

Synthese planar fixierter Heptamethin-Cyaninfarbstoffe

Gerhard Heilig und Wolfgang Lüttke*

Institut für Organische Chemie der Universität Göttingen,
Tammannstraße 2, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 5. Mai 1987

Aus 1,4,5,8,9,10-Hexahydro-2,7-dimethoxyanthracen (**4**) erhält man die Verbindungen **5**. Diese sind die Grundkörper von Heptamethin-Cyaninfarbstoffen, in denen die Methinkette durch ein Hydroanthracen-Gerüst planar fixiert ist.

Wie in Lit.¹⁾ dargelegt, beanspruchen konformativ fixierte Cyaninsysteme in Bezug auf ihre photophysikalischen und photochemischen Eigenschaften besonderes Interesse. Unter diesem Aspekt sind bereits vereinzelt Cyaninfarbstoffe mit einem oder zwei isolierten²⁾, gelegentlich auch mit zwei verknüpften Alicyclen³⁾ in der Methinkette beschrieben worden. Slominskii, Skul'bidenko und Tolmachev⁴⁾ haben sogar, allerdings nur in geringer Ausbeute, einen Nonamethin-Cyaninfarbstoff mit einer Hydroanthracen-stabilisierten Methinkette dargestellt. Kürzlich konnten wir zeigen¹⁾, daß eine Reihe derartig stabilisierter Nonamethine durch eine neue Eintopf-Synthese in bislang nicht erzielbaren Gesamtausbeuten von z. T. über 50% erhältlich ist.

Das Zwischenprodukt dieser Synthese, das 1,4,5,8,9,10-Hexahydro-2,7-dimethoxyanthracen (**4**), ist aus folgenden Gründen interessant: Es stellt das Homologe des bereits von mehreren Arbeitsgruppen⁵⁾ eingehend untersuchten 1,4,5,8-Tetrahydro-2,7-dimethoxynaphthalins dar und sollte daher zu ähnlich vielseitigen Reaktionen befähigt sein. Die zu erwartenden Produkte sind die bislang unbekannten Grundkörper von Hydroanthracen-stabilisierten Heptamethin-Cyaninfarbstoffen. Zudem sollte es möglich sein, aus den Reaktionen etwas über den Bildungsmechanismus stabilisierter Hepta- und Nonamethine zu lernen.

Über die hierzu durchgeführten synthetischen und spektroskopischen Arbeiten möchten wir im folgenden berichten.

Synthesen

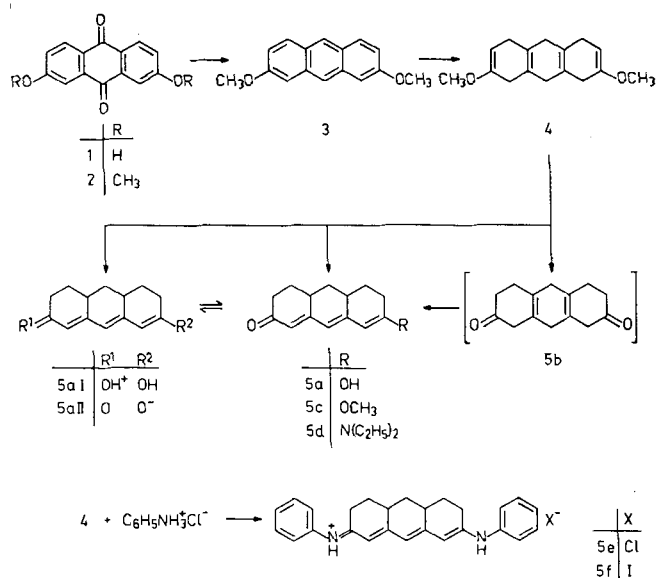
Das 1,4,5,8,9,10-Hexahydro-2,7-dimethoxyanthracen (**4**) wird in einer 3-Stufen-Synthese aus 2,7-Dihydroxyanthraquinon (**1**) dargestellt. Die einzelnen Syntheseschritte können auf verschiedene Arten durchgeführt werden. Aus den möglichen Varianten wählten wir den hier beschriebenen Weg (Schema 1), da er nach unserer Erfahrung den bequemsten Zugang zu **4** ermöglicht, mit den höchsten Gesamtausbeuten verläuft und auch in größerem Maßstab (0.1 mol) gangbar ist.

