

Synthesen einiger ungesättigter Carbonsäuren des 1,6-Methano[10]annulens sowie des überbrückten Dicyanpseudophenalen-fulvens

Richard Neidlein* und Hartmut Zeiner¹⁾

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

Eingegangen am 12. Februar 1982

Darstellung, chemische sowie spektroskopische Eigenschaften der substituierten 1,6-Methano[10]annulene **4a,b**, **5a,b**, **6**, **7a,b**, **8a,b** und der überbrückten Ketone **9**, **10** sowie der Dicyanomethylen-Derivate **11**, **12** werden beschrieben.

Syntheses of Some Unsaturated Carboxylic Acids of 1,6-Methano[10]annulene and the Bridged Dicyanopseudophenale-fulvene

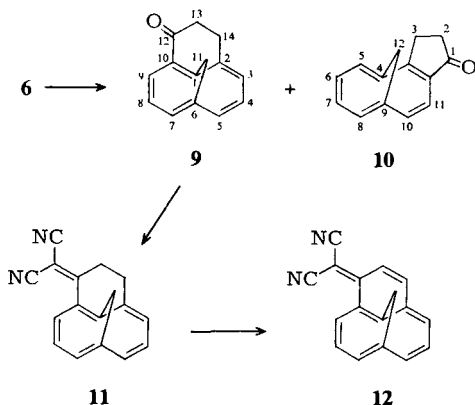
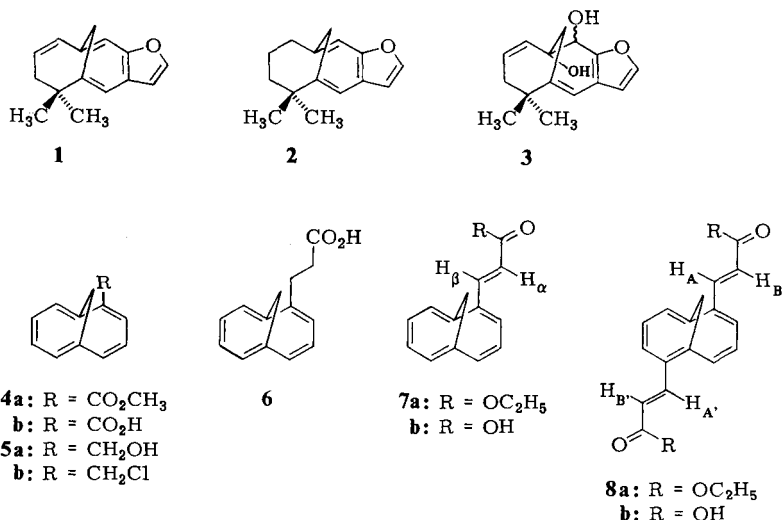
Syntheses, chemical and spectroscopic properties of the substituted 1,6-methano[10]annulenes **4a,b**, **5a,b**, **6**, **7a,b**, **8a,b**, and the bridged ketones **9**, **10** as well as the dicyanomethylene derivatives **11**, **12** are described.

Vor kurzem berichteten wir²⁻⁸⁾ über neue Donor-Akzeptor-substituierte 1,6-Methano[10]-annulene und ihre chemischen sowie physikalisch-chemischen und spektroskopischen Eigenschaften.

Vor einiger Zeit konnten als heterocyclische Naturstoffe⁹⁾ einige 1,6-Methano[10]annulene-Derivate – Spiniferin-1 (**1**), Dihydrospiniferin-1 (**2**), Dihydrospiniferin-1-diol (**3**) neben anderen Inhaltsstoffen aus einem Schwamm des Mittelmeeres – *Pteraplysisilla spinifera* – isoliert und die chemischen Strukturen aufgeklärt werden.

Im Zusammenhang mit synthetischen Untersuchungen zur Darstellung bisher unbekannter heterocyclischer und carbocyclischer Molekülsysteme mit 1,6-Methano[10]annulenen und anderer überbrückter Annulene als partiellen Teilstrukturen, interessierten uns auch die spektroskopischen Eigenschaften der neuen Verbindungsklassen im Hinblick auf mögliche Cycloheptatrien-Norcaradien-Gleichgewichte und ihre Vergleiche mit bekanntem Tatsachenmaterial aus der Benzoaromatenreihe. Im folgenden möchten wir über die Synthesen einiger Carbonsäuren des 1,6-Methano[10]annulens (**6**–**8**) sowie des überbrückten Dicyanpseudophenalen-fulvens (**12**) berichten. Gesättigte und ungesättigte Mono- sowie Dicarbonsäuren des 1,6-Methano[10]annulens bzw. ihre Derivate sollen als Ausgangsverbindungen zur Gewinnung der neuen carbocyclischen und heterocyclischen Molekülsysteme dienen.

Der erste Schritt zur Erweiterung des Annulens-Perimeters um eine C-Einheit bestand in der Synthese des Alkohols **5a**¹⁰⁾, welcher auf verschiedenen Wegen aus **4a** – dem 1,6-Methano[10]annulencarbonsäure-methylester^{11,12)} –, aus **4b**¹³⁾ – der freien Säure¹³⁾ –, aus 1,6-Methano[10]annulen-2-carbaldehyd^{14a,b)} sowie durch Hydroxymethylierung des lithiierten Annulens mit wasserfreiem Paraformaldehyd^{15,16)} in Ausbeuten zwischen 17 und 48% zugänglich war.



Es war von Vorteil, daß außerdem größere Mengen des 1,6-Methano[10]annulene-2-carbaldehyds¹⁴⁾ zu alternativen Synthesen, beispielsweise von **7a,b**, herangezogen werden konnten. Im Rahmen von Untersuchungen über die Synthese des 10,11-Homophenalens¹⁷⁾ wurden die erforderlichen überbrückten Carbonylverbindungen ebenfalls über **5a** dargestellt. Der von *Murata*¹⁷⁾ jedoch nur angedeutete Synthesegang von **6** wurde von uns nach einer Methode von *Hunter und Perry*¹⁸⁾ dahingehend modifiziert, daß die gesamte Reaktion – nur unter Zwischenschaltung einiger kurzer Filtrationsschritte – bis zur Isolierung der gesättigten Monocarbonsäure **6** – als Eintopfreaktion – Umsetzung von **5b** mit Na-Malonester, anschließend Hydrolyse und Decarboxylierung – durchgeführt werden konnte. Die von uns erzielte Ausbeutesteigerung von **6** auf 44% (Lit.: 35%) ist möglicherweise in erster Linie der schonenden Reaktionsführung (Raumtemperatur), insbesondere der Vermeidung drastischer Reaktionsbedingungen beim erforderlichen Decarboxylierungsschritt, zuzuschreiben. Unter

Zuhilfenahme von 18-Krone-6 konnte dieser Reaktionsschritt anstatt bei 170–180°C bereits in siedendem Benzol bei 80°C durchgeführt werden. Die nach der anschließenden Esterhydrolyse resultierende Carbonsäure **6** konnte nach säulenchromatographischer Reinigung über Kieselgel unschwer von Verunreinigungen befreit werden.

