

Modifizierte Tetrahelicen-Systeme, III¹⁾Zweifach *ortho*-verbrückte Triphenylamin-Derivate

Dieter Hellwinkel* und Werner Schmidt

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 17. April 1979

Die durch die Gerüsttypen **A** und **B** (s. Tab. 2) repräsentierbaren heterocyclischen (**2a**, **b** sowie **19**, **3b–f** und **9a–c**) und auch carbocyclischen Naphth[3,2,1-*de*]anthracen-Derivate (**21–23**) sind im stereochemischen Grundzustand helical verdrillt, racemisieren jedoch so rasch, daß ihre freien Racemisierungsenthalpien ($\Delta G^* \leq 21$ (88) kcal(kJ)/mol) mit Standard-DNMR-Methoden bestimmt werden konnten. Nur Abkömmlinge des Verbindungstyps **3** mit relativ großer Brücke **Y** (**3a**, $\dot{Y} = C(CH_3)_2$; **3g'**, $Y = S$) weisen höhere Racemisierungsbarrieren auf ($\Delta G_{160}^* = 24$ (100.4) bzw. 28.4 (119) kcal(kJ)/mol), zu deren Ermittlung klassische Äquilibrierungsmethoden herangezogen werden mußten. Mit den so erhaltenen Ergebnissen wurde die Arbeitshypothese bestätigt, nach der bei Verbindungen vom Typ **A** bzw. **B** sowohl Vergrößerung der Brücken **Y** und/oder **X** als auch – bei konstanter Peripherie – Verkleinerung des Zentrums **Z** zum Anwachsen der nichtbindenden Wechselwirkungen im planaren Übergangszustand und damit auch zum Anwachsen der Racemisierungsbarriere führen sollte. Weiterhin wurde anhand zahlreicher Substitutionsprodukte des Verbindungstyps **1** gezeigt, daß hier häufig zufällige Koinzidenzen der ¹H-NMR-Signale diastereotoper, aber auch konstitutoper Gruppen auftreten.

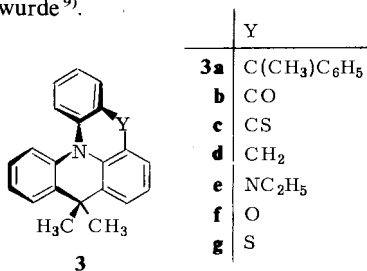
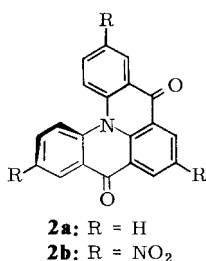
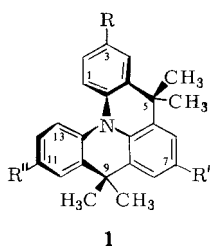
Modified Tetrahelicene Systems, III¹⁾Doubly *ortho*-Bridged Triphenylamine Derivatives

The heterocyclic (**2a**, **b**, **19**, **3b–f**, and **9a–c**) as well as the carbocyclic naphth[3,2,1-*de*]anthracene derivatives (**21–23**), which can be represented by the skeleton types **A** and **B** (table 2), are helically distorted in the stereochemical ground state. They racemize so fast, however, that their free enthalpies of racemization ($\Delta G^* \leq 21$ (88) kcal(kJ)/mol) could be determined by standard DNMR methods. Only derivatives of compound type **3** with relatively large bridge **Y** (**3a**, $Y = C(CH_3)_2$; **3g'**, $Y = S$) exhibit higher racemization barriers ($\Delta G_{160}^* = 24$ (100.4) and 28.4 (119) kcal(kJ)/mol) which had to be evaluated by classical equilibration procedures. With the results obtained in this way the working hypothesis has been confirmed, according to which for compounds **A** and **B** enlargement of the bridges **Y** and/or **X**, as well as diminution of the center **Z** – in holding the periphery constant – should lead to an increase of nonbonding interactions in the planar transition state and therefore to an increase of the racemization barrier. It has furthermore been shown with numerous substitution products of compound type **1** that here frequently accidental coincidences of the ¹H NMR signals of diastereotopic and also constitutopic groups do occur.

Die zweifach *ortho*-verbrückten Triphenylamin-Derivate 5,5,9,9-Tetramethyl-5*H*,9*H*-chino[3,2,1-*de*]acridin (**1a**)²⁾ und 5*H*,9*H*-Chino[3,2,1-*de*]acridin-5,9-dion (**2a**)³⁾ enthalten eine tetrahelicenartige Polycyclenanordnung und sind daher helical verdrillt, wie für

2a aus UV-Untersuchungen abgeleitet und für **1a** mit einer Röntgenstrukturanalyse – die unter anderem ein praktisch planares Stickstoff-Zentrum anzeigte – bewiesen wurde⁴⁾. Der helicale C_2 -Grundzustand von **1a** ist so stabil, daß selbst bei 160°C noch keine Koaleszenz seiner diastereotopen Methylgruppen abzusehen ist, woraus eine Racemierungsbarriere von $\Delta G_{160}^\ddagger > 21.8$ (91.1) kcal(kJ)/mol folgt. Diese Befunde sprechen für einen weitgehend spannungsfreien Grundzustand und erhebliche sterische Wechselwirkungen der Wasserstoffatome der Positionen 1 und 13 im mehr oder weniger planaren Racemisierungsübergangszustand⁵⁾, der einem Null-Ring-Flip im Sinne der für die dynamische Stereochemie von Triaryl-Element-Derivaten entwickelten Vorstellungen entspricht^{6–8)}.

Für das Diketon **2a** andererseits war wegen des Fehlens einer geeigneten NMR-Sonde keinerlei Möglichkeit zur Ermittlung der Racemierungsbarriere gegeben, wenn auch hier wegen der durch die Carbonylgruppen bedingten Einebnungstendenz mit einem wesentlich niedrigeren Wert als für **1a** gerechnet wurde⁹⁾.



| 1 | a | b | c | d | e | f | g | h | i | j | k | l | m |
|-----|---|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------|-----------------|--------|------------------|----|----|
| R | H | NO ₂ | H | NO ₂ | NO ₂ | NO ₂ | NH ₂ | NHAc | NH ₂ | NHBy*) | OCH ₃ | Br | Ac |
| R' | H | H | NO ₂ | NO ₂ | H | NO ₂ | H | H | NH ₂ | NHBy*) | H | Br | Ac |
| R'' | H | H | H | H | NO ₂ | NO ₂ | H | H | NH ₂ | NHBy*) | H | Br | Ac |

*)By = Isobutyryl

Die bisherigen Untersuchungen hatten somit drei Problembereiche angeschnitten, denen die vorliegende Arbeit eingehender Rechnung trägt: eine genauere Bestimmung der Racemierungsbarriere von **1a**, die Einführung einer für DNMR-Messungen¹⁰⁾ brauchbaren Sonde in **2a** und schließlich die Untersuchung systematisch modifizierter Varianten **3** der Verbindungstypen **1** und **2**. Angesichts der durch direkte DNMR-Experimente nicht erfaßbaren hohen Racemierungsbarriere von **1a** interessierte nämlich auch, inwieweit zweifach verbrückte Triphenylamine des Typs **3**, mit bezüglich ihrer Bindungslängen systematisch variiertes Brücke Y, sich in ihrer inneren Dynamik unterscheiden.

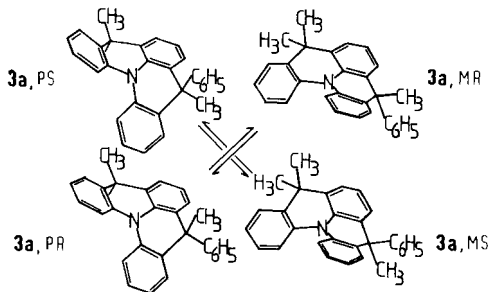
Zur Bearbeitung des ersten Fragenkomplexes zogen wir zunächst die Nitroderivate **1b–f** heran in der Hoffnung, daß die Tendenz zur optimalen Resonanzwechselwirkung zwischen Amin-Stickstoff und Nitrogruppen besonders den planaren Racemisierungsübergangszustand begünstigen würde.

Je nach Nitrierungsbedingungen reagierte **1a** zu den Mononitroderivaten **1b, c** (konz. Salpetersäure, Raumtemp.), zu den Dinitroderivaten **1d, e** (rauchende Salpetersäure, Raumtemp.) oder zum Trinitroderivat **1f** (rauchende Salpetersäure, 50°C). Alle diese Verbindungen sind gelb bis orange-gelb. Im ¹H-NMR-Spektrum beobachtet man für **1b**

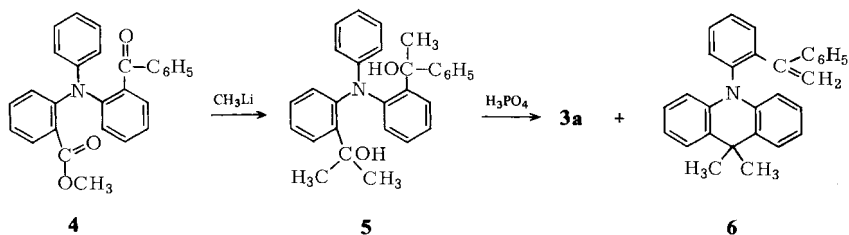
und **d** je vier, für **1c**, **e** und **f** je zwei Methylprotonen-Signale, was wieder für helical verdrehte Strukturen spricht. Während in den unsymmetrisch substituierten Nitroderivaten **1b**, **d** die zusätzlichen Aufspaltungen der ^1H -NMR-Signale der äquatorialen und axialen Methylgruppen (zur Zuordnung siehe weiter hinten) immerhin rund 0.05 ppm erreichen, ist im 3-Methoxyderivat **1k** nur noch eine kaum wahrnehmbare Signalverdopplung ($\Delta\delta = 0.01$ ppm) und diese auch nur für die Resonanz der äquatorialen Methylgruppen zu erkennen. Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum von **1k** lassen sich nur kleine Aufspaltungen für die äquatorialen Methyl- und Brücken-Kohlenstoffatome registrieren. Im Amin **1g** sind deutlich vier Methyllagen zu unterscheiden, während im Amid **1h** die Signale der axialen Methylgruppen wieder zusammenfallen. Ähnliche zufällige Signalkoinzidenzen hatten auch beim carbocyclischen Analogon von **1a** anfangs zu Unstimmigkeiten bei der strukturellen Diskussion geführt⁹⁾. Für das Tribrom- und Triacetylderivat **1l** und **1m** werden erwartungsgemäß nur zwei (Brücken)Methylprotonenresonanzen gefunden; bei letzterem ist allerdings bemerkenswert, daß selbst die ^1H -Resonanzen der konstitutopen Acetylgruppen nur eine kaum wahrnehmbare Aufspaltung zu erkennen geben.

Da eine resonanzbedingte Veränderung der Racemisierungsbarriere sich am ehesten beim Trinitroderivat **1f** zeigen sollte, wurde hiermit eine Hochtemperatur- ^1H -NMR-Messung in *o*-Dibrombenzol durchgeführt. Doch auch bei 170°C waren noch keine Anzeichen für eine bevorstehende Koaleszenz der beiden weitgetrennten Methylsignale ($\Delta\delta = 0.63$ ppm) erkennbar. Dies entspricht wieder einer Mindestracemisierungsbarriere von $\Delta G_{170}^\ddagger > 22.3$ (93.3) kcal (kJ)/mol. Damit war nochmals die hohe konformative Stabilität des Verbindungstyps **1** belegt, so daß mit der Anwendbarkeit klassischer Äquilibrierungsmethoden zur Bestimmung der Racemisierungsgeschwindigkeiten gerechnet werden konnte.

Da es nicht sicher war, ob das System **1a** tatsächlich genügend stabile optische Antipoden liefern würde, führten wir nur einige orientierende Versuche zur Racemattrennung mit Amin **1g** durch, die erfolglos blieben¹¹⁾. Aussichtsreicher erschien der Austausch einer Isopropyliden-Brücke gegen eine Phenylethyliden-Brücke, was zum Verbindungstyp **3** überleitet. In **3a** sind zwei zueinander diastereomere Racemate möglich, die sich in ihrem Energieinhalt nur unwesentlich unterscheiden sollten und daher, nach Isolierung und unter Voraussetzung beobachtbarer ^1H -NMR-Signaltrennungen, einer Äquilibrierungskinetik unterworfen werden konnten.



Zur Synthese von **3a** wurde 2-(Phenylamino)benzoesäure-methylester mit 2-Iodbenzophenon zu **4** aryliert, dieses mit Methylolithium zum Diol **5** umgesetzt, welches mit Phosphorsäure zu **3a** und **6** cyclisierte.



Das DC des rohen **3a** liefert zwei Flecken für die beiden diastereomeren Racemate. Erwärmt man das DC-Plättchen einige Stunden auf 50°C, so ergibt eine erneute Entwicklung der um 90° gedrehten Probe jeweils zwei neue Flecken. Mit diesem einfachen Test ist beweisbar, daß die Äquilibration der beiden Racemate von **3a** bereits bei relativ niedrigen Temperaturen erfolgt. Eine methanolische Lösung des Rohprodukts scheidet nach längerer Zeit neben Olefin **6** 68% des Racemats mit äquatorialer Phenylgruppe ab, was mit einer asymmetrischen Umlagerung 2. Ordnung erklärt werden kann¹²⁾. Die so erhaltenen Kristalle zeigen unmittelbar nach dem Auflösen drei Methylprotonensignale, zu denen sich dann, mit kontinuierlich anwachsender Intensität, drei weitere Signale für das zweite diastereomere Racemat gesellen. ¹H-NMR-spektrometrische Verfolgung dieser Umwandlung bei fünf verschiedenen Temperaturen zwischen 28 und 61.6°C in *o*-Dibrombenzol und Auswertung der Meßdaten nach einem Zeitgesetz 1. Ordnung (unter Berücksichtigung der Reversibilität) lieferten die folgenden Aktivierungsparameter:

$$\Delta H^\ddagger = 22.8 \pm 2.1 (95.4 \pm 8.7) \text{ kcal(kJ)/mol}$$

$$\Delta S^\ddagger = -2.8 \pm 6.6 (-11.7 \pm 27.6) \text{ cal(J)/K} \cdot \text{mol}$$

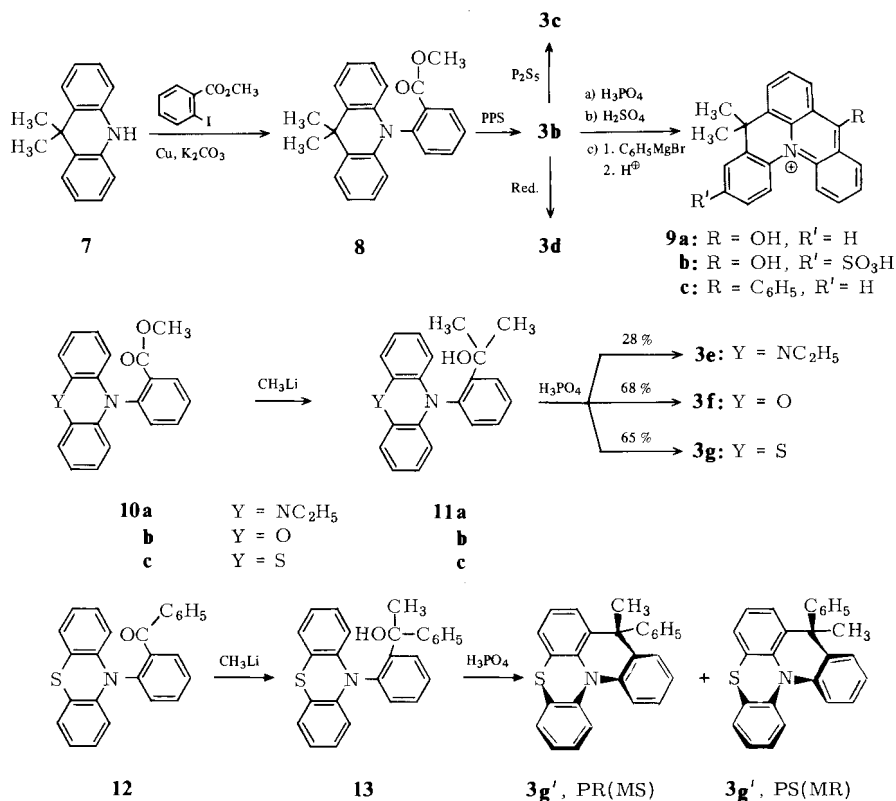
Die Enthalpiedifferenz der Grundzustände beträgt $\Delta G_{25}^0 = 138 (579) \text{ cal(J)/mol}$ zugunsten des Racemats mit äquatorialer Phenylgruppe.

Geht man von der plausiblen Vorstellung aus, daß größere Brücken Y stärkere Kompressionen der kritischen Molekülregionen um die Positionen 1,13 im planaren Racemierungsübergangszustand mit sich bringen, so sollten damit auch höhere Umwandlungsbarrieren einhergehen, die wieder nur mit der genannten Äquilbrierungsmethode gemessen werden könnten. Kleinere Brücken Y hingegen müßten gewährleisten, daß die Umwandlungsbarrieren in den der DNMR-Methode zugänglichen Bereich fielen. Zur Prüfung dieser Vorhersagen haben wir eine Serie von Verbindungen **3** mit bezüglich ihrer Bindungslängen sehr unterschiedlichen Brücken Y synthetisiert.

