

36. 2,5-Chinonmethide des 1,6-Methano[10]annulens mit *S,N*- und *N,N*-Acylketenacetal Struktur

von Richard Neidlein¹⁾* und Georg Hartz²⁾

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

Meinem hochverehrten Lehrer, Prof. Dr. Siegfried Hünig, Würzburg, zum 65. Geburtstag gewidmet

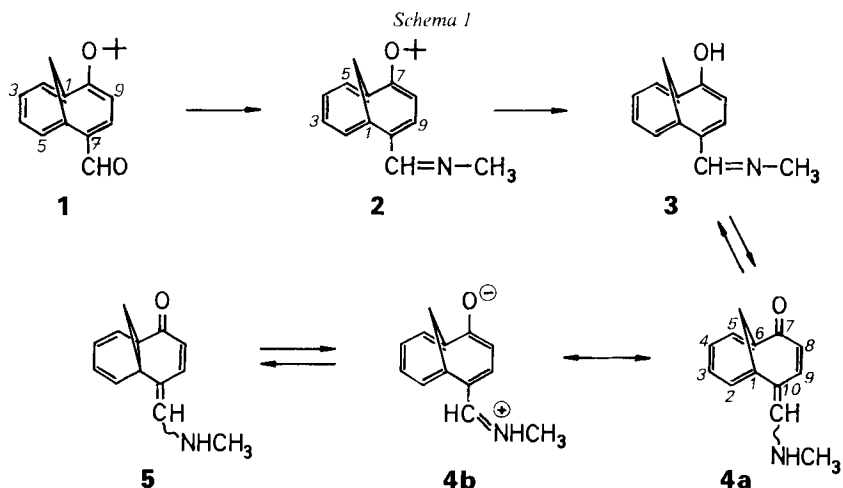
(19.VII.85)

2,5-Quinonemethides of 1,6-Methano[10]annulene with the Structures of *S,N*- and *N,N*-Acylketene Acetals

Investigation on the chemical reactivities of 2-(*tert*-butoxy)-1,6-methano[10]annulene and the syntheses of the compounds **2**, **4**, **6-8**, **11**, **13-22** are described; the results of ¹H- and ¹³C-NMR-spectroscopic measurements are reported.

Die Untersuchung *S*-substituierter Chinonmethide des 1,6-Methano[10]annulens hatte gezeigt, dass der Grundzustand weitgehend unpolaren Charakter besitzt [1]. Unser Ziel war es, zu untersuchen, ob die Einführung von Stickstoff als Donorkomponente zu einigen im Grundzustand dipolaren Chinonmethiden führt.

a) Die Umsetzung von **1** [2] mit einer wässrigen CH₃NH₂-Lösung ergab in 97% Ausbeute das Imin **2** (Schema 1). Die Etherspaltung mit TsOH in Benzol unter Rückfluss führte in 38% Ausbeute zum Chinonmethid **4**; laut ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren waren

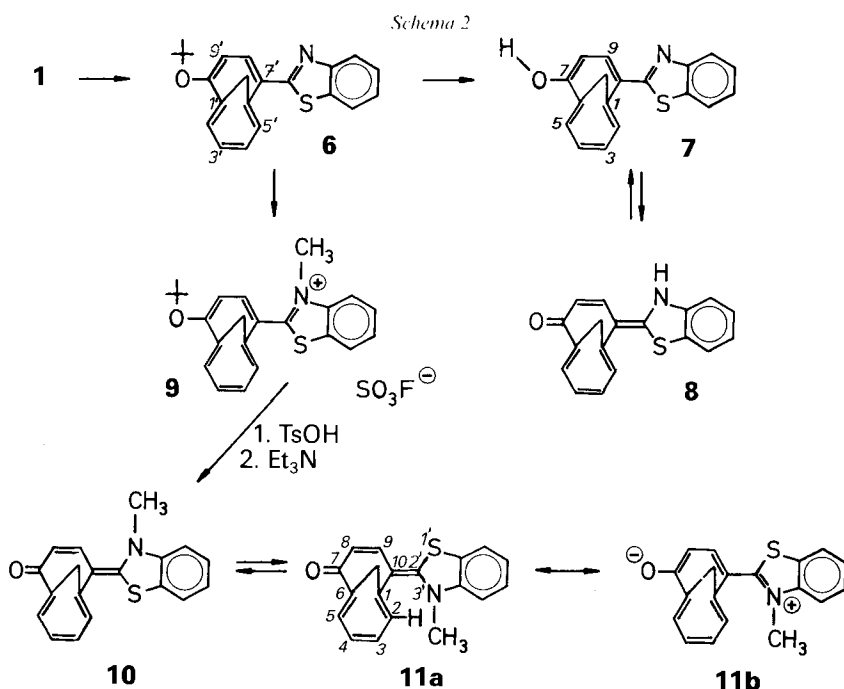


¹⁾ Teilweise vorgetragen von R. Neidlein 1984 und 1985.

²⁾ Gg. Hartz, Dissertation Universität Heidelberg 1984.

keine Signale der tautomeren OH-Verbindung **3** nachzuweisen. Dies wird insbesondere deutlich durch die chemische Verschiebung der Brückenprotonen (0,43 und 3,02 ppm, $J = 10,1$ Hz), die in dem für Cycloheptatriene typischen Bereich liegt [3], sowie die Absorption des Carbonyl-C-Atoms (192,0 ppm). In disubstituierten 1,6-Methano-[10]annulenen tritt die Absorption der Brückenprotonen hingegen im Bereich von +0,5 bis -0,5 ppm auf. Aus der grossen geminalen Kopplungskonstante der Brückenprotonen und den vicinalen Kopplungskonstanten von H-C(2) H-C(3), H-C(4) und H-C(5) ($^3J(4,5) = 5,7$ Hz, $^3J(3,4) = 10,3$ Hz, $^3J(2,3) = 5,7$ Hz) geht hervor, dass das Norcaradien/Cycloheptatrien-Gleichgewicht $4 \rightleftharpoons 5$ weit auf Seiten der Cycloheptatrien-Form liegt. Die alternierenden Kopplungskonstanten von H-C(2), H-C(3), H-C(4) und H-C(5), die chemische Verschiebung der Brückenprotonen und des Carbonyl-C-Atoms – die Werte zeigen kaum Unterschiede gegenüber den überbrückten, S-substituierten Chinonmethiden [1] – machen eine stärkere Beteiligung der aromatischen, dipolaren Grenzstruktur **4b** am Grundzustand von **4** unwahrscheinlich. Die Stellung der NHCH₃-Gruppe an der exocyclischen Doppelbindung konnte nicht eindeutig geklärt werden.

b) Die Kondensation von 2-Aminothiophenol mit **1** in EtOH unter Rückfluss führte unter gleichzeitiger Dehydrierung [4] in 46% Ausbeute zum Benzthiazol **6** (Schema 2). Nach Spaltung des Ethers **6** mit TsOH in Benzol unter Rückfluss konnte in 90% Ausbeute ein kristallines gelbes Produkt isoliert werden, dem den spektroskopischen Daten zufolge die aromatische Struktur **7** zugeordnet werden konnte. Beim Versuch, **7** mittels Säulenchromatographie zu reinigen, blieb ein orangefarbener Ring auf der Säule, der erst mit MeOH zu eluieren war. Der dabei gewonnene rote Feststoff erwies sich als ziemlich unbeständig. Die spektroskopischen Untersuchungen bestätigten die nahelie-

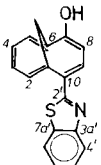
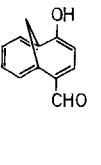
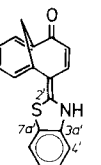
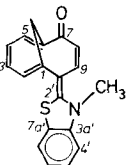
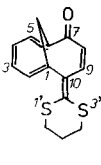


gende Vermutung, dass durch Al_2O_3 katalysiert eine Tautomerisierung zu **8** stattgefunden hatte. Zur Synthese des *N*-Methylbenzthiazolins **11** wurde der (*tert*-Butyl)ether **6** zunächst mit Fluorsulfonsäure-methylester bei RT. methyliert. Die Etherspaltung des nicht isolierten Benzthiazoliumsalses **9** mit TsOH in Benzol unter Rückfluss und die nachfolgende Deprotonierung mit Et_3N ergaben in 41 % Ausbeute das Benzthiazolin **11**.

Die phenolische Struktur von **7** geht aus einem Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Daten von 10-Hydroxybicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9,pentaen-7-carbaldehyd (Tab. 1) hervor. So unterscheiden sich die Brückenprotonen-Signale und das *AX*-Signal von H–C(8) und H–C(9) kaum. Auch die chemische Verschiebung und die Kopplungskonstanten von H–C(3/4) (7,27 ppm) – ein Doublet von Doublets – weisen auf die aromatische Struktur von **7** hin. Diese Ähnlichkeit ist ebenso in den $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren zu beobachten, wobei die Signale des Benzthiazol-Teils von **7** bis auf eine maximale Abweichung von 0,9 ppm mit denen des 2-Phenylbenzthiazols [5] übereinstimmen.

Die Chinonmethid-Struktur von **11** geht aus der Absorption der Brückenprotonen (0,27 und 2,79 ppm, $J = 10,0$ Hz, $(D_6)_6\text{DMSO}$ und dem Signal der (C=O)-Gruppe (192,2 ppm) hervor. Die geminale Kopplungskonstante der Brückenprotonen sowie die chemische Verschiebung von C(1,6) (117,2 und 119,6) bestätigen die Cycloheptatrien-Struktur von **11**. Der Schwerpunkt des *AX*-Signals der Brückenprotonen (*m*, 2 H–C(11)) von **11** in CDCl_3 ist gegenüber des Acylketen-*S,S*-acetal **12** um 0,26 ppm nach höherem Feld verschoben. Diese Hochfeldverschiebung kann als Auswirkung eines induzierten diamagnetischen Ringstroms, wie man ihn bei stärkerer Beteiligung der dipolaren Grenzstruktur **11b** am Grundzustand von **11** erwarten würde, verstanden werden. Ein Indiz für

Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **7**, **8**, **10/11**^{a)} und 10-Hydroxybicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-7-carbaldehyd^{a)}^{b)} in $(D_6)_6\text{DMSO}$ sowie von **12** in CDCl_3