Laser Dyes, V¹⁾. — Synthesis of Plane Rigidized Heptamethine-cyanine Dyes

From 1,4,5,8,9,10-hexahydro-2,7-dimethoxyanthracene (**4**) the compounds **5** are synthesized. They are basic structures of heptamethinecyanine dyes in which the methine chain is plane rigidized by a hydroanthracene frame.

Die einleitende Methylierung von **1** mit Dimethylsulfat/KOH⁶⁾ führt zum Bis-methylether **2**, aus dem durch zweifache Reduktion **4** dargestellt werden kann: **2** wird zunächst mit Zink in verdünntem Ammoniak⁷⁾ zum Anthracenderivat **3** reduziert, das dann durch Birch-Reduktion mit Lithium⁴⁾ in das gewünschte Hydroanthracen **4** umgewandelt wird. Die Gesamtausbeute dieses Verfahrens beträgt 76% (bezogen auf **1**).

Schema 1



4 besitzt zwei Enolether-Funktionen sowie eine parallele, nicht konjugierte Anordnung der beiden Doppelbindungen des mittleren Ringes. Die Reaktivität gegenüber elektrophilen Reaktionspartnern wird durch die Enolether-Gruppen bestimmt. Wenn **4** entsprechend wie sein Naphthalin-Homologes⁵⁾ reagiert, so könnten sich die Doppelbindungen des mittleren Ringes durch Säure-/Baseeinwirkung oder

thermisch leicht zu einem konjugierten π -Elektronensystem umlagern, wie es auch in den weitgehend planar fixierten Nonamethin-Cyaninfarbstoffen^{1,4)} vorliegt. Mit sehr einfachen Reaktionen wäre es dann möglich, Verbindungen darzustellen, die als vinyloge Carbonsäure bzw. deren Derivate oder auch als einfache Vertreter weitgehend planar fixierter Heptamethin-Cyaninfarbstoffe aufgefaßt werden können.

Bei der Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf **4** bei 80°C entsteht quantitativ das entalkylierte und isomerisierte Produkt **5**, das eine vinyloge Carbonsäure ist. Die Reaktion dürfte mit der Protonierung der elektronenreichen Enol-ether-Doppelbindungen in 3- bzw. 6-Position eingeleitet werden, worauf nach Methanolabspaltung das Diketon **5b** gebildet wird, das unter den Reaktionsbedingungen sofort zu **5a** isomerisiert. ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von **5a** mußten wegen der Schwerlöslichkeit des gelben Festkörpers in Trifluoressigsäure (TFA) aufgenommen werden und wiesen eine symmetrische Struktur nach, die sich durch die Protonierung von **5a** durch das Lösungsmittel zu **5aI** leicht erklären läßt.

Um den vorgeschlagenen Bildungsmechanismus von **4** zu bestätigen, haben wir Versuche unternommen, das Diketon **5b** zu isolieren. Die Verseifung von **4** mit Pentan/Ameisensäure in einem Zweiphasen-System⁸⁾ führte lediglich zu **5a**. Dagegen ergab die Hydrolyse mit wäßriger Oxalsäure ein Gemisch aus Diketon **5b**, vinyloger Säure **5a** und vinylogem Carbonsäureester **5c**. **5b** erwies sich thermisch und gegenüber Spuren von Säuren (zu **5aI**) oder Basen (zu **5aII**) als außerordentlich instabil; wegen des Säurecharakters seines Umlagerungsprodukts **5a** dürfte die Zersetzung von **5b** autokatalytisch beschleunigt werden. **5b** ließ sich daher nicht als Reinsubstanz darstellen, sondern konnte stets nur im Gemisch mit **5a** (oder **5c**) isoliert und identifiziert werden.

Der hierbei als Nebenprodukt anfallende vinyloge Carbonsäureester **5c** ließ sich entweder durch Hydrolyse von **4** in Methanol oder – in höherer Ausbeute – durch Veresterung der vinylogen Carbonsäure **5a** gesondert synthetisieren.

Das vinyloge Carbonsäureamid **5d** war unter azeotropen Bedingungen mit Diethylamin sowohl aus **5a** als auch aus **5c** zu erhalten. Die Verbindung erwies sich als sehr instabil, wodurch die Aufarbeitung erheblich erschwert wurde. Die geringen Ausbeuten beider Verfahren von jeweils nur 10% sind dadurch erklärbar. Im Gegensatz zur Säure **5a** sind der Ester **5c** und das Amid **5d** in den gängigen organischen Lösungsmitteln gut löslich.

