

## 263. Synthesen und chemische Reaktionen neuer Chinonderivate mit 1,6-Methano[10]annulenpartialstruktur oder ihrer Valenztautomeren

von Richard Neidlein<sup>1)</sup>\* und Christoph Martin Radke<sup>2)</sup>

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

Herrn Prof. Dr. med. h. c. mult. *Hans-Erhard Bock*, Tübingen, mit den besten Wünschen zu seinem 80. Geburtstag am 31. Dezember 1983 gewidmet

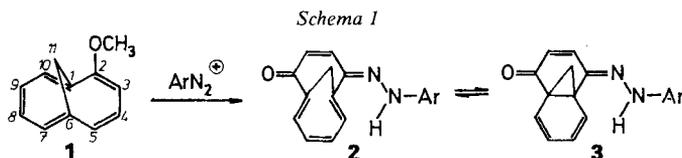
(17. VIII. 83)

### Syntheses and Chemical Reactions of New Quinone Derivatives with 1,6-Methano[10]annulene Fragments or their Valencetautomers

#### Summary

The coupling of 2-Methoxy-1,6-methano[10]annulene with aryldiazonium salts leads to the corresponding quinone hydrazones. These compounds undergo reduction with  $\text{LiAlH}_4$ , condensation with hydrazines and hydrazides and alkylation at the carbonyl O-atom or the hydrazone N-atom.

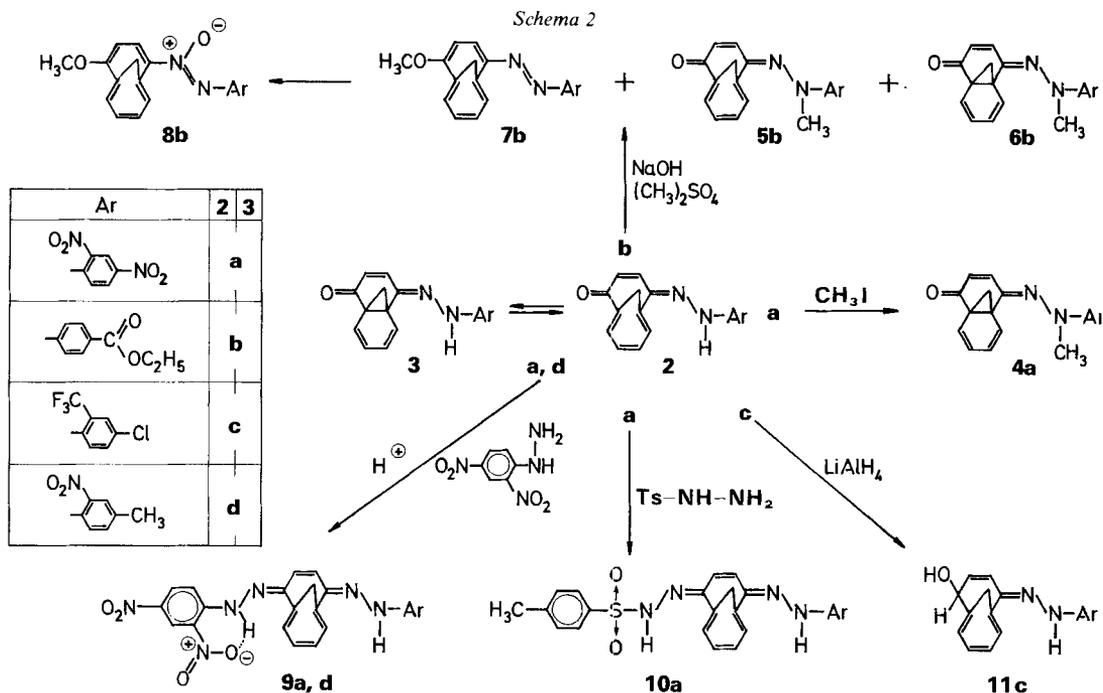
Das 2-Methoxy-1,6-methano[10]annulen (**1**) [1–5] (*Schema 1*) verhält sich als aktiviertes 10- $\pi$ -aromatisches System bei chemischen Reaktionen weitgehend analog wie der entsprechende Naphtholäther. Teilweise hervorragende Ausbeuten werden bei der Umsetzung des 2-Methoxy-1,6-methano[10]annulens mit Aryldiazoniumsalzen erhalten [1–3]. Die so erhaltenen bicyclischen Chinonhydrazone wurden von uns anschliessend weiteren Reaktionen unterworfen.



