

Modifizierte Tetrahelicen-Systeme

Dieter Hellwinkel*, Gerhard Aulmich und Michael Melan

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

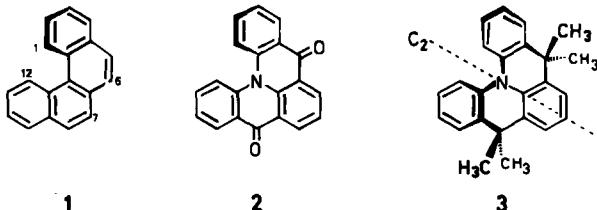
Eingegangen am 23. Dezember 1975

Die Racemisierungsbarrieren der dreifach hydrierten Tetrahelicen-Analoga **7**, **13** und **20** wurden mittels temperaturabhängiger ¹H-NMR-Spektren zu 15–16 kcal/mol bestimmt. Für ein vergleichbares monohydriertes Derivat **24** fand man eine Barriere von nur 10.3 kcal/mol.

Modified Tetrahelicene Systems

With the aid of temperature dependent ¹H n. m. r. spectra the racemization barriers of the triply hydrogenated tetrahelicene analogues **7**, **13**, and **20** have been determined as 15–16 kcal/mol. For a comparable monohydrogenated derivative **24** a barrier of only 10.3 kcal/mol was found.

Laut Röntgenstrukturanalyse¹⁾ bildet Benzo[c]phenanthren (**1**) eine schraubenförmig verdrillte Grundzustands-Konformation aus²⁾ und kann deshalb durchaus als Tetrahelicen in den Rahmen des Helicen-Konzepts³⁾ gestellt werden.



Wenn auch bisher keine direkten experimentellen Daten für die Höhe der Racemisierungsbarriere von **1** vorliegen, so lassen sich hierfür auf Grund von Resonanz-⁴⁾ und Spannungsenergiebetrachtungen⁵⁾ doch Werte von 6–7 kcal/mol abschätzen.

Im Zusammenhang mit unseren Arbeiten zur Stereochemie von unverbrückten⁶⁾ und verbrückten Triarylaminen^{7–9)} sind wir auf Verbindungen gestoßen, die man als

¹⁾ F. H. Herbstein und G. M. J. Schmidt, J. Chem. Soc. **1954**, 3302; F. L. Hirshfeld, S. Sandler und G. M. J. Schmidt, ebenda **1963**, 2108.

²⁾ Vgl. auch H. J. Lindner, Tetrahedron **31**, 281 (1975).

³⁾ Neueste Zusammenfassung: R. H. Martin, Angew. Chem. **86**, 727 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 649 (1974).

⁴⁾ G. Ferguson und J. M. Robertson, Adv. Phys. Org. Chem. **1**, 203, 264 (1963).

⁵⁾ M. J. S. Dewar, The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry, S. 172, McGraw Hill 1969.

⁶⁾ 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).

⁷⁾ D. Hellwinkel und M. Melan, Chem. Ber. **104**, 1001 (1971).

⁸⁾ D. Hellwinkel und M. Melan, Chem. Ber. **107**, 616 (1974).

⁹⁾ Vgl. auch S. Bamberger, D. Hellwinkel und F. A. Neugebauer, Chem. Ber. **108**, 2416 (1975).

modifizierte Tetrahelicen-Systeme auffassen kann, da sie deren stereochemisch relevantes Strukturcharakteristikum – vier *ortho*-anellierte Sechsringe – enthalten. So wurde z. B. auf der Basis von UV-Untersuchungen für Chino[3,2,1-*de*]acridin-5,9-dion (2) eine ebenfalls helical verdrillte Struktur mit planarem Stickstoff im Zentrum vorgeschlagen. Über die RacemisierungsbARRIERE von 2 sind bislang keine Aussagen möglich gewesen; es kann jedoch angenommen werden, daß sie derjenigen von Tetrahelicen (1) entspricht, insbesondere wenn man die Resonanzmöglichkeiten des Elektronenpaars am Stickstoff mit den Carbonyl-Gruppen in Betracht zieht⁷⁾.

Führt man an Stelle der Carbonyl-Gruppen in 2 gesättigte Brücken wie in 5,5,9,9-Tetramethyl-5*H*,9*H*-chino[3,2,1-*de*]acridin (3) ein, so erhält man wiederum ein chirales Molekül, das nach Aussage der ¹H-NMR-Spektren (keine Koaleszenz der beobachteten zwei Methylresonanzen bis > +180°C) eine freie Racemisierungsenthalpie von mehr als 22 kcal/mol aufweist⁸⁾. Dieser unerwartet hohe Wert wurde unter anderem damit erklärt, daß für 3, vermittelt wieder im wesentlichen durch einen *planaren* zentralen Stickstoff, eine nahezu spannungsfreie Grundzustandskonformation auftreten kann, wenn die beiden das Molekül aufbauenden Dihydroacridin-Boote nach entgegengesetzten Richtungen gefaltet sind. Dieses Bauprinzip wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt¹⁰⁾.

Da offensichtlich die hier bezüglich ihres Energiebedarfs kaum relevante Einebnung des an sich pyramidalen Stickstoffs¹¹⁾ der entscheidende Faktor bei der Ausbildung des konformativ so überraschend stabilen Grundzustandes von 3 ist, stellte sich die Frage, welche Auswirkungen die Einführung eines *inhärent pyramidalen* Zentrums an Stelle des flexiblen Stickstoffs auf Grundzustands-Geometrie und innere Dynamik von Verbindungen dieser Art haben würde.

Darstellung der Modellsubstanzen

Als Modell für diesbezügliche Studien wählten wir zunächst 9,13b-Dihydro-5,5,9,9-tetramethyl-5*H*-naphth[3,2,1-*de*]anthracen (7)¹²⁾, dessen Synthese im Schema zusammengefaßt ist.

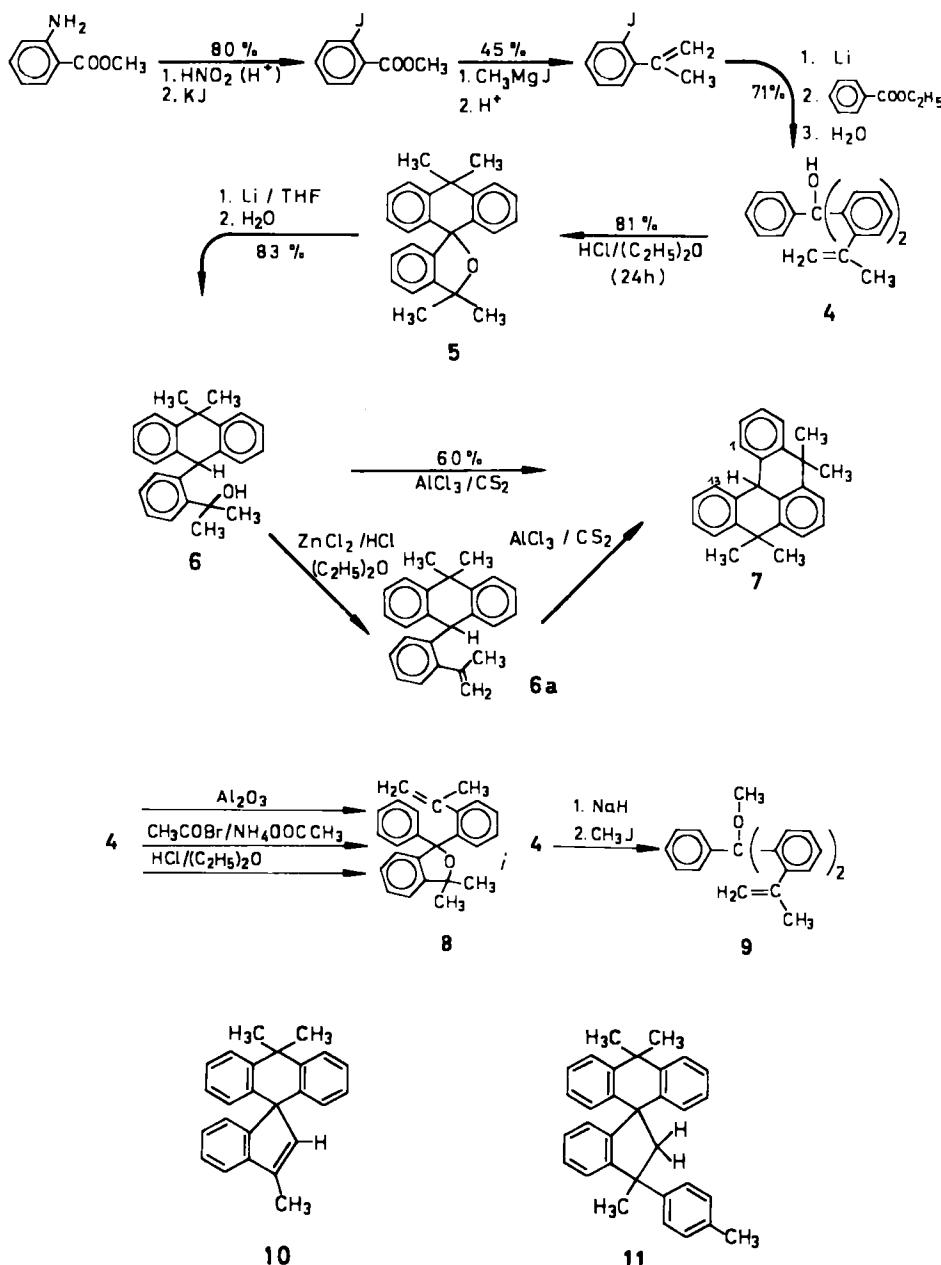
Der Alkohol 4 lagert bereits beim Versuch der säulenchromatographischen Reinigung zum Isobenzofuran-Derivat 8 um. Die gleiche Verbindung 8 entsteht aus 4 unter milden sauren Bedingungen.

