

Synthesen und Eigenschaften von Chinonmethiden mit 1,6-Methano[10]annulen als integralem Bestandteil

Richard Neidlein* und Thomas Köhler¹⁾

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg

Eingegangen am 10. Oktober 1984

Darstellung, chemische und spektroskopische Eigenschaften der Carbinole **3a, c, 5** sowie der Donor-Akzeptor-substituierten 1,6-Methano[10]annulene **4a–e, 7** und des Molekülsystems **6** werden beschrieben.

Syntheses and Chemical Properties of Quinonemethides with 1,6-Methano[10]annulene as Partial Fragment

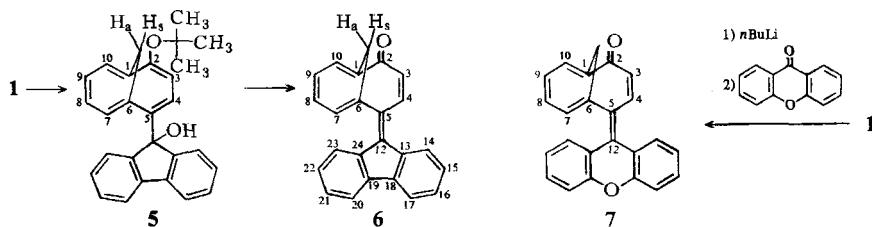
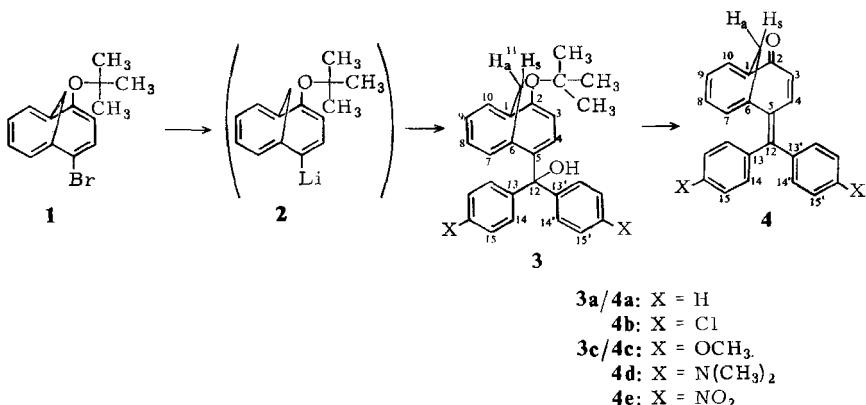
Syntheses, chemical and spectroscopic properties of the carbinols **3a, c, 5** and the donor-acceptor-substituted 1,6-methano[10]annulenes **4a–e, 7** as well as the molecular system **6** are described.

Es wurden bereits eine Vielzahl von Chinonmethiden — abgeleitet vom *p*-chinoiden System der Benzol-, Naphthalin- und Anthracenreihe — beschrieben, die durch Elektronendonatoren stabilisiert sind. Andererseits waren vor Aufnahme unserer Untersuchungen jene Chinonmethide unbekannt, welche sich von 1,6-Methano[10]annulen oder höheren überbrückten Annulenen ableiten lassen. So haben wir in jüngster Zeit eine Reihe von „push-pull“-stabilisierten Chinonmethiden synthetisiert, in welchen 1,6-Methano[10]annulen als Teilstruktur enthalten ist^{2–12)} und ihre physikalisch-chemischen, spektroskopischen Eigenschaften sowie ihr chemisches Reaktionsverhalten studiert.

Mit den Fuchsian-analogen Chinonmethiden der allgemeinen Struktur **4** sollten weitere Verbindungen synthetisiert werden, die durch verschiedene starke Elektronendonatoren „Donor-Akzeptor-stabilisiert“ sind.

Dazu metallierten wir **1** mit *n*-Butyllithium in *n*-Hexan bei Temperaturen zwischen –60 und –70 °C zu **2**. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde auf etwa –10 °C erwärmt; dabei färbte sich die Reaktionslösung dunkelgrün, die typische Farbe des Annulen-Anions. Anschließend wurde **2** zwischen –30 und –40 °C mit verschiedenen Ketonen umgesetzt. In den Fällen für X = H und OCH₃ konnten die primär entstehenden Carbinole **3a** und **c** isoliert und charakterisiert werden, in den Fällen X = Cl, NO₂, N(CH₃)₂ gelang dies trotz vorsichtiger Aufarbeitungsmethoden jedoch nicht. In den genannten Fällen ist die Tendenz zur Wasser- und Isobutenabspaltung offensichtlich so groß, daß dies bereits während der Reaktionen bzw. bei den Aufarbeitungen unter Bildung von **4b, d, e** erfolgte. Andererseits ließen sich die Carbinole **3a** und **c** in guten Ausbeuten in siedendem Benzol

mit *p*-Toluolsulfonsäure unter Abspaltung von 1 mol Wasser zu den Chinonmethiden **4a,c** umsetzen.



