

## 254. Synthese eines 2,5,7,10-substituierten 1,6-Methano[10]annulens, seine Methylierung, Ätherspaltung und Deprotonierung

von Richard Neidlein<sup>1)</sup>\* und Georg Hartz<sup>2)</sup>

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 364,  
D-6900 Heidelberg

Herrn Kollegen *Gerhard Fritz*, Karlsruhe, mit allen guten Wünschen zum 65. Geburtstag gewidmet – in dankbarer Erinnerung an die gemeinsamen Jahre in der Fakultät für Chemie der Universität Karlsruhe (TH)

(25.IX.84)

---

### Synthesis of a 2,5,7,10-Substituted 1,6-Methano[10]annulene, its Methylation, Ether Cleavage; and Deprotonation

#### Summary

The synthesis of 2,7-di(*tert*-butoxy)-1,6-methano[10]annulene derivatives **2** and **3** are described. Methylation of **3** gave **4**, and **4** was transformed, on treatment with *p*-toluene sulfonic acid, to the salt **5**. Basic reagents deprotonated **5**; the resulting solution was analyzed by <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy.

---

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über Synthesen, chemisches Reaktionsverhalten sowie physikalisch-chemische Eigenschaften cyclisch-gekreuzt-konjugierter Molekülsysteme und Tetrathiafulvalene [2] gelang uns die Herstellung tieffarbener «donor-akzeptor»-stabilisierter schwefelhaltiger Chinonmethide (= Chinomethane bzw. 4-Methyliden-2,5-cyclohexadienon-Derivate), Chinodimethane bzw. Fulvene und Fulvalene mit 1,6-Methano[10]annulen (= Bicyclo[4.4.1]deca-1,3,5,7,9-pentaen) [2] [3] als zentralem Bestandteil [3].

Die Synthese des 2,2'-(5,10-Dioxotricyclo[4.4.1.0<sup>1,6</sup>]undeca-3,8-dien-2,7-diyliiden)-bis(1,3-dithian) [4], einem überbrückten «donor-akzeptor»-stabilisierten Chinonmethid, das der Röntgenstrukturanalyse und den spektroskopischen Daten zufolge als tricyclisches Ringsystem mit nahezu planarer Anordnung der mit der exocyclischen Doppelbindung verknüpften Atome vorliegt [4], veranlasste uns, ein dazu entsprechend N-substituiertes Bis-chinonmethid herzustellen. Uns interessierte, ob die höhere Donorstärke der Stickstoff-Heterocyclen in der Lage ist, die Betainstruktur **6** gegenüber der valenztautomeren Struktur **7** zu stabilisieren.

---

<sup>1)</sup> Teilweise vorgetragen (1984) von *R. Neidlein* am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr, an den Departments of Chemistry der Polnischen Akademie der Wissenschaften in Łódź, Warszawa (Warschau), der Institute für Organische Chemie der Universität und Technischen Hochschule Wrocław (Breslau), der Universität Krakow (Krakau), des Beilstein-Instituts, Frankfurt/Main, der Chemischen Gesellschaften in Basel, Bern, Bochum, Braunschweig, Fribourg/Suisse und Köln.

