

## 126. Synthesen und chemische Eigenschaften neuer «Donor-Akzeptor»-stabilisierter Molekelsysteme mit zentraler Bicyclo[4.4.1]undeca-1(10), 3, 6, 8-tetraen-2, 5-diyliiden-Gruppe

von Richard Neidlein<sup>1)</sup> und Hartmut Zeiner<sup>2)</sup>

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

Meinem lieben Freund und Kollegen, Herrn Professor Dr. *Werner Heimann*, Karlsruhe,  
mit herzlichen Wünschen zum 70. Geburtstag gewidmet

(27.XI.81)

### Syntheses and Chemical Properties of New 'Donor-Acceptor'-stabilized Molecular Systems with a Central Bicyclo[4.4.1]undeca-1(10),3,6,8-tetraene-2,5-diyliidene Group

#### Summary

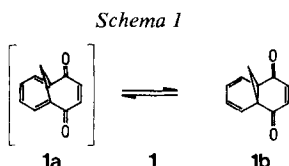
The synthesis of X-methyl-2-(5-oxobicyclo[4.4.1]undeca-1(10),3,6,8-tetraen-2-yliden)-1,3-benzodithiol (**4**) is described starting with the keto-enol mixture **2** and 5-methyl-1,3-benzodithiolium perchlorate. Under rearomatization of the central frame protonation of **4** yields the salt **4c**. The reaction of **4** with dicyanoketene gives the 'push-pull-substituted' **5**, and with 9-carbonylfluorene the fulvalene derivative **7**, which can be protonated by  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  at C(9'') to the salt **8**. The reaction of 2-methylthio-1,3-dithiolium iodide **9** with the keto-enol mixture **2** yields **10**, which, on protonation at the carbonyl group by  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ , gives the salt **11** under rearomatization. The spectral data of the new compounds **4**, **4c**, **5**, **7**, **8**, **10** and **11** are reported and discussed.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über Synthesen, chemisches Reaktionsverhalten und physikalisch-chemische Eigenschaften bisher unbekannter, cyclisch-gekreuzt-konjugierter Molekelsysteme und Tetrathiafulvalene [1] gelang uns die Herstellung tieffarbener «Donor-Akzeptor»-stabilisierter schwefelhaltiger Chinomethide (= Chinomethane bzw. 4-Methyliden-2,5-cyclohexadienon-Derivate),

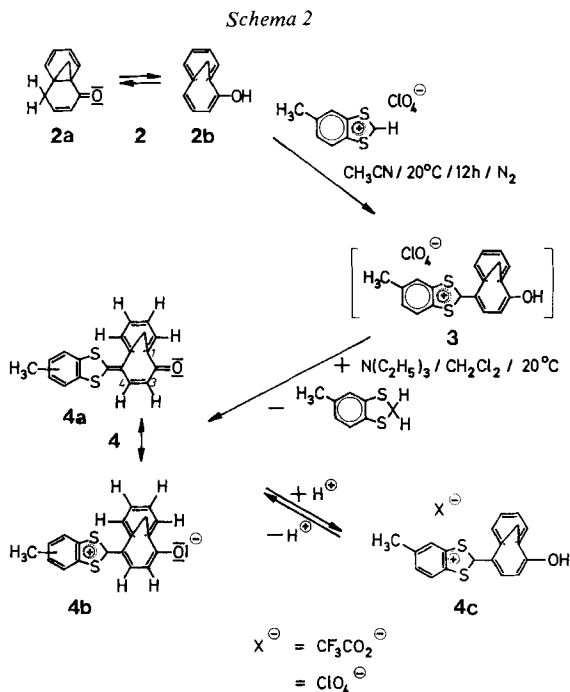
<sup>1)</sup> Teilweise vorgetragen von *R. Neidlein* in den Jahren 1981 und 1982 an den Departments of Chemistry der Universitäten und Technischen Hochschulen von Bukarest/Rumänien, Düsseldorf, Graz, Haifa, Ljubljana/Jugoslawien, Jerusalem ('1st Heidelberg-Jerusalem-Symposium on Medicinal Chemistry'), Tel-Aviv, Wien (Technische Universität), auf der «Hauptversammlung der Österreichischen Pharmazeutischen Gesellschaft» (17.5.–20.5.1981, Graz), auf '2nd European Symposium on Organic Chemistry', Stresa/Italien (31.5.–5.6.1981), beim '8th International Congress of Heterocyclic Chemistry', Graz (23.8.–28.8.1981), und beim '4th International Symposium on Novel Aromatic Compounds', Jerusalem - ISNA IV (30.8.–4.9.1981).

<sup>2)</sup> Aus der Dissertation von *H. Z.*, Universität Heidelberg 1981.

Chinodimethane bzw. Fulvene und Fulvalene (= 1,1'-Bi(cyclopentadienylidene)), die sich formal vom überbrückten Dion **1a** [2] ableiten, welches allerdings nur in der valenzisomeren Form **1b** vorliegt (*Schema 1*). In diesem Rahmen interessierten auch solche überbrückten, vom 1,6-Methano[10]annulen (= 1,6-Methanobicyclo-[4.4.1]deca-1,3,5,7,9-pentaen) abgeleiteten «Donor-Akzeptor»-stabilisierten Molekelsysteme sowie die Frage, ob diese als Norcaradien-Valenzisomere – analog **1b** – existieren oder als Cycloheptatrien-Valenzisomere – analog **1a** – bzw. als Gemische von beiden.



