

Chem. Ber. 115, 1409 – 1417 (1982)

Synthesen und chemische Eigenschaften heterocyclisch-substituierter 1,6-Methano-[10]annulene^{1,2)}

Richard Neidlein* und Hartmut Zeiner

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universitäten Karlsruhe (TH) und Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg

Eingegangen am 19. August 1981

Es wird über Darstellung, chemische und spektroskopische Eigenschaften der zum Teil heterocyclisch-substituierten 1,6-Methano-[10]annulene **2**, **3**, **4**, **7**, **8** und **9** berichtet.

Syntheses and Chemical Properties of Heterocyclic-substituted 1,6-Methano-[10]annulenes^{1,2)}

Syntheses, chemical and spectroscopic properties of the partly heterocyclic-substituted 1,6-methano-[10]annulenes **2**, **3**, **4**, **7**, **8**, and **9** are described.

Kürzlich hatten wir über Darstellung und physikalisch-chemische Eigenschaften von Tetrathiafulvalenen²⁾, neuen Donor-Akzeptor-substituierten Molekülsystemen^{3,4)} und über ein Homologes des β -Carotins⁵⁾ berichtet, welche alle als integralen Bestandteil das 1,6-Methano-[10]annulen⁶⁾ enthalten.

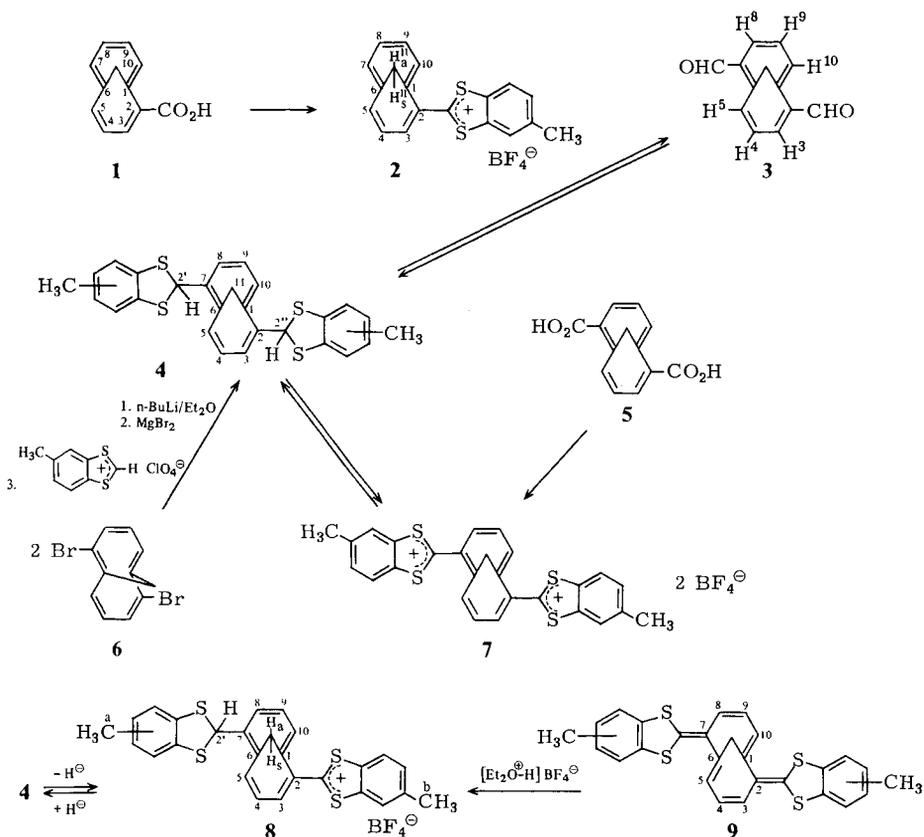
Im Zusammenhang mit Bemühungen um Synthesen bisher unbekannter heterocyclischer und carbocyclischer Molekülsysteme mit 1,6-Methano-[10]annulen⁶⁾ als partiellem Anteil interessierten uns vor allem auch deren spektroskopische Eigenschaften im Hinblick auf mögliche Cycloheptatrien-Norcaradien-Gleichgewichte und Vergleiche mit bereits bekanntem Tatsachenmaterial aus der Benzoaromatenreihe. Ergänzend sei erwähnt, daß kürzlich als Naturstoffe 1,6-Methano-[10]annulenderivate – Spiniferin-1, Dihydrospiniferin-1, Tetrahydrospiniferin-1-diol isoliert und charakterisiert worden sind⁷⁾.

Beim Lösen von Donor-Akzeptor-substituierten 1,6-Methano-[10]annulen-Systemen³⁾ in Trifluoressigsäure-Acetonitril-Gemischen (1:1, v/v) beobachtete man eine deutlich bathochrome Verschiebung der längstwelligen Absorptionsbanden; auch die ausgeprägte Halochromie muß ihre Ursache in der Ausbildung der (1,6-Methano-[10]annulen-2-yl)dithiolylium-Kationen haben. Zu spektroskopischen Vergleichsuntersuchungen war es deshalb notwendig, die entsprechenden Dithiolylium-Salze **2**, **7** und **8** zu synthetisieren.