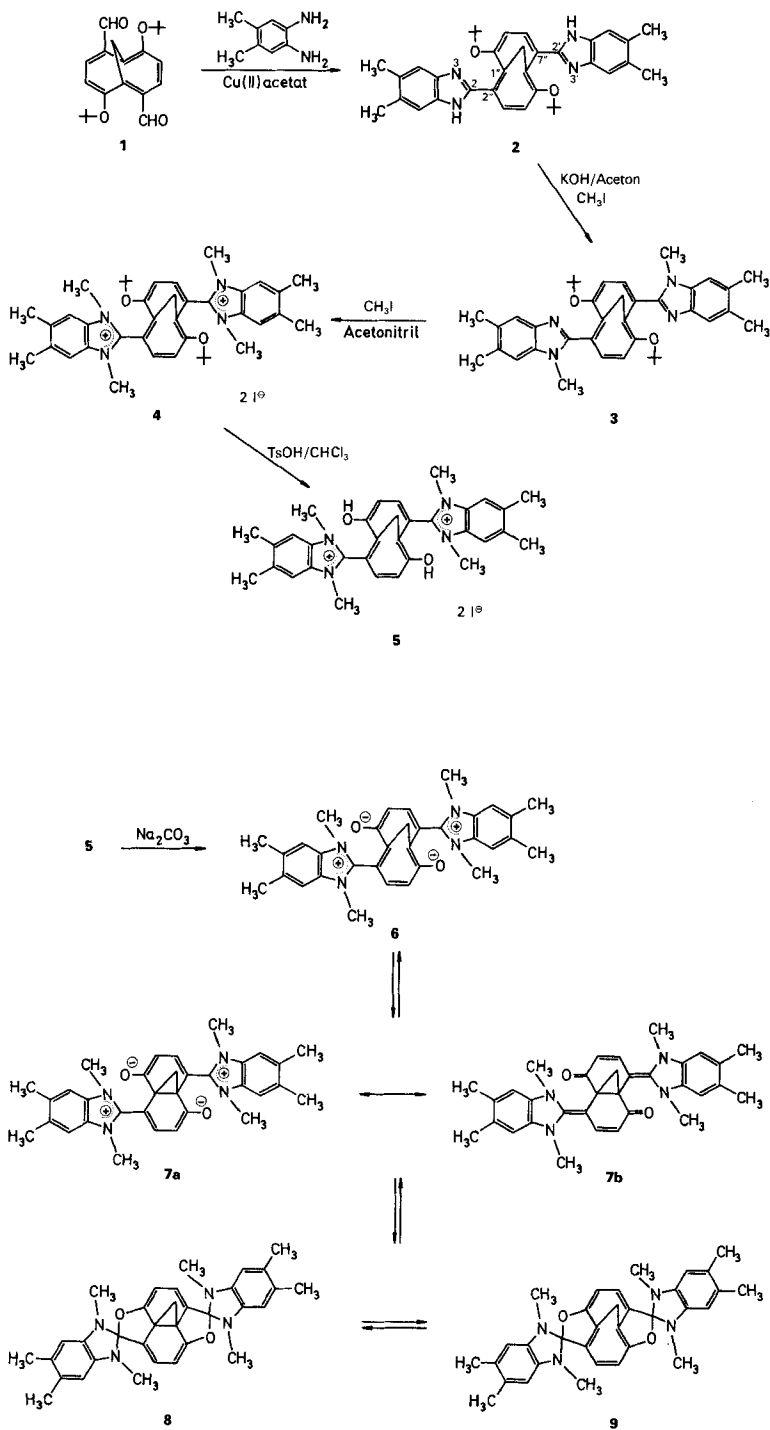
<sup>2)</sup> Dissertation von *Gg. Hartz*, Universität Heidelberg, 1984.

Ausgangspunkt der Synthese war der Dialdehyd **1**, der durch Metallierung mit BuLi und nachfolgende Umsetzung mit Dimethylformamid in 59proz. Ausbeute aus dem von Vogel *et al.* [5] erstmals synthetisierten 2,7-Di(*tert*-butoxy)-1,6-methano[10]annulen zugänglich ist. Der Dialdehyd **1** liess sich mit 5,6-Dimethyl-1,2-phenylendiamin und Cu(II)acetat [6] in 33proz. Ausbeute zum Bis(benzimidazol) **2** umsetzen. Das Bis(*N*-methylbenzimidazol) **3**, das durch Methylierung von **2** mit CH<sub>3</sub>I [7] in 45proz. Ausbeute erhältlich war, zeigt im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum eine Verbreiterung sämtlicher Signale des 1,6-Methano[10]annulen-Fragments sowie der *N*-Methylgruppen.