Das Chinomethid **4** wurde ausgehend von 1,6-Methano[10]annulen-2-ol [**3a**] synthetisiert (*Schema 2*), indem **2** bei Raumtemperatur 12 Std. in wasserfreiem Acetonitril mit zwei Mol-Äquiv. frisch vorbereitetem 5-Methyl-1,3-benzoditholium-perchlorat [**4**] in Gegenwart von wenig Pyridin umgesetzt wurde. Anschliessend wurde die rot-violette Lösung des Salzes **3** mit der äquivalenten Menge Triäthylamin zur Eliminierung eines Protons bis zum Farbumschlag nach rot-orange versetzt. Dank schonender Bedingungen (Raumtemperatur, Reaktionsdauer) wurde nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (s. *Exper. Teil*) die überraschend



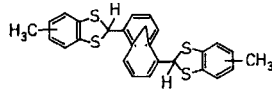
gute Ausbeute von 82% an **4** erzielt. Neben wenig Ausgangsprodukt fielen lediglich 5-Methyl-1,3-benzodithiol und sonst kaum nennenswerte Mengen an Nebenprodukten an. Diese liessen sich nahezu vollständig entfernen, wenn **3** mit wasserfreiem Äther gefällt, abgetrennt und mit Äther sowie Pentan wiederholt gewaschen wurde. Die herausragende chemische Eigenschaft von **4** ist die relativ hohe Basizität; in ätherischer  $\text{HBF}_4$  und  $\text{CF}_3\text{COOH}$  löste sich **4** leicht unter Ausbildung der entsprechenden konjugierten Säure **4c**. Hierbei tritt eine bathochrome Verschiebung nach rot-violett auf, der gleichen Farbe, welche bereits in der acetonitrilischen Reaktionslösung beobachtet wurde. Die Protonierung von **4** zu **4c** ist reversibel und lässt sich beliebig oft wiederholen; **4** ist relativ luft- und lichtbeständig.

Im Falle von **4** handelt es sich beim zentralen Bicyclus im Gegensatz zu **1b** bzw. **2** nicht um eine Norcaradien-Struktur bzw. nicht um ein Gleichgewicht zwischen Norcaradien- und Cycloheptatrien-Form, sondern ausschliesslich um die bicyclische Cycloheptatrien-Struktur, die durch das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nachgewiesen wird: So absorbieren die  $\text{CH}_2$ -Brückenprotonen als  $AX$ -System mit der geminalen Kopplung  $J_{AX} = 10,7$  Hz, während bei Vorliegen einer Norcaradien-Struktur eine Kopplung von 4–5 Hz [3b] zu erwarten wäre. Ferner erscheinen die olefinischen Protonen  $\text{H-C}(7)$ ,  $\text{H-C}(8)$ ,  $\text{H-C}(9)$  und  $\text{H-C}(10)$  zusammen mit den aromatischen Protonen des Benzolrings in einem komplexen, nicht zu analysierenden Multipllett im Bereich 6,86–7,34 ppm, also bei relativ niedriger Feldstärke. Dies deutet auf eine nicht unbedeutende Konjugation innerhalb des Bicyclus von **4** hin – nämlich auf eine Cycloheptatrien-Struktur. Die auffallend tiefe Lage der Carbonylabsorption des Chinomethids **4** bei  $1610\text{ cm}^{-1}$  weist deutlich auf eine nicht unerhebliche Beteiligung der mesomeren Grenzstruktur **4b** am Grundzustand hin, d. h. auf eine merkliche Polarisierung.

Die Bemühungen um allgemeingültige quantitative Beziehungen zwischen bestimmten makroskopischen Eigenschaften des Lösungsmittels und seine Wirkung auf die UV./VIS.-Spektren von beispielsweise **4** und **5** sind nur zum Teil erfolgreich gewesen [4e]. Der Grund liegt in den vielfältigen Möglichkeiten der Wechselwirkungen zwischen gelösten Molekeln und Lösungsmittel sowie der ihren Berechnungen [4a–e] zugrundeliegenden vereinfachenden Molekelmodelle (Betrachtung der gelösten Molekeln und des Lösungsmittels als punktförmige Dipole, die von einem homogenen isotropen dielektrischen Kontinuum umgeben sind; Vernachlässigung spezifischer Wechselwirkungen wie Polarisationskräfte, H-Brückenbindungen sowie Bildung von Elektronen-Donator-Komplexen).

Zu einer qualitativen Orientierung jedoch wurde, insbesondere um Schlüsse auf die Polarität mesomerer Verbindungen zuzulassen, die Solvatochromie [5a–d] herangezogen. Die schwefelhaltigen 'push-pull'-stabilisierten Chinomethide und Chinodimethane sind allgemein unter die mercocyanin-artigen Verbindungen einzuordnen, bei denen Solvatochromie-Untersuchungen schon häufig zur Bestimmung des Mesomeriewertpunkts herangezogen wurden [5b–d] [6] [7]. Die negative Solvatochromie [8–10] der längswelligen Absorptionsbande von **4** weist demnach auf einen merklichen Beitrag der polaren Grenzstruktur **4b** hin. Die nicht unbedeutende Polarisierung des Grundzustands von **4** wurde zudem noch durch die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren unterstützt. Als geeignete Sonde zur Abschätzung dieser

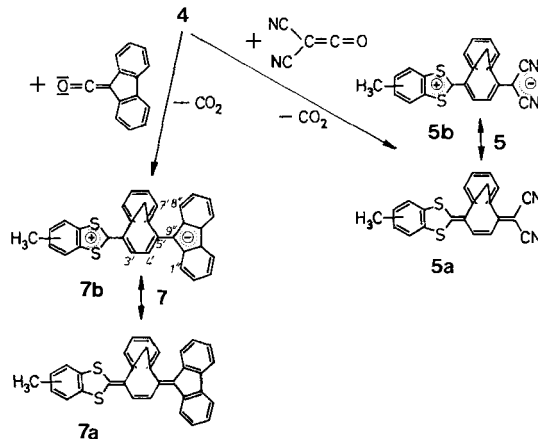
Polarisierung erwies sich die  $\text{CH}_3$ -Gruppe der 1,3-Benzodithiol-2-yliden-Seitenkette, deren chemische Verschiebung merklich vom Anteil positiver Ladung in dieser Seitenkette abhängt. Die schwache Tieffeldverschiebung der  $\text{CH}_3$ -Gruppe in **4** um etwa 0,1 ppm im Vergleich zur unpolaren Verbindung **6** [2–11] weist zwar



auf eine geringe, jedoch merkliche Polarisierung von **4** hin. Im Falle von **4c**, der protonierten Form von **4**, ist diese Tieffeldverschiebung erwartungsgemäss noch ausgeprägter ( $\delta = 2,64$  ( $\text{CF}_3\text{COOD}$ );  $2,53$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )). Mit durchschnittlich 0,4 ppm relativ zu **6** (Messungen in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ), beträgt sie etwa das Vierfache des 'push-pull'-Systems **4**. Durch Zugabe starker Protonensäuren lässt sich der elektronische Zustand der polaren Grenzstruktur **4b** «fixieren»: **4** wurde mit Trifluoressigsäure oder mit Perchlorsäure leicht und reversibel zum rot-violetten Salz **4c** protoniert.

