

Sterisch gehinderte Olefine, VIII<sup>1)</sup>

## Reaktion von 1-Indanonen mit niedrigwertigen Titanverbindungen.

### Sterischer Einfluß von Methylsubstituenten bei 1-(1-Indanyliden)indan und 9-(9-Fluorenyliden)fluoren

Dieter Lenoir\* und Peter Lemmen

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,  
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 9. Januar 1980

Die Ketone **1a** und **b** reagieren mit niedrigwertigen Titansalzen zu den *trans*-Olefinen **2a** bzw. **b**. Aus **1c** entsteht (vermutlich über **2c**) durch Dehydrierung Dien **4c**. Keton **1d** wird mit Titan(II) zum Kohlenwasserstoff **7** reduziert, ebenso die aromatischen Ketone **5** und **6** zu **8** bzw. **9**. Während sich **10a** zu **11a** kuppeln läßt (94%), wird das substituierte Keton **10d** nicht umgesetzt. – Mit dem Kraftfeld von *Allinger* werden die bevorzugten Geometrien sowie die Spannungsenergien für **2**, **3** und **11** (jeweils **a–d**) berechnet. Die für **11a** erhaltenen Strukturdaten werden mit denen aus der Röntgenstrukturanalyse verglichen.

#### Sterically Hindered Olefins, VIII<sup>1)</sup>

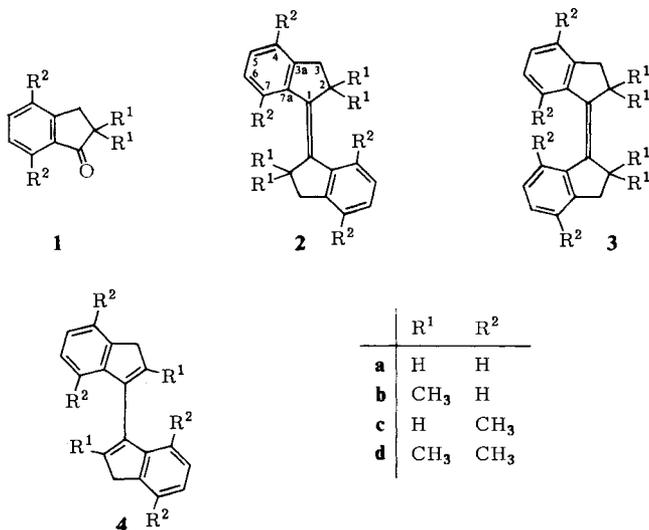
#### Reaction of 1-Indanones with Low-valent Titanium Compounds. Steric Influence of Methyl Substituents in 1-(1-Indanylidene)indanes and 9-(9-Fluorenylidene)fluorenes

Ketones **1a** and **b** react with low-valent titanium salts to yield the *trans*-olefins **2a** and **b**, respectively. From **1c** the diene **4c** is formed, probably via **2c**. Ketone **1d** is reduced to the hydrocarbon **7**. Similarly the aromatic ketones **5** and **6** are reduced exclusively, yielding the hydrocarbons **8** and **9**. While **10a** shows coupling to **11a** (94%), ketone **10d** does not react. – Preferred geometries as well as strain energies are calculated using *Allinger's* force-field for **2**, **3**, and **11** (in all cases **a–d**). The calculated geometry of olefin **11a** is compared with those known from the X-ray structure.

Aufgrund unseres Interesses<sup>1)</sup> an sterisch gehinderten Ethylenderivaten<sup>2)</sup> haben wir 1-Indanon (**1a**) sowie seine Methylderivate **1b–d** den Bedingungen der reduktiven Kupplung mit niedrigwertigen Titansalzen<sup>3)</sup> unterworfen. Die Ketone **1a–c** sind bekannt, 2,2,4,7-Tetramethyl-1-indanon (**1d**) läßt sich aus dem Keton **1c**<sup>4)</sup> durch Methylierung mittels Methyljodid in Gegenwart von Kalium-*tert*-butylat mit 70% Ausbeute herstellen.

Aus den Ketonen **1a** und **b** erhält man bei der reduktiven Kupplung die entsprechenden Olefine **2a** und **b** in guter bzw. befriedigender Ausbeute. Bei der Kupplung von **1c** erhält man als Hauptprodukt das Dien **4c**, möglicherweise durch Dehydrierung von **2c**. Daneben entsteht eine kleine Menge einer Verbindung, deren UV- und Massenspektrum die Konstitution **2c** sehr wahrscheinlich machen. Das Olefin **2d** konnte bisher nicht isoliert werden.

