

Synthese und Konformation von Spiroacridanen¹⁾

Wolfgang Tritschler, Ernst Sturm^{*)}, Herbert Kiesele und Ewald Dalozzo^{*}

Fakultät für Chemie der Universität Konstanz,
Postfach 5560, D-7750 Konstanz

Eingegangen am 10. August 1983

Durch Kondensation von Diarylaminen **1**, **2** mit cyclischen Ketonen **3** sind Spiroacridane **4**, **5** leicht zugänglich. NMR- und UV-spektroskopische Untersuchungen zeigen, daß die 9-Arylspiroacridane **4d**, **e** und **5d** in einer gewinkelten (Wannen-) Konformation mit pseudoäquatorialer Anordnung des 9-Arylrestes vorliegen. Die 9,9-Diarylspiroacridane **4f–i**, **5f–i**, **6h**, **7h** und **8h** bevorzugen ebenfalls eine Wannenkongformation, zeigen aber schnelle Inversion. Für den Fall der *N*-Acylderivate **7h** und **8h** konnte das Einfrieren der Wanneninversion ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Synthesis and Conformation of Spiroacridans¹⁾

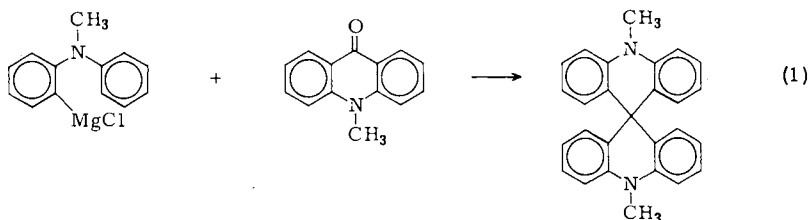
Spiroacridans **4**, **5** are easily obtained by condensation of diarylamines **1**, **2** and cyclic ketones **3**. NMR and UV spectroscopic investigations show that the 9-arylsubstituted spiroacridans **4d**, **e** and **5d** exist in a twisted (boat) conformation with a pseudoequatorial 9-aryl ring. The (symmetrical) 9,9-diarylspiroacridans **4f–i**, **5f–i**, **6h**, **7h**, and **8h** also prefer a boat conformation but they rapidly invert. In the case of the *N*-acylated derivatives **7h** and **8h** the freezing of the ring inversion was detected by ¹H NMR spectroscopy.

9,9'-Spirobiacridane ermöglichen einen einfachen Zugang zur Gruppe der [5.5]-Spiroarene²⁾ und bieten die Möglichkeit, spirokonjugative Effekte in den Neutramolekülen, den Radikalkationen und den Dikationen zu untersuchen. Um zwischen Spirokonjugation, induktiven und konformativen Effekten unterscheiden zu können, haben wir 9,9'-Spirobiacridan (**4i**) und eine Reihe von 9-Mono- und 9,9-Diarylacridanen und -spiroacridanen hergestellt. Durch die Einführung von Methylsubstituenten in die Positionen 2 und 7 des Acridansystems konnte die bei den unsubstituierten Verbindungen von uns nachgewiesene Dimerisierung der Radikalkationen und Dikationen^{1,3)} verhindert werden⁴⁾.

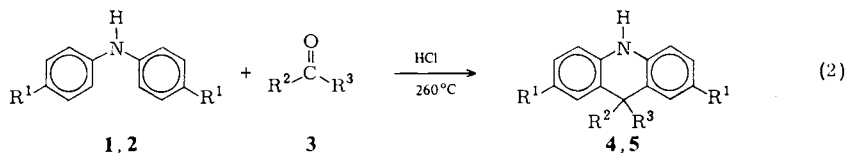
Synthese

Spiroacridane sind durch Umsetzung von cyclischen Ketonen mit Grignardverbindungen zugänglich, wie am Beispiel des 10,10'-Dimethyl-9,9'-spirobiacridans gezeigt wurde (Gl. 1)¹⁾. Da die Darstellung derartiger Grignardverbindungen aufwendig und nur bei tertiären Aminen problemlos durchführbar ist³⁾, haben wir nach einem einfacheren Syntheseweg gesucht.

^{*)} Jetzige Adresse: Byk-Gulden Lomberg, Konstanz.



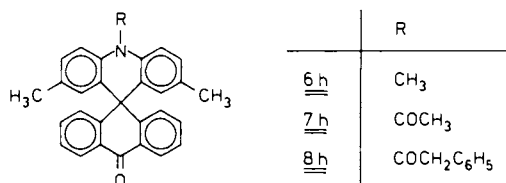
Nach *Craig*⁵⁾ kann 9,9-Dimethylacridan (**4a**) aus Diphenylamin (**1**) und Aceton in Gegenwart von Salzsäure bei 533 K im Autoklaven synthetisiert werden (Gl. 2). Ersetzt man Aceton durch die in Tab. 1 aufgeführten Ketone **3**, so erhält man die gewünschten Acridane und Spiroacridane **4**. Bei der Umsetzung der Ketone **3** mit 4,4'-Dimethyldiphenylamin (**2**) entstehen die Acridane **5**.



Die Ausbeuten sind stark von den Reaktionsbedingungen abhängig. Die besten Ergebnisse erhielten wir bei Verwendung evakuierter Bombenrohre und bei einem schnellen Aufheizen der Reaktionspartner auf 533 K.

Die Produkte wurden nach Neutralisation des Reaktionsgemisches und Extraktion mit Ether säulenchromatographisch abgetrennt; ihre Reinheit wurde mittels HPLC kontrolliert. Die Konstitution ist durch Elementaranalyse und Spektren gesichert.