Diese Chinonmethide **4a–e** sind nach ^1H - und ^{13}C -NMR-Untersuchungen ohne Ausnahme als Cycloheptatrien-Valenztautomere aufzufassen; eine ebenso denkbare, valenzisomere Norcaradienstruktur konnte nicht nachgewiesen werden. Spektroskopische Untersuchungen lassen eine geringe Beteiligung dipolarer Formen zu, deren Anteil jedoch von den Substituenten X abhängig sein dürfte; aufgrund ihrer basischen Eigenschaften lassen sich die Chinonmethide mit Trifluoressigsäure reversibel protonieren, jeweils mit Farbumschlägen von gelb nach violett.

^1H -NMR-spektroskopisch konnte für **4c** die Freie Aktivierungsenthalpie¹⁾ $\Delta G^+ > 86.9 \text{ kJ/mol}$ (entspricht $> 20.8 \text{ kcal/mol}$) für die Rotation um die exocyclische Doppelbindung bestimmt werden.

Darüber hinaus konnte ausgehend von **1** nach Metallierung und Reaktion mit Fluorenon das Carbinol **5** sowie nach Behandlung von **5** mit Trifluoressigsäure die Verbindung **6** und in Analogie dazu aus **1** das „Donor-Akzeptor-substituierte“ Molekülsystem **7** synthetisiert und spektroskopisch charakterisiert werden.

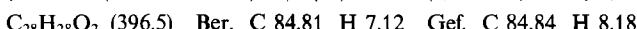
Wir danken der BASF AG, dem Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemie – sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für besondere Unterstützung unserer Untersuchungen, den Herren Dr. W. Kramer und G. Beutel sowie Frau G. Jost für die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren, den Herren Apotheker R. Lörwald, F. Beran und H. Rudy für die

Anfertigung und Diskussion von Massenspektren, den Herren G. Beutel und D. Holzmann für die Elementaranalysen, der Bayer AG und der Hoechst AG für die Lieferung von Chemikalien.

Experimenteller Teil

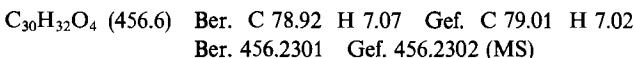
Schmelzpunkte: nicht korrigiert, Schmelzpunktmiroskop der Fa. Reichert, Wien, und Schmelzpunktapparatur nach Tottoli der Fa. Büchi, Zürich. — IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gerät 325. — UV/VIS-Spektren: DMR 4 der Firma Carl Zeiss, Oberkochen. — $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Bruker HX 90 E und WM-250 der Fa. Bruker-Physik AG., Karlsruhe-Forchheim, und T-60 A der Fa. Varian, Bremen. — Massenspektren: MAT 311 A der Fa. Varian, Bremen, Messung der metastabilen Zerfälle mittels DADI-Technik (direct analysis of daughter ions). — Elementaranalysen: Automatischer C,H,N-Analysator der Fa. Heraeus, Hanau; Schwefel- und Halogenwerte wurden nach der Schöniger-Methode erhalten, teilweise unter Verwendung des Titroprocessors 363 in Verbindung mit ionenselektiven Elektroden der Fa. Metrohm, Herisau/Schweiz. — Säulenchromatographie: Kieselgel 60 (Korngröße 0.063 bis 0.20 mm) der Fa. Merck AG bzw. Aluminiumoxid verschiedener Aktivitäten der Firmen Merck AG, Woelm und Macherey & Nagel. — Dünnschichtchromatographie (DC): Polygram Sil G/UV₂₅₄-Fertigfolien (0.25 mm Kieselgel mit Fluoreszenzindikator) der Fa. Macherey & Nagel und DC-Mikrokarten SIF₂₅₄ der Fa. Riedel-de-Haen.

