

Benzoanellierte Centropolyquinane. 3¹⁾

Synthese mehrfach substituierter Triptindane (9*H*,10*H*-4*b*,9*a*-([1,2]Benzenomethano)indeno[1,2-*a*]indene) mit drei Substituenten in ihrer Molekülhohlung

Dietmar Kuck*, Bernd Paisdor und Hans-Friedrich Grützmacher

Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld,
Universitätsstraße 25, D-4800 Bielefeld 1

Eingegangen am 3. November 1986

Die Synthese der Triptindane **13a–e** mit Methoxy- und/oder Methylsubstituenten in den Positionen 2,4,5,7,13 und 15 gelingt durch sauer katalysierte Cyclodehydratisierung entsprechend substituierter 2,2-Dibenzyl-1-indanone **12a–e** mit Amberlyst[®] 15 beziehungsweise Polyphosphorsure. Die vollständige Demethylierung von **13a** führt zur Hexahydroxyverbindung **14**, die durch selektive Desoxygenierung in das 4,5,15-Trihydroxytriptindan (**17**) (4, R = OH) umgewandelt werden kann. **17** besitzt drei Hydroxysubstituenten, die in die Molekulhohlung gerichtet sind.

Die Chemie der Polyquinane hat in den vergangenen Jahren zunehmendes Interesse gefunden²⁾. Dabei wurde die größte Aufmerksamkeit den linear und sphärisch anellierten Funfringsystemen gewidmet, vor allem bei der Synthese cyclopentanoider Naturstoffe³⁾ und des Pentagon-Dodecahedrans⁴⁾.

Eine etwas weniger beachtete Unterklasse stellen die Centropolyquinane dar. Sie zeichnen sich durch ein allen Ringen gemeinsames, zentrales C-Atom aus und lassen sich nach der Systematik von Gund und Gund⁵⁾ nach der Zahl der Ringe und der Art ihrer Verknüpfung ordnen. So können zum Beispiel die tricyclischen Centropolyquinane nach *monofuso-*, *difuso-* und *trifuso-*Verknüpfung unterschieden werden.

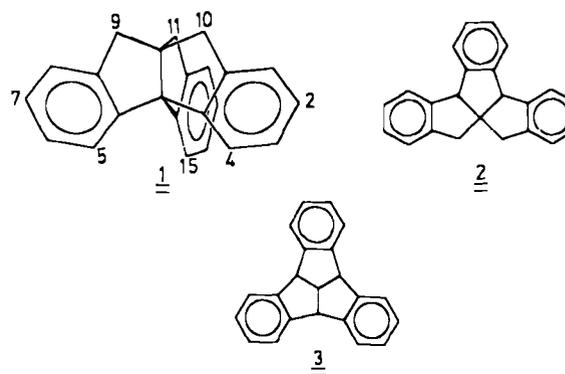
Wir haben uns in einer Reihe von Untersuchungen für die Synthese und Eigenschaften benzoanellierter Centropolyquinane („Centropolyindane“) interessiert. So sind inzwischen neben den schon länger bekannten benzoanellierten Diquinanen⁶⁾ Centrotriquinane vom Typ **1**⁷⁾, **2**^{8,9)} und **3**⁹⁾ sowie ein entsprechendes Centrotetraquinan („Fensterindan“) ¹⁾ zugänglich. Aus dieser Reihe hebt sich 9*H*,10*H*-4*b*,9*a*-([1,2]Benzenomethano)indeno[1,2-*a*]inden (**1**) als Monofusocentrotriquinan durch seine Zugehörigkeit zur Verbindungsklasse der Propellane¹⁰⁾ ab.

Dieser Kohlenwasserstoff **1**, Triptindan, wurde erstmals von Thompson⁷⁾ durch zweifache, säurekatalysierte Cyclisierung von Derivaten des 2,2-Dibenzyl-1-indanons synthetisiert, um nach homokonjugativen Wechselwirkungen zwischen den π -Orbitalen der Benzolringe zu suchen. Die Synthese von **1** ohne aktivierenden *m*-Methoxy-Substituenten

Benzoannelated Centropolyquinanes, 3¹⁾. – Synthesis of Multiply Substituted Triptindans (9*H*,10*H*-4*b*,9*a*-([1,2]Benzenomethano)indeno[1,2-*a*]indenes) with Substituents in their Molecular Cavity

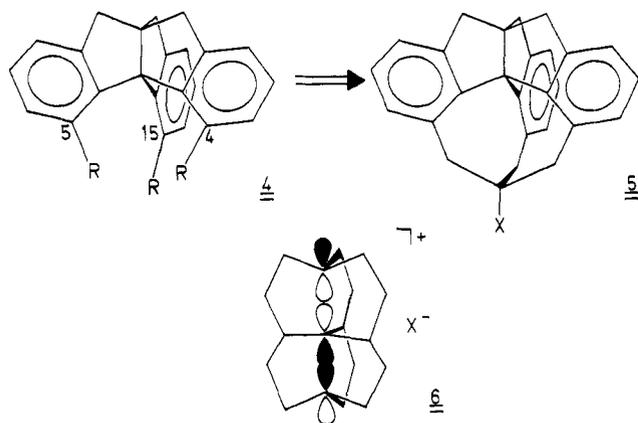
The synthesis of triptindans **13a–e** substituted by methoxy and/or methyl groups in positions 2,4,5,7,13, and 15 has been achieved by acid-catalysed cyclodehydration of the corresponding 2,2-dibenzyl-1-indanones **12a–e** using Amberlyst[®] 15 and polyphosphoric acid, respectively. Total demethylation of **13a** followed by selective deoxygenation of the resulting hexahydroxy compound **14** affords the 4,5,15-trihydroxytriptindan (**17**) (4, R = OH) bearing the three substituents in its molecular cavity.

in einer der beiden Benzylgruppen gelang bisher nicht⁷⁾. Uns interessierte, ob mit der von Thompson vorgeschlagenen Methode auch weniger stark aktivierte und sterisch anspruchsvollere Dibenzylindanone cyclisiert werden können. In dieser Arbeit berichten wir über die Synthese entsprechend substituierter Derivate von **1**.



Der Einbau von Substituenten in die Höhlung des Molekulgerustes von **1** (siehe **4** in Schema 1) ist auch für weitere Untersuchungen von Interesse. Es sind erhebliche Wechselwirkungen zwischen den Substituenten in diesen Positionen zu erwarten, was zu einer Verzerrung der Molekülgeometrie und zu besonderer Reaktivität in der Molekulhohlung führen sollte. Außerdem stellt **4** eine mögliche Vorstufe zu überbrückten Propellanen vom Typ **5** und zu neuartigen, nicht-klassischen Carbokationen vom Typ **6**¹¹⁾ dar. Gleichzeitig wäre **5** ein neuer Vertreter der äußerst seltenen Gruppe der im Sinne der Graphentheorie nicht-planaren Molekule^{12,13)}.