Setzt man das Valenztautomerengemisch **2/3a** mit  $\text{CH}_3\text{I}$  in ethanolischer Natriumethanolatlösung um, so wird, trotz eines grossen Überschusses an  $\text{CH}_3\text{I}$  nur 27% des Ausgangsmaterials umgesetzt (*Schema 2*). Das isolierte Produkt **4** ist ausschliesslich am

<sup>1)</sup> Teilweise vorgetragen von R. Neidlein 1983 an den Departments of Chemistry of Tokyo, Kyoto, Sendai, Hiroshima, Matsuyama, Osaka, Toyama, Peking/China, Shanghai, beim «29th IUPAC-Congress, Köln (5.–10. 6. 1983)», «EUCHEM-Conference of Synthetic Uses of Ring-Opening-Reactions of Aromatic Heterocycles, Ystad/Schweden (13.–17. 6. 1983)», «9th International Congress of Heterocyclic Chemistry, Tokyo (21.–26. 8. 1983)», «3rd Symposium on Synthetic Organic Chemistry, Kyoto/Japan (12.–14. 9. 1983)», Institut für Pharmazeutische Chemie, Mainz.

<sup>2)</sup> Dissertation von Ch. M. Radke, Universität Heidelberg 1983.



N-atom methyliert; es liegt als reines Norcaradienderivat vor. Methyliert man hingegen das 4-Äthoxycarbonylphenylhydrazon **2/3b** mit  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ , so konnte nach säulenchromatographischer Auftrennung Annulen **7** zu etwa einem Viertel und zu etwa drei Viertel ein Valenztautomerengemisch der N-Methylchinnonehydrazone **5** und **6** isoliert werden. Die Isomeren **5** und **6** lassen sich im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum insbesondere durch die Lage und Kopplung der Protonen der Methanobrücke unterscheiden (**5**:  $\text{H-C}(11)$ :  $\delta = 0,86, 3,42$  ppm;  $^2J = 9,8$  Hz; **6**:  $\delta = 0,82, 2,39$  ppm;  $^2J = 4,4$  Hz). Aus dem Verhältnis der Integrationswerte über diesen Resonanzsignalen ergibt einen Anteil von 64% an **6** in der  $\text{CDCl}_3$  gelösten Probe. Die Verbindung **7** wird durch Luftsauerstoff unter Sonnenlicht zur Azoxyverbindung **8** oxidiert. Die Gesamtausbeute der Methylierung mit  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  beträgt 73%. Die Hydrazone **2/3a** und **2/3d** kondensieren mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin unter Bildung der äusserst schwerlöslichen, thermolabilen Bishydrazone **9a** und **9d**. Die Ausbeuten betragen 71% bzw. 57%. Für die UV/VIS-Spektren macht sich die zusätzliche Konjugation durch eine bathochrome Verschiebung bemerkbar (Tab. 1).

Tabelle 1. UV/VIS-Daten

	2/3a	9a	2/3d	9d	
$\lambda_{\text{max}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$	387	469	382	482	nm
$\lambda_{\text{max}}(\text{ethanol, KOH})$	580	623	561	577	nm

Analog lässt sich aus dem Chinon-2,4-dinitrophenylhydrazon **2/3a** das *p*-Toluolsulfonylhydrazon **10** darstellen, allerdings nur in einer Ausbeute von 6%. Mit  $\text{LiAlH}_4$  konnte **2/3c** zur Hydroxyverbindung **11** reduziert werden. Die Umsetzung verläuft quantitativ. Wird anstelle von  $\text{LiAlH}_4$  das schwächere Reduktionsmittel  $\text{NaBH}_4$  eingesetzt, so reagiert nur etwa die Hälfte der Ausgangsverbindung.

