

Ungewöhnliche Synthese eines Dihydrobenzanthrons¹⁾

Reiner Veith^a, Henning Henke^b, Reinhard Aldag^c und Manfred Braun^{a*}

Institut für Organische Chemie I der Universität Düsseldorf^a,
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf 1

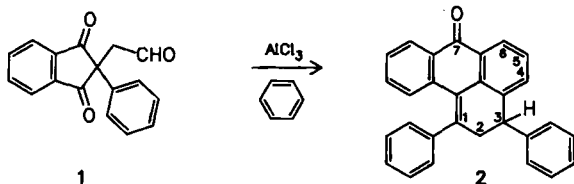
Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe^b,
Engesserstraße, D-7500 Karlsruhe

BASF AG^c, Farbenlaboratorium, D-6700 Ludwigshafen

Eingegangen am 8. September 1986

Die Umsetzung des Aldehyds **1** mit Aluminiumtrichlorid in Benzol führt zum Dihydrobenzanthron **2**, dessen Konstitution durch eine Röntgenstrukturanalyse bewiesen wird. Die Dehydrierung von **2** liefert das grüngelb fluoreszierende Benzanthron **3**. Wird die Schlüsselreaktion in $[D_6]$ Benzol durchgeführt, so bilden sich laut ¹H-NMR- und Massenspektren die $[D_8]$ Produkte **5** bzw. **6**.

In Modellversuchen²⁾ zur Synthese des Antibiotikums Fredericamycin A³⁾ ist der Aldehyd **1** ein Schlüsselprodukt. Wir berichten hier über das unerwartete Ergebnis der Umsetzung von **1** mit Aluminiumtrichlorid in Benzol: Dabei bildet sich praktisch als einziges Produkt 2,3-Dihydro-1,3-diphenyl-7H-benz[de]anthracen-7-on (**2**).



Konstitutionsermittlung von **2** und **3**

Mit Hilfe üblicher spektroskopischer Methoden war eine eindeutige Strukturzuordnung für das Reaktionsprodukt aus Indandion **1** und Benzol nicht möglich. Die massenspektrometrisch bestimmte Molmasse von 384.1512 zeigt, daß zwei Moleküle Benzol unter Austritt von zwei Äquivalenten Wasser eingebaut worden sind. Beim Erhitzen über Palladium-Kohlenstoff-Katalysator findet eine Dehydrierung zu einem gelben Feststoff mit der Molmasse 382 statt, dessen intensive grüngelbe Fluoreszenz in verschiedenen organischen Lösungsmitteln auf das Vorliegen eines Diphenylbenz[de]anthrons schließen läßt. Von den beiden in Frage kommenden Isomeren **3** und **4** ist das letztere vom Schmelzpunkt 324–326°C mehrfach synthetisiert^{4,5)} und eindeutig charakterisiert⁵⁾ worden. Daß bei der Kondensation von Anthron mit Benzylidenacetophenon in Schwefelsäure das Benzanthron **3** entsteht⁶⁾, ist zwar nicht bewiesen worden, erscheint aber plausibel. Ein Schmelzpunktvergleich (siehe Exp. Teil) legt es nahe, dem hier erhaltenen Dehydrierungsprodukt die Struktur **3** und seinem Vorläufer die Konstitution des Dihydrobenzanthrons **2** zuzuordnen.

An Unusual Synthesis of a Dihydrobenzanthrone¹⁾

The reaction of the aldehyde **1** with aluminium trichloride in benzene affords the dihydrobenzanthrone **2**. The structure is confirmed by an X-ray analysis. Dehydrogenation of **2** yields the benzanthrone **3**, which shows a greenish yellow fluorescence. According to the ¹H-NMR and mass spectra, the deuterated products **5** and **6** are formed, when the key reaction is carried out in $[D_6]$ benzene.

Die Röntgenstrukturanalyse von **2**, deren Ergebnis in Abb. 1 wiedergegeben wird, bestätigt diese Annahme.