Das rotviolette Salz **2** wurde als racemisches Gemisch in 92proz. Ausbeute nach einer allgemeinen Methode von *Degani* und *Fochi*⁸⁾ aus 1,6-Methano-[10]annulen-2-carbonsäure (**1**)^{9,10)} und 4-Methyl-1,2-benzoldithiol bei 110 °C in etherischer HBF₄ dargestellt. Das racemische **2** konnte nicht aufgetrennt werden.

Für die Darstellung des racemischen 1,6-Methano-[10]annulen-2,7-dicarbaldehyds (**3**) schien die Umsetzung von Dilithium-Verbindungen mit *N,N*-Dimethylformamid geeignet zu sein, da mit dieser Methode auch wenig reaktive Aromaten unter schonenden Bedingungen gezielt an einem vorher metallierten Zentrum formyliert werden können (Methode 2). Andererseits ist der Dialdehyd **3** auch durch Oxidation des auf verschiede-

nen Wegen als Diastereomergemisch zugänglichen „Bis-dithioacetal“ **4** (siehe experimenteller Teil: Methode 1) zu synthetisieren. Wurde zur Darstellung von **3** nach Methode 2 verfahren, so wurde 2,7-Dibrom-1,6-methano-[10]annulen (**6**)^{9,10} in 2,7-Dilithio-1,6-methano-[10]annulen übergeführt und dieses bei 0 °C mit einem Überschuß an wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid behandelt, nach vierstündiger Reaktionsdauer mit 10proz. Essigsäure hydrolysiert und **3** chromatographisch gereinigt. Der luftbeständige und thermotabile Dialdehyd **3** wurde in durchschnittlich 48proz. Ausbeute erhalten. Im ¹H-NMR-Spektrum absorbieren die Brückenprotonen als Singulett bei $\delta = -0.13$ (2H); einen weiteren Hinweis auf die C_2 -Symmetrie des Moleküls und das damit verbundene Substitutionsmuster liefert die Absorption der aromatischen Protonen 3-H bis 5-H bzw. 8-H bis 10-H, die zwei einfache identische ABC-Systeme mit insgesamt 7 Linien ergibt.



Das jeweils als Diastereomergemisch zugängliche „Bis-dithioacetal“ **4** wurde nach verschiedenen Verfahren synthetisiert: so kann **4** nach Methode 1 aus **3** durch Thioacetalisierung mit 4-Methyl-1,2-benzodithiol in wasserfreiem Ethanol und in Gegenwart von Chlorwasserstoff erhalten werden, nach Methode 2, ausgehend von 2,7-Dibrom-

1,6-methano-[10]annulene (**6**)⁹⁻¹¹), welches zunächst mit *n*-Butyllithium metalliert^{12,13}), mit „aktivem“ MgBr₂ in die Bis-Grignard-Verbindung übergeführt und diese anschließend mit 2 mol frisch vorbereitetem 5-Methyl-1,3-benzodithiolylium-perchlorat behandelt wird, wobei **4** in etwa 60% Ausbeute entsteht. Nach Methode 3a wurde das rotviolette Monokation **8** durch Reduktion mit 1.5 mol NaBH₄ in wasserfreiem Acetonitril in **4** übergeführt, und nach Methode 3b wurde das Dikation **7** – zugänglich in 86proz. Ausbeute aus der racemischen 1,6-Methano-[10]annulene-2,7-dicarbonsäure (**5**)^{9,10} mit 4-Methyl-1,2-benzoldithiol in etherischer Tetrafluoroborsäure – mit 3 mol NaBH₄ ebenfalls zu dem annulenoide **4** reduziert.

Bei der Umsetzung von **4** mit einem mol Triphenylmethylum-tetrafluoroborat in CH₃CN/CH₂Cl₂ erhielt man nach zweistündigem Rühren bei 60°C eine rotviolette Lösung, aus der mittels wasserfreiem Ether bei 0°C ein rotvioletter Festkörper – nämlich **8** – ausgefällt werden konnte. Ein weniger reines **8** fiel an, wenn man **4** zunächst mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinon (DDQ) in Eisessig dehydrierte und anschließend das intermediär entstandene chinoide Tetrathiafulvalen-Homologe **9** durch Protonierung mit etherischer HBF₄ zu **8** umsetzte. Darüber hinaus konnte das aus **4** durch Hydridabstraktion erhaltene **8** durch Deprotonierung mit Triethylamin in Acetonitril unter Inertgas glatt und in 95proz. Ausbeute in das Tetrathiafulvalen-Homologe **9**^{1,2}) – vielleicht ein Diastereomergemisch – übergeführt werden. Das Ende dieser Deprotonierung war durch den indikatorgleichen Farbumschlag von Rotviolett nach Lachsrot zu erkennen, eine Auftrennung des möglicherweise vorliegenden Diastereomergemisches **9** in etwaige Isomere gelang nicht.

Die Vermutung, **9** könnte mit unverbrauchtem DDQ zu einem Donor-Akzeptor-Komplex abreagieren^{1,2}), wurde durch die schwarzviolette Verfärbung des Reaktionsgemisches bestärkt. Bei Zugabe von etherischer HBF₄ jedoch hellte sich die Farbe augenblicklich nach Rotviolett auf, und durch Zugabe von eiskaltem Ether konnte das Monokation **8** mühelos gefällt werden.