Wird **4** mit der doppelstmolaren Menge Aniliniumchlorid zusammengeschmolzen, so erhält man das Chlorid **5e** in 87% Ausbeute. Durch Anionenaustausch mit Natriumiodid in wäßriger Lösung ist daraus das entsprechende Iodid **5f** zugänglich. Die Gesamtausbeute betrug 58%⁴⁾.

Spektroskopie

Wir haben die Verbindungen **5** als vinyloge Carbonsäure bzw. als deren Derivate charakterisiert. Ebenso gut können sie wegen ihres ausgedehnten konjugierten π -Elektronensystems und ihrer auxochromen Endgruppen (O, OH, OMe,

NEt₂, NHPPh) auch als Heptamethin-Cyaninfarbstoffe mit weitgehend planar fixierter Methinkette aufgefaßt werden. **5e** und **5f** stellen danach Vertreter der eigentlichen Cyaninfarbstoffe dar. **5a**, dessen saure und basische Form **5aI** und **5aII** sowie der vinyloge Carbonsäureester **5c** sind dann im weiteren Sinne als Oxonole, das Carbonsäureamid **5d** als Merocyanin anzusehen.

Die Absorptionsspektren einfacher offenkettiger Cyaninfarbstoffe (also von Farbstoffen ohne Überbrückung der Methinkette) sind schon seit längerem bekannt und gut erforscht⁹⁾. Farbstoffe wie die Verbindungen **5**, deren wesentliches Strukturmerkmal die weitgehend überbrückte Methinkette ist, sind jedoch unseres Wissens nach noch nicht auf Absorptions- und Emissionseigenschaften untersucht worden.

Tab. 1. Absorptions- und Fluoreszenzdaten der Heptamethin-Cyaninfarbstoffe **5** in Methanol

	λ_{Abs} [nm]	λ_{Fl} [nm]	Φ_{Fl}
5a	373 (30000)	471	0.53
5aI ^{a)}	461 (16000)	475	0.73
5aII ^{b)}	482 (54000)	492	0.42
5c	363 (39000)	468	0.28
5d	488 (40000)	510	0.71
5f	541 (83000)	590	0.06
		604 ^{c)}	0.18 ^{c)}

^{a)} In H₂O/TFA (10:1). – ^{b)} In H₂O/Pyridin (1:1). – ^{c)} In DMSO.

Tab. 1 faßt die spektroskopischen Daten der Farbstoffe **5** zusammen. Die Verbindungen zeigen das charakteristische Merkmal aller Polymethinfarbstoffe, die intensive, langwellige Absorptionsbande des S₀–S₁-Übergangs. Alle Farbstoffe zeigen Fluoreszenz (Quantenausbeuten zwischen $\Phi_{\text{Fl}} \approx 0.1$ –0.7). Das eigentliche Cyanin **5f** ähnelt in seiner schwachen Fluoreszenzquantenausbeute ($\Phi_{\text{Fl}} = 0.06$) den Werten, die wir an Nonamethin-Cyaninfarbstoffen ($\Phi_{\text{Fl}} \leq 0.01$) beobachtet haben¹⁰⁾. Auch die Farbstoffe **5** gehorchen also offenbar dem Gesetz der Energielücke nach Siebrand¹¹⁾, wonach die strahlungslose Desaktivierung umso stärker, die Fluoreszenz somit umso schwächer ausfällt, je geringer der Abstand zwischen dem S₀- und S₁-Niveau ist; dieser Abstand ist umso kleiner, je weiter ausgedehnt das π -Elektronensystem, d. h. hier je größer die Kettenlänge des Cyanins ist. Zu Tab. 1 sei noch angemerkt, daß **5aI** im angegebenen Lösungsmittel photochemisch instabil ist: seine Fluoreszenzintensität nimmt schon bei Tageslicht innerhalb von Minuten ab; der wahre Wert der Fluoreszenzquantenausbeute dürfte somit höher als in Tab. 1 angegeben liegen.