Darüberhinaus liess sich das Chinomethid **4** nach der Ketenmethode [12] [13] relativ leicht an der  $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe olefinieren; das *in situ* thermolytisch aus 2,5-Dicyan-3,6-diazido-1,4-benzochinon erzeugte Dicyanketen [12] [13] reagierte in wasserfreiem Toluol unter Inertgas innerhalb 10 Min. unter Eliminierung von  $\text{CO}_2$  zum fulvenoiden System **5** mit einem Dicyanmethyliden-Akzeptor. Die kornblumenblau-violetten Kriställchen von **5** waren an Luft und Licht einige Zeit beständig und liessen sich unter  $\text{N}_2$  bei  $-20^\circ$  mehrere Wochen unzersetzt aufbewahren.

Schema 3



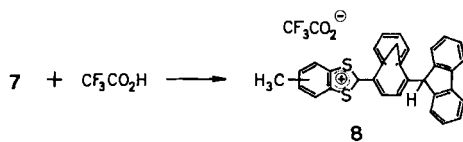
Zur Herstellung entsprechender Heteropseudophenylfulvalene hatten wir bereits früher die Ketenmethode mit Erfolg angewandt [16–27]. Die Reaktion von **4** mit 9-Carbonylfluoren (Herstellung s. [14] [15]) wurde wegen dessen grosser Feuchtigkeitsempfindlichkeit auf zwei Wegen durchgeführt: Bereits nach kurzdauernder

Reaktion des frisch oder *in situ* bereiteten 9-Carbonylfluorens in siedendem Toluol bzw. Benzol unter  $N_2$  sowie strengem Feuchtigkeitsausschluss und nach anschließender Aufarbeitung unter  $N_2$  wurde **7** in Form von violetten, bronzemetallisch-glänzenden Kristallen isoliert. Die sterische Hinderung durch die peri-ständigen H-Atome an C(7') des zentralen Bicyclus und C(8'') der Fluorenyliden-Seitenkette schliessen eine Coplanarität der beiden Systeme aus und machen eine Verdrillung um die verlängerte C(5'), C(9'')-Doppelbindung wahrscheinlich (s. *Schema 3*). Die Überschneidung der *van-der-Waals'schen* Radien von H-C(7') und H-C(8'') lässt sich anhand von *Dreiding*-Modellen deutlich zeigen. Diese sterisch bedingte Hinderung der coplanaren Anordnung der  $\pi$ -Systeme an der exocyclischen Doppelbindung (C(5'), C(9'')) im Falle von **7** sollte in Abhängigkeit des vorherrschenden Verdrillungswinkels zu unterschiedlichem Verhalten bei der Lichtabsorption führen. Nach *Takahashi et al.* [28] absorbiert das sterisch gehinderte 7,13-Dimethyl[5.6.7]-chinaren um 78 nm kurzwelliger als die zugrundeliegende Stammverbindung; wie anhand von  $^1H$ -NMR.-Untersuchungen, relativen Verdrillungswinkeln sowie anhand der Solvatochromie und Hypsochromie gezeigt wurde, überwiegt jedoch im Falle des 7,13-Dimethyl[5.6.7]chinarens die zwitterionische Grenzstruktur im Grundzustand. Wie bei anderen Molekelsystemen gezeigt wurde [28], absorbiert das sterisch gehinderte Fluorenylidenderivat **7** um 27 nm ( $CH_2Cl_2$ ) kurzwelliger als die Dicyanmethylen-Verbindung **5**. Die Vermutung, es könnte daher die zwitterionische Struktur **5b** den Hauptanteil im Grundzustand bilden und für die Blauverschiebung verantwortlich sein, liess sich jedoch in unserem Falle durch  $^1H$ -NMR.-Untersuchungen nicht bestätigen. Die durch eine positive Partialladung in der Donorseitenkette stark beeinflussbare chemische Verschiebung der  $CH_3$ -Protonen (s. oben) beträgt für **7** 2,32 ppm ( $CDCl_3$ ) und für **5** 2,39 ppm ( $CD_2Cl_2$ ). So weisen **7** und **5** eine vergleichbare Polarisierung auf. Die Ursache der hypsochromen Verschiebungen im UV./VIS.-Spektrum von **7** dürfte daher weniger in einer starken Verdrillung der Molekel als in einer Verzerrung des bicyclischen Zentralteils zu suchen sein; möglicherweise überlagern und überkompensieren sich hier zwei entgegengesetzt wirkende Phänomene.

Im Falle des Fulvalens **7** müsste der durch die notwendige Verdrillung verringerte Doppelbindungscharakter der exocyclischen Doppelbindung den vornehmlich unpolaren Grundzustand – entsprechend dem  $^1H$ -NMR.-Spektrum von **7** – in grösserem Ausmasse destabilisieren (Verlust an Mesomerieenergie) als den angeregten Zustand. Die Folge dürfte eine Rotverschiebung des längstwelligen Singulettübergangs – *Brüning-Corwin*-Effekt [6b] – sein.

