

Polycyclen vom Triangulen-Typ, II¹⁾

Dreifach *ortho*-verbrückte Triphenylmethan-Derivate

Dieter Hellwinkel, Gerhard Aulmich und Michael Melan*

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 17. April 1980

Die Synthesen der neuen polycyclischen Systeme 12,12c-Dihydro-4,4,8,8,12,12-hexamethyl-4*H*,8*H*-dibenzo[cd,mn]pyren (**8**), 11,11c-Dihydro-7,7,11,11-tetramethyl-7*H*-naphth[3,2,1,8-mnoa]-aceanthrylen (**43**) und 9,13b-Dihydro-5,5,9,9-tetramethyl-1,13-ethano-5*H*-naphth[3,2,1-de]-anthracen (**44**) werden mitgeteilt. Die spektroskopischen Daten sind für **8** mit einer pyramidalen C_{3v} -, für **43** mit einer ebensolchen C_s - und für **44** mit einer flexiblen, helicalen C_1 -Struktur vereinbar. Weiterhin lässt sich **8** in sein rasch invertierendes pyramidales Anion **11** und das sehr wahrscheinlich ebene Kation **9** überführen.

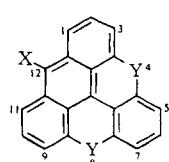
Polycyclic Compounds of the Triangulene Type, II¹⁾

Threefold *ortho*-Bridged Triphenylmethane Derivatives

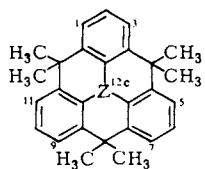
The syntheses of the new polycyclic systems 12,12c-dihydro-4,4,8,8,12,12-hexamethyl-4*H*,8*H*-dibenzo[cd,mn]pyrene (**8**), 11,11c-dihydro-7,7,11,11-tetramethyl-7*H*-naphth[3,2,1,8-mnoa]aceanthrylene (**43**), and 9,13b-dihydro-5,5,9,9-tetramethyl-1,13-ethano-5*H*-naphth[3,2,1-de]anthracene (**44**) are reported. The spectroscopic data are in accordance with a pyramidal C_{3v} -structure for **8**, a similar C_s -structure for **43**, and a flexible, helical C_1 -structure for **44**. Furthermore, **8** can be transformed into its rapidly inverting pyramidal anion **11** and into its cation **9** which most probably is planar.

Das wegen seines trigonalen Kohlenstoff-Gerüsts von *Clar* so benannte „Triangulen“ (**1**)²⁾ ist auf Grund seiner Diradikal-Struktur sehr instabil und polymerisiert beim Versuch der Herstellung aus dem seinerseits unbeständigen „Dihydrotriangulen“ (**2**) sofort³⁾. Einige stabilere Derivate des Dibenzo[cd,mn]pyren-Grundgerüsts **1** sind jedoch bekannt, so 12-Hydroxydibenzo[cd,mn]pyren-4,8-dion (**6**)⁴⁾, das daraus erhältliche Aroxyl-Radikal **7**⁵⁾ sowie neuerdings die aus dem „Triangulenchinon“ **3** zugänglichen delokalisierten Di-Ionen **4** und **5**⁶⁾.

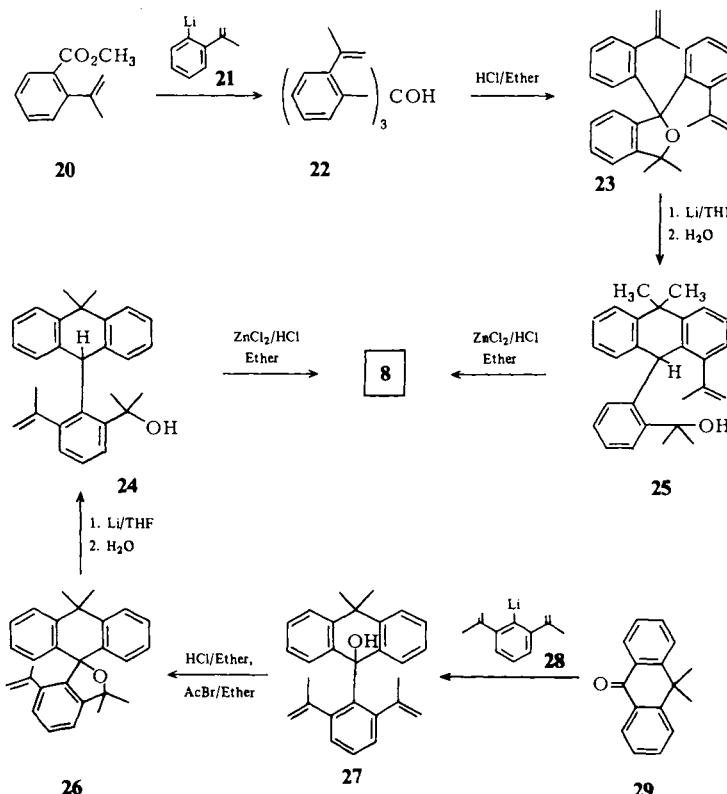
Einerseits als Abkömmlinge eines „Tetrahydrotriangulens“, andererseits aber auch als dreifach *ortho*-verbrückte Triphenylmethan-Derivate kann man die 12,12c-Dihydro-4,4,8,8,12,12-hexamethyl-4*H*,8*H*-dibenzo[cd,mn]pyren-Systeme **8 – 12** auffassen¹⁾, deren Untersuchung insbesondere im Hinblick auf die sehr interessanten stereochemischen Verhältnisse bei den nur zweifach verbrückten Triphenylmethan-Systemen **14 – 18**^{7 – 9)} geboten war. Analoge Polycyclen mit zentralem Stickstoff, wie z. B. **13**, **19**, sind in diesem Zusammenhang bereits ausführlich bearbeitet worden^{10 – 13)}. Auch peripher modifizierte Analoga der Grundtypen **8**, **9** und **14**, **15**, bei denen an Stelle der Isopropyliden-Gruppen drei¹⁴⁾ bzw. zwei¹⁵⁾ Sauerstoff-Brücken vorliegen, sind bekannt.



- | | | |
|--|---|---|
| $\begin{array}{l} \text{1: } Y = \cdot\text{CH} \\ \text{2: } Y = \text{CH}_2 \\ \text{3: } Y = \text{CO} \\ \text{4: } Y = \text{COH} \\ \text{5: } Y = :\text{CH}^{\ominus} \end{array}$ | $\left. \begin{array}{l} \text{1: } Y = \cdot\text{CH} \\ \text{2: } Y = \text{CH}_2 \\ \text{3: } Y = \text{CO} \\ \text{4: } Y = \text{COH} \\ \text{5: } Y = :\text{CH}^{\ominus} \end{array} \right\} X = \text{H}$ | $\begin{array}{l} \text{6: } Y = \text{CO} \quad X = \text{OH} \\ \text{7: } Y = \text{CO} \quad X = \text{O}\cdot \end{array}$ |
|--|---|---|



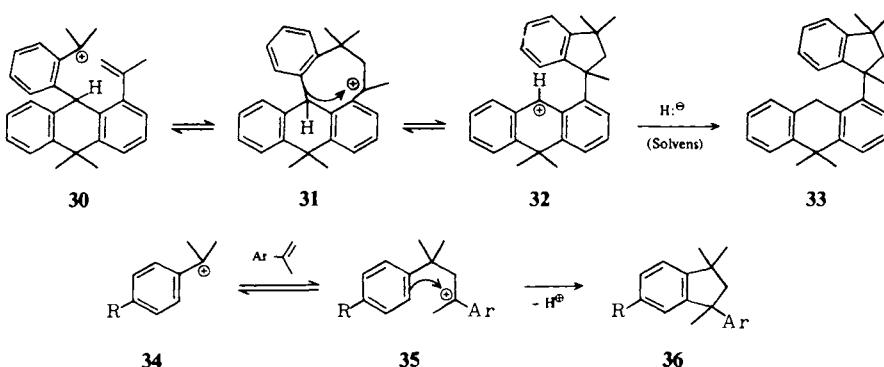
- | | |
|---|---|
| $\begin{array}{l} \text{8: } Z = \text{CH} \\ \text{9: } Z = \text{C}^{\oplus} \\ \text{10: } Z = \text{C}^{\bullet} \\ \text{11: } Z = \text{C}^{\ominus} \\ \text{12: } Z = \text{CCCH}_3 \\ \text{13: } Z = \text{N:} \end{array}$ | $\begin{array}{l} \text{14} \\ \text{15} \\ \text{16} \\ \text{17} \\ \text{18} \\ \text{19} \end{array}$ |
|---|---|



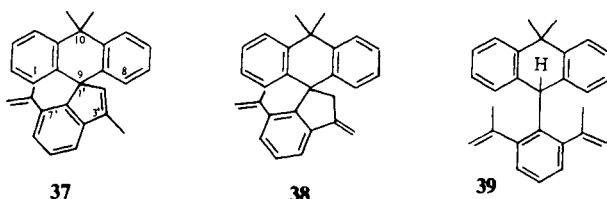
Für die Stammverbindung **8** wurden auf der Basis der Herstellungsverfahren für **14** und **18**⁷⁾ zwei Synthesewege ausgearbeitet, deren wesentliche Etappen im Formelschema wiedergegeben sind.

Besonders interessant beim ersten Syntheseweg ist die bereits im Gefolge der Lithium-Spaltung des Isobenzofurans **23** eintretende Cyclisierung zum Dihydroanthracen-System **25**, die möglicherweise über radikalische Zwischenstufen verläuft. (Ein analoges System mit nur einem Isopropenyl-Substituenten lieferte das gleiche Ergebnis.) Dennoch verläuft diese Synthese insofern sehr unbefriedigend, als gerade bei der abschließenden Cyclisierung von **25** das gewünschte **8** nur in untergeordnetem Maße entsteht.

Hauptprodukt ist hier eine Verbindung, deren analytische Daten und ¹H-NMR-Spektrum (5 ungekoppelte Methysignale, 2 CH₂-Gruppen) mit der Konstitutionsformel **33** vereinbar sind und für die wir versuchsweise folgenden Bildungsweg vorschlagen: Das einleitend aus **25** entstehende tertiäre Carbenium-Ion **30** greift die zweite Isopropenyl-Gruppe unter Bildung eines neuen tertiären Carbenium-Ions **31** an, das zu **32** umlagert, welches dem Solvens ein Hydrid-Ion unter Bildung von **33** entzieht. Untermauert wird ein solcher Reaktionsverlauf mit der säurekatalysierten Dimerisierung von α -Methylstyrolen zu 2,3-Dihydro-1,1,3-trimethyl-3-phenyl-1H-inden-Derivaten **36**, in deren Verlauf in analoger Weise ein α,α -Dimethylbenzylium-Ion **34** – hier intermolekular – an eine zweite Styrol-Einheit zu **35** addiert¹⁶⁾.

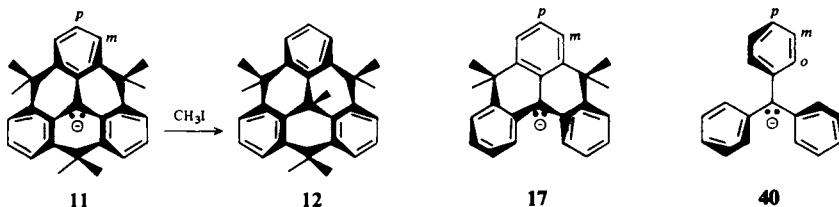


Beim zweiten Syntheseweg versuchten wir zunächst das Zwischenprodukt **27** direkt zu reduzieren. Sowohl mit Ethanol und Schwefelsäure¹⁷⁾ als auch mit Zink und Eisessig¹⁸⁾ (und schließlich mit Eisessig allein) entstand jedoch – in einer Sackgassenreaktion – nur das Spiroderivat **37** (vgl. auch Lit.⁷⁾). Mit Lithiumaluminiumhydrid/Aluminiumhydrid¹⁹⁾ oder Ethylmagnesiumiodid in Xylool²⁰⁾ bildete sich aus **27** neben **37** noch das Isomere **38**, das beim Behandeln mit Eisessig wieder zu **37** umlagerte.



Als letzte Zuflucht blieb auch hier wieder der Umweg über das Spiroisobenzofuran **26**, das in der üblichen Weise^{7,9)} aus **27** mit Säure oder besser mit Acetylchlorid erhalten wurde. Spaltung mit Lithium in Tetrahydrofuran^{7,9)} führte zum zentral hydrierten Alkohol **24**, der mit Salzsäure nur das Diolefin **39**, mit Zinkchlorid/Salzsäure jedoch das gewünschte Triangulen-Derivat **8** lieferte. Analytische und spektroskopische Daten bewiesen die Konstitution von **8**, wobei vor allem auffiel, daß im Massenspektrum Abspaltungen von bis zu 4 Methylgruppen gegenüber der Abspaltung des zentralen Wasserstoffs dominieren! Die Raumstruktur von **8** ist formal mit einer aus drei gegen die Basis abgewinkelten Dihydroanthracen-Boot-Untereinheiten gebildeten Pyramide beschreibbar. Charakteristisch hierfür sind insbesondere das Auftreten von zwei Methylprotonen-Signalen im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum sowie der Befund, daß die C – H-Kopplungskonstante des Zentrums mit 124.4 Hz dem Wert eines normalen Kohlenstoff-Tetraeders entspricht²¹⁾. Das UV-Spektrum von **8** gleicht im wesentlichen dem von Triphenylmethan, zeigt jedoch weniger ausgeprägte Feinstruktur.

Mit n-Butyllithium in Ether oder Tetrahydrofuran entsteht aus **8** das rote Lithium-derivat des entsprechenden Carbanions **11**. Mit Iodmethan kann letzteres zum farblosen und sehr schwer löslichen Heptamethyltriangulen-System **12** abgefangen werden, das besonders in Lösung zur Zersetzung unter Dunkelfärbung neigt. In diesem Kontext ist daher auch zu vermerken, daß **12** wie sein nur zweifach verbrücktes Analogon **18** im Massenspektrum keinen Molekülpeak liefert, dagegen aber wieder durch Abspaltung von bis zu 5 (!) Methylfragmenten charakterisiert ist. Ebenso unerwarteterweise findet man im 90-MHz-¹H-NMR-Spektrum von **12** die beiden Signale der Brücken-Methylgruppen kaum aufgespalten bei $\delta = 1.81$ ($\Delta\delta \approx 1$ Hz). Offensichtlich wird hier durch die unvermeidbaren van der Waal's-Wechselwirkungen der axialen Brücken-Methylgruppen mit der natürlich ebenfalls axialen zentralen (C-12c)-Methylgruppe⁹⁾ bei ersten eine sterische Entschirmung²²⁾ bedingt, die deren Protonenresonanzen nach tiefem Feld, bis zum Wert des Signals der äquatorialen Brücken-Methylgruppen, verschiebt. Als Bezugswerte dienen hier die Methylresonanzen des im Zentrum methylfreien Systems **8**.