Sowohl 8 als auch der aus 4 leicht zugängliche Methyläther 9 können, ebenso wie 4 selbst, unter Säurekatalyse glatt in 3',3',10,10-Tetramethylspiro[anthracen-9(10*H*),1'-(3'*H*)-isobenzofuran] (5) umgewandelt werden. Die Aufspaltung des Furanrings von 5 bewirkten wir zunächst unter elektrophilen Bedingungen mit Aluminiumchlorid in Cyclohexan. Nur bildete sich dabei unter irreversibler Recyclisierung 3',10,10-Trimethylspiro[anthracen-9(10*H*),1'-inden] (10), das für unsere weiteren Absichten unbrauchbar war. Mit Aluminiumchlorid in Toluol erhielt man im Gefolge einer Alkylierung des Lösungsmittels durch die 2',3'-Doppelbindung des Inden-Moleküls sogar 3',10,10-Trimethyl-3'-*p*-tolylspiro[anthracen-9(10*H*),1'-inden] (11).

¹⁰⁾ H. Irngartinger, Univ. Heidelberg 1974, unveröffentl.

¹¹⁾ Übersichten zur Stickstoff-Inversion: A. Rauk, L. C. Allen und K. Mislow, Angew. Chem. **82**, 453 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 400 (1970); J. M. Lehn, Fortschr. Chem. Forsch. **15**, 311 (1971); J. B. Lambert, Top. Stereochem. **6**, 19 (1971).

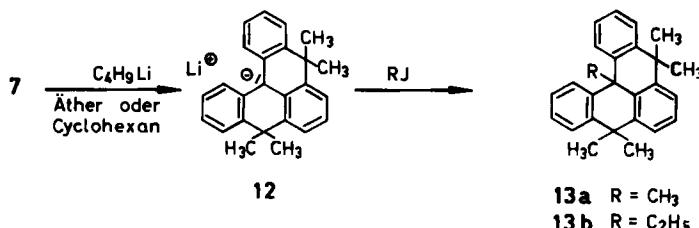
¹²⁾ Analoge Systeme sind im Rahmen von Farbstoff-Arbeiten UV-spektroskopisch untersucht worden: C. Aaron und C. C. Barker, J. Chem. Soc. B 1971, 319.



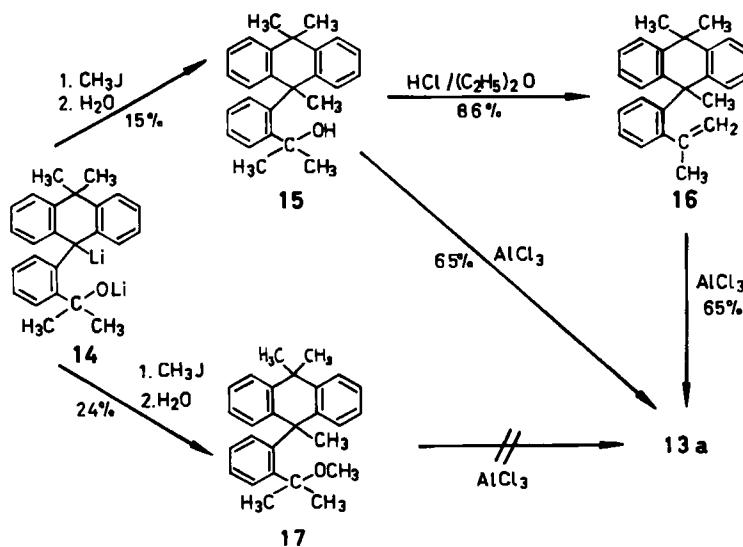
Erst die leicht erfolgende Ätherspaltung mit Lithium in Tetrahydrofuran¹³⁾ (5 → 6) erlaubte es dann, den Syntheseplan erfolgreich zu Ende zu führen.

¹³⁾ Vgl. H. Gilman und G. L. Schwebke, J. Org. Chem. **27**, 4259 (1962).

Das doppelt verbrückte Triphenylmethan-Derivat 7 reagiert mit Butyllithium leicht zum entsprechenden Carbanion 12 (tief rote Lösung in Äther, orangerote Suspension in Cyclohexan), das sich mit Alkylijodiden glatt zu den entsprechenden Alkylderivaten, z. B. 13a, b, umsetzt.

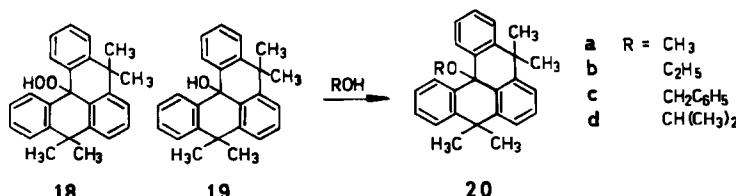


9,13b-Dihydro-5,5,9,9,13b-pentamethyl-5*H*-naphth[3,2,1-*de*]anthracen (13a) kann auch durch eine Verzweigung des Syntheseschemas für 7 erhalten werden, wenn man die nach der Lithiumspaltung des Spiroderivats 5 vorliegende Dilithium-Verbindung 14 mit Methyljodid zu 15 abfängt und anschließend direkt oder über die Zwischenstufe 16 cyclisiert.

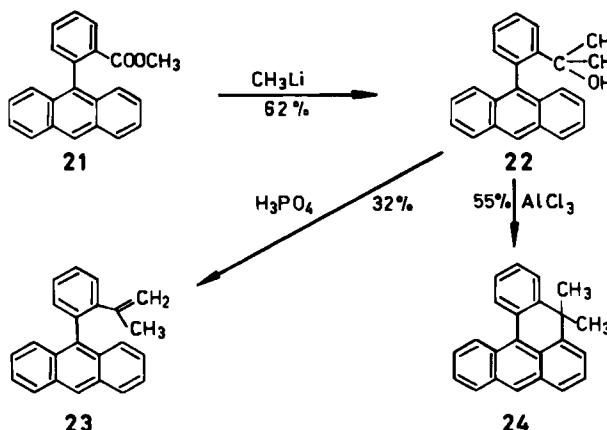


Der Methyläther 17 kann unter analogen Bedingungen nicht zu 13a cyclisiert werden.

Leitet man durch die rote Ätherlösung des Carbanions 12 einen Strom trocknen Sauerstoffs, so erhält man das wenig beständige Hydroperoxid 18. Direkte Oxidation des Kohlenwasserstoffs 7 mit 1 N HNO_3 in Gegenwart von Nitrit liefert den nicht kristallisierenden tertiären Alkohol 19, der mit primären bzw. sekundären Alkoholen direkt zu den Äthern 20a–d reagiert.



Zu Vergleichszwecken wurde schließlich noch 5,5-Dimethyl-5*H*-naphth[3,2,1-*de*]-anthracen (24) synthetisiert.



