

Reduktive Kupplungsreaktionen von Ketonen aus der Reihe des 1-Indanons, 1-Tetralons und 9-Fluorenon; konformative Effekte in der Reihe der Indanylidenindane und Tetralinylidentetraline¹⁾

Peter Lemmen^a und Dieter Lenoir^{*b}

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

Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg^b, Organische Chemie,
Ammerländer Heerstr. 67 – 99, D-2900 Oldenburg

Eingegangen am 2. September 1983

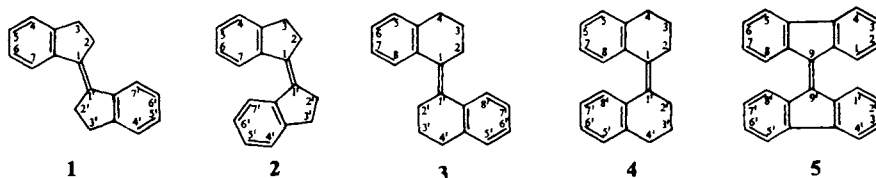
Die Ketone 1-Indanon (**6a**) und seine Derivate **6b**, **c** und **e** lassen sich durch niedrigwertiges Titan-salz (TiCl_4/Zn in THF) zu den entsprechenden Olefinen kuppeln (**1a/2a** 92:8, **1b/2b** 88:12, **1c**, **e**). Die analoge Kupplung von 1-Tetralon (**12a**) ergibt die Olefine **3a** und **4a** (ca. 7:3); aus **12b** entsteht **3b**. Die entsprechende Kupplung der Fluorenone **13** gelingt auch zum an C-1 bzw. C-8 unsubstituierten **5b**. – Die bevorzugten Konformationen der Olefine **1–5** werden mittels Kraftfeld-Rechnungen (Allinger's MMPI) diskutiert; sie erweisen sich, durch die Torsion und out-of-plane-Deformation der zentralen Doppelbindung verursacht, als chiral. Die Konformationen der Olefine **2b** und **3b** sind aufgrund der ¹H-NMR-Spektren stabil, in allen anderen Fällen erfolgt bei Raumtemperatur leichte Racemisierung. Für **3a**, **b** und **12c** wird unter den möglichen Konformationen ausschließlich die „twist-boat“-Form als stabil gefunden. Der Einfluß von Methyl- bzw. *tert*-Butylgruppen an C-1 und C-8 auf die Geometrien der Fluorenylidenfluorene **5c**, **d** und **e** wird berechnet.

Reductive Coupling Reactions of Ketones of the Type of 1-Indanone, 1-Tetralone, and 9-Fluorenone; Conformational Effects in the Series of Indanylidenindanes and Tetralinylidenetralins¹⁾

The ketones 1-indanone (**6a**) and its derivatives **6b**, **c** and **e** are coupled by low-valent titanium salts (TiCl_4/Zn in THF) to form the corresponding olefins (**1a/2a** 92:8, **1b/2b** 88:12, **1c**, **e**). Reductive coupling of 1-tetralone (**12a**) yields the olefins **3a** and **4a** (ca. 7:3); from **12b** only **3b** is isolated. The analogous coupling of the fluorenone **13** can also be achieved with **13b**, which is not substituted at C-1 and C-8. – The preferred conformations of olefins **1–5** are discussed using force-field calculations (Allinger's MMPI); as a result of torsion and out-of-plane deformations of the central double bond these systems are found to be chiral. According to the ¹H NMR spectra olefins **2b** and **3b** have a stable configuration, in all other cases fast racemization is observed at room temperature. For olefins **3a**, **b** and **12c** a "twist-boat" structure is calculated as the only stable form among the possible conformations. The influence of methyl and *tert*-butyl groups at C-1 and C-8 on the geometries of fluorenylidenefluorenes **5c**, **d**, and **e** is investigated.

Die Chemie sterisch gehinderter Olefine²⁾ ist in letzter Zeit von verschiedenen Arbeitsgruppen untersucht worden³⁾. Uns interessieren vor allem strukturelle Aspekte wie

die Torsion und die out-of-plane-Deformationen der Doppelbindung. Bei den durch Methylgruppen substituierten Derivaten der 1-(1-Indanylyden)indane **1** und **2** sowie bei den hierzu homologen 1-(1-Tetralinylyden)tetralinen **3** und **4** ist eine Variation dieser Effekte zu erwarten.



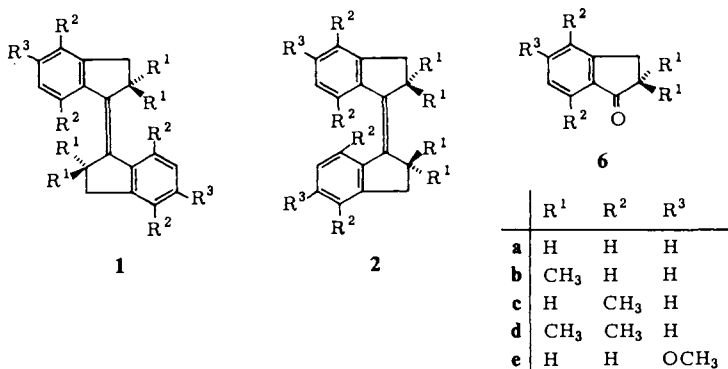
Bei 9-(9-Fluorenylyden)fluoren (**5**) und seinen Derivaten ist eine starke Torsion um die zentrale Doppelbindung beobachtet worden⁴⁾. Die Kraftfeldrechnung sagt für diese stark gespannte Doppelbindung Bindungslänge und Torsionswinkel überraschend gut voraus⁵⁾.

Wir untersuchen derzeit das photochemische Verhalten der Isomeren **1** und **2**⁶⁾ sowie die chiroptischen Eigenschaften chiraler Stilben-Chromophore vom Typ **1**⁷⁾. Im folgenden seien unsere Bemühungen zur Synthese der Methyl-substituierten Derivate der Olefine **1**–**5** beschrieben. Der unterschiedliche Methylierungsgrad läßt unterschiedliche konformationelle Eigenschaften erwarten. Sie sollten sich in den spektroskopischen Eigenschaften äußern. Es wird untersucht, ob Kraftfeldrechnungen dieses Verhalten verständlich machen.

Synthesen

I. 1-(1-Indanylyden)indane

Wir fanden kürzlich in der reduktiven Kupplungsreaktion von Ketonen mittels niedrigwertiger Titanverbindungen⁸⁾, angewandt auf 1-Indanon und seine Derivate, eine brauchbare Synthese für die entsprechenden 1-(1-Indanylyden)indane⁹⁾. Die Synthese und die Eigenschaften der *E*-Olefine **1a** und **b** wurde beschrieben⁹⁾. Uns gelang jetzt auch die Synthese des Olefins **1c** sowie die Isolierung der *Z*-Olefine **2a**⁶⁾ und **2b**. Die hochsubstituierten Olefine **1d** und **2d** ließen sich nicht herstellen (s. unten). Das

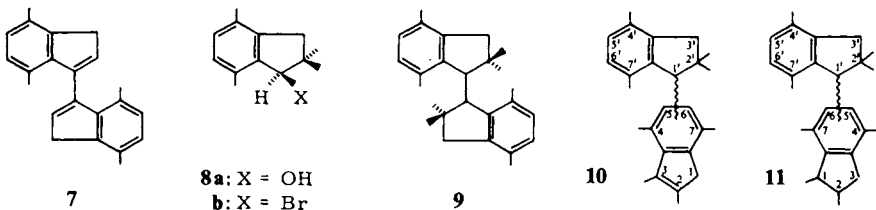


5,5'-Dimethoxyderivat **1e** des 1-(1-Indanylidene)indans konnte ebenfalls aus dem entsprechenden Keton **6e** hergestellt und charakterisiert werden. Die Methoxygruppe wird durch Titansalz nicht angegriffen.