Die Absorptions- und die Fluoreszenzbanden von Polymethinfarbstoffen sind, wie auch unsere Farbstoffe zeigen, schmal (Halbwertsbreiten = 1000–5400 cm⁻¹). Der Grund dafür liegt darin, daß die Minima der Potentialhyperflächen des Grund- und angeregten Zustands offenbar nur wenig gegeneinander verschoben sind. Bei einem Elektronenübergang S₀–S₁, der nach dem Franck-Condon-Prinzip viel schneller als die inneren Molekülbewegungen

erfolgt, ändern sich somit die Ladungsverteilung und Bindungsordnungen nur wenig, was auch durch unsere PPP-Rechnungen belegt wird¹²⁾. Die Halbwertsbreite einer Absorptionsbande kann daher als qualitatives Maß für die Änderung dieser Größen dienen. Entsprechend lassen sich die Heptamethine in zwei Gruppen einteilen (Tab. 2): Die Verbindungen **5aI**, **5aII**, **5d** und **5f**, deren relativ schmale Banden (HWBr = 1000–3300 cm⁻¹) auf eine geringe Verschiebung der Hyperflächen deuten, und die Verbindungen **5a** und **5c**, deren breitere Banden (HWBr = 5300 bzw. 5400 cm⁻¹) auf eine stärkere Verschiebung hinweisen.

Die Verschiebung der S₀- gegen die S₁-Potentialfläche bestimmt auch die Stokes-Verschiebung der Fluoreszenz gegenüber der Absorption. Darauf ist zurückzuführen, daß schmale Banden kleinen, breite Banden großen Stokes-Verschiebungen entsprechen. In Tab. 2 wird dies durch die Differenz der Wellenzahlen der jeweiligen Absorptions- und Fluoreszenzmaxima belegt.

Tab. 2. Halbwertsbreiten (HWBr) der Absorptionsbanden und Stokes-Verschiebung der Heptamethin-Cyaninfarbstoffe 5

	HWBr [cm ⁻¹]	Stokes- Versch. [cm ⁻¹]		HWBr [cm ⁻¹]	Stokes- Versch. [cm ⁻¹]
5aI	1000	640	5a	5300	5580
5aII	1000	420	5c	5400	6260
5d	3300	880			
5f	1800	1535			

Die vorliegende Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 93 (Photochemie mit Lasern) gefördert. Der Hoechst AG, Frankfurt (Main), danken wir für die Überlassung des 2,7-Dihydroxyanthrachinons. Herrn K. Rauch sind wir für seine tatkräftige Unterstützung bei den präparativen Arbeiten zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Gerät nach Dr. Tottoli; Werte nicht korrigiert. — IR-Spektren: Gitterspektrometer Perkin-Elmer Modell 225; KBr-Preßlinge. — UV/VIS- und Fluoreszenzspektren (korrigiert): UV/VIS-Spektrometer Cary 219 und Fluoreszenzspektrometer Perkin-Elmer MPF 44 A, kombiniert mit einem Rechner Hewlett Packard 9845 B. Diese Gerätegruppe erlaubt mit Hilfe eines von B. Knieriem entwickelten Programmsystems eine automatische Aufnahme, Korrektur und Auswertung der Spektren; Lösungsmittel wie angegeben. — ¹H-NMR-Spektren: Varian XL 200 (interner Standard TMS). — ¹³C-NMR-Spektren: Varian XL 200. — Massenspektren: Atlas-Gerät CH 4 (70 eV). — Alle Operationen fanden unter Stickstoff-Schutz statt.

2,7-Dimethoxyanthrachinon (2): Man suspendiert 96 g (0.4 mol) 2,7-Dihydroxyanthrachinon (**1**) in 2 l Wasser und versetzt mit 44 g (0.8 mol) KOH. Innerhalb von 1 h tropft man zu der dunkelroten Lösung unter starkem Rühren 120 ml (1.25 mol) Dimethylsulfat. Nach Zugabe von weiteren 22 g (0.4 mol) KOH läßt man 0.5 h rühren und tropft danach weitere 40 ml (0.42 mol) Dimethylsulfat innerhalb von 20 min zu. Man läßt über Nacht rühren, saugt den gelben Feststoff ab und reinigt ihn nach dem Trocknen i. Vak. durch Säulenfiltration (Aluminiumoxid/Chloroform); Ausb. 86 g

(80%), Schmp. 210°C (Lit.⁶⁾ 213°C). — IR: 2940 cm⁻¹, 1675, 1600, 1445, 1350, 1290. — UV: λ^{MeOH} (ε) = 345 nm (5100), 333 (5300), 273 (52600), 212 (27800). — ¹H-NMR (Cl₂DCCDCl₂): δ = 3.98 (s, 6H, OCH₃), 7.28 (dd, J_d = 3 Hz, J_d = 9 Hz, 2H, 3-, 6-H), 7.68 (d, J_d = 3 Hz, 2H, 1-, 8-H), 8.22 (d, J_d = 9 Hz, 2H, 4-, 5-H). — ¹³C-NMR (Cl₂DCCDCl₂): δ = 56.00 (OCH₃), 110.35 (C-4, -5), 120.98 (C-3, -6), 127.16 (C-8a, -9a), 129.70 (C-1, -8), 135.58 (C-4a, -10a), 164.13 (C-2, -7), 181.42 (C-9), 183.39 (C-10). — MS: m/z (%) = 268 (23, M⁺).

