

Primärprodukte bei den Photocycloadditionen von 9-Anthracencarbonitril an α -Terpinen und 1-Methoxy-1,3-cyclohexadien

Gerd Kaupp* und Dieter Schmitt

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

Eingegangen am 26. November 1980

Primary Products in Photocycloadditions of 9-Anthracenecarbonitrile to α -Terpinene and 1-Methoxy-1,3-cyclohexadiene

The title reactions proceed with high orientational selectivity according to the requirements of hybridization effects in diradical mechanisms even under the rather extreme conditions of steric hindrance and polarity involved. In competition to exciplex formation the highly hindered [4 + 2]- and [4 + 4]-adducts **3** and **4** are formed via different diradicals **A** and **B**. **4** undergoes a rapid 1,3-suprafacial shift to yield **6** at 80 °C, as does **9** at 0 °C to yield the enol **10** which is hydrolyzed to yield the ketone **11**. The structures of the products are established primarily by high field ¹H-NMR spectroscopy.

Hybridisierungseffekte und elektrostatische Anziehung¹⁾, aber nicht Exciplexstabilisierungsenergien²⁾, bestimmen den Verlauf polarer und unpolarer cyclovinylger Photoadditionen von Anthracenen über 1,4-Diradikale¹⁾. Da sich instabile Photoaddukte anschließend thermisch umwandeln können (z. B. Zerfall oder suprafaciale 1,3-Verschiebungen)^{1,3)}, muß der Stabilität polar substituierter Primärprodukte Beachtung geschenkt werden, um Fehlinterpretationen zu vermeiden. Diese mechanistischen Erkenntnisse waren Anlaß, sterisch stark gehinderte sowie doppelt polar substituierte Addukte herzustellen. Auch in diesen Extremfällen erfüllen die Orientierungsselektivitäten die Erwartungen des Diradikalmechanismus^{1,4)}.

9-Anthracencarbonitril (**1**) reagiert nach der Lichtabsorption mit α -Terpinen (**2**) (–4 bis 30 °C) zum [4 + 2]-Addukt **3** und zum [4 + 4]-Addukt **4**. Weitere Isomere entstehen höchstens spurenweise (< 1%). **4** lagert sich thermisch (bei 80 °C; 3 h) zum primär nicht gebildeten [4 + 2]-Isomeren **6** um. Die Konstitution der Produkte wird durch die Daten der Tab. 1 eindeutig belegt.

