

Transannulare Wechselwirkung bei [m. n]Phanen, 27¹⁾

Modelle für Excimere und Exciplexe: [2.2]Phane des Fluorens, 9-Fluorenonns und 9-Fluorenyl-Anions

Matthias W. Haenel^{*,a,b}, Hermann Irngartinger^a und Claus Krieger^a

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg^a,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg, und

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung^b,
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

Eingegangen am 27. Dezember 1983

anti- und *syn*-[2.2](2,7)Fluorenophan (**1**, **2**) sowie ihre 5,16-Dioxo- und 5-Oxoverbindungen **3**, **5** und **6** mit zwei bzw. einer 9-Fluorenon-Einheit wurden synthetisiert: Cyclisierung der Bis(bromomethyl)-Verbindungen **7** und **10** mit den Bis(mercaptomethyl)-Verbindungen **9** und **12** ergab die Dithia[3.3]phane **14**, **16** und **18** mit in 2,7-Position verbrückten Fluoren- und 9-Fluorenon-Einheiten. Oxidation zu den Disulfonen **15**, **17** und **18** und Gasphasen-Pyrolyse (500°C, 0.1 Torr) führte zu **1/2**, **3** bzw. **5/6**. Die Molekülgeometrie von **1** wurde durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt. Suspensionen von **1** und **2** in Hexamethylphosphorsäuretriamid ergaben mit *n*-Butyllithium in *n*-Hexan rote Lösungen der Dianionen **21** und **22**, die durch ¹H-NMR-Spektroskopie charakterisiert wurden. Aus dem Dianion **22** erhielt man mit Deuteriumoxid [*exo*-5, *exo*-16-D₂]-*anti*-[2.2](2,7)Fluorenophan (**24**), mit Methyljodid *exo*-5, *exo*-16-Dimethyl-*anti*-[2.2](2,7)fluorenophan (**26**). Mehrfache Metallierung mit *n*-Butyllithium und Reaktion mit Methyljodid führte zu 5,5,16,16-Tetramethyl-*anti*-[2.2](2,7)fluorenophan (**27**).

Transannular Interaction in [m. n]Phanes, 27¹⁾

Models for Excimers and Exciplexes: [2.2]Phanes of Fluorene, 9-Fluorenone, and 9-Fluorenyl Anion

anti- and *syn*-[2.2](2,7)-fluorenophane (**1**, **2**) as well as their 5,16-dioxo and 5-oxo derivatives **3**, **5**, and **6** containing two or one 9-fluorenone units were synthesized: Cyclisation of the bis(bromomethyl) compounds **7** and **10** with the bis(mercaptomethyl) compounds **9** and **12** gave the dithia[3.3]phanes **14**, **16**, and **18** containing fluorene and 9-fluorenone units bridged at the 2,7-positions. Oxidation to the disulfones **15**, **17**, and **18** and vapour phase pyrolysis (500°C, 0.1 Torr) led to **1/2**, **3**, and **5/6**, respectively. The molecular geometry of **1** was determined by X-ray structure analysis. On treatment of suspensions of **1** and **2** in hexamethylphosphoric triamide with *n*-butyllithium in *n*-hexane red solutions of the dianions **21** and **22** were generated, which were characterized by ¹H NMR spectroscopy. With deuterium oxide the dianion **22** yielded [*exo*-5, *exo*-16-D₂]-*anti*-[2.2](2,7)fluorenothane (**24**), with methyl iodide *exo*-5, *exo*-16-dimethyl-*anti*-[2.2](2,7)fluorenothane (**26**). Multiple metalation with *n*-butyllithium and reaction with methyl iodide led to 5,5,16,16-tetramethyl-*anti*-[2.2](2,7)fluorenothane (**27**).

In früheren Arbeiten hatten *Staab* und *Haenel*²⁾ [2.2](4,4')Biphenylophan, [2.2](2,7)Phenanthrenophan und [2](4,4')Biphenylo[2](2,7)phenanthrenophan beschrieben, in denen Biphenyl-

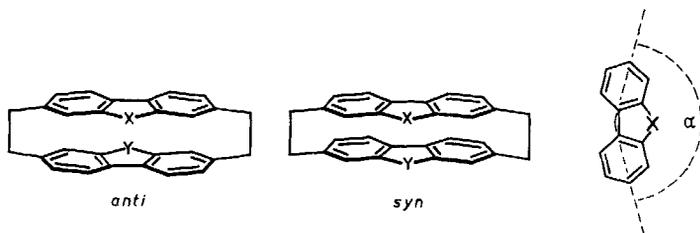
und Phenanthren-Einheiten sandwich-artig starr übereinander mittels zweier zweigliedriger Methylenbrücken fixiert sind. Durch Verbrücken der beiden Aromateneinheiten an möglichst weit voneinander entfernten Kohlenstoffatomen – C-4,4' in Biphenyl bzw. C-2,7 in Phenanthren – wird die Ringspannung, die im Fall von [2.2]Paracyclophan den beachtlichen Wert von 31 kcal/mol (130 kJ/mol)³⁾ erreicht, auf die größtmögliche Zahl von Bindungen verteilt. Zu erwarten war daher, daß der Einfluß, den die mit der Ringspannung einhergehende Deformation der Aromatenebenen auf die spektroskopischen Eigenschaften ausübt, vermindert wird und somit die Auswirkungen der elektronischen Effekte zwischen den beiden übereinander angeordneten aromatischen π -Elektronensystemen deutlicher erkennbar werden. Derartige Modellverbindungen sind deshalb geeignet zur Untersuchung der elektronischen Wechselwirkung, die bei Lichtanregung von Lösungen aromatischer Kohlenwasserstoffe die Bildung von äußerst kurzlebigen, nur im angeregten Zustand existenten Dimeren und Komplexen, sog. *Excimeren* bzw. *Exciplexen*, verursachen⁴⁾. Eine besonders starke elektronische Wechselwirkung, die mit Anregungs- und Charge-Transfer-Resonanz beschrieben wird⁴⁾, zeigen mit einer Bindungsenthalpie um 10 kcal/mol (42 kJ/mol)⁵⁾ Pyren-Excimere, deren langwellig verschobene und strukturlose Emission Förster und Kasper⁶⁾ vor 28 Jahren zur Entdeckung und Deutung dieses für viele photochemische und photophysikalische Prozesse wichtigen Phänomens führte. Aufgrund dieser Sonderstellung wurden Pyrenophane von Staab und Kirrstetter⁷⁾ sowie anderen⁸⁾ eingehend untersucht.

Als weitere Modellverbindungen zum Studium dieser Wechselwirkung zwischen aromatischen π -Elektronensystemen und ihrer Orientierungsabhängigkeit wurden die in 2,7-Stellung verbrückten [2.2]Phane des Fluorens und 9-Fluorenon (1–6) aus folgenden Erwägungen ausgewählt:

1. Infolge des mittleren Fünfrings bilden die Bindungsrichtungen in 2,7-Stellung im Fluoren und 9-Fluorenon Winkel von 155° bzw. 158° ⁹⁾. Daher besitzen die zu erwartenden *anti*- und *syn*-Isomeren mehr gestaffelt angeordnete bzw. direkt übereinanderliegende Aromaten-Einheiten und erlauben die Untersuchung der transannularen Wechselwirkung in Abhängigkeit von der gegenseitigen Orientierung der wechselwirkenden Molekülteile.

2. Fluoren läßt sich aufgrund seiner besonderen Reaktivität in 9-Stellung leicht zu 9-Fluorenon oxidieren, aufgrund der Acidität wird leicht ein Proton zum 9-Fluorenyl-Anion abstrahiert. Somit bietet sich die Möglichkeit, unter Beibehaltung des Kohlenstoff-Gerüsts das Elektronensystem und die Elektronendichte in einer oder auch beiden Aromaten-Einheiten weitgehend zu verändern.

3. Sowohl Fluoren als auch 9-Fluorenon werden elektrophil bevorzugt in 2,7-Stellung substituiert¹⁰⁾, Synthesestufen für die 2,7-verbrückten [2.2]Phane 1–6 sind damit leicht zugänglich.

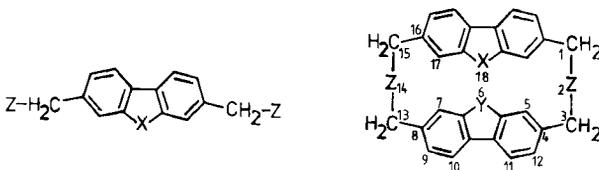


1	X = Y = CH ₂	2	α
3	X = Y = CO	4	X = CH ₂ : 155°
5	X = CO, Y = CH ₂	6	X = CO : 158°

In dieser Mitteilung wird über die Synthesen der [2.2]Phane **1–3**, **5** und **6**¹¹⁾ sowie über die Dianionen von **1** und **2**¹²⁾ berichtet. In der nachfolgenden Mitteilung werden die Absorptions- und Emissionseigenschaften dieser Modellverbindungen diskutiert¹³⁾.

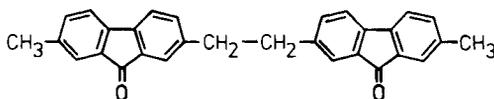
Synthesen

Zweifache Brommethylierung ergab aus Fluoren und 9-Fluorenol die 2,7-Bis(brommethyl)-Verbindungen **7** (45% Ausbeute) und **10** (25%). Die 2,7-Substitution geht aus den ABX-Systemen der Fluoren- bzw. 9-Fluorenol-Protonen in den ¹H-NMR-Spektren (siehe Exp. Teil) hervor und ergibt sich zwingend durch Überführen von **7** und **10** in 2,7-Dimethylfluoren (**8**) und 2,7-Dimethyl-9-fluorenol (**11**), die als spektroskopische



	X	Z
7	CH ₂	Br
8	CH ₂	H
9	CH ₂	SH
10	CO	Br
11	CO	H
12	CO	SH
13	CHOH	H

	X	Y	Z
14	CH ₂	CH ₂	S
15	CH ₂	CH ₂	SO ₂
16	CO	CO	S
17	CO	CO	SO ₂
18	CO	CH ₂	S
19	CO	CH ₂	SO ₂



20

Vergleichssubstanzen benötigt wurden. Aus **7** erhielt man durch Reaktion mit Lithiumaluminiumhydrid in Tetrahydrofuran **8** mit 75% Ausbeute, aus **10** wurde 2,7-Dimethyl-9-fluorenol (**13**, 70%) erhalten, das in alkalischer Lösung (Pyridin/Triton B) mit Sauerstoff¹⁴⁾ zu **11** mit 77% Ausbeute oxidiert wurde. Die gleiche Oxidationsmethode ergab **11** auch aus **8**¹⁵⁾. Umsetzen der Bis(brommethyl)-Verbindungen **7** und **10** mit Thioharnstoff und anschließendes Verseifen der Bis-isothiuronium-Salze mit Natriumhydroxid führte zu den Bis(mercaptomethyl)-Verbindungen **9** (70%) und **12** (75%). Die Cyclisierung von **7** und **10** mit **9** und **12** unter Anwendung des Verdünnungsprinzips ergab die drei Dithia[3.3]phane **14** (31%), **16** (11%) und **18** (aus **9** und **10**, 21% Ausbeute). Die drei Dithia[3.3]phane **14**, **16** und **18** zeigen im Massenspektrum (70 eV) die erwarteten Molekül-Ionen $m/e = 448$, 476 bzw. 462. Aus den ¹H-NMR-Spektren (90 MHz, CDCl₃ bzw. C₆D₆NO₂, siehe unten) läßt sich aus den zu hoher Feldstärke verschobenen

Absorptionen (H_x) von 1,8-H des Fluorens bzw. Fluorenons die *anti*-Anordnung der Aromaten-Einheiten ableiten; offenbar wird bei den aufwendigen Reinigungsoperationen dieser schwerlöslichen Verbindungen nur das *anti*-Isomere angereichert.