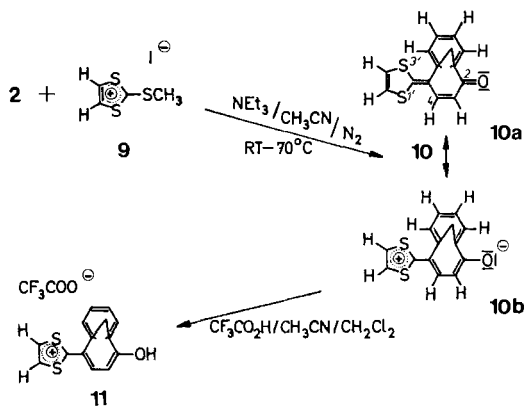
Nach unseren früheren Untersuchungen [18] [26] sowie jener von *Prinzbach et al.* [24] scheint dieser Tatbestand bei den meisten gekreuzt-konjugierten Molekelsystemen vom Fulven- und Fulvalentyp vorzuherrschen. Eine zusätzliche Verzerrung des zentralen Bicyclus in **7** jedoch, ein Umklappen der substituierten Ringhälfte aus der ursprünglichen Wannenkongformation in eine Sesselkongformation beispielsweise, würde eine Konjugationseinschränkung durch die verstärkte Alternanz der Bindungslängen im Zentralteil nach sich ziehen, das aber durch die Spannungsverminderung möglicherweise zu einer Restabilisierung des Grundzustands und mithin zu einer Blauverschiebung des ersten Elektronenübergangs führen und den ersten Effekt somit überkompensieren könnte.

Schema 4



Die Fluorenylidene-Seitenkette in **7** ist aufgrund der Polarisierung basisch genug, um unter Aromatisierung des zentralen Bicyclus durch Protonierung das Dithiolumsalz **8** zu liefern; dies lässt sich anhand der UV./VIS.- und  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Daten zeigen: In Analogie zu **4e** erfährt das  $^1\text{H-NMR}$ -Signal der  $\text{CH}_2$ -Brückenprotonen (*AB*-System!) von **8** eine Verschiebung zu höherem Feld und liegt mit 0,62 ppm dicht in dem für disubstituierte 1,6-Methano[10]annulene typischen Hochfeldbereich von  $-0,5$  bis  $+0,5$  ppm (Zentrum des «Brückensignals»). Letztlich deutet die Abnahme der Kopplungskonstanten  $^3J(3,4)$  und  $^3J(3',4')$  im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **4c** und **8** um etwa 1,5 Hz auf eine Verminderung der  $\pi$ -Bindungsordnung zwischen C(3) und C(4) bzw. C(3') und C(4') hin, was ebenfalls mit dem aromatischen Charakter des zentralen Bicyclus vereinbar ist.

Schema 5



Die Reaktion von 2-Methylthio-1,3-dithiolum-jodid **9** [30] in Acetonitril unter  $\text{N}_2$  mit einer pyridinhaltigen Lösung von **2** und Triäthylamin als Base führte unter Eliminierung von  $\text{CH}_3\text{SH}$  zum «Donor-Akzeptor»-substituierten System **10**, dessen polare Grenzstruktur **10b** sich in Analogie zu **4** bei Zugabe starker Protonensäuren ebenfalls unter Bildung des rot-violetten Salzes **11** fixieren lässt. Die auffallend tiefe Lage der Carbonylabsorption des Chinomethids **10** bei  $1605\text{ cm}^{-1}$  (KBr) weist deutlich auf eine nicht unerhebliche Beteiligung der Grenzstruktur **10b** am Grundzustand hin, d.h. auf eine merkliche Polarisierung des Dienonsystems. Die UV./VIS.-Spektren von **10** und **11** sind denjenigen von **4** bzw. **4c** sehr ähnlich. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **10** beträgt die Kopplungskonstante der  $\text{CH}_2$ -Brückenprotonen 10,6 Hz, sodass es sich auch in diesem Falle beim zentralen Bicyclus um

das Cycloheptatrien-Valenzisomere handelt und das entsprechende Norcaradien-Valenzisomere nicht bzw. in nicht nachweisbaren Konzentrationen (< 1%) vorhanden sein dürfte.

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

### Experimenteller Teil

*Allgemeine Bemerkungen.* Schmelzpunkte: nicht korrigiert, auf einem Schmelzpunktapparat nach *Dr. Tottoli* der *Fa. Büchi*, Zürich und Schmelzpunktmikroskop der *Fa. Reichert*, Wien. - Die Angaben bei Lösungsmittelgemischen beziehen sich auf Vol.-% (v/v). - UV./VIS.-Spektren: *Carl-Zeiss-DMR*; Angabe von  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \epsilon$ ) in nm. - IR.-Spektren: *Perkin-Elmer*-Geräte 177 und 325; Angabe in  $\text{cm}^{-1}$ . -  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: *Bruker HX 90E*; Angabe der chemischen Verschiebung in ppm bzgl. Tetramethylsilan (= 0 ppm), Kopplungskonstanten *J* in Hz. - Massenspektren (MS.): *Varian-MAT 311A*, Angabe von *m/e* (relative Intensität in %). Elementaranalysen: Automatischer C-, H- und N-Analysator von *Heraeus*.

*Herstellung von 5-(x-Methyl-1,3-benzodithiol-2-yliden)-bicyclo[4.4.1]undeca-1(10),3,6,8-tetraen-2-on (4; Isomerenmisch).* Eine Lösung von 385 mg (2,43 mmol) Gemisch **2** in 30 ml wasserfreiem Acetonitril wird unter kräftigem Rühren portionsweise mit 1296 mg (4,86 mmol) frisch vorbereitetem 5-Methyl-1,3-benzodithiolium-perchlorat [31] versetzt und in Gegenwart einiger Tropfen Pyridin 12 Std. bei RT. gerührt.

