

Dien-katalysierte Photo-Dimerisierung über Excimere (Exciplexe) oder Dienaddition an Anthracen und 9-Phenylanthracen?

Gerd Kaupp* und Eberhard Teufel

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg,
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg

Eingegangen am 8. Mai 1980

Diene-Catalyzed Photodimerization via Excimers (Exciplexes) or Diene Addition to Anthracene and 9-Phenylanthracene?

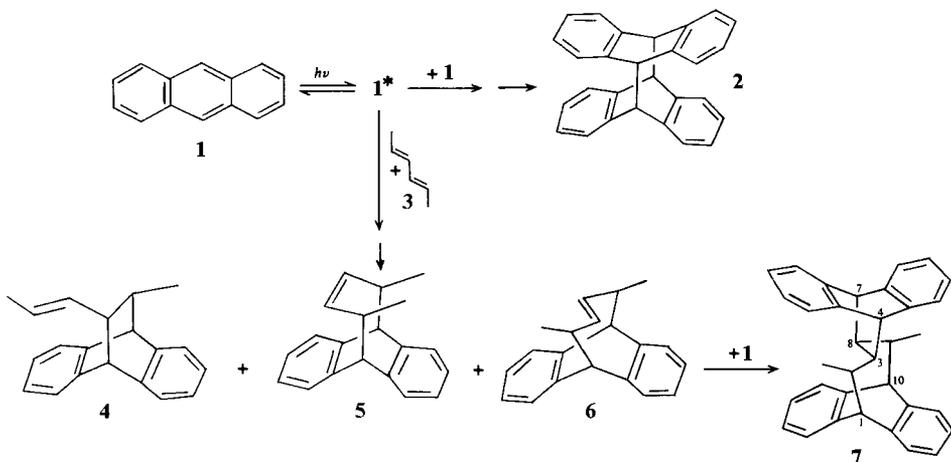
The [4 + 4]-photodimerization of anthracene (**1**) is not enhanced by 2,4-hexadiene (**3**) but impeded due to formation of [4 + 2]- (**4**) and [4 + 4]-adducts (**5**, **6**). **6** and **1** combine to give the bisadduct **7** at room temperature. The selective photolysis of 9-phenylanthracene (**8**) leads to the *anti*-[4 + 4]-dimer (**9**). This can be compared with the [4 + 4]-photodimerization of 9-methylanthracene which affords the *anti*- and the thermolabile *syn*-product. 1,3-Dienes such as 1,3-pentadiene (**10**) or 1,3-cyclohexadiene (**13**) are not necessary for the formation of **9** but undergo cycloadditions with **8** to yield [4 + 2]- (**11**, **12**, **14**), [4 + 4]- (**15**), and [2 + 2]-adducts (**16**, **17**). The structures of the products are established primarily by high field ¹H-NMR spectroscopy.

Das verbreitete Postulat, wonach geordnete („well-defined“) Excimere oder Exciplexe als Zwischenprodukte bei Photocycloadditionen anzusehen sind¹⁾, beruht überwiegend auf Berichten, die die Photodimerisierung von Anthracenen (zum Mechanismus vgl. Lit.²⁾) mit 1,3-Dienen zu beschleunigen glauben³⁾. So schien Anthracen (**1**) bei Gegenwart von 2,4-Hexadien (**3**) über einen Exciplex **1*****3** schneller zum Dimeren **2** zu reagieren als ohne Zusatz^{3a)}, und 9-Phenylanthracen (**8**) schien bei Abwesenheit von 1,3-Dienen wie Piperylen (**10**) oder 1,3-Cyclohexadien (**13**) überhaupt kein Photodimeres **9** zu bilden^{3b)}. Es wurde geschlossen, daß ein Excimer **8*****8** der katalytischen Hilfe für die Weiterreaktion bedürfe^{3b)}. Diese Angaben sind nicht im Einklang mit präparativen Ergebnissen bei den Abfangreaktionen von 1,3-Dienen, z. B. mit **1*** und **8***⁴⁾. Daher erscheint eine Überprüfung dieser auf Quantenausbeuten von Eduktabnahmen beruhenden Grundlagen der Exciplex-(Excimer-)Theorie dringend geboten. Wir berichten über neue Ergebnisse bei diesen Modellreaktionen.