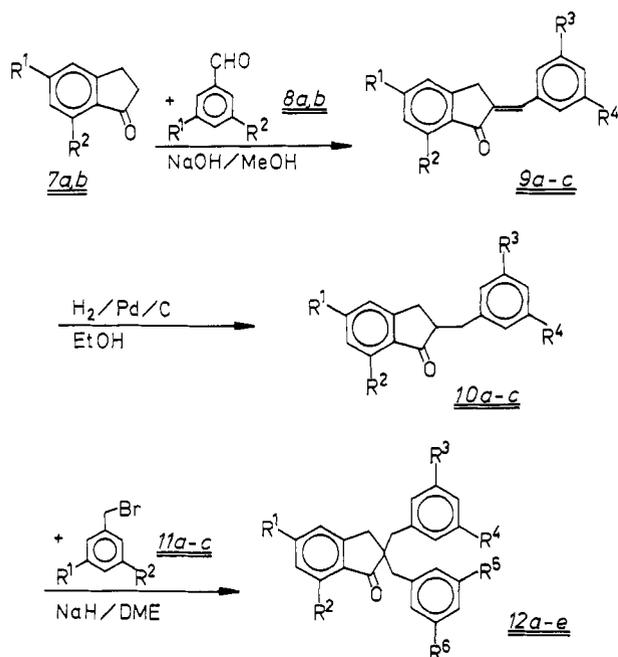
Schema 1



Darstellung der substituierten 9*H*,10*H*-4*b*,9*a*-([1,2]Benzenomethano)indeno[1,2-*a*]indene

Ebenso wie die von Thompson durchgeführte Synthese von **1** schließt der von uns beschriebene Reaktionsweg zur Darstellung von 4,5,15- („endo“)-trisubstituierten Triptindanen eine doppelte säurekatalysierte Cyclisierung der Dibenzylindanone **12a–e** ein. Wir verwendeten 3,5-disubsti-

Schema 2



	R ¹	R ²	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
7a, 8a, 11a	OMe	OMe	9a, 10a	OMe	OMe	OMe
7b, 8b, 11b	Me	Me	9b, 10b	OMe	OMe	Me
11c	OMe	Me	9c, 10c	Me	Me	Me
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
12a	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe
b	OMe	OMe	OMe	OMe	Me	Me
c	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	Me
d	OMe	OMe	Me	Me	Me	Me
e	Me	Me	Me	Me	Me	Me

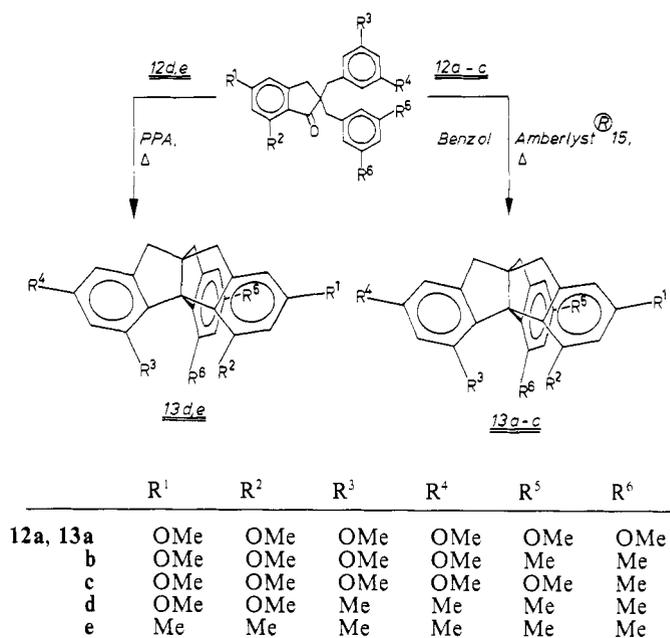
tuerte Benzylgruppen, um das Entstehen von Stellungsisomeren zu vermeiden. Die Darstellung dieser Vorstufen ist in Schema 2 formuliert.

Im Prinzip sind die Indanone **12a, 12d** und **12e** aus **7a** bzw. **7b** in einem Schritt zugänglich; allerdings erhält man dabei viel *C,O*-Dibenzilylierungsprodukt¹⁴⁾.

In Anlehnung an die Triptindan-Synthese⁷⁾ wurde deshalb der Umweg über die Benzylidenindanone **9a–c** eingeschlagen, die in hohen Ausbeuten über eine Aldolkondensation zugänglich sind. Die Benzaldehyde **8a** und **8b** sowie die Benzylhalogenide **11a** und **11b** wurden nach Literaturvorschriften¹⁵⁾ dargestellt. Lediglich 3-Methoxy-5-methylbenzylbromid (**11c**) ist nicht in der Literatur beschrieben. Seine Darstellung gelingt analog zur Synthese von 3,5-Dimethylbenzylbromid (**11b**) durch Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid mit 51% Ausbeute.

Schema 3 zeigt die Cyclisierungsreaktionen, die zur Bildung der Propellane **13a–e** führen.

Schema 3



Eine besonders bequeme Variante zur Cyclodehydratisierung stellt die von Harms und Eisenbraun¹⁶⁾ beschriebene Verwendung des sauren Ionenaustauschers Amberlyst[®] 15 (A 15) in Benzol oder anderen unpolaren Lösungsmitteln dar. Die Versuche zur Cyclisierung der stark aktivierten Dibenzylindanone **12a, b** und **c** mit diesem Ionenaustauscher lieferten die Tribenzo[3.3.3]propellane **13a–c** nach 10- bis 20stündigem Rühren in siedendem Benzol in Ausbeuten um 90%.

Bei der Umsetzung von **12c** ist es interessant, daß nur **13c** isoliert werden konnte, nicht aber die isomere Verbindung mit R¹ = Me und R² = OMe. Es tritt also die sterisch anspruchsvollere Methyl-Gruppe in die Molekülhohlraum ein. Die Anwendung dieser überraschend selektiven Cyclisierung zur Synthese speziell substituierter Triptindane wird zur Zeit untersucht.

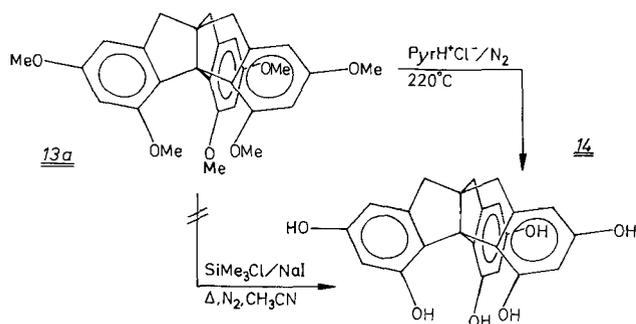
Im Falle der nur schwach aktivierten Methylderivate **12d** und **e** konnten bei der Umsetzung in siedendem Benzol oder Toluol auch nach mehrtägigem Erhitzen lediglich die Edukte zurückgewonnen werden. Die Cyclisierung von **12d** in Polyphosphorsäure gelingt bei einer Temperatur von 110°C innerhalb von fünf Stunden mit ca. 85% Ausbeute. Dagegen kommt es beim Hexamethyl-Derivat **12e** unter gleichen Bedingungen auch nach zehn Stunden zu keiner Reaktion. Erst durch Erhöhung der Temperatur auf über 160°C erzielt man nach drei Tagen eine vollständige Umsetzung des Eduktes. Die Ausbeute an Hexamethyl-triptyndan **13e** beträgt jedoch nur 30%, da überwiegend Verharzung erfolgt.

Der Vergleich der Synthesebedingungen der Triptyndane **13d** und **13e** zeigt, daß auch die Löslichkeit der Edukte in Polyphosphorsäure die Reaktivität beeinflusst, wogegen der Vergleich von **13a–c** einerseits und **13d,e** andererseits die aktivierende Wirkung der *m*-Methoxy-Substituenten belegt. Wie von Thompson vermutet⁷⁾, können also beide Parameter für die Cyclisierung bedeutsam sein. Die Wahl der Reaktionsbedingungen für die Cyclodehydratisierung gestattet damit auch die Synthese von Triptyndanen mit nur wenig aktivierenden Substituenten. Hervorzuheben ist jedoch auch der Befund, daß auf diese Weise drei Substituenten in die Molekülhöhle dieser Tribenzo[3.3.3]propellane eingebaut werden können¹⁷⁾.