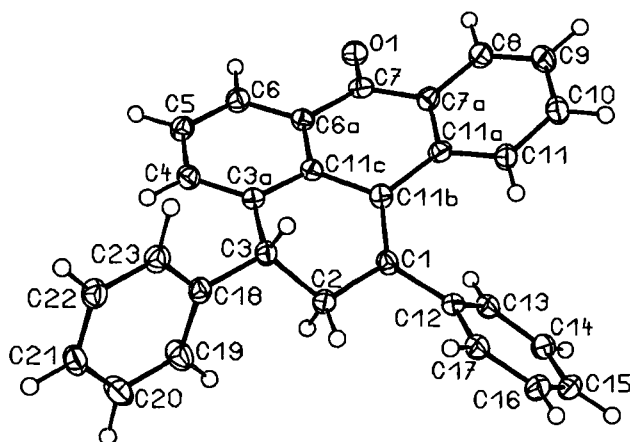
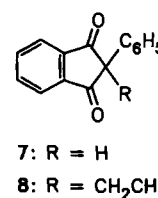
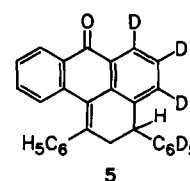
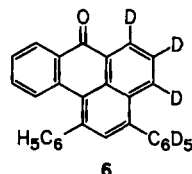
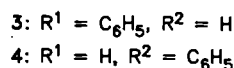
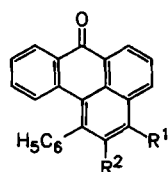


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung von **2** mit thermischen Schwingungsellipsoiden entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Die Kugelgröße der Wasserstoffatome ist willkürlich gewählt



Charakteristische Merkmale des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **2** (siehe Abb. 2a) sind neben dem ABX-System der aliphatischen Protonen bei $\delta = 3.18$ und 4.43 das Tieffeldsignal im Aromatenbereich, das den zur Carbonylgruppe *peri*-ständigen Protonen 6-H und 8-H zugeordnet werden kann. Nach Dehydrierung zum Benzanthron **3** treten die Signale von vier Protonen bei tiefem Feld auf (siehe Abbildung 2b). Doppelresonanzexperimente belegen die *ortho*-Orientierung zwischen den Protonen 4-H/5-H ($J = 8.3$ Hz) und 5-H/6-H ($J = 7.3$ Hz) sowie den 1,3-Abstand von 4-H/6-H ($J = 1.2$ Hz). Da keine *meta*-Kopplung von 5-H beobachtet wird, müssen die Protonen 4-H, 5-H und 6-H im einzigen trisubstituierten Phenylring lokalisiert sein. Das Signal bei $\delta = 8.45$ rührt folglich von 8-H her.

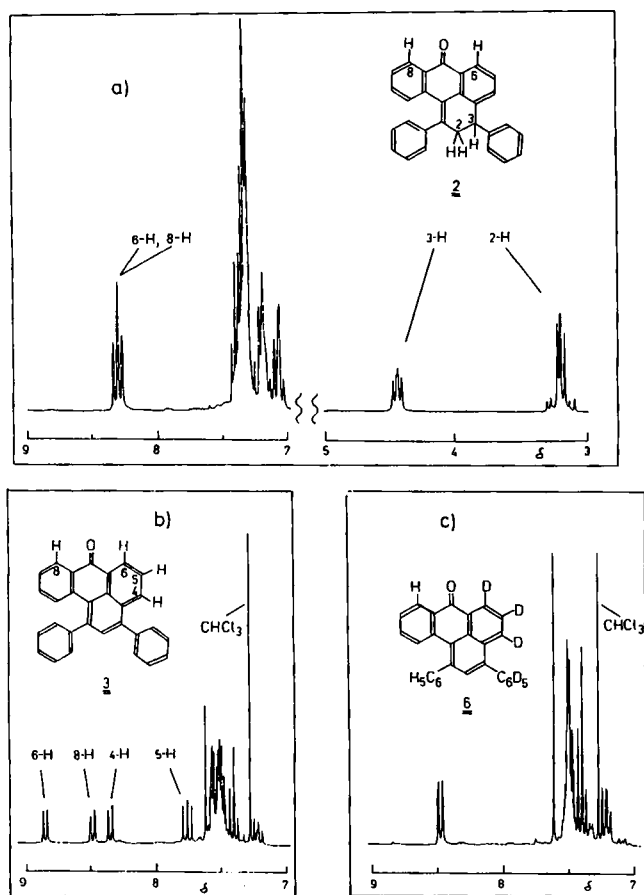


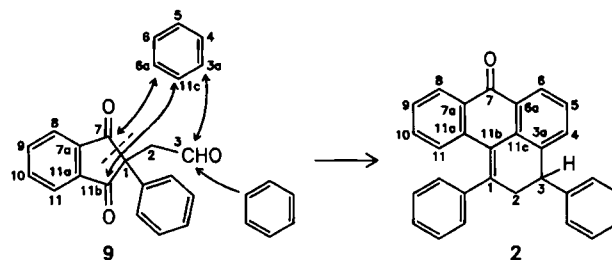
Abb. 2. 250-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von a) **2**; b) **3**; c) **6**

