

Kondensierte Diphenochinone mit Azulenteilstrukturen¹⁾

Johann Bindl, Thomas Burgemeister und Jörg Daub*

Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg,
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

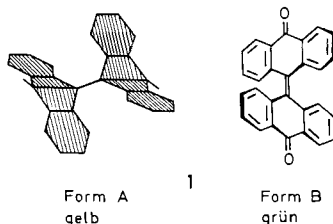
Eingegangen am 9. April 1985

Die Diphenochinon-Abkömmlinge **2** und **3** mit nicht-alternierender π -Topologie werden in Mehrstufensynthesen, ausgehend von Acenazulenon **7** und 10-Bromanthron **8**, hergestellt. Oxidative Kupplung oder nucleophile Substitution ergeben die Dihydrodiphenochinon-Derivate **9** und **11** als Diastereomergemische. Vorsichtige Oxidation der Bis(siloxy)biaryle **12** und **13** mit Pyridiniumchlorochromat (PCC) führen zu den chemisch labilen Verbindungen **2** und **3**. Die Strukturzuordnung von *meso*- und *d,l*-**9** wurde mit ¹H-NMR und chiralem Alkohol als Hilfsreagenz vorgenommen. Die Rotationsbarriere für die zentrale C–C-Doppelbindung ist in **2** deutlich niedriger als in Bianthron **1**. Dies wird über den Koaleszenzpunkt mit ¹H-NMR-Spektroskopie geschlossen.

Condensed Diphenoquinones with Azulene Substructures¹⁾

The multistep syntheses of nonalternant diphenoquinone derivatives **2** and **3** are described starting from acenazulenone **7** and 10-bromoanthrone **8**. Oxidative coupling or nucleophilic substitution lead to diastereomeric mixtures of dihydrodiphenoquinone derivatives **9** and **11**. The chemically highly sensitive compounds **2** and **3** are formed by cautious oxidation of bis(siloxy)biaryl derivatives **12** and **13** with pyridinium chlorochromate (PCC). Structural proof was mainly obtained by spectroscopic methods (NMR, IR, and UV/VIS). *meso*- and *d,l*-forms of **9** were assigned by NMR and chiral alcohol as auxiliary compound. Dynamic NMR measurements give evidence for a significant lower rotational barrier of the central C–C double bond in **2** compared to bianthrone **1**.

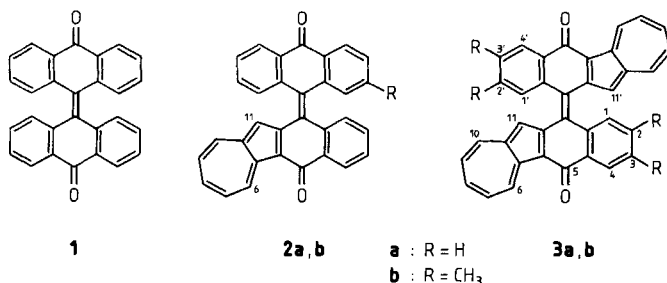
Innerhalb der Klasse sterisch gehinderter Ethene nehmen die Bianthron-Verbindungen aufgrund der π -Elektronenstrukturteile eine Ausnahmestellung ein²⁾. Die Absorption im sichtbaren Bereich und die besonderen sterischen Verhältnisse manifestieren sich in thermochromen, photochromen und piezochromen Eigenschaften³⁾.



Beispielsweise ist **1** in Lösung bei Raumtemperatur gelb (Form A) und färbt sich grün durch Erwärmen (Form B). Im Kristall wiederum wird die Anordnung

A mit pyramidalisierten Kohlenstoffen an der zentralen C – C-Doppelbindung und bootförmiger Anordnung der Teilstrukturen begünstigt⁴⁾. Die sterische Spannung im Grundzustand von **1** hat auch Auswirkungen bei Elektronentransfer-Reaktionen: Reduktive Elektronenübertragungen werden von Strukturänderungen begleitet⁵⁾.

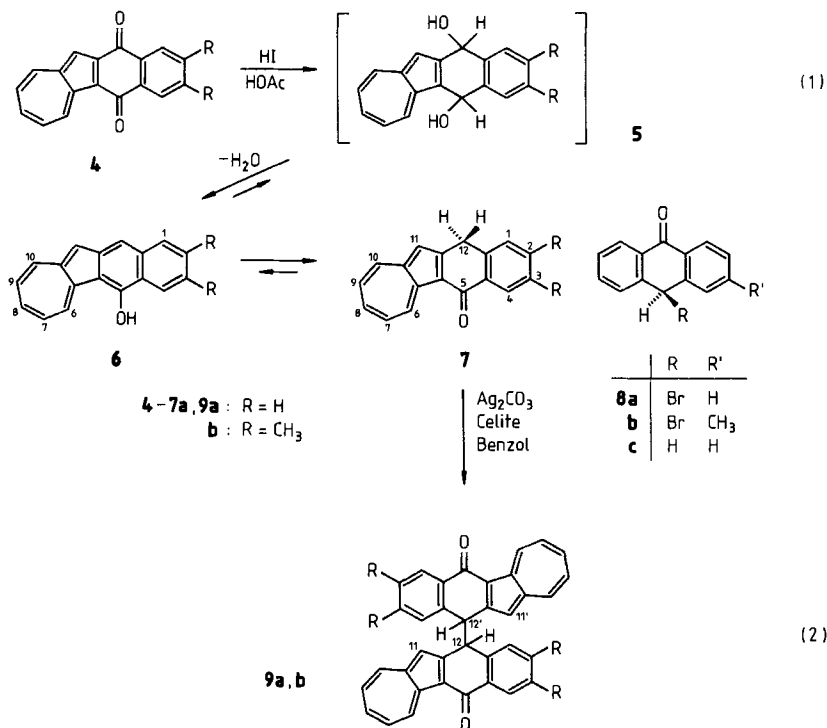
Bei Verbindungen mit Azulenstrukturteilen ist eine Erweiterung des lichtsensitiven Absorptionsbereiches zu erwarten. Auch müssen die unterschiedlichen sterischen und elektronischen Strukturen zu Änderungen im Verdrillungsverhalten führen, was sich wiederum auf das Elektronentransfer-Verhalten auswirken sollte. Ausgehend von den Acenazulendionen **4** werden im folgenden Synthesen und einige physikalische Eigenschaften der Diphenochinon-Derivate **2** und **3** beschrieben⁶⁾.



Synthesen und einige spektroskopische Daten

Die Diphenochinonderivate **2** und **3** werden ausgehend von den Acenazulenen **7** und den 10-Bromanthronen **8a, b** synthetisiert. Während die Anthrone **8** bekannt sind, wurden die Acenazulenderivate **7** durch Reduktion der Acenazulendione **4** mit Iodwasserstoff in Eisessig hergestellt (Gl. 1)⁷⁾. Das Diol **5** muß dabei als Zwischenstufe angenommen werden. Durch säurekatalysierte Wasserabspaltung werden aus **5** die kondensierten Phenolderivate **6** gebildet. Bestimmend für die Regiochemie sollte die Stabilisierung der durch Prototropie entstehenden Ketone **7** sein. **7** zählt zu den vinylogenen Heptafulvenderivaten mit normaler Ringpolarisation⁸⁾.