Das ¹H-NMR-Spektrum gibt deutliche Hinweise, daß die Deprotonierung von **8** zu **9** eine Entaromatisierung des 1,6-Methano-[10]annulens bewirkt. Durch Fehlen des diamagnetischen Ringstroms verschwindet auch die diamagnetische Anisotropie innerhalb des zentralen Perimeters, und die Brückenprotonen absorbieren wie erwartet tieffeldverschoben bei $\delta = 1.29$ als Singulett (2H).

Die Beantwortung der Frage, ob **9** C₂-Symmetrie aufweist und infolgedessen einheitlich als Enantiomerenpaar und nicht als Diastereomergemisch vorliegt, kann aufgrund des Singulettsignals der Brückenprotonen 11-H, 11-H' allein noch nicht entschieden werden, da sich die symmetriebestimmende Stellung der endständigen CH₃-Gruppen wahrscheinlich nicht mehr auf die Absorption der Annulenenprotonen auswirkt.

Diese Beobachtung wurde bereits bei **4** gemacht, dessen Annulenen-Protonenresonanzen auf das Vorliegen einer C₂-Symmetrie hindeuten, obwohl die Absorption der diastereotopen CH₃-Gruppen das Vorliegen eines Diastereomergemisches aufweist.

Im Gegensatz dazu absorbieren die diastereotopen CH₃-Gruppen von **9** als Singulett bei $\delta = 2.30$ (6H), und auch Dünnschichtchromatographie lieferte keinen Hinweis auf ein Diastereomergemisch. Diese Tatbestände sind jedoch nicht mit letzter Sicherheit stichhaltig, da Isochronie bei diastereotopen CH₃-Gruppen zufällig auftreten kann; zudem können sich Unterschiede in der chemischen Verschiebung bei gegebener Meßfrequenz dem Nachweis entziehen. Für die beiden identischen ABC-Systeme der olefinischen Protonen 3-H, 4-H, 5-H bzw. 8-H, 9-H, 10-H von **9**

und die ABX-Systeme der benzoaromatischen Protonen erhält man sowohl im olefinischen – von $\delta = 6.0\text{--}6.36$ – als auch im aromatischen Teilbereich des Spektrums – von $\delta = 6.87\text{--}7.21$ – jeweils ein Multipllett für insgesamt 12 Protonen, für die keine Zuordnung getroffen werden konnte.

Der *BASF Aktiengesellschaft*, dem *Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemie* – und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir sehr für die besondere Förderung unserer Untersuchungen, den Herren Dr. A. Hotzel, Apotheker R. Lörwald und Herrn F. Beran für die Anfertigung und Diskussion von Massenspektren, den Herren Dr. W. Kramer, Dr. G. Schäfer und Herrn G. Beutel für die $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren, Frau B. Weingärtner, Frau B. Gotta und Herrn D. Holzmann für die Elementaranalysen, der *Bayer AG* und der *Hoechst AG* für die Lieferung von Chemikalien.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: nicht korrigiert, Schmelzpunktmikroskop der Fa. Reichert, Wien, und Schmelzpunktapparatur nach Tottoli der Fa. Büchi, Zürich. – IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gerät 325. – UV/VIS-Spektren: DMR 4 der Fa. Carl Zeiss, Oberkochen. – $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Bruker HX 90 E der Fa. Bruker-Physik AG, Karlsruhe, 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 Firma Heraeus, Hanau; Schwefel- und Halogen-Werte wurden nach der Schöniger-Methode erhalten, teilweise unter Verwendung des Titroprocessors 636 in Verbindung mit ionenselektiven Elektroden der Fa. Metrohm, Herisau/Schweiz. – Säulenchromatographie: Kieselgel 60 (Korngröße 0.063–0.20 mm) der Fa. Merck, Darmstadt, bzw. neutrales oder basisches Aluminiumoxid „Woelm“ der Fa. ICN Pharmaceuticals GmbH und Co., Eschwege. – Dünnschichtchromatographie (dc): Kieselgelfertigplatten 60 F₂₅₄ der Fa. Merck, Darmstadt, sowie dc-Mikrokarten SIF₂₅₄ der Fa. Riedel-de Haën, Hannover; präparative dc: PSC-Fertigplatten 60 F₂₅₄ (Schichtdicke 1 mm) der Fa. Merck, Darmstadt.