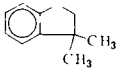

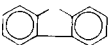
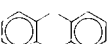
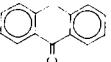
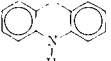
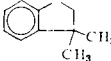
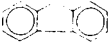
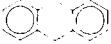
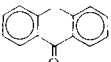
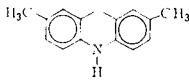
Zur Konformationsanalyse wurden die *N*-substituierten Derivate **6h**, **7h** und **8h** hergestellt. Das *N*-Methylderivat **6h** wurde aus **5h** mit Dimethylsulfat und Kaliumhydroxid in siedendem Aceton erhalten, die *N*-Acylverbindungen **7h** und **8h** durch Umsetzung mit Acetanhydrid bzw. Phenacetylchlorid.



Konformation

Taylor und *Procter*⁷⁾ haben aufgrund von ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen und Strukturmodell-Betrachtungen für 9-Alkyl- und 9,9-Dialkylacridane eine rasche invertierende Wannenkongformation postuliert, die von *Aizenshtat* et al.⁸⁾ durch ¹H-DNMR-Messungen am *N*-Acetylacridan bestätigt werden konnte. Eine Röntgenstrukturanalyse von 10,10'-Dimethyl-9,9'-biacridan ergab ebenfalls eine Wannenkongformation^{9,10)}.

Tab. 1. Synthese von Acridanen und Spiroacridanen **4**, **5** aus Diarylaminen **1** und Ketonen **3**

R ¹	R ²	R ³	Amin	Keton	Acridan	Ausb. (%) ^{a)}
H	CH ₃	CH ₃	1	3a	4a	40 ⁵⁾
H	CH ₃	C ₆ H ₅	1	3b	4b	31
H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅			4c	– ^{b)}
H			1	3d	4d	23
H			1	3e	4e	8
H			1	3f	4f	22
H			1	3g	4g	4 ^{c)}
H			1	3h	4h	67
H			1	3i	4i	7
CH ₃	CH ₃	CH ₃	2	3a	5a	20
CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	2	3b	5b	57
CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	2	3c	5c	27
CH ₃			2	3d	5d	37
CH ₃			2	3f	5f	29
CH ₃					5g	– ^{c)}
CH ₃			2	3h	5h	45
CH ₃			2	3i	5i	16

a) Nach Umsetzung von 10 mmol Diarylamin und 2.5 mmol Keton isolierte Ausbeuten; die mit HPLC und externem Standard bestimmten Rohausbeuten liegen zum Teil erheblich höher, z. B.: **5a** (55%), **5b** (80%). – b) **4c** wurde nach Lit.⁶⁾ dargestellt. – c) **4g** und **5g** wurden mit 42 bzw. 52% Ausbeute durch Huang-Minlon-Reduktion aus **4h** bzw. **5h** gewonnen.

NMR-Spektren: Die Raumtemperaturspektren der Spiroacridane **4d–i** und **5d–i** sind mit der Annahme einer hochsymmetrischen orthogonalen Geometrie (Abb. 2a, b) vereinbar, da paarweise äquivalente Protonen auftreten. Für den Fall einer raschen Ringinversion können sie aber auch mit einer gewinkelten Konformation (Abb. 2c, d) erklärt werden. Um zwischen den beiden Alternativen zu unterscheiden, haben wir die 9,9-Diarylspiroverbindungen **5h, i**, **6h**, **7h**, **8h** und 10,10'-Dimethyl-9,9'-spirobiacridan¹⁾ bei tiefer Temperatur vermessen.