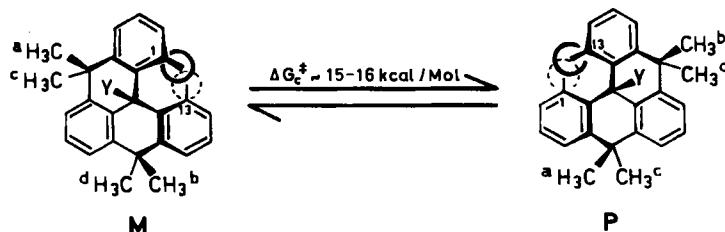
Zur Stereochemie der Verbindungen 7, 13, 20 und 24

Für die Verbindungen 7, 13 und 20 ist wegen der drei mehr oder weniger pyramidalen C–C-Valenzen der zentralen Methylenidin-Gruppierung ein spannungsarmer Grundzustand – wie ihn die analoge Stickstoff-Verbindung 3 auszubilden vermag – rigoros verboten. Die beiden im Molekül vorhandenen Dihydroanthracen-Boote sind *gleichsinnig* (gegen die Pyramidenbasis) gefaltet und brächten somit die nichtverbrückten Positionen 1 und 13 auf gleiche Höhe. Dem widersetzen sich aber die dort befindlichen stark überlappenden Wasserstoffe, so daß wiederum eine helicale Verdrillung erfolgen muß. Hierbei wird jeweils eine der beiden Ecken 1 und 13 nach oben gegen die Pyramiden spitze, die andere nach unten gegen die Pyramidenbasis abgedrängt. Damit liegt aber ein chirales Molekül (Symmetrie *C*₁) vor, dessen beide Antipoden als Rechts- (P) bzw. Linksschraube (M) bezeichnet werden können^{3,14)}.

Auf Grund dieser a priori entwickelbaren Strukturvorstellungen konnte man für die Moleküle 7, 13 und 20 bei tiefen Temperaturen vier ¹H-NMR-Signale der peripheren Methylgruppen erwarten, die bei höheren Temperaturen zu zwei Resonanzen koaleszieren sollten, da eine Racemisierung M ⇌ P ja zwangsläufig die Methylpositionen a ⇌ b und c ⇌ d äquilibriert. Wie aus der Tabelle hervorgeht, wurden diese Erwartungen im Falle der zuerst untersuchten Verbindungen 7 und 13 zunächst enttäuscht, da 7 im

¹⁴⁾ R. S. Cahn, C. K. Ingold und V. Prelog, Angew. Chem. 78, 413 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 5, 385 (1966).

Hochtemperaturbereich, **13a, b** aber im Tieftemperaturbereich nicht die erwarteten Signalzahlen lieferte.



Helicale Konformationen der Verbindungen **7, 13, 20**

Tab.: ^1H -NMR-Koaleszenzdaten (60 MHz) der Verbindungen **7, 13 und 20**

Verbindung	Signalzahl (peripherie Methyle)	Δv Hz	T_c ($^{\circ}\text{C}$) ($\pm 2^{\circ}\text{C}$)	$\Delta G_c^{\ddagger \text{ a)}$ kcal/mol	Solvans
7	4	1	8.5; 26	28.5; 37	15.9; 15.6 CS_2
7 ^{b)}	4	1	13.5; 40	33; 39	CDCl_3
7	4	2	11.5; 28.5	26; 28	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$
13a	2	2	—	—	$\text{CDCl}_3; \text{CH}_2\text{Cl}_2$
13b	2	2	—	—	$\text{CDCl}_3; \text{CS}_2$
20a	3	2	8.5; 17.5	20; 24	$\text{CS}_2/\text{Pyridin}$
20b	3	2	11; 17	21; 25	$\text{CS}_2/\text{Pyridin}$
20c	4	2	2; 14	2; 29	CS_2
20c	2 ^{c)}	1	17	27	CS_2

^{a)} Koaleszenztemperatur-Methode, z. B. *H. Günther, NMR-Spektroskopie*, S. 248, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973.

^{b)} 90-MHz-Spektrum.

^{c)} Benzyl-Protonen.

Der Grundkörper **7** zeigte bis Raumtemperatur die für den C_1 -Grundzustand gemäß $\text{M} \rightleftharpoons \text{P}$ vorhergesagten vier Methylresonanzen; bei höherer Temperatur war aber bald – unter primärem Zusammenfließen der beiden mittleren Resonanzsignale – eine symmetrische Koaleszenz zu einem einzigen scharfen Signal zu beobachten! Wegen der außerordentlichen Tragweite dieses Befundes, *sollte er sich wirklich als real erweisen*, überprüften wir ihn in den unterschiedlichsten Solventen wie Chloroform, Hexachlorbutadien, Aceton, Pyridin und Dimethylsulfoxid, konnten aber immer nur die im übrigen konzentrationsunabhängige Vier-zu-Eins-Koaleszenz reproduzieren. Eine solche vollständige Äquilibrierung aller Methylpositionen wäre nur möglich, wenn nicht nur das (leicht vorstellbare) Aneinandervorbeigleiten der sterisch überfüllten Positionen 1 und 13, sondern auch eine Inversion der zentralen Methylidin-Gruppierung voll angeregt wäre. Die Prüfung der formalen Möglichkeiten für eine derartige Inversion auf der Basis intermolekularer, aber auch intramolekularer Protonenverschiebungen ließ sofort die prohibitiv hohen Energiebarrieren erkennen, die jede Mobilisierung des zentralen

Methin-Protons mit sich bringen müßte¹⁵⁾; gemessen wurden aber für die beobachteten dynamischen Vorgänge Barrieren von lediglich ca. 15 – 16 kcal/mol. Schließlich konnte auch experimentell eindeutig bewiesen werden, daß dieser Wasserstoff selbst bei voll angeregter innerer Dynamik seinen Platz beibehält. Hochkonzentrierte Lösungen von 7 in CDCl_3 (250 mg in 0.5 ml, 90 MHz) zeigten nämlich über den gesamten Koaleszenzbereich hinweg unverändert die ^{13}C -Satelliten des Methinprotons mit einer ^1H - ^{13}C -Kopplung von 123.1 Hz. Hierdurch und insbesondere auch durch die Untersuchungen der Ätherderivate **20a – d** wurde unser Verdacht erhärtet, daß es sich bei der für 7 registrierten Vier-zu-Eins-Koaleszenz um einen Artefakt handelte und realiter auch im Hochtemperaturbereich noch zwei unterschiedliche Methyl-Resonanzen vorliegen müßten. Mit Nitrobenzol als Solvens gelang es dann endlich, die in den übrigen Lösungsmitteln beobachtete zufällige Signalisochronie aufzuheben¹⁶⁾: man registrierte eine klare Vier-zu-Zwei-Koaleszenz, wie sie der Prozeß $\text{M} \rightleftharpoons \text{P}$ fordert.

Deutlichere Signalauflösungen, auch bei höheren Temperaturen, liefert das ^{13}C -NMR-Spektrum von 7. Bei etwa 0°C liegen vier Signale für zwei Paare von primären C-Atomen (CH_3^a , CH_3^b und CH_3^c , CH_3^d in **M**, **P**) sowie zwei Signale für die quartären Brücken-Kohlenstoffe vor. Bei höheren Temperaturen, im Bereich rascher Positionenäquilibrierungen gemäß $\text{M} \rightleftharpoons \text{P}$, findet man nur noch zwei Signale für die Methyl-Gruppen und eine Linie für die Brücken-C-Atome. Zwischen +50 und +70°C, im Koaleszenzbereich, sind die Aliphaten-C-Signale zu einem flachen Plateau zusammengelaufen; lediglich das Signal der zentralen Methylidin-Einheit, das naturgemäß von den dynamischen Vorgängen nicht beeinflußt wird, bleibt unverändert scharf.

Waren es also beim Grundkörper 7 unserer neuen Verbindungsklasse die Hochtemperatur- ^1H -NMR-Spektren, die wegen zufälliger Signalisochronien an Aussagekraft einbüßten, so brachten bei den Alkyl-Derivaten **13a** und **b** die Tieftemperatur-Spektren das gleiche Problem mit sich. Es war nämlich hier nicht möglich, die bei höheren Temperaturen beobachteten zwei gleich intensiven Signale der Brücken-Methyl-Gruppen durch Abkühlen der Lösungen zu vier Linien aufzuspalten, obwohl wieder verschiedene Solventien getestet wurden. Bemerkenswerterweise finden sich in diesem Falle die zufälligen Signalisochronien sogar im ^{13}C -NMR-Spektrum wieder. Weder die beiden ^{13}C -Resonanzen der peripheren Methyl-Gruppen noch die einzelne Linie der Brücken-C-Atome liefern bei tiefen Temperaturen die erwarteten Signalverdoppelungen.