Modellverbindungen

Die Synthesen der Verbindungen **3b–d** erfolgten in aus dem Formelschema ersichtlicher Weise über das gemeinsame Edukt 9,10-Dihydro-9,9-dimethylacridin (**7**), das entweder aus Diphenylamin und Aceton im Autoklaven oder durch Cyclisierung von α,α -Dimethyl-2-(phenylamino)benzylmethanol (aus 2-(Phenylamino)benzoesäureester und Methylolithium) erhalten wurde. Mit konz. Schwefelsäure liefert **3b** die entsprechende 3-Sulfonsäure (**3b-3-SO₃H**), die in überschüssiger Schwefelsäure wohl auch den Acridinium-Typ **9b** analog **9a** (**3b** in Phosphorsäure) ausbildet¹³⁾. Mit Phenylmagnesiumbromid und anschließender Säurebehandlung erhält man aus **3b** das Acridiniumsalz **9c**. Zur Synthese der Verbindungen **3e–g** ging man von Phenazin-, Phenoxazin- und Phenothia-

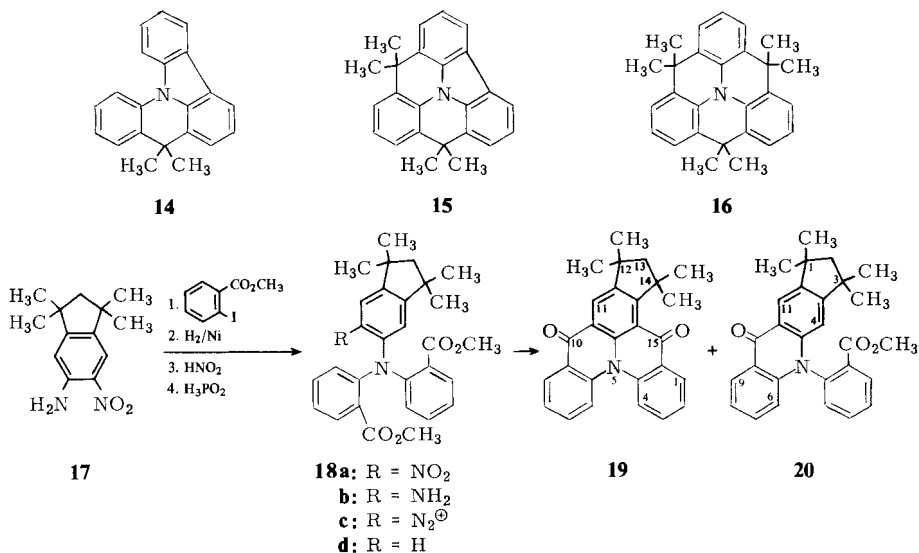
zin-Vorstufen aus, die mit 2-Iodbenzoesäure-methylester zu **10a–c** aryliert wurden, woraus dann mit Methyllithium die zur Cyclisierung geeigneten Carbinole **11a–c** entstanden. (Das Derivat **10a** mit $Y = \text{NC}_2\text{H}_5$ wurde dabei aus der *N*-Acetylvorstufe mit B_2H_6 hergestellt). Zur Synthese des entsprechend **3a** mit einem zusätzlichen Chiralitätselement versehenen schwefelverbrückten Derivats **3g'** wurde völlig analog Phenothiazin mit 2-Iodbenzophenon zu **12** umgesetzt, das zu **13** abgewandelt und dann cyclisiert wurde.



Zur Festlegung des unteren Brückenextrems wurde in ähnlicher Weise auch eine analoge Verbindung mit „Nullbrücke“, 8,8-Dimethyl-8*H*-indolo[3,2,1-*de*]acridin (**14**) hergestellt, das im Gegensatz zu seinem methylfreien Stammkörper²⁾ oxidationsstabil ist. Zu Vergleichszwecken photocyclisierte¹⁴⁾ man **1a** zu 7,7,11,11-Tetramethyl-7*H*,11*H*-benz[1,8]indolizino[2,3,4,5,6-*defg*]acridin (**15**), das mit Bleitetraacetat in Trifluoressigsäure zu einem blauen Radikalkation reagiert, das ein gut aufgelöstes ESR-Multipllett liefert (s. Exp. Teil)¹⁵⁾. Das Benzochinolinzoacridin-Derivat **16** ist bereits früher synthetisiert worden²⁾.

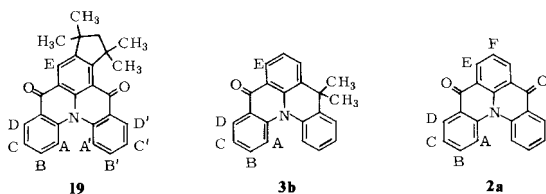
Ein mit frei drehbaren diastereotopen Sonden versehenes Derivat des Diketons **2a** versuchten wir zunächst über sein Trinitroderivat **2b** zu gewinnen. Wegen dessen Schwerlöslichkeit waren aber weitere Umsetzungen sehr behindert, so daß wir uns der Synthese eines Systems mit starren prochiralen Sonden zuwandten. Ausgangspunkt hierfür war

1,1,3,3-Tetramethyl-6-nitro-5-indanamin (**17**), das in mehreren Stufen aus 1,1,3,3-Tetramethyl-5-indanol zugänglich ist. Doppelte Arylierung mit *o*-Iodbenzoesäureester und anschließende Entfernung der Nitrogruppe liefern das Triarylammin **18d**, das wie üblich zu **19** bzw. **20** cyclisiert wird.



Für die Konstitution von **19** spricht vor allem das Singulettsignal des Protons 11-H bei $\delta = 8.51$. Weiterhin konnten durch vergleichende Analyse der ¹H-NMR-Spektren der drei verwandten Verbindungen **2a**, **3b** und **19** auch die Signale der übrigen aromatischen Protonen von **19** eindeutig zugeordnet werden (Tab. 1).

Tab. 1. ¹H-NMR-Signale der aromatischen Protonen von **19** (300 MHz), **3b** (60 MHz) und **2a** (300 MHz) in CDCl₃. Wegen der unterschiedlichen systematischen Bezifferungen ist eine konsistente Notation gewählt worden



| Verbindung | Protonenlagen, δ (Signalmultiplizitäten) | | | | | | | | E | F |
|-------------------------|---|---------------------|--------|---------|--------|---------|-------|--------|-----------------------|---------|
| | A(d) ^{a)} | A'(d) ^{a)} | B(ddd) | B'(ddd) | C(ddd) | C'(ddd) | D(dd) | D'(dd) | | |
| 19 | 8.02 | 7.97 | 7.65 | 7.61 | 7.46 | 7.44 | 8.48 | 8.32 | 8.51(s) | — |
| 3b | 8.00(dd) ^{a)} | — | — | — | — | — | 8.48 | — | 8.30(dd) | — |
| 2a ^{b)} | 8.12 | — | 7.69 | — | 7.49 | — | 8.48 | — | 8.72(d) ^{c)} | 7.64(t) |

^{a)} Verbreiterte Linien. — ^{b)} Zuordnungen durch Entkopplungen gesichert. — ^{c)} In konz. Schwefelsäure ist das Signal dieser Protonen um 1 ppm nach niedrigerem Feld verschoben ³⁾.

Geht man davon aus, daß für die Verbindungen **3** die gleichen Strukturprinzipien wie für den Verbindungstyp **1** zutreffen, so sollten für die Isopropyliden-Brücken wieder axiale und äquatoriale Methylpositionen unterscheidbar sein²⁾. Tatsächlich beobachtet man bei Raumtemp. sowohl im ¹H- wie auch im ¹³C-NMR-Spektrum für die Verbindungen **1**, **3** jeweils zwei weit getrennte Methyl-Signale, wobei die axialen Methylgruppen in der Regel um $\delta = 1.2$ (¹H) bzw. 23 (¹³C), die äquatorialen um $\delta = 1.85$ bzw. 32 in Resonanz treten. Nur bei den Verbindungen mit ungesättigter Brücke **Y** (**3b**, **c** und **9c**) sowie bei den nitrierten Derivaten **1b–f** liegen die Brückenmethylresonanzen bei tieferem Feld. Die ¹³C-Signale der Brückenkohlenstoffe befinden sich stets bei $\delta = 37$. Unter Zuhilfenahme der Tabellen von *Haigh* und *Mallion*¹⁶⁾ errechnet man für die Protonen der mehr in der Ebene der flankierenden Benzolringe befindlichen äquatorialen Methylgruppen eine Entschirmung um ca. 0.5 ppm relativ zu denen der axialen Methylgruppen. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten. Die generell bei niedrigerem Feld auftretenden Methylprotonen-Resonanzen der Phenylethyliden-Brücken der diastereomeren Racematpaare von **3a** und **3g'** ordnen wir analog zu: Hochfeldsignal ($\delta = 1.66$) für die axialen und Tieffeldsignal ($\delta = 2.13$ bzw. 2.07) für die äquatorialen Methylgruppen.

Beim Diketon **19** spaltet im 90-MHz-Spektrum nur ein Satz diastereotoper Methylgruppen auf (wahrscheinlich der der Position 14); die ebenfalls diastereotopen Methylenprotonen (Position 13) lassen gerade eben noch eine Aufspaltung erkennen. Erst mit 300 MHz erhält man das erwartete AB-dd mit $J = 14$ Hz. Das Indoloacridin-Derivat **14** sowie die voll cyclisierten Verbindungen **15** und **16** liefern für ihre Methylgruppen jeweils nur ein ¹H- und ¹³C-NMR-Signal bei intermediären δ -Werten, das auch bei tiefen Temperaturen nicht aufspaltet²⁾.

Dynamische Stereochemie

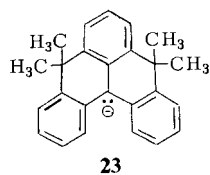
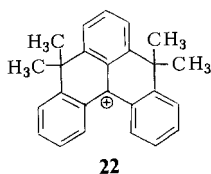
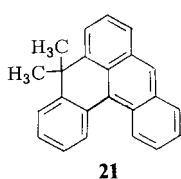
Beim Hochheizen der *o*-Dibrombenzol-Lösungen der Verbindungen **3**, **9** und **19** – die entweder dem Gerüsttyp **A** oder **B** angehören – beobachtete man die erwarteten Koaleszenzen der Signale der diastereotopen Methylgruppen. Daraus ließen sich nach der Koaleszenztemperatur-Methode¹⁷⁾ die freien Racemisierungsenthalpien ermitteln (Tab. 2). Nur für die schwefelverbrückte Verbindung **3g** konnte selbst bei 153°C keine Koaleszenztendenz festgestellt werden. Mit dem bereits bei **3a** bewährten zweidimensionalen Chromatographie-Test ließ sich jedoch für das analoge Derivat **3g'** mit Phenylethyliden-Brücke wieder das Vorliegen zweier diastereomerer Racemate beweisen, die sich – allerdings erst bei mehrstündigem Erhitzen auf höhere Temperaturen – mit beobachtbarer Geschwindigkeit ineinander umwandeln. Durch Säulenchromatographie erhielt man zwei kristalline Substanzen mit fast deckungsgleichen IR-Spektren; Schmelzpunkte sowie ¹H-NMR-Spektren waren jedoch deutlich verschieden. Man bestimmte dann bei sechs verschiedenen Temperaturen zwischen 79 und 125.6°C die Äquilibrierungsgeschwindigkeiten und ermittelte wie für **3a** über die Eyring-Gleichung die folgenden Aktivierungsparameter:

$$\Delta H^\ddagger = 27.7 (115.9) \pm 1.7 (7.1) \text{ kcal(kJ)/mol}$$

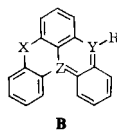
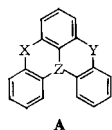
$$\Delta S^\ddagger = -1.7 (-7.2) \pm 4.5 (18.8) \text{ cal(J)/K} \cdot \text{mol}$$

Die Grundzustandsenthalpien der beiden Racemate unterscheiden sich kaum: $\Delta G_{25}^\circ = 42$ (177) cal(J)/mol zugunsten der Formen mit äquatorialer Phenylgruppe.

Zur Diskussion dieser Ergebnisse sind in Tab. 2 auch die bereits früher bestimmten Racemisierungsenthalpien der ebenfalls durch die Gerüsttypen **A** und **B** repräsentierbaren Verbindungen **21**⁹⁾, **22** und **23**^{1, 18)} mit aufgenommen.



Tab. 2. Racemisierungsbarrieren^{a)} der Verbindungstypen **A** und **B**



| Typ | Verbindung | X, | Y, | Z | Feld MHz | $\delta\nu$ Hz | $T_c^{b)}$ °C | ΔG^\ddagger kcal/(kJ)/mol |
|----------|------------|-----|-----|----------------|----------|------------------|---------------------|-----------------------------------|
| A | 3g | >C, | S, | N | 60 | 39 | > 153 | > 21.4 (89.8) |
| | 3g' | >C, | S, | N | — | — | — | 28.4 (119.0) ^{c)} |
| | 1a | >C, | C<, | N | 60 | 41 | > 160 | > 21.8 (91.1) |
| | 3a | >C, | C<, | N | — | — | — | 24.0 (100.4) ^{c)} |
| | 3e | >C, | N-, | N | 60 | 37 | 142 ^{d)} | 20.9 (87.6) |
| | 3e | >C, | N-, | N | 90 | 53 | 140.5 ^{d)} | 20.5 (86.0) |
| | 3c | >C, | CS, | N | 90 | 52 | 142.5 | 20.6 (86.5) |
| | 3b | >C, | CO, | N | 60 | 35.5 | 116 | 19.6 (82.0) |
| | 3f | >C, | O, | N | 60 | 36 | 50 | 16.1 (67.5) |
| | 3f | >C, | O, | N | 90 | 53 | 57 | 16.2 (68.0) |
| | 19 | OC, | CO, | N | 90 | 33 | 48 | 16.1 (67.3) ^{e)} |
| | 14 | >C, | — | N | 80 | 40 ^{f)} | < - 83 | < 9.2 (38.7) ^{g)} |
| | 22 | >C, | C<, | C [⊕] | 60 | 25 | 33 | 15.5 (64.8) ^{h)} |
| | 23 | >C, | C<, | C [⊖] | 90 | 30 ⁱ⁾ | < 25 | < 14.9 (62.6) ^{j)} |
| B | 9a | >C, | C, | N [⊕] | 90 | 77.5 | 112.4 | 18.8 (78.7) ^{j)} |
| | 9b | >C, | C, | N [⊕] | 90 | 66.5 | 113 | 18.9 (79.3) ^{k)} |
| | 9c | >C, | C, | N [⊕] | 90 | 52 | 110.5 | 19.0 (79.5) |
| | 21 | >C, | C, | C | 90 | 65 | - 58 | 10.3 (43.2) ^{l)} |

^{a)} In *o*-Dibrombenzol, wenn nicht anders angegeben. — ^{b)} $\pm 2^\circ\text{C}$. — ^{c)} ΔG_{160}^\ddagger aus Äquilibrierungskinetik. — ^{d)} $\pm 5^\circ\text{C}$. — ^{e)} In CDCl_3 . — ^{f)} Angenommen. — ^{g)} In $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CCl}_3\text{F}$ (1:1). — ^{h)} Als Tribromid in Nitrobenzol. — ⁱ⁾ Li-Salz in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$. — ^{j)} In H_3PO_4 . — ^{k)} In D_2SO_4 . — ^{l)} In CS_2 .

Die Daten von Tab. 2 lassen nun tatsächlich die vermuteten Abhängigkeiten der Racemisierungsbarrieren von den Größen der Brücken X, Y und des Zentrums Z erkennen. Bei den Verbindungen **3g** (**g'**), **a**–**c**, **e**, **f** mit konstantem Zentrum $Z = \text{N}$ und konstanter Brücke $X = \text{C}(\text{CH}_3)_2$ ist klar der systematische Abfall der Racemisierungsbarriere mit Verkleinerung der Brücke Y auszumachen. Daß das Stickstoff-verbrückte Derivat **3e** trotz des bezüglich der $\text{Ar}-\text{CO}$ - ($1.46 \text{ \AA}^{19)}$ bzw. $\text{Ar}-\text{CS}$ - (1.48 \AA^{20}) Bindungslängen deutlich kleineren $\text{Ar}-\text{N}$ -Abstandes ($1.41 \text{ \AA}^{4)}$) eine etwa gleichgroße Racemisierungs-

barriere wie **3b** bzw. **3c** aufweist, mag mit destabilisierenden Wechselwirkungen der freien Elektronenpaare der beiden Stickstoffatome zusammenhängen, die im ebenen Racemisierungsübergangszustand maximal sein sollten²¹). Wird im Verbindungstyp **A** auch die zweite Brücke **X** verkleinert, so erfolgt eine weitere Absenkung der Racemisierungsbarriere, wie die Verbindungsreihe **3a**, **3b**, **19** dokumentiert. Aus diesen Abstufungen folgt auch, daß die extreme Verkleinerung – gleichbedeutend mit der völligen Entfernung – einer Brücke im Verbindungstyp **A**, wie dies im Indoloacridin-Derivat **14** realisiert worden ist, die Überwindung eines planaren Übergangszustandes noch mehr erleichtern sollte. Es ist daher verständlich, daß für **14** auch bei -83°C keine Signalaufspaltung für seine Methylgruppen zu beobachten war, was einem oberen Racemisierungslimit von $\Delta G_{-83}^{\ddagger} \approx 9.2$ (38.7) kcal(kJ)/mol entspricht.