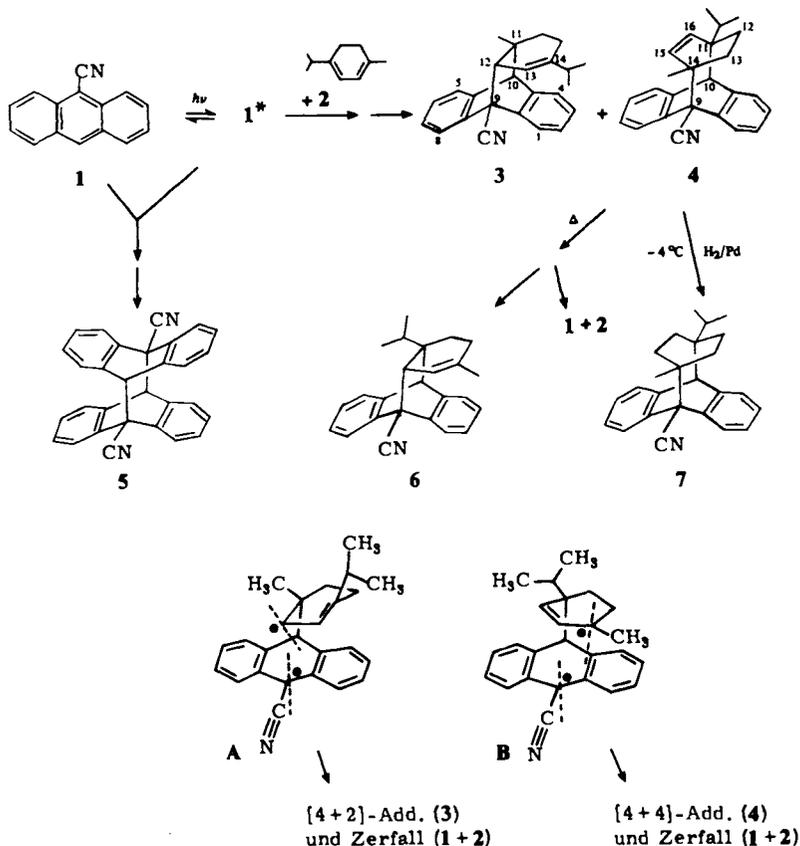
Bei den Reaktionen von **1** und **2** müssen laut Molekülmodell beträchtliche sterische Hinderungen (elektrostatisch gefördert) überwunden werden. Dementsprechend wird bei fast völliger Löschung (> 99%) der strukturierten Fluoreszenz von **1*** in unverdünntem **2** eine breite Exciplexemission ($\lambda_{\text{max}}^{\text{korr}} = 530 \text{ nm}$) als chemisch unproduktive Ausweichreaktion beobachtet, und man erhält zusätzlich das Dimere **5**¹⁾. Die katalytische Hydrierung der Photoprodukte bei –4 °C ergibt **7** (**3** bleibt unhydriert), aber keine Anzeichen für ein zu **7** isomeres Produkt mit vertauschten Methyl- und Isopropylgruppen. Damit erscheint die direkte Bildung von **3** (über das Diradikal **A**, aber nicht über ein zu **4** isomeres [4 + 4]-Addukt mit vertauschten Methyl- und Isopropylgruppen) sicher. Dies entspricht den Erwartungen: Im Anschluß an die elektrostatisch bestmöglichen Primärangriffe von **1*** an C-4 (zu Diradikal **A**) bzw. an C-1 (zu Diradikal **B**) von α -Terpinen kann **A** aus sterischen Gründen kein für die Achtringbildung günstiges Rotamer bilden, während in **B** schon vor der Umhybridisierung an den Radikalzentren eine viel bessere Elektronenüberlappung für die Achtringbildung besteht (vgl. Lit.¹⁾). Daher bildet **A** trotz Stabilisierung der sp²-Geome-

Chem. Ber. 114 (1981)

© Verlag Chemie, GmbH, D-6940 Weinheim, 1981

0009 – 2940/81/0404 – 2567 \$ 02.50/0

trie am Radikalzentrum durch die Nitrilgruppe nur das [4 + 2]-Addukt **3** und **B** wegen dieser Stabilisierung nur das [4 + 4]-Addukt **4**. Die hohe Orientierungsselektivität zeigt, daß nur die elektrostatisch mehr begünstigten Primärangriffe an C-10 von **1*** chemisch erfolgreich sind.



Die Umsetzung von **1*** mit dem Enolether **8** scheint zunächst den Erwartungen der Hybridisierungseffekte beim Diradikalmechanismus zu widersprechen, denn man erhält als stabiles Produkt den Enolether **10**, der zum Keton **11** hydrolysiert wird (vgl. Tab. 1). Tieftemperaturexperimente zeigen jedoch, daß primär ein hydrolysebeständiges Zwischenprodukt orientierungsspezifisch gebildet wird, das unterhalb -15°C stabil ist. Bei 0°C wandelt sich dieses in ca. 10 h, bei 20°C in weniger als 30 min vollständig zu **10** und **1 + 8** um. Daher ist dem thermolabilen Primäraddukt die Formel **9** zuzuweisen, so wie dies nach dem Hybridisierungseffekt des Diradikalmechanismus¹⁾ erwartet werden muß. Die strukturierte Fluoreszenz von **1*** wird in 70proz. **8** nahezu vollständig gelöscht ($> 99\%$), ohne daß mangels starker sterischer Hinderung eine signifikante Exciplexemission auftritt⁵⁾.

