

Synthese und ozonolytischer Abbau
***ortho*-dimethoxysubstituierter Centropolyindane**

Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Fakultät für Chemie
der Universität Bielefeld

vorgelegt von

Marco Harig

Bielefeld 2002

Erster Gutachter:

Priv.-Doz. Dr. D. Kuck

Zweiter Gutachter:

Prof. Dr. H. Brockmann

Tag der Abgabe: 11.01.2002

Tag der mündlichen Prüfung: 15.02.2002

meinen Großeltern gewidmet

Die vorliegende Dissertation wurde von März 1998 bis Januar 2002 unter Anleitung von Herrn Priv.-Doz. Dr. D. Kuck an der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld angefertigt.

Meinem akademischen Lehrer, Herrn Priv.-Doz. Dr. D. Kuck, danke ich für die Überlassung des interessanten Themas, die große Freiheit bei der Durchführung dieser Arbeit, seine jederzeit vorhandene Diskussionsbereitschaft und sein stetes Interesse am Fortgang der Arbeit.

Meinen akademischen Lehrern, Herrn Prof. em. Dr. H.-F. Grützmacher und Herrn Prof. Dr. J. Mattay, danke ich für ihre wertvollen Anregungen im Verlauf dieser Arbeit und ihre fortwährende wohlwollende Unterstützung.

Herrn Prof. Dr. H. Brockmann danke ich für die freundliche Übernahme der Gutachtertätigkeit.

Herrn Dipl. Ing. K.-P. Mester und Herrn G. Lipinski danke ich für die Aufnahme der NMR-Spektren. Dem MS-Service der Organischen Chemie I, insbesondere Herrn Dr. M. Letzel und Herrn Dipl. Ing. E. Westermeier, danke ich für die Aufnahme der Massenspektren. Der Röntgenstrukturabteilung der Anorganischen Chemie III, insbesondere Herrn Dr. H.-G. Stammler, Frau A. Stammler und Frau B. Neumann, danke ich für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen. Frau B. Michel danke ich für die Durchführung der Elementaranalysen. Herrn Dr. U. Neuert gilt mein Dank für seine freundliche Unterstützung bei EDV-Problemen. Herrn D. Barth danke ich für seine fortwährende Hilfsbereitschaft u.a. bei technischen Fragen.

Allen Mitgliedern des Arbeitskreises OC I sowie der Abteilung Lager und Sonderabfallentsorgung der Universität Bielefeld danke ich für die freundliche Arbeitsatmosphäre und ihre stete Diskussions- und Hilfsbereitschaft. Mein besonderer Dank gilt Herrn U. Strijowski und Herrn O. Mußnug für ihre im Rahmen von Blockpraktika geleisteten Beiträge.

Meinen Eltern, die mir mein Studium durch ihre unermüdliche Unterstützung erst ermöglicht haben, spreche ich ein ganz herzliches Dankeschön aus.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Synthese <i>ortho</i>-dimethoxysubstituierter Centropolyindane	8
2.1.	2,3,6,7-Tetramethoxy-4b,9,9a,10-tetrahydroindeno[1,2-<i>a</i>]inden 33	8
	2.1.1. Einleitende Bemerkungen	8
	2.1.2. Synthese	10
2.2.	Synthese von 5,5'6,6'-Tetramethoxy-2,2'-spirobiindanen	18
	2.2.1. Einleitende Bemerkungen	18
	2.2.2. 5,5'6,6'-Tetramethoxy-2,2'-spirobiindan 44	22
	2.2.3. 5,5'6,6'-Tetramethoxy-2,2'-spirobiindan-1,3-dion 49	28
2.3.	Synthese <i>ortho</i>-dimethoxysubstituierter Triptindane	33
	2.3.1. Einleitende Bemerkungen	33
	2.3.2. Synthesen	35
2.4.	Synthese <i>ortho</i>-dimethoxysubstituierter angulärer Triindane	46
	2.4.1. Einleitende Bemerkungen	46
	2.4.2. Synthesen	48
2.5.	Synthese <i>ortho</i>-dimethoxysubstituierter Tribenzotriquinacene	53
	2.5.1. Einleitende Bemerkungen	53
	2.5.2. 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxytribenzotriquinacen 108	55
	2.5.2.1. „Benzhydrylindandion-Route“	55
Exkurs:	Versuche zur Darstellung von 2,3,6,7,10,11,2',3',6',7',10',11'-Dodec-	68
	methoxy[12d,12d']bitribenzotriquinacenyl 111	
	E.1. Einleitende Bemerkungen	68
	E.2. Versuche	68
	2.5.2.2. „Bakerketon-Route“	73
	2.5.3. 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxy-12d-methyltribenzotriquinacen 129	78
2.6.	Versuch zur Darstellung von 2,3,6,7,10,11,14,15-Octamethoxyfenestrindans	90
	136	
	2.6.1. Einleitende Bemerkungen	90

2.6.2.	Synthese	93
2.7.	Synthese <i>ortho</i> -dimethoxysubstituierter Centrohexasindane	103
2.7.1.	Einleitende Bemerkungen	103
2.7.2.	Synthesen	106
2.8.	Zusammenfassung	115
3.	Funktionalisierung von 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxy-12d-methyltribenzo-triquinacen 129	117
3.1.	Einleitung	117
3.2.	Etherspaltungen	121
3.3.	Brückenkopfsubstitution	124
3.4.	Funktionalisierung der inneren aromatischen Positionen	128
3.4.1.	Nitrierung	128
3.4.2.	Azokupplung	132
3.4.3.	Bromierung	134
3.4.4.	Lithiierung	138
3.5.	Zusammenfassung	144
4.	Ozonolysen <i>ortho</i>-dimethoxysubstituierter Centropolyindane	146
4.1.	Einleitende Bemerkungen	146
4.2.	Bisheriger Kenntnisstand	149
4.3.	Ozonolyse von 2,3-Dimethoxytriptindan 18 und Folgechemie	156
4.3.1.	Isomere	156
4.3.2.	Fünfringsynthese	165
4.3.3.	Orientierende Versuche zum Abbau des Diensystems von Muconsäuredimethylester-Derivaten am Beispiel von Verbindung 19	168
4.3.4.	Diels-Alder-Reaktionen	172
4.4.	Ozonolysen weiterer <i>ortho</i> -dimethoxysubstituierter Centropolyindane	178
4.4.1.	Ozonolyse des 5,6-Dimethoxyindans 28	178
4.4.2.	Ozonolyse des 2,3,6,7-Tetramethoxy-4b,9,9a,10-tetrahydroindeno-[1,2- <i>a</i>]indens 33	179
4.4.3.	Ozonolyse von 5,5',6,6'-Tetramethoxy-2,2'-spirobiindanen	183

4.4.4.	Ozonolyse des 2,3,6,7-Tetramethoxy- und des 2,3,6,7,13,14-Hexamethoxytriptindans 66 bzw. 72	187
4.4.5.	Ozonolyse <i>ortho</i> -dimethoxysubstituierter Tribenzotriquinacene	195
4.4.6.	Ozonolyse des 2,3,10,11-Tetramethoxycentrohexaindans 150	198
4.5.	Zusammenfassung	202
5.	Allgemeine Zusammenfassung	204
6.	Experimenteller Teil	209
6.1.	Allgemeine Methoden	209
6.2.	Synthesen	211
6.2.1.	2,3,5,6-Tetramethoxy-4b,9,9a,10-tetrahydroindeno[1,2- <i>a</i>]inden 33	211
6.2.2.	5,5',6,6'-Tetramethoxy-2,2'-spirobiindane	219
6.2.3.	<i>Ortho</i> -dimethoxysubstituierte Triptindane	227
6.2.4.	2,3,6,7,10,11-Hexamethoxy-4b,8b,13,14-tetrahydrodiindeno[1,2- <i>a</i> :2',1'- <i>b</i>]inden 80	242
6.2.5. – 6.2.7.	<i>Ortho</i> -dimethoxysubstituierte Tribenzotriquinacene	248
6.2.5.	„Benzhydrylindandion-Route“	248
6.2.E.	Versuche der Dimerisierung von 2-[Bis(3,4-dimethoxyphenyl)methyl]-2,3-dihydro-5,6-dimethoxy-1 <i>H</i> -inden-1,3-dion 98	259
6.2.6.	„Bakerketon-Route“	262
6.2.7.	2,3,6,7,10,11-Hexamethoxy-12d-methyl-4b,8b,12b,12d-tetrahydrodibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6- <i>ab</i>]inden 129	266
6.2.8.	Versuch der Darstellung von 2,3,6,7,10,11-Octamethoxy-4b,8b,12b,16b-tetrahydrodibenzo[<i>a,f</i>]dibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6- <i>cd</i>]-pentalen 136	279
6.2.9.	<i>Ortho</i> -dimethoxysubstituierte Centrohexaindane	291
6.2.10.	Etherspaltung am 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxy-12d-methyl-4b,8b,12b,12d-tetrahydrodibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6- <i>ab</i>]inden 129	298
6.2.11.	Funktionalisierung von 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxy-12d-methyl-4b,8b,12b,12d-tetrahydrodibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6- <i>ab</i>]inden 129 in den Brückenkopfpositionen	301

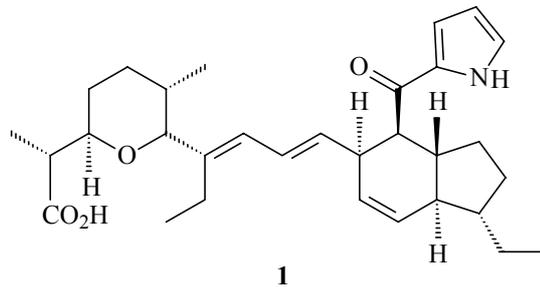
6.2.12.	Funktionalisierung von 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxy-12d-methyl-4b,8b,12b,12d-tetrahydrodibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6- <i>ab</i>]inden 129 in den <i>ortho</i> -Positionen	305
6.2.13.	Ozonolyse von 2,3-Dimethoxy-9 <i>H</i> ,10 <i>H</i> -4b,9a-([1,2]benzomethano)-indeno[1,2- <i>a</i>]inden 18 und Folgereaktionen	309
6.2.14.	Ozonolyse weiterer <i>ortho</i> -dimethoxysubstituierter Centropolyindane	323
6.3.	Anhang	345
7.	Literaturverzeichnis	371

„Litterarum radices amaras esse,
fructus iucundiores.“

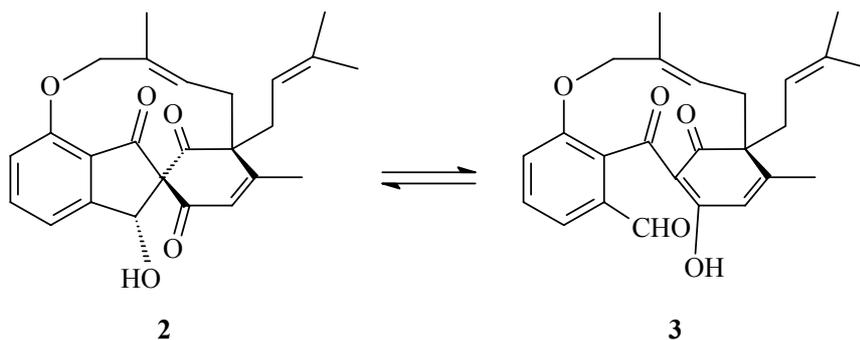
Cato

1. Einleitung

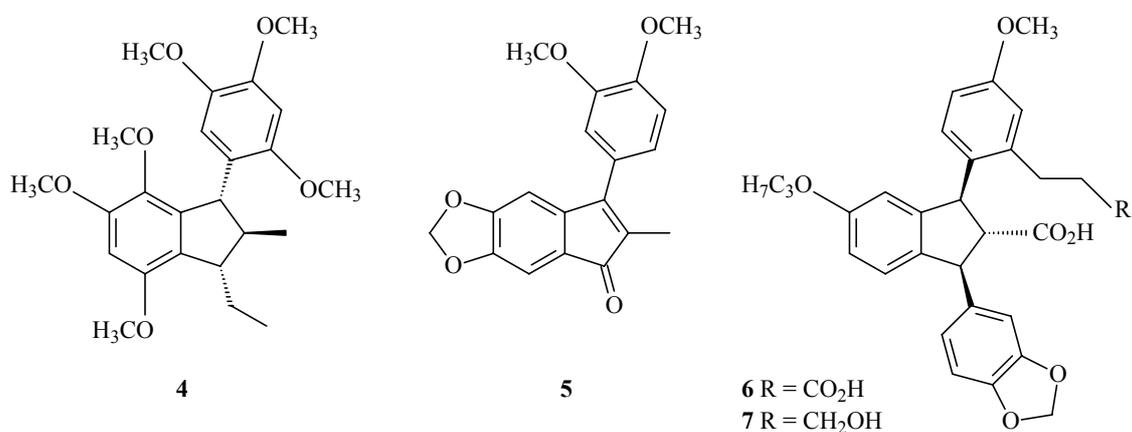
Die in der Natur weit verbreitete Verbindungsklasse der Indane kann in die aromatischen und die partiell bzw. vollständig hydrierten Derivate unterteilt werden. Ein prominenter Vertreter letzterer Kategorie ist das X-14547A (Indanomycin) **1**. Dieser antibiotisch wirksame Ionophor vermag mono-, di- und trivalente Kationen zu komplexieren und durch Membranen zu transportieren. Ein bemerkenswertes Detail der Struktur von Verbindung **1** ist die *trans*-Verknüpfung in der Hexahydroindan-Einheit¹.



Natürlich vorkommende Indane weisen, wie im Fall des Indanomycins **1**, oft ungewöhnliche Strukturen mit interessanten Eigenschaften auf. Der Tetracyclus Coleophomon A (**2**), ein Inhibitor für Transglycosylase, enthält eine Spiro[cyclohexen-1,2' [2*H*]inden]-Einheit. Die Verbindung liegt unter physiologischen Bedingungen im Gleichgewicht mit Coleophomon B (**3**) vor².



Die Biosynthese aromatischer Verbindungen, sowohl auf dem Shikimisäure-Weg (vor allem bei höheren Pflanzen) als auch auf dem Polyketid-Weg (vorzugsweise bei Mikroorganismen) hat zur Folge, daß das aromatische System oxyfunktionalisiert ist. Die Natur ist zudem in der Lage, über Enzymsysteme nachträglich Oxysubstituenten am Ring einzuführen oder zu entfernen. Oxysubstituenten in 1,2- und in 1,3-Stellung sind häufig vorkommende Substitutionsmuster³. Die Verbindung **4** aus *Acorus calamus*⁴ und das 3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-2-methyl-5,6-methylenedioxyinden-1-on **5** aus Früchten von *Virola sebifera*⁵ sind einfache Abkömmlinge aus der Indanreihe, an denen dieses deutlich wird.



Auch viele nichtnatürliche Indane zeigen biologische Aktivität. Einfache Verbindungen wie das 2-Phenylindan-1,3-dion („Phenylin“) wurden u.a. in den 50er und 60er Jahren in der UDSSR als kostengünstige Medikamente bei Blutgerinnungsstörungen eingesetzt⁶. Ein aktuelleres Beispiel sind die von SmithKline Beecham Pharmaceuticals entwickelten nicht peptidischen Endothelin-Antagonisten SB-209670 (**6**) und SB-217242 (**7**)⁷. Sie regulieren die Produktion bzw. Freisetzung von Endothelin, einem Peptid, dem bei Gefäßerkrankungen des Herzens und der Lunge eine bedeutende Rolle zukommt. Shih et al. berichteten kürzlich von der bemerkenswerten Cytotoxizität des 2-(3,5-Dimethyl-4-hydroxybenzyliden)-5,6-dimethoxyindan-1-ons („Indanorin“) und des 2-(3,5-Dimethyl-4-hydroxybenzyliden)-7-amino-5,6-dimethoxyindan-1-ons („Indanocin“)⁸.

Ihrer Bedeutung entsprechend ist eine Vielzahl von Synthesemethoden zum Aufbau von Indansystemen entwickelt worden⁹. Die synthetische Herausforderung liegt besonders in der Darstellung hochsubstituierter Derivate mit mehreren Stereozentren.

Eine faszinierende Unterklasse der nichtnatürlichen Indane sind die Centropolyindane, deren Vertreter bislang zwar nicht aufgrund einer biologischen Aktivität, sehr wohl aber wegen ihrer symmetrischen Strukturen Beachtung gefunden haben. Alle regulären Centropolyindane lassen sich als Teilstrukturen des T_d -symmetrischen Centrohexasindans beschreiben (Abb. 1).