Im Rahmen unserer weiteren Untersuchungen wurde 1,6-Methano[10]annulen-2-carbaldehyd¹⁴⁾ nach *Wittig-Horner* mit Natrium-(diethylphosphono)essigsäure-ethylester zum Acrylsäureester **7a** umgesetzt, aus dem durch Hydrolyse die 1,6-Methano[10]annulen-2-acrylsäure (**7b**) zu erhalten war.

1,6-Methano[10]annulen-2,7-dicarbaldehyd^{14a, b, 19)} wurde in analoger Weise mit 2 mol Natrium-(diethylphosphono)essigsäure-ethylester in wasserfreiem 1,2-Dimethoxyethan zum Diester **8a** umgesetzt, welcher nach Hydrolyse in die doppelt ungesättigte Carbonsäure **8b** übergeführt werden konnte.

Alle Bemühungen, die Säuren **7b** sowie **8b** selektiv zu hydrieren, waren unbefriedigend, denn weder die Reduktion mit C₈K in salzsaurem Ethanol oder die katalytische Hydrierung mit Tetramethyldisilazan/Pd/C noch die Reduktion mit Chrom(II)-Verbindungen nach *Hanson*²⁰⁾ führten bisher zum Erfolg. Nach unseren seitherigen Untersuchungen wird dabei stets das 1,6-Methano[10]annulen-Gerüst in Mitleidenschaft gezogen, da nahezu in allen Fällen eine Vielzahl dünn-schichtchromatographisch schlecht getrennter Substanzen nachzuweisen war.

1,6-Methano[10]annulen-2-propionsäure (**6**) konnte in einer Eintopfreaktion nach Überführung mit PCl₅ in das Säurechlorid und nach Zugabe von SnCl₄ unter milden Reaktionsbedingungen cyclisiert werden, wobei die beiden überbrückten Ketone **9** sowie **10** entstanden. Eine Cyclisierung bei höheren Temperaturen muß vermieden werden, da bei entsprechenden Versuchen vermehrt intermolekulare Acylierungsprodukte aufgetreten waren. Die als Gemisch anfallenden überbrückten racemischen Ketone **9** und **10** wurden durch wiederholte Säulenchromatographie aufgetrennt. Im IR-Spektrum zeigt **9** bei 1690 cm⁻¹, **10** bei 1700 cm⁻¹ die charakteristische Carbonylabsorptionsbande. Die von *Murata* und Mitarbb.¹⁷⁾ in einer Kurzmitteilung beschriebenen Verbindungen **6**, **9** und **10** waren nur durch die Schmelzpunkte charakterisiert, so daß diese von uns unabhängig dargestellten Verbindungen eingehenden spektroskopischen Untersuchungen unterzogen wurden.

Sowohl das 6-Ring-Keton **9** als auch das 5-Ring-Keton **10** sind unseres Erachtens geeignete Ausgangsverbindungen zur Darstellung neuer cyclisch-gekreuzt-konjugierter Molekülsysteme aus der Reihe der carbocyclischen und heterocyclischen Fulvalene.

Die Umsetzung von **9** mit Malonodinitril nach *Knoevenagel* führte in 37proz. Ausbeute zur dunkelgelben Dicyanmethylen-Verbindung **11**, die mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyanbenzochinon, besser jedoch mit Triphenylmethylum-tetrafluoroborat zum Dicyanfulven **12** dehydriert werden konnte. Die Dehydrierung mit Triphenylmethylum-tetrafluoroborat erwies sich deshalb der Oxidation mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyanbenzochinon überlegen, da hierbei kaum Verunreinigungen auftraten und sich die chromatographische Aufarbeitung ganz erheblich vereinfachte.

Eine von *Mukherjee* und *Golubovic*²¹⁾ im Fall der Dehydrierung des 1-(Dicyanmethylen)-2,3-dihydrophenalens erfolgreich angewandte basenkatalysierte Luftoxidation versagte in unserem Fall, während andererseits die Dehydrierung von 1-(Dicyanmethylen)-2,3-dihydrophenalen²¹⁾ mit

Hilfe von 2,3-Dichlor-5,6-dicyanbenzochinon oder mit dem Triphenylmethylium-tetrafluoroborat nicht gelang.

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-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 Halogenwerte 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): Kieselgel-Fertigplatten 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.

1,6-Methano[10]annulen-2-carbonsäure-methylester (rac-4a): Eine Lösung von 7.45 g (40.0 mmol) 1,6-Methano[10]annulen-2-carbonsäure (**4b**)^{1,6,13} in 300 ml wasserfreiem Ether wird bei 0°C unter starkem Rühren portionsweise (N₂-Entwicklung!) mit überschüssigem Diazomethan (etherische Lösung) versetzt. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung wird noch 1/2 h gerührt und überschüssiges Diazomethan durch Zutropfen von Eisessig zerstört; man wäscht mit wenig verd. wäßriger NaHCO₃-Lösung, danach mit Wasser und trocknet über MgSO₄. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. filtriert man den gelborangen Rückstand über neutrales Al₂O₃ (Akt.-Stufe III; Säule: 30 cm × 3.5 cm; Laufmittel Benzol) und fraktioniert anschließend i. Hochvak.; Ausb. 7.29 g (91%) gelbes Öl; Sdp. 118–119°C/0.01 Torr. – IR (NaCl): 3050, 3000, 2960, 2850 (CH); 1710 (C=O); 1255 cm⁻¹ (C–O). – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl₄): δ = –0.58 (d, AB-Signal*), 2J = 9.5 Hz, 1 H, CH₂-Brücke), –0.42 (d, AB-Signal*), 2J = 9.5 Hz, 1 H, CH₂-Brücke), 3.88 (s, 3 H, OCH₃), 6.91–8.45 (m, 7 H, Aromaten-H). [$^1\text{H-NMR}$, Lit.¹²): δ = –0.45 (s, 2 H), 3.93 (s, 3 H), 7.3 (mc, 5 H), 8.15 (mc, 2 H).]

C₁₃H₁₂O₂ (200.2) Ber. C 77.98 H 6.04 Gef. C 77.82 H 5.98

*1,6-Methano[10]annulen-2-methanol (rac-5a)*¹⁰

Methode 1 [Reduktion des 1,6-Methano[10]annulen-2-carbonsäure-methylesters (**4a**): Zu einer kräftig gerührten Suspension von 760 mg (20.0 mmol) überschüssigen Lithiumaluminiumhydrids in 40 ml wasserfreiem Ether läßt man bei Raumtemp. und Feuchtigkeitsausschluß 2.88 g

*) Die Mittelsignale fallen bei δ = –0.5 zusammen. Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen in Lit.¹¹) überein.