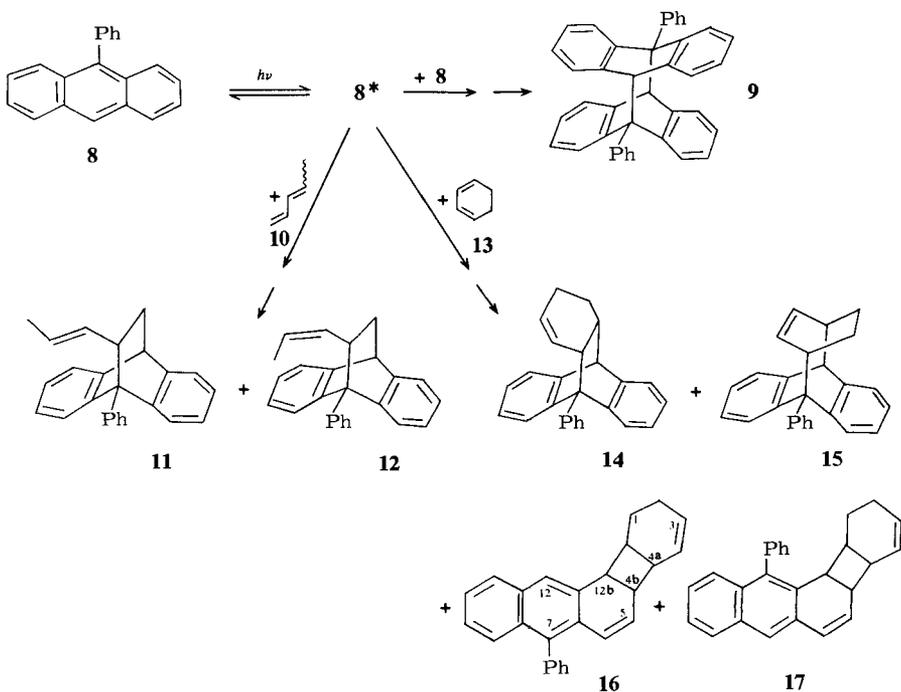
Die selektive Photolyse von **1** bei Gegenwart von 0.71 M **3** in vakuumentgastem Benzol führt zu **2** (56%) und **4** + **5** + **6** → **7**⁵⁾. Ohne **3** ist die Bildung von **2** (96%) entgegen den Literaturangaben^{3a)} schneller (nicht langsamer). So bleibt die aus der *trans,trans*-Hexadienlösung unter identischen Bestrahlungsbedingungen [Karussellapparat, 30 min] gravimetrisch bestimmte Ausbeute an **2** (18.3 mg) gegenüber der aus der reinen Benzollösung bei 12% Umsatz (21.5 mg) um 15% zurück.

Bei der Umsetzung von **1*** mit **3** schließt sich der Bildung des wenig stabilen **6**⁶⁾ eine thermische Folgeaddition von **1** zum 2:1-Addukt **7** an.

Zur Vervollständigung dieser Reaktion wird ausbestrahlten Lösungen noch die erforderliche Menge **1** zugesetzt.