*Methode I.* Zur rot-violetten Lösung des dabei teilweise ausgefallenen 2-(5-Hydroxybicyclo[4.4.1]undeca-2,4,6,8,10-pentaen-2-yl)-5-methyl-1,3-benzodithiolium-perchlorats (**3**) tropft man unter Wasserkühlung und starkem Rühren langsam eine Lösung von 305 mg (3 mmol) Triäthylamin in 15 ml wasserfreiem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , bis die Farbe von rot-violett nach rot-orange umschlägt. Es wird noch  $\frac{1}{4}$  Std. gerührt, dann 3mal mit wenig halbges. NaCl-Lösung gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, i.V. eingedampft, der Rückstand in wenig Essigester aufgenommen, die Lösung über neutrales  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Akt. III; Säule:  $10\text{ cm} \times 2,5\text{ cm}$ ) mit Benzol/Essigester 9:1 filtriert und an einer Kieselgel-Säule ( $110\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ ) mit Benzol/Essigester 9:1 chromatographiert. Die weinrote Zone ergibt 643 mg (82%) **4** als rote Kristalle.

*Methode 2.* Die rot-violette Lösung des teilweise ausgefallenen Salzes **3** wird auf  $0^\circ$  gekühlt, mit 100 ml eiskaltem, wasserfreiem Äther versetzt, 10 Min. gerührt und 30 Min. stehengelassen. Das violett-schwarze Salz wird schnell abgesaugt, mehrmals mit wasserfreiem Äther und Pentan gewaschen und i.HV. getrocknet. Zur weiteren Reinigung wird 2mal in wasserfreiem Acetonitril gelöst und mit wasserfreiem Äther gefällt: Smp.  $176\text{--}182^\circ$  (Zers.), zerfließt zu einer teerigen Masse, ab  $126^\circ$  Graufärbung; das Salz ist nach  $^1\text{H-NMR}$ . durch 5-Methyl-1,3-benzodithiolium-perchlorat noch leicht verunreinigt. Da **3** nur als Zwischenverbindung von Bedeutung war, wurde auf eine aufwendige Reinigung verzichtet. - UV./VIS. ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ): 223 S (4,30), 253 (4,18), 260 S (3,24), 508 (3,61), 651 (2,92). UV./VIS. ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 314 (3,70), 450 (3,61), 566 (3,71), 642 (3,39). -  $^1\text{H-NMR}$ . (90 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ): -0,02 (A-Teil von AB,  $^2J = 10,8$ , 1H,  $\text{H}_{\text{anti}}\text{-C}(11)^3$ ); 1,07 (B-Teil von AB,  $^2J = 10,8$ , 1H,  $\text{H}_{\text{syn}}\text{-C}(11)$ ); 2,53 (s,  $\text{CH}_3$ ); 6,48, 6,59 (A-Teil von AB,  $^3J = 10,1$ , 1H, H-C(3)); 7,07-8,14 (m, 8 H, übrige arom. H); 8,73 (br. s, 1H, HO). -  $^1\text{H-NMR}$ . (90 MHz,  $\text{CF}_3\text{COOD}$ ): 0,22 (A-Teil von AB,  $^2J = 10,6$ , 1H,  $\text{H}_{\text{syn}}\text{-C}(11)$ ); 2,64 (s,  $\text{CH}_3$ ); 6,57-8,22 (m, 9 H, arom. H).

Zur Freisetzung, Isolierung und Reinigung von **4** wird analog *Methode 1* verfahren (ohne Filtration): Aus 800 mg (1,89 mmol) **3** in 15 ml wasserfreiem Acetonitril werden 579 mg (95% bzgl. **3**) **4** erhalten. Smp.  $70\text{--}71^\circ$  (Benzol). - UV./VIS. ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ): 244 (4,0), 316 S (3,50), 445 (3,92). UV./VIS. ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 245 (4,06), 254 S (4,03), 295 S (3,64), 316 S (3,55), 458 (3,97). UV./VIS. ( $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CF}_3\text{COOH}$

<sup>3)</sup>  $\text{H}_{\text{anti}}$  und  $\text{H}_{\text{syn}}$  bedeute hier, dass das betr. H-Atom der substituierten Ringhälfte des zentralen Bicyclus zugewandt ist.

1:1): 270 (3,93), 342 (3,60), 386 S (3,51), 5,67 (4,21). – IR. (KBr): 3030, 2930, 2860 (CH); 1300, 1290, 1255, 1230, 1175, 1145, 1060, 1035, 1025, 1000, 850, 810, 745, 735, 630 (CH, CC). – <sup>1</sup>H-NMR. (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0,65 (A-Teil von AX, <sup>2</sup>J = 10,7, 1H, H<sub>anti</sub>-C(11)); 3,29 (X-Teil von AX, <sup>2</sup>J = 10,7, 1H, H<sub>syn</sub>-C(11)); 2,37 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>); 5,85 (A-Teil von AB, <sup>3</sup>J = 11,8, 1H, H-C(4)); 7,29 (B-Teil von AB, <sup>3</sup>J = 11,8, 1H, H-C(3)); 6,86–7,34 (m, 7 H, H-C(7), H-C(8), H-C(9), H-C(10), 3 arom. H). <sup>1</sup>H-NMR. (90 MHz, CF<sub>3</sub>COOD): 0,21 (A-Teil von AB, <sup>2</sup>J = 10,8, 1H, H<sub>anti</sub>-C(11)); 1,37 (B-Teil von AB, <sup>2</sup>J = 10,8, 1H, H<sub>syn</sub>-C(11)); 2,67 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>); 6,63 (A-Teil von AB, <sup>3</sup>J = 10,2, 1H, H-C(3)); 7,34–8,19 (m, 8 H, H-C(4), H-C(7), H-C(8), H-C(9), H-C(10), 3 arom. H). – MS. (100 eV, 170°): 322 (100, M<sup>+</sup>), 323 (30), 296 (24), 293 (30), 168 (20), 167 (21), 128 (24).

Für C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>OS<sub>2</sub>: Ber. 322,0486; Gef. 322,0485.