Die Strukturzuordnung von **7** ergibt sich aus ¹H-NMR- und IR-Daten. Das Signal von 6-H erscheint im ¹H-NMR-Spektrum aufgrund des Anisotropieeffektes der Carbonylgruppe bei ≈ 10 ppm, also bei etwa gleicher chemischer Verschiebung wie in **4**. Demgegenüber ergibt sich für 11-H durch das Fehlen der Carbonylfunktion an C-12 eine Hochfeldverschiebung um 0,7 ppm beim Vergleich mit **4**. Die Lage der Carbonylschwingung im IR-Spektrum (KBr) zwischen 1625 und 1635 cm⁻¹ entspricht ebenfalls derjenigen der C=O-Gruppe an C-5 bei den Eduktchinonen **4**. Bestätigt wurden diese Ergebnisse durch eine Messung mit Europium(III)-1,1,1,2,2,3,3-heptafluor-7,7-dimethyl-4,6-octandionat [Eu(fod)₃] an **7a**. Komplexierung am Carbonylsauerstoff verursacht eine starke induzierte Verschiebung der Signale von 4- und 6-H.

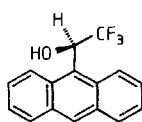
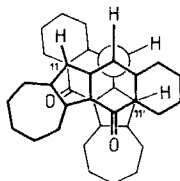


Die Verbindungen **7** sind nicht-alternierende Analoge von Antron (**8c**) und stehen erwartungsgemäß im prototropen Gleichgewicht mit den tautomeren Phenolen **6**. Im Festzustand (IR-Spektrum in KBr) und in wenig polaren Lösungsmitteln wie CDCl₃ (¹H-NMR-Spektrum) liegt das Gleichgewicht vollständig auf der Seite der roten Ketone **7**. In [D₆]DMSO lösen sich **7a, b** mit grüner Farbe, und aufgrund des ¹H-NMR-Spektrums sind über 95% der Phenoltautomeren vorhanden. Die Siebenringprotonen sind durch die Umwandlung einer ziehenden Gruppe (C=O in **7**) in eine schiebende Gruppe (OH in **6**) bei **6** deutlich nach hohem Feld verschoben, was auf eine erhöhte Ladungsdichte zurückzuführen ist. Besonders auffällig ist dies bei 6-H aufgrund des zusätzlich fehlenden Anisotropieeffektes der C=O-Gruppe. Die unterschiedlichen Werte der Kopplungskonstanten ³J_{6,7} und ³J_{9,10} lassen auf eine erhebliche Bindungsalternanz bei **6** schließen. **7** ist in dieser Hinsicht mit den Acenazulendionen vergleichbar und weist nach ¹H-NMR eine Delokalisierung der π-Bindungen auf. Das Signal der Methylenprotonen von **7** (4.49 ppm bei **7b**) verschwindet in [D₆]DMSO. Dafür erscheint ein neues breites Singulett für die phenolische OH-Gruppe von **6** (10.55 ppm bei **6b**).

Die auffallende Farbänderung beim Übergang von **7** (rot) nach **6** (grün) hat ihre Ursache in der Empfindlichkeit des Azulenchromophors auf unterschiedliche Substituenten. Das langwellige Absorptionsmaximum von **7** ist aufgrund des ziehenden Substituenten in 1-Position des Azulens gegenüber **6** hypsochrom verschoben.

In Benzol kuppeln die Acenazulenone **7** bei 40–50°C mit Silbercarbonat auf Celite als Oxidationsmittel⁹. In guten Ausbeuten entstehen dabei die Dimeren **9** (Gl. 2).

Bei der Kupplungsreaktion zu **9** werden in 12,12'-Position zwei neue Chiralitätszentren gebildet, was zu *meso*- und *d,l*-Stereoisomeren führt. Im ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts weist eine deutliche Signalverdopplung auf das Vorliegen eines Diastereomergemisches hin. Die Integration der gut getrennten Singulets von 11,11'-H erlaubt eine quantitative Bestimmung der relativen Ausbeuten. Für **9a** ergibt sich demnach das Molverhältnis *meso*:*d,l* = 30:70 und für **9b** entsprechend 35:65. Die oxidative Kupplung von **7** erfolgt also nur mit geringer Diastereoselektivität. Das Überschußisomere *d,l*-**9a** kann durch fraktionierende Kristallisation aus CHCl₃ rein isoliert werden und ist relativ schwer löslich. Die *meso*- und *d,l*-Formen wurden durch NMR-Spektroskopie mit chiralen Hilfsverbindungen eindeutig unterschieden¹⁰. Im Fall der *meso*-Form sind die Methin-Protonen 12,12'-H anisochron und weisen damit eine Kopplung auf. Beim *d,l*-Diastereomeren sind intern die Methin-Protonen 12,12'-H isochron, jedoch ergeben die *d*- und die *l*-Form zueinander diastereomere Assoziate und damit verschiedene Resonanzsignale. Für *meso*-**9a** erwartet man also ein AB-Signal und für *d,l*-**9a** zwei Singulets. Als chirales Hilfsreagenz erwies sich (–)-1-(9-Anthryl)-2,2,2-trifluorethanol (**10**) für die ¹H-NMR-Experimente am geeignetsten¹¹. In Gegenwart von 12 Moläquivalenten **10** ergeben die 12,12'-Protonen des Überschußdiastereomeren *d,l*-**9a** zwei Singulets bei 5.08 und 5.12 ppm, das Unterschußisomere *meso*-**9a** liefert dagegen ein klares AB-Signal ($\delta_A = 5.07$, $\delta_B = 5.11$, $J_{AB} = 2.6$ Hz). Alle anderen Protonenresonanzen zeigen jeweils Signalverdopplung, was wiederum auf interne bzw. externe Diastereotopie zurückzuführen ist.