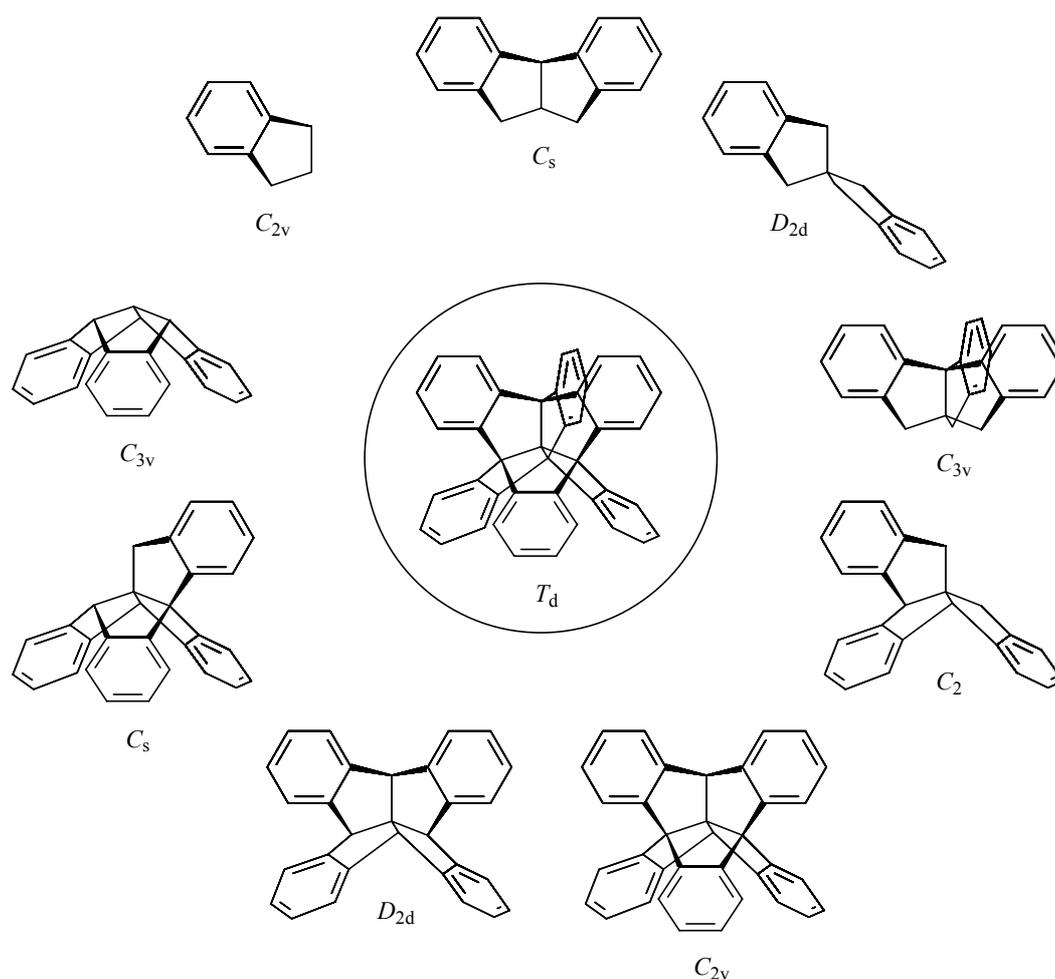
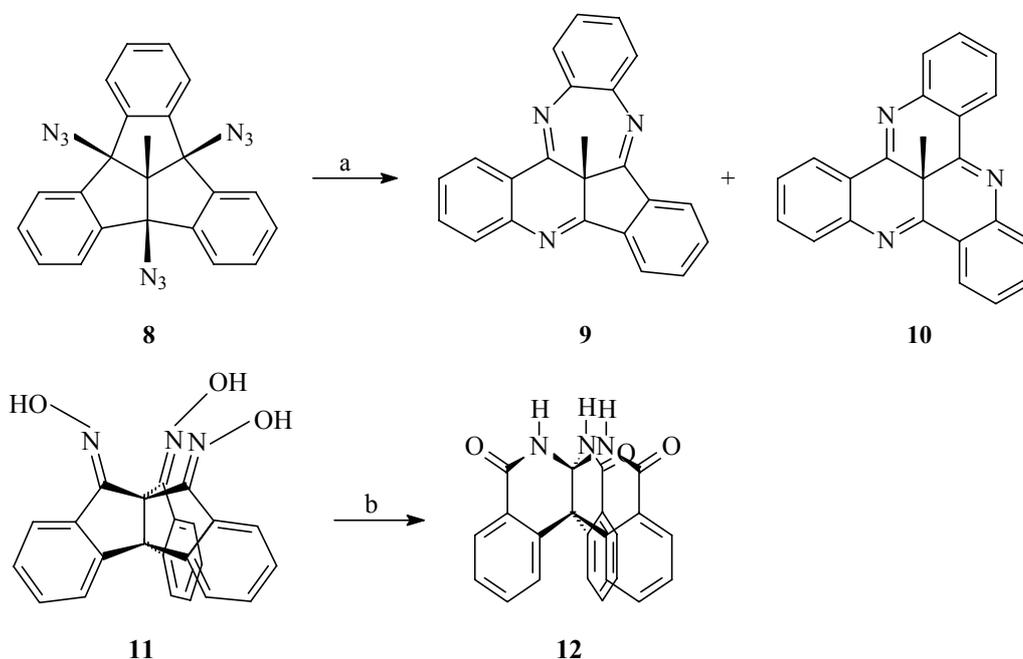


Abb. 1: Familie der regulären Centropolyindane.

In Abb. 1 wird auch die enge Verwandtschaft der Centropolyindane zu den Polyquinanen, die sich seit den frühen Arbeiten insbesondere von Paquette Ende der 70er Jahre des letzten Jahrhunderts zu einem eigenen Forschungsgebiet entwickelt haben¹⁰, deutlich. Die Centropolyindane zeichnen sich gegenüber den Polyquinanen durch leichtere präparative Zugänglichkeit und erhöhte Stabilität aus. Das Vorhandensein von aromatischen Kernen eröffnet zudem vielfältigere Möglichkeiten einer Funktionalisierung.

Die Synthesen der Centropolyindan-Grundkörper sind inzwischen weitgehend optimiert¹¹. Die Forschungsbemühungen konzentrieren sich in den letzten Jahren zunehmend auf die Synthese funktionalisierter Derivate. Die bislang bekannten Reaktionen der Centropolyindane lassen sich in fünf Kategorien unterteilen. Das weite Gebiet der partiell und vollständig hydrierten Centropolyindane wurde intensiv von Eckrich erforscht¹². Mittels Birch- und Benkeser-Reduktion werden Verbindungen erhalten, die 4,7-Dihydro- und 4,5,6,7,-Tetrahydroindan-Einheiten aufweisen. Gestmann beschäftigte sich dagegen mit dem oxidativen Abbau der aromatischen Ringe¹³. Ozon stellte sich dabei als ein vergleichsweise selektives Reagenz heraus, während Rutheniumtetroxid in vielen Fällen zu einer weitgehenden Zerstörung der polycyclischen Struktur führt. Die Chemie der benzylichen und benzydrylischen Positionen erweist sich als besonders umfangreich¹⁴. Im Fall der Brückenkopfpositionen ist das Methodenarsenal allerdings auf S_N1-Reaktionen beschränkt. Trotzdem lassen sich nahezu beliebige Substitutionsmuster verwirklichen. Eindrucksvolle Beispiele, wie auf diesem Weg aus gut zugänglichen Centropolyindanen neuartige heterocyclische Strukturen entstehen, stammen von Schuster und Hackfort (Schema 1)^{11d,15}.

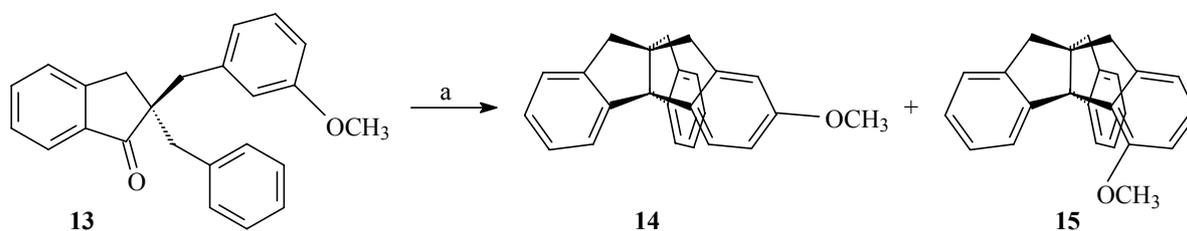


a) 130 °C, Decalin, 30 % (**9**), 18 % (**10**); b) 1. PPA, 140 °C, 5 h; 2. H₂O; 37 %.

Schema 1: Synthese neuartiger Stickstoffheterocyclen ausgehend von Centropolyindanen^{11d,15}.

Das Feld der Metallcarbonylkomplexe der Centropolyindane ist in Zusammenarbeit mit anderen Forschungsgruppen bearbeitet worden¹⁶. Bislang sind die Chromtricarbonyl- und die Mangantricarbonylkomplexe mehrerer Centropolyindane bekannt. Insbesondere letztere zeigen eine ungewöhnliche Reaktivität der komplexierten Benzolkerne gegenüber Nucleophilen. In Zukunft sind auf diesem Weg wahrscheinlich in den sterisch gehinderten *ortho*-Positionen substituierte Abkömmlinge zugänglich. Elektrophile Substitutionen an den peripheren aromatischen Positionen sind erst in neuerer Zeit von Tellenbröcker durchgeführt worden¹⁷. Überraschend gelingt die Darstellung mehrerer sechsfach und achtfach substituierter Derivate des 4b,8b,12b,12d-Tetramethyltribenzotriquinacens bzw. 4b,8b,12b,16b-Tetramethylfenestrindans. Im Fall des Centrohexasindans entstehen aufgrund der Schwerlöslichkeit der Zwischenstufen jedoch Gemische niederfunktionalisierter Verbindungen, die sich in den meisten Fällen nicht trennen lassen. Der Nachteil dieser Methode ist, daß keine freien benzylichen oder benzhydrylichen Positionen im Molekül vorhanden sein dürfen und unter den zum Teil sehr drastischen Reaktionsbedingungen voraussichtlich nur eine begrenzte Anzahl funktioneller Gruppen toleriert wird. Zudem ist es bislang nicht gelungen, ein *ortho*-Dihydroxy oder *ortho*-Dialkoxy-Substitutionsmuster zu verwirklichen.

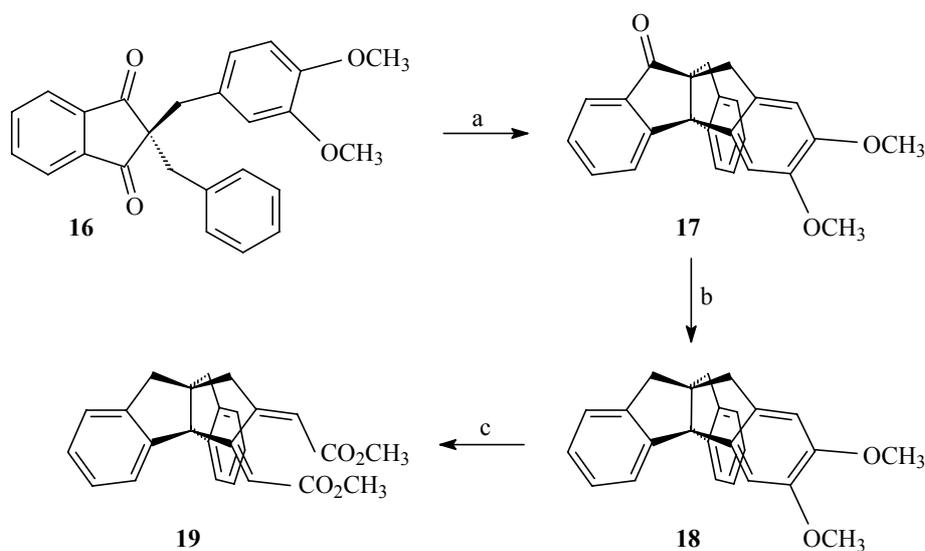
Methoxygruppen lassen sich jedoch sehr gut einer Aufbaustrategie folgend in Centropolyindane einführen. Cyclodehydratisierungen als Schlüsselschritte werden durch Methoxyfunktionen in geeigneten Positionen wesentlich erleichtert oder sogar erst ermöglicht¹⁸. Schon Thompson entwickelte diesen Trick im Zuge seiner Synthese des Triptindans¹⁹. An diesem Beispiel wird zugleich aber auch deutlich, daß bei dieser Strategie mit der Bildung von Stellungsisomeren gerechnet werden muß (Schema 2)^{19,20}.



a) PPA, 100 °C, 1h, 84 % (14), 12 % (15).

Schema 2: Teilschritt der Synthese des Triptindans von Thompson¹⁹.

Im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit sollen *ortho*-dimethoxysubstituierte Centropolyindane stehen. Vorarbeiten²¹ haben gezeigt, daß bei der Bicyclodehydratisierung von Verbindung **16** nur das Stellungsisomer **17** gebildet wird. Das 2,3-Dimethoxytriptindan **18** wird aus Verbindung **17** durch Hydrogenolyse erhalten und läßt sich anschließend durch Ozonolyse gezielt spalten.



a) Amberlyst 15, Toluol, Δ , 16 h, 42 %; b) H_2 , Pd/C, EtOH, AcOH, 4.0 bar, 20 °C, 120 h, 92 %; c) 1. O_3 , MeOH, CH_2Cl_2 , -78 °C; 2. Me_2S , 65 %.

Schema 3: Synthese und ozonolytische Spaltung von 2,3-Dimethoxytriptindan **18**²¹.

Es soll nun geklärt werden, inwieweit sich dieser Befund auf andere Centropolyindane übertragen läßt. Ein Ziel dieser Arbeit ist somit die Synthese verschiedener *ortho*-dimethoxysubstituierter Centropolyindane und die Optimierung bzw. Entwicklung von Darstellungsmethoden für die entsprechenden Vorläufer. Im Folgenden sollen dann die Eigenschaften dieser Verbindungen untersucht werden. Von besonderem Interesse ist dabei eine weitere Funktionalisierung, um bisher nicht zugängliche Substitutionsmuster zu verwirklichen.

Darüber hinaus sollen die Veratrolringe der *ortho*-dimethoxysubstituierten Centropolyindane mit Hilfe von Ozon gespalten werden. Anhand der Modellverbindung **18** konnte bereits gezeigt werden, daß auf diesem Weg ein synthetisch wertvolles Muconsäuredimethylester-

System erhalten werden kann (Schema 3) ²¹. Ob und inwieweit die Reaktion auf andere Centropolyindangerüste übertragbar ist, kann durchaus nicht ohne weiteres vorhergesagt werden, obwohl die Centropolyindane durch ihr „strenges“ Bauprinzip (Abb. 1) eng miteinander verwandt sind. *Ortho*-dimethoxysubstituierten Centropolyindane sind zudem ideale Modellverbindungen, um die gleichzeitige Spaltung mehrerer Veratrolringe zu untersuchen. Da die Ozonolyse von Veratrol-Abkömmlingen zwar literaturbekannt, aber nur wenig erforscht ist (s. Kap. 4.2.), kann mit einigen neuen und vielleicht auch überraschenden Erkenntnissen gerechnet werden. In der strukturell besonders geschlossenen Familie der Centropolyindane soll hier ein Beitrag zur mehrfachen Ozonolyse elektronenreicher benzoannelierter Polycyclen erarbeitet werden.

2. Synthese *ortho*-dimethoxysubstituierter Centropolyindane

2.1. 2,3,6,7-Tetramethoxy-4b,9,9a,10-tetrahydroindeno[1,2-*a*]inden 33

2.1.1. Einleitende Bemerkungen

Die mehr zufällige Synthese des 1- und des 3-Methoxy-*fuso*-diindans, bei Versuchen, 2-(3-Methoxybenzyl)indan-1-ol zu dehydratisieren, markiert gewissermaßen den Startpunkt für die Entwicklung der Chemie der Centropolyindane durch Kuck^{11b}. Dieses zweifach benzoannelierte Bicyclo[3.3.0.]octan-System, das hauptsächlich zum Aufbau nicht natürlicher Strukturen Bedeutung erlangt hat (Abb. 2), soll im Rahmen dieser Arbeit deshalb auch zuerst behandelt werden.

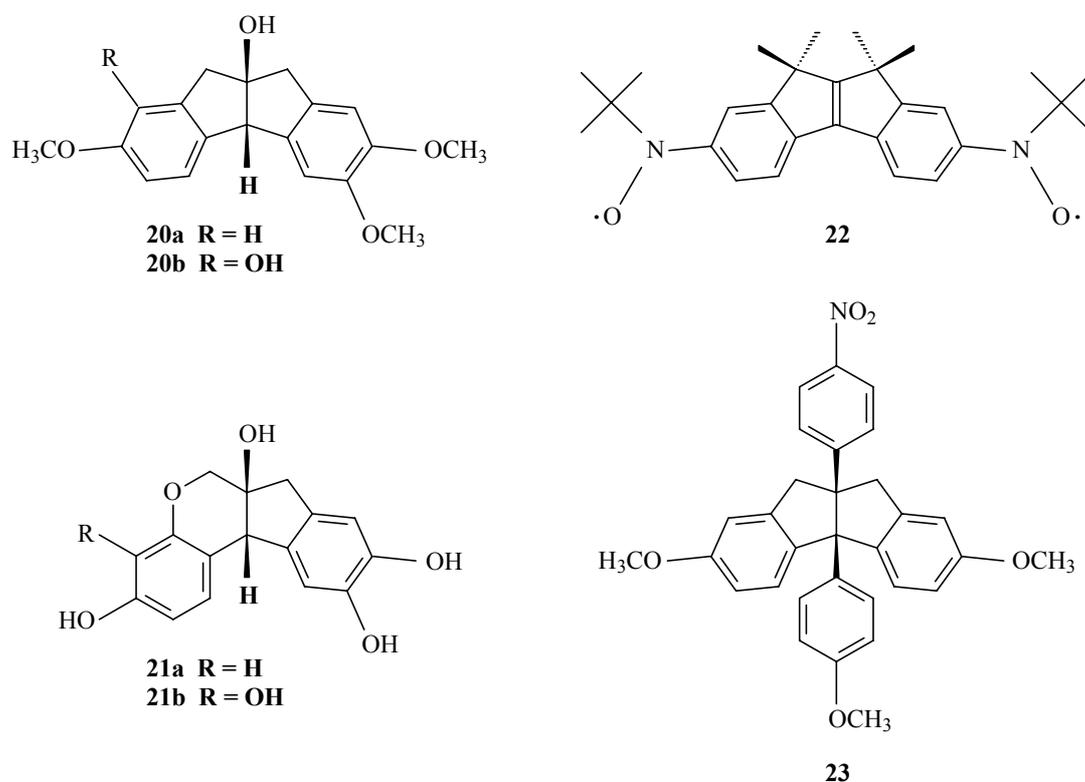


Abb. 2: Beispiele nicht natürlicher *fuso*-Diindane.

