

Darstellung einiger Diazaphenanthrene durch Photocyclisierung der Benzylidenaminopyridine und Pyridinalaniline

H.-H. Perkampus und B. Behjati*

aus dem
Institut für Physikalische Chemie der Universität Düsseldorf,
4-Düsseldorf, Germany

eingegangen am November 11, 1973

Alle isomeren Benzylidenaminopyridine und Pyridinalaniline wurden nach bekannten Methoden hergestellt. Bei ihrer Bestrahlung mit UV-Licht in konz. Schwefelsäure konnten sechs Diazaphenanthrene synthetisiert werden. Das Ausbleiben der Photocyclisierung der Benzylidenaminopyridine und Pyridinalaniline in neutralen organischen Lösungsmitteln konnte durch eine der Photocyclisierung vorgelagerte schnelle *cis-trans*-Isomerisierung und durch die nicht planare Geometrie dieser Schiff'schen Basen erklärt werden.

1. Einleitung.

Das photochemische Verhalten des Stilbens und seiner Heteroanalogen wurde in den letzten Jahren intensiv untersucht (1-4). Perkampus und Mitarbeiter haben besonders die Photochemie der Diazastilbene diskutiert. Im Rahmen dieser Arbeiten wurden Diazaphenanthrene (DAP) mit je einem Stickstoff in den zwei äußeren Ringen (3) und zwei Stickstoffatomen in einem Ring (4) untersucht. Es boten sich nun Untersuchungen an Diazaphenanthrenen mit je einem Stickstoff in zwei benachbarten Ringen an, um die Diskussionen über den Einfluß der unterschiedlichen Stellungen der Ringstickstoffe auf die physikalischen Eigenschaften dieses π -Elektronensystems

fortzuführen. In dieser Arbeit wird über die Darstellung der Benzylidenaminopyridine und Pyridinalaniline und deren präparative Photochemie berichtet. Die Edukte der Diazaphenanthrene, die teilweise in der Literatur bekannt sind, wurden hergestellt. Die sechs möglichen isomeren Pyridinalaniline (PA) und Benzylidenaminopyridine (BPA) sind in Abb. 1 zusammengestellt.

Photochemisch sollten aus den *trans*-Pyridinalanilinen bzw. *trans*-Benzylidenaminopyridinen ihre *cis*-Isomeren und acht Diazaphenanthrene hergestellt werden, die in Abb. 2 zusammengestellt sind. Von den Diazaphenanthrenen ist bisher nur das 4,6-Diazaphenanthren auf klassischem präparativem Wege synthetisiert worden (15).

2. Photochemie der Pyridinalaniline und Benzylidenaminopyridine Cyclodimerisierung.

Die Cyclodimerisierung der Benzylidenaminopyridine und Pyridinalaniline hängt, wie bei den Stilbenen in erster Linie von der Konzentration ab, da außer der Anregung einer Molekel ein Stoß mit einem Molekül gleicher Art erforderlich ist (5). Bei der Bestrahlung der Benzylidenaminopyridine und Pyridinalaniline (Konzentration kleiner als 10^{-2} Mole) konnten, wie bei den Stilbenen und deren Azoderivaten keine Dimeren isoliert werden.

Cis-trans-Isomerisierung.

Sowohl *trans*-Stilben als auch *trans*-Azobenzol und einige ihrer Derivate können durch Belichtung in die

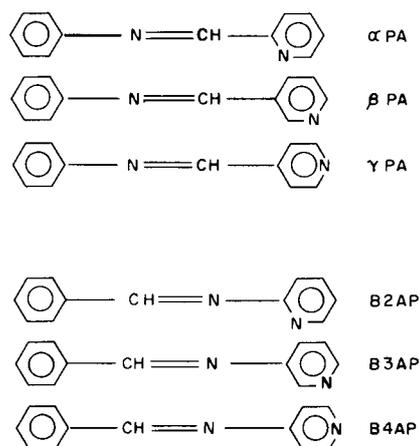


Abb. 1: Die sechs möglichen isomere Pyridinalaniline (PA) und Benzylidenaminopyridine (BAP).

*Present address: Dep. Chem. National University of Iran, Eveen, Teheran, Iran.