C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>OS<sub>2</sub> (322.45) Ber. C 70,77 H 4,38 S 39,78% Gef. C 70,65 H 4,29 S 39,64%

*Herstellung von x-Methyl-2-(5-dicyanmethyliden-bicyclo[4.4.1]undeca-1(10),3,6,8-tetraen-2-yliden)-1,3-benzodithiol (5; Isomere ngemisch)*. Unter N<sub>2</sub> werden zu einer Lösung von 26 mg (0,08 mmol) **4** in 10 ml wasserfreiem Toluol auf einmal 29 mg (0,12 mmol) frisch vorbereitetes 2,5-Diazido-3,6-dicyan-p-benzochinon [27] gegeben. Unter Rühren wird langsam auf 100° erhitzt, wobei sich die Lösung innerhalb von 10 Min. schwarz-violett färbt. Es wird noch 1 Std. unter schwachem Rückfluss gekocht, erkalten gelassen und das Lösungsmittel i.HV. entfernt. 2malige Reinigung über Kieselgel (Säule 20 cm × 1,5 cm) mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (wasserfrei, N<sub>2</sub>-gespült) liefert 15,4 mg (52%) **5** als kornblumenblau-violette, luftstabile Kriställchen. – UV./VIS. (CH<sub>3</sub>CN): 224 S (3,90), 256 S (3,62), 280 S (3,35), 323 (3,28), 559 (3,90). UV./VIS. (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 260 S (3,91), 280 S (3,61), 338 (3,60), 572 (4,28). – IR. (CHCl<sub>3</sub>): 2920, 2850 (CH), 2205 (CN); 1660, 1635, 1525 (C=C), 1460, 1340, 1305 S, 1290, 1150, 1120, 970, 950, 895, 860, 840, 770, 710, 630 S. – <sup>1</sup>H-NMR. (90 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 0,80 (A-Teil von AX, <sup>2</sup>J = 10,9, 1H, H<sub>anti</sub>-C(11)); 2,75 (B-Teil von AX, <sup>2</sup>J = 10,9, 1H, H<sub>syn</sub>-C(11)); 2,39 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>); 6,49 (A-Teil von AB, <sup>3</sup>J = 11,1, 1H, H-C(4)); 7,05–7,46 (m, 7 H, H-C(7), H-C(8), H-C(9), H-C(10), 3 arom. H). – MS. (100 eV, 200°): 370 (100, M<sup>+</sup>), 371 (29), 372 (13), 369 (25), 344 (15), 343 (5), 319 (6), 215 (13), 204 (12), 167 (7), 154 (9), 91 (31).

Für C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>: Ber. 370,0597; Gef. 370,0597.

*Herstellung von x-Methyl-2-[(5'-(9'-fluorenyliden)bicyclo[4.4.1]undeca-3,6,8,10'-tetraen-2'-yliden)-1,3-benzodithiol (7; Isomere ngemisch)*. – *Methode 1*. Zu 95 mg (0,29 mmol) **4** in 20 ml wasserfreiem Toluol wird langsam bei 90° unter starkem Rühren und N<sub>2</sub> eine Lösung von 115 mg (0,6 mmol) frisch bereitete 9-Carbonylfluoren [14] [15] (2facher Überschuss) in 5 ml wasserfreiem Toluol getropft, wobei sich das anfangs weinrote Gemisch allmählich über dunkelrot nach violett verfärbt. Es wird noch 2 Std. bei 120° Badtemperatur gerührt, abkühlen gelassen, 2mal mit wenig Wasser ausgeschüttelt und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wird i.HV. entfernt, der Rückstand in wenig CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen und zuerst an neutralem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Akt. III; Säule: 60 cm × 1,5 cm) mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CCl<sub>4</sub> 2:1 (wasserfrei, N<sub>2</sub>-gespült), dann wiederum möglichst unter Luftausschluss an neutralem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Akt. V; Säule: 20 cm × 1,5 cm) mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (N<sub>2</sub>-gespült) chromatographiert. Das intensiv violette Eluat wird i.V. bei RT. vorsichtig fast zur Trockne eingengt und das Produkt bei –20° zur Kristallisation gebracht: 62,8 mg (46%) **7**, Smp. 128°.

*Methode 2 (Erzeugung des 9-Carbonylfluorens in situ)*. Eine Lösung aus 88 mg (0,27 mmol) **4** und 10 ml wasserfreiem Benzol wird mit einem Überschuss (101 mg, 1 mmol) Triäthylamin versetzt und unter N<sub>2</sub> bis zum Sieden erhitzt. Dazu wird langsam eine Lösung von 114 mg (0,5 mmol) Fluoren-9-carbonylchlorid<sup>1)</sup> in 10 ml wasserfreiem Benzol getropft, wobei sich das Gemisch in kurzer Zeit violett färbt (15 Min.). Es wird noch 2 Std. unter Rückfluss erhitzt, nach dem Abkühlen 3mal mit wenig Wasser gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Filtration über neutrales Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Akt. III; Säule: 10 cm × 2 cm), mit wasserfreiem, N<sub>2</sub>-gespültem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird das violette Eluat analog *Methode 1* weiter behandelt und gereinigt: 39,4 mg (31%) **7** als violette mikrokristalline Substanz. Smp. 128° (Zers.). Es ist ratsam, **7** unter N<sub>2</sub> zu handhaben. – UV./VIS. (CH<sub>3</sub>CN): 204 (4,87), 230 (4,86), 252 S (4,63), 264 S (4,53), 318 S (3,59), 340 S (3,53), 318 S (3,59), 340 S (3,53), 522 (4,21). UV./VIS. (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 305 S (4,14), 322 S (3,86), 342 S (3,75), 540 (4,24). UV./VIS. (CH<sub>3</sub>CN/CF<sub>3</sub>COOH 1:1): 270 (4,61), 302 S (4,03), 390 (3,88), 490 S (3,43), 702 (3,30). – IR. (KBr): 3050, 2930, 2860 (CH); 1645, 1610, 1515, 1485 (C=C); 1445, 1415, 1350, 1315, 1295, 1225, 1200, 1150, 1030, 1005, 940, 920, 865, 835, 805, 775,

<sup>1)</sup> Fluoren-9-carbonsäure wurde nach [32] hergestellt und mit SOCl<sub>2</sub> in wasserfreiem Benzol zu Fluoren-9-carbonylchlorid umgesetzt.