(14.4 mmol) **4a** in 15 ml wasserfreiem Ether so zutropfen, daß die Reaktion unter Kontrolle gehalten werden kann (Ether siedet schwach). Man erhitzt das sich langsam entfärbende Reaktionsgemisch noch 3 h unter Rückfluß, zersetzt überschüssiges Lithiumaluminiumhydrid vorsichtig bei 0°C mit Eiswasser (N₂-Strom) und hydrolysiert mit 20proz. wäßriger Schwefelsäure. Man ethert noch dreimal aus, wäscht die organische Phase mit gesättigter NaCl-Lösung und trocknet über MgSO₄. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. chromatographiert man den Rückstand über Kieselgel (Säule: 100 cm × 2 cm; Benzol/Essigester = 9:1, v/v) und fängt die letzte, nahezu farblose Fraktion auf (DC-Kontrolle). Nach dem Einengen erhält man ein fahlgelbes Öl, welches leicht kristallisiert; fahlgelbe Nadeln. Ausb. 1.54 g (62%); Schmp. 69°C (Benzol).

Methode 2 [Reduktion der 1,6-Methano[10]annulen-2-carbonsäure (**4b**): Zu einer siedenden Suspension von 1.0 g (26.3 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 40 ml wasserfreiem Ether gibt man langsam unter kräftigem Rühren und Feuchtigkeitsausschluß 5.0 g (25.9 mmol) **4b** in kleinen Portionen, hält noch 4 h am Sieden und arbeitet nach Methode 1 auf. Ausb. 2.27 g (51%); Schmp. 69°C (Benzol).

Methode 3 [Reduktion des 1,6-Methano[10]annulen-2-carbaldehyds^{14a,b}): Man verfährt wie unter Methode 1 beschrieben. Eingesetzt werden 1.7 g (10.0 mmol) 1,6-Methano[10]annulen-2-carbaldehyd^{14a,b} in 15 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran, 380 mg (10.0 mmol) LiAlH₄ in 40 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran; 4 h Erhitzen unter Rückfluß. Ausb. 1.17 g (68%); Schmp. 69°C (Benzol).

Etwas geringere Ausbeuten (62%) erhält man, wenn auf dieselbe Weise mit NaBH₄ in 96proz. Ethanol gearbeitet wird.

Methode 4 [Hydroxymethylierung mit wasserfreiem Paraformaldehyd²²): Unter N₂-Atmosphäre werden bei -60°C 3.32 g (15.0 mmol) 2-Brom-1,6-methano[10]annulen^{14a,b} in 30 ml wasserfreiem Ether vorgelegt und innerhalb von 20 min unter kräftigem Rühren tropfenweise mit 7.3 ml 2.13 N *n*-Butyllithium in Hexan (15.5 mmol *n*-BuLi) versetzt. Man läßt auf -5°C erwärmen, gibt rasch unter entgegenströmendem Stickstoff 4.5 g wasserfreien Paraformaldehyd*) (das entspricht einem 10fachen Überschuß an monomerem Aldehyd = 150 mmol) auf einmal zu, läßt auf Raumtemp. erwärmen und erhitzt anschließend 2 h unter Rückfluß. Nach Abkühlen wird mit 100 ml Wasser hydrolysiert und die wäßrige Phase mehrmals mit wenig Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wäscht man mit gesättigter NaCl-Lösung und trocknet über MgSO₄; zur weiteren Aufarbeitung wird analog Methode 1 verfahren. Ausb.: Stark streuend, 17–48% (439 mg – 1.24 g); Schmp. 69°C (Benzol), fahlgelbe Nadeln.

Ausb., bezogen auf 2-Brom-1,6-methano[10]annulen^{14a,b}: Methode 1: 46%; Methode 2: 42%; Methode 3: 56%; Methode 4: 48% (max.).

IR (NaCl, Film): Wie in Lit.¹⁰. – UV (CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 252 (4.72), 298 nm (3.81). – ¹H-NMR (90 MHz, [D]₆Aceton, TMS): δ = -0.63 (d, AB-Signal, ²J = 9 Hz, 1 H, CH₂-Brücke, durch Fernkopplung dublettiert, ⁴J ≈ 1 Hz), -0.42 (d, AB-Signal, ²J = 9 Hz, 1 H, CH₂-Brücke, durch Fernkopplung triplettiert, ⁴J ≈ 0.7 Hz), 4.81 (d, AB-Signal, ²J = 13.1 Hz, diastereotope CH₂-Gruppe), 4.97 (d, AB-Signal, ²J = 13.1 Hz, 1 H, diastereotope CH₂-Gruppe), 5.44 (s, 1 H, OH), 6.91–7.84 (m, 7 H, Annulen-H). – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃, TMS): δ = -0.57 (d, AB-Signal, ²J = 9.3 Hz, 1 H, CH₂-Brücke, durch Fernkopplung dublettiert, ⁴J ≈ 1 Hz), -0.43 (d, AB-Signal, ²J = 9.3 Hz, 1 H, CH₂-Brücke, durch Fernkopplung triplettiert, ⁴J = 0.8 Hz), 4.73 (d, AB-Signal, ²J = 13 Hz, 1 H, diastereotope CH₂-Gruppe), 4.84 (d, AB-Signal, ²J = 13 Hz, 1 H, diastereotope CH₂-Gruppe), 5.37 (s, 1 H, OH), 6.84–7.73 (m, 7 H, Annulen-H). [¹H-NMR (CDCl₃), Lit.²³): δ = -0.55 (m, 2H), 4.68 (s, 2H), 6.9–7.9 (m, 7H).] – MS (70 eV, 30°C):

*) Der Paraformaldehyd wird 6 h über P₂O₅ bei 40°C/10⁻³ Torr getrocknet.

m/e (%) = 172 (11, M⁺), 155 (39, M - OH), 154 (88, M - H₂O), 153 (63), 152 (20), 142 (23), 141 (100), 129 (21), 178 (43), 115 (40).