Reaktionen an 2,4,5,7,13,15-Hexamethoxy-9*H*,10*H*-4*b*,9*a*-([1,2]benzenomethano)indeno[1,2-*a*]inden (**13a**)

Beim sechsfachen Methylether **13a** lassen sich sowohl die vollständige Etherspaltung der Methoxy-Gruppen als auch die selektive Entfernung der „*exo*“-ständigen Ethergruppen in 2-, 7- und 13-Stellung durchführen. Eine der wirksamsten Methoden zur Entmethylierung von Methylphenylethern ist die Schmelze in überschüssigem Pyridinhydrochlorid¹⁸⁾. Bei **13a** gelingt zwar eine vollständige Umsetzung, jedoch läßt sich die entstehende Hexahydroxyverbindung **14** nur mit 55% Ausbeute erhalten. **14** ist besonders in Lösung oxidationsempfindlich und kristallisiert erst nach mehrmaliger Reinigung durch schnelle Mitteldruckchromatographie (MPLC).

Schema 4

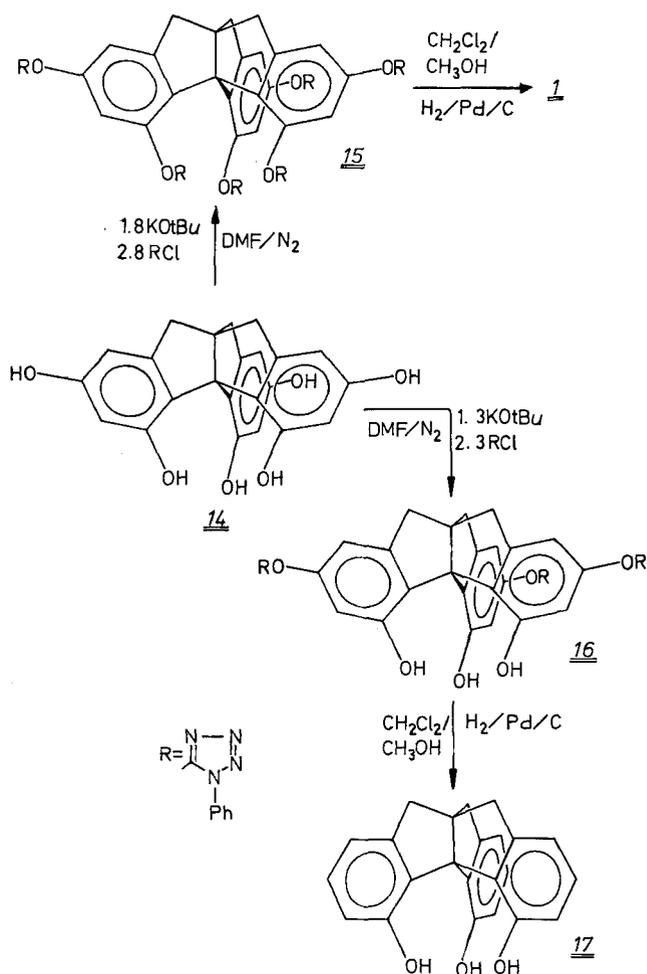


Für die selektive Entfernung der *exo*-ständigen Ethergruppen ist eine mildere Methode nötig. Die Umsetzung von

13a mit drei Äquivalenten Chlortrimethylsilan/Natriumiodid¹⁹⁾ verläuft jedoch ebenfalls unspezifisch; man findet alle (partiellen) Demethylierungsprodukte in statistischem Verhältnis. Bemerkenswerterweise kann **14** auch bei Verwendung eines zehnfachen Überschusses des Reagens nicht auf diese Weise dargestellt werden, sondern wiederum nur ein Gemisch verschieden stark demethylierter Verbindungen.

Eine selektive Umsetzung der Substituenten in den *exo*-Positionen wurde daher am Hexahydroxytriptyndan **14** versucht. **14** läßt sich bei Verwendung eines Überschusses von 5-Chlor-1-phenyltetrazol²⁰⁾ vollständig in den entsprechenden Hexakis-tetrazolyloether **15** überführen; jedoch erhält man bei Einsatz von drei Äquivalenten dieses Reagens eine selektive Umsetzung der *exo*-Hydroxygruppen zum Tris-tetrazolyloether **16** (Ausbeute nach Mitteldruckchromatographie 45%). Dies verdeutlicht die sterisch anspruchsvolle Situation der drei Hydroxy-Gruppen in der Höhle des Molekülgerüsts von **14**.

Schema 5



Die Tetrazolyloether **15** und **16** lassen sich in Analogie zur Desoxygenierung von C₃-Cyclotriquiacylen²⁰⁾ zu Triptyndan (**1**) (40% bzgl. **14**) beziehungsweise zu 4,5,15-Trihydroxytriptyndan (**17**) (ca. 20% Rohausbeute in bezug auf **14**) hydrogenolysieren. Eine weitgehende Reinigung des Triphe-

nols **17** gelingt durch Mitteldruckchromatographie und anschließende Kristallisation. **17** ist das erste Triptindan mit ausschließlich *endo*-ständigen Substituenten, deren gegenseitige Nähe zu besonderer Reaktivität Anlaß geben sollte. Dies und die sterischen Effekte der *endo*-Substitution in den Triptindanen **13a–e** sind Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Wir danken Herrn cand. chem. D. Guse für experimentelle Mitarbeit und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer 377. – UV-Spektren: Beckman Spectro-Photometer Model 25. – Massenspektren (70 eV): Finnigan MAT 311 A. – ¹H-NMR-Spektren: Bruker WP 80 und AM 300, Varian EM 360; CDCl₃/TMS_{int}, sofern nicht anders angegeben. – ¹³C-NMR-Spektren: Bruker AM 300; J-moduliertes Spinecho-Experiment; CDCl₃/TMS_{int}, sofern nicht anders angegeben. – Schmelzpunkte (nicht korrigiert): Büchi 512. – Elementaranalysen: Zentrale Analytik der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld, Perkin-Elmer 240. – MPLC: LiChroprep[®] Si 60, 40–63 µm (Merck) mit CiG Prominent, Duramat 80. – Flash-Chromatographie: Kieselgel 60, ≤ 63 µm (Merck). – Dünnschichtchromatographie: Kieselgel 60 auf Al-Folie (Merck 60 F 254).

2,3-Dihydro-5,7-dimethoxy-1H-inden-1-on (**7a**) wurde nach Staunton et al.²¹ dargestellt. Analog läßt sich 2,3-Dihydro-5,7-dimethyl-1H-inden-1-on (**7b**) darstellen, das bereits auf anderem Wege synthetisiert wurde²². 3,5-Dimethoxybenzaldehyd (**8a**) wurde durch LiAlH₄-Reduktion von 3,5-Dimethoxybenzoesäure und anschließende Oxidation des 3,5-Dimethoxybenzylalkohols mit aktiviertem Mangandioxid erhalten. 3,5-Dimethylbenzaldehyd (**8b**) wurde durch Sommelet-Reaktion aus 3,5-Dimethylbenzylbromid (**11b**)^{15c} erhalten.

Darstellung der Benzylidendihydroindenone 9a–c: 40.0 mmol des Dihydroindenonderivates **7a** oder **7b** und 41.0 mmol des 3,5-disubstituierten Benzaldehyds **8a, b** werden in 30.0 ml Ethanol gelöst. Dazu gibt man bei 0 °C 20.0 ml 20proz. methanolische Natronlauge. Man läßt langsam auf Raumtemp. erwärmen, rührt über Nacht weiter und kühlt nach Abschluß der Reaktion und Zugabe von 2 ml Wasser zur Vervollständigung des mikrokristallinen Niederschlages auf –10 °C ab. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit kaltem Wasser neutral gewaschen. Die so erhaltenen rohen Benzylidenindanone sind gemäß DC und ¹H-NMR-Spektren rein genug für die weitere Umsetzung, können aber auch aus CHCl₃ oder CHCl₃/Methanol-Mischungen umkristallisiert werden.