Fies und Friedrich synthetisierten beispielsweise die oxysubstituierten *fuso*-Diindane **20a** und **20b** als Kohlenstoff-Analoga der beiden Naturfarbstoffe Brasilin **21a** und Hämatoxylin **21b**, die in der Cytologie und Histologie Anwendung finden²². Ihre Untersuchungen der Eigenschaften von Bisnitroxyl-Biradikalen in Abhängigkeit von der Molekülstruktur führten Shultz et al. u.a. an Verbindung **22** durch^{23a}. Die gleichen Autoren beschreiben auch ein Bis-Semichinon-Biradikal vom *fuso*-Diindan-Typ^{23b}. Verbindung **23** wiederum ist von bindungstheoretischem Interesse. Die zentrale Bindung (4b-9a) ist mit 1.618 Å für eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung ungewöhnlich lang. Dieses Phänomen wird auf „through-bond“-Wechselwirkungen der beiden Phenylgruppen zurückgeführt²⁴. Einige Amin-Abkömmlinge des *fuso*-Diindans besitzen pharmakologische Wirkungen und sind als Psychopharmaka patentiert²⁵.

Die Synthese von Derivaten des 4b,9,9a,10-Tetrahydroindeno[1,2-*a*]indens erfolgt im wesentlichen nach zwei Methoden, die in Bezug auf die Realisierung von Substitutionsmustern oftmals komplementär sind (Abb. 3)^{26,27}.

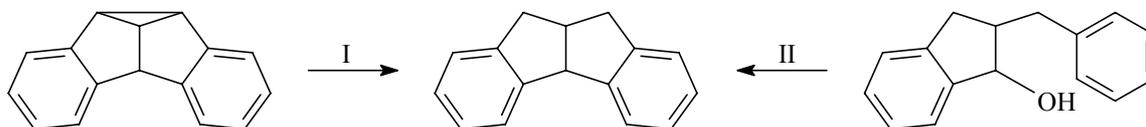
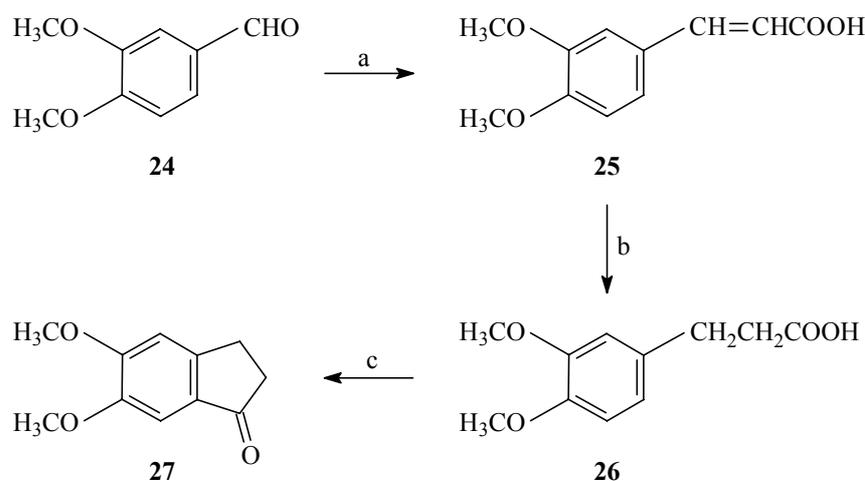


Abb. 3: Methoden zum Aufbau von 4b,9,9a,10-Tetrahydroindeno[1,2-*a*]indenen^{26,27}.

3,6-Dibenzotricyclo[3.3.0.0^{2,8}]octadiene sind durch Diels-Alder-Reaktion von Alkinen mit Anthracenen und Di- π -Methan-Umlagerung der entstandenen Dibenzobicyclo[2.2.2]octatriene oder durch Dehydrohalogenierung von entsprechend substituierten Dibenzobicyclo[3.2.1]octadien zugänglich. Die Öffnung des Cyclopropanringes erfolgt hydrogenolytisch in Gegenwart eines Palladium-Katalysators oder durch Reduktion mit einem Alkalimetall in 1,2-Dimethoxyethan²⁶. Die Cyclodehydratisierung von 2-Benzylindan-1-olen, die aus den 2-Benzylidenindan-1-onen dargestellt werden, ist dagegen oftmals zu bevorzugen, wenn keine desaktivierenden Substituenten im Benzylrest vorhanden sind²⁷. Der Grundkörper kann auf beiden Wegen erhalten werden^{26a,27d,e}.

2.1.2. Synthese

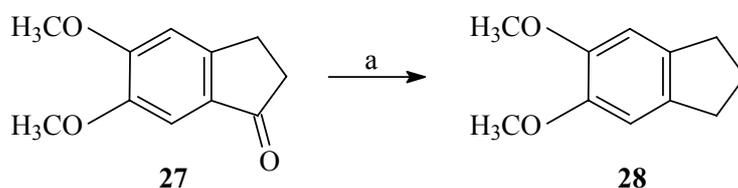
Eine zentrale Verbindung auf dem Weg zu *ortho*-dimethoxysubstituierten Centropolyindanen ist das 5,6-Dimethoxyindan-1-on **27**, das kommerziell erhältlich ist, aber auch leicht in verhältnismäßig großer Menge durch eine dreistufige Synthesesequenz dargestellt werden kann²⁸. Diese beginnt mit der Umsetzung von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd **24** mit Malonsäure nach der Doebner-Modifikation der Knoevenagel-Reaktion unter Bildung von *trans*-3,4-Dimethoxyzimtsäure **25**. Es schließt sich eine nahezu quantitativ verlaufende heterogen katalysierte Hydrierung der Doppelbindung an. Im letzten Schritt erfolgt die Cyclodehydratisierung von 3,4-Dimethoxyphenylpropionsäure **26** unter Einwirkung von Polyphosphorsäure²⁹, wobei 5,6-Dimethoxyindan-1-on **27** als einziges Isomer entsteht. Die Gesamtausbeute über drei Stufen beträgt 62 %.



a) Malonsäure, Pyridin, Piperidin, 110 °C, 4 h, 76 %; b) H₂, Pd/C, AcOH, H₂O, 5.5 bar, 20 °C, 98 %; c) PPA, 120 °C, 10 min, 83 %.

Schema 4: Darstellung von 5,6-Dimethoxyindan-1-on **27**²⁸.

Ausgehend vom 5,6-Dimethoxyindan-1-on **27** gelingt die Synthese des literaturbekannten³⁰ 5,6-Dimethoxyindans **28**, das gewissermaßen die Stammverbindung der *ortho*-dimethoxy-substituierten Centropolyindane darstellt, durch Hydrogenolyse der Carbonylfunktion unter sauren Bedingungen in guter Ausbeute (Schema 5).



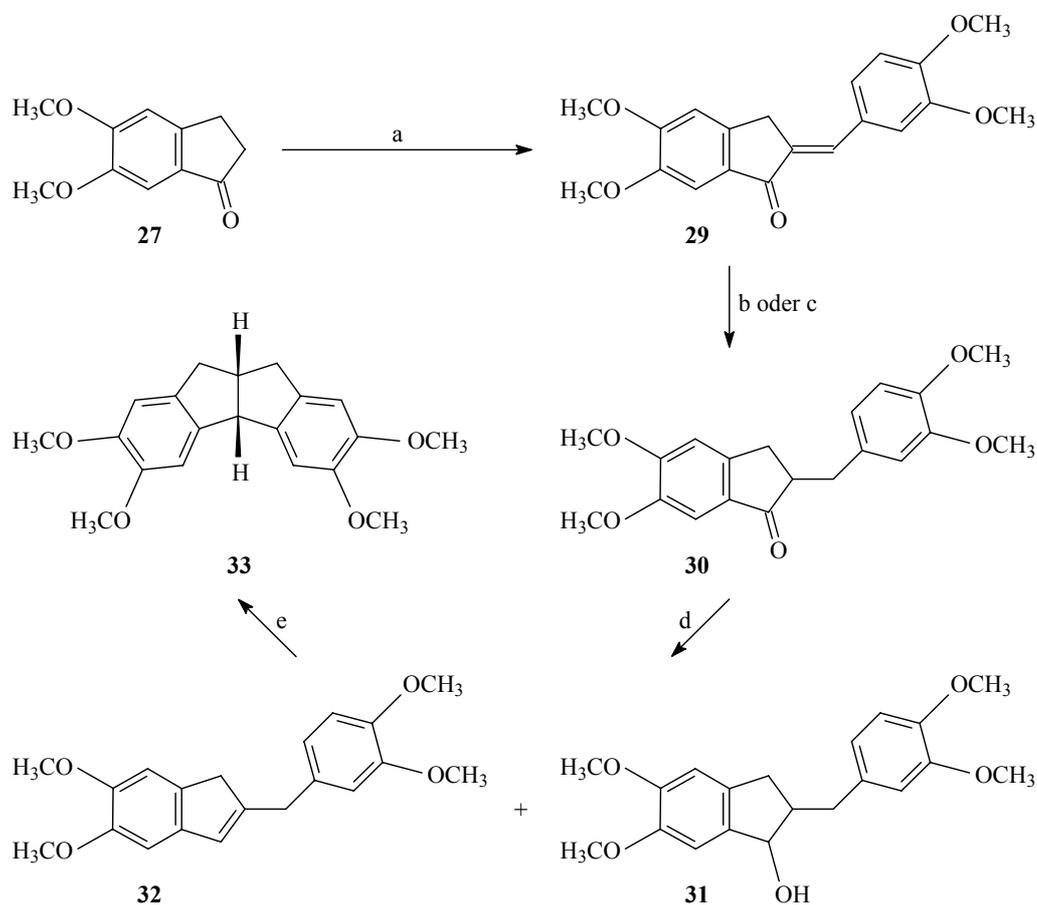
a) H₂, Pd/C, AcOH, 5.5 bar, 20 °C, 3 d, 77 %.

Schema 5: Darstellung von 5,6-Dimethoxyindan **28**.

In den NMR-Spektren von Verbindung **28** fällt das Kopplungsmuster der aliphatischen Protonen auf. Die benzylicischen Protonen erscheinen als Triplet bei $\delta = 2.84$ ppm, während für die homobenzylicischen Protonen ein Quintett bei $\delta = 2.06$ ppm beobachtet wird. Die Kopplungskonstanten betragen ${}^3J = 7.4$ Hz. Die übrigen Daten bestätigen die Struktur von Verbindung **28**. Die Fragmentierung des Molekülions ($m/z = 178$) unter EI-Bedingungen erfolgt hauptsächlich unter Verlust eines Methyl- oder Methoxyradikals ($m/z = 163$ bzw. $m/z = 147$). Erstere Zerfallsreaktion wird auch im EI-Massenspektrum von Veratrol beobachtet³¹. Das entstehende Kation weist eine chinoide Struktur auf und ist deshalb relativ stabil. Die Abspaltung eines Methoxyradikals findet dagegen kein Gegenstück. Sie scheint für in 3- und/oder 4-Stellung alkylsubstituierte Veratrolabkömmlinge charakteristisch zu sein. Das primär gebildete Phenylkation stabilisiert sich vermutlich durch eine Wasserstoffverschiebung unter Bildung eines sekundären Benzylkations. Die vom Veratrol bekannte Abspaltung von Kohlenmonoxid, eine sekundäre Fragmentierungsreaktion, findet sich auch bei Verbindung **28** in Form des Peaks bei $m/z = 135$. Ein in die Tiefe gehender Vergleich mit der von Mori et al. erarbeiteten, sehr detaillierten Studie des massenspektrometrischen Zerfalls des Veratrols führt an dieser Stelle aber sicherlich zu weit.

Die Synthese des 2,3,6,7-Tetramethoxy-4b,9,9a,10-tetrahydroindeno[1,2-*a*]indens **33** erfolgt nach Methode II (s. Abb. 3) (Schema 5). Die Kondensation von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd **24** mit 5,6-Dimethoxyindan-1-on **27** liefert (*E*)-5,6-Dimethoxy-2-(3,4-dimethoxybenzyliden)-indan-1-on **29** in einer Ausbeute von 92 %³². Die Carbonylbande bei $\tilde{\nu} = 1670$ cm⁻¹ und das Signal bei $\delta = 191.9$ ppm weisen Verbindung **29** als α,β -ungesättigtes Keton aus. Die stereochemische Identität ist anhand der analytischen Daten jedoch nicht zweifelsfrei zu bestimmen. Einen Hinweis liefert die Kopplung von ${}^4J \approx 2$ Hz zwischen dem olefinischen Proton und den

Methylenprotonen. Aus dem EI-Massenspektrum, in dem der sehr intensive Molekülionen-Peak ($m/z = 340$) auffällt, werden ebenfalls keine weiterführenden Informationen erhalten. Der Literatur ist allerdings zu entnehmen, daß sowohl die säure- als auch die basenkatalysierte Kondensation von Benzaldehyden mit Indan-1-onen zum *E*-Isomer führt. Die *Z*-Isomeren sind durch Einwirkung von UV-Licht aus den thermodynamisch stabileren *E*-Verbindungen zugänglich. Letztere können aus den *Z*-Isomeren unter Einwirkung von Piperidin oder Bromwasserstoff in Acetonitril wiedererhalten werden. Ausnahmen bilden lediglich 2-Benzylidenindan-1-one mit sperrigen Substituenten in 3-Position, z.B. 2-Benzyliden-3,3-dimethylindan-1-on³³.



a) 3,4-Dimethoxybenzaldehyd **24**, aq. KOH, EtOH, Δ , 1 h, 92 %; b) $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$, Ethylenglykol, 190 °C, 40 min, 65 %; c) H_2 , Pd/C, Pyridin, EtOAc, 5.5 bar, 20 °C, 3 d, 88 %; d) NaBH_4 , EtOH, 20 °C, 48 h, ca. 95 % (Gemisch **31/32**); e) PPA, Chlorbenzol, Δ , 1 h, 66 % über zwei Stufen.

Schema 6: Synthese von 2,3,6,7-Tetramethoxy-4b,9,9a,10-tetrahydroindeno[1,2-a]inden **33.**

Die Reduktion von 2-Benzylidenindan-1-onen kann mittels Transfer-Hydrierung erfolgen (Abb. 4)³⁴. Bei der durch Tris(triphenylphosphin)ruthenium(II)-chlorid katalysierten Reaktion dient Ethylenglykol als Wasserstoffdonor und Lösungsmittel. 5,6-Dimethoxy-2-(3,4-dimethoxybenzyl)indan-1-on **30** wird in einer Ausbeute von 65 % erhalten. Die Vergrößerung des Reaktionsansatzes führt jedoch zu einem unvollständigen Umsatz. Die Reaktionsbedingungen konnten für diesen Fall bislang nicht optimiert werden.