C₁₂H₁₂O (172.2) Ber. C 83.68 H 7.03 Gef. C 83.65 H 7.01

1,6-Methano[10]annulen-2-propionsäure (*rac*-6)

a) Reaktion von 1,6-Methano[10]annulen-2-methanol (**5a**) mit SOCl₂ zu 2-(Chlormethyl)-1,6-methano[10]annulen (*rac*-**5b**). (Das zersetzliche Produkt wurde nicht isoliert.): Unter einem schwachen N₂-Strom tropft man bei Raumtemp. zu einer Lösung von 4.2 g (24.4 mmol) **5a** in 100 ml wasserfreiem Benzol 5.8 g (48.8 mmol) in 20 ml wasserfreiem Benzol gelöstes Thionylchlorid (doppelt destilliert über Chinolin und Leinöl) und erwärmt unter kräftigem Rühren auf 80°C. Nach Beendigung der Gasentwicklung erhitzt man noch 1 h unter starkem Rückfluß, läßt abkühlen und versetzt das Reaktionsgemisch mit 1 ml Pyridin. Die dunkelrote Lösung wird im Rotationsverdampfer eingengt und letzte Reste an Thionylchlorid i. Hochvak. (0.01 Torr; Badtemp. 40°C) entfernt. Das verbleibende instabile rotorange Öl, welches weder unzersetzt chromatographiert, noch destilliert werden kann und sich rasch nach Dunkelbraun verfärbt, wird in 20 ml Benzol/Ethanol (1:1, v/v; wasserfrei) gelöst (N₂-Atmosphäre) und umgehend wie unter b) weiterverarbeitet (Ausb. „quantitativ“, 4.65 g).

b) Eintopfverfahren¹⁸⁾ (Malonestersynthese): Unter einem schwachen N₂-Strom bereitet man bei 65°C aus 690 mg (30 mmol) Natrium in 60 ml wasserfreiem Ethanol eine Natriumethylat-Lösung, tropft 4.80 g (30.0 mmol) Malonsäure-diethylester dazu und läßt die Lösung des entstandenen Natrium-malonesters nach 30 min. Nachrühren auf Raumtemp. abkühlen. Zu dieser Lösung tropft man bei Raumtemp. die unter a) hergestellte Lösung des 2-(Chlormethyl)-1,6-methano[10]annulens (**5b**) und rührt das rostrote, von ausfallendem NaCl getrübe Reaktionsgemisch 14 h lang. Nach Zugabe von 100 ml gesättigter NaCl-Lösung/Ether (1:1) ethert man noch dreimal aus und trocknet über MgSO₄. Nach Abdampfen des Lösungsmittels chromatographiert man über Kieselgel (Säule 130 cm × 3.5 cm) mit CCl₄/Aceton (8:2, v/v) als Laufmittel. Die erste gelborange Zone wird eluiert (gute Trennung von wenig überschüssigem unsubstituiertem Malonsäure-diethylester, DC-Kontrolle), eingengt und das verbleibende gelborange Öl in 250 ml Benzol gelöst. Dazu gibt man 6.45 g (24.4 mmol) 18-Krone-6 und tropft bei 4°C unter kräftigem Rühren (N₂-Atmosphäre) 25.2 ml einer 1 N ethanolischen KOH (25.2 mmol KOH) zu. Nach Verdünnen der Reaktionslösung mit 150 ml Benzol rührt man 14 h (über Nacht) bei Raumtemp. und anschließend 10 h in der Siedehitze, wobei das im Anfang vorhandene und während der Reaktion entstehende Ethanol azeotrop abdestilliert wird (Wasserabscheider; ca. 300 ml Destillat ablassen und ebensoviel wasserfreies Benzol zugeben). Nach dem Abkühlen versetzt man das Reaktionsgemisch mit 20 ml 2 N HCl sowie mit 100 ml gesättigter KCl-Lösung. Die benzolische Phase wäscht man zweimal mit insgesamt 250 ml gesättigter KCl-Lösung (dies dient zur Entfernung eines Großteils des „beladenen“ Kronenethers; Aufarbeitung der Waschlösung s. unter c)). Danach trocknet man über MgSO₄, engt im Rotationsverdampfer ein und digeriert den verbleibenden Rückstand, der neben dem gewünschten 1,6-Methano[10]annulen-2-propionsäure-ethyl-ester noch beträchtliche Mengen an Kronenether enthalten kann, unter kräftigem Rühren mit 500 ml *n*-Pentan (ggf. etwas Benzol zusetzen). Anschließend saugt man vom Kronenether ab und filtriert über neutrales Al₂O₃ (Akt.-Stufe III, Säule: 25 cm × 3.5 cm, *n*-Pentan), wobei letzte Reste an Kronenether abgetrennt werden. Das Eluat wird vom Lösungsmittel befreit; der verbleibende Rückstand wird in 100 ml 50proz. wäßrigem Ethanol gelöst, unter Rühren mit 40 ml 1 N ethanolischer KOH versetzt (40 mmol KOH) und 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit wenig Ether überschichtet und unter Kühlung vorsichtig mit 2 N HCl angesäuert (pH 1). Man sättigt die wäßrige Phase mit NaCl, ethert dreimal aus und trocknet über MgSO₄. Nach dem Einengen filtriert man anschließend über Kieselgel (Säule: 35 cm × 3.5 cm), eluiert zuerst mit

CCl_4 /Essigester (9:1, v/v, 500 ml) eine geringe Menge an weniger polaren Verunreinigungen, anschließend mit CCl_4 /Essigester (3:2, v/v) den gelborangen Hauptteil (Carbonsäure). Der orangefarbene Nachlauf wird verworfen. Abdampfen des Lösungsmittels ergibt einen gelben Kristallbrei, der aus wäßrigem Ethanol umkristallisiert wird. Ausb. 2.3 g (44%) (Lit.¹⁷) 35%), hellgelbe Nadeln; Schmp. 76–77 °C (Lit.¹⁷) 76–77 °C).

IR (KBr): 3100–2500 (OH); 3040, 2950, 2935 (CH); 1690 (CO); 1450, 1430, 1410 (CH, OH); 1290, 1250 (CO); 1215 (CH_2); 960, 940 (OH); 820, 760, 750 cm^{-1} (CH, CC). – UV (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 256 (4.69), 310 (3.83), 350 nm (3.22, sh). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3 , TMS): δ = –0.62 (d, AB-Signal, 2J = 9.5 Hz, 1H, CH_2 -Brücke), –0.40 (d, AB-Signal, 2J = 9.5 Hz, 1H, CH_2 -Brücke), 2.93 (t, 3J = 6.8 Hz, 2H, H_β); 3.53 (t, 3J = 6.8 Hz, 2H, H_α) (in anderen Lösungsmitteln oder bei anderer Konzentration absorbieren H_α und H_β mitunter in zwei zueinander symmetrischen Multipletts!), 6.96–7.68 (s, 7H, Aromaten-H), 10.85 (s, 1H, CO_2H). – MS (100 eV, 40 °C): m/e (%) = 214 (5, M^+), 167 (66), 165 (91), 152 (52), 141 (47), 57 (100, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}^+$).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (214.1) Ber. C 78.48 H 6.59 Gef. C 78.41 H 6.53

c) Rückgewinnung und Reinigung von 18-Krone-6: Das unter b) angefallene KCl-gesättigte Washwasser wird im Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingedampft und der verbleibende Rückstand in einer Soxhlet-Apparatur mit Dichlormethan extrahiert. Man trocknet die Extrakte über MgSO_4 und engt i. Vak. bis zur Trockne ein. Der verbleibende rohe Kronenether (der noch etwas KCl enthalten kann) wird anschließend sublimiert (130–140 °C/0.05 Torr) oder gemäß Lit.¹⁶) über einen Acetonitril-Komplex gereinigt. Auf diese Weise können bis zu 80% des Kronenethers wieder zurückgewonnen werden.