Zur Ringverengung zu den [2.2]Phanen wurden **14**, **16** und **18** mit 30proz. Wasserstoffperoxid in Eisessig/Toluol (1:1) zu den Disulfonen **15**, **17** und **19** oxidiert und diese in der Gasphase bei 500°C und 0.1 Torr²⁾ pyrolysiert. Aus **15** wurde *anti*-[2.2](2,7)-Fluorenophan (**1**) und das *syn*-Isomere **2** mit 25 bzw. 1% Ausbeute erhalten. Das Pyrolysat des Disulfons **17** ließ sich wegen seiner geringen Löslichkeit nur schwer in seine Bestandteile auftrennen, trotz intensiver Suche nach dem *syn*-Isomeren **4** konnte nur *anti*-[2.2](2,7)Fluorenophan-5,16-dion (**3**, 18%) neben 2,7-Dimethyl-9-fluorenon (**11**) und seinem offenkettigen Dimeren **20** isoliert werden. Die Pyrolyse von **19** ergab die *anti*- und *syn*-Verbindungen **5** und **6** mit 17 und 3.7% Ausbeute, „Kreuzungsprodukte“ mit zwei Fluoren-Einheiten 1/2 oder mit zwei 9-Fluorenon-Einheiten 3/4 wurden nicht beobachtet. Dies entspricht früheren Beobachtungen bei der Gasphasenpyrolyse vergleichbarer Disulfone und ist in Übereinstimmung mit einer zweistufigen Schwefeldioxid-Extrusion^{2,16)}.

Die beiden *syn*-Isomeren **2** (farblose Nadeln vom Schmp. 366–369°C) und **6** (gelbe Kristalle vom Schmp. 375–378°C, Sintern ab 320°C) schmelzen nur wenige Grad unterhalb der entsprechenden *anti*-Isomeren **1** (farblose Kristalle vom Schmp. 371–372°C) und **5** (gelbe Kristalle vom Schmp. 380–381°C). Dünnschichtchromatogramme der wieder erkalteten Schmelzen zeigen fast vollständige Isomerisierung zu den demnach stabileren *anti*-Verbindungen **1** und **5** durch Aufbrechen einer CH₂CH₂-Brücke zu benzyllischen Diradikalen¹⁷⁾.

In den Massenspektren zeigen die *anti*- und *syn*-[2.2]Phane die erwarteten Molekülionen und Fragmente, die durch die Spaltung der CH₂CH₂-Brücken entstehen. Die Strukturzuordnung erfolgte aufgrund der ¹H-NMR-Spektren (90 MHz, CDCl₃, siehe unten). In den sehr ähnlichen IR-Spektren (KBr) weist das *anti*-Isomere **1** eine sehr starke Bande bei 800 cm⁻¹ wie 2,7-Dimethylfluoren (**8**, 810 cm⁻¹) auf, während das *syn*-Isomere **2** bei 810 und 790 cm⁻¹ Banden schwächerer Intensität zeigt. Im Spektrum des *anti*-Isomeren **3** findet man die starke Bande bei 785 cm⁻¹ wie bei 2,7-Dimethyl-9-fluorenon (**11**, 790 cm⁻¹). Weiter beobachtet man entsprechend der Fluoren- und 9-Fluorenon-Einheit für das *anti*-Isomere **5** starke Banden bei 810 und 785 cm⁻¹, während das *syn*-Isomere **6** eine nur schwache Bande bei 815 und eine stärkere bei 785 cm⁻¹ zeigt. **5** weist gegenüber **6** zusätzliche Absorptionen bei 1270, 1185, 980, 765 und 715 cm⁻¹ auf. Für die [2.2]Phane **3**, **5** und **6** findet man Carbonyl-Banden bei 1715 und starke C=C-Banden bei 1615–1610 cm⁻¹ gleicher Wellenzahlen wie für 2,7-Dimethyl-9-fluorenon (**11**).

¹H-NMR-Spektren

Im ¹H-NMR-Spektrum (90 MHz, CDCl₃, Tab. 1) des *anti*-[2.2](2,7)Fluorenophans (**1**) beobachtet man für die Fluoren-Protonen 4,5-, 3,6- und 1,8-H ein ABX-System mit $\delta_A = 7.35$, $\delta_B = 6.95$ und $\delta_X = 6.09$, $J_{AB} = 8.0$ und $J_{BX} \approx 1.5$ Hz. Die CH₂CH₂-Brücken erscheinen als symmetrisches AA'BB'-System mit den weitgetrennten Zentren 3.09 und 2.67. Entsprechend der [2.2]Phan-Struktur mit nach außen und nach innen

Tab. 1. Chemische Verschiebungen (δ) und Kopplungskonstanten (Hz) der [2.2]Phane **1**, **2**, **3**, **5** und **6**, der Dithia[3.3]phane **14**, **16** und **18** sowie von 2,7-Dimethylfluoren (**8**) und 2,7-Dimethyl-9-fluoren (**11**) in CDCl_3 bei 90 MHz

	1,8-H	3,6-H	4,5-H	$J_{1,3}$	$J_{3,4}$	9-H (<i>exo</i>)	9'-H (<i>endo</i>)	$J_{9,9'}$	Methyl/Methylen
1 (<i>anti</i>)	6.09	6.95	7.35	≈ 1.5	8.0	3.10	2.31	22.0	3.09, 2.67 (AA'BB')
3 (<i>anti</i>)	6.33	7.09	7.19	≈ 1.5	7.5	—	—	—	3.16, 2.69 (AA'BB')
5 (<i>anti</i>)	≈ 6.21 ≈ 6.23	≈ 7.02 ≈ 7.03	7.41 ≈ 7.11	≈ 1.5 ≈ 1.5	8.0 7.5	3.28a)	2.57a)	21.0a)	3.30–2.67 (ABCD)
2 (<i>syn</i>)	6.83	6.63	6.94	≈ 1.5	8.0	3.58	3.32	20.5	3.14 (verbreitertes s)
6 (<i>syn</i>)	6.92	6.64	7.04	≈ 1.5	8.0	3.54	3.27	22.0	3.10 (mc)
	6.95	≈ 6.71	≈ 6.71	≈ 1.5					
14 (<i>anti</i>)	6.63	7.22	7.45	≈ 1.5	8.0	3.19	2.73	21.5	3.94; 3.70 (AB mit $J = 15.0$)
16 (<i>anti</i>) ^{b)}	6.83	≈ 7.36	≈ 7.22	≈ 1.5	8.0				3.88; 3.64 (AB mit $J = 14.0$)
18 (<i>anti</i>)	6.64	7.17	7.47	≈ 1.5	8.0	3.36	2.94	21.5	3.96; 3.57 (AB mit $J = 15.5$)
8	6.77	(7.32–7.22)							3.83; 3.73 (AB mit $J = 11.5$)
11	7.33	7.17	7.62	≈ 1.5	8.0	3.75	3.75		2.38
	7.43	7.24	7.32	≈ 1.5	7.5				2.31

 a) Bei 360 MHz. — b) In $\text{C}_6\text{D}_5\text{NO}_2$ bei 100°C.

stehenden Fluoren-9-Protonen findet man für diese ein weitgetrenntes AB-System mit $\delta_A = 3.10$, $\delta_B = 2.31$ und $J_{AB} = 22.0$ Hz. Die durch H-D-Kopplung zu $J = 22.3$ Hz bestimmte geminale Kopplungskonstante¹⁸⁾ kann in diesen [2.2]Phanen infolge der Nicht-Äquivalenz der Fluoren-9-Protonen direkt beobachtet werden. Die gegenüber 2,7-Dimethylfluoren (**8**, $\delta_A = 7.62$, $\delta_B = 7.17$, $\delta_X = 7.33$, $\delta(9\text{-H}) = 3.75$, Tab. 1) beträchtlichen Verschiebungen zu hoher Feldstärke von 1.24 und 1.44 ppm, die man für H_X (1,8-H) bzw. die der gegenüberliegenden Fluoren-Einheit zugewandten Fluoren-9-Protonen (*endo*) beobachtet, sowie die wesentlich kleineren Verschiebungen von H_A (4,5-H) und H_B (3,6-H) von 0.27 und 0.22 ppm ordnen 1 die *anti*-Struktur zu; denn in der mehr gestaffelten *anti*-Anordnung befinden sich 1,8- und 9-H (*endo*) über bzw. unter, 3,6- und 4,5-H dagegen mehr seitlich der gegenüberliegenden Fluoren-Einheit. Das *syn*-Isomere 2 zeigt ein aromatisches ABX-System mit $\delta_A = 6.94$, $\delta_B = 6.63$, $\delta_X = 6.83$, $J_{AB} = 8.0$ und $J_{BX} \approx 1.5$ Hz, ein verbreitertes Singulett bei 3.14 für die CH_2CH_2 -Protonen und für die Fluoren-9-Protonen ein AB-System mit $\delta_A = 3.32$, $\delta_B = 3.58$ und $J_{AB} = 20.5$ Hz. Die ähnlichen relativen chemischen Verschiebungen zwischen 1,8-, 3,6- und 4,5-H in 2 und 2,7-Dimethylfluoren (**8**) entsprechen der *syn*-Anordnung mit spiegelsymmetrisch übereinanderliegenden Fluoren-Einheiten, in der alle aromatischen Protonen einem ähnlichen Anisotropie-Einfluß der gegenüberliegenden Fluoren-Einheit ausgesetzt sind und daher nahezu gleichmäßig zu höherer Feldstärke verschoben werden. Da geminale Kopplungskonstanten sehr empfindlich auf Winkeländerungen der Methylengruppe zu benachbarten π -Orbitalen reagieren¹⁹⁾, könnte die kleinere geminale Kopplung von $J = 20.5$ Hz zwischen den Fluoren-9-Protonen des *syn*-Isomeren 2 als Indiz dafür gewertet werden, daß die Fluoren-Fünfringe in 2 aufgrund der Abstoßung zwischen den sich gegenüberstehenden 9-*endo*-Protonen leicht deformiert sind. Die Absorptionen der CH_2CH_2 -Brücken, ein weitgetrenntes AA'BB'-System einerseits und ein Singulett andererseits, unterstützen die Strukturzuordnung, da nach Modellen im *anti*-Isomeren 1 die Brücken schräg zu den Aromaten-Ebenen, im *syn*-Isomeren 2 dagegen senkrecht zu diesen Ebenen angeordnet sind. Ebenfalls in Einklang mit der *syn*- und *anti*-Anordnung findet man für *exo*- und *endo*-9-H des Fluorens ein engeres (2: $\delta_A = 3.58$, $\delta_B = 3.32$) und weiteres AB-System (1: $\delta_A = 3.10$, $\delta_B = 2.31$).