2-(1,6-Methano-[10]annulen-2-yl)-5-methyl-1,3-benzodithiol-2-yljum-tetrafluoroborat (rac-2): Ein Gemisch aus 745 mg (4.0 mmol) 1,6-Methano-[10]annulen-2-carbonsäure (1)^{9,10} und 625 mg (4.0 mmol) 4-Methyl-1,2-benzodithiol in 10 ml etherischer Tetrafluoroborsäure (54proz. Lösung in Diethylether) wird unter starkem Rühren auf 110 °C erhitzt und 10–15 min bei dieser Temp. belassen. Man rührt 12 h bei Raumtemp. nach, kühlt die rotviolette Lösung auf 0 °C ab, versetzt mit 80 ml eiskaltem Ether und saugt nach 1/2 h ab. Der rotviolette Kristallbrei wird fünfmal mit eiskaltem Ether und zweimal mit *n*-Pentan gewaschen. Nach zweimaligem Auflösen in Acetonitril (+ einige Tropfen etherische HBF₄) und Fällen mit eiskaltem Ether rotviolette Kriställchen. Ausb. 1.45 g (92%). Schmp. 183–185 °C (Zers.). – IR (KBr): 2930, 2860 (CH); 1585, 1480, 1450 (C=C); 1385, 1310, 1270, 1055 (breit, BF₄⁻); 870, 820, 750, 700, 655, 620, 530, 520 cm⁻¹ (C–C, C–H). – UV/VIS (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ϵ) = 246 (4.27, sh); 384 (3.94); 538 nm (3.89). – UV/VIS (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 368 (3.86); 504 nm (3.78). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CD₃CN): $\delta = 0.01$ (d, AB-Signal, $^2J = 9.83$ Hz, 1H, 11-H_a, CH₂); 0.20 (d, AB-Signal, $^2J = 9.83$ Hz, 1H, 11-H_b, CH₂); durch Fernkopplung mit 7-H und 10-H „triplettiert“, $^2J = 1.1$ Hz); 2.67 (s, 3H, CH₃); 7.23–8.44 (m, 10H, Aromaten-H). – s (*syn*) bedeutet der geladenen Seite zugewandt, a (*anti*).

C₁₉H₁₅BF₄S₂ (394.3) Ber. C 57.88 H 3.84 S 16.27 Gef. C 57.43 H 3.69 S 15.94

rac.-1,6-Methano-[10]annulen-2,7-dicarbaldehyd (3)

Methode 1: 475 mg (1.0 mmol) 2,2'-(1,6-Methano-[10]annulen-2,7-diyl)bis(5-methyl-1,3-benzodithiol) (4) werden in 20 ml wasserfreiem Ethanol und 20 ml wasserfreiem Benzol vorgelegt und

durch Erwärmen auf 50 °C vollständig gelöst. Unter kräftigem Rühren fügt man auf einmal eine Lösung von 1.13 g (4.0 mmol) Chloramin-T in 10 ml wasserfreiem Methanol hinzu, wobei sich die gelbliche Lösung sofort nach Dunkelrot verfärbt und durch ausfallendes NaCl getrübt wird. Man hält die Lösung noch 45 min unter schwachem Rückfluß, wobei sich das Reaktionsgemisch wieder aufhellt, und kontrolliert das Fortschreiten der Reaktion dünnschichtchromatographisch (Kieselgel/wasserfreies CH₂Cl₂). Zur Reaktionslösung werden nochmals 563 mg (2.0 mmol) Chloramin-T gegeben und die gelbbraune Lösung noch weitere 30 min unter Rückfluß erhitzt, bis kein Ausgangsprodukt mehr nachweisbar ist. Dann läßt man abkühlen und entfernt das Lösungsmittelgemisch i. Vak. ($T_{\text{Bad}} = 30 - 40^\circ\text{C}$). Der hellbraune Rückstand wird in einem Gemisch aus 25 ml DMSO und 5 ml Wasser aufgenommen und mit 2.17 g (8.0 mmol) HgCl₂ versetzt. Man erhitzt 30 min unter Rückfluß, läßt abkühlen, verdünnt mit 30 ml Wasser und extrahiert mehrmals mit Dichlormethan. Die organische Phase wäscht man nacheinander mit 10proz. NaI-Lösung, 5proz. Natronlauge sowie zweimal mit Wasser und trocknet schließlich über MgSO₄. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. und Entfernung letzter Reste an DMSO i. Hochvak. chromatographiert man den gelborangen Rückstand (nur schwach verunreinigtes Endprodukt) an Silicagel (Säule: 100 cm × 2 cm; CH₂Cl₂) und erhält dünnschichtchromatographisch einheitliches **3**, das rasch kristallisiert; aus Essigester gelbe Blättchen. Ausb. 154 mg (78%). Schmp. 107 °C.

Methode 2: Zu einer auf -20 °C gekühlten Lösung von 5.0 g (16.7 mmol) 2,7-Dibrom-1,6-methano-[10]annulen (**6**)⁹⁻¹¹ in 80 ml wasserfreiem Ether tropft man innerhalb von 20 min unter Rühren und Inertgas (N₂) 19.6 ml einer 2.13 N *n*-Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan (41.8 mmol). Das braunrote Reaktionsgemisch (aus dem allmählich die grünlich-braune Dilithium-Verbindung auszufallen beginnt) wird noch 1/2 h bei -20 °C gerührt, danach langsam auf 0 °C erwärmt (1 h). Bei 0 °C tropft man langsam eine Lösung von 10.4 ml (9.8 g; 123 mmol) *N,N*-Dimethylformamid (p. a.) in 20 ml wasserfreiem Ether dazu, rührt 1/2 h bei 0 °C und nach Entfernen des Eisbades 4 h (oder über Nacht) bei Raumtemp. nach.

