

**137. Synthese neuer schwefel- und selen-haltiger
'Donor-Akzeptor-stabilisierter' Molekülsysteme
mit zentraler Bicyclo[4.4.1]undeca-4,6,8,10-tetraen-2,3-diyliden- oder
Bicyclo[4.4.1]undeca-3,6,8,10-tetraen-2,5-diyliden-Gruppe**

von **Richard Neidlein**¹⁾* und **Francesco Lucchesini**²⁾

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

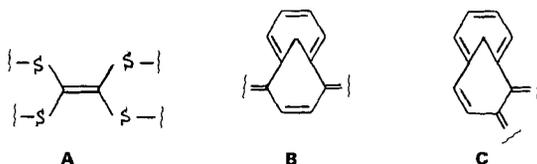
In Verehrung und dankbarer Erinnerung an *David Ginsburg*, *TECHNION*, Haifa/Israel

(9. V. 88)

Synthesis of New Sulfur- and Selenium-Containing 'Donor-Acceptor-Stabilized' Systems with Central Bicyclo[4.4.1]undeca-4,6,8,10-tetraene-2,3-diylidene- or Bicyclo[4.4.1]undeca-3,6,8,10-tetraene-2,5-diylidene Groups

Syntheses of starting materials **3-5** and **8** and of the S- and Se-containing 1,6-methano[10]annulene (= 1,6-methanobicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaene) derivatives **12, 13, 15**, and **16** are described.

In den letzten Jahren waren im Zusammenhang mit Untersuchungen über reversible Redoxsysteme Verbindungen von Interesse, denen das Strukturelement **A** zugrundeliegt [1]. Neuerdings kommt der Nutzung elektronenreicher Molekülsysteme als Donor-Komponente in Donor-Akzeptor-Komplexen vom Typ Tetrathiafulvalen [2]/Tetracyanochinodimethan immer grössere Bedeutung zu. So war es vor allem die bei diesen Komplexen beobachtete anisotrope Elektronenleitfähigkeit, die zu einer stürmischen Entwicklung dieses Anwendungsbereiches führte ('organische Metalle') [2-4].



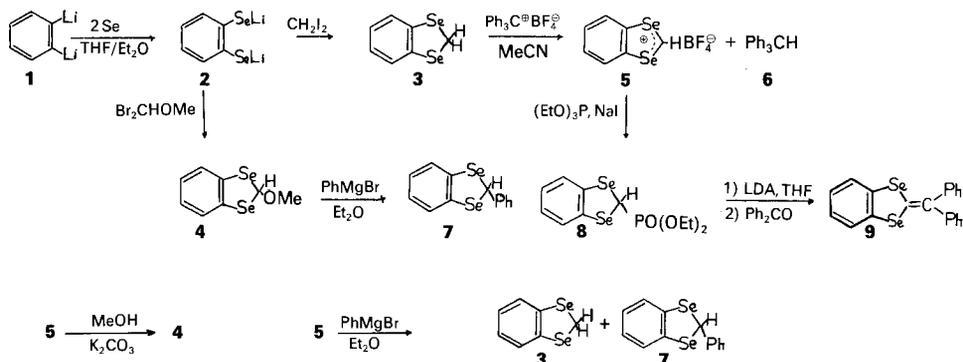
Im Zusammenhang mit der Synthese neuer 'Donor-Akzeptor'-stabilisierter Molekülsysteme interessierten wir uns für Se- und S-haltige Derivate mit den zentralen Strukturelementen **B** und **C** sowie für möglicherweise zweistufige Redoxsysteme vom *Weitz*-Typ [5-8]. Über einige derartige Molekülsysteme – abgeleitet von der Partialstruktur **B** – haben wir kürzlich berichtet [9-13].

Im folgenden soll über neue Ergebnisse synthetischer Untersuchungen zur Herstellung bisher unbekannter überbrückter S- und Se-haltiger 'push-pull'-Molekülsysteme berichtet werden. Das als Ausgangsverbindung erforderliche 1,3-Benzodiselenolium-Salz

¹⁾ Teilweise vorgetragen von *R. N.*, 1986.

²⁾ *F. L.* dankt der *Alexander-von-Humboldt-Stiftung* für ein Stipendium.

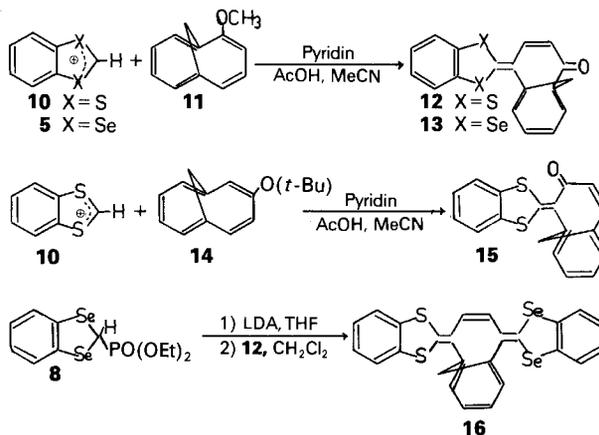
Schema 1



5 wurde wie folgt erhalten (Schema 1): aus *o*-Dilithiobenzol [14] (**1**) wurde zunächst mit Se in Tetrahydrofuran (THF)/Et₂O das Dilithium-Salz **2** des 1,2-Benzoldiselenols nach der grundsätzlich bereits beschriebenen Methode [15] erhalten, welches anschliessend mit Diiodomethan in **3** überführt wurde, ein cyclisches Se,Se-Acetal des Formaldehyds. Auch 2-Methoxy-1,3-benzodiselenol (**4**) war aus **2** und Dibromo(methoxy)methan [16] zugänglich. Wurde hingegen das Salz **2** mit Dibromomethan umgesetzt, so wurde **3** in schlechteren Ausbeuten erhalten – der Zusatz des Kronenethers [12]Krone-4 führte auch zu keiner Ausbeuteverbesserung.