Ganz entsprechend ordnen die H_X -Absorptionen für 1,8-H bei hoher Feldstärke und die weit getrennten AA'BB'-Systeme der CH_2CH_2 -Brücken (Tab. 1) den Verbindungen 3 und 5 die *anti*-Strukturen zu. Der *syn*-Anordnung in 6 entsprechen die nahezu als Singulett erscheinende Absorption der CH_2CH_2 -Brücken bei $\delta = 3.10$, das engere AB-System der Fluoren-9-Protonen ($\delta = 3.54$ und 3.27) und die relativen chemischen Verschiebungen der aromatischen Protonen, deren Absorptionsbereich schmaler als bei den *anti*-Verbindungen ist.

Nach den ¹H-NMR-Spektren (90 MHz), die z. B. für 14 (in CDCl_3) und 16 (in $\text{C}_6\text{D}_5\text{NO}_2$ bei 100°C) einheitliche ABX- und AB-Systeme der aromatischen und Methylen-Protonen zeigen (Tab. 1), liegen die drei Dithia[3.3]phane 14, 16 und 18 als reine Isomere vor. Die Absorptionen H_X von 1,8-H bei beträchtlich höherer Feldstärke als die Absorptionen H_A und H_B von 4,5- und 3,6-H ordnen allen drei Verbindungen die *anti*-Struktur zu. Aufgrund des größeren Abstandes zwischen den Fluoren- und 9-Fluorenon-Einheiten in den Dithia[3.3]phanen ist der Anisotropie-Einfluß der gegenüberliegenden Aromaten-Einheit insgesamt kleiner als in den [2.2]Phanen (vgl. Tab. 1).

Entsprechend ihrer Zusammensetzung aus Fluoren und 9-Fluorenon-Einheiten sind in den Spektren von **5**, **6** und **18** zwei aromatische ABX-Systeme überlagert. Eine ganz eindeutige Zuordnung der einzelnen A-, B- und X-Signale zur Fluoren- und 9-Fluorenon-Einheit ist nicht möglich, doch wird die Spektreninterpretation zur Frage der *syn*- oder *anti*-Anordnung hiervon nicht berührt.

Molekülstruktur von **1**

Da für die Interpretation der elektronischen Effekte in **1**–**8** die Kenntnis der transannularen Abstände und der gegenseitigen Orientierung der wechselwirkenden Aromaten-Einheiten von besonderem Interesse ist, wurde von der *anti*-Verbindung **1** eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt²⁰⁾. Die Substanz kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle, die jeweils auf zwei verschiedenen Symmetriezentren liegen. Die Fluoren-Einheiten sind innerhalb der Moleküle *anti*-ständig zueinander angeordnet und zeigen aufgrund der Cyclophanartigen Verknüpfung durch die zwei Ethano-Brücken eine deutliche Deformation aus der planaren Anordnung (Abb. 1). Hierdurch sind die Sechsringe gegen den anellierten Fünfring im Mittel um 10.1° geneigt und bilden zueinander einen Winkel von 20.1° , ohne gegeneinander verdreht zu sein, da die entsprechenden Torsionswinkel (Abb. 2) innerhalb der Fehlergrenze bei 0°C liegen. Die Sechsringe selbst sind geringfügig wannenförmig deformiert (siehe Torsionswinkel, Abb. 2), allerdings ist ihre Deformation weitaus geringer als in [2.2]Paracyclophan²¹⁾, da sich die Ringspannung auf eine größere Zahl von Bindungen verteilt.

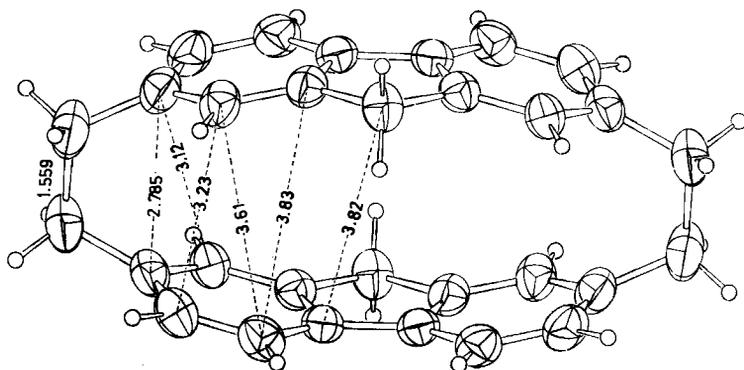


Abb. 1. Gemittelte transannulare Abstände von **1**, eingetragen in eine ORTEP-Zeichnung

In den Fünfringen liegen die Kohlenstoffatome der CH_2 -9-Gruppen um 0.095 \AA über der jeweiligen Ebene durch die übrigen vier Kohlenstoffatome. Die Fluoren-Einheiten sind daher nach außen gewölbt, wie es in ähnlicher Weise bei [2.2](2,7)Pyrenophan⁷⁾ beobachtet wurde. Dadurch ergeben sich im zentralen Bereich des [2.2]Phans **1** ungewöhnlich lange transannulare Abstände bis 3.8 \AA (Abb. 1, Abstand der beiden Fünfringe-Ebenen 3.63 \AA), die deutlich den van-der-Waals-Abstand (3.4 \AA) überschreiten. Andererseits werden an den Fluoren-2,7-Kohlenstoffatomen, die mit den Ethano-Brücken

direkt verklammert sind, transannulare Abstände von durchschnittlich 2.785 Å (Abb. 1) erreicht. Durch die abstoßenden Wechselwirkungen wird die zentrale $C(sp^3) - C(sp^3)$ -Bindung der Ethano-Brücken auf 1.559 Å gedehnt, doch ist die Aufweitung dieser Bindungen etwas geringer als in [2.2]Paracyclophan (1.569 Å²¹⁾, [2.2](2,7)Pyrenophan (1.568 Å⁷⁾ und in dem achiralen [2.2](1,5)Naphthalinophan (1.569 Å²²⁾). Die Ursache hierfür ist offensichtlich darin zu sehen, daß gegenüber diesen Verbindungen in **1** die Abstoßung zwischen den verbrückten Aromaten-Kohlenstoffatomen wegen ihrer Anordnung „auf Lücke“ (Abb. 2, 3) etwas vermindert ist. Außerdem führt die *anti*-Anordnung der Fluoren-Einheiten zu einem gegenüber [2.2]Paracyclophan und anderen [2.2]Phanen mit „ekliptisch“ übereinander angeordneten Aromaten-Einheiten ungewöhnlich großen Torsionswinkel von 31.9° um die zentrale Brücken-C–C-Bindung, so daß die Wasserstoffatome der Ethano-Brücken ebenfalls eine gestaffelte Konformation einnehmen (Abb. 1, 2). Die chemisch äquivalenten Bindungslängen der Fluoren-Einheiten stimmen innerhalb der Fehlergrenzen sehr gut überein und liegen in der für Fluoren-Derivate²³⁾ üblichen Größenordnung (Abb. 3). In der Aufsicht senkrecht zu den Fluoren-Einheiten (Abb. 2, 3) ist deutlich zu erkennen, daß – wie aus den ¹H-NMR-Spektren abgeleitet – die Ethano-Brücken nicht ganz senkrecht, sondern schräg zu den Aromatenebenen angeordnet sind und aufgrund der „gestaffelten“ *anti*-Anordnung die Fluoren-1,8-Kohlenstoffatome mit ihren Wasserstoffatomen direkt über bzw. unter der gegenüberliegenden Fluoren-Einheit liegen.

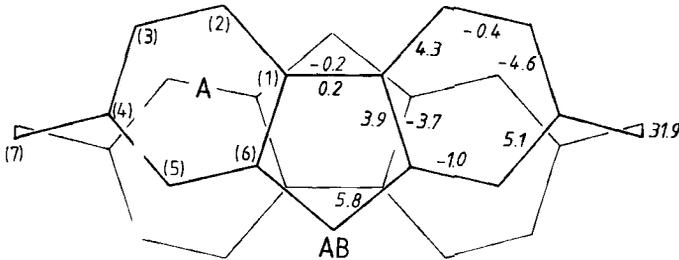


Abb. 2. Gemittelte Torsionswinkel (Grad) von **1**. Standardabweichungen 0.1 – 0.3°. Streuwerte der Mittelung $\leq 0.7^\circ$. Die Sechsringe wurden mit den Buchstaben A, B und C, D benannt. Die Bezifferung der einzelnen Kohlenstoffatome in den jeweiligen Sechsringen ist im Schema angegeben. Das sp^3 -hybridisierte C-Atom des Fluorensystems wird mit AB bzw. mit CD bezeichnet

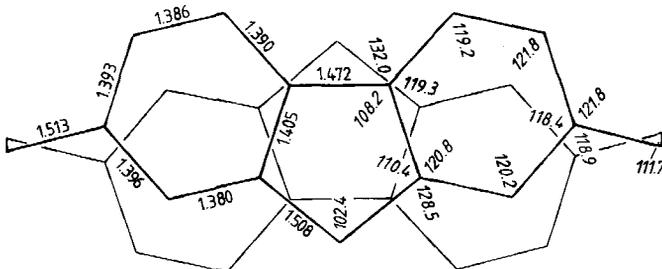


Abb. 3. Gemittelte Bindungslängen (Å) und -winkel (Grad) von **1**. Die Standardabweichungen der Einzelwerte liegen zwischen 0.002 und 0.003 Å bzw. 0.1 und 0.2°, die Streuwerte der Mittelung sind nicht größer als 0.004 Å bzw. 0.3°

Die Molekülstrukturen der *anti*-Verbindungen **3** und **5**, die 9-Fluorenon-Einheiten enthalten, sollten im wesentlichen mit **1** übereinstimmen. Für die *syn*-Verbindungen **2** und **6** kann in Analogie zu den bestimmten Strukturen von [2.2](2,7)Pyrenophan⁷⁾ und **1** angenommen werden, daß die beiden Fluoren-Einheiten bzw. die Fluoren- und 9-Fluorenon-Einheit mit ihren Kohlenstoffatomen weitgehend „ekliptisch“ übereinander angeordnet sind und transanulare Abstände ähnlich wie in **1** zwischen 2.79 und 3.63 Å aufweisen.