Die Reaktion von **3** mit CH<sub>3</sub>I in wasserfreiem MeCN führte zum hellroten Bis(benzimidazolium-diodid) **4** in 66proz. Ausbeute. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **4** lässt für die *N*-CH<sub>3</sub>- und Aryl-CH<sub>3</sub>-Gruppen sowie für H–C(4)/H–C(4') und H–C(7)/H–C(7') jeweils 2 getrennte Signale erkennen, während bei freier Drehbarkeit um die C(2''),C(2)- bzw. die C(7''),C(2')-Bindung nur ein Signal resultieren sollte. Angesichts der bereits beim Bis(*N*-methylbenzimidazol) **3** aufgetretenen Signalverbreiterung sowie der zunehmenden sterischen Hinderung erscheint eine Aufhebung der freien Rotation um die C(2''),C(2)- bzw. C(7''),C(2')-Bindung wahrscheinlich. Die nachfolgende Ätherspaltung von **4** mit *p*-Toluolsulfonsäure in CHCl<sub>3</sub> unter Rückfluss ergab in 98proz. Ausbeute das Bis(benzimidazolium-diodid) **5** als stark feuchtigkeitsempfindliches, gelbes Pulver. In Analogie zu **4** dürfte aus den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren hervorgehen, dass Benzimidazolium- und 1,6-Methano[10]annulen-Einheit senkrecht zueinander stehen sollten.

Im Falle der Deprotonierung von **5** sollte zunächst die Betainstruktur **6** entstehen; neben einer Valenztautomerisierung zum Bis(chinonmethid)-Derivat **7** wäre auch ein Ringschluss zu den Spiroverbindungen **8** und **9** denkbar. Hinsichtlich der Spiroverbindungen **8** sowie **9** ist bekannt, dass 1,6-Methano[10]annulen eine stärkere Tendenz als Naphthalin zeigt, einer zweifachen Äthanoüberbrückung der *peri*-C-Atome auszuweichen [8]. Das durch Deprotonierung mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> entstehende Produkt erwies sich als sehr unbeständig, und eine Isolierung war nicht möglich. Es gelang jedoch, nach Zusatz des Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (s. *Exper. Teil*) ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in CDCl<sub>3</sub> aufzunehmen.

Aufgrund der chemischen Verschiebung der *N*-CH<sub>3</sub>-Gruppen (3,73 und 3,95 ppm) können die Benzimidazolinstrukturen **8** und **9**, in denen keine konjugativen Wechselwirkungen mit elektronenanziehenden Gruppen möglich ist, weitgehend ausgeschlossen werden [9]. Das *AX*-Signal von H–C(3'')/H–C(8'') und H–C(4'')/H–C(9'') (6,30 und 5,01 ppm, <sup>3</sup>*J* = 8,5 Hz) erfährt im Vergleich zu **5** eine beträchtliche Hochfeldverschiebung, die ebenso wie die Tieffeldverschiebung des Signals der Brückenprotonen (1,60 ppm) auf eine Entaromatisierung des zentralen 1,6-Methano[10]annulen-Fragments hinweist. Die Abnahme der vicinalen Kopplungskonstante gegenüber dem Salz **5** sowie die chemischen Verschiebungen der Protonen des Heterocyclus, die einen geringeren positiven Ladungscharakter erkennen lassen, deuten auf die Struktur **7** mit einer erheblichen Beteiligung der Grenzstruktur **7a** hin. Da es infolge der Unbeständigkeit des in Lösung vorliegenden deprotonierten **5** nicht gelang, ein <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zu erhalten, das mit der Resonanzlage von C(1'')/C(6'') zur Klärung dieser Frage hätte beitragen können, muss es offen bleiben, ob der Verbindung die Struktur **6** oder **7** zukommt oder ob ein Gleichgewicht zwischen den beiden Valenztautomeren angenommen werden muss.



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 und der *Bayer AG* und der *Hoechst AG* für die Lieferung von Chemikalien.