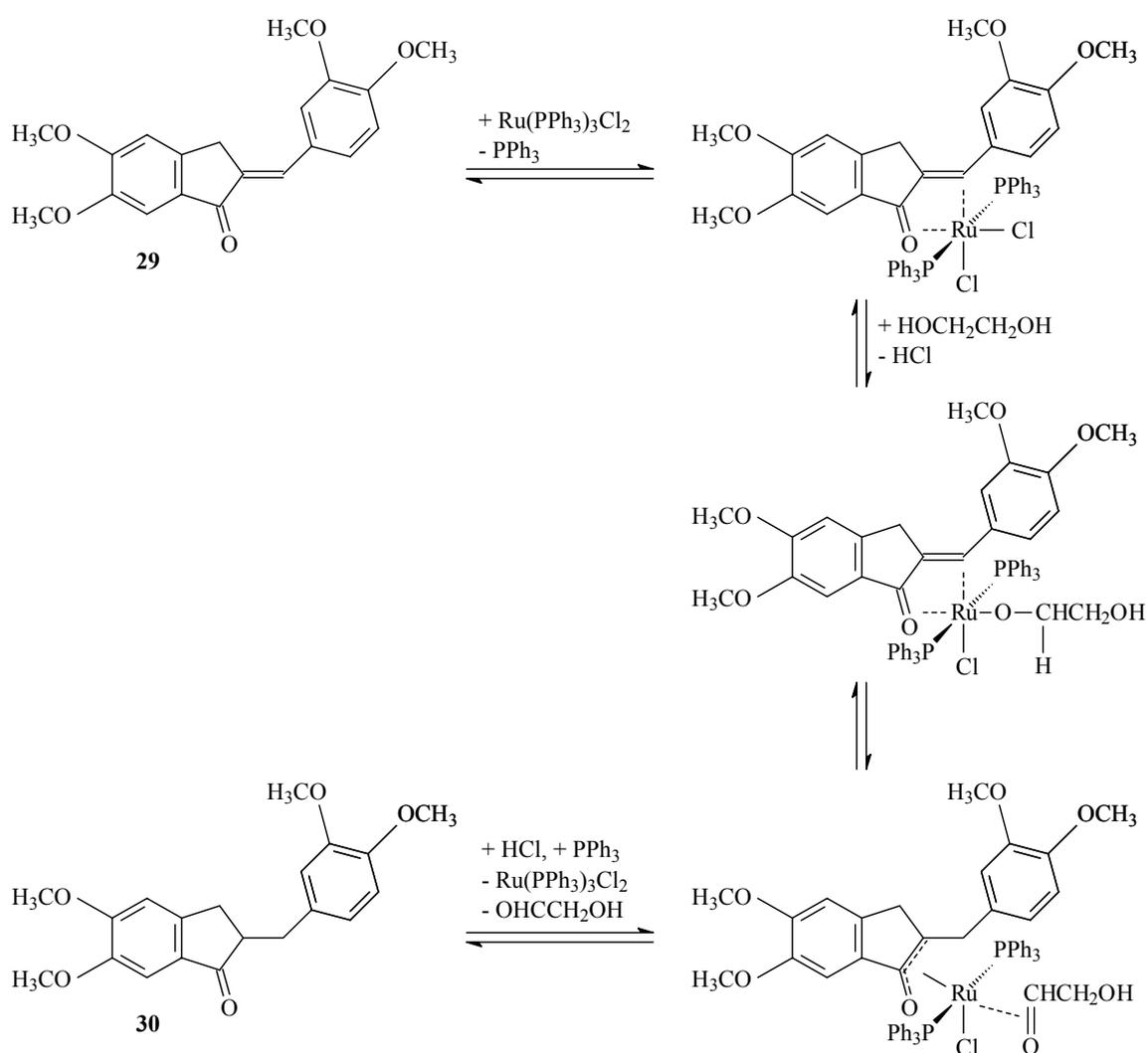


Abb. 4: Postulierter Mechanismus der Transfer-Hydrierung mit Tris(triphenylphosphin)ruthenium(II)-chlorid am Beispiel des 5,6-Dimethoxy-2-(3,4-dimethoxybenzyl)indan-1-ons **30**³⁴.

Als bessere Methode erweist sich die heterogen-katalytische Hydrierung^{19,35}. Anfänglich stellte sich dabei das Problem der Überreduktion, so daß schwierig zu trennende Produktgemische erhalten wurden. Die Verwendung von Essigsäureethylester, der zuvor über basischem Aluminiumoxid von Säurespuren befreit worden ist, als Lösungsmittel sowie der Zusatz von Pyridin unterdrücken die Hydrogenolyse der Carbonylfunktion vollständig. Die Reaktion konnte so weit optimiert werden, daß Verbindung **30** quantitativ (98 %) erhalten wird. Durch die Umkristallisation aus Methanol sinkt die Ausbeute auf 88 %.

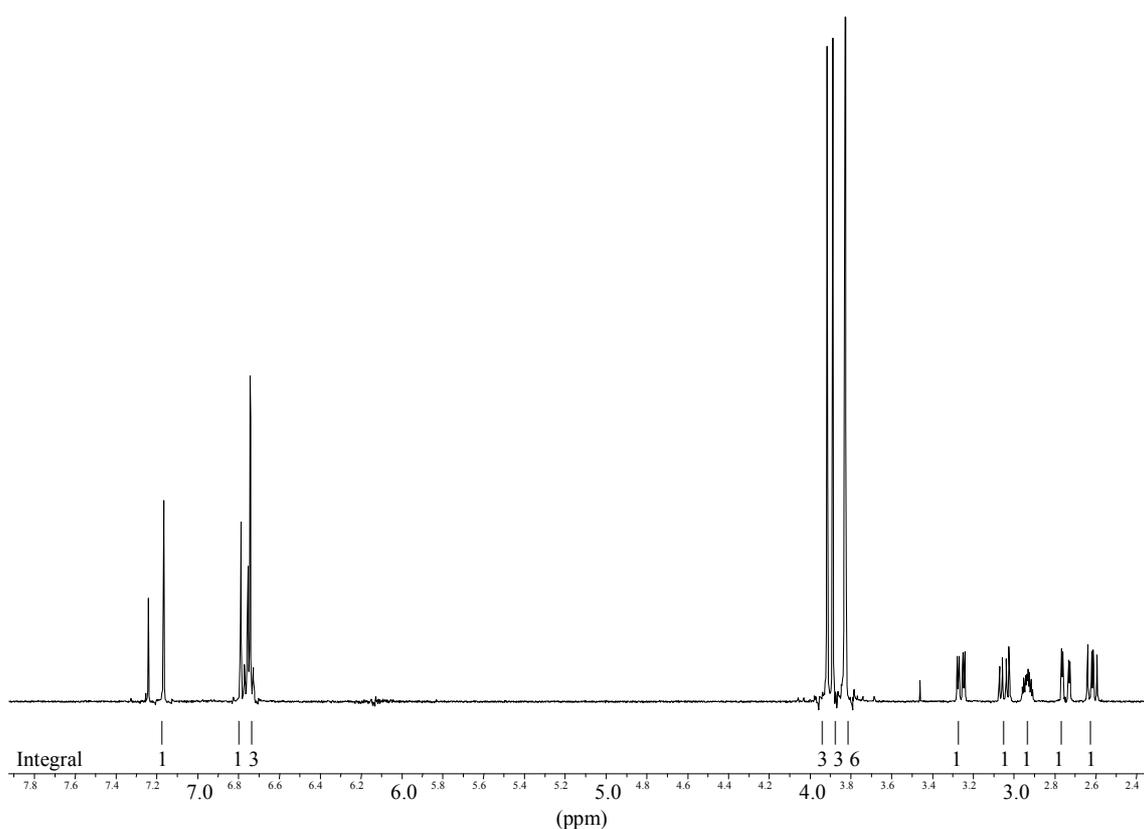


Abb. 5: ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) von Verbindung **30**.

Die erfolgreiche Reduktion der Doppelbindung von Verbindung **29** unter Bildung von Verbindung **30** wird durch das ¹H-NMR-Spektrum bestätigt (Abb. 5). Neben den erforderlichen Resonanzen im Aromatenbereich wird ein recht kompliziertes Kopplungsmuster der aliphatischen Protonen vorgefunden. Das Methinproton, das mit den vier diastereotopen Protonen der zwei Methylengruppen koppelt, erscheint als Multipllett bei $\delta = 2.95\text{-}2.92$ ppm. Die diastereotopen Protonen lassen sich aufgrund der geminalen Kopplung einzelnen Methylen-

gruppen zuordnen. Weitergehende Aussagen lassen sich mit den vorhandenen spektroskopischen Daten nicht machen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum findet sich das Signal des Carbonylkohlenstoffatoms ($\delta = 206.7$ ppm) im Vergleich zu Verbindung **29** bei deutlich tieferem Feld. Die übrigen Resonanzen stehen im Einklang mit der Struktur von Verbindung **30**. Das Molekülion ($m/z = 342$) zerfällt unter EI-Bedingungen in ein 3,4-Dimethoxybenzyl-Kation ($m/z = 151$) und das komplementäre Bruchstück ($m/z = 191$). Andere Reaktionen erfolgen nur in untergeordnetem Maße.

Die Reduktion von 5,6-Dimethoxy-2-(3,4-dimethoxybenzyl)indan-1-on **30** mit Natriumborhydrid verläuft quantitativ (ca. 95 %). Neben einem Diastereomer des gewünschten 5,6-Dimethoxy-2-(3,4-dimethoxybenzyl)indan-1-ols **31** wird auch noch 5,6-Dimethoxy-2-(3,4-dimethoxybenzyl)inden **32** erhalten. Beide Verbindungen sind laut ^1H -NMR-Spektrum in dem Gemisch im Verhältnis von 1:1 enthalten. Gemäß der Literatur sollte die Reduktion von Verbindung **30** die Verbindung **31** als ein *cis-trans*-Isomerengemisch liefern³⁶. Ein Isomer von Verbindung **31** scheint demnach deutlich säurelabiler zu sein als das andere. Obwohl neutral aufgearbeitet wurde, reichen offensichtlich Säurespuren im Ethanol, Diethylether oder Chloroform- d_1 aus, um die Eliminierung von Wasser zu katalysieren. Die Säurespuren in den Lösungsmitteln ließen sich mittels einer mit basischem Aluminiumoxid gefüllten Säule sicherlich entfernen. Die Reaktion wurde jedoch nicht mehrfach durchgeführt. Das erhaltene Gemisch läßt sich zudem problemlos im nächsten Schritt einsetzen, da die Verbindungen **31** und **32** unter Katalyse mit Polyphosphorsäure die gleichen Produkte liefern. Bei der Cyclohydratisierung von Verbindung **31** tritt Verbindung **32** vermutlich als Zwischenstufe auf.

In dem ^1H -NMR-Spektrum des 1:1-Gemisches werden die Verbindungen **31** und **32** anhand einiger markanter Signale identifiziert. Die Integralverhältnisse können nur zur Bestimmung der Gesamtzahl der Protonen herangezogen werden. Eine Zuordnung im Aromaten- und Methoxybereich ist nicht möglich. Das Signal bei $\delta = 6.68$ ppm kann aber aufgrund seiner Multipllettstruktur dem olefinischen Proton von Verbindung **32** zugeschrieben werden. Die beiden Methylengruppen von Verbindung **32** erscheinen als Singulets (Kopplungen nur beim olefinischen Proton sichtbar) bei $\delta = 3.71$ ppm und $\delta = 3.20$ ppm. Charakteristisch für das Indanol **31** ist das Dublett des benzyllischen Methinprotons bei $\delta = 4.89$ ppm mit einer Kopplungskonstanten von $^3J = 5.8$ Hz. Der Wert der Kopplungskonstanten läßt trotz des Vergleichs mit den Kopplungskonstanten verwandter *cis*- und *trans*-2-Benzylindan-1-ole³⁷ keinen zuverlässigen Schluß zu, ob die beiden Methinprotonen *cis* oder *trans* zueinander

stehen. Es liegt aber nur ein Isomer im Gemisch vor. Die Signale der übrigen aliphatischen Protonen liefern zur Klärung des Sachverhaltes keine weiteren Informationen.

Die Signale des Indens **32** erscheinen im ^{13}C -NMR-Spektrum, das nach dem ^1H -NMR-Spektrum gemessen wurde, mit wesentlich größerer Intensität als die des Indanols **31**. Dies deutet darauf hin, daß wahrscheinlich die Säurespuren im Chloroform- d_1 die Eliminierung von Wasser bewirken und das Vorliegen eines Gemisches so möglicherweise nur vorgetäuscht wird. Die Signale des Indens **32** können somit aber eindeutig zugeordnet werden. Im ^{13}C -NMR-Spektrum des Gemisches lassen sich die Resonanzen von Verbindung **31** nur teilweise identifizieren. Das Vorliegen des Indanols **31** wird durch die Signale von zwei tertiären Kohlenstoffatomen bei $\delta = 81.2$ ppm und $\delta = 52.6$ ppm sowie von zwei sekundären Kohlenstoffatomen bei $\delta = 39.1$ ppm und $\delta = 35.7$ ppm bestätigt.

Die oben beschriebene stufenweise Reduktion von 5,6-Dimethoxy-2-(3,4-dimethoxybenzyliden)indan-1-on **29** ist der direkten Überführung in *trans*-5,6-Dimethoxy-2-(3,4-dimethoxybenzyl)indan-1-ol **31** vorzuziehen. Die Umsetzung von Verbindung **29** mit Lithiumaluminiumhydrid führt entgegen analogen Literaturvorschriften^{36,38} laut ^1H -NMR-Spektrum des Rohproduktes zu einem Gemisch aus dem Keton **30**, dem Alkohol **31** und zwei isomeren Alkenen, darunter Verbindung **32**. Bei der säulenchromatographischen Trennung dieses Gemisches an Kieselgel eliminiert das 5,6-Dimethoxy-2-(3,4-dimethoxybenzyl)indan-1-ol **31** Wasser, so daß keine klar getrennten Fraktionen erhalten werden. Die Reduktion von 5,6-Dimethoxy-2-(3,4-dimethoxybenzyliden)indan-1-on **29** mit einem dreifachen molaren Überschuß an Natriumborhydrid bei Raumtemperatur in Ethanol führt nach 16 h laut ^1H -NMR-Spektrum des Rohproduktes ebenfalls zu einem unübersichtlichen Substanzgemisch.

Das Gemisch aus Verbindung **31** und **32** wird analog der Vorschrift von Kuck et al.^{27e} in das *fuso*-Diindan **33** überführt. Polyphosphorsäure erweist sich auch im vorliegenden Fall als geeigneter Katalysator. Die Reaktion ist im Gegensatz zur Darstellung des 4b,9,9a,10-Tetrahydroindeno[1,2-*a*]indens nicht erst nach 40 h sondern schon nach 1 h beendet. Hierin zeigt sich die wesentlich größere Reaktivität des Veratrolrings gegenüber Elektrophilen. Das *fuso*-Diindan **33** wird in einer Ausbeute von 66 % über zwei Stufen in Form farbloser Kristalle erhalten.

Das beobachtete Kopplungsmuster im ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **33** ist charakteristisch für das *fuso*-Diindan-Gerüst (Abb. 6). Das benzhydrylische Proton weist eine Kopplung von $^3J = 7.7$ Hz zum zentralen Methinproton auf. Die Methylenprotonen sind paarweise

diastereotop und verursachen zwei äquivalente AB -Systeme mit einer geminalen Kopplungskonstanten von $J_{AB} = -15.8$ Hz. Zusätzlich erfolgt eine Kopplung zum zentralen Methinproton, anhand der sich die Signalgruppen zuordnen lassen. Die Methylenprotonen auf der konvexen Molekülseite resonieren bei $\delta = 3.18$ ppm und besitzen mit ${}^3J = 8.5$ Hz eine deutlich größere Kopplungskonstante als die der Methylenprotonen auf der konkaven Molekülseite. Ihre Kopplungskonstante beträgt lediglich ${}^3J = 4.8$ Hz, da sie zum zentralen Methinproton in *gauche*-Orientierung stehen. Die Lage auf der konkaven Molekülseite bedingt zudem eine stärkere Abschirmung dieser Protonen ($\delta = 2.70$ ppm).

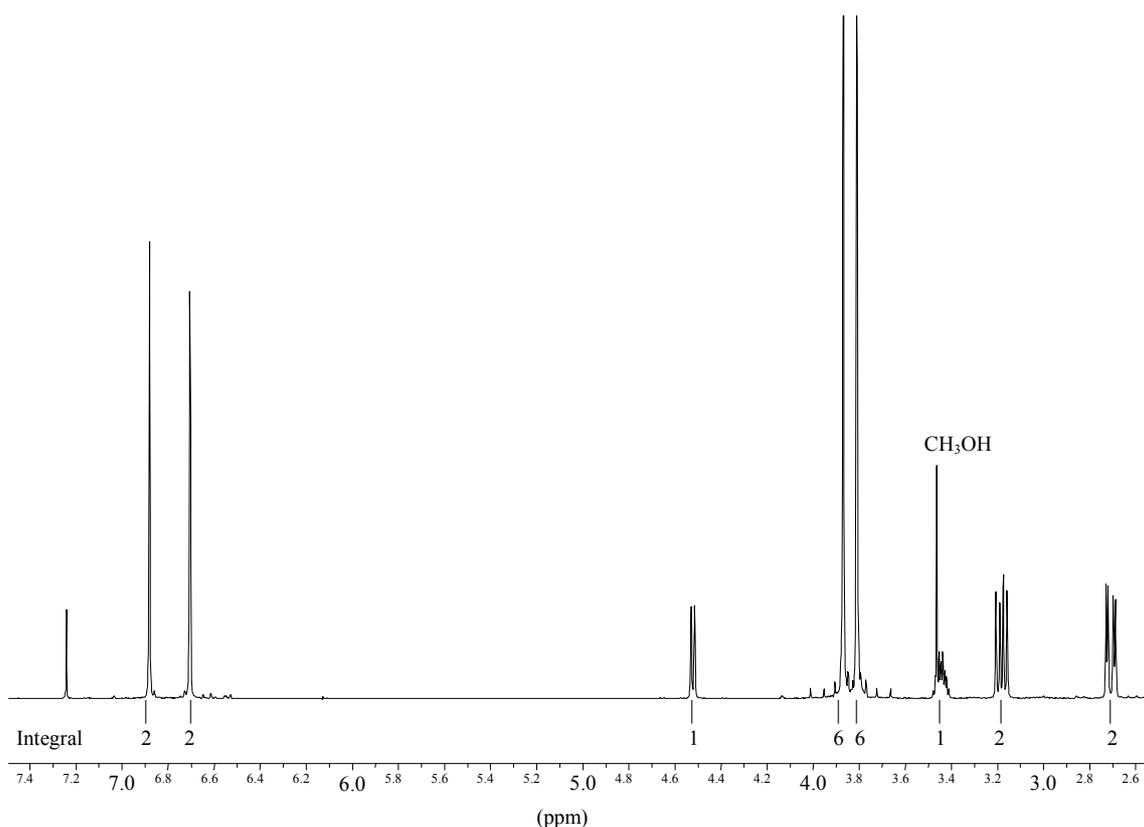


Abb. 6: ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (CDCl_3) von Verbindung 33.