1,6-Methano[10]annulen-2-acrylsäure-ethylester (rac-7a): Unter einem schwachen N_2 -Strom tropft man bei Raumtemp. innerhalb von 10 min eine Lösung von 224 mg (1.0 mmol) (Diethylphosphono)essigsäure-ethylester in 10 ml wasserfreiem 1,2-Dimethoxyethan zu einer Suspension von 30 mg NaH (80proz. Dispersion in Mineralöl; 1 mmol NaH) in 5 ml wasserfreiem 1,2-Dimethoxyethan [NaH sollte zuvor einige Male mit *n*-Hexan gewaschen werden]. Nach Beendigung der H_2 -Entwicklung und Aufklaren der Lösung wird noch 20 min nachgerührt, anschließend innerhalb von 15 min bei Raumtemp. eine Lösung von 170 mg (1.0 mmol) 1,6-Methano[10]annulen-2-carbaldehyd^{14a, b}) in 30 ml wasserfreiem 1,2-Dimethoxyethan zugetropft. Die sich allmählich hellgelb färbende Lösung wird noch 1 h gerührt, mit 20 ml Wasser versetzt und zweimal mit 20 ml Ether ausgeschüttelt. Nach Trocknen der vereinigten Etherextrakte über MgSO_4 und Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wird der gelbe Rückstand säulenchromatographisch über Kieselgel (Säule: 60 cm \times 1.5 cm; CH_2Cl_2) gereinigt; gelbe Kristalle (Benzol). Ausb. 202 mg (84%); Schmp. 166–167 °C. – IR (KBr): 3040, 2980, 2950 (CH); 1710 (C=O); 1615 (C=C); 1450, 1365, 1305, 1285, 1250, 1175 (C–O–C); 1040, 980, 860, 815, 760, 705 cm^{-1} . – UV (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 226 (4.10), 266 (4.25), 276 (4.23, sh), 353 nm (3.83). – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , TMS): δ = –0.50 (d, AB-Signal, 2J = 9 Hz, 1H, CH_2 -Brücke), –0.28 (d, AB-Signal, 2J = 9 Hz, 1H, CH_2 -Brücke), 1.37 (t, J = 7 Hz, 3H, CH_2CH_3), 4.27 (q, J = 7 Hz, 2H, CH_2CH_3), 6.56 (d, AB-Signal, 3J = 16 Hz, 1H, H_α), 6.80–7.75 (m, 7H, Aromaten-H), 8.12 (d, AB-Signal, 3J = 16 Hz, 1H, H_β). – MS (100 eV, 40 °C): m/e (%) = 240 (26, M^+), 211 (52, $\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5$), 194 (42, $\text{M} - \text{H} - \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$), 167 (99, $\text{M} - \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$), 166 (98), 165 (99), 152 (100), 141 (99), 115 (99).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (240.3) Ber. C 79.97 H 6.71 Gef. C 79.89 H 6.67

1,6-Methano[10]annulen-2-acrylsäure (rac-7b): 200 mg (0.83 mmol) **7a** in 30 ml 60proz. Ethanol werden mit 70 mg (1.25 mmol) Kaliumhydroxid versetzt. Man rührt das Reaktionsgemisch 2 h bei 60 °C und anschließend 3 h bei Raumtemp. Nach Entfernen eines Großteils des Lösungsmittels überschiebt man das Reaktionsgemisch mit wenig Ether und säuert mit 1 N HCl vorsich-

tig an (pH 1). Die etherische Phase wird noch zweimal mit Wasser neutral gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Umkristallisation des verbliebenen Rückstands aus Ether erhält man die Säure in gelben Kristallen. Ausb. 139 mg (79%). Schmp. 159–160°C (Ether). – IR (KBr): 3050–2400 (OH, breit); 3040, 2960 (CH); 1675 (C=O); 1610 (C=C); 1425, 1325, 1285, 1220; 985, 945 (OH); 870, 815, 760, 700, 630, 620 cm^{-1} . – UV (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 222 (4.11), 272 (4.43), 349 nm (4.07). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3 , TMS): δ = -0.35 (d, AB-Signal, J = 9.2 Hz, 1H, CH_2 -Brücke), -0.14 (d, AB-Signal, J = 9.2 Hz, 1H, CH_2 -Brücke), 6.59 (d, AB-Signal, J = 15.8 Hz, 1H, H_α), 6.97–7.77 (m, 7H, Aromaten-H), 8.22 (d, AB-Signal, J = 15.8 Hz, 1H, H_β), 10.7 (breites, schwaches Signal, 1H, CO_2H). – MS (100 eV, 80°C): m/e (%) = 212 (61, M^+), 194 (35, $\text{M} - 18$), 168 (41), 167 (100, $\text{M} - \text{H} - \text{CO}_2$), 166 (98), 152 (99), 141 (36), 115 (51).

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (212.3) Ber. C 79.22 H 5.70 Gef. C 79.21 H 5.69