Die selektive Photolyse von **8** ($\lambda > 290$ nm) in vakuumtastem Benzol führt entgegen den Literaturangaben^{3b)} zur Bildung des Dimeren **9** mit *anti*-Struktur (vgl. Tab. 1). Eine Zugabe von 0.5 M Piperlylen (**10**) (*cis/trans*-Verhältnis konstant bei 45/55) verringert die Ausbeute an **9** auf 20% und mit ≥ 0.25 M Lösungen von 1,3-Cyclohexadien (**13**) läßt sich kein **9** mehr gewinnen ($< 3\%$). Als Hauptprodukte werden die Cycloaddukte **11** und **12**, bzw. **14**, **15**, **16** und **17** isoliert⁵⁾. Auf deren Bildung beruht die schnellere Abnahme der UV-Absorption von **8** bei der Belichtung nach 1,3-Dien-Zusatz⁷⁾.



Tab. 1. Photolyseprodukte von **1** und **8**⁵⁾

Verb.	% Ausb.	Schmp. [°C]	Olefin-H	¹ H-NMR (250 MHz, CDCl ₃ , δ(ppm), J[Hz]) bis-Benzyl-H	Brücken-Allyl-H	Methyl-H
4	4	55–56	5.43, 4.91 <i>J_{trans}</i> = 15	3.99 (d), <i>J</i> = 2 3.95 (d), <i>J</i> = 2	1.78 <i>J</i> = 9; 5; 2; 1	1.57 (dd), <i>J</i> = 6.5; 1.5 0.88 (d), <i>J</i> = 7
5	5	113	4.78 (m)	3.94 (AA'BB')	3.06–2.37 (m)	1.20 (d), <i>J</i> = 7.5
6	>19 ^{a)}	nicht isoliert	5.04 <i>J_{trans}</i> = 17.5 ^{b)}	3.63 (s) $\Delta\nu_{1/2}$ = 2.5	2.47 <i>J</i> = 9.5; 7; 1	1.26 (d), <i>J</i> = 7
7	16 ^{a)}	>300	—	3.97, <i>J</i> = 2 3.87, <i>J</i> = 1 5.57 ^{c)}	—	1.34 (d), <i>J</i> = 6.5
9 ^{3b)}	60	192 (Zers.)	—	4.30 (t), <i>J</i> = 2.5	—	—
11	15 ^{d)}	170	5.45, 4.70 <i>J_{trans}</i> = 15	4.34 (t), <i>J</i> = 2.5	3.16 <i>J</i> = 10; 9; 4; 1	1.48 (dd), <i>J</i> = 6.5; 1.5
12	15 ^{d)}	145	5.27, 4.89 <i>J_{cis}</i> = 10.5	4.18 (d), <i>J</i> = 2	3.36 <i>J</i> = 10; 9; 4; 1.5	1.66 (dd), <i>J</i> = 7.2
14	41	184	5.63–5.84 <i>J_{cis}</i> = 10	4.35 (d), <i>J</i> = 11	3.03, <i>J</i> = 10 $\Delta\nu_{1/2}$ = 7	—
15	15	146	5.60 (m)	—	3.92–3.79, 3.19–3.02	—

a) Vollständiger Umsatz von 178 mg **1** in 14 ml 0.71 M **3** (Benzol), 7 h, Hanovia 450 W, $\lambda > 340$ nm, 25°C); durch Zusatz von 50 mg **1** in 1 ml Benzol zur beleuchteten Lösung erhöht sich die Ausbeute an **7** nach 12 h von 36 mg auf 100 mg.

b) Vollständige Analyse des AA'XX'-Systems.

c) Vgl. **2** (δ = 4.54), 3,4: 7,8:9,10: 11,12-Tetrabenzotricyclo[4.2.2.2^{2,5}]dodeca-3,7,9,11-tetraen-1,2-dicarbonsäureanhydrid²⁾ (δ = 4.69) und die 9-Methylantracen-Dimeren im Experimentellen Teil (*syn*-.: δ = 4.57; *anti*-.: δ = 4.02).

d) 0.5 M **10** in Benzol.