Nach Hydrolyse mit 100 ml 10proz. Essigsäure (Eisbad) sättigt man die essigsäure wäßrige Phase mit NaCl und extrahiert dreimal mit jeweils 50 ml Ether. Die intensiv gelbe Lösung wird nach Trocknen über MgSO₄ vom Lösungsmittel befreit und der verbleibende Rückstand zuerst einer Säulenfiltration (Kieselgel, CH₂Cl₂), sodann einer säulenchromatographischen Reinigung an Kieselgel (Säule: 130 cm × 3.5 cm) mit Dichlormethan als Elutionsmittel unterzogen. Nach geringen Mengen an 1,6-Methano-[10]annulen (schwachgelbe Zone; $R_F = 0.86$) und 1,6-Methano-[10]annulen-2-carbaldehyd⁹⁻¹¹ (gelbe Zone; $R_F = 0.63$) eluiert man schließlich die tiefgelbe Zone ($R_F = 0.49$) des luftbeständigen **3**. Aus wenig Essigester oder CH₂Cl₂/CCl₄ (2:3, v/v) 1.59 g (48%) gelbe Blättchen. Schmp. 107 °C (Essigester).

Ausb. *Methode 1:* 47%, bezogen auf 2,7-Dibrom-1,6-methano-[10]annulen (**6**); *Methode 2:* 48%, bezogen auf 2,7-Dibrom-1,6-methano-[10]annulen (**6**). IR (KBr): 3060, 3040, 2960, 2850, 2820 (CH); 2750, 2730 (CH-Aldehyd); 1670 (CO); 1495, 1390, 1260, 1185, 1090, 840, 785 cm⁻¹ (CH, CC). - UV/VIS (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 202 (4.26); 222 (4.19); 268 (4.45); 352 (4.12); 400 (3.72, sh); 408 (3.70, sh); 424 nm (3.57, sh). - UV/VIS (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ϵ) = 272 (4.46), 356 (4.09), 404 nm (3.54, sh). - ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): $\delta = -0.13$ (s, 2H, CH₂); 7.30 - 8.60 [m, 6H, 3-H - 5-H, 8-H - 10-H, einfaches ABC-System, Aromaten-H: 7.40 („t“, 2H, 4-H, 9-H wegen $J_{3,4} \approx J_{4,5}$), 7.74 (d, $J_{3,4} = J_{8,9} = 9.1$ Hz, 2H, 3-H, 8-H); 8.56 (d, $J_{4,5} = J_{9,10} = 8.6$ Hz, 2H, 5-H, 10-H)]; 10.15 (s, 2H, 12-H, 13-H). - MS (100 eV, 60 °C): $m/e = 198$ (46%, M⁺); 170 (15, M - CO); 169 (54, M - CHO) 142 (27, M - 2 CO); 141 (100, M - CHO - CO); 139 (29); 115 (63).

C₁₃H₁₀O₂ (198.2) Ber. C 78.77 H 5.09 Gef. C 78.69 H 5.02

2,2'-(1,6-Methano-[10]annulen-2,7-diy)bis(5-methyl-1,3-benzodithiol) (4), Diastereomerenmischung

Methode 1: In eine auf 0°C gekühlte Lösung von 1.23 g (1 ml; 7.87 mmol) 4-Methyl-1,2-benzodithiol und 0.78 g (3.93 mmol) **3** in 40 ml wasserfreiem Ethanol und 40 ml wasserfreiem Benzol wird unter starkem Rühren 5 min lang ein schwacher Chlorwasserstoffstrom geleitet und die himbeerfarbene Lösung noch 45 min bei 0°C gehalten. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wird der rötlichgelbe, klebrige Rückstand in 50 ml CH₂Cl₂ aufgenommen, mit gesättigter NaCl-Lösung neutral gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Die erste, gelborange gefärbte Zone der anschließenden säulenchromatographischen Reinigung über Kieselgel (CH₂Cl₂; Säule 60 cm × 3 cm) wird aufgefangen. Nach Abziehen des Elutionsmittels wird der Rückstand aus Dichlormethan/Tetrachlormethan (1:1; v/v) oder Ethanol umkristallisiert; schwach gelbe Kristalle (an der Luft rötlich werdend). Ausb. 1.34 g (72%). Schmp. 77–79°C (Zers.).

Methode 2: a) Darstellung von „aktivem“ MgBr₂^{14,15}: Zu einer Suspension von 0.82 g (34.0 mmol) Magnesium in 20 ml wasserfreiem Ether werden unter N₂-Atmosphäre 5.90 g (31.4 mmol) 1,2-Dibromethan in 30 ml wasserfreiem Ether so getropft, daß der leicht zu sieden beginnende Ether am schwachen Sieden gehalten werden kann. Nach vollendeter Zugabe und vor Abklingen der Reaktion wird die Lösung mittels eines Wärmebades noch 1/2 h unter Rückfluß erhitzt, nach Abkühlen wird die sich unten im Gefäß sammelnde graufarbene, viskose MgBr₂-Ether-Phase abpipettiert und bis zum baldigen Gebrauch unter wasserfreiem Ether (N₂-Atmosphäre) aufbewahrt.

b) In einem kühlbaren Tropftrichter wird unter N₂-Atmosphäre bei –20°C eine Lösung von 3.14 g (10.5 mmol) **6**^{9–11}) in 70 ml wasserfreiem Ether vorgelegt. Zu dieser Lösung tropft man innerhalb von 20 min unter häufigem Umschütteln 11.8 ml einer 2.13 N *n*-Butyllithium-Lösung (in *n*-Hexan; 25.1 mmol), hält diese Temp. noch 30 min unter gelegentlichem Umschütteln und läßt dann langsam auf 0°C erwärmen.