Bei der Umsetzung der Ketone **6a** und **b** erhält man *E-Z*-Gemische der entsprechenden Olefine; die *E*-konfigurierten Isomeren überwiegen. Aus **6a** entstehen **1a** und **2a** im Verhältnis 92:8⁶⁾, aus **6b** **1b** und **2b** im Verhältnis 88:12 (gaschromatographisch ermittelt). Durch (HPLC-)Chromatographie an Kieselgel kann man die *Z*-Olefine **2a** und **b** als polarere Komponenten der Mischungen isolieren. Durch ihre UV- (s. Tab. 1) sowie ihre ¹H-NMR-Spektren lassen sich die Isomeren eindeutig unterscheiden.

Die Umsetzung des Ketons **6c** mit dem Ti-Reagenz führt ausschließlich zum *E*-Olefin **1c**, das man durch Kristallisation des Rohproduktes aus Ethanol mit 90% Ausbeute erhält. Das *Z*-Isomere **2c** läßt sich bei dieser Aufarbeitungsmethode nicht nachweisen. Bei der Chromatographie des Rohproduktes an Kieselgelplatten ist von uns früher als Hauptprodukt das entsprechende Biinden-Derivat **7** isoliert worden⁹⁾. Wahrscheinlich entsteht **7** aus dem primär gebildeten Olefin **1c** durch Dehydrierung. Der Kohlenwasserstoff **7** wurde nach unserer Veröffentlichung von einer anderen Arbeitsgruppe auf andere Weise synthetisiert¹⁰⁾. Er stellt infolge der Torsion um die zentrale Bindung ein chirales Butadien-Derivat dar und läßt sich in seine Enantiomeren trennen¹¹⁾.

Versuche zur Synthese der permethylierten Olefine 1d und 2d: Diese Olefine lassen sich nicht durch reduktive Kupplung aus dem Keton **6d** herstellen. Wir haben daher nach einer anderen Synthesemethode für diese stark gespannte Verbindung gesucht. Da in der Literatur Kupplungsreaktionen von Benzylbromiden mit Cu-Bronze beschrieben wurden¹²⁾ (Ullmann-Bedingungen¹³⁾), haben wir 1-Brom-2,2,4,7-tetramethylindan (**8b**) mit Kupferbronze behandelt, wobei ein komplexes Reaktionsgemisch erhalten wird. Durch HPLC-Trennung und anschließende Kristallisation aus Ethanol isoliert man ca. 30% eines einheitlichen unpolaren Produktes, dessen spektroskopische Daten mit der Konstitution von 2,2,4,7-Tetramethyl-1-(2,2,4,7-tetramethyl-1-indanyl)indan (**9**) übereinstimmen. Offensichtlich entsteht nur eines der beiden möglichen Isomeren. Alle Versuche, diese Verbindung zum Olefin **1d** bzw. **2d** zu dehydrieren, waren erfolglos. – Das Bromid **8b** wird aus dem Alkohol **8a** durch Behandlung mit PBr₃ erhalten, **8a** entsteht aus Keton **6d** durch Reduktion mit LiAlH₄.



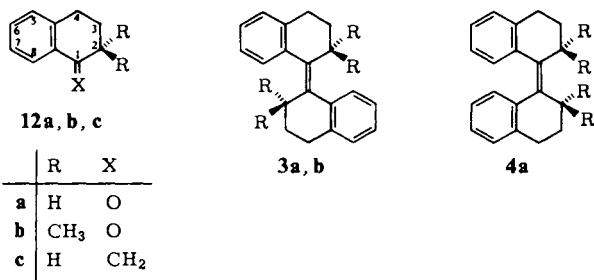
Neben **9** isoliert man zu ca. 20% eine weitere, etwas polarere Komponente. Aufgrund des Molekülpeaks von 344 im Massenspektrum lag die Vermutung nahe, daß es sich um eines der gesuchten Olefine **1d** bzw. **2d** handeln würde. Eine eingehende Analyse des ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrums schließt diese Strukturen jedoch aus. Dagegen kommt dieser Verbindung die Konstitution eines 2,3,4,7-Tetramethyl-5- oder

-6-(2,2,4,7-tetramethyl-1-indanyl)indens (**10**) zu. Alle Signale im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum lassen sich im Sinne dieser Struktur zuordnen. Das Produkt nimmt bei der katalytischen Hydrierung 1 mol Wasserstoff auf. Das ^1H -NMR-Spektrum des Hydrierungsproduktes **11** stützt den Strukturvorschlag **10**:

Die im Spektrum von **10** den vinylständigen Methylgruppen an C-2 und C-3 zugeordneten Singulets sind im Spektrum von **11** zu Dubletts aufgespalten und zu höherem Feld verschoben. Beim Dihydroprodukt **11** handelt es sich laut ^{13}C -NMR-Spektrum um ein Diastereomergemisch. Das ist bei der Hydrierung von **10** auch zu erwarten, weil der Wasserstoff mit etwa gleicher Wahrscheinlichkeit an jede der beiden Seiten der Δ^2 -Doppelbindung addiert werden kann. Das Produkt **10** dürfte aus dem Bromid **8b** durch Friedel-Crafts-Alkylierung mit einem zweiten Molekül **8b** mit anschließender HBr-Eliminierung unter Wagner-Meerwein-Umlagerung einer Methylgruppe gebildet werden. Da es sich bei **8b** um ein aktiviertes aromatisches System handelt, dürfte die schwach Lewis-saure Eigenschaft der Cu-Bronze zur Alkylierung ausreichen.

II. 1-(1-Tetralinyliden)tetraline

Die beiden Tetralone **12a** und **b** setzen sich mit dem $\text{TiCl}_4/\text{Zn}/\text{THF}$ -System zu den entsprechenden Olefinen um. Aus **12a** erhält man die *E/Z*-Isomeren **3a** und **4a** im Verhältnis von ca. 7:3. Das *E*-Isomere **3a** kann durch Chromatographie an Kieselgel als weniger polare Komponente rein erhalten werden. Durch fraktionierende Kristallisation aus *n*-Hexan/Methanol kann die Isomerenmischung ebenfalls getrennt werden, wobei auch das reine *Z*-Isomere **4a** erhalten wird.



Dem zum größeren Anteil gebildeten Produkt ordnen wir die *E*-Struktur **3a** zu. Dieser Vorschlag wird durch folgende Befunde erhärtet:

1. die größere Polarität des *Z*-Isomeren **4a**,
2. die bei **4a** beobachtete (bei **3a** sehr viel schwächere) IR-Bande bei 1600 cm^{-1} ,
3. die im ^1H -NMR-Spektrum von **4a** für zwei aromatische H-Atome beobachtete Hochfeldverschiebung zu Werten < 7 ppm: Im *Z*-Isomeren liegen 7- und 8-H bzw. 7'- und 8'-H im Anisotropiekegel des jeweils anderen aromatischen Ringes. Beim *E*-Isomeren ist diese Hochfeldverschiebung nicht zu erwarten und wird auch nicht beobachtet.

2,2-Dimethyl-1-tetralon (**12b**) setzt sich mit TiCl_4/Zn um, man isoliert mit ca. 60% ausschließlich das *E*-Isomere **3b**. Die spektroskopischen Daten (^1H -, ^{13}C -NMR, MS) stimmen mit der Struktur **3b** überein. Die konformativen Eigenschaften dieses gespannten Systems werden zur Zeit eingehend untersucht¹¹⁾.

UV-Spektren

In Tab. 1 sind die Hauptbanden der UV-Spektren der Indanylidendane **1a–c,e**, **2b** sowie die der Tetralinylidentetraline **3a,b** und **4a** zusammengefaßt. Die Konfiguration der Doppelbindung sowie Substitutionsmuster (Methyl-Substitution) äußern sich in charakteristischer Weise auf die Lage und die Intensität der Banden des jeweiligen Stilben-Chromophors. Eine detaillierte Interpretation der Ergebnisse soll durch eine weitergehende Untersuchung⁶⁾ ermöglicht werden.