Untersuchungen zum Mechanismus der Bildung von **2**

Um die Entstehung des Dihydrobenzanthrons **2** aus Indandion **1** interpretieren zu können, erschien es notwendig zu klären, welche der vier Phenylkerne im Produkt aus dem Edukt **1** und welche aus dem Reagens Benzol stammen. Dazu wurde die Schlüsselreaktion in $[\text{D}_6]$ Benzol durchgeführt. Die massenspektrometrische Untersuchung des so erhaltenen Dihydrobenzanthrons ($\text{C}_{29}\text{H}_{12}\text{D}_8\text{O}$) zeigt die Incorporation von 8 Deuterium-Atomen an. Durch Dehydrierung bildet sich daraus ein Produkt der Zusammensetzung $\text{C}_{29}\text{H}_{10}\text{D}_8\text{O}$, dessen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in

Abb. 2c wiedergegeben ist. Der Vergleich mit dem Spektrum des nichtdeutierten **3** (siehe Abb. 2b) zeigt eindeutig, daß die C-Atome 4, 5 und 6 in dem mit C_6D_6 hergestellten Benzanthron deuteriert sind, welchem folglich die Konstitution **6** zugeordnet werden kann. Dem entsprechenden Dihydroderivat kommt die Struktur **5** zu. Das zweite eingebaute Deuteriobenzolmolekül findet sich in den Produkten **5** und **6** nicht als anellierter Ring, sondern als Phenylsubstituent, vermutlich an C-3.

Im Formelbild **9** ist angedeutet, welche C-C-Bindungen bei der Reaktion des Indandions **1** mit Benzol geknüpft (\leftrightarrow) bzw. gelöst (---) werden, wobei zur Verdeutlichung die Bezifferung des Benzanthronsystems benutzt wird.



Offensichtlich verläuft die Bildung des Dihydrobenzanthrons **2** über eine Folge verschiedenartiger Zwischenstufen, wobei säurekatalysierte Hydroxyalkylierung, Fragmentierung und Eliminierung als Schlüsselreaktionen beteiligt sein dürften.

Substituierte Benzanthrone finden schon seit langer Zeit Interesse als Farbstoffe⁷⁾. Absorptions- und Fluoreszenzspektrum des Diphenylbenzanthrons **3** sind in Abb. 3 wiedergegeben. Der Aldehyd **1** kann leicht durch Ozonolyse des aus Phenylandion **7**⁸⁾ hergestellten Olefins **8** erhalten werden. Das hier beschriebene Verfahren sollte Synthesen gezielt substituierter Benzanthrone ermöglichen.

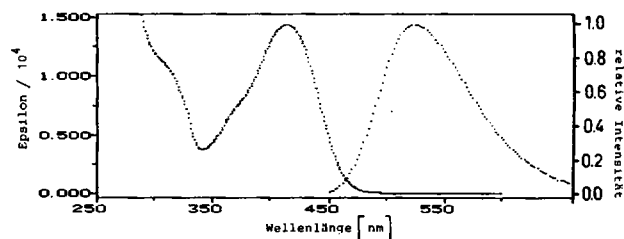


Abb. 3. UV/VIS- und (korrigiertes) Fluoreszenzspektrum von **2** in Ethanol. Absorption: λ_{max} (lg ϵ) = 414 (4.15); Fluoreszenz: λ_{max} = 524

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Br 604/6) und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Das Fluoreszenzspektrum wurde freundlicherweise von Herrn N. Biermann am Institut für Physikalische Chemie I der Universität Düsseldorf gemessen. Herr R. Lehmann (Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe) war bei der Auswahl der Kristalle und bei der Diffraktometermessung behilflich. Für die Aufnahme von NMR- und Massenspektren sowie die Durchführung von Elementaranalysen danken wir Frau I. Süß, Frau I. Mayer und den Herren Dr. H. Röttele, U. Tanger und D. Müller (Institute für Organische bzw. Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe).

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (nicht korrigiert): Kofler-Heiztischmikroskop der Fa. Reichert. — IR-Spektren: Perkin-Elmer 221; Beckman Acculab 8. — UV/VIS-Spektren: Carry 14. — NMR-Spektren: Bruker WH 90 und WH 250, Tetramethylsilan interner Standard. — Massenspektren: Varian MAT CH-5 und MAT 711. — Ozonolyse: Ozongenerator der Fa. Fischer, Modell 502. — Dünnschichtchromatographie: Polygram-Sil-G/UV₂₅₄-Fertigfolien der Fa. Macherey-Nagel. — Säulenchromatographie: Silicagel der Fa. Merck (0.2–0.5 mm). — Dichlormethan wurde über Phosphorpentoxid gekocht, anschließend abdestilliert und durch eine Säule mit basischem Aluminiumoxid filtriert. Aceton wurde über Phosphorpentoxid, Benzol über Natriumdraht zum Sieden erhitzt und abdestilliert. Käufliches [D₆]Benzol konnte ohne Reinigung eingesetzt werden.