1,6-Methano[10]annulen-2,7-diacrylsäure-diethylester (rac-8a): Unter einem schwachen N_2 -Strom tropft man bei Raumtemp. innerhalb von 20 min eine Lösung von 1344 mg (6.0 mmol) (Diethylphosphono)essigsäure-ethylester in 20 ml wasserfreiem 1,2-Dimethoxyethan zu einer Suspension von 180 mg NaH (80proz. Dispersion in Mineralöl; 6 mmol NaH) in 15 ml wasserfreiem 1,2-Dimethoxyethan. (Das NaH sollte zuvor einige Male mit *n*-Hexan gewaschen werden.) Nach Beendigung der H_2 -Entwicklung und Aufklaren der Lösung wird 30 min nachgerührt und anschließend innerhalb von 30 min bei Raumtemp. eine Lösung von 595 mg (3.0 mmol) 1,6-Methano[10]annulen-2,7-dicarbaldehyd^{14a,b} in 30 ml wasserfreiem 1,2-Dimethoxyethan zugetropft. Die sich allmählich gelborange färbende Lösung wird noch 1 h gerührt, mit 50 ml Wasser versetzt und dreimal mit je 100 ml Ether ausgeschüttelt. Nach Trocknen der vereinigten Etherextrakte über MgSO_4 und Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wird der orangerote, ölige Rückstand säulenchromatographisch über Kieselgel (Benzol/Aceton = 8:2, v/v) gereinigt; gelborange Kristalle (Benzol). Ausb. 873 mg (86%). Schmp. 132–134°C (Benzol). – IR (KBr): 3040, 2990, 2960 (CH); 1710 (C=O); 1620 (C=C); 1370, 1285, 1265, 1180, 1165 (C–O–C); 1040, 980, 860, 760 cm^{-1} (CC, CH). – UV (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 239 (3.62), 262 (3.99), 286 (4.02), 388 nm (3.78). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3 , TMS): δ = -0.07 (s, 2H, CH_2 -Brücke), 1.35 (t, J = 7.1 Hz, 6H, CH_2CH_3), 4.28 (q, J = 7.1 Hz, 4H, CH_2CH_3), 6.53 (d, AB-Signal, 3J = 15.7 Hz, 2H, H_B und H_B'), 7.06–7.77 (m, 6H, Aromaten-H), 8.10 (d, AB-Signal, 3J = 15.7 Hz, 2H, H_A und H_A'). – MS (100 eV, 80°C): m/e (%) = 338 (3, M^+), 198 (67), 183 (12), 169 (68), 142 (22), 141 (100), 139 (35), 119 (61), 117 (63), 115 (65).

$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (338.4) Ber. C 74.53 H 6.55 Gef. C 74.41 H 6.51

1,6-Methano[10]annulen-2,7-diacrylsäure (rac-8b): Eine Lösung von 856 mg (2.52 mmol) **8a** in 80 ml Ethanol wird mit einer Lösung von 425 mg (7.58 mmol) Kaliumhydroxid in 20 ml Wasser versetzt. Es wird 2 h bei 70°C, anschließend 12 h bei Raumtemp. gerührt, die wäßrige Phase wird zweimal mit 50 ml Ether ausgeschüttelt, danach mit 1 N HCl bis pH 1 angesäuert und mit NaCl gesättigt. Der gelblich-weiße Niederschlag wird dreimal mit 100 ml Ether ausgeschüttelt. Trocknen der etherischen Extrakte über MgSO_4 , Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. und Umkristallisieren des gelbbraunen Rückstands aus Methanol ergibt gelbe Kristalle. Ausb. 477 mg (67%). Schmp. 250°C (Ethanol). – IR (KBr): 3050–2400 (OH); 1680 (C=O); 1610 (C=C); 1425, 1320, 1285, 1260, 1220 (C–O, C–O–H); 980, 865 (O–H); 785, 755 cm^{-1} . – UV (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 232 (3.44), 258 (3.73), 286 (3.75); 386 nm (3.61). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, TMS): δ = 0.19 (s, 2H, CH_2 -Brücke), 6.56 (d, AB-Signal, 3J = 15.70 Hz, 2H, H_B und H_B'), 7.23 („t“, J = 9.4 Hz, 2H, 4-H, 9-H, $J_{3,4}(J_{8,9}) \approx J_{4,5}(J_{9,10}) = 9.4$ Hz), 7.77 („t“, J = 9.4 Hz, 4H, 3-, 8-, 5-, 10-H: zwei sich zu einem Triplett überlagernde Dubletts), 8.00 (d, AB-Signal, 3J = 15.70 Hz, 2H, H_A und H_A'), 10.6 (s, sehr breit, CO_2H). – MS (100 eV, 350°C): m/e (%) = 282 (44, M^+),

264 (6, M - H₂O), 246 (4, M - 2 H₂O), 238 (13, M - CO₂), 237 (57), 220 (22), 219 (65), 218 (38), 201 (25), 193 (25, M - 2 CO₂ - H), 192 (39), 191 (68), 190 (69), 189 (68), 178 (44), 165 (71), 152 (55), 95 (66), 44 (100, CO₂).

C₁₇H₁₄O₄ (282.3) Ber. C 72.33 H 5.00 Gef. C 72.27 H 4.96

1,6-Methano-2,10-propan[1,3]diyl[10]annulen-12-on (rac-9) und 2,3-Dihydro-4,9-methano-1H-cyclopentacyclodecen-1-on (rac-10): Eine Lösung von 2.29 g (10.69 mmol) **6** in 30 ml wasserfreiem Benzol tropft man unter Wasserkühlung und Feuchtigkeitsausschluß zu einer Suspension von 2.23 g (10.71 mmol) PCl₅ in 20 ml wasserfreiem Benzol. Unter schwachem N₂-Strom rührt man 2 h bei 40 °C, anschließend 1 h in der Siedehitze und entfernt das Lösungsmittel sowie entstandenes POCl₃ bei 50 °C i. Wasserstrahlvak. bzw. bei 35 °C i. Hochvak. (0.01 Torr; 30 min). Das verbleibende gelborange Öl wird in 30 ml wasserfreiem 1,2-Dichlorethan gelöst und unter Feuchtigkeitsausschluß bei 0 °C zu einer Lösung von 3.34 g (1.51 ml; 12.84 mmol) Zinn(IV)-chlorid in 20 ml wasserfreiem 1,2-Dichlorethan (während 20 min) getropft. Man hält noch 1/2 h bei 0 °C, läßt langsam auf Raumtemp. erwärmen und rührt 14 h nach. Zur Hydrolyse gießt man das Reaktionsgemisch unter Rühren auf 200 ml verd. Salzsäure/Eis. Die wäßrige Phase wird zweimal mit 1,2-Dichlorethan extrahiert, die vereinigten Extrakte mit Wasser, verd. NaHCO₃-Lösung und wieder mit Wasser gewaschen. Die über MgSO₄sicc. getrocknete gelborange Lösung filtriert man zur Abtrennung polarer Produkte über neutrales Al₂O₃ (Akt.-Stufe III; Säule: 15 cm × 2 cm) und engt i. Vak. bis zur Trockene ein.

Eine Trennung von Haupt- und Nebenprodukten ist wegen der dicht beieinanderliegenden Zonen sowohl auf Kieselgel als auch auf Al₂O₃ selbst bei Verwendung einer ganzen Reihe unterschiedlicher Elutionsgemische ziemlich mühsam. Zur groben Abtrennung der beiden Hauptprodukte unterzieht man das Reaktionsgemisch einer säulenchromatographischen Vortrennung über Kieselgel (Säule: 130 cm × 3.5 cm) mit Benzol/Essigester (9:1; v/v) als Laufmittel. Man verwirft die erste fahlgelbe Fraktion und eluiert nacheinander die dicht beieinander liegenden (jedoch dünn-schichtchromatographisch - Kieselgel, Benzol/Essigester (9:1) - gut zu erkennenden) gelben Zonen der beiden Cyclisierungsprodukte. Dabei liefert die erste Fraktion nach Entfernen des Elutionsmittels ein dunkelgelbes, allmählich kristallisierendes Öl, die zweite Fraktion eine hellgelbe viskose Flüssigkeit, die beide IR-spektroskopisch voneinander unterschieden werden können: ersteres - das „6-Ring-Keton“ **9** - weist bei 1690 cm⁻¹ (Film), letzteres - das „5-Ring-Keton“ **10** - bei 1700 cm⁻¹ (Film) eine Carbonylabsorption auf; der gelbe hochviskose Nachlauf wird verworfen.

