

NEUE SYNTHESE UND NMR-SPEKTRUM DES GAMMA-PERHYDROACRIDINS;
 SYNTHESE EINES NEUEN PERHYDROACRIDIN-GERUSTES

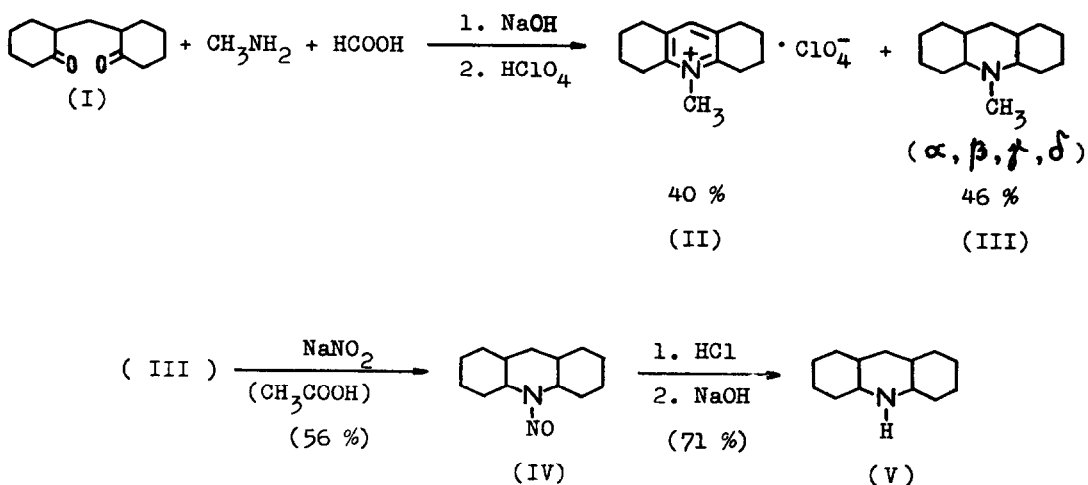
N. Bărbulescu und F. Potmischil

Organisch-Chemisches Laboratorium der Universität Bukarest

Spl. Independenței 89, Rumänien

(Received in Germany 18 November 1969; received in the UK for publication 1 December 1969)

Von den drei bisher bekannten Stereoisomeren des Perhydroacridins, "alfa", "beta" und "gamma" ¹ wurden bis jetzt, von 2,2-Methylen-biscyclohexanon (I) ausgehend nur die zwei ersteren erhalten.^{2,3,4} Unsere NMR-spektroskopische Konformation- und Konfigurationbestimmung für diese beiden ist unlängst erschienen;⁵ unterdessen gelang es uns auch gamma-Perhydroacridin und das N-Methylderivat eines bisher unbekanntes Perhydroacridins, von (I) ausgehend, über folgende Etappen zu synthetisieren:



Aus dem Gemisch der entalkylierten Basen (V) konnten alfa- und gamma-Perhydroacridin in reinem, und beta-Perhydroacridin in weniger reinem Zustand getrennt

werden. Da das NMR-Spektrum des Gemisches der N-Methyl-derivate (III) aber vier verschiedene N-Methyl-Signale ungefähr gleicher Intensität, bei 2,07 ; 2,11 ; 2,20 und bzw. 2,23 ppm ^{*)} (CCl₄, TMS int.) aufweist, folgt dass aus der Reaktion auch das N-Methyl-derivat eines noch unbekanntes Perhydroacridins (im Reaktionsschema haben wir es - um der Tradition treu zu bleiben - mit "delta" bezeichnet) entstanden ist. Seine Abwesenheit in dem Gemisch (V) wäre durch eine seinerseits besonders niedrige Reaktionsfähigkeit in der Etappe (III → IV) erklärlich; dadurch wäre auch die geringe Gesamtausbeute dieser Etappe erklärt. ^{*)}

Das NMR-Spektrum des gamma-Perhydroacridins (Abb.) entspricht der in der Abbildung dargestellten "cis - trans" Konfiguration:

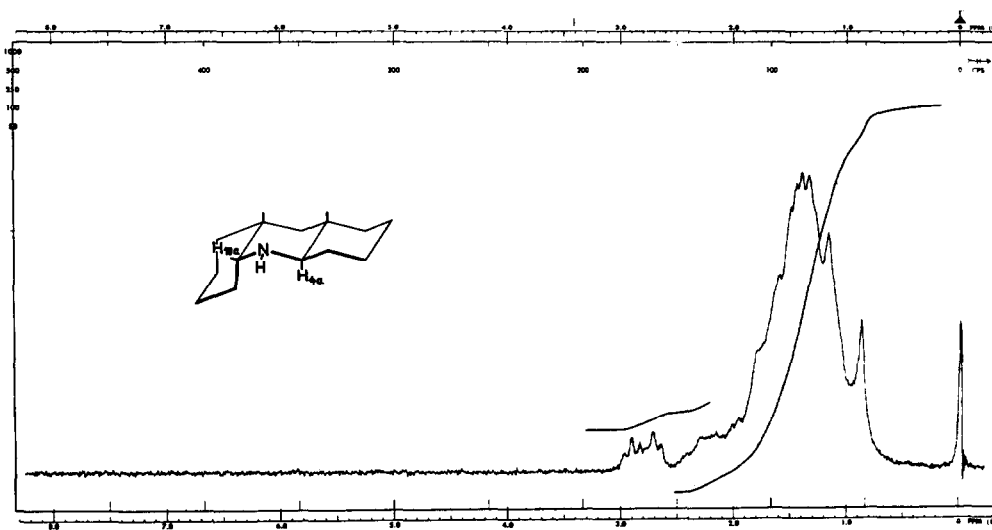


Abb. 60 MHz-NMR-Spektrum des gamma-Perhydroacridins, in CCl₄ mit TMS als innerem Standard.