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* und *G. Beutel* sowie Frau *G. Jost* für die  $^1\text{H-NMR}$ - und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren, den Herren Apotheker *R. Lörwald*, *F. Beran* und *H. Rudy* für die Anfertigung und Diskussion von Massenspektren, den Herren *G. Beutel* und *D. Holzmann* für die Elementaranalysen, der *Bayer AG* und der *Hoechst AG* für die Lieferung von Chemikalien. Herrn Prof. Dr. *E. Vogel*, Köln, danken wir sehr für wertvolle Diskussionen.

### Experimenteller Teil

Allgemeines. S. [3].

*Tricyclo[4.4.1.0<sup>1,6</sup>]undeca-3,7,9-trien-2,5-dion-2-[methyl(2,4-dinitrophenyl)hydrazon]* (*racem.* **4a**). Eine Lösung von 64 mg (0,18 mmol) *Bicyclo[4.4.1]undeca-3,6,8,10-tetraen-2,5-dion-2-(2,4-dinitrophenyl)hydrazon* (**2/3a**) in 20 ml abs. EtOH wird mit 0,2 g frischgeschnittem Na versetzt. Nach Abklingen der Reaktion werden 3 ml Mel (60 mmol) der bläulichen Lösung zugegeben und 24 Std. unter schwachem Rückfluss gerührt. Dann wird der grösste Teil des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum abdestilliert und ca. 100 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zugegeben. Die Lösung wird dreimal mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen, getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ) und eingeeignet. Gereinigt wird durch Säulenchromatographie (Säule:  $\varnothing$  5,5 cm, 40 cm lang, Kieselgel, Laufmittel: Petroläther 40/60/AcOEt 1 : 1 v/v). Als erste Fraktion läuft das Edukt von der Säule, aus der zweiten Fraktion erhält man nach Einengen das Produkt in Form von orangefarbenen Kristallen: 18,2 mg (27%) **4**. Schmp.:  $210^\circ$ .  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 0,87 (*d*, *AB*-Signal,  $^2J = 4,45$ , 1H,  $\text{H}_{\text{anti}}\text{-C}(11)$ ); 2,43 (*d*, *AB*-Signal,  $^2J = 4,45$ , 1H,  $\text{H}_{\text{syn}}\text{-C}(11)$ ); 3,28 (*s*, 3H,  $\text{H-N-CH}_3$ ); 6,12 (*m*, 2H,  $\text{H-C}(7)$ ,  $\text{H-C}(10)$ ); 6,24 (*d*, *AB*-Signal,  $^3J = 10,75$ , 1H,  $\text{H-C}(4)$ ); 6,79 (*m*, 2H,  $\text{H-C}(8)$ ,  $\text{H-C}(9)$ ); 7,03 (*d*, *AB*-Signal,  $^3J = 10,75$ , 1H,  $\text{H-C}(3)$ ); 7,36 (*d*,  $^3J = 9,4$ , 1H,  $\text{H-C}(6)$ ); 8,34 (*dd*,  $^3J = 9,4$ ,  $^4J = 2,7$ , 1H,  $\text{H-C}(5)$ ); 8,60 (*d*,  $^4J = 2,7$ , 1H,  $\text{H-C}(3)$ ). MS (100 eV,  $220^\circ$ ): 366 (93,  $M^+$ ), 351 (24,  $M^+ - \text{CH}_3$ ), 320 (48,  $M^+ - \text{NO}_2$ ), 317 (22), 305 (26,  $M^+ - \text{CH}_3 - \text{NO}_2$ ), 274 (15,  $M^+ - 2\text{NO}_2$ ), 259 (20,  $M^+ - 2\text{NO}_2 - \text{CH}_3$ ), 258 (24), 199 (24), 170 (66,  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}^+$ ), 142 (55,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}^+$ ), 128 (24,  $\text{C}_{10}\text{H}_8^+$ ), 115 (100,  $\text{C}_9\text{H}_7^+$ ).  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_5$  Ber.: 366,0965 Gef.: 366,0964.