Das rotbraune Reaktionsgemisch (aus dem die grünlich-braune Dilithium-Verbindung zum Teil ausgefallen ist) wird dann unter ständigem Schütteln tropfenweise mit der unter a) bereiteten Lösung von „aktivem“ MgBr₂ versetzt, wobei sich die Lösung nach Gelborange aufhellt und die gelborange Bis-Grignard-Verbindung teilweise ausfällt. Man beläßt noch 1 h bei 0°C, schüttelt gelegentlich um und tropft diese Lösung im Verlauf 1 h zu einer bei 0°C unter einer N₂-Atmosphäre gerührten Suspension von 5.58 g (20.9 mmol) frisch bereitetem 5-Methyl-1,3-benzodithiolyliumperchlorat in 20 ml wasserfreiem Ether. Man rührt noch 30 min nach und läßt langsam auf Raumtemp. erwärmen; nach Hydrolyse mit 100 ml einer halbgesättigten, eiskalten NH₄Cl-Lösung wird die etherische Phase mit Wasser neutralgewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Anschließend säulenchromatographische Reinigung über Kieselgel (CH₂Cl₂; Säule: 100 cm × 3 cm), Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. und Umkristallisation des gelborangen Rückstands aus Ethanol liefert das schwach gelbe **4**. Ausb. 2.99 g (60%). Schmp. 77–79°C (Zers.).

Methode 3: a) 561 mg (1.0 mmol) 5-Methyl-2-[7-(5-methyl-1,3-benzodithiol-2-yl)-1,6-methano-[10]annulen-2-yl]-1,3-benzodithiol-2-ylum-tetrafluoroborat (**8**) werden bei 0°C in 20 ml wasserfreiem Acetonitril gelöst und portionsweise unter starkem Rühren innerhalb von 10 min mit 57 mg (1.5 mmol) Natriumborhydrid versetzt; das rotviolettfarbene Reaktionsgemisch hellt sich rasch nach Orangerot auf. Man rührt noch 15 min nach, gießt das Gemisch in 100 ml 5proz. NH₄Cl-Lösung und extrahiert zweimal mit je 20 ml Ether. Die Extrakte werden zweimal mit 5proz. NaOH-Lösung ausgezogen, danach mit Wasser neutral gewaschen und über MgSO₄ getrocknet; säulenchromatographische Reinigung wie oben (Methode 1 bzw. Methode 2). Ausb. 420 mg (88%; Ethanol). Schmp. 77–79°C (Zers.).

b) Aus 646 mg (1.0 mmol) 2,2'-(1,6-Methano-[10]annulen-2,7-diy)bis(5-methyl-1,3-benzodithiol-2-ylum)-bis(tetrafluoroborat) (**7**) in 20 ml wasserfreiem Acetonitril und 113 mg (3.0 mmol) NaBH₄ analog a). Ausb. 518 mg (80%; Ethanol). Schmp. 77–79°C (Zers.).

IR (KBr): 3030, 2950, 2910 (CH); 1580, 1530, 1450 (C=C); 1380, 1260, 1225, 1180, 1120, 1030, 960, 865, 800, 780, 750, 690, 650 cm^{-1} (C-H, C-C). – UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 234 (4.63); 268 (4.77); 318 (4.16); 330 nm (4.14, sh). – UV/VIS (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 231 (4.65); 265 (4.79); 315 (4.16); 327 nm (4.14, sh). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): δ = -0.5 (s, 2H, CH_2); 2.26 (s, 3H, diastereotope CH_3); 2.28 (s, 3H, diastereotope CH_3); 6.83 (s, 2H, 2'-H, 2''-H); 6.89–7.84 (m, 12H, 2 identische ABC-Systeme der Annulen-H sowie ABX-Systeme der benzoaromat. H), 7.79 (d, $J_{3,4} = J_{8,9} = 9.7$ Hz, 2H, 3-H, 8-H); 7.64 (d, $J_{9,10} = J_{4,5} = 8.7$ Hz, 2H, 5-H, 10-H, d leicht verbreitert); 7.12 („t“, $J_{3,4} \approx J_{4,5}$, 2H, 4-H, 9-H). – MS (100 eV, 180 °C): m/e = 474 (26%, M^+); 320 (34), 319 (40); 168 (31); 167 (100); 154 (33); 153 (32); 91 (37).