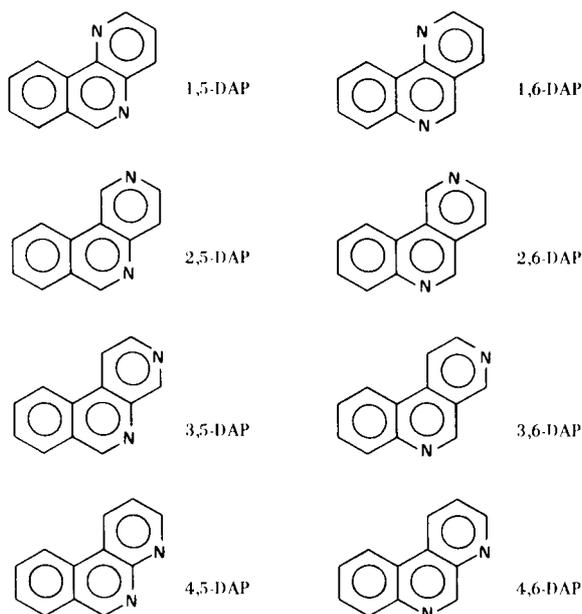


Abb. 2: Die Diazaphenanthrene.

stabile *cis*-Konfiguration übergeführt werden, die dann auch isoliert werden konnte (6). Im Gegensatz dazu konnte Fischer zeigen (7), daß *cis*-Benzalanilin, welches aus *trans*-Benzalanilin durch Belichtung erzeugt wird, selbst bei -80° nur anhand des Absorptionsspektrums als kurzlebige Verbindung beobachtet wird.

In Übereinstimmung damit fanden Anderson und Wettermark (8) für die Aktivierungsenergie der *cis-trans*-Rückisomerisierung einen Wert von 14-17 Kcal/mole, während die entsprechenden Aktivierungsenergien für Stilben und Azobenzol 45 bzw. 23 Kcal/mole betragen (6). Die Halbwertszeit der Reaktion *cis-trans*-Benzalanilin beträgt bei Zimmertemperatur eine Sekunde (8). Bei den Pyridinalanilinen und Benzylidenaminopyridinen liegen vermutlich die gleichen Verhältnisse wie beim Benzalanilin vor. Bei der Bestrahlung dieser Verbindungen in

verschiedenen Lösungsmitteln konnte nämlich keine *cis*-Verbindung isoliert werden. Die Absorptionsspektren ähneln denen des Benzalanilins (9). Daß es sich dabei um eine *cis-trans*-Isomerisierung handelt und nicht um den Übergang in eine Form mit beispielsweise linearer Anordnung der C = N-Car- Gruppierung geht aus einer Arbeit von Curtin und Hauser hervor (10). Dort wurde gezeigt, daß die beiden Methoxygruppen der *p,p'*-Dimethoxybenzophenanilins bei 25° im Kernresonanzspektrum zu zwei getrennten Signalen Anlaß geben, die durch Erhöhung der Temperatur auf etwa 50° zur Koaleszenz gebracht werden konnten. Der Isomerisierungsmechanismus der Schiff'schen Basen unterscheidet sich prinzipiell von demjenigen, den man für 1,2-disubstituierte Äthylene findet (11). Während letztere sich dadurch isomerisieren daß die Doppelbindung (z. B. in Stilben) einer (out of plane) -Rotation unterworfen wird besteht der Isomerisierungsmechanismus der Schiff'schen Basen in einer (in-plane) -Inversion, wie Berechnungen von Wettermark und Mitarbeiter zeigen (12).

Cyclodehydrierung.

Die Cyclodehydrierung der Benzylidenaminopyridine und Pyridinalaniline verläuft im Prinzip nach einem der Stilbenphotocyclisierung ähnlichem Mechanismus. Sie fordert jedoch in den meisten Fällen spezielle Reaktionsbedingungen. Bestrahlungen von Benzylidenaminopyridin und Pyridinalanilin in organischen Lösungsmitteln, wie z. B. Benzol, Cyclohexan u. a. führen nicht zu den entsprechenden Diazaphenanthrenen. Ursache des Versagens der Reaktion könnten in den unter den $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen verborgenen $n \rightarrow \pi^*$ -Übergängen zu suchen sein. Die durch diese Übergänge entstehende Elektronenverteilung ist für die Cyclisierung ungeeignet. Werden die einsamen Elektronenpaare blockiert (z. B. durch Anlagerung eines Protons in konzentrierter Schwefelsäure), so ist die Photocyclisierung durchführbar. Da aber Diazastilbene mit verborgenen $n \rightarrow \pi^*$ -Übergängen in neutralen organischen Lösungsmitteln cyclisierbar sind ist das Ausbleiben der