### Experimenteller Teil

*Allgemeines.* Lösungsmittel und Reagenzien wurden nach den üblichen Methoden gereinigt und getrocknet. Schmelzpunkte (Schmp.) auf einem *Reichert*-Schmelzpunkt-Mikroskop, Schmelzpunktapparat nach *Tottoli* der Fa. *Büchi*, Zürich; nicht korrigiert, DC: *Polygram-Sil-G/IV*-Fertigfolien der Fa. *Macherey & Nagel*, Düren. Säulenchromatographie: Säulen gepackt mit Kieselgel der Fa. *Merck AG*, Darmstadt (Korngrösse: 0,063–0,2 mm); neutrales Aluminiumoxid verschiedener Aktivitäten der Firmen *Merck AG*, Darmstadt, *Woelm*, Eschwege, *Macherey & Nagel*, Düren. Gaschromatographie: *Hewlett-Packard 5830 A*; Säule: 25 mm *SE 54*, 0,3 mm  $\varnothing$ ; Kapillarsäule: «Fused Silica»; Detektion: FID; Trägergas:  $\text{N}_2$  2 ml/Min. UV/VIS-Spektren ( $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) in nm): *Carl-Zeiss-DMR-4*. IR-Spektren ( $\text{cm}^{-1}$ ): *Perkin-Elmer*-Gerät 325.  $^1\text{H-NMR}$ - und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren (in ppm rel. to TMS (= 0 ppm)): *Bruker WM 250*. Massenspektren ( $m/z$  (%)): *Varian MAT-311 A*. Elementaranalysen: *Heraeus*, automatischer C-, H- und N-Analysator.

2,2'-[5'',10''-Di(tert-butoxy)-1'',6''-methano[10]annulen-2'',7''-diyl]-5,5',6,6'-tetramethyl-bis(1H-benzimidazol) (= 2,2'-[5'',10''-Di(tert-butoxy)bicyclo[4.4.1]undeca-1'',3'',5'',7'',9''-pentaen-2'',7''-diyl]-5,5',6,6'-tetramethyl-bis(1H-benzimidazol); **2**; racemisch). Eine Suspension von 0,72 g (5,33 mmol) 4,5-Dimethyl-1,2-phenylen-diamin (**2**) und 2,12 g (11,7 mmol)  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  in 40 ml MeOH wird 10 Min. gerührt; es entsteht die blaue Farbe des Kupferkomplexes. Dazu gibt man eine Lösung von 1 g (2,92 mmol) 2,7-Di(tert-butoxy)-1,6-methano[10]annulen-5,10-dicarbaldehyd (**1**) in 60 ml MeOH und erhitzt unter starkem Rühren innerhalb von 30 Min. auf eine Badtemp. von 75°. Bei 75° wird 1½ Std. gerührt (dunkelblau  $\rightarrow$  schmutziggriin). Zu der auf RT. abgekühlten Lösung gibt man nochmals eine Suspension von 0,36 g (2,66 mmol) **2** und 1,06 g (5,86 mmol)  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  in 20 ml MeOH und erhitzt weitere 20 Min. unter schwachem Rückfluss bei 75°. Nach Abkühlen werden 400 ml MeOH und 70 ml 2N HCl zugegeben, und es wird 20 Min.  $\text{H}_2\text{S}$  durch die Mischung geleitet. Das überschüssige  $\text{H}_2\text{S}$  wird durch Einleiten von  $\text{N}_2$  vertrieben und durch Filtration ein Grossteil des Kupfersulfids abgetrennt, wobei der Filter mit MeOH/2N HCl (400 ml/70 ml) ausgiebig nachgespült wird. Das Filtrat wird mit 350 ml ges.