Das 12,12c-Dihydro-4,4,8,8,12,12-hexamethyl-4H,8H-dibenzo[cd,mn]pyren-12c-yl-Anion (11)

Zur Untersuchung des ¹H-NMR-Spektrums des Triarylmethyl-Anions **11** haben wir zunächst versucht, dieses aus **8** mit Natriumhydrid in [D₆]Dimethylsulfoxid zu erzeugen⁸⁾. Da hierbei jedoch nur Zersetzung beobachtet werden konnte, wurden schließlich die bei Umsetzung von **8** mit Butyllithium in Tetrahydrofuran oder Ether erhaltenen roten Lösungen verwendet, aus denen **11-Li** in gelben Kristallen abgeschieden

werden kann. Im 90-MHz-Spektrum in $[D_8]$ Tetrahydrofuran findet man bei Raumtemperatur *ein* Signal für die Methylprotonen und ein typisches A_2B -Muster (A_2X bei 300 MHz) für die Aromatenprotonen. Beim Abkühlen verbreitert sich das Methylprotonen-Signal zunehmend, während alle übrigen Signale praktisch unverändert bleiben. Bei ca. -100°C liegt eine breite Absorption vor, die auf bald erfolgende Signalauflösung hindeutet. Daraus lässt sich eine oberste Prozeßbarriere von $\Delta G_{-100}^{+} \approx 8.5$ (35.5) kcal(kJ)/mol abschätzen. Dieser Befund kann nur mit einer pyramidalen Molekülanordnung erklärt werden, die bei Raumtemperatur so rasch invertiert, daß lediglich ein scharfes, gemitteltes Methylprotonen-Signal zu beobachten ist. Im unverbrückten Trityl-Anion **40** sind die Phenylgruppen zwar propellerartig verdrillt, das Carbanion-Zentrum ist jedoch planar²³⁾, weil nur so ein optimaler Kompromiß zwischen Mesomeriebestreben und sterischen Abstoßungen der *ortho*-Protonen möglich ist. Beim rundum cyclisierten Carbanion **11** hingegen würde der planare Bau wegen der tetraedrischen Kohlenstoffbrücken offensichtlich so hohe Moleküllspannungen mit sich bringen, daß insgesamt ein – wenn auch leicht invertierbarer – pyramidaler Bau bevorzugt bleibt. Daß trotzdem noch erhebliche Ladungsdelokalisation erfolgt²⁴⁾, zeigt die intensiv rote Farbe von gelöstem **11-Li**.

Beim isoelektronischen Stickstoff-Analogon **13** hatten wir übrigens auch bei -100°C noch keine Verbreiterung des Methylprotonen-Signals und damit meßbare Verlangsamung der Molekulinversion beobachten können, sofern hier überhaupt eine nichtebene Struktur vorliegt¹¹⁾.

Es muß in diesem Zusammenhang nochmals darauf hingewiesen werden, daß im nur zweifach verbrückten Anion **17** – dessen Natriumsalz in Dimethylsulfoxid mit **11-Li** vergleichbare chemische Verschiebungen der entsprechenden Aromatenprotonen aufweist – ein planares Carbanion-Zentrum keinerlei Spannungsprobleme mit sich bringt, da im helical verdrillten Molekül die beiden Dihydroanthracenid-Boote nach entgegengesetzten Raumrichtungen gefaltet sind und so – trotz planarem Zentrum – den Winkelanforderungen der tetraedrischen Brücken voll gerecht werden können⁹⁾. (Vgl. auch die durch Röntgenstrukturanalyse bewiesene²⁵⁾ analoge Stereochemie des Systems **19** mit planarem Stickstoff-Zentrum¹¹⁾.)

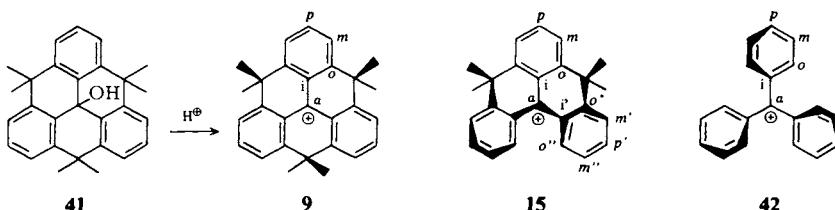
Im Zusammenhang mit der Strukturdiskussion ist auch kennzeichnend, daß die relativ zum Zentrum *m*- und *p*-ständigen Aromatenprotonen von **11-Li** zwar gegenüber denen des Edukts **8** bei wesentlich höherer Resonanzfeldstärke auftreten ($\delta_p = 6.35$, $\delta_m = 6.82$), diesbezüglich jedoch weit hinter den entsprechenden Verschiebungen des Trityl-Anions **40** ($\delta_p = 5.92$, $\delta_m = 6.48$)²⁶⁾ zurückbleiben. Es ist naheliegend, auch hierin einen Ausdruck der unterschiedlichen Zentralatomgeometrien zu sehen, in dem Sinne, daß beim pyramidalen System **11** eine weniger effiziente Ladungsverschiebung in die Ringe erfolgt. In etherischer Lösung sind die Aromatenprotonen von **11-Li** um etwa 0.2 ppm weniger hochfeldverschoben als in Tetrahydrofuran; unbeschadet der pyramidalen Carbanion-Struktur scheinen also auch hier – wie im Falle des Trityllithiums **40-Li** selbst^{26,27)} – in Ether ausschließlich Kontaktionenpaare mit geringerer Ladungsdelokalisation als bei den in Tetrahydrofuran vorherrschenden solvensgetrennten Ionenpaaren vorzuliegen²⁸⁾.

Letzteres wird auch – allerdings weit weniger ausgeprägt als bei Trityllithium selbst – durch das UV-Spektrum von **11-Li** gestützt, dessen längstwellige Bande beim Übergang von Ether ($\lambda_{\max} = 420 \text{ nm}$) zu THF ($\lambda_{\max} = 435 \text{ nm}$) als Solvens langwellig ver-

schoben wird. Gegenüber Trityllithium ($\lambda_{\max} = 446$ nm in Ether, 500 nm in THF)²⁹⁾ ist allerdings in beiden Solventien eine beträchtliche hypsochrome Bandenverschiebung zu notieren, die unter Umständen als zusätzliches Indiz für die pyramidale Struktur von **11-Li** gewertet werden kann. In verdünnten Lösungen zeigt das Anion **11** daher im Gegensatz zum orangeroten Trityl-Anion **40** nur eine gelbe Farbe; erst in konzentrierteren Lösungen, wie sie bei präparativen Ansätzen verwendet werden, treten dann die bereits beschriebenen intensiv roten Farben in Erscheinung, da die längstwellige Absorptionsbande über eine Schulter geringer Intensität bei $\lambda_{\max} = 600$ nm ($\lg \epsilon = 2.5$) nur langsam abklingt. Eine ähnliche Bandenstruktur wird im übrigen auch für das zweifach verbrückte Anion **17** gefunden, obwohl hier wesentlich andere stereochemische Verhältnisse vorliegen.

Das 12,12c-Dihydro-4,4,8,8,12,12-hexamethyl-4H,8H-dibenzo[cd,mn]pyren-12c-yl-Kation (9)

Das dreifach verbrückte Triarylmethylium-Ion **9** wurde aus der Stammverbindung **8** mit Brom in Tetrachlormethan als Tribromid-Salz **9-Br₃** gewonnen. Daraus entstand mit wässr. Natronlauge der unbeständige Alkohol **41**, welcher mit Salzsäure in Ether zum entsprechenden Chlorid **9-Cl**, mit Fluorborwasserstoffsäure in Ether zum Tetrafluoroborat **9-BF₄** reagierte.



Alle drei Salze, auch das Chlorid (!)³⁰⁾, sind je nach Verteilungsgrad orange bis rot gefärbt. Im 300-MHz-¹H-NMR-Spektrum des Tetrafluoroborats **9-BF₄** (CDCl₃) findet man für die Aromatenprotonen ein AX₂-Muster mit $\delta_p = 8.29$ und $\delta_m = 8.14$. Für das zweifach verbrückte Kation-Salz **15-BF₄** sind selbst bei 300 MHz nur die bei höchster Resonanzfeldstärke ($\delta = 7.85$) auftretenden Signale der m'' -Protonen eindeutig zu diagnostizieren; die übrigen Aromatenprotonen absorbieren als Multiplett in einem relativ engen Bereich von $\delta = 8.05 - 8.25$. Es ist aber klar zu erkennen, daß die Aromatenprotonen des Kations **15** in einem sehr viel engeren Bereich als die des entsprechenden Anions **17** ($\delta = 6.29 - 7.65$)⁸⁾ absorbieren, was für gleichförmigere Ladungsdelokalisierung im Kation spricht. Für das Trityl-Kation **42** selbst werden in Chlorsulfonsäure die folgenden chemischen Verschiebungen angegeben: $\delta_p = 8.24$, $\delta_m = 7.87$ ³¹⁾. Der Vergleich der drei Kationen-Salze zeigt, daß für die *p*-Protonen keine signifikanten Verschiebungsdifferenzen auftreten, daß aber die die Isopropyliden-Brücken flankierenden *m*- bzw. *m'*-Protonen relativ zum Trityl-Modell bei wesentlich niedrigerer Resonanzfeldstärke auftreten. Eine ähnliche entschirmende Wirkung von $\Delta\delta \geq 0.2$ ppm der Isopropyliden-Brücken haben wir auch bei anderen Vertretern dieses Strukturtyps beobachtet (s. z. B. das ¹H-NMR-Spektrum von **8** sowie Lit.⁹⁾).

Weiterhin fällt auf, daß im zweifach verbrückten Kation **15**, anders als im entsprechenden Anion **17**, keine besondere „sterische Entschirmung“²²⁾ für die *o*^{''}-Protonen zu beobachten ist, was für geringere räumliche Überbesetzung dieser Region und damit für stärkere helicale Verdrillung spricht. Zum gleichen Schluß waren wir bereits aufgrund des unterschiedlichen dynamischen Verhaltens der beiden Ionen-Systeme gelangt⁸⁾.

Im Gegensatz zum helicalen **15**, das bei Raumtemperatur zwei Methylprotonen-Signale liefert, findet man für das dreifach verbrückte System **9** nur *ein* Methyl-Signal, das auch beim Abkühlen auf – 65 °C keinerlei Verbreiterung zu erkennen gibt und somit für einen planaren Bau spricht. Anders als das entsprechende Carbanion **11**, dessen inhärent pyramidales Zentrum ja einem durch die tetraedrischen Brücken bewirkten Pyramidalisierungszwang des Gesamt moleküls entgegenkommen kann, birgt das Kation **9** ein inhärent planares Carbenium-Zentrum in sich, das dem Molekül doch eine größere Einebnungstendenz aufprägt³²⁾.

Vergleicht man die ¹³C-NMR-Spektren der drei Triarylmethyl-Ionen **42**, **15** und **9** in Trifluoressigsäure (Tabelle), so zeigt sich, daß die Signale der *p*-Kohlenstoffe der verbrückten Systeme **15** und **9** bei nur wenig höherem Feld erscheinen als die analogen Signale des Tritylium-Ions **42** und daß auch die Signallagen der *m*-Kohlenstoffe aller drei Verbindungen nicht wesentlich voneinander abweichen. Die Tieffeldverschiebungen der verbrückten *o*- bzw. *o*^{''}-Kohlenstoffatome verstehen sich von selbst, wenn sie auch mit $\Delta\delta \approx 16$ nicht den für Isopropyl oder *tert*-Butyl-Substituenten zu erwarten-Betrag von $\Delta\delta \approx 20$ erreichen³³⁾.

Tabelle. ¹³C-NMR-Daten der Triarylmethyl-Kationen **9**, **15** und **42** in Trifluoressigsäure. Alle Werte sind über $\delta(\text{CF}_3) = 115.7$ (Lit.³³⁾, S. C265) auf TMS bezogen

	$C_{p(p')}$	$C_{m(m', m'')}$	$C_{(o, o', o'')}$	$C_{i(i')}$	C_α
9	141.6	128.8	159.4	124.3	217.9
15	142.1 142.4 oder 141.8 } (p')	127.1 128.7 129.8	158.1 } (o, o') 159.5 } (o'') 141.8 } oder 142.4 }	129.5 131.6 (i')	181.1
42^{a)}	144.6	131.6	143.6	141.6	213.6

^{a)} Diese Werte stimmen mit den in Fluorsulfonsäure³⁴⁾ bzw. Chlorsulfonsäure³⁵⁾ erhaltenen Verschiebungen weitgehend überein.

Besonders auffallend sind hier aber die unsystematischen Divergenzen der Resonanzen der i(pso)- und α -Kohlenstoffatome. Die Signale der i-Kohlenstoffe werden nämlich mit zunehmendem Verbrückungsgrad nach höherer Resonanzfeldstärke verschoben, während für die Resonanzen des α -(Carbenium)-Kohlenstoffs beim dreifach verbrückten **9** eine geringe Tieffeldverschiebung, beim zweifach verbrückten **15** jedoch eine drastische Hochfeldverschiebung gegenüber dem Trityl-Kation **42** zu beobachten ist. Bei den untersuchten Kationen **42**, **15** und **9** liegen also offensichtlich keine so einfachen Zusammenhänge zwischen Ladungsverteilung und ¹³C-Resonanzen vor, wie sie

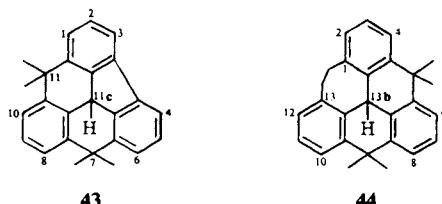
z. B. für *p*-substituierte Tritylium-Ionen aufgefunden worden sind³⁵⁾. Möglicherweise spielen hier doch geometrische Faktoren eine größere, wenn auch noch nicht verstandene Rolle³⁶⁾.