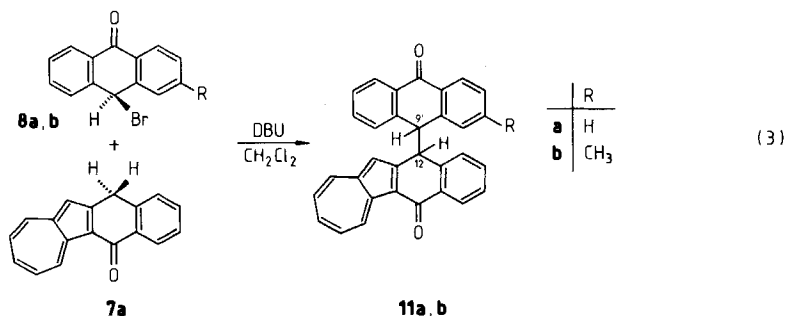
**10****C** (*d,l*-**9a**)

gauche-
Anordnung

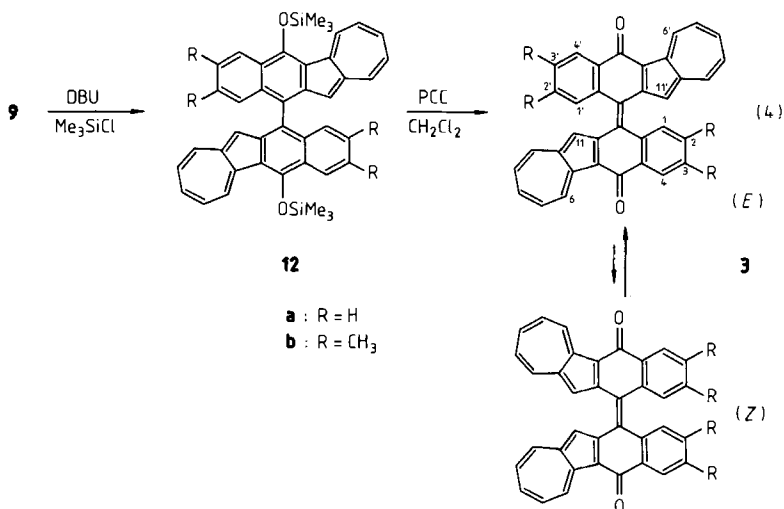
Die vicinale Kopplungskonstante $^3J_{12,12'} = 2.6$ Hz stellt eine gemittelte Größe der verschiedenen Konformationen im assoziierten und nicht assoziierten Zustand dar. Im vorliegenden Fall kann davon ausgegangen werden, daß sich die Vorzugskonformation der assoziierten nur unwesentlich von der freien Form unterscheidet, da die H-Brückenbindung des Anthrylalkohols **10** an der C=O-Gruppe erfolgt, welche von der zentralen C–C-Bindung relativ weit entfernt ist. Nach der Karplus-Gleichung ergibt sich für **9a** demnach ein mittlerer Torsionswinkel, der auf die Bevorzugung der *gauche*-Konformation hinweist¹². Die auffällig unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der Protonen 11,11'-H in *meso*-**9a** ($\delta = 6.59$) bzw. *d,l*-**9a** ($\delta = 6.08$) erklären sich aus dem Vorliegen der *gauche*-Konformation. Anhand von Molekülmodellen läßt sich zeigen, daß sich 11,11'-H bei *d,l*-

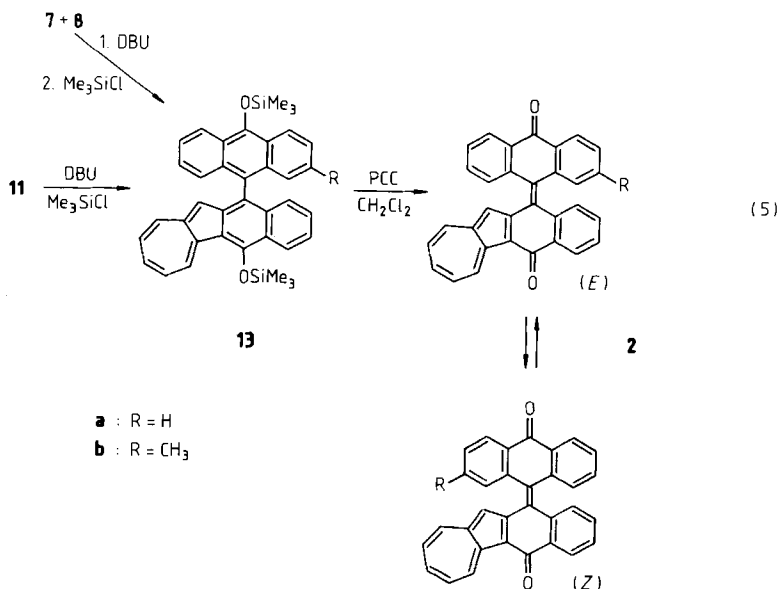
9a in einer der beiden *gauche*-Konformationen über dem abschirmenden Bereich des Benzolringes der anderen Molekülhälfte befindet (C). Ähnliche räumliche Verhältnisse ergeben sich für die Protonen 1,1'-H bei *meso*-**9**, was im Vergleich zu *d,l*-**9** ebenfalls zu einer Hochfeldverschiebung führt.

Die basenkatalysierte Kupplung von **8a,b** und **7a** führt zum Naphthazulenon **11** (Gl. 3). In Substanz wurde dabei nur **11a** isoliert, das ein Asymmetriezentrum (C-12) besitzt und als Racemat vorliegt. Die Methinprotonen 12-H und 9'-H sind anisochron und bilden im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein AB-System. Die Kopplungskonstante $J_{AB} = 3.0 \text{ Hz}$ deutet wie bei **9** auf eine Bevorzugung der *gauche*-Konformation hin. Im IR-Spektrum von **11a** beobachtet man zwei verschiedene Carbonylschwingungen. Die Bande bei 1665 cm^{-1} muß dem Anthronstrukturteil und die bei 1635 cm^{-1} dem Naphth[2,3-*a*]azulenon-Strukturteil zugeordnet werden.



Die Syntheseverfahren für die Überführung von Bianthronylen in Bianthronylidene beruhen im wesentlichen auf den beiden Teilschritten Enolisierung und anschließende Oxidation¹³⁾. Die meist verwendeten Reagenzien, ethanolische KOH





und Kaliumperoxodisulfat, führen bei **9** und **11** ausschließlich zu Zersetzungsprodukten. Aufgrund der zu beobachtenden Farbänderung werden die gewünschten Produkte **2** und **3** zwar gebildet, jedoch erfolgt unter den Reaktionsbedingungen sehr schnelle Zersetzung. Auch andere Methoden, wie die direkte Oxidation von z. B. **7a** mit Nitrobenzol, erlaubten keine Isolierung von **3a**. Eine sehr schonende Chinonsynthese ist die Oxidation der entsprechenden Hydrochinonsilylether mit Pyridiniumchlorochromat (PCC)¹⁴⁾. Für eine Anwendung dieser Reaktion auf die Synthese der Diphenochinone **2** und **3** werden die silyloxysubstituierten Biaryle **12** und **13** benötigt. Diese lassen sich in Ausbeuten von 80–90% aus **9** bzw. **11** durch Enolisierung mit 1,5-Diazabicyclo[5.4.0]undec-5-en (DBU) in Gegenwart von Chlortrimethylsilan darstellen (Gl. 4 und 5)¹⁵⁾. **13** kann auch ohne vorhergehende Isolierung von **11** direkt aus **7** und **8** synthetisiert werden.