Die neuen experimentellen Daten zeigen, daß die Bildung stabilisierter fluoreszierender Exciplexe (Excimere)^{1a)} noch nicht deren Zwischenprodukt-Charakter für Cycloadditionen belegt, zumal sie diese behindern können^{1b)}; daß daher bei Abwesenheit von Exciplex(Excimer)-Emission^{1a)} nicht ohne weiteres auf Exciplex(Excimer)-Zwischenprodukte geschlossen werden sollte und daß die Produktbildung nicht in allen Fällen mit den theoretischen Erwartungen nach dem Exciplex(Excimer)-Konzept^{1a)} übereinstimmt.

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, 250-MHz-¹H-NMR- (mit Entkopplung) und UV-Spektren, präp. Schichtchromatographie (DC), präp. hplc und Mikroanalysen: s. Lit.⁸⁾.

Belichtungen: Mit N₂ gespülte oder bei 77 K in Solidexrohren i. Vak. ($5 \cdot 10^{-4}$ Torr) entgaste Lösungen werden mit wassergekühlten Quecksilberhochdruckbrennern (Philips HPK 150 durch ein Pyrexfilter in Tauchapparat bei 25 °C; Hanovia 450 W durch 2 M Cu(NO₃)₂/H₂O in einer Rayonet-Karussell-Apparatur bei 25 °C) oder Quecksilberniederdruck-Leuchtstofflampen (350 nm, in einem luftgekühlten Rayonet-Reaktor bei 40 °C) belichtet. Als Lösungsmittel wurde absolutes (NaH) thiophenfreies Benzol verwendet.

3,4:7,8:9,10:11,12-Tetrabenzotricyclo[4.2.2.2^{2,5}]dodeca-3,7,9,11-tetraen (2) (relative Bildungsgeschwindigkeit): Proben von 178 mg (1.0 mmol) Anthracen (1) werden in 14 ml Benzol sowie 14 ml einer 0.71 M benzolischen Lösung von *trans,trans*-2,4-Hexadien (3) in gleich dimensionierten Solidexröhren (Füllhöhe 14 cm) dreimal bei 77 K i. Vak. entgast und anschließend gleichzeitig 30 min in der Karussellapparatur (Radius 6.9 cm) rund um einen Hanovia 450 W-Brenner mit 1 cm 2 M Cu(NO₃)₂-Filter ($\lambda > 340$ nm) gedreht. Man läßt über Nacht stehen, filtriert über eine G2-Fritte, wäscht (10 ml Benzol), trocknet i. Vak. und wiegt das gebildete 2: Schmp. 263 °C (Zers.) (Identifizierung mit IR-Spektrum).

Photoaddition von Anthracen (1) an 2,4-Hexadien (3): *trans*-7-Methyl-8-(*trans*-1-propenyl)-2,3:5,6-dibenzobicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien (4), *cis*-2,5-Dimethyl-7,8:9,10-dibenzobicyclo[4.2.2]dodeca-3,7,9-trien (5) und *trans*-2,9-Dimethyl-3,8-*trans*-5,6:11,12:13,14:15,16-tetrabenzotetracyclo[8.2.2.2^{4,7}.0^{3,8}]hexadeca-5,11,13,15-tetraen (7): 0.54 g (3.0 mmol) 1 und 4.1 g (50 mmol) 3 in 45 ml Benzol werden 3mal vakuumentgast und 6 h mit einem Quecksilberhochdruckbrenner (Hanovia 450 W) durch ein Pyrexfilter bei 25 °C bestrahlt. Man fügt 0.54 g 1 hinzu, läßt 12 h bei 25 °C stehen, gibt noch einmal 0.54 g 1 dazu, entgast i. Vak., belichtet 6 h, fügt 0.54 g 1 hinzu und läßt 12 h bei 25 °C stehen. Danach wird das Lösungsmittel und überschüssiges Reagenz abdestilliert. Vom Rückstand bleiben 670 mg (47%) 2 in 60 ml Benzol ungelöst. Die Mutterlauge wird zur Dimerisierung von unverbrauchtem 1 nochmals 10 h wie oben belichtet und nach Filtration (270 mg 2) durch präp. DC an 300 g SiO₂ mit Cyclohexan aufgetrennt. Man eluiert 80 mg (4%) 4, 100 mg (5%) 5 und 1.02 g (44%) 7 (s. Tab. 1). Testversuche mit ¹H-NMR- und hplc-Analyse zeigen, daß das Ausbeuteverhältnis 4/5 konstant bleibt, wenn kein Anthracenüberschuß zur thermischen Abfangreaktion von 6 zugegeben wird. Das ¹H-NMR-Spektrum von 6 muß unmittelbar im Anschluß an die Belichtung gemessen werden, da 6 im Lauf eines Tages bei Raumtemp. vollständig zerfällt und mit dem gebildeten Spaltprodukt 1 offenbar zu 7 reagiert.