Daß **14** nicht eben vorliegt, haben wir aus seinem UV-Spektrum abgeleitet, dessen längstwellige Absorption mit $\lambda_{\text{max}} = 356$ nm wesentlich kürzerwellig liegt als diejenige des vergleichbaren volcyclisierten Derivats **15** mit $\lambda_{\text{max}} = 375.5$ nm, das nach Modellbetrachtungen einen weitgehend eingeebneten Bau aufweist. Als Gegenbeispiel mit maximaler Verdrillung des Phenylsubstituenten dient hier *N*-Phenylcarbazol, dessen längstwellige Absorptionsbande erwartungsgemäß stärker hypsochrom, nach $\lambda_{\text{max}} = 337.5$ nm, verschoben ist.

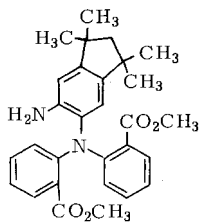
Bei den Verbindungsreihen **23**, **22**, **3a** (Typ **A**) bzw. **21**, **9a** – **c** (Typ **B**) mit jeweils konstanter Peripherie bewirken Verkleinerungen des Zentrums **Z** von $\overset{\ominus}{\text{C}}$ (1.47 \AA^{22}) über C^{\oplus} (1.45 \AA^{23}) nach $\overset{\ominus}{\text{N}}$ (1.41 \AA^{4}) bzw. von **C** nach N^{\oplus} eine Anhebung der Racemisierungsbarriere. Für die unerwartet niedrigen Barrieren der Tritylsalze **22** und **23** scheinen allerdings auch Resonanzeffekte maßgeblich zu sein¹⁸⁾.

Zur inneren Beweglichkeit einiger Synthesewenigenprodukte vom Triphenylamin- bzw. 9,10-Dihydro-9-phenylacridin-Typ

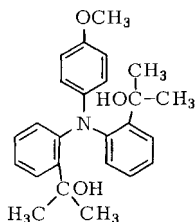
Im Verlauf dieser Untersuchungen fielen einige Zwischenverbindungen an, die ihrerseits dynamische $^1\text{H-NMR}$ -Spektren lieferten, welche auf leicht anregbare innere Mobilitäten schließen ließen.

Die hierbei generell beobachtbaren $2 \rightarrow 1$ -Koaleszenzen der jeweiligen diastereotopen Methylsonden können auf sogenannte Flip-Prozesse^{6, 7)} zurückgeführt werden, die wir in anderem Zusammenhang bereits detailliert diskutiert haben⁸⁾. Hierbei sind in den geschwindigkeitsbestimmenden Übergangszuständen jeweils 0, 1, 2 oder 3 Phenylreste vertikal zur aus ihren Verknüpfungspositionen mit dem Zentralatom gebildeten Referenzebene angeordnet. Die für die Dynamik der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Triarylamine maßgeblichen Übergangszustände sind danach vom Ein-Ring-Flip- (für **18b**) bzw. Zwei-Ring-Flip-Typ (für **24**) und liegen bezüglich ihrer energetischen Anforderungen im Rahmen früherer Resultate und Voraussagen⁸⁾. Für die einfach verbrückten Systeme **20**, **6** und **25** sind naturgemäß Übergangskonformationen vom Null-Ring-Flip-Typ geschwindigkeitsbestimmend, die beim relativ starren Acridon **20** höhere Aktivierungsenthalpien erfordern als bei den flexibleren 9,10-Dihydro-acridin-Abkömmlingen **6** und **25**²⁴⁾.

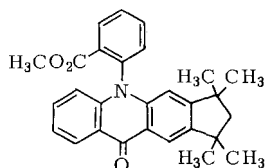
Es ist in diesem Zusammenhang noch darauf hinzuweisen, daß bei allen Verbindungen des Typs **C** die den vertikal zum Heterocyclus angeordneten Phenylsubstituenten flankie-

**18b**

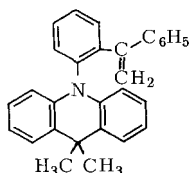
$$\Delta G_{40}^{\ddagger} = 16.4(69.8)$$

**24**

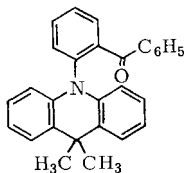
$$\Delta G_{52}^{\ddagger} = 17.5(73.4)$$

**20**

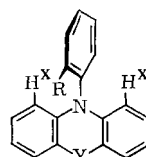
$$\Delta G_{148}^{\ddagger} > 23(96)$$

**6**

$$\Delta G_{82}^{\ddagger} = 17.6(73.8)$$

**25**

$$\Delta G_{\approx 35}^{\ddagger} \approx 15.2(63.6) \text{ kcal(kJ)/mol}$$

**C**

renden Protonen H^x sehr stark abgeschirmt sind ($\delta = 5.5-6.3$, Einzeldaten s. Exper. Teil)²⁵⁾.

Diese Untersuchungen wurden mit Mitteln des *Fonds der Chemischen Industrie* sowie der *BASF AG*, Ludwigshafen/Rh., gefördert. Dafür möchten wir uns herzlich bedanken. Frau *G. Rissmann* danken wir für die sorgfältige Aufnahme der 300-MHz-Spektren.

Experimenteller Teil

Arbeiten mit metallorganischen Reagenzien wurden unter trockenem Reinststickstoff durchgeführt. Etherische Solventien wurden mit Natrium getrocknet und vor Gebrauch über Lithiumalanat destilliert. — Schmelz- und Zersetzungspunkte (nicht korrigiert): Bis 250°C Schmelzpunktapparat nach Dr. Tottoli, über 250°C Monoskop der Firma Bock. — Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium der Chemischen Institute der Universität Heidelberg. — Chromatographie: Säulenchromatographische Trennungen: Kieselgel 0.05–0.1 mm der Firma Merck, Darmstadt. Präparative Schichtchromatographie: Kieselgel PF 254 der gleichen Firma. DC: DC-Alurollenstreifen 60 F 254 (Merck). Substanzflecken wurden, wenn nicht anders vermerkt, mit der UV-Analysenlampe oder durch Einwirkung von Ioddampf sichtbar gemacht. — IR (KBr): Beckman 4240. — UV: Beckman-Gerät DK-1 oder Leitz-Unicam Sp. 800. — ¹H-NMR: 60 MHz: A 60 und EM 360, Varian Ass., Palo Alto/USA, 80 MHz: WP-80, Bruker, Karlsruhe, 90 MHz: EM 390 (Varian) und HX-90 (Bruker), 300 MHz: WT-300 (Bruker). — ¹³C-NMR: 20 MHz: CFT-20 (Varian); 22.63 MHz: HX-90 (Bruker). Zuordnungen wurden auf Grund der off-resonance-Spektren getroffen. Falls nicht anders vermerkt, wurden alle NMR-Spektren bei Normal-Sondentemperatur (30–40°C) gegen den Standard TMS aufgenommen. — MS: SM 1A (Varian MAT, Bremen), CEC 21/110B (Du Pont).

5,5,9,9-Tetramethyl-5H,9H-chino[3,2,1-de]acridin (**1a**) wurde nach Literaturangaben²⁾ hergestellt. Einzige Variante: Die Umsetzung von 2,2'-(Phenylimino)dibenzoesäure-dimethylester

(82.5 g, 228 mmol) mit 1.14 mol Methylolithium (aus Lithium und Chlormethan in Ether²⁶⁾) wurde in 250 mg Ether bei -78°C (an Stelle von Siedehitze!) vorgenommen. Man läßt in 4 h auf Raumtemp. erwärmen und hydrolysiert dann vorsichtig mit Eiswasser. Die Ausb. an 2,2'-(Phenylimino)bis[α,α -dimethylbenzolzomethanol] beträgt so 80%. Schmp. $182-183^{\circ}\text{C}$ (aus Ethanol). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.28, 1.40$ (je s, 6H, CH_3), 4.98 (s, 2H, OH), 6.6–7.3 (m, 13H).

Cyclisierung mit Phosphorsäure lieferte 70% **1a** mit Schmp. $194-196^{\circ}\text{C}$. — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4): $\delta = 1.20$ (s, 6H, CH_3), 1.88 (s, 6H, CH_3), 6.8–7.6 (m, 11H); (CDCl_3): $\delta = 1.21$ (s, 6H, CH_3), 1.89 (s, 6H, CH_3), 7.0–7.7 (m, 11H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 23.01$ (q), 32.64 (q), 36.69 (s), 117.47 (d), 121.23 (d), 122.97 (d), 124.22 (d), 126.25 (d), 133.85 (s), 136.66 (s), 138.89 (s). — MS (70 eV): m/e [$m/2e$] (rel. Int., %) = 325 (38) [162.5 (2)], 310 (100) [155 (1)], 295 (35) [147.5 (37)], 294 (28) [147 (3)], 293 (5) [146.5 (3)], 292 (5) [146 (3)], 291 (5) [145.5 (4)], 278 (3) [139 (9)].

7,7,11,11-Tetramethyl-7H,11H-benz[1,8]indolizino[2,3,4,5,6-defg]acridin (**15**): Die Lösung von 1.0 g (3.07 mmol) **1a** in 600 ml wasserfreiem THF wird in einem mit Eis gekühlten Photolysegefäß unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß 7 h mit einer 400-W-Quecksilberdampf-Hochdrucktauchlampe der Firma Hanovia bestrahlt. Im DC-Laufverhalten ist keine Veränderung festzustellen; an Stelle des schwach grünlich fluoreszierenden Flecks von **1a** tritt der blau fluoreszierende Fleck von **15**. Nach beendeter Reaktion rotiert man ab. Der ölige Rückstand beginnt alsbald zu kristallisieren. Man chromatographiert über 100 g Kieselgel ($d = 2.5$ cm, $l = 50$ cm, Benzol/Cyclohexan 1:1) und erhält aus 250 ml Ethanol/Aceton (3:1) 430 mg (43%) gelbliche, blau fluoreszierende Nadeln. Nochmals aus Ethanol: Schmp. $250-251^{\circ}\text{C}$.

UV (Cyclohexan): λ_{max} nm ($\lg \epsilon$) = 215 (4.57), 250.5 (4.59), 271 (4.19), 293.5 (4.31), 306 sh (3.96), 357 (3.76), 375.5 (3.67). (Ethanol): 215 (4.57), 230 sh (4.45), 245 sh (4.47), 251 (4.58), 273 (4.23), 286 sh (4.17), 295 (4.31), 308 sh (3.96), 359 (3.72). (Radikalkation in Trifluoressigsäure): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 262 (4.23), 272 (4.24), 280 sh (4.21), 358 (3.90), 610 sh (3.70), 680 (3.79). Simulation des Radikalmultipletts¹⁵⁾ mit $a(\text{N}) = 7.60$, $a(9\text{-H}) = 3.80$, $a(2,5\text{-H}) = 3.07$, $a(8,10\text{-H oder } 1,6\text{-H}) = 0.82$, $a(1,6\text{-H oder } 8,10\text{-H}) = 0.74$, $a(2,3\text{-H}) = 0.22$ G; $g = 2.0026$. — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.77$ (s, 12H, CH_3), 6.9–7.5 (m, 7H), 7.85 (dd, 2H, $J_o = 6.5$, $J_m = 2$ Hz; 3,4-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 32.87$ (q), 37.99 (s), 119.29 (d), 121.31 (d), 121.98 (d), 122.14 (?), 123.53 (d), 124.67 (d), 128.53 (s), 131.13 (s). — MS (70 eV, hochaufgelöst): m/e [$m/2e$] (rel. Int., %) = 323 (35) [161.5 (5)], 308 (100) [154 (2)], 293 (40) [146.5 (16)], 292 (34) [146 (12)], 291 (13) [145.5 (11)], 290 (3) [145 (4)], 289 (1) [144.5 (11)], 278 (2) [139 (14)].

$\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}$ (323.4) Ber. C 89.12 H 6.54 N 4.33 Gef. C 88.92 H 6.59 N 4.09

Massenspektrum und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von 4,4,8,8,12,12-Hexamethyl-4H,8H,12H-benzo[1,9]-chinolizino[3,4,5,6,7-defg]acridin (**16**)²⁾: MS: m/e [$m/2e$] (rel. Int., %) = 365 (36) [182.5 (2)], 350 (100) [175 (2)], 335 (19) [167.5 (26)], 320 (29) [160 (26), $m/3e$ 106.7 (2)], 319 (16) [159.5 (19)], 318 (14) [159 (2)]. — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 33.07$ (q), 35.52 (s), 122.86 (d), 123.41 (d), 129.81 (s), 131.95 (s).

3,7,11-Tribrom-5,5,9,9-tetramethyl-5H,9H-chino[3,2,1-de]acridin (**11**): 3.0 g (6.14 mmol) **1a** in 20 ml reinstem Tetrachlorkohlenstoff werden tropfenweise unter Rühren und Eiskühlung mit der Lösung von 1 ml Brom in 12 ml Tetrachlorkohlenstoff versetzt, bis die rote Farbe bestehen bleibt²⁷⁾. Nach Einrotieren und zweimaligem Umkristallisieren aus 400 ml Ethanol/Aceton (1:2) Ausb. 2.7 g (78%). Zur Analyse: dreimal aus Ethanol, Schmp. $262-265^{\circ}\text{C}$.

UV (Chloroform): λ_{max} nm ($\lg \epsilon$) = 288 sh (4.32), 310 (4.45). (Ethanol): 221 (4.35), 239 sh (4.10), 289 sh (4.53), 310 (4.62). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.18$ (s, 6H, CH_3), 1.84 (s, 6H, CH_3), 7.20–7.35 (m, 4H), 7.40 (s, 2H; 6,8-H), 7.58 (t, 2H, $J_m, J_p \approx 1$ Hz; 4,10-H).

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{Br}_3\text{N}$ (562.1) Ber. C 51.28 H 3.59 Br 42.64 N 2.49
Gef. C 51.41 H 3.49 Br 42.46 N 2.22

3,7,11-Triacetyl-5,5,9,9-tetramethyl-5H,9H-chino[3,2,1-de]acridin (**1m**): 3.25 g (10 mmol) **1a** in 50 ml dest. Schwefelkohlenstoff werden mit 5.2 g (50 mmol) Aluminiumchlorid versetzt, worauf man während 30 min 4.4 ml (60 mmol) Acetylchlorid bei 25–30 °C zutropft (Kühlung). Anschließend rührt man noch 1 h bei Raumtemp. und eine weitere h unter Rückfluß. Nach Abkühlen hydrolysiert man mit Eis, bringt den Niederschlag mit Salzsäure in Lösung und schüttelt mit Chloroform aus. Man wäscht mit 2proz. Natronlauge und Wasser, trocknet mit Natriumsulfat und rotiert ab. Der braune teerige Rückstand wird aus Ethanol umkristallisiert: 1.68 g (37%) hellbraunes Produkt. Noch zweimal aus Ethanol: Schmp. 237–239 °C.

IR: 1660 cm^{-1} s (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): δ = 1.26 (s, 6H, CH_3), 2.05 (s, 6H, CH_3), 2.65 (s, 3- und 11- CH_3CO) und 2.67 (s, 7- CH_3CO) (zusammen 9H), 7.52 (d, J = 8.5 Hz; 1,13-H), 7.87 (dd, J_o = 8.5, J_m = 2 Hz; 2,12-H), 8.02 (s, 6,8-H), 8.21 (d, J = 2 Hz; 4,10-H).

$\text{C}_{30}\text{H}_{29}\text{NO}_3$ (451.6) Ber. C 79.80 H 6.47 N 3.10 Gef. C 78.94 H 6.67 N 2.68

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Nitrierung von **1a**: 13.0 g (40 mmol) fein zerriebenes **1a** werden in 400 ml Eisessig suspendiert. Bei höchster Drehzahl des Magnetrührers tropft man Salpetersäure so zu, daß die Tropfen genau in den Flüssigkeitsstrudel fallen. Nach beendeter Reaktion gießt man in 650 ml Wasser. Die sich abscheidenden gelben Flocken werden abgesaugt, säurefrei gewaschen und getrocknet.

5,5,9,9-Tetramethyl-3-nitro-5H,9H-chino[3,2,1-de]acridin (**1b**) und 5,5,9,9-Tetramethyl-7-nitro-5H,9H-chino[3,2,1-de]acridin (**1c**): Aus 13.0 g (40 mmol) **1a** in 400 ml Eisessig erhält man mit 48 g 65proz. Salpetersäure bei Raumtemp. nach 20 h 14.1 g (95%) gelbes 2:1-Gemisch aus **1b** und **1c**. Durch langsames Abkühlen einer heißen Lösung von **1b**, **c** in 800 ml Ethanol/Aceton (5:3) erhält man 7.2 g (19.4 mmol) tiefgelbes **1b** vom Schmp. 218–224 °C. Nochmals aus Ethanol/Aceton: Schmp. 230–232 °C.

IR: 1520, 1325 cm^{-1} (NO_2). – UV (Cyclohexan): λ_{max} nm ($\lg \epsilon$) = 206 (4.63), 262 (4.14), 283 sh (4.04), 321 sh (3.45), 396 (4.23), 414 sh (4.10). (Ethanol): 215 (4.63), 268 (4.28), 410 (4.20). – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): δ = 1.22, 1.27 (je s, CH_3 , zus. 6H), 1.93, 1.98 (je s, CH_3 , zusammen 6H), 7.2–8.0 (m, 8H), 8.12 (dd, J_m = 2.5, J_o = 9 Hz; 2-H), 8.44 (d, J = 2.5 Hz; 4-H).