5-tert-Butoxy- α,α -diphenylbicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-2-methanol (2-tert-Butoxy-5-(hydroxydiphenylmethyl)-1,6-methano[10]annulen) (rac-3a): Zu einer auf -70°C gekühlten Lösung von 2.39 g (10 mmol) 2-tert-Butoxy-5-brom-1,6-methano[10]annulen (1)^{1,2} in 80 ml getrocknetem Ether werden unter N_2 in der Kälte langsam 10 mmol *n*-Butyllithium in 5.3 ml *n*-Hexan getropft; man läßt nach beendet Zugabe auf -10°C erwärmen, wobei sich die ursprüngliche gelbe Lösung über orangefrot nach grün verfärbt. Nach Abkühlen auf -30°C läßt man langsam eine Lösung von 2.0 g (11 mmol) Benzophenon in 60 ml getrocknetem Ether zutropfen. Nach anschließendem Erwärmung auf Raumtemp. innerhalb 1 h verfärbt sich die Lösung wieder nach orange. Man versetzt vorsichtig mit 2 N HCl, bis die Wasserphase neutral ist; danach schüttelt man dreimal mit halbgesättigter NaCl-Lösung aus und trocknet die Etherphase über MgSO_4 . Der Ether wird größtenteils entfernt, dann wird bei Siedehitze wenig *n*-Hexan zugegeben; in der Kälte ausfallende hellgelbe Kristalle, die aus Ether/*n*-Hexan umkristallisiert werden. Ausb. 3.03 g (76%), Schmp. 138°C . — IR (KBr): 3610 (OH), 3060 cm^{-1} (aromat. CH). — UV/VIS (*n*-Hexan): λ_{max} (lg ε) = 263 (4.70); 318 nm (3.88); (CH_2Cl_2): 265 (4.69); 320 (3.88); (0.1 N ethanol. KOH): 263 (4.71); 318 (3.94); (Methanol): 265 (4.67); 320 (4.01). — $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = -0.70 (d, AB-Signal, $^2J = 9.8$ Hz, 1 H, 11-H_a); 0.05 (d, AB-Signal, $^2J = 9.8$ Hz, 1 H, 11-H_b); 1.44 (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 3.52 (s, 1 H, OH); 6.47 (dd, $^3J = 10.07$ Hz, 3-, 4-H); 6.75–7.62 (m, 14 H, 7- bis 10-H und 10 aromat. H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (62.89 MHz, CDCl_3): δ = 29.23 (s, C-13, -13'); 33.42 (dd, C-11); 80.59 (s, C-12); 84.16 (s, C-14); 113.60 (s, C-1); 116.91 (s, C-6); 117.96 (d, C-3); 126.64–129.34 (10 d, C-7 bis -10, C-4, aromat. =CH); 144.80 (s); 147.02 (s, C-5, -15, -15'); 153.76 (s, C-2). — MS (100 eV, 130°C): m/z (%) = 397 (5, M + 1), 396 (14, M⁺).



5-tert-Butoxy- α,α -bis(4-methoxyphenyl)bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-2-methanol (2-tert-Butoxy-5-[hydroxybis(4-methoxyphenyl)methyl]-1,6-methano[10]annulen) (rac-3c): Zu einer auf -65°C gekühlten Lösung von 3.48 g (11.87 mmol) 1^{1,2} in 60 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gibt man unter Inertgas langsam 6.9 ml einer 1.87 M Lösung (12.9 mmol) *n*-Butyllithium in *n*-Hexan, wobei sich gegen Ende der Zugabe die Reaktionslösung grün

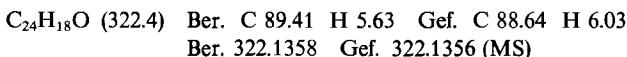
färbt. Nach kurzem Erwärmen auf -20°C wird erneut auf -40°C abgekühlt, danach wird langsam die Lösung von 3.0 g (12.46 mmol) 4,4'-Dimethoxybenzophenon in 60 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran zugetropft; anschließend lässt man auf Raumtemp. auftauen. Die Reaktionslösung wird mit 2 N HCl neutralisiert, mit Wasser mehrmals gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wird durch SC (4.5 \times 40 cm, Alox V, neutral, Hexan/Ether 3:2) überschüssiges Dimethoxybenzophenon und durch Hydrolyse entstandenes 2-*tert*-Butoxy-1,6-methano[10]annulen abgetrennt. Hellgelbe Kristalle, aus CH_2Cl_2 /Hexan umkristallisiert Ausb. 3.1 g (57%), Schmp. 152°C . – IR (KBr): 3470 (OH), 3040 cm^{-1} . – UV/VIS (*n*-Hexan): λ_{\max} (lg ϵ) = 228 (4.40); 236 (4.42); 262 (4.62); 320 (3.82); 4.06 nm (3.39); (CH_2Cl_2): 262 (4.54); 310 (3.97); 412 (3.91); (Methanol): 226 (4.36); 262 (4.55); 318 (3.91); 420 (3.81). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): δ = -0.70 (d, AB-Signal, 2J = 9.7 Hz, 1H, 11-H_a); -0.02 (d, AB-Signal, 2J = 9.7 Hz, 1H, 11-H_b); 1.44 (s, 9H, C(CH₃)₃); 3.44 (s, 1H, OH); 3.71 (s, 3H, OCH₃); 3.82 (s, 3H, OCH₃); 6.47 (s, 2H, 3-, 4-H); 6.62 – 7.64 (m, 12H, 7- bis 10-H, 8 aromat. H).



5-(Diphenylmethylen)bicyclo[4.4.1]undeca-3,6,8,10-tetraen-2-on (*rac*-4a)

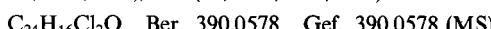
Methode 1: Zur Lösung von 0.76 g (1.92 mmol) 3a in 30 ml wasserfreiem Toluol werden bei 80°C auf einmal 15 mg (0.09 mmol) *p*-Toluolsulfinsäure gegeben. Nach 20 min wird rasch abgekühlt, mit 50 ml Ether versetzt und die organische Phase solange mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser neutral ist. Nach Trocknen über MgSO_4 wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen; gelbe Kristalle. Ausb. 0.58 g (94%), Schmp. 185°C .