2-Phenyl-1,3-indandion (7) wurde durch Umsetzung von Phthal säureanhydrid mit Phenylessigsäure zu Benzalphthalid^{8a)} und anschließendes Erhitzen mit Natriummethanolat in absol. Methanol in 50–60proz. Ausbeute dargestellt^{8b)}. Schmp. 144–146°C (aus Ethanol) (Lit.^{8b)} 145°C).

2-Allyl-2-phenyl-1,3-indandion (8): Unter heftigem Rühren wird eine Suspension aus 1.11 g (5.00 mmol) **7**, 5.0 g wasserfreiem Kaliumcarbonat, 30 ml Aceton und 0.85 g (7.0 mmol) Allylbromid unter N₂ 4 h zum Sieden erhitzt. Man läßt auf Raumtemp. abkühlen, filtriert durch eine Büchnerutsche und wäscht den Rückstand mehrmals mit Dichlormethan. Die vereinigten Filtrate werden i. Vak. eingengt; der Rückstand wird in 300 ml Dichlormethan aufgenommen, die Lösung zweimal mit je 100 ml 7proz. Kalilauge und zweimal mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Rotavapor verbleiben 1.25 g (95%) rohes **8**, das durch Umkristallisieren aus Essigester/Hexan oder durch Vakuumdestillation gereinigt werden kann. — Schmp. 72–73°C; Sdp. 132°C/0.3 Torr; 85% Ausb. — IR (KBr): 3100 cm⁻¹, 3050, 2950, 2920, 1740, 1710, 1595, 1495, 1445, 1425, 1410, 1345, 1320, 1240, 1160, 1030, 1010, 1000, 975, 920, 875, 820, 770, 745, 715, 690, 630. — ¹H-NMR (90 MHz/CDCl₃): δ = 3.01 (d, J = 7 Hz; 2H, CH₂CH=CH₂), 4.80–5.17 (m; 2H, CH₂CH=CH₂), 5.32–5.68 (m; 1H, CH₂CH=CH₂), 7.7–8.0 (m; 4H, 4-, 5-, 6-, 7-H), 7.15–7.42 (m; 5H, übrige Aromaten-H).

C₁₈H₁₄O₂ (262.3) Ber. C 82.42 H 5.38 Gef. C 82.15 H 5.52

2-(Formylmethyl)-2-phenyl-1,3-indandion (1): In eine Lösung von 2.62 g (10.0 mmol) **8** in 30 ml Dichlormethan wird bei –78°C so lange Ozon geleitet, bis eine leichte Blaufärbung bestehen bleibt. Bei gleicher Temp. wird überschüssiges Ozon mit einem Stickstoffstrom ausgetrieben (Probe mit Kaliumiodid-Stärke-Papier). Nach Zugabe von 3.0 g Dimethylsulfid läßt man im Verlauf von 4–5 h auf Raumtemp. aufwärmen, wäscht mehrmals mit Wasser und trocknet die organische Phase mit Natriumsulfat. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verbleiben 2.9 g eines Öls, das nach einiger Zeit erstarrt. Umkristallisation aus Ethylacetat/Petroether liefert 2.20 g (83%) **1** vom Schmp. 161°C. — IR (KBr): 3450 cm⁻¹, 2960, 2870, 1745, 1710, 1595, 1495, 1440, 1385, 1330, 1280, 1260, 1180, 1145, 1080, 1025, 975, 930, 880, 795, 775, 745, 695. — ¹H-NMR (90 MHz/CDCl₃): δ = 3.57 (s; 2H, CH₂CHO), 7.71–8.02 (m; 4H, 4-, 5-, 6-, 7-H), 7.20–7.33 (m; 5H, übrige Aromaten-H), 9.95 (s; 1H, CHO). — MS (70 eV): m/z (%) = 264 (30, M⁺), 236 (56, M – CO), 222 (100, M – C₂H₂O), 207 (91, M – CHO, – CO).