					
	7	8	10/11	12	
$\text{H}_a\text{-C}(11)$	– 0,68 (<i>d</i> , $J = 10,2$)	– 0,73 (<i>d</i> , $J = 9,8$)	– 0,60 (<i>d</i> , $J = 9,4$)	0,27 (<i>d</i> , $J = 10,0$)	0,67 (<i>d</i> , $J = 10,7$)
$\text{H}_b\text{-C}(11)$	0,36 (<i>d</i> , $J = 10,2$)	0,37 (<i>d</i> , $J = 9,8$)	1,79 (<i>d</i> , $J = 9,4$)	2,79 (<i>d</i> , $J = 10,0$)	3,25 (<i>d</i> , $J = 10,7$)
H–C(8)	6,53 (<i>d</i> , $J = 10,0$)	6,46 (<i>d</i> , $J = 9,8$)	5,42 (<i>d</i> , $J = 10,8$)	5,61 (<i>d</i> , $J = 11,4$)	5,84 ^{c)} (<i>d</i> , $J = 12,0$)
H–C(9)	7,66 (<i>d</i> , $J = 10,0$)	7,55 (<i>d</i> , $J = 9,8$)	7,17 (<i>d</i> , $J = 10,8$)	7,01 (<i>d</i> , $J = 11,4$)	7,46 ^{d)} (<i>d</i> , $J = 12,0$)
H–C(3/4)	7,27 (<i>dd</i> , $J = 9,8; 7,9$)	7,25 (<i>dd</i> , $J = 9,8; 8,0$)	6,74 (<i>dd</i> , $J = 9,9; 7,0$)	?	(<i>dd</i> , $J = 10,3; 6,0$) ^{e)}
Arom. H und Cyclohepta- trien-H	7,27–8,26	7,06–8,05	6,74–8,10	6,55–7,88	6,89–7,12

^{a)} 90-MHz-Spektrum. ^{b)} δ (H–C(3,4)) und Kopplungskonstanten aus 250-MHz-Spektrum, in CDCl_3 . ^{c)} Entspricht H–C(8). ^{d)} Entspricht H–C(9). ^{e)} Kopplungskonstanten aus 250-MHz-Spektrum, in Benzol.

eine stärkere Polarisierbarkeit von **11** im Vergleich zu **12** ergibt sich aus der Lösungsmittel-Abhängigkeit der chemischen Verschiebung der Brückenprotonen, die im Falle von **11** deutlich stärker ausgeprägt ist³).

Das H-C(2) im ¹H-NMR-Spektrum von **11** in CDCl₃ erscheint als sehr breites Signal bei 6,5 ppm. Die Einstrahlung bei der Resonanzfrequenz der NCH₃-Gruppe, die als Singulett erscheint, ergibt einen positiven *Kern-Overhauser*-Effekt für H-C(9), H-C(4') und H-C(2). Es ist somit wahrscheinlich, dass eine Rotation um die exocyclische Doppelbindung möglich ist und das H-C(2) sich in der Nähe des Koaleszenzpunktes befindet. Eine weitere Stütze für diese Annahme liefert das ¹³C-NMR-Spektrum von **10/11**, das zwei Signale für die NCH₃-Gruppe (40,62 und 40,67 ppm) erkennen lässt.

Die Absorption von C(2') (158,5 ppm) zeigt im Vergleich zu stark polaren Mercocyaninen mit Benzthiazolin-Einheit [6] – das C(2') entsprechende Signal erscheint dort bei etwa 172 ppm – dass der positive Ladungscharakter im Benzthiazolin-Teil von **10/11** nicht sehr ausgeprägt sein sollte. Dies wird ebenfalls deutlich in der chemischen Verschiebung von C(3a') und C(4'), die nahezu identisch ist mit 2,2-disubstituierten Benzthiazolinen [7].

Dass die unpolare Grenzstruktur im Grundzustand dominiert, geht auch aus der positiven Solvatochromie von **11** hervor. Ähnliche Derivate des Benzols bzw. Naphthalins weisen dagegen eine ausgeprägte negative Solvatochromie auf [4].

Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren des *N-H*-Chinonmethids **8** zeigen beträchtliche Unterschiede gegenüber der NCH₃-Verbindung **11**. So liegt der Schwerpunkt des *AX*-Signals der Brückenprotonen (0,59 ppm) von **8** in (D₆)DMSO um 0,94 ppm gegenüber **11** bei höherem Feld. Das Signal des Carbonyl-C-Atoms (183,5 ppm) ist um 8,7 ppm nach hohem Feld verschoben. Die Interpretation dieser Daten im Sinne einer bei **8** wesentlich stärker ausgeprägten Polarität wird gestützt durch die vicinalen Kopplungskonstanten von H-C(3/4), die gegenüber **11** und **12** in Richtung zunehmenden Bindungsausgleich verändert sind. Als Ursache für dieses Verhalten ist die Ausbildung von H-Brückenbindungen zu vermuten, die im IR-Spektrum von **8** eine breite Bande (3690–2800 cm⁻¹) verursachen.

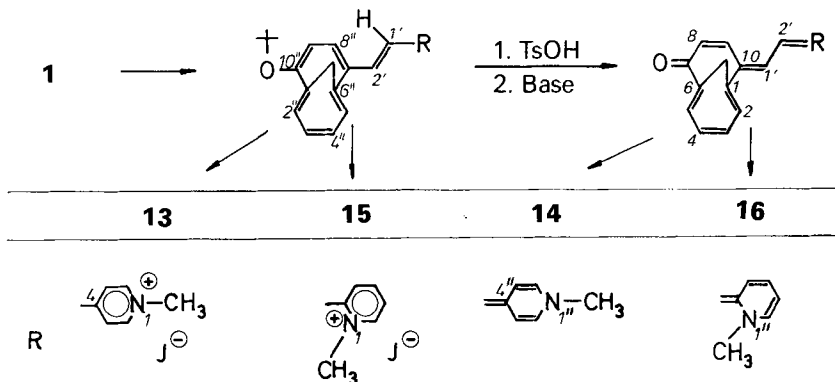
c) Zur Synthese der überbrückten Mercocyanine **14** und **16** wurden durch Aldolkondensation des Aldehyds **1** mit 1,4- bzw. 1,2-Dimethylpyridiniumiodid die quartären Pyridinium-iodide **13** und **15** hergestellt (*Schema 3*). Die Etherspaltung von **13** und **15** mit TsOH in Benzol unter Rückfluss und nachfolgende Deprotonierung mit NaOH bzw. Et₃N ergaben die Dihydropyridine **14** und **16** in 29% bzw., 54% Ausbeute (bezogen auf **1**) in Form metallisch glänzender, tiefblauer Kristalle.

Aus der geminalen Kopplungskonstante der Brückenprotonen sowie der chemischen Verschiebung von C(1,6) geht hervor, dass **14** und **16** in der Cycloheptatrien-Form vorliegen. Bemerkenswert ist die starke Lösungsmittel-Abhängigkeit sowohl der chemischen Verschiebung als auch der Kopplungskonstante (*Tab. 2*). Beim Übergang von DMSO zu MeOH wird der Schwerpunkt des *AX*-Signals der Brückenprotonen von **14** um 0,49 ppm und von **16** um 0,43 ppm nach hohem Feld verschoben. Die Zunahme der Polarität von **14** und **16** beim Übergang zu polaren Lösungsmitteln wird gleichfalls ersichtlich in der Abnahme von ³*J*(8,9) und der Zunahme von ³*J*(1',2'), die im ersten Fall

³ **11**: in CDCl₃, 1,70 (*m*, 2 H-C(11)); in (D₆)DMSO, 1,53 (*m*, 2 H-C(11)); in (D₆)DMSO/CD₃OD 1:1, 1,42 (*m*, 2 H-C(11)).

12: in CDCl₃, 1,96 (*m*, 2 H-C(11)); in CD₃OD = 1,86 (*m*, 2 H-C(11)).

Schema 3



den abnehmenden und im zweiten Fall den zunehmenden Doppelbindungs-Charakter widerspiegelt, wie er für die dipolare aromatische Grenzstruktur zu erwarten ist. Die Tieffeldverschiebung des NCH₃-Signals, die der Übernahme von positiver Ladung durch den Heterocyclus entsprechen sollte, lässt ebenfalls die Polaritätszunahme mit steigender Lösungsmittelpolarität sichtbar werden. In den ¹³C-NMR-Spektren von **14** und **16** war die sichere Zuordnung nur weniger Signale möglich. Die Tieffeldverschiebung des Signals von NCH₃ um 1,6 ppm und die Hochfeldverschiebung des Signals von C(7) (C=O) um 2,8 ppm beim Übergang von CDCl₃ zu CD₃OD im ¹³C-NMR-Spektrum von **16** entsprechen den Erwartungen hinsichtlich der Polaritätszunahme mit steigender Lösungsmittelpolarität.

Die Polarisierbarkeit von **14** und **16** durch das Lösungsmittel scheint beträchtlich grösser zu sein als im Falle von **11**. Dennoch ist bei **14** und **16** – im Gegensatz zu entsprechenden Naphthalin-Verbindungen [8] – wie bei **11** im UV-Spektrum positive Solvatochromie zu beobachten.

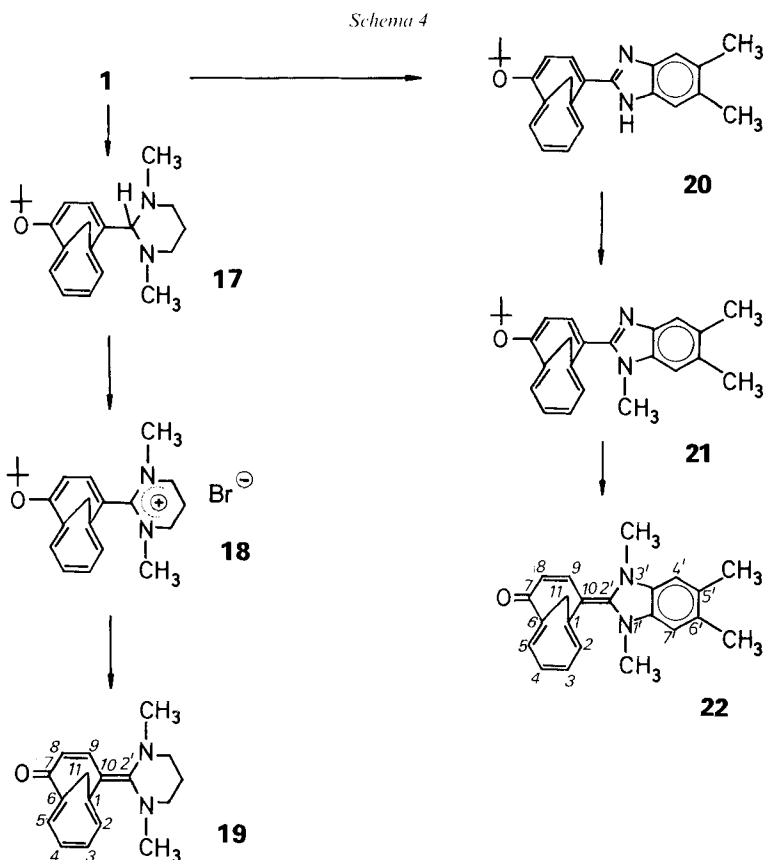
Tab. 2. ¹H-NMR-Daten von **14** und **16**