Methode 2: Eine Lösung von 0.76 g (1.92 mmol) 3a in 10 ml CH_2Cl_2 wird zusammen mit 1 g saurem Al_2O_3 (Akt. I) im Rotationsverdampfer zur Trockne gebracht. Die auf das Al_2O_3 aufgetragene Substanz gibt man auf eine mit saurem Al_2O_3 gefüllte Säule (Akt. I, Säule 10 cm \times 2 cm) und eluiert mit CH_2Cl_2 . Nach Abziehen des Laufmittels i. Vak. gelbe Kristalle, Ausb. 0.61 g (98.5%), Schmp. 185°C . – IR (KBr): 3060 – 3040 (aromat. CH), 1620 cm^{-1} (C=O). – UV/VIS (Hexan): λ_{\max} (lg ϵ) = 255 (4.34); 370 nm (4.22); (CH_2Cl_2): 252 (4.24, Sch); 302 (4.02); 378 (4.21); (Acetonitril): 252 (4.06, Sch); 312 (3.85); 378 (4.03); (Methanol): 220 (4.39, Sch); 264 (4.20, Sch); 310 (3.94); 385 (4.17); ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$): 276 (4.23); 370 (4.00); 530 nm (4.43); (0.1 N ethanol. KOH): 254 (4.21, Sch); 310 (3.17, Sch); 386 nm (4.18). – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 0.66 (d, AX-Signal, 2J = 10.1 Hz, 1H, 11-H_a); 3.44 (d, AX-Signal, 2J = 10.1 Hz, 1H, 11-H_b); 5.99 (d, AB-Signal, 3J = 12.1 Hz, 1H, 3-H); 5.96 (d, J = 6.6 Hz, 1H, 7-H); 6.71 (q, 1H, 9-H); 6.84 (q, 1H, 8-H); 6.85 (d, AB-Signal, 3J = 12.1 Hz, 1H, 4-H); 6.98 (d, J = 6.6 Hz, 1H, 10-H); 7.12 – 7.4 (m, 10H, aromat. H). – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$): δ = 0.62 (d, AX-Signal, 2J = 10.9 Hz, 1H, 11-H_a); 2.19 (d, AX-Signal, 2J = 10.9 Hz, 1H, 11-H_b); 6.95 (d, 1H, 7-H); 6.99 (d, AB-Signal, J = 10.8 Hz, 1H, 3-H); 7.73 (d, AB-Signal, J = 10.8 Hz, 1H, 4-H); 7.96 (d, 1H, 10-H); 7.30 – 7.81 (m, 12H, 8-, 9-H und 10 aromat. H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.89 MHz, CDCl_3): δ = 32.64 (dd, C-11); 109.51 (s, C-1); 112.50 (s, C-6); 126.06 (d, C-3); 135.01 (s, C-5); 140.18 (d, C-4); 141.13 (s, C-13); 142.45 (s, C-13'); 150.77 (s, C-12); 192.86 (s, C-2); 123.53 (d, 1C); 126.17 (d, 1C); 127.68 (d, 1C); 128.19 (d, 2C); 128.27 (d, 2C); 128.72 (d, 1C); 128.54 (d, 1C); 130.45 (d, 1C); 131.42 (d, 2C); 131.70 (d, 2C). – MS (100 eV, 110°C): m/z (%) = 323 (21, M + 1), 322 (80, M⁺).



5-[Bis(4-chlorphenyl)methylen]bicyclo[4.4.1]undeca-3,6,8,10-tetraen-2-on (*rac*-4b): Zu einer Lösung von 1.46 g (5.0 mmol) 1 in 40 ml getrocknetem THF werden bei -70°C

unter Inertgas langsam 3.2 ml (5.9 mmol) einer 1.84 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan gegeben. 10 min nach beendeter Zugabe färbt sich die Reaktionslösung dunkelgrün. Man läßt innerhalb 30 min auf -10°C erwärmen und kühlt anschließend wieder auf -30°C ab. Bei dieser Temp. tropft man langsam eine Lösung von 1.4 g (5.5 mmol) 4,4'-Dichlorbenzophenon in 35 ml wasserfreiem THF zu und läßt anschließend auf Raumtemp. erwärmen, wobei sich die Reaktionslösung orange färbt. Dazu gibt man solange 2 N HCl, bis das Waschwasser eine neutrale Reaktion zeigt, schüttelt noch dreimal mit je 20 ml halbgesättigter NaCl-Lösung aus, trocknet die organische Phase über MgSO₄ und zieht das Lösungsmittel i. Vak. ab. Das gelbe Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Kieselgel, Säule 40 × 2.5 cm Ø, Methylenchlorid/Hexan 8:2) gereinigt. Gelbe Kristalle, Ausb. 1.31 g (67%), Schmp. 202°C. – IR (KBr): 3040, 2940, 1630 cm⁻¹ (C=O). – UV/VIS (*n*-Hexan): λ_{max} (lg ε) = 218 (4.39); 266 (4.24); 372 nm (4.15); (CH₂Cl₂): 268 (4.26); 385 (4.20); (Acetonitril): 220 (4.43); 264 (4.21); 377 (4.10); (CF₃CO₂H): 270 (4.24); 382 (4.14); 530 (4.41). – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 0.68 (d, AX-Signal, ²J = 10.3 Hz, 1H, 11-H_a); 3.43 (d, AX-Signal, ²J = 10.3 Hz, 1H, 11-H_s); 5.98 (d, AX-Signal, ³J = 11.9 Hz, 1H, 3-H); 6.77 (d, AX-Signal, ²J = 11.9 Hz, 1H, 4-H); 6.73–7.40 (m, 12H, 7- bis 10-H und 8 aromat. H). – ¹³C-NMR (62.89 MHz, CDCl₃): δ = 32.56 (dd, C-11); 110.20 (s, C-1); 112.70 (s, C-6); 123.78 (d, C-3); 126.93–132.93 (8 d, 12C, C-7 bis -10 und 8 aromat. C); 135.04–140.46 (5 s, C-5, -13, -13', -16, -16'); 139.29 (d, C-4); 147.55 (s, C-12); 192.52 (s, C-2). – MS (100 eV, 150°C): m/z (%) = 394 (6, M⁺, Cl³⁵, Cl³⁷); 390 (44, M⁺, Cl³⁵, Cl³⁷).