C₁₇H₁₂O₃ (264.3) Ber. C 77.26 H 4.58 Gef. C 76.97 H 4.54

2,3-Dihydro-1,3-diphenyl-7H-benz[de]anthracen-7-on (2): In ein bei 5–10°C gerührtes Gemisch aus 1.20 g (9.00 mmol) Aluminiumtrichlorid und 10 ml Benzol wird portionsweise etwa die Hälfte von 0.79 g (3.00 mmol) **1** eingetragen; der restliche Aldehyd **1** wird als

Lösung in 3 ml Dichlormethan zugegeben. Nach einigen min versetzt man mit 2–3 Tropfen konz. Salzsäure, läßt anschließend noch 80 min bei Raumtemp. rühren und gießt dann auf ein Gemisch aus 100 g Eis und 10 ml konz. Salzsäure. Mehrmaliges Extrahieren mit insgesamt 300 ml Dichlormethan, zweimaliges Waschen der vereinigten organischen Phasen mit Wasser, Trocknen mit Natriumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. liefern 1.3 g eines gelben Feststoffs, dessen Umkristallisation aus *n*-Butanol 0.97 g (84%) **2** vom Schmp. 215–216°C ergibt. — IR (KBr): 3070 cm⁻¹, 2940, 2760, 1650, 1640, 1590, 1490, 1470, 1450, 1440, 1320, 1300, 1180, 1160, 1080, 1060, 1005, 940, 910, 780, 760, 700, 650. — ¹H-NMR (250 MHz/CDCl₃; vgl. Abb. 2a): ABX-Signal (δ_{A,B} = 3.18, δ_X = 4.43; 2H bzw. 1H, 2-H und 3-H), 8.24 (Pseudo-t; 2H, 6- und 8-H), 7.0–7.4 (m; 15H, übrige Aromaten-H). — ¹³C-NMR (62.9 MHz/CDCl₃; ¹H-entkoppelt): δ = 184.7 (C-7), 43.7 (C-3), 41.6 (C-2). — MS (70 eV): m/z (%) = 384 (81, M⁺), 307 (76, M – C₆H₅), 293 (100, M – C₇H₇). Molmasse (MS): Ber. 384.1514, Gef. 384.1512.

C₂₉H₂₀O (384.5) Ber. C 90.59 H 5.24 Gef. C 90.35 H 5.56

Kristallstrukturanalyse von 2: Schon wegen der geringen Kristallgröße (vgl. Tab. 1), sicher aber auch substanzbedingt, fällt die Intensität der gebeugten Strahlung mit steigendem Zählrohrwinkel rasch ab. Um dennoch zu einer ausreichenden Zahl von Reflexen zu kommen, wurde die Probe im Kaltgasstrom auf –160 ± 2°C temperiert (modifizierter Tiefkühlzusatz LT-1 der Fa. Nicolet). Die Messung am Einkristall (Gerät AED2 der Fa. Siemens/Stoc) erstreckte sich über alle 7000 Reflexe der halben Ausbreitungskugel bis zum Beugungswinkel 2Θ von 50°. Da die Steuerroutinen verlängerte Meßzeit nur auf solche Reflexe verwenden, deren Intensität signifikant über dem Rauschpegel des Untergrunds liegt, wurden die nur flüchtig und somit ungenau gemessenen schwachen Reflexe (55% der Daten) bei der späteren Strukturverfeinerung fortgelassen. Dieses Vorgehen zahlte sich mit einer erheblichen Verbesserung des R-Wertes aus, ohne daß die Standardabweichungen darunter gelitten hätten.

Tab. 1. Kristalldaten von **2** sowie Angaben zur Diffraktometermessung bei –160°C

Kristallgröße: kleine Platte 0.3 × 0.2 × 0.12 mm, Raumgruppe P2₁/c (Nr. 14), Elementarzelle mit a = 9.169(3), b = 24.88(1), c = 9.456(3) Å, β = 115.62(3)°, V = 1944.8 Å³, Z = 4, D_x = 1.31 mg mm⁻³, Reflexabtafung in 37 Schritten mit Δω = Δ2Θ = 0.03°, zusätzlich ist die Reflexverbreiterung durch α₁/α₂-Aufspaltung berücksichtigt, Meßzeit zwischen 1 und 3 s pro Schritt. Untergrund: Ermittlung aus jeweils 6 Meßpunkten zu Beginn und Ende jedes Reflexprofils. Mo-K_α-Strahlung, λ = 0.71073 Å, Graphitmonochromator. Korrekturen: Untergrund, LP-Faktor, Zahl der Reflexe: 1736 mit I ≥ 3σ(I)

Die Struktur wurde mit Hilfe von MULTAN 80⁹⁾ gelöst. Anschließende Verfeinerung mit SHELX 76¹⁰⁾ ergab die in Tab. 2 aufgeführten Ortsparameter. Anisotrope Temperaturfaktoren sind hinterlegt; das gleiche gilt für die Wasserstofflagen, die sämtlich einer Differenz-Fourier-Synthese entnommen werden konnten und die sich darüber hinaus auch verfeinern ließen. Lediglich ihr Schwingungsparameter wurde auf den um 25% angehobenen B-Wert des sie tragenden Kohlenstoffatoms gesetzt und festgehalten. Der endgültige R-Wert = Σ|F_o| – |F_c|/Σ|F_o| beträgt 0.034 (1736 Reflexe, 332 Strukturparameter, R_w = 0.030). Tab. 3 faßt die sich ergebenden Bindungsabstände und -winkel zusammen¹¹⁾.