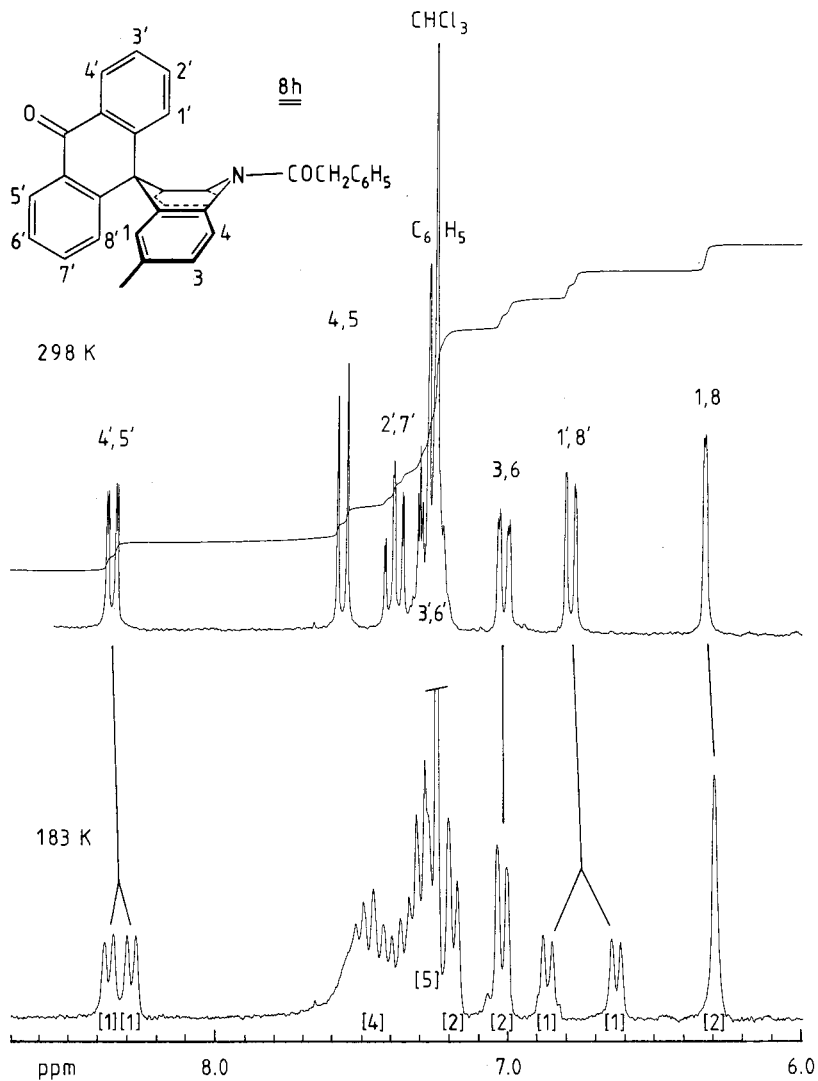


Abb. 1. ¹H-NMR-Spektren (250 MHz) von **8h** bei 298 und 183 K in CS₂/CDCl₃ (3:1)

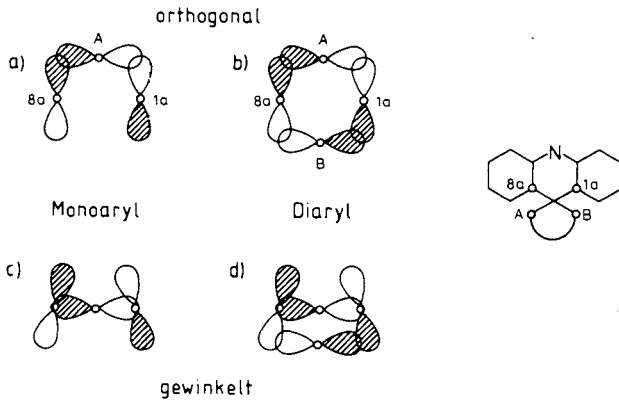


Abb. 2a – d. Wechselwirkung der dem Spirozentrum benachbarten p-Orbitale bei orthogonaler und gewinkelter Konformation der 9-Aryl- und 9,9-Diarylspiroacridane

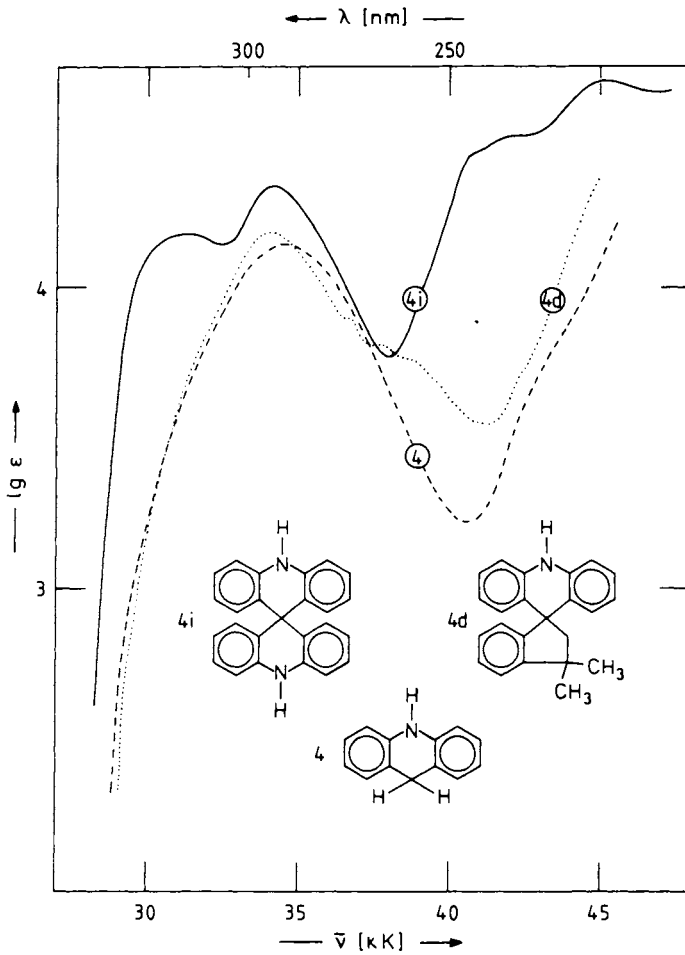


Abb. 3. UV-Spektren von Acridan (4), 4d und 4i in Ethanol

Bei den *N*-H- und *N*-Methylacridanen blieb die paarweise Äquivalenz der (korrespondierenden) Protonen selbst bei 168 K noch erhalten. ¹³C-NMR-Messungen an den Spiroacridanen **5f** und **i** bis herab auf 193 K ergaben ein analoges Resultat. Bei den *N*-Acylderivaten **7h** und **8h** dagegen beobachtet man bereits zwischen 203 und 183 K eine deutliche Aufspaltung der Anthronprotonen (siehe Abb. 1 und Tab. 2), die nur mit dem Vorliegen einer gewinkelten Konformation erklärt werden kann. Aus sterischen Gründen ist die Wannenkongformation der Sesselkongformation vorzuziehen.

Tab. 2. ¹H-NMR-Daten von **5h**, **6h**, **7h** und **8h**

	Temperatur	Chemische Verschiebungen ^{a)} δ(ppm)							
		1'-H	8'-H	2'-H	7'-H	3'-H	6'-H	4'-H	5'-H
5h	298 K	7.19		7.39		7.30		8.28	
	183 K	7.17		7.44		7.32		8.25	
6h	298 K	7.14		7.36		7.30		8.28	
	183 K	7.13		7.40		7.32		8.24	
7h	298 K	6.77		7.39		7.33		8.32	
	183 K	6.86	6.59	7.38 ^{b)}		7.38 ^{b)}		8.34 ^{b)}	
8h	298 K		6.78	7.38		c)		8.35	
	183 K	6.86	6.62	d)		c)		8.36	8.28

^{a)} CS₂/CDCl₃ (3:1) (δ_{CHCl₃} ≡ 7.24). – ^{b)} Sehr breites Signal. – ^{c)} Von Phenylsignal überdeckt. – ^{d)} Von 4-H-Signalen überdeckt.