5-[Bis(4-methoxyphenyl)methylen]bicyclo[4.4.1]undeca-3,6,8,10-tetraen-2-on (rac-4c)

Methode 1: Eine Lösung von 2.0 g (4.38 mmol) **3c** in 80 ml Benzol wird zum Sieden erhitzt, anschließend wird 1.0 g (5.8 mmol) *p*-Toluolsulfinsäure zugegeben und weiter ca. 20 min unter Rückfluß erhitzt, bis gerade kein Ausgangsprodukt mehr nachweisbar (DC-Kontrolle) ist. Man kühl rasch ab, schüttelt mit Wasser mehrmals aus, bis das Waschwasser neutral bleibt, und trocknet über MgSO₄. Nach Abziehen des Lösungsmittels orangefarbene Kristalle (aus Methylenchlorid/*n*-Hexan), Ausb. 1.51 g (90%), Schmp. 141°C.

Methode 2: Die beim Isolieren von **3c** erhaltene eingengte Mutterlauge (1.8 g) wird mit 10 ml CH₂Cl₂ versetzt und zusammen mit 2 g saurem Aluminiumoxid (Akt. I) im Rotationsverdampfer zur Trockne gebracht. Das mit der Substanz behaftete Al₂O₃ gibt man auf eine mit saurem Al₂O₃ (Akt. I) beschickte Säule (4 × 20 cm) und eluiert langsam mit CH₂Cl₂; nach Abziehen des Laufmittels i. Vak. orangefarbenes Pulver, das aus Methylenchlorid/*n*-Hexan umkristallisiert wird, Ausb. 980 mg, Schmp. 141°C. – IR (KBr): 3020, 2975, 2940, 2840 (CH, Aryl-H, OCH₃), 1625, 1600 (C=C, C=O), 1555 cm⁻¹. – UV/VIS (Hexan): λ_{max} (lg ε) = 260 (3.97); 393 nm (3.99); (CH₂Cl₂): 293 (3.86); 418 (3.99); (Acetonitril): 290 (3.75); 410 (3.94); (Methanol): 234 (4.38, Sch); 296 (4.11); 428 (4.29); (CF₃CO₂H): 275 (4.34); 320 (3.77, Sch); 442 (4.31); 572 (4.07); (0.1 N ethanol. KOH): 240 (4.44, Sch); 290 (4.13); 428 nm (4.29). – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 0.61 (d, AX-Signal, ²J = 10.1 Hz, 1H, 11-H_a); 3.37 (d, AX-Signal, ²J = 10.1 Hz, 1H, 11-H_s); 3.85 (s, 3H, OCH₃); 3.87 (s, 3H, OCH₃); 5.96 (d, AX-Signal, ³J = 11.1 Hz, 1H, 3-H); 6.85 (d, AX-Signal, ³J = 11.1 Hz, 1H, 4-H); 6.05 (d, J = 6.4 Hz, 1H), 6.71–7.33 (m, 11H, 7- bis 10-H und 8 aromat. H). – ¹H-NMR (250 MHz, CF₃CO₂D): δ = 0.42 (d, AX-Signal, ²J = 10.5 Hz, 1H, 11-H_a); 1.69 (d, AX-Signal, ²J = 10.5 Hz, 1H, 11-H_s); 4.11 (s, 3H, OCH₃); 4.13 (s, 3H, OCH₃); 6.72 (s, breit, 1H, 7-H); 6.99 (d, AB-Signal, ³J = 10.5 Hz, 1H, 3-H); 7.64 (d, AB-Signal, ³J = 10.5 Hz, 1H, 4-H); 7.97 (s, breit, 1H, 8-H); 7.02–7.46 (m, 10H, 9-H und 8 aromat. H). – ¹³C-NMR (62.89 MHz, CDCl₃): δ = 32.69 (dd, C-11); 55.36 (s, OCH₃); 110.39 (s, C-1); 113.63 (d, C-15, -15', -17, -17'); 113.93 (s, C-6); 123.53; 127.47; 130.57; 133.30 (d, C-7 bis -10); 125.08 (d, C-3); 125.94