C₁₆H₁₂O₄ (268.3) Ber. C 71.64 H 4.48 Gef. C 73.06 H 4.78

2,7-Dimethoxyanthracen (3): Man erwärmt 10.0 g (37 mmol) **2** in 300 ml 10proz. Ammoniak auf 75–80°C. Innerhalb 1 h werden 75 g Zinkstaub in kleinen Portionen zugefügt. Man steigert die Temperatur danach auf 90°C und beläßt über Nacht bei dieser Temperatur. Das nach dem Abkühlen ausgefallene Produkt/Zink-Gemisch filtriert man rasch ab und wäscht mit Wasser neutral. Das Produkt wird im Soxhlet-Extraktor mit Methanol extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. reinigt man durch Säulenfiltration (Aluminiumoxid/Chloroform) und erhält das Produkt als farblose, schwach blau fluoreszierende Blättchen; Ausb. 8.4 g (95%), Schmp. 227–228°C (Lit.⁷⁾ 216–217°C). — IR: 2950 cm⁻¹, 1635, 1595, 890, 805, 730. — UV: λ^{MeOH} (ε) = 331 nm (900), 348 (1100), 366 (1200), 381 (600). — Fluoreszenz: λ^{MeOH} = 435 nm, 459; Φ_{Fl} = 0.22. — ¹H-NMR (Cl₂DCCDCl₂): δ = 3.95 (s, 6H, OCH₃), 7.13 (dd, J_d = 3 Hz, J_d = 9 Hz, 2H, 3-, 6-H), 7.16 (d, J_d = 3 Hz, 2H, 1-, 8-H), 7.88 (d, J_d = 9 Hz, 2H, 4-, 5-H), 8.16 (s, 1H, 9-H), 8.28 (s, 1H, 10-H). — ¹³C-NMR (Cl₂DCCDCl₂): δ = 55.24 (OCH₃), 103.22 (C-4, -5), 119.29 (C-3, -6), 122.23 (C-9), 126.17 (C-10), 128.55 (C-8a, -9a), 129.82 (C-1, -8), 132.99 (C-4a, -10a), 157.15 (C-2, -7). — MS: m/z (%) = 238 (99, M⁺).

C₁₆H₁₄O₂ (238.3) Ber. C 80.65 H 5.88 Gef. C 80.32 H 6.12

1,4,5,8,9,10-Hexahydro-2,7-dimethoxyanthracen (4): Man gibt 4.1 g (0.59 mol) Lithium in kleinen Stücken zu 750 ml Ammoniak bei –40°C und tropft, nachdem das Lithium in Lösung gegangen ist, innerhalb von 1 h 17.5 g (74 mmol) **3** in 500 ml trockenem THF zu. Nach 1 h Rühren bei –40°C kühlt man auf –60°C ab und fügt nacheinander 75 ml trockenes Ethanol und weitere 4.1 g (0.59 mol) Lithium in kleinen Stücken zu. Nachdem die dunkelblaue Farbe der Lösung vollständig verschwunden ist, werden 75 g Ammoniumchlorid in einer Portion zugegeben; man erwärmt nun die Lösung so, daß das Ammoniak innerhalb von 1–1.5 h verdampft ist. Das durch Verdünnen mit Eis/Wasser ausgefällte Produkt kristallisiert nach Filtration und Trocknen im Exsikkator aus Hexan in farblosen, verfilzten Nadeln; Ausb. 16.4 g (91%), Schmp. 130–132°C (Lit.⁴⁾ 125–126°C). — IR: 2995 cm⁻¹, 2950, 2880, 2820, 1680, 1440, 1375, 1225. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.51 (s, 4H, 9-, 10-H), 2.68 (m, 8H, 1-, 4-, 5-, 8-H), 3.60 (s, 6H, OCH₃), 4.68 (t, J_t = 4 Hz, 2H, 3-, 6-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 30.91 und 32.72 (C-1, -4, -5, -8), 34.79 und 35.70 (C-9, -10), 53.72 (CH₃), 90.38 (C-3, -6), 122.23 und 123.55 (C-4a, -8a, -9a, -10a), 152.83 (C-2, -7). — MS: m/z (%) = 244 (100, M⁺).