Lsgm.	14 CD ₃ OD	14 ^{a)} (D ₆)DMSO	16 CD ₃ OD	16 ^{a)} (D ₆)DMSO	16 CDCl ₃
H _a -C(11)	-0,22 (<i>d, J</i> = 9,8)	0,03 (<i>d, J</i> = 9,7)	-0,12 (<i>d, J</i> = 9,9)	0,09 (<i>d, J</i> = 9,5)	0,44 (<i>d, J</i> = 10,2)
H _b -C(11)	1,95 (<i>d, J</i> = 9,8)	2,70 (<i>d, J</i> = 9,7)	2,12 (<i>d, J</i> = 9,9)	2,76 (<i>d, J</i> = 9,5)	3,07 (<i>d, J</i> = 10,2)
(<i>m, CH</i> ₂ (11)) ^{b)}	0,87	1,36	1,00	1,43	1,76
H-C(8)	5,73 (<i>d, J</i> = 10,6)	5,42 (<i>d, J</i> = 11,2)	5,68 (<i>d, J</i> = 10,7)	5,41 (<i>d, J</i> = 11,2)	5,70 (<i>d, J</i> = 11,3)
H-C(9)	6,97 (<i>d, J</i> = 10,6)	?	6,98 (<i>d, J</i> = 10,7)	?	6,72 (<i>d, J</i> = 11,3)
H-C(1')	7,56 (<i>d, J</i> = 14,6)	7,42 (<i>d, J</i> = 13,8)	7,63 (<i>d, J</i> = 14,2)	?	?
H-C(2')	6,69 (<i>d, J</i> = 14,6)	6,26 (<i>d, J</i> = 13,8)	6,61 (<i>d, J</i> = 14,2)	6,15 (<i>d, J</i> = 13,4)	6,11 (<i>d, J</i> = 13,2)
CH ₃ N	3,72	3,58	3,74	3,65	3,49

^{a)} 90-MHz-Spektrum.

^{b)} Schwerpunkt des AX-Signals von CH₂(11).

d) *N,N*-Acetal-Doppelbindungen $((R_2N)_2C=C(R)_2)$ gehören zu den polarsten olefinischen Strukturen, die in der organischen Chemie bekannt sind. Es war deshalb unser Ziel, die beiden Chinonmethide **19** und **22** zu synthetisieren und ihre chemischen sowie spektroskopischen Eigenschaften zu untersuchen. Die Einführung der NCH_3 -Gruppen sollte einerseits unübersichtliche Tautomeriegleichgewichte ausschliessen, andererseits die Löslichkeit der Verbindungen verbessern. Die CH_3 -Substitution des Benzolkerns hatte zum Ziel, eine bessere Übersichtlichkeit des olefinischen bzw. aromatischen Bereichs im 1H -NMR-Spektrum zu gewährleisten.



Die Reaktion des Aldehyd **1** mit *N,N'*-Dimethyl-1,3-propandiamin und katalytischen Mengen TsOH in Benzol bei 50° ergab das *N,N*-Acetal **17** (Schema 4); es entzog sich infolge seiner Empfindlichkeit einer Reinigung, konnte jedoch mit *N*-Bromsuccinimid in Dimethoxyethan zum Tetrahydropyridinium-bromid **18** umgesetzt werden [9] (70% Ausb.). Nach der Spaltung des Ethers **18** mit äquimolaren Mengen TsOH in Benzol unter Rückfluss und der Deprotonierung mit 2,5% wässriger KOH-Lösung konnte das merklich polare – bei der Verteilung zwischen Benzol/ H_2O ging es in die wässrige Phase – Acylketenamin **19** in 45% Ausbeute isoliert werden.

Die Umsetzung von **1** mit 5,6-Dimethyl(*ortho*-phenylen)diamin in Gegenwart von Cu(II)-acetat [10] ergab in 37% Ausbeute das Benzimidazol **20**. Die Methylierung des Benzimidazolaniums – hergestellt aus **20** mit KOH – mit MeI in Aceton [11] führte in 61% Ausbeute zum *N*-Methylbenzimidazol **21**. Nach Methylierung von **21** mit DMS in Benzol unter Rückfluss und anschliessender Etherspaltung mit der halbäquimolaren Menge TsOH und Deprotonierung mit NaHCO₃ konnte **22** in Form von tiefroten Kristallen (73% Ausb.) isoliert werden.

Tab. 3. ¹H-NMR-Daten der Acylketenaminale **19** und **22** in verschiedenen Lösungsmitteln

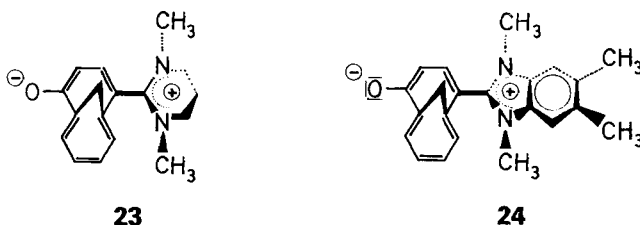
Lsgm.	19		22	
	CD ₂ Cl ₂	CD ₃ OD	CD ₂ Cl ₂	CD ₃ OD
H _a -C(11)	- 0,30 (<i>d, J</i> = 9,5)	- 0,72 (<i>d, J</i> = 9,7)	- 0,10 (<i>d, J</i> = 9,8)	- 0,44 (<i>d, J</i> = 9,7)
H _b -C(11)	1,94 (<i>d, J</i> = 9,5)	0,71 (<i>d, J</i> = 9,7)	2,15 (<i>d, J</i> = 9,8)	1,23 (<i>d, J</i> = 9,7)
H-C(8)	5,66 (<i>d, J</i> = 11,0)	6,25 (<i>d, J</i> = 10,4)	5,86 (<i>d, J</i> = 10,9)	6,25 (<i>d, J</i> = 10,5)
H-C(9)	6,57 (<i>d, J</i> = 11,0)	6,72 (<i>d, J</i> = 10,4)	6,83 (<i>d, J</i> = 10,9)	7,07 (<i>d, J</i> = 10,5)
H-C(2)	6,48 (<i>br. d, J</i> = 7,1)	6,96-7,04 (<i>br. d, J</i> = 8,1)	6,46 (<i>br. d, J</i> = 7,0)	6,74 (<i>br. d, J</i> = 7,5)
H-C(3)	7,06 (<i>dd, J</i> = 7,1,10,0)	7,26 (<i>dd, J</i> = 8,1,9,7)	7,09 (<i>dd, J</i> = 7,0,10,1)	7,21 (<i>dd, J</i> = 7,5,9,9)
H-C(4)	6,83 (<i>dd, J</i> = 6,8,10,0)	6,96 7,04 (<i>dd, J</i> = 7,8,9,7)	6,91 (<i>dd, J</i> = 6,8,10,1)	7,04 (<i>dd, J</i> = 7,4,9,9)
H-C(5)	7,23 (<i>br. d, J</i> = 6,8)	7,63 (<i>br. d, J</i> = 7,8)	7,29 (<i>br. d, J</i> = 6,8)	7,57 (<i>br. d, J</i> = 7,4)
NCH ₃	2,68, 3,44	2,03, 3,54	3,82	3,56, 4,24
Ar-CH ₃	-	-	2,44	2,50
H-C(4',7')	-	-	7,24	7,55, 7,68

Die im Vergleich zu den bisher untersuchten Chinonmethiden deutlich höhere Polarität von **19** und **22** wird aus den ¹H-NMR-Spektren (Tab. 3) ersichtlich. So ist der Schwerpunkt des *AX*-Signals der Brückenprotonen von **19** (0,82 ppm) und **22** (1,03 ppm) schon in CD₂Cl₂ gegenüber demjenigen von **11** und **12** (1,70 und 1,96 ppm, CDCl₃) beträchtlich nach hohem Feld verschoben. Ähnlich wie die überbrückten Dihydropyridine **14** und **16** weisen die ¹H-NMR-Spektren der überbrückten Acylketenaminale **19** und **22** charakteristische Veränderungen in Abhängigkeit von der Polarität des Lösungsmittels auf. In MeOH liegen die Schwerpunkte der Brückensignale für **19** (0,0 ppm) und **22** (0,40 ppm) durchaus in dem für aromatische 1,6-Methano[10]annulene typischen Bereich.

Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von **22** (CD₂Cl₂) lassen für die NCH₃-Gruppen und ebenso für H-C(4') und H-C(7') nur ein breites Signal erkennen. Die Vermutung liegt nahe, dass in CD₂Cl₂-Lösung eine Rotation um die (C(10)=C(2'))-Bindung möglich ist. Beim Übergang zu einem polarerem Lösungsmittel würde man infolge der besseren Stabilisierung des orthogonalen, dipolaren Übergangszustandes eine Abnahme der Aktivierungsenergie für die Rotation erwarten und somit jeweils nur ein scharfes Signal. Stattdessen beobachtet man jedoch bei den in MeOH aufgenommenen ¹H- und ¹³C-

NMR-Spektren von **22** zwei leicht verbreiterte Signale für die NCH_3 -Gruppen sowie im ^1H -NMR-Spektrum getrennte Signale für $\text{H}-\text{C}(4')$ und $\text{H}-\text{C}(7')$. Dies wäre zwar im Einklang mit einer planaren Struktur **22**, widerspräche jedoch den Erwartungen, indem die Energiebarriere für die Doppelbindungsrotation mit steigender Lösungsmittelpolarität zugenommen hätte.

Sandström [12] konnte nachweisen, dass sterisch gehinderte acceptorsubstituierte Keten-*N,N*-acetale eine höhere Energiebarriere für den Durchgang durch die planare Anordnung haben als für den Durchgang durch die orthogonale, zwitterionische Anordnung. Demzufolge hat der Übergangszustand eine planare Anordnung. Erwartungsgemäss wurde, da der dipolare, orthogonale Grundzustand polarer als der planare Übergangszustand ist, eine Zunahme der Aktivierungsenergie für die Doppelbindungsrotation mit steigender Lösungsmittelpolarität gefunden [13]. Demnach stellt **24** den Grundzustand dar und **22** entspricht dem Übergangszustand der Rotation, d. h. das Molekül zeigt eine permanente Verdrillung um die $(\text{C}(10)=\text{C}(2'))$ -Bindung. Während in CD_2Cl_2 -Lösung



noch rasche Rotation um diese Bindung möglich ist, wird der Grundzustand in MeOH soweit stabilisiert, dass die Rotation im Sinne der NMR-Zeitskala langsam ist und getrennte Signale für die beiden NCH_3 -Gruppen und $\text{H}-\text{C}(4', 7')$ beobachtbar werden. Die Verhältnisse beim Hexahydropyrimidin **19**, für das infolge des Sechsrings im planaren Übergangszustand eine grössere sterische Hinderung zu erwarten ist, stehen im Einklang mit dieser Interpretation; denn schon in CD_2Cl_2 -Lösung sind zwei nicht verbreiterte Signale für die beiden NCH_3 -Gruppen zu beobachten.