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung auf pH 10 gebracht, dann extrahiert man mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3  $\times$  300 ml) und trocknet über  $\text{MgSO}_4$ . (Es empfiehlt sich, die bisherigen Operationen zügig hintereinander durchzuführen. Darüberhinaus hängt die Reaktion kritisch von den Lösungsmittelmengen ab, da einerseits in Suspension gearbeitet wird, andererseits der Kupfersulfidniederschlag dazu neigt, das Produkt adsorptiv festzuhalten.) Der nach der Entfernung des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird zur Vorreinigung über eine neutrale Aluminiumoxidsäule (Akt. III, 15 cm  $\times$  6 cm  $\varnothing$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Aceton 9:1) chromatographiert, zur Abtrennung von weiteren Nebenprodukten wird über eine Kieselgelsäule (70 cm  $\times$  6 cm  $\varnothing$ ,  $\text{CHCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  1:1) chromatographiert. Man setzt schrittweise Aceton bis zu 6 Vol-% zu, wobei zuerst eine orange-fluoreszierende Substanz eluiert wird, die vermutlich das Produkt darstellt, bei dem nur eine Aldehydgruppe reagiert hat. Als zweite Fraktion wird **2** eluiert, das ebenfalls intensiv orange fluoresziert: 560 mg (33%) hellrote Kristalle. Schmp. 190° (Zers.). UV/VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 286 (4,41), 308 (4,38), 427 (4,46), 484 (4,29). IR (KBr): 3600–2700 (NH), 2980, 2940, 1495, 1450, 1390, 1370, 1315, 1160, 1240, 1160, 1130, 1000, 860.  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): -0,26 (s,  $\text{CH}_2(11'')$ ); 0,73 (s, 2 t-Bu); 2,41 (s, 4 Aryl- $\text{CH}_3$ ); 7,25 (d, AX-Signal,  $^3J = 10,8$ , H-C(4''), H-C(9'')); 7,27 (br. s, 2H, H-C(4,4') oder H-C(7,7')); 7,58 (br. s, 2H, H-C(4,4') oder H-C(7,7')); 8,65 (d, AX-Signal,  $^3J = 10,8$ , H-C(3''), H-C(8'')); 10,78 (br. s, 2 NH).  $^{13}\text{C-NMR}$  (62,9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 20,53 (q, 4 C, Aryl- $\text{CCH}_3$ ); 28,38 (q, 6 C,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ); 33,59 (t, C(11'')); 83,32 (s, 2 C,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ); 110,92 (br. d, C(4,4') oder C(7,7')); 115,64 (s, C(1''), C(6'')); 119,70 (br. d, C(4,4') oder C(7,7')); 123,58 (d, C(4''), C(9'')); 129,43 (s, C(2''), C(7'')); 131,44 (s, C(5,5') oder C(6,6'')); 131,70 (s, C(5,5') oder C(6,6'')); 132,13 (d, C(3''), C(8'')); 132,44 (s, C(3a,3a') oder C(7a,7a')); 142,60 (s, C(3a,3a') oder C(7a,7a')); 150,83 (s, C(5'') oder C(10'') oder C(2,2'')); 152,37 (s, C(5'') oder C(10'') oder C(2,2'')). MS (100 eV, 300°): 574 (6,  $M^+$ ), 518 (12), 463 (24), 462 (82,  $M^+ - 2 \text{C}_4\text{H}_8$ ), 461 (86), 445 (17), 433 (23), 56 (64). Anal. ber. für  $\text{C}_{37}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (583,77): C 76,13, H 7,62, N 9,60; gef.: C 75,81, H 7,50, N 9,72.