C₁₆H₂₀O₂ (244.3) Ber. C 78.60 H 8.18 Gef. C 77.97 H 8.19

4,4a,5,6,10,10a-Hexahydro-7-hydroxy-2(3H)-anthracenon (5a): Man suspendiert 1.22 g (5.0 mmol) **4** in 15 ml 1 N HCl und erwärmt 1 h auf 80°C, wobei sich der Feststoff rasch auflöst. Nach ca. 0.5 h beginnt das Produkt als gelber Niederschlag auszufallen. Nach Filtration und Trocknen im Exsikkator sublimiert der Feststoff bei 150°C/0.1 Torr; Ausb. 1.0 g (93%), Schmp. 219°C. — IR: 3300–2500 cm⁻¹, 2930, 1640, 1590–1470, 1380, 1330, 1255, 1182. — UV: λ (ε) = (MeOH) 373 nm (20000), (H₂O/Pyridin, 1:1) 482 (54300), (H₂O/TFA, 10:1) 461 (16200). — Fluoreszenz: λ (Φ_{Fl}) = (MeOH) 471 nm (0.53), (H₂O/Pyridin, 1:1) 492 (0.42),

(H₂O/TFA, 10:1) 474 (0.73). — ¹H-NMR ([D]TFA): δ = 1.25–3.40 (m, 12H, aliph. H), 6.20 und 6.43 (je s, br., teilweise ausgetauscht, 1H:2H, Vinyl-H). — ¹³C-NMR ([D]TFA): δ = 36.00 (C-4, -5), 37.16 (C-3, -6), 42.70 (C-10), 44.70 (C-4a, -10a), 116.82 (C-1, -8), 129.45 (C-9), 189.10 (C-8a, -9a), 194.14 (C-2, -7). — MS: *m/z* (%) = 216 (100, M⁺).

C₁₄H₁₆O₂ (216.1) Ber. C 77.75 H 7.46 Gef. C 76.11 H 7.04

3,4,5,6,9,10-Hexahydro-2,7(1H,8H)-anthracendion (5b): Einer entgasten Lösung von 0.37 g (1.5 mmol) **4** in 25 ml trockenem Methanol fügt man 5.5 ml einer ebenfalls entgasten 1 M Oxalsäure zu und rührt 1 h bei Raumtemp. Nach Neutralisieren mit gesättigter NaHCO₃-Lösung wird das Lösungsmittel i. Vak. weitgehend entfernt, mit 5 ml Wasser verdünnt und mit 3 × 5 ml Chloroform extrahiert. Trocknen (Natriumsulfat) und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. liefert ein gelbliches Öl, das sich im Kühlschrank mit der Zeit zu einer wachsartigen Masse verfestigt. Die Verbindung kann durch Kristallisation (*n*-Hexan), Säulenchromatographie (Kieselgel/Chloroform; *R_f* = 0.5) oder Sublimation (50°C/0.1 Torr) weiter gereinigt werden. Dabei entsteht als Nebenprodukt stets **5a**; Ausb. 130 mg (40%) Rohprodukt, Schmelzbereich 40–85°C. — IR: 3020–2780 cm⁻¹, 1715 (unkonj. Sechsring-Keton). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.2–3.6 (m, aufgrund der Verunreinigungen nicht eindeutig zuzuordnen). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 29.54 (C-4, -5), 35.83 und 36.00 (C-9, -10), 38.87 (C-3, -6), 43.14 (C-1, -8), 123.05 und 126.18 (C-4a, -10a, -8a, -9a), 210.15 (C-2, -7). — MS: *m/z* (%) = 216 (100, M⁺).