Die Hydrid-Abstraktion aus **3** war mit Triphenylmethylum-tetrafluoroborat in MeCN möglich, wobei in 89% Ausbeute das 1,3-Benzodiselenolium-tetrafluoroborat (**5**) neben Triphenylmethan (**6**) isoliert und abgetrennt wurde. Die Reaktivität von **5** ist jener der entsprechenden S-Verbindung ähnlich [17]. So reagierte **5** mit H₂O-freiem MeOH leicht in Gegenwart von K₂CO₃ unter Addition zu **4**, mit PhMgBr in Et₂O unter Ar in 39% Ausbeute zum 2-Phenyl-1,3-benzodiselenol (**7**), wobei als Nebenprodukt **3** erhalten wurde. Verbindung **4** liess sich mit PhMgBr in Et₂O-Lösung gleichfalls, in guter Ausbeute (63%) und ohne Nebenprodukte, in **7** überführen.

Schema 2



Aus **5** bildete sich mit Triethyl-phosphit und NaI unter Ar der (1,3-Benzodiselenol-2-yl)phosphonsäure-diethylester (**8**), welcher nach Metallierung mit Lithium-diisopropylamid (LDA) in THF mit Benzophenon nach *Wittig-Horner* zum 2-(Diphenylmethyliden)-1,3-benzodiselenol (**9**) umgesetzt wurde.

Während 1,3-Benzodithiolium-tetrafluoroborat (**10**) [18] mit 2-Methoxy-1,6-methano[10]annulen (**11**) in H₂O-freiem MeCN/AcOH in Gegenwart von Pyridin zum 'Donor-Akzeptor-substituierten' **12** reagierte, wurde aus **5** und **11** in MeCN/AcOH neben **3** in 32% Ausbeute das 2-(5-Oxobicyclo[4.4.1]undeca-3,6,8,10-tetraen-2-yliden)-1,3-benzodiselenol (**13**) erhalten (*Schema 2*). In Analogie dazu war aus **10** und 3-(*tert*-Butoxy)-1,6-methano[10]annulen (**14**) das 'Donor-Akzeptor'-substituierte 2-(3-Oxobicyclo[4.4.1]undeca-4,6,8,10-tetraen-2-yliden)-1,3-benzodithiol (**15**) erhältlich und aus metalliertem **8** mit **12** in H₂O- sowie O₂-freiem CH₂Cl₂ in quantitativer Ausbeute das gemischte Diselena-dithiafulvalen-Derivat (**16**) als elektronenreiches Molekülsystem.

Der *BASF Aktiengesellschaft*, dem *Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemischen Industrie* –, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und der *Alexander-von-Humboldt-Stiftung* danken wir sehr für die Unterstützung unserer Untersuchungen, den Herren Dr. *W. Kramer* und *G. Beutel* sowie Frau *G. Baumann* für die ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren, den Herren *T. Constantinescu*, *H. Rudy* und *P. Weyrich* für die Anfertigung von Massenspektren und Elementaranalysen, Herrn *D. Holzmann* für die technische Herstellung von 1,6-Methano[10]annulen und der *Bayer AG* und der *Hoechst AG* für die Lieferung von Chemikalien.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Lsgm. und Reagenzien wurden nach den üblichen Methoden gereinigt und getrocknet. Schmp.: *Reichert*-Schmelzpunkt-Mikroskop, Schmelzapparat nach *Tottoli* der Fa. *Büchi*, Zürich; nicht korrigiert. DC: *Polygram-Sil-G/IV*-Fertigfolien der Fa. *Macherey & Nagel*, Düren, oder DC-Alufolien der Fa. *Merck AG*, Darmstadt. 'flash'-Chromatographie (FC) [19]: Kieselgel der Fa. *Merck AG*, Darmstadt (Korngrösse unter 0,063 mm), gepackte Säulen. IR: *Perkin-Elmer*-Gerät 325. UV/VIS: *Carl-Zeiss-DMR 4*. ¹H-NMR und ¹³C-NMR: *Bruker WM 250*. MS: *Varian MAT-311A*. Alle Spektren der Se-enhaltenden Verbindungen sind auf ⁸⁰Se bezogen. Elementaranalysen: *Heraeus*, automatischer C-, H- und N-Analysator.