Anionen von *anti*- und *syn*-[2.2]Fluorenophan **1** und **2**

Fluoren besitzt eine relativ hohe Acidität ($pK = 22.7$)²⁴⁾, da nach Abstraktion eines Protons in der 9-Stellung das 9-Fluorenyl-Anion als Dibenzocyclopentadienyl-Anion mesomer stabilisiert wird. 9-Fluorenyl-Anionen können dargestellt werden entweder durch Reaktion von Alkalimetallen mit Fluoren-Verbindungen über die nur bei tiefen Temperaturen beständigen Fluoren-Radikalanionen²⁵⁾ oder durch Metallierung von Fluoren mit Alkylolithium-Verbindungen²⁶⁾.

Zur Untersuchung der π -Elektronen-Wechselwirkung bei höherer Elektronendichte sollte versucht werden, die Dianionen von *anti*- und *syn*-[2.2](2,7)Fluorenophan (**1** und **2**) darzustellen. Zur Erzeugung der Anionen wurde *n*-Butyllithium in Hexamethylphosphorsäuretriamid gewählt, da in diesem Lösungsmittel keine Kontakt-Ionenpaare, sondern praktisch nur Lösungsmittel-getrennte Ionenpaare von 9-Fluorenyllithium vorliegen²⁷⁾.

¹H-NMR-Spektren der Anionen

Zu Suspensionen von **1** (*anti*) und **2** (*syn*) in deuteriertem Hexamethylphosphorsäuretriamid ($[D_{18}]HMPA$) sowie zu einer Lösung von 2,7-Dimethylfluoren (**8**) in $[D_{18}]HMPA$ wurde *n*-Butyllithium (1.3 M in *n*-Hexan) im Überschuß gegeben und die ¹H-NMR-Spektren (90 MHz) der tiefroten Lösungen bei Raumtemperatur registriert. Abb. 4 zeigt den aromatischen Bereich der ¹H-NMR-Spektren der Dianionen **21** (*syn*) und **22** (*anti*) sowie des Anions **23**, in Tab. 2 sind die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten zusammengestellt²⁸⁾. Wurde *n*-Butyllithium nicht im Überschuß zugegeben, so traten in den Spektren von **21** und **22** zusätzliche Linien auf, die wir den Monoanionen von **1** und **2** zuschreiben. Die Tatsache, daß die Spektren nach Zugabe von überschüssigem *n*-Butyllithium äquivalente Fluorenyl-Einheiten zeigen, spricht für das Vorliegen der Dianionen **21** und **22**. Die aromatischen Protonen (ABX-System für 4,5-, 3,6- und 1,8-H sowie ein Singulett für 9-H) erscheinen im Dianion **21** (*syn*) im Vergleich zum monomeren Anion **23** aufgrund des Anisotropie-Einflusses der gegenüberliegenden Fluorenyl-Einheit um 0.18–0.49 ppm bei höherer Feldstärke. Dagegen absorbieren 3,6- und 4,5-H des Dianions **22** (*anti*) gegenüber **23** um 0.12 ppm bei tieferer bzw. um 0.17 ppm bei höherer Feldstärke, während 1,8- und 9-H mit 0.84 bzw. 0.69 ppm beträchtliche Verschiebungen zu hoher Feldstärke aufweisen. Wie bei den neutralen Kohlenwasserstoffen **1** und **2** werden diese relativen chemischen Verschiebungen durch die verschiedenen räumlichen Anordnungen – direkt übereinanderliegende Aromaten-Einheiten in **2** und **21** und mehr gestaffelte *anti*-Anordnungen in **1** und **22** – erklärt. Insgesamt sind die Unterschiede zwischen den chemischen Verschie-

bungen des Monomeren und der [2.2]Phane im Falle der Anionen kleiner als bei den neutralen Kohlenwasserstoffen; da die größere Elektronendichte die aromatischen Protonen in den Anionen stärker abschirmt, ist offensichtlich der Anisotropie-Einfluß der gegenüberliegenden Aromaten-Einheit auf die chemische Verschiebung abgeschwächt.

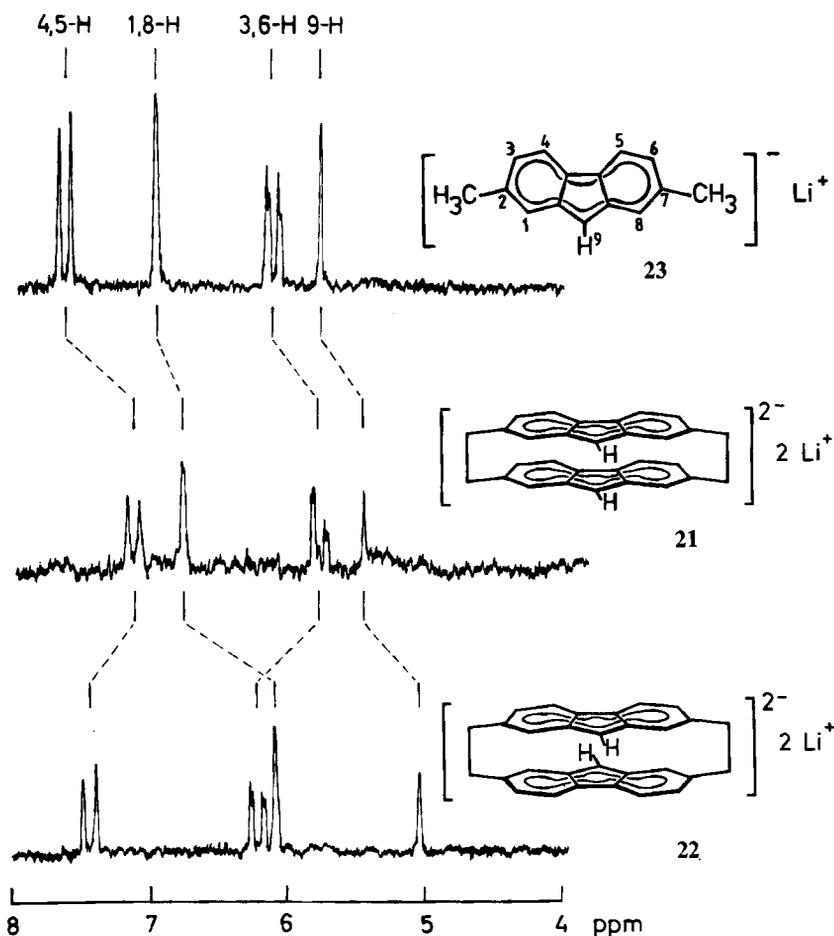


Abb. 4. ^1H -NMR-Spektren (90 MHz, $[\text{D}_18]\text{HMPA}/n\text{-Butyllithium}$ in $n\text{-Hexan}$) des Anions **23** und der Dianionen **21** und **22**

Tab. 2. Chemische Verschiebungen (δ) und Kopplungskonstanten (Hz) des aromatischen Bereichs des Anions **23** und der Dianionen **21** und **22** (90 MHz, $[\text{D}_18]\text{HMPA}/n\text{-Butyllithium}$ in $n\text{-Hexan}$)

	1,8-H	3,6-H	4,5-H	9-H	$J_{1,3}$	$J_{3,4}$
23	6.93	6.09	7.60	5.73	≈ 1.5	8
21	6.75	5.76	7.11	5.43	≈ 1.5	8
22	6.09	6.21	7.43	5.04	≈ 1.5	8

UV-spektroskopische Untersuchungen der roten Anionen **21**–**23** wurden bisher nicht durchgeführt.

Deuterierung und Methylierung von *anti*-[2.2](2,7)Fluorenophan (**1**) über das Dianion **22**

Entsprechend der größten Elektronendichte des 9-Fluorenyl-Anions in der 9-Position ergab die Reaktion des Dianions **22** mit Deuteriumoxid deuteriertes *anti*-[2.2](2,7)-Fluorenophan. Die massenspektrometrische Analyse (15 eV) zeigte $C_{30}H_{22}D_2$ ($m/e = 386$; 61%), $C_{30}H_{23}D$ ($m/e = 385$; 32%) und $C_{30}H_{24}$ ($m/e = 384$; 7%); aus dem Fragment $m/e = 193$ ($C_{15}H_{11}D$), das durch Spaltung der CH_2CH_2 -Brücken entsteht, ist zu folgern, daß pro Fluoren-Einheit nur ein Deuteriumatom eingetreten ist. Im 1H -NMR-Spektrum (80 MHz, $CDCl_3$) beobachtet man zwischen den beiden mit 22.0 Hz getrennten Linien im AB-Teil der *endo*-Fluoren-9-Protonen (vgl. Tab. 1 und obige Diskussion) bei $\delta = 2.31$ ein breites Singulett (Halbwertsbreite $b_{1/2} = 6$ Hz). Hieraus läßt sich bei Auswertung der Intensitätsverhältnisse unter Zugrundelegung der massenspektrometrischen Analyse folgern, daß Deuteriumoxid das Dianion **22** mit mehr als 90proz. Selektivität von „außen“ unter Bildung der *exo,exo*-Dideutero-Verbindung **24** angreift. Das in den 9-Positionen vollständig deuterierte [9,9',9'- D_4]-*anti*-[2.2](2,7)Fluorenophan (**25**) konnte durch 48stdg. Behandeln von **1** mit Natriummethanolat in Ethan-[D]ol/

	X	Y
1	H	H
24	D	H
25	D	D
26	CH ₃	H
27	CH ₃	CH ₃

Tab. 3. Chemische Verschiebungen (δ) und Kopplungskonstanten (Hz) von **1**, **26** und **27** (80 MHz, $CDCl_3$). Die Absorptionen (AA'BB') der CH_2CH_2 -Brücken sind nicht aufgeführt

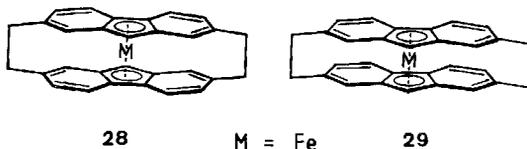
	1,8-H	3,6-H	4,5-H	9-H(<i>exo</i>)	9-H(<i>endo</i>)	9-CH ₃	$J_{1,3}$	$J_{3,4}$
1	6.09	6.95	7.35	3.10	2.31	–	≈ 1.5	8
26	6.05	6.94	7.31	–	2.38	1.03	≈ 1.5	8
27	6.22	6.93	7.18	–	–	1.01/1.03	≈ 1.5	8

Hexamethylphosphorsäuretriimid bei 80°C erhalten werden (90% $C_{30}H_{20}D_4$, 10% $C_{30}H_{21}D_3$, massenspektrometr.). Mit Methyljodid reagiert Dianion **22** in 62% Ausbeute zu zweifach methyliertem *anti*-[2.2](2,7)Fluorenophan. Aufgrund des 1H -NMR-Spektrums (80 MHz, $CDCl_3$, Tab. 3) mit *endo*-9-H bei $\delta = 2.38$ (q, $J = 7.5$ Hz; 2H) und der Methylgruppe bei $\delta = 1.03$ (d, $J = 7.5$ Hz; 6H) muß der Verbindung die *exo,exo*-Struktur **26** zugeordnet werden. Die Reaktion von **26** mit *n*-Butyllithium in *n*-Hexan/HMPA ergab erneut eine rote Anionen-Lösung; in diesem Fall müssen die sterisch schwer zugänglichen *endo*-9-Protonen entfernt werden, im entstehenden aromatischen