Im UV-Spektrum zeigen die verbrückten Carbenium-Systeme **15** und **9** unabhängig vom Anion (BF_4^- oder Br_3^-) und Solvens (CH_2Cl_2 oder H_2SO_4) eine intensive Bande bei 411 bzw. 437 nm ($\lg \epsilon = 4.49$), während für das Tritylium-Ion **42** im gleichen Bereich zwei Banden bei 404 – 408 und 431 – 435 nm gefunden wurden, die ebenfalls kaum vom Anion oder Solvens beeinflußt werden³⁷⁾. Das IR-Spektrum des dreifach cyclisierten Carbenium-Systems **9** ist insbesondere durch fünf sehr intensive Absorptionen bei 1320, 1410, 1495, 1580 und 1595 cm^{-1} charakterisiert, die bei allen drei Salzen **9-Cl**, **9-Br** und **9-BF₄** nahezu deckungsgleich sind. Beim zweifach verbrückten **15-BF₄** ist dieser Bereich wesentlich linienreicher. Für das Trityl-Kation **42** selbst wurden die beiden Banden größter Intensität bei 1585 und 1359 cm^{-1} als „charakteristische Carbenium-Ion-Banden“ bezeichnet^{37,38)}.

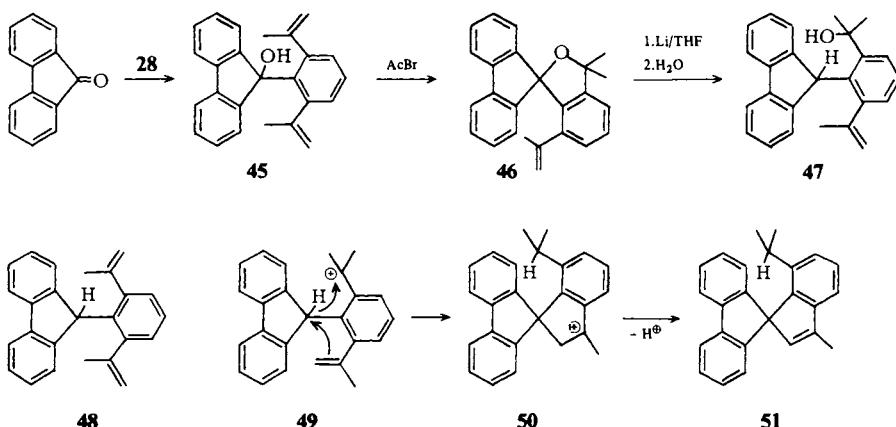
Ergänzend sei noch bemerkt, daß über die verbrückten Readikale **10** und **16** bereits in anderem Zusammenhang berichtet worden ist³⁹⁾.

11,11c-Dihydro-7,7,11,11-tetramethyl-7*H*-naphth[3,2,1,8-*mnoa*]aceanthrylen (43) und 9,13b-Dihydro-5,5,9,9-tetramethyl-1,13-ethano-5*H*-naphth[3,2,1-*de*]anthracen (44)

Es ist eingangs gezeigt worden, daß die Überbrückung der noch verbliebenen freien *ortho*-Positionen (relativ zum Zentrum) im helicalen Naphthanthracen **14** mit einer weiteren Isopropyliden-Einheit zum achiralen pyramidalen C_{3v} -Triangulen-Derivat **8** führt. In analoger Weise sollte daher die direkte Verknüpfung der fraglichen Positionen zu einem achiralen „Nortriangulen“-Derivat **43** mit C_s -Symmetrie führen. Andererseits lässt sich aber auch daran denken, die (flexible) helicale Konformation von **14** mit einer Ethano-Brücke zu fixieren, wobei das asymmetrische „Homotriangulen“-Derivat **44** entstehen müßte. Beide Ideen konnten realisiert werden, wie im folgenden ausgeführt wird.

**43****44**

Versuche zur direkten photochemischen Cyclisierung von **14**, die in Anlehnung an die analoge Cyclisierung von **19** zu dem **43** analogen System mit zentralem Stickstoff durchgeführt wurden¹³⁾, lieferten nur Zersetzungprodukte. Auch die Umsetzung von **14** mit Aluminiumtrichlorid verlief nicht im Sinne einer cyclodehydrierenden Scholl-Reaktion⁴⁰⁾, sondern, ganz im Gegenteil, unter Ringöffnung und Hydrid-Verschiebung⁹⁾. Erst eine aufbauende Synthese im Sinne der vorstehenden Konstruktionsprinzipien führte schließlich wieder zum Ziel.

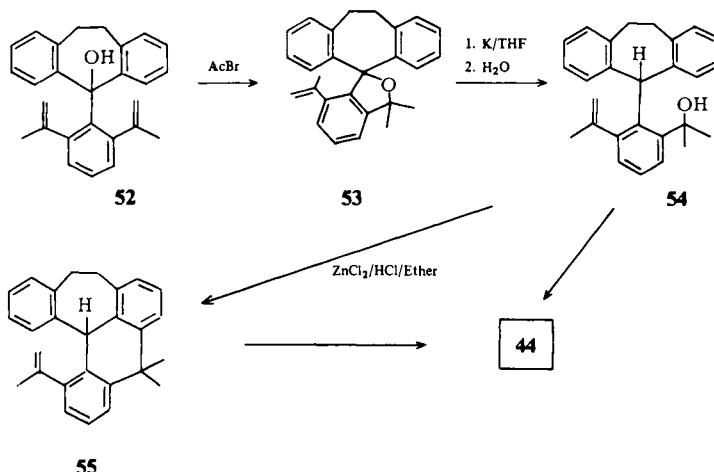


Dabei verlief die Reaktionenfolge bis zur unmittelbaren Cyclisierungsvorstufe **47** problemlos; der Ringschluß zu **43** bereitete allerdings größere Schwierigkeiten. Unter milden Bedingungen (Zinkchlorid/Salzsäure) entstand lediglich das Diolefin **48**; mit konz. Schwefelsäure oder Fluorwasserstoff bzw. HF/Antimonpentachlorid erhielt man unidentifizierbare schwarze Produkte. Erst mit Polyphosphorsäure konnten brauchbare Cyclisierungsbedingungen ausgearbeitet werden. Bei Reaktionstemperaturen bis zu 140°C bildete sich wieder nur Diolefin **48**, während bei 200°C Zersetzungerscheinungen in den Vordergrund traten. Nur bei Umsetzungstemperaturen zwischen 170 und 190°C ließen sich einigermaßen reproduzierbare Produktausbeuten erzielen.

Neben 27% **48**, das zum Teil aus der Mischung heraussublimierte, erhielt man so nach präparativer DC 10% Spiroverbindung **51**, deren Bildung gemäß Protonierung von **47** zu **49**, Hydridwanderung und Cyclisierung zu **50** sowie abschließender Deprotonierung zu verstehen ist. Der eigentlich interessierende Polycyclus **43** fiel leider nur in der sehr unbefriedigenden Ausbeute von ca. 2% an. Auch wenn das Diolefin **48** unter gleichen Bedingungen mit Polyphosphorsäure umgesetzt wurde, erhielt man nur etwa 2% **43**. Weitere Versuche, die Ausbeute an **43** durch Verwendung von Phosphorpentoxid/Methansulfonsäure⁴¹⁾ oder Polyphosphorsäureester⁴²⁾ zu erhöhen, schlugen fehl.

Erwartungsgemäß liefert **43** im ¹H-NMR-Spektrum zwei Methylprotonen-Signale bei $\delta = 1.69$ und 1.93 , was mit der angenommenen pyramidalen C_5 -Struktur im Einklang ist. Das UV-Spektrum von **43** gleicht dem des 9-Phenyl-9*H*-fluorens, die längerwelligen Banden sind nur durchweg um 3–6 nm bathochrom verschoben. Im Massenspektrum von **43** findet man den Molekülpunkt als Basispeak, daneben wieder intensive Fragmentpeaks, die der Abspaltung von bis zu vier Methylgruppen entsprechen. Die geringe Bildungstendenz von **43** aus **47** oder **48** hängt wohl damit zusammen, daß die planare Fluoren-Einheit die Ausbildung der für die elektrophile Cyclisierung maßgeblichen σ -Komplexe behindert, wohingegen die analoge Cyclisierung von **24** zu **8** durch die ohnehin schon geknickte 9,10-Dihydroanthracen-Einheit begünstigt wird.

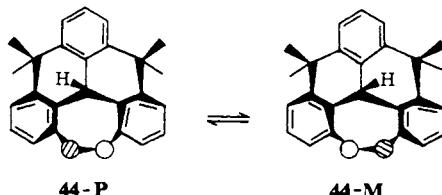
Auch die Herstellung des Ethano-verbrückten Systems **44** folgte den gleichen synthetischen Prinzipien.



Aus Dibenzosuberon wurde mit Schlüsselreagenz **28** das schlecht kristallisierende **52** erhalten, das temperaturabhängige $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigte, die auf das Vorliegen mehrerer miteinander äquilibrierender Konformationen hinwiesen. Die bei Temperaturen um 40°C auftretenden Signalkoaleszenzen wurden wegen ihrer Komplexität nicht detailliert untersucht, erlaubten aber immerhin eine grobe Abschätzung der Energiebarrieren der zugrundeliegenden Ringinversions-⁴³⁾ und/oder Phenyl-Rotations-Prozesse⁴⁴⁾ zu ca. 16 ± 1 (66.5 ± 4.2) kcal (kJ)/mol. Das aus **52** in der üblichen Weise mit Acetylchlorid erzeugte Spiroderivat **53** wurde hier, der schonenderen Bedingungen wegen, unter Eis/Kochsalz-Kühlung kurzzeitig mit Kalium in Tetrahydrofuran umgesetzt, wobei das nicht kristallisierende **54** entstand, das nach Aussage der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ebenfalls in Form von mindestens zwei Konformeren auftritt. Cyclisierung mit Zinkchlorid/Salzsäure lieferte zunächst nur das Intermediärprodukt **55**, erst bei größeren Ansätzen konnte auch das rundum cyclisierte Zielmolekül **44** mit nur 5% Ausbeute isoliert werden. Auch Weitercyclisierung von **55** unter den gleichen Bedingungen führte zu nur 5% **44**. Härtere Cyclisierungsmittel wie Aluminiumchlorid oder Polyphosphorsäure lieferten lediglich Zersetzungprodukte.

Die gelblichen Kristalle von **44** färben sich selbst unter Argon im Kühlschrank innerhalb weniger Wochen, in Lösung bereits binnen einiger Stunden dunkel. Rasches Aufheizen führt bei 150°C zur Zersetzung. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **44** zeigt bei Raumtemperatur nur zwei Methylprotonen-Signale und breite, verwaschene Resonanzen für die Ethano-Brücke. Die damit angedeutete Flexibilität des Moleküls ließ sich mit Tieftemperatur-Spektren beweisen, die vier gleichintensive Methyl-Resonanzen ergaben, welche beim Erwärmen zu zwei Linien koaleszierten. **44** liegt also wie sein Ethanobrückengruppen-freies Analogon **14** in Form zweier leicht äquilibrierbarer Enantiomeren **44-M** und **-P** vor. Mit der Koaleszenztemperaturmethode⁴⁵⁾ ermittelt man für die RacemisierungsbARRIERE 13.5 (56.5) kcal (kJ)/mol, die somit wesentlich niedriger als die von **14** ($\Delta G^\ddagger = 15.8$ (66) kcal (kJ)/mol⁷⁾) liegt. Am Drahtmodell lässt sich zeigen, daß die Vernüpfung der aufgespreizten *ortho*-Positionen im ohnehin schon gespannten **14**

mit einer Ethano-Brücke zu **44** doch erhebliche zusätzliche Spannungsbelastungen mit sich bringt; die Grundzustands-Konformationen **44-M, P** sind daher bereits so energiereich, daß der (energetische) Abstand zum Racemisierungs-Übergangszustand merklich verringert ist.



Im UV-Spektrum zeigt **44** nur eine breite Bande bei 265 nm, im Gegensatz zum UV-Spektrum von 10,11-Dihydro-5-phenyl-5H-dibenzo[*a,d*]cyclohepten, das in diesem Bereich ausgeprägte Feinstruktur aufweist⁴⁶⁾. Im Massenspektrum von **44** beobachtet man wieder neben dem dominierenden Molekülpeak intensive Fragmentpeaks, die der Abspaltung von bis zu drei Methylgruppen entsprechen.

Versuche zur Derivatisierung der neuen Polycyclen **43** und **44** sind wegen der geringen zur Verfügung stehenden Mengen bisher ohne Erfolg geblieben.

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

Experimenteller Teil

Arbeiten mit metallorganischen Reagentien wurden unter Reinststickstoff ausgeführt. Die etherschen Lösungsmittel wurden über Natriumdraht getrocknet und vor Gebrauch über Lithium-aluminiumhydrid destilliert. – Schmelz- und Zersetzungspunkte sind nicht korrigiert; Schmelzpunktapparat nach Dr. Tottoli, Büchi, Flawil/Schweiz. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor der chemischen Institute oder des pharmazeutisch-chemischen Instituts der Universität Heidelberg. – Säulenchromatographie (SC): neutrales Aluminiumoxid oder Kieselgel der Korngröße 0.05 – 0.2 mm. – Präparative Dünnschichtchromatographie (präp. DC): Kieselgel PF 254 (mit Fluoreszenzindikator). – Qualitative Dünnschichtchromatographie: Aluminiumoxid-Fertigplatten Polygram Alox N/UV₂₅₄, Macherey-Nagel + Co. – IR: KBr, Beckman Spektralphotometer IR 4240. – ¹H-NMR(TMS): 60 MHz: A 60 (Varian Ass., Palo Alto/Calif.), EM 360 (Varian); 90 MHz: EM 390 (Varian), HX-90 (Bruker, Karlsruhe); 300 MHz: WT 300 (Bruker). – ¹³C-NMR(TMS): HX-90, 22.63 MHz (Bruker), CFT-20, 20 MHz (Varian). – MS: Atlas-CH₄ (Varian, Meß- und Analysentechnik, Bremen), CEC 21/110 B (Dupont), Atlas-SM 1, hochauflösend (Varian), Atlas MAT 311 A (Varian).