1,3-Benzodiselenol (3). In 50 ml H₂O- und O₂-freies THF lässt man bei –70° 45 ml (7,25 mmol) einer 0,161M Lsg. von *1,2-Dilithiobenzol (1)* in Et₂O unter Ar einfließen. Bei dieser Temp. fügt man 1,036 g (13,1 mmol) Se zu und lässt in 6 min die Temp. auf –30° ansteigen. Das Se löst sich mit Farbumschlag von tiefrot zu oliv-grün. Man rührt noch magnetisch 2 h bei –20 bis –30° und fügt darauf 1,10 ml (13,6 mmol) CH₂I₂ hinzu. Nach Erwärmen auf RT. wird das Gemisch 6 d in Dunkelheit aufbewahrt, dann mit 50 ml H₂O versetzt, die org. Phase getrennt, die wässr. Phase nochmals mit 30 ml Et₂O extrahiert und die vereinigte org. Phase getrocknet (Na₂SO₄) und eingedampft (zuletzt i. HV. zur Entfernung des überschüssigen CH₂I₂). Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (FC, Kieselgel, Ø 13 × 3,2 cm, Petrolether (40–60°)): 0,676 g (41,5%) **3**. Schmp. 30–32° (Et₂O/Petrolether bei –20°). IR (fl.): 3055, 3005, 2940, 1565, 1465, 1440, 1430, 1395, 1280, 1260, 1140, 1100, 1030, 1020, 930, 800, 740, 690, 650. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): 4,43 (s, *J*(⁷⁷Se,H) = 14,2 Hz, 2 H–C(2)); 7,03 (m, H–C(5), H–C(6)); 7,27 (m, H–C(4), H–C(7)). ¹³C-NMR (62,9 MHz, CDCl₃): 13,44 (t, *J*(⁷⁷Se,C) = 70,6, C(2)); 125,58 (*dm*, C(4), C(7)); 125,89 (*dm*, C(5), C(6)); 138,54 (s, C(7a), C(3a)). MS (100 eV, 20°): 250 (100, *M*⁺), 249 (90, *M*⁺ – H), 169 (18), 156 (18), 117 (19), 93 (14), 91 (21), 90 (13), 89 (33), 75 (14), 74 (14), 72 (11), 63 (20), 51 (11), 50 (21). Anal. ber. für C₇H₆Se₂ (248,04): C 33,89, H 2,44; gef.: C 33,98, H 2,35.

2-Methoxy-1,3-benzodiselenol (4). In 48 ml H₂O- und O₂-freies THF lässt man bei –68° 35 ml (5,32 mmol) einer 0,152M Lsg. von **1** in Et₂O unter Ar einfließen. Bei dieser Temp. fügt man 0,762 g (9,65 mmol) Se hinzu und lässt darauf die Temp. auf –32° steigen. Man rührt noch 2 h bei –20 bis –30°, danach wird 1,00 ml (10,8 mmol) Dibromo(methoxy)methan zugegeben. Nach Erwärmen auf RT. wird das Gemisch 5 d im Dunkeln aufbewahrt, dann mit 50 ml 12% NH₃-Lsg. versetzt, die org. Phase getrennt, die wässr. Phase mit Et₂O (2 × 20 ml) extrahiert,

die vereinigte org. Phase getrocknet (K_2CO_3) und eingedampft und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (FC, Kieselgel, \varnothing 15 \times 3,2 cm, Petrolether (40–60°)/Et₂O 99:1): 0,516 g (38,5%) öliges **4**, das langsam aus Et₂O/Petrolether 2:1 bei –20° kristallisiert (eine zweite FC kann erforderlich sein). Schmp. 37–38° (Heiztisch). IR (fl.): 3060, 3005, 2965, 2935, 2900, 2815, 1565, 1460, 1440, 1430, 1325, 1280, 1260, 1185, 1100, 1070, 1030, 1020, 930, 900, 860, 745, 705, 690, 650, 640. ¹H-NMR (250 MHz, (D₆)Aceton): 3,18 (s, CH₃); 7,17 (m, H–C(5), H–C(6)); 7,54 (s, H–C(2)); 7,55 (m, H–C(4), H–C(7)). ¹³C-NMR (62,9 MHz, CDCl₃): 52,72 (q, CH₃O); 78,01 (d, C(2)); 125,53 (dm, C(4), C(7)); 125,71 (dm, C(5), C(6)); 138,67 (s, C(3a), C(7a)). MS (100 eV, 20°): 280 (51, M⁺), 249 (92, M⁺ – OCH₃), 156 (30), 154 (16), 117 (16), 91 (18), 90 (16), 89 (13), 77 (100), 76 (15), 75 (15), 74 (12), 63 (15), 51 (24), 50 (24). Anal. ber. für C₈H₈OSe₂ (278,07): C 34,56, H 2,90; gef.: C 34,63, H 3,06.

1,3-Benzodiselenolium-tetrafluorborat (5). Eine Lsg. von 1,185 g (3,60 mmol) Triphenylmethylum-tetrafluorborat in 6 ml H₂O-freiem MeCN unter Ar wird bei 0° mit einer Lsg. von 0,905 g (3,65 mmol) **3** in 4 ml H₂O-freiem MeCN versetzt. Man rührt noch 50 min bei 0°, dann wird die blassgelbe Lsg. mit 50 ml H₂O-freiem Et₂O versetzt und das ausgefallene, fast farblose (blassgelb-braune) **5** unter Ar filtriert, mit H₂O-freiem Et₂O gewaschen und i. V. getrocknet: 1,075 g (89,5%) **5**. Schmp. 134–138° (Zers. in einem mit Ar gefüllten Röhrchen). ¹H-NMR (250 MHz, CD₃CN): 7,95 (m, H–C(5), H–C(6)); 8,79 (m, H–C(4), H–C(7)); 13,23 (s, J(⁷⁷Se, H) = 35,7, H–C(2)). Das Salz ist sehr empfindlich und wird sofort für weitere Reaktionen eingesetzt.