Dianion befinden sich die beiden 9-Methylgruppen in den Fluoren-Ebenen. Erneute Reaktion mit Methylidiod, dessen Angriff von der Außenseite die ursprünglichen Methylgruppen in die sterisch äußerst ungünstigen *endo*-9-Positionen zwingt, ergab ein Gemisch, das neben **26** (10%) die dreifach (60%) und vierfach methylierte Verbindung **27** (30%, MS) enthält. Durch nochmals wiederholte Metallierung und Methylierung konnte die reine Tetramethyl-Verbindung **27** mit 17% Ausbeute isoliert werden. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (80 MHz, CDCl_3 , Tab. 3) absorbieren 1,8-H um 0.13 ppm bei tieferer und 4,5-H um 0.17 ppm bei höherer Feldstärke als in **1**. Dies könnte auf eine kleine Verschiebung der Fluoren-Einheiten gegeneinander zurückzuführen sein, durch die die *endo*-Methylgruppen mehr Raum seitlich der gegenüberliegenden Fluoren-Einheit gewinnen. Hiermit könnte auch die bathochrome Verschiebung im UV-Spektrum¹³⁾ interpretiert werden. Ferner fällt die fast gleiche chemische Verschiebung der *exo*- und *endo*-ständigen Methylgruppen auf, während die Fluoren-9-Protonen in **1** eine Differenz von 0.79 ppm aufweisen. Dies ließe sich mit einer Deformation durch Herausdrehen des Kohlenstoffatoms C-9 aus der Fünfring-Ebene interpretieren, wodurch die *exo*-Methylgruppe mehr in den abschirmenden Bereich über den Fluoren-Ebenen und die *endo*-Methylgruppe in den entschirmenden Bereich seitlich der Aromaten-Ebenen gedreht würde. Im IR-Spektrum (KBr) weist die Tetramethyl-Verbindung **27** ähnlich den beiden *syn*-[2.2]Phanen **2** und **6** bei 805 cm^{-1} nur eine Bande schwächerer Intensität auf, während man für das dimethylierte [2.2]Phan **26** wie für **1** und **8** die starke Fluoren-Bande bei 805 cm^{-1} beobachtet.

Versuche zur Darstellung von $\{\eta^{10}\text{-anti-[2.2]}(2,7)\text{Fluorenophan}\}\text{eisen}$ (**28**)

Ein Bis(η^5 -fluorenyl)eisen in Analogie zu Ferrocen²⁹⁾ und Bis(η^5 -indenyl)eisen²⁹⁾ ist unseres Wissens bisher nicht bekannt, und auch andere η^5 -Fluorenyl-Übergangsmetallkomplexe sind relativ selten³⁰⁾. Eine Verbrückung mit zwei mehrgliedrigen Methylenbrücken, wie z. B. den Ethano-Brücken in **28** und **29**, schien dazu geeignet, Bis(η^5 -fluorenyl)metall-Komplexe für eine Darstellung und Charakterisierung zu stabilisieren. Wie die Molekülstruktur von **1** (Abb. 1–3) zeigt, sind die Fünfringe der beiden Fluoren-Einheiten in einer für eine Komplexierung geeigneten Geometrie angeordnet, wenn auch ihr Abstand mit 3.62 \AA etwas zu groß ist³¹⁾.



Die Darstellung von $\{\eta^{10}\text{-anti-[2.2]}(2,7)\text{Fluorenophan}\}\text{eisen}$ (**28**) wurde – allerdings vergeblich – auf zwei Wegen versucht: a) Das Dianion **22** wurde mit dem Eisen(II)-chlorid-Tetrahydrofuran-Addukt³²⁾ in Tetrahydrofuran, Tetrahydrofuran/Tetramethylethylendiamin, Tetrahydrofuran/Hexamethylphosphorsäuretriamid bzw. reinem Hexamethylphosphorsäuretriamid umgesetzt³³⁾. b) **1** und Eisenatome wurden in einem Metallverdampfer kokondensiert³⁴⁾. Das *syn*-Isomere **2** stand für entsprechende Versuche nicht in ausreichender Substanzmenge zur Verfügung. Für eine Metall-Kom-

plexierung vielleicht besser geeignet sind die entsprechenden *anti*- und *syn*-[3.3](2,7)-Fluorenophane, deren beweglichere dreigliedrige Methylen-Brücken eine für die Komplexierung geeignete Geometrie mit kürzerem Abstand der Fluoren-Fünfringe ermöglichen, andererseits aber den Komplex noch fest genug verklammern.

Herrn Prof. Dr. H. A. Staab, Abteilung Organische Chemie, Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg, danken wir für die großzügige Förderung dieser Arbeit und die Bereitstellung des Diffraktometers. Ferner danken wir Herrn Dr. G. Schilling ($^1\text{H-NMR}$) und Frau Dr. D. Krauß (MS), Universität Heidelberg, sowie Herrn Prof. Dr. J. Dabrowski, MPI für Medizinische Forschung, Heidelberg ($^1\text{H-NMR}$ bei 360 MHz).

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Tottoli-Schmelzpunktbestimmungsapparatur der Firma Büchi oder elektrisch geheizter Kupferblock der Firma E. Bühler; alle Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte sind unkorrigiert. – IR-Spektren: Beckman-Spektrometer IR 4240 und Perkin-Elmer-Spektrometer 237, KBr-Preßlinge. – $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Bruker HX 90 und HX 360 (TMS interner Standard). – Massenspektren: Varian-MAT CH 4 und SM 1 A, Du Pont CEC 21 – 110 B. – Elementaranalysen: Mikroanalytische Laboratorien der Chemischen Institute der Universität Heidelberg und des MPI für Medizinische Forschung, Heidelberg.

2,7-Bis(brommethyl)fluoren (7): 166 g (1.0 mol) Fluoren, 120 g (4.0 mol) Paraformaldehyd, 310 ml 48proz. Bromwasserstoffsäure, 230 ml 89proz. Phosphorsäure und 400 ml Eisessig wurden bei starkem Einleiten von Bromwasserstoff-Gas 8 h gerührt, wobei zeitweise die sich erwärmende Lösung mit Eis gekühlt wurde. Das Ende der Reaktion war daran zu erkennen, daß kein Bromwasserstoff mehr aufgenommen wurde. Nach Stehenlassen über Nacht wurde dekantiert und der helle, etwas zähe Rückstand mit 1 l Aceton zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen im Eisbad wurde der jetzt flockige Niederschlag abgesaugt. Umkristallisieren aus Aceton ergab bis zu 158 g (45%) farblose Blättchen vom Schmp. 183 – 185°C. – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): ABX-System mit $\delta_A = 7.67$, $\delta_B = 7.38$, $\delta_X = 7.53$, $J_{AB} = 8$ und $J_{BX} \approx 1.5$ Hz (6H); $\delta = 4.57$ (s; 4H), 3.83 (breites s; 2H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{Br}_2$ (352.1) Ber. C 51.17 H 3.44 Br 45.39 Gef. C 51.40 H 3.40 Br 45.29

2,7-Dimethylfluoren (8): Zu 5.0 g Lithiumaluminiumhydrid (131 mmol) in 200 ml Tetrahydrofuran wurde eine Lösung von 20 g (57 mmol) **7** in 100 ml Tetrahydrofuran getropft. Nach 12 h Rühren bei Raumtemp. wurde hydrolysiert, mit verd. Schwefelsäure angesäuert und mit Ether mehrmals extrahiert. Abdestillieren des Ethers und Umkristallisieren aus Petrolether (60 – 70°C) ergaben 8.3 g (75%) farblose Blättchen vom Schmp. 113 – 115°C (Lit. 114 – 115°C^{15a}), 114 – 116°C^{15c}).

2,7-Fluorendimethanthiol (9): Die Lösung von 35.2 g (0.10 mol) **7** und 20 g (0.30 mol) Thioharnstoff in 400 ml 95proz. Ethanol wurde 6 h unter Rückfluß gerührt. Nach 12 h Stehenlassen bei Raumtemp. wurde das Bis-isothiuronium-Salz abgesaugt und mit 25 g (0.625 mol) Natriumhydroxid in 500 ml Wasser unter Einleiten von Stickstoff 3 h bei Rückfluß gerührt. Ausfällen des Dimethanthiols durch Ansäuern mit Salzsäure und Umkristallisieren aus Ethanol/Chloroform ergaben 18.0 g (70%) farblose Blättchen vom Schmp. 163 – 165°C. – IR (KBr): 2560 cm^{-1} (breit, SH). – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): ABX-System mit $\delta_A = 7.64$, $\delta_B = 7.38$, $\delta_X = 7.45$, $J_{AB} = 8$ und $J_{BX} \approx 1.5$ Hz (6H); $\delta = 3.80$ (breites s; 2H), 3.78 (d, $J = 7.5$ Hz; 4H), 1.77 (t, $J = 7.5$ Hz; 2H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{S}_2$ (258.4) Ber. C 69.72 H 5.46 S 24.82 Gef. C 69.98 H 5.39 S 24.76

2,7-Bis(brommethyl)-9-fluorenon (10): 90 g (0.50 mol) 9-Fluorenon, 60 g Paraformaldehyd (4.0 mol), 310 ml 48proz. Bromwasserstoffsäure, 230 ml 89proz. Phosphorsäure und 400 ml Eisessig wurden unter Einleiten von Bromwasserstoff-Gas 6 h bei 80°C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde der gelbe Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Umkristallisieren aus Dioxan ergab 45 g (25%) gelbe Kristalle vom Schmp. 225–227°C, anschließend aus Benzol umkristallisiert Schmp. 233–234°C. – IR (KBr): 1720 (ss; C=O), 1620 cm⁻¹ (s; C=C). – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 7.80–7.53 (m; 6H), 4.50 (s; 4H). – MS (70 eV): m/e = 368 (4%), 366 (7), 364 (4), 287 (53), 285 (56), 206 (100).

C₁₅H₁₀Br₂O (366.1) Ber. C 49.22 H 2.76 Br 43.66

Gef. C 49.45 H 2.59 Br 43.50 Molmasse 364 (M⁺, für ⁷⁹Br, MS)

2,7-Dimethyl-9-fluorenonol (13): Zu 6.5 g Lithiumaluminiumhydrid (171 mmol) in 200 ml Tetrahydrofuran wurde eine Lösung von 18.3 g (50 mmol) **10** in 300 ml Tetrahydrofuran getropft. Nach 12 h Rühren bei Raumtemp. wurde hydrolysiert, mit 20proz. Schwefelsäure angesäuert und mit Ether extrahiert. Aus dem Ether-Extrakt wurden nach Umkristallisieren aus Petrolether (60–90°C) 7.3 g (70%) farblose verfilzte Nadeln vom Schmp. 157°C erhalten (Lit.³⁵ 159–160°C). – IR (KBr): 3300 und 3220 (OH), 1030 cm⁻¹ (C–O). – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 7.6–7.0 (ABX, 6H), 5.44 (s; 1H), 2.40 (s; 6H), 1.94 (s; 1H, mit D₂O austauschbar).