Das UV-Spektrum von **2a** wird in der Literatur beschrieben, Angaben zu Synthese und Eigenschaften fehlen<sup>5)</sup>.



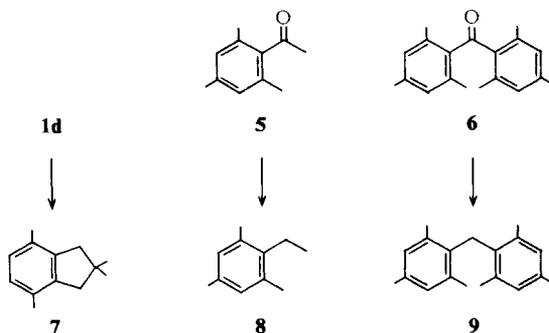
Den Produkten **2a** und **b** ordnen wir aus folgenden Gründen die *trans*-Konfiguration zu:

1. Bei der Kondensation unsymmetrischer Ketone mit Ti<sup>II</sup> entsteht bevorzugt das *trans*-Olefin<sup>6)</sup>.

2. In den IR-Spektren der Verbindungen **2a** und **b** läßt sich keine der unsymmetrischen C=C-Streckschwingung zuzuordnende Bande um 1650 – 1700 cm<sup>-1</sup> ausmachen; diese Bande wird beispielsweise in *cis*-Stilben bei 1690 cm<sup>-1</sup> beobachtet<sup>7)</sup>.

Alle Produkte sind durch ihre IR-, <sup>1</sup>H-NMR-, UV- und Massenspektren sowie durch ihre Elementaranalyse (außer **2c**) charakterisiert.

2,2,4,7-Tetramethyl-1-indanon (**1d**) reagiert nur langsam mit Titan(II)-Reagenz<sup>3)</sup>, ausschließliches Reaktionsprodukt ist 2,2,4,7-Tetramethylindan (**7**), das durch IR-, <sup>1</sup>H-NMR- und Massenspektrum charakterisiert ist. Bei der Reaktion des Ketons **1d** mit Titan(0) entsteht eine komplexe Substanzmischung, die bisher nicht getrennt werden



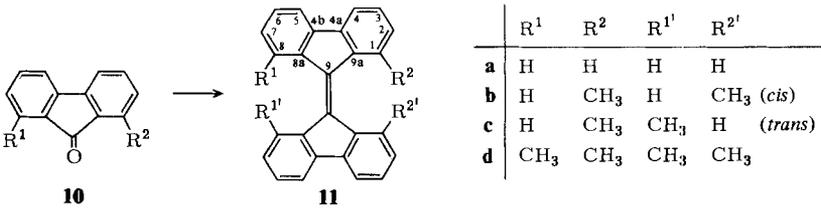
konnte<sup>8)</sup>. Analoges Verhalten wird beim Versuch der reduktiven Kupplung der Ketone **5** und **6** beobachtet. Während sowohl Acetophenon als auch Benzophenon in guten Ausbeuten zu den entsprechenden Olefinen gekuppelt werden können<sup>9)</sup>, wird bei deren Methylderivaten **5** und **6** mittels Titan(II) ausschließlich die Ketogruppe zur Methylengruppe reduziert, und man erhält die Kohlenwasserstoffe **8** bzw. **9** mit ca. 90% Ausbeute.

Ein ähnliches Verhalten beobachteten wir kürzlich bei einigen anderen Ketonen<sup>6)</sup>.

Während Fluorenon (**10a**) mit Titan(II) in guter Ausbeute zu 9-(9-Fluorenyliden)fluoren (**11a**) kuppelt<sup>10)</sup>, wird bei der Umsetzung von 1,8-Dimethylfluorenon (**10d**) kein Olefin erhalten. Man gewinnt das Keton zu über 90% zurück.