2-(3,5-Dimethoxybenzyliden)-2,3-dihydro-5,7-dimethoxy-1H-inden-1-on (**9a**): Aus 7.68 g (40.0 mmol) **7a** und 6.81 g (41.0 mmol) **8a** werden 12.8 g (94%) **9a** erhalten; gelbliches, feinkristallines Pulver, Schmp. 194 °C (aus CHCl₃), R_f 0.74 (Essigester). – IR (KBr): 1695 cm⁻¹ (C=O), 1610, 1590 (C=C). – ¹H-NMR (60 MHz): δ = 7.37 (t, J = 6.0 Hz; 1H, α-H), 6.75–6.60 (m; 2H, Aromaten-H), 6.34–6.16 (m; 3H, Aromaten-H), 3.90 (m; 5H, 3-H, 7-OCH₃), 3.84 (s; 3H, 5-OCH₃), 3.79 (s; 6H, 3',5'-OCH₃). – MS: m/z (%) = 340 (100, M⁺), 341 (69), 339 (14), 309 (11), 192 (14), 191 (23), 152 (35), 151 (26), 91 (15), 77 (14).

C₂₀H₂₀O₅ (340.4) Ber. C 70.58 H 5.92 Gef. C 70.28 H 6.11

2-(3,5-Dimethylbenzyliden)-2,3-dihydro-5,7-dimethoxy-1H-inden-1-on (**9b**): Aus 7.68 g (40.0 mmol) **7a** und 5.50 g (41.0 mmol) **8b**

werden 11.1 g (90%) **9b** erhalten; feinkristallines, blaßgelbes Pulver. Schmp. 171 °C (aus CHCl₃), R_f 0.30 (Petrolether/Essigester 1:1). – IR (KBr): 3020 cm⁻¹ (CH), 1705 (C=O), 1615, 1595 (C=C). – ¹H-NMR (60 MHz): δ = 7.74 (t, J = 6.0 Hz; 1H, α-H), 7.18 (m; 2H, Aromaten-H), 6.95 (m; 1H, Aromaten-H), 6.54 (m; 1H, Aromaten-H), 6.31 (m; 1H, Aromaten-H), 3.90 (s; 5H, 3-H, 7-OCH₃), 3.85 (s; 3H, 5-OCH₃), 2.33 (s; 6H, 3',5'-CH₃). – MS: m/z (%) = 308 (100, M⁺), 309 (62), 307 (62), 293 (95), 277 (11), 183 (43), 146.5 (16).

C₂₀H₂₀O₃ (308.4) Ber. C 77.90 H 6.54 Gef. C 77.65 H 6.83

2-(3,5-Dimethylbenzyliden)-2,3-dihydro-5,7-dimethyl-1H-inden-1-on (**9c**): Aus 6.41 g (40.0 mmol) **7b** und 5.50 g (41.0 mmol) **8b** werden 9.61 g (87%) **9c** erhalten; feinkristallines, gelbliches Pulver, Schmp. 154 °C (aus Methanol/CHCl₃), R_f 0.85 (Petrolether/Essigester 2:1). – IR (KBr): 2940 cm⁻¹ (CH), 1695 (C=O), 1615, 1600 (C=C). – ¹H-NMR (60 MHz): δ = 7.48 (t, J = 6.0 Hz; 1H, α-H), 7.30–6.80 (m; 5H, Aromaten-H), 3.88 (s; 2H, 3-H), 2.67 (s; 3H, 7-CH₃), 2.35 (s; 9H, 5,3',5'-CH₃). – MS: m/z (%) = 276 (57, M⁺), 277 (11), 275 (49), 261 (100), 233 (14).

C₂₀H₂₀O (276.4) Ber. C 86.92 H 7.29 Gef. C 86.52 H 7.49

3-Methoxy-5-methylbenzylbromid (**11c**): 13.6 g (100 mmol) 3,5-Dimethylanisol werden in 600 ml trockenem CCl₄ gelöst. Dazu gibt man 17.8 g (100 mmol) N-Bromsuccinimid (NBS) sowie 1.10 g (6.71 mmol) Azoisobutyronitril (AIBN) und erhitzt 2 h unter Rückfluß. Das Succinimid wird abfiltriert, die Lösung zur Trockene eingeeengt und das verbleibende Öl zweimal aus Methanol umkristallisiert. Man isoliert 10.8 g (51%) **11c**, farblose Nadeln, Schmp. 38 °C, R_f 0.76 (Petrolether/Essigester 4:1). – IR (Film): 3020 cm⁻¹, 2855 (CH), 1605 (C=C), 1225, 1180 (C–O), 705 (C–Br). – ¹H-NMR (60 MHz): δ = 6.90–6.50 (m; 3H, Aromaten-H), 4.39 (s; 2H, CH₂Br), 3.75 (s; 3H, OCH₃), 2.29 (s; 3H, CH₃). – MS: m/z (%) = 214/216 (addierte Intensitäten 16%, M⁺), 135 (100), 91 (16).

C₉H₁₁BrO (215.1) Ber. C 50.25 H 5.15 Gef. C 49.92 H 5.10

Darstellung der Benzylidendihydroindenone (10a–c): 40.0 mmol des Benzylidendihydroindenon-Derivates **9a, b** oder **c** werden in 700 ml Ethanol suspendiert und mit 1.50 g Pd/C (10proz.) bis zur Beendigung der Wasserstoffaufnahme hydriert, was je nach Verbindung zwischen 3 und 20 h dauert. Nach Abfiltrieren des Katalysators engt man die Lösung ein, bis man ein schwach gefärbtes Öl erhält.

2-(3,5-Dimethoxybenzyl)-2,3-dihydro-5,7-dimethoxy-1H-inden-1-on (**10a**): 13.6 g (40.0 mmol) **9a** werden 3 h hydriert. Nach Aufarbeitung 13.0 g farbloses Öl, das aus Petrolether/Dichlormethan (8:1) kristallisiert wird. Ausb. 11.8 g (86%), farblose Kristalle, Schmp. 115 °C, R_f 0.56 (Essigester/Petrolether 3:1). – IR (KBr): 3020 cm⁻¹, 2855 (CH), 1705 (C=O), 1612 (C=C). – ¹H-NMR (60 MHz): δ = 6.40–6.16 (m; 5H, Aromaten-H), 3.87 (s; 3H, 7-OCH₃), 3.81 (s; 3H, 5-OCH₃), 3.74 (s; 6H, 3',5'-OCH₃), 3.50–2.50 (m; 5H, 3-, 2-, α-H). – MS: m/z (%) = 342 (18, M⁺), 191 (100), 152 (22).

C₂₀H₂₂O₅ (342.4) Ber. C 70.16 H 6.48 Gef. C 69.86 H 6.51

2-(3,5-Dimethylbenzyl)-2,3-dihydro-5,7-dimethoxy-1H-inden-1-on (**10b**): Aus 12.3 g (40.0 mmol) **9b** erhält man nach 20 h Hydrierung 12.2 g **10b** als farbloses Öl. Nach Kristallisieren aus Petrolether 10.5 g (85%), farblose Kristalle, Schmp. 58 °C, R_f 0.54 (Petrolether/Essigester 1:1). – IR (KBr): 3030 cm⁻¹, 2870 (CH), 1710, 1705 (C=O), 1615, 1595 (C=C). – ¹H-NMR (60 MHz): δ = 6.81 (s; 3H, Aromaten-H), 6.40–6.15 (m; 2H, Aromaten-H), 3.86 (s; 3H, 7-OCH₃), 3.81 (s; 3H, 5-OCH₃), 3.40–2.50 (m; 5H, 3-, 2-, α-H), 2.26 (s; 6H, 3',5'-CH₃). – MS: m/z (%) = 310 (33%, M⁺), 191 (100), 119 (14).