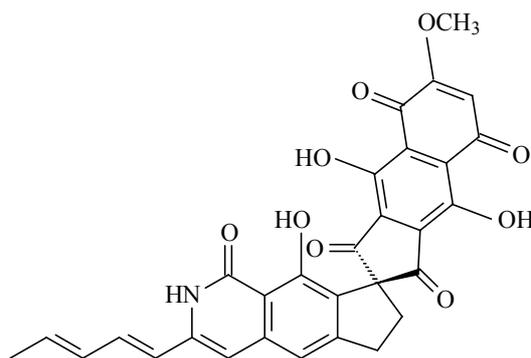
Das ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum spiegelt wie das ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum die C_s -Symmetrie des Moleküls wieder. Im EI-Massenspektrum wird in geringem Umfang eine Fragmentierung unter Verlust eines Methyl- ($m/z = 311$) bzw. eines Methoxyradikals ($m/z = 295$) beobachtet. Es dominieren der Molekülpeak ($m/z = 326$) und der Basispeak bei $m/z = 151$, der durch das 3,4-Dimethoxybenzylkation hervorgerufen wird.

2.2. Synthese von 5,5',6,6'-Tetramethoxy-2,2'-spirobiindanen

2.2.1. Einleitende Bemerkungen

Bicyclische Systeme, die im Gegensatz zu der in Kap. 2.1. behandelten Verbindung **33** mit *fuso*-Verknüpfung nur ein beiden Ringen gemeinsames Kohlenstoffatom aufweisen, werden Spirocyclen, Spiroverbindungen oder auch Spirane genannt³⁹. Der Begriff leitet sich vom lateinischen „spira“ ab und bedeutet soviel wie Windung oder Verdrehung. Diese Bezeichnung beschreibt den Umstand, daß die beiden Ringsysteme bedingt durch die tetraedrische Natur des Spirokohlenstoffatoms senkrecht zueinander angeordnet sind. Spiroverbindungen sind stereochemisch eng mit Alkylicycloalkanen, Allenen und Biphenylen verwandt, unterscheiden sich von diesen aber dadurch, daß es gemäß dem CIP-Konzept⁴⁰ sowohl Vertreter mit axialer als auch mit zentrischer Chiralität gibt^{39a}.

Spiroverbindungen mit Indaneinheiten haben vor allem im Hinblick auf das Phänomen der Spirokonjugation⁴¹ und auf stereochemische Fragestellungen⁴² breites Interesse gefunden. Mit der Entdeckung des Fredericamycins A (**34**), einem Antibioticum mit Antitumor-Eigenschaften aus *Streptomyces griseus*, wurde eine Vielzahl neuer Methoden entwickelt, um 1,2-Spirobiindan-Systeme aufzubauen⁴³.



34

Gemäß ihrer Verknüpfung werden Spirobiindane in 1,1'-, 1,2'- und 2,2'-Spirobiindane unterteilt. Zu den wenigen bekannten 5,5',6,6'-Tetramethoxy-Abkömmlingen zählt das 5,5',6,6'-Tetramethoxy-1,1'-spirobiindan von Baker und Williams⁴⁴. Erst kürzlich stellten Maslak et al. über die Syntheseroute IV (s. Abb. 7) das 5,5',6,6'-Tetramethoxy-2,2'-spirobiindan-1,1'-dion und daraus über das entsprechende 3,3,3',3'-Tetrabromid das 5,5',6,6'-Tetramethoxy-

2,2'-spirobiindan-1,1',3,3'-tetraon dar^{41f}. Ihren eigenen Angaben zufolge ist diese Darstellungsmethode allerdings nur für kleine Mengen geeignet. Zudem erweist sich die Aufarbeitung als aufwendig und die Ausbeute an 5,5',6,6'-Tetramethoxy-2,2'-spirobiindan-1,1'-dion ist mit 33 % mäßig.

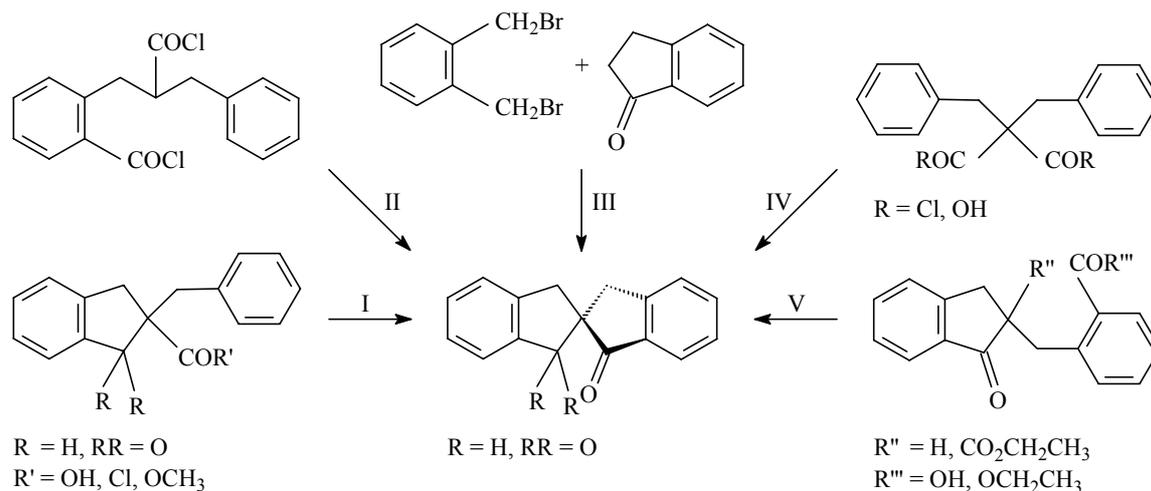
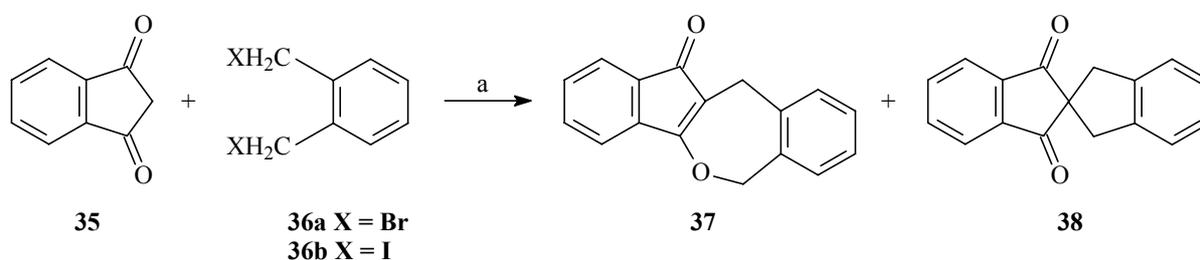


Abb. 7: Synthese von 2,2'-Spirobiindan-1-onen und -1,1'-dionen.

Das 2,2'-Spirobiindangerüst läßt sich auf verschiedenen Wegen aufbauen (Abb. 7). Die Wahl der geeigneten Methode richtet sich in erster Linie nach der Zugänglichkeit der für das gewünschte Substitutionsmuster benötigten Edukte. Eine vielseitig einsetzbare Strategie ist die Cyclisierung von Derivaten der 2-Benzylindan-2-carbonsäure (I)^{27a,45}. Synthesen ausgehend von 2-(2-Chlorcarbonylbenzyl)-3-phenylpropionsäurechloriden sind dagegen bislang kaum beschrieben worden (II)^{45b}. Die Umsetzung von Indan-1-onen mit α,α' -Dihalogen-*o*-xylolen bietet einen einfachen Zugang zu 2,2'-Spirobiindan-1-onen (III)⁴⁶. 2,2'-Spirobiindan-1,1'-dione lassen sich in einigen Fällen aus den Dibenzylmalonsäuredichloriden darstellen (IV)^{41f,47}. Weiterhin ist noch die Cyclisierung von 2-(2-Carboxybenzyl)indan-1-onen (V) zu nennen^{42c,48}.

Eine alternative Möglichkeit zur Realisierung eines 2,2'-Spirobiindangerüsts ist die Darstellung von 2,2'-Spirobiindan-1,3-dionen. Vor allem die Bisalkylierung von Indan-1,3-dion **35** mit α,α' -Dihalogen-*o*-xylolen war in diesem Zusammenhang Gegenstand zahlreicher Studien (Schema 7)⁴⁹. Bereits Anfang des vorigen Jahrhunderts untersuchten Fecht^{49a} und Radulescu^{49b,c,d} die Umsetzung von Indan-1,3-dion **35** mit α,α' -Dibrom-*o*-xylol **36a** unter

Verwendung von Natriumethylat als Base. Eine Überprüfung ihrer Ergebnisse durch Krapcho ergab ^{49e}, daß 6,11-Dihydrobenz[*e*]indeno[1,2-*b*]oxepin-12-on **37** und 2,2'-Spiro-biindan-1,3-dion **38** im Verhältnis von 10:1 in einer Gesamtausbeute von 15 % entstehen. Behrendt und Kuck ^{49f} versuchten die Ausbeute an 2,2'-Spirobiindan-1,3-dion **38** durch Variation verschiedener Reaktionsparameter zu optimieren (Tabelle 1). Das beste Ergebnis wird mit α,α' -Diod-*o*-xylyl **36b** und Kaliumfluorid/Celite ⁵⁰ in Acetonitril erzielt. Die *C,O*-Alkylierung bleibt aber in allen Fällen bevorzugt. Die beiden Reaktionsprodukte **37** und **38** lassen sich durch Chromatographie mit Petrolether/Essigsäureethylester 3:1 an Kieselgel trennen.



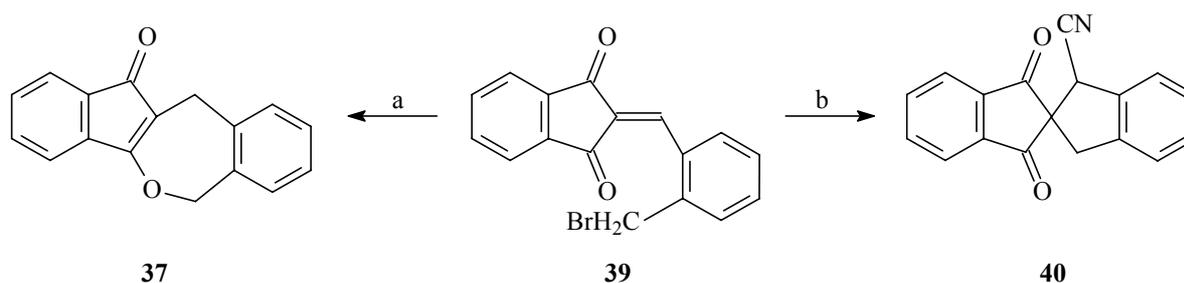
a) s. Tabelle 1.

Schema 7: Dialkylierung von Indan-1,3-dion mit α,α' -Dihalogeo-xylolen ⁴⁹.

Reaktionsbedingungen	Verhältnis von <i>C,C</i> - zu <i>C,O</i> -alkyliertem Produkt
α,α -Dibrom- <i>o</i> -xylyl, KF/Celite, Acetonitril, 70 °C, 12 h	16 / 84
α,α -Dibrom- <i>o</i> -xylyl, LiCl/KF/Celite, Acetonitril, 70 °C, 12 h	< 5 / > 95
α,α -Dibrom- <i>o</i> -xylyl, KF/Al ₂ O ₃ , Acetonitril, 70 °C, 12 h	20 / 80
α,α -Dibrom- <i>o</i> -xylyl, KF/Celite, THF, 60 °C, 12 h	< 5 / > 95
α,α -Dibrom- <i>o</i> -xylyl, KF/Celite, DMF, 70 °C, 12 h	< 5 / > 95
α,α -Dibrom- <i>o</i> -xylyl, 18-Crown-6, DMF, 70 °C, 12 h	19 / 81
α,α -Diiod- <i>o</i> -xylyl, KF/Celite, Acetonitril, 70 °C, 12 h	38 / 62

Tabelle 1: Bisalkylierung von Indan-1,3-dion **35 mit α,α' -Dihalogeo-xylolen (Ausbeuten ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt) ^{49f}.**

Wang et al. konnten am Beispiel des 2-(2-Brommethyl)benzylidenindan-1,3-dions **39** eindrucksvoll den Einfluß des Kations auf das *C/O*-Alkylierungsverhältnis zeigen (Schema 8)⁵¹. Das Kaliumkation chelatisiert den Enolatsauerstoff effektiv, so daß die *C*-Alkylierung unter Bildung von Verbindung **40** erfolgt. Im Gegensatz dazu wird mit dem 1-Benzylpyridiniumkation, das für eine Chelatisierung zu groß ist, die *O*-Alkylierung beobachtet.



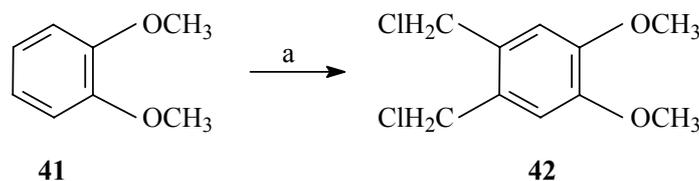
a) 1-Benzyl-1,4-dihydronicotinamid, CH₃CN, 5 h, 86 %; b) KCN, CH₃CN, 6 h, 88 %.

Schema 8: Cyclisierung von 2-(2-Brommethyl)benzylidenindan-1,3-dion^{51a}.

2,2'-Spirobiindan-1,3-dione sind außerdem durch Umlagerung von 3-(2-Indanylidene)phthaliden zugänglich (s. Kap. 2.6.)^{52a}. Kotha et al. berichteten zudem kürzlich von einer Methode, bei der Cycloadditionen die zentrale Rolle spielen^{52b}.

2.2.2. 5,5',6,6'-Tetramethoxy-2,2'-spirobiindan 44

Das intensive Studium der Literatur über einfache *ortho*-dimethoxysubstituierte Derivate führt zu dem Ergebnis, daß sich die Synthese von 5,5',6,6'-Tetramethoxy-2,2'-spirobiindan **44** am effektivsten nach Strategie III (s. Abb. 7) verwirklichen läßt. Dies ist zudem naheliegend, weil 5,6-Dimethoxyindan-1-on **27** bereits für die Synthese des *fuso*-Diindans **33** dargestellt worden ist und in ausreichender Menge zur Verfügung steht. Die Wahl des Alkylierungsmittels fällt auf 4,5-Bis(chlormethyl)veratrol **42**, das gemäß der verbesserten Literaturvorschrift von Lee et al. in einer Stufe durch eine zweifache Chlormethylierung aus Veratrol **41** erhalten werden kann⁵³. Die Literaturlausbeute (37 %) ⁵³ konnte mit 48 % deutlich übertroffen werden. (Dabei empfiehlt es sich, den Chlorwasserstoff nicht selbst zu entwickeln, sondern einer Gasflasche zu entnehmen. Bezüglich der Aufarbeitung ist die säulenchromatographische Reinigung sehr anzuraten.)



a) Formalinlösung (37 %), HCl, konz. HCl, Dioxan, 3 h, 0 °C, 1 h, 40 °C, 48 %.

Schema 9: Darstellung von 4,5-Bis(chlormethyl)veratrol **42**⁵³.

Die Umsetzung von 5,6-Dimethoxyindan-1-on **27** mit 4,5-Bis(chlormethyl)veratrol **42** unter Verwendung von Natriumhydrid in 1,2-Dimethoxyethan liefert 5,5',6,6'-Tetramethoxy-2,2'-spirobiindan-1-on **43** in einer Ausbeute von 38 % (Schema 10). Bei der Reaktion entstehen in beträchtlichem Umfang vermutlich polymere Nebenprodukte, die sich durch Umkristallisation nur unter großen Verlusten abtrennen lassen. Die Extraktion des Rohproduktes mit Hexan liefert Verbindung **43** dagegen in sehr reiner Form.