Eine Bestätigung für die Annahme eines nicht planaren Grundzustandes ergab sich aus zwei NOE-Experimenten. Die Einstrahlung bei den beiden NCH_3 -Gruppen (2,03 und 3,54 ppm) von **19** (CD_3OD) führte jeweils zu einer Intensitätssteigerung für die Linien von $\text{H}-\text{C}(9)$ und $\text{H}-\text{C}(2)$, während man bei planarer Anordnung die räumliche Nachbarschaft der einen NCH_3 -Gruppe zum *peri*-Proton $\text{H}-\text{C}(2)$ und die der anderen zum *ortho*-Proton $\text{H}-\text{C}(9)$ erwarten würde. Desweiteren ergab nur eine NCH_3 -Gruppe (3,54 ppm) eine Intensitätssteigerung für das über dem substituierten Ringteil gelegene Brückenproton $\text{H}_b-\text{C}(11)$. Der dipolare Charakter von **19** und **22** geht auch aus den vicinalen Kopplungskonstanten der Perimeter-Protonen (*Tab. 3*) hervor. In MeOH erreichen sie ähnliche Werte wie in disubstituierten 1,6-Methano[10]annulenen [1]. Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind die Signale des Carbonyl-C-Atoms von **19** und **22** (187,6 und 188,1 ppm, CD_2Cl_2) etwa 5 ppm gegenüber dem Acylketen-dithioacetal **12** (192,7 ppm, CDCl_3) nach hohem Feld verschoben. Beim Übergang zu MeOH erfährt das $(\text{C}=\text{O})$ -Signal von **22** eine Hochfeldverschiebung (182,0 ppm).

Nach Berechnungen von *Sandström* [12a] [14] beträgt das Dipolmoment permanent verdrehter 'push-pull-ethylene' ungefähr 10–12 D, während für eine vollständige Ladungstrennung ein Dipolmoment von 20 D zu erwarten wäre. Es kann deshalb aus einer Struktur **23** oder **24** mit verdrehtem Grundzustand nicht gefolgert werden, dass eine ganze negative Ladungseinheit von der Donor- zur Akzeptorseite transferiert wird. Die Untersuchung der UV-Absorptionen von **19** und **22** in verschiedenen Lösungsmitteln ergab übereinstimmend mit den oben angestellten Betrachtungen negativ solvatochrome Verschiebungen.

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 von Massenspektren, den Herren *G. Beutel* und *D. Holzmann* für die Elementaranalysen, der *Bayer AG* und der *Hoechst AG* für die Lieferung von Chemikalien.

Experimenteller Teil

Allgemeines. S. [1].

7-(*tert*-Butoxy)-10-(*N*-methylimino)methylbicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen (**2**; *racemisch*). Eine 40% wässr. Methylamin-Lsg. (2 g) wird bei 0° zu einer Lsg. von 2 g (8,26 mmol) 10-(*tert*-Butoxy)bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-7-carbaldehyd (**1**) in 60 ml EtOH getropft. Nach 67 h Rühren bei RT. werden 100 ml H₂O und 100 ml CH₂Cl₂ zugegeben, die wässr. Phase nochmals mit 50 ml CH₂Cl₂ extrahiert und die vereinigten org. Phasen getrocknet (Na₂SO₄). Das nach dem Eindampfen i.RV. erhaltene Produkt ist für weitere Umsetzungen rein genug. Kugelrohrdestill.: *Sdp.*-Ofenmantel 145–150°/0,2 Torr. Ausb. 2,04 g (97%, undestilliert); gelbes Öl. UV/VIS (CH₂Cl₂): 276 (4,54), 344 (4,08). IR (Film): 3040, 2980, 2940, 2880, 2840, 2770, 1675, 1630, 1490, 1455, 1400, 1390, 1370, 1260, 1150, 1070, 1000, 865, 830, 755, 745, 725. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl₃): –0,58 (*d*, AX, $^2J = 9,7$, H_a–C(11)); 0,17 (*d*, AX, $^2J = 9,7$, H_b–C(11)); 1,42 (*s*, *t*-Bu); 3,54 (*d*, $^4J = 1,6$, CH₃N); 6,61 (*d*, AX, $^3J = 9,8$, H–C(8)); 7,23 (*d*, AX, $^3J = 9,8$, H–C(9)); 7,14–7,34 (*m*, H–C(3,4)); 7,57 (*br. d*, $^3J = 8,0$, H–C(5)); 8,06 (*br. d*, $^3J = 8,1$, H–C(2)); 8,43 (*q*, $^4J = 1,6$, CH=N). $^{13}\text{C-NMR}$ (62,9 MHz, CDCl₃): 29,28 (*q*, (CH₃)₃C); 33,26 (*dd*, C(11)); 48,62 (*q*, CH₃N); 81,10 (*s*, (CH₃)₃C); 113,25 (*s*, C(1/6)); 115,80 (*s*, C(1/6)); 116,61 (*d*, C(8)); 126,70 (*dd*); 127,03 (*dd*); 127,80 (*dd*); 129,41 (*dd*); 131,49 (*d*, C(8)); 134,32 (*s*, C(10)); 156,36 (*s*, C(7)); 161,99 (*d*, CH=N). MS (100 eV, 60°): 255 (10, *M*⁺), 200 (14), 199 (96, *M*⁺ – C₄H₈), 198 (100), 197 (17), 184 (47), 182 (28), 170 (16), 168 (17), 158 (18). Anal. ber. für C₁₇H₂₁NO (255,38): C 79,96, H 8,29, N 5,49; gef.: C 79,68, H 8,48, N 5,69.

10-[(*Methylamino*)methyliden]bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,8-tetraen-7-on (**4**; *racemisch*). Eine Lsg. von 500 mg (1,96 mmol) **2** in 50 ml H₂O-freiem Benzol wird bei RT. in einem ausgeheizten und mit Ar gesülten Kolben mit 446 mg (2,35 mmol) TsOH·H₂O versetzt und 30 min unter Rückfluss erhitzt. Nach Zugabe von weiteren 150 mg (0,79 mmol) TsOH wird nochmals 45 min unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktion sollte mit DC verfolgt werden, wobei das Produkt durch seine intensiv gelbe Farbe leicht erkenntlich ist. Bei RT. werden anschliessend 5 ml Pyridin zugegeben, sodann 100 ml CH₂Cl₂ zugegeben, mit H₂O (1 × 30 ml) gewaschen und getrocknet (Na₂SO₄). Das nach dem Eindampfen i.RV. verbleibende dunkelgelbe Öl wird durch 2malige SC über neutralem Al₂O₃ (Akt. V, 15 cm × 2 cm, die Elution wird mit CH₂Cl₂ begonnen und durch langsamen Aceton-Zusatz auf ein Verhältnis CH₂Cl₂/Aceton 8:2 eingestellt) gereinigt. Hierbei ist darauf zu achten, dass die SC innerhalb von 2 h beendet ist, da die Substanz sich merklich schnell auf der Säule zersetzt. Rot-braune Kristalle im Kühlschrank: 150 mg (38%). Schmp. 145–147° (Zers.). UV/VIS (CH₂Cl₂): 296 (3,90), 407 (4,30). IR (KBr): 3340–2660 (NH), 1630 (C=O), 1580, 1565, 1510, 1300, 1250, 1190, 1060, 1000, 825, 740. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CD₂Cl₂): 0,43 (*d*, AX, $^2J = 10,1$, H_a–C(11)); 3,02 (*d*, AX, $^2J = 10,1$, H_b–C(11)); 3,10, 3,12 (2*s*, CH₃N); 5,51 (*d*, AX, $^3J = 11,4$, H–C(8)); 5,67 (*br. s*, NH); 6,59 (*d*, AX, $^3J = 11,4$, H–C(9)); 6,65 (*X* von ABXY (H–C(2), H–C(3), H–C(4), H–C(5)), $^3J(2,3) = 5,7$, H–C(2)); 6,75 (*br. d*, HCN); 6,87 (*Y* von ABXY, $^3J(4,5) = 5,7$, H–C(5)); 7,00 (*B* von ABXY, $^3J(4,5) = 5,7$, $^3J(3,4) = 10,3$, H–C(4)); 7,09 (*A* von ABXY, $^3J(2,3) = 5,7$, $^3J(3,4) = 10,3$, H–C(3)). $^{13}\text{C-NMR}$ (62,9 MHz, CDCl₃): 33,50 (C(11)); 35,27 (CH₃N); 109,97 (*s*, C(7)); 116,23 (*s*, und *d*, C(8, 1/6)); 119,48 (*s*, C(1/6)); 119,73 (*d*); 122,81 (*d*); 128,14 (*d*); 130,82 (*d*); 144,39 (*d*, C(8)); 148,31 (*d*, CHN); 192,02 (*s*, C(7)). MS (100 eV, 140°): 199 (66, *M*⁺), 198 (29), 186 (30), 185 (22), 184 (23), 158 (21), 157 (30), 144 (22), 141 (20), 129 (32), 128 (47), 127 (29), 115 (64). Anal. ber. für C₁₃H₁₃NO: 199,0997; gef.: 199,0996 (MS).

2-[10-(*tert*-Butoxy)bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-7-yl]benzothiazol (**6**; *racemisch*). Eine Lsg. von 605 mg (2,5 mmol) **1** und 303 mg (2,42 mmol) 2-Aminothiophenol in 10 ml H₂O-freiem EtOH werden 4 h unter

Rückfluss erhitzt und anschliessend 4 h bei RT. gerührt. Nach Zugabe von 50 ml CH_2Cl_2 wird mit 5% KOH-Lsg. (2×50 ml) sowie ges. NaCl-Lsg. (2×50 ml) gewaschen und getrocknet (Na_2SO_4). Der Rückstand wird über Alox (neutral, Akt. III, $80 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ \varnothing , $\text{Et}_2\text{O}/\text{Hexan}$ 15:85) chromatographiert und aus Hexan umkristallisiert: 400 mg (46%); gelbe Kristalle. Schmp. 108° . UV/VIS (CH_2Cl_2): 280 (4,48), 367 (4,39). IR (KBr): 2980, 1485, 1390, 1365, 1240, 1150, 1130, 860, 765, 730. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $-0,42$ (d, AX, $^2J = 9,9$, $\text{H}_a\text{-C}(11')$); $0,27$ (dt, AX, $^2J = 9,9$, $^4J = 1,1$, $\text{H}_b\text{-C}(11')$); $1,47$ (s, *t*-Bu); $6,73$ (d, AX, $^3J = 10,0$, H-C(9')); $7,65$ (d, AX, $^3J = 10,0$, H-C(8')); $7,25$ $8,30$ (m, H-C(2'), H-C(3'), H-C(4'), H-C(5'), H-C(4), H-C(5), H-C(6), H-C(7)). $^{13}\text{C-NMR}$ (62,9 MHz, CDCl_3): $29,31$ (q, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$); $33,22$ (dd, C(11')); $81,42$ (s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$); $114,27$ (s, C(1'6')); $115,73$ (s, C(1'6')); $117,56$ (d, C(9')); $121,34$ (d, C(7)); $123,31$ (d, C(4)); $124,98$ (d, C(6)); $126,22$ (d, C(5)); $127,57$ (d, 2 C); $129,06$ (d); $129,58$ (d, C(8')); $130,05$ (d); $130,52$ (s, C(7')); $135,40$ (s, C(7a)); $154,44$ (s, C(3a)); $157,07$ (s, C(10')); $167,09$ (s, C(2)). MS (100 eV, 130°): 347 (12, M^+), 292 (21), 291 (76, $M^+ - \text{C}_4\text{H}_8$), 290 (100), 276 (11), 262 (14), 57 (26). Anal. ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{NOS}$ (347,48): C 76,05, H 6,09, N 4,03, S 9,23; gef.: C 75,80, H 6,34, N 3,83, S 9,05.