*Tautomerengemisch von p-[N'-(5-Oxobicyclo[4.4.1]undeca-3,6,8,10-tetraen-2-yliden)-N-methylhydrazino]benzoesäure-äthylester* (*racem.* **5b**) und *p-[N'-(5-Oxotricyclo[4.4.1.0<sup>1,6</sup>]undeca-3,7,9-trien-2-yliden)-N-methylhydrazino]benzoesäure-äthylester* (*racem.* **6b**). Eine Suspension von 223,8 mg (0,67 mmol) des nichtmethylierten Tautomerengemisches **2/3b** in 20 ml 40proz. wässr. NaOH wird auf  $60^\circ$  erwärmt und mit 0,27 ml (200 mg, 1,34 mmol)  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  versetzt. Das Gemisch wurde auf  $90^\circ$  erhitzt, 30 Min. bei dieser Temperatur belassen. Darauf wird die Heizung des Ölbades abgeschaltet, das abgekühlte Gemisch mit  $\text{Et}_2\text{O}$  überschichtet und über Nacht weitergeführt. Dann wird  $\text{H}_2\text{O}$  zugegeben, die org. Phase abgetrennt und die wässr. Phase zweimal mit wenig  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert. DC in Petroläther (40/60)/AcOEt (4 : 1 v/v) auf Kieselgelplatten zeigt zwei grössere rote Flecken bei  $R_f$  0,55 und 0,30. Es wird über eine mit Kieselgel gefüllte Säule getrennt ( $h = 58$  cm,  $\varnothing = 2,8$  cm, obiges Laufmittel). Nachdem die erste, hellrote Fraktion eluiert ist, hat sich die zweite, violette Fraktion deutlich von dem oberen Rand der Säule abgesetzt. Diese Phase wird mit dem sie umgebenden Kieselgel vorsichtig von dem restlichen Trägermaterial abgetrennt und mit MeOH extrahiert. Das Extrakt liefert nach dem Trocknen ( $\text{MgSO}_4$ ) und Abdestillieren des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum ein rotes Öl: 129 mg (55,3%) **5** + **6**.  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): s. Tab. 2.  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$  Ber.: 348,1473 Gef.: 348,1472.

*p-[5-Methoxybicyclo[4.4.1]undeca-2,4,6,8,10-pentaen-2-ylazo]benzoesäure-äthylester* (*racem.* **7b**). Die oben beschriebene chromatographische Trennung liefert aus der ersten, hellroten Fraktion nach dem Trocknen ( $\text{MgSO}_4$ ) und Abdestillieren des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum ein rotes Öl: 41 mg (17,6%).  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 0,43 (*d*, *AB*-Signal,  $^2J = 10,3$ ,  $\text{H}_{\text{anti}}\text{-C}(11')$ ); + 0,85 (*d*, *AB*-Signal,  $^2J = 10,3$ ,  $\text{H}_{\text{syn}}\text{-C}(11')$ ); 1,43 (*t*,  $^3J = 7,1$ , 3H,  $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ ); 3,94 (*s*, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ); 4,41 (*q*,  $^3J = 7,1$ , 2H,  $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ ); 6,40 (*d*, *AB*-Signal,  $^3J = 10,2$ , 1H,  $\text{H-C}(4')$ ); 7,27 (*dd*,  $^3J = 7,8$ , 9,9 Hz, 1H,  $\text{H-C}(9')$ ); 7,44 (*dd*,  $^3J = 7,8$ , 9,9 Hz, 1H,  $\text{H-C}(8')$ ); 7,57 (*d*,  $^3J = 7,8$ , 1H,  $\text{H-C}(10')$ ); 7,81 (*d*, *AB*-Signal,  $^3J = 10,2$ , 1H,  $\text{H-C}(3')$ ); 7,92 (*d*, *AA'BB'*-Signal,  $^3J = 8,6$ , 2H,  $\text{H-C}(2)$ ,  $\text{H-C}(6)$ ); 8,10 (*d*,  $^3J = 7,8$ , 1H,  $\text{H-C}(7')$ ); 8,18 (*d*, *AA'BBF*-Signal,  $^3J = 8,6$ , 2H,  $\text{H-C}(3)$ ,  $\text{H-C}(5)$ ).