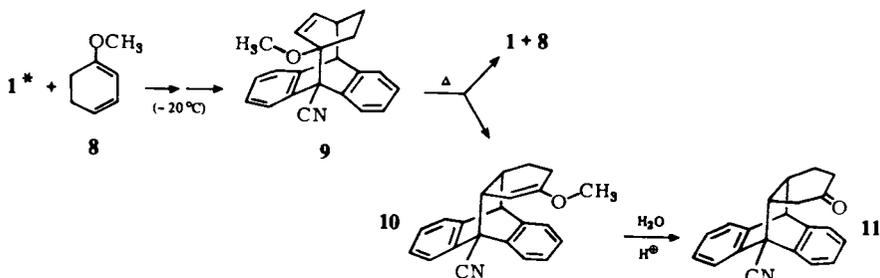
Es erscheint bemerkenswert, daß die polaren Substituenten in **9** die thermische [4 + 4]-Spaltung und suprafaciale 1,3-Verschiebung so sehr begünstigen, daß aus der Produktanalyse nur bei Raumtemperatur (oder nach thermischer Belastung) falsche Schlüsse bezüglich des Mechanismus der Photoreaktion hätten gezogen werden können⁶⁾. Der Einsatz des konjugierten Enolethers **8** in der [4 + 4]-Photocycloaddition mit nachfolgender thermischer Umlagerung und Hydrolyse eröff-

Tab. 1. 250-MHz-¹H-NMR-Daten in CDCl₃ bei 22 °C [δ -Werte, Kopplungskonstanten *J* (Hz)] und Analysenwerte

Verb.	Methyl-H	Allyl- und Alkyl-H	Benzyl-H	Olefin-H	Aromaten-H	Analysenwerte (Ber.) C H N
3 ^{a)}	0.88 (3H, d, <i>J</i> = 6.5), 0.85 (3H, s), 0.82 (3H, d, <i>J</i> = 6.5)	2.12 (1H, sept, <i>J</i> = 6.5), 2.11 - 2.05 (12-H), 1.82 - 1.65 (1H), 1.54 - 1.42 (1H), 1.41 - 1.31 (1H), 0.82 - 0.66 (1H)	3.81 (10-H, s)	5.68 - 5.62 (13-H)	7.68 - 7.58 (1H), 7.54 - 7.46 (1H), 7.35 - 7.28 (1H), 7.27 - 7.11 (5H)	(88.45) (7.42) (4.13) 88.34 7.41 3.88
6 ^{a)}	1.53 (3H, s), 1.01 - 0.95 (3H), 0.71 (3H, d, <i>J</i> = 6.5)	2.40 - 2.33 (12-H, dm, <i>J</i> = 4), 1.70 - 1.58 (1H), 1.53 - 1.41 (1H), 1.27 - 1.10 (1H), 0.98 - 0.83 (1H), 0.56 - 0.41 (1H)	4.17 (10-H, s)	5.74 - 5.67 (13-H, dm, <i>J</i> = 4)	7.66 - 7.59 (1H), 7.46 - 7.39 (1H), 7.36 - 7.29 (1H), 7.27 - 7.12 (5H)	(88.45) (7.42) (4.13) 88.21 7.15 4.24
4 ^{a)}	1.54 (3H, s), 1.20 (3H, d, <i>J</i> = 6.5), 1.02 (3H, d, <i>J</i> = 6.5)	1.76 (1H, sept, <i>J</i> = 6.5), 1.69 - 1.09 (4H)	4.10 (10-H, s)	5.45 (15-H, dAB, <i>J</i> = 9; 0.5), 5.18 (16-H, dBA, <i>J</i> = 9; 0.5)	7.76 - 7.63 (2H), 7.28 - 7.14 (6H)	(88.45) (7.42) (4.13) 88.51 7.48 3.89
7 ^{a)}	1.46 (3H, s), 1.08 (6H, d, <i>J</i> = 6.5)	1.60 - 0.83 (10H)	4.08 (10-H, s)	-	7.80 - 7.72 (2H), 7.29 - 7.18 (6H)	(87.93) (7.97) (4.10) 87.98 7.80 4.18
10	3.43 (3H, s)	2.90 - 2.80 (12-H), 2.32 - 2.20 (1H), 1.86 - 1.70 (2H), 1.54 - 1.43 (1H), 1.11 - 0.96 (1H)	4.12 (10-H, d, <i>J</i> = 2.5)	4.76 (3-H, d, <i>J</i> = 3)	7.67 - 7.55 (1H), 7.51 - 7.45 (1H), 7.30 - 7.10 (6H)	
11 ^{b)}	-	2.86 (13-H _{eq} , <i>J</i> = 14.5; 5), 2.53 (12-H, <i>J</i> = 13.5; 10.5; 5), 2.30 (15-H _{eq} , <i>J</i> = 19; 4.5; 2.5), 2.28 (11-H, <i>J</i> = 13.5; 10.5; 4.5; 2.5), 2.06 (15-H _{ax} , <i>J</i> = 19; 13.5; 4.5), 1.91 (16-H _{eq} , <i>J</i> = 13.5; 4.5; 2.5), 1.75 (13-H _{ax} , <i>J</i> = 14.5; 13.5), 1.13 (16-H _{ax} , <i>J</i> = 13.5; 13.5; 13.5; 4.5)	4.21 (10-H, d, <i>J</i> = 2.5)	-	7.69 - 7.60 (2H), 7.37 - 7.23 (6H)	(84.25) (5.72) (4.68) 84.13 5.63 4.43