2,7-Dimethyl-9-fluorenon (11)

a) **Aus 8:** Zu einer Lösung von 1.7 g (8.8 mmol) **8** in 200 ml Pyridin (frisch über Kaliumhydroxid destilliert) wurden 5 ml einer Lösung von Benzyltrimethylammoniumhydroxid (Triton B) in Pyridin (ca. 40proz.¹⁴) gegeben; durch die rotgelbe Lösung wurde 2 h unter Rühren bei Raumtemp. Sauerstoff geleitet. Nach Hydrolyse und Neutralisieren mit Essigsäure wurde der gelborangefarbene Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Filtrieren der benzolischen Lösung über Aluminiumoxid und Umkristallisieren aus Petrolether (60–70°C) ergaben 1.20 g (70%) gelbe Kristalle vom Schmp. 156°C (Lit.^{15b}) 157°C). – IR (KBr): 1715 (C=O), 1620 cm⁻¹ (C=C).

b) **Aus 13:** Zur Lösung von 6.30 g (30 mmol) **13** in 300 ml Pyridin wurde 40proz. Triton B in Pyridin bis zur bleibenden Orange-Färbung getropft; in diese Mischung wurde unter Rühren 3 h Sauerstoff eingeleitet. Aufarbeiten wie oben ergab 4.86 g (77%) gelbe Kristalle vom Schmp. 156°C, nach Misch.-Schmp. identisch mit aus **8** erhaltenem **11**.

2,7-Bis(mercaptomethyl)-9-fluorenon (12): Die Lösung von 36.6 g (0.10 mol) **10** und 20 g (0.3 mol) Thioharnstoff in 500 ml 95proz. Ethanol wurde 6 h unter Rückfluß gerührt. Nach 12 h Stehenlassen wurde das Bis-isothiuronium-Salz abgesaugt und mit 25 g (0.625 mol) Natriumhydroxid in 500 ml Wasser unter Stickstoff 3 h unter Rückfluß gerührt. Ausfällen von **12** durch Ansäuern der roten Lösung mit Salzsäure und Umkristallisieren aus Toluol ergaben 17.2 g (63%) gelbe Kristalle vom Schmp. 160–162°C. – IR (KBr): 2560 (schwach, breit, SH), 1715 (C=O), 1610 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 7.60–7.25 (m; 6H), 3.75 (d, J = 7.5 Hz; 4H), 1.82 (t, J = 7.5 Hz; 2H). – MS (70 eV): m/e = 272 (40%, M⁺), 239 (100), 206 (90).

C₁₅H₁₂OS₂ (272.4) Ber. C 66.14 H 4.44 S 23.54 Gef. C 66.30 H 4.51 S 23.25

2,14-Dithia[3.3](2,7)fluorenonophan (14): Eine Lösung von 17.6 g (50 mmol) **7** in 500 ml Tetrahydrofuran und eine Kaliummercaptid-Lösung, hergestellt aus 12.9 g (50 mmol) **9** und 5.61 g (100 mmol) Kaliumhydroxid in 500 ml 80proz. Ethanol, wurden gleichzeitig aus zwei Tropftrichtern innerhalb von 8 h unter starkem Rühren und Durchleiten von Stickstoff zu 2 l siedendem Ethanol getropft. Nach 12 h Rühren wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand 12 h mit heißem Benzol extrahiert. Chromatographie über Aluminiumoxid mit Toluol bei 100°C – die Säule wurde mit Wasserdampf geheizt – und Umkristallisieren aus Toluol ergaben

bis zu 7.0 g (31%) farblose Kristalle vom Schmp. 289–291°C (unter Stickstoff im abgeschmolzenen Röhrchen). – MS (70 eV): $m/e = 448$ (2%, M^+), 256 (5), 224 (9), 223 (9), 193 (100), 179 (37), 165 (11).

$C_{30}H_{24}S_2$ (448.7) Ber. C 80.32 H 5.39 S 14.29 Gef. C 80.23 H 5.46 S 14.05

2,14-Dithia[3.3](2,7)fluorenophan-6,18-dion (16): Eine Mischung von 9.15 g (25 mmol) **10** und 6.80 g (25 mmol) **12** in 1.5 l Dioxan wurde unter Stickstoff innerhalb von 48 h zu einer stark gerührten siedenden Lösung von 11.22 g (0.20 mol) Kaliumhydroxid in 1.5 l 90proz. Ethanol getropft. Nach Neutralisieren mit Essigsäure wurde das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand 12 h mit heißem Chloroform extrahiert und der Extrakt über basisches Aluminiumoxid mit Toluol/Chloroform (3:1–1:1) bei 60°C chromatographiert (Säulenheizung durch einen Thermostaten). Umkristallisieren aus Xylol ergab 1.3 g (11%) gelbes Kristallpulver mit einem Zers.-P. um 290°C. – IR (KBr): 1715 (C=O), 1620 und 1610 cm^{-1} (C=C).

$C_{30}H_{20}O_2S_2$ (476.6) Ber. C 75.60 H 4.22 S 13.45
Gef. C 75.63 H 4.35 S 13.43 Molmasse 476 (M^+ , MS)

2,14-Dithia[3.3](2,7)fluorenophan-6-on (18): Eine Mischung von 9.15 g (25 mmol) **10** und 6.42 g (25 mmol) **9** in 1.5 l Dioxan wurde unter Stickstoff innerhalb von 48 h zu einer stark gerührten siedenden Lösung von 11.22 g (0.20 mol) Kaliumhydroxid in 1.5 l 90proz. Ethanol getropft. Aufarbeitung und Chromatographie analog zu **16** ergaben nach Umkristallisieren aus Xylol 2.4 g (21%) gelbes Kristallpulver vom Schmp. 258–262°C (unter Stickstoff im abgeschmolzenen Röhrchen, Zersetzung). – IR (KBr): 1715 (C=O), 1620 und 1610 cm^{-1} (C=C). – MS (70 eV): $m/e = 462$ (20%, M^+), 256 (3), 240 (20), 226 (20), 208 (100), 207 (74), 193 (70), 179 (66), 178 (44), 165 (42).

$C_{30}H_{22}OS_2$ (462.6) Ber. C 77.89 H 4.79 S 13.86 Gef. C 77.93 H 4.87 S 13.64

Disulfone 15, 17 und 19: 1.3–2.0 g Dithia[3.3]phan **14**, **16** bzw. **18** wurden in 1 l Benzol und 0.6 l Eisessig suspendiert und durch Zugabe von 10 g 30proz. Wasserstoffperoxid in 3 Portionen innerhalb von 3 d unter Rühren bei Raumtemp. oxidiert. Das abgeschiedene Disulfon wurde abgesaugt, mit Ethanol und Ether gewaschen und getrocknet.

2,14-Dithia[3.3](2,7)fluorenophan-S,S,S',S'-tetraoxid (15): Aus 2.0 g (4.5 mmol) **14** wurden 2.15 g (94%) farbloses Pulver erhalten (kein Schmelzen bis 400°C). – IR (KBr): 1310 und 1105 cm^{-1} (SO_2).

$C_{30}H_{24}O_4S_2$ (512.7) Ber. C 70.29 H 4.72 S 12.51 Gef. C 70.10 H 4.60 S 12.60

2,14-Dithia[3.3](2,7)fluorenophan-6,18-dion-S,S,S',S'-tetraoxid (17): Aus 1.3 g (2.7 mmol) **16** wurden 1.3 g (88%) gelbes Pulver erhalten (kein Schmelzen bis 400°C). – IR (KBr): 1720 (C=O), 1625 und 1610 (C=C), 1320 und 1115 cm^{-1} (SO_2). – Zutreffende Analysenwerte waren nicht zu erhalten.

2,14-Dithia[3.3](2,7)fluorenophan-6-on-S,S,S',S'-tetraoxid (19): Aus 1.3 g (2.8 mmol) **18** erhielt man 1.2 g (81%) gelbes Pulver (kein Schmelzen bis 400°C). – IR (KBr): 1720 (C=O), 1625 und 1615 (C=C), 1320 und 1110 cm^{-1} (SO_2). – Zutreffende Analysenwerte waren nicht zu erhalten.

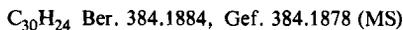
Pyrolyse des Disulfons 15: In der beschriebenen Apparatur zur Gasphasen-Pyrolyse²⁾ wurden 4.0 g (7.8 mmol) **15** in Portionen von 500–700 mg pyrolysiert (Pyrolysezone 500°C, Verdampfungszone von 300–400°C in ca. 30 min ansteigend, 0.1 Torr bei einem schwachen Argon-Strom durch eine Kapillare). Am Kühlfinger nach der Pyrolysezone wurden insgesamt 1.58 g blaßgelbes Pyrolysat abgeschieden, im Verdampfungsschiffchen blieben 1.47 g dunkler Rückstand zurück. Chromatographie über Silicagel (Säule 140 × 5.8 cm) mit Cyclohexan/Toluol (5:1) ergab nach 133 mg (4.5%) **8** (identifiziert durch ¹H-NMR) mit reinem *anti*-Isomerem **1** und

mit *syn*-Isomerem **2** (kleinerer R_F -Wert) angereicherte Fraktionen, aus denen **2** durch präparative Schichtchromatographie (20 × 20-cm-Platten der Fa. Merck, Darmstadt) mit Cyclohexan/Toluol (2:1) rein isoliert wurde.

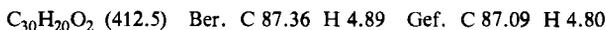
anti-[2.2](2,7)Fluorenophan (**1**): Nach Umkristallisieren aus Toluol wurden 764 mg (25%) farblose Kristalle vom Schmp. 371–372°C (unter Stickstoff im abgeschmolzenen Röhrchen) erhalten. – MS (70 eV): $m/e = 384$ (100%, M^+), 192 (85).



syn-[2.2](2,7)Fluorenophan (**2**): Nach Umkristallisieren aus Toluol/Petrolether (100–140°C) erhielt man 29 mg (1% Ausb.) farbloses Kristallpulver vom Schmp. 366–369°C (unter Stickstoff im abgeschmolzenen Röhrchen). Dünnschichtchromatogramme der wiedererkalteten Schmelze zeigten Isomerisierung zum *anti*-Isomeren **1**. – MS (70 eV): $m/e = 384$ (100%, M^+), 192 (80).