$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$ (370.4) Ber. C 77.81 H 5.99 N 7.56

1b: Gef. C 77.60 H 6.24 N 7.42

1c: Gef. C 77.68 H 5.74 N 7.75

Aus der Mutterlauge von **1b** werden durch sechsmaliges Umkristallisieren aus Ethanol/Aceton 1.5 g (4.1 mmol) **1c** als orangegelbe Kristalle vom Schmp. 239–241 °C erhalten. – IR: 1520 s, 1320 cm^{-1} s (NO_2). – UV (Cyclohexan): λ_{max} nm ($\lg \epsilon$) = 207 (4.63), 285 (4.12), 394 (4.19), 415 sh (4.04). (Ethanol): 222 (4.28), 278 (4.22), 410 (4.02). – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): δ = 1.24, 1.95 (je s, 6H, CH_3), 7.0–7.6 (m, 8H), 8.22 (s, 2H; 6,8-H).

5,5,9,9-Tetramethyl-3,7-dinitro-5H,9H-chino[3,2,1-de]acridin (**1d**) und 5,5,9,9-Tetramethyl-3,11-dinitro-5H,9H-chino[3,2,1-de]acridin (**1e**): Es werden 3.25 g (10 mmol) **1a** in 50 ml Eisessig bei Raumtemp. 6.5 h mit 4 ml 90proz. Salpetersäure umgesetzt. Im DC (Benzol) sieht man 3 gelbe Flecken, deshalb wird eine SC (300 g Kieselgel, d = 3.4 cm, l = 65 cm, Benzol) durchgeführt: Fraktion 5–17 (je 50 ml) 3.0 g (72%) gelbes 1:1-Gemisch aus **1d** und **1e**. 1.5 g Isomergemisch werden in 300 ml heißem Ethanol/Aceton (2:1) gelöst. Beim langsamen Abkühlen scheiden sich zwei ungleiche Kristalltypen am Boden des Gefäßes ab, die sich durch ihre unterschiedliche Sedimentationsgeschwindigkeit und anschließende Auslese mit der Pinzette trennen lassen.

250 mg orangegelbe Prismen von **1d**, Schmp. 268–273 °C (aus Aceton). – IR: 1520 s, 1510 s, 1300–1350 cm^{-1} s (NO_2). – UV (Cyclohexan): λ_{max} nm ($\lg \epsilon$) = 207 (4.66), 255 (4.25), 285 sh (3.50), 321 sh (3.79), 352 (4.21), 390 (4.37). (Ethanol): 219 (4.46), 258 (4.28), 323 sh (3.62), 368 sh (4.16), 410 (4.31). – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): δ = 1.27, 1.32 (je s, CH_3 , zusammen 6H), 2.00,

2.06 (je s, CH₃, zusammen 6H), 7.2–7.7 (m, 5H), 8.16 (dd, 1H; $J_o = 9$, $J_m = 2.5$ Hz; 2-H), 8.29 (s, 2H; 6,8-H), 8.45 (d, 1H, $J = 2.5$ Hz; 4-H).

C₂₄H₂₁N₃O₄ (415.4) Ber. C 69.39 H 5.10 N 10.11

1d: Gef. C 69.17 H 5.09 N 10.27

1e: Gef. C 69.16 H 5.35 N 10.20

250 mg hellgelbe feine Nadeln von **1e**, Schmp. 285–289 °C (aus Aceton). – IR: 1520 s, 1320 cm⁻¹ s (NO₂). – UV (Cyclohexan): λ_{\max} nm (lg ϵ) = 207 (4.70), 245 (4.24), 320 sh (3.82), 349 (4.07), 390 sh (4.43), 407 (4.49). (Ethanol): 220 (4.30), 249 (4.26), 355 sh (4.04), 417 (4.33). – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.28$ (s, 6H, CH₃), 20.2 (s, 6H, CH₃), 7.2–7.4 (m, 3H), 7.52 (d, $J_o = 9$ Hz; 1,13-H), 8.12 (dd, $J_m = 2.5$, $J_o = 9$ Hz; 2,12-H), 8.45 (d, $J = 2.5$ Hz; 4,10-H).

5,5,9,9-Tetramethyl-3,7,11-trinitro-5H,9H-chino[3,2,1-de]acridin (**1f**): 1.0 g (3.08 mmol) **1a** in 18 g Eisessig liefert mit 3 g eines Gemisches aus 4 Vol.-Teilen rauchender Salpetersäure und 10 Teilen Eisessig bei 45–50 °C nach 10 min ein Rohprodukt, welches noch etwas **1d** und **e** enthält. Durch SC (130 g Kieselgel, $d = 2.5$ cm, $l = 55$ cm, Benzol) erhält man in Fraktion 1–4 (je 60 ml) 200 mg **1d**, **e**; in Fraktion 8–20: 950 mg (67%) gelbes **1f**, Schmp. 309–310 °C (aus Aceton).

IR: 1525 s, 1300–1340 cm⁻¹ s (NO₂). – UV (Ethanol): λ_{\max} nm (lg ϵ) = 207 (4.67), 232 (4.20), 252 (4.20), 305 sh (3.52), 317 sh (3.59), 388 (4.43). (Chloroform): 256 (4.29), 320 (3.62), 400 (4.54). – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.37$ (s, 6H, CH₃), 2.12 (s, 6H, CH₃), 7.62 (d, $J = 9$ Hz; 1,13-H), 8.23 (dd, $J_m = 2.5$, $J_o = 9$ Hz; 2,12-H), 8.36 (s; 6,8-H), 8.51 (d, $J = 2.5$ Hz; 4,10-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 22.97$ (q), 32.56 (q), 37.52 (s), 118.28 (d), 118.60 (d), 121.30 (d), 123.24 (d), 134.56 (s), 137.47 (s), 142.11 (s), 144.91 (s), 154.34 (s). – Hochtemperatur-¹H-NMR (60 MHz, *o*-Dibrombenzol, OMS): $\delta = 1.03$ (s) und 1.66 (s) bei 42 °C; 1.13 (s) und 1.76 (s) bei 170 °C; nach der Messung ist **1f** unzersetzt.

C₂₄H₂₀N₄O₆ (460.4) Ber. C 62.60 H 4.38 N 12.17 Gef. C 62.70 H 4.58 N 12.09

N,N',N''-Triisobutryl-5,5,9,9-tetramethyl-5H,9H-chino[3,2,1-de]acridin-3,7,11-triamin (**1j**): 8.1 g (17.6 mmol) **1f** werden zusammen mit 11.9 g (53 mmol) SnCl₄ · 2H₂O, 100 ml halbkonz. Salzsäure und 100 ml Ethanol 6 h bei 80–85 °C gerührt. Nach beendeter Reaktion dekantiert man von unumgesetztem **1f**, macht durch vorsichtige Zugabe von festem Natriumhydroxid alkalisch, schüttelt mit Chloroform aus, trocknet die organische Phase mit festem Natriumhydroxid und rotiert ein. Der braune Rückstand zeigt im DC (Essigester) das Laufverhalten einesamins. Wegen seiner Oxidationsempfindlichkeit wird gleich weiterverarbeitet.

Man suspendiert das rohe 5,5,9,9-Tetramethyl-5H,9H-chino[3,2,1-de]acridin-3,7,11-triamin (**1i**) in 20 ml 30proz. Natronlauge und gibt bei 80 °C in zwei Portionen insgesamt 12 g (0.11 mol) Isobutrylchlorid unter Rühren zu. Nach 2 h Rühren bei 80 °C läßt man abkühlen und ethert aus. Der nach Einrotieren verbleibende zähe schwarze Rückstand wird nach mehrtägigem Stehenlassen bei Raumtemp. fest. Im DC (Essigester) sind mindestens sechs Flecken zu sehen, die zum Teil unvollständig acylierten Produkten zugeschrieben werden. SC (240 g Kieselgel, $d = 3.5$, $l = 50$ cm, Essigester) ergibt aus den Fraktionen 19–24 (je 50 ml) nach Lösen in Ethanol und Ausfällen mit Wasser 0.90 g (9%) hellbraunes **1j**, welches löslich in Methanol, Ethanol und Aceton, schwer löslich in Essigester, Chloroform und Methylenchlorid und unlöslich in Wasser ist. Schmp. 236–240 °C (Zers.).

IR: 3300 s breit (NH), 1670 cm⁻¹ s (C=O). – ¹H-NMR (60 MHz, CD₃OD): $\delta = 1.21$ (d, $J = 7$ Hz; ca. 18 H, (H₃C)₂CH, axiale 5-CH₃ und 9-CH₃, ca. 6 H, sind verdeckt), 1.85 (s, 6H, äquatoriale 5-CH₃ und 9-CH₃), 2.65 (sept, $J = 7$ Hz; 3 H, CH(CH₃)₂), 7.3–7.9 (m, ca. 8 H). (60 MHz, [D₆]DMSO + 5 Tropfen CDCl₃): $\delta = 1.15$ (d, $J = 6.5$ Hz; (H₃C)₂CH) und 1.14 (s, axiale CH₃)

(zusammen ca. 24 H), 1.85 (s, 6 H, äquatoriale CH₃), 2.6 (sept; CH(CH₃)₂), teilweise verdeckt durch Solvenssignal, 7.2–7.9 (m, ca. 8 H), 9.68 (s breit, ca. 3 H, NH, D₂O-Austausch).

C₃₆H₄₄N₄O₃ (580.8) Ber. C 74.45 H 7.64 N 9.65

Gef. C 73.72 H 7.57 N 9.64 Molmasse Ber. 580.3413 Gef. 580.3397 (MS)

5,5,9,9-Tetramethyl-5H,9H-chino[3,2,1-de]acridin-3-amin (**1g**): Die Lösung von 3.7 g (10 mmol) **1b** in 250 ml Ethanol erhitzt man unter Stickstoff zum Rückfluß, gibt 2 ml Hydrazinhydrat und portionsweise insgesamt 500 mg Raney-Nickel zu. Nach 5 h filtriert man die abgekühlte Reaktionsmischung unter Schutzgas ab und erhält nach Einengen 2.6 g (76%) violett verfärbte Nadeln, die bei 170–182°C schmelzen. Nochmals unter N₂ aus Ethanol: Schmp. 201–209°C.

IR: 3360 cm⁻¹ m (NH₂). – UV (Cyclohexan): λ_{max} nm (lg ε) = 206 (4.81), 236 sh (3.86), 300 (4.36). – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 1.18, 1.20 (je s, je 3 H, CH₃), 1.84, 1.89 (je s, je 3 H, CH₃), 3.31 (s breit, 2 H, NH₂, D₂O-Aust.), 6.53 (dd, 1 H, J_o = 8.5, J_m = 2.5 Hz; 2-H), 6.85 (d, 1 H, J = 2.5 Hz; 4-H), 6.9–7.6 (m, 8 H).

C₂₄H₂₄N₂ (340.5) Ber. C 84.67 H 7.11 N 8.23 Gef. C 84.70 H 7.45 N 7.90

Mit Acetanhydrid erhält man das *N*-Acetylderivat **1h**, Schmp. 156–157°C (aus Methanol). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.20 (s, 6 H), 1.87, 1.91 (je s, je 3 H), 2.17 (s, 3 H), 6.9–7.7 (m, 11 H).

C₂₆H₂₆N₂O (382.5) Ber. C 81.64 H 6.85 N 7.32 Gef. C 81.56 H 6.93 N 7.19

3-Methoxy-5,5,9,9-tetramethyl-5H,9H-chino[3,2,1-de]acridin (**1k**)

2,2'-(4-Methoxyphenyl)imino]dibenzoesäure-dimethylester: 42.8 g (150 mmol) 2,2'-Iminodibenzoesäure-dimethylester³⁾, 35.1 g (150 mmol) 1-Iod-4-methoxybenzol, 13.7 g (100 mmol) Kaliumcarbonat und 1.5 g Naturkupfer C werden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für Ullmann-Arylierungen³⁾ 24 h bei 170–180°C miteinander umgesetzt. Da sich das Rohprodukt nicht kristallisieren läßt, folgt SC (800 g Kieselgel, *d* = 7 cm, *l* = 58 cm, Chloroform). Aus den Fraktionen (je 300 ml) 1–5 lassen sich beide Edukte gewinnen; aus den Fraktionen 6–11 erhält man 22.2 g (38%) gelbes, intensiv grün fluoreszierendes Triarylammin vom Schmp. 89–90°C (aus Ethanol).

IR: 1725 s (C=O), 1250 s, 1050 cm⁻¹ s (C–O). – UV (Cyclohexan): λ_{max} nm (lg ε) = 211 (4.56), 297 (4.26), 363 (3.58). – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 3.42 (s, 6 H, CO₂CH₃), 3.75 (s, 3 H, H₃CO), 6.8 (enges m, 4 H), 6.9–7.7 (m, 8 H).

C₂₃H₂₁NO₅ (391.4) Ber. C 70.58 H 5.41 N 3.58 Gef. C 70.36 H 5.65 N 3.56

2,2'-(4-Methoxyphenyl)imino]bis[α,α-dimethylbenzolz-methanol]: 3.9 g (10 mmol) obigen Diesters setzt man in 25 ml Ether mit 60 mmol etherischer MeLi-Lösung um (s. Synthese von **1a**). Nach der Aufarbeitung erhält man aus 10 ml Ethanol 1.05 g (27%) Dicarbinol als farblose Kristalle. Nochmals aus Ethanol: Schmp. 146–147°C.

UV (Cyclohexan): λ_{max} nm (lg ε) = 204 (4.70), 237 sh (4.00), 289 (4.11). – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 1.37, 1.47 (je s, zusammen 12 H, CH₃), 3.73 (s, 3 H, H₃CO), 4.63 (s breit, 2 H, OH), 6.8 (s, 4 H), 6.7–7.5 (m, 8 H). – Hochtemperatur-¹H-NMR (60 MHz, *o*-Dibrombenzol, OMS): δ = 1.22 (s) und 1.30 (s) bei Normalsondentemp.; Koaleszenz bei 52 ± 3°C, 1.29 (s scharf) bei 100°C.

C₂₅H₂₉NO₃ (391.5) Ber. C 76.70 H 7.47 N 3.58 Gef. C 76.94 H 7.18 N 3.67

Cyclisierung zu **1k**: 1.0 g (2.55 mmol) obigen Dicarbinols wird in 15 ml konz. Phosphorsäure bei Raumtemp. 2 h cyclisiert. Eingießen in Wasser liefert ein Rohprodukt, das aus 30 ml Cyclohexan umkristallisiert wird: 650 mg (72%) farblose Kristalle, Schmp. 153–155°C.

UV (Cyclohexan): λ_{max} nm (lg ε) = 205 (4.70), 236 sh (3.88), 285 sh (4.33), 300 (4.38). (Ethanol): 218 (4.30), 227 sh (4.02), 279 sh (4.38), 301 (4.42). – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 1.20 (s, 6 H, CH₃), 1.89, 1.90 (je s, CH₃, zusammen 6 H), 3.82 (s, 3 H, H₃CO), 6.75 (dd, 1 H, J_o = 8, J_m = 2 Hz), 6.85–7.60 (m, 9 H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 23.05 (q), 32.52 (q), 32.70 (q), 36.73 (s), 36.97 (s),

55.66 (q), 110.51 (d), 111.26 (d), 116.96 (d), 118.39 (d), 121.28 (d), 122.62 (d), 124.21 (d), 126.26 (d), 132.53 (s), 133.38 (s), 133.81 (s), 136.21 (s), 138.40 (s), 139.18 (s), 155.96 (s).

$C_{25}H_{25}NO$ (355.5) Ber. C 84.47 H 7.09 N 3.94 Gef. C 84.46 H 7.36 N 3.94

5,5,9-Trimethyl-9-phenyl-5H,9H-chino[3,2,1-de]acridin (**3a**)

2-[(2-Benzoylphenyl)phenylamino]benzoesäure-methylester (**4**): 15.4 g (50 mmol) 2-Iodbenzophenon ²⁸⁾, 11.4 g (50 mmol) *N*-Phenylanthranilsäure-methylester, 5.0 g (36 mmol) Kaliumcarbonat und 500 mg Naturkupfer C werden bei 170–180°C 30 h miteinander umgesetzt. Übliche Aufarbeitung und Umkristallisation des Rohproduktes aus 120 ml Ethanol ergeben 15.2 g (75%) gelbes, grün fluoreszierendes **4**, Schmp. 129–130°C.

IR: 1730 s (C=O Ester), 1665 cm^{-1} s (C=O Keton). – UV (Cyclohexan): λ_{max} nm (lg ϵ) = 209 (3.94), 240 (3.65), 292.5 (3.57). – ¹H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.33 (s, 3H, CH_3), 6.6–7.65 (m, 18H).

$C_{27}H_{21}NO_3$ (407.5) Ber. C 79.59 H 5.19 N 3.44 Gef. C 79.52 H 5.21 N 3.48

2-[[2-(1-Hydroxy-1-phenylethyl)phenyl]phenylamino]- α,α -dimethylbenzylmethanol (**5**): 4.08 g (10 mmol) Ester **4** in 20 ml Ether werden wie bei Darstellung von **1a** mit 45 mmol MeLi (in Ether) umgesetzt. Nach DC (Chloroform) sind zwei Hauptprodukte vorhanden. Umkristallisation des Rohproduktes aus 300 ml Ethanol/Aceton (1:1) liefert 1.1 g farbloses **5**; nochmals aus Ethanol: Schmp. 209–210°C.