TABELLE 1

Schmelzpunkte und Siedepunkte der Benzylidenaminopyridine und Pyridinalaniline

Verbindung	Kp ($^{\circ}$ C) mm/Hg F ($^{\circ}$ C)	Ausbeute	Lit. Werte Kp [$^{\circ}$ C] mm/Hg
B2AP	125-127/2-3	65%	184-188/18 (14)
B3AP	146-148/2-3	82%	315/760 (5)
B4AP	118-120	78%	
PA	125-128/3	74%	165-13 (16)
PA	144-146/4-5	90%	
PA	71-72	97%	

Photocyclisierung der Benzylidenaminopyridine und Pyridinalaniline in neutralen und organischen Lösungsmitteln eher auf ein für die Cyclisierung ungünstiges photo-stationäres Gleichgewicht zwischen *cis*- und *trans*-Form der Benzylidenaminopyridine und Pyridinalaniline zurückzuführen. Übereinstimmend wurde aus Benzophenon-anilin bei dem immer zwei Phenylreste *cis*-ständig sind, auch in neutralen organischen Lösungsmitteln in guter Ausbeute 9-Phenylphenanthridin erhalten (2). Die Cyclisierung der Benzylidenaminopyridine und Pyridinalaniline in stark sauren Medien erfolgt vermutlich aus dem ersten Singulettzustand der *cis*-Isomeren. Die *cis*-Benzylidenaminopyridine und Pyridinalaniline sind kurzlebig, der Cyclisierung ist jedoch ein *cis-trans*-Isomergleichgewicht der protonierten Pyridinalaniline bzw. Benzylidenaminopyridine vorgelagert. Als Zwischenprodukt ist die Bildung von *trans*-10a,10b-Dihydrodiazaphenanthren nach den von Woodward und Hoffmann (13) aufgestellten Regeln zu erwarten. Die Regeln ergeben sich aus der Anwendung des Prinzips von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie bei unkatalysierten einstufigen Strukturänderungen. Die Photocyclisierung des Grundkörpers Stilben besteht im Prinzip in der electrocyclischen Reaktion von 1,3,5-Hexatrien zu Cyclohexadien. Nach Woodward-Hoffmann brauchen bei einem Polyensystem nämlich nur die Fragmente berücksichtigt zu werden, die Träger der Reaktion sind; im Fall des *cis*-Stilbens also das Hexatriensystem. Zwei Doppelbindungen stammen dabei von den aromatischen Ringen. Bringt man die Benzylidenaminopyridine und die Pyridinalaniline auf die höchste ihnen innewohnende Symmetrie indem man $\bar{N}=\bar{C}$ durch isoelektronische $-CH-$ Gruppierungen ersetzt, liegt wieder Stilben vor. Aus einem MO-Korrelationsdiagramm ergibt sich für den photochemischen Ringschluß und die photochemische Ringöffnung ein konrotatorischer Reaktionsverlauf, der aus einem angeregten Zustand zum Grundzustand des *trans*-10a,10b-Dihydrodiazaphenanthrens führt (4).

3. Präparativer Teil

3.1 Darstellung der Edukte.

Es wird nur die Darstellung der Verbindungen beschrieben, die bisher in der Literatur nicht erwähnt worden sind und solche, die auf anderen Wegen oder in besseren Ausbeuten erhalten wurden. Alle hergestellten Edukte und Produkte konnten NMR-, Massen- und UV-spektroskopisch identifiziert werden. Die Schmelzpunkte wurden auf dem Mikroheiztisch nach Kofler bestimmt und sind unkorrigiert angegeben.

Pyridinalaniline.

Von den Pyridinalanilinen wurde bisher nur das α -Pyridinalanilin hergestellt (16). β - und γ -Pyridinalanilin wurde analog zum α -Pyridinalanilin dargestellt. Als optimal erwies sich das 2-3-stündige Erhitzen der entsprechenden Pyridinaldehyde mit Anilin auf 150°. Die entsprechenden Kondensationsprodukte wurden in Äther aufgenommen und über Natriumcarbonat ge-

trocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterblieben die Pyridinalaniline, die durch Destillation bzw. Umkristallisation und präparative Dünnschichtchromatographie gereinigt wurden.