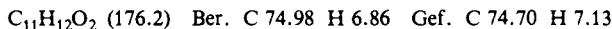
Herstellung von 12,12c-Dihydro-4,4,8,8,12,12-hexamethyl-4H,8H-dibenzo[cd,mn]pyren (8)

Syntheseweg I

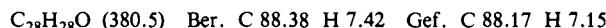
2-(1-Methylethenyl)benzoësäure-methylester (20): 2-Isopropenylphenyllithium (**21**) (aus 2-Iod-isopropenylbenzol und Lithium in Ether⁷⁾) wurde unter Stickstoff über Glaswolle auf Trocken-eissplitter filtriert. Nach Hydrolyse mit Eis und verd. Salzsäure wurde 2-Isopropenylbenzoësäure aus dem Etherextrakt mit verd. Natronlauge extrahiert und mit Salzsäure ausgefällt. Ausb. 40 – 53%, Schmp. 63 – 66 °C, aus Petrolether Schmp. 70 – 71 °C (Lit.⁴⁷⁾ 73 – 74 °C). – ¹H-NMR

(CDCl₃): $\delta = 2.12$ (dd, $J \approx 1$ Hz, 3H); 4.90, 5.12 je (m, 1H); 7.0 – 7.7 (m, 3H); 7.95 (m, 1H); 11.21 (s, 1H, OH).

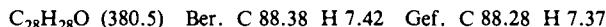
Die Lösung von 24 g (0.15 mol) 2-Isopropenylbenzoësäure in 370 ml Methanol wurde mit 8.7 g Kaliumhydroxid und unter Sieden mit 73 ml (1.2 mol) Methyljodid versetzt und 16 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen goß man auf Eiswasser, trennte die bräunliche organische Phase ab und schüttelte die währ. mit Chloroform aus. Die vereinigten organischen Extrakte wurden getrocknet und i. Vak. destilliert. Ausb. 12 – 17.2 g (45 – 66%) 20, Sdp. 113 – 115 °C/17 Torr, $n_D = 1.5252$. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.08$ (dd, $J \approx 1$ Hz, 3H); 3.85 (s, 3H); 4.83, 5.09 je (m, 1H); 7.10 – 7.62 (m, 3H); 7.7 – 7.9 (m, 1H).



2-(1-Methylethenyl)- α , α -bis[2-(1-methylethenyl)phenyl]benzolmethanol (22): 250 mmol einer etherischen Lösung von 21 wurden analog Lit.⁷⁾ mit 19 g (108 mmol) 20 in 200 ml Ether versetzt. Schon während der Zugabe fiel ein weißer Niederschlag aus. Nach beendeter exothermer Reaktion wurde noch eine h unter Rückfluß erhitzt. Man hydrolysierte mit Wasser, trennte die organische Phase ab, trocknete über Natriumsulfat und engte zur Trockene ein. Zurück blieb ein dunkelgelbes Öl, welches nach Zusatz von Ethanol im Kühlschrank kristallisierte. Man saugte die gelblichen Kristalle ab und wusch mit Ethanol: 22.2 g (53%), Schmp. 110 – 113 °C. Zweimal aus Ethanol: 18 g (43%), Schmp. 114 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.87$ (dd, $J \approx 1$ Hz, 9H); 4.08, 4.77 je (m, 3H); 4.34 (s, 1H, OH); 6.7 – 7.4 (m, 12H).



1,3-Dihydro-1,1-dimethyl-3,3-bis[2-(1-methylethenyl)phenyl]isobenzofuran (23): In eine Lösung von 22 g (58 mmol) 22 in 200 ml Ether wurde während 30 min ein kräftiger Chlorwasserstoffstrom geleitet, wobei sich das Gemisch zum Sieden erhitzte. Man rührte 24 h bei Raumtemp., dampfte das Lösungsmittel ab und erhielt aus Ethanol 13.2 g (60%) 23 vom Schmp. 153 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.32$ (s, 6H); 2.01 (dd, $J \approx 1$ Hz, 6H); 3.78, 4.62 je (m, 2H); 6.80 – 7.40 (m, 12H).



2-[9,10-Dihydro-10,10-dimethyl-1-(1-methylethenyl)-9-anthryl] α , α -dimethylbenzolmethanol (25): 8.5 g (22.5 mmol) 23 wurden mit 1.0 g (0.15 mol) Lithium in 50 ml THF bei 0 bis –10 °C umgesetzt. Nach 15 – 30 min setzte die Etherspaltung ein, wobei intensive Rotfärbung auftrat. Man rührte 3 h und dekantierte die schwarzrote Lösung vorsichtig auf Eiswasser. Das nach Abdampfen des THF erhaltene schmierige rötliche Produkt wurde mehrmals aus Methanol umkristallisiert; Ausb. 2.0 g (23%), Schmp. 122 °C. SC der vereinigten Mutterlaugen lieferte kein weiteres 25, sondern nur ölige Produktgemische. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.39$ (s, verbreitert, 3H); 1.71, 1.92 je (s, 3H); 1.85 (s, verbreitert, 6H); 2.67 (s, 1H, OH), 4.82, 5.17 je (m, 1H); 6.6 – 8.0 (m, \approx 13H). Das zentrale Methinproton liegt offensichtlich unter dem Aromatenmultiplett.



In analoger Weise erhielt man aus 1.9 g (5.6 mmol) 1,3-Dihydro-1,1-dimethyl-3-[2-(1-methylethenyl)phenyl]isobenzofuran mit 1.0 g Lithium in 50 ml THF 60% 2-[9,10-Dihydro-10,10-dimethyl-9-anthryl] α , α -dimethylbenzolmethanol: Aus Methanol Schmp. 132 °C (Mischprobe, IR-Vergleich)⁷⁾ (Bearbeitet von Dr. C. R. Dege).

I-(2,3-Dihydro-1,3,3-trimethyl-1H-inden-1-yl)-9,10-dihydro-10,10-dimethylanthracen (33) und 8: 3.9 g (10.2 mmol) 25 wurden in 100 ml absol. Ether mit 1.5 g (11 mmol) Zinkchlorid (wasserfrei) versetzt. Während 15 min wurde ein kräftiger Chlorwasserstoffstrom eingeleitet. Man rührte 20 h bei Raumtemp., hydrolysierte mit Wasser und trennte die organische Phase ab. Nach Trocknen über Natriumsulfat wurde zur Trockene eingeengt und das erhaltene Öl auf Aluminiumoxid

(neutral) absorbiert. SC ($I = 60$, $\varnothing = 3$ cm, Petrolether/Benzol 3:1) lieferte nach 700 ml Vorlauf in den folgenden Fraktionen 1 – 8 (à 100 ml): 2.00 g (53%) **33**, aus Ethanol Schmp. 118 °C, und in den Fraktionen 11 – 14 (à 100 ml): gelbliches Öl aus Ethanol: 360 mg (10%) **8**, Schmp.: ab 170 – 180 °C Zers. unter Schwarzfärbung. Daten von **8** s. bei Syntheseweg II.

33: $^1\text{H-NMR}$ (CCl₄): $\delta = 1.28, 1.43, 1.53, 1.62, 1.81$ je (s, 3H), 2.18, 2.58 (2H, AB-System, $J = 13.5$ Hz), 3.73 (s, verbreitert, 2H), 6.60 – 7.45 (m, 11H).

$\text{C}_{28}\text{H}_{30}$ (366.5) Ber. C 91.75 H 8.25 Gef. C 91.62 H 8.10 Molekülmasse 366 (MS)

Syntheseweg II

9,9-Dimethylanthron (29)⁴⁸⁾ (Verbessertes Verfahren): Die Lösung von 50 g (0.26 mol) Anthron in 560 ml absol. Toluol wurde zu einer Suspension von Lithiummethanolat (aus 4.2 g (0.60 mol) Lithium und 100 ml absol. Methanol) gegeben. Durch Erhitzen auf 100 – 120 °C wurde das Lösungsmittel bei Röhren unter Stickstoff abdestilliert (gegen Ende wurde die Temperatur auf 140 °C gesteigert), wobei das pulvrig bräunlichgrüne Lithiumsalz des Anthrons erhalten wurde. Bei Stickstoffspülung wurde dieses Produkt in einen Autoklaveneinsatz gefüllt (es empfiehlt sich, eine Gasmaske zu tragen, da starke Aerosolbildung auftritt). Nach Zugabe von 170 ml Methyljodid (10facher Überschuß) und 1.4 ml *tert*-Butylalkohol wurde das Reaktionsgemisch im Autoklaven unter Röhren bei 40 at Stickstoff-Gegendruck 24 h auf 140 – 150 °C erhitzt. Hierbei wurde ein Druckanstieg um 20 at festgestellt.

Man ließ abkühlen und destillierte das überschüssige Methyljodid im Wasserstrahlvak. in mit flüssigem Stickstoff gekühlte Fallen ab. Das zähe, schwarzro.e, am Boden des Reaktionsgefäßes festgebackene Produkt wurde in Essigester aufgenommen, dieser abgedampft und das rote Öl mit Cyclohexan wiederholt unter Rückflußkochen extrahiert. Der organische Extrakt wurde eingedampft, in 500 ml Ether aufgenommen und von unlöslichen Bestandteilen abfiltriert. Aus dem Ether kristallisierten 53 g (48%) **29** mit Schmp. 98 °C (Lit.⁴⁸⁾ 96.5 – 98 °C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃): $\delta = 1.73$ (s, 6H); 7.30 – 7.75 (m, 6H); 8.36 – 8.46 (m, 2H).

2-Brom-1,3-bis(1-methylethenyl)benzol wurde nach Literaturangaben⁴⁹⁾ über 2,6-Dimethylbrombenzol⁵⁰⁾ und 1-Brombenzol-2,6-dicarbonsäure-dimethylester⁵¹⁾ hergestellt. Ausb. 71%, Sdp. 132 – 134 °C/14 Torr, 68 – 71 °C/0.3 Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl₄): $\delta = 2.08$ (dd, $J \approx 1$ Hz, 6H); 4.89, 5.15 je (m, 2H); 6.85 – 7.14 (m, 3H).

9-[2,6-Bis(1-methylethenyl)phenyl]-9,10-dihydro-10,10-dimethyl-9-anthracenol (27): 36 g (0.15 mol) 2-Brom-1,3-bis(1-methylethenyl)benzol wurden in 200 ml absol. Ether unter Röhren tropfenweise mit 84.0 ml einer 1.82 M Lösung von Butyllithium in n-Hexan versetzt, wobei unter Sieden Orangefärbung erfolgte. Man rührte noch 1 h bei Raumtemp., wobei die Farbe nach hellgelb wechselte. Zu der so erhaltenen Lithiumverbindung **28** wurde während 30 min die Lösung von 27.4 g (0.15 mol) **29** in 200 ml Ether getropft. Die Reaktionslösung färbte sich bei leichter Erwärmung allmählich tiefrot. Man erhielt noch 3 h unter Rückfluß und rührte über Nacht bei Raumtemperatur. Nach Hydrolyse, Abtrennen der organischen und Ausschütteln der währ. Phase mit Ether wurden die vereinigten organischen Extrakte über Natriumsulfat getrocknet und auf 100 ml eingeeengt. Bisweilen färbte sich die Etherlösung dabei tiefgrün. Das ausgefallene gelbe bis gelbgrüne Reaktionsprodukt wurde abgesaugt und mit etwas kaltem Ether nachgewaschen. Ausb. 18.5 g (36%) vom Rohschmp. 173 – 175 °C. Mittels präp. DC (Aluminiumoxid neutral, Cyclohexan/Chloroform 2:1) und nachfolgendem Umkristallisieren aus Petrolether (40 – 60 °C) wurde **27** in feinen farblosen Nadeln analysenrein erhalten, Schmp. 181 °C. (Führte man die Reaktion in Tetrahydrofuran durch, wurde nur eine Ausb. von 23% erhalten.) – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃): $\delta = 1.60, 1.79$ je (s, 3H); 0.78, 2.38 je (s, breit 3H); 3.15, 4.27 je (m, 1H); 5.07 (m, 2H); 3.29 (s, 1H, OH); 6.76 (dd, $J_1 = 7, J_2 \approx 2$ Hz, 1H!); 6.9 – 7.7 (m, 10H) (behinderte Rotation!). $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}$ (380.5) Ber. C 88.38 H 7.42 Gef. C 88.13 H 7.29

Aus den gelben bis tiefgrünen Mutterlaugen konnte auch bei tagelangem Stehenlassen im Kühlenschrank kein weiteres kristallines Produkt erhalten werden. Erst die Aufarbeitung mittels SC führte zu einem neuen kristallisierten Produkt mit Schmp. 207 – 208 °C, das laut analytischen und spektroskopischen Daten (Molmasse 584.308) einer Addition von zwei Äquivalenten Lithiumderivat **28** an ein Äquivalent **29** entspricht, für das wir aber noch keinen sicher vertretbaren Konstitutionsvorschlag machen können.

3',10,10-Trimethyl-7'-(1-methylethenyl)spiroanthracen-9(10H),1'-[1Hinden] (**37**): 300 mg (0.79 mmol) **27** wurden in 20 ml Eisessig 1 h unter Rückfluß erhitzt (Gelbfärbung). (Setzte man 0.5 ml konz. Salzsäure hinzu, entstand eine rote Lösung.) Das Gemisch wurde in 100 ml Eiswasser gegeben, der dabei gebildete Niederschlag abgesaugt und über Phosphorpentoxid/Kaliumhydroxid getrocknet: 270 mg schmieriges Produkt, welches säulenchromatographisch aufgearbeitet wurde ($l = 30$ cm, $\varnothing 2.5$ cm, Aluminiumoxid neutral): 190 mg (66%) analysenreines **37**, farblose Nadeln, Schmp. 151.5 °C (Methanol). Die weiteren Fraktionen lieferten nur wenige Milligramm ölicher Substanzen. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.09$ (dd, $J \approx 1$ Hz, 3H), 1.65, 1.80 je (s, 3H), 2.16 (d, $J = 1.5$ Hz; 3H), 3.58, 4.46 je (m, 1H), 6.27 (q, $J \approx 1.4$ Hz, 1H), 6.52 (dd, $J_1 = 7.5$, $J_2 \approx 2$ Hz; 2H), 6.75 – 7.40 (m, ≈ 7 H), 7.50 (dd, $J_1 = 7.5$, $J_2 \approx 1.5$ Hz, 2H). Einstrahlen bei $\delta = 2.16$ liefert ein Singulett bei $\delta = 6.27$.