10-(Benzothiazol-2-yl)[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-7-ol (**7**; racemisch). Eine Lsg. von 0,72 g (2,07 mmol) **6** in 40 ml H_2O -freiem Benzol wird unter Ar bei RT. mit 435 mg (2,29 mmol) TsOH \cdot H_2O versetzt und 75 min unter Rückfluss (Badtemp. 105°) erhitzt. Zur abgekühlten Lsg. werden 1,7 ml (18 mmol) Pyridin getropft, wobei die Farbe der Lsg. von Rot nach Gelb umschlägt. Nach Zugabe von 160 ml CH_2Cl_2 wird mit halbges. NaCl-Lsg. (2×100 ml) gewaschen und getrocknet (Na_2SO_4), das Lsgm. entfernt und aus Dioxan umkristallisiert: 540 mg (90%); gelbe Kristalle. Schmp. $192\text{--}194^\circ$. UV/VIS (MeCN): 224 (4,33), 261 (4,17, sh), 284 (4,27), 374 (4,15), 429 (3,55, sh). IR (KBr): 3310–2660 (OH), 1500, 1460, 1435, 1360, 1270, 1190, 810, 755, 745, 730. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $(\text{D}_6)\text{DMSO}$): $-0,68$ (d, AX, $^2J = 10,2$, $\text{H}_a\text{-C}(11)$); $0,36$ (d, AX, $^2J = 10,2$, $\text{H}_b\text{-C}(11)$); $6,53$ (d, AX, $^3J = 10,0$, H-C(9)); $7,27$ (dd, A von ABXY (H-C(2), H-C(3), H-C(4), H-C(5))), $^3J(3,4) = 9,8$, $^3J_{AX} = 7,9$, H-C(3/4)); $7,37\text{--}7,57$ (m, H-C(3,4), H-C(5',6')); $7,66$ (d, AX, $^3J = 10,0$, H-C(8)); $7,68$ (br. d, H-C(2)); $8,07$ (m, H-C(4',7')); $8,26$ (br. d, $^3J = 8,2$, H-C(5)). $^{13}\text{C-NMR}$ (62,9 MHz, $(\text{D}_6)\text{DMSO}$): $32,48$ (dd, C(11)); $108,11$ (s, C(1)); $109,17$ (d, C(9)); $115,4$ (s, C(6)); $121,70$ (d, C(7)); $122,43$ (d, C(4')); $124,83$ (d, C(6')); $126,13$ (s, C(7)); $126,28$ (d); $126,45$ (d); $126,88$ (d); $127,73$ (d); $130,10$ (d); $131,42$ (d, C(8)); $134,42$ (s, C(7a')); $153,90$ (s, C(3a')); $160,02$ (s, C(5')); $166,47$ (s, C(2')). MS (100 eV, 200°): 291 (80, M^+), 290 (100), 276 (18), 120 (21), 44 (38). Anal. ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{NOS}$ (291,37): C 74,20, H 4,50, N 4,80, S 11,00; gef.: C 74,32, H 4,77, S 10,97.

10-(2,3-Benzothiazol-2-yliden)[4.4.1]undeca-1,3,5,8-tetraen-7-on (**8**; racemisch). Die Substanz wird durch Tautomerisierung aus **7** hergestellt. Eine Lsg. von 583 mg (2 mmol) **7** in wenig DMSO wird auf eine Alox-Säule (Akt. V, neutral, $20 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ \varnothing , CH_2Cl_2) aufgetragen, die mit CH_2Cl_2 eluiert wird, bis Verunreinigungen und nicht tautomerisierte OH-Verbindung abgetrennt sind. Verbindung **8** verbleibt als orangefarbener Ring auf der Säule. Durch Elution mit MeOH wird **8** eluiert und man erhält nach Eindampfen ein rotes Pulver, das nicht umkristallisiert werden kann: 305 mg (52%). Schmp. $> 170^\circ$ (Zers.); rotes Pulver. UV/VIS (MeCN): 220 (4,28), 283 (4,08), 368 (3,84), 489 (3,68). IR (KBr): 3690–2800 (NH), 1650, 1635, 1560, 1460, 1430, 1380, 1310, 1280, 1240, 1195, 755, 730. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $(\text{D}_6)\text{DMSO}$): $-0,60$ (d, AX, $^2J = 9,4$, $\text{H}_a\text{-C}(11)$); $1,79$ (d, AX, $^2J = 9,4$, $\text{H}_b\text{-C}(11)$); $5,42$ (d, AX, $^3J = 10,8$, H-C(8)); $6,74$ (dd, A von ABXY (H-C(2), H-C(3), H-C(4), H-C(5))), $^3J(3,4) = 9,9$, $^3J_{AX} = 7,0$, H-C(3/4)); $7,05\text{--}7,13$ (m, 3 H); $7,17$ (d, AX, $^3J = 10,8$, H-C(9)); $7,27$ (m, H-C(5'/6')); $7,63$ (d, $J = 7,9$, 1 H); $7,75$ (d, $J = 7,7$, 1 H); $8,10$ (d, $J = 7,6$, 1 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (62,9 MHz, $(\text{D}_6)\text{DMSO}$): $33,63$ (dd, C(11)); $109,69$ (s, C(10)); $110,09$ (d, C(8)); $116,24$ (s, C(1/6)); $116,71$ (s, C(1/6)); $119,58$ (d); $120,54$ (d); $121,71$ (d); $122,22$ (d, 2 C); $122,67$ (d); $125,34$ (d); $120,20$ (d); $132,64$ (s, C(7a')); $135,36$ (d, C(9)); $155,10$ (s, C(3)); $168,05$ (s, C(2')); $183,47$ (s, C(7)). MS (100 eV, 200°): identisch mit dem MS der tautomeren OH-Verbindung **7**. Anal. ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{NOS}$ (291,37): $291,0717$; gef.: $291,0717$ (MS).

10-(3-Methyl-2,3-dihydrobenzothiazol-2-yliden)bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,8-tetraen-7-on (**11**; racemisch). Zu einer in einem ausgeheizten 50 ml Zweihalskolben befindlichen Lsg. von 173 mg (0,5 mmol) **6** in 5 ml H_2O -freiem CH_2Cl_2 werden bei 0° mit einer Einmalspritze 0,2 ml (2,49 mmol) Fluorsulfonsäure-methylester durch ein Septum langsam getropft. Nach 1,5 h Rühren bei 0° wird auf RT. gebracht, weitere 1,5 h gerührt, das Lsgm. und überschüssiger Fluorsulfonsäure-methylester i.V. (zuletzt Ölpumpe/ 50°) entfernt, wobei ein hellroter Feststoff zurückbleibt. Dazu werden 30 ml H_2O -freies Benzol und 45 mg (0,25 mmol) TsOH \cdot H_2O gegeben und 15 min unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen werden 50 ml CH_2Cl_2 zugesetzt und langsam 0,5 ml Et_3N zugetropft. Die org. Phase wird mit H_2O (2×50 ml) gewaschen und getrocknet (Na_2SO_4). Zur weiteren Reinigung wird über neutralem Alox (Akt. III, $40 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ \varnothing , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Aceton}$ 8:2) chromatographiert, man erhält nach Einengen rote Kristalle, die aus EtOH umkristallisiert werden: 62 mg (41%). Schmp. 235° (Zers.). UV/VIS (Benzol): 474 (4,57). UV/VIS (CH_2Cl_2): 328 (3,86), 489 (4,60). UV/VIS (MeCN): 323 (3,81), 488 (4,61). UV/VIS (MeOH): 329 (3,94), 512 (4,70). IR (KBr): 1595, 1570, 1500, 1435, 1405, 1340, 1280, 1250, 1185, 1130, 880, 805, 750, 630, 500. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $0,46$ (d, AX, $^2J = 10,2$, $\text{H}_a\text{-C}(11)$); $2,93$ (d, AX, $^2J = 10,2$, $\text{H}_b\text{-C}(11)$); $3,87$ (s, CH_3N), $5,86$ (d, AX, $^3J = 11,5$, H-C(8)); $6,46\text{--}6,60$ (br. H-C(2)); $7,01$ (d, AX, $^3J = 11,5$, H-C(9)); $7,02$ (m, H-C(3/4)); $7,08\text{--}7,15$ (m,

H-C(5), H-C(3/4)); 7,18-7,52 (*m*, H-C(4'), H-C(5'), H-C(6'), H-C(7')). Die Zuordnung der ¹H-NMR-Signale wurde durch NOE und Doppelresonanzexperimente gesichert. ¹³C-NMR (62,9 MHz, CDCl₃): 32,59 (*dd*, C(11)); 40,62 (*q*, CH₃N); 40,67 (*q*, CH₃N); 104,12 (*s*, C(10)); 111,85 (*d*, C(4')); 117,17 (*s*, C(1/6)); 118,38 (*d*, C(8)); 119,55 (*s*, C(1/6)); 121,60 (*d*); 122,24 (*d*); 123,81 (*d*); 124,08 (*d*); 125,52 (*s*, C(7a')); 127,20 (*d*); 128,00 (*d*); 130,67 (*d*); 139,29 (*d*, C(9)); 144,41 (*s*, C(3a')); 158,52 (*s*, C(2')); 192,16 (*s*, C(7)). MS (100 eV, 500°): 307 (11, *M*⁺ + 2), 306 (40, *M*⁺ + 1), 305 (100, *M*⁺), 290 (67, *M*⁺ - CH₃), 289 (40), 278 (25), 276 (46), 264 (21), 260 (31), 236 (13), 202 (11), 171 (12), 153 (38). Anal. ber. für C₁₉H₁₅NOS (305,40): C 74,73, H 4,95, N 4,59, S 10,50; gef.: C 74,47, H 5,09, N 4,35, S 10,41.