Tab. 1. UV-Spektren^{a)} der Verbindungen **1a–c,e**, **2b**, **3a,b** und **4a**

| Verbindung | λ_{\max} [nm] (ϵ) |
|------------|---|
| 1a | 338 (29 200), 322 (31 100) 246 (9 000), 238 (12 900) 309 (18 100), 290 (13 900) 231 (12 300) |
| 1b | 326 (20 500) 258 (2 600), 247 (7 000) 240 (8 000) |
| 1c | 307 (37 800) 236 (23 300) |
| 1e | 351 (25 800), 334 (25 400) 227 (7 250) |
| 2b | 324 (11 470), 308 (11 470) 260 (20 600), 228 (11 200) |
| 3a | 285 (13 640) |
| 3b | 310 (3 190) 222 (19 500) |
| 4a | 295 (2 060) 231 (2 800) |

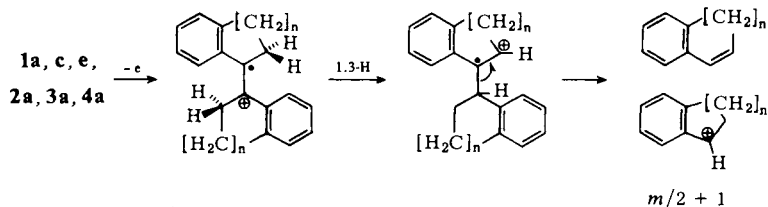
^{a)} Ca. 10^{-5} M in Ethanol, mit ca. 20% CH_2Cl_2 -Zusatz.

Massenspektren

An den Massenspektren der Verbindungen **1–4** sind im allgemeinen keine ungewöhnlichen Merkmale zu erkennen (s. exp. Teil); bei den substituierten Verbindungen

Tab. 2. Ausgewählte Peaks in den Massenspektren der Verbindungen **1a–c,e**, **2a,b**, **3a,b** und **4a** (siehe Text). In Klammern Angabe der rel. Intensität

| | M^+ | $M/2 + 1$ | | M^+ | $M/2 + 1$ |
|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 1a | 233 (62) | 117 (100) | 2a | 232 (91) | 117 (100) |
| b | 288 (95) | 0 | b | 288 (100) | 145 (20) |
| c | 288 (59) | 145 (100) | 3a | 260 (100) | 131 (20) |
| e | 292 (100) | 147 (23) | b | 316 (100) | 0 |
| | | | 4a | 260 (100) | 131 (18) |

Schema 1. Massenspektrometrische Fragmentierung der Verbindungen **1a,c,e**, **2a**, **3a** und **4a**

erfolgt die sukzessive Aspaltung der Methylgruppen. Bemerkenswert ist das Auftreten eines mehr oder weniger intensiven $M/2 + 1$ -Peaks (s. Tab. 2). Er wird vorwiegend dann gefunden, wenn sich keine Methylgruppen an C-2 befinden und legt den in Schema 1 skizzierten Fragmentierungsmechanismus unter 1,3-H Verschiebung nahe.

Konformative Effekte in der Reihe der 1-(1-Indanyliden)indane sowie der 1-(1-Tetralinyliden)-tetraline

1-(1-Indanyliden)indane: Die bevorzugte Konformation der Indanylidenindane **1a** bis **d** und **2a – d** wurde von uns mittels des Kraftfeldprogramms MMPI von Allinger¹⁴⁾ berechnet⁹⁾; die zentrale Doppelbindung ist in diesen Systemen signifikant tordiert und out-of-plane deformiert⁹⁾. Die stabilste Form dieser Verbindungen muß daher chiral sein. Die Art der Substitution an C-2 und C-7 bestimmt die Barriere der zum Enantiomeren führenden Konformationsumwandlung. Ob eine solche stattfindet, sollte aus den ¹H-NMR-Spektren ersichtlich sein: Die Substituenten an C-2 (ebenso die an C-3) sind chemisch nicht äquivalent. Sie werden es aber im Zeitmittel, falls die enantiomeren Konformationen sich hinreichend schnell ineinander umwandeln. Im Fall der an C-2 unsubstituierten Verbindungen **1a, c, e** und **2a** ist daher bei niedriger Barriere ein AA'BB'-Signal, bei hoher Barriere dagegen ein ABCD-Signal zu erwarten.

Im Fall der an C-2 methylsubstituierten Verbindungen **1b** und **2b** dagegen ist die Unterscheidung direkt zu treffen. Bei niedriger Barriere ist ein Singulett, bei hoher Barriere sind zwei Singulets für die geminalen 2-CH₃-Gruppen zu erwarten.

Die von uns erzielbare Auflösung der ¹H-NMR-Spektren erlaubt im Falle der an C-2 unsubstituierten Verbindungen **1a, c, e** und **2a** diese Unterscheidung zwischen AA'BB'- und ABCD-Signal nicht.

Eine klare Aussage ist jedoch bei den an C-2 methylsubstituierten Verbindungen möglich. Die *E*-Verbindung **1b** zeigt für 2-CH₃ und 3-H jeweils Singulets: die enantiomeren Konformationen racemisieren rasch. Dagegen zeigt ihr *Z*-Isomeres **2b** zwei Singulets für die 2-CH₃-Gruppen und ein AB-Signal für die benachbarten 3-H. Das chirale *Z*-Stilben-Derivat **2b** racemisiert unter diesen Bedingungen nicht.

Der Unterschied im Verhalten von **2b** zu *Z*-Stilben besteht wohl im wesentlichen darin, daß die Fünfringe in **2b** eine bei den Stilbenen mögliche Rotation der Phenylringe gegen die zentrale Doppelbindung verhindern.

Ein anderer denkbarer Racemisierungsmechanismus könnte den Winkel zwischen zentraler Doppelbindung und den Phenylringen so vergrößern, daß diese aneinander vorbei passieren könnten. Ein solches „Aufbiegen“ würde Substituenten an C-2 einander nähern und sollte daher durch diese erschwert werden. Möglicherweise sind also die Methylgruppen an C-2 für die konfigurative Stabilität von **2b** notwendig. Das nicht eindeutige Ergebnis des NMR-Experiments an **2a** erlaubt darüber jedoch keine Aussage.

1-(1-Tetralinyliden)tetraline: Bei den nächst höheren Homologen, den 1-(1-Tetralinyliden)tetralinen, sind prinzipiell ähnliche Verhältnisse zu erwarten. Allerdings läßt die Erweiterung des Ringes zwei wesentliche Änderungen erwarten: Einerseits sollte die sterische Hinderung zwischen den Substituenten an C-2 und dem Aromaten der anderen Molekülhälften zunehmen. Andererseits sollte das zusätzliche sp³-C-Atom eine größere konformationelle Flexibilität möglich machen.

Um diese Einflüsse besser zu verstehen, wurden **3a**, **b** und 1-Methylentetralin (**12c**) mittels des Kraftfeldprogramms MMPI berechnet. Eine Zusammenfassung einiger die Struktur beschreibender Parameter findet sich in Tab. 3.

Tab. 3. Ausgewählte Parameter der berechneten^{a)} Strukturen von 1-Methylentetralin (**12c**), **3a** und **b**

| | | 12c | 3a | 3b |
|---|--------|------------|--------------------|--------------------|
| Cyclohexen-Konformation (Torsionswinkel 1-2-3-4) | [Grad] | 48 | 32 | 33 |
| Torsion der zentralen Doppelbindung gegen den Aromaten (Torsionswinkel 8-8a-1-1') | [Grad] | 28 | 54 | 58 |
| Torsion der zentralen Doppelbindung (Torsionswinkel 8a-1-1'-8a') | [Grad] | - | 180 | 153 |
| Deformation des Aromaten (Torsionswinkel 1-8a-4a-4) | [Grad] | 0 | 3 | 4 |
| v. d. Waals-Wechselwirkung | [Å] | - | 3.10 ^{b)} | 3.15 ^{c)} |

a) Berechnet mittels MMPI¹⁴⁾. - b) Abstand C-8...C-2'. - c) Abstand C-8...2'-CH₃.