C₂₀H₂₂O₃ (310.4) Ber. C 77.39 H 7.14 Gef. C 77.49 H 7.39

2-(3,5-Dimethylbenzyl)-2,3-dihydro-5,7-dimethyl-1H-inden-1-on (**10c**): Aus 11.1 g (40.0 mmol) **9c** erhält man nach 3 h Hydrierung

11.0 g (99%) **10c**. Farblose Kristalle, Schmp. 64°C (aus Petrolether), R_f 0.75 (Petrolether/Essigester 2:1). – IR (KBr): 3030 cm^{-1} , 2870 (CH), 1712, 1700 (C=O), 1610 (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz): δ = 7.00–6.40 (m; 5H, Aromaten-H), 3.50–2.40 (m; 5H, 3-, 2-, α -H), 2.59 (s; 3H, 7- CH_3), 2.34 (s; 3H, 5- CH_3), 2.26 (s; 6H, 3',5'- CH_3). – MS: m/z (%) = 278 (35, M^+), 160 (14), 159 (100), 120 (23), 91 (11).

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}$ (278.4) Ber. C 86.29 H 7.97 Gef. C 86.21 H 8.30

Darstellung der Dibenzylidihydroindenone 12a–e: Jeweils 10.0 mmol des Benzylidihydroindenon-Derivates **10a**, **b** oder **c** werden unter Stickstoff in 20.0 ml frisch getrocknetem Dimethoxyethan (DME) gelöst. Dazu gibt man 510 mg (21.3 mmol) Natriumhydrid, läßt zunächst 1 h bei Raumtemp. rühren und erhitzt dann die Suspension 3 h unter Rückfluß. Anschließend tropft man eine Lösung von 10.4 mmol des jeweiligen Benzylbromids in 40.0 ml trockenem DME zur siedenden Reaktionsmischung und erhitzt 3 weitere Stunden. Danach läßt man die Suspension abkühlen, entfernt das Lösungsmittel, nimmt den öligen Rückstand vorsichtig in feuchtem Diethylether auf und fügt Wasser hinzu. Die organische Phase wird abgetrennt, nacheinander mit Wasser, Ammoniumchloridlösung und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und zur Trockene eingeeengt. Überschüssige Benzylbromide werden mit Hilfe der Flash-Chromatographie abgetrennt. Abschließend wird aus Petrolether/Essigester-Mischungen umkristallisiert.

2,2-Bis(3,5-dimethoxybenzyl)-2,3-dihydro-5,7-dimethoxy-1H-inden-1-on (12a): Aus 3.42 g (10.0 mmol) **10a** und 2.40 g (10.4 mmol) **11a** erhält man 4.18 g (85%) **12a**. Zur Flash-Chromatographie wird Essigester/ CCl_4 als Laufmittel verwendet. Farblose Kristalle aus Petrolether/Essigester (1:1), Schmp. 76°C, R_f 0.40 (Petrolether/Essigester 4:1). – IR (KBr): 3025 cm^{-1} , 2860 (CH), 1750, 1705 (C=O), 1610 (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz): δ = 6.28–6.04 (m; 8H, Aromaten-H), 3.82 (s; 3H, 7- OCH_3), 3.71 (s; 3H, 5- OCH_3), 3.66 (s; 12H, 3',5',3'',5''- OCH_3), AB (δ_A = 3.11, δ_B = 2.72, J = –13.2 Hz, 4H, α -H, α' -H), 2.89 (s; 2H, 3-H). – MS: m/z (%) = 492 (8, M^+), 342 (23), 341 (100), 203 (18), 152 (30), 151 (14).

$\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{O}_7$ (492.6) Ber. C 70.71 H 6.55 Gef. C 70.87 H 6.75

2-(3,5-Dimethoxybenzyl)-2-(3,5-dimethylbenzyl)-2,3-dihydro-5,7-dimethoxy-1H-inden-1-on (12b): Aus 3.42 g (10.0 mmol) **10a** und 2.07 g (10.4 mmol) **11b** erhält man 3.82 g (83%) **12b**. Zur Flash-Chromatographie verwendet man Petrolether/Essigester (1:1). Blaßgelbe Kristalle aus Petrolether/Essigester, Schmp. 125°C, R_f 0.75 (Petrolether/Essigester 1:1). – IR (KBr): 3015 cm^{-1} , 2860 (CH), 1705 (C=O), 1615, 1600 (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz): δ = 6.71 (s; 3H, Aromaten-H), 6.30–6.00 (m; 5H, Aromaten-H), 3.81 (s; 3H, 7- OCH_3), 3.70 (s; 3H, 5- OCH_3), 3.64 (s; 6H, 3',5'- OCH_3), 3.30–2.40 (m; 4H, α -H, α' -H), 2.87 (s; 2H, 3-H), 2.18 (s; 6H, 3'',5''- CH_3). – MS: m/z (%) = 460 (10, M^+), 342 (10), 341 (44), 310 (23), 309 (100), 203 (35), 152 (37), 151 (15), 119 (28), 91 (20).

$\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{O}_5$ (460.6) Ber. C 73.09 H 6.77 Gef. C 72.99 H 6.88

2-(3,5-Dimethoxybenzyl)-2,3-dihydro-5,7-dimethoxy-2-(3-methoxy-5-methylbenzyl)-1H-inden-1-on (12c): Durch Umsetzung von 3.42 g (10.0 mmol) **10a** mit 2.21 g (10.4 mmol) **11c** erhält man 4.52 g (95%) **12c**. Das Laufmittel für die Flash-Chromatographie ist Petrolether/Essigester (1:1). Aus Petrolether/Methanol fast farblose Kristalle, Schmp. 98°C, R_f 0.30 (Petrolether/Essigester 1:1). – IR (KBr): 3025 cm^{-1} , 2855 (CH), 1705 (C=O), 1610 (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz): δ = 6.46 (s; 3H, Aromaten-H), 6.30–6.00 (m; 5H, Aromaten-H), 3.85 (s; 3H, 7- OCH_3), 3.73 (s; 3H, 5- OCH_3), 3.67 (s; 9H, 3',5',3'',5''- OCH_3), 3.30–2.50 (m; 4H, α -H, α' -H), 2.88 (s; 2H, 3-H), 2.20 (s; 3H, 5''- CH_3). – MS: m/z (%) = 476 (20, M^+), 342 (13), 341 (57), 326 (23), 325 (100), 203 (21), 152 (25).

$\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{O}_6$ (476.6) Ber. C 73.09 H 6.77 Gef. C 72.90 H 6.88

2,2-Bis(3,5-dimethylbenzyl)-2,3-dihydro-5,7-dimethoxy-1H-inden-1-on (12d): Aus 3.10 g (10.0 mmol) **10b** und 2.07 g (10.4 mmol) **11b** erhält man 3.21 g (75%) **12d**. Als Laufmittel für die Flash-Chromatographie dient Petrolether/Essigester (4:1). Aus Petrolether farblose Kristalle, Schmp. 122°C, R_f 0.35 (Petrolether/Essigester 4:1). – IR (KBr): 3030 cm^{-1} , 2860 (CH), 1705 (C=O), 1615 (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz): δ = 6.70 (s; 6H, Aromaten-H), 6.11 (breites s; 2H, Aromaten-H), 3.83 (s; 3H, 7- OCH_3), 3.71 (s; 3H, 5- OCH_3), AB (δ_A = 3.01, δ_B = 2.69, J = –13.2 Hz; 4H, α -H, α' -H), 2.86 (s; 2H, 3-H), 2.17 (s; 12H, 3',5',3'',5''- CH_3). – MS: m/z (%) = 428 (4, M^+), 310 (22), 303 (100), 119 (26).

$\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{O}_3$ (428.6) Ber. C 81.27 H 7.53 Gef. C 80.98 H 7.44

2,2-Bis(3,5-dimethylbenzyl)-2,3-dihydro-5,7-dimethyl-1H-inden-1-on (12e): Durch Umsetzung von 2.78 g (10.0 mmol) **10c** mit 2.07 g (10.4 mmol) **11b** erhält man 3.37 g (85%) **12e**. Das Laufmittel für die Flash-Chromatographie ist Petrolether/Essigester (10:1). Aus Petrolether/Methanol (1:1) farblose Kristalle, Schmp. 115°C, R_f 0.70 (Petrolether/Essigester 10:1). – IR (KBr): 3030 cm^{-1} (CH), 1700 (C=O), 1615 (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz): δ = 6.65 (s; 8H, Aromaten-H), AB (δ_A = 3.00, δ_B = 2.68, J = –13.2 Hz; 4H, α -H, α' -H), 2.88 (s; 2H, 3-H), 2.20 (s; 3H, 7- CH_3), 2.15 (s; 15H, 5,3',3'',5',5''- CH_3). – MS: m/z (%) = 396 (7, M^+), 278 (23), 277 (100), 171 (24), 120 (13), 119 (43).