$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{S}_4$ (474.7) Ber. C 68.31 H 4.67 S 27.02 Gef. C 68.28 H 4.68 S 26.93

2,2'-(1,6-Methano-[10]annulen-2,7-diyl)bis(5-methyl-1,3-benzodithiol-2-yl)ium)-bis(tetrafluoroborat), Racemat (7)

Methode 1: Eine Lösung von 475 mg (1.0 mmol) **4** in je 10 ml wasserfreiem Acetonitril und wasserfreiem Dichlormethan wird unter heftigem Rühren während 10 min tropfenweise mit einer Lösung von 660 mg (2.0 mmol) Triphenylmethylum-tetrafluoroborat in 10 ml wasserfreiem Acetonitril versetzt. Gleichzeitig wird das Reaktionsgemisch langsam auf 60–65 °C erwärmt; eine allmähliche Farbvertiefung von Gelb über Dunkelrot, Rotviolett nach Violett zeigt Beginn und Fortschreiten der Reaktion an. Anschließend wird weitere 2 d bei 60–65 °C gerührt und dann auf Raumtemp. abgekühlt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt, der Rückstand in der eben ausreichenden Menge wasserfreiem Dichlormethan gelöst und die Lösung auf 0 °C gekühlt. Das Salz fällt sodann nach Zugabe von 30 ml wasserfreiem, eiskaltem Ether aus. Nach 15 min wird der Niederschlag abgesaugt und mehrmals mit wasserfreiem Ether und *n*-Pentan gewaschen. Zur weiteren Reinigung wird in Acetonitril bzw. CH_3CN /Benzol (3:2, v/v) gelöst und mit eiskaltem Ether gefällt; schwarze Kristalle mit broncefarbenem Glanz. Ausb. 569 mg (88%).

Methode 2: Ein Gemisch aus 460 mg (2.0 mmol) 1,6-Methano-[10]annulen-2,7-dicarbonsäure (**5**) und 625 mg (4.0 mmol) 4-Methyl-1,2-benzodithiol in 20 ml etherischer Tetrafluoroborsäure (54proz. Lösung in Diethylether) wird unter starkem Rühren auf 110 °C erhitzt, wobei allmählich ein Farbumschlag von Orangerot nach Rotviolett auftritt. Man beläßt noch 10 min bei dieser Temp., rührt über Nacht bei Raumtemp. nach und versetzt das Reaktionsgemisch nach Abkühlen auf 0 °C mit 80 ml eiskaltem Ether. Der rotviolette, schmierig-viskose Niederschlag wird vom überstehenden Ether befreit und bei -40 °C (Methanol/Trockeneis) verfestigt. Man saugt mit vorgekühlter Fritte rasch ab, wäscht mehrmals mit kaltem Ether (-40 °C) nach und trocknet ggf. mehrere Tage lang (bei 50 °C i. Hochvak.). Nach Verfestigung wird mehrmals aus Acetonitril/Ether umkristallisiert; bei erneutem Entstehen einer Schmiere wird obige Prozedur wiederholt. Ausb. 556 mg (86%). Schmp. 176–178 °C (Zers.).

IR (KBr): 2970, 2930 (CH); 1585, 1520 (C=C); 1450, 1400 (CH); 1290, 1270, 1050 (BF_4^- , breit); 960, 920, 805, 795, 785, 750, 695 cm^{-1} (CH, CC). – UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 257 (4.47); 339 (3.87); 551 nm (4.41). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CD_3CN): δ = 0.50 (s, 2H, CH_2); 2.65 (s, 6H, CH_3); 7.52–8.67 (m, 12H, Aromaten-H). – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$): δ = 0.73 (s, 2H, CH_2); 2.77 (s, 6H, CH_3); 7.77–8.80 (m, 12H, Aromaten-H). – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$): δ = 0.71 (s, 2H, CH_2); 2.78 (s, 6H, CH_3); 7.75–8.79 (m, 12H, Aromaten-H).

$\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{B}_2\text{F}_8\text{S}_4$ (646.3) Ber. C 50.18 H 3.12 S 19.84 Gef. C 49.82 H 3.02 S 19.51

5-Methyl-2-[7-(5-methyl-1,3-benzodithiol-2-yl)-1,6-methano-[10]annulen-2-yl]-1,3-benzodithiol-2-yl)ium-tetrafluoroborat, Diastereomerenmischung (**8**)

Methode 1: a) 237 mg (0.5 mmol) **4** werden in einem Gemisch aus 10 ml wasserfreiem Dichlormethan und 5 ml wasserfreiem Acetonitril gelöst und unter N_2 -Atmosphäre auf 60 °C erwärmt.

Unter starkem Rühren wird eine Lösung von 166 mg (0.5 mmol) Triphenylmethylum-tetrafluorborat in 12 ml Acetonitril innerhalb von 1 h zugetropft und die entstandene rotviolette Lösung noch 2 h bei 60 °C gehalten. (Die langsame Zugabe des Triphenylmethylum-Salzes und die dadurch erreichte relativ geringe stationäre Konzentration im Reaktionsgemisch verhindert ein vermehrtes Anfallen des Dikations 7.) Dann wird auf 0 °C gekühlt und das Salz mit 70 ml eiskaltem Ether ausgefällt. Nach 90 min wird der rotviolette Niederschlag abgesaugt, mit wasserfreiem Tetrachlormethan und wasserfreiem Ether mehrmals gewaschen und durch zweimaliges Auflösen in Acetonitril und Fällen mit Ether gereinigt. Ausb. 230 mg (82%). Schmp. 210–212 °C (Zers. unter vorheriger Graufärbung).