(s, C-13, -13'); 133.46; 133.59; 133.64 (d, 4C, C-14, -14', -18, -18'); 134.98 (s, C-5); 140.93 (d, C-4); 150.90 (s, C-12); 160.31; 160.44 (s, 2C, C-16, -16'); 193.15 (s, C-2). — MS (100 eV, 150°C): m/z (%) = 384 (7, M + 2); 383 (28, M + 1), 382 (100, M $^+$).

$C_{26}H_{22}O_3$ (382.5) Ber. C 81.65 H 5.80 Gef. C 80.95 H 6.07
Ber. 382.1568 Gef. 382.1567 (MS)

5-[Bis[4-(dimethylamino)phenyl]methylene]bicyclo[4.4.1]undeca-3,6,8,10-tetraen-2-on (*rac*-4d): Aus 5.86 g (20 mmol) 1 in 10 ml getrocknetem THF, 1.11 ml (22 mmol) einer 1.98 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan und 5.9 g (22 mmol) 4,4'-Bis(dimethylamino)benzophenon analog 4b. Nach SC (CH₂Cl₂/*n*-Hexan 95:5) violettes Pulver, Ausb. 5.15 g (63%), Schmp. 171°C. — IR (KBr): 2900, 2810 (NCH₃), 1600 cm $^{-1}$ (C=O). — UV/VIS (*n*-Hexan): λ_{max} (lg ε) = 235 (4.38); 332 (4.59); 443 nm (3.93); (CH₂Cl₂): 242 (4.37); 352 (4.51); 480 (3.99); (Acetonitril): 242 (4.35); 350 (4.55); 476 (3.90); (Methanol): 245 (4.37); 300 (4.17, Sch); 368 (4.39); 500 (4.17); (Methanol/CF₃CO₂H 9:1): 290 (4.00, Sch); 358 (4.28); 618 (4.47); (0.1 N ethanol. KOH): 244 (4.37); 280 (4.18); 368 (4.35); 498 (4.15). — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.53 (d, AX-Signal, ²J = 10.0 Hz, 1H, 11-H_a); 3.28 (d, AX-Signal, ²J = 10.0 Hz, 1H, 11-H_s); 3.02 (s, 6H, N(CH₃)₂); 3.04 (s, 6H, N(CH₃)₂); 5.94 (d, AX-Signal, ³J = 11.9 Hz, 1H, 3-H); 6.91 (d, AX-Signal, ³J = 11.9 Hz, 1H, 4-H); 6.15—7.78 (m, 12H, 7- bis 10-H und 8 aromat. H). — ¹³C-NMR (62.89 MHz, CDCl₃): δ = 32.93 (d, d, C-11); 40.19 (q, NCH₃); 111.04 u. 111.14 (d, C-15, -15'); 111.66 (s, C-1); 116.13 (s, C-6); 123.18 (d, C-3); 130.22, 130.99 (s, C-13, -13'); 130.62 (s, C-5); 142.30 (d, C-4); 150.85, 150.98 (s, C-16, -16'); 153.73 (s, C-12); 193.47 (s, C-2); 123.40—134.17 (d, C-7 bis C-10 und C-14, -14'). — MS (100 eV, 300°C): m/z (%) = 409 (34, M + 1), 408 (100, M $^+$).

$C_{28}H_{21}N_2O$ (408.2) Ber. 408.2202 Gef. 408.2203 (MS)

5-[Bis(4-nitrophenyl)methylene]bicyclo[4.4.1]undeca-3,6,8,10-tetraen-2-on (*rac*-4e): Aus 0.58 g (2.0 mmol) 1 in 15 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran, 1.3 ml (2.4 mmol) einer 1.82 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan und 0.60 g (2.2 mmol) 4,4'-Dinitrobenzophenon in 20 ml wasserfreiem THF analog 4b. Ausb. 0.12 g (15%); rote Kristalle, Schmp. 172°C. — IR (KBr): 3300, 1690, 1650, 1630 cm $^{-1}$. — MS (63 eV, 214°C): m/z (%) = 412 (21, M $^+$).