2-Methoxy-1,3-benzodiselenol (4) aus 5. In 5 ml H₂O-freiem MeOH werden 0,066 g (0,20 mmol) **5** gelöst (→ helle blaue Farbe). Nach 1 h wird der Ansatz mit 1 ml H₂O und einer Spatelspitze K₂CO₃ versetzt und mit Et₂O extrahiert (2 \times 5 ml), die org. Phase getrocknet (K₂CO₃) und eingedampft und der Rückstand mittels präp. DC gereinigt (Kieselgel der Fa. Merck AG, Schichtdicke 2 mm, Petrolether (40–60°)/Et₂O 99:1): laut DC und IR erhält man 0,057 g (0,21 mmol) reines **4**.

2-Phenyl-1,3-benzodiselenol (7). a) **Aus 5**. Eine Suspension von 0,540 g (1,62 mmol) **5** unter Ar in 5 ml Et₂O wird bei 0° mit 1,80 ml (1,94 mmol) 1,08M PhMgBr/Et₂O versetzt. Man rührt noch 40 min bei 0°, bis nach Verschwinden der Kristalle ein flockiger, braun-rötlicher Niederschlag entsteht. Das Gemisch wird mit 10 ml 10% NH₄Cl-Lsg. versetzt, die wässr. Phase nochmals mit Et₂O (2 \times 20 ml) extrahiert, die vereinigte org. Phase getrocknet (Na₂SO₄), eingedampft und der Rückstand chromatographiert (Kieselgel, \varnothing 24 \times 3 cm, Petrolether/Et₂O 100:1): 0,203 g (38,6%) **7** und 0,058 g (14,4%) **3**.

b) **Aus 4**. Unter Ar werden 0,243 g (0,87 mmol) **4** mit 1,8 ml (1,75 mmol) 0,97M PhMgBr/Et₂O versetzt und 2 h 20 min unter Rückfluss gekocht. Dann hydrolysiert man mit 2 ml H₂O, extrahiert mit Et₂O (2 \times 5 ml) und trocknet (Na₂SO₄). Das Lsgm. wird eingedampft und der Rückstand aus Et₂O bei –20° kristallisiert: 0,117 g **7**. Die Mutterlauge wird abgedampft, der Rückstand mittels präp. DC (Fertigplatten Kieselgel 60 F₂₅₄ der Fa. Merck, Darmstadt, Schichtdicke 2 mm) gereinigt: 0,062 g (63,5%) **7**. Schmp. 91–92° (Et₂O). UV/VIS (MeOH): 226 (4,42), 254 (4,11), 281 (3,58, sh). IR (KBr): 3050, 1560, 1495, 1450, 1440, 1425, 1260, 1225, 1100, 1075, 1030, 1020, 1005, 940, 825, 770, 745, 740, 700, 690, 650, 645, 615, 565, 480, 415, 380. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): 6,30 (s, J(⁷⁷Se, H) = 18,0, H–C(2)); 7,10 (m, 2 arom. H); 7,27 (m, 5 arom. H); 7,53 (m, 2 arom. H). ¹³C-NMR (62,9 MHz, CDCl₃): 37,60 (d, C(2)); 125,33 (dm, C(4')); 126,30 (dm, C(3'), C(5')); 127,23 (dm, C(2'), C(6')); 128,30 (dm, C(4), C(7)); 128,67 (dm, C(5), C(6)); 138,78 (s, C(3a), C(7a)); 142,53 (s, C(1')). MS (100 eV, 60°): 326 (90, M⁺), 325 (38, M⁺ – H), 249 (35, M⁺ – C₆H₅), 247 (33), 246 (14, M⁺ – Se), 245 (28), 243 (12), 171 (10), 170 (10), 169 (25), 167 (22), 166 (100, M⁺ – 2 Se), 165 (98), 156 (12), 91 (18), 89 (23), 63 (15). Anal. ber. für C₁₃H₁₀Se₂ (324,14): C 48,17, H 3,11; gef.: C 48,20, H 3,07.

(1,3-Benzodiselenol-2-yl)phosphorsäure-diethylester (8). Unter Ar werden 0,558 g (1,67 mmol) **5** in 5 ml H₂O-freiem MeCN gelöst und mit 0,3 ml (1,73 mmol) (EtO)₃P, dann mit 0,258 g (1,72 mmol) NaI versetzt. Nach Zusatz von NaI findet eine rasche, schwach exotherme Reaktion statt. Man rührt 70 min, dampft ein, versetzt den Rückstand mit 10 ml H₂O und extrahiert mit CH₂Cl₂ (3 \times 10 ml). Nach Trocknen (Na₂SO₄) und Eindampfen wird der Rückstand aus AcOEt/Et₂O 1:1 umkristallisiert: 0,393 g (61,3%) **8**. Schmp. 120–121° (Heiztisch). IR (KBr): 3060, 2990, 2930, 2905, 1565, 1480, 1445, 1430, 1390, 1370, 1285, 1265, 1240 (P=O), 1170, 1100, 1050 (P–O–C), 1025 (P–O–C), 975, 960, 845, 795, 750, 740, 650, 620, 520, 480, 420. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): 1,22 (td, J = 7,0, ⁴J(P, H) = 0,7, 2 CH₃CH₂O); 4,18 (m, 2 CH₃CH₂O); 4,88 (d, ²J(P, H) = 3,5, ²J(⁷⁷Se, H) = 18,5, H–C(2)); 7,07 (m, H–C(5), H–C(6)); 7,24 (m, H–C(4), H–C(7)). ¹H-NMR (250 MHz, 133°, (D₆)DMSO): Signal von 2 CH₃CH₂O: *quint.* aus 2 überlagerten *q* bei 4,09 (³J(C, H) \approx 7,0, ³J(P, H) \approx 8), d. h. vermutlich verhinderte Rotation der CH₂-Gruppe. ¹³C-NMR (62,9 MHz, CDCl₃): 16,32 (*qd*, ³J(P, C) = 5,6, CH₃CH₂O); 23,09 (*dd*, ¹J(P, C) = 155, C(2)); 64,36 (*td*, ²J(P, C) = 6,6, CH₃CH₂O); 125,43 (*dm*, C(4), C(7)); 126,40 (*dm*, C(5), C(6)); 137,66 (s, C(3a), C(7a)). MS (100 eV, 90°): 386 (27, M⁺), 249 (100, M⁺ – PO(OEt)₂), 169 (12). Anal. ber. für C₁₁H₁₅O₃PSe₂ (384,13): C 34,40, H 3,94, P 8,06; gef.: C 34,19, H 3,88, P 8,48.