Tabelle 2. <sup>1</sup>H-NMR-Daten von **5** und **6**

Tricyclisches Produkt <b>6</b>	Bicyclisches Produkt <b>5</b>	
0,82 ( <sup>2</sup> J = 4,4)	0,86 ( <sup>2</sup> J = 9,8)	( <i>d, AB</i> -Signal, 1H, H <sub>anti</sub> -C(11'))
1,40 ( <sup>3</sup> J = 7,0)	1,40 ( <sup>3</sup> J = 7,0)	( <i>t, 3H, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub></i> )
2,39 ( <sup>2</sup> J = 4,4)	3,42 ( <sup>3</sup> J = 9,8)	( <i>d, AB</i> -Signal, 1H, H <sub>syn</sub> -C(11'))
3,31	3,71	( <i>s, 3H, N-CH<sub>3</sub></i> )
4,46 ( <sup>3</sup> J = 7,0)	4,46 ( <sup>3</sup> J = 7,0)	( <i>q, 2H, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub></i> )
6,12 ( <sup>3</sup> J = 10,9)	6,13 ( <sup>3</sup> J = 11,9)	( <i>d, AB</i> -Signal, 1H, H-C(4'))
6,98 ( <sup>3</sup> J = 10,9)	6,95 ( <sup>3</sup> J = 11,9)	( <i>d, AB</i> -Signal, 1H, H-C(3'))
6,15		( <i>m, 2H, H-C(8), H-C(9')</i> )
6,89–7,09	6,89–7,09	( <i>m, 2H, H-C(7), H-C(10')</i> )
7,06 ( <sup>3</sup> J = 8,9)	7,30 ( <sup>3</sup> J = 8,9)	( <i>d, AA'BB'</i> -Signal, 2H, H-C(2), H-C(6))
8,02 ( <sup>3</sup> J = 8,9)	7,99 ( <sup>3</sup> J = 8,9)	( <i>d, AA'BB'</i> -Signal, 2H, H-C(3), H-C(5))

*p*-[5-Methoxybicyclo[4.4.1]undeca-2,4,6,8,10-pentaen-2-ylazoxy]benzoesäure-äthylester (*racem.* **8b**). Die Verbindung **7b** oxidiert an der Luft im Sonnenlicht zur Azoxyverbindung **8b**. Der Molekularpik der Ausgangsverbindung (*m/z* = 348) erscheint nur in geringer Intensität im MS. Die Umsetzung ist also fast vollständig. MS (100 eV, 300°): 364 (14, M<sup>+</sup>), 350 (14, M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>), 348 (1,6), 334 (7, M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>O), 305 (M<sup>+</sup>-OCH<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 279 (14), 182 (19), 167 (16). C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Ber.: 364,1423 Gef.: 364,1423.

*Bicyclo[4.4.1]undeca-3,6,8,10-tetraen-2,5-dion-2-(4'-dinitrophenyl)hydrazon (9a)*. Zu 0,2 g (1,0 mmol) 2,4-Dinitrophenylhydrazon gibt man 1 ml 96 proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 1,5 ml H<sub>2</sub>O; der warmen Lösung werden 5 ml 96 proz. EtOH zugegeben. Eine Lösung von 66 mg (0,188 mmol) **2/3a** in 60 ml 96 proz. EtOH wird rasch zu der obigen Lösung gegeben. Beim Abkühlen der Reaktionsmischung fällt ein tieferer Niederschlag aus. Der Feststoff wird abgesaugt und mit EtOH und wenig Et<sub>2</sub>O gewaschen. Aus 1,2-Dichlorethan kristallisieren rotviolette Nadeln: 71,1 mg (71,3%) **9a**. Schmp.: 285°. UV/VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 402sh, 469 (4,52); UV/VIS (0,1 n ethanol. KOH): 623 (4,66). Das Produkt ist in Lösung sehr thermolabil und in chlorierten Kohlenwasserstoffen löslich, wenn auch nur in geringer Konzentration. So konnte kein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum gemessen werden. Das Massenspektrum gab weder den Molekularpik des Produkts noch die der Ausgangsstoffe.