1,3-Diphenyl-7H-benz[de]anthracen-7-on (3): Unter N₂ werden 0.440 g (1.14 mmol) **2** mit 0.2 g Palladium/Aktivkohle in 20 ml Mesitylen 75 min auf 210–220°C (Ölbadtemp.) erhitzt. Nach dem Erkalten wird vom Katalysator abfiltriert und mit Dichlormethan nachgewaschen. Man engt die vereinigten Filtrate zunächst im

Wasserstrahl-, sodann im Ölpumpenvakuum ein, nimmt den Rückstand in Dichlormethan auf, wäscht einmal mit Wasser und trocknet mit Natriumsulfat. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Rotavapor verbleiben 0.31 g eines gelben Feststoffs, welcher entweder durch Umkristallisation aus *n*-Butanol oder mittels Säulenchromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan/Hexan (9:1) gereinigt werden kann. Ausb. 58 bzw. 63%, Schmp. 198–199°C (Lit.⁶⁾ 195–196°C). – IR (KBr): 3070 cm⁻¹, 1640, 1585, 1565, 1540, 1480, 1465, 1435, 1380, 1340, 1310, 1305, 1165, 1065, 1030, 1010, 995, 940, 900, 830, 775, 755, 695. – ¹H-NMR (250 MHz/CDCl₃; vgl. Abb. 2b): δ = 7.20 (mc; 1H, 10-H), 7.60 (s; 1H, 2-H), 7.73 (dd, *J* = 7.3 bzw. 8.3 Hz; 1H, 5-H), 8.31 (dd, *J*_{4,5} = 8.3, *J*_{4,6} = 1.2 Hz; 1H, 4-H), 8.45 (dd, *J*_{8,9} = 7.5, *J*_{8,10} = 1.3 Hz; 1H, 8-H), 8.81 (dd, *J*_{5,6} = 7.3, *J*_{4,6} = 1.2 Hz; 1H, 6-H), 7.34–7.55 (m; 12H, übrige Aromaten-H). – Doppelresonanzexperimente: Einstrahlung bei δ = 7.20 führt zur Aufhebung der 1.3-Hz-Kopplung des Signals von 8-H; Einstrahlung bei δ = 7.73 bewirkt die Aufhebung der 7.8-Hz-Kopplung der Signale von 6-H und 4-H, dabei bleibt *J* = 1.2 Hz bestehen. – MS (70 eV): *m/z* (%) = 382 (100, M⁺), 305 (30, M – C₆H₅), 77 (45, C₆H₅).

C₂₉H₁₈O (382.5) Ber. C 91.06 H 4.74 Gef. C 91.03 H 4.84

Tab. 2. Ortskoordinaten (× 10⁴) sämtlicher Atome von **2** außer Wasserstoff sowie der nach Hamilton¹²⁾ ermittelte isotrope Temperaturfaktor *B*. Standardabweichungen in Klammern

	x	y	z	B [Å ²]
C(1)	6843(3)	4143(1)	11529(3)	1,59(16)
C(2)	6580(3)	4636(1)	12323(3)	1,74(18)
C(3)	7840(3)	5072(1)	12568(3)	1,57(17)
C(3a)	7842(3)	5190(1)	10982(3)	1,47(16)
C(4)	7886(3)	5702(1)	10424(3)	1,66(17)
C(5)	7907(3)	5778(1)	8962(3)	1,87(18)
C(6)	7918(3)	5339(1)	8071(3)	1,74(17)
C(6a)	7896(3)	4817(1)	8629(3)	1,53(17)
C(7)	7947(3)	4347(1)	7684(3)	1,68(17)
C(7a)	8271(3)	3813(1)	8460(3)	1,60(16)
C(8)	8828(3)	3394(1)	7826(3)	1,93(19)
C(9)	9281(3)	2906(1)	8592(3)	2,22(19)
C(10)	9136(3)	2826(1)	9990(3)	2,15(19)
C(11)	8549(3)	3231(1)	10603(3)	1,87(19)
C(11a)	8106(3)	3736(1)	9863(3)	1,63(17)
C(11b)	7596(3)	4190(1)	10563(3)	1,51(16)
C(11c)	7821(3)	4737(1)	10071(3)	1,49(16)
C(12)	6087(3)	3639(1)	11752(3)	1,73(18)
C(13)	5017(3)	3344(1)	10449(3)	1,84(18)
C(14)	4237(3)	2895(1)	10638(3)	2,27(20)
C(15)	4527(4)	2715(1)	12134(4)	2,49(22)
C(16)	5586(4)	3003(1)	13434(3)	2,27(20)
C(17)	6327(3)	3466(1)	13246(3)	1,89(18)
C(18)	7693(3)	5565(1)	13456(3)	1,64(17)
C(19)	6227(3)	5727(1)	13430(3)	2,41(19)
C(20)	6157(4)	6174(1)	14305(3)	2,60(20)
C(21)	7545(3)	6461(1)	15194(3)	2,14(19)
C(22)	9001(4)	6307(1)	15217(3)	2,14(19)
C(23)	9086(3)	5859(1)	14364(3)	1,94(18)
O(1)	7791(2)	4400(1)	6323(2)	2,08(13)