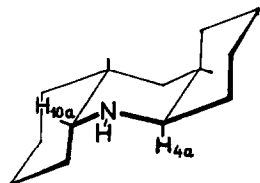
^{*)} Alle chemischen Verschiebungen sind in diesem Bericht als δ -Werte angegeben.

^{*)} Reines N-Methyl-alpha-Perhydroacridin liess sich nämlich unter denselben Bedingungen in 76 %iger Ausbeute entalkylieren.

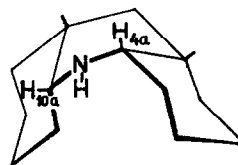
Das bei 2,83 ppm zentrierte Triplett-Dublett ($J = 11\text{Hz}$) und das bei ca. 2,15 ppm zentrierte Multiplett sind den Protonen H_{10a} und bzw. H_{4a} zuzuordnen; die Begründung dazu ist in der Diskussion des NMR-Spektrums des beta-Perhydroacridins ⁵ enthalten. Die Herkunft der Spitze bei 0,88 ppm konnte durch Deuterierung dem NH-Proton zugeschrieben werden.

Während vorliegende Arbeit in Gang war erfuhren wir über die von Masamune und Mitarb., dem alfa-, beta- und gamma-Perhydroacridin aufgrund reaktionskinetischer Messungen gegebenen Konfigurationszuordnungen, ⁶ welche mit unseren NMR-Befunden vollkommen übereinstimmen.

Obwohl das delta-Perhydroacridin nur als N-Methylderivat und im Gemisch erhalten wurde, gibt es doch einen Hinweis der uns ermöglicht auch dessen Konfiguration, mit grosser Wahrscheinlichkeit zu bezeichnen: im NMR-Spektrum des Gemisches (III) entspricht die Intensität des H_{10a} -Signals des N-Methyl-gamma-Perhydroacridins (ca.2,61 ppm) einem gut über 50 %igen Gehalt an diesem Isomer, was aber nach dem Intensitätsverhältnis der N-Methyl-Signale ausgeschlossen ist; daraus folgt dass delta-Perhydroacridin ein dem H_{10a} -Proton des gamma-Perhydroacridins analoges Proton besitzt. So ein Proton ist nur noch in den beiden "cis - cis" Konfigurationen aufzufinden:



"cis-anti-cis"



"cis-syn-cis"

Aus energetischen Überlegungen wäre die Konfiguration mit der Sessel-Konformation des Piperidinrings vorzuziehen.

Anschliessend wurden, von reinem gamma-Perhydroacridin ausgehend, dessen N-Methyl- und einige andere N-substituierte Derivate synthetisiert, deren Schmelzpunkte und charakteristische NMR-Signale in der folgenden Tabelle angegeben sind.

T A B E L L E

Die Schmelzpunkte ($^{\circ}\text{C}$) und charakteristischen NMR-Signale (δ ppm) einiger N-substituierten Derivate des gamma-Perhydroacridins (in CCl_4 , TMS int.).

Derivat	Schmelzp.	NMR-Signale
N-Methyl	38,5	2,65 M (1H); 2,23 S (3H)
N-Nitroso	44 - 45	5,06 D (1H); 3,37 M (1H); 2,53 D (1H)
N-Formyl	113 - 114	8,06 S (1H); 4,53 D (1H); 2,91 M (1H)
N-Benzoyl	*)	7,65 - 7,13 M (5H); 3,63 D (1H); 2,88 M (1H)

S = Singulett; D = Triplett-Dublett; M = Multiplett.

*) Wurde als dicke Flüssigkeit erhalten, die während mehreren Tagen nicht kristallisierte.

Herrn Dipl.-Phys. F. Chiraleu aus dem Organisch-Chemischen Institut der Akademie danken wir für die Aufnahme der NMR-Spektren.

L I T E R A T U R

1. T. Masamune und S. Wakamatsu, J.Fac.Sci.Hokkaido Univ., Ser.III, 5,47(1957);
Chem.Abstr., 52,11850d(1958)
2. J. Colonge, J. Dreux und H. Delplace, Bull.Soc.chim.France, 1957,342
3. M.N. Tilitschenko und V.I. Vyssotzkiy, Ber.Akad.Wiss.UdSSR, 119,1162(1958)
4. V.I. Vyssotzkiy, Zh.Org.Khim., 1968,1494
5. N. Bărbulescu und F. Potmischil, Tetrahedron Letters, 1969,2309
6. T. Masamune, M. Ohno, K. Takemura und S. Ohuchi,
Bull.chem.Soc.Japan, 41,2458(1968); Chem.Abstr., 70,10903f(1969)