Das Keton **6**, das **10d** elektronisch und in seinem Substitutionsmuster sehr ähnlich ist, reagiert unter diesen Bedingungen unter Reduktion zum Kohlenwasserstoff **9**. Es scheint, daß **6** den Zutritt des Ti<sup>II</sup>-Reagenzes noch gestattet, dann aber wegen der zu großen Spannung des Olefins bzw. des Übergangszustandes auf dem Wege zu diesem, der Reaktion zum Olefin ausweicht. Im Keton **10d** scheint dagegen wegen der fehlenden Flexibilität schon der Angriff des Ti<sup>II</sup>-Reagenzes nicht zu gelingen.

Die Grenzen der reduktiven Kupplung von sterisch gehinderten aromatischen Ketonen werden in diesen Fällen deutlich.



Tab. 1. UV-Spektren<sup>a)</sup> der Verbindungen **2a** – **c** und **4c**

Verbindung	A-	$\lambda_{\max}$ [nm] ( $\epsilon$ ) B-	C-Bande
<b>2a</b>	338 (29200)	246 (9000)	207 (33200)
	322 (31100)	238 (12900)	
	309 (18100)	231 (12300)	
	290 (13900)		
<b>2b</b>	326 (20500)	258 (2600)	208 14600)
		247 (7000)	
		240 (8000)	
<b>2c</b> <sup>b)</sup>	310 (53)	244 (44)	216 (90)
		238 (48)	205 (100)
<b>4c</b>	299 (1800)	254 (16700)	230 (18300)
	288 (1800)		214 (33500)

a) Ca.  $10^{-5}$  M in Ethanol. – b) Bei der geringen Substanzmenge gelang keine hinreichend genaue Einwaage. Es werden relative Extinktionen angegeben.

In Tab. 1 sind die wichtigsten UV-Daten der Verbindungen **2a** – **c** und **4c** wiedergegeben. **2a** – **c** zeigen die drei Absorptionsbanden des Stilben-Chromophors. Die langwellige A-Bande ist in **2a**

in schmale Linien aufgespalten, in **2b** und **c** breit und unstrukturiert. Die berechneten Abweichungen der Chromophorgeometrie von der des Stilbens sollten zu einander entgegengesetzten Effekten führen. Die Torsion der zentralen Doppelbindung sollte zu einem bathochromen, die Aufhebung der Koplanarität von Aromaten und zentraler Doppelbindung (s. Tab. 2) zu einem hypsochromen Effekt führen. Hier überwiegt die Blauverschiebung. Der elektronische Einfluß der Methylgruppen auf die Bandenlage in den Olefinen **2b** und **c** läßt sich nur schwer abschätzen.

Im UV-Spektrum von **4c** fehlt die A-Bande. Man beobachtet ein dem des Indens sehr ähnliches Spektrum<sup>11)</sup>.

## Kraftfeldrechnungen

### a. Indanylidenindane

Um den Einfluß von Methylsubstitution auf die Struktur und Energie der 1-(1-Indanyliden)indane zu untersuchen, haben wir die optimale Geometrie der Olefine **2a–d** sowie der dazu isomeren *cis*-Olefine **3a–d** mit dem von *Allinger* angegebenen Kraftfeld MMPI<sup>12)</sup> berechnet. In Tab. 2 sind die wichtigsten Parameter, die Spannungsenergie und die Geometrie an der Doppelbindung zusammengefaßt.

Tab. 2. Mit dem Kraftfeld von *Allinger*<sup>12)</sup> berechnete Energien und ausgewählte Geometrie-Parameter der Indanylidenindane **2a–d** und **3a–d**

Verbindung		<b>2a</b>	<b>2b</b>	<b>2c</b>	<b>2d</b>	<b>3a</b>	<b>3b</b>	<b>3c</b>	<b>3d</b>
Spannungsenergie <sup>a)</sup>	[kcal/mol]	22.25	31.79	24.99	34.49	22.71	31.59	25.52	32.87
Torsion <sup>b)</sup>	[Grad]	10.2	25.0	15.7	32.8	15.0	21.9	18.0	26.7
out-of-plane-Deformation <sup>b)</sup>	[Grad]	9.7	19.6	22.3	31.1	1.7	5.2	3.4	1.2
Torsionswinkel									
7a–1–1'–7a'	[Grad]	179.5	174.6	172.3	178.3	16.7	27.1	14.6	25.4
7a–1–1'–2'	[Grad]	10.2	25.0	15.7	32.8	165.0	158.1	162.0	153.3
1'–1–7a–3a	[Grad]	160.5	145.9	143.6	132.9	167.8	165.2	158.4	157.3

a,b) Fußnoten s. Tab. 3

Die berechneten Strukturen der *trans*-Isomeren sind durch folgende Merkmale gekennzeichnet:

1. Die sp<sup>2</sup>-C-Atome 7a,1,1' und 7a' liegen ungefähr in einer Ebene. Die Abweichung von dieser ist durch den Torsionswinkel (7a–1–1'–7a') (Tab. 2) gekennzeichnet. Torsion und out-of-plane-Deformation entstehen nahezu ausschließlich durch Abweichung der sp<sup>3</sup>-C-Atome 2 und 2' (gekennzeichnet durch den Torsionswinkel 7a–1–1'–2') aus dieser Ebene.

2. Die Benzolringe sind gegenüber dieser Ebene um 20–50° gegensinnig verdreht (Torsionswinkel 1'–1–7a–3a). Dadurch kann der Substituent an C-7 (C-7') gestapelt zu denen an C-2' (C-2) stehen.

Bei den *cis*-Isomeren berechnet man nur eine geringe out-of-plane-Deformation, Torsion der Doppelbindung und gleichsinnige Verdrehung der Benzolringe (Torsionswinkel 1'–1–7a–3a) entfernen die Substituenten an C-7 und C-7' sowie an C-2 und C-2' ausreichend voneinander.

Der Energieunterschied zwischen *trans*- und *cis*-Isomeren ist klein. Im Falle der 2,2'-disubstituierten Verbindungen werden die *cis*-Olefine **3b** und **d** sogar als geringfügig stabiler berechnet.

Dieser erstaunlich geringe Energieunterschied läßt sich wie folgt verstehen: schon in den *trans*-Isomeren sind relativ große Deformationen nötig, um eine zu starke Gruppenehäufung zu vermeiden. In den *cis*-Isomeren sind die dazu nötigen Deformationen, vor allem die Torsion der Doppelbindung und die der Benzolringe gegen diese nicht mehr wesentlich größer.

Äquilibrierungsversuche sollen Aufschluß über die Verlässlichkeit der Methode bei der Berechnung kleiner Energieunterschiede geben.

### b. Fluorenylidenfluorene

Durch die abstoßende Wirkung der Wasserstoffatome bzw. der Substituenten an 1 und 1' bzw. 8 und 8' sind für die Fluorenylidenfluorene **11a–d** stark gespannte, insbesondere tordierte zentrale Doppelbindungen zu erwarten<sup>14</sup>. Als Test für die Qualität der Kraftfeld-Rechnung haben wir die Spannungsenergien und die Geometrien von **11a–d** berechnet.

Tab. 3. Mit dem Kraftfeld von *Allinger*<sup>12)</sup> berechnete Energien und ausgewählte Geometrie-Parameter der Fluorenylidenfluorene **11a–d**

Verbindung		<b>11a</b>	<b>11b</b>	<b>11c</b>	<b>11d</b>
Spannungsenergie <sup>a)</sup>	[kcal/mol]	52.72	57.24	58.25	63.76
Torsion <sup>b)</sup>	[Grad]	37.4	45.3	45.1	56.7
Torsion <sup>c)</sup>	[Grad]	42.9			58.4
out-of-plane-Deformation <sup>b)</sup>	[Grad]	0.1	19.2	10.3	0.1
Torsion der Fluoreneinheiten <sup>d)</sup>	[Grad]	6.1	6.5	7.6	8.5
C=C-Bindungslänge	[Å]	1.37	1.37	1.37	1.38

a) S. Lit.<sup>12)</sup>. – b) Die Angabe der Torsions- und out-of-plane-Winkel der zentralen Doppelbindung folgt der Definition von *Ermer*<sup>13)</sup>. – c) Torsionswinkel der Mittellinien der Fluoreneinheiten. – d) Torsionswinkel 3–2–7–6.