735, 700, 680, 645, 620. –  $^1\text{H-NMR}$ . (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 0,89 (*A*-Teil von *AX*,  $^2J=10,6$ , 1H,  $\text{H}_{anti}\text{-C}(11')$ ); 3,22 (*X*-Teil von *AX*,  $^2J=10,6$ , 1H,  $\text{H}_{syn}\text{-C}(11')$ ); 2,32 (*s*, 3 H,  $\text{CH}_3$ ); 6,50 (*A*-Teil von *AB* (Signalmitte),  $^3J=11,6$ , 1H,  $\text{H-C}(3')$ ); 6,86–7,86 (*m*, 16 H,  $\text{H-C}(4')$ ,  $\text{H-C}(7')$ ,  $\text{H-C}(8')$ ,  $\text{H-C}(9')$ ,  $\text{H-C}(10')$  und 11 arom. H).  $^1\text{H-NMR}$ . (90 MHz,  $\text{CF}_3\text{COOD}$ ): 0,47 (*A*-Teil von *AB*,  $^2J=10,2$ , 1H,  $\text{H}_{anti}\text{-C}(11')$ ); 0,77 (*B*-Teil von *AB*,  $^2J=10,2$ , 1H,  $\text{H}_{syn}\text{-C}(11')$ ); 2,64 (*s*, 3 H,  $\text{CH}_3$ ); 6,65 (*A*-Teil von *AB* (Signalmitte),  $^3J=10,1$ ,  $\text{H-C}(4')$ ); 7,28–8,26 (*m*, 16 H,  $\text{H-C}(4')$ ,  $\text{H-C}(7')$ ,  $\text{H-C}(8')$ ,  $\text{H-C}(9')$ ,  $\text{H-C}(10')$  und 11 arom. H). – MS. (100 eV,  $70^\circ$ ): 470 (60,  $M^+$ ), 471 (14), 472 (8), 201 (61), 193 (66), 192 (91), 167 (23), 166 (30), 165 (100), 164 (92), 163 (92), 154 (32).

Für  $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{S}_2$ : Ber. 470,1163; Gef. 470,1168.

*Herstellung von 5-(1',3'-Dithiol-2'-yliden)bicyclo[4.4.1]undeca-3,6,8,10-tetraen-2-on (10; racemisch)*. Zu einer Lösung von 129 mg (0,82 mmol) Gemisch **2** in 10 ml wasserfreiem Acetonitril wurden 3 Tropfen Pyridin und hierauf, unter heftigem Rühren, portionsweise 249 mg (0,90 mmol) 2-Methylthio-1,3-dithiolium-jodid **9** gegeben. Unter Durchblasen eines schwachen  $\text{N}_2$ -Stromes wird langsam (20 Min.) auf  $70^\circ$  erhitzt und das dunkelrote Gemisch noch so lange gerührt, bis die Methanthiol-Entwicklung beendet ist. Nach Zugabe von 3 Tropfen Triäthylamin wird 3mal mit halbges.  $\text{NaCl}$ -Lösung ausgeschüttelt, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und i.V. eingedampft. Der Rückstand (komplexes Gemisch) wird auf einer Kieselgelplatte (PSC-Kieselgel Merck) mit  $\text{CH}_3\text{CN}$ /Essigester 1:1 chromatographiert und die letzte, lachsrote, relativ schwer eluierbare Zone (Rf 0,53) mit  $\text{CH}_3\text{CN}$  extrahiert. Zur weiteren Reinigung wird die Substanz erneut auf einer Kieselgelplatte mit  $\text{CH}_3\text{CN}$  chromatographiert und extrahiert: rubinrotes Öl, welches durch Stehen bei  $-20^\circ$  zu einem mikrokristallinen Festkörper erstarrt: 34 mg (16%) **10**, Smp.  $72\text{--}76^\circ$ . – UV/VIS. ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ): 206 (4,31), 246 (4,13), 290 (3,35), 372 (3,35), 498 (3,43). UV/VIS. ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 236 (4,02), 255 *S* (3,70), 274 *S* (3,30), 382 (2,82), 506 (3,27). UV/VIS. ( $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CF}_3\text{COOH}$  1:3): 289 (3,58), 364 (3,54), 436 (3,58). – IR. (KBr): 1605 ( $\text{C=O}$ ), 1555, 1495 ( $\text{C=C}$ ), 845 ( $\text{C-S}$ ). –  $^1\text{H-NMR}$ . (90 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ): 0,54 (*A*-Teil von *AX*,  $^2J=10,6$ , 1H,  $\text{H}_{anti}\text{-C}(11)$ ); 3,24 (*X*-Teil von *AX*,  $^2J=10,6$ , 1H,  $\text{H}_{syn}\text{-C}(11)$ ); 6,48 (*A*-Teil von *AB*,  $^3J=11,4$ , 1H,  $\text{H-C}(3)$ ); 7,35 (*B*-Teil von *AB*,  $^3J=11,4$ , 1H,  $\text{H-C}(4)$ ); 6,65–7,09 (*m*, *ABCD*, 4 H,  $\text{H-C}(7)$ ,  $\text{H-C}(8)$ ,  $\text{H-C}(9)$ ,  $\text{H-C}(10)$ ); 7,63 (*br. s*, 2 H,  $\text{H-C}(4')$  und  $\text{H-C}(5')$ ).  $^1\text{H-NMR}$ . (90 MHz,  $\text{CF}_3\text{COOD}$ ): 0,16 (*A*-Teil von *AB*,  $^2J=10,4$ , 1H,  $\text{H}_{anti}\text{-C}(11)$ ); 1,18 (*B*-Teil von *AB*,  $^2J=10,4$ , 1H,  $\text{H}_{anti}\text{-C}(11)$ ); 1,18 (*B*-Teil von *AB*,  $^2J=10,4$ , 1H,  $\text{H}_{syn}\text{-C}(11)$ ); 6,76–7,31 (*m*, 4 H,  $\text{H-C}(7)$ ,  $\text{H-C}(8)$ ,  $\text{H-C}(9)$ ,  $\text{H-C}(10)$ ); 7,21 (*A*-Teil von *AB*,  $^3J=10,1$ , 1H,  $\text{H-C}(4)$ ); 8,69 (*s*, 2 H,  $\text{H-C}(4')$  und  $\text{H-C}(5')$ ). – MS. (100 eV;  $160^\circ$ ): 260 (14,  $M^+ + 2$ ), 259 (10,  $M^+ + 1$ ), 258 (100,  $M^+$ ), 257 (18,  $M^+ - 1$ ), 232 (9,  $M^+ - \text{C}_2\text{H}_2$ ), 230 (6,  $M^+ - \text{CO}$ ), 229 (15,  $M^+ - \text{HCO}$ ), 128 (58).