$C_{24}H_{16}N_2O_5$ (412.1) Ber. 412.1059 Gef. 412.1060 (MS)

9-(5-*tert*-Butylbicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-2-yl)-9-fluorenol (2-*tert*-Butoxy-5-(9-hydroxy-9-fluorenyl)-1,6-methano[10]annulen (*rac*-5): Zu einer auf -60°C gekühlten Lösung von 4.4 g (15 mmol) 1 in 150 ml wasserfreiem Ether lässt man unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß langsam 7.7 ml einer 2.15 M (16.6 mmol) Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan tropfen. Nach kurzem Erwärmen auf -20°C kühlt man wieder auf -40°C ab und gibt eine Lösung von 3.0 g (16.5 mmol) Fluorenol in 100 ml wasserfreiem Ether dazu. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird mit wenig 2 N HCl versetzt, bis die Wasserphase nahezu neutral reagiert. Die Etherphase wird dreimal mit je 25 ml halbgesättigter NaCl-Lösung gewaschen, dann über MgSO₄ getrocknet. Der Ether wird größtenteils entfernt und in der Siedehitze wenig *n*-Hexan zugegeben; die in der Kälte ausfallenden orangefarbenen Kristalle werden aus Ether/*n*-Hexan umkristallisiert. Ausb. 5.08 g (86%), Schmp. 147°C. — IR (KBr): 3370 (OH), 3040, 2980 cm $^{-1}$ (*t*Bu). — UV/VIS (*n*-Hexan): λ_{max} (lg ε) = 224 (4.41); 262 (4.56); 310 (3.91, Sch); 394 nm (3.86); (Methanol): 206 (4.58); 230 (4.45); 262 (4.68); 3.14 (3.91); 4.08 (3.50). — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = -0.82 (d, AB-Signal, ²J = 9.9 Hz, 1H, 11-H_a); -0.22 (d, AB-Signal, ²J = 9.9 Hz, 1H, 11-H_s); 1.33 (s, 9H, C(CH₃)₃); 2.63 (s, breit, 1H, OH); 6.61 (d, ²J = 10.3 Hz, 1H, 3-H); 6.98—7.67 (m, 13H, 4-, 7- bis 10-H und 8 aromat. H). — ¹³C-NMR (62.89 MHz, CDCl₃): δ = 29.10 (q, C-13, -13'); 33.61 (dd, C-11); 80.49 (s, C-12); 85.14 (s, C-14); 113.84 (s, C-1); 116.17 (s, C-6); 119.90—129.53 (14 d, C-3, -4, -7 bis -10, 8 aromat.

C); 138.49 (s), 139.14 (s), 139.40 (s), 150.87 (s), 151.49 (s) (C-5, -15, -15', -16, -16'). — MS (63 eV, 156°C): m/z (%) = 394 (4, M⁺), 338 (10, M — iBu), 151 (31); 145 (33); 144 (31); 128 (28); 127 (24).



5-(9-Fluorenylidene)bicyclo[4.4.1]undeca-3,6,8,10-tetraen-2-on (rac-6)

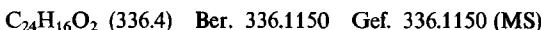
Methode 1: Eine Lösung von 2.0 g (5.1 mmol) *rac-5* in 80 ml Benzol wird auf nahe 70°C erwärmt, dann wird 1 ml Trifluoressigsäure zugegeben und weitere 30 min unter Rückfluß erhitzt. Man läßt abkühlen, wäscht mehrmals mit Wasser, bis die Wasserphase neutral ist, und trocknet über MgSO₄. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus THF/Pentan orangefarbene Nadeln, Ausb. 1.34 g (82%), Schmp. 228°C.

Methode 2: Zu einer Lösung von 2.0 g (5.1 mmol) *rac-5* in 10 ml CH₂Cl₂ werden 2 g saures Al₂O₃ (Akt. I) gegeben. Man entfernt das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer, gibt den Rückstand auf eine mit saurem Aluminiumoxid (Akt. I) beschickte Säule (10 cm × 3.5 cm Ø) und erhitzt langsam zuerst mit CH₂Cl₂, später mit Essigester; nach Abziehen des Laufmittels aus THF/Pentan orangefarbene Nadeln. Ausb. 1.44 g (88%), Schmp. 228°C. — IR (KBr): 1635 cm⁻¹ (C=O). — UV/VIS (*n*-Hexan): λ_{\max} (lg ε) = 235 (4.57); 266 (4.46); 303 (3.82, Sch); 412 nm (4.30); (CH₂Cl₂): 235 (4.58); 270 (4.46); 425 (4.35); (Acetonitril): 266 (4.58); 273 (4.52, Sch); 302 (3.94, Sch); 418 (4.35); (Methanol): 231 (4.61); 238 (4.60, Sch); 268 (4.42); 275 (4.41); 425 (4.31); (CF₃CO₂H): 330 (3.61); 420 (3.96); 562 (4.43); (0.1 N ethanol. KOH): 230 (4.51); 268 (4.34); 422 (4.15). — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.03 (d, AX-Signal, ²J = 10.1 Hz, 1H, 11-H_a); 3.50 (d, AX-Signal, ²J = 10.1 Hz, 1H, 11-H_s); 6.21 (d, AX-Signal, ³J = 11.8 Hz, 1H, 3-H); 6.97 (d, AX-Signal, ³J = 11.8 Hz, 1H, 4-H); [6.95—7.75 (m, 11H), 8.66 (d, ²J = 7.9 Hz, 1H)] [7-, 10-H und 8 aromat. H]. — ¹H-NMR (250 MHz, CF₃CO₂D): δ = 0.98 (d, AX-Signal, ²J = 11.0 Hz, 1H, 11-H_a); 2.74 (d, AX-Signal, ²J = 11.5 Hz, 1H, 11-H_s); 6.91 (d, AX-Signal, ³J = 11.0 Hz, 1H, 3-H); 8.61 (d, AX-Signal, ³J = 11.0 Hz, 1H, 4-H); [7.22 (q, 2H), 7.50 (m, 10H), 7.77 (d, 1H), 8.61 (d, 1H)] [7- bis 10-H und 8 aromat. H]. — ¹³C-NMR (62.89 MHz, CDCl₃): δ = 31.4 (dd, C-11); 108.1 (s, C-1); 109.9 (s, C-6); 124.1 (d, C-3); 130.45 (s, C-5); 137.2, 138.3 (2 s, C-13, C-24); 137.9 (d, C-4); 141.0, 141.3 (2 s, C-18, C-19); 142.4 (s, C-12); 192.8 (s, C-2); 120.0 (d, 1C); 120.2 (d, 1C); 126.1 (d, 1C); 127.2 (d, 2C); 127.4 (d, 1C); 127.7 (d, 1C); 128.7 (d, 1C); 129.5 (d, 1C); 129.6 (d, 1C); 130.4 (d, 1C). — MS (100 eV, 200°C): m/z (%) = 322 (5, M + 2), 321 (25, M + 1), 320 (100, M⁺).