2-(Diphenylmethyliden)-1,3-benzodiselenol (**9**). Zu einer Lsg. von 0,291 g (0,76 mmol) **8** in 15 ml H₂O-freiem THF unter Ar bei –68° werden 0,65 ml (0,89 mmol) 1,37M LDA in Hexan/THF [20] gegeben (→blasse gelbe Farbe). Die klare Lsg. wird noch 20 min bei –68° gerührt und danach mit 0,148 g (0,81 mmol) Benzophenon in 3 ml H₂O-freiem THF versetzt (→sodort weisse Suspension). Nach 40 min Rühren bei –68° wird das Kühlbad entfernt, noch 30 min bei RT. gerührt, mit 1 Tropfen H₂O versetzt und das THF eingedampft. Den festen Rückstand versetzt man mit 20 ml H₂O, extrahiert mit CH₂Cl₂ (2 × 20 ml), trocknet (Na₂SO₄) die vereinigten Extrakte und dampft ein. Der Rückstand wird mittels FC gereinigt (Kieselgel, Ø 13,5 × 3,2 cm, Petrolether (40–60°)/Et₂O 98:2); 0,242 g (77,2%) **9**. Schmp. 99–100° (AcOEt/Petrolether (40–60°) 1:5). UV/VIS (CH₂Cl₂): 266 (4,42), 322 (4,13). IR (KBr): 3060, 3030, 1595, 1580, 1565, 1540, 1495, 1445, 1430, 1260, 1160, 1110, 1080, 1035, 1000, 910, 855, 800, 760, 740, 700, 695, 655, 640, 625, 615, 600, 590, 480, 470, 415. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): 7,06 (*m*, H–C(5), H–C(6)); 7,20 (*m*, H–C(4), H–C(7)); 7,33 (*m*, 2 C₆H₅). ¹³C-NMR (62,9 MHz, CDCl₃): 124,59 (*dm*, C(4', 4'')); 126,02 (*dd*, C(3', 3''), C(5', 5'')); 127,53 (*dm*, C(2', 2''), C(6', 6'')); 128,14 (*dm*, C(4), C(7)); 128,77 (*dm*, C(5), C(6)); 134,68 (*s*, C(2)); 137,86 (*s*, C(3a), C(7a)); 143,29 (*s*, C(1', 1'')); Signal von Ph₂C vermutlich überdeckt. MS (100 eV, 100°): 414 (21, M⁺), 413 (18, M⁺ – H), 236 (15), 235 (10), 234 (14), 233 (13), 232 (11), 179 (17), 178 (100, M⁺ – C₆H₅Se₂), 177 (50), 176 (36), 175 (11), 165 (17), 154 (10), 153 (10), 152 (28), 151 (21), 150 (12), 126 (16), 51 (12). Anal. ber. für C₂₀H₁₄Se₂ (412,25): C 58,27, H 3,42; gef.: C 58,17, H 3,50.