*Bicyclo[4.4.1]undeca-3,6,8,10-tetraen-2,5-dion-2-(4'-methyl-2'-nitrophenyl)hydrazon-5-(2',4'-dinitrophenyl)hydrazon (racem. 9d)*. Zu einer Lösung von 42,7 mg (0,13 mmol) **2/3d** in 25 ml 95 proz. EtOH gibt man eine Lösung von 0,2 g (1,0 mmol) 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 5 ml 96 proz. EtOH, 1,5 ml H<sub>2</sub>O und 1,0 ml 96 proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Das Gemisch wird 30 Min. bei schwachem Sieden belassen. Beim Abkühlen fallen tiefdunkelrote Kristalle aus. Diese werden abgesaugt, mit EtOH und Et<sub>2</sub>O gewaschen und bei 14 Torr über Blaugel getrocknet: 38,1 mg (57,2%) **9d**. Schmp.: 165° (Zers.). IR (KBr): 3290 br. (N-H), 3120 (Arom.); 1615, 1595, 1450, 1335. <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 0,9 (*d, AB*-Signal, <sup>2</sup>J = 11,3, 1H, H<sub>anti</sub>-C(11)); 2,37 (*s, 3H, CH<sub>3</sub>*); 3,32 (*d, AB*-Signal, <sup>2</sup>J = 11,3, 1H, H<sub>syn</sub>-C(11)); 6,50 (*d, AB*-Signal, <sup>3</sup>J = 12,2, 1H, H-C(3)); 6,63 (*d, AB*-Signal, <sup>3</sup>J = 12,2, 1H, H-C(4)); 6,94 (br. *d, 3*J ≈ 3,9, 1H, H-C(10)); 7,03 (br. *d, 3*J ≈ 4,1, 1H, H-C(7)); 7,32 (*m, 2H, H-C(8), H-C(9)*); 7,47 (*dd(m), 1H*); 7,94 (*d, 3*J = 8,75, 1H, (4-Methyl-2-nitrophenyl)); 8,02 (br. *s, 1H*); 8,14 (*d, 3*J = 9,7, 1H); 8,36 (*m, 1H, (2,4-Dinitrophenyl)*); 9,14 (*d, 4*J = 2,58, 1H); 12,15 (*s, 1H, H-N*); 12,37 (*s, 1H, H-N*).

*Bicyclo[4.4.1]undeca-3,6,8,10-tetraen-2,5-dion-2-(2',4'-dinitrophenyl)hydrazon-5-(p-toluolsulfonyl)hydrazon (racem. 10a)*. Zu einer Lösung von 66 mg (0,19 mmol) **2/3a** gibt man eine warme Lösung von 0,20 g (1,1 mmol) *p*-Toluolsulfonylhydrazid in 5 ml 96 proz. EtOH, 1,5 ml H<sub>2</sub>O und 1,0 ml 96 proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Im Wasserbad wird das Gemisch 30 Min. bei ca. 50° gehalten. Anschliessend wird von überschüssigem Hydrazid abfiltriert und mit H<sub>2</sub>O versetzt, viermal mit wenig CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert und getrocknet (MgSO<sub>4</sub>). Danach wird abfiltriert und das Lösungsmittel i.V. entfernt: 6,5 mg (6,4%) **10a** Schmp.: 175° (Zers.). <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 1,16 (*d, AB*-Signal, <sup>2</sup>J = 11,3, 1H, H<sub>anti</sub>-C(11)); 2,45 (*s, 3H, CH<sub>3</sub>*); 3,17 (*d, AB*-Signal, <sup>2</sup>J = 11,3, 1H, H<sub>syn</sub>-C(11)); 6,42 (*d, AB*-Signal, <sup>3</sup>J = 0,73, 1H, H-C(3)); 6,46 (*d, AB*-Signal, <sup>3</sup>J = 0,73, 1H, H-C(4)); 6,78 (*d, 3*J = 3,3, 1H); 6,90 (*s, 1H, H-C(7)*), H-C(10)); 7,23 (*d, 3*J = 3,3, 1H); 7,26 (*s, 1H, H-C(8)*), H-C(9)); 7,38 (*d, 3*J = 9,5, 2H, H-C(9'), H-C(11'))); 7,88 (*d, 3*J = 9,5, 2H, H-C(8'), H-C(12'))); 8,04 (*d, 3*J = 10, 1H, H-C(6'))); 8,30 (*dd, 3*J = 10, <sup>4</sup>J = 2,6, 1H, H-C(5'))); 8,70 (*s, 1H, H-N*); 9,12 (*d, 4*J = 2,6, 1H, H-C(3'))); 12,26 (*s, 1H, H-N*).