$\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{O}$ (396.6) Ber. C 87.83 H 8.13 Gef. C 87.61 H 8.35

Darstellung der Triptindane 13a–c: 5.00 mmol des Dibenzylidihydroindenon-Derivates **12a**, **b** oder **c** werden zusammen mit 1.50 g getrocknetem Amberlyst[®] 15¹⁶ in 75.0 ml trockenem Benzol gelöst. Zur Entfernung des Wassers dient ein mit Molekularsieb (4 Å) gefüllter Thiele-Pape-Aufsatz. Nach 10–20 h Erhitzen ist die Reaktion beendet. Nach Abfiltrieren des Ionenaustauschers wird zur Trockene eingeeengt. Das kristalline Rohprodukt wird über Flash-Chromatographie, MPLC und abschließendes Umkristallisieren gereinigt.

2,4,5,7,13,15-Hexamethoxy-9H,10H-4b,9a-([1,2]benzenomethanojindeno[1,2-a]inden (13a): Aus 2.46 g (5.00 mmol) **12a** erhält man nach 10 h Reaktion 2.12 g (89%) **13a**. Die Chromatographie und Kristallisation erfolgen in Petrolether/Essigester (2:1). Farblose Kristalle, Schmp. 236–237°C, R_f 0.60. – IR (KBr): 3020 cm^{-1} , 2860 (CH), 1610 (C=C), 835 (isol. H). – UV (*n*-Heptan): λ_{max} (lg ϵ) = 284 nm (3.64), 276 (3.60), 249 (4.23), 218 (4.46). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz): δ = AB (δ_A = 6.29, δ_B = 6.22, J = –2.1 Hz; 6H, 1-, 8-, 12-H und 3-, 6-, 14-H), 3.77 (s; 9H, 4,5,15- OCH_3), 3.77 (s; 9H, 2,7,13- OCH_3), 2.83 (m; 6H, 9-, 10-, 11-H). – $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 40.85 (C-9,10,11), 55.21 (2,7,13- OCH_3), 55.28 (4,5,15- OCH_3), 68.05 (C-9a), 71.56 (C-4b), 97.25 (C-1,8,12), 100.80 (C-3,6,12), 124.96 (C-4a,4c,15a), 145.61 (C-8a,10a,11a), 158.61 (C-4,5,15), 164.12 (C-2,7,13). – MS: m/z (%) = 474 (100, M^+), 475 (31), 324 (19), 325 (83), 327 (17).

$\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{O}_6$ (474.6) Ber. C 73.40 H 6.37 Gef. C 73.48 H 6.61

2,4,5,7-Tetramethoxy-13,15-dimethyl-9H,10H-4b,9a-([1,2]benzenomethanojindeno[1,2-a]inden (13b): Aus 2.30 g (5.00 mmol) **12b** nach 12 h Reaktion, Ausb. 1.86 g (84%) **13b**. Chromatographie in Petrolether/Essigester (2:1). Farblose Kristalle aus Methanol/Pentan, Schmp. 207–207.5°C, R_f 0.93 (Essigester/ CCl_4 1:1). – IR (KBr): 3010 cm^{-1} , 2860 (CH), 1610, 1600 (C=C). – UV (*n*-Heptan): λ_{max} (lg ϵ) = 283 nm (3.58), 279 (3.57), 276 (3.44), 237 (4.27), 221 (4.44). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz): δ = 6.78 (s; 1H, 14-H), 6.74 (s; 1H, 12-H), 6.29–6.24 (m; 2H, 1-, 8-H), 6.23 (m; 2H, 3-, 6-H), 3.75 (s; 3H, 4-[5-] JOCH_3), 3.73 (s; 6H, 2-,7- OCH_3), 3.67 (s; 3H, 5-[4-] OCH_3), 2.88–2.69 (m; 6H, 9-, 10-, 11-H), 2.37 (s; 3H, 15- CH_3), 2.22 (s; 3H, 13- CH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 160.27, 160.08, 158.44, 157.79, 146.22, 146.02, 144.10, 139.94, 137.67, 135.86 (quart. C), 130.16 (tert.

C), 124.87, 124.33 (quart. C), 122.89 (tert. C), 101.57, 100.96, 97.15 (prim. C), 73.14, 68.98 (quart. C), 55.24, 54.83 (tert. C), 40.63, 40.39, 39.89 (sek. C), 20.98, 18.73 (prim. C). – MS: m/z (%) = 442 (40, M^{+}), 443 (13), 323 (17), 292 (22), 291 (100).

$C_{29}H_{30}O_4$ (442.6) Ber. C 78.71 H 6.83 Gef. C 78.55 H 6.98

2,4,5,7,13-Pentamethoxy-15-methyl-9H,10H-4b,9a-([1,2]benzenomethano)indenol[1,2-a]inden (13c): Aus 2.38 g (5.00 mmol) **12c** nach 10 h Reaktion, Ausb. 2.13 g (93%) **13c**. Chromatographie in Petrolether/Essigester (2:1). Farblose Kristalle, Schmp. 210 °C (aus Methanol), R_f 0.80 (Petrolether/Essigester 2:1). – IR (KBr): 3000 cm^{-1} , 2850 (CH), 1610, 1600 (C=C). – UV (*n*-Heptan): λ_{max} (lg ϵ) = 284 nm (3.66), 277 (3.62), 240 (4.26), 222 (4.27). – 1H -NMR (300 MHz): δ = AB (δ_A = 6.52, δ_B = 6.49, J = -2.2 Hz; 2H, 12-, 14-H), 6.31 (m; 2H, 1-, 8-H), 6.25 (s; 1H, 3-[6-H]), 6.23 (s; 1H, 6-[3-H]), 3.75 (s; 3H, 4-[7-]OCH₃), 3.73 (s; 6H, 2-, 5-OCH₃), 3.72 (s; 3H, 13-OCH₃), 3.67 (s; 3H, 7-[4-]OCH₃), 2.82–2.69 (m; 6H, 9-, 10-, 11-H), 2.38 (s; 3H, 15-CH₃). – ^{13}C -NMR: δ = 160.27, 160.07, 158.36, 157.75, 146.67, 145.93, 139.02, 135.44, 124.99, 124.81 (quart. C), 114.72, 107.25, 101.60, 101.01, 97.19 (tert. C), 72.73, 69.19 (quart. C), 55.28, 54.88 (prim. C), 40.58, 40.42, 40.19 (sek. C), 19.07 (prim. C). – MS: m/z (%) = 458 (100, M^{+}), 459 (32), 323 (35), 308 (21), 307 (91), 249 (11), 229 (11).

$C_{29}H_{30}O_5$ (458.6) Ber. C 75.96 H 6.59 Gef. C 75.88 H 6.75

Darstellung der Triptindane 13d und e: Die Suspension von 5.00 mmol der Derivate **12d** oder **12e** in 25.0 g Polyphosphorsäure wird unter kräftigem Rühren auf 110 °C (**13d**) bzw. 160 °C (**13e**) erhitzt. Nach 5 bzw. 24 h Erhitzen ist eine vollständige Umsetzung des Eduktes erfolgt. Die auf Raumtemp. abgekühlte Reaktionsmischung wird mit Wasser verdünnt, mit Ether extrahiert, die organische Phase mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Nach der Vorreinigung über Flash-Chromatographie schließt sich die Reinigung durch MPLC und Kristallisation an.