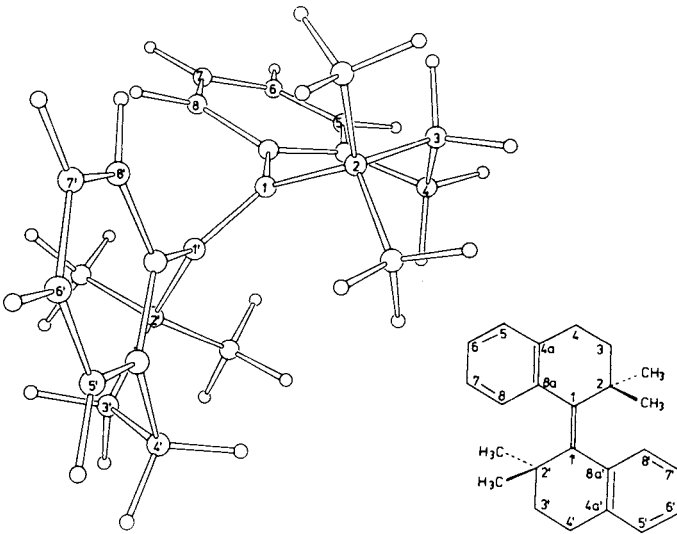


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung der berechneten Struktur von (*E*)-1-(2,2-Dimethyl-1-tetralinylidene)-2,2-dimethyltetralin (**3b**) zur Verdeutlichung der „twist-boat“-Konformation und der Deformation der zentralen Doppelbindung

Die Cyclohexanringe liegen in einer „twist-boat“-Konformation vor. Bei der Röntgenstrukturanalyse des strukturell verwandten 1,2,3,4,1',2',3',4'-Octahydro-4,4'-biphenanthrenyliden findet man eine ähnliche Konformation des Cyclohexenringes¹⁵⁾. Für eine Sesselform wird kein Energieminimum gefunden. Die Stabilität dieser „twist-boat“-Konformation wird, unabhängig von der van-der-Waals-Wechselwirkung der beiden Molekülhälften, schon durch die Ringspannung im Cyclohexan mit zusätzlicher

exocyclischer Doppelbindung bewirkt, wie Rechnungen an 1-Methyltetralin (**12c**) zeigen.

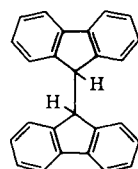
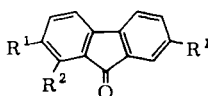
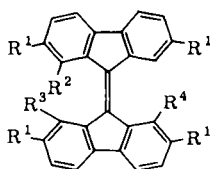
In dieser „twist-boat“-Konformation ist die zentrale Doppelbindung (bzw. die exocyclische Doppelbindung in 1-Methyltetralin) aus der Ebene des Aromaten gedreht. Diese Torsion ist in der unsubstituierten Verbindung **3a** ausreichend, um ohne wesentliche weitere Torsion der zentralen Doppelbindung die beiden Molekülhälften voneinander zu entfernen. Im Falle der Tetramethylverbindung **3b** ist dazu eine zusätzliche Torsion um die zentrale Doppelbindung erforderlich. In Abb. 1 wird die berechnete Geometrie des Olefins **3b** angegeben.

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **3a** und **4a** beobachtet man für die 2- und 4-H Triplets. Sie erscheinen in beiden Fällen beim Entkoppeln mit der Frequenz des 3-H-Signals als Singulets. Die größere Flexibilität erlaubt trotz gegenüber **1a** und **2a** stärkerer sterischer Hinderung auch hier eine schnelle Racemisierung.

Dagegen findet man im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3b** Signale zweier chemisch unterschiedlicher Methylgruppen an C-2. Die enantiomeren Konformationen racemisieren nicht schnell. Eine Trennung in die Enantiomeren erscheint möglich¹¹. Es sei erwähnt, daß bei allen bisher untersuchten chiralen Octamethylcycloalkylidencycloalkanen eine schnelle Racemisierung beobachtet wird; das Signal für die acht Methylgruppen zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum keine Aufspaltung bis -100°C ³.

III. 9-(9-Fluorenyliden)fluorene

9-Fluorenon (**13a**) setzt sich mit niedrigwertigem Titansalz in siedendem THF reduktiv um^{8,9}); man isoliert 9,9'-Bifluoren (**5a**) mit 90% Ausbeute. Führt man diese Reaktion in siedendem Dioxan durch, so isoliert man fast ausschließlich 9-(9-Fluorenyl)fluoren (**14**); wahrscheinlich wird unter diesen Bedingungen die zentrale Doppelbindung durch die niedrigwertige Titanverbindung weiter hydriert. Ähnliches Reaktionsverhalten ist wiederholt beobachtet worden¹⁶. Die zentrale Doppelbindung in **5a** wird schon durch Lithiumaluminiumhydrid in Ether hydriert¹⁷.



| | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ |
|-----------|------------------|----------------------------------|-----------------|----------------------------------|
| 5a | H | H | H | H |
| b | OCH ₃ | H | H | H |
| c | H | CH ₃ | H | CH ₃ (<i>trans</i>) |
| d | H | CH ₃ | CH ₃ | H (<i>cis</i>) |
| e | H | C(CH ₃) ₃ | H | C(CH ₃) ₃ |

| | R ¹ | R ² |
|------------|------------------|----------------------------------|
| 13a | H | H |
| b | OCH ₃ | H |
| c | H | CH ₃ |
| e | H | C(CH ₃) ₃ |

Verbindungen mit Substituenten, die auf die Geometrie des 9-(9-Fluorenyliden)fluoren-Gerüsts keinen wesentlichen Einfluß haben, lassen sich durch reduktive Kupplung aus dem entsprechenden Fluorenon-Derivat herstellen. 2,7-Dimethoxy-9-fluorenon

(13b) setzt sich daher zum entsprechenden Olefin 5b um¹⁸⁾. Die Substitution soll den bisher nicht gelungenen Chiralitätsnachweis des tordierten Olefins mit C₂-Symmetrie möglich machen¹¹⁾. Dagegen läßt sich das 1-substituierte Fluoren 13c mit dem Titan-Reagenz nicht zu dem entsprechenden Olefin 5c kuppeln. (*E*)-1-Methyl-9-(1-methyl-9-fluorenyliden)fluoren (5c) läßt sich vom Keton ausgehend nur über 5 Stufen herstellen¹⁹⁾. Da genaue Angaben zu dieser Verbindung fehlen, werden diese im experimentellen Teil beschrieben.

Die *tert*-Butylverbindung 5e soll in analoger Weise aus dem Keton 13e hergestellt werden¹⁸⁾.

Kraftfeld-Rechnungen von 9-(9-Fluorenyliden)fluorenen (5)

Die MMPI-Rechnung sagt für das unsubstituierte 9-(9-Fluorenyliden)fluoren (5a) eine Geometrie voraus, die hinreichend gut mit den experimentellen Daten der Röntgenstruktur übereinstimmt^{5,9)}. Substituenten an C-1 und C-8 bzw. C-1' und C-8' sollten zu einer größeren Beeinflussung der sterischen Spannung führen, und wir haben daher den Einfluß einer Methyl- und einer *tert*-Butylgruppe an diesen Positionen berechnet²⁰⁾.

Im folgenden wird untersucht, wie sich der Einfluß einer Methyl- und einer *tert*-Butylgruppe an C-1 und C-8' auf die Geometrie des 9-(9-Fluorenyliden)fluoren-Gerüsts auswirkt (Verbindungen 5c und e).