[D₈]-2,3-Dihydro-1,3-diphenyl-7H-benz[de]anthracen-7-on (**5**) wird analog zu **2** durch Umsetzung von **1** mit Aluminiumtrichlorid (ohne Zusatz von Salzsäure) in [D₆]Benzol erhalten. Schmp. 215–217°C. – ¹H-NMR (250 MHz/CDCl₃): ABX-Signal (δ_{A,B} = 3.20, δ_X = 4.42; 2H bzw. 1H, 2-H und 3-H), 8.24 (dd, *J*_{8,9} = 8, *J*_{8,10} = 2 Hz; 1H, 8-H), 7.0–7.4 (m; 9H, übrige Aromaten-H). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 392 (100, M⁺), 315 (21, M – C₆H₅), 310 (20, M – C₆D₅).

C₂₉H₁₂D₈O Ber. 392.2008 Gef. 392.2015 (MS)

[D₈]-1,3-Diphenyl-7H-benz[de]anthracen-7-on (**6**) wird analog zu **3** durch Dehydrierung von **5** erhalten. – ¹H-NMR (250 MHz/CDCl₃; vgl. Abb. 2c): δ = 7.20 (mc; 1H, 10-H), 7.60 (s; 1H, 2-H),

Tab. 3. Bindungsabstände [Å] und Winkel [°] in **2**. Jedem Zahlenwert folgt in Klammern die zugehörige Standardabweichung. Wasserstoffatome wurden fortgelassen, ihre Abstände und Winkel sind jedoch hinterlegt