2,4-Dimethoxy-5,7,13,15-tetramethyl-9H,10H-4b,9a-([1,2]benzenomethano)indenol[1,2-a]inden (13d): Aus 2.05 g (5.00 mmol) **12d**; Ausb. 1.76 g (86%). Chromatographie in Petrolether/Essigester 9:1. Farblose Kristalle aus Methanol, Schmp. 194–195 °C, R_f 0.65 (Petrolether/Essigester 9:1). – IR (KBr): 3020 cm^{-1} , 2850 (CH), 1620, 1595 (C=C). – UV (*n*-Heptan): λ_{max} (lg ϵ) = 281 nm (3.26), 237 (4.09), 217 (4.43). – 1H -NMR (300 MHz): δ = 6.79 (s; 2H, 6-, 14-H), 6.71 (s; 2H, 8-, 12-H), AB (δ_A = 6.34, δ_B = 6.24, J = -2.1 Hz; 2H, 1-, 3-H), 3.73 (s; 3H, 2-OCH₃), 3.67 (s; 3H, 4-OCH₃), 2.84–2.69 (m; 6H, 9-, 10-, 11-H), 2.28 (s; 3H, 5-[15-]CH₃), 2.25 (s; 3H, 15-[5-]CH₃), 2.22 (s; 6H, 7,13-CH₃). – ^{13}C -NMR: δ = 160.27, 157.61, 147.09, 144.95, 144.43, 139.99, 139.91, 137.04, 136.39, 135.83 (quart. C), 130.18 (tert. C), 124.90 (quart. C), 123.45, 123.11, 101.90, 97.20 (tert. C), 74.69, 70.10 (quart. C), 55.30, 54.67 (prim. C), 39.99, 39.67, 39.22 (sek. C), 20.90, 19.28, 19.00 (prim. C). – MS: m/z (%) = 410 (71, M^{+}), 411 (22), 292 (13), 291 (54), 260 (22), 259 (100).

$C_{29}H_{30}O_2$ (410.6) Ber. C 84.84 H 7.37 Gef. C 84.69 H 7.35

2,4,5,7,13,15-Hexamethyl-9H,10H-4b,9a-([1,2]benzenomethano)indenol[1,2-a]inden (13e): Aus 1.98 g (5.00 mmol) **12e**; Ausb. 570 mg (30%). Chromatographie in Petrolether/Essigester (20:1). Farblose Kristalle aus Methanol, Schmp. 220.5 °C, R_f 0.50 (Petrolether/Essigester 20:1). – IR (KBr): 3020 cm^{-1} , 2855 (CH), 1620, 1585 (C=C). – UV (*n*-Heptan): λ_{max} (lg ϵ) = 281 nm (3.16), 271 (3.18), 236 (4.17), 220 (4.18). – 1H -NMR: δ = 6.80 (s; 3H, 3-, 6-, 14-H), 6.69 (s; 3H, 1-, 8-, 12-H), AB (δ_A = 2.73, δ_B = 2.69, J = -15.4 Hz; 6H, 9-, 10-, 11-H), 2.23 (s; 9H, 4,5,15-CH₃), 2.17 (s; 9H, 2,7,13-CH₃). – ^{13}C -NMR: δ = 145.18 (C-4a,4c,15), 140.32 (C-8a,10a,11a), 136.23 (C-2,7,13), 135.86 (C-4,5,15), 130.08 (C-3,6,14),

123.69 (C-1,8,12), 76.38 (C-4b), 71.29 (C-9a), 38.91 (C-9,10,11), 20.91 (4,5,15-CH₃), 19.13 (2,7,13-CH₃). – MS: m/z (%) = 378 (28%, M^{+}), 260 (21), 259 (100), 244 (10).

$C_{29}H_{30}$ (378.6) Ber. C 92.01 H 7.99 Gef. C 92.06 H 8.06

9H,10H-4b,9a-([1,2]Benzenomethano)indenol[1,2-a]inden-2,4,5,7,13,15-hexol (14): 1.30 g (2.80 mmol) **13a** werden unter Stickstoff mit 9.40 g (81.7 mmol) Pyridinhydrochlorid vermischt und 4 h auf 220–230 °C erhitzt. Man kühlt auf Raumtemp. ab, löst die Schmelze in Wasser auf und säuert mit verd. Schwefelsäure auf pH 2 an. **14** fällt als amorpher Niederschlag aus und wird abfiltriert. Bei jedem Kristallisationsversuch verfärbt es sich jedoch durch Oxidation dunkler. Man erhält 950 mg (85%) braun gefärbtes Rohprodukt (**14**). Dieses wird durch Flash-Chromatographie in Essigester vorgereinigt. Durch zweimalige MPLC in Essigester und anschließendes Umkristallisieren aus Methanol/Pentan (2:1) erhält man 600 mg (55%) **14**. Farblose Plättchen, die sich bei längerem Stehenlassen an der Luft elfenbeinfarbig verfärben. Schmp.: beschleunigte Braunfärbung oberhalb 195 °C, > 320 °C (Verharzung, offene Kapillare). R_f 0.70 (Essigester). – IR (KBr): 3700–2500 cm^{-1} (OH), 2860 (CH), 1620 (C=C). – 1H -NMR (300 MHz, [D₆]Aceton): δ = 6.15 (s; 6H, Aromaten-H), 2.77 (s; 12H, OH und 9-, 10-, 11-H). – ^{13}C -NMR ([D₆]Aceton): δ = 41.99 (C-9,10,11), 68.35 (C-9a), 70.79 (C-4b), 102.39 (C-3,6,14), 104.52 (C-1,8,12), 123.00 (C-4a,4c,15a), 147.10 (C-8a,10a,11a), 155.34 (C-4,5,15), 158.54 (C-2,7,13). – MS: m/z (%) = 390 (57, M^{+}), 391 (16), 268 (25), 267 (100), 79 (61).

$C_{23}H_{18}O_6$ (390.4) Ber. C 70.76 H 4.65 Gef. C 70.21 H 4.76

9H,10H-4b,9a-([1,2]Benzenomethano)indenol[1,2-a]inden (1): 280 mg (0.720 mmol) **14** werden unter Stickstoff in 25.0 ml wasserfreiem DMF gelöst. Es wird mit 640 mg (5.76 mmol) KO^tBu versetzt und 10 min gerührt. Anschließend gibt man 1.04 g (5.76 mmol) 5-Chlor-1-phenyltetrazol zur Suspension und setzt das Rühren 1 weitere h bei Raumtemp. fort. Danach wird die Reaktionsmischung auf Eis gegossen und der ausgefallene Hexakis(1-phenyl-1H-tetrazol-5-ylether) **15** abfiltriert, mit Wasser gewaschen und i. Vak. über P₂O₁₀ getrocknet. Anschließend wird durch Flash-Chromatographie in Essigester/CHCl₃ (1:1) vorgereinigt und durch MPLC in Essigester/CHCl₃ (11:9) von Nebenprodukten befreit. Man erhält 406 mg (45%) bräunliches, pulveriges **15**. R_f 0.85 (Essigester/CHCl₃ 1:1). – Diese Substanz wird in 50.0 ml CH₂Cl₂/Methanol (1:1) gelöst und mit 270 mg Pd/C (10proz.) versetzt. Es wird bis zur Beendigung der Wasserstoffaufnahme (nach ca. 24 h bei Raumtemp. und Normaldruck) hydriert. Nach der Aufarbeitung erfolgt eine Vorreinigung des Rohproduktes durch Flash-Chromatographie (Petrolether/Essigester 1:1), wodurch die Hauptmenge des 1-Phenyltetrazolin-5-ons (R_f 0.40, Petrolether/Essigester 4:1) entfernt wird. Mittels MPLC in Petrolether/Essigester (4:1) wird das Produkt gereinigt. Nach Umkristallisieren aus Pentan erhält man 83.0 mg (88%) **1**, farblose Kristalle vom Schmp. 190 °C (Lit.⁷⁾ 192 °C). Die Substanz stimmt gemäß 1H -NMR-Spektrum mit der in Lit.⁷⁾ beschriebenen überein. R_f 0.90 (Petrolether/Essigester 1:1). – IR (KBr): 3090 cm^{-1} , 3060, 2840 (CH), 770, 760 (δ CH, 1,2-Disubstitution). – 1H -NMR (60 MHz): δ = 7.70–7.20 (m; 12H, Aromaten-H), 3.08 (s; 6H, 9-, 10-, 11-H); [7.70–7.40 (m; 3H, 4-, 5-, 15-H)]. – MS: m/z (%) = 294 (35, M^{+}), 204 (18), 203 (100), 202 (22).