Die berechneten Strukturen lassen sich durch die folgenden Merkmale beschreiben:

Die Substituenten an 1 und 1' bzw. 8 und 8' werden durch Torsion der zentralen Doppelbindung und zusätzliche Torsion der beiden Fluoreneinheiten voneinander entfernt. Die Torsion der Fluoreneinheiten wird hier durch den von den Bindungen C-2–C-3 und C-7–C-6 eingeschlossenen Winkel beschrieben. Beide Deformationen nehmen mit dem Substitutionsgrad zu. Bei den unsymmetrisch substituierten Verbindungen **11b** und **c** erfahren die beiden Benzolringe unterschiedlich starke nichtbindende Wechselwirkungen. Daraus resultiert bei diesen neben der Torsion der zentralen Doppelbindung eine zusätzliche out-of-plane-Deformation.

Der Torsionswinkel von **11a** wurde durch Röntgenstrukturanalyse zu 43° bestimmt<sup>15)</sup>. Die Rechnung ergab 42.9° (Tab. 3). Die Bindungslänge der zentralen C=C-Bindung wird mit dem Kraftfeldansatz zu 1.37 Å berechnet (experimentell 1.38 Å). Die Torsion der Doppelbindung bewirkt durch geringere  $\pi$ -Überlappung eine Verlängerung der C=C-Bindungslänge. Die berechnete Dehnung auf 1.37 Å wird voll-

ständig durch diesen Effekt bewirkt, in Übereinstimmung mit anderen Überlegungen<sup>14)</sup> tritt keine zusätzliche Aufweitung auf. Es sind dagegen auch Fälle bekannt, in denen eine Doppelbindung ohne Torsion, also bei konstanter Bindungsordnung, durch sterische Häufung gedehnt wird, beispielsweise in Octamethylcyclopentylidencyclopentan laut Rechnung auf 1.36 Å, eine Torsion erfolgt nicht<sup>1)</sup>.

Die in der Literatur ebenfalls diskutierte<sup>21)</sup> gefaltete Konformation der 9-(9-Fluorenyliden)fluorene wird als zu 7.8 kcal/mol weniger stabil als die der hier beschriebenen tordierten berechnet.

Den Herren cand. chem. *S. Strunk*, *J. Mahl* und *H. Heitele* danken wir für experimentelle Mitarbeit. Herrn Prof. Dr. *P. Finocchiaro* und Herrn Dr. *R. Knorr* danken wir für die Überlassung von Substanzproben. Herrn Dr. *D. Grimm* danken wir für die Aufnahme der UV-Spektren. D. L. dankt dem *Fonds der Chemischen Industrie* für eine Sachbeihilfe.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Eingeschmolzene Kapillaren, Tottoli Apparat, nicht korrigiert. – IR-Spektren: Perkin-Elmer, Mod. 177 (als Film bzw. in KBr). – <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian A 60 (in CDCl<sub>3</sub>, TMS interner Standard). – UV-Spektren: Shimadzu Spectrometer-UV 210 A. – Massenspektren: MS 9 der Fa. AEI, 200 °C in der Ionenquelle, 70 eV.

**2,2,4,7-Tetramethyl-1-indanon (1d):** Zu einer Lösung von 5.0 g (31 mmol) 4,7-Dimethyl-1-indanon (**1c**)<sup>4)</sup> in 200 ml Ether gibt man 17.8 g (125 mmol) Methyljodid und tropft innerhalb 1 h eine Lösung von Kalium-*tert*-butylat, hergestellt durch Lösen von 4.0 g (102 mmol) Kalium in 100 ml *tert*-Butylalkohol. Die Mischung wird dann 1 h unter Rückfluß erhitzt und 1 h stehengelassen. Man fügt 300 ml Wasser hinzu und extrahiert das Produkt mit Methylenchlorid. Nach Trocknen über MgSO<sub>4</sub> und Eindampfen i. Vak. erhält man 5.8 g eines Öls, welches destilliert wird, Sdp. 70 °C/0.1 Torr. Ausb. 3.8 g (65%) einer farblosen Flüssigkeit, die beim Stehenlassen kristallisiert. Schmp. 30–33 °C. – IR: 3040, 3020, 2960, 1700, 1590, 1500, 1180, 1250 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.20 (s, 2-CH<sub>3</sub>), 2.25 (s, 4-CH<sub>3</sub>), 2.59 (s, 7-CH<sub>3</sub>), 1.90 (s, CH<sub>2</sub> benzylständig), 7.13 (Aromaten-AB mit *J* = 8 Hz).