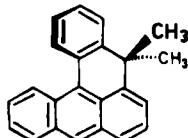
Für die Brücken-Methyl-Gruppen der Ätherderivate **20a – d** registriert man im Tieftemperaturbereich nur partielle zufällige Signalisochronien. Das heißt, von den vier möglichen Signalen fallen höchsten zwei jeweils zusammen, die beiden anderen sind gut getrennt und liefern bei höheren Temperaturen eindeutig auswertbare Koaleszenzen. (Für den Isopropyläther **20d** findet man wegen seiner Zersetzung nur unbefriedigende Austauschspektren.) Der Benzyläther **20c** schließlich zeigt die erwarteten zwei Paare von Methyl-Resonanzen, die bei unterschiedlichen Temperaturen koaleszieren. Alle nach der Koaleszenztemperatur-Methode erhaltenen ΔG_c^* -Werte stimmen sehr gut mit den für 7 ermittelten überein (Tab.). Darüber hinaus besitzt der Benzyläther in seiner

¹⁵⁾ D. Hellwinkel und G. Aulmich, unveröffentl.; G. Aulmich, Diplomarbeit, Univ. Heidelberg 1975.

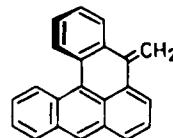
¹⁶⁾ Nitrobenzol hat sich auch in anderen Fällen als ausgezeichnetes Solvens zur Aufhebung zufälliger Isochronien erwiesen.

Methylen-Gruppe noch eine weitere diastereotope Sonde, deren Koaleszenz eine ergänzende Abschätzung und Absicherung der Racemisierungsbarriere erlaubt.

Wegen der zusätzlichen Benzo-Einheit am Rückgrat des Moleküls können die Verbindungen von Typ 7 (bzw. 13 und 20) bezüglich ihrer inneren Dynamik nur bedingt direkt mit Tetrahelicen (1) verglichen werden. Ein geeigneteres Referenzmolekül stellt zweifellos das 5,5-Dimethyl-5H-naphth[3,2,1-*de*]anthracen (24)¹²⁾ dar, das nur noch *eine* gesättigte Brücke enthält. Man durfte daher gespannt sein, zu welchem stereochemischen Kompromiß dieses Molekül bezüglich der Einebnungstendenz¹⁷⁾ seiner aromatischen Anthracen-Hälften und der Torsionsbereitschaft der partiell hydrierten Anthracen-Hälften gelangen würde. Das experimentelle Ergebnis entspricht durchaus den Erwartungen. Bei -70°C beobachtet man im 90-MHz-¹H-NMR-Spektrum zwei weit getrennte ($\Delta\nu = 65 \text{ Hz}$ ¹⁸⁾) Methyl-Signale, die bei -58°C koaleszieren; daraus errechnet sich eine freie Aktivierungsenthalpie von 10.3 kcal/mol. Bei Raumtemperatur liegt *ein* scharfes Signal für die Methylprotonen vor. Der Übergang von 7 zu 24 – entsprechend einer Dehydrierung der Positionen 9 und 13b – führt also zu einer Verminderung der Racemisierungsbarriere um rund 5 kcal/mol.



24



25

Extrapoliert man diese Energieabsenkung linear weiter, so könnte man für einen voll ungesättigten Vertreter unseres Verbindungstyps, z. B. von der Art 25, eine Racemisierungsbarriere von ca. 8 kcal/mol erwarten, ein Wert, der in etwa auch für Tetrahelicen (1) selbst vorausgesagt wird^{4,5)}. Zur experimentellen Prüfung dieser Fragen bemühen wir uns gegenwärtig um die Darstellung von mit geeigneten NMR-Sonden versehenen Derivaten von 1 und 25.

Diese Untersuchungen wurden mit Mitteln der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, des *Fonds der Chemischen Industrie* und der *BASF AG*, Ludwigshafen/Rhein, durchgeführt.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: Varian A 60. ¹H-NMR (90 MHz) und ¹³C-NMR, breitbandentkoppelt, FT (22.63 MHz), Bruker HX-90. Wenn nicht anders angegeben bei $\approx +35^{\circ}\text{C}$ (Probentemp.). Konzentration der Proben: ca. 20–25 mg/0.5 ml Lösungsmittel. – Säulenchromatographie: Neutrales Aluminiumoxid. – Dünnschichtchromatographie (DC): Aluminiumoxid-Fertigplatten Polygram Alox N der Firma Machery-Nagel & Co., Substanzzärbungen mit Jod. – Schmelz- und Zersetzungspunkte: Apparat nach Dr. Tottoli, Firma Büchi, Flawil/Schweiz, unkorrigiert. – Arbeiten mit Lithiumorganylen werden grundsätzlich unter Reinststickstoff ausgeführt.

¹⁷⁾ Nach neueren Berechnungen sind aromatische Systeme viel flexibler als man gemeinhin anzunehmen bereit war: *H. Wynberg, W. C. Nieuport und H. T. Jonkman*, Tetrahedron Lett. 1973, 4623.

¹⁸⁾ Diese große Verschiebungs-Differenz ist in der gleichen Größenordnung wie die des Stickstoffderivats 3 ($\Delta\nu = 70 \text{ Hz}$, 100 MHz).

1-Isopropenyl-2-jodbenzol wurde aus 2-Jodbenzoësäure-methylester¹⁹⁾ mit Methylmagnesiumjodid unter anschließender Säurebehandlung hergestellt²⁰⁾. Ausb. 40–50%; Sdp. 44–46°C/0.15 Torr; 50–55°C/0.4 Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl₄): CH₃ δ = 2.04 ppm (t, J = 1 Hz); =CH₂ 4.87 (m) und 5.18 (m).

C₉H₉J (244.1) Ber. C 44.29 H 3.72 J 51.99 Gef. C 44.33 H 3.82 J 51.60

α,α -Bis(2-isopropenylphenyl)benzylalkohol (4)*: Zu 3.08 g (0.44 mol) fein geschnittenem Lithium in 20 ml Äther tropfte man unter Rühren eine Lösung von 48.8 g (0.2 mol) 1-Isopropenyl-2-jodbenzol in 180 ml Äther derart, daß nur mäßiges Sieden erfolgte. Man rührte danach noch solange weiter, bis sich die braune Lösung auf Raumtemp. abgekühlt hatte (max. $\frac{1}{2}$ h; bei längerem Rühren entstand eine schwarz-rote Lösung, die als Reaktionsprodukt eine braune Schmiere lieferte, die nicht kristallisierte).

Zu der unter Stickstoff über Glaswolle filtrierten Lösung tropfte man unter Rühren 12.0 g (80 mmol) Benzoesäure-äthylester in 40 ml Äther und kochte anschließend noch 1 h unter Rückfluß. Nach Hydrolyse, Abtrennen der organischen und Ausäthern der wäßr. Phase trocknete man die vereinigten organischen Extrakte über Natriumsulfat und zog den Äther ab: dunkelgelbes Öl, das beim Anreiben unter Zusatz von 20 ml Äthanol kristallisierte. Aus 60 ml Äthanol 19.4 g (71%) farbloses 4, Schmp. 97–99°C. Nochmals aus Äthanol: Schmp. 100–101°C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃): CH₃ δ = 1.89 ppm (t, J = 1 Hz); =CH₂ 4.92 (m) und 4.26 (m); OH 4.53.

C₂₅H₂₄O (340.5) Ber. C 88.19 H 7.11 Gef. C 87.89 H 7.09

Anmerkung: Säulenchromatographische Reinigung von 4 (Al₂O₃ neutral, Petroläther/Benzol 4:1) ist nicht möglich, da 4 dabei teilweise zu 8 isomerisiert wird. Bei einem Verhältnis Adsorbens: Adsorbat von 100:1 konnten durch fraktionierte Säulenchromatographie von 4 bis zu 25% reines 8 (größerer R_F -Wert) gewonnen werden.