4: C₂₀H₂₀ (260.4) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 91.98 H 7.52

5: C₂₀H₂₀ (260.4) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 92.36 H 7.45

7: C₃₄H₃₀ (438.6) Ber. C 93.11 H 6.89 Gef. C 93.13 H 6.82

1,5-Diphenyl-3,4:7,8:9,10:11,12-tetrabenzotricyclo[4.2.2.2^{2,5}]dodeca-3,7,9,11-tetraen (**9**): 0.508 g (2.0 mmol) **8** werden in 100 ml Benzol 60 h mit einem Quecksilberhochdruckbrenner (Philips HPK 150) durch ein Pyrexfilter unter N₂ bei 25 °C belichtet. Aus 30 ml Acetonitril kristallisieren 305 mg (60%) **9**. Die Mutterlauge enthält noch 50 mg (10%) **8** (Tab. 1).

7-(trans-1-Propenyl)- (**11**) und *7-(cis-1-Propenyl)-1-phenyl-2,3:5,6-dibenzobicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien* (**12**): 0.508 g (2.0 mmol) 9-Phenylanthracen (**8**) und 3.4 g (50 mmol) 1,3-Pentadien (**10**) (*trans/cis*-Verhältnis konstant bei 1.22:1) werden in 100 ml Benzol vakuumentgast und 60 h im Rayonet-Reaktor ($\lambda = 350$ nm) bestrahlt. Man destilliert das Lösungsmittel und überschüssiges Reagens ab und kristallisiert aus Chloroform/Ethanol (1:1) ein Gemisch aus 100 mg **9** und 200 mg unverbrauchtem **8**. Durch präp. DC mit Benzol/Cyclohexan (1:10) an 90 g SiO₂ werden aus der Mutterlauge 200 mg (31%) **11** + **12** (Verhältnis 1:1) erhalten und anschließend durch präp. hplc getrennt (16-mm-Säule, 7 μ m LiChrosorb RP-18, 85% CH₃OH, 10 ml/min, 33 mg pro Injektion). Die Isomeren kristallisieren aus Ethanol (s. Tab. 1).