Die Oxidation der Silylether **13** und **12** mit PCC in CH₂Cl₂ zu den Bianthrylinderivaten **2** und **3** erfolgt sehr rasch (1–2 s). **2** und **3** sind jedoch unter den Bedingungen der PCC-Oxidation wiederum nicht stabil. Für ihre Isolierung ist eine sofortige Abtrennung der PCC-Folgeprodukte notwendig. Im Fall von **3** hat sich als ausreichend erwiesen, das komplette Reaktionsgemisch etwa 10 s nach dem Zusammengeben der Reaktanden einer Blitzchromatographie an Kieselgel (Laufmittel CH₂Cl₂/CH₃CN 96:4) zu unterwerfen. Bei **2** ist auch diese Methode zu langsam. Die Oxidation von **13** wurde deswegen im Flow-Verfahren auf einer Kieselgelsäule durchgeführt: Eine Lösung von **13** in CH₂Cl₂ wird auf die Säule gegeben und mit hoher Flußgeschwindigkeit durch eine etwa 2–3 mm dicke Schicht von an Kieselgel adsorbiertem PCC gepreßt (Stickstoffüberdruck). Da PCC und seine Folgeprodukte nur extrem langsam eluiert werden (CH₂Cl₂/CH₃CN 96:4), sind auf diese Art Kontaktzeiten mit den Produkten **2** von 1–2 s

realisierbar. Oxidation und chromatographische Reinigung erfolgen also in einem Arbeitsgang, wodurch Ausbeuteverluste minimal gehalten werden. **2** und **3** sind im kristallinen Zustand bei -28°C unter N_2 über Monate stabil, besitzen jedoch in Lösung (CHCl_3 oder CH_2Cl_2) nur eine Halbwertszeit von ca. 20 h.

Spektroskopische Eigenschaften der kondensierten Diphenochinone **2** und **3**

Die Verbindungen **2** und **3** zeigen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei Raumtemperatur deutliche Linienverbreiterung. Erst bei -35 bis -50°C erhält man scharfe Signale. **2b** liegt bei -50°C als 1:1-Gemisch der *E,Z*-Isomeren vor, wie aus einer deutlichen Signalverdopplung hervorgeht. Die beiden Methyl-Signale bei 2.13 und 2.16 ppm ebenso wie die beiden Singulets für 11-H bei 6.94 und 6.99 ppm repräsentieren die zwei geometrischen Isomeren. Das entspricht den Ergebnissen, die für 2,2'-substituierte Bianthrone gefunden wurden¹⁶). Aufgrund der gefalteten Grundzustandskonformation sind sterische Wechselwirkungen von Substituenten in 2,2'- bzw. 3,3'-Position nur von untergeordneter Bedeutung. Dagegen haben Substituenten in 1,1'-Position einen entscheidenden Einfluß auf das *E,Z*-Isomerenverhältnis. Bei größeren van-der-Waals-Radien als dem von Fluor liegt ausschließlich das *E*-Isomere vor. Dies ergibt sich durch die stärkere sterische Abstoßung im entsprechenden *Z*-Isomeren. Die sterischen Verhältnisse bei den Biacenazulenylienen **3** können mit dem Einfluß von 1,1'-Substitution in Bianthron verglichen werden. Durch die unterschiedliche Geometrie des Azulen-Fünfrings im Vergleich zur Benzo-Anellierung ergibt sich in der *E*-Anordnung eine geringe Überlappung der van-der-Waals-Radien, da sich 1-H und 11'-H sowie 1'-H und 11-H gegenüberliegen. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **3b** zeigen keine Signalverdopplung. Es liegt offensichtlich nur das *E*-Isomere vor.

Ähnlich wie beim Bianthron **1** absorbieren die Protonen in *peri*-Stellung zur zentralen Doppelbindung (1,1'-H und 11,11'-H bei **3** sowie 1,1'-H und 8',11-H bei **2**) bei relativ hohem Feld. Diese Protonen befinden sich in Übereinstimmung mit der gefalteten Form über dem abschirmenden Bereich des jeweils gegenüberliegenden Aromaten, und ihre Signale sind deswegen nach hohem Feld verschoben.

Eine DNMR-Untersuchung der thermischen *E,Z*-Isomerisierung war nur bei **2b** möglich. Bei **3b** beobachtet man innerhalb der NMR-Nachweisgrenze nur ein Isomeres, was eine Bestimmung der Koaleszenztemperatur verhindert.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden in CD_2Cl_2 (vorher mit basischem Al_2O_3 behandelt) an einem 250-MHz-FT-NMR-Gerät aufgenommen. Als Meßsignal diente das Singulett der Methylgruppe. Die Auswertung erfolgte nach einem Näherungsverfahren unter Einbeziehung der Eigenbreiten b_E . Dies führt zu etwas genaueren Werten als das sonst übliche Näherungsverfahren¹⁷). Die Koaleszenztemperatur von 275 ± 1.5 K und der auf die Koaleszenztemperatur extrapolierte Wert für $\Delta\nu_c = 7.6 \pm 0.5$ Hz ergeben unter Verwendung der Eyring-Gleichung für die freie Aktivierungsenthalpie bei der Koaleszenztemperatur den Wert $\Delta G_c^\ddagger = 14.6 \pm 0.3$ kcal/mol. Verglichen mit den für Bianthrone gemessenen Werten $\Delta G_c^\ddagger = 20 - 22$ kcal/mol (357–425 K) ist dies eine deutlich niedrigere Schwelle für den *E,Z*-Isomerisierungsprozeß¹⁶). In Analogie zu Bianthron **1**¹⁶) wird in Abb. 1 ein Energieprofil für die *E,Z*-Isomerisierung des Azulenderivates **2b** vorgeschlagen.

Die Passage zweier Benzolringe ist nicht mehr notwendig, da in beiden energetisch hochliegenden Übergangszuständen 1 und 2 ein Vorbeigleiten des Azulen-Fünfrings am gegenüberliegenden Benzolring erfolgen kann. Die verschiedenen Bindungswinkel im Fünf- und Sechsering bedingen im Vergleich zu Bianthron eine geringere sterische Abstoßung der H-Atome 11,1'-H und 8',11-H und damit ein Absinken der Energie der Übergangszustände 1 und 3. Dies könnte den niedrigeren ΔG_c^\ddagger -Wert von **2b** erklären.

Inwieweit die Erniedrigung der Rotationsbarrieren mit der Stabilisierung der Biradikalstruktur zu tun hat sowie über das Elektronentransfer-Verhalten von **2** und **3** wird noch berichtet.