5-(9-Xanthenyliden)bicyclo[4.4.1]undeca-3,6,8,10-tetraen-2-on (rac-7): Zu einer auf -60°C gekühlten Lösung von 2.39 g (10 mmol) 1 in 65 ml wasserfreiem THF werden unter Inertgas langsam 5.8 ml (11 mmol) einer 1.9 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan getropft. Danach läßt man auf -10°C erwärmen, wobei sich die Reaktionslösung von hellgelb nach dunkelgrün verfärbt. Nach abermaligem Abkühlen auf -35°C läßt man langsam eine Lösung von 2.06 g (10.5 mmol) Xanthon in 50 ml wasserfreiem THF zutropfen. Nach anschließendem Erwärmen auf Raumtemp. innerhalb 1/2 h verfärbt sich die Lösung gelb-orange. Man gibt solange 2 N HCl hinzu, bis die Wasserphase neutral reagiert, schüttelt danach dreimal mit je 30 ml halbgesättigter NaCl-Lösung aus und trocknet die organische Phase über Magnesiumsulfat. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgezogen und der Rückstand in 10 ml CH₂Cl₂ aufgenommen. Nach SC (Kieselgel, 40 cm × 2.5 cm Ø, Methylenchlorid/*n*-Hexan 8:2) und Abziehen des Laufmittels i. Vak. hellgelbe Kristalle, Ausb. 2.95 g (88%), Schmp. 179°C. — IR (KBr): 3080—3040 (aromat. CH), 1660, 1620, 1610 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 0.92 (d, AX-Signal, ²J = 10.2 Hz, 1H, 11-H_a); 3.47 (d, AX-

Signal, $^2J = 10.1$ Hz, 1H, 11-H_o); 5.86 (d, AX-Signal, $^3J = 11.9$ Hz, 1H, 3-H); 7.41 (d, AX-Signal, $^3J = 11.9$ Hz, 1H, 4-H); [6.07 (d, $J = 5.9$ Hz, 1H), 6.67–7.47 (m, 10H), 8.65 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H)] [7- bis 10-H und 8 aromat. H]. — MS (100 eV, 110°C): m/z (%) = 337 (28, M + 1); 336 (96, M⁺); 335 (100, M – 1).



¹⁾ Th. Köhler, Dissertation, Univ. Heidelberg 1984.

²⁾ H. Zeiner, Dissertation, Univ. Heidelberg 1981.

³⁾ R. Neidlein und H. Zeiner, Angew. Chem. **92**, 199 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 204 (1980).

⁴⁾ R. Neidlein und H. Zeiner, Angew. Chem. **93**, 1117 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 1032 (1981).

⁵⁾ R. Neidlein und H. Zeiner, Heterocycles **16**, 641 (1981).

⁶⁾ R. Neidlein und H. Zeiner, Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.) **313**, 970, (1980); **315**, 630 (1982).

⁷⁾ R. Neidlein und H. Zeiner, Helv. Chim. Acta **65**, 1285 (1982).

⁸⁾ R. Neidlein und H. Zeiner, Helv. Chim. Acta **65**, 1333 (1982).

⁹⁾ R. Neidlein, C. M. Radke und R. Gottfried, Chem. Lett. **1983**, 653.

¹⁰⁾ R. Neidlein, C. M. Radke, E. Hädicke und A. Gieren, Chem. Ber. **116**, 2881 (1983).

¹¹⁾ R. Neidlein und C. M. Radke, Helv. Chim. Acta **66**, 2621 (1984).

¹²⁾ Gg. Hartz, Dissertation, Universität Heidelberg 1984.

[304/84]