Zur weiteren Reinigung chromatographiert man die beiden Produkte jeweils über eine Kieselgelsäule (100 cm × 2 cm) mit CCl₄/Essigester (9:1, v/v) oder CH₂Cl₂ als Laufmittel. Auf diese Weise erhält man im ersten Fall ein gelbes, rasch kristallisierendes Öl; Umkristallisation aus wasserfreiem Ethanol ergibt 483 mg (23%) *rac-9* in gelben Kristallen vom Schmp. 83 °C (Lit.¹⁷) 82–83 °C). Im zweiten Fall erhält man - ebenfalls aus wasserfreiem Ethanol - 650 mg (31%) *rac-10* in gelben Kristallen vom Schmp. 110–111 °C (Lit.¹⁷) 111 °C).

Die - vor allem in Lösung - (luft)empfindlichen, allmählich nachdunkelnden Substanzen sollten unter N₂ gehandhabt und im Kühlschrank aufbewahrt werden!

1) „6-Ring-Keton“ **9**: IR (Schmelze/NaCl): 3080, 2990, 2890 (CH); 1690 (CO); 1580, 1500, 1460, 1430 (C=C); 1350, 1330, 1285, 1260, 1240 (CH); 1180, 1160, 1130, 1080, 1020, 960, 890, 820, 780, 755, 720 cm⁻¹ (CC, CH). - UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 208 (4.05), 260 (3.89), 282 (3.88), 340 nm (3.35). - ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = -0.30 (d, AB-Signal, ²J = 9.0 Hz, 1H, H_a, CH₂-Brücke); -0.17 (d, AB-Signal, ²J = 9.0 Hz, durch Fernkopplung dublettiert, ⁴J = 1.4 Hz, 1H, H_b, CH₂-Brücke), 3.04 (mc, 4H; ABCD-System, aliph. H), 7.04–8.0 (m, 6 Aromaten-H). - MS (100 eV, 45 °C): m/e (%) = 196 (83, M⁺), 181 (33, M - 15), 168 (19,

M - CO), 167 (41, M - H - CO), 165 (36); 154 (75, M - C₂H₂O); 153 (100), 152 (56), 139 (20), 82 (25).

C₁₄H₁₂O (196.3) Ber. C 85.68 H 6.17 Gef. C 85.51 H 6.10

2) „5-Ring-Keton“ **10**: IR (KBr): 2950, 2930, 2860 (CH); 1690 (CO); 1575, 1530, 1450 (C=C); 1420, 1405, 1370, 1340, 1290, 1255, 1240 (CH); 1155, 1110, 1020, 995, 980, 920, 835, 775, 735, 680 cm⁻¹ (CC, CH). - IR (Schmelze/NaCl): 3080, 2990, 2900, 1710 (CO); 1590, 1540, 1460, 1425 (C=C); 1410, 1380, 1340, 1320, 1290, 1250, 1240 (CH); 1150, 1100, 1020, 990, 905, 825, 760, 710 cm⁻¹. - UV (CH₃CN): 210 (3.84), 274 (4.70), 308 (3.88), 398 nm (2.62). - ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 0.46 (d, J = 9.4 Hz, AB-Signal, 1 H, H_a, CH₂-Brücke), 0.24 (d, J = 9.4 Hz, AB-Signal, 1 H, H_s, CH₂-Brücke), -0.11 (m_{AB}), 3.19 (mc, 4H, ABCD-System, aliph. H), 6.89 - 7.59 (m, 6H, Annulen-H). - MS (100 eV, 50°C): m/e (%) = 196 (71, M⁺), 168 (23, M⁺ - CO), 167 (47, M - H - CO), 165 (38), 154 (100, M - C₂H₂O), 153 (93), 152 (62), 141 (11, M - C₃H₃O), 140 (17), 139 (30, 154 - CH₃), 82 (33).

C₁₄H₁₂O (196.3) Ber. C 85.68 H 6.17 Gef. C 85.42 H 6.09

(1,6-Methano-2,10-propan[1,3]diyl[10]annulen-12-yliden)malonodinitril (*rac*-**11**): Eine Lösung von 170 mg (0.87 mmol) frisch gereinigtem **9** in 10 ml wasserfreiem Benzol wird unter N₂-Atmosphäre mit 2 Tropfen Eisessig sowie 1 Tropfen Piperidin versetzt. Innerhalb von 10 min tropft man dazu 57 mg (0.87 mmol) Malonodinitril in 2 ml wasserfreiem Benzol, rührt kurz bei Raumtemp. nach und hält das Reaktionsgemisch anschließend 4 h am Sieden (Wasserabscheider; es wird mehrmals wenig Lösungsmittel abgelassen und durch neues ersetzt). Nach Abkühlen wäscht man die benzolische Phase zweimal mit gesättigter NaCl-Lösung und trocknet über MgSO₄. Zur Reinigung chromatographiert man das nach dem Einengen i. Vak. erhaltene orangefarbene Öl über Kieselgel (Säule: 60 cm × 1.5 cm) mit CH₂Cl₂ als Laufmittel. Die erste intensiv gelbe Zone wird aufgefangen, das Eluat im Rotationsverdampfer eingengt und der dunkelgelbe Festkörper aus wasserfreiem Ethanol umkristallisiert; gelbe Kristalle. Ausb. 78 mg (37%). Schmp. 112°C. - IR (KBr): 3040, 2960, 2925, 2860 (CH); 2210 (CN); 1605, 1540 (C=C); 1435, 1375, 1345, 1250, 1070, 1030, 975, 785, 765 cm⁻¹. - UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 249 (3.98), 276 (3.78, sh), 317 (3.63), 412 nm (3.44). - ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃, TMS): δ = -0.29 (d, AB-Signal, ²J = 9.6 Hz, 1H, CH₂-Brücke, durch Fernkopplung dd, ⁴J ≈ 1 Hz), -0.10 (d, AB-Signal, ²J = 9.6 Hz, 1H, CH₂-Brücke), 3.30 (mc, 4H, ABCD-System, 13-H, 14-H); 7.10 - 8.01 (m, 5H, 3-, 4-, 5-, 7-, 8-H), 8.42 (mc, 1H, 9-H). - MS (100 eV, 80°C): m/e (%) = 244 (78, M⁺), 229 (96, M - 15), 218 (9, M - CN), 217 (21, M - HCN), 210 (36, M - H - HCN), 179 (55), 165 (54), 149 (82), 57 (68).