UV (Cyclohexan): λ_{max} nm (lg ϵ) = 210 (4.65), 239 sh (3.89), 284 (4.23). – ¹H-NMR (90 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.11 (s), 1.43 (sh), 1.47 (s), 1.70 (s), 1.81 (s) unterschiedliche Intensitäten, Konformergemisch, 6.4–7.7 (m).

$C_{29}H_{29}NO_2$ (423.6) Ber. C 82.24 H 6.90 N 3.31

Gef. C 82.14 H 7.10 N 3.52 Molmasse Ber. 423.2198 Gef. 423.2202 (MS)

Cyclisierung von 5 zu 3a: Man cyclisiert bei Raumtemp. 4.24 g (10 mmol) **5** in 60 ml konz. Phosphorsäure während 5.5 h. Durch Eingießen in Wasser erhält man 3.4 g hydrophobes Rohprodukt, das am besten mit Prii-Wasser nachgewaschen wird. Im DC (Cyclohexan) sieht man zwei Flecken. Man löst das Rohprodukt in 600 ml heißem Methanol und läßt 1–2 Wochen zugedeckt bei Raumtemp. stehen. Während dieser Zeit scheiden sich feine Kristalle von **3a** „phenyl-äquatorial“ ab. Außerdem lassen sich mit der Pinzette lange Nadeln von **6** herauslesen (s. unten). Nach Wiederholung dieses Verfahrens erhält man 2.6 g (68%) farblose Kristalle von **3a**, welche bei 98°C zusammensintern und bei 102–109°C schmelzen.

¹H-NMR (90 MHz, $CDCl_3$) sofort nach Auflösen: δ = 1.31 und 1.93 (je s, je 3H, CH_3), 6.4–7.7 (m, 16H); 24 h Stehenlassen bei Raumtemp.: δ = 1.18, 1.31, 1.66, 1.86, 1.92 und 2.13 (je s, CH_3), 6.4–7.8 (m, Aromaten).

Äquilibrierungen: ¹H-NMR (90 MHz, *o*-Dibrombenzol, OMS). Meßmethode: **3a** wird in der Kälte in *o*-Dibrombenzol gelöst und die Lösung im 90-MHz-Protonenresonanzspektrometer bei konstanter Temp. gehalten. In kurzen Zeitabschnitten registriert man das Spektrum des Aliphatenbereiches in größtmöglicher Spreizung. Die Spektren werden anschließend auf Papier mit konstantem Flächengewicht durchgezeichnet, die Signale ausgeschnitten und gewogen. Mit den nach dieser Integrationsmethode gewonnenen Werten (es werden nur die deutlich getrennten Signale bei δ (OMS) = 0.89 und 1.09 verwendet) errechnet man (unter Berücksichtigung der Reversibilität) die Geschwindigkeitskonstanten und kinetischen Parameter ²⁹⁾. Da das Konstanthalten der Meßbedingungen des NMR-Spektrometers über längere Perioden nur bis zu einem gewissen Grad möglich ist (Temp.-Konstanz z. B. bestenfalls ± 0.5 –1 K), sind die so ermittelten kinetischen Daten mit größeren Fehlern behaftet.

| Temp. (°C) | 28 | 34.2 | 44.1 | 53.4 | 61.6 |
|-----------------------------------|---------|---------|--------|--------|--------|
| $k \cdot 10^4$ (s ⁻¹) | 0.48794 | 0.83355 | 3.3773 | 8.5711 | 23.643 |

K (gemittelt) = 0.791. Im untersuchten Temperaturbereich zeigte K praktisch keine systematische Temperaturabhängigkeit.

¹H-NMR (nach Äquilibration, Beispiel): δ = 0.89, 1.09, 1.41, 1.52, 1.64 und 1.86 (je s, CH₃).

C₂₅H₂₅N (387.5) Ber. C 89.88 H 6.50 N 3.61 Gef. C 90.07 H 6.68 N 3.89

Daten von 9,10-Dihydro-9,9-dimethyl-10-[2-(1-phenylethenyl)phenyl]acridin (**6**): Ausb. etwa 5 %, Schmp. 106–109 °C (aus Methanol). – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 1.21 (s, 3H, CH₃), 1.76 (s, 3H, CH₃); AB-System (δ_A = 5.12, δ_B = 5.38, J = 1.3 Hz; 2H, CH₂), 6.1–6.3 (m, 2H), 6.6–7.7 (m, 15H).

Hochtemperatur-¹H-NMR (90 MHz, *o*-Dibrombenzol, OMS): δ = 1.02 (s) und 1.53 (s) bei Normalsondentemp.: Koaleszenz bei 82 ± 2 °C; 1.35 (s) bei 133 °C; nach Messung ist **6** unzersetzt.

C₂₆H₂₅N (387.5) Ber. C 89.88 H 6.50 N 3.61 Gef. C 89.90 H 6.68 N 3.64

9-Methyl-9-phenyl-9H-chino[3,2,1-kl]phenothiazin (**3g'**)

2-(Phenothiazin-10-yl)benzophenon (**12**): 3.98 g (20 mmol) Phenothiazin, 6.16 g 2-Iodbenzophenon, 2.2 g (16 mmol) Kaliumcarbonat und 220 mg Naturkupfer C werden wie üblich³⁾ miteinander umgesetzt. Das Rohprodukt gibt aus 300 ml Ethanol/Aceton (2:1) 5.74 g (76%) leuchtend gelbe Kristalle. Nochmals aus Ethanol: Schmp. 195–196 °C.

IR: 1660 cm⁻¹ s (C=O). – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 6.15–6.35 (m, 2H), 6.8–7.8 (m, 15H).

C₂₅H₁₇NOS (379.5) Ber. C 79.13 H 4.52 N 3.69 S 8.45

Gef. C 79.18 H 4.69 N 3.40 S 8.47

α -Methyl-2-(phenothiazin-10-yl)- α -phenylbenzolphmethanol (**13**): 3.8 g (10 mmol) **12** in 20 ml Ether werden wie üblich mit 15 mmol Methylolithium umgesetzt. Das Rohprodukt gibt aus etwa 30 ml Ethanol 3.0 g (76%) farblose Kristalle. Nochmals aus Ethanol: Schmp. 140–141 °C.

¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 1.87 (s, 3H, CH₃), 3.68 (s, 1H, OH, D₂O-Aust.), 5.75–6.30 (m, 2H; 1,9-H), 6.5–7.7 (m, 14H), 7.9–8.15 (m, 1H).

C₂₆H₂₁NOS (395.5) Ber. C 78.95 H 5.35 N 3.54 S 8.11

Gef. C 78.87 H 5.40 N 3.57 S 8.27

Cyclisierung von **13** zu **3g'** bei Raumtemp.: 2.0 g (5 mmol) **13** werden 12 h mit 300 ml konz. Phosphorsäure gerührt. Hydrolyse der hellroten Suspension und anschließende Aufarbeitung liefern einen zähen Rückstand, der in 100 ml Ethanol gelöst wird. Durch Zugabe von Wasser scheiden sich farblose Flocken von 10-[2-(1-Phenylethenyl)phenyl]phenothiazin ab. Aus wenig Methanol 770 mg (41%) strahlige Kristalle, Schmp. 139–141 °C.

¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): AB-System (δ_A = 5.10, δ_B = 5.50, J = 1.2 Hz; 2H, CH₂), 5.9–6.2 (m, 2H), 6.5–7.7 (m, 15H).

C₂₆H₁₉NS (377.5) Ber. C 82.72 H 5.07 N 3.71 S 8.49

Gef. C 82.50 H 5.23 N 3.47 S 8.47

Cyclisierung bei 120 °C: 3.9 g (9.7 mmol) **13** werden bei 120 °C während 2 h in 200 ml Phosphorsäure gerührt. Die Aufarbeitung der weinroten Suspension ergibt 2.9 g (79%) grünliches Rohprodukt, welches im DC (Cyclohexan/Benzol 3:1) zwei Flecken zeigt. Zur schnellen Prüfung auf Äquilibration s. allgemeiner Teil. SC (300 g Kieselgel, d = 3 cm, l = 80 cm, Cyclohexan/Toluol 3:1): Fraktionen 2–4 (je 150 ml) liefern aus Methanol 900 mg farbloses **3g'** „phenyl-äquatorial“.

Schmp. 157–158°C; in Fraktion 5 liegt nach DC ein Gemisch vor; Fraktionen 6–8 liefern aus Methanol 500 mg farblose Kristalle von **3g'** „phenylaxial“, Schmp. 123–124°C.

Daten von 3g' „phenyl-äquatorial“: UV (Chloroform): λ_{\max} nm (lg ϵ) = 245 sh (4.25), 265 (4.39), 302 (4.17). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): δ = 1.66 (s, 3 H, CH_3), 6.3–7.5 (m, 16 H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (20 MHz, CDCl_3): δ = 25.00 (q, CH_3), 45.04 (s, C-9), 118.61 (d), 119.28 (d), 123.25–127.76 (sehr enges m), 133.81 (s), 135.58 (s), 140.88 (s), 141.27 (s), 149.76 (s).

Äquilibrierungen: $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, *o*-Dibrombenzol, OMS). Methodik wie für **3a** (vorstehend).

| Temp. (°C) | 79 | 93.7 | 102.2 | 102.7 | 112.2 | 125.6 |
|-----------------------------|--------|-------|--------|--------|-------|-------|
| $k \cdot 10^4$ (s $^{-1}$) | 0.1834 | 1.022 | 2.8034 | 2.5856 | 5.807 | 22.34 |

K (gemittelt) = 0.931.

$^1\text{H-NMR}$ (nach Äquilibrierung): δ = 1.38, 1.75 (je s, je 3 H, CH_3).

$\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{NS}$ (377.5) Ber. C 82.72 H 5.07 N 3.71 S 8.49
Gef. C 82.44 H 5.28 N 3.46 S 8.32

Daten von 3g' „phenyl-axial“: UV (Chloroform): λ_{\max} nm (lg ϵ) = 244 sh (4.18), 264 (4.29), 296 (4.14). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): δ = 2.07 (s, 3 H, CH_3), 6.3–7.7 (m, 16 H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (20 MHz, CDCl_3): δ = 30.75 (q, CH_3), 46.80 (s, C-9), 118.58 (d), 119.38 (d), 123.30–133.25 (schlecht differenziertes m), 136.37 (s), 138.41 (s), 143.13 (s), 145.94 (s).

$\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{NS}$ (377.5) Ber. C 82.72 H 5.07 N 3.71 S 8.49
Gef. C 82.60 H 5.17 N 3.54 S 8.67

Synthese der Verbindungen **3b–g**

2-(Phenylamino)benzoesäure-methylester: Aus 30 g (0.2 mol) Anthranilsäure-methylester, 40.8 g (0.2 mol) Iodbenzol, 21 g (0.15 mol) Kaliumcarbonat und 2 g Naturkupfer C erhält man wie üblich³⁾ 29.9 g (66%) derbe, gelbliche Kristalle vom Schmp. 54–56°C (aus Ethanol) (Lit.³⁰⁾ 58–59°C). – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4): δ = 3.84 (s, 3 H, CH_3), 6.5–7.4 (m, 8 H), 7.88 (dt, 1 H, $J_o = 8$, $J_m, J_m \approx 1$ Hz), 9.51 (s breit, 1 H, NH).

α, α -Dimethyl-2-(phenylamino)benzolphosphorsäuremethylester: 2.3 g (10 mmol) obigen Esters liefern mit 40 mmol etherischem Methylolithium 1.91 g (84%) nicht kristallisierbares Produkt, das ungereinigt weiterverarbeitet wird. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.61 (s, 6 H, CH_3), 6.7–7.5 (m).

9,10-Dihydro-9,9-dimethylacridin (7): Man cyclisiert 1.91 g (8.4 mmol) obigen Rohprodukts wie üblich mit Phosphorsäure bei Raumtemp., löst das Reaktionsprodukt in heißem Methanol und filtriert von einem weißen Rückstand (Schmp. >250°C) ab. Durch Ausfällen mit Wasser erhält man 1.35 g (80%) farbloses **7** vom Schmp. 120–126°C (Lit.³¹⁾ 125–126°C). **7** kann auch aus Diphenylamin und Aceton im Autoklaven hergestellt werden³¹⁾.

IR: 3370 cm^{-1} m (NH). – UV ((Cyclohexan): λ_{\max} nm (lg ϵ) = 215 (4.31), 281 (4.25). (Ethanol): 218 (4.18), 288 (4.28). – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): δ = 1.56 (s, 6 H, CH_3), 6.06 (s, breit, 1 H, NH), 6.63 (dd, 2 H, $J_o = 7$, $J_m = 2$ Hz), 6.97 (td, 4 H; $J_o, J_o' = 7$, $J_m = 2$ Hz), 7.34 (dd, 2 H, $J_o = 7$, $J_m = 2$ Hz). – $^{13}\text{C-NMR}$ (20 MHz, CDCl_3): δ = 30.57 (q), 36.13 (s), 113.44 (d), 120.58 (d), 125.46 (d), 126.65 (d), 129.11 (s), 138.42 (s).

2-(9,10-Dihydro-9,9-dimethyl-10-acridinyl)benzoesäure-methylester (8): 2.1 g (10 mmol) **7**, 2.62 g 2-Iodbenzoesäure-methylester, 1.5 g (10.8 mmol) Kaliumcarbonat und 150 mg Naturkupfer C werden wie üblich³⁾ miteinander umgesetzt. Aus 250 ml Methanol/Aceton (3:1): 1.8 g (52%) hellbraune Plättchen vom Schmp. 158–161°C. SC (100 g Kieselgel, $d = 2.5$ cm, $l = 50$ cm, Chloroform): blaßgelbes **8**, Schmp. 164–167°C.

IR: 1720 cm^{-1} s (C=O). – UV (Cyclohexan): λ_{max} nm (lg ϵ) = 205 (4.77), 282 (4.29). – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): δ = 1.70 (s, 6H, CH_3), 3.51 (s, 3H, CO_2CH_3), 6.04 (m, 2H), 6.75–7.9 (m, 9H), 8.14 (dd, 1H, $J_o = 7$, $J_m = 2$ Hz).

$\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{NO}_2$ (343.4) Ber. C 80.44 H 6.16 N 4.08 Gef. C 80.63 H 6.18 N 4.05

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Cyclisierung von Estern oder tertiären Alkoholen mit Polyphosphorsäure (PPS): 5 mmol der zu cyclisierenden Verbindung werden in 50 g PPS eingetragen. Man erhitzt mit dem Ölbad unter Rühren auf 160°C Innentemp. Wenn mit DC kein Ausgangsprodukt mehr nachzuweisen ist (nach 2–3 h), läßt man auf 90°C abkühlen und gießt dann das meist intensiv farbige Reaktionsgemisch unter Rühren in 200 ml Eiswasser. Der flockige Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet. Bei kleineren Ansätzen kann man auch die hydrolysierte Reaktionsmischung mehrmals mit Chloroform ausschütteln und das Lösungsmittel abrotieren. Das so erhaltene Rohprodukt wird durch Umkristallisation oder SC gereinigt.

9,9-Dimethyl-5H,9H-chino[3,2,1-de]acridin-5-on (3b): Man setzt 1.7 g (5 mmol) **8** nach der allgemeinen Vorschrift mit PPS um. SC (80 g Kieselgel, $d = 2$ cm, $l = 50$ cm, Chloroform) liefert in den Fraktionen 4–11 (je 40 ml) insgesamt 600 mg (38%) **3b** in Form zitronengelber, stark grün fluoreszierender Kristalle. Aus Ethanol Schmp. $190 - 192^\circ\text{C}$.

IR: 1650 cm^{-1} s (C=O). – UV (Cyclohexan): λ_{max} nm (lg ϵ) = 201 (4.57), 229 (4.23), 256 (4.54), 293 sh (3.99), 303 (3.96), 377 sh (3.97), 398 (4.04). (Ethanol): 210 (4.16), 231 (4.33), 261 (4.67), 405 (4.06). (Schwefelsäure): 200 (4.47), 232 sh (4.19), 272 (4.69), 348 (3.98), 454 (3.93). – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): δ = 1.33 (s, 3H, CH_3), 1.97 (s, 3H, CH_3), 7.1–7.8 (m, 8H), 8.00 (dd verbreitert, 1H, $J_o = 8$, $J_m \approx 1.5$ Hz; 1-H), 8.30, 8.48 (je dd, je 1H, $J_o = 8$, $J_m = 1.8$ Hz; 4,6-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (20 MHz, CDCl_3): δ = 23.04 (q), 31.09 (q), 37.04 (s), 119.44 (d), 119.83 (d), 123.30 (d), 123.41 (d), 124.47 (d), 125.34 (d), 125.53 (s), 126.29 (d), 127.54 (d), 132.28 (d), 135.35 (s), 137.32 (s), 137.52 (s), 140.26 (s), 179.25 (s). – MS (70 eV): m/e [$m/2e$] (rel. Int., %) = 311 (28) [155.5 (5)], 296 (100) [148 (6)], 295 (4) [147.5 (8)], 294 (4) [147 (2)], 267 (5) [133.5 (5)], 266 (3) [133 (2)], 265 (4) [132.5 (7)]. – Hochtemperatur- $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, *o*-Dibrombenzol, OMS): δ = 1.03 (s) und 1.62 (s) bei 41°C ; 1.09 (s) und 1.64 (s) bei 100°C ; Koaleszenz bei $116 \pm 1^\circ\text{C}$; 1.38 (s) bei 130°C ; 1.41 (s scharf) bei 150°C ; nach der Messung ist **3b** unzersetzt. (90 MHz, konz. Phosphorsäure, Methansulfonsäure): δ = –1.40 (s breit) und –2.26 (s breit) bei 59°C ; Koaleszenz bei $112.4 \pm 2^\circ\text{C}$; nach der Messung ist **3b** unzersetzt. (90 MHz, D_2SO_4 , Methansulfonsäure): δ = –2.08 (s), –1.89 (s), –1.35 (s) und –1.15 (s) bei Normalsondentemp.; Signale 1 und 3 werden kleiner bei 40°C ; –1.89 (s) und –1.15 (s) bei 90°C ; Koaleszenz bei $112.9 \pm 2^\circ\text{C}$; –1.88 (s) und –1.15 (s) nach der Messung.