11: C₂₅H₂₂ (322.4) Ber. C 93.12 H 6.88 Gef. C 93.10 H 6.70

12: C₂₅H₂₂ (322.4) Ber. C 93.12 H 6.88 Gef. C 93.23 H 6.72

1-Phenyl-9,10:11,12-dibenzotricyclo[6.2.2.0^{2,7}]dodeca-3,9,11-trien (**14**), *1-Phenyl-7,8:9,10-dibenzotricyclo[4.2.2.2^{2,5}]dodeca-3,7,9-trien* (**15**), *7-Phenyl-*(**16**) und *12-Phenyl-1,2,4a,4b,12b,12c-hexahydrobenzo[3,4]cyclobuta[1,2-a]anthracen* (**17**): 1.02 g (4.0 mmol) **8**, 24 g (300 mmol) **13** und 16 ml Benzol werden 3mal bei 77 K vakuumentgast und 75 h mit acht 350-nm-Fluoreszenzlampen in einem luftgekühlten Rayonet-Reaktor (ca. 40 °C) belichtet. Nach Filtrieren mit CCl₄ über 130 g SiO₂ kristallisieren 520 mg (38%) **14** aus 20 ml Ethanol. Durch präp. DC (300 g SiO₂, Cyclohexan, 3 Entwicklungen) werden aus der Mutterlauge noch 40 mg (3%) **14**, 205 mg (15%) **15** (krist. aus Ethanol) (Tab. 1) und 230 mg (17%) **16** + **17** (im Verhältnis 2:1) gewonnen.

14: C₂₆H₂₂ (334.4) Ber. C 93.37 H 6.63 Gef. C 93.61 H 6.37

15: C₂₆H₂₂ (334.4) Ber. C 93.37 H 6.63 Gef. C 93.09 H 6.34

16 und **17** werden durch präp. hplc getrennt (16 mm-Säule, 7 μ m-Li-Chrosorb RP-18, 90% CH₃OH, 10 ml/min, 10 mg pro Injektion), konnten aber noch nicht schmelzpunktrein erhalten werden.

16: UV (90proz. Methanol): $\lambda_{\max} = 354, 337, 320$ (sh), 305, 293, 281 (sh), 272 (sh), 262 (sh), 255, 251 nm (sh). – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.76$ (1 Aromaten-H, br. d, $J = 8$; $\Delta\nu_{1/2} = 2$ Hz); 7.57–7.17 (9 Aromaten-H, m); 6.55 (6-H, dd, $J = 10.5$; 2 Hz); 5.99–6.87 (5-H, dd, $J = 10.5$; 3.5 Hz, + 3-H, m, $J = 9.5$; 5; 1 Hz); 5.65 (4-H, m, $J = 9.5$; 3; 2 Hz); 3.69 (12b-H, dd, $J = 9.5$; 8.5 Hz); 3.43 (4b-H, m, $J = 10$; 9.5; 3.5; 2; 2 Hz); 3.14 (4a-H, m, $J = 10$; 10; 3; 1 Hz); 2.28 (12c-H, m, $J = 10$; 10; 8.5; 2 Hz); 1.99–1.31 (1-H₂ + 2-H₂, m).

17: UV (90proz. Methanol): $\lambda_{\max} = 356.5, 339.5, 307, 295, 282$ (sh), 275, 264 (sh), 257, 251.5 nm (sh). – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.70$ (1 Aromaten-H, m); 7.52–7.17 (9 Aromaten-H, m); 6.22 (6-H, ddd, $J = 10.5$; 2; 1 Hz); 5.91 (3-H, m, $J = 9.5$; 5; 1 Hz); 5.75 (5-H, dd, $J = 10.5$; 3.5 Hz); 5.65 (4-H, m, $J = 9.5$; 3; 2 Hz); 4.13 (12b-H, dd, $J = 9.5$; 8.5 Hz); 3.54 (4b-H, m, $J = 10$; 9.5; 3.5; 2; 2 Hz); 3.35 (4a-H, m, $J = 10$; 10; 3; 1 Hz); 2.88 (12c-H, m, $J = 10$; 10; 8.5; 2 Hz); 1.92–1.33 (1-H₂ + 2-H₂, m).