Die berechneten Strukturen lassen sich durch folgende Merkmale beschreiben: die Fluoreneinheiten der Moleküle sind, jeweils für sich genommen, fast eben. Die größte Abweichung von dieser Ebene findet sich jeweils an C-1. Die Fluoreneinheit ist in sich etwas tordiert. Als Maß dafür wird der Winkel der Bindung C-2 – C-3 gegen C-7 – C-6 angegeben (Tab. 4). Die Entfernung der Substituenten an C-1 und C-8' voneinander wird im wesentlichen durch zwei Deformationen bewirkt: 1. Torsion um die zentrale Doppelbindung, 2. Abbiegen der zentralen Doppelbindung aus der Ebene der Fluoreneinheiten. Als Maß wird die out-of-plane-Deformation angegeben.

Tab. 4. Mit dem Kraftfeld von Allinger¹⁴⁾ berechnete Strukturparameter und Spannungsenergien^{a)} der Verbindungen 5a, c, d²⁰⁾ und e

| | | 5a | 5c | 5d | 5e |
|---|------------|------|------|------|------|
| Torsion der Fluoreneinheiten ^{b)} | [Grad] | 6.1 | 6.5 | 7.6 | 3.4 |
| C = C-Bindungslänge der zentralen Doppelbindung | [Å] | 1.37 | 1.37 | 1.37 | 1.38 |
| Torsion ^{c)} | [Grad] | 37.4 | 45.3 | 45.1 | 54.7 |
| out-of-plane-Deformation ^{c)} | [Grad] | 0.1 | 19.2 | 10.3 | 39.2 |
| Spannungsenergie ^{a)} | [kcal/Mol] | 52.7 | 57.2 | 58.3 | 83.8 |

a) Spannungsenergien sind lediglich Rechengrößen innerhalb des Programms, sie sind jedoch für eine Trendanalyse erster Näherung nützlich. – b) Winkel zwischen den Bindungen C-2 – C-3 und C-6 – C-7. – c) Die Angabe der Torsions- und out-of-plane-Winkel folgt der Definition von Ermer²³⁾.

Es fällt auf, daß bei der sonst weniger stark deformierten Methylverbindung die Torsion der einzelnen Fluoreneinheiten stärker ist als bei der *tert*-Butylverbindung. Ver-

mutlich wird diese Torsion durch die Rückstellkraft der beiden beschriebenen Hauptdeformationen bewirkt. Da diese Rückstellkraft bei Torsionen vom Torsionswinkel abhängt, kann eine kleine Vergrößerung einer ohnehin schon starken Torsion weniger Energie erfordern als eine entsprechend große Torsion eines fast ungestörten Molekülteils.

Im Falle der *trans*-Di-*tert*-butylverbindung nähern sich die *tert*-Butylgruppen einander. Die am engsten benachbarten Methylgruppen sind 4.2 Å voneinander entfernt. Das ist nicht wesentlich weiter als der van-der-Waals-Abstand. Eine *cis*-Stellung sollte daher nicht möglich sein. In Tab. 4 sind die Ergebnisse der Rechnungen zusammengefaßt.

Wir danken den Herren Dipl.-Chem. H. Parscht, F. Prechtl und W. Starflinger für ihre experimentelle Mitarbeit. Herrn Prof. I. Ugi sei für sein förderndes Interesse gedankt. Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt (II-C2-Ug1/20, D.L.). Herrn Dr. B. Meyer sei für seine Diskussionsbemerkungen gedankt.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Büchi Mod. 510, Werte nicht korrigiert. – IR-Spektren: Perkin Elmer, Modell 177 (als Film oder in KBr). – ¹H-NMR-Spektren: 60 MHz: Jeol JNM-PMX 60, 200 MHz: Brucker WP 200. – ¹³C-Spektren: Jeol JNM-FX 60. – UV-Spektren: Perkin-Elmer, HITACHI 200. – Massenspektren: Varian CH 5, Direkteinlaß, 70 eV, in Klammern Angabe der relativen Intensität. – Präparative HPLC: PREPLC System 500 A, Fa. Waters, Königstein.

Allgemeine Vorschrift für die Kupplung der verschiedenen Ketone: Zu 150 ml absol. THF tropft man mit einer Tropfpipette unter Eiskühlung die entsprechende Menge destilliertes TiCl₄ in N₂-Atmosphäre. Der Zinkstaub wird in kleinen Anteilen zugesetzt und die Mischung 10 min gerührt. Darauf wird das Keton, gelöst in 20 ml THF, zugegeben und die Mischung während der angegebenen Zeit unter Rühren und Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 100 ml 10proz. K₂CO₃-Lösung zugegeben, das Produkt wird dann viermal mit je 50 ml Ether bzw. *n*-Pentan extrahiert. Die vereinigte organische Phase wird dreimal mit 60 ml Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und eingedampft.

(*E*)-1-(4,7-Dimethyl-1-indanylidene)-4,7-dimethylindan (**1c**): Zu 43 mmol Ti^{II}-Reagenz⁸⁾ gibt man 4.3 g (27 mmol) 4,7-Dimethyl-1-indanon (**6c**) und läßt 18 h unter Rühren und Rückfluß kochen. Nach Aufarbeitung (s. o.) erhält man 3.7 g (95%) Rohprodukt. Umkristallisation aus Methanol liefert farblose Nadeln vom Schmp. 190–190.5°C. – IR (KBr): 3010, 1950–1820, 1590, 1480, 1425, 790, 750 cm⁻¹. – ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 2.25, 2.33 (2 s; 2 × 6H, CH₃), 2.65, 2.74 (unaufgelöstes AA'BB'- oder ABCD-Signal; 8H, 2-, 3-H), AB-Signal (δ_A = 7.01, δ_B = 7.02, *J* = 8.5 Hz; 4H, 5-, 6-H). – MS: *m/e* = 288 (59%, M⁺), 273 (23, M – 15) 258 (20, 273 – 15), 243 (13, 258 – 15), 228 (3, 243 – 15), 145 (100, M/2 + 1), 129 (11).

C₂₂H₂₄ (288.4) Ber. C 91.61 H 8.39 Gef. C 91.78 H 8.47

(*E*)-5-Methoxy-1-(5-methoxy-1-indanylidene)indan (**1e**): Zu einer Suspension von Titanreagenz, hergestellt aus 0.96 ml TiCl₄ und 1.2 g Zinkstaub, gibt man 0.90 g (30 mmol) 5-Methoxy-1-indanon (**6e**) und läßt 20 h unter Rückfluß kochen. Das Produkt wird nach der Aufarbeitung (s. o.) mit Ether extrahiert, wobei 0.40 g (53%) Rohprodukt anfallen. Kristallisation aus Aceton liefert gelbe Kristalle vom Schmp. 199–201°C. – ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 3.11 (br. s; 8H, 2- und 3-H), 3.83 (s; 6H, OCH₃), 6.81 (dd, *J*_{6,7} = 8.5, *J*_{6,4} = 2.3 Hz; 2H, 6-H),

6.87 (d, $J_{4,6} = 2.3$ Hz; 2H, 4-H), 7.50 (d, $J_{7,6} = 8.5$ Hz; 2H, 7-H). – MS (70 eV): $m/e = 292$ (100%, M^+), 277 (38, $M - 15$), 261 ($M - OCH_3$), 147 (23).

$C_{20}H_{20}O_2$ (292.4) Ber. C 82.16 H 6.89 Gef. C 81.69 H 6.95

(*Z*)-1-(2,2-Dimethyl-1-indanylidene)-2,2-dimethylindan (**2b**); 2,2-Dimethyl-1-indanon (**6b**): 5.0 g (37 mmol) 1-Indanon werden nach der allgemeinen Methode in Gegenwart von Kalium-*tert*-butylat (aus 4.0 g Kalium in 100 ml *tert*-Butylalkohol) mit 17.8 g Methyljodid in 200 ml Ether methyliert. Das Produkt wird i. Vak. destilliert, Sdp. 78 °C/10 Torr. Man erhält 4.6 g (76%) eines gelben Produktes vom Schmp. 40–42 °C. – IR: 1700 cm^{-1} . – 1H -NMR: $\delta = 1.20$ (s; 6H, 2- CH_3), 3.04 (s; 2H, 3-H), 7.25–7.8 (m; 4H, Aromaten-H).

