ca. $2.5 \cdot 10^{-6}$ Einstein/min) bis zu 50% Verbrauch von **4** ca. 3 h bestrahlt (¹H-NMR-Kontrolle, CH₂Cl₂ als Integrationsstandard; bei längerdauernden Belichtungen wird die Ausbeute an **10** zugunsten von Nebenprodukten kleiner). Es bilden sich 2.3 mg (46%) **10**, die von unverbrauchtem **4** und nicht näher untersuchten Verunreinigungen mittels präp. hplc (Laufmittel 91% Methanol/Wasser) getrennt und aus Methanol kristallisiert werden, Schmp. 195°C (Zers.) (Tabb. 1, 2).

Literatur

- 1) Übersicht: *I. A. Smith, G. D. Berger, P. G. Seybold und H. P. Servé*, *Cancer Res.* **38**, 2968 (1978); *A. W. Andrews, L. A. Thibault und W. Lijinsky*, *Mutat. Res.* **51**, 311 (1978); *D. F. Krahn und C. Heidelberger*, ebenda **46**, 27 (1977).
- 2) *G. Kaupp*, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 844.
- 3) *G. Kaupp*, *Angew. Chem.* **85**, 766 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 765 (1973); *G. Kaupp und M. Stark*, *Chem. Ber.* **110**, 3084 (1977), und dort zit. Lit.
- 4) 1,2-Dimethylnaphthalin: λ_{\max} (log ϵ) (Petrolether) = 323 (2.88), 315 (2.68), 309 nm (2.93); DMS-Kartei, UV-Atlas organischer Verbindungen, E1/18, Verlag Chemie, Weinheim 1966; 5,6-Dihydro-dibenz[*a,h*]anthracen: *W. Lijinsky*, *J. Org. Chem.* **26**, 3230 (1961).
- 5) *G. Kaupp und H.-W. Grüter*, *Chem. Ber.* **113**, 1458 (1980).