C₁₇H₁₂N₂ (244.3) Ber. C 83.58 H 4.95 N 11.47 Gef. C 83.42 H 4.98 N 11.32

(1,6-Methano-2,10-[1]propen[1,3]diyl[10]annulen-12-yliden)malonodinitril (*rac*-**12**)

Methode 1: Dehydrierung von **11** mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinon (DDQ): Eine Lösung von 78 mg (0.32 mmol) **11** und 109 mg (0.48 mmol) DDQ in 15 ml wasserfreiem Dioxan wird mit 1 Tropfen Eisessig versetzt (N₂-Atmosphäre). Man erhitzt unter schwachem Rückfluß, läßt abkühlen und filtriert von ausgefallenem Hydrochinon ab. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird der Rückstand auf einer Kieselgelplatte (PSC-Kieselgel Merck) mit CCl₄/Essigester (9:1, v/v) entwickelt. Von den vier auszumachenden Zonen in den Farben intensiv gelb (Ausgangsprodukt), lila (2 kaum voneinander getrennte Zonen) und burgunderrot-rotviolett werden die mittleren Fraktionen 2 und 3 verworfen und Fraktion 4 nach Extraktion mit CH₂Cl₂ noch einmal auf Kieselgel (PSC-Kieselgel Merck) mit CH₂Cl₂ entwickelt. Die einheitliche Fraktion wird mit CH₂Cl₂ im Soxhlet extrahiert und der burgunderrote Extrakt eingengt. Die öligen Rückstände der ersten und letzten Fraktion werden im Gefrierfach (-20°C) zur Kristallisation gebracht. Ausb. Fraktion 1: 28 mg (36%) **11**; Fraktion 4: 15 mg (20%) **12**, bez. auf Gesamtansatz, bzw. 40% **12**, bez. auf umgesetztes **11**.

Methode 2: Dehydrierung von **11** mit Triphenylmethylum-tetrafluorborat: Eine Lösung von 61 mg (0.25 mmol) **11** in 10 ml wasserfreiem Acetonitril wird mit 83 mg (0.25 mmol) Triphenylmethylum-tetrafluorborat versetzt (N_2 -Atmosphäre) und 3 h unter Rückfluß erhitzt. Die burderröte Lösung wird nach dem Abkühlen zweimal mit halbesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über $MgSO_4$ sicc. getrocknet. Man engt i. Vak. ein und entwickelt den Rückstand, der kaum Verunreinigungen enthält, auf einer Kieselgelplatte (PSC-Kieselgel Merck) mit wasserfreiem CH_2Cl_2 . Die rotviolette Zone wird abgehoben, mit wasserfreiem CH_2Cl_2 im Soxhlet extrahiert und eingengt; aus wenig CH_2Cl_2/CCl_4 (2:1, v/v) dunkelrote Kriställchen. Ausb. 29 mg (48%). Schmp. 128°C. – IR (KBr): 2204 ($C\equiv N$), 1595 cm^{-1} ($C=C$). – UV (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 240 (4.40, sh), 271 (4.25, sh), 296 (4.16, sh), 319 (4.01), 470 (3.99), 510 nm (3.89, sh). – 1H -NMR (90 MHz, $CDCl_3$, TMS): δ = 0.42 (d, AB-Signal, 2J = 9.4 Hz, 1H, CH_2 -Brücke), 1.00 (d, AB-Signal, 2J = 9.4 Hz, 1H, CH_2 -Brücke), 6.80 (d, AB-Signal, 3J = 9.2 Hz, 1H, 13-H); 6.90–7.34 (m, 3-, 4-, 5-, 7-, 8-H), 7.27 (d, AB-Signal, 3J = 9.2 Hz, 1H, 14-H), 8.23 (d, 3J = 9.5 Hz, 9-H). – MS (100 eV, 120°C): m/e (%) = 242 (M^+ , 100), 227 (8, M – 15), 216 (12, M – CN), 215 (62, M – HCN), 179 (23), 165 (61), 93 (53).

$C_{17}H_{10}N_2$ Ber. 242.0842 Gef. 242.0844 (MS)

- 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); dort weitere Literatur.
- 3) R. Neidlein und H. Zeiner, Angew. Chem. **93**, 1117 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 1032 (1981); dort weitere Literatur.
- 4) R. Neidlein und H. Zeiner, Heterocycles **16**, 641 (1981).
- 5) R. Neidlein und H. Zeiner, Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.) **313**, 970 (1980).
- 6) R. Neidlein und H. Zeiner, Chem. Ber. **115**, 1409 (1982).
- 7) R. Neidlein und H. Zeiner, Helv. Chim. Acta **65**, 1285 (1982).
- 8) R. Neidlein und H. Zeiner, Helv. Chim. Acta, i. Druck.
- 9) G. Cimino, S. De Stefano und E. Trivellone, Experientia **34**, 1425 (1978).
- 10) W. M. Jones, A. R. Labar, U. H. Brinker und P. H. Gebert, J. Am. Chem. Soc. **99**, 6379 (1977).
- 11) W. Schröck, Dissertation, Univ. Köln 1967.
- 12) U. Kuffner und K. Schlögl, Monatsh. Chem. **103**, 1320 (1972).
- 13) E. Vogel und W. A. Böll, Angew. Chem. **76**, 784 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **3**, 642 (1964).
- 14) ^{14a)} R. Neidlein und H. Zeiner, Helv. Chim. Acta, i. Druck; dort weitere Literatur. – ^{14b)} R. Neidlein und H. Zeiner, Helv. Chim. Acta, i. Druck.
- 15) Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. 13/1, S. 175, Thieme, Stuttgart 1970.
- 16) A. Schaap, L. Brandsma und J. F. Preus, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **84**, 1200 (1965).
- 17) K. Nakasuji, M. Katada und I. Murata, Tetrahedron Lett. **1978**, 2515.
- 18) D. A. Hunter und R. A. Perry, Synthesis **1977**, 37.
- 19) R. Neidlein und H. Zeiner, Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.) **315**, 90 (1982); dort weitere Literatur.
- 20) J. R. Hanson, Synthesis **1974**, 1; dort weitere Literatur.
- 21) T. K. Mukherjee und A. Golubovic, J. Org. Chem. **30**, 3166 (1965).
- 22) G. W. Gökel, J. Org. Chem. **39**, 2445 (1974).

[41/82]