Das Keton wird nach der angegebenen Methode⁹⁾ mit Titansalz umgesetzt. Laut GC erhält man eine Mischung von *E*- und *Z*-Isomeren **1b/2b** im Verhältnis 88:12. Die Mischung wird durch präparative HPLC getrennt. Die Eigenschaften des *E*-Isomeren stimmen mit den beschriebenen⁹⁾ überein. Aus einer an *Z*-Isomeren angereicherten Fraktion kristallisiert **2b** aus Methanol, Schmp. 178–180 °C. – UV: siehe Tab. 1. – 1H -NMR: 0.99 (s; 6H, 2- CH_3), 1.29 (s; 6H, 2- CH_3), AB-Signal ($\delta_A = 2.75$, $\delta_B = 2.82$, $J = 15$ Hz; 4H, 3-H), 6.51 (d, $J = 7.9$ Hz; 2H, 7-H), 6.90 (dd, $J_{5,6} = J_{6,7} = 7.8$ Hz, 2H, 6-H), 7.10 (dd, $J_{4,5} = J_{5,6} = 7.3$ Hz; 2H, 5-H), 7.22 (d, $J = 7.0$ Hz; 2H, 4-H). – MS: $m/e = 288$ (M^+ , 100%), 273 (25), 245 (75), 230 (92), 205 (45), 145 (22), 143 (18), 129 (50), 120 (40). – Die Substanz zersetzt sich selbst unter Kühlung relativ schnell (Analytische HPLC).

2,2,4,7-Tetramethyl-1-indanol (**8a**): 8.7 g (46 mmol) **6d** werden mit 0.6 g $LiAlH_4$ in 50 ml Ether reduziert. Man erhält 7.8 g (90%) farblosen Feststoff vom Schmp. 99 °C (Ethanol). – IR (KBr): 3255 (OH), 1505, 1065, 1010, 819 cm^{-1} . – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 0.90$ (s; 3H, 2- CH_3), 1.10 (s; 3H, 2- CH_3), 1.85 (s; 1H, OH); 2.10 und 2.25 (2 s; je 3H, 4- und 7- CH_3), 2.50 (AB-Signal, teilweise verdeckt, 3-H), 4.20 (s; 1H, 1-H), 6.70 (s; 2H, 5- und 6-H). – MS: $m/e = 190$ (60%, M^+), 189 (21), 175 (100), 72 (26), 157 (62).

$C_{13}H_{18}O$ (190.3) Ber. C 82.06 H 9.53 Gef. C 81.37 H 9.59

1-Brom-2,2,4,7-tetramethylindan (**8b**): 7.3 g (38 mmol) **8a** werden bei 0 °C mit 4.0 g PBr_3 in Ether behandelt. Man erhält 9.0 g (93%) gelbes Öl. – IR (Film): 3040, 3020, 2970, 2930, 1500, 1450, 815 cm^{-1} . – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.05$, 1.45 (2 s; je 3H, 2- CH_3), 2.20, 2.30 (2 s; je 3H, 4- und 7- CH_3), 2.61 (AB-Signal, teilweise verdeckt, 3-H); 5.10 (s; 1H, 1-H), 6.95 (s; 2H, Aromaten-H). – MS: $m/e = 254$, 252 (je 1%, M^+), 174 (15), 173 (100), 158 (19), 143 (13).

Ullmann-Kupplung von **8b**: 3.43 g (13.5 mmol) **8b** werden in 2 ml CH_2Cl_2 mit 2.6 g frisch gefällter Cu-Bronze versetzt. (Die Lösung von 13.75 g $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$ in 60 ml Wasser wird unter Eiskühlung und Rühren portionsweise mit 3.6 g Zinkstaub versetzt, es wird filtriert und i. Vak. getrocknet.) Es wird über Nacht auf 100 °C erwärmt. Filtrieren über Kieselgel/Petrolether ergibt 2.05 g gelbes Öl. Durch präparative HPLC (Kieselgel, Hexan) erhält man 1.00 g einer relativ unpolaren Fraktion (DC, Kieselgel, Hexan, $R_F = 0.33$) und 0.45 g einer polareren Fraktion (DC, Kieselgel, Hexan, $R_F = 0.17$) neben 0.45 g eines Gemisches beider. Durch mehrfache Kristallisation der unpolaren Fraktion aus Ethanol erhält man

2,2,2',2',4,4',7,7'-Octamethyl-1,1'-biindan (**9**) in farblosen Kristallen von Schmp. 147 °C (Ethanol). – IR (KBr): 3040, 2900, 1490–1420, 1380, 1360, 810, 800, 795 cm^{-1} . – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.08$ (s; 6H, 2- CH_3), 1.30 (s; 6H, 2- CH_3), 1.47 (s; 6H, 7- CH_3), 2.18 (s; 6H, 4- CH_3), AB-Signal ($\delta_A = 2.43$, $\delta_B = 3.00$, $J = 15$ Hz; 4H, 3-H), 3.17 (s; 2H, 1-H), AB-Signal ($\delta_A = 6.45$, $\delta_B = 6.75$, $J = 7$ Hz; 4H, Aromaten-H). – MS (70 eV): $m/e = 346$ (1.2%, M^+), 174 (15), 173 (100), 158 (6), 142 (7).

$C_{26}H_{34}$ (346.6) Ber. C 90.11 H 9.89 Gef. C 88.58 H 9.74

Die polarere Fraktion enthält laut GC-MS-Kopplung neben einer weit überwiegenderen Hauptkomponente (>90%) der Molmasse 344 vier weitere Substanzen mit der gleichen Molmasse und eine mit $m/e = 330$. Die Hauptkomponente

2,3,4,7-Tetramethyl-5- oder -6-(2,2,4,7-tetramethyl-1-indanyl)inden (10) kristallisiert in farblosen Kristallen vom Schmp. 173–175 °C (Methanol). – IR: 3030, 3050, 2940, 2910, 1440, 1380, 800 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.75$ (s; 3H, 2'-CH₃), 1.22 (s; 3H, 2'-CH₃), 1.85 (s; 3H), 2.03 (s; 3H), 2.16 (s; 1.5H), 2.168 (s; 1.5H), 2.28 (s; 3H), 2.33 (s; 3H), 2.36 (s; 3H, 1,2,4,4', 7-, 7'-CH₃), AB-Spektrum ($\delta_A = 2.58$, $\delta_B = 2.87$, $J = 16.3$ Hz; 3-H), 3.18 (s; 2H, 3-H), 4.20 (s; 1H, 1'-H), 6.02 (s; 1H, 5- oder 6-H), AB-Spektrum ($\delta_A = 6.86$, $\delta_B = 6.96$, $J = 7$ Hz; 5'-, 6'-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃): $\delta = 13.8$ (q), 14.0 (q), 15.6 (q), 18.4 (q), 19.0 (q), 20.0 (q), 25.3 (q), 31.9 (q, 8 CH₃-Gruppen), 42.3 (t, C-1 oder -3'), 42.9 (s, C-2'), 45.9 (t, C-1 oder -3'), 55.8 (d, C-1'), 127.3 (d), 127.6 (d), 128.6 (d, C-5 oder -6, C-5', -6'), 126.9 (s), 128.0 (s), 130.6 (s), 131.8 (s), 134.1 (s), 136.1 (s), 136.8 (s), 141.5 (s), 141.7 (s), 146.0 (s, C-3, -2, -7, -6 oder C-5, -4, C-7a, C-4a, C-3a', -4', -7', -7a'). – MS (70 eV): $m/e = 344$ (M⁺, 52%), 301 (22), 286 (15), 174 (14), 173 (100), 172 (26), 157 (22).