Für die *N*-H und *N*-Methylverbindungen erlauben die Tieftemperaturspektren keine Aussage über die Geometrie. Aus dem Vergleich der chemischen Verschiebungen „offenkettiger“ Acridane und entsprechender Spiroacridane kann man aber auch für diese eine gewinkelte Wannenkongformation ableiten: Alle Spiroacridane zeigen eine signifikante Hochfeldverschiebung des Signals der Protonen 1 und 8 verglichen mit dem entsprechenden Signal der „offenkettigen“ Referenzverbindungen. Diese Hochfeldverschiebung kann mit der durch die Spiroverknüpfung weitgehend fixierten Anordnung der 9-Arylringe und dem damit verbundenen Anisotropieeffekt zwanglos erklärt werden. Legt man den Anisotropiekegel des Benzols zugrunde, dürfte bei orthogonaler Geometrie diese Hochfeldverschiebung bei 9-Monoarylspiroacridanen maximal 0.1 ppm, bei 9,9-Diarylspiroacridanen maximal 0.2 ppm betragen, während bei gewinkelten Wannenkongformationen höhere Werte auftreten können. Experimentell findet man bei den analog substituierten Verbindungsparen **4d/4b**, **5d/5b**, **4g/4c** und **5g/5c** eine Hochfeldverschiebung von 0.31, 0.30, > 0.2¹¹⁾ und 0.29 ppm. Dies bedeutet, daß sowohl die Diaryl- als auch die Monoarylspiroacridane in einer Wannenkongformation vorliegen. Bei den Monoarylverbindungen muß der 9-Arylring die pseudoäquatoriale Position einnehmen, da bei pseudoaxialer Anordnung der Anisotropieeffekt verschwindend klein sein sollte.

UV-Spektren: Nach MO-Rechnungen führen homo- wie spirokongjugative Wechselwirkungen im Bereich der langwelligen UV-Absorption zu einer Bandenaufspaltung^{2,3)}. Bei den 9,9-Diarylspiroacridanen sollte diese Aufspaltung sowohl für orthogonale (Abb. 2b) wie auch gewinkelte (Abb. 2d) Kongformation auftreten. Bei den 9-Arylspiroacridanen dürfte die Aufspaltung dagegen nur für orthogonale (Abb. 2a)

und solche gewinkelte Konformationen, bei denen der Arylring pseudoaxial orientiert ist, gefunden werden.

Experimentell beobachtet man nur bei den 9,9-Diarylspiroacridanen **4f–i** und **5f–i** entsprechende Absorptionsunterschiede zu den „offenkettigen“ Acridanen (Abb. 3). Damit wird das Vorliegen der 9-Arylspiroacridane **4d, e** und **5d** in einer Wannenkongformation mit pseudoäquatorialer Orientierung des 9-Arylrestes bestätigt.

Eine Differenzierung zwischen einer gewinkelten und der orthogonalen Konformation ist für die 9,9-Diarylspiroacridane anhand der vorliegenden UV-Daten nicht möglich. Unsere elektrochemischen Untersuchungen, über die wir an anderer Stelle berichten werden, bestätigen jedoch die NMR-spektroskopisch abgeleitete Wannenkongformation. Sie lassen sogar vermuten, daß die Spiroverbindungen stärker gewinkelt sind als die entsprechenden „offenkettigen“ Verbindungen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Finanzierung dieser Arbeit, Herrn B. Feldmann für die Aufnahme der Tieftemperatur-NMR-Spektren.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer 177. – Massenspektren: Finnigan MAT CH-7, 112 S und 312. – ¹H-NMR-Spektren: Jeol NH 100 und Bruker WM 250. – ¹³C-NMR-Spektren: Bruker WM 250. – UV-Spektren: Zeiss PQM 3 und Perkin-Elmer 320. – HPLC: Gynkotek Gradient Former 2500, Gynkotek Constant Flow Pump 600, Knauer Variable Wavelength Monitor, Shimadzu C-R 1 A Integrator, Hyperchrome Fertigsäule (Shandon ODS Hypersil 5 µm, CH₃CN/H₂O-Gradient). – Schmelzpunkte: Mettler Fp 2 und Metallblock nach Lindström.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Kondensation der Ketone 3 mit den Aminen 1 bzw. 2: 2.5 mmol Keton werden mit 10 mmol Amin und 0.23 g (2.0 mmol) Salzsäure (32proz.) 2 h im evakuierten Bombenrohr auf 260 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen versetzt man das Reaktionsgemisch mit 75 ml Ether und neutralisiert mit gesättigter wäßriger Natriumhydrogencarbonatlösung. Die Etherphase wird mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt. Im Rückstand enthaltenes überschüssiges Amin wird zum größten Teil durch Destillation abgetrennt und der Sumpfrückstand anschließend an Al₂O₃ (neutral, 7% H₂O) chromatographiert.

Darstellung von 4g und 5g: 0.80 mmol **4h** bzw. **5h** werden mit 0.60 g (8.0 mmol) Hydrazinhydrat (66proz.) und 0.23 g (4.0 mmol) gepulvertem Kaliumhydroxid in 80 ml Ethylenglycol auf 110 °C erhitzt. Nach 15 h wird die Temperatur langsam auf 195 °C erhöht, wobei etwas Wasser und Hydrazin abdestillieren. Nach 6 h bei 195 °C wird das Gemisch abgekühlt, mit 100 ml Wasser versetzt und ausgeethert. Der Etherextrakt wird über Natriumsulfat getrocknet und der Ether im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird mit Toluol an Al₂O₃ (neutral, 7% H₂O) chromatographiert.