2-(5-Oxobicyclo[4.4.1]undeca-3,6,8,10-tetraen-2-yliden)-1,3-benzodithiol (**12**). Zu einer Lsg. von 1,000 g (4,17 mmol) **10** in 3 ml H₂O-freiem MeCN unter Ar fügt man 3 ml H₂O-freie AcOH und nach Abkühlen auf 0° eine Lsg. von 0,333 g (1,93 mmol) 2-Methoxy-1,6-methanof[10]annulen (**11**) in 2 ml H₂O-freier AcOH zu. Die Lsg. wird noch mit 1 Tropfen Pyridin versetzt, das Eisbad entfernt (→sodort Violettfärbung), das Gemisch noch 18 h gerührt, auf 0° gekühlt und mit 50 ml CH₂Cl₂ und 6 ml Et₃N versetzt (→rot-orange Farbe). Die Lsg. wird mit 50 ml H₂O gewaschen, das H₂O mit 50 ml CH₂Cl₂ extrahiert, die vereinigte org. Phase getrocknet (Na₂SO₄) und eingedampft (Et₃NHOAc wird i.HV. entfernt) und der Rückstand chromatographiert (FC, Kieselgel, Ø 16,5 × 3,2 cm, CH₂Cl₂): 0,361 g (60,6%) **12**, rote Kristalle. Schmp. 202–204° (Benzol). UV/VIS (MeCN): 245 (4,35), 269 (3,91 sh), 446 (4,40). UV/VIS (MeCN/CF₃COOH 3:2): 338 (3,70), 459 (3,44, sh), 562 (4,64). IR (KBr): 3050, 1610 (C=O), 1580, 1570, 1540, 1500, 1450, 1440, 1435, 1400, 1330, 1315, 1305, 1290, 1260, 1230, 1185, 1140, 1130, 1100, 1065, 1045, 1030, 1000, 970, 960, 885, 850, 815, 780, 750, 735, 715, 680, 635, 580, 560, 470, 420. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): 0,67 (*d*, *J* = 10,5, H_{anti}–C(11'')); 3,31 (*dt*, *J* = 10,5, ⁴*J* = 0,8, H_{syn}–C(11'')); 5,87 (*d*, *J* = 11,8, H–C(4'')); 6,92 (*d*, *J* = 11,8, H–C(3'')); 7,20 (*m*, H–C(7''), H–C(8''), H–C(9''), H–C(10''), 4 arom. H). ¹H-NMR (250 MHz, CF₃COOH): 0,27 (*d*, *J* = 12, H_{anti}–C(11'')); 1,46 (*d*, *J* = 12, H_{syn}–C(11'')); 6,66 (*d*, *J* = 9,4, H–C(4'')); 7,95 (*m*, H–C(3''), H–C(7''), H–C(8''), H–C(9''), H–C(10''), 4 arom. H). ¹³C-NMR (62,9 MHz, CDCl₃): 33,70 (*dd*, C(11'')); 118,14 (*s*, C(1'')); 118,98 (*s*, C(6'')); 120,99 (*dm*, C(7'') oder C(10'')); 121,84 (*dm*, C(7'') oder C(4'')); 122,08 (*dm*, C(4'') oder C(7'')); 122,37 (*d*, C(4'')); 123,40 (*dm*, C(10'') oder C(7'')); 126,57 (*dd*, C(8'') oder C(9'')); 129,58 (*dm*, C(5''), C(6'')); 131,71 (*dd*, C(9'') oder C(8'')); 134,92 (*s*, C(2'')); 135,73 (*s*, C(3a), C(7a)); 135,73 (*d*, C(3'')); 146,46 (*s*, C(2'')); 192,54 (*s*, C(5'')). MS (100 eV, 195°): 308 (100, M⁺), 307 (12), 282 (24), 280 (10), 279 (34), 267 (18), 247 (12), 234 (15), 171 (15), 168 (19), 140 (14), 139 (12), 128 (33), 127 (11), 78 (11), 69 (12). Anal. ber. für C₁₉H₁₂OS₂ (308,41): C 70,10, H 3,92, S 20,79; gef.: C 70,38, H 3,88, S 20,82.

2-(5-Oxobicyclo[4.4.1]undeca-3,6,8,10-tetraen-2-yliden)-1,3-benzodiselenol (**13**). Eine Lsg. von 1,075 g (3,22 mmol) **5** in 6,5 ml H₂O-freier MeCN unter Ar bei 0° wird mit einer Lsg. von 0,222 g (1,29 mmol) **11** in 5 ml H₂O-freier AcOH versetzt. Man fügt noch 1 Tropfen Pyridin zu, entfernt das Kühlbad (→fast sofort violette Farbe), rührt 16 h, kühlt wieder auf 0° und versetzt mit 20 ml CH₂Cl₂ und 8 ml Et₃N (→rot-orange Farbe). Man wäscht mit H₂O und trocknet (Na₂SO₄), dampft ein (zuletzt i.HV.) und chromatographiert den Rückstand (FC Kieselgel, Ø 15 × 3,2 cm, CH₂Cl₂): 0,168 g (32,4%) **13**. Schmp. 210–212° (Benzol). UV/VIS (MeCN): 246 (442), 285 (3,92, sh), 442 (4,32). UV/VIS (MeCN/CF₃COOH 3:2): 345 (3,53), 404 (3,25), 587 (4,66). IR (KBr): 3050, 1615 (C=O), 1585, 1565, 1540, 1495, 1445, 1435, 1400, 1330, 1300, 1290, 1260, 1230, 1180, 1050, 1030, 1000, 955, 935, 915, 885, 865, 830, 815, 775, 745, 735, 655, 630, 580, 560, 520, 420. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): 0,73 (*d*, *J* = 10,8, H_{anti}–C(11'')); 3,35 (*dt*, *J* = 10,8, ⁴*J* ≈ 0,8, H_{syn}–C(11'')); 5,87 (*d*, *J* = 11,8, H–C(4'')); 6,71 (*d*, *J* = 11,8, H–C(3'')); 7,19 (*m*, H–C(7''), H–C(8''), H–C(9''), H–C(10''), 4 arom. H). ¹H-NMR (250 MHz, CF₃COOH): 0,39 (*d*, *J* = 11,0, H_{anti}–C(11'')); 1,67 (*d*, *J* = 11, H_{syn}–C(11'')); 6,56 (*d*, *J* = 10, H–C(4'')); 7,86 (*m*, H–C(3''), H–C(7''), H–C(8''), H–C(9''), H–C(10''), 4 arom. H). ¹³C-NMR (62,9 MHz, CDCl₃): 33,55 (*dd*, C(11'')); 119,03 (*s*, C(6'')); 120,40 (*s*, C(1'')); 121,02 (*dm*, C(7'') oder C(10'')); 121,79 (*d*, C(4'')); 123,55 (*dm*, C(7'') oder C(10'')); 125,10 (*dm*, C(4'') oder C(7'')); 125,25 (*dm*, C(7'') oder C(4'')); 126,80 (*dm*, C(5''), C(6'')); 129,66 (*s*, C(2'')); 130,01 (*dd*, C(8'') oder C(9'')); 131,69 (*dd*, C(9'') oder C(8'')); 137,00 (*d*, C(3'')); 138,08 (*s*, C(3a), C(7a)); 140,87 (*s*, C(2'')); 192,66 (*s*, C(5'')). MS (100 eV, 190°): 404 (50, M⁺), 236 (16), 215 (42), 168 (100), 156 (14), 140 (34), 139 (72), 128 (12), 63 (19). Anal. ber. für C₁₈H₁₂OS₂ (602,21): C 53,75, H 3,00; gef.: C 53,78, H 2,93.