^{a)} Die Rotation der Isopropylgruppe ist sterisch behindert. - ^{b)} 16-H_{ax} koppelt mit 11-H, 15-H_{eq}, 15-H_{ax} und 16-H_{eq}, aber nicht mit 12-H; die Kopplungskonstanten sind im Einklang mit einer verzerrten Wannen-(Halbessel-)Konformation des Cyclohexanrings.

net einen einfachen und ergiebigen Zugang zum polycyclischen Keton **11**, in dem die Carbonylgruppe in β - (bzw. γ -)Position zur Ringverknüpfungsstelle steht.



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 $^1\text{H-NMR}$ -Spektren.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte, 250-MHz- $^1\text{H-NMR}$ - (mit Entkopplung) und korrigierte Fluoreszenz-Spektren, präp. Schichtchromatographie (DC), katalytische Hydrierungen, Lichtfilter, Bestrahlungseinstellungen und Mikroanalysen: s. Lit.⁷⁾. Alle neuen Verbindungen geben im IR-Spektrum (KBr) schwache Nitrilbanden bei 2230–2250 cm^{-1} .

9,10,11,12,15,16-Hexahydro-14-isopropyl-11-methyl-9,10[1',2']-benzoanthracen-9-carbonitril (**3**) und *9,10,11,12,13,14-Hexahydro-11-isopropyl-14-methyl-9,10[1',4']-benzoanthracen-9-carbonitril* (**4**): 1.0 g (4.9 mmol) **1** werden in 150 g **2** teilweise gelöst, die Lösung wird mit N_2 gespült, magnetisch gerührt und 4 h mit einem Quecksilberhochdruckbrenner (Hanau Q-81) durch ein Wertheimer UVW 55-Filter ($\lambda = 310\text{--}410\text{ nm}$) bei 25°C belichtet. Man filtriert 330 mg (33%) **5** ab, destilliert unverbrauchtes **2** bei maximal 40°C i. Vak. in eine auf 77 K gekühlte Vorlage und trennt den Rückstand durch präp. DC (200 g SiO_2 , Benzol/Cyclohexan = 1:1). 390 mg (23%) **3**, Schmp. $96\text{--}98^\circ\text{C}$ (Ethanol), und 510 mg (31%) **4**, Schmp. 155°C (Zers., Toluol) [das Ausbeuteverhältnis ändert sich nicht, wenn eine vakuumtastige Lösung von 100 mg **1** in 10 g **2** durch ein Kupfernitratfilter (Hanovia 450 W; $\lambda > 360\text{ nm}$) belichtet wird].