4,4a,5,6,10,10a-Hexahydro-7-methoxy-2(3H)-anthracenon (5c): *Methode A:* 0.5 g (2.3 mmol) **5a** suspendiert man in 50 ml trockenem Methanol und erhitzt unter Rückfluß zum Sieden. Nach Zugabe von 5 Tropfen konz. Salzsäure klart die Lösung augenblicklich auf. Es wird noch 15 min am Sieden gehalten. Nach dem Abkühlen neutralisiert man mit gesättigter NaHCO₃-Lösung, verdünnt mit 50 ml Wasser und extrahiert mit 3 × 50 ml Chloroform. Trocknen (Magnesiumsulfat) und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. liefert einen Feststoff, der nach säulenchromatographischer Reinigung (20 × 1 cm, Kieselgel/Chloroform; *R_f* = 0.35) als gelbes Pulver anfällt; Ausb. 0.35 g (66%). *Methode B:* Man suspendiert 0.63 g (2.6 mmol) **4** in 35 ml Methanol, fügt 2 ml Wasser und 3 Tropfen konz. Salzsäure hinzu und rührt 3 h bei Raumtemp. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei Methode A; Ausb. 0.22 g (37%), Schmp. 145°C. — IR: 2935 cm⁻¹, 2860, 1645, 1615, 1580, 1260, 1200, 1170. — UV: λ^{MeOH} (ε) = 363 nm (38800), 268 (11100). — Fluoreszenz: λ^{MeOH} = 468 nm; Φ_{Fl} = 0.28. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.10–2.70 (m, 12H, aliph. H), 3.68 (s, 3H, OCH₃), 5.45 (s, br., 1H, 9-H), 5.75 (s, br., 1H, 8-H), 5.91 (s, br., 1H, 1-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 28.68 (C-5), 29.50 (C-10), 30.24 (C-4), 35.79 (C-10a), 35.91 (C-4a), 36.73 (C-6), 37.78 (C-3), 55.01 (CH₃), 99.37 (C-9), 119.76 (C-8), 120.60 (C-1), 150.47 (C-8a), 160.54 (C-9a), 165.00 (C-7), 199.50 (C-2). — MS: *m/z* (%) = 230 (100, M⁺).

C₁₅H₁₈O₂ (230.1) Ber. C 78.22 H 7.82 Gef. C 78.36 H 7.79

4,4a,5,6,10,10a-Hexahydro-7-(diethylamino)-2(3H)-anthracenon (5d): *Methode A:* Man kocht 1.5 g (6.9 mmol) **5a**, 0.76 g (10.4 mmol) Diethylamin und eine Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure über Nacht in 50 ml Benzol am Soxhlet-Extraktor (Bariumoxid in der Hülse). Nach dem Abkühlen extrahiert man mit 3 × 10 ml Wasser und entfernt nach dem Trocknen (Natriumsulfat) das Lösungsmittel i. Vak. Eine grobe Reinigung erfolgt durch Säulendifiltration (Aluminiumoxid, Chloroform/Methanol/Eisessig, 100:10:1). Säulen-

chromatographie (10 × 1 cm, Aluminiumoxid, Ether/Methanol, 100:2, *R_f* = 0.35) liefert eine stark gelbgrün fluoreszierende Fraktion, die möglichst rasch ohne Erhitzen vom Lösungsmittel befreit und unter Ölpumpenvak. getrocknet wird. Die Lagerung erfolgt unter Stickstoff-Atmosphäre. *Methode B:* Die Synthese wird in der gleichen Weise mit **5c** durchgeführt. Ausb. 190 mg (10%) nach beiden Methoden, Schmp. 155–156°C. — IR: 2990 cm⁻¹, 2930, 2860, 1625, 1555, 1530, 1440, 1375. — UV: λ^{MeOH} (ε) = 488 nm (39900), 285 (6500). — Fluoreszenz: λ^{MeOH} = 510 nm, Φ_{Fl} = 0.71. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.14 (t, 6H, CH₃), 1.00–2.70 (m, 12H, aliph. H), 3.26 (dq, 4H, diastereotope NCH₂), 5.2, 5.64, 5.74 (je s, br., je 1H, Vinyl-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 13.35 (CH₃), 26.89, 29.93, 30.59, 37.03, 37.69 (Ring-CH₂: C-3, -4, -5, -6, -10), 35.68, 36.30 (C-4a, -10a), 43.81 (NCH₂), 96.57 (C-9), 113.67, 116.45 (C-1, -7), 153.03, 154.81 (C-8a, -9a), 162.85 (C-7), 198.84 (C-2). — MS: *m/z* (%) = 271 (17, M⁺).