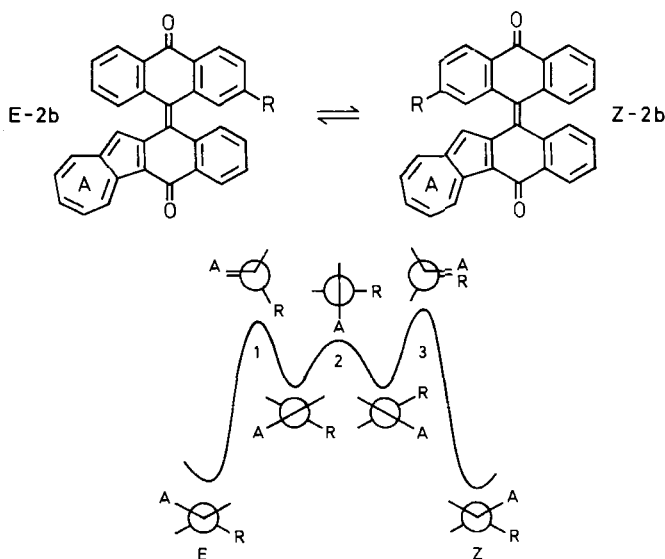


Abb. 1. Energieprofil für die E/Z-Isomerisierung in **2b**

Der *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen, danken wir für eine Sachspende. Die analytischen und spektroskopischen Messungen wurden durch die *Zentrale Analytik der Universität Regensburg* durchgeführt: Dr. K. K. Mayer (MS), G. Wandinger (Elementaranalyse).

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: unkorrigiert. — IR-Spektren: Beckman, Acculab 1 und 3, Perkin-Elmer 325. — $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: T 60 Fa. Varian, WM-250-Spektrometer der Fa. Bruker; TMS $\delta = 0$. — Massenspektren: Acta M VI, Fa. Beckman und Cary 17.

Die Messung mit dem Lanthaniden-Verschiebungsreagenz $\text{Eu}(\text{fod})_3$ wurde in CDCl_3 (Substratkonzentration ≈ 0.1 M) durch die sukzessive Zugabe des Reagenzes (≈ 0.1 – 0.4 mol-%) durchgeführt.

Die Temperaturbestimmung bei der Messung der dynamischen Phänomene mit $^1\text{H-NMR}$ (Gerät WM-250, Fa. Bruker) wurde mit Methanol vorgenommen.

Reinigung und Trocknung der Lösungsmittel wurden nach den üblichen Verfahren durchgeführt¹⁸⁾. Bei Arbeiten unter Sauerstoffausschluß wurden die Lösungsmittel vorher mit nachgereinigtem Stickstoff gesättigt.

Allgemeine Vorschrift für die Reduktion der Acenazulendione 4 mit Iodwasserstoffsäure: Die Lösung von 1.0 mmol **4** in 15 ml Eisessig wird mit 0.65 ml 57proz. Iodwasserstoffsäure (7.5 mmol) versetzt und unter Stickstoff und kräftigem Rühren 20 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. gießt man auf 100 ml NaHSO₃-Lösung, rührt 30 min, saugt den ausgefallenen Niederschlag ab und wäscht mit Wasser. Der erhaltene schwarze Feststoff wird nun in einer Mischung aus 100 ml Dichlormethan und ca. 10 g Na₂SO₄ in einem verschlossenen Erlenmeyerkolben 2 h kräftig gerührt, wobei eine rote Lösung entsteht. Nach Filtrieren wird eingengt und chromatographiert (Kieselgel/CH₂Cl₂).

*Naphth[2,3-*a*]azulen-5-(12*H*)-on (7a):* Ausb. 140 mg (57%); Umkristallisation aus Benzol/Petrolether (40–60°C) ergibt schwarze Kristalle mit Schmp. 151–153°C. — IR (KBr): 1630 (C=O), 1600, 1575, 1540, 800, 745, 725 cm⁻¹. — UV/VIS (Benzol): λ_{max} (lg ε) = 312 (4.6), 325 (4.7), 361 (3.9), 382 (4.1), 403 (4.2), 428 (3.2), 458 (2.8), 525 (2.8), 565 (2.7), 616 (2.5), 672 nm (2.1). — ¹H-NMR (250 MHz/CDCl₃): δ = 4.54 (s; 2H, CH₂), 7.22 (s; 1H, 11-H), 7.42–7.81 (m; 6H), 8.44 (d, *J* = 9.5 Hz; 1H, 10-H), 8.54 (d, *J* = 8 Hz; 1H, 4-H), 10.01 (d, *J* = 9.5 Hz; 1H, 6-H). — MS (70 eV): *m/z* = 244 (100%, M⁺), 216 (11, M⁺ – CO), 215 (46, M⁺ – CO, H). C₁₈H₁₂O (244.3) Ber. C 88.49 H 4.95 Gef. C 88.21 H 5.01

In DMSO liegt **7a** als *Naphth[2,3-*a*]azulen-5-ol (6a)* vor: ¹H-NMR (250 MHz/[D₆]DMSO): δ = 6.61–6.98 (m; 3H, 7-, 8-, 9-H), 7.16 (s; 1H, 11-H), 7.47–7.61 (m; 4H), 7.76 (s; 1H), 8.59–8.66 (m; 2H, 4-, 6-H).

*2,3-Dimethylnaphth[2,3-*a*]azulen-5-(12*H*)-on (7b):* Ausb. 223 mg (82%), Umkristallisation aus Dichlorethan ergibt rote Nadeln mit Schmp. 232–233°C. — IR (KBr): 1625 (C=O), 1595, 1555, 1535, 825, 800, 780, 725 cm⁻¹. — UV/VIS (CHCl₃): λ_{max} (lg ε) = 282 (4.3), 328 (4.6), 386 (4.1), 407 (4.2), 518 nm (2.7). — ¹H-NMR (250 MHz/CDCl₃): δ = 2.36 (s; 3H, CH₃), 2.39 (s; 3H, CH₃), 4.49 (s; 2H, CH₂), 7.25 (s; 1H), 7.26 (s; 1H), 7.43–7.82 (m; 3H, 7-, 8-, 9-H), 8.22 (s; 1H, 4-H), 8.41 (d, *J* = 9.8 Hz; 1H, 10-H), 10.02 (d, *J* = 9.3 Hz; 1H, 6-H).

C₂₀H₁₆O (272.3) Ber. C 88.21 H 5.92 Gef. C 87.99 H 5.88

In DMSO liegt **7b** als *2,3-Dimethylnaphth[2,3-*a*]azulen-5-ol (6b)* vor: ¹H-NMR (250 MHz/[D₆]DMSO): δ = 6.57–6.93 (m; 3H, 7-, 8-, 9-H), 7.11 (s; 1H, 11-H), 7.55 (d, *J* = 11.5 Hz; 1H, 10-H), 7.62, 7.80 (2 s; je 1H, 1-, 12-H), 8.36 (s; 1H, 4-H), 8.55 (d,m, *J* = 8.0 Hz; 1H, 6-H), 10.55 (breites s; 1H, OH).