Belichtung von 1 in 2 bei -5°C ; Hydrierung zu 9,10,11,12,13,14,15,16-Octahydro-11-isopropyl-14-methyl-9,10[1',4']-benzoanthracen-9-carbonitril (**7**): 100 mg (0.49 mmol) **1** und 5.0 g **2** werden 3 mal vakuumtastig und unter magnetischem Rühren bei -5°C mit einem Quecksilberhochdruckbrenner (Philips HPK 125 W) durch ein Wertheimer UVW 55-Filter in einer verspiegelten Karussellapparatur belichtet, bis alle Kristalle in Lösung gegangen sind (20 h). Man kühlt auf -20°C , spült mit 40 ml Essigester in einen Hydrierkolben, fügt 300 mg Pd/C (10%) hinzu und hydriert bei -4°C bis zur Aufnahme von 1.4 l Wasserstoff (3 d Rühren, noch 2 mal Katalysatorzugabe). Die flüchtigen Hydrierungsprodukte werden bei $5 \cdot 10^{-4}$ Torr in eine auf 77 K gekühlte Vorlage kondensiert. Präp. DC des Rückstands (20 g SiO_2 , Benzol) liefert 44 mg (26%) **3** und 50 mg (30%) **7**, Schmp. $270\text{--}272^\circ\text{C}$ (Toluol). Weder im $^1\text{H-NMR}$ -Rohspektrum, noch in DC-Fractionen läßt sich ein Isomeres von **7** nachweisen. **7** wird auch aus isoliertem **4** durch Hydrierung bei 25°C (Essigester; Pd/C; 85%) erhalten.

9,10,11,12,15,16-Hexahydro-11-isopropyl-14-methyl-9,10[1',2']-benzoanthracen-9-carbonitril (**6**): Die Lösung von 100 mg (0.49 mmol) **4** in 5 ml CCl_4 wird 3 h unter Rückfluß erhitzt. Man verdampft das Lösungsmittel und isoliert nach präp. DC (20 g SiO_2 ; Benzol/Cyclohexan = 1:1)

73 mg (73%) **6**, das durch Kurzwegdestillation ($5 \cdot 10^{-4}$ Torr, 80°C) vom Lösungsmittel befreit wird, sowie 15 mg (25%) **1** (in CDCl_3 bei 50°C sind nach 24 h ca. 50% von **4** umgewandelt).

9,10,11,12,15,16-Hexahydro-14-methoxy-9,10[1',2']-benzoanthracen-9-carbonitril (10): Die Lösung von 203 mg (1.00 mmol) **1** in 10 g eines Gemisches aus 70% **8** und 30% 1-Methoxy-1,4-cyclohexadien⁸⁾ wird 3 mal vakuumtrog und bis zur völligen Entfärbung (7 h) von außen mit einem Quecksilberhochdruckbrenner (Hanovia 450 W) durch ein Kupfernitratfilter ($\lambda > 360$ nm) belichtet. Man verdampft die flüchtigen Anteile i. Vak. bei maximal 20°C in eine auf 77 K gekühlte Vorlage, trennt den Rückstand durch präp. DC (200 g SiO_2 , CH_2Cl_2) und eluiert mit Essigester 24 mg (12%) **5**, 200 mg (64%) hydrolyseempfindliches **10** und 38 mg (13%) **11**.

9,10,11,12,13,14,15,16-Octahydro-14-oxo-9,10[1',2']-benzoanthracen-9-carbonitril (11): Das Rohgemisch der Belichtung von 203 mg **1** in 10 g 70proz. **8** wird in 25 ml Dichlormethan gelöst, mit 5 ml halbkonz. Salzsäure 2 min durchgeschüttelt, mit Wasser neutral gewaschen und durch präp. DC (200 g SiO_2 , CH_2Cl_2) aufgetrennt: 195 mg (65%) **11**, Schmp. 205°C (Toluol). – IR (KBr): 2250 (C \equiv N); 1720 cm^{-1} (C=O).

