

UBER DIE KONFORMATION DES ALFA- UND BETA-PERHYDROACRIDINS

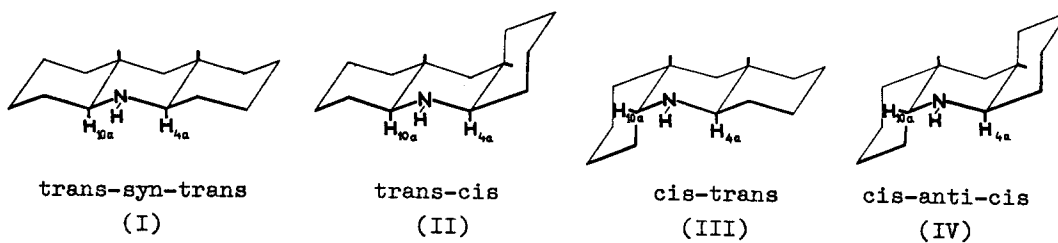
N.Bărbulescu und F.Potmischil

Organisch-Chemisches Laboratorium der Universität Bukarest

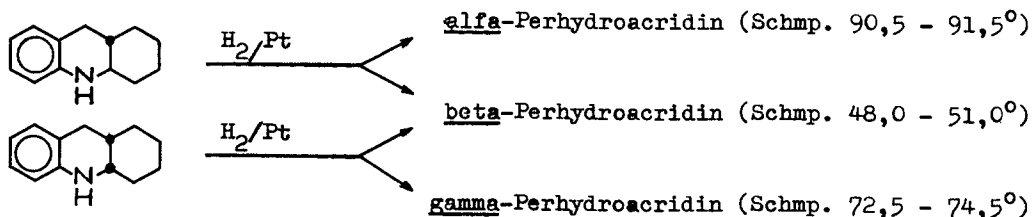
Spl. Independenței 89, Rumänien

(Received in Germany 1 March 1969; received in UK for publication 8 May 1969)

Infolge der sterisch verschiedenen Anellierungsmöglichkeiten der drei Ringe des Perhydroacridinmoleküls, in Sesselform, ergeben sich vier Konformationsmöglichkeiten \*):



Masamune und Wakamatsu <sup>2</sup> erhielten die drei bisher bekannten Konformere nach folgendem Schema:



und ordneten ihnen, die Konformationen der Ausgangsmaterialie berücksichtigend, die wahrscheinlichen Konformationen "trans-trans", "trans-cis" und bzw. "cis-cis" zu.

In der vorliegenden Arbeit können wir, mit Hilfe der NMR-Spektren des alpha- und beta-Perhydroacridins und einiger ihrer N-substituierten Derivate,

\* ) Vergleiche mit dem isocyclischen Perhydroanthrazen.<sup>1</sup>

die Zuordnung der japanischen Forscher für diese beide Konformere bestätigen.

Im NMR-Spektrum des alfa-Perhydroacridins (Abbild. 1, I) unterscheidet man ein bei 2,05 ppm. zentriertes Multipllett <sup>\*)</sup> dessen Fläche zwei Protonen entspricht. Als an der schwächeren Feldseite küsserstes Signal ist es den beiden, mit dem Stickstoffatom benachbarten Protonen  $H_{4a}$  und  $H_{10a}$  zuzuordnen. Dass diese am Piperidinring axial angeordnet sind geht aus dem Vergleich mit den Spektren anderer Alkyl-piperidine <sup>3</sup> hervor. Folglich kommen für das alfa-Perhydroacridin nur die Konformationen (I) und (II) in Frage.

Die Konformation (II) muss ausgeschlossen werden, da die betrachteten Protone darin magnetisch ungleich sind:  $H_{4a}$  ist am Cyclohexanring äquatorial gebunden und müsste daher bei merkbar niedrigerem Felde erscheinen als  $H_{10a}$ , das auch am Cyclohexanring axial gebunden ist.

Die Konformation (I) aber, wo  $H_{4a}$  und  $H_{10a}$  beide auch an den Cyclohexanringen axial gebunden sind, stimmt mit dem beobachteten Spektrum gut überein.

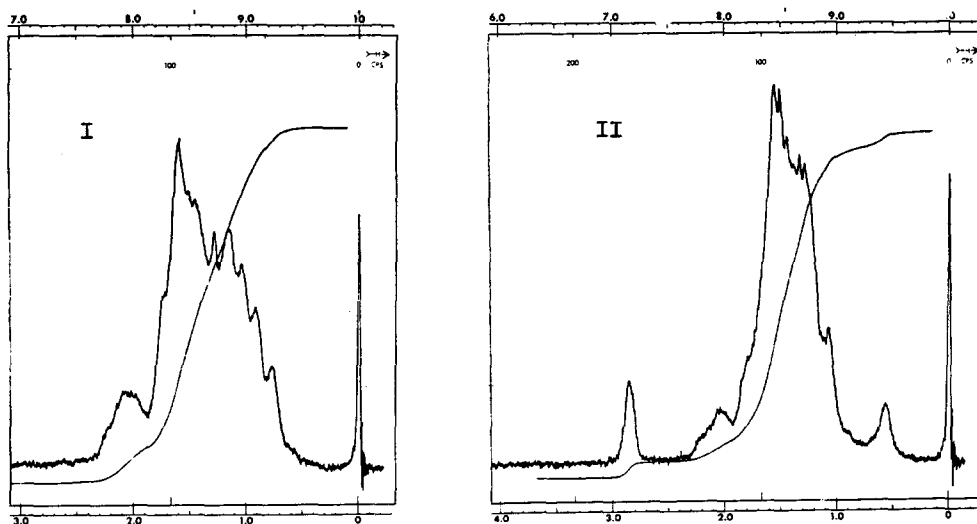


Abb.1 60 MHz-NMR-Spektrum des alfa-Perhydroacridins (I) und beta-Perhydroacridins (II), in  $CCl_4$  mit TMS als Internalstandard.