$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{NO}$ (311.4) Ber. C 84.86 H 5.50 N 4.50 Gef. C 84.94 H 5.73 N 4.37

5,5-Dimethyl-9-oxo-5H,9H-chino[3,2,1-de]acridin-3-sulfonsäure (3b-3-SO₃H): Die folgenden Reaktionsbedingungen entsprechen denen der Hochtemperatur- $^1\text{H-NMR}$ -Messung von **3b** in D_2SO_4 . Man rührt eine Lösung von 1.05 g (3.37 mmol) **3b** in 25 ml konz. Schwefelsäure unter Feuchtigkeitsausschluß 5 h bei 100°C . Nach Abkühlen gießt man auf wenig Eis, saugt den Niederschlag ab und wäscht mit wenig Wasser nach. Die entstandene Sulfonsäure ist mit gelber Farbe in Wasser löslich. Zur azeotropen Trocknung erhitzt man das Rohprodukt mit 150 ml Toluol an einem Wasserabscheider zum Rückfluß und rotiert anschließend das Toluol ab.

Zur Derivatisierung erhitzt man **3b-3-SO₃H** zunächst unter Feuchtigkeitsausschluß mit 2 g Phosphorpentachlorid 30 min auf 120°C , versetzt nach Abkühlen mit 20 ml Benzol, erhitzt zum Rückfluß und filtriert die abgekühlte Mischung durch ein Faltenfilter. Man rotiert Benzol und POCl_3 ab und erhält so rohes **3b-3-SO₂Cl**. Man erhitzt einige min mit 20 ml konz. Ammoniak zum Sieden, verdünnt mit Wasser und saugt ab. Durch Umfällen mit Wasser aus Dimethylformamid erhält man 300 mg grünliches **3b-3-SO₂NH₂**, Schmp. $310 - 315^\circ\text{C}$.

Herstellung von 3b-3-SO₂NH₂ auf anderem Wege: Man löst 0.5 g (1.6 mmol) **3b** in 10 ml trockenem Chloroform und tropft unter Eiskühlung 3 ml Chlorsulfonsäure zu. Man läßt 20 min bei Raumtemp. stehen, gießt vorsichtig auf 30 g Eis, trennt die organische Schicht ab, schüttelt zweimal mit Chloroform aus, wäscht die organischen Phasen mit Wasser und rotiert ab. Das sternförmig kristallisierende grüne Produkt wird wie oben ins Sulfonamid übergeführt: 500 mg (80%) grünliche Kristalle, die sich in Chloroform etwas mit intensiv blauer Fluoreszenz lösen (Mischprobe, IR-Vergleich).

IR: 3260 m (NH), 1660 cm⁻¹ s (C=O). — ¹H-NMR (60 MHz, [D₆]DMSO): δ = 1.33, 2.04 (je s, je 3 H, CH₃), 3.35 (s, 2 H, NH₂, D₂O-Aust.), 7.3–8.4 (m, 10 H, Aromaten-H).

C₂₂H₁₈N₂O₃S (390.5) Ber. C 67.67 H 4.65 N 7.17 S 8.21
Gef. C 66.16 H 4.70 N 6.87 S 8.06

9,9-Dimethyl-5H,9H-chino[3,2,1-de]acridin-5-thion (3c): Man erhitzt 930 mg (3 mmol) **3b**, 3.0 g Phosphorpentasulfid und 25 ml wasserfreies Benzol 5 h unter Feuchtigkeitsausschluß zum Rückfluß³²). Dann filtriert man die übelriechende braune Mischung vom festen Rückstand ab, rotiert ein und erhält so einen zähen tiefroten Teer. Aus 40 ml Ethanol/Aceton kristallisieren 800 mg (82%) blutrote Plättchen. Nochmals aus Ethanol: Schmp. 182–184°C.

IR: 1220 cm⁻¹ s (C=S). — UV (Cyclohexan): λ_{max} nm (lg ε) = 209 (4.37), 249 (4.38), 293 (4.23), 306 sh (4.16), 340 sh (3.44), 470 sh (4.11), 4.86 (4.19). (Ethanol): 208 (4.45), 232 (4.19), 252 (4.41), 262 sh (4.32), 293 (4.19), 420 sh (3.54), 492 (4.08). — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 1.35, 1.99 (je s, je 3 H, CH₃), 7.1–8.1 (m, 9H), 8.7, 8.9 (je dd, je 1 H, J_m = 2, J_o = 8 Hz; 4,6-H). — ¹³C-NMR (20 MHz, CDCl₃): δ = 23.04 (q), 31.56 (q), 37.00 (s), 119.56 (d), 120.38 (d), 124.26 (d), 124.42 (d), 125.86 (d), 126.34 (d), 127.50 (d), 130.30 (d), 132.21 (d), 132.36 (?), 134.26 (s), 134.72 (s), 135.12 (s), 137.59 (s). — Hochtemperatur-¹H-NMR (90 MHz, *o*-Dibrombenzol, OMS): δ = 1.00 (s) und 1.58 (s) bei Normalsondentemp.; Koaleszenz bei 142.5 ± 2°C; nach der Messung ist **3c** unzersetzt.

C₂₂H₁₇NS (327.4) Ber. C 80.70 H 5.23 N 4.28 S 9.79
Gef. C 80.46 H 5.17 N 4.04 S 9.53

5,5-Dimethyl-5H,9H-chino[3,2,1-de]acridin (3d): Zu einer Lösung von 150 mg Lithiumalanat in 3 ml wasserfreiem Ether tropft man unter Rühren eine Lösung von 540 mg Aluminiumchlorid in 8 ml Ether, wobei sich mäßiger Rückfluß entwickelt³³). Die Lösung von 930 mg (3 mmol) **3b** in 15 ml wasserfreiem THF wird zu dieser Mischung getropft, wobei Entfärbung eintritt. Nach der leicht exothermen Reaktion rührt man noch weitere 2 h bei Raumtemp., hydrolysiert vorsichtig mit Wasser und löst den Niederschlag mit verd. Salzsäure. Nach Ausethern, Trocknen mit Natriumsulfat und Abrotieren verbleibt ein farbloser Rückstand, der aus Cyclohexan umkristallisiert wird: 650 mg (73%). Die farblosen Kristalle von **3d** verfärben sich an der Luft. Nochmals aus Cyclohexan: Schmp. 95–98°C.

¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 1.17, 1.86 (je s, je 3 H, CH₃), AB-System (δ_A = 3.85, δ_B = 4.02, J = 17.6 Hz; 2H, CH₂), 6.9–7.6 (m, 11H).

C₂₂H₁₉N (297.4) Ber. C 88.85 H 6.44 N 4.71 Gef. C 88.58 H 6.46 N 4.96

5,5-Dimethyl-9-phenyl-5H-chino[3,2,1-de]acridinium-Salze (9c)³⁴

9,9-Dimethyl-5-phenyl-5H,9H-chino[3,2,1-de]acridin-5-ol: Aus 900 mg (37 mmol) Magnesiumspänen und 6.0 g (37 mmol) Brombenzol stellt man in 300 ml Ether die Grignard-Verbindung her. Zu dieser Mischung gibt man im Verlauf 1 h 6.9 g (22.2 mmol) feinpulverisiertes **3b**, das sich nach der Zugabe alsbald entfärbt. Nun erhitzt man 2 h zum Rückfluß und destilliert anschließend das Lösungsmittel i. Vak. ab. Die Hydrolyse mit wenig Eis ist sehr exotherm. Nach Zugabe von konz. Salzsäure erhält man eine leuchtend rote Lösung des Acridiniumchlorids, die man von rotbraunem schmierigem Rückstand abfiltriert. Bei der Neutralisation mit konz. Ammoniak flockt ein farbloser Niederschlag des Acridanols aus, der abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet wird.

Aus wenig Methanol, wobei man längeres Erhitzen vermeidet (Bildung des Methylethers!): 6.2 g (72%) farblose Kristalle vom Schmp. 173–174°C. — $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.25, 1.92$ (je s, je 3H, CH_3), 2.74 (s, 1H, OH, D_2O -Austausch), 6.9–8.1 (m, 16H).

$\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{NO}$ (389.5) Ber. C 86.34 H 5.95 N 3.60 Gef. C 86.18 H 5.90 N 3.28

Acridiniumiodid 9c · I: Man löst 1.17 g (3mmol) obigen Acridanols unter Erhitzen in 250 ml 2N HCl und filtriert die rote Lösung von Unlöslichem ab. Durch Zugabe von 50 ml gesättigter Kaliumiodidlösung bildet sich ein weinroter Niederschlag, dessen Ausfällung durch Abkühlen vervollständig wird. Man saugt ab, wäscht mit wenig Wasser und erhält nach Trocknen aus verd. Essigsäure 760 mg rotes Pulver vom Schmp. 196–197°C. Dieses ist in organischen Lösungsmitteln mit tieferer Farbe löslich, durch Alkalien wird es zum Ausgangsacridanol zurückverwandelt.

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.52, 2.17$ (je s, je 3H, CH_3), 7.3–9.0 (m, 15H), 8.85 (d, 1H, $J = 8.7$ Hz; 13-H). — Hochtemperatur- $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, *o*-Dibrombenzol, OMS): $\delta = 1.14$ (s) und 1.72 (s) bei Normalsondentemp.; Koaleszenz bei $110.5 \pm 2^\circ\text{C}$; scharfes s bei 143°C ; nach der Messung ist **9c · I** unzersetzt.

Leider ließ sich **9c** nicht analysenrein gewinnen. Die roten Fällungen entsprechen nach der Analyse ungefähr einem Addukt aus **9c · I** mit I_2 .

$\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{IN} \cdot \text{I}_2$ (753.2) Ber. C 44.65 H 2.94 I 50.55 N 1.86
Gef. C 46.58 H 3.27 I 46.57 N 1.97

5-Ethyl-9,9-dimethyl-5H,9H-chino[3,2,1-de]phenazin (**3e**)

5-Acetyl-5,10-dihydrophenazin: Herstellung durch reduktive Acylierung von Phenazin mit Zink und Acetanhydrid³⁵, farblose Kristalle, Schmp. 254–258°C. — IR: 3510 s (NH), 1660 cm^{-1} s (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, [D_6]DMSO): $\delta = 2.17$ (s, 3H, CH_3CO), 6.9–7.7 (m, 8H), 9.15 (s, 1H, NH, D_2O -Aust.).

2-(10-Acetyl-5,10-dihydro-5-phenaziny)lbenzoesäure-methylester: 11.2 g (50 mmol) 5-Acetyl-5,10-dihydrophenazin setzt man bei 140°C mit 15.0 g (60 mmol) 2-Iodbenzoesäure-methylester, 5.0 g (36 mmol) Kaliumcarbonat und 500 mg Naturkupfer C unter Schutzgas miteinander um. DC (Essigester) zeigt vier Flecken. Nach SC (630 g Kieselgel, $d = 6$ cm, $l = 45$ cm, Chloroform/Essigester 7:1): Fraktionen 9–23 (je 100 ml) ergeben 9.9 g (54%) hellgelbe Kristalle. Aus Ethanol Schmp. 165–166°C.

IR: 1730 s (COOR), 1680 cm^{-1} s (R–CO–N). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.24$ (s, 3H, CH_3CO), 3.52 (s, 3H, CO_2CH_3), 6.18–6.45 (m, 2H, 4,6-H), 6.8–7.95 (m, 9H), 8.15 (dd, 1H, $J_m = 2$ Hz, $J_o = 7$ Hz).

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$ (358.4) Ber. C 73.73 H 5.06 N 7.82 Gef. C 73.53 H 5.20 N 7.88

2-(10-Ethyl-5,10-dihydro-5-phenaziny)lbenzoesäure-methylester (10a**)**: Zu 10.4 ml einer 0.96 M Lösung von Diboran in THF (10 mmol, bezogen auf BH_3)³⁶ unter Stickstoff tropft man unter Eiskühlung und Rühren 1.8 g (5 mmol) obigen Acetylderivats in 10 ml wasserfreiem THF³⁷. Die dunkelbraune Mischung wird 1 h zum Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen gibt man zur nun tieforangen Lösung 5 ml methanol. Salzsäure und erhitzt eine weitere h zum Rückfluß (stürmische Gasentwicklung, Farbumschlag nach grün). Man zieht das Lösungsmittel i. Vak. ab, nimmt den klebrigen dunklen Rückstand in Chloroform auf und schüttelt nacheinander mit 40proz. Natronlauge, Hydrogensulfatlauge und verd. Essigsäure aus. SC (200 g Kieselgel, $d = 3$ cm, $l = 50$ cm, Chloroform) liefert aus Fraktionen 4–12 (je 60 ml) 700 mg (40%) **10a** in Form orangefarbener Kristalle. Aus Methanol Schmp. 148–149°C.

IR: 1715 cm^{-1} s (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.27$ (t, $J = 7.3$ Hz; 3H), ≈ 3.5 (m sehr breit, 2H), 3.78 (s, 3H, CO_2CH_3), 5.3–5.6 (m breit, 2H), 6.1–6.8 (m breit, 6H), 7.36

(dd, 1H, $J_o = 7.5$, $J_m = 2.2$ Hz), 7.63 (td, 2H, $J_o = 7.5$, $J_m = 2.2$ Hz), 8.14 (dd, 1H, $J_o = 7.5$, $J_m = 2$ Hz). (Die Verbreiterungen sind wohl durch Radikalspuren bedingt).

$C_{22}H_{20}N_2O_2$ (344.4) Ber. C 76.72 H 5.85 N 8.13

Gef. C 76.48 H 5.90 N 8.07 Molmasse Ber. 344.1525 Gef. 344.1533 (MS)

2-(10-Ethyl-5,10-dihydro-5-phenaziny)- α,α -dimethylbenzylmethanol (**11a**): 520 mg (1.5 mmol) **10a** setzt man in 10 ml Ether mit 5 mmol ether. MeLi-Lösung um. Man kristallisiert das Rohprodukt aus 10 ml Ethanol um und erhält so 430 mg (83%) gelbliche Plättchen. Nochmals aus Ethanol: Schmp. 175–177°C.

1H -NMR (60 MHz, CCl_4): $\delta = 1.33$ (t, $J = 6.5$ Hz), 1.53 (s, CH_3) (zusammen 9H), 2.56 (s, 1H, OH, D_2O -Austausch), 3.72 (m breit, 2H), 5.45–5.8 (m breit, 2H), 6.2–7.0 (m breit, 6H), 7.3–7.8 (m breit, 3H), 7.9–8.2 (m breit, 1H) (Verbreiterungen durch Radikalspuren!).

$C_{23}H_{24}N_2O$ (344.5) Ber. C 80.20 H 7.02 N 8.13 Gef. C 80.09 H 7.21 N 7.93

Cyclisierung von **11a** zu **3e**: 1.72 g (5 mmol) **11a** in konz. Phosphorsäure ergeben eine homogene grüne Lösung. Aufarbeitung nach 2 h wie üblich. SC (150 g Aluminiumoxid neutral, $d = 2$ cm, $l = 60$ cm, Cyclohexan, ohne Fraktionierung) und anschließend Kristallisation aus 50 ml Methanol liefern 450 mg (28%) farbloses **3e**. Schmp. 138–140°C.

UV (Cyclohexan): λ_{max} nm ($lg \epsilon$) = 212 (4.42), 235 (4.07), 260 (5.67), 291 (4.06), 336 (4.06). (Ethanol): 212 (4.46), 259 (4.67), 283 (4.08), 336 (4.08). – 1H -NMR (60 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.18$ (s, CH_3), 1.30 (t, $J = 7$ Hz) (zusammen 6H), 1.80 (s, 3H, CH_3), CH_2CH_3 -Signal ist nicht zu erkennen! 6.2–7.9 (m verwaschen, 11H). (90 MHz, Entkopplungsexperiment, CCl_4): $\delta = 1.17$ (s), 1.29 (t), 1.77 (s), 3.65 (m, breit), 6.1–7.7 (m); Einstrahlen bei $\delta = 3.65 \rightarrow 1.29$ (s). – Hochtemperatur- 1H -NMR (60 MHz, *o*-Dibrombenzol, OMS): $\delta = 0.99$ (s + t) und 1.60 (s) bei Normalsondentemp.; Koaleszenz bei $142 \pm 5^\circ C$; 1.31 (s) und 1.05 (t, $J = 7$ Hz) bei $161^\circ C$; nach der Messung sind die Signale etwas verbreitert. (90 MHz, Entkopplungsexperiment, *o*-Dibrombenzol, OMS): $\delta = 0.93$ (s) und 1.52 (s) bei Normalsondentemp.; Koaleszenz bei $140.5 \pm 5^\circ C$. – MS: m/e [$m/2e$] (rel. Int., %) = 326 (100 [163 (3)]), 311 (90) [155.5 (11)], 297 (17) [148.5 (1)], 283 (15) [141.5 (4)], 282 (62) [141 (4)], 281 (30) [140.5 (2)].