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O (188.3) Ber. C 82.94 H 8.57 Gef. C 82.63 H 8.43

**trans-1-(1-Indanyliden)indan (2a):** Aus 4.1 ml TiCl<sub>4</sub> und 5.0 g Zinkstaub in 400 ml absol. THF stellt man 38 mmol Ti<sup>II</sup>-Reagenz<sup>3)</sup> her. Zu dieser Suspension fügt man 4.62 g (35 mmol) 1-Indanon (**1a**), gelöst in 25 ml THF, und erhitzt unter Rühren 16 h unter Rückfluß. Nach der üblichen Aufarbeitung<sup>3)</sup> erhält man 4.01 g eines gelblichen Kristallbreis. Das Produkt wird zweimal aus Methanol kristallisiert und ergibt 2.80 g (69%) gelbliche, nadelförmige Kristalle vom Schmp. 140–141 °C. – IR: 3100, 3060, 3020, 2920, 1600, 1475, 770, 760, 720 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 3.15 (s, Allyl- und Benzyl-H), 7.3 (m, 3 Aromaten-H), 7.7 (m, 1 Aromaten-H). – MS: *m/e* = 232 (M<sup>+</sup>, 69%), 218 (54), 202 (21), 117 (100).

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub> (232.2) Ber. C 93.05 H 6.95 Gef. C 92.83 H 7.09

Im Rohprodukt läßt sich laut DC zu ca. 1% ein unpolares Nebenprodukt ausmachen; wahrscheinlich *cis*-Isomeres. Alle Bemühungen der präparativen chromatographischen Trennung waren nicht erfolgreich.

**trans-1-(2,2-Dimethyl-1-indanyliden)-2,2-dimethylindan (2b):** Zu 10 mmol Ti<sup>II</sup>-Reagenz<sup>3)</sup> gibt man 1.12 g (7.0 mmol) 2,2-Dimethyl-1-indanon (**1b**), hergestellt nach Woodward et al.<sup>16)</sup>, und läßt 16 h unter Rühren und Rückfluß kochen. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man 1.0 g

eines Rohproduktes, das an 100 g Kieselgel (Merck 60) chromatographiert wird. Bei der Elution mit n-Hexan/2% Ether erhält man 0.38 g (42%) eines farblosen Feststoffes vom Schmp. 129–130°C (aus Methanol). Man eluiert noch 60 mg einer polareren Komponente, die jedoch auch das Hauptprodukt enthält (möglicherweise *cis*-Isomeres). – IR: 3090, 3060, 3010, 2980, 2960, 2940, 1600, 1460, 1365, 1155, 775, 735  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.33$  (s, 6H von  $\text{CH}_3$ ), 2.78 (s, 2H benzyllständig), 7.15 (m, 1 Aromaten-H). – MS:  $m/e = 288$  ( $\text{M}^+$ , 95%), 277 (29), 245 (78), 231 (100), 230 (53), 215 (44), 129 (49), 128 (33).

$\text{C}_{22}\text{H}_{24}$  (288.4) Ber. C 91.61 H 8.39 Gef. C 91.26 H 8.21

**Reaktion von 1c mit  $\text{Ti}^{\text{II}}$ :** Zu 10 mmol  $\text{Ti}^{\text{II}}$ -Reagenz<sup>3)</sup> gibt man 1.12 g (7.0 mmol) **1c** und erhitzt 16 h unter Rückfluß. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man 0.95 g eines festen Rohproduktes. Beim Digerieren mit n-Hexan erhält man 60 mg eines unlöslichen kristallinen Produktes, wahrscheinlich 4,7-Dimethyl-1-indanol. Das gelöste Produkt wird an präparativen Dickschichtplatten getrennt (Laufmittel n-Hexan). Als Hauptkomponente erhält man 0.36 g (38%) eines farblosen Feststoffes, Schmp. 178–179°C (aus Methanol). Die spektroskopischen Eigenschaften stimmen mit der Konstitution von 4,4',7,7'-Tetramethyl-3,3'-biinden (**4c**) überein: IR: 3060, 3040, 3020, 2950, 1500, 1165  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 2.03$  und 2.73 (s von  $\text{CH}_3$ ), 3.22 (d,  $J = 2$  Hz, Benzyl-H), 6.38 (t, Vinyl-H, 1.5 Hz), 6.94 (s, Aromaten-H). – MS:  $m/e = 286$  ( $\text{M}^+$ , 57), 273 (10), 272 (37), 256 (17), 239 (10), 144 (15), 143 (100), 128 (23).