Die ersten Fraktionen der FC werden eingedampft, der Rückstand erneut chromatographiert (Kieselgel, \emptyset 17,8 \times 3,2 cm, Petrolether (40–60°)/CH₂Cl₂ 1:1): 0,254 g (79,4%) **3**.

2-(3-Oxobicyclo[4.4.1]undeca-4,6,8,10-tetraen-2-yliden)-1,3-benzodithiol (**15**). Zu einer Lsg. von 0,889 g (3,70 mmol) 1,3-Benzodithiolium-tetrafluorborat (**10**) in 5 ml H₂O-freiem MeCN unter Ar werden 5 ml H₂O-freier AcOH zugefügt. Nach Abkühlen auf 0° gibt man eine Lsg. von 0,361 g (1,68 mmol) 3-(tert-Butoxy)-1,6-methano[10]annulen (**14**) und 0,15 ml Pyridin in 2 ml H₂O-freiem MeCN zu. Nach Entfernen des Kühlbades (\rightarrow sofort fast schwarze Farbe) rührt man noch 24 h und versetzt bei 0° mit 25 ml CH₂Cl₂ und 7 ml Et₃N (\rightarrow rot-orange Farbe). Die Lsg. wird mit H₂O gewaschen (3 \times 30 ml), getrocknet (Na₂SO₄), eingedampft (zuletzt i.HV.) und der Rückstand mittels FC gereinigt (Kieselgel, \emptyset 19 \times 3,2 cm CH₂Cl₂): 0,478 g (92,2%) **15**. Schmp. 160–162° (AcOEt). UV/VIS (MeCN): 231 (4,54), 289 (4,10), 334 (3,75), 442 (4,04, sh) 446 (4,19). UV/VIS (MeCN/CF₃COOH 3:2): 460 (4,12, sh), 504 (4,22). IR (KBr): 3070, 3040, 1590, 1575, 1560, 1540, 1455, 1435, 1425, 1385, 1350, 1320, 1285, 1255, 1240, 1165, 1105, 1010, 965, 940, 920, 895, 860, 850, 840, 830, 810, 760, 740, 710, 680, 660, 610, 600, 585, 555, 520, 500, 470, 420. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): 0,85 (dd, *J* = 10,1, ⁴*J* \approx 1, H_{anti}-C(11')); 2,95 (dt, *J* = 10,1, ⁴*J* = 1,0, H_{syn}-C(11')); 6,15 (d, *J* = 11,5, H-C(4')); 6,55 (br. d, *J* = 6,0, H-C(7')); 7,36 (m, H-C(5'), H-C(8'), H-C(9'), H-C(10')), 4 arom. H). ¹H-NMR (250 MHz, CF₃COOD): 0,60 (d, *J* = 10,5, H_{anti}-C(11')); 1,73 (d, *J* = 10,5, H_{syn}-C(11')); 6,81 (d, *J* = 10,2, H-C(4')); 7,78 (m, H-C(7'), H-C(8'), H-C(9'), H-C(10')), 4 arom. H). ¹³C-NMR (62,9 MHz, CDCl₃): 40,70 (s, C(11')); 117,08 (s, C(6')); 121,16 (s, C(1')); 121,34 (dm, C(7') oder C(10')); 121,43 (dm, C(4) oder C(7)); 121,73 (dm, C(7) oder C(4)); 122,76 (dm, C(10') oder C(7)); 125,10 (d, C(4')); 126,43 (dm, C(5) oder C(6)); 126,51 (dm, C(6) oder C(5)); 129,31 (dd, C(8') oder C(9')); 130,58 (dd, C(9') oder C(8')); 133,32 (s, C(2')); 138,04 (d, C(5')); 139,58 (s, C(3a), C(7a)); 158,69 (s, C(2)); 183,45 (s, C(3')). MS (100 eV, 150°): 308 (100, M⁺), 280 (36), 279 (57), 168 (33), 140 (22), 139 (16), 128 (64). Anal. ber. für C₁₈H₁₂OS₂ (308,41): C 70,10, H 3,92, S 20,79; gef.: C 70,28, H 3,74, S 20,95.