2,2'-[5'',10''-Di(tert-butoxy)-1'',6''-methano[10]annulen-2'',7''-diyl]-1,1',5,5',6,6'-hexamethyl-bis(1H-benzimidazol) (= 2,2'-[5'',10''-Di(tert-butoxy)bicyclo[4.4.1]undeca-1'',3'',5'',7'',9''-pentaen-2'',7''-diyl]-1,1',5,5',6,6'-

*hexamethyl-bis(1H-benzimidazol)*; **3**; *racemisch*). Eine Lösung von 0,56 g (0,96 mmol) rohem **2** in 15 ml H<sub>2</sub>O-freiem Aceton wird mit 0,55 g (9,75 mmol) fein gepulvertem KOH versetzt. Nach 5 Min. Rühren werden 0,83 g (5,85 mmol) MeI auf einmal zugegeben, nach weiteren 10 Min. Rühren wird Benzol (60 ml) zugesetzt, mit H<sub>2</sub>O (1 × 40 ml) und ges. NaCl-Lösung gewaschen sowie über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Der nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird aus EtOH umkristallisiert: 270 mg (15% bzgl. **1**) rote Kristalle. Schmp. 255° (Zers.). UV/VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 270 (4,45, sh); 295 (4,51), 396 (4,43), 456 (4,12). IR (KBr): 2980, 2940, 1495, 1480, 1460, 1450, 1440, 1390, 1380, 1365, 1320, 1260, 1160, 1130, 865. <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 0,20 (br. s, CH<sub>2</sub>(11'')); 0,46 (br. s, 2 *t*-Bu); 2,40 (s, 2 Aryl-CH<sub>3</sub>); 2,45 (s, 2 Aryl-CH<sub>3</sub>); 4,08 (br. s, 2 NCH<sub>3</sub>); 7,16 (d, <sup>3</sup>J = 10,7, H-C(4''), H-C(9'')); 7,23 (s, 2H, H-C(4,4') oder H-C(7,7')); 7,50 (s, 2H, H-C(4,4') oder H-C(7,7')); 7,79 (unscharfes d, H-C(3''), H-C(8'')). <sup>13</sup>C-NMR (63,9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 20,42 (q, 2C, Aryl-CH<sub>3</sub>); 20,73 (q, 2 C, Aryl-CH<sub>3</sub>); 28,14 (q, 6 C, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C); 31,08 (q, 2 C, NCH<sub>3</sub>); 31,35 (t, C(11'')); 81,71 (s, 2 C, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 109,61 (d, C(7,7'')); 115,43 (s, C(1''), C(6'')); 119,84 (d, C(4,4'')); 120,66 (br. d, C(4''), C(9'')); 127,84 (s, C(2''), C(7'')); 130,88 (s, C(5,5') oder C(6,6'')); 131,78 (s, C(5,5') oder C(6,6'')); 133,20 (br. d, C(3''), C(8'')); 135,15 (s, C(3a,3a') oder C(7a,7a'')); 141,26 (s, C(3a,3a') oder C(7a,7a'')); 153,33 (s, C(5'') und C(10'') oder C(2,2'')); 154,98 (s, C(5'') und C(10'') oder C(2,2'')). MS (100 eV, 210°): 602 (10, M<sup>+</sup>), 491 (33), 490 (100, M<sup>+</sup> - 2 C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 489 (66), 475 (17), 473 (13), 473 (33), 461 (16), 207 (10), 134 (33), 121 (60). Anal. ber. für C<sub>39</sub>H<sub>46</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> · ½ H<sub>2</sub>O (611,38): C 76,56, H 7,74, N 9,16; gef.: C 76,59, H 7,81, N 9,31.