Darstellung von 8h: Eine Lösung von 100 mg (0.26 mmol) **5h** in 50 ml trockenem Toluol und 2 ml trockenem Pyridin wird mit 100 µl Phenacetylchlorid versetzt und 40 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wird Wasser zugegeben, die Toluolphase abgetrennt und die wäßrige Phase mit Toluol extrahiert. Die vereinigten Toluolphasen werden über Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wird mit Benzol an Al₂O₃ (neutral, 7% H₂O) chromatographiert.

Die N-Methylierung und N-Acetylierung von **5h** zu **6h** und **7h** erfolgten analog Lit.^{1,8)}. Ausbeuten, Elementaranalysen, physikalische und spektroskopische Daten sind in Tab. 3–5 aufgeführt.

Tab. 3. Physikalische Daten, Ausbeuten und Elementaranalysen

	Bezeichnung	Schmp. (°C) (Elutionsmittel)	Ausb. (%)	Summen- formel (Molmasse)	Analyse		
					C	H	N
4b	9-Methyl-9-phenylacridan	96 (Toluol)	31	C ₂₀ H ₁₇ N (271.4)	Ber. 88.52 Gef. 88.55	6.32 6.36	5.16 5.12
4d	3',3'-Dimethylspiro[acridan-9,1'-indan]	154 (Methylcyclohexan)	23	C ₂₃ H ₂₁ N (311.4)	Ber. 88.70 Gef. 88.84	6.80 6.73	4.50 4.45
4e	3',4'-Dihydrospiro[acridan-9,1'(2'H)-naphthalin]	152 (Toluol)	8	C ₂₂ H ₁₉ N (297.4)	Ber. 88.85 Gef. 88.83	6.44 6.48	4.71 4.68
4f	Spiro[acridan-9,9'-fluoren]	245 (Toluol/Methylcyclohexan 1:1 ^a)	22	C ₂₅ H ₁₇ N (331.4)	Ber. 90.60 Gef. 90.62	5.17 5.27	4.23 4.05
4g	Spiro[acridan-9,9'(10'H)-anthracen]	270 (Zers.) (Toluol)	42 ^b)	C ₂₆ H ₁₉ N (345.4)	Ber. 90.40 Gef. 90.56	5.54 5.78	4.06 4.04
4h	Spiro[acridan-9,9'(10'H)-anthracen]-10'-on	> 300 (^c)	67	C ₂₆ H ₁₇ NO (359.4)	Ber. 86.88 Gef. 86.76	4.77 4.85	3.90 3.99
4i	9,9'-Spirobiacridan	> 300 (Toluol)	7	C ₂₅ H ₁₈ N ₂ (346.4)	Ber. 86.68 Gef. 86.60	5.24 5.48	8.09 8.01
5a	2,7,9,9-Tetramethylacridan	102 (Toluol/Methylcyclohexan 1:2)	20	C ₁₇ H ₁₉ N (237.4)	Ber. 86.03 Gef. 85.87	8.07 8.33	5.90 6.04
5b	2,7,9-Trimethyl-9-phenylacridan	139 (Toluol/Methylcyclohexan 1:1)	57	C ₂₂ H ₂₁ N (299.4)	Ber. 88.25 Gef. 88.21	7.07 7.19	4.68 4.63
5c	2,7-Dimethyl-9,9-diphenylacridan	268 (Toluol/Methylcyclohexan 1:1 ^a)	27	C ₂₇ H ₂₃ N (361.5)	Ber. 89.71 Gef. 89.58	6.41 6.40	3.88 3.89
5d	2,3',3',7-Tetramethylspiro[acridan-9,1'-indan]	126 (Toluol/Methylcyclohexan 1:2)	37	C ₂₅ H ₂₅ N (339.5)	Ber. 88.45 Gef. 88.32	7.42 7.61	4.13 4.27
5f	2,7-Dimethylspiro[acridan-9,9'-fluoren]	254 (Toluol/Methylcyclohexan 1:1 ^a)	29	C ₂₇ H ₂₁ N (359.5)	Ber. 90.21 Gef. 89.94	5.89 6.01	3.90 3.80
5g	2,7-Dimethylspiro[acridan-9,9'(10'H)-anthracen]	267 (Toluol)	52 ^d)	C ₂₈ H ₂₃ N (373.5)	Ber. 90.04 Gef. 89.91	6.21 6.36	3.75 3.88
5h	2,7-Dimethylspiro[acridan-9,9'(10'H)-anthracen]-10'-on	291 (^c)	45	C ₂₈ H ₂₁ N (387.5)	Ber. 86.79 Gef. 86.64	5.46 5.64	3.62 3.68
5i	2,2',7,7'-Tetramethyl-9,9'-spirobiacridan	> 300 (Toluol/Methylcyclohexan 1:1)	16	C ₂₉ H ₂₆ N ₂ (402.5)	Ber. 86.53 Gef. 86.32	6.51 6.47	6.96 6.88
6h	2,7,10-Trimethylspiro[acridan-9,9'(10'H)-anthracen]-10'-on	299 (Zers.) (Aceton)	62	C ₂₉ H ₂₃ NO (401.5)	Ber. 86.75 Gef. 87.26	5.77 5.82	3.49 3.53

Tab. 3 (Fortsetzung)