1,3-Dihydro-3-(2-isopropenylphenyl)-1,1-dimethyl-3-phenylisobenzofuran (8)

a) Aus 4 mit Acetylchlorid/Ammoniumacetat: 3.4 g (10 mmol) des Carbinols 4 in 75 ml absol. Benzol versetzte man unter Rühren und Eiswasserkühlung mit 2.5 ml Acetylchlorid und nach 5 min mit 1.5 ml Eisessig. In die gelbliche Lösung leitete man nach weiteren 5 min einen kräftigen, trockenen Ammoniak-Strom bis zur Sättigung ein und rührte darauf noch 5 h bei ca. 0°C. Der abgeschiedene Niederschlag (Ammoniumacetat, Ammoniumbromid und Acetamid) wurde abfiltriert und mit Benzol ausgewaschen. Aus dem Filtrat gewann man durch Eindampfen ein gelbes Öl, das beim Anreiben kristallisierte. Man nahm mit heißem Petroläther (40–60°C) auf, filtrierte von Acetamid-Resten ab, entfernte den Petroläther und kristallisierte den gelben Rückstand zweimal aus je 10 ml Äthanol um: 2.15 g (63%) 8 vom Schmp. 95–97°C. Noch zweimal aus Äthanol: Schmp. 99–100°C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃): CH₃ δ = 1.30 (s), 1.65 (s) und 1.84 ppm (t, J = 1 Hz); =CH₂ 4.17 (m) und 4.73 (m). C₂₅H₂₄O (340.5) Ber. C 88.19 H 7.11 Gef. C 87.97 H 7.08

b) Aus 4 mit äther. Chlorwasserstoff: Eine Lösung von 6.8 g (20 mmol) 4 in 60 ml absol. Äther wurde mit trocknem Chlorwasserstoff gesättigt. Anschließend rührte man 5 h bei Raumtemp. Nach Abdampfen des Äthers blieb eine gelbe Schmiere zurück, die nach Anreiben unter Zusatz einiger ml Äthanol kristallisierte. Zweimal aus Äthanol: 4.95 g (72.5%) 8 vom Schmp. 94–97°C (Mischprobe, DC-Vergleich, Laufmittel Petroläther (40–60°C)/Benzol 4:1).

¹⁹⁾ E. Wüchter, Ber. Deut. Chem. Ges. **20**, 1744 (1893).

²⁰⁾ E. Bergmann und A. Weizmann, Trans. Faraday Soc. **32**, 1330 (1936).

* Chem. Abstr.-Name: 2-(1-Methyläthenyl)- α -[2-(1-methyläthenyl)phenyl]- α -phenylbenzolmethanol.

[(α,α -Bis(2-isopropenylphenyl)benzyl]-methyl-äther (9)]: Eine Lösung von 3.4 g (10 mmol) 4 in 40 ml absol. Dioxan wurde unter Röhren auf 95°C erwärmt und so lange mit kleinen Anteilen Natriumhydrid (ca. 80 proz. Suspension in Schweröl, Fa. Schuchardt, München) versetzt, bis keine Wasserstoff-Entwicklung mehr festzustellen war. Man ließ abkühlen, tropfte 10 ml Methyljodid zu und rührte darauf noch 16 h unter Rückfluß. Nach Hydrolyse und Ausäthern erhielt man aus der organischen Phase ein gelbliches Öl, das mit 100 ml Methanol aufgekocht wurde. Man dekantierte heiß von geringen Mengen eines schmierigen Rückstandes (Schweröl), dampfte das Methanol wieder ab und nahm mit 15 ml heißem Äthanol auf: Nach mehrätigem Stehenlassen im Tiefkühlschrank 1.2 g (34%) große farblose Prismen, Schmp. 52–53°C.*

$^1\text{H-NMR}$ (CCl₄): CH₃ δ = 1.75 ppm (t); OCH₃ 3.03; =CH₂ 4.27 (m) und 4.70 (m).

C₂₆H₂₆O (354.5) Ber. C 88.09 H 7.39 Gef. C 87.93 H 7.14

3',3',10,10-Tetramethylspiro[anthracen-9(10H),1'-(3'H)-isobenzofuran] (5): Eine Lösung von 6.8 g (20 mmol) 4 oder 8 bzw. 7.1 g (20 mmol) 9 in 60 ml käuflichem, ungetrocknetem Äther (oder in 70 ml Toluol + 70 ml Eisessig + 7 ml Wasser unter Sieden) wurde mit Chlorwasserstoff gesättigt und 24 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Abdampfen der Solventien: Gelbliche Kristalle, aus Aceton/Äthanol (1:1) fast farblose Schuppen. Nochmals in heißem Methylenchlorid lösen und mit heißem Äthanol ausfällen: 5.55 g (81%), Schmp. 169–170°C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃): CH₃ (Furan) δ = 1.53 ppm; CH₃ (Anthracen) 1.75 und 1.88.

C₂₅H₂₄O (340.5) Ber. C 88.19 H 7.11 Gef. C 88.28 H 7.16

3',10,10-Trimethylspiro[anthracen-9(10H),1'-inden] (10): Zu einer Suspension von 700 mg (5.25 mmol) Aluminiumchlorid in 10 ml Cyclohexan tropfte man unter Röhren eine Lösung von 1.7 g (5 mmol) 5 in 30 ml Cyclohexan, wobei sich ein tiefroter Niederschlag bildete. Anschließend rührte man 3 h unter Rückfluß, hydrolysierte mit halbkonz. Salzsäure, trennte die organische Phase ab, schüttelte die wäsr. Phase zweimal mit Cyclohexan aus, trocknete die vereinigten Cyclohexan-Extrakte und zog das Lösungsmittel ab: dunkelgraue Schmiere, die an Al₂O₃ neutral adsorbiert und über weiteres Adsorbens säulenchromatographisch (Durchmesser 3 cm, Länge 30 cm) mit Petroläther (40–60°C)/Benzol (4:1) gereinigt wurde: 350 mg (22%) gelbliche Kristalle, aus 10 ml Äthanol Schmp. 176–179°C. Aus Aceton Schmp. 180–181°C. 10 färbt sich bei mehrätigem Aufbewahren am Licht oberflächlich rot!

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃): CH₃ (Anthracen) δ = 1.75 und 1.89 ppm; CH₃ (Inden) 2.23 (d, *J* = 1.5 Hz); =CH 4.36 (q, *J* = 1.5 Hz).

C₂₅H₂₂ (322.5) Ber. C 93.12 H 6.88 Gef. C 92.86 H 6.80

3',10,10-Trimethyl-3'-p-tolylspiro[anthracen-9(10H),1'-inden] (11): Zu einer Suspension von 1.5 g (11 mmol) Aluminiumchlorid in 20 ml Toluol tropfte man eine Lösung von 3.4 g (10 mmol) 5 in 40 ml Toluol und rührte anschließend 16 h unter Rückfluß. Aufarbeitung wie oben: Brauner, kristalliner Rückstand, zweimal aus je 10 ml Essigester: 1.15 g (28%) farblose Kristallchen vom Schmp. 213–215°C; aus Essigester Schmp. 216–217°C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃): CH₃ δ = 1.53, 1.75, 1.90 und 2.28 ppm; CH₂ ≈ 2.71, ≈ 2.74.

C₃₂H₃₀ (414.6) Ber. C 92.71 H 7.29 Gef. C 92.56 H 7.10

2-(9,10-Dihydro-10,10-dimethyl-9-anthryl)- α,α -dimethylbenzylalkohol (6): Zu einer Suspension von 1.4 g (0.2 mol) fein geschnittenem Lithium in 20 ml Tetrahydrofuran (THF) tropfte man unter Röhren innerhalb von 3 h eine Lösung von 10.2 g (30 mmol) 5 in 150 ml des gleichen Lösungsmittels. Nach etwa $\frac{1}{2}$ h setzte die Lithiumspaltung der Ätherbrücke in 5 ein – das Reaktionsgemisch färbte sich dann tiefrot. Nach Beendigung des Zutropfens rührte man noch 5 h bei Raumtemp. und goß danach auf 300 ml Eiswasser. Dabei entstand eine rötliche organische

*¹ Chem. Abstr.-Name: 2,2'-Bis(1-methyläthenyl)-1,1',1''-(methoxymethylidin)trisbenzol.

Schicht, aus der nach Verdunsten der Hauptmenge an THF im kalten Luftstrom über Nacht **6** kristallisierte. Nach Absaugen und Waschen mit Wasser wurde aus 60 ml Ligroin (90–100 °C) umkristallisiert, wobei man heiß von Wassertröpfchen dekantierte: 8.55 g (83 %) farbloses, reines Carbinol **6**. Schmp. 135–136 °C.

¹H-NMR (CDCl₃): CH₃ (Anthracen) δ = 1.44 und 2.0 ppm; CH₃ (Hydroxyisopropyl) 1.73; CH 6.46. C₂₅H₂₆O (342.5) Ber. C 87.67 H 7.65 Gef. C 87.36 H 7.44

9,10-Dihydro-10-(2-isopropenylphenyl)-9,9-dimethylanthracen (6a): Eine Lösung von 3.42 g (10 mmol) **6** in 100 ml absol. Äther versetzte man mit 1.5 g (11 mmol) Zinkchlorid und leitete unter Rühren einen trockenen Chlorwasserstoff-Strom ein. Dabei löste sich das Zinkchlorid, und es bildeten sich 2 Schichten, deren untere dunkelgelb gefärbt war. Man rührte 20 h bei Raumtemp., hydrolysierte, arbcitete wie üblich auf und erhielt rötliche Kristalle, die aus 20 ml Äthanol ein Öl lieferten, das erst beim Anreiben kristallisierte. Nochmals aus 20 ml Petroläther (40–60 °C): 2.4 g (74 %) farbloses **6a**, Schmp. 107–109 °C. **6a** entsticht auch bei der Umsetzung von **6** mit Unterschub AlCl₃, (Molverhältnis 10:1) in CS₂.