*2,2'-[5'',10''-Di(tert-butoxy)-1'',6''-methano[10]annulen-2'',7''-diyl]-1,1',3,3',5,5',6,6'-octamethyl-bis(benzimidazol-2-ylum)-diiodid* (= *2,2'-[5'',10''-Di(tert-butoxy)bicyclo[4.4.1]undeca-1'',3'',5'',7'',9''-pentaen-2'',7''-diyl]-1,1',3,3',5,5',6,6'-octamethyl-bis(benzimidazol-2-ylum)-diiodid*; **4**; *racemisch*). Eine Suspension von 1,01 g (1,65 mmol) **3** in 175 ml H<sub>2</sub>O-freiem MeCN wird in einem ausgeheizten Kolben unter Ar mit 2,39 g (16,86 mmol) MeI versetzt und unter Rückfluss erhitzt, wobei eine klare Lösung entsteht. Nach 3 Std. 35 Min. wird abgekühlt, das Lösungsmittel und überschüssiges MeI entfernt und aus H<sub>2</sub>O-freiem MeOH umkristallisiert: 960 mg (66%) hellrote Kristalle. Schmp. 260° (Zers.). UV/VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 294 (4,59), 385 (4,33), 449 (3,99). IR (KBr): 2980, 2950, 1610, 1485, 1395, 1370, 1330, 1265, 1140, 1015, 970, 890, 860, 840. <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0,12 (s, CH<sub>2</sub>(11'')); 0,88 (s, 18H, 2 *t*-Bu); 2,50 (s, 2 Aryl-CH<sub>3</sub>); 2,53 (s, 2 Aryl-CH<sub>3</sub>); 3,65 (s, 2 NCH<sub>3</sub>); 4,32 (s, 2 NCH<sub>3</sub>); 7,53 (s, 2H, H-C(4,4') oder H-C(7,7'')); 7,57 (s, 2H, H-C(4,4') oder H-C(7,7'')); 7,66 (d, *AX*-Signal, <sup>3</sup>J = 10,7, H-C(4''), H-C(9'')); 8,30 (d, *AX*-Signal, <sup>3</sup>J = 10,7, H-C(3''), H-C(8'')). <sup>13</sup>C-NMR (62,9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 20,79 (q, 2 C, Aryl-CH<sub>3</sub>); 20,88 (q, 2 C, Aryl-CH<sub>3</sub>); 28,82 (q, 6 C, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C); 30,22 (t, C(11'')); 33,41 (q, 2 C, NCH<sub>3</sub>); 34,52 (q, 2 C, NCH<sub>3</sub>); 82,35 (s, 2 C, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 110,96 (s, C(1''), C(6'')); 112,18 (d, C(4,4') oder C(7,7'')); 112,67 (s, C(2''), C(7'')); 113,06 (d, C(4,4') oder C(7,7'')); 118,91 (d, C(4''), C(9'')); 130,11 (s, C(5,5') oder C(6,6'')); 130,35 (s, C(5,5') oder C(6,6'')); 136,99 (d, C(3''), C(8'')); 138,02 (s, C(3a,3a') oder C(7a,7a'')); 138,11 (s, C(3a,3a') oder C(7a,7a'')); 148,16 (s, C(2,2'')); 156,84 (s, C(5''), C(10'')). Anal. ber. für C<sub>41</sub>H<sub>52</sub>I<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O (904,71): C 54,43, H 6,02, N 6,19, I 28,05; gef.: C 54,71, H 6,01, N 5,84, I 28,18.

*2,2'-[5'',10''-Dihydroxy-1'',6''-methano[10]annulen-2'',7''-diyl]-1,1',3,3',5,5',6,6'-octamethyl-bis(benzimidazol-2-ylum)-diiodid* (= *2,2'-[5'',10''-Dihydroxybicyclo[4.4.1]undeca-1'',3'',5'',7'',9''-pentaen-2'',7''-diyl]-1,1',3,3',5,5',6,6'-octamethyl-bis(benzimidazol-2-ylum)-diiodid*; **5**; *racemisch*). Eine Lösung von 830 mg (0,92 mmol) **4** in 230 ml EtOH-freiem CHCl<sub>3</sub> (über CaCl<sub>2</sub> destilliert) wird mit 177 mg (0,93 mmol) TsOH · H<sub>2</sub>O versetzt und unter Schutzgas 3,5 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird das Lösungsmittel entfernt, H<sub>2</sub>O-freies MeCN (150 ml) sowie ges. NaI/MeCN-Lösung (70 ml) zugegeben und 15 Min. gerührt. Mit 1500 ml H<sub>2</sub>O-freiem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (das Dikation ist in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> nur mässig löslich) wird überschüssiges NaI und TsOH ausgefällt, der Niederschlag abfiltriert (H<sub>2</sub>O-frei!) und das Filtrat eingedampft. Dieser Vorgang wird mit 100 ml MeCN, 20 ml ges. NaI/MeCN-Lösung und 1200 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wiederholt. Man engt das Filtrat bis auf 100 ml ein, gibt 300 ml H<sub>2</sub>O-freiem Et<sub>2</sub>O zu, saugt das ausgefällte Dikation ab und spült dann 1mal mit Et<sub>2</sub>O nach: 697 mg (98%) gelbes Pulver, feuchtigkeitsempfindlich, färbt sich an der Luft rasch rot. Schmp. 265° (Zers.). UV/VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 292 (4,55), 377 (4,15), 446 (3,85). IR (KBr): 3700-2700 (OH), 1610, 1545, 1500, 1480, 1405, 1305, 1280, 1260, 1160, 1015, 975, 835. <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO): 0,12 (s, CH<sub>2</sub>(11'')); 2,47-2,51 (m, 12H, Lsm.-Signal und Aryl-CH<sub>3</sub>); 3,26 (s, 2 NCH<sub>3</sub>); 4,28 (s, 2 NCH<sub>3</sub>); 7,00 (d, *AB*-Signal, <sup>3</sup>J = 10,4, H-C(4''), H-C(9'')); 7,56 (d, *AB*-Signal, <sup>3</sup>J = 10,4, H-C(3''), H-C(8'')); 7,84 (s, 2H, H-C(4,4') oder H-C(7,7'')); 8,00 (s, 2H, H-C(4,4') oder H-C(7,7'')); 10,88 (s, 2 OH). <sup>13</sup>C-NMR (62,9 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO): 19,96 (q, 4 C, Aryl-CH<sub>3</sub>); 28,22 (t, C(11'')); 32,04 (q, 2 C, NCH<sub>3</sub>); 32,64 (q, 2 C, NCH<sub>3</sub>); 105,44 (s, C(1''), C(6'')); 111,23 (s, C(2''), C(7'')); 112,75 (d, 2 C); 112,87 (d, 2 C); 115,38 (d, 2 C); 129,70 (s, C(5,5') oder C(6,6'')); 129,81 (s, C(5,5') oder C(6,6'')); 133,18 (d, C(3''), C(8'')); 136,32 (s, C(3a,3a'), C(7a,7a'')); 148,34 (s, C(2,2'')); 158,76 (s, C(5''), C(10'')).