Bezeichnung	Schmp. (°C) (Elutionsmittel)	Ausb. (%)	Summen- formel (Molmasse)	Analyse		
				C	H	N
7h 10-Acetyl-2,7-dimethyl- spiro[acridan- 9,9'(10'H)-anthra- cen]-10'-on	286 (Zers.) (Aceton)	45	C ₃₀ H ₂₃ NO ₂ (429.5)	Ber. 83.89 Gef. 83.36	5.40 5.48	3.26 3.22
8h 2,7-Dimethyl-10-phen- acetylspiro[acridan- 9,9'(10'H)-anthra- cen]-10'-on	208 (Benzol)	31	C ₃₆ H ₂₇ NO ₂ (503.6)	Ber. 85.52 Gef. 85.55	5.38 5.21	2.77 2.73

a) Produkt blieb bei Aufnahmen des Reaktionsgemisches zum Teil ungelöst zurück. – b) Wurde durch Huang-Minlon-Reduktion aus **4h** dargestellt. – c) Reinigung erfolgte durch Umkristallisieren aus Ethanol. – d) Wurde durch Huang-Minlon-Reduktion aus **5h** dargestellt.

Tab. 4. Massen-, IR- und UV-spektroskopische Daten

	Massenspektren (70 eV) <i>m/e</i> (%)	IR-Banden KBr, (cm ⁻¹)	UV-Daten
			Ethanol, λ_{\max} (nm), (lg ϵ)
4b	217 (M ⁺ , 52), 257 (36), 256 (100), 254 (24), 194 (69)	3360 (m), 1600 (s), 1590 (s), 1465 (s), 1310 (s), 1030 (m), 890 (m), 770 (m), 760 (s), 740 (s), 700 (s)	292 (4.24)
4d	311 (M ⁺ , 26), 310 (100), 295 (33), 267 (90), 253 (43)	3380 (m), 1605 (m), 1465 (s), 1310 (m), 750 (s)	294 (4.19)
4e	298 (20), 297 (M ⁺ , 78), 269 (80), 268 (100), 267 (58)	3390 (m), 3380 (m), 1605 (m), 1470 (s), 1310 (m), 755 (s), 745 (s)	294 (4.21)
4f	332 (27), 331 (M ⁺ , 100), 330 (87), 328 (23), 164 (20)	3380 (m), 1595 (m), 1570 (m), 1470 (s), 1440 (s), 1310 (s), 745 (s), 730 (s)	273 (4.37), 297 (4.16), 308 (4.19), 320 sh (3.9)
4g	346 (33), 345 (M ⁺ , 100), 344 (62)	3400 (m), 1600 (s), 1475 (s), 1320 (s), 1250 (m), 1135 (m), 745 (s)	296 (4.05), 326 (3.99)
4h	360 (30), 359 (M ⁺ , 100), 358 (78), 330 (24)	3360 (s), 1650 (s), 1600 (s), 1480 (s), 1450 (m), 1320 (s), 1255 (m), 930 (m), 750 (s), 685 (m)	253 (4.26), 276 (4.19), 322 (3.90)
4i	347 (26), 346 (M ⁺ , 100), 345 (68), 343 (20)	3400 (m), 1605 (m), 1570 (m), 1480 (s), 1320 (m), 745 (s), 735 (m)	293 (4.34), 321 (4.17)
5a	237 (M ⁺ , 15), 223 (18), 222 (100), 221 (11), 207 (11)	3420 (m), 1605 (m), 1490 (s), 1455 (m), 1310 (s), 820 (s)	286 (4.29)
5b	299 (M ⁺ , 30), 285 (31), 284 (100), 222 (44)	3400 (s), 1605 (m), 1490 (s), 1455 (m), 1310 (s), 820 (s), 740 (m), 705 (m)	291 (4.21)
5c	361 (M ⁺ , 21), 285 (29), 284 (100)	3405 (s), 1605 (m), 1485 (s), 1445 (m), 1310 (s), 820 (s), 770 (m), 750 (s), 740 (m), 705 (s)	293 (4.09)

Tab. 4 (Fortsetzung)

	Massenspektren (70 eV) <i>m/e</i> (%)	IR-Banden KBr, (cm ⁻¹)	UV-Daten Ethanol, λ_{\max} (nm), (lg ϵ)
5d	340 (34), 339 (M ⁺ , 100), 325 (26), 324 (62), 296 (37), 282 (37)	3390 (m), 1610 (m), 1480 (s), 1450 (s), 1300 (s), 1250 (m), 1155 (m), 810 (s), 770 (s)	291 (4.13)
5f	360 (26), 359 (M ⁺ , 100), 344 (58)	3400 (m), 1605 (m), 1480 (s), 1440 (s), 1310 (s), 1250 (m), 1155 (m), 805 (s), 740 (s)	274 (4.35), 297 (4.18), 309 (4.19), 320 sh (3.9)
5g	373 (M ⁺ , 30), 372 (100), 371 (70), 357 (13)	3410 (m), 1610 (m), 1490 (s), 1450 (m), 1320 (s), 1250 (m), 1155 (m), 805 (s), 740 (s)	293 (4.06), 325 (3.84)
5h	388 (28), 387 (M ⁺ , 100), 386 (79), 344 (13)	3360 (m), 1650 (s), 1600 (s), 1495 (s), 1450 (m), 1320 (s), 1255 (m), 1160 (m), 940 (m), 810 (m), 740 (s), 690 (m)	259 (4.36), 273 (4.34), 331 (3.91)
5i	402 (M ⁺ , 50), 401 (100), 400 (47), 387 (29), 386 (38)	3400 (m), 1610 (m), 1490 (s), 1320 (s), 1250 (m), 1155 (m), 810 (s)	294 (4.37), 320 (4.1)
6h	403 (44), 401 (M ⁺ , 100), 386 (5), 360 (5), 358 (14), 356 (7)	1660 (s), 1600 (m), 1480 (s), 1450 (m), 1350 (m), 1320 (s), 935 (m), 815 (m), 810 (m), 735 (s), 685 (m)	257 (4.35), 275 (4.34), 296 sh (4.2), 327 (3.96)
7h	430 (9), 429 (M ⁺ , 32), 389 (6), 388 (32), 387 (100)	1665 (s), 1600 (m), 1485 (s), 1450 (m), 1365 (m), 1320 (s), 1255 (s), 935 (m), 825 (m), 850 (m), 740 (s), 685 (m)	259 (4.35)
8h	506 (30), 504 (100), 388 (64), 387 (100), 372 (22), 370 (31), 357 (24)	1660 (s), 1600 (m), 1480 (m), 1450 (m), 1320 (s), 1245 (m), 935 (m), 825 (m), 805 (m), 735 (s), 725 (m), 685 (m)	260 (4.41)