*[12,12'-Binaphth[2,3-*a*]azulen]-5,5'-(12*H*,12'*H*)-dion (9a):* Unter N₂ wird die Lösung von 244 mg (1.00 mmol) **7a** in 100 ml wasserfreiem Benzol mit 1.1 g (2.0 mmol) Ag₂CO₃/Celite-Reagenz versetzt und 2 h bei 40°C gerührt. Die anfangs rote Lösung nimmt dabei eine violette Farbe an. Nach Filtrieren des Reaktionsgemisches wird das Solvens entfernt und der Rückstand zur Entfernung polymerer Beiprodukte über eine kurze Kieselgelsäule chromatographiert (Laufmittel Dichlormethan/Acetonitril 96:4). Man erhält 190 mg (78%) *meso/d,l*-Produktgemisch **9a**, nach ¹H-NMR *meso:d,l* = 30:70. Durch Kristallisation aus CHCl₃ erhält man reines *d,l*-**9a** in rotvioletten Nadeln mit Schmp. > 300°C. — IR (KBr): 1620 (C=O), 1615, 1580, 1560, 1525, 795, 750, 730 cm⁻¹. — UV/VIS (Acetonitril): λ_{max} (lg ε) = 204 (4.7), 219 (4.7), 275 (4.6), 315 (4.8), 387 (4.3), 417 (4.3), 434 (3.7), 465 (3.6), 528 (3.1), 700 nm (2.4). — ¹H-NMR (250 MHz/CDCl₃): δ = 5.39 (s; 2H, 12,12'-H), 6.08 (s; 2H, 11,11'-H), 7.33–7.70 (m; 12H), 8.14 (d, *J* = 10.0 Hz; 2H, 10,10'-H), 8.35 (d, *J* = 8.4 Hz; 2H, 4,4'-H), 9.51 (d, *J* = 9.5 Hz; 2H, 6,6'-H).

C₃₆H₂₂O₂¹⁹⁾ (486.5) Ber. C 88.87 H 4.55 Gef. C 77.04 H 4.34

¹H-NMR von *meso*-**9a** (aus Rohproduktspektrum entnommen; 250 MHz/CDCl₃): δ = 5.37 (s; 2H, 12,12'-H), 6.59 (s; 2H, 11,11'-H), 7.05–7.83 (m; 12H), 8.09 (d,m, *J* = 8.5 Hz; 2H, 4,4'-H), 8.28 (d, *J* = 9.8 Hz; 2H, 10,10'-H), 9.80 (d, *J* = 9.6 Hz; 2H, 6,6'-H).

2,2',3,3'-Tetramethyl[12,12'-binaphth[2,3-*a*]azulen]-5,5'-(12H,12'H)-dion (**9b**): Ansatz: 272 mg (1.00 mmol) **7b**, 1.1 g (2.0 mmol) Ag₂CO₃/Celite; Reaktionsdurchführung und Aufarbeitung wie bei der Darstellung von **9a**. Man erhält 176 mg (65%) *meso*/*d,l*-Produktgemisch **9b**. Integration der 11,11'-H-Signale im ¹H-NMR-Spektrum ergibt das Molverhältnis *meso*-**9b**:*d,l*-**9b** = 35:65. Eine Trennung der Diastereomeren durch Kristallisation wurde nicht durchgeführt. Die ¹H-NMR-Daten können aus dem Produktspektrum entnommen werden. – IR (KBr): 1630 (C=O), 1600, 1535, 780, 730 cm⁻¹. – *d,l*-**9b**: ¹H-NMR (250 MHz/CDCl₃): δ = 2.45 (s; 6H, CH₃), 2.48 (s; 6H, CH₃), 5.28 (s; 2H, 12,12'-H), 6.08 (s; 2H, 11,11'-H), 7.29–7.74 (m; 8H), 8.11 (d, *J* = 10.1 Hz; 2H, 10,10'-H), 8.14 (s; 2H, 4,4'-H), 9.50 (d, *J* = 9.5 Hz; 2H, 6,6'-H). – *meso*-**9b**: ¹H-NMR (250 MHz/CDCl₃): δ = 2.24 (s; 6H, CH₃), 2.28 (s; 6H, CH₃), 5.25 (s; 2H, 12,12'-H), 6.55 (s; 2H, 11,11'-H), 6.79 (s; 2H, 1,1'-H), 7.30–7.74 (m; 6H), 7.84 (s; 2H, 4,4'-H), 8.23 (d, *J* = 9.5 Hz; 2H, 10,10'-H), 9.79 (d, *J* = 9.7 Hz; 2H, 6,6'-H).

12-(9,10-Dihydro-10-oxo-9-anthryl)naphth[2,3-*a*]azulen-5(12H)-on (**11a**): Zur Lösung von 122 mg (0.50 mmol) **7a** und 136 mg (0.50 mmol) **8a** in 15 ml wasserfreiem Dichlormethan wird unter N₂ bei 0°C unter Rühren im Verlauf von 30 min eine Lösung von 57 mg (0.38 mmol) 1,5-Diazabicyclo[5.4.0]undec-5-en (DBU) in 5 ml wasserfreiem Dichlormethan getropft und anschließend noch 4 h bei Raumtemp. gerührt. Die Reaktionsmischung wird nun mit verd. Salzsäure und mit NaHCO₃-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Der erhaltene Feststoff wird an Kieselgel mit Dichlormethan/Acetonitril (96:4) chromatographiert. Man erhält 120 mg (55%) **11a**. Umkristallisation aus Benzol/Hexan (1:1) liefert violette, glänzende Kristalle mit Schmp. 174 bis 176°C. – IR (KBr): 1665 (C=O), 1635, 1600, 1580, 1540, 790, 755, 720, 705 cm⁻¹. – UV/VIS (Acetonitril): λ_{max} (lg ε) = 273 (4.6), 326 (4.6), 388 (4.1), 406 (4.2), 464 (3.3), 530 nm (3.07). – ¹H-NMR (60 MHz/CDCl₃): AB-Signal (δ_A = 4.82, δ_B = 4.94, *J*_{AB} = 3.0 Hz; 2H, 12-H, 9'-H), 6.17 (s; 1H, 11-H), 6.33–6.50 (m; 1H, 1-H), 7.06–8.23 (m; 15H), 9.58 (d, m, *J* = 9.5 Hz; 1H, 6-H). – MS (FD, Toluol): *m/z* = 437 (69%, MH⁺), 436 (100, M⁺).