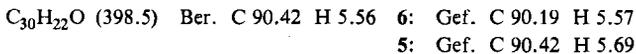
anti-[2.2](2,7)Fluorenophan-5,16-dion (**3**): 1.0 g (1.85 mmol) Disulfon **17** wurden wie oben beschrieben bei 500°C und 0.1 Torr pyrolysiert und ergaben 397 mg Pyrolysat. Bei der Chromatographie über Silicagel (Säule 100 × 4.5 cm) mit Toluol eluierte man ca. 80 mg **11** (identifiziert anhand 1H -NMR); mit Toluol/Chloroform (2:1) wurden ca. 100 mg offenkettiges Dimeres **20** und Fraktionen eluiert, die **3** enthielten. Präparative Schichtchromatographie (Platten 20 × 20 cm der Fa. Merck) mit Chloroform und mehrfaches Umkristallisieren aus Toluol ergaben 140 mg (18%) gelbes Kristallpulver, das um 390°C unter Dunkelfärbung zu sintern begann. – MS (70 eV): $m/e = 412$ (93%, M^+), 206 (100).



2,2'-(1,2-Ethandiyld)bis(7-methyl-9-fluorenol) (**20**): Gelbe Nadeln vom Schmp. 283–285°C (aus Toluol/Petrolether). – IR (KBr): 1715 (C=O), 1615 cm^{-1} (C=C). – 1H -NMR (90 MHz, $CDCl_3$): ABX-System mit $\delta_A = 7.35$, $\delta_B = 7.21$, $\delta_X = 7.48$, $J_{AB} = 7.5$ und $J_{BX} \approx 1.5$ Hz (12H); $\delta = 2.94$ (s; 4H), 2.37 (s; 6H). – MS (70 eV): $m/e = 414$ (M^+), 412, 222, 207 (100%).

Pyrolyse des Disulfons **19**: Die Pyrolyse bei 500°C und 0.1 Torr von 1.2 g (2.28 mmol) **19** ergab 489 mg gelboranges Pyrolysat. Chromatographie über Silicagel (Säule 100 × 4 cm) mit Toluol ergab nach 57 mg **8** und ca. 80 mg **11** Fraktionen mit **6** (*syn*, größerer R_F -Wert) und *anti*-Isomerem **5**.

syn-[2.2](2,7)Fluorenophan-5-on (**6**): Nach Umkristallisieren aus Toluol/Petrolether (90–100°C) erhielt man 33.5 mg (3.7%) gelbe Kristalle vom Schmp. 375–378°C (Zers., unter Stickstoff im abgeschmolzenen Röhrchen). Die erkaltete Schmelze zeigte laut Dünnschichtchromatogramm fast völlige Isomerisierung zum *anti*-Isomeren. – MS (70 eV): $m/e = 398$ (65%, M^+), 206 (11), 199 (7, M^{2+}), 192 (100).



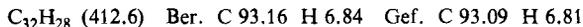
anti-[2.2](2,7)Fluorenophan-5-on (**5**): Nach Umkristallisieren aus Toluol/Petrolether (90–100°C) erhielt man 158 mg (17%) gelbes Kristallpulver vom Schmp. 380–381°C (unter Stickstoff im abgeschmolzenen Röhrchen). – MS (70 eV): $m/e = 398$ (74%, M^+), 206 (16), 199 (15, M^{2+}), 192 (100).

[*exo-5,exo-16-D_2*]-*anti*-[2.2](2,7)Fluorenophan (**24**): Zur Suspension von 77 mg (0.20 mmol) **1** in 12 ml Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA) wurden 2 ml Butyllithium in *n*-Hexan (2 m, 4.0 mmol) getropft. Die tiefrote Lösung wurde 20 min bei Raumtemp. gerührt, anschließend wurde mit 5 ml Deuteriumoxid hydrolysiert. Verdünnen mit wäßriger Ammoniumchlorid-Lösung, Extraktion mit Toluol und Chromatographie über Aluminiumoxid mit Toluol ergaben nach Um-

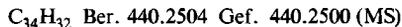
kristallisieren aus Toluol/Petrolether (100–140°C) 70.5 mg (92%) farblose Kristalle vom Schmp. 367–369°C. – MS (70 eV): $m/e = 386$ (55%), 385 (25), 384 (10), 193 (100), 192 (70), 191 (10). – Der Deuterierungsgrad (siehe oben) wurde bei einer Anregungsenergie von 15 und 16 eV bestimmt.

[5,5,16,16- D_4]-anti-[2.2](2,7)Fluorenophan (25): In 20 ml Ethan-[D]₆ wurden 0.50 g (22 mmol) Natrium gelöst. Nach Zugabe von 40 mg (0.104 mmol) **1** und 30 ml HMPA wurde 48 h bei 80°C gerührt. Nach Hydrolyse mit 5 ml Deuteriumoxid wurde in 300 ml wäßrige Ammoniumchlorid-Lösung gegossen und mit Toluol extrahiert. Chromatographie über Aluminiumoxid und Umkristallisieren aus Toluol/Petrolether (100–140°C) ergaben 24 mg (60%) farbloses Kristallpulver vom Schmp. 368–369°C. – MS (20–25 eV): C₃₀H₂₀D₄ (90%), C₃₀H₂₁D₃ (10%).

exo-5,exo-16-Dimethyl-anti-[2.2](2,7)fluorenophan (26): Zu einer Suspension von 150 mg (0.39 mmol) **1** in 15 ml HMPA wurde die Lösung von 4 ml *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (1.3 M 5.2 mmol) getropft. Nach 20 min Rühren bei Raumtemp. wurden bei 0°C 5 ml Methyljodid zugegeben. Aufarbeiten durch Hydrolyse mit Ammoniumchlorid-Lösung, Extraktion mit Toluol, Chromatographie über Aluminiumoxid mit Toluol und Umkristallisieren aus Toluol/Petrolether (100–140°C) ergaben 101 mg (62%) farblose Kristalle vom Schmp. 391–392°C (unter Stickstoff im abgeschmolzenen Röhrchen, Zers.). – MS (70 eV): $m/e = 412$ (100%, M⁺), 206 (95), 191 (42).



5,5,16,16-Tetramethyl-anti-[2.2](2,7)fluorenophan (27): Zur Suspension von 50 mg (0.12 mmol) **26** in 10 ml HMPA ließ man 2.5 ml *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (2 M) tropfen und rührte 20 min bei Raumtemperatur. Nach Zugabe von 4 ml Methyljodid bei 0°C wurde wie oben gearbeitet. Das isolierte Kristallpulver bestand laut Massen- und ¹H-NMR-Spektrum aus einer Mischung von Dimethyl- (10%), Trimethyl- (60%) und Tetramethyl-Verbindung (30%). Nachmaliges Behandeln mit *n*-Butyllithium in HMPA und Methyljodid ergab nach Umkristallisieren aus Toluol/Petrolether (100–140°C) 9.0 mg (17%) farblose Kristalle vom Schmp. 356–358°C (unter Stickstoff im abgeschmolzenen Röhrchen). – MS (70 eV): $m/e = 440$ (100%, M⁺), 236 (17), 220 (69), 205 (37).



Röntgenstrukturanalyse: **1** kristallisiert aus Petrolether/Toluol in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 2$ Molekülen in der Elementarzelle (berechnete Dichte $1.25 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) und den Gitterkonstanten $a = 8.803(1)$, $b = 8.839(1)$, $c = 13.281(2) \text{ \AA}$; $\alpha = 97.53(1)^\circ$, $\beta = 94.27(1)^\circ$, $\gamma = 91.94(1)^\circ$. Die Intensitäten wurden auf einem automatischen Syntex-P₂-Vierkreisdiffraktometer vermessen [Kristallgröße $0.2 \times 0.4 \times 0.5 \text{ mm}$, 4958 Reflexe, davon 3624 beobachtet ($I \geq 1.96\sigma(I)$), Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator, $\sin \theta/\lambda \leq 0.66 \text{ \AA}^{-1}$]. Die Lösung der Struktur erfolgte mit direkten Methoden. Die Verfeinerung (C anisotrop, H isotrop) ergab

Tab. 4. Koordinaten der C-Atome von **1** und deren thermische Parameter.

$$U_{\text{equ}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$$

Atom	x	y	z	U ⁴ _{equ}	Atom	x	y	z	U ⁴ _{equ}
A1	-0.1236(2)	0.1953(2)	0.9554(1)	434(5)	C1	0.4169(2)	0.2733(1)	0.0244(1)	411(4)
A2	-0.0582(2)	0.2835(2)	0.6529(1)	531(5)	C2	0.5089(2)	0.1921(2)	0.0649(1)	484(5)
A3	-0.0701(2)	0.2334(2)	0.7464(1)	554(6)	C3	0.5130(2)	0.2255(2)	0.1908(1)	546(6)
A4	-0.1473(2)	0.0953(2)	0.7552(1)	496(5)	C4	0.4265(2)	0.3483(2)	0.2366(1)	523(5)
A5	-0.2237(2)	0.0133(2)	0.6680(1)	461(5)	C5	0.3721(2)	0.4133(2)	0.1753(1)	475(5)
A6	-0.2118(2)	0.0620(2)	0.5743(1)	429(4)	C6	0.3202(2)	0.3911(2)	0.0705(1)	428(4)
A7	-0.1275(2)	0.0199(2)	0.0504(1)	621(6)	C7	0.4583(3)	0.4046(3)	0.3475(1)	668(7)
B1	-0.1085(2)	0.1086(2)	0.4558(1)	446(5)	D1	0.4071(2)	0.2955(2)	-0.0855(1)	411(4)
B2	-0.0100(2)	0.2563(2)	0.4058(1)	555(6)	D2	0.4693(2)	0.2189(2)	-0.1538(1)	477(5)
B3	-0.0824(2)	0.2582(2)	0.3037(1)	599(6)	D3	0.4791(2)	0.2753(2)	-0.2568(1)	535(5)
B4	-0.0796(2)	0.1256(2)	0.2485(1)	562(6)	D4	0.3959(2)	0.3949(2)	-0.2742(1)	521(5)
B5	-0.1861(2)	0.0343(2)	0.2978(1)	516(5)	D5	0.2945(2)	0.4525(2)	-0.1581(1)	508(5)
B6	-0.1925(2)	0.0716(2)	0.4006(1)	456(5)	D6	0.3057(2)	0.3391(2)	-0.1946(1)	434(4)
B7	-0.0254(2)	0.0639(3)	0.1437(1)	686(7)	D7	0.4012(3)	0.4007(3)	-0.3646(1)	698(7)
B8	-0.2636(2)	-0.0206(2)	0.4704(1)	490(5)	D8	0.2359(2)	0.4610(2)	-0.0082(1)	495(5)

einen *R*-Wert von 0.046. Die Atomkoordinaten und die thermischen Parameter sind in Tab. 4 aufgeführt³⁶⁾.