Thermolabiles, hydrolyseeresistentes Vorprodukt (vermutlich 9: 9,10,11,12,13,14-Hexahydro-14-methoxy-9,10[1',4']-benzoanthracen-9-carbonitril) bei der Photolyse von 1 mit 8: 100 mg (0.49 mmol) **1** mit 10 g 70proz. **8**⁸⁾ werden 3 mal vakuumtrog, bei -20°C in einer verspiegelten Karussellapparatur magnetisch gerührt und mit einem Quecksilberhochdruckbrenner (Philips HPK 125 W) durch ein Wertheimer UVW55-Filter belichtet, bis alle Kristalle gelöst sind und die Lösung farblos ist (ca. 30 h). Man kühlt auf -40°C , fügt 30 ml Ethanol, 10 g (550 mmol) Wasser und 100 mg 37proz. Salzsäure hinzu, rührt 1 h bei -15 bis -20°C Innentemperatur, stellt die Mischung durch Zugabe eines geringen Überschusses an 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (DBN) basisch, gießt in 250 ml Wasser und extrahiert sogleich 5 mal mit jeweils 100 ml Dichlormethan. Die vereinigten Extrakte werden mit Wasser durchgeschüttelt und i. Vak. rotierend eingedampft. Man destilliert die Hydrolyseprodukte (3- und 2-Cyclohexen-1-on) bei $5 \cdot 10^{-4}$ Torr ab (Badtemp. 20°C) und erhält im Rückstand **10** und **11** im Verhältnis $> 10:1$ (¹H-NMR-Analyse) sowie 4% **1** (UV-Analyse) [mit wäßriger Salzsäure wird der Enolether **10** bei 25°C und -20°C momentan zu **11** hydrolysiert].

Thermolabilität von 9: In einer Tieftemperaturküvette wird eine Lösung von **1** in 70proz. **8**⁸⁾ ($7.5 \cdot 10^{-4}$ M) monochromatisch ($\lambda = 405$ nm, Bandpass 9.6 nm)⁷⁾ belichtet, bis alles **1** verbraucht ist (ca. 70 min, UV-Analyse). Man erwärmt auf 0 bzw. 20°C und mißt die Rückbildung von **1**, bis die Endwerte (16 bzw. 12% **1** in ca. 10 h bzw. < 30 min) erreicht sind.

¹⁾ G. Kaupp und H.-W. Gräter, Chem. Ber. **113**, 1458 (1980); Angew. Chem. **91**, 943 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 881 (1979).

²⁾ Vgl. dagegen N. C. Yang, J. Libman, L. Barrett, M. H. Hui und R. L. Loesch, J. Am. Chem. Soc. **95**, 1406 (1972); N. C. Yang, R. L. Yates, J. Masnovi, D. M. Shold und W. Chiang, Pure Appl. Chem. **51**, 173 (1979).

³⁾ G. Kaupp und R. Dyllick-Brenzinger, Angew. Chem. **86**, 523 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 478 (1974).

⁴⁾ G. Kaupp und E. Teufel, Chem. Ber. **113**, 3669 (1980).

⁵⁾ Wegen Schwierigkeiten, **8** durch destillative Feinfraktionierung völlig rein zu erhalten, ist nicht sicher, ob eine sehr schwache Emission bei $\lambda_{\text{max}}^{\text{kor}}$ ca. 585 nm einem Exciplex **1*8** zugeschrieben werden kann.

⁶⁾ Bei anderen Reaktionen von **1*** mit Dienen (Trienen) blieben die experimentellen Details weitgehend unbekannt (so in Lit.²⁾).

⁷⁾ G. Kaupp und M. Stark, Chem. Ber. **114** (1981), im Druck.

⁸⁾ EGA-Chemie, Steinheim; eine destillative Trennung bereitet wegen der Empfindlichkeit der Enolether Schwierigkeiten.