In den NMR-Spektren wird deutlich, daß das 5,5',6,6'-Tetramethoxy-2,2'-spirobiindan-1-on **43** ein flexibles Molekülgerüst besitzt und so im zeitlichen Mittel C_s -Symmetrie aufweist. Das aromatische Proton in *ortho*-Stellung zur Carbonylfunktion ist mit $\delta = 7.24$ ppm deutlich gegenüber den anderen aromatischen Protonen ($\delta = 6.86$ ppm und $\delta = 6.76$ ppm) zu tiefem

Feld verschoben. Charakteristisch für Verbindung **43** ist weiterhin, daß die Methylengruppen der 5,6-Dimethoxyindan-Einheit zwei äquivalente *AB*-Systeme mit einer Kopplungskonstanten von $J_{AB} = -15.1$ Hz bilden, während die verbleibende Methylengruppe ein Singulett erzeugt. Das Vorliegen eines Ketons wird sowohl durch die IR-Bande bei $\tilde{\nu} = 1701$ cm^{-1} als auch durch das Signal bei $\delta = 207.7$ ppm im ^{13}C -NMR-Spektrum belegt. Weiterhin geht aus Abb. 8 hervor, daß sechs verschiedene quartäre und drei tertiäre Sorten aromatischer Kohlenstoffatome vorhanden sind. Das Spirokohlenstoffatom resoniert bei $\delta = 58.2$ ppm. Die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome der Methoxyfunktionen unterscheiden sich nur geringfügig. Die Methylengruppen erscheinen in Form von zwei Signalen bei $\delta = 44.9$ ppm und $\delta = 44.4$ ppm.

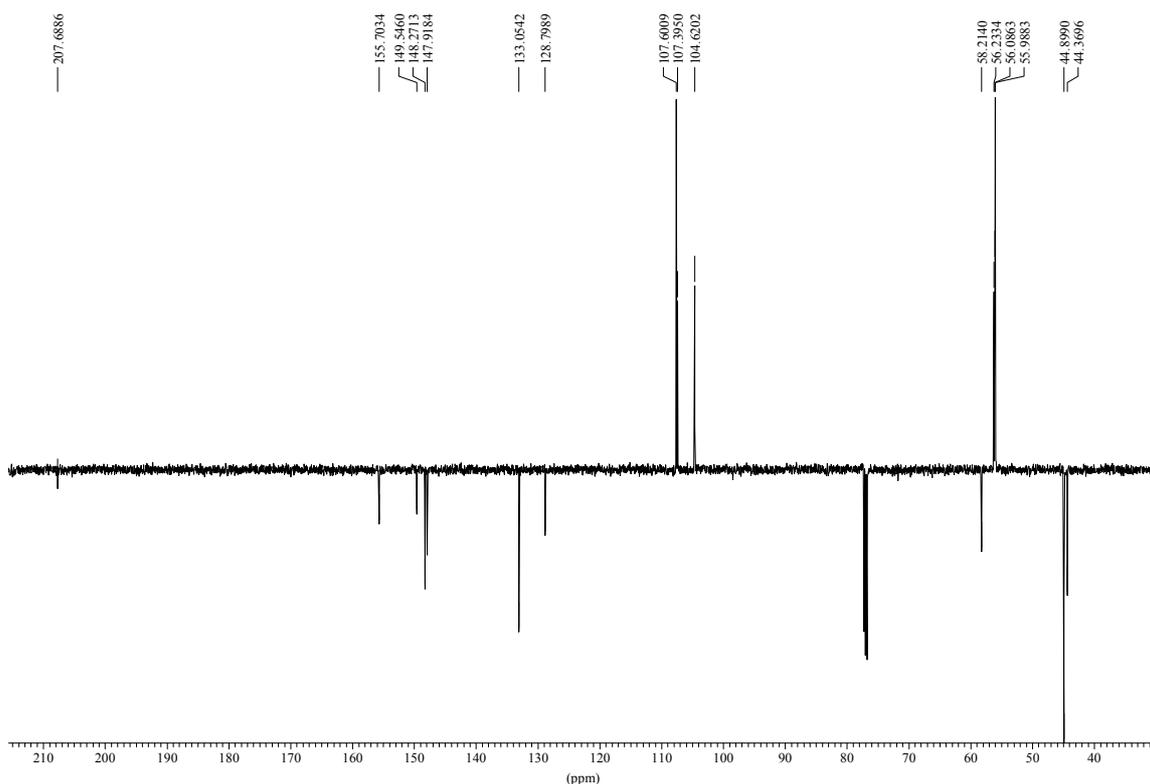
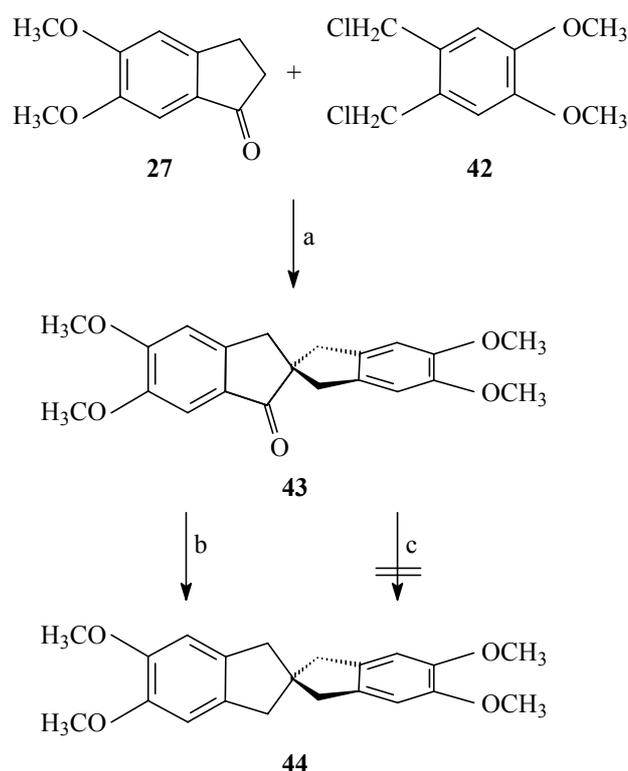


Abb. 8: ^{13}C -NMR Spektrum (APT, CDCl_3) von Verbindung **43**.

Im EI-Massenspektrum des 5,5',6,6'-Tetramethoxy-2,2'-spirobiindan-1-ons **43** fällt zunächst das recht stabile Molekülion ($m/z = 354$) auf. Die Fragmentationen mit $m/z = 339$ und $m/z = 323$ entstehen durch Verlust eines Methyl- bzw. eines Methoxyradikals aus dem Molekülion. Ungewöhnlich sind das Ion mit $m/z = 337$ und das daraus hervorgehende Ion mit $m/z = 306$. Die Abspaltung eines Hydroxyradikals spricht für eine komplexe Umlagerung im Molekülion. Eine derartige Fragmentierungsreaktion tritt ebenfalls bei verwandten 2,2'-Spirobiindan-1-onen auf^{45c}.

In der Literatur existiert eine Vielzahl von Methoden, um Keton-Funktionen in Methylen-gruppen zu überführen⁵⁴. Bei 2,2'-Spirobiindan-1-onen und -1,1'-dionen haben sich vor allem die Hydrogenolyse^{45b,c,48a,b,55} und die ionische Hydrierung mit Triethylsilan in Trifluoressigsäure⁴⁶ bewährt. Die Clemmensen-Reduktion von 2,2'-Spirobiindan-1,1'-dion führt dagegen beispielsweise zu Benzo[b]fluoren^{47c,56}.



a) NaH, DME; Δ , 18 h, 38 %; b) NaBH₄, CF₃COOH, CH₂Cl₂, 20 °C, 72 h, 66 %; c) H₂, Pd/C, AcOH, 5.5 bar, 20 °C, 72 h.

Schema 10: Darstellung von 5,5',6,6'-Tetramethoxy-2,2'-spirobiindan **44.**

Die Hydrogenolyse von 5,5',6,6'-Tetramethoxy-2,2'-spirobiindan-1-on **43** gelingt anders als bei verwandten 2,2'-Spirobiindan-1-onen ohne Methoxyfunktionen (s.o.) nicht. Dieses Verhalten wird später eingehender diskutiert. Bei einer Variante der bereits erwähnten ionischen Hydrierung⁵⁷ wird Natriumborhydrid als Hydriddonor verwendet⁵⁸. Ketone und Alkohole, die kationenstabilisierende Reste aufweisen, z.B. Diarylketone oder -methanole⁵⁸ sowie Veratrylketone⁵⁹, lassen sich mit Natriumborhydrid in Trifluoressigsäure in ausgezeichneten Ausbeuten in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe überführen. Dabei toleriert das Reagenz eine Vielzahl anderer funktioneller Gruppen und weist zudem eine hohe Selektivität auf. Die aktiven Reagenzien sind verschiedene Trifluoracetoxyborhydrid-Spezies. 5,5',6,6'-Tetramethoxy-2,2'-spirobiindan-1-on **43** wird mit Natriumborhydrid in Trifluoressigsäure in 5,5',6,6'-Tetramethoxy-2,2'-spirobiindan **44** überführt. Das Keton wird dabei zunächst zum Alkohol reduziert. Dieser wird in dem aciden Medium protoniert und eliminiert Wasser. Das so gebildete Kation wird im letzten Schritt von der Hydrid-Spezies unter Bildung des Kohlenwasserstoffs abgefangen.

Die NMR-Spektren von Verbindung **44** spiegeln die im zeitlichen Mittel hohe Symmetrie (D_{2d}) des Moleküls wieder. Es werden nur drei Singulett beobachtet. Ähnliches gilt für das ^{13}C -NMR-Spektrum. Das Spirokohlenstoffatom weist eine chemische Verschiebung von $\delta = 53.3$ ppm auf. Das EI-Massenspektrum wird vom Molekülpeak ($m/z = 340$), der zugleich auch der Basispeak ist, dominiert. Die Fragmentionen mit $m/z = 176$, $m/z = 165$ und $m/z = 164$ gehen aus diesem durch einen doppelten Bindungsbruch am Spirozentrum hervor. Charakteristisch sind auch das 3,4-Dimethoxybenzyl-Kation ($m/z = 151$) und das komplementäre Ion $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_2^+$ ($m/z = 189$). Bei allen diesen Ionen dürfte die positive Ladung vorwiegend in benzyllischen Positionen lokalisiert sein. Weiterhin ist der Peak des doppelt geladenen Molekülions ($m/z = 170$) im Spektrum präsent. Die Fragmentierung der Methoxygruppen bzw. ihr Verlust stellen hier lediglich untergeordnete Prozesse dar.

Die Molekül- und Kristallstrukturen von Veratrolderivaten sind gut untersucht⁶⁰. Bislang sind allerdings nur wenige Röntgenstrukturen von Abkömmlingen des 2,2'-Spirobiindans literaturbekannt⁶¹. Die Struktur des Grundkörpers, des 2,2'-Spirobiindans, ist ebenfalls noch nicht beschrieben worden. Deshalb ist es um so wichtiger, daß von Verbindung **44** aus Ethanol für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden konnten. Das 5,5',6,6'-Tetramethoxy-2,2'-spirobiindan **44** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $C 2/c$. Die Anordnung im Kristall läßt sich als aus einzelnen Schichten von parallel

ausgerichteten Bändern mit gleichartig orientierten Molekülen zusammengesetzt beschreiben (Abb. 10). Benachbarte Stränge und Schichten sind gegeneinander verschoben. Für die Organisation im Kristall scheinen die *ortho*-Dimethoxy-Einheiten von grundlegender Bedeutung zu sein.

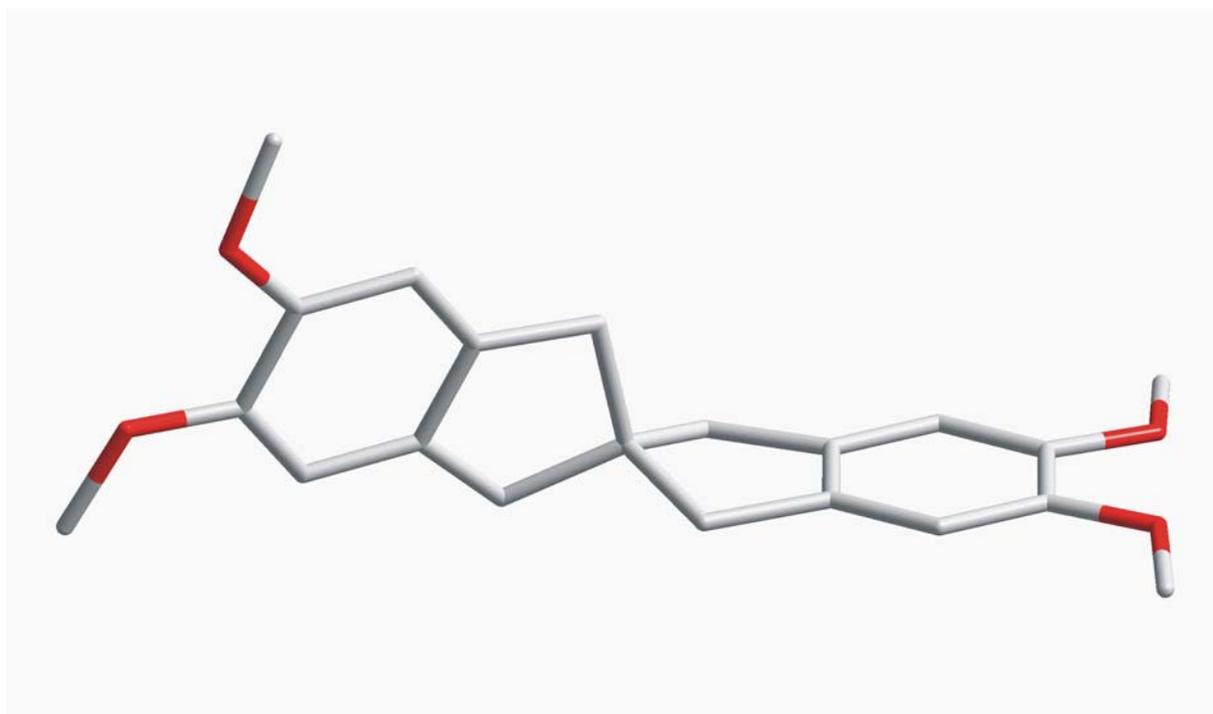


Abb. 9: Darstellung der Röntgenstruktur von Verbindung 44.

Die Bindungslängen und -winkel sind in den beiden Indan-Einheiten identisch (Abb. 9). Die Fünfringe weisen eine „envelope“-Konformation, wobei das Spirokohlenstoffatom um ungefähr 13° aus der Ebene einer jeden Indan-Einheit herausragt. Die Methoxyfunktionen liegen näherungsweise in der Ringebene. Die Winkel im Fünfring betragen 104° an den aliphatischen und 111° an den aromatischen Kohlenstoffatomen. Die Bindungen zum Spirokohlenstoffatom, zwischen C-1 und C-2 (1.558 \AA) sowie C-2 und C-3 (1.548 \AA), sind nur geringfügig länger als die durchschnittliche Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungslänge (1.54 \AA)⁶². Im Benzolkern alternieren die Bindungslängen, wobei die zwischen den beiden Methoxygruppen gelegene Bindung mit 1.415 \AA deutlich länger ist als die übrigen. Dafür ist zum einen der annelierte Fünfring ursächlich. Eine umfassende Arbeit zu diesem früher als Mills-Nixon-Effekt bezeichneten Phänomen stammt von Frank und Siegel⁶³. Zum anderen ist der „Angular Group Induced Bond Alternation“-Effekt (AGIBA) wirksam⁶⁴. Anguläre Substituenten, insbesondere die *ortho*-Dimethoxyeinheit, bewirken alternierende Bindungslängenunterschiede

in einfachen Benzolderivaten. Dieses Phänomen läßt sich mit einem Ungleichgewicht der beiden Kekule-Grenzstrukturen veranschaulichen. Der statistische Vergleich der Röntgenstrukturen von 37 *ortho*-Dimethoxybenzolderivaten zeigt, daß die Bindung C-1/C-2 durchschnittlich 0.024 Å länger ist als die Bindungen C-6/C-1 und C-2/C-3^{64e}.