$C_{23}H_{22}N_2$ (326.4) Ber. C 84.63 H 6.79 N 8.58 Gef. C 84.70 H 7.05 N 8.37

9,9-Dimethyl-9H-chinof[3,2,1-kl]phenoxazin (**3f**)

2-(10-Phenoxaziny)benzoesäure-methylester (**10b**): 5.75 g (31.4 mmol) Phenoxazin³⁸, 11.2 g (46 mmol) 2-Iodbenzoesäure-methylester, 3.5 g (25 mmol) Kaliumcarbonat und 350 mg Naturkupfer C werden bei 170–180°C 10 h miteinander umgesetzt. Rohprodukt aus wenig Ethanol: 8.92 g (90%) gelbes **10b**. Nochmals aus Ethanol: Schmp. 114–115°C. – IR: 1740 cm^{-1} (C=O). – 1H -NMR (60 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 3.70$ (s, 3H, CH_3), 5.65–5.90 (m, 2H; 1,8-H), 6.35–6.70 (m, 6H), 7.37 (dd, 1H, $J_m = 2.3$, $J_o = 7$ Hz), 7.64 (td, 2H, J_o , $J_{o'}$ = 7, $J_m = 2$ Hz), 8.13 (dd, 1H, $J_m = 2.3$, $J_o = 7$ Hz).

$C_{20}H_{15}NO_3$ (317.3) Ber. C 75.70 H 4.76 N 4.41 Gef. C 75.53 H 4.81 N 4.49

α,α -Dimethyl-2-(10-phenoxaziny)benzylmethanol (**11b**): 1.52 g (5 mmol) **10b** werden in 10 ml Ether mit 15 mmol ether. MeLi umgesetzt. Nach Auftauen fluoresziert die Reaktionsmischung intensiv grün. Das Rohprodukt der Hydrolyse wird in 30 ml Methanol gelöst und mit Wasser ausgefällt: 1.1 g (69%) farbloses **11b**. Aus Methanol Schmp. 125–127°C. – 1H -NMR (60 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.56$ (s, 6H, CH_3), 2.79 (s, 1H, OH, D_2O -Aust.), 5.75–6.06 (m, 2H), 6.5–6.9 (m, 6H), 7.1–7.6 (m, 3H), 7.7–8.0 (m, 1H).

$C_{21}H_{19}NO_2$ (317.4) Ber. C 79.47 H 6.03 N 4.41 Gef. C 79.57 H 6.29 N 4.34

Cyclisierung von **11b** zu **3f**: 3.17 g (10 mmol) **11b** cyclisiert man bei 100°C in 100 ml konz. Phosphorsäure. Nach Hydrolyse der violetten Suspension löst man das Rohprodukt in wenig heißem

Methanol und fällt mit Wasser aus: 2.04 g (68%) farblose Flocken. Nochmals aus Methanol: Schmp. 99–100°C.

UV (Cyclohexan): λ_{\max} nm (lg ϵ) = 215 (4.37), 243 sh (4.35), 247.5 (4.39), 278 (4.14), 310 (4.08), 337 sh (3.84). (Ethanol): 210 (4.47), 241 sh (4.30), 246 (4.31), 277 (4.05), 309 (4.00), 334 sh (3.80). – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): δ = 1.22, 1.81 (je s breit, je 3 H, CH_3), 6.6–7.8 (m, 11 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (20 MHz, CDCl_3): δ = 23.16 (q breit), 31.08 (q breit), 36.60 (s), 113.06 (d), 114.10 (d), 117.29 (d), 118.04 (d), 122.85 (d), 123.33 (d), 123.58 (?), 123.78 (d), 124.44 (d), 126.16 (d), 128.51 (s), 129.9 (s), 133.79 (s), 135.24 (s), 137.75 (s), 146.39 (s), 148.14 (s). – Hochtemperatur- $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, *o*-Dibrombenzol, OMS): δ = 0.92 (s) und 1.52 (s) bei Normalsondentemp.; Koaleszenz bei $50 \pm 2^\circ\text{C}$; 1.27 (s) bei 100°C ; nach der Messung ist **3f** unzersetzt. (90 MHz, *o*-Dibrombenzol, OMS): δ = 0.90 (s) und 1.49 (s) bei 13°C ; Koaleszenz bei $57 \pm 2^\circ\text{C}$; 1.28 (s) bei 127°C .

$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{NO}$ (299.4) Ber. C 84.25 H 5.72 N 4.68 Gef. C 84.13 H 5.99 N 4.81

9,9-Dimethyl-9H-chinof[3,2,1-kl]phenothiazin (**3g**)

2-(10-Phenothiazinyl)benzoesäure-methylester (**10c**): 10.0 g (50 mmol) Phenothiazin, 12.2 g (50 mmol) 2-Iodbenzoesäure-methylester, 5.0 g (36 mmol) Kaliumcarbonat und 500 mg Naturkupfer C werden 5 h wie üblich umgesetzt. Das Rohprodukt wird aus Methanol umkristallisiert: 12.4 g (74%) gelbes **10c**, Schmp. 140–141°C (Lit.³⁹ 143–144°C). – IR: 1720 cm^{-1} s (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): δ = 3.72 (s, 3 H, CH_3), 5.8–6.2 (m, 2H), 6.6–7.1 (m, 6H), 7.3–7.9 (m, 3H), 8.15 (dd, 1H, $J_o = 7.5$, $J_m = 2$ Hz).

α,α -Dimethyl-2-(10-phenothiazinyl)benzolphmethanol (**11c**)

a) Mit Methylolithium: Man setzt 3.3 g (10 mmol) **10c** in 20 ml Ether mit 30 mmol ether. Methylolithium-Lösung um. Umkristallisieren des Rohprodukts aus 30 ml Ethanol liefert 2.55 g (77%) farbloses **11c**.

b) Mit Methylmagnesiumiodid: Man setzt 8.92 g (26.8 mmol) **10c** mit 70 mmol Grignard-Reagenz in 100 ml Ether um und arbeitet wie üblich auf. Aus Cyclohexan 7.7 g (86%) farbloses **11c**. Nochmals aus Cyclohexan: Schmp. 150–151°C.

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): δ = 1.51 (s, 6H, CH_3), 3.01 (s, 1H, OH, D_2O -Austausch), 6.15 bis 6.42 (m, 2H), 6.7–7.6 (m, 9H), 7.74–8.02 (m, 1H).

$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NOS}$ (333.4) Ber. C 75.64 H 5.74 N 4.20 S 9.62
Gef. C 75.43 H 5.87 N 3.93 S 9.52

Cyclisierung von **11c** zu **3g**: 3.33 g (10 mmol) **11c** setzt man bei 120°C mit 250 ml konz. Phosphorsäure um. Das Rohprodukt der Cyclisierung wird aus 300 ml Ethanol umkristallisiert: 2.04 g (65%) farbloses **3g**. Nochmals aus Ethanol: Schmp. 159–161°C.

UV (Cyclohexan): λ_{\max} nm (lg ϵ) = 212 (4.47), 240 sh (4.11), 255 sh (4.34), 264 (4.52), 294 (4.21), 310 sh (4.01). (Ethanol): 209 (4.56), 239 sh (4.15), 262.5 (4.54), 286 (4.23). – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): δ = 1.20, 1.86 (je s, je 3 H, CH_3), 6.9–7.6 (m, 11 H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (20 MHz, CDCl_3): δ = 22.73 (q), 33.21 (q), 36.59 (s), 118.70 (d), 119.32 (d), 122.00 (d), 123.73 (?), 123.96 (d), 124.09 (d), 124.48 (d), 126.39 (s), 127.30 (s), 128.11 (d), 135.54 (s), 137.48 (s), 139.30 (s), 142.66 (s). – Hochtemperatur- $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, *o*-Dibrombenzol, OMS): δ = 0.86 (s) und 1.51 (s) bei Normalsondentemp.; Signale bleiben unverändert scharf bis 153°C ; nach der Messung ist **11c** unzersetzt.

$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{NS}$ (315.4) Ber. C 79.96 H 5.43 N 4.44 S 10.16
Gef. C 80.17 H 5.70 N 4.22 S 9.99

8,8-Dimethyl-8H-indolo[3,2,1-de]acridin (**14**)

2-(9-Carbazolyl)- α,α -dimethylbenzolphmethanol: Zur Grignard-Lösung aus 1.44 g (60 mmol) Magnesiumspänen, 8.6 g (60 mmol) Methyljodid und 30 ml Ether tropft man unter Eiskühlung eine Suspension von 6.0 g (20 mmol) fein zerriebenem 2-(9-Carbazolyl)benzoesäure-methylester

in 20 ml Ether. Dann rührt man noch 1 h bei Raumtemp. und erhitzt anschließend 2 h zum Rückfluß. Nach Abkühlen hydrolysiert man vorsichtig mit Eis und fügt so lange festes Ammoniumchlorid zu, bis zwei klare Phasen entstanden sind. Nach Abtrennen der ether. Schicht wird die wäbr. Phase dreimal mit Methylenchlorid ausgeschüttelt; die organischen Phasen werden vereinigt, über Natriumsulfat getrocknet und einrotiert. Aus wenig Ethanol 3.72 g (62%) farblose Kristalle. Nochmals aus Ethanol: Schmp. 107–108°C.

¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 1.34 (s, 6H, CH₃), 3.43 (s, 1H, OH), 6.87–7.16 (m, 3H), 7.20–7.70 (m, 6H), 7.88–8.26 (m, 3H).

C₂₁H₁₉NO (301.4) Ber. C 83.69 H 6.35 N 4.65 Gef. C 83.81 H 6.61 N 4.59

Cyclisierung zu 14: 3.0 g (10 mmol) obigen Carbinols werden bei 100°C mit Phosphorsäure cyclisiert. Die entstehende Suspension ist orangefarben. Das Rohprodukt wird aus Ethanol umkristallisiert: 2.4 g (84%) farblose Kristalle. Nochmals aus Ethanol: Schmp. 150–151°C.

UV (Cyclohexan): λ_{max} nm (lg ε) = 212 (4.63), 250 (4.72), 287 sh (4.41), 294 (4.48), 339 (3.81), 356 (3.89). (Ethanol): 212 (4.58), 249 (4.66), 286 sh (4.36), 340 (3.73), 352 (3.76). – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 1.70 (s, 6H, CH₃), 6.9–8.2 (m, 11H). – ¹³C-NMR (20 MHz, CDCl₃): δ = 32.52 (q), 36.79 (s), 113.63 (d), 113.94 (d), 117.40 (d), 120.77 (d), 121.01 (d), 121.56 (d), 121.99 (?), 122.38 (d), 123.21 (d), 126.27 (d), 127.06 (d), 127.25 (d), 129.49(s), 134.43 (s), 136.10 (s), 138.29 (s). – Tieftemperatur-¹H-NMR (80 MHz, CD₂Cl₂/CCl₃F 1:1): δ = 1.73 (s scharf, CH₃) bei –83°C.

C₂₁H₁₇N (283.4) Ber. C 89.01 H 6.05 N 4.94 Gef. C 88.65 H 6.42 N 4.98

3,7,11-Trinitro-5H,9H-chino[3,2,1-de]acridin-5,9-dion (2b): Zu 3.0 g (10 mmol) Diketon **2a** in 50 ml konz. Schwefelsäure wird während 15 min bei 25–30°C eine Mischung von 1.5 ml konz. Salpetersäure und 10 ml konz. Schwefelsäure getropft. Nun wird 2 h gerührt, wobei die Temp. auf 70°C ansteigt. Nach beendeter Reaktion wird auf 300 g Eis gegossen, der entstandene gelbe Niederschlag abgesaugt, neutral gewaschen und getrocknet: 2.8 g (65%) gelbes Rohprodukt, unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Man reinigt durch dreitägiges Extrahieren mit Aceton im Soxhlet-Extraktor und anschließendes Umkristallisieren aus 1,2-Dichlorbenzol und erhält so einen gelben Feststoff, Schmp. >320°C.

IR: 1675 s (C=O), 1540 s, 1345 cm⁻¹ s (NO₂). – ¹H-NMR (60 MHz, D₂SO₄, Methansulfonsäure): δ (bezogen auf TMS) = 8.54, 8.89 (je d, je 2H, J = 9 Hz; 1,13-H; 2,12-H), 9.52 (s, 2H; 4,10-H), 9.90 (s, 2H; 6,8-H).

C₂₀H₈N₄O₈ (432.3) Ber. C 55.57 H 1.87 N 12.96

Gef. C 55.63 H 1.86 N 12.47 Molmasse Ber. 432.0342 Gef. 432.0359 (MS)

13,14-Dihydro-12,12,14,14-tetramethyl-10H-chino[3,2,1-de]cyclopent[a]acridin-10,15(12H)-dion (19)

2,3-Dihydro-1,1,3,3-tetramethyl-4,6-dinitro-1H-inden-5-ol: Zu 19 g (100 mmol) 2,3-Dihydro-1,1,3,3-tetramethyl-1H-inden-5-ol⁴⁰⁾ in 200 ml Eisessig tropft man unter Rühren und Kühlen mit Leitungswasser 30 ml konz. Salpetersäure in 100 ml Eisessig⁴¹⁾. Die Reaktionsmischung färbt sich, nachdem etwa die Hälfte der Salpetersäure zugegeben ist, unter Erwärmung schlagartig braun. Nach beendeter Reaktion gießt man in 2 l Wasser, worauf sich ein gelbes, alsbald kristallisierendes Öl abscheidet, das abgesaugt und mit Wasser neutral gewaschen wird: 24 g (86%) leuchtend gelbe Kristalle. Nochmals aus Methanol: Schmp. 108–109°C.

IR: 1540 s, 1320 cm⁻¹ s (NO₂). – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 1.37, 1.40 (je s, je CH₃; zusammen 12H), 2.02 (s, 2H, CH₂), 7.95 (s, 1H, 7-H), 10.81 (s, 1H, OH).

C₁₃H₁₆N₂O₅ (280.3) Ber. C 55.71 H 5.75 N 9.99 Gef. C 55.86 H 5.96 N 10.29

2,3-Dihydro-1,1,3,3-tetramethyl-6-nitro-1H-inden-5-ol: Die Lösung von 19 g (100 mmol) obigen Indenols in 400 ml Eisessig wird mit einer Spatelspitze Natriumnitrit versetzt, worauf man unter Rühren 80 ml einer Lösung von 10 ml konz. Salpetersäure in 100 ml Eisessig bei 10–20°C zu-

tropft (Eiskühlung). Man gießt die braune Lösung nach etwa 15 min Rühren in 1.5 l Wasser, wobei ein grünlich brauner Niederschlag ausfällt, der abgesaugt und mit Wasser neutral gewaschen wird. Wasserdampfdestillation liefert ein Gemisch der Mononitroverbindungen. Aus Methanol erhält man 11 g (47%) tiefgelbes 6-Nitroderivat. SC der Mutterlauge (600 g Kieselgel, $d = 6$ cm, $l = 45$ cm, Chloroform) liefert neben 1.6 g weiterem 6-Nitroderivat (aus den Fraktionen 2–9 zu je 200 ml) 2.0 g (9%) blaßgelbes 2,3-Dihydro-1,1,3,3-tetramethyl-4-nitro-1H-inden-5-ol aus den Fraktionen 10 und 11.

Daten des 4-Nitroisomeren: Schmp. 99–100°C (aus Methanol mit Wasser). – IR: 1530 s, 1320 cm^{-1} s (NO_2). – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.30, 1.48$ (je s, je 6H, CH_3), 2.00 (s, 2H, CH_2), AB-System ($\delta_A = 7.01, \delta_B = 7.26, J = 8.5$ Hz; 2H, 6-H, 7-H), 9.44 (s breit, 1H, OH).

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}_3$ (235.3) Ber. C 66.36 H 7.28 N 5.95

4-Nitro: Gef. C 66.10 H 7.35 N 6.01

6-Nitro: Gef. C 66.18 H 7.48 N 5.85

Daten des 6-Nitroisomeren: Schmp. 89–91°C (aus Methanol). – IR: 1540 s, 1330 s, 1320 cm^{-1} s (NO_2). – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.33$ (s, 12H, CH_3), 1.96 (s, 2H, CH_2), 6.86 (s, 1H, 4-H), 7.81 (s, 1H, 7-H), 10.69 (s, 1H, OH).

2,3-Dihydro-1,1,3,3-tetramethyl-6-nitro-1H-inden-5-amin (17): Man stellt durch Einleiten von Ammoniak in käufliches Ammoniakwasser eine gesättigte Lösung her. 150 ml dieser Lösung gibt man zusammen mit 7.2 g (30.6 mmol) obigen 6-Nitroderivats und 1 g Ammoniumchlorid in einen Autoklaven, den man mit Stickstoff spült; anschließend werden 25 bar Stickstoff aufgepreßt. Man erwärmt 20 h auf 140–150°C, wobei der anfänglich auf 75 bar gestiegene Druck auf 50 bar zurückgeht. Nach beendeter Reaktion läßt man abkühlen und nimmt die Mischung mit Chloroform auf. Man schüttelt mehrmals mit 5proz. Natronlauge aus, um noch vorhandenes Edukt zu entfernen und rotiert ein. Aus Methanol 6.3 g (88%), orangefarbene Nadeln, Schmp. 108–109°C.