*2,2'-(5'',10''-Dioxotricyclo[4.4.1.0<sup>1,6</sup>]undeca-3'',8''-dien-2'',7''-diyliden)-1,1',3,3',5,5',6,6'-octamethyl-bis(benzimidazol-2-ylum)* (**7**; *racemisch*). Das durch Deprotonierung aus **5** entstandene, instabile Produkt wurde nicht isoliert. Eine CDCl<sub>3</sub>-Lösung wurde <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch vermessen: Das Salz **5** wurde in CDCl<sub>3</sub> suspendiert,

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  im Überschuss zugegeben und mit etwas  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt. Die Mischung wurde intensiv geschüttelt, wobei nach anfänglicher Rotfärbung eine schwärzlich-grüne Färbung auftritt. Nach ca. 10 Min. wurde die wässrige Phase abdekantiert, mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und die Lösung direkt ins  $^1\text{H-NMR}$ -Röhrchen filtriert.  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1,60 (s, 2H,  $\text{CH}_2(11'')$ ); 2,40 (s, 2 Aryl- $\text{CH}_3$ ); 3,73 (s, 2  $\text{NCH}_3$ ); 3,95 (s, 2  $\text{NCH}_3$ ); 5,01 (d, AX-Signal,  $^3J = 8,5$ , H-C(4''), H-C(9'')); 6,30 (d, AX-Signal,  $^3J = 8,5$ , H-C(3''), H-C(8'')); 7,14 (s, 2H, H-C(4,4') oder H-C(7,7')); 7,17 (s, 2H, H-C(4,4') oder H-C(7,7')).

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. Neidlein & Gg. Hartz, *Synthesis* 1984, 463.
- [2] H. Zeiner, Dissertation, Universität Heidelberg, 1981; siehe dort weitere Ref.
- [3] R. Neidlein & H. Zeiner, *Helv. Chim. Acta* 65, 1333, 1285 (1982); *Chem. Ber.* 115, 1409, 3353 (1982).
- [4] R. Neidlein, Gg. Hartz, A. Gieren, H. Betz & Th. Hübner, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [5] E. Vogel, W. A. Böll & E. Lohmar, *Angew. Chem.* 83, 403 (1971); *ibid. Int. Ed.* 10, 399 (1971).
- [6] R. Weidenhagen, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 69, 2263 (1963).
- [7] Y. Kikugawa, *Synthesis* 1981, 124.
- [8] H. Lardon, Dissertation, Universität Köln, 1978.
- [9] a) J. Bourson, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1971, 152; b) *ibid.* 1974, 525; c) M. Davis, L. W. Deady & E. Homfeld, *J. Heterocycl. Chem.* 11, 2011 (1974).