b) 114 mg (0.5 mmol) 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinon werden unter starkem Rühren auf einmal zu einer Lösung von 237 mg (0.5 mmol) **4** in 20 ml Eisessig gegeben. Das violettfarbene Reaktionsgemisch wird langsam auf 70 °C erwärmt, 1/2 h bei dieser Temp. weitergerührt und mit 1/2 ml einer 54proz. etherischen HBF₄-Lösung versetzt. Man kühlt auf 0 °C ab und vervollständigt die Fällung des Salzes durch Zugabe von 70 ml eiskaltem Ether. Der rotviolette Niederschlag wird abgesaugt und zur Entfernung von Hydrochinonresten mehrmals mit Essigester sowie ausgiebig mit wasserfreiem Ether und *n*-Pentan gewaschen. Zur weiteren Reinigung wird zweimal in Acetonitril gelöst und mit Ether gefällt. Ausb. 241 mg (86%). Schmp. 208–212 °C (Zers. unter vorheriger Graufärbung).

Methode 2: Unter einer N₂-Atmosphäre gibt man zu einer Lösung von 100 mg (0.21 mmol) 2,2'-(Bicyclo[4.4.1]undeca-1(10),3,5,8-tetraen-2,7-diyliiden)bis(5-methyl-1,3-benzodithiol) (**9**)^{16,17} in 10 ml wasserfreiem Dichlormethan und 10 ml wasserfreiem Acetonitril (Lösungsmittel zusätzlich noch säure- und sauerstofffrei) 0.5 ml einer 54proz. etherischen HBF₄-Lösung und rührt noch 1 h bei Raumtemp. nach, dann wird die Lösung auf 0 °C abgekühlt, das rotviolette Salz mit 50 ml eiskaltem wasserfreiem Ether gefällt und mit *n*-Pentan nachgewaschen. Zweimaliges Lösen in Acetonitril und Fällen mit Ether liefert analysenreine Substanz. Ausb. 113 mg (96%). Schmp. 212 °C (Zers. unter vorheriger Graufärbung).

IR (KBr): 3040, 2970, 2920, 2860, 2840 (CH); 1585, 1480, 1455 (C=C, CH); 1400, 1340, 1265, 1180, 1050 (breit, BF₄⁻); 895, 870, 805, 760, 690, 665, 660 cm⁻¹ (CH, CC). – UV/VIS (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 233 (4.59); 250 (4.53, Sch); 320 (3.87, Sch); 340 (3.82, Sch); 453 (3.87, Sch); 521 nm (3.98). – UV/VIS (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 207 (4.56); 237 (4.47); 264 (4.32, Sch); 324 (3.85); 430 (3.88, Sch); 510 nm (4.13). – ¹H-NMR (90 MHz, CD₃CN): δ = 0.01 (d, AB-Signal, ²J = 10.7 Hz, 1H, H_{anti}, CH₂); 0.09 (d, AB-Signal, ²J = 10.7 Hz, 1H, H_{syn}, CH₂, durch Fernkopplung dd, ⁴J ≈ 1 Hz); 2.23 und 2.28 (2 s, 3H, CH₃-a, diastereotope CH₃-Gruppe); 2.63 (s, 3H, CH₃-b); 6.90 (s, 1H, 2'-H); 6.94–8.45 (m, 12 arom. H); „syn“ bedeutet hier: der geladenen Seite zugewandt.

C₂₇H₂₁BF₄S₄ (560.5) Ber. C 57.86 H 3.78 S 22.88 Gef. C 57.88 H 3.89 S 22.58

¹) H. Zeiner, Dissertation, Univ. Heidelberg 1981.

²) R. Neidlein und H. Zeiner, Angew. Chem. **92**, 199 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 204 (1980).

³) R. Neidlein und H. Zeiner, Angew. Chem. **93**, 1117 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 1032 (1981).

⁴) R. Neidlein und H. Zeiner, Heterocycles **16**, 641 (1981).

⁵) R. Neidlein und H. Zeiner, Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.) **313**, 970 (1980).

⁶) E. Vogel und H. D. Roth, Angew. Chem. **76**, 145 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **3**, 228 (1964).

- 7) *G. Cimino, S. De Stefano und E. Trivellone*, *Experientia* **34**, 1425 (1978).
- 8) *I. Degani und R. Fochi*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1978**, 1133.
- 9) *E. Vogel und W. A. Böll*, *Angew. Chem.* **76**, 784 (1964); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **3**, 642 (1964).
- 10) *W. Schröck*, Dissertation, Univ. Köln, 1967.
- 11) *E. Vogel, W. A. Böll und M. Biskup*, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 1569.
- 12) *E. Vogel*, *Chem. Soc., Spec. Publ. No. 21*, S. 113, und zwar 126ff. (1967).
- 13) *E. Vogel*, *Chimia* **22**, 21 (1968).
- 14) *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, Bd. XIII, S. 176, Thieme, Stuttgart 1962.
- 15) *E. Lohmar*, Dissertation, Univ. Köln 1967.
- 16) *R. Neidlein und H. Zeiner*, *Helv. Chim. Acta*, im Druck.
- 17) *R. Neidlein und H. Zeiner*, *Helv. Chim. Acta*, im Druck.

[309/81]