$\text{C}_{28}\text{H}_{26}$ (362.5) Ber. C 92.77 H 7.23 Gef. C 92.73 H 7.48

Umsetzung von 27 mit Ethylmagnesiumiodid zu einem Gemisch von 37 und 2,3'-Dihydro-10,10-dimethyl-3'-methylen-7'-(1-methylethenyl)spiroanthracen-9(10H),1'-[1Hinden] (**38**): Zu einer Ethylmagnesiumiodid-Lösung, dargestellt aus 100 mg Magnesium und 580 mg (3.7 mmol) Ethyliodid in 15 ml Ether, wurde die Lösung von 300 mg (0.79 mmol) **27** in 20 ml absol. Xylol getropft. Die Lösung färbte sich gelbgrün. Man erhitzte 2 h unter Rückfluß, während man den Ether abdampfen ließ, wobei ein heller Niederschlag entstand. Nach Hydrolyse mit wäßr. Ammoniumchloridlösung wurde die organische Phase abgetrennt, getrocknet und eingeengt. Das erhaltene gelbbraune Öl enthielt wechselnde Mengen der Spiroverbindung **37** und ihres Isomeren **38**. Nach Säulenchromatographie konnten in den ersten drei Fraktionen à 100 ml maximal 120 mg eines an **38** angereicherten Gemisches vom Schmp. 142 – 147 °C erhalten werden. Nach $^1\text{H-NMR}$ **38**: **37** $\approx 6:1$ (Säule $l = 35$ cm, $\varnothing = 2$ cm, Kieselgel, Petrolether/Benzol = 3:1). Die nachfolgenden Fraktionen à 100 ml enthielten wechselnde Mengen der reinen Spiroverbindung **37**, Schmp. 151 °C (max. 100 mg).

Wiederholte Säulenchromatographie lieferte keine weitere Anreicherung an **38**, da dies auf der Säule teilweise zu **37** umlagerte ($^1\text{H-NMR}$ -Vergleich). In Eisessig gelang diese Umlagerung vollständig (IR, $^1\text{H-NMR}$ -Vergleich).

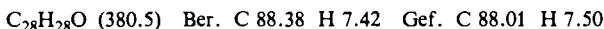
Umsetzung von 27 mit Lithiumaluminiumhydrid/Aluminiumtrichlorid: 30 mg (0.80 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 5 ml absol. Ether wurden tropfenweise mit der Lösung von 107 mg (0.80 mmol) Aluminiumtrichlorid in 5 ml Ether versetzt. Nach 5 min Rühren bei Raumtemp. wurde die Lösung von 300 mg (0.8 mmol) **27** in 15 ml Ether zugetropft. Nach 30 min wurde mit 5 ml Wasser und verd. Schwefelsäure hydrolysiert. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer eingeengt. Man erhielt ein grünliches öliges Produkt, welches mit Methanol kristallisierte: 180 mg eines Gemisches von ca. 45% **38** und 55% **37** vom Schmp. 142 – 146 °C. Für **38** konnten aufgrund des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrenvergleichs (teilweises Überlappen mit Signalen von **37**) folgende Absorptionen ermittelt werden: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.10$ (dd, $J \approx 1$ Hz, 3H); 1.59, 1.78 je (s, 3H); 3.22 (t, $J \approx 2$ Hz, 2H); 3.54, 4.39 je (m, 1H); 5.04, 5.65 je (t, $J = 2$ Hz, 1H); 6.4 – 7.7 (m, 11H).

3',3,10,10-Tetramethyl-7'-(1-methylethenyl)spiroanthracen-9(10H),1'(3'H)-isobenzofuran] (**26**)

Cyclisierung von 27 mit Chlorwasserstoff: Während 15 min wurde in eine Lösung von 3.3 g (8.7 mmol) **27** in 100 ml absol. Ether ein trockener Chlorwasserstoffstrom geleitet, wobei unter

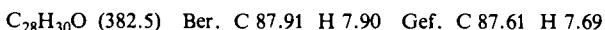
leichtem Rückfluß Gelbfärbung erfolgte. Nach 20 h Röhren wurde mit Wasser versetzt, die organische Phase abgetrennt und mit 5proz. Natronlauge ausgeschüttelt. Man trocknete mit Natriumsulfat, brachte zur Trockne und nahm das zurückgebliebene Öl mit 50 ml Methanol auf. Nach Abkühlen und Zugabe eines Spritzers Ethanol kristallisierte **26** in gelben Kristallklümchen; 1.2 g, Schmp. 122–124 °C. Bei mehrätigem Stehenlassen unter allmählichem Abdunsten des Lösungsmittels erhielt man weiteres Kristallisiert neben öligem Produkten. Man behandelte mit eiskaltem Methanol und saugte ab: weitere 1.25 g **26** mit Schmp. 116–122 °C. Zusammen 2.45 g (74%) Rohausbeute. Nach Chromatographie (Kieselgel, Cyclohexan/Chloroform 1:1) und anschließendem Umkristallisieren aus Methanol/Petrolether (50–75 °C) (1:1) schmolz die analytischreine Substanz bei 126–127 °C. Zur Weiterverarbeitung wurde lediglich einmal aus Methanol umkristallisiert: 2.0 g (60%) Reinausb. an **26**.

Cyclisierung von 27 mit Acetyl bromid: 14 g (37 mmol) **27** wurden in 200 ml absol. Ether gelöst und mit Hilfe einer Spritze unter Röhren mit 5.5 ml (9.02 g, 73 mmol) Acetyl bromid versetzt. Die Lösung färbte sich dunkelgelb. Nach 20 h Röhren bei Raumtemp. wurde hydrolysiert, die organische Phase mit 5proz. Natronlauge ausgeschüttelt, getrocknet und im Rotationsverdampfer eingedampft. Zweimal aus Methanol: 11.7 g (84%) **26**, gelbe Nadeln mit Schmp. 125–126 °C. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.14$ (dd, $J_1 = J_2 \approx 1$ Hz, 3H), 1.65, 1.73 je (s, 6H), 3.66, 4.41 je (m, 1H), 6.8–7.7 (m, 11H). (Nitrobenzol): $\delta = 1.21$ (s, breit, 3H), 1.65, 1.77 je (s, 3H) 1.67 (s, 6H), 3.82, 4.47 je (m, 1H).



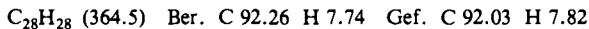
2-(9,10-Dihydro-10,10-dimethyl-9-anthryl)- α , α -dimethyl-3-(1-methylethenyl)benzolmethanol (24): 3.0 g (0.43 mol) fein geschnittenes Lithium wurden unter Stickstoff in 30 ml Tetrahydrofuran suspendiert. Während 2 h tropfte man die Lösung von 12 g (31 mmol) **28** in 170 ml des gleichen Lösungsmittels zu. Das Reaktionsgemisch färbte sich hierbei allmählich tiefrot. Man rührte noch 2 h bei Raumtemp. und erhitzte anschließend 30 min unter Rückfluß. (Bei längeren Reaktionszeiten wurden nicht kristallisierende dunkle Öle erhalten, welche erst nach Säulenchromatographie geringere Ausbeuten (37% bei 24 h) an kristallisiertem Produkt lieferten.) Die nunmehr schwarzrote Lösung wurde über Glaswolle direkt auf 400 ml Eiswasser gegossen, wobei die Farbe der organischen Phase nach gelborange umschlug. Nach Abdunsten der Hauptmenge an Tetrahydrofuran im Abzug wurde das ausgeschiedene rötliche Öl in 200 ml Ether aufgenommen. Man trocknete die organische Phase mit Natriumsulfat und zog das Lösungsmittel ab.

Der ölige Rückstand kristallisierte beim Aufschämmen mit 150 ml Methanol. Man saugte ab und erhielt nach Waschen mit kaltem Methanol 6.8 g (57%) hellgelbe Kristallklümchen vom Rohschmp. 174–176 °C. Die Mutterlauge wurde chromatographisch aufgearbeitet: Säule $l = 20$ cm, $\varnothing = 3$ cm, Aluminiumoxid neutral, Cyclohexan/Chloroform (1:1), Fraktionen à 100 ml. Fraktionen VI–VIII lieferten nach Umkristallisieren aus Methanol weitere 700 mg des gewünschten Alkohols. Gesamtausb. 7.5 g (63%). Da Umkristallisation aus Methanol oder Petrolether nur einen geringen Reinigungseffekt erzielte und laut DC und $^1\text{H-NMR}$ lediglich geringe Mengen an Verunreinigungen vorlagen, wurde direkt weiterverarbeitet. Zur Analyse wurde eine kleine Menge mittels präp. DC gereinigt (Aluminiumoxid neutral; Cyclohexan/Chloroform 2:1). Aus Methanol farblose Nadeln vom Schmp. 182 °C. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.95$ (s, breit, 3H); 1.55, 1.81 je (s, 3H); 1.83 (s, 6H); 3.35, 4.32 je (m, 1H); 6.67 (s, 1H); 6.7–7.4 (m); 7.54 (dd, $J_1 = 7$, $J_2 \approx 2$ Hz, 2H).



10-[2,6-Bis(1-methylethenyl)phenyl]-9,10-dihydro-9,9-dimethylanthracen (39): In die Lösung von 200 mg (0.52 mmol) **24** in 15 ml absol. Ether leitete man während 15 min einen trockenen Chlorwasserstoffstrom, bis sich die Lösung unter gelindem Erwärmen gelbbraun gefärbt hatte. Nach 24 h Röhren bei Raumtemp. wurde das Lösungsmittel abgedunstet und das dunkelgelbe

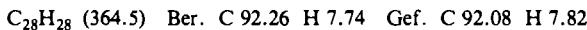
Kristallisat/Öl-Gemisch durch eine Säule filtriert ($l = 21$ cm, $\varnothing = 1.5$ cm, Al_2O_3 neutral, Chloroform/Benzol 1:1). Die ersten 200 ml Eluat enthielten 180 mg eines gelblichen Öls, welches nach Versetzen mit einigen Tropfen Methanol und Reiben kristallisierte. Aus Methanol 130 mg (68%), Schmp. 127–128 °C. Noch zweimal aus Methanol: 90 mg (48%), Schmp. 131 °C. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.98, 2.21$ je (dd, $J \approx 1$ Hz, 3H); 1.56, 1.79 je (s, 3H); 3.40, 4.34 je (m, 1H); 5.19 (m, 2H); 5.74 (s, 1H); 6.7–7.4 (m), 7.48 (dd, $J_1 = 7.5, J_2 \approx 1.5$ Hz, 2H).



Dibenzopyren 8: In die Mischung von 3.4 g (8.9 mmol) **24** und 1.4 g wasserfreiem Zinkchlorid in 100 ml absol. Ether wurde während 20 min ein kräftiger trockener Chlorwasserstoffstrom geleitet, wobei sich das Zinkchlorid unter Bildung eines rötlichen Öls auflöste. Die Apparatur wurde mit Aluminiumfolie umwickelt und mit einem Calciumchloridrohr verschlossen. Nach 24 h Röhren bei Raumtemp. wurde die grün fluoreszierende Lösung mit Wasser versetzt. Man schüttelte die organische Phase mit 5proz. Natronlauge aus, trennte die etherische Phase ab und engte nach Trocknen mit Natriumsulfat auf 20 ml ein. Nach Zugabe von 10 ml Methanol fiel das Produkt in gelben Nadeln aus. Man saugte ab und wusch mit etwas kaltem Methanol nach: 2.3 g (71%) **8**. Das Rohprodukt schmolz zwischen 175 und 180 °C unter Braunfärbung. Zweimal aus Ethanol: 1.6 g (48%) DC-reines Produkt. **8** zersetzt sich ab 180 °C unter Braunfärbung. Bei 200 °C entsteht eine schwarze Schmelze. **8** färbt sich bei längerem Stehenlassen am Licht oberflächlich rot. In Lösung erfolgte innerhalb weniger Stunden allmählich Gelb- bis Braunfärbung.

$^1\text{H-NMR}$ (CS_2): $\delta = 1.30, 1.88$ je (s, 9H); 4.83 (s, 1H), Aromaten-H: A_2B -System: $\delta_B = 7.21, \delta_A = 7.37$ ($J_{AB} = 8$ Hz, 9H). (CDCl_3): $\delta = 1.38, 1.96$ je (s, 9H); 5.01 (s, 1H), Aromaten-H: A_2B -System: $\delta_B = 7.36, \delta_A = 7.53$ ($J_{AB} = 8$ Hz, 9H). (THF): Aromaten: A_2B -System: $\delta_B = 7.33, \delta_A = 7.53$ ($J_{AB} = 8$ Hz). (Ether): Aromaten: A_2B -System: $\delta_B = 7.30, \delta_A = 7.50$ ($J_{AB} = 8$ Hz). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 26.04, 32.98$ je (q, $J = 132.5$ Hz); 35.60 (d, $J = 124.1$ Hz); 38.70 (s); 121.31 (dd, $J_1 = 157.3, J_2 = 7$ Hz, C-1), 126.92 (d, $J = 159.6$ Hz, C-2); 132.87 (td, $J = 7$ Hz, C-12b); 144.23 (s) breit, C-3a). Multiplizitäten und Kopplungskonstanten aus off resonance bzw. gated decoupling spectrum⁵²⁾.