*5-Hydroxybicyclo[4.4.1]undeca-3,6,8,10-tetraen-2-on-(2'-trifluormethyl-4'-chlorphenyl)hydrazon (racem. 11c).*  
 Eine Suspension von 181 mg (0,5 mmol) **2/3c** in 10 ml trockenem Et<sub>2</sub>O wird unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre mit 48,7 mg (1,28 mmol) LiAlH<sub>4</sub> versetzt. Nachdem die H<sub>2</sub>-Entwicklung weitgehend abgeklungen ist, wird das Gemisch zum Sieden erhitzt und über Nacht unter Rückfluss gekocht. Anschliessend wird das Lösungsmittel abgezogen und unter N<sub>2</sub>-Begasung Eis zugegeben, danach mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert, das H<sub>2</sub>O abdekantiert und über eine Umkehrfritte abgesaugt und das Filtrat bei – 27° über Nacht belassen. Es fällt ein fahlgelbes Pulver aus, das abgesaugt wird und die gesammelten Niederschläge über Kieselgel bei RT. getrocknet. Von dieser Substanz wurde ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum gemessen; dann wurde in Et<sub>2</sub>O aufgenommen, mit 10 ml 1N HCl und anschliessend zweimal mit je ca. 50 ml H<sub>2</sub>O gewaschen. Von der getrockneten (MgSO<sub>4</sub>) intensiv gelben Lösung wird Et<sub>2</sub>O im Wasserstrahlvakuum abgezogen: quant. Ouabente, Schmp. 133° (Zers.). <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0,98 (d, AB-Signal, <sup>2</sup>J = 10,9, H<sub>anti</sub>-C(11)); 3,06 (d, AB-Signal, <sup>2</sup>J = 10,9, H<sub>syn</sub>-C(11)); 5,29 (m, 1 H, H-C(5)), 5,83 (dd, <sup>3</sup>J = 12,1, 4,4, 1 H, H-C(4)); 6,17 (dd, <sup>3</sup>J = 12,1, 2,1, 1 H, H-C(3)); 6,50 (br. d, <sup>3</sup>J ≈ 5, 2 H, H-C(7), H-C(10)); 7,04 (m, <sup>3</sup>J = 10,4, 5,2, 2 H, H-C(8), H-C(9)); 7,43 (dd, <sup>3</sup>J = 8,9, <sup>4</sup>J = 2,3, 1 H, H-C(5')); 7,48 (d, <sup>4</sup>J = 2,3, 1 H, H-C(6')); 7,74 (d, <sup>3</sup>J = 8,9, 1 H, H-C(3')); 9,10 (s, 1 H, H-N). C<sub>18</sub>N<sub>14</sub>N<sub>2</sub>OCIF<sub>3</sub> Ber.: 366,0747 Gef.: 366,0747.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. Neidlein, C.M. Radke & R. Gottfried, Chem. Lett. 1983, 653.
- [2] R. Neidlein, C.M. Radke, E. Hädicke & A. Gieren, Chem. Ber. 116, 2881 (1983).
- [3] R. Neidlein & C.M. Radke, Helv. Chim. Acta, im Druck.
- [4] a) E. Vogel, W. Schröck & W.A. Böll, Angew. Chem. 78, 753 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. 5, 732 (1966);  
 b) E. Vogel, Aromaticity, Chem. Soc., Spec. Publ. 1967, No. 21, S. 113.
- [5] K. Klenk, W.D. Stohrer & F. Effenberger, Chem. Ber. 109, 777 (1976).