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}$  (286.4) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 91.28 H 7.92

Daneben werden ca. 5 mg eines etwas weniger polaren Produktes isoliert, wahrscheinlich **2c**. UV-Spektrum: siehe Tab. 1. – MS:  $m/e = 288$  ( $\text{M}^+$ , 31%), 273 (32), 258 (31), 243 (8), 182 (15), 178 (15), 160 (15), 145 (100), 129 (17), 117 (15), 105 (32).

**Reaktion von 1d mit  $\text{Ti}^{\text{II}}$ :** Zu 10 mmol  $\text{Ti}^{\text{II}}$ -Reagenz gibt man 1.33 g (7.0 mmol) **1d** und erhitzt 24 h unter Rückfluß. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man 1.1 g eines Öls, das an 100 g Kieselgel chromatographiert wird. Bei der Elution mit n-Hexan/10% Ether erhält man 0.18 g (10%) einer Flüssigkeit. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Konstitution von 2,2,4,7-Tetramethylindan (**7**) überein: IR: 3050, 3020, 2960, 2930, 1500, 1465, 1370, 1120, 880  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.10$  (s, 2- $\text{CH}_3$ ), 2.15 (s, 4-, 7- $\text{CH}_3$ ), 2.60 (s, Benzyl-H), 6.80 (s, 2 Aromaten-H). – MS:  $m/e = 174$  ( $\text{M}^+$ , 42%), 173 (33), 159 (100), 144 (17), 131 (13), 129 (13), 128 (15).

Daneben eluiert man bei der Chromatographie 0.78 g als polarere Komponente Ausgangsprodukt **1d**.

**Reaktion von 2,4,6-Trimethylacetophenon (5) mit  $\text{Ti}^{\text{II}}$  bzw.  $\text{Ti}^0$ :** 5.6 g (35 mmol) **5** werden mit dem  $\text{Ti}^{\text{II}}$ -Reagenz<sup>3)</sup> 16 h unter Rückfluß erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man 4.7 g eines Öls, das an 100 g Kieselgel chromatographiert wird. Bei der Elution mit n-Hexan werden 2.6 g (51%) einer farblosen Flüssigkeit erhalten, laut IR-,  $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektrum mit authentischem 2-Ethylmethylen (**8**)<sup>17)</sup> identisch.

Bei der Reaktion von **5** mit  $\text{Ti}^{0(18)}$  läßt sich der Kohlenwasserstoff **8** mit 85% Ausb. isolieren.

**Reaktion von Dimesitylketon (6) mit  $\text{Ti}^0$ :** Man stellt nach McMurry<sup>18)</sup> aus 2.7 g  $\text{TiCl}_3$  und 2.1 g Kalium in 60 ml THF 1.7 mmol  $\text{Ti}^0$  her, versetzt mit 0.44 g **6** (5.3 mmol) und kocht 16 h unter Rückfluß. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man 0.42 g eines Rohproduktes, das an 100 g Kieselgel mit n-Pentan/10% Etherzusatz chromatographiert wird und 0.40 g (96%) eines kristallinen Produktes vom Schmp. 115–120°C liefert. Zweimalige Kristallisation aus Ethanol führt zu einem Produkt vom Schmp. 128–131°C (Lit.<sup>19)</sup> 128–131°C). – IR-,  $^1\text{H-NMR}$ - sowie Massenspektrum stimmen mit der Konstitution von Dimesitylmethan (**9**)<sup>19)</sup> überein.

**Reaktion von Fluorenon (10a) mit  $\text{Ti}^{\text{II}}$ :** Zu 10 mmol  $\text{Ti}^{\text{II}}$ -Reagenz<sup>3)</sup> gibt man 1.26 g (7.0 mmol) Fluorenon und erhitzt die Mischung 16 h unter Rückfluß. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält

man 1.08 g (94%) eines roten Feststoffes vom Schmp. 182–187 °C (**11a**). Das Produkt ist mit dem in der Literatur angegeben<sup>20)</sup> (Schmp., IR) identisch.