4-[2-(10-*tert*-Butoxybicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-7-yl)vinyl]-1-methylpyridinium-iodid (**13**; *racemisch*). Eine Lsg. von 0,5 g (2,07 mmol) **1**, 0,493 g (2,1 mmol) 1,4-Dimethylpyridinium-iodid und 0,165 ml Piperidin in 3 ml H₂O-freiem EtOH wird 18 h unter Rückfluss erhitzt. Das ockerrot ausgefallene Produkt wird nach Erkalten abgesaugt, mit Et₂O gewaschen und im Exsiccator getrocknet: 758 mg (80%); ockerrote Kristalle. Schmp. 280° (Zers.). UV/VIS (CH₂Cl₂): 256 (4,39), 316 (3,80), 471 (3,94). IR (KBr): 3020, 2980, 1640, 1605, 1510, 1490, 1370, 1260, 1240, 1195, 1150, 970, 860. ¹H-NMR (250 MHz, (D₆)DMSO): -0,59 (*d*, AX, ²J = 9,8, H_a-C(11)); 0,20 (*d*, AX, ²J = 9,8, H_b-C(11')); 1,39 (*s*, *t*-Bu), 4,24 (*s*, CH₃N); 6,72 (*d*, AX, ³J = 10,0, H-C(8'')); 7,25-7,40 (*m*, H-C(3'',4'')); 7,53 (*d*, AX, ³J = 16, H-C(1'')); 7,55 (*d*, AX, ³J = 10,0, H-C(9'')); 7,62 (*br. d.*, ³J = 7,5, H-C(2'')); 7,95 (*br. d.*, ³J = 7,7, H-C(5'')); 8,28 (*d.*, ³J = 6,6, H-C(3,5)); 8,29 (*d*, AX, ³J = 16, H-C(2'')); 8,82 (*d.*, ³J = 6,6, H-C(2,6)). Die Zuordnung wurde durch Doppelresonanzexperimente gesichert. ¹³C-NMR (62,9 MHz, (D₆)DMSO): 31,39 (*q*, (CH₃)₃C); 116,09 (*s*, C(1''/6'')); 119,06 (*s*, C(1''/6'')); 120,00 (*d*); 125,10 (*d*); 125,69 (*d*); 129,49 (*d*); 130,00 (*d*); 130,19 (*d*); 131,57 (*d*); 132,34 (*d*); 135,80 (*s*, C(7'')); 140,90 (*d*); 147,20 (*d*, C(2,6)); 155,43 (*s*, C(3''/4'')); 158,69 (*s*, C(3''/4'')). MS (100 eV, 230°): 317 (2, *M*⁺ - CH₃), 261 (38, *M*⁺ - CH₃ - C₄H₈), 260 (15), 246 (11), 158 (19), 157 (11), 142 (81), 127 (31), 41 (100).

7-[2-(1-Methyl-4(1H)-pyridyliden)ethyliden]bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,8-tetraen-7-on (**14**; *racemisch*). Zu einer Suspension von 0,55 g (1,2 mmol) **13** in H₂O-freiem Benzol gibt man 112 mg (0,59 mmol) TsOH·H₂O und erhitzt 20 min unter Rückfluss unter Ar. Bei RT. werden weitere 150 mg (0,79 mmol) TsOH zur Lsg. gegeben und nochmals 45 min unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wird das Lsgm. abgedampft, der Rückstand in 50 ml MeOH gelöst und mit 30 ml 2N NaOH alkalisch gemacht, wobei die Farbe nach tiefblau umschlägt. Man verteilt zwischen H₂O (200 ml) und CH₂Cl₂ (300 ml), extrahiert die wässr. Phase mehrmals mit CH₂Cl₂ und wäscht die vereinigten org. Phasen einmal mit H₂O. Man trocknet (Na₂SO₄), engt ein und chromatographiert über neutralem Alox (Akt. III, 100 cm × 2 cm Ø, CH₂Cl₂/MeOH 95:5): 120 mg (36%); tiefblaue, metallisch glänzende Kristalle. Schmp. 140°. UV/VIS (Benzol): 349, 552. UV/VIS (CH₂Cl₂): 366 (3,50), 584 (4,50, sh), 603 (4,51). UV/VIS (CH₃CN): 365 (3,40), 609 (4,31). UV/VIS (MeOH): 247 (4,22), 324 (3,80), 481 (4,05), 624 (4,40). IR (KBr): 1645, 1560, 1470, 1305, 1270, 1230, 1160, 1050, 1030, 1000, 805, 640. ¹H-NMR (CD₃OD): -0,22 (*d*, AX, ²J = 9,8, H_a-C(11)); 1,95 (*d*, AX, ²J = 9,8, H_b-C(11)); 3,72 (*s*, CH₃N); 5,73 (*d*, AX, ³J = 10,6, H-C(8)); 6,69 (*d*, AX, ³J = 10,6, H-C(9)); 7,0-7,09 (*m*, 1 H); 7,13 (*d*, ³J = 7,1, H-C(3'',5'')); 7,18-7,25 (*m*, 3 H); 7,56 (*d*, AX, ³J = 14,6, H-C(1'')); 7,57 (*d*, ³J = 7,1, H-C(2'',6'')). ¹³C-NMR (62,9 MHz, (D₆)DMSO): 33,37 (*dd*, C(11)); 42,73 (*q*, CH₃N); 102,70 (*d*, C(2'')); 114,46 (*br. d.*, C(8)); 114,65 (*d*, C(3'',5'')); 116,79 (*s*, C(1/6)); 117,70 (*s*, C(1/6)); 120,79 (*s*, C(10)); 121,42 (*d*, C(2/5)); 121,64 (*d*, C(2/5)); 125,82 (*dd*, C(3/4)); 130,12 (*dd*, C(3/4)); 138,51 (*d*, C(2'',6'')); 139,19 (*d*, C(9/1'')); 142,54 (*br. d.*, C(9/1'')); 148,03 (*s*, C(4'')); 188,66 (*s*, C(7)). MS (100 eV, 190°): 276 (19, *M*⁺ + 1), 275 (82, *M*⁺), 274 (81), 273 (11), 260 (12), 246 (37), 230 (12), 152 (13), 107 (66), 93 (100). Anal. ber. für C₁₉H₁₇NO (275,35): 275,1310; gef.: 275,1309 (MS).

7-[2-(1-Methyl-1,2-dihydro-2-pyridyliden)ethyliden]bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,8-tetraen-7-on (**16**; *racemisch*). a) *Herstellung von 2-[2-(10-tert-Butoxybicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-7-yl)vinyl]-1-methylpyridinium-iodid (15)*. Eine Lsg. von 1,0 g (4,13 mmol) **1**, 0,985 g (4,19 mmol) 1,2-Dimethylpyridinium-iodid und 0,33 ml Piperidin in 10 ml H₂O-freiem EtOH wird 19 h unter Rückfluss erhitzt. Das gelbe, ausgefallene Salz wird nach Erkalten abgesaugt, mit EtOH (2 × 1 ml) gewaschen und im Exsiccator getrocknet (1,405 g).

b) *Etherspaltung und Deprotonierung zu 16*. Zu einer Suspension von 1,2 g (2,61 mmol) **15** in 40 ml H₂O-freiem Benzol gibt man 247 mg (1,3 mmol) TsOH·H₂O und erhitzt 20 min unter Rückfluss (Ar). Man lässt die Lsg. abkühlen, tropft 2 ml Et₃N zur roten Lsg. und filtriert über eine neutrale Al₂O₃-Säule (Akt. V, 30 cm × 2 cm Ø, MeOH). Das tiefblaue Eluat wird eingengt und mittels SC über neutralem Alox (Akt. III, 45 cm × 4 cm Ø, CH₂Cl₂/MeOH 95:5) gereinigt. Nach Entfernen des Lsgm. tiefblau, metallisch glänzende Kristalle, die keinen definierbaren Schmelzpunkt besitzen: 610 mg (54%, bez. auf **1**). UV/VIS (Benzol): 366 (3,45), 533 (4,45). UV/VIS (CH₂Cl₂): 368 (3,71), 567 (4,58). UV/VIS (MeCN): 380 (3,73), 584 (4,58). UV/VIS (MeOH): 234 (4,17), 598 (4,67). IR (KBr): 1630, 1550, 1475, 1440, 1290, 1260, 1225, 1210, 1180, 1150, 1040, 910, 810, 780, 740, 640. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): 0,44 (*d*, AX, ²J = 10,2, H_a-C(11)); 3,07 (*d*, AX, ²J = 10,2, H_b-C(11)); 3,49 (*s*, CH₃N); 5,70 (*d*, AX, ³J = 11,3, H-C(8)); 5,99 (*m*, 1 H); 6,11 (*d*, AX, ³J = 13,2, H-C(2'')); 6,72 (*d*, AX, ³J = 11,3, H-C(9)); 6,86-7,25

(*m*, 8 H). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CD_3OD): $-0,12$ (*d*, *AX*, $^2J = 9,9$, $\text{H}_a\text{-C}(11)$); $2,12$ (*d*, *AX*, $^2J = 9,9$, $\text{H}_b\text{-C}(11)$); $3,74$ (*s*, CH_3N); $5,68$ (*d*, *AX*, $^3J = 10,7$, $\text{H-C}(8)$); $6,61$ (*d*, *AX*, $^3J = 14,2$, $\text{H-C}(2')$); $6,69$ (*m*, $\text{H-C}(5'')$); $6,98$ (*d*, *AX*, $^3J = 10,7$, $\text{H-C}(9)$); $6,99$ (*m*, $\text{H-C}(4'')$); $6,98$ (*d*, *AX*, $^3J = 10,7$, $\text{H-C}(9)$); $6,99\text{--}7,27$ (*m*, $\text{H-C}(2)$, $\text{H-C}(3)$, $\text{H-C}(4)$, $\text{H-C}(5)$); $7,63$ (*d*, *AX*, $J = 14,2$, $\text{H-C}(1')$); $7,74\text{--}7,79$ (*m*, $\text{H-C}(3'')$, $6''$); $7,48$ (*m*, $\text{H-C}(4'')$). $^{13}\text{C-NMR}$ (62,9 MHz, CDCl_3): $33,81$ (*dd*, $\text{C}(11)$); $42,52$ (*q*, CH_3N); $92,23$ (*d*, $\text{C}(2')$); $108,47$ (*d*, $\text{C}(5'')$); $117,05$ (*d*, $\text{C}(8)$); $117,84$ (*s*, $\text{C}(1/6)$); $118,74$ (*s*, $\text{C}(1/6)$); $119,24$ (*d*); $121,06$ (*d*); $122,77$ (*d*); $123,62$ (*s*, $\text{C}(10)$); $127,17$ (*d*); $130,49$ (*d*); $133,02$ (*d*, $\text{C}(4'')$); $138,12$ (*d*, $\text{C}(1'/6''/9)$); $139,79$ (*d*, $\text{C}(1'/6''/9)$); $143,94$ (*s*, $\text{C}(7)$). Die Zuordnung von $\text{C}(2')$; $\text{C}(5'')$ und $\text{C}(8)$ wurde durch heteronukleare Doppelresonanzexperimente gesichert. $^{13}\text{C-NMR}$ (62,9 MHz, CD_3OD): $34,52$ (*dd*, $\text{C}(11)$); $44,07$ (*q*, CH_3N); $99,07$ (*d*, $\text{C}(2')$); $112,72$ (*d*, $\text{C}(8)$); $115,62$ (*d*, $\text{C}(5'')$); $117,94$ (*s*, $\text{C}(1/6)$); $119,83$ (*s*, $\text{C}(1/6)$); $121,24$ (*d*); $122,99$ (*d*); $123,66$ (*s*, $\text{C}(10)$); $124,71$ (*d*); $127,29$ (*d*); $131,57$ (*d*); $138,57$ (*d*); $143,05$ (*d*); $144,47$ (*d*); $145,24$ (*d*); $154,44$ (*s*, $\text{C}(2'')$); $188,64$ (*s*, $\text{C}(7)$). MS (100 eV, 50°): 275 (16, M^+), 233 (13), 201 (12), 159 (10), 127 (14), 115 (23), 66 (100). Anal. ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}$ (275,35); gef.: $275,1309$ (MS).