IR: 3500 s, 3380 s (NH_2), 1500 s, 1330 s, 1325 cm^{-1} s (NO_2). – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.30$ (s, 12H, CH_3), 1.92 (s, 2H, CH_2), 6.04 (s breit, 2H, NH_2 , D_2O -Austausch), 6.52 (s, 1H, 4-H), 7.84 (s, 1H, 7-H).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$ (234.3) Ber. C 66.64 H 7.74 N 11.96 Gef. C 66.91 H 7.94 N 11.88

[(2,3-Dihydro-1,1,3,3-tetramethyl-6-nitro-1H-inden-5-yl)imino]-2,2'-dibenzoessäure-dimethylester (18a): 6.3 g (26.9 mmol) **17**, 27.5 g (113.5 mmol) 2-Iodbenzoessäure-methylester, 11.5 g (83 mmol) Kaliumcarbonat und 1.2 g Naturkupfer C werden wie üblich miteinander umgesetzt. Man chromatographiert das rostrote Rohprodukt (SC, 300 g Kieselgel, $d = 2.5$ cm, $l = 65$ cm, Chloroform) und kann aus den Fraktionen 5–8 (je 200 ml) 3.2 g (24%) orangefarbenes amorphes **18a** gewinnen, das erst nach längerem Stehenlassen aus wenig Methanol kristallisiert. Nochmals aus Methanol: Schmp. 123–124°C.

IR: 1725 cm^{-1} s (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.21, 1.31$ (je s, je 6H, Indan- CH_3), 1.93 (s, 2H, CH_2), 3.37 (s, 6H, CO_2CH_3), 6.84 (s, Indan-4-H), 7.44 (s, Indan-7-H) und 7.0–7.8 (m; zusammen 10H).

$\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_6$ (502.6) Ber. C 69.31 H 6.02 N 5.57 Gef. C 69.59 H 5.98 N 5.71

[(2,3-Dihydro-1,1,3,3-tetramethyl-6-amino-1H-inden-5-yl)imino]-2,2'-dibenzoessäure-dimethylester (18b): 1.7 g (3.38 mmol) **18a** in 60 ml Essigester und 150 mg Raney-Nickel setzt man während 24 h mit insgesamt 150 ml Wasserstoff um⁴²⁾. Nach Abfiltrieren des Katalysators rotiert man ein und kristallisiert den hellbraunen Rückstand aus 20 ml Ethanol um: 920 mg (58%) farbloses **18b**, Schmp. 130–132°C.

IR: 3450 m, 3350 m (NH_2), 1720 cm^{-1} s (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.19$ (s, Indan- CH_3) und 1.29 (s, Indan- CH_3 ; zusammen 12H), 1.86 (s, 2H, CH_2), 3.35 (s, CO_2CH_3) und 3.45 (s, CO_2CH_3 ; zusammen 6H), 4.17 (s breit, 2H, NH_2 , D_2O -Austausch), 6.46 (s, 1H,

Indan-4-H oder 7-H), 6.70 (s, 1H, Indan-7-H oder 4-H), 6.8–7.7 (m, 8H). – Hochtemperatur-¹H-NMR (90 MHz, *o*-Dibrombenzol, OMS): $\delta = 3.13$ (s, Ester-CH₃) und 3.21 (s, Ester-CH₃) bei Normalsondentemp.; Koaleszenz bei $39.2 \pm 3^\circ\text{C}$; Temperaturabhängigkeit von δ : 5°C 9.6 Hz; 17°C 8.7 Hz; 28°C 8.1 Hz. Nach der Messung ist **18b** unzersetzt.

C₂₉H₃₂N₂O₄ (472.6) Ber. C 73.70 H 6.83 N 5.93 Gef. C 73.54 H 6.94 N 6.12

[(2,3-Dihydro-1,1,3,3-tetramethyl-1H-inden-5-yl)imino]-2,2'-dibenzoesäure-dimethylester (**18d**): 600 mg (1.27 mmol) **18b** in 5 ml konz. Salzsäure und 3 ml Wasser werden bei 0°C und unter Rühren mit 100 mg (1.45 mmol) Natriumnitrit in 1 ml Wasser versetzt. Die orangefarbene Diazoniumsalzlösung wird in der Kälte schnell über einen Glaswollebausch filtriert und in einem Guß in 3 ml eiskalte 45proz. hypophosphorige Säure gekippt. Dann wird 8 h in den Kühlschrank gestellt. Die Reaktion setzt sofort unter Gasentwicklung ein. Nach weiteren 8 h bei Raumtemp. hat sich ein weißer Niederschlag gebildet. Man ethert aus, wäscht die Etherphase mit 20proz. Natronlauge, trocknet über Kaliumcarbonat und rotiert ein. Man löst in Benzol und filtriert über eine kurze Säule (50 g Kieselgel). Aus Methanol 250 mg (43%) gelbliches **18d**, Schmp. $100\text{--}101^\circ\text{C}$.

IR: 1730 cm^{-1} (C=O). – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.18, 1.25$ (je s, Indan-CH₃, zusammen 12H), 1.85 (s, 2H, CH₂), 3.33 (s, 6H, CO₂CH₃), 6.5–7.7 (m, 11H).

C₂₉H₃₁NO₄ (457.6) Ber. C 76.12 H 6.83 N 3.06 Gef. C 75.88 H 6.93 N 2.95

Cyclisierung zu **19**: 150 mg (0.33 mmol) **18d** werden 4 h bei $130\text{--}140^\circ\text{C}$ in 10 ml PPS cyclisiert. Das Rohprodukt wird einer präp. DC (Chloroform) unterworfen: aus der obersten Zone erhält man 19 mg (15%) gelbes, grünfluoreszierendes **19**, das aus sehr wenig Aceton in orangefelben Sechseckprismen vom Schmp. $208\text{--}212^\circ\text{C}$ kristallisiert.

Mikro-IR: 1640 cm^{-1} s (C=O). – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.41$ (s, 12-CH₃), 1.50 und 1.85 (je s breit, 14-CH₃; zusammen 12H), 2.08 AB-System (nur große Signale sichtbar mit $\Delta\delta = 1.8$ Hz; 2H, 13-H), 7.25–8.4 (m, 8H), 8.48 (s, 1H, 11-H). (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.43$ (s, 6H), 1.50, 1.87 (je s, 3H), 2.04, 2.14 (je d, 1H, $J = 14$ Hz), 7.44, 7.46 (je ddd, überlagert, je 1H, $J_o = 7.54$, $J_o' = 7.95$, $J_m = 0.92$ Hz), 7.61, 7.65 (je ddd, überlagert, je 1H, $J_o = 7.86$, $J_o' = 8.64$, $J_m = 1.75$ Hz), 7.97, 8.02 (je d, breit, je 1H, $J = 8.46$ Hz), 8.32 (dd, 1H, $J_o = 7.91$, $J_m = 1.29$ Hz), 8.48 (dd, 1H, $J_o = 7.90$, $J_m = 1.29$ Hz), 8.51 (s, 1H). Zuordnungen s. Tab. 1.

Zum Vergleich wurde noch ein 300-MHz-Spektrum (CDCl₃) von 5H,9H-Chino[3,2,1-de]-acridin-5,9-dion (**2a**) angefertigt: $\delta = 7.49$ (ddd, 2H, $J_o = 7.54$, $J_o' = 7.95$, $J_m = 0.92$ Hz), 7.64 (t, 1H, $J_o = 7.54$ Hz), 7.69 (ddd, 2H, $J_o = 7.95$, $J_o' = 8.73$, $J_m = 1.75$ Hz), 8.12 (d verbreitert, 2H, $J = 8.46$ Hz), 8.48 (dd, 2H, $J_o = 7.90$, $J_m = 1.47$ Hz), 8.72 (d, 2H, $J = 7.54$ Hz). Einstrahlen bei $\delta = 8.48$ bringt bei $\delta = 7.49$ eine *ortho*-, bei $\delta = 7.69$ die *meta*-Kopplung zum Verschwinden. Einstrahlen bei $\delta = 8.12$ annulliert bei $\delta = 7.69$ eine *ortho*-, bei $\delta = 7.49$ die *meta*-Kopplung. – Hochtemperatur-¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.51$ (s scharf) und 1.88 (s scharf) bei 6°C ; Koaleszenz bei $48 \pm 2^\circ\text{C}$; nach der Messung ist **19** unzersetzt.

Molmasse: C₂₇H₂₃NO₂ Ber. 393.1729, Gef. 393.1706 (MS)

Aus der mittleren Zone des DC erhält man 10 mg gelbes, grün fluoreszierendes Gemisch. Die unterste Zone liefert 72 mg (55%) gelblichen, blau fluoreszierenden 2-[2,3,5,10-Tetrahydro-1,1,3,3-tetramethyl-10-oxo-1H-cyclopent[b]acridin-5-yl]benzoesäure-methylester (**20**). Aus Ethanol Schmp. $241\text{--}242^\circ\text{C}$.

IR: 1730 s (C=O Ester), 1635 cm^{-1} s (C=O Keton). – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.14$ (s, CH₃) und 1.16 (s, CH₃; zusammen 6H), 1.40 (s, 6H, CH₃), 1.91 (s, 2H, CH₂), 3.34 (s, 3H, CO₂CH₃), 6.24 (s, 1H, 4-H), 6.58 (d breit, 1H, $J = 8$ Hz, 6-H), 7.0–8.7 (m), 8.34 (s, 11-H), 8.60 (dd, 1H, $J_m = 2$, $J_o = 8$ Hz). – Hochtemperatur-¹H-NMR (90 MHz, *o*-Dibrombenzol, OMS):

$\delta = 0.87$ (s) und 0.92 (s), 1.02 (s) und 1.09 (s) bei Normalsondentemp.; bis 148°C keine Anzeichen von Koaleszenz der Signalpaare.

$\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{NO}_3$ (425.5) Ber. C 79.03 H 6.40 N 3.29

Gef. C 79.11 H 6.61 N 3.50 Molmasse Ber. 425.1991 Gef. 425.1994 (MS)

10-(2-Benzoylphenyl)-9,10-dihydro-9,9-dimethylacridin (**25**): 2.1 g (10 mmol) 9,10-Dihydro-9,9-dimethylacridin, 3.1 g (10 mmol) 2-Iodbenzophenon²⁸⁾, 1 g Kaliumcarbonat und 100 mg Naturkupfer C werden 8 h auf 180°C erhitzt. Nach Aufarbeitung wie üblich erhält man aus Methanol/Aceton insgesamt 2.37 g (61%) gelbes Produkt vom Schmp. 177°C . — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.25$ (bei Sondentemp. $\approx 35^\circ\text{C}$ erfolgt gerade Koaleszenz, 6H), 6.15–6.50 (m, 2H), 6.5–8.3 (m, 15H).

$\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{NO}$ (389.5) Ber. C 86.34 H 5.95 N 3.60 Gef. C 86.32 H 5.96 N 3.32

Literatur

- ¹⁾ II. Mittel.: D. Hellwinkel und G. Aulmich, Chem. Ber. **112**, 2602 (1979).
- ²⁾ D. Hellwinkel, G. Aulmich und M. Melan, Chem. Ber. **107**, 616 (1974).
- ³⁾ D. Hellwinkel und M. Melan, Chem. Ber. **104**, 1001 (1971).
- ⁴⁾ H. Inngartinger, Universität Heidelberg, noch unveröffentlicht.
- ⁵⁾ Vgl. dazu auch H. J. Lindner, Tetrahedron **31**, 281 (1975).
- ⁶⁾ R. J. Kurland, I. I. Schuster und A. K. Colter, J. Am. Chem. Soc. **87**, 2279 (1965); **90**, 4679 (1968); R. Breslow, L. Kaplan und D. LaFollette, ebenda **90**, 4056 (1968); J. W. Rakshys jr., S. V. Mc Kinley und H. H. Freedman, ebenda **92**, 3518 (1970); **93**, 6522 (1971).
- ⁷⁾ F. Strobusch, Tetrahedron **28**, 1915 (1972); D. Gust und K. Mislow, J. Am. Chem. Soc. **95**, 1535 (1973); K. Mislow, D. Gust, P. Finocchiaro und R. J. Boettcher, Fortschr. Chem. Forsch. **47**, 1 (1974).
- ⁸⁾ D. Hellwinkel, M. Melan und C. R. Degel, Tetrahedron **29**, 1895 (1973); D. Hellwinkel, M. Melan, W. Egan und C. R. Degel, Chem. Ber. **108**, 2219 (1975).
- ⁹⁾ D. Hellwinkel, G. Aulmich und M. Melan, Chem. Ber. **109**, 2770 (1976).
- ¹⁰⁾ Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Edit. L. M. Jackman and F. A. Cotton, Academic Press, Inc., New York, London 1975.
- ¹¹⁾ W. Schmidt, Diplomarbeit, Univ. Heidelberg 1976.
- ¹²⁾ Siehe z. B. K. Mislow, Einführung in die Stereochemie, S. 113, Verlag Chemie, Weinheim 1967.
- ¹³⁾ Zur Protonierung von (polycyclischen) Acridonen siehe Lit.³⁾ sowie H. Kokubun, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **62**, 599 (1958).
- ¹⁴⁾ Vgl. W. Lamm, W. Jugelt und F. Pragst, J. Prakt. Chem. **317**, 284 (1975).
- ¹⁵⁾ Die ESR-Untersuchungen wurden von F. Neugebauer, Max-Planck-Institut für medizinische Forschung, Heidelberg, durchgeführt. Siehe auch S. Bamberger, D. Hellwinkel und F. Neugebauer, Chem. Ber. **108**, 2416 (1975).
- ¹⁶⁾ C. W. Haigh und R. B. Mallion, Org. Magn. Reson. **4**, 203 (1972).
- ¹⁷⁾ Siehe z. B. H. Günther, NMR-Spektroskopie, S. 246, Thieme, Stuttgart 1973. Es wird heute generell akzeptiert, daß die Koaleszenztemperatur-Methode eine gute Näherung für die freie Aktivierungsenthalpie am Koaleszenzpunkt liefert: D. Kost, E. H. Carlson und M. Raban, J. Chem. Soc. D **1971**, 656; D. Kost und A. Zeichner, Tetrahedron Lett. **1974**, 4533; S. S. Eaton und G. R. Eaton, J. Am. Chem. Soc. **97**, 3660 (1975); I. Agranat und Y. Papuli, ebenda **101**, 665 (1979).
- ¹⁸⁾ G. Aulmich, Dissertation, Univ. Heidelberg 1977.
- ¹⁹⁾ Siehe J. Z. Gougoutas und B. A. Kaski, Acta Crystallogr., Sect. B **26**, 853 (1970).
- ²⁰⁾ Siehe L. M. Manojlovic und E. G. Edmunds, Acta Crystallogr. **18**, 543 (1965).
- ²¹⁾ Siehe z. B. N. Epiotis, Top. Current Chem. **70**, 1 (1977).
- ²²⁾ Siehe J. J. Brooks und G. D. Stucky, J. Am. Chem. Soc. **94**, 7333 (1972).
- ²³⁾ Siehe A. H. Gomes de Mesquita, C. H. McGillavry und K. Eriks, Acta Crystallogr. **18**, 437 (1965).
- ²⁴⁾ Vgl. dazu auch S. A. Procter und G. A. Tayler, J. Chem. Soc. C **1967**, 1937.
- ²⁵⁾ Ähnliche Abschirmungen werden in 9-Phenylanthracen-Derivaten beobachtet: H. D. Eßwein und G. Häfelfinger, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 1026 (1978).
- ²⁶⁾ B. Weiss, Chem. Ber. **97**, 3341 (1964).
- ²⁷⁾ Zur elektrophilen Substitution an Triarylaminen siehe T. N. Baker III, W. P. Doherty jr., W. S. Kelley, W. Newmeyer, J. E. Rogers jr., R. E. Spalding und R. I. Walter, J. Org. Chem. **30**, 3714 (1965).

- ²⁸⁾ P. J. Montagne, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **39**, 350 (1920).
- ²⁹⁾ Zur Auswertung und Fehlerrechnung s. z. B. K. Schwetlick, *Kinetische Methoden zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1971.
- ³⁰⁾ M. Goodman, N. Arbiter und G. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **55**, 4294 (1933).
- ³¹⁾ D. Craig, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 1458 (1938).
- ³²⁾ Vgl. A. Schönberg, O. Schütz und S. Nickel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **61**, 1375 (1928).
- ³³⁾ R. F. Nystrom und C. R. A. Berger, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 2896 (1958).
- ³⁴⁾ Synthese gemäß M. Gomberg und D. L. Tabern, *J. Am. Chem. Soc.* **48**, 1345 (1926); M. Gomberg und L. H. Cone, *Liebigs Ann. Chem.* **370**, 203 (1909).
- ³⁵⁾ R. G. R. Bacon und S. D. Hamilton, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1974**, 1975.
- ³⁶⁾ H. C. Brown und R. L. Sharp, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 2915 (1968).
- ³⁷⁾ M. J. Kornet, P. A. Thio und S. I. Tan, *J. Org. Chem.* **33**, 3637 (1968).
- ³⁸⁾ F. Kehrman und A. A. Neil, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **47**, 3107 (1914).
- ³⁹⁾ H. Gilman, D. A. Shirley und P. R. VanEss, *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 625 (1944).
- ⁴⁰⁾ Dankenswerterweise von der Fa. Bayer AG zur Verfügung gestellt.
- ⁴¹⁾ Vgl. z. B. E. Diepolder, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **42**, 2916 (1909).
- ⁴²⁾ Analog R. Jaques, A. Rossi, E. Urech, H. J. Bein und K. Hoffmann, *Helv. Chim. Acta* **42**, 1265 (1959).

[133/79]