*Reaktion von 1,8-Dimethylfluorenol (**10d**) mit  $Ti^{II}$* : Man läßt 0.40 g (1.9 mmol) **10d** mit 2.5 mmol  $Ti^{II}$ -Reagenz<sup>3)</sup> 16 h in der Siedehitze reagieren. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man 0.40 g eines Rohproduktes, das aufgrund des Misch.-Schmp. mit dem Ausgangsprodukt identisch ist. Laut DC (n-Pentan/5% Ether) hat sich kein Reaktionsprodukt gebildet.

*Reaktion von **10d** mit  $Ti^0$* : Aus 0.77 g  $TiCl_3$  und 0.63 g Kalium in 20 ml THF stellt man 0.40 mmol  $Ti^0$ -Reagenz her, versetzt mit 0.25 g (1.19 mmol) **10d** und erhitzt 16 h unter Rückfluß. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man 0.23 g eines hellgelben Öls, laut DC hauptsächlich **10d**. Nach Zusatz von 3 ml Ether filtriert man 12 mg farblose Kristalle vom Schmp. 287 °C ab, wahrscheinlich Bis(1,8-dimethyl-9-fluorenyl)ether. Aus dem Rückstand kann man 0.16 g **10d** durch Kristallisation gewinnen.

*Kraftfeld-Rechnungen*: Es wurde das Programm MMP1<sup>12)</sup> von Allinger benutzt (QCPE-Programm Nr. 318). Dipolwechselwirkungen wurden nicht berücksichtigt. Die Minimierung wurde solange fortgesetzt, bis sich die Gesamtenergie um weniger als 0.00001 kcal/mol änderte.

## Literatur

- 1) VII. Mitteil.: D. Lenoir, H. Dauner und R. M. Frank, Chem. Ber. **113**, 2636 (1980).
- 2) Übersicht: J. F. Liebman und A. Greenberg, Strained Organic Molecules, Academic Press, New York 1978.
- 3) <sup>3a)</sup> J. E. McMurry, M. P. Fleming, K. L. Kees und L. R. Krepski, J. Org. Chem. **43**, 3255 (1978). – <sup>3b)</sup> D. Lenoir, Synthesis **1977**, 553, und dort zitierte Literatur.
- 4) F. Mayer und P. Müller, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **60**, 2278 (1927).
- 5) J. Saltiel und J. T. D'Agostino, J. Am. Chem. Soc. **94**, 6445 (1972).
- 6) D. Lenoir und H. Burghard, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 7) H. A. Szymanski, Interpreted Infrared Spectra, Bd. 1, S. 112, Plenum Press, New York 1964.
- 8) D. Lenoir und P. Lemmen, unveröffentlichte Versuche.
- 9) T. Mukaiyama, T. Sato und J. Hanna, Chem. Lett. **1973**, 1041.
- 10) J. E. McMurry und M. P. Fleming, J. Am. Chem. Soc. **96**, 4708 (1974).
- 11) The Sadtler Spectra, UV-Spec. Nr. 308, Philadelphia 1967.
- 12) N. L. Allinger und J. T. Sprague, J. Am. Chem. Soc. **95**, 3893 (1973); N. L. Allinger, J. T. Sprague und T. Liljefors, ebenda **96**, 5100 (1974).
- 13) O. Ermer, Struct. Bonding (Berlin) **27**, 161 (1976); O. Ermer, Z. Naturforsch., Teil B **32**, 837 (1977).
- 14) Siehe hierzu H. L. Ammon und G. L. Wheeler, J. Am. Chem. Soc. **97**, 2326 (1975).
- 15) N. A. Bailey und S. E. Hull, Acta Crystallogr. **B 34**, 3289 (1978).
- 16) R. B. Woodward, A. A. Patchett, D. H. R. Barton, D. A. J. Ives und R. B. Kelley, J. Chem. Soc. **1957**, 1131.
- 17) H. Pines und J. T. Arrigo, J. Am. Chem. Soc. **80**, 4369 (1958).
- 18) J. E. McMurry und M. P. Fleming, J. Org. Chem. **41**, 896 (1976).
- 19) Siehe in Org. Synth. Bd. 42, S. 57, Interscience, New York 1967.
- 20) N. A. Bailey und S. H. Hull, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1971**, 960; F. Bergmann, G. Berthier, A. Pullman und B. Pullman, Bull. Soc. Chim. Fr. **17**, 1079, 1197 (1950).
- 21) I. R. Gault, W. D. Ollis und I. O. Sutherland, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1970**, 269.