10-(1,3-Dimethyltetrahydro-2-pyrimidinyliden)bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,8-tetraen-7-on (**19**; racemisch). a) Herstellung von 2-(10-tert-Butoxybicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,8-tetraen-7-yl)-1,3-dimethylhexahydropyrimidin (**17**). Zu einer Lsg. von 2,0 g (8,26 mmol) **1** und 0,85 g (8,33 mmol) *N,N'*-Dimethyl-1,3-propandiamin in 40 ml H_2O -freiem Benzol werden 400 mg $\text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ gegeben und anschliessend wird 12 h bei 50° gerührt. Die Lsg. wird nach Abkühlen mit 100 ml CH_2Cl_2 versetzt und mit 5% KOH -Lsg. (3×100 ml) H_2O (1×100 ml) und ges. NaCl -Lsg. (1×100 ml) gewaschen. Die getrocknete (Na_2SO_4) org. Phase wird einrotiert und i.HV. getrocknet. Man erhält 2,43 g eines dunkelgelben Öles, das weder mittels SC noch durch Destillation zu reinigen ist. Laut $^1\text{H-NMR}$ enthält die Probe noch etwa 10% Edukt.

b) Herstellung des 2-(10-tert-Butoxybicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,8-tetraen-7-yl)tetrahydropyrimidinium-bromids (**18**). In einem ausgeheizten und mit Ar gespülten Kolben werden 2,43 g von **17** in 80 ml Dimethoxyethan (über LiAlH_4 destilliert) gelöst und unter Rühren portionsweise mit 1,33 g (7,47 mmol) *N*-Bromsuccinimid versetzt. Die Lsg. färbt sich zuerst tiefgelb, nach 1 min beginnt ein hellgelber Niederschlag auszufallen. Bei RT. wird noch 1 h nachgerührt, dann der Niederschlag abgesaugt, rasch mit trockenem Dimethoxyethan und anschliessend mit Et_2O gewaschen. Nach Trocknen erhält man 2,35 g (70%, bez. auf **1**) hellgelbes Bromid.

c) Etherspaltung und Deprotonierung zu **19**. Eine Suspension von 2,35 g **18** in 150 ml H_2O -freiem Benzol wird unter Ar mit 1,0 g (5,38 mmol) $\text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ versetzt und 15 min unter Rückfluss erhitzt. Nach Eiskühlung werden 100 ml 2,5% wässr. KOH -Lsg. zugegeben, die Phasen getrennt und die benzolische Phase verworfen. Die tieforangefarbene alkalische Phase wird mit ges. NaCl -Lsg. und mit CH_2Cl_2 (5×100 ml) extrahiert. Die org. Phase wird mit ges. NaCl -Lsg. (1×50 ml) gewaschen und getrocknet (Na_2SO_4). Die weitere Reinigung erfolgt mittels SC über neutralem Alox (Akt. III, 70 cm \times 4 cm \varnothing , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$), wobei die Lsgm.-Polarität ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$) langsam von 95:5 auf 80:20 erhöht wird. Nach Einengen der Lsg. verbleibt ein orangefarbener Schaum, der nicht zur Kristallisation zu bringen war. Die Substanz zersetzt sich langsam in Lsg., ist aber als Feststoff bei -30° über längere Zeit haltbar: 1,0 g (45%, bez. auf Aldehyd **1**). UV/VIS (Benzol): 461. UV/VIS (CH_2Cl_2): 338 (3,59), 458 (4,32). UV/VIS (MeCN): 225 (4,27), 262 (4,10), 338 (3,48), 450 (4,11). UV/VIS (MeOH): 260 (4,41), 334 (3,66), 379 (3,59). IR (KBr): 2940, 1615, 1490, 1445, 1410, 1380, 1295, 1240, 1185, 810, 740. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CD_2Cl_2): $-0,30$ (*d*, *AX*, $^2J = 9,5$, $\text{H}_a\text{-C}(11)$); $1,94$ (*d*, *AX*, $^2J = 9,5$, $\text{H}_b\text{-C}(11)$); $2,01\text{--}2,28$ (*m*, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); $2,68$ (*s*, CH_3N); $3,44$ (*s*, CH_3N); $3,21\text{--}3,67$ (*m*, CH_2N); $5,66$ (*d*, *AX*, $^3J = 11,0$, $\text{H-C}(8)$); $6,48$ (*br. d*, *X* von *ABXY* ($\text{H-C}(2)$, $\text{H-C}(3)$, $\text{H-C}(4)$, $\text{H-C}(5)$), $^3J(2,3) = 7,1$, $\text{H-C}(2)$); $6,57$ (*d*, *AX*, $^3J = 11,0$, $\text{H-C}(9)$); $6,83$ (*dd*, *B* von *ABXY*, $^3J(3,4) = 10,0$, $^3J(2,3) = 6,8$, $\text{H-C}(3)$); $7,06$ (*dd*, *A* von *ABXY*, $^3J(2,3) = 7,1$, $^3J(4,5) = 10,0$, $\text{H-C}(3)$); $7,23$ (*br. d*, *Y* von *ABXY*, $^3J(4,5) = 6,8$, $\text{H-C}(5)$). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CD_3OD): $-0,72$ (*d*, *AX*, $^2J = 9,7$, $\text{H}_a\text{-C}(11)$); $0,71$ (*d*, *AX*, $^2J = 9,7$, $\text{H}_b\text{-C}(11)$); $2,03$ (*s*, CH_3N); $2,13\text{--}2,29$ (*m*, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); $3,54$ (*s*, CH_3N); $3,46\text{--}3,83$ (*m*, CH_2N); $6,25$ (*d*, *AX*, $^3J = 10,4$, $\text{H-C}(8)$); $6,72$ (*d*, *AX*, $^3J = 10,4$, $\text{H-C}(9)$); $6,96\text{--}7,04$ (*m*, $\text{H-C}(2,4)$); $7,26$ (*dd*, *B* von *ABXY* ($\text{H-C}(2)$, $\text{H-C}(3)$, $\text{H-C}(4)$, $\text{H-C}(5)$), $^3J(3,4) = 9,7$, $^3J(2,3) = 8,1$, $\text{H-C}(3)$); $7,63$ (*br. d*, $^3J(4,5) = 7,8$, $\text{H-C}(5)$). $\text{H-C}(5)$ wurde in einem Doppelresonanzexperiment entkoppelt. $^{13}\text{C-NMR}$ (62,9 MHz, CD_2Cl_2): $22,80$ ($\text{C}(5')$); $32,95$ (*dd*, $\text{C}(11)$); $43,90$ (*q*, CH_3N); $44,03$ (*q*, CH_3N); $49,05$ ($\text{C}(4'/6')$); $49,66$ ($\text{C}(4'/6')$); $97,94$ (*s*, $\text{C}(10)$); $110,36$ (*d*, $\text{C}(8)$); $117,82$ (*s*, $\text{C}(1/6)$); $118,57$ (*s*, $\text{C}(1/6)$); $121,12$ (*d*); $124,11$ (*d*); $124,44$ (*d*); $129,93$ (*d*); $138,67$ (*d*, $\text{C}(9)$); $164,16$ (*s*, $\text{C}(2)$); $187,57$ (*s*, $\text{C}(7)$). MS (100 eV, 200°): 268 (79, M^+), 253 (13), 239 (33), 227 (20), 182 (20), 168 (30), 153 (30), 42 (100). Anal. ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$ (268,36): $268,1574$; gef.: $268,1573$ (MS).

2-(10-tert-Butoxybicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,9-pentaen-7-yl)-1-H-benzimidazol (**20**; racemisch). Eine Suspension von 0,51 g (3,75 mmol) 4,5-Dimethyl-1,2-phenyldiamin und 1,5 g (8,26 mmol) Cu(II) -acetat in 30 ml MeOH wird 10 min gerührt, wobei die blaue Farbe des Cu -Komplexes auftritt. Dazu gibt man eine Lsg. von 1 g (4,13 mmol) **1** in 5 ml MeOH und erhitzt langsam auf dem Wasserbad. Nach 1 h Erhitzen unter Rückfluss auf dem siedenden Wasserbad, wird die erkaltete Lsg. mit 300 ml MeOH verdünnt, mit 2N HCl angesäuert (pH 0–1) und 15 min H_2S durch diese Lsg. geleitet. Nach Abfiltration des schwarzen Sulfidniederschlags (grosse Filter verwenden,

ausgiebig mit MeOH nachspülen) wird das saure Filtrat mit Na_2CO_3 schwach alkalisch gemacht (pH 9–10), um die Benzimidazolbase in Freiheit zu setzen. Nach Extraktion mit CH_2Cl_2 (3 × 200 ml) wird getrocknet (MgSO_4). Der nach dem Einengen verbleibende schwarze Rückstand wird mittels SC über neutralem Alox (Akt. III, 60 cm × 3,5 cm Ø, CH_2Cl_2) gereinigt, wobei zuerst nichtumgesetztes Edukt I cluiert wird. Umkristallisation aus $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ (1:1), gelbe Kristalle: 545 mg (37%, bez. auf Aldehyd 1). Schmp. 130° (Zers.). UV/VIS (CH_2Cl_2): 266 (4,46), 285 (4,39), 364 (4,31). IR (KBr): 3300–2500 (NH), 2980, 1510, 1490, 1450, 1390, 1365, 1310, 1260, 1240, 1155, 865, 750. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): –0,63 (d, AX, $^2J = 9,8$, $\text{H}_a\text{-C}(11')$); 0,06 (d, AX, $^2J = 9,8$, $\text{H}_b\text{-C}(11')$); 1,39 (s, *t*-Bu); 2,35 (s, 2 CH_3); 6,59 (d, AX, $^3J = 10,0$, H-C(9')); 7,12–7,23 (m, H-C(3'/4')); 7,33–7,44 (br. Signal, H-C(4,7)); 7,51 (d, AX, $^3J = 10,0$, H-C(8')); 7,60 (br. d, H-C(2'/5')); 7,84 (br. d, H-C(2'/5')). MS (100 eV, 200°): 358 (9, M^+), 303 (21), 302 (95, $M^+ - \text{C}_4\text{H}_8$), 301 (81), 301 (81), 300 (13), 287 (11), 285 (14), 273 (40), 271 (20), 257 (12), 57 (100). Anal. ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}$ (358,486): C 80,41, H 7,31, N 7,81; gef.: C 80,64, H 7,53, N 7,65.