- 1) 26. Mitteil.: *N. E. Blank* und *M. W. Haenel*, *Chem. Ber.* **116**, 827 (1983).
- 2) *M. W. Haenel* und *H. A. Staab*, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 3585; *H. A. Staab* und *M. W. Haenel*, *Chem. Ber.* **106**, 2190 (1973).
- 3) *R. H. Boyd*, *Tetrahedron* **22**, 119 (1966).
- 4) Übersichten: *Th. Förster*, *Angew. Chem.* **81**, 364 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 333 (1969); *B. Stevens*, *Adv. Photochem.* **8**, 161 (1971); *J. B. Birks* (Herausg.), *Organic Molecular Photophysics*, Vol. 1 und 2, J. Wiley, New York-London 1973 und 1975; *M. Gordon* und *W. R. Ware* (Herausg.), *The Exciplex*, Academic Press, New York-London 1975.
- 5) *E. Döller* und *Th. Förster*, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main)* **34**, 132 (1962); *Th. Förster* und *H.-P. Seidel*, ebenda **45**, 58 (1965); *J. B. Birks*, *M. P. Lumb* und *I. H. Munro*, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **280**, 289 (1964).
- 6) *Th. Förster* und *K. Kasper*, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main)* **1**, 275 (1954); *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **59**, 976 (1955).
- 7) *H. Irngartinger*, *R. G. H. Kirrstetter*, *C. Krieger*, *H. Rodewald* und *H. A. Staab*, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 1425; *D. Schweitzer*, *K. H. Hausser*, *R. G. H. Kirrstetter* und *H. A. Staab*, *Z. Naturforsch., Teil A* **31** 1189 (1976); *H. A. Staab* und *R. G. H. Kirrstetter*, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 886.
- 8) *T. Umemoto*, *S. Santani*, *Y. Sakata* und *S. Misumi*, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 3159; *R. H. Mitchell*, *R. J. Carruthers* und *J. C. M. Zwinkels*, ebenda **1976**, 2585.
- 9) ^{9a)} *D. M. Burns* und *J. Iball*, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **227**, 200 (1955). – ^{9b)} *H. R. Luss* und *D. L. Smith*, *Acta Crystallogr., Sect. B* **28**, 884 (1972).
- 10) *H. Moskowitz* und *M. Miocque*, *Ann. Chim. (Paris)*, **14**, Ser. 3, 27 (1968); *F. Dewhurst* und *P. K. J. Shah*, *J. Chem. Soc. C* **1970**, 1737; vgl. auch *M. Bruch*, *M. Grosse* und *D. Rewicki*, *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 74.
- 11) Vorläufige Mitteil.: *M. W. Haenel*, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 3121.
- 12) Vorläufige Mitteil.: *M. W. Haenel*, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 1373.
- 13) *D. Schweitzer* und *M. W. Haenel*, *Chem. Ber.* **118**, 163 (1985), nachstehend.
- 14) Vgl. *J. Sprinzak*, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 5449 (1958).
- 15) Die Synthesen über die Bis(brommethyl)-Verbindungen **7** und **10** sind die einfachsten Darstellungsmethoden für 2,7-Dimethylfluoren (**8**) und 2,7-Dimethyl-9-fluoren (**11**); vgl. hierzu ^{15a)} *L. Mascarelli* und *B. Longo*, *Gazz. Chim. Ital.* **71**, 289 (1941). – ^{15b)} *E. D. Bergmann*, *G. Berthier*, *Y. Hirschberg*, *E. Loewenthal*, *B. Pullman* und *A. Pullman*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1951**, 669. – ^{15c)} *L. Chardonnens* und *F. Noel*, *Helv. Chim. Acta* **56**, 280 (1973).
- 16) Bei der Gasphasen-Pyrolyse eines ringgespannten Disulfons wurden Kreuzungsprodukte beobachtet: *M. W. Haenel*, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 4191; *Chem. Ber.* **115**, 1425 (1982).
- 17) Vgl. hierzu *J. M. McBride*, *P. M. Keehn* und *H. H. Wassermann*, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 4147; *H. J. Reich* und *D. J. Cram*, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 3517 (1969).
- 18) *R. C. Cookson*, *T. A. Crabb*, *J. J. Frankel* und *J. Hudec*, *Tetrahedron* **22**, Suppl. 7, 355 (1966).
- 19) *S. Sternhell*, *Q. Rev., Chem. Soc.* **23**, 236 (1969).
- 20) Von der *syn*-Verbindung **2** konnten keine geeigneten Kristalle erhalten werden.
- 21) *F. Vögtle* und *P. Neumann*, *Fortschr. Chem. Forsch.* **48**, 67 (1974); *H. Hope*, *J. Bernstein* und *K. N. Trueblood*, *Acta Crystallogr., Sect. B* **28**, 1733 (1972); vgl. auch *C. J. Brown*, *J. Chem. Soc.* **1953**, 3265; *K. Lonsdale*, *H. J. Milledge* und *K. V. Krishna Rao*, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **255**, 82 (1960).
- 22) *H. Irngartinger*, unveröffentlicht; vgl. *M. W. Haenel*, *Chem. Ber.* **111**, 1789 (1978).
- 23) *H. Schenk*, *Acta Crystallogr., Sect. B* **28**, 625 (1972); *W. Dreissig*, *P. Luger* und *D. Rewicki*, ebenda **30**, 2037 (1974); *W. Wendling* und *G. Ruban*, *Cryst. Struct. Commun.* **5**, 547 (1976); *D. Bladauski* und *D. Rewicki*, *Chem. Ber.* **110**, 3920 (1977); *P. Gronski*, *K. Hartke*, *H. Burzlauff*, *R. Böhme* und *A. Shaikat*, ebenda **110**, 3689 (1977); *D. A. Dougherty*, *F. M. Llort*, *K. Mislow* und *J. F. Blount*, *Tetrahedron* **34**, 1301 (1978); *M. van Meerssche*, *G. Germain*, *J. P. Declercq*, *D. Lloyd* und *D. J. Walton*, *Cryst. Struct. Commun.* **8**, 635 (1979); *R. Destro*, *T. Pilati* und *M. Simonetta*, *Acta Crystallogr., Sect. B* **36**, 2500 (1980); *A. Rengstl* und *U. Schubert*, *Chem. Ber.* **113**, 278 (1980); *G. Ege*, *K. Gilbert* und *F. W. Nader*, ebenda **114**, 1074 (1981).
- 24) *A. Streitwieser, jr.*, *C. J. Chang* und *D. M. E. Reuben*, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 5730 (1972).
- 25) *D. Casson* und *B. J. Tabner*, *J. Chem. Soc. B* **1969**, 887.

- 26) *W. Schlenk* und *E. Bergmann*, Liebigs Ann. Chem. **463**, 98 (1928); *T. V. Talaleeva* und *K. A. Kocheskov*, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1953**, 392 [Chem. Abstr. **48**, 6389i (1954)]; *M. Minabe* und *K. Suzuki*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **48**, 1301 (1975).
- 27) 27a) *T. E. Hogen-Esch* und *J. Smid*, J. Am. Chem. Soc. **88**, 307 (1966); *L. L. Chan* und *J. Smid*, ebenda **90**, 4654 (1968). – 27b) *R. H. Cox*, *H. W. Terry, jr.* und *L. W. Harrison*, J. Am. Chem. Soc. **93**, 3297 (1971).
- 28) Vgl. hierzu die $^1\text{H-NMR}$ -Daten von 9-Fluorenyllithium: *D. Nicholls* und *M. Szwarc*, Proc. R. Soc. London, Ser. A **301**, 231 (1967); *J. A. Dixon*, *P. A. Gwinner* und *D. C. Lini*, J. Am. Chem. Soc. **87**, 1379 (1965); *R. H. Cox*, ebenda **73**, 2649 (1969).
- 29) *E. O. Fischer*, Angew. Chem. **67**, 475 (1955); *P. L. Pauson*, Q. Rev., Chem. Soc. **9**, 391 (1955); *M. D. Rausch*, Pure Appl. Chem. **30**, 523 (1972).
- 30) Vgl. z. B. *E. Samuel* und *R. Setton*, J. Organomet. Chem. **4**, 156 (1965); *C. Kowala*, *P. C. Wailes*, *H. Weigold* und *J. A. Wunderlich*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1974**, 993; *R. B. King* und *A. Efraty*, J. Organomet. Chem. **23**, 527 (1970); *P. M. Treichel* und *J. W. Johnson*, Inorg. Chem. **16**, 749 (1977); *E. Samuel*, *H. G. Alt*, *D. C. Hrcir* und *M. D. Rausch*, J. Organomet. Chem. **113**, 331 (1976); *N. A. Ustynyuk*, *Y. A. Ustynyuk* und *A. N. Nesmeyanov*, Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim **255**, 127 (1980) [Chem. Abstr. **94**, 156051u (1981)]; Dokl. Chem. Engl. Transl. **255**, 509 (1980); *N. A. Ustynyuk*, *B. V. Lokshin*, *Y. F. Oprunenko*, *V. A. Roznyatovsky*, *Y. N. Luzikov* und *Y. A. Ustynyuk*, J. Organomet. Chem. **202**, 279 (1980); *P. Diversi*, *A. Giusti*, *G. Ingrassio* und *A. Lucherini*, ebenda **205**, 239 (1981); *A. Ceccon*, *A. Gambaro*, *G. Agostini* und *A. Venzo*, ebenda **217**, 79 (1981); *Y. F. Oprunenko*, *Y. N. Luzikov*, *Y. A. Ustynyuk* und *N. A. Ustynyuk*, ebenda **231**, 137 (1982).
- 31) In Ferrocen beträgt der Abstand zwischen den beiden Fünfringen im Durchschnitt 3.30 Å: *P. Seiler* und *J. D. Dunitz*, Acta Crystallogr., Sect. B **38**, 1741 (1982); **35**, 1068 (1979); **35**, 2020 (1979).
- 32) *C. LeVanda*, *K. Bechgaard*, *D. O. Cowan*, *U. T. Mueller-Westerhoff*, *P. Eilbracht*, *G. A. Candela* und *R. L. Collins*, J. Am. Chem. Soc. **98**, 3181 (1976); s. auch *T. J. Katz* und *J. Pesti*, ebenda **104**, 346 (1982).
- 33) Versuche mit Dr. *N. E. Blank* und Dr. *B. Lintner*, MPI für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
- 34) Für die Versuche im Metallverdampfer danken wir Herrn Professor Dr. *M. L. Ziegler* und Dr. *A. R. Koray*, Universität Heidelberg; vgl. hierzu *A. R. Koray*, Dissertation, Universität Heidelberg 1979; *A. R. Koray*, *M. L. Ziegler*, *N. E. Blank* und *M. W. Haenel*, Tetrahedron Lett. **1979**, 2465; *R. Benn*, *N. E. Blank*, *M. W. Haenel*, *J. Klein*, *A. R. Koray*, *K. Weidenhammer* und *M. L. Ziegler*, Angew. Chem. **92**, 45 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 44 (1980).
- 35) *B. R. T. Keene* und *G. L. Turner*, Tetrahedron **27**, 3405 (1971).
- 36) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50544, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[423/83]