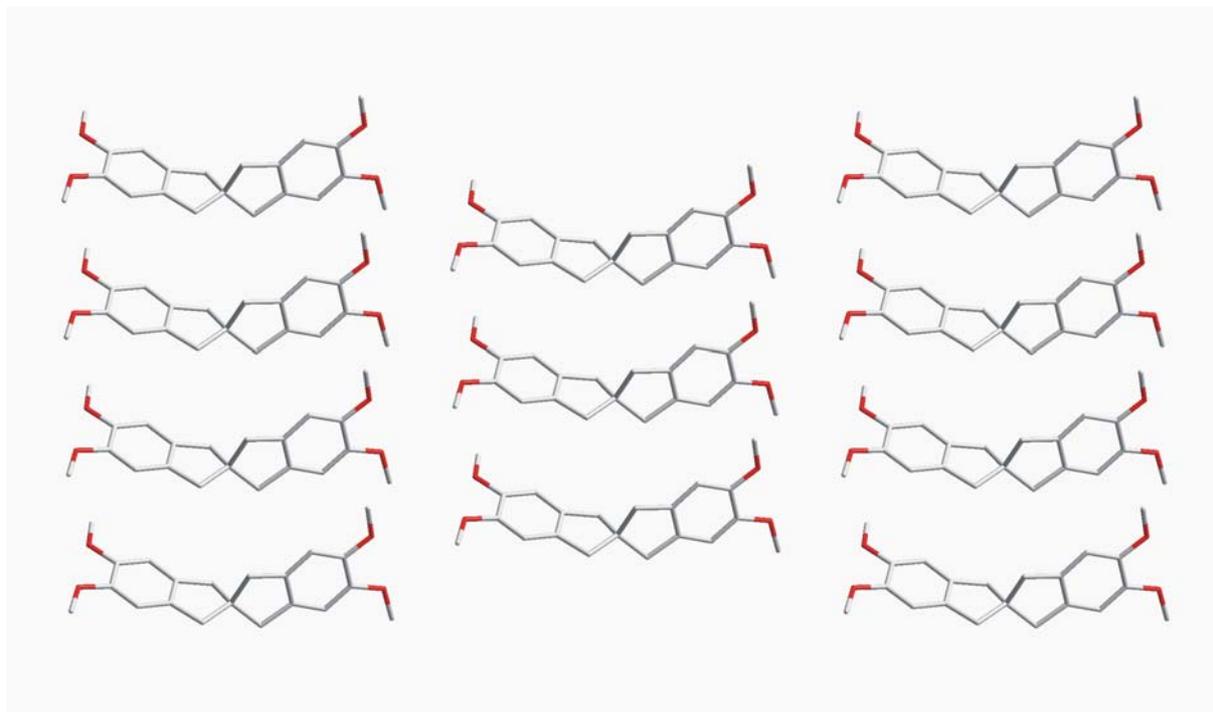
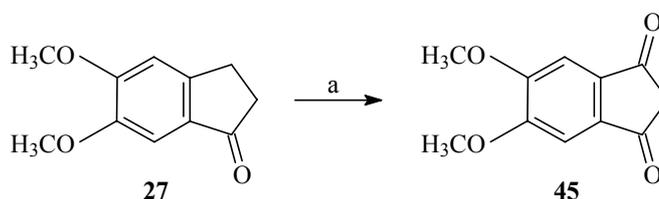


Abb. 10: Blick auf die schichtförmige Anordnung von Verbindung 44 im Kristall.

2.2.3. 5,5',6,6'-Tetramethoxy-2,2'-spirobiindan-1,3-dion 49

In der Literatur existieren mehrere Methoden, um in 2-Position unsubstituierte Indan-1,3-dione herzustellen^{65,9d}, jedoch ist die Wahl der geeigneten Methode im Einzelfall oft recht schwierig. Dies gilt vor allem, wenn kompliziertere Substitutionsmuster am Benzolring verwirklicht werden sollen. In den letzten Jahren sind einige neue Methoden hinzugekommen, die nicht von Phthalsäure-Derivaten ausgehen. 5,6-Dimethoxyindan-1,3-dion **45** wird im weiteren als ein zentraler Synthesebaustein benötigt. Diese Verbindung ist bislang auf drei verschiedenen Wegen zugänglich⁶⁶. Oshkaya beschreibt die Claisen-Esterkondensation von 4,5-Dimethoxyphthalsäurediethylester mit Ethylacetat, jedoch werden in der Vorschrift weder Ausbeuten und ausführliche Charakterisierungen angegeben^{66a}. Die Methode von Nagao et al. ist bedingt durch die beschränkte Zugänglichkeit der Edukte für die Synthese größerer Mengen 5,6-Dimethoxyindan-1,3-dion **45** ungeeignet^{66b}. Nach der Synthesestrategie von Robba et al. konnte 5,6-Dimethoxyindan-1,3-dion **45** in modifizierter Vorgehensweise zwar erhalten werden^{66c}; die Darstellung größerer Mengen erweist sich aber als aufwendig.



a) CrO₃, AcOH, H₂O, 20 °C, 3 d, 54 %.

Schema 11: Darstellung von 5,6-Dimethoxyindan-1,3-dion 45.

Als Ergebnis langwieriger Versuchsreihen²¹ fanden wir schließlich, daß 5,6-Dimethoxyindan-1,3-dion **45** sehr einfach ausgehend von 5,6-Dimethoxyindan-1-on **27** durch Oxidation mit Chrom(VI)-oxid in einer Ausbeute von bis zu 54 % erhalten werden kann. Die Oxidation benzyliischer Methylengruppen zu Ketonen, insbesondere wenn eine *para*-ständige Methoxygruppe vorhanden ist, mittels Chrom(VI)-oxid in Eisessig ist lange bekannt^{44,67}. Der Mechanismus der Oxidation benzyliischer Positionen mit Chrom(VI)-oxid unter sauren Bedingungen konnte trotz intensiver Anstrengungen noch nicht vollständig aufgeklärt werden. Im vor-

liegenden Fall fällt der große Überschuß an Chrom(VI)-oxid auf, der möglicherweise deshalb benötigt wird, weil die Reaktionsgeschwindigkeit während der Oxidation durch gebildetes Acetat abnimmt⁶⁸. Es überrascht zudem, daß keine Überoxidation von 5,6-Dimethoxyindan-1-on **27** zum entsprechenden Ninhydrin oder zur 4,5-Dimethoxyphthalsäure beobachtet wird. Neben 5,6-Dimethoxyindan-1,3-dion **45** lassen sich keine weiteren Produkte in signifikanten Mengen isolieren. Die analytischen Daten von Verbindung **45** stimmen mit den Literaturwerten⁶⁶ überein. Interessanterweise gelingt die Oxidation von 6-Methoxyindan-1-on unter den oben genannten Reaktionsbedingungen nicht. Neben Zersetzungsprodukten wird lediglich Edukt isoliert. Dies läßt vermuten, daß die Reaktion wahrscheinlich nur in sehr begrenztem Umfang auf Indan-1-one mit anderen Substituionsmustern übertragbar ist.

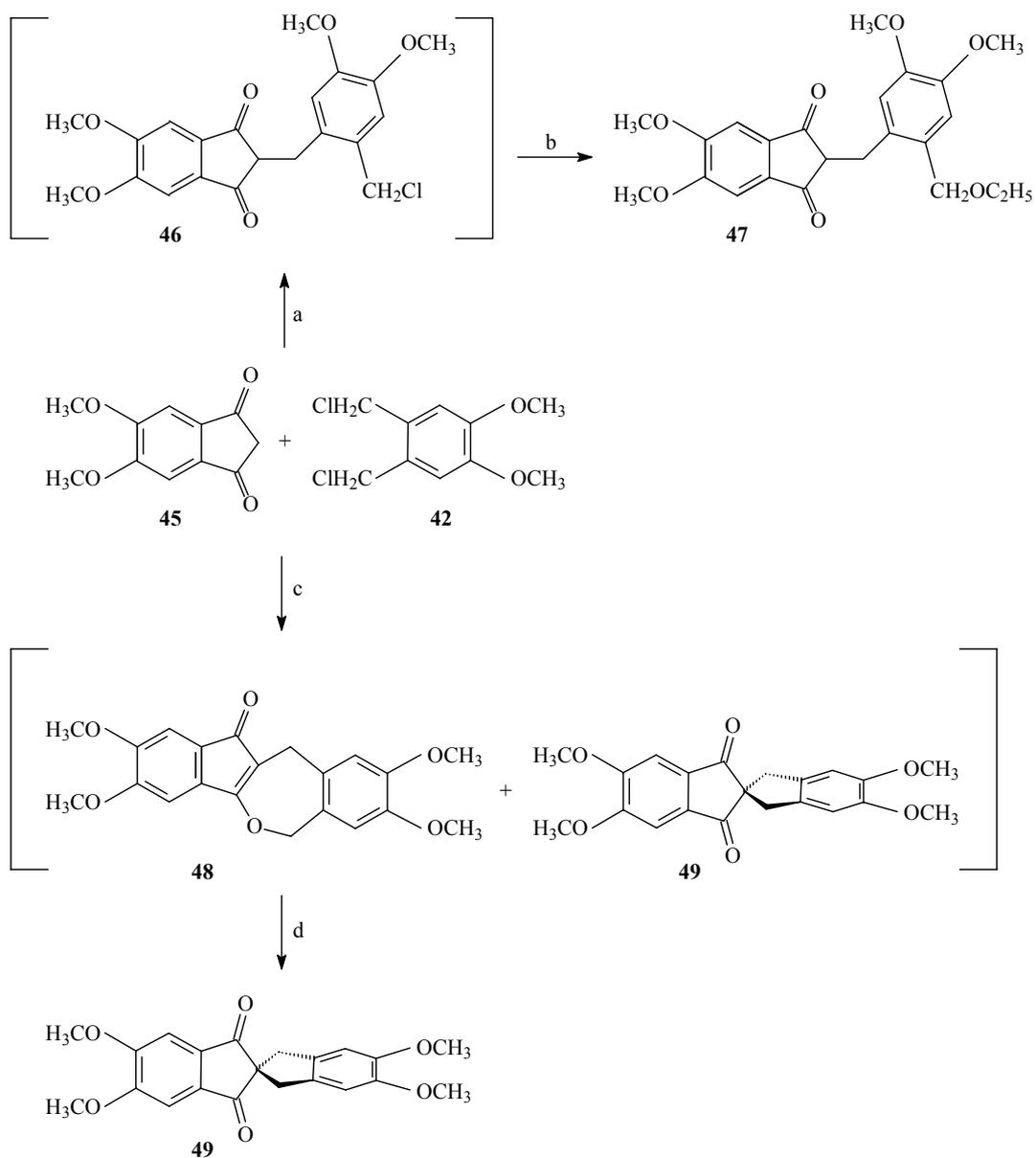
Die Alkylierung von 5,6-Dimethoxyindan-1,3-dion **45** mit 4,5-Bis(chlormethyl)veratrol **42** wurde mit dem Ziel durchgeführt, 5,5',6,6'-Tetramethoxy-2,2'-spirobiindan-1,3-dion **49** zu erhalten. Zunächst wurde in orientierenden Versuchen der Einfluß verschiedener Basen auf die Produktzusammensetzung erforscht. Die Verwendung von Caesiumcarbonat in Dichlormethan bei Raumtemperatur über Nacht führt zu einem unübersichtlichen Produktgemisch. Daneben wird Edukt zurückgewonnen. Beim Einsatz von Natriumhydrid als Base entsteht in 1,2-Dimethoxyethan unter Rückfluß neben zwei bislang noch nicht identifizierten Substanzen hauptsächlich der Enolether **48**. Die Bildung des Diketons **49** kann mittels des ¹H-NMR-Spektrums des Rohproduktes nicht nachgewiesen werden. Unter Phasentransferkatalyse bildet sich hauptsächlich das Monoalkylierungsprodukt **46**. Nach der Umkristallisation aus Ethanol wird Verbindung **47** isoliert, die mit dem Enolether **48** und dem Diketon **49** verunreinigt ist.

Es hat sich bereits mehrfach gezeigt, daß Kaliumfluorid/Celite 545 in Acetonitril ein geeignetes System ist, um die *O*-Alkylierung weitest möglich zu unterdrücken^{49f}. Im vorliegenden Fall wird eine Abhängigkeit der Produktzusammensetzung von der Reaktionszeit gefunden. Nach einer Reaktionszeit von 6 h ist das Hauptprodukt Verbindung **46**, das nach der Umkristallisation aus Ethanol in Form von Verbindung **47** zusammen mit dem Diketon **49** erhalten wird. Ein 2:1 Gemisch des Enolethers **48** und des Diketons **49** wird dagegen nach 24 h isoliert. Die Trennung der beiden Substanzen gelingt nicht auf säulenchromatographischem Weg, sondern nur durch sehr verlustreiche und aufwendige fraktionierte Kristallisationen aus Ethanol. Es empfiehlt sich, das abgesaugte Kaliumfluorid/Celite 545 nicht mit zu viel Acetonitril zu waschen, da andernfalls die daran gebundenen Verunreinigungen ebenfalls eluiert werden.

Das *C,O*-Alkylierungsprodukt **48** weist im IR-Spektrum zwei charakteristische Banden bei $\tilde{\nu} = 1687 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 1631 \text{ cm}^{-1}$ auf, die auf ein α,β -ungesättigtes Keton und eine Enolether-Gruppierung hindeuten. Im ^1H -NMR-Spektrum finden sich jeweils vier Singulettts im Bereich der aromatischen Protonen und der Methoxyfunktionen. Die chemischen Verschiebungen der beiden Methylengruppen unterscheiden sich deutlich ($\delta = 5.32 \text{ ppm}$ und $\delta = 3.62 \text{ ppm}$), wobei das zu tiefem Feld verschobene Signal von der oxysubstituierten Methylengruppe stammt. Die Resonanz bei $\delta = 193.8 \text{ ppm}$ im ^{13}C -NMR-Spektrum spricht ebenfalls für ein α,β -ungesättigtes Keton. Die Enolether-Gruppierung wird anhand des Signals bei $\delta = 172.2 \text{ ppm}$ identifiziert. Das EI-Massenspektrum steht im Einklang mit den übrigen analytischen Daten. Die Struktur der Spezies, die den Basispeak ($m/z = 208$) erzeugt, ist jedoch unklar.

Verbindung **49** läßt sich bereits durch die IR-Banden bei $\tilde{\nu} = 1730 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 1695 \text{ cm}^{-1}$ als ein Indan-1,3-dion identifizieren. Im ^1H -NMR-Spektrum sind die Resonanzen zweier verschiedener Veratrolringe zu beobachten. Die Signale der 5,6-Dimethoxyindan-1,3-dion-Einheit ($\delta = 7.34 \text{ ppm}$ und $\delta = 4.01 \text{ ppm}$) erscheinen bei deutlich tieferem Feld als die der 5,6-Dimethoxyindan-Einheit ($\delta = 6.71 \text{ ppm}$ und $\delta = 3.83 \text{ ppm}$). Gleiches gilt für die ^{13}C -Signale der beiden Veratrolringe. Das Spirokohlenstoffatom resoniert bei $\delta = 58.7 \text{ ppm}$. Das Molekülion des Diketons **49** ($m/z = 368$) ist unter EI-Bedingungen sehr stabil. Dieser Umstand äußert sich u.a. im Auftreten der doppelt geladenen Spezies ($m/z = 184$). Die Fragmentierung des Molekülions erfolgt in geringem Umfang unter Verlust von Methoxy- und Methylradikalen sowie Kohlenmonoxid. Charakteristisch für Veratrylketone ist die Bildung einer Spezies mit $m/z = 165$.

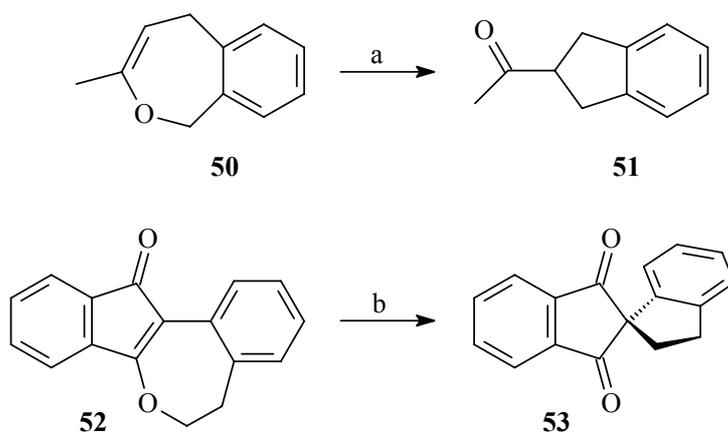
Da die Reaktionsparameter nicht mit dem gewünschten Ergebnis optimiert werden konnten und die Trennung der erhaltenen Substanzgemische schwierig ist, wurde nach alternativen Möglichkeiten gesucht, 5,5',6,6'-Tetramethoxy-2,2'-spirobiindan-1,3-dion **49** doch noch gut zugänglich zu machen. Ein orientierender Versuch zeigte, daß sich der Enolether **48** durch Erhitzen in Substanz auf 260-270 °C für 30 min unter Argon in das Diketon **49** umlagert. Im präparativen Maßstab bietet es sich an, das Rohprodukt aus der mit Kaliumfluorid/Celite 545 durchgeführten Alkylierung einzusetzen. Nach der säulenchromatographischen Reinigung und der Umkristallisation aus Ethanol wird sehr reines Spirodiketon **49** in einer Ausbeute von 39 % erhalten. Die photochemische Umlagerung gelingt dagegen nicht. Nach vierstündigem Erhitzen einer Lösung von Verbindung **48** in Tetrachlorkohlenstoff unter Argon und gleichzeitiger Bestrahlung mit einer Photolampe entsteht ein sehr komplexes Produktgemisch.



a) Kaliumfluorid/Celite 545, Acetonitril, Δ , 6 h, Hauptprodukt; b) Umkristallisation aus EtOH;
 c) Kaliumfluorid/ Celite 545, Acetonitril, Δ , 24 h, 2:1 Gemisch von Verbindung 48 und 49; d)
 260-270 °C, Argon, 39 % über zwei Stufen.

Schema 12: Alkylierung von 5,6-Dimethoxyindan-1,3-dion 45 mit 4,5-Bis-(chloromethyl)veratrol 42.

1,3-Verschiebungen von Alkylgruppen vom Sauerstoff zum Kohlenstoff sind literaturbekannt⁶⁹. Aufgrund experimenteller Befunde gilt es als erwiesen, daß radikalische Zwischenstufen auftreten, die auch intermolekular wieder rekombinieren können. Die Triebkraft der Umlagerung ist die Bildung der thermodynamisch stabileren Carbonylfunktion. In Schema 13 sind die thermischen Umlagerungen zweier Oxepine wiedergegeben, die intramolekular verlaufen⁷⁰.



a) 250 °C, 3 h, 90 %; b) 290-300 °C, 5 h, 40 %.