C(2) ---C(1)	1,510(2)	C(11b)---C(1)	1,368(2)
C(12) ---C(1)	1,491(2)	C(3) ---C(2)	1,528(2)
C(3a) ---C(3)	1,529(2)	C(18) ---C(3)	1,525(2)
C(4) ---C(3a)	1,386(2)	C(11c)---C(3a)	1,413(2)
C(5) ---C(4)	1,404(2)	C(6) ---C(5)	1,382(3)
C(6a) ---C(6)	1,404(2)	C(7) ---C(6a)	1,485(2)
C(11c)---C(6a)	1,409(2)	C(7a) ---C(7)	1,484(2)
O(1) ---C(7)	1,239(2)	C(8) ---C(7a)	1,405(2)
C(11a)---C(7a)	1,411(2)	C(9) ---C(8)	1,384(3)
C(10) ---C(9)	1,399(3)	C(11) ---C(10)	1,382(2)
C(11a)---C(11)	1,410(2)	C(11b)---C(11a)	1,484(2)
C(11c)---C(11b)	1,480(2)	C(13) ---C(12)	1,404(2)
C(17) ---C(12)	1,400(2)	C(14) ---C(13)	1,380(3)
C(15) ---C(14)	1,395(3)	C(16) ---C(15)	1,391(3)
C(17) ---C(16)	1,387(3)	C(19) ---C(18)	1,394(2)
C(23) ---C(18)	1,398(2)	C(20) ---C(19)	1,402(3)
C(21) ---C(20)	1,382(3)	C(22) ---C(21)	1,380(3)
C(23) ---C(22)	1,398(3)		
C(11b)-C(1) -C(2)	119,8(2)	C(12) -C(1) -C(2)	115,4(1)
C(12) -C(1) -C(11b)	124,5(2)	C(3) -C(2) -C(1)	112,3(1)
C(3a) -C(3) -C(2)	108,0(1)	C(18) -C(3) -C(2)	114,4(1)
C(18) -C(3) -C(3a)	115,0(1)	C(4) -C(3a) -C(3)	124,2(2)
C(11c) -C(3a) -C(3)	116,0(1)	C(11c) -C(3a) -C(4)	119,7(2)
C(5) -C(4) -C(3a)	120,9(2)	C(6) -C(5) -C(4)	120,1(2)
C(6a) -C(6) -C(5)	119,7(2)	C(7) ---C(6) -C(6a)	119,5(2)
C(11c) -C(6a) -C(6)	120,6(2)	C(11c) -C(6a) -C(7)	119,9(2)
C(7a) -C(7) -C(6a)	117,3(1)	O(1) -C(7) -C(6a)	121,4(2)
O(1) -C(7) -C(7a)	121,2(2)	C(8) -C(7a) -C(7)	119,0(2)
C(11a) -C(7a) -C(7)	120,5(2)	C(11a) -C(7a) -C(8)	120,5(2)
C(9) -C(8) -C(7a)	120,7(2)	C(10) -C(9) -C(8)	119,3(2)
C(11) -C(10) -C(9)	120,5(2)	C(11a) -C(11) -C(10)	121,5(2)
C(11) -C(11a) -C(7a)	117,6(2)	C(11b) -C(11a) -C(7a)	119,9(2)
C(11b) -C(11a) -C(11)	122,4(2)	C(11a) -C(11b) -C(11)	125,4(2)
C(11c) -C(11b) -C(11)	117,9(2)	C(11c) -C(11b) -C(11a)	116,5(1)
C(6a) -C(11c) -C(3a)	118,9(2)	C(11b) -C(11c) -C(3a)	120,5(1)
C(11b) -C(11c) -C(6a)	120,4(2)	C(13) -C(12) -C(11)	120,4(2)
C(17) -C(12) -C(11)	121,4(2)	C(17) -C(12) -C(13)	118,1(2)
C(14) -C(13) -C(12)	120,9(2)	C(15) -C(14) -C(13)	120,5(2)
C(16) -C(15) -C(14)	119,1(2)	C(17) -C(16) -C(15)	120,5(2)
C(16) -C(17) -C(12)	120,8(2)	C(19) -C(18) -C(17)	122,6(2)
C(23) -C(18) -C(17)	118,9(2)	C(23) -C(18) -C(19)	118,5(2)
C(20) -C(19) -C(18)	120,6(2)	C(21) -C(20) -C(19)	120,2(2)
C(22) -C(21) -C(20)	119,7(2)	C(23) -C(22) -C(21)	120,4(2)
C(22) -C(23) -C(18)	120,5(2)		

8.45 (dd, *J*_{8,9} = 7.5, *J*_{8,10} = 1.3 Hz; 1H, 8-H), 7.34–7.53 (m; 6H, übrige Aromaten-H). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 390 (100, M⁺).

CAS-Registry-Nummern

1: 104079-37-0 / **2**: 106116-61-4 / **3**: 106116-62-5 / **5**: 106116-63-6 / **6**: 106116-64-7 / **7**: 83-12-5 / **8**: 94802-89-8 / PhCH₂CO₂H: 103-82-2 / Benzaldehyd: 575-61-1 / Phthalsäureanhydrid: 85-44-9

- Diese Arbeit enthält Teile der geplanten Dissertation von R. Veith, Univ. Düsseldorf.
- M. Braun, R. Veith, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 179.
- R. Misra, R. C. Pandey, J. V. Silverton, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 4478, und dort zitierte Literatur.
- IG-Farbenindustrie AG (H. Scheyer, Erf.), *Dtsch. Reichs-Pat.* 597 325 (1932); *Brit. Pat.* 268 830 (1926) [*Chem. Abstr.* **22** (1928) 1366].
- B. Föhlich, P. Bürgle, *Liebigs Ann. Chem.* **701** (1967) 58.
- IG Farbenindustrie AG (G. Kränzlein, H. Vollmann, H. Greune, A. Wolfram, Erf.), *Dtsch. Reichs-Pat.* 488 608 (1929) [*Chem. Zentralbl.* **101**, II (1930) 3860].
- J. Martinet, A. Drobatsch, *Chim. Ind. (Paris)* **21** (1929) 227 [*Chem. Abstr.* **23** (1929) 4472].
- ^{a)} S. Gabriel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **18** (1885) 3470; R. Weiss, *Org. Synth.* Coll. Vol. **2** (1943) 61. – ^{b)} F. Nathanson, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **26** (1893) 2576.
- P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.-P. Declercq, M. M. Woolfson, *MULTAN 80 – A System of Computer Programs for the Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*, Department of Physics, University of York 1980.
- G. M. Sheldrick, *SHELX 76, A Program for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge 1976.
- Weitere Einzelheiten zu dieser Arbeit können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52208, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.* **12** (1959) 609.

[222/86]