2-[5-(1,3-Benzodiselenol-2-yliden)bicyclo[4.4.1]undeca-3,6,8,10-tetraen-2-yliden]-1,3-benzodithiol (**16**). Zu einer Lsg. von 0,443 g (1,15 mmol) **8** in 20 ml H₂O- und O₂-freiem THF unter Ar bei –73° werden 1,3 ml (1,23 mmol) 0,95M LDA in THF/Hexan zugefügt (\rightarrow blassgelbe Farbe). Nach 40 min Rühren bei –70° versetzt man die Lsg. bei –70° mit 0,351 g (1,14 mmol) **12** in 10 ml H₂O- und O₂-freiem CH₂Cl₂ (\rightarrow sofort orange-rote Suspension). Während 3 h lässt man die Temp. auf 5° steigen, versetzt mit 10 ml H₂O und extrahiert mit CH₂Cl₂ (3 \times 100 ml; H₂O und CH₂Cl₂ vorgängig mit Ar gesättigt). Die orange-rote Lsg. wird schnell getrocknet (Na₂SO₄) und bei 40° eingedampft. Der Rückstand wird mittels FC gereinigt (Aluminiumoxid neutral, Akt. V, \emptyset 6 \times 3 cm, Luftaustauschluss, O₂- und säurefreies CH₂Cl₂): 0,608 g (100%) **16**, rotes, kristallines Pulver. Schmp. (zugeschmolzene Kapillare) 275–276° (Zers.). UV/VIS (CH₂Cl₂): 242 (4,58), 317 (3,92), 338 (3,97), 451 (4,58). IR (KBr): 3060, 1580, 1570, 1565, 1510, 1450, 1445, 1430, 1330, 1310, 1295, 1260, 1250, 1180, 1125, 1030, 860, 820, 805, 740, 680, 650, 620, 570, 470, 415. ¹H-NMR (250 MHz, CD₂Cl₂): 1,05 (d, *J* = 10,0, H_{anti}-C(11')); 3,05 (dt, *J* = 10,5, ⁴*J* \approx 1,0, H_{syn}-C(11')); 5,78 (d, *J* = 11,5, H-C(4')); 5,99 (d, *J* = 11,5, H-C(3')); 7,02 (m, H-C(7'), H-C(8'), H-C(9'), H-C(10')), 8 arom. H). Kein ¹³C-NMR wegen sehr schlechter Löslichkeit. MS (100 eV, 220°): 540 (11, M⁺), 538 (12), 305 (13), 304 (28), 303 (63), 302 (14), 301 (11), 292 (20), 271 (32), 270 (14), 269 (16), 258 (15), 239 (27), 234 (12), 228 (14), 227 (12), 226 (20), 215 (11), 213 (11), 202 (14), 195 (22), 190 (12), 189 (17), 177 (22), 169 (10), 163 (18), 158 (11), 156 (23), 153 (37), 152 (100), 151 (50), 150 (28), 141 (12), 140 (11), 139 (24), 126 (17), 117 (14), 115 (23), 113 (16), 108 (32), 101 (16), 89 (13), 77 (48), 76 (16), 75 (19), 63 (14). HR-MS: 539,9021 (C₂₅H₁₆S₂Se₂, ber. 539,9024).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] S. Hünig, G. Kiesslich, H. Quast, D. Scheutzwow, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 310.
- [2] A. Weissberger, B. W. Rossiter, in 'Physical Methods of Chemistry', 'Electrochemical Methods', Wiley, New York, 1971, Part IIA.
- [3] M. P. Cava, A. F. Garito, M. Sato, M. V. Lakshmikantham, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2084.
- [4] Y. Keno, A. Nakayama, M. Okawara, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 74.
- [5] S. Hünig, K. Deuchert, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 927; *ibid. Int. Ed.* **1978**, *17*, 875.
- [6] S. Hünig, H. Berneth, *Fortschr. Chem. Forsch.* **1980**, *92*, 1.
- [7] E. Weitz, K. Fischer, *Angew. Chem.* **1925**, *38*, 1110.
- [8] E. Weitz, K. Fischer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1926**, *59*, 432.
- [9] R. Neidlein, H. Zeiner, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 199; *ibid. Int. Ed.* **1980**, *19*, 204.
- [10] R. Neidlein, H. Zeiner, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1409.
- [11] R. Neidlein, H. Zeiner, *Helv. Chim. Acta* **1982**, *65*, 1285.

- [12] R. Neidlein, H. Zeiner, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 1117; *ibid. Int. Ed.* **1981**, *20*, 1032.
- [13] H. Zeiner, Dissertation, Univ. Heidelberg, 1981.
- [14] a) H. J. S. Winkler, G. Wittig, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 1733; b) G. Wittig, F. Bickelhaupt, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 883.
- [15] K. Lerstrup, M. Lee, F. M. Wiygul, T. J. Kistenmacher, D. O. Cowan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 294.
- [16] H. Gross, U. Karsch, *J. Prakt. Chem.* **1965**, *29*, 315.
- [17] a) J. Nakayama, K. Fujiwara, M. Hoshino, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, *49*, 3567; b) I. Degani, R. Fochi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1976**, 1886; c) S. Ncube, A. Pelter, K. Smith, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 255; d) K. Akiba, K. Ishikawa, N. Inamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, *51*, 2674.
- [18] I. Degani, R. Fochi, *Synthesis* **1976**, 471.
- [19] W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923.
- [20] H. J. Reich, J. M. Renge, I. L. Reich, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5434.