<sup>\*)</sup> Alle chemische Verschiebungen sind in diesem Bericht als  $\delta$ -Werte angegeben.

Im NMR-Spektrum des beta-Perhydroacridins (Abbild. 1, II) erscheinen drei Signale, je einem Proton entsprechend, bei 2,85 ppm (Singulett), 2,05 ppm (Multipllett) und 0,57 ppm (Singulett). Es ist einleuchtend dass das Multipllett bei 2,05 ppm von einem Proton gleicher Art wie  $H_{4a}$  und  $H_{10a}$  im alfa-Perhydroacridin (I), während das Singulett bei 2,85 ppm von dem zweiten mit dem Stickstoffatom benachbarten (und mit dem Ersteren ungleichen) Proton stammt. Die Bedingung zur Erscheinung des Multiplletts bei 2,05 ppm wird nur von den beiden "trans-cis"-Konformationen erfüllt:  $H_{10a}$  in (II) und  $H_{4a}$  in (III). Das Singulett bei 2,85 ppm muss daher entweder  $H_{4a}$  aus (II) oder  $H_{10a}$  aus (III) zugeordnet werden. Seine Lage ist dafür nicht entscheidend. Die Konformation (III) scheidet aber aus, wenn man die Multiplizität des Signals in Betracht nimmt:

- da  $H_{10a}$  in Konformation (III) am Cyclohexanring axial gebunden ist, müsste es, infolge trans-diaxialer Kopplung mit dem axialen Proton an C-5, als ein Dublett ( $J \approx 10\text{Hz}$ ) erscheinen, was mit der beobachteten Singulettform nicht übereinstimmt.

- in Konformation (II) ist, in guter Übereinstimmung mit dem beobachteten Spektrum, für  $H_{4a}$  nur axial-äquatorial- und äquatorial-äquatorial-Kopplung mit den Protonen an C-4, C-9a und N möglich.

Die Verschiebung des Signals von 2,85 ppm auf ca. 2,15 ppm, im Spektrum des N-Methyl-beta-Perhydroacridins (wo es sich teilweise mit dem N- $\text{CH}_3$ -Signal überdeckt), stimmt ebenfalls nur mit der Konformation (II) überein: eine derart starke Abschirmung ( $\Delta\delta \approx 0,7$  ppm) durch N-Methylierung entspricht, nach Booth und Little<sup>3</sup>, den im Piperidinring 2- und 6-ständigen axialen Protonen; die Äquatorialen sind unverkennbar schwächer ( $\Delta\delta \approx 0,2$  ppm) abgeschirmt.

Das Singulett bei 0,57 ppm ist aus folgenden Gründen dem NH-Proton zuzuordnen:

- ausser  $H_{4a}$  ist NH das einzige Proton das ein Singulett geben kann.
- das Singulett erscheint in den Spektren des Formiats und der N-substituierten Derivate nicht.

In der Tabelle 1 sind die Schmelzpunkte und charakteristischen NMR-Signale der N-substituierten Derivate des alfa- und beta-Perhydroacridins angegeben.

**T A B E L L E 1** : Die Schmelzpunkte ( $^{\circ}\text{C}$ ) und charakteristischen NMR-Signale ( $\delta$  ppm) der N-substituierten Derivate des alfa- und beta-Perhydroacridins.

Derivat		Schmelzp.	NMR-Signale	Lösungsm.
N-Methyl	alfa	39,5-40	2,15 S (3H)	$\text{CCl}_4$
	beta	36,5-37	2,10 S (3H)	$\text{CCl}_4$
N-Nitroso	alfa	87 -88	2,92 M (2H); 2,33 M (4H)	$\text{CCl}_4$
	beta	62	4,28 D (1H); 3,68 M (1H); 2,90 M (1H)	$\text{CCl}_4$
N-Formyl	alfa	94 -95	8,13 S (1H)	$\text{CCl}_4$
	beta	69 -70	8,17 S (1H); 3,75 M (1H); 3,15 M (1H); 2,53 D (1H)	$\text{CCl}_4$
N-Acetyl	alfa	37,5-38	3,05 M (2H); 2,15 S (3H)	$\text{CDCl}_3$
	beta	94 -96	3,78 M (1H); 3,29 M (1H); 2,52 D (1H); 2,07 S (3H)	$\text{CDCl}_3$
N-Benzoyl	alfa	90	7,83 und 7,33 M (zusammen 5H); 2,62 M (2H)	$\text{CCl}_4$
	beta	86,5-90	7,41 S (5H); 3,45 M (2H); 2,55 D (1H)	$\text{CCl}_4$

S = Singulett ; D = Dublett ; M = Multipllett

Herrn F. Chiraleu aus dem Organisch-Chemischen Institut der Akademie der S.R.Rumänien danken wir für die Aufnahme der NMR-Spektren.

#### L I T E R A T U R

1. R.L.Clark, J.Amer.Chem.Soc., 83, 965 (1961)
2. T.Masamune und S.Wakamatsu, J.Fac.Sci.Hokkaido Univ., Ser III, 5, 47(1957)
3. H.Booth und J.H.Little, Tetrahedron, 23, 291 (1967)