Benzylidenaminopyridine.

Die Benzylidenaminopyridine lassen sich wie Pyridinalanilin herstellen. Von diesen Schiff'schen Basen wurden bisher Benzyliden-2-aminopyridin und Benzyliden-3-aminopyridin dargestellt (5,16,18). Benzyliden-4-aminopyridin wurde analog zu anderen Benzylidenaminopyridinen dargestellt. Die folgende Methode führt jedoch zu besseren Ausbeuten: 0,1 molare Mengen von Aminopyridin und Benzaldehyd werden in 75 ml. *m*-Xylol solange unter Rückfluß erhitzt, bis die Abscheidung von Wasser beendet war. Das Produkt wurde wie bei den Pyridinalanilinen weiterverarbeitet.

In Tabelle 1 sind die Schmelzpunkte bzw. Siedepunkte und Ausbeuten der hergestellten Schiff'schen Basen den Literaturangaben gegenübergestellt. B2AP ist nicht stabil und zersetzt sich sehr rasch zu Benzyliden-2,2'-dipyridilamin. Schmelzpunkt: 109°, Lit.: 109° (14). Wird Benzyliden-2,2'-dipyridilamin über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so wird wieder B2AP gewonnen. Für Bestrahlungsversuche wurde B2AP jedesmal frisch hergestellt.

3.2 Präparative Photochemie.

Cyclodehydrierung.

Alle Schiff'schen Basen wurden in 96 %iger und 99 %iger p. a. Schwefelsäure bestrahlt. Die Bestrahlungsdauer lag bei ca. 20 Stunden, die Konzentration der Lösungen betrug ca. $3 \cdot 10^{-3}$ molar. Bei dieser Konzentration konnten keine Dimerisierungen festgestellt werden. Als Bestrahlungsquelle diente ein Quecksilberhochdruckbrenner HQS (Osram) 400 W mit doppelwandigem Quarzkühlmantel. Die Lampe wurde in die zu bestrahlende Lösung (ca. 200 ml.) getaucht, die sich in einem 700 ml. Gefäß mit Kühlmantel befand. Die Lösung wurde mit einem Magnetrührer gerührt. Die Temperatur wurde bei allen Bestrahlungen auf ca. 25° konstant gehalten. Die Bestrahlungen wurden UV-spektroskopisch mit dem registrierenden Spektralphotometer DMR 21 der Firma C. Zeiss, Oberkochen, verfolgt. Die entstehenden Diazaphenanthrene konnten an der Schwingungsstruktur um 300 cm^{-1} eindeutig identifiziert werden. Eine ausführliche Diskussion der Elektronenanregungsspektren und Fluoreszenzspektren im Zusammenhang mit CNDO-2 Berechnungen soll in einer weiteren Arbeit erfolgen (19).

Die Schwefelsäure-Lösungen wurden nach dem Bestrahlen mit Natriumcarbonat neutralisiert und mit Äther extrahiert. Die Reaktionsprodukte wurden nach dem Abdestillieren vom Äther in wenig Benzol aufgenommen und durch präparative Dünnschichtchromatographie (DSC) getrennt. DSC: Plattenzonen 20 x 100 cm; Trägersubstanz: Kieselgel PF 254 + 366 Merck; Laufmittel: Benzol/Essigester, 8:2.

Die eluierten Plattenzonen wurden UV-spektroskopisch identifiziert bzw. charakterisiert.

Als optimale Bestrahlungsbedingungen ergaben sich:

1) Die Bestrahlungen müssen in Lösungen der Konzentration $< 10^{-2}$ durchgeführt werden (5), um die Cyclodimerisierungen zu verhindern.

2) Die Cyclodehydrierung in 99 %iger Schwefelsäure ergibt bessere Ausbeuten als in 96 %iger Schwefelsäure und 22n Schwefelsäure, weil die Schiff'schen Basen sich unter Aufnahme von Wasser zersetzen. Die Bestrahlungen in *tert*-Butanol und Cyclohexan ergaben keine Diazaphenanthrene. Es wurden neben den Ausgangsverbindungen undefinierbare Öle erhalten.