MS: $m/e [m/2e]$ (rel. Int. %) = 364 (58, M), 363 (9, M – H), 349 (95, M – CH_3), 348 (4, M – CH_3 – H); 334 (16, M – 2 CH_3) [167 (27)], 333 (21, M – 2 CH_3 – H), 319 (100, M – 3 CH_3), 318 (27, M – 3 CH_3 – H), [159 (14)], 304 (21, M – 4 CH_3) [152 (53)], 303 (24, M – 4 CH_3 – H). (Zum Vergleich MS von **14**: 324 (65, M), 323 (8, M – H), 309 (100, M – CH_3), 308 (3, M – CH_3 – H), 294 (27, M – 2 CH_3) [147 (16)], 293 (21, M – 2 CH_3 – H), 279 (82, M – 3 CH_3) [139.5 (18)], 278 (19, M – 3 CH_3 – H), [139 (11)].) – UV (Ethanol): λ_{max} , nm ($\lg \epsilon$) = 256 sh (2.65), 261 (2.72), 267.5 sh (2.60), 315 (0.75). (Zum Vergleich UV von Triphenylmethan (Ethanol): 245 (2.62), 251 (2.81), 256 (2.93), 259 sh (2.94), 263 (3.01), 270 (2.87)).



12,12c-Dihydro-4,4,8,8,12,12,12c-heptamethyl-4H,8H-dibenzo[cd,mn]pyren (**12**): 200 mg (0.55 mmol) **8** wurden in 12 ml Ether mit 0.7 ml einer 1.7 M Butyllithiumlösung in n-Hexan versetzt. Dabei entstand eine organgerote Färbung, welche sich bei 3 h Röhren bei Raumtemp. allmählich nach karminrot vertiefe. Es wurden einige Tropfen THF zugegeben, worauf **11-Li** in Form feiner hellroter Nadeln ausfiel. Man versetzte mit überschüssigem Methyliodid, worauf eine gelbliche Suspension entstand. Diese wurde zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit 100 ml Chloroform extrahiert und die erhaltene Lösung mit Wasser ausgeschüttelt. Nach Trocknen mit Natriumsulfat wurde im Rotavapor eingeengt, das ausgefallene **12** mit Methanol aufgeschlämmt und abgesaugt: 120 mg (58%) als gelbliche verfilzte Fasern. Aus Benzol und anschließend Methylchlorid 80 mg (38%) farblose Fasern, welche sich ab 300 °C unter geringfügiger Sublimation und leichter Dunkelfärbung zersetzten. Bei 350 °C entstand eine schwarze Schmelze.

Anmerkung: Im lösungsmittel-feuchten Zustand zersetzte sich **12** bei Luftkontakt unter oberflächlicher Braunfärbung, ebenso bei mehrtägigem Stehenlassen in Nitrobenzol. **12** zeigte im Gegensatz zu **8** sehr geringe Löslichkeit in Aceton, Ethanol, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid oder Tetrachlormethan; bessere Solventien sind Benzol, Schwefelkohlenstoff oder Chloroform, welche etwa 5 mg Substanz pro 0.5 ml Solvens bei Raumtemp. lösen.

¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 1.40 (s, 3H), 1.81 (sehr enges d, 18H), Aromaten-A₂B Muster: δ_B = 7.37, δ_A = 7.54 (*J*_{AB} = 7 Hz). – MS: *m/e* [m/2e] (rel. Int. %) = 378 (0, M), 363 (100, M – CH₃), 348 (30, M – 2CH₃), [174 (22)], 333 (99, M – 3CH₃), 318 (85, M – 4CH₃), [159 (85)], 303 (21, M – 5CH₃). (Zum Vergleich MS von **18**: 338 (0, M), 323 (100, M – CH₃), 308 (20, M – 2CH₃), 293 (99, M – 3CH₃) [146.5 (28)], 278 (24, M – 4CH₃), [139 (16)], 263 (4, M – 5CH₃)). UV: 258 sh (2.67), 265 (2.82), 272 (2.71) 320 (0.95).



12,12c-Dihydro-4,4,8,8,12,12-hexamethyl-4H,8H-dibenzo[cd,mn]pyren-12c-yl lithium (11-Li) (Mitbearbeitet von Dr. W. Krapp): 38.5 mg (0.11 mmol) **8** wurden in 2 ml THF mit ≈ 0.27 mmol BuLi in Hexan umgesetzt. Nach ca. 5 min wurden von der roten Lösung unter gelindem Erwärmen die Solventien abgezogen, wobei rein gelbe Kristalle entstanden. Nachdem mehrfach mit (trockenem) Stickstoff gespült worden war, löste man wieder in 1 ml [D₈]THF, worauf eine rote Lösung entstand, die nach Zusatz von TMS in das an das Reaktionsgefäß angeschmolzene NMR-Röhrchen übergeführt wurde.

¹H-NMR ([D₈]THF): δ = 1.40 (s); Aromaten: A₂B-Muster: δ_B = 6.35, δ_A = 6.82, *J*_{AB} = 7.3 Hz. (0 bis –100 °C): Zunehmende Verbreiterung des Methylensignals bei δ = 1.4, während alle anderen Signale praktisch unverändert bleiben. Bei –100 °C stark verbreitertes Signal (auch bei 300 MHz konnte keine Aufspaltung beobachtet werden!): Δv ≈ 30 Hz; ΔG[‡]–100 ≈ 8.5 (35.5) kcal(kJ)/mol. (Ether): Aromaten: A₂B-Muster: δ_B = 6.64, δ_A = 7.09 (*J*_{AB} = 7 Hz). – UV (Ether): λ_{max} (lg ε): 420 (4.51); 600 (2.50). (THF) 435 (4.59); 600 (2.55). (Zum Vergleich UV von 17-Li (Ether): 430 (4.38), 460 (4.39), 590 (2.4). (THF): 465 (4.56), 600 (2.5)).

12,12c-Dihydro-4,4,8,8,12,12-hexamethyl-4H,8H-dibenzo[cd,mn]pyren-12c-ylumtribromid (9-Br₃): 200 mg (0.55 mmol) **8** wurden in 10 ml Tetrachlormethan mit 3 ml einer 0.55 M Bromlösung in Tetrachlormethan versetzt. Sofort fiel ein feiner orangefarbener Niederschlag aus, welcher sich innerhalb 15 min dunkelrot färbte und flockig wurde. Man rührte noch 1 h bei Raumtemp., saugte ab, wusch mit Tetrachlormethan nach und trocknete über Nacht bei 80 °C im Ölumpenvak. Ausb. 330 mg (100%), orangefarbenes Kristallpulver, welches sich bei 160 °C unter Aufblähen (Bromentwicklung) zersetzte. Es löst sich wenig in Chloroform und Aceton, mäßig in Methylenchlorid und Schwefelsäure, aber gut in Dimethylsulfoxid mit jeweils zinnoberroter Farbe. Aus Methylenchlorid wurden rote, glitzernde Kristalle erhalten, welche zur Analyse je zweimal mit Ether und Petrolether ausgekocht wurden; Zers.-P. 162 °C. 9-Br₃ wurde selbst bei Zugabe von nur einem Äquivalent Brom zu **8** neben unumgesetztem Ausgangsprodukt erhalten. Ebenso änderte die einstündige Bestrahlung mit einer Photolampe während und nach der Bromzugabe nichts an der Produktzusammensetzung.

¹H-NMR ([D₈]DMSO): δ = 1.91 (s, 18H); 8.34 (s, 9H). – IR: 1600 vs, 1585 vs, 1495 vs, 1480s, 1465 m, 1420 vs, 1395 m, 1368 (sh) s, 1361 s, 1340 s, 1320 cm^{–1} vs (fast übereinstimmend mit dem des Chlorids 9-Cl und Tetrafluoroborats 9-BF₄).



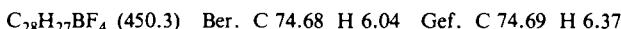
12,12c-Dihydro-4,4,8,8,12,12-hexamethyl-4H,8H-dibenzo[cd,mn]pyren-12c-ol (41): Die Lösung von 200 mg (0.33 mmol) 9-Br₃ in 50 ml Methylenchlorid wurde mit 20 ml 5proz. Natronlauge geschüttelt. Die organische Phase färbte sich augenblicklich hellgelb. Man trennte sie von der währ. Phase, trocknete über Natriumsulfat und engte im Rotavapor ein. Das hellbraune Rohpro-

dukt wurde aus Petrolether (40–60 °C)/Ether (1:1) umkristallisiert. Beim vorsichtigen, langsam Einengen erhielt man sehr dünne, hellgelbe Nadeln, welche mit kaltem Petrolether gewaschen wurden: 70 mg (55%), Schmp. ab 200 °C allmähliche Dunkelfärbung, bei 270 °C entsteht eine dunkle zähe Masse. Da der Alkohol **41** sich sehr leicht zumindest oberflächlich (schon beim Trocknen im Ölpumpenvak. bei Raumtemp. trat Braufärbung ein) zersetzte, verzichtete man auf eine Analyse. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.70$ (s, $\approx 1\text{H}$, OH?), 1.77, 1.88 je (s, 9H), Aromaten: A_2B -System: $\delta_{\text{B}} = 7.46$, $\delta_{\text{A}} = 7.64$ ($J_{\text{AB}} = 8\text{ Hz}$).

12,12c-Dihydro-4,4,8,8,12,12-hexamethyl-4H,8H-dibenzo[cd,mn]pyren-12c-ylium-chlorid (9-Cl): Durch die Lösung von 100 mg (0.26 mmol) Rohalkohol **41** in 20 ml absol. Ether leitete man einen trockenen Chlorwasserstoffstrom. Sofort fiel ein zinnoberroter Niederschlag aus, welcher abgesaugt und mit Ether gewaschen wurde: 85 mg (82%); Zersetzung bei 190 °C unter Bildung einer schwarzen Schmelze. Beim mehrstündigen Trocknen bei 50 °C färbte sich **9-Cl** unter Zersetzung braun. Wegen seiner hohen Zersetzungswärme war es nicht möglich, **9-Cl** analysenrein zu erhalten. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.98$ (s, 18H), 8.23 (s, sehr breit, 9H). – IR: 1595 vs, 1580 (sh) vs, 1495 vs, 1470 s, 1460 (sh) s, 1410 vs, 1369 (sh) m, 1360 s, 1335 (sh) s, 1320 cm^{-1} vs.

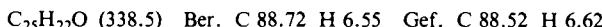
12,12c-Dihydro-4,4,8,8,12,12-hexamethyl-4H,8H-dibenzo[cd,mn]pyren-12c-ylium-tetrafluoroborat (9-BF₄): 190 mg (0.50 mmol) **41** in 10 ml absol. Ether wurden mit einem Tropfen einer 54proz. Lösung von Tetrafluorborsäure in Ether versetzt (ein zu großer Überschuss an Tetrafluorborsäure führte zu schmierigem dunklen Produkt). Sofort fiel ein ockergelber Niederschlag aus. Man engte auf die Hälfte des Volumens ein und saugte ab: 170 mg (76%) **9-BF₄**, welches sich ab 240 °C allmählich unter Graufärbung zersetzte. Es lässt sich aus Chloroform als orangefarbenes Kristallat gewinnen, bei mehrtätigem Stehenlassen in Chloroform färbt es sich dunkel. Aus Methylchlorid orangebraune würfelförmige Kristallchen.

$^1\text{H-NMR}$ (90-MHz, CDCl_3): $\delta = 1.94$ (s, 18H), Aromaten AB₂-Muster: $\delta_{\text{A}} = 8.30$, $\delta_{\text{B}} = 8.15$. (–65 °C): Keine Verbreiterung des CH_3 -Signals. (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.95$ (s, 18H), Aromaten AX₂-Muster: $\delta_{\text{A}} = 8.29$, $\delta_{\text{X}} = 8.14$ ($J_{\text{AX}} = 7.7\text{ Hz}$). – ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ heiß, 60 MHz): $\delta = 2.02$ (s, 18H), 8.23 (s, 9H). (Zum Vergleich 300-MHz- $^1\text{H-NMR}$ von **15-BF₄** (CDCl_3): $\delta = 1.64$, 2.13 je (s, 3H); 7.85 (dt, $J_1 = 8.3$, $J_2 = 8.1$, $J_3 = 2.2\text{ Hz}$, 2H); 8.05–8.25 (m, 9H)). – IR: 1050 vs, BF_4^- ; im Bereich 1300–1600 cm^{-1} völlig übereinstimmend mit dem des Chlorids **9-Cl**. (Zum Vergleich IR von **15-BF₄**: 1585 vs, 1568 vs, 1488 vs, 1470 vs, 1445 m, 1410 vs, 1390 w, 1368 vs, 1322 vs, 1290 s).

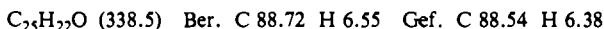


11,11c-Dihydro-7,7,11,11-tetramethyl-7H-naphth[3.2.1.8-mno]aceanthrylen (43)

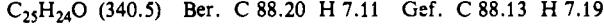
9-(2,6-Bis(1-methylethenyl)phenyl)-9-fluorenol (45): 7.0 g (29.6 mmol) 2-Brom-1,3-bis(1-methylethenyl)benzol in 40 ml Ether wurden mit 30 mmol Butyllithium in Hexan umgesetzt (Sieden, Orangefärbung). Nach 1 h Rühren wurde die nun gelbe Lösung von **28** unter Rühren tropfenweise mit der Lösung von 5.3 g (29.4 mmol) Fluorenol in 100 ml Ether versetzt. Gegen Ende der Zugabe (nach ca. 2 h) fiel ein farbloser Niederschlag aus. Man erhitzte 3 h unter Rückfluß und hydrolysierte die gelbe Suspension mit 40 ml Wasser. Die organische Phase wurde abgetrennt, getrocknet und auf 100 ml eingedampft. Dabei setzte bereits Kristallisation von **45** ein. Man fügte noch 10 ml Methanol hinzu und ließ einige Stunden stehen: 5.0 g gelbliche Kristalle (52%), Schmp. 195–198 °C. (**45** konnte direkt ohne weitere Reinigung in die Folgereaktion eingesetzt werden.) Nach Säulenchromatographie und Umkristallisieren aus Petrolether (60–70 °C) wurde **45** analysenrein erhalten. Schmp. 199 °C (farblose Nadeln). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.99$, 2.41 je (s, breit, 3H), 3.36, 4.10, 5.09, 5.17 je (m, 1H), 3.63 (s, 1H, OH), 6.74 (dd, $J_1 = 6.5$, $J_2 = 3\text{ Hz}$, 1H!, evtl. X-Teil von ABX-System); 6.9–7.7 (m, 10H) (behinderte Rotation).