1,2,4,7-Tetramethyl-5- oder -6-(2,2,4,7-tetramethyl-1-indanyl)indan (11): 60 mg **10** werden in trockenem Methanol mit 100 mg Pd/C versetzt und hydriert. Nach 2 Tagen ist laut DC kein **10** mehr nachweisbar. Schmp. 90 °C (Methanol). – IR (KBr): 3050, 3020, 2970, 2930, 1500, 1460, 1390, 1370, 1270, 1030, 810 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz): $\delta = 0.75$ (s; 3H, CH₃), 0.90 (d, $J = 7.3$ Hz; 1.5H), 0.93 (d, $J = 7.2$ Hz, 1.5H), 1.13 (d, $J = 6.5$; 3H, 1- und 2-CH₃), 1.20 (s; 3H, CH₃), 1.86 (s; 3H, CH₃), 2.03 (s; 3H, CH₃), 2.27 (s; 6H, CH₃), 2.45–2.91 (m; 5H, 2-, 3-, 3'-H), 3.02 (dq, $J = 7$ Hz; 1H, 1-H), 4.14–4.15 (2 s; 1H, 1'-H), 5.92 (s; 1H, 5- oder 6-H), AB-Spektrum ($\delta_A = 6.84$, $\delta_B = 6.94$, $J = 6.6$; 5'-, 6'-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃): $\delta = 13.44$, 15.40, 16.25, 18.24, 18.47, 18.99, 25.20 und 25.29, 32.02 (8 CH₃), 37.57 und 37.73, 38.28, 41.32, 42.85 und 42.98, 45.86 und 45.97, 55.95, 126.70, 126.90, 127.29, 127.58, 128.62, 129.41, 130.62, 131.89, 138.29, 141.39, 141.84, 146.22. – MS: $m/e = 346$ (M⁺, 54), 331 (21), 303 (100), 289 (17), 247 (20).

$\text{C}_{26}\text{H}_{34}$ (346.6) Ber. C 90.11 H 9.89 Gef. C 88.21 H 9.82

Dehydrierungsversuche an 9: Versuche, **9** mittels Silberacetat/Pyridin¹⁹⁾ (10 h Kochen) und mittels Chloranil²²⁾ (15 h Kochen in Xylol) zu dehydrieren, lieferten **9** unverändert zurück.

1-(1-Tetralinyliden)tetraline 3a und 4a: 5.12 g (35 mmol) 1-Tetralon werden mit 38 mmol Ti^{II}-Reagenz (aus 4.1 ml TiCl₄ und 5.0 g Zn-Staub) während 20 h in 100 ml THF unter Rückfluß kochen umgesetzt. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man 4.8 g Rohprodukt, das laut DC (*n*-Hexan) aus zwei Komponenten im Verhältnis ca. 7:3 besteht. Durch wiederholte fraktionierende Kristallisation von 3.02 g des Rohprodukts abwechselnd aus Hexan und Methanol erhält man 0.75 g (*E*)-1-(3,4-Dihydro-1(2H)-naphthalinyliden)-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (**3a**), Schmp. 142–144 °C (Hexan). DC (Kieselgel, Hexan) $R_F = 0.38$. – IR (KBr): 3060, 3020, 2940, 2900, 2840, 1487, 1453, 769, 759, 750 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.76$ (quint, $J = 6.7$ Hz; 4H, 3-H), 2.67 (t, $J = 6.6$ Hz; 4H, 2-H), 2.73 (t, $J = 6.9$ Hz, 4H, 4-H), 7.11–7.38 (m; 8H, Aromaten-H). – MS (70 eV): $m/e = 260.3$ (100%, M⁺), 232 (19), 231 (21), 217 (18), 215 (10), 131 (20), 130 (43), 129 (28), 128 (17), 117 (10), 116 (14), 115 (17), 91 (10).

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}$ (260.4) Ber. C 92.26 H 7.74 **3a**: Gef. C 92.05 H 7.85

4a: Gef. C 92.01 H 7.70

Aus den Mutterlaugen läßt sich durch abwechselndes Kristallisieren aus Methanol und Hexan die polarere Komponente (DC, Kieselgel/Hexan, $R_F = 0.33$) (*Z*)-1-(3,4-Dihydro-1(2H)-naphthalinyliden)-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (**4a**) anreichern, aber nur in kleiner Menge (50 mg) durch manuelles Sortieren in Nadelbüscheln isolieren. Schmp. 109–112 °C (Methanol). – IR (KBr):

3060, 3020, 2930, 2840, 1600, 1473, 1452, 1440, 758, 748 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ = 1.83 (quint, J = 6.5 Hz; 4H, 3-H), 2.55 (t, J = 6.9 Hz; 4H, 2-H), 2.71 (t, J = 6.3 Hz; 4H, 4-H), 6.77 (dt, $J_{7,8} = J_{6,7} = 7.9$, $J_{5,7} = 1.5$ Hz; 2H, 7-H), 6.89 (dd, $J_{7,8} = 7.6$ Hz, $J_{6,8} = 1.2$ Hz, 2H, 8-H), 7.02 (dt, $J_{5,6} = J_{6,7} = 7.2$ Hz, $J_{6,8} = 1.5$ Hz; 2H, 6-H), 7.11 (dd, $J_{5,6} = 7.3$, $J_{5,4} = 0.9$ Hz; 2H, 5-H). – MS (70 eV): m/e = 260 (100%, M^+), 232 (19), 231 (22), 217 (18), 215 (10), 131 (18), 130 (41, $\text{M}/2$), 129 (26), 128 (15), 116 (13), 115 (16).

(*E*)-1-(3,4-Dihydro-2,2-dimethyl-1(2*H*)-naphthalinyliden)-1,2,3,4-tetrahydro-2,2-dimethyl-naphthalin (**3b**): 3,4-Dihydro-2,2-dimethyl-1(2*H*)-naphthalinon (**12b**) wird durch Methylierung von 1-Tetralon hergestellt und durch Destillation gereinigt. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.20 (s; 6H, 2- CH_3), 1.95 (t, J = 6.3 Hz; 2H, 3-H); 3.00 (t, J = 6.3 Hz; 2H, 4-H); 7.30 (m, 3H, 5-, 6-, 7-H); 8.05 (m; 1H, 8-H). – 2.0 g (11.5 mmol) des Ketons werden mit Ti^{II} -Reagenz aus 1.4 ml TiCl_4 und 1.7 g Zink-Staub in 100 ml THF während 24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man 1.6 g eines gelben Öls, das an Kieselgel mit *n*-Hexan/Ether (2:1) chromatographiert wird. Nach Kristallisation aus Methanol erhält man 1.09 g (ca. 60%) farblose Kristalle vom Schmp. 195 °C. – IR: 3060, 3000, 2840, 1595, 1570, 1490, 1430, 1390, 1370 und 760 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: δ = 0.64 (s; 6H, 2- CH_3), ABCD-Signal ($\delta_{\text{A}} = 1.56$, $\delta_{\text{B}} = 1.76$; 4H, 3-H, $\delta_{\text{C}} = \delta_{\text{D}} = 2.82$; 4H, 4-H), 7.0–7.2 (m; 8H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 26.7, 41.9 (2t; C-3, -4), 27.5, 31.7 (2q; 2- CH_3), 39.4 (s; C-2), 124.3, 126.9, 127.2, 133.0 (4d; C-5 bis C-8), 137.5, 141.2, 143.9 (3s; C-1, -4a, -8a). – MS: m/e = 316 (M^+ , 100), 301 (21), 260 (24), 246 (13), 245 (54), 232 (21), 231 (16), 225 (42), 217 (21), 202 (30), 158 (42), 143 (75), 131 (42), 105 (32), 91 (33).