Für  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{OS}_2$ : Ber. 258,0173; Gef. 258,0182.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. Neidlein & H. Zeiner, *Angew. Chem.* 92, 199 (1980); *ibid.* *Int. Ed.* 19, 204 (1980).
- [2] E. Vogel, E. Lohmar, W.A. Böll, B. Söhngen, K. Müllen & H. Günther, *Angew. Chem.* 83, 401 (1971); *ibid.* *Int. Ed.* 10, 397 (1971).
- [3] a) E. Vogel, W. Schröck & W.A. Böll, *Angew. Chem.* 78, 753 (1966); *ibid.* *Int. Ed.* 5, 732 (1966); b) D.J. Patel, M.E.H. Howden & J.D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 3218 (1963).
- [4] a) N.S. Bayliss & E.G. McRae, *J. Phys. Chem.* 58, 1002, 1006 (1954); b) E.G. McRae, *ibid.* 61, 562 (1957); c) E. Lippert, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* 61, 962 (1957); *idem*, *Angew. Chem.* 73, 695 (1961); d) L. Bilot & A. Kawski, *Z. Naturforsch.* 17A, 621 (1962); e) W. Liptay, in «Optische Anregung organischer Systeme», Herausgeber W. Först, *Int. Farbensymposium 1964*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstrasse 1966, S. 263.
- [5] a) Th. Förster, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* 45, 548 (1939); *idem* *ibid.* 47, 52 (1941); *Z. Phys. Chem.* 47, 245 (1940); b) L.G.S. Brooker, *J. Am. Chem. Soc.* 73, 5326, 5332, 5350 (1951); *idem*, *Chimia* 15, 87 (1961); c) K. Dimroth, G. Arnoldy, S. von Sicken & G. Schiffer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 604, 221 (1957); d) A.T. Kiprianov, *Fortschr. Chem. (russ.)* 29, 1336 (1960).
- [6] H.A. Staab, «Einführung in die theoretische Organische Chemie», 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1964, a) S. 337ff., S. 386ff., b) S. 382ff.
- [7] S. Hünig, G. Bernhard, W. Liptay & W. Breuninger, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 690, 9 (1965).
- [8] Th. Förster, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* 45, 548 (1939).

- [9] *Th. Förster*, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* **47**, 52 (1941).  
[10] *Th. Förster*, *Z. Phys. Chem.* **47**, 245 (1940).  
[11] *R. Neidlein & H. Zeiner*, *Chem. Ber.* **115**, 1409 (1982).  
[12] *R. Neidlein & E. Bernhard*, *Angew. Chem.* **90**, 395 (1978); *ibid. Int. Ed.* **17**, 369 (1978).  
[13] *A. Hotzel, R. Neidlein, A. Schweig & R. Schulz*, *Angew. Chem.* **92**, 751 (1980); *ibid. Int. Ed.* **19**, 739 (1980).  
[14] *H. Staudinger*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **39**, 3062 (1906).  
[15] *H. Klinger*, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **389**, 242 (1912).  
[16] *R. Neidlein & A. D. Kraemer*, *Angew. Chem.* **89**, 48 (1977); *ibid. Int. Ed.* **16**, 49 (1977).  
[17] *R. Neidlein & A. D. Kramer*, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 4713.  
[18] *R. Neidlein & K. F. Cepera*, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1978**, 627.  
[19] *R. Neidlein & K. F. Cepera*, *Chem. Ber.* **111**, 1824 (1978), und dort zit. Lit.  
[20] *R. Neidlein & G. Humburg*, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1977**, 904.  
[21] *R. Neidlein & G. Humburg*, *Chem. Ber.* **112**, 349 (1979).  
[22] *R. Neidlein & G. Humburg*, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1978**, 1974.  
[23] *R. Neidlein & M. H. Salzl*, *Arch. Pharm.* **310**, 685 (1977).  
[24] *R. Neidlein & M. H. Salzl*, *Chem.-Ztg.* **101**, 357 (1977).  
[25] *R. Neidlein & M. H. Salzl*, *Chem.-Ztg.* **101**, 454 (1977).  
[26] *R. Neidlein & A. D. Kraemer*, *J. Heterocycl. Chem.* **14**, 1369 (1977).  
[27] *R. Neidlein & E. Bernhard*, *Angew. Chem.* **90**, 395 (1978); *ibid. Int. Ed.* **17**, 369 (1978).  
[28] *K. Takahashi, T. Sakae & K. Takase*, *Chem. Lett.* **1978**, 237.  
[29] *H. Prinzbach, L. Knothe & H. Fritz*, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1977**, 687 und dort zit. Lit.  
[30] *E. Klingsberg*, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 5290 (1964).  
[31] *L. Soder & R. Wizinger*, *Helv. Chim. Acta* **42**, 1733 (1959).  
[32] *H. J. Richter, R. T. Arnold, B. C. W. Hummel & W. J. Wolf*, *Org. Synth.* **33**, 37 (1953).