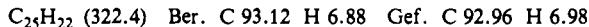
3',3'-Dimethyl-7-(1-methylethenyl)spiro[9H-fluoren-9,1'(3'H)-isobenzofuran] (46): 5.0 g (14.7 mmol) **45** in 100 ml Ether wurden mit 2 ml (26.6 mmol) Acetylchlorid versetzt. Hierbei entstand eine dunkelgelbe Suspension, welche 48 h bei Raumtemp. gerührt wurde. Nach Hydrolyse, Waschen der Etherphase mit 5proz. Natronlauge und anschließendem Trocknen wurde die Etherphase auf 20 ml eingeeigt und mit 20 ml Methanol versetzt. Nach mehreren Stunden bei Raumtemp. kristallisierten grobe gelbliche Prismen: 4.1 g (82%), Schmp. 166–168 °C. Nach präp. DC einer kleinen Produktmenge: farblose Kristalle, Schmp. 171 °C (Methanol). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.08 (s, breit, 3H), 1.78 (s, 6H), 3.54, 4.27 je (m, 1H), 6.88 (dd, J₁ = 7, J₂ = 2 Hz, 1H!); 7.0–7.7 (m, 10H).



2-(9-Fluorenyl)-α,α-dimethyl-3-(1-methylethenyl)benzolmethanol (47): Zu einer Suspension von 1.1 g (159 mmol) fein geschnittenem Lithium in 20 ml THF tropfte man unter Rühren während 2 h eine Lösung von 4.4 g (13 mmol) **46** in 80 ml THF. Bisweilen setzte die Etherspaltung, welche sich durch eine intensive Rotfärbung der Reaktionslösung erkennen lässt, erst nach kurzem Erwärmten unter Rückfluß ein. Man rührte noch 1 h bei Raumtemp. und anschließend 1 h unter Rückflußkochen. Nach Abkühlen wurde die tiefrote Lösung über Glaswolle in 150 ml Eiswasser filtriert und nach Entfernen des Tetrahydrofurans das erhaltene Festprodukt abgesaugt. Man kristallisierte aus Petrolether (60–70 °C) um, wobei von unlöslichen Lithiumsalzen abfiltriert wurde: 2.8 g (63%) grobe Kristalle, Schmp. 174–176 °C. Zweimal aus Aceton und einmal aus Petrolether (60–70 °C): Schmp. 179.5 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.97 (dd, J ≈ 1 Hz; 3H), 1.90 (s, 6H), 3.36, 4.01 je (m, 1H), 6.4 (breit, 1H), 6.78 (dd, J₁ = 7.5, J₂ = 1.5 Hz; 1H!), 7.04–7.8 (m, 10H).



9-[2,6-Bis(1-methylethenyl)phenyl]fluoren (48): 600 mg (1.76 mmol) **47** wurden in 50 ml Ether mit 300 mg (2.2 mmol) wasserfreiem Zinkchlorid versetzt. Man leitete bis zur Sättigung einen trockenen Chlorwasserstoffstrom ein, wobei sich ein dunkelrotes Öl abschied. Nach 24 h Röhren bei Raumtemp. wurde hydrolysiert. Man ließ den Ether über Nacht abdunsten, saugte das beige-farbene Kristallisat ab und kristallisierte aus Methanol um: 420 mg (74%) farblose feine Nadeln, Schmp. 164 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ 1.03, 2.27 je (s, breit, 3H), 3.41, 4.07, 5.20, 5.32 je (m, 1H), 5.47 (s, breit, 1H), 6.82 (t, J = 5 Hz, 1H!), 7.1–7.5 (m, 8H); 7.65–7.9 (m, 2H) (behinder-te Rotation). – MS: m/e (rel. Int. %) = 322 (100, M), 321 (11, M – H), 307 (78, M – CH₃), 291 (15, M – 2CH₃), 279 (11, M – C₃H₇), 277 (25, M – 3CH₃).



Herstellung von 43: 500 mg (1.47 mmol) **47** wurden unter Stickstoff in 20 ml Polyphosphorsäure suspendiert. Man erhitzte unter Röhren 12 h auf 170–190 °C. Das zunächst entstehende Olefin **48** sublimierte zum Teil als feine Kristallwatte an die Kolbenwand, welche von Zeit zu Zeit in die Reaktionsmischung zurückgegeben wurde. Man ließ die tiefbraune Suspension auf 100 °C abkühlen und goß die noch flüssige Masse in 300 ml Eiswasser, wobei sich dunkelbraune Flocken absiedeten. Der Niederschlag wurde in Methylenechlorid aufgenommen, die organische Phase von der grünen währ. Phase abgetrennt, getrocknet und eingeeigt. Man erhielt ein dunkles Öl, welches laut DC drei Produkte enthielt. (Die Auf trennung war nur bei Verwendung von Kieselgelplättchen und nach dreimaligem Chromatographieren in Petrolether vollständig; auf Aluminium-oxid konnten nur zwei Substanzflecke beobachtet werden!) Man trennte das Produktgemisch mittels präp. DC auf (sechsmal Entwickeln mit Petrolether 50–75 °C, Eluieren mit Methylenchlorid):

Obere Zone: 130 mg (27%) **48** (IR-Vergleich, Misch.-Schmp.)

Mittlere Zone (eng benachbart an obere): 40 mg (10%) **3'-Methyl-7-(1-methylethyl)spiro[9H-fluoren-9,1'(1H)inden]** (**51**), Schmp. 136–139 °C (aus Methanol; starkes Abkühlen, vorsichtiges

Einengen und wiederholtes Reiben mit dem Glasstab sind notwendig, um farblose, lösungsmittelfreie Kristalle zu erhalten). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.52$ (d, $J = 7$ Hz, 6H), 1.88 (sept., $J = 7$ Hz, 1H), 2.22 (d, $J = 1.5$ Hz, 3H), 5.74 (q, $J = 1.5$ Hz, 1H), 6.8–7.3 (m, 7H), 7.41 (dd, $J_1 = 7$, $J_2 = 2$ Hz, 2H); 7.82 (dd, $J_1 = 7$, $J_2 = 2$ Hz, 2H). – MS: m/e (rel. Int. %) = 322 (100, M), 307 (28, M – CH_3), 292 (15, M – 2 CH_3), 279 (38, M – C_3H_7), 277 (15, M – 3 CH_3).

$\text{C}_{25}\text{H}_{22}$ (322.4) Ber. C 93.12 H 6.88 51: Gef. C 93.40 H 6.86
43: Gef. C 93.21 H 6.87

Untere Zone (deutlich getrennt, rötlich fluoreszierend unter UV 354 nm, gelblich am Tageslicht): 70 mg eines gelblichen Öls, aus welchem nach mehreren Tagen im Kühlschrank (methanoliche Lösung) und Reiben mit dem Glasstab pulvrig farblose Kristalle erhalten werden: 10 mg (2%) des Polycyclus 43. Dieser sintert ab 130°C zu einer ockergelben zähen Masse, welche bei 220°C in eine schwarzrote Schmelze übergeht. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.69$, 1.93 je (s, 6H), 4.75 (s, 1H), 7.17–7.57 (m, 9H). – MS: m/e [$m/2e$] (rel. Int. %) = 322 (100, M), 321 (10, M – H), 307 (75, M – CH_3), 292 (20, M – 2 CH_3) [146 (6)], 291 (25, M – CH_3 – H), 277 (65, M – 3 CH_3), 276 (40, M – 3 CH_3 – H) [138 (6)], 262 (4, M – 4 CH_3). – UV (Ethanol): λ_{\max} (lg ϵ) = 241 (4.08), 274 (4.02), 277 (4.02), 296 (3.82), 309 (3.81) 325 sh (2.65). (9-Phenylfluoren: 258 (4.16), 268 (4.25), 274 (4.10), 292 (3.72), 303 (3.86)).

Anmerkung: Verlängerte man die Reaktionszeit, so fand zunehmende Zersetzung des Cyclisierungsproduktes statt. Ebenso ließ sich bei Verkürzung der Reaktionszeit und gleichzeitiger Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 200–220°C kein 43 isolieren, in diesem Fall konnten lediglich geringe Mengen 51 (10%) neben 30% 48 erhalten werden. Setzte man das Olefin 48 in die Cyclisierungsreaktion mit Polyphosphorsäure entsprechend obiger Vorschrift *direkt* ein, so wurde 43 mit der gleichen Ausbeute von nur 2% erhalten. Vergrößerte man den Ansatz auf das Dreifache, konnte 43 nicht isoliert werden!

9,13b-Dihydro-5,5,9,9-tetramethyl-1,13-ethano-5H-naphth[3,2,1-de]anthracen (44)

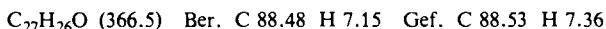
5-[2,6-Bis(1-methylethenyl)phenyl]-10,11-dihydro-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten-5-ol (52): 26 g (109.7 mmol) 2-Brom-1,3-bis(1-methylethenyl)benzol wurden wie bei der Herstellung von 45 in die Lithiumverbindung 28 übergeführt. Zu der etherischen Lösung von 28 wurde die Lösung von 22.7 g (109 mmol) 10,11-Dihydro-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten-5-on*) in 150 ml Ether getropft. Unter Rühren bei Raumtemp. entstand allmählich eine tiefrote klare Lösung. Man rührte über Nacht und hydrolysierte mit 150 ml Wasser. Nach Abtrennen der gelben organischen Phase wurde die orangefarbene wässr. Phase mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden über Natriumsulfat getrocknet und im Rotavapor eingedampft. Man erhielt ein gelbes Öl, welches nach Versetzen mit 50 ml Methanol und mehrstündigem Stehenlassen kristallisierte. (Die Kristallisation benötigte gelegentlich auch mehrere Tage; Kratzen mit dem Glasstab oder starkes Abkühlen im Kühlschrank half dann auch nicht.) Ausb. nach Waschen der klebrigen Kristalle: 18–24 g (43–60%) mit einem Schmelzbereich von 144–156°C. Nach SC, welche zur teilweisen Zersetzung von 52 führte (Kieselgel; Cyclohexan/Chloroform = 3:1), erhielt man 52 als kristallisiertes Produkt vom Schmp. 159–162°C (Methanol).

$^1\text{H-NMR}$ (Brombenzol, 68°C): $\delta = 1.34$ (s, breit, 6H), 2.60 (s, breit, 4H), 3.05 (s, breit, 1H, OH), 4.33, 4.47 je (m, 2H). Bei ca. 40°C liegen nur sehr breite Absorptionsbereiche vor (behinderte Rotation). ($\text{CDCl}_3/\text{CS}_2 = 1:1$, 42°C): sehr breite Absorptionen. (5°C): Von $\delta = 0.65$ –5.0 eine Vielzahl von (noch immer verbreiterten) Absorptionen, die auf mehrere äquilibrierende Konformere hindeuten.

$\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{O}$ (366.5) Ber. C 88.48 H 7.15 Gef. C 87.98 H 7.07

*) Wir danken der Firma *Haarmann & Reimer GmbH/Holzminden* für die freundliche Überlassung des Dibenzosuberons.

10,11-Dihydro-3',3'-dimethyl-7'-(1-methylethenyl)spiro[5H-dibenzo[a,d]cyclohepten-5,1'(3'H)-isobenzofuran] (53): Zu 9.0 g (24.5 mmol) **52** in 100 ml absol. Ether wurden mit Hilfe einer Spritze vorsichtig 50 mmol Acetylchlorid gegeben. Hierbei entstand eine dunkelgelbe Suspension, welche 48 h unter Ausschluß von Feuchtigkeit bei Raumtemp. gerührt wurde. Man hydrolysierte mit Wasser, trennte die organische Phase ab, schüttelte die währ. mit Ether aus und wusch die vereinigten organischen Extrakte mit 5proz. Natronlauge und Wasser. Nach Trocknen mit Natriumsulfat wurde die organische Phase auf etwa 100 ml eingeengt und mit 50 ml Methanol versetzt. Nach ca. 15 min Stehenlassen im Kühlschrank setzte die Kristallisation ein. Man trennte die Kristalle von schmierigem bräunlichem Produkt ab und kristallisierte aus Methanol/Aceton um: 4.0 g (45%), Schmp. 136 – 138 °C. Nochmals aus Methanol: Schmp. 141 °C. Der ölige Rückstand aus der Mutterlauge wurde säulenchromatographisch aufgearbeitet (Kieselgel; Cyclohexan/Chloroform = 1 : 1; l = 20 cm, \varnothing = 4 cm, Fraktionen à 200 ml). Aus den Fraktionen 2 – 4 erhielt man nach Umkristallisieren weitere 3.5 g (37%) **53**, Gesamtausb. 82%. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.28 (s, 6H), 1.47 (dd, $J_{1,2} \approx 1$ Hz, 3H), 2.65 – 3.75 (AA'BB'-System, 4H), 4.46, 4.60 je (m, 1H), 6.8 – 7.6 (m, 11H).



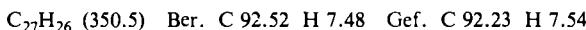
2-(10,11-Dihydro-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten-5-yl)- α , α -dimethyl-3-(1-methylethenyl)benzolmethanol (54): 4.4 g (12 mmol) **53** wurden in 150 ml THF mit 4.0 g (102 mmol) Kaliumschnitzeln versetzt. Unter Rühren wurde die Lösung allmählich schwarzrot. Man ließ 3 h bei Eis/Kochsalz-Kühlung reagieren und filtrierte anschließend über eine Fritte in Eiswasser, wobei man kräftig rührte. Nach Abdampfen des organischen Lösungsmittels extrahierte man das gelbe Ölprodukt mit Ether, trocknete und engte auf 100 ml ein. Die so erhaltene Lösung des rohen Alkohols **54** wurde direkt in die nachfolgende Cyclisierungsreaktion eingesetzt. Beim Versuch der Chromatographie des nach dem Abdampfen erhaltenen nicht kristallisierenden Öls zersetzte sich das Produkt teilweise. Bei Aufarbeitung von 450 mg Öl konnten nach Chromatographie (Kieselgel, Cyclohexan/Chloroform = 1 : 1) und Kristallisation aus Methanol (mehrtägiges Stehenlassen im Kühlschrank) lediglich 80 mg eines gelblichen teilkristallisierten klebrigen Produktes isoliert werden, Schmp. 66 – 73 °C, dessen $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektrum im Einklang mit der Konstitution **54** waren. Beim Versuch der Umkristallisation wurde **54** wieder als Öl isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) entspricht einem Gemisch von zwei Konformeren von **54**. Wegen Verunreinigungen ist eine zuverlässige Integration im Methylbereich nicht möglich. δ = 0.93, 1.23, 1.43, 1.48, 1.67, 1.80 je (s, breit) 3.11 (s, breit, 4H), 3.43 (s, 1H, OH), 3.98, 4.48, 4.70, 4.97 je (m, zusammen 2H), 6.37 (s, 1H), 6.7 – 7.5 (m, \approx 11 H). – MS: m/e (rel. Int. %) = 368 (11, M), 350 (32, M – H_2O), 335 (100, M – CH_3 – H_2O), 320 (20, M – 2 CH_3 – H_2O), 305 (40, M – 3 CH_3 – H_2O).