C₃₂H₂₀O₂ (436.6) Ber. C 88.07 H 4.59 Gef. C 88.13 H 4.63

5,5'-Bis(trimethylsilyloxy)-12,12'-binaphth[2,3-*a*]azulen (**12a**): Die Lösung von 243 mg (0.50 mmol) **9a** in 40 ml wasserfreiem Dichlormethan wird unter N₂ mit 303 mg (2.0 mmol) DBU und 205 mg (1.9 mmol) Me₃SiCl versetzt. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. wird die nunmehr grüne Reaktionslösung eingengt und ohne weitere Aufarbeitung an Kieselgel mit Dichlormethan als Laufmittel chromatographiert. Man erhält 256 mg (80%) **12a** als grünen Feststoff. – IR (KBr): 2950, 1595, 1585, 1565, 840, 750 cm⁻¹. – ¹H-NMR (60 MHz/CDCl₃): δ = 0.35 (s; 18H, Si(CH₃)₃), 6.31 (s; 2H, 11,11'-H), 6.34–7.58 (m; 14H), 8.29–8.59 (m; 4H).

2,2',3,3'-Tetramethyl-5,5'-bis(trimethylsilyloxy)-12,12'-binaphth[2,3-*a*]azulen (**12b**): Eingesetzt werden 271 mg (0.50 mmol) **9b**, 303 mg (2.0 mmol) DBU und 205 mg (1.9 mmol) Me₃SiCl. Reaktionsdurchführung und Aufarbeitung wie bei **12a**. Man erhält 257 mg (75%) **12b** als grünen Feststoff. – IR (KBr): 2960, 1595, 1575, 870, 850 cm⁻¹. – ¹H-NMR (60 MHz/CDCl₃): δ = 0.69 (s; 18H, Si(CH₃)₃), 2.32 (s; 6H, CH₃), 2.69 (s; 6H, CH₃), 6.32 (s; 2H, 11,11'-H), 6.34–7.29 (m; 10H), 8.22 (s; 2H, 4,4'-H), 8.35–8.55 (m; 2H, 6,6'-H).

5-(Trimethylsilyloxy)-12-[10-(trimethylsilyloxy)-9-anthryl]naphth[2,3-*a*]azulen (**13a**): 244 mg (1.00 mmol) **7a** und 273 mg (1.00 mmol) **8a** werden unter N₂ in 50 ml wasserfreiem Dichlormethan gelöst. Nach Abkühlen auf 0°C wird innerhalb von 10 min mit 114 mg

(0.75 mmol) DBU in 5 ml wasserfreiem Dichlormethan versetzt. Nun wird 1 h bei Raumtemp. gerührt, und erneut werden 334 mg (2.2 mmol) DBU und 325 mg (3.00 mmol) Me₃SiCl zugegeben. Nach 30 min Rühren entfernt man das Lösungsmittel und chromatographiert den Rückstand an Kieselgel mit Dichlormethan als Laufmittel. Ausb. 490 mg (84%), grüner Feststoff. — IR (KBr): 2970, 1600, 1580, 1100, 850, 760 cm⁻¹. — ¹H-NMR (60 MHz/CDCl₃): δ = 0.52 (s; 18H, Si(CH₃)₃), 6.28 (s; 1H, 11-H), 6.30–7.68 (m; 13H), 8.31–8.77 (m; 4H).

12-[2-Methyl-10-(trimethylsilyloxy)-9-anthryl]-5-(trimethylsilyloxy)naphth[2,3-a]azulen (13b): Aus 244 mg (1.00 mmol) **7a**, 287 mg (1.00 mmol) **8b**, 114 mg (0.75 mmol) und 334 mg (2.2 mmol) DBU und 325 mg (3.00 mmol) Me₃SiCl wie bei **13a**. Ausb. 410 mg (69%), grüner Feststoff. — IR (KBr): 2950, 1600, 1590, 1570, 840, 755 cm⁻¹. — ¹H-NMR (60 MHz/CDCl₃): δ = 0.44 (s; 18H, Si(CH₃)₃), 2.16 (s; 3H, CH₃), 6.26 (s; 1H, 11-H), 6.30–7.73 (m; 12H), 8.29–8.83 (m; 4H).

12-[5-Oxonaphth[2,3-a]azulen-12(5H)-yliden]naphth[2,3-a]azulen-5(12H)-on = [12,12'-(5H,5'H)-Binaphth[2,3-a]azulenyliden]-5,5'-dion (**3a**): 63 mg (0.10 mmol) **12a** in 5 ml wasserfreiem Dichlormethan werden schnell zu einem Gemisch aus 43 mg (0.20 mmol) Pyridiniumchlorochromat (PCC) und 2 mg KOAc in 5 ml wasserfreiem Dichlormethan gegeben, wobei ein sofortiger Farbumschlag von Grün nach Blau erfolgt. Nach 10 s Rühren wird das Reaktionsgemisch an Kieselgel mit Dichlormethan/Acetonitril (96:4) chromatographiert. Die eluierte blaue Lösung wird über Na₂CO₃ getrocknet und das Solvens entfernt. Die dabei kristallisierenden blauen Kristalle werden abgesaugt und mit wenig Dichlormethan nachgewaschen. Man erhält etwa 20 mg (41%) reines **3a** mit Schmp. >300°C. Die Mutterlauge enthält noch ungefähr 10 mg (21%) **3a**. — IR (KBr): 1620, 1585, 800, 730 cm⁻¹. — UV/VIS (Dichlormethan): λ_{max} = 305, 355, 637 nm. — ¹H-NMR (90 MHz/CD₂Cl₂, -50°C): δ = 7.14–7.80 (m; 12H), 8.02 (d,m, *J* = 9.8 Hz; 2H, 10,10'-H), 8.42–8.58 (m; 4H), 9.80 (d,m, *J* = 9.5 Hz; 2H, 6,6'-H). — MS (FD): *m/z* = 484 (100%, M⁺), 482 (20, M⁺ - 2).

12-[2,3-Dimethyl-5-oxonaphth[2,3-a]azulen-12(5H)-yliden]-2,3-dimethylnaphth[2,3-a]azulen-5(12H)-on = 2,2',3,3'-Tetramethyl[12,12'-(5H,5'H)-binaphth[2,3-a]azulenyliden]-5,5'-dion (**3b**): Mit 69 mg (0.10 mmol) **12b**, 43 mg (0.20 mmol) PCC und 2 mg KOAc wie bei **3a**. Ausb. 19 mg (35%), schwarze Kristalle mit Schmp. >300°C. Die Mutterlauge enthält noch etwa 10 mg (19%) **3b**. — IR (KBr): 1625 (C=O), 1590, 1535, 890, 845, 820, 730 cm⁻¹. — ¹H-NMR (250 MHz/CDCl₃, -35°C): δ = 2.20 (s; 6H, 3,3'-CH₃), 2.47 (s; 6H, 2,2'-CH₃), 7.10–7.53 (m; 8H), 7.94 (d, *J* = 9.6 Hz; 2H, 10,10'-H), 8.24 (s; 2H), 8.26 (s; 2H), 9.77 (d,m, *J* = 9.5 Hz; 2H, 6,6'-H).