C₁₈H₂₅NO (271.4) Ber. C 79.58 H 9.21 Gef. C 78.98 H 9.03

(7-Anilino-4,4a,5,6,10,10a-hexahydro-2(3H)-anthracenyliden)-anilinium-iodid (5f): Nach Lit.⁴; Ausb. 58%, Schmp. 271°C. — IR: 3160 cm⁻¹, 3120, 3010, 2930, 1440, 1320, 1145, 890, 755, 695. — UV: λ^{MeOH} (ε) = 541 nm (83000), 434 (7900), 343 (5000), 299 (8100). — Fluoreszenz: λ (Φ_{Fl}) = (MeOH) 590 nm (0.06), (DMSO) 604 (0.18). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 1.1–3.1 (m, 12H, aliph. H), 5.95 (s, br., 2H, 1-, 8-H), 6.05 (s, br., 1H, 9-H), 7.2–7.6 (m, 12H, Ar-H), 10.55 (s, br., 2H, NH). — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 28.41, 28.88, 35.71 (C-3, -4, -5, -6, -10), 35.89 (C-4a, -10a), 102.53 (C-1, -8), 116.69 (C-9), 123.79, 126.26, 129.40, 137.30 (Ar-C: C-3, -4, -2, -1), 164.35 (C-8a, -9a), 168.65 (C-2, -7).

C₂₆H₂₇IN₂ (494.4) Ber. C 63.16 H 5.50 N 5.67
Gef. C 63.33 H 5.27 N 5.64

CAS-Registry-Nummern

4: 41538-76-5 / **5a:** 109335-08-2 / **5b:** 109335-11-7 / **5c:** 109335-09-3 / **5d:** 109335-10-6 / **5e:** 109335-12-8 / **5f:** 55960-32-2 / CH₃OH: 67-56-1 / HN(C₂H₅)₂: 109-89-7 / C₆H₅NH₃⁺Cl⁻: 142-04-1

- ¹⁾ IV. Mitteilung: G. Heilig, W. Lüttke, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3102.
- ²⁾ ^{2a)} G. A. Reynolds, K. H. Drexhage, *J. Org. Chem.* **42** (1977) 885. — ^{2b)} Y. L. Slominskii, A. L. Skul'bidenko, A. I. Tolmachev, *Ukr. Khim. Zh.* **40** (1974) 1166 [*Chem. Abstr.* **82** (1975) 74421c]. — ^{2c)} Eastman Kodak Co. (D. W. Heseltine, Erf.), US-Pat. 2734900 (14. Feb. 1956) [*Chem. Abstr.* **51** (1957) P913b].
- ³⁾ A. I. Tolmachev, Y. L. Slominskii, A. I. Kiprianov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, **177** (1967) 869 [*Chem. Abstr.* **69** (1968) 11406n].
- ⁴⁾ Y. L. Slominskii, A. L. Skul'bidenko, A. I. Tolmachev, *Zh. Org. Khim.* **11** (1975) 392 [*Chem. Abstr.* **83** (1975) 9876 m].
- ⁵⁾ ^{5a)} J. A. Marshall, N. H. Andersen, *J. Org. Chem.* **30** (1965) 1293. — ^{5b)} P. Radlick, *J. Org. Chem.* **30** (1965) 3208. — ^{5c)} B. Weinstein, A. H. Fenselau, *J. Org. Chem.* **30** (1965) 3209.
- ⁶⁾ E. Noelting, W. Wortmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **39** (1906) 637.
- ⁷⁾ Analog: K. Lagodzinski, *Liebigs Ann. Chem.* **342** (1905) 90.
- ⁸⁾ F. Barbot, Ph. Miginiac, *Synthesis* **1983**, 651.
- ⁹⁾ S. S. Malhotra, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* **1960**, 3812.
- ¹⁰⁾ G. Heilig, W. Lüttke, *Chem. Ber.*, in Vorbereitung.
- ¹¹⁾ ^{11a)} W. G. Robinson, R. P. Frosch, *J. Chem. Phys.* **37** (1962) 1962; **38** (1963) 1187. — ^{11b)} W. Siebrand, *J. Chem. Phys.* **46** (1967) 47; **47** (1967) 2411. — ^{11c)} R. Engleman, J. Jortner, *Mol. Phys.* **18** (1970) 145. — ^{11d)} J. Michl, *Top. Curr. Chem.* **46** (1959) 1.
- ¹²⁾ G. Heilig, *Dissertation*, Univ. Göttingen, 1986.

[146/87]