2-(10-tert-Butoxybicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-7-yl)-1,5,6-trimethyl-1H-benzimidazol (21; *racemisch*). Eine Suspension von 1,0 g (2,8 mmol) 20 in 20 ml Aceton wird unter Rühren mit 0,79 g (14 mmol) fein gepulvertem KOH versetzt. Die entstehende klare Lsg. wird 5 min gerührt, anschliessend werden auf einmal 0,6 g (4,21 mmol) MeI zugegeben. Nach 10 min raschem Rühren wird der Kolbeninhalt in einen Scheidetrichter mit 150 ml Benzol überführt, mit H_2O (1 × 30 ml), und ges. NaCl-Lsg. (1 × 30 ml) gewaschen sowie getrocknet (Na_2SO_4). Abdampfen des Lsgm. und Umkristallisation aus Hexan/Benzol 1:1, hellgelbe Kristalle: 640 mg (61%). Schmp. 177°. UV/VIS (CH_2Cl_2): 264 (4,59), 348 (4,26). IR (KBr): 2980, 2940, 1515, 1480, 1450, 1395, 1380, 1375, 1240, 1155, 880, 860, 845. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): –0,47 (d, AX, $^2J = 9,7$, $\text{H}_a\text{-C}(11')$); 0,13 (d, AX, $^2J = 9,7$, $\text{H}_b\text{-C}(11')$); 1,46 (s, *t*-Bu); 2,41 (s, Ar- CH_3); 2,44 (s, Ar- CH_3); 3,78 (s, CH_3N); 6,85 (d, AX, $^3J = 10,0$, H-C(9')); 7,15–7,37 (m, 5 H); 7,61 (s, H-C(7)); 7,69 (br. d, H-C(2'/5')). $^{13}\text{C-NMR}$ (62,9 MHz, CDCl_3): 20,33 (q, Ar- CH_3); 20,64 (q, Ar- CH_3); 29,29 (q, (CH_3)₃C); 32,09 (q, CH_3N); 32,62 (dd, C(11')); 81,17 (s, (CH_3)₃C); 109,90 (d, C(4)); 113,22 (s, C(1'/6')); 116,99 (s, C(1'/6')); 117,88 (d, C(9'/7)); 120,02 (d, C(9'/7)); 126,15 (s, C(7')); 127,22 (d); 128,34 (d, 2 C); 128,76 (d); 129,61 (d); 131,26 (s, C(5/6)); 132,05 (s, C(5/6)); 135,02 (s, C(3a)); 141,70 (s, C(7a)); 152,25 (s, C(10'/2)); 155,64 (s, C(10'/2)). MS (100 eV, 130°): 372 (3, M^+), 316 (41, $M^+ - \text{C}_4\text{H}_8$), 315 (29), 299 (14), 287 (11), 117 (100). Anal. ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}$ (372,51): C 80,61, H 7,58, N 7,52; gef.: C 80,86, H 7,55, N 7,31.

10-(1,3,5,6-Tetramethyl-2,3-dihydro-2(1H)-benzimidazolyliden)bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7-tetraen-7-on (22; *racemisch*). Eine Lsg. von 0,64 g (1,72 mmol) 21 in 40 ml H_2O -freiem Benzol wird nach Zusatz von 0,219 g (1,74 mmol) Me_2SO 45 min unter Rückfluss erhitzt. Die Lsg. wird auf RT. abgekühlt, 165 mg (0,87 mmol) TsOH zugegeben und 25 min unter Rückfluss erhitzt. Es wird rasch abgekühlt, mit 200 ml CH_2Cl_2 verdünnt und mit 200 ml ges. NaCO_3 -Lsg. neutralisiert. Die wässr. Phase wird mit CH_2Cl_2 extrahiert (2 × 100 ml), die org. Phase getrocknet (Na_2SO_4). Die Substanz wird mittels SC über neutralem Alox (Akt. III, 60 cm × 3,5 cm Ø, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 95:5) gereinigt. Nach Einengen der Lsg. erhält man 412 mg (73%) mittels DC einheitliche tiefrote Kristalle, die verlustreich aus H_2O -freiem Benzol umkristallisiert werden können: 412 mg (73%); Schmp. 253–255°. UV/VIS (Benzol): 402 (3,82), 495 (4,61). UV/VIS (CH_2Cl_2): 418 (3,89), 493 (4,61). UV/VIS (MeCN): 276 (4,22), 358 (3,88), 422 (3,94, sh), 481 (4,35). UV/VIS (MeOH): 280 (4,23), 412 (4,04 sh), 454 (4,17). IR (KBr): 2940, 1480, 1420, 1400, 1350, 1330, 1295, 1235, 1185, 1140, 815. $^1\text{H-NMR}$ (2,50 MHz, CD_2Cl_2): –0,10 (d, AX, $^2J = 9,8$, $\text{H}_a\text{-C}(11)$); 2,15 (d, AX, $^2J = 9,8$, $\text{H}_b\text{-C}(11)$); 2,44 (s, 2 Ar- CH_3); 3,82 (br. s, 2 CH_3N); 5,86 (d, AX, $^3J = 10,9$, H-C(8)); 6,46 (br. d, X, von ABXY (H-C(2)); H-C(3), H-C(4), H-C(5)), $^3J = 7,0$, $^5J(10,7) = 1,4$, H-C(2)); 6,83 (d, AX, $^3J = 10,9$, H-C(9)); 6,91 (dd, B von ABXY, $^3J(3,4) = 10,1$, $^3J(4,5) = 6,8$, H-C(4)); 7,09 (dd, A von ABXY, $^3J(3,4) = 10,1$, $^3J(2,3) = 7,0$, H-C(3)); 7,24 (leicht verbr. s, H-C(4'/7')); 7,29 (br. d, Y von ABXY, $^5J(2,5) = 1,4$, $^4J(\text{SH}_b\text{-C}(11)) = 0,7$, $^3J(4,5) = 6,8$, H-C(5)). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CD_3OD): –0,44 (d, AX, $^2J = 9,7$, $\text{H}_a\text{-C}(11)$); 1,23 (d, AX, $^2J = 9,7$, $\text{H}_b\text{-C}(11)$); 2,50 (verbr. s, 2 Ar- CH_3); 3,56 (verbr. s, CH_3N), 4,24 (verbr. s, CH_3N); 6,25 (d, AX, $^3J = 10,5$, H-C(8)); 6,74 (br. d, X von ABXY (H-C(2), H-C(3), H-C(4), H-C(5)), $^3J(2,3) = 7,5$, H-C(2)); 7,04 (dd, H-C(4)); 7,07 (d, AX, $^3J = 10,5$, H-C(9)); 7,21 (dd, A von ABXY, $^3J(3,4) = 9,9$, $^3J(2,3) = 7,5$, H-C(3)); 7,55 (br. s, H-C(4'/7')); 7,57 (br. d, Y von ABXY, $^3J(4,5) = 7,4$, H-C(5)); 7,68 (br. s, H-C(4'/7')). $^{13}\text{C-NMR}$ (62,9 MHz, CD_2Cl_2): 20,51 (q, 2 Ar- CH_3); 32,94 (dd, C(11)); 34,80 (q, 2 CH_3N); 89,95 (s, C(10)); 111,41 (d, 3 C(8,4',7')), Zuordnung durch selektive Entkopplung gesichert); 116,96 (s, C(1/6)); 119,79 (s, C(1/6)); 121,80 (d); 124,62 (d); 125,09 (d); 130,24 (d); 132,05 (s, 2 C(5',6')); 134,62 (s, 2 C(3a',7a')); 138,73 (d, C(9)); 152,96 (s, C(2')); 188,14 (s, C(7)). $^{13}\text{C-NMR}$ (62,9 MHz, CD_3OD): 20,49 (q, 2 Ar- CH_3); 33,19 (dd, C(11)); 33,73 (verbr. Signal, q, CH_3N); 34,29 (verbr. Signal, q, CH_3N); 99,60 (s, C(10)); 111,55 (H-C(8) wird gegen Deuterium ausgetauscht, daher intensitätsschwaches Triplett, C(8)); 113,29 (d, 2 C(4'/7')), 116,40 (s, C(1/6)); 116,78 (s, C(1/6)); 124,60 (d); 126,29 (d); 127,51 (d); 131,13 (d); 132,40 (s, 2 C(5',6')); 137,25 (s, 2 C(3a',7a')), 138,78 (d, C(9)); 152,05 (s, C(2')), 182,98 (s, C(7)). MS (100 eV, 200°): 330 (33, M^+), 301 (11), 256 (15), 41 (100). Anal. ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}$ (330,432): C 79,97, H 6,71, N 8,48; gef.: C 80,33, H 7,05, N 7,97; ber.: 330,1732 (MS).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. Neidlein, G. Hartz, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 2068; *ibid.* **1985**, *68*, 2074.
- [2] R. Neidlein, G. Hartz, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 255.
- [3] E. Vogel, W. Wiedemann, H., D. Roth, J. Eimer, H. Günther, *Liebigs Ann. Chem.* **1972**, *759*, 1.
- [4] R. R. Schmidt, Dissertation Univ. Stuttgart, 1962.
- [5] J. Perregaard, S. O. Lawesson, *Acta Chem. Scand., Sect. B* **1977**, *31*, 203.
- [6] M. Maquet, M. Le Baccon, Y. Poirier, R. Guglielmetti, *Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 2644.
- [7] G. J. Martin, A. M. Samat, R. Guglielmetti, *Org. Magn. Reson.* **1976**, *8*, 62.
- [8] a) S. Hünig, O. Rosenthal, *Liebigs Ann. Chem.* **1955**, *592*, 161; b) A. I. Kiprianov, E. S. Timoshenko, *Ukr. Khim. Zh.* **1952**, *18*, 347 (*Chem. Abstr.* **1955**, *49*. 985g).
- [9] J. E. Douglass, R. Dial, *Synthesis* **1975**, 654.
- [10] R. Weidenhagen, *Chem. Ber. B* **1936**, *69*, 2236.
- [11] Y. Kikugawa, *Synthesis* **1981**, 124.
- [12] a) J. Sandström, *Topics Stereochem.* **1983**, *14*, 83; b) J. Sandström, U. Sjöstrand, *Tetrahedron* **1978**, *34*, 371.
- [13] a) U. Berg, U. Sjöstrand, *Org. Magn. Reson.* **1978**, *11*, 555; b) U. Berg, R. Isaksson, J. Sandström, U. Sjöstrand, A. Eiglsperger, A. Mannschreck, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 4237.
- [14] T. Olsson, J. Sandström, *Acta Chem. Scand., Sect. B* **1982**, *36*, 23.