12-[10-Oxo-9(10H)-anthryliden]naphth[2,3-a]azulen-5(12H)-on (**2a**): 116 mg (0.20 mmol) **13a** werden in 2 ml Dichlormethan gelöst und über eine wie folgt gepackte Säule (2 × 30 cm, Kieselgel) chromatographiert: Die Füllung von unten nach oben war 3 cm K₂CO₃, 20 cm Kieselgel, dessen oberste Schicht (2–3 mm) mit 86 mg (0.40 mmol) PCC durch Auftragen einer Lösung in Dichlormethan beladen wurde, und 5 cm Quarzsand. Laufmittel Dichlormethan/Acetonitril (96:4). Die Eluiergeschwindigkeit wird durch Anlegen von etwa 0.1 atm N₂-Überdruck erhöht. Neben geringen Mengen Edukt erhält man nach Entfernen des Lösungsmittels bei 0°C im Hochvak. 36 mg (42%) **2a** als grünen Feststoff mit Schmp. >300°C. — IR (KBr): 1670 (C=O), 1635 (C=O), 1590, 850, 820, 780, 765, 745, 700 cm⁻¹. — UV/VIS (CHCl₃): λ_{max} (lg ε) = 276 (4.4), 310 (4.4), 415 (4.3), 606 (3.4), 645 nm (3.4). — ¹H-NMR (250 MHz/CD₂Cl₂, -50°C): δ = 6.94 (s; 1H, 11-H), 7.09–8.23 (m; 16H), 9.58 (d, *J* = 9.5 Hz; 1H, 6-H).

12-[2-Methyl-10-oxo-9(10H)-anthryliden]naphth[2,3-a]azulen-5(12H)-on (**2b**): 119 mg (0.20 mmol) **13b** werden wie bei **2a** oxidiert. Ausb. 30 mg (33%), grüner Feststoff mit Schmp. >300°C. *E/Z*-Verhältnis = 1:1. — IR (KBr): 1665 (C=O), 1630 (C=O), 1590, 770, 750 cm⁻¹. — ¹H-NMR (250 MHz/CD₂Cl₂, -50°C): δ = 2.13, 2.16 (2 s; 1:1; 3H, CH₃), 6.94, 6.99 (2 s; 1:1; 1H, 11-H), 7.07–8.26 (m; 15H), 9.58 (d; *J* = 9.5 Hz; 1H, 6-H), *v_E*-*v_Z* (Me-Signal) = 8.1 Hz.

- ¹⁾ Lichtsensitive Elektronentransfer-Verbindungen; vorausgehende Mitteilungen zu diesem Thema: ^{1a)} J. Bindl, G. Piliadis und J. Daub, *Angew. Chem.* **96**, 294 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 314 (1984). — ^{1b)} J. Daub, T. Knöchel und A. Mannschreck, *Angew. Chem.* **96**, 980 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 960 (1984).
- ²⁾ Übersichtsartikel: ^{2a)} A. Greenberg und J. F. Liebman, *Strained Organic Molecules*, Academic Press, New York 1978. — ^{2b)} J. Sandström, *Top. Stereochem.* **14**, 83 (1983). — ^{2c)} H.-O. Kalinowski und H. Kessler, *Top. Stereochem.* **7**, 295 (1973).
- ³⁾ ^{3a)} H. Meyer, *Monatsh. Chem.* **30**, 165 (1909); H. Meyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **42**, 143 (1909). — ^{3b)} T. Bercovici, R. Korenstein, K. A. Muszkat und E. Fischer, *Pure Appl. Chem.* **24**, 531 (1970). — ^{3c)} J. H. Day, *Chem. Rev.* **63**, 65 (1963). — ^{3d)} G. Kortüm, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **78**, 391 (1974).
- ⁴⁾ E. Harnic und G. M. J. Schmidt, *J. Chem. Soc.* **1954**, 3295.
- ⁵⁾ D. H. Evans und R. W. Busch, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 5057 (1982).
- ⁶⁾ Ausschnitte aus der Dissertation J. Bindl, Univ. Regensburg 1985.
- ⁷⁾ ^{7a)} W. Theilacker, G. Kortüm, H. Elliehausen und H. Wilski, *Chem. Ber.* **89**, 1578 (1956). — ^{7b)} J. Bindl, J. Daub, A. Hasenhündl, M. Meinert und K. M. Rapp, *Chem. Ber.* **116**, 2408 (1983).
- ⁸⁾ Über diese Klassifizierung siehe W. Bauer, I. Betz, J. Daub, L. Jakob, W. Pickl und K. M. Rapp, *Chem. Ber.* **116**, 1154 (1983).
- ⁹⁾ V. Balogh, M. Fétizon und M. Golfier, *J. Org. Chem.* **36**, 1339 (1971).
- ¹⁰⁾ Vgl. D. W. Cameron, J. S. Edmonds, G. I. Feutрил und A. E. Hoy, *Aust. J. Chem.* **29**, 2257 (1976).
- ¹¹⁾ W. H. Pirkle und D. J. Hoover, *Top. Stereochem.* **13**, 263 (1982).
- ¹²⁾ Vgl.: ^{12a)} H. Goering, J. M. Eikenberry, G. S. Koerner und C. J. Lattimer, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 1493 (1974). — ^{12b)} H. H. Huang, *Aust. J. Chem.* **29**, 2415 (1976).
- ¹³⁾ Vgl.: ^{13a)} Lit.⁶⁾ — ^{13b)} E. D. Bergmann und H. J. E. Loewenthal, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **19**, 66 (1952). — ^{13c)} E. D. Bergmann, H. Weiler-Feilchenfeld, A. Heller, C. Brtitzmann und A. Hirschfeld, *Tetrahedron, Suppl.* **7**, 349 (1966).
- ¹⁴⁾ Vgl. J. P. Willis, K. A. Z. Gogins und L. L. Miller, *J. Org. Chem.* **46**, 3215 (1981).
- ¹⁵⁾ Vgl. Y. Taniguchi, J. Inanaga und M. Yamaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **54**, 3229 (1981).
- ¹⁶⁾ ^{16a)} I. Agranat und Y. Tapuhi, *J. Org. Chem.* **44**, 1941 (1979). — ^{16b)} I. Agranat und Y. Tapuhi, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 615 (1976).
- ¹⁷⁾ ^{17a)} H. Friebolin, W. Faißt, S. Kabuß und H. G. Schmidt, *Org. Magn. Reson.* **1**, 147 (1969). — ^{17b)} L. M. Jackman und F. A. Cotton, *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Academic Press, New York 1975.
- ¹⁸⁾ *Organikum*, 15. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1976.
- ¹⁹⁾ Obwohl die Struktur durch spektroskopische Methoden eindeutig nachgewiesen wurde und durch NMR auch keine Verunreinigungen zu erkennen sind, ergaben die Verbrennungsanalysen stets falsche Werte. Ein Einschluß von Lösungsmittel kann nicht ausgeschlossen werden.

[73/85]