¹H-NMR (CCl₄): CH₃ (Anthracen) δ = 1.45 und 1.92 ppm; CH₃ (Isopropenyl) 2.10 (verbreitert); =CH₂ 4.98 (m) und 5.16 (m); CH 5.53.

C₂₅H₂₄ (324.5) Ber. C 92.54 H 7.46 Gef. C 92.45 H 7.44

9,13b-Dihydro-5,5,9,9-tetramethyl-5H-naphth[3,2,1-de]anthracen (7): Eine Lösung von 6.85 g (20 mmol) **6** bzw. 6.5 g (20 mmol) **6a** in 100 ml Schwefelkohlenstoff versetzte man unter Rühren mit 3.0 g (22.5 mmol) bzw. 0.3 g AlCl₃. Es entstand eine tiefrote Suspension, die 20 h bei Raumtemp. gerührt wurde. Anschließend hydrolysierte man mit halbkonz. Salzsäure. Nach Phasentrennung, nochmaligem Ausschütteln mit CS₂ und Entfernen des Solvens erhielt man ein braunes Öl, das säulenchromatographisch über Al₂O₃ neutral gereinigt wurde (Petroläther 40–60 °C/Methylenchlorid 5:1 als Laufmittel). Die Säule (50 × 3 cm) wurde mit Aluminiumfolie umwickelt. Die Säulenchromatographie wurde abgebrochen, als das Eluat sich gelbgrün zu färben begann (nach etwa 200 ml). Nach Abdampfen des Laufmittelgemisches blieb ein farbloses Öl zurück, das beim Anreiben unter Zusatz einiger ml Äthanol kristallisierte. Nochmals aus Äthanol: 3.9 g (60 %) farblose Nadelchen vom Schmp. 142–143 °C. **7** färbt sich bei mehrtägigem Aufbewahren am Licht oberflächlich rot; in feuchtem Zustand geschieht dies bereits nach wenigen h!

C₂₅H₂₄ (324.5) Ber. C 92.54 H 7.46 Gef. C 92.71 H 7.48

¹H-NMR (Normaltemp.) (CDCl₃): CH₃ δ = 1.72 ppm (s, im unteren Drittel symmetrisch verbreitert); CH 5.62 (s). (CS₂): CH₃ 1.76 (s, wie oben); CH 5.45 (s). ([D₆]Aceton): CH₃ 1.70 (s, wie oben); CH 5.56 (s). ([D₆]DMSO): CH₃ 1.70 (s, wie oben); CH 5.75 (s). (Pyridin): CH₃ 1.72 (s, unsymmetrisch verbreitert, dennoch bei +70 °C nur ein scharfes Signal). (Hexachlorbutadien, +70 °C): CH₃ 1.68 (s, scharf); (bei +35 °C): CH₃ 1.69; CH 5.54.

¹H-NMR (variable Temp.) (CDCl₃, 0 °C): CH₃ δ = 1.53, 1.67, 1.80 und 1.97 ppm; (+70 °C): CH₃ 1.72 (s, scharf); T_c s. Tab. Identische Spektren für c = 15 mg und 150 mg/0.5 ml über den ganzen Koaleszenzbereich. (CS₂, 0 °C): CH₃ 1.40, 1.55, 1.69 und 1.83; T_c s. Tab. (Nitrobenzol, +6 °C): CH₃ 1.37, 1.58, 1.78 und 1.84; (+117 °C): CH₃ 1.63 und 1.68. T_c s. Tab. (CDCl₃, -2 °C, 90 MHz): CH₃ 1.58, 1.72, 1.87 und 2.03; (+61 °C): CH₃ 1.86 (s, scharf). T_c s. Tab.

¹³C-NMR (CDCl₃, +40 °C): CH₃ δ = 26.30, 27.38, 33.09 und 36.44 ppm; Brücken-C 37.84 und 41.19; CH 40.32 ppm. (+60 °C): CH₃ + Brücken-C, breites, flaches Signal bei ≈ 39.5 bis ≈ 25.5. CH unverändert scharf. ([D₈]Toluol, 0 °C): CH₃ 26.19, 27.38, 32.77 und 36.65; Brücken-C 40.64 und 37.73; CH 40.64. (110 °C): CH₃ 29.65 und 32.12; Brücken-C 39.56; CH 41.18.

[2-(9,10-Dihydro-9,10,10-trimethyl-9-anthryl)- α,α -dimethylbenzyl]-methyl-äther (17):* 10.2 g (30 mmol) 5 wurden, wie bei der Darstellung von 6 beschrieben, mit 1.4 g (0.2 mol) Lithium in THF umgesetzt. Anschließend fügte man zu der über Glaswolle filtrierten Lösung 10 ml Methyljodid (leichte Erwärmung) und rührte die orange gefärbte Lösung 20 h bei Raumtemp. Nach Ausschütteln mit Wasser, Trocknen und Abziehen des Lösungsmittelgemisches erhielt man eine rötliche Schmiere, die mit Petroläther (40–60°C) aufgenommen wurde. Man filtrierte heiß von roten Flocken ab, ersetzte beim Einengen den Petroläther nach und nach durch Äthanol und erhielt ein gelbes Kristallpulver, das noch zweimal aus Äthanol und zuletzt aus 90 ml Methanol umkristallisiert wurde: 2.65 g (24%) farblose, verfilzte Fasern vom Schmp. 129–130°C.

¹H-NMR (CDCl₃): CH₃ δ = 1.32 (3H), 1.53 (6H), 1.90 (3H), 2.28 (3H) und 2.96 ppm (3H).
C₂₂H₃₀O (370.5) Ber. C 87.52 H 8.16 Gef. C 87.43 H 8.08

Der Äther 17 ließ sich weder mit HCl/ZnCl₂ in Äther noch mit AlCl₃ in Cyclohexan zu 13a cyclisieren.

2-(9,10-Dihydro-9,10,10-trimethyl-9-anthryl)- α,α -dimethylbenzylalkohol (15): Wie vorstehend wurde mit 10.2 g (30 mmol) 5 verfahren; allerdings hydrolysierte man bereits 5 min nach der Zugabe von Methyljodid. Die rote Schmiere wurde mit heißem Methanol aufgenommen, worauf man auf 10 ml einengte und 2 d lang im Tiefkühlschrank stehenließ. Es schied sich ein gelbes, teils schmieriges, teils kristallines Produkt ab; man dekantierte die überstehende braune Mutterlauge und kristallisierte aus 30 ml Methanol um: 1.6 g (15%) gelbliche Kriställchen vom Schmp. 152–160°C. Zweimal aus Äthanol: 850 mg (8%) reines 15 vom Schmp. 168–170°C.

¹H-NMR (CDCl₃): CH₃ δ = 0.99 (6H), 1.72 (3H), 1.77 (3H) und 1.83 ppm (3H).
C₂₆H₂₈O (356.5) Ber. C 87.60 H 7.91 Gef. C 87.86 H 7.95

9,10-Dihydro-9-(2-isopropenylphenyl)-9,10,10-trimethylanthracen (16): 1.8 g des rohen Carbinols 15 wurden (analog der Darstellung von 4) mit äther. Chlorwasserstoff-Lösung (ca. 30 ml) umgesetzt. Nach Abdampfen des Äthers: gelbe Kristalle, aus Petroläther (40–60°C), dann aus Äthanol/Aceton (1:1) 1.45 g (86%) farbloses Olefin 16, Schmp. 175–177°C. Aus Aceton Schmp. 177–178°C.

¹H-NMR (CCl₄): CH₃ δ = 0.80 ppm (t, J = 1 Hz); 1.61, 1.78 und 1.81 (jeweils s); =CH₂ 3.19 (m) und 4.29 (m).