3) Wie bei den Styryldiazinen (4) erwies sich der Quecksilberhochdruckbrenner 400 W als geeignetste Bestrahlungsquelle, Solidexmäntel bei denen das kurzwellige Licht absorbiert wird, brachten keine nennenswerten Vorteile.

Unter den isolierten Produkten der einzelnen Bestrahlungen befanden sich neben den entsprechenden Diazaphenanthrenen geringe Mengen der Ausgangsverbindungen (Edukte) und Substanzen, deren UV-Spektren bei 30000 cm^{-1} ebenfalls eine Schwingungsstruktur zeigten. Die Spektren wiesen jedoch im Gegensatz zu den Diazaphenanthrenen auch eine Schwingungsstruktur bei 38000 cm^{-1} auf. Wegen der geringen Menge dieser Produkte konnten sie nicht weiter untersucht werden. Die Massenspektren zeigten aber eine größere Masse als Diazaphenanthrenen (Masse = 220 und 270) (17).

Bemerkenswert war bei allen Bestrahlungen die Entstehung von Spuren an Chinolinaldehyd (Masse = 157). Alle isolierten Diazaphenanthrene wurden aus Äther umkristallisiert und für die spektroskopischen Messungen in Vakuum sublimiert. Schmelzpunkte: 1,5-DAP ($95-97^\circ$); 2,5-DAP ($104-106^\circ$); 4,5-DAP ($119-120^\circ$); 2,6-DAP ($163-164^\circ$); 4,6-DAP ($110-111^\circ$). 1: Literatur $113,5-114,5^\circ$ (15). Vom 3,5-DAP konnte wegen der geringen Menge kein Schmelzpunkt bestimmt werden.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden durch Mittel des Verbandes der chemischen Industrie-Fonds der Chemie-unterstützt, wofür wir an dieser Stelle herzlich danken.

All isomeric benzylideneaminopyridines and pyridinalanilines have been prepared by well known methods. By irradiation of the benzylideneaminopyridines in concentrated sulfuric acid, six diazaphenanthrenes were obtained. Non photocyclisation of the benzylideneaminopyridines and pyridinalanilines in organic solvents is explained by a fast *cis-trans* isomerisation and the non planar geometry of these schiff bases.

LITERATUR

- (1) E. V. Blackburn und C. J. Timmons, *Quart. Rev.*, **23**, 482 (1969).
- (2) M. Scholz, F. Dietz und M. Mühlstädt, *Z. Chem.*, **9**, 329 (1967).
- (3) H.-H. Perkampus und G. Kassebeer, *Ann. Chem.*, **696**, 1 (1966).
- (4) H.-H. Perkampus und Th. Bluhm, *Tetrahedron*, **28**, 2099 (1972).
- (5) F. R. Stermitz, "Organic Photochemistry," Vol. 1, O. I. Chapman, Ed., Dekker, New York, N. Y., (1967).
- (6) E. Fischer, *Fortschritte Chem. Forschung*, **7**, 3, 605 (1967).
- (7) E. Fischer und Y. F. Frei, *J. Chem. Phys.*, **27**, 808 (1957).
- (8) D. G. Anderson und G. Wettermark, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3474 (1965).
- (9) DMS UV-Atlas Organischer Verbindungen, Butterworth, Verlag Chemie, London-Weinheim.
- (10) D. J. Curtin und J. W. Hauser, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3474 (1961).
- (11) G. W. Koepel, D. S. Sagatays, G. S. Krishnamurthy und S. Miller, *ibid.*, **89**, 3396 (1967).
- (12) C. H. Warren, G. Wettermark und K. Weiss, *ibid.*, **93**, 4658 (1971).
- (13) R. B. Woodward und R. Hoffmann, *Angew. Chem.*, **81**, 797 (1969).
- (14) A. Kripal und E. Reiter, *Chem. Ber.*, **60**, 664 (1927).
- (15) W. W. Paudler und T. S. Kress, *J. Org. Chem.*, **32**, 2616 (1967).
- (16) G. H. Lenart, *Ann. Chem.*, **410**, 195 (1925).
- (17) G. Schmidtberg und B. Behjati, *Org. Mass. Spectrom.*, in Vorbereitung.
- (18) F. J. Villani, M. S. King und D. Papa, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 5916 (1951).
- (19) H.-H. Perkampus und B. Behjati, in Vorbereitung.