9H,10H-4b,9a-([1,2]Benzenomethano)indenol[1,2-a]inden-4,5,15-triol (17): 250 mg (0.640 mmol) **14** werden in 25.0 ml trocknem DMF unter Stickstoff gelöst. Dazu gibt man 200 mg (1.85 mmol) KO^tBu, rührt 10–15 min und gibt dann 330 mg (1.83 mmol) 5-Chlor-1-phenyltetrazol hinzu. Nach 1 h Rühren gießt man in Eiswasser und saugt die ausgefallene Substanz ab. Nach Flash-Chro-

matographie und MPLC in Essigester/CHCl₃ (11:9) [*R_f* 0.60 (gleiches Laufmittel)] isoliert man 210 mg (40%) **16**. Diese Verbindung wird sofort hydrogenolysiert. 210 mg (0.256 mmol) **16** werden in 20.0 ml Methanol/CH₂Cl₂ (1:1) gelöst und nach Zugabe von 200 mg Pd/C (10proz.) bis zur Beendigung der Wasserstoffaufnahme nach 24 h hydriert. Analog zur Darstellung von **1** wird nach der Aufarbeitung chromatographisch gereinigt (Essigester/CHCl₃). Man erhält 57.0 mg (65%) **17**. Es wird aus Methanol/Heptan (1:2) umkristallisiert, und man erhält ≈ 17 mg fast farblose Kristalle. Schmp. > 315°C (Zers.). — ¹H-NMR (300 MHz, [D₆]Aceton): δ = 6.97 (t, *J* = 7.5 Hz; 3H, 2-, 7-, 13-H), 6.69 (d, *J* = 7.4 Hz; 3H, 1-, 8-, 12-H), 6.64 (d, *J* = 7.9 Hz; 3H, 3-, 6-, 14-H), 2.90 (s breit; 9H, 9-, 10-, 11-H und OH). — MS: *m/z* (%) = 342 (78, M⁺), 343 (19), 236 (21), 235 (100), 107 (14).

C₂₃H₁₈O₃ (342.4) Ber. C 80.68 H 5.30 Gef. C 78.94 H 6.15

Wegen nicht ausreichender Menge für eine verbesserte Analyse erfolgte eine Bestimmung der relativen Molmasse aus einem hochauflösten Massenspektrum.

C₂₃H₁₈O₃ Ber. 342.1253 Gef. 342.1256 (MS)

CAS-Registry-Nummern

1: 14838-97-2 / **7a**: 880-87-5 / **7b**: 6682-69-5 / **8a**: 7311-34-4 / **8b**: 5779-95-3 / **9a**: 106116-39-6 / **9b**: 106116-40-9 / **9c**: 106116-41-0 / **10a**: 106116-43-2 / **10b**: 106116-44-3 / **10c**: 106116-45-4 / **11a**: 877-88-3 / **11b**: 27129-86-8 / **11c**: 106116-42-1 / **12a**: 106116-46-5 / **12b**: 106116-47-6 / **12c**: 106116-48-7 / **12d**: 106116-49-8 / **12e**: 106116-50-1 / **13a**: 106116-51-2 / **13b**: 106116-52-3 / **13c**: 106116-53-4 / **13d**: 106116-54-5 / **13e**: 106116-55-6 / **14**: 106116-56-7 / **15**: 106116-57-8 / **16**: 106116-58-9 / **17**: 106116-59-0 / 3,5-Dimethoxybenzylalkohol: 705-76-0 / 3,5-Dimethylanisol: 874-63-5 / 3,5-Dimethoxybenzoesäure: 1132-21-4

¹⁾ 2. Mitteilung: D. Kuck, H. Bögge, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 8107.

- ^{2a)} L. A. Paquette, *Top. Curr. Chem.* **79** (1979) 41. — ^{2b)} L. A. Paquette, *Top. Curr. Chem.* **119** (1984) 1.
- ³⁾ M. Braun, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **33** (1985) 803, und dort zitierte Literatur.
- ^{4a)} L. A. Paquette, R. J. Ternansky, D. W. Balogh, G. Kentgen, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 5446. — ^{4b)} P. Welzel, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **31** (1983) 14.
- ⁵⁾ P. Gund, T. M. Gund, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 4458.
- ^{6a)} W. Baker, J. F. W. McOmie, S. D. Parfitt, D. A. M. Watkins, *J. Chem. Soc.* **1957**, 4026. — ^{6b)} A. Meyer, H. Neudeck, K. Schlögl, *Chem. Ber.* **110** (1977) 1403.
- ^{7a)} H. W. Thompson, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 6489. — ^{7b)} H. W. Thompson, *J. Org. Chem.* **33** (1968) 621.
- ⁸⁾ W. Ten Hoeve, H. Wynberg, *J. Org. Chem.* **45** (1980) 2930.
- ⁹⁾ D. Kuck, *Angew. Chem.* **96** (1984) 515; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 508.
- ¹⁰⁾ D. Ginsburg, *Propellanes — Structures and Reactions*, 1. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1975.
- ¹¹⁾ K. Lipkowitz, R. M. Larter, D. B. Boyd, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 85.
- ^{12a)} H. E. Simmons, J. E. Maggio, *Tetrahedron Lett.* **22** (1981) 287. — ^{12b)} L. A. Paquette, M. Vazeux, *Tetrahedron Lett.* **22** (1981) 291.
- ¹³⁾ A. T. Balaban (Herausgeber), *Chemical Applications of Graph Theory*, Academic Press, New York 1976.
- ¹⁴⁾ D. Kuck, D. Guse, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ^{15a)} A. Bahti, *Tetrahedron* **18** (1962) 1519. — ^{15b)} A. J. Fatiadi, *Synthesis* **65** (1976) 133. — ^{15c)} M. Herr, T. Enkoji, J. P. Dailey, *J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) 4229. — ^{15d)} C. D. Shacklett, H. A. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **75** (1953) 2854.
- ^{16a)} W. M. Harms, E. J. Eisenbraun, *Org. Prep. Proced. Int.* **1972**, 67. — ^{16b)} W. M. Harms, E. J. Eisenbraun, *Org. Prep. Proced. Int.* **1972**, 239.
- ¹⁷⁾ 2,4,5,7-Tetrasubstituierte Triptindane mit zwei Methoxy- oder Hydroxy-Gruppen in der Molekülhöhle sind ebenfalls synthetisiert worden: D. Kuck, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ^{18a)} V. Prey, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **74** (1941) 1219. — ^{18b)} V. Prey, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **75** (1942) 350.
- ¹⁹⁾ T. L. Ho, G. A. Olah, *Angew. Chem.* **88** (1976) 847, und dort zitierte Literatur; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15** (1976) 774.
- ²⁰⁾ J. Canceill, A. Collet, G. Gottarelli, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 5997.
- ²¹⁾ R. H. Carter, M. J. Garson, R. A. Hill, J. Staunton, D. C. Sunter, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1981**, 471.
- ²²⁾ R. G. Kadesch, *J. Am. Chem. Soc.* **66** (1944) 1207.

[279/86]