C₂₆H₂₆ (338.5) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 92.46 H 7.56

9,13b-Dihydro-5,5,9,9,13b-pentamethyl-5H-naphth[3,2,1-de]anthracen (13a)

a) *Aus 7 durch Metallierung und anschließende Umsetzung mit Methyljodid:* Eine Lösung von 4.85 g (15 mmol) 7 in 40 ml Äther versetzte man unter Rühren bei –20°C mit 9 ml einer 2 M n-Butyllithiumlösung (18 mmol) in Cyclohexan, wobei sich das Reaktionsgemisch sofort tiefrot färbte. (Die Metallierung kann auch in Äther durchgeführt werden). Nach 5 h Rühren bei Raumtemp. fügte man überschüss. Methyljodid in Äther zu (exotherme Reaktion, Farbumschlag nach gelb) und zog dann das Lösungsmittelgemisch ab. Den dunkelgelben, kristallinen Rückstand nahm man mit heißem Petroläther (40–60°C) auf, filtrierte vom Lithiumjodid, dampfte unter Zugabe von Äthanol ein und erhielt so 13a in kleinen, gelben Nadeln vom Schmp. 127–130°C. Aus 30 ml Äthanol 3.15 g (62%) farblose Nadeln, Schmp. 133–134°C.

b) *Aus 15 oder 16 durch Ringschluß mit Aluminiumchlorid:* Die Cyclisierung des Carbinols 15 oder des Olefins 16 mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff erfolgte, wie für 6, 6a beschrieben. Durch analoge Aufarbeitung erhielt man aus 1.8 g 15 bzw. 1.7 g 16 (jeweils 5 mmol) 1.1 g (65%) 13a. Schmp. 131–133°C (Mischprobe, DC-Vergleich).

* Chem. Abstr.-Name: 9,10-Dihydro-9-[2-(1-methoxy-1-methyläthyl)phenyl]-9,10,10-trimethylanthracen.

¹H-NMR (CDCl₃): CH₃ δ = 1.60 (s, 6 H), 1.89 (s, 6 H) und 1.67 ppm (s, 3 H). (CS₂): CH₃ 1.52 (s, 9 H) und 1.83 (s, 6 H). (CH₂Cl₂, -57°C): CH₃ 1.59 (s, 6 H), 1.87 (s, 6 H) und 1.62 (s, 3 H). ([D₅]-Pyridin): CH₃ 1.62 (s, 6 H), 1.92 (s, 6 H) und 1.72 (s, 3 H). (-40°C): nur leichte Verbreiterung der Signale festzustellen. (Brombenzol, +151°C): CH₃ 1.39 (s, 6 H), 1.70 (s, 6 H) und 1.50 (s, 3 H).

¹³C-NMR (CDCl₃): CH₃ δ = 34.06, 36.65 und 43.87 ppm (jeweils s); quartäre C 39.45 (s); 42.05 (s). (Pyridin, +39°C): CH₃ 34.18, 36.55 und 44.10 (jeweils s); quartäre C 39.57 (s), 42.27 (s); (-30°C): CH₃ 34.29, 36.44 und 44.10; quartäre C 39.57 und 42.16. ([D₈]Toluol, -30°C): keine weiteren Signalaufspaltungen im Aliphatenbereich, 34.06, 36.44, 39.35, 42.04 und 44.20.

C₂₆H₂₆ (338.5) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 92.21 H 7.73

13b-Äthyl-9,13b-dihydro-5,5,9,9-tetramethyl-5H-naphth[3,2,1-de]anthracen (13b): Eine Lösung von 1.6 g (5 mmol) 7 in 20 ml Cyclohexan versetzte man unter Rühren zuerst mit 3 ml einer 2 M n-Butyllithiumlösung (6 mmol) im gleichen Lösungsmittel und dann mit 7 ml THF, wodurch die Lithiumverbindung von 7 spontan als voluminöser, roter Niederschlag ausflockte. Nach 5 h Rühren bei Raumtemp. fügte man überschüss. Äthyljodid zu und dampfte die gelbe Lösung zur Trockne ein. Gelbe Kristalle, aus Petroläther (40–60°C), Äthanol und nochmals aus Petroläther: 900 mg (51%) farbloses 13b, Schmp. 155–156°C.

¹H-NMR (CS₂): CH₃ δ = 0.00 ppm (t, J = 7 Hz); 1.51 (s, 6 H) und 1.85 (s, 6 H); CH₂ 1.85 (q, J = 7 Hz). (CDCl₃): CH₃ 0.09 (t, J = 7.5 Hz); 1.56 (s, 6 H) und 1.91 (s, 6 H); CH₂ 1.98 (q, J = 7.5 Hz). C₂₇H₂₈ (352.5) Ber. C 91.99 H 8.01 Gef. C 91.99, 91.93 H 7.95, 8.08

2-(9-Anthryl)- Zu einer Lösung von 15.8 g (50.5 mmol) 2-(9-Anthryl)benzoësäure-methylester (21)²¹⁾ in 250 ml THF tropfte man unter Rühren 111.3 mmol einer 1.3 M äther. Methylolithiumlösung so rasch zu, daß die Mischung mäßig siedete. Nach weiteren 16 h Rühren unter Rückfluß hydrolysierte man, trennte die Schichten, trocknete die organische Phase mit Natriumsulfat und entfernte das Solvens. Dies führte zu orangen, schmierigen Kristallen, die einmal aus Äthanol und zweimal aus Aceton umkristallisiert wurden: 4.2 g (26.6%) gelbliche, grobe Kristalle, Schmp. 145.5–146.5°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): CH₃ δ = 1.18 ppm.

C₂₃H₂₀O (312.4) Ber. C 88.43 H 6.45 Gef. C 88.34 H 6.42

Aus den Mutterlaugen erhielt man durch Umkristallisation aus Aceton/Äthanol (1:1) weitere 5.7 g weniger reinen Alkohol 22 vom Schmp. 141–144°C.

9-(2-Isopropenylphenyl)anthracen (23): 3.1 g (10 mmol) 22 wurden 20 h in 50 ml 85 proz. Phosphorsäure bei 60°C gerührt. Dabei entstand aus der gelben Emulsion eine grüne Lösung, aus der sich eine helle Schmiede abschied. Nach Dekantieren der Phosphorsäure nahm man mit siedendem Aceton auf, das man beim Einengen nach und nach durch Äthanol ersetzte. Aus 20 ml schied sich wiederum eine gelbliche Schmiede ab, die beim Anreiben kristallisierte. Zwei weitere Umkristallisationen aus Petroläther (40–60°C) und Äthanol lieferten 0.95 g (32%) gelbliche Plättchen, Schmp. 123.5–124.5°C.

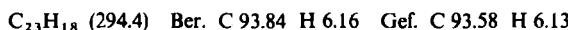
¹H-NMR (CS₂): CH₃ δ = 1.34 ppm (t, J = 0.8 Hz); =CH₂ 4.52 (m).

C₂₃H₁₈ (294.4) Ber. C 93.84 H 6.16 Gef. C 93.67 H 6.31

5,5-Dimethyl-5H-naphth[3,2,1-de]anthracen (24): 15.6 g (50 mmol) 22 setzte man mit 6 g (55 mmol) Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff um. Die übliche Aufarbeitung (s. Darstellung von 7) lieferte ein dunkelbraunes, kristallines Rohprodukt, das an Al₂O₃ neutral adsorbiert und über weiteres Adsorbens chromatographisch (Säule 60 × 3 cm) mit Petroläther (40–60°C)/Benzol (3:1) gereinigt wurde. Aus dem blaugrün fluoreszierenden gelben Eluat erhielt man gelbe Kristalle. Aus Ligroin (90–100°C) 8.1 g (55%) grobe blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 122–124°C. Aus Äthanol Schmp. 124–125°C.

²¹⁾ C. K. Bradsher und F. A. Vingiello, J. Org. Chem. 13, 786 (1948).

¹H-NMR (CCl₄): CH₃ δ = 1.65 ppm (s); (CS₂, -50°C): verbreitertes CH₃-Signal bei 1.80. (CS₂, 90 MHz): CH₃ 1.64; (-70°C): CH₃ 1.98 und 1.26.