Tab. 5. ¹H-NMR-Daten

Chemische Verschiebungen ^{a)} δ (ppm) und Kopplungskonstanten <i>J</i> (Hz)	
4b	1.80 (s; 3H, 9-CH ₃), 6.63 (ddd, <i>J</i> = 7.8, 6.0 und 1.5; 2H, 2-, 7-H), 6.74 (ddd, <i>J</i> = 7.8, 2.4 und 0.8; 2H, 1-, 8-H), 6.82 (ddd, <i>J</i> = 8.0, 1.5 und 0.8; 2H, 4-, 5-H), 7.03 (ddd, <i>J</i> = 8.0, 6.0 und 2.4; 2H, 3-, 6-H), 7.1–7.3 (m; 5H, Ph), 8.93 (s; 1H, 10-H)
4d	1.23 (s; 6H, 3'-CH ₃), 2.07 (s; 2H, 2'-H), 6.43 (ddd, <i>J</i> = 7.6, 1.7 und 0.3; 2H, 1-, 8-H), 6.65 (ddd, <i>J</i> = 7.6, 7.3 und 1.3; 2H, 2-, 7-H), 6.89 (ddd, <i>J</i> = 7.9, 1.3 und 0.3; 2H, 4-, 5-H), 7.0–7.4 (m; 4H, Indanteil), 7.04 (ddd, <i>J</i> = 7.9, 7.3 und 1.7; 2H, 3-, 6-H), 9.00 (s; 1H, 10-H)
4e	1.40–1.95 (m; 4H, CH ₂), 2.84 (t; 2H, CH ₂), 6.41 (dd, <i>J</i> = 7.8 und 1.2; 2H, 1-, 8-H), 6.64 (ddd, <i>J</i> = 7.8, 6.6 und 1.8; 2H, 2-, 7-H), 6.8–7.3 (m; 8H, 3-, 4-, 5-, 6-H + Naphthalinteil), 9.00 (s; 1H, 10-H)
4f	6.11 (dd ^{b)} , <i>J</i> = 6.9; 2H, 1-, 8-H), 6.49 (ddd, <i>J</i> = 6.9, 6.1 und 2.4; 2H, 2-, 7-H), 6.9–7.1 (m; 4H, 3-, 4-, 5-, 6-H), 7.2–8.0 (m; 8H, Fluorenteil), 9.24 (s; 1H, 10-H)
4g	4.40 (s; 2H, CH ₂), 6.40 (dd ^{b)} , <i>J</i> = 7.2; 2H, 1-, 8-H), 6.51 (ddd ^{b)} , <i>J</i> = 7.2 und 2.1; 2H, 2-, 7-H), 6.8–7.4 (m; 12H, 3-, 4-, 5-, 6-H + Dihydroanthracenteil), 9.10 (s; 1H, 10-H)

Tab. 5 (Fortsetzung)