$\text{C}_{24}\text{H}_{28}$ (316.5) Ber. C 91.08 H 8.92 Gef. C 89.70 H 8.92

Reduktive Kupplung von Fluorenon (**13a**)

a) Fluorenon wurde nach der üblichen Methode⁹⁾ mit Ti^{II} -Salz in siedendem THF umgesetzt; man erhält 9-(9*H*-Fluoren-9-yliden)-9*H*-fluoren (**5a**) nach Kristallisation aus Ethanol mit 90% Ausb. in roten Kristallen, Schmp. 182–187 °C.

b) Führt man die Reaktion in siedendem Dioxan (20 h) durch, so isoliert man 9,9'-*Bi*-9*H*-fluoren (**14**) mit 90% Ausb. als fast farblose Kristalle, Schmp. 244–246 °C (Lit.²¹⁾ 249 °C). – IR: 3040, 3020, 1440, 745, 735, 725 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: δ = 4.83 (s; 2H, 9-H), 6.83–7.67 (m; 16H, Aromaten-H). – MS: m/e = 330 (M^+ , 8.3%), 166 (16), 165 (100), 164 (5).

(*E*)-1-Methyl-9-(1-methyl-9*H*-fluoren-9-yliden)-9*H*-fluoren (**5c**): 1.94 g 1-Methylfluorenon wird in drei Stufen in 0.95 g 1,1'-Dimethyl-9,9'-*bi*-9*H*-fluoren übergeführt¹⁹⁾, Schmp. 285 °C (aus Ethanol Benzol 1:1) (Lit.¹⁹⁾ 286 °C). Die Lösung von 0.70 g dieser Verbindung in 100 ml absol. Pyridin wird mit 0.70 g Silberacetat versetzt und im N_2 -Strom 6 h unter Rückfluß erhitzt. Dann wird erneut mit 0.36 g Silberacetat versetzt und 4 h erhitzt. Die Mischung wird nach Abkühlen filtriert und das Lösungsmittel bei 1 Torr eingedampft. Der Rückstand wird an 250 g Kieselgel mit Benzol/Ether (95:5) chromatographiert und anschließend aus 50 ml Ethanol/Benzol (1:1) kristallisiert, wobei 0.40 g Rohprodukt erhalten werden, das laut DC und $^1\text{H-NMR}$ aus mehreren Komponenten besteht. Weitere Kristallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln führt zu keiner Reinigung. Zur Reindarstellung werden 50 mg des Produkts an 50 g Al_2O_3 , bas., Akt. II, mit Benzol chromatographiert und aus Methanol kristallisiert. Schmp. 172–176 °C. – $^1\text{H-NMR}$: δ = 2.44 (s; 6H, CH_3), 7.1–7.7 (m; 14H, Aromaten-H). – MS: m/e = 356 (M^+ , 49), 341 (22), 339 (20), 179 (51), 78 (100).

$\text{C}_{28}\text{H}_{20}$ (356.5) Ber. C 94.34 H 5.66 Gef. C 93.28 H 5.38

Kraftfeld-Rechnungen: Es wurde das Programm MMP1¹⁴⁾ von Allinger benutzt (QCPE-Programm Nr. 318). Dipolwechselwirkungen wurden nicht berücksichtigt. Die Minimisierung wurde solange fortgesetzt, bis sich die Gesamtenergie um weniger als 0.00001 kcal/mol änderte.

Für **12c** wurden als Startgeometrien die Sessel- und die Bootkonformation eingegeben. In beiden Fällen erhält man als Energieminimum die beschriebene „twist-boat“-Konformation.

- ¹⁾ Teil IX der Reihe Sterisch gehinderter Olefine, Teil VIII siehe Lit.-Zit.⁹⁾, Teil X: *D. Lenoir, H.-R. Seikaly und T. T. Tidwell*, *Tetrahedron Lett.* **23**, 4987 (1982).
- ²⁾ Übersichten: *J. F. Liebman und A. Greenberg*, *Strained Organic Molecules*, Academic Press, New York 1978; *J. Sandström*, *Static and Dynamic Stereochemistry of Push-pull and Strained Ethylenes in Stereochem.* **14**, 83 (1983).
- ³⁾ *E. R. Cullen, F. S. Guziec jr. und C. J. Murphy*, *J. Org. Chem.* **47**, 3563 (1982); *A. Krebs, W. Rüger, W.-U. Nickel, M. Wilke und U. Burkert*, *Chem. Ber.* **117**, 310 (1984); *J. E. Gano, R. H. Wettach, M. S. Platz und V. P. Senthilnathan*, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 2326 (1982); *H. Sakurai, H. Tobita, Y. Nakadeira und C. Kabuto*, ebenda **104**, 4288 (1982).
- ⁴⁾ Siehe hierzu *H. L. Ammon und G. L. Wheeler*, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 2326 (1975).
- ⁵⁾ *P. Lemmen und D. Lenoir*, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **304**, 284 (1980); *G. Favini, M. Simonetta, M. Sottocornola und R. Todeschini*, *J. Comput. Chem.* **3**, 178 (1982).
- ⁶⁾ Gemeinsam mit *J. Vogel und S. Schneider*, in Vorbereitung.
- ⁷⁾ *P. Lemmen und V. Buss*, unveröffentlichte Versuche.
- ⁸⁾ Siehe hierzu *D. Lenoir*, *Synthesis* **1977**, 553; *J. E. McMurry, M. P. Fleming, K. L. Kees und L. R. Krepski*, *J. Org. Chem.* **43**, 3255 (1978); *F. A. Bottino, P. Finocchiaro, E. Libertini, A. Reale und A. Recca*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1982**, 77; Übersicht: *Y.-H. Lai*, *Org. Prep. Proced. Int.* **12**, 361 (1980).
- ⁹⁾ *D. Lenoir und P. Lemmen*, *Chem. Ber.* **113**, 3112 (1980).
- ¹⁰⁾ *A. Benaboura, J. Y. Sanchez, P. Nicolet und M. J. M. Abadie*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1981**, 167.
- ¹¹⁾ Gemeinsame Arbeiten mit *A. Mannschreck*, unveröffentlicht.
- ¹²⁾ *O. I. Magidson*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **58**, 433 (1926).
- ¹³⁾ Siehe *P. E. Fanta*, *Synthesis* **1974**, 9.
- ¹⁴⁾ *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).
- ¹⁵⁾ *B. Feringa, H. Wynberg, A. J. M. Duisenberg und A. L. Spek*, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **98**, 1 (1979).
- ¹⁶⁾ Siehe *R. Danus, M. Malinowski und H. J. Geise*, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **91**, 311 (1982), und dort zitierte Literatur.
- ¹⁷⁾ *I. Goodmann*, *J. Chem. Soc.* **1951**, 2209.
- ¹⁸⁾ *D. Lenoir und P. Lemmen*, unveröffentlichte Versuche.
- ¹⁹⁾ *I. Gozney, E. D. Bergmann, M. Rabinoviz und I. Agranat*, *Isr. J. Chem.* **10**, 423 (1972).
- ²⁰⁾ Durch ein Versehen wurden in Tab. 3 von Zit.⁹⁾ die Werte der isomeren Dimethylfluorenylidene (dort **11b** und **11c**) vertauscht, in Wirklichkeit ist die Verbindung mit der Stellung an C-1/C-8' (*trans*) stabiler als die mit der Stellung an C-1/C-1' (*cis*).
- ²¹⁾ *L. A. Pinck und G. E. Hilbert*, *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 2739 (1946).
- ²²⁾ *N. Dost und K. v. Nes*, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **70**, 403 (1951).
- ²³⁾ *O. Ermer*, *Struct. Bonding (Berlin)* **27**, 161 (1976); *O. Ermer*, *Z. Naturforsch., Teil B* **32**, 837 (1977).

[299/83]