5,9,10,14b-Tetrahydro-5,5-dimethyl-1-(1-methylethenyl)benzo[4,5]cyclohepta[1,2,3-de]anthracen (55) und Ethanonaphthalanthenacen **44:** Die oben erhaltene Lösung des rohen Alkohols **54** wurde mit 2.0 g (14.7 mmol) wasserfreiem Zinkchlorid versetzt. Man leitete einen trockenen Chlorwasserstoffstrom bis zur Sättigung ein, wobei sich die Lösung erwärmt und sich ein dunkles Öl abschied. Das Reaktionsgefäß wurde mit Aluminiumfolie umwickelt und die Suspension 40 h bei Raumtemp. gerührt. Man hydrolysierte dann das dunkelgrün fluoreszierende Gemisch mit 50 ml Wasser. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit 5proz. Natronlauge und Wasser gewaschen, getrocknet und auf Kieselgel aufgezogen. Man trennte das erhaltene Adsorbat mit SC auf (l = 30 cm, \varnothing = 3 cm, Cyclohexan, nach 1100 ml Vorlauf Fraktionen à 100 ml). Die Säule wurde mit Aluminiumfolie umwickelt.

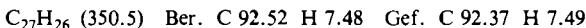
Fraktionen 1 – 14: 1.9 g grünliches Öl (unter UV 366 hellblau fluoreszierend), aus Methanol 1.6 g (38%, bezogen auf **53**), **55**, farblose Kristalle, Schmp. 136 °C. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.41, 1.83 je (s, 3H), 1.79 (dd, $J \approx 1$ Hz, 3H), 2.72 – 3.78 (AA'BB'-Muster, 4H), 4.60, 5.04 je

(m, 1 H), 6.31 (s, 1 H), 6.28 (dd, $J_1 = 7$, $J_2 = 2$ Hz, 1 H), 6.63 – 7.50 (m, 8 H), 7.60 (dd, $J_1 = 7.5$, $J_2 = 1.5$ Hz, 1 H).



Fraktionen 15 – 18: 100 mg gelbes Öl, welches laut DC ein Gemisch aus **55** und **44** darstellte.

Fraktionen 19 – 33: 390 mg gelbes Öl, welches unter Zusatz von Methanol (Reiben) kristallisierte. Noch zweimal aus Methanol: 200 mg gelbliches Kristallpulver (4.7%, bezogen auf **53**) von **44**. Dieses zersetzt sich ab 150 °C und bildet bei 153 °C eine schwarze Schmelze. Die zitronengelben Kristalle färben sich bei Lichteinfluß rasch dunkel, im Kühlschrank unter Argon geschah dies langsam (nach 3 – 4 Wochen), in Lösung (auch bei Lichtausschluß) schon innerhalb weniger Stunden. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.62$, 1.73 je (s, 6 H, verbreitert), 3.08 (s, breit), 5.95 (s, verbreitert), 6.9 – 7.5 (m, 9 H). (CS_2): $\delta = 1.50$, 1.60 je (s, 6 H), 2.98 (s, breit, 4 H), 5.73 (s, 1 H), 6.7 – 7.5 (m, 9 H). (– 20 °C): $\delta = 1.33$, 1.41, 1.63, 1.82 je (s, 3 H), 2.72 – 3.28 (m, 4 H), 5.76 (s, 1 H), 6.7 – 7.4 (m, 9 H). Koaleszenzen der Methyldsignale bei –3 °C ($\Delta\nu = 27$ Hz) und –1 °C ($\Delta\nu = 37$ Hz); $\Delta G^\ddagger = 13.5$ (56.5) kcal(kJ)/mol. – MS: m/e (rel. Int. %) = 350 (100, M), 335 (66, M – CH_3), 319 (25, M – 2 CH_3 – H), 305 (57, M – 3 CH_3). – UV (Ethanol): $\lambda_{\text{max}} = 265$ nm (3.16). (Chloroform): $\lambda_{\text{max}} = 265$ nm (3.21).



Anmerkung: Verlängerung der Reaktionszeit führte nicht zu vermehrter Bildung von **44**. Wurde **55** unter denselben Bedingungen wie **54** umgesetzt, erhielt man **44** mit 5% Ausbeute neben 70% an Ausgangsprodukt **54**.

- ¹⁾ Teil I, siehe Kurzmitteilung: *D. Hellwinkel, M. Melan und G. Aulmich*, Tetrahedron Lett. **1976**, 4137.
- ²⁾ *E. Clar*, Aromatische Kohlenwasserstoffe, 2. Aufl., S. 461, Springer Verlag, Berlin 1952; Polycyclic Hydrocarbons II, S. 433, Academic Press, London-New York 1964.
- ³⁾ *E. Clar und D. G. Stewart*, J. Am. Chem. Soc. **75**, 2667 (1953).
- ⁴⁾ *R. Weiß und J. Korczyn*, Monatsh. Chem. **45**, 207 (1924); *R. Weiß und F. Müller*, ebenda **65**, 129 (1935).
- ⁵⁾ *M. D. Coon*, Diss. Abstr. Int. B **30** (1), 117 (1969); [Chem. Abstr. **72**, 111151f (1970)].
- ⁶⁾ *O. Hara, K. Tanaka, K. Yamamoto, T. Nakazawa und I. Murata*, Tetrahedron Lett. **1977**, 2435.
- ⁷⁾ *D. Hellwinkel, G. Aulmich und M. Melan*, Chem. Ber. **109**, 2770 (1976).
- ⁸⁾ *D. Hellwinkel und G. Aulmich*, Chem. Ber. **112**, 2602 (1979).
- ⁹⁾ *D. Hellwinkel, G. Aulmich und W. Warth*, Chem. Ber. **113**, 3275 (1980).
- ¹⁰⁾ *D. Hellwinkel und M. Melan*, Chem. Ber. **104**, 1001 (1971).
- ¹¹⁾ *D. Hellwinkel und M. Melan*, Chem. Ber. **107**, 616 (1974).
- ¹²⁾ *S. Bamberger, D. Hellwinkel und F. A. Neugebauer*, Chem. Ber. **108**, 2616 (1975).
- ¹³⁾ S. auch *D. Hellwinkel und W. Schmidt*, Chem. Ber. **113**, 358 (1980).
- ¹⁴⁾ *J. C. Martin und R. G. Smith*, J. Am. Chem. Soc. **86**, 2252 (1964).
- ¹⁵⁾ *O. Neunhoeffer und H. Haase*, Chem. Ber. **91**, 1801 (1958).
- ¹⁶⁾ *E. Bergmann, H. Taubadel und H. Weiß*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **64**, 1394 (1931); *V. N. Ipatieff, H. Pines und R. C. Olberg*, J. Am. Chem. Soc. **70**, 2123 (1948).
- ¹⁷⁾ *J. Schmidlin und A. Garcia-Banús*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**, 3189 (1912).
- ¹⁸⁾ *E. A. Chandross und C. F. Sheley jr.*, J. Am. Chem. Soc. **90**, 4345 (1968).
- ¹⁹⁾ *R. F. Nystrom und C. R. A. Berger*, J. Am. Chem. Soc. **80**, 2896 (1958).
- ²⁰⁾ *K. Zeile und H. Meyer*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **75**, 356 (1942).
- ²¹⁾ *G. C. Levy und G. L. Nelson*, Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists, S. 25, Wiley, New York 1972.
- ²²⁾ Siehe dazu *H. P. Figeys*, Tetrahedron Lett. **1966**, 4625; *T. B. Cobb und I. D. Memory*, J. Chem. Phys. **47**, 2020 (1967); *H. Günther*, NMR-Spektroskopie, S. 94, Georg Thieme, Stuttgart 1973.
- ²³⁾ Röntgenstrukturanalyse: *J. J. Brooks und G. D. Stucky*, J. Am. Chem. Soc. **94**, 7333 (1972); *H. Köster und E. Weiss*, J. Organomet. Chem. **168**, 273 (1979).

- 24) Theoretische Überlegungen und Berechnungen haben gezeigt, daß auch bei aromatischen Mesomerie-Systemen bei nicht zu großen Abweichungen vom ideal planaren Bau mit keinem allzu großen Resonanzenergie-Verlust zu rechnen ist; *H. Wynberg, W. C. Nieuport und H. T. Jonkman*, Tetrahedron Lett. **1973**, 4623; vgl. auch *M. J. S. Dewar und R. C. Dougherty*, The PMO Theory of Organic Chemistry, S. 120, Plenum Press 1975.
- 25) *H. Irngartinger*, noch unveröffentlicht. Auch die Kristallstruktur der entsprechenden Kohlenstoff-Systeme **14** und **18** ist von *Irngartinger* und *Reibel* inzwischen aufgeklärt worden. *W. R. K. Reibel*, Dissertation, Univ. Heidelberg 1979. Siehe auch Lit.⁹⁾.
- 26) *J. B. Grutzner, J. M. Lawler und L. M. Jackman*, J. Am. Chem. Soc. **94**, 2306 (1972).
- 27) ¹³C-NMR-Studien mit dem Trityl-Anion: *D. H. O'Brien, C. R. Russell und A. J. Hart*, J. Am. Chem. Soc. **101**, 633 (1979).
- 28) Neuere Übersicht über Ionenpaar-Effekte bei Carbanionen: *T. E. Hogen-Esch*, Adv. Phys. Org. Chem. **15**, 153 (1977).
- 29) *E. Buncel und B. Menon*, J. Org. Chem. **44**, 317 (1979), s. dort weitere Literatur.
- 30) Auch das Chlorid des strukturanalogen, dreifach sauerstoffverbrückten „Sesquixanthrydyl“-Kations ist bereits im festen Zustand ionisch und daher orange gefärbt^{14,15)}. Zur Ionisation und Rekombination von Tritiyliumchlorid siehe *M. Feigel* und *H. Kessler*, Chem. Ber. **112**, 3715 (1979).
- 31) *D. G. Farnum*, J. Am. Chem. Soc. **86**, 934 (1963).
- 32) Siehe dazu auch die Kristallstruktur von Tritiyliumperchlorat (**42**-ClO₄): *A. H. Gomes de Mesquita, C. H. MacGillavry und K. Eriks*, Acta Crystallogr. **18**, 437 (1965).
- 33) Siehe z. B. *Pretsch, Clerc, Seibl* und *Simon*, Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden, S. C 120, Springer Verlag, Berlin 1976.
- 34) *M. J. Volz de Lecea*, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 1520 (1978).
- 35) *G. J. Ray, R. J. Kurland und A. K. Colter*, Tetrahedron **27**, 735 (1971).
- 36) Kritische Bemerkungen hierzu finden sich in einer neueren Übersichtsarbeit: *G. L. Nelson* und *E. A. Williams*, Prog. Phys. Org. Chem. **12**, 229, 308, 335 (1976).
- 37) *H. H. Freedman* in Carbonium Ions, Edit. *G. A. Olah* und *P. von R. Schleyer*, Vol. IV, S. 1501, Wiley, New York 1973.
- 38) *R. E. Weston, A. Tsukamoto und N. N. Lichtin*, Spectrochim. Acta **22**, 433 (1966).
- 39) *F. A. Neugebauer, D. Hellwinkel und G. Aulmich*, Tetrahedron Lett. **1978**, 4871.
- 40) *R. Scholl und Ch. Seer*, Liebigs Ann. Chem. **394**, 111 (1912); siehe neuere Anwendung bei *J. H. Dopper und H. Wynberg*, Tetrahedron Lett. **1972**, 763; neuere Übersicht: *A. T. Balaban* und *C. D. Nenitzescu* in *G. A. Olah*, Friedel-Crafts and Related Reactions, Vol. 2, S. 979, Interscience Publishers, New York 1964.
- 41) *P. E. Eaton, G. R. Carlson und J. T. Lee*, J. Org. Chem. **38**, 4071 (1973).
- 42) *M. P. Cava, M. V. Lakshminathan und M. J. Mitchell*, J. Org. Chem. **38**, 4071 (1973).
- 43) Zur inneren Dynamik von Siebenringen: *W. Tochtermann*, Fortschr. Chem. Forsch. **15**, 378 (1970).
- 44) Vgl. hierzu *M. Oki*, Angew. Chem. **88**, 67, 73 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 87 (1976).
- 45) Kritische Wertung: *D. Kost, E. H. Carlson und M. Raban*, J. Chem. Soc. D **1971**, 1656; *D. Kost und A. Zeichner*, Tetrahedron Lett. **1974**, 4533; *I. Agronat* und *Y. Papuli*, J. Am. Chem. Soc. **101**, 665 (1979), siehe dort weitere Literatur.
- 46) *G. Häfleger und A. Streitwieser jr.*, Chem. Ber. **101**, 672, 680 (1968).
- 47) *A. L. J. Beckwith und J. E. Goodrich*, Aust. J. Chem. **18**, 1023 (1965) [Chem. Abstr. **63**, 14746h (1965)].
- 48) *D. Y. Curtin, C. Tuites und D. H. Dybvig*, J. Org. Chem. **25**, 155, 158 (1960).
- 49) *C. Aaron und C. C. Barker*, J. Chem. Soc. (B) **1971**, 319.
- 50) Nach dem Verfahren von *M. S. Newman* und *P. H. Wise*, J. Am. Chem. Soc. **63**, 2847 (1941).
- 51) *E. A. Coulson*, J. Chem. Soc. **1937**, 1298.
- 52) *F. W. Wehrli und T. Wirthlin*, Interpretation of Carbon-13 NMR Spectra, S. 83, Heyden, London, New York, Rheine 1976.

[121/80]