Chemische Verschiebungen ^{a)} δ (ppm) und Kopplungskonstanten J (Hz)	
4h	6.31 (dd ^{b)} , $J = 8.0$; 2H, 1-, 8-H), 6.57 (ddd, $J = 8.0, 6.0$ und 2.5; 2H, 2-, 7-H), 6.9–8.35 (m; 12H, 3-, 4-, 5-, 6-H + Anthronteil), 9.37 (s; 1H, 10-H)
4i	6.58 (ddd, $J = 8.0, 7.2$ und 1.3; 4H, 2-, 7-, 2'-, 7'-H), 6.71 (ddd, $J = 8.0, 1.7$ und 0.6; 4H, 1-, 8-, 1'-, 8'-H), 6.83 (ddd, $J = 8.2$; 1.3 und 0.6; 4H, 4-, 5-, 4'-, 5'-H), 6.96 (ddd, $J = 8.2, 7.2$ und 1.7; 4H, 3-, 6-, 3'-, 6'-H), 9.04 (s; 2H, 10-, 10'-H)
5a	1.44 (s; 6H, 9-CH ₃), 2.20 (s; 6H, 2-, 7-CH ₃), 6.63 (d, $J = 8.0$; 2H, 4-, 5-H), 6.83 (dd, $J = 8.0$ und 1.7; 2H, 3-, 6-H), 7.12 (d ^{b)} ; 2H, 1-, 8-H), 8.55 (s; 1H, 10-H)
5b	1.77 (s; 3H, 9-CH ₃), 2.06 (s; 6H, 2-, 7-CH ₃), 6.52 (d ^{b)} ; 2H, 1-, 8-H), 6.68 (d, $J = 8.1$; 2H, 4-, 5-H), 6.81 (dd, $J = 8.1$ und 1.3; 2H, 3-, 6-H), 7.11–7.29 (m; 5H, Ph), 8.71 (s; 1H, 10-H)
5c	2.10 (s; 6H, 2-, 7-CH ₃), 6.41 (d ^{b)} ; 2H, 1-, 8-H), 6.78 (d, $J = 8.2$; 2H, 4-, 5-H), 6.81–6.85 (m; 4H, 9-Ph), 6.93 (dd, $J = 8.2$ und 1.7; 2H, 3-, 6-H), 7.19–7.29 (m; 6H, 9-Ph), 8.81 (s; 1H, 10-H)
5d	1.21 (s; 6H, 3'-CH ₃), 2.02 (s; 8H, 2-, 7-CH ₃ , Indan-CH ₂), 6.22 (d ^{b)} ; 2H, 1-, 8-H), 6.77 (d, $J = 8.0$; 2H, 4-, 5-H), 6.84 (dd, $J = 8.0$ und 1.5; 2H, 3-, 6-H), 6.96–7.39 (m; 4H, Indanteil), 8.79 (s; 1H, 10-H)
5f	1.88 (s; 6H, 2-, 7-CH ₃), 5.89 (d ^{b)} ; 2H, 1-, 8-H), 6.85–6.86 (m ^{b)} ; 4H, 3-, 4-, 5-, 6-H), 7.13–7.95 (m; 8H, Fluorenteil), 8.98 (s; 1H, 10-H)
5g	1.88 (s; 6H, 2-, 7-CH ₃), 4.38 (s; 2H, CH ₂), 6.12 (d ^{b)} ; 2H, 1-, 8-H), 6.74 (m; 4H, 3-, 4-, 5-, 6-H), 6.89–7.32 (m; 8H, Dihydroanthracenteil), 8.90 (s; 1H, 10-H)
5h	1.85 (s; 6H, 2-, 7-CH ₃), 5.99 (d ^{b)} ; 2H, 1-, 8-H), 6.78–6.86 (m; 4H, 3-, 4-, 5-, 6-H), 7.16–8.22 (m; 8H, Anthronteil), 9.15 (s; 1H, 10-H)
5i	1.95 (s; 12H, CH ₃), 6.45 (d ^{b)} ; 4H, 1-, 8-, 1'-, 8'-H), 6.69 (d, $J = 8.2$; 4H, 4-, 5-, 4'-, 5'-H), 6.75 (dd, $J = 8.2$ und 1.7; 4H, 3-, 6-, 3'-, 6'-H), 8.76 (s; 2H, 10-, 10'-H)
6h	1.95 (s; 6H, 2-, 7-CH ₃), 3.55 (s; 3H, 10-CH ₃), 6.12 (d, $J = 1.5$; 2H, 1-, 8-H), 6.85–6.86 (m ^{b)} ; 4H, 3-, 4-, 5-, 6-H), 7.12–8.29 (m; 8H, Anthronteil)
7h ^{c)}	2.08 (s; 6H, CH ₃), 2.32 (s; 3H, COCH ₃), 6.29 (d, $J = 1.5$; 2H, 1-, 8-H), 6.75–8.34 (m; 8H, Anthronteil), 7.00 (dd, $J = 8.2$ und 1.5; 2H, 3-, 6-H), 7.50 (d, $J = 8.2$; 2H, 4-, 5-H)
8h ^{c)}	2.08 (s; 6H, CH ₃), 3.92 (s; 2H, COCH ₂), 6.32 (d, $J = 1.5$; 2H, 1-, 8-H), 6.76–8.37 (m; 8H, Anthronteil), 7.01 (dd, $J = 8.2$ und 1.5; 2H, 3-, 6-H), 7.21–7.26 (m; 5H, Ph), 7.56 (d, $J = 8.2$; 2H, 4-, 5-H)

^{a)} [D₆]DMSO ($\delta = 2.49$), 298 K, wenn nicht anders angegeben. – ^{b)} Signal ist nicht vollständig aufgelöst. – ^{c)} CS₂/CDCl₃ (3:1) ($\delta_{\text{CHCl}_3} \equiv 7.24$).

¹⁾ E. Sturm, H. Kiesele und E. Dalozzo, Chem. Ber. **111**, 227 (1978).

²⁾ R. Hoffmann, A. Imamura und G. D. Zeiss, J. Am. Chem. Soc. **89**, 5215 (1967).

³⁾ E. Sturm, Dissertation, Univ. Konstanz 1978.

⁴⁾ W. Tritschler, Diplomarbeit, Univ. Konstanz 1982.

⁵⁾ D. Craig, J. Am. Chem. Soc. **60**, 1458 (1938).

⁶⁾ A. Baeyer und V. Villiger, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**, 3191 (1904).

⁷⁾ G. A. Taylor und S. A. Procter, J. Chem. Soc. C **1971**, 2537.

⁸⁾ Z. Aizenshtat, E. Klein, H. Weiler-Feilchenfeld und E. D. Bergmann, Isr. J. Chem. **1972**, 753.

⁹⁾ J. Preuß, A. Gieren, W. Hoppe und V. Zanker, Liebigs Ann. Chem. **1973**, 221.

¹⁰⁾ 9-substituierte 9,10-Dihydroanthracene liegen nach Brinkmann et al. ebenfalls in einer Wannenkonformation vor: A. W. Brinkmann, M. Gordon, R. G. Harvey, P. W. Rabideau, J. B. Stothers und A. L. Ternay, J. Am. Chem. Soc. **92**, 5912 (1970).

¹¹⁾ Das ¹H-NMR-Spektrum von 4c erlaubt wegen Signalüberlagerungen für die Protonen 1 und 8 keine eindeutige Zuordnung.