Photodimerisierung von 9-Methylanthracen: 1,2- und 1,5-Dimethyl-3,4:7,8:9,10:11,12-tetrabenzotricyclo[4.2.2.2^{2,5}]dodeca-3,7,9,11-tetraen: 192 mg (1.0 mmol) 9-Methylanthracen werden mit 10 ml Benzol bei 77 K in einem Pyrexrohr vakuumentgast und 15 h mit acht 350-nm-Fluoreszenzlampen im luftgekühlten Rayonet-Reaktor bei 40 °C belichtet. Das Lösungsmittel wird abgedampft und die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches anhand der Methyl- und Benzhydryl-H-Singulets ¹H-NMR-spektroskopisch in CDCl₃ untersucht (9-Methylanthracen ist nicht nach-

weisbar; das Integrationsverhältnis der Resonanzsignale des *syn*- und *anti*-Dimeren bei $\delta = 1.98$ und $4.57 / \delta = 2.17$ und 4.02 beträgt $1 : 1.5$; sonst sind nur noch Signale der Aromaten-H erkennbar). Das Gemisch wird in 50 ml Benzol 3 h rückfließend erhitzt und aus 2 ml Benzol umkristallisiert. Man erhält 110 mg (57%) des *anti*-[4 + 4]-Dimeren^{3c)} (Schmp. 238°C, Zers.) und in der Mutterlauge 75 mg (39%) aus dem *syn*-[4 + 4]-Dimeren rückgebildetes 9-Methylantracen.

Literatur

- 1) 1a) Z. B. N. J. Turro, J. McVey, V. Ramamurthy und P. Lechtken, *Angew. Chem.* **91**, 597 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 572 (1979); Lit.-Zit.; N. C. Yang, D. M. Shold und B. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 6587 (1976); Lit.-Zit. – 1b) Vgl. dagegen G. Kaupp, M. Stark und H. Fritz, *Chem. Ber.* **111**, 3624 (1978); G. Kaupp, R. Dyllick-Brenzinger und I. Zimmermann, *Angew. Chem.* **87**, 520 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 491 (1975); Lit.^{4a)}.
- 2) G. Kaupp, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 844; der Diradikalmechanismus wird auch vom Auftreten des thermolabilen Kopf/Kopf-[4 + 4]-Dimeren (39% neben dem bisher als einziges Produkt beschriebenen Kopf/Schwanz-[4 + 4]-Dimeren (analog 9)) bei der Belichtung von 9-Methylantracen in Benzol (40°C) belegt (s. Experimenteller Teil und vgl. Lit.^{3c)}, dort S. 38).
- 3) 3a) J. Saltiel und D. E. Townsend, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 6140 (1973). – 3b) R. O. Campbell und R. S. H. Liu, *Mol. Photochem.* **6**, 207 (1974); Lit.-Zit. – 3c) D. O. Cowan und R. L. Drisko, *Elements of Organic Photochemistry*, S. 38f., Plenum Press, New York 1976. – 3d) R. A. Caldwell, D. Creed, *Acc. Chem. Res.* **13**, 45 (1980).
- 4) 4a) G. Kaupp, *Liebigs Ann. Chem.* **1977**, 245; Lit.-Zit. – 4b) G. Kaupp und H.-W. Grüter, *Angew. Chem.* **91**, 943 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 881 (1979). – 4c) G. Kaupp und E. Teufel, noch unveröffentlicht.
- 5) G. Kaupp und E. Teufel, vorgetragen auf der Vortragstagung der Gesellschaft Deutscher Chemiker – Fachgruppe Photochemie – in Göttingen am 23.11.1979; mittels hplc ließen sich weitere Additionsprodukte in geringen Ausbeuten (< 1%) nachweisen.
- 6) N. C. Yang und J. Libman, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 1405 (1972); zum ¹H-NMR-Spektrum von 6 vgl. dagegen Tab. 1; eine mit Xanthon sensibilisierte Photoreaktion von 6 zum [4 + 4]-Isomeren mit *cis*-Doppelbindung und *trans*-ständigen Methylgruppen konnte von uns nicht reproduziert werden.
- 7) Da 10 und 13 die Fluoreszenz von 8* deutlich löschen^{3b)}, erscheinen die üblichen Singulettmechanismen über 1,4-Diradikale⁴⁾ gesichert.
- 8) G. Kaupp und H.-W. Grüter, *Chem. Ber.* **113**, 1458 (1980).