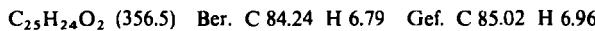


13b-Funktionelle Derivate des 9,13b-Dihydro-5,5,9,9-tetramethyl-5H-naphth[3,2,1-de]anthracens

(9,13b-Dihydro-5,5,9,9-tetramethyl-5H-naphth[3,2,1-de]anthracen-13b-yl)hydroperoxid (18):

Zu einer Lösung von 500 mg (1.54 mmol) 7 in 10 ml Äther (25-ml-Schlenkrohr) tropfte man unter Rühren und Stickstoffgegenstrom 1 ml einer 1.63 M n-Butyllithium-Lösung in n-Hexan und ließ 5 h unter Rühren bei Raumtemp. reagieren. Durch die so erhaltene Lösung des Carbanions 12 wurde ein mäßiger Sauerstoffstrom geleitet (Waschflasche mit konz. Schwefelsäure, dahinter ein mit basischem Aluminiumoxid gefülltes Trockenrohr). Während des $\frac{1}{2}$ h Einleitens flockte ein brauner, voluminöser Niederschlag aus; die Lösung färbte sich dunkelrot. Das Lösungsmittel wurde abgedampft und das resultierende Festprodukt mit Petroläther (40–60°C) extrahiert (Dunkler Rückstand). Der Extrakt wurde eingedampft und die erhaltene Schmiede in Äthanol aufgekocht, wobei ein orangerotes Pulver zurückblieb. Nach mehrmaligem Auswaschen mit Äthanol wurde aus Petroläther (40–60°C) umkristallisiert: Farblose Kristalle, welche sich ab 177°C unter Braufärbung zersetzen (200 mg). Die äthanol. Waschlösungen wurden eingedampft und zusammen mit obigem dunklen Rückstand chromatographisch aufgearbeitet (Säule 15 × 2 cm; Al₂O₃ neutral, Chloroform). Dabei wurden zusätzliche 90 mg 18 erhalten. Ausb. zusammen 53%. 18 zersetzte sich bei längerem Aufbewahren schon bei Raumtemp.

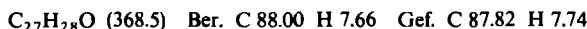
¹H-NMR (CDCl₃): CH₃ δ = 0.98 (s) und 1.53 (s) ppm. – Massenspektrum: Molekülpeak: m/e = 356; M – O₂ 340; M – O₂H 339; M – CH₃ 341.



9,13b-Dihydro-5,5,9,9-tetramethyl-5H-naphth[3,2,1-de]anthracen-13b-ol (19): 707 mg (2.18 mmol) 7 wurden in 25 ml Dioxan/Wasser (4:1) bei 50°C unter Rühren in einem 100-ml-Kölbchen gelöst. Man fügte 1 ml 1 N HNO₃ und eine Spatelspitze Natriumnitrit hinzu und erhielt unter Rückfluß auf 90°C. Die Lösung färbte sich sofort gelb und nach wenigen min dunkelrot. Nach $\frac{1}{2}$ h war laut DC kein Ausgangsprodukt mehr zu erkennen. Man versetzte mit 50 ml Wasser, worauf die Farbe wieder nach gelb umschlug. Nach Extraktion mit äthanolfreiem Chloroform (sonst tritt eine Nebenreaktion zum Äthyläther 20b ein), Waschen mit 10proz. Natriumhydroxid-Lösung und Wasser wurde die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet und anschließend zur Trockene eingedampft. Man erhielt 504 mg (68%) nichtkristallisierendes viskoses 19, das direkt weiterverarbeitet wurde.

13b-Äthoxy-9,13b-dihydro-5,5,9,9-tetramethyl-5H-naphth[3,2,1-de]anthracen (20b): 200 mg (0.59 mmol) des rohen Alkohols 19 wurden mit wenigen Tropfen Äthanol versetzt. Nach kurzem Anreiben kristallisierte 20b aus: 156 mg (72%), Schmp. 162°C. Noch zweimal aus Äthanol, dann aus Petroläther (40–60°C): 128 mg (59%) farblose Plättchen, Schmp. 166–167°C. (Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine orangefarbene Lösung.)

¹H-NMR (CS₂, 1 Tropfen Pyridin): CH₃ (Äthyl) δ = 0.69 ppm (t, J = 7 Hz); CH₂ 2.42 (q, J = 7 Hz); CH₃ (Gerüst) 1.57 (6H, stark verbreitert) und 1.82 (6H). (CS₂/Pyridin, +5°C): CH₃ (Gerüst) 1.44 (s, 3H), 1.72 (s, 6H), 1.91 (s, 3H). T_c s. Tab. (o-Dichlorbenzol, +40°C): CH₃ (Gerüst) 1.35 (s, 6H) und 1.72 (s, 6H); (+130°C): 1.40 (s, 6H) und 1.74 (s, 6H).



9,13b-Dihydro-13b-methoxy-5,5,9,9-tetramethyl-5H-naphth[3,2,1-de]anthracen (20a): Beim Behandeln von 70 mg (0.205 mmol) des Rohalkohols 19 mit überschüss. Methanol erhielt man beim Anreiben 67 mg (92%) 20a. Zweimal aus Methanol: 40 mg (55%) Reinausb., farblose Plättchen, Schmp. 138°C. Bei längerem Trocknen bei +70°C zersetzte sich das Produkt an der Oberfläche unter Gelbfärbung.

¹H-NMR (CDCl₃): CH₃ (Äther) δ = 2.44 ppm; CH₃ (Gerüst) 1.67 (6 H, stark verbreitert) und 1.89 (s, 6 H); (CS₂, 1 Tropfen Pyridin): CH₃ (Äther) 2.31; CH₃ (Gerüst) 1.60 (s, 6 H), 1.82 (s, 6 H). (– 23°C): CH₃ (Gerüst) 1.43 (s, 3 H), 1.72 (s, 6 H), 1.87 (s, 3 H). T_c s. Tab. (o-Dichlorbenzol, +40°C): CH₃ (Gerüst) 1.37 (s, 6 H), 1.69 (s, 6 H); (+120°C): 1.42 (s, 6 H), 1.73 (s, 6 H).

C₂₆H₂₆O (354.5) Ber. C 88.09 H 7.39 Gef. C 87.90 H 7.53

9,13b-Dihydro-13b-isopropoxy-5,5,9,9-tetramethyl-5H-naphth[3,2,1-de]anthracen (20d): 100 mg (0.29 mmol) Rohalkohol **19** in 5 ml Isopropylalkohol wurden mehrere h stehengelassen, bis der überschüss. Alkohol verdunstet war. **20d** kristallisierte dabei in gelblichen Plättchen aus. Man saugte ab und wusch mit Isopropylalkohol. Zur weiteren Reinigung wurde noch zwei- bis dreimal aus Petroläther (40–60°C) umkristallisiert: 60 mg (54 %) farblose Plättchen, Schmp. 162°C. **20d** zersetze sich in CDCl₃ bei längerem Aufbewahren, ebenso beim mehrstündigen Erhitzen i. Vak. auf 60°C.

¹H-NMR (CDCl₃): CH₃ (Äther) δ = 0.45 ppm (d, J = 6 Hz); CH 3.13 (sept., J = 6 Hz); CH₃ (Gerüst) 1.63 (s, 6 H), 1.95 (s, 6 H). (CS₂, 1 Tropfen Pyridin): CH₃ (Äther) 0.37; CH 3.0; CH₃ (Gerüst) 1.87 (s, 6 H), 1.57 (s, 6 H).

C₂₈H₃₀O (382.6) Ber. C 87.91 H 7.90 Gef. C 87.61 H 7.87

13b-Benzylxyloxy-9,13b-dihydro-5,5,9,9-tetramethyl-5H-naphth[3,2,1-de]anthracen (20c): Man erhitze 130 mg (0.38 mmol) des Rohalkohols **19** mit überschüss. Benzylalkohol in Benzol zum Sieden. Nach Abkühlen ließ man 2 d bei Raumtemp. stehen. **20c** kristallisierte am Boden des Gefäßes aus. Rohschmp. 188–190°C. Zweimal aus Äther: 87 mg (53 %) farblose Kristalle vom Schmp. 190°C. **20c** konnte im Gegensatz zu **20a** und **d** mehrere h auf 100°C ohne Zers. erhitzt werden.

¹H-NMR (CDCl₃): CH₃ δ = 1.67 (6 H, stark verbreitert) und 1.88 ppm (6 H, leicht verbreitert); CH₂ 3.50 (s, verbreitert); (CS₂): CH₃ 1.59 (s, 6 H) und 1.78 (s, 6 H); CH₂ 3.38 (s). (– 40°C): CH₃ 1.46 (s), 1.69 (s), 1.71 (s) und 1.74 (s); CH₂ 3.18 (d), 3.47 (d) (J jeweils 10.05 Hz). T_c s. Tab. (o-Dichlorbenzol, +40°C): CH₃ 1.37 (s, 6 H), 1.69 (s, 6 H); CH₂ 3.38 (s); (+120°C): CH₃ 1.42 (s, 6 H), 1.73 (s, 6 H); CH₂ 3.40 (s).

C₃₂H₃₀O (430.6) Ber. C 89.26 H 7.02 Gef. C 89.19 H 7.04

[551/75]