Schema 13: Thermische Umlagerung der Oxepine 50 und 52⁷⁰.

Im vorliegenden Fall verläuft die Umlagerung ebenfalls intramolekular. Die C,O-Bindung wird unter Bildung zweier recht stabiler Radikale, einem Benzylradikal und einem Indan-1,3-dion-Radikal, homolytisch gespalten. Dieses begünstigt die Umlagerung deutlich.

2.3. Synthese *ortho*-dimethoxysubstituierter Triptindane

2.3.1. Einleitende Bemerkungen

Die Substanzklasse der Propellane verdankt ihren Namen Ginsburg, der diese Verbindungen als tricyclische Systeme mit einer gemeinsamen zentralen Bindung definierte^{39b}. Während die Chemie der aliphatischen Vertreter sehr umfangreich ist und durch die Entdeckung des Modhephens^{10c,71} einen weiteren Schub erhielt, beschränken sich die Arbeiten über benzoannelierte Abkömmlinge bislang auf wenige Grundkörper. Im Fall der [3.3.3]Propellane ist dies besonders das erstmals durch Thompson dargestellte Tribenzo[3.3.3]propellan **54** (Triptindan)¹⁹. Zu nennen sind aber auch das Trisnaphto[3.3.3]propellan **55** von Dyker et al.⁷² und das Trisphenanthro[3.3.3]propellan **56** von Hackfort und Kuck⁷³.

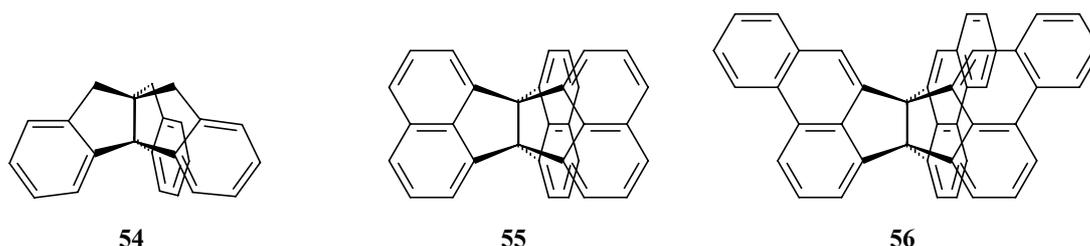


Abb. 11: Benzoannelierte [3.3.3]Propellane^{19,72,73}.

Triptindane sind durch Cyclodehydratisierung von 2,2-Dibenzylindan-1-onen und -1,3-dionen zugänglich^{14a,19}. Im ersteren Fall ist allerdings eine elektronische Aktivierung durch elektronenliefernde Substituenten in geeigneten Positionen notwendig.

Die ersten methoxysubstituierten Triptindane stammen von Thompson¹⁹. Später steuerten Kuck et al. einige sehr interessante Vertreter im Rahmen von Studien über die sterischen Wechselwirkungen von Substituenten in der Molekülhöhle des Triptindans bei^{35b,74}. Diese haben erheblichen Einfluß auf die Torsion um die Propellanachse (C-4b/C-9a), wie durch dynamische ¹H-NMR-Spektroskopie und Kraftfeld-Rechnungen gezeigt werden kann. Ein weiteres Ergebnis ihrer Arbeiten ist, daß sich die Reaktivitäten von *endo*- und *exo*-ständigen Methoxygruppen deutlich unterscheiden. In eigenen Arbeiten wurde schließlich eine Reihe von nur an einem Benzolkern methoxysubstituierten Triptindanen über die entsprechenden Triptindan-9-one dargestellt²¹. An diesen Substanzen wurden Untersuchungen bezüglich

eines ozonolytischen Abbaus durchgeführt. Die bislang bekannten Verbindungen sind in Abb. 12 aufgeführt. Daneben werden auch einige phenolische Derivate beschrieben.

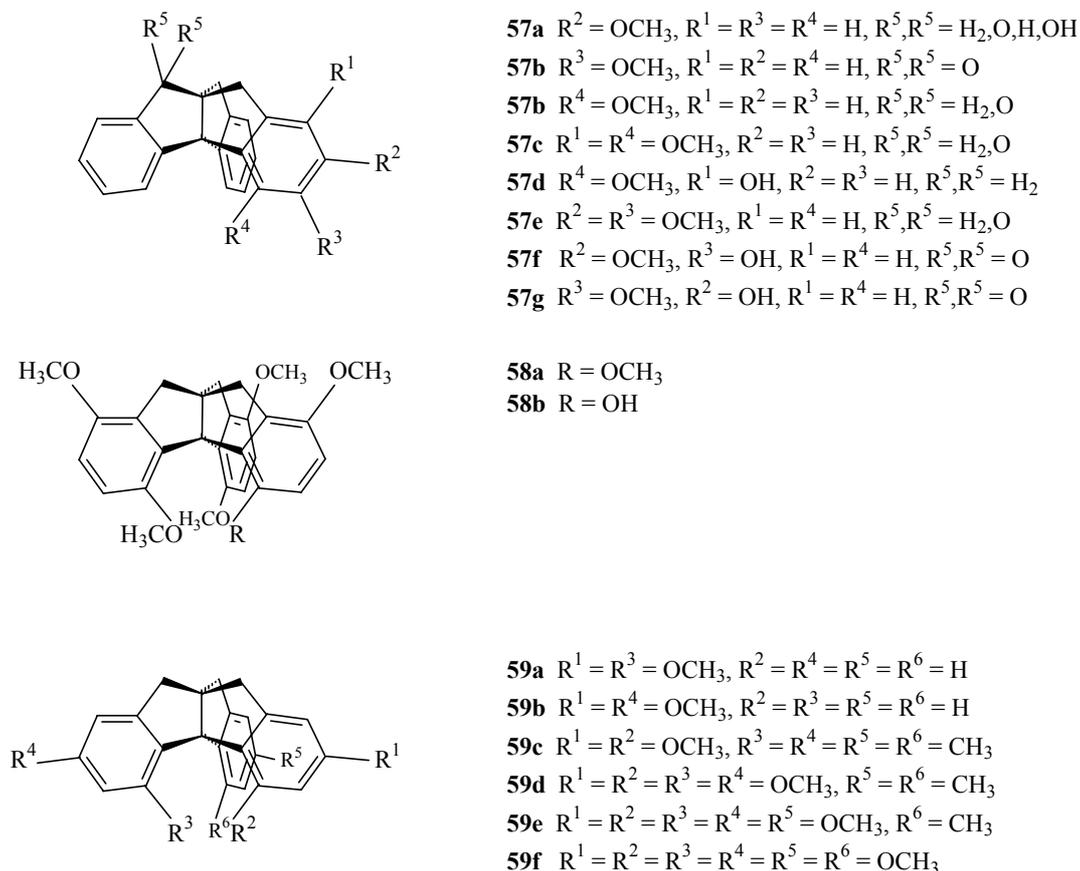


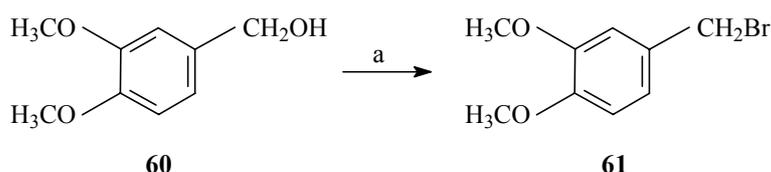
Abb. 12: Methoxysubstituierte Triptindane^{19,21,34c,35b,74}.

Außer den genannten Triptindanen sind kaum weitere kernsubstituierte Vertreter bekannt, da nur elektronenliefernde Substituenten mit der Cyclodehydratisierungs-Strategie vereinbar sind. Arbeiten über eine nachträgliche Kernfunktionalisierung gibt es bislang nicht. Dagegen ist die Chemie der benzyliischen Positionen, u.a. motiviert durch die Synthese des Centrohexasindans („Propellan-Route“), inzwischen gut erforscht^{14a,b}.

2.3.2. Synthesen

2,3-Dimethoxytriptindan **18** ist im Rahmen dieser Arbeit erstmals in größerem Maßstab dargestellt worden (s. Schema 3), da dem Ozonolyseprodukt **19** im weiteren als Modellverbindung eine zentrale Rolle zukommt (Kap. 4.3.). Drei Reaktionsschritte der Synthese des 2,3-Dimethoxytriptindans **18** konnten gegenüber der Diplomarbeit ²¹ deutlich verbessert werden. Zweistündiges Erhitzen von Indan-1,3-dion **35** mit 3,4-Dimethoxybenzaldehyd **24** (10%iger Überschuß) in Eisessig unter Rückfluß liefert 2-(3,4-Dimethoxybenzyliden)indan-1,3-dion nach der Umkristallisation aus Eisessig in einer Ausbeute von 77 % . Das nach der Reduktion und Benzylierung dieser Verbindung zugängliche 2,3-Dimethoxytriptindan-9-on **17** wird nach sechsstündiger Reaktion in 96 % erhalten. Die Hydrogenolyse zum 2,3-Dimethoxytriptindan **18** verläuft mit 98 % praktisch quantitativ. Damit ist dieses Propellan nun aus Indan-1,3-dion in einer Gesamtausbeute von 44 % zugänglich.

Die Synthese des 2,3,6,7-Tetramethoxytriptindans **66** erfolgt in Anlehnung an die Darstellung des 2,3-Dimethoxytriptindans **18** ²¹ (Schema 16). Dazu wird ein entsprechend substituiertes Benzylhalogenid benötigt. Die Wahl fällt zunächst auf das literaturbekannte ⁷⁵ 3,4-Dimethoxybenzylbromid **61**, das nach der Vorschrift von Charlton und Alauddin in 44 % erhalten wird ^{75a}.

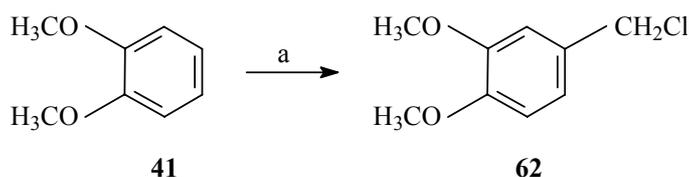


a) PBr_3 , CH_2Cl_2 , $0\text{ }^\circ\text{C}$, 2 h, 44 %.

Schema 14: Darstellung von 3,4-Dimethoxybenzylbromid **61 ^{75a}.**

Verbindung **61** ist etwa eine Woche bei Raumtemperatur an der Luft stabil. Dann beginnt die Zersetzung merklich. Das Produkt hält sich im Eisschrank unter Argon einige Wochen. Es zersetzt sich dann jedoch sehr rasch, sobald es Luft und Licht ausgesetzt wird. Da bei der Polymerisation Bromwasserstoff frei wird, kann sich in geschlossenen Gebinden Druck aufbauen. Vor dem Gebrauch ist eine Umkristallisation aus Hexan angeraten.

3,4-Dimethoxybenzylchlorid, das wesentlich besser zugänglich ist⁷⁶, erwies sich mit Fortgang dieser Arbeit jedoch als geeigneteres Alkylierungsreagenz. Die Verbindung ist deutlich stabiler, wenngleich nach einigen Monaten im Kühlschrank eine beginnende Zersetzung anhand von Chlorwasserstoffentwicklung beobachtet wird. Auch in diesem Fall muß damit gerechnet werden, daß geschlossene Gebinde nach längerer Lagerung unter Druck stehen.



a) Paraformaldehyd, HCl, Chlorbenzol, < 20 °C, 1 h, 65 %.

Schema 15: Darstellung von 3,4-Dimethoxybenzylchlorid **62**⁷⁶.

2,2-Bis(3,4-dimethoxybenzyl)indan-1,3-dion **64** kann auf mehreren Wegen erhalten werden, wobei sich in allen Fällen Kaliumfluorid/Celite 545^{50,77} als Base bewährt. Die Umsetzung von Indan-1,3-dion **35** mit 3,4-Dimethoxybenzylbromid **61** stellt die kürzeste Variante dar. Die Aufarbeitung erweist sich jedoch schon bei einem 3 mmol-Ansatz als problematisch. Auf die säulenchromatographische Reinigung kann nicht verzichtet werden und die anschließende Umkristallisation gelingt nur mit sehr viel Geduld. Die Darstellung größerer Mengen erfolgt deshalb bevorzugt durch Alkylierung des bekannten 2-(3,4-Dimethoxybenzyl)indan-1,3-dions **63**²¹. Dabei wird beobachtet, daß die Verwendung von 3,4-Dimethoxybenzylchlorid **62** im Vergleich zum 3,4-Dimethoxybenzylbromid **61** zu wesentlich weniger Nebenreaktionen führt. Dies zeigt sich in der mit 87 % deutlich höheren Ausbeute. Der Einfluß der Wahl des Benzylhalogenids auf das C/O-Alkylierungsverhältnis wurde von Hrcnciar an 2-Arylindan-1,3-dionen demonstriert⁷⁸.

Im ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **64** wird für die aromatischen Protonen des Indan-1,3-dion-Restes ein AA'BB'-System beobachtet ($\delta = 7.63-7.61$ ppm und $\delta = 7.54-7.52$ ppm). Die Protonen der Veratrolringe erscheinen bei deutlich höherem Feld als Multipllett ($\delta = 6.53-6.50$ ppm). Drei Singulett repräsentieren die Methoxy- und Methylenprotonen. Verbindung **64** wird anhand der charakteristischen IR-Banden ($\tilde{\nu} = 1740$ cm⁻¹ und $\tilde{\nu} = 1702$ cm⁻¹) und des Signals bei $\delta = 204.2$ ppm als 1,3-Diketon identifiziert. Das Molekülion ($m/z = 446$) frag-

mentiert unter EI-Bedingungen praktisch ausschließlich unter Verlust eines 3,4-Dimethoxybenzyl-Radikals ($m/z = 295$) oder Bildung des entsprechenden Kations ($m/z = 151$).

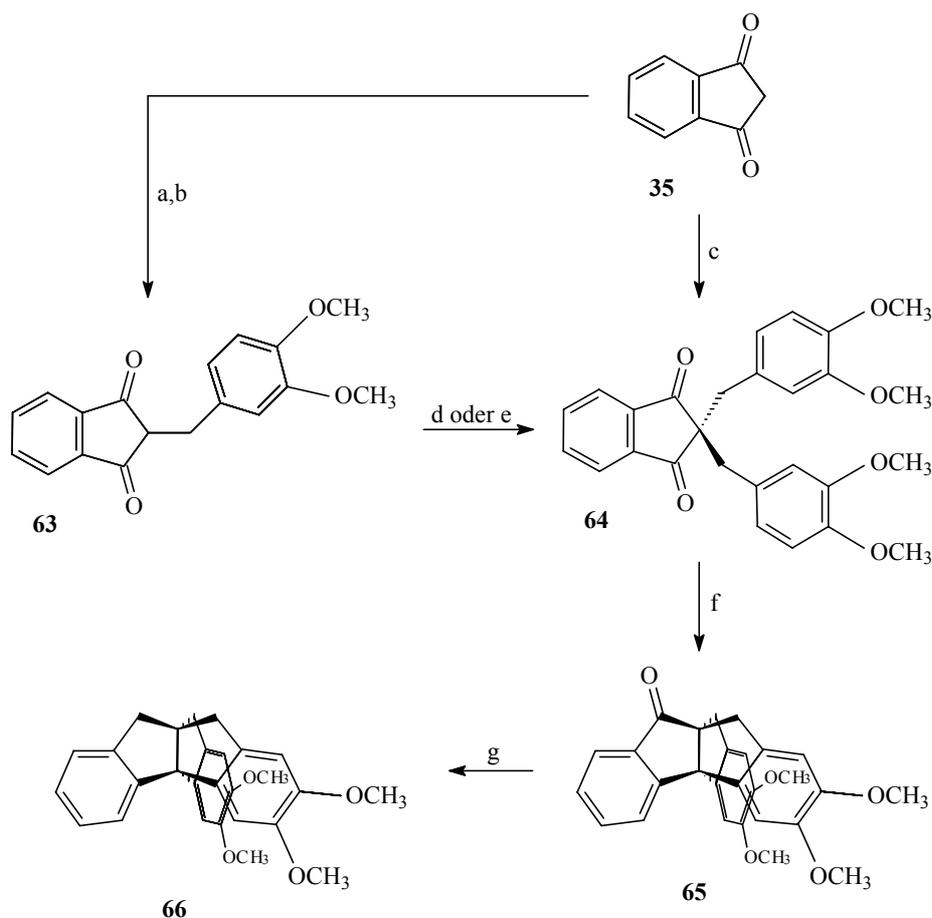
Die Cyclodehydratisierung von Verbindung **64** unter Aufbau des Triptindan-Gerüsts wird durch Amberlyst 15, einem stark sauren Ionenaustauscherharz, katalysiert. Die Reaktion verläuft quantitativ, jedoch ist die Umkristallisation aus Cyclohexan mit erheblichen Verlusten verbunden. Das Triptindan-9-on **65** zeigt eine sehr geringe Neigung zur Kristallisation. Cyclohexan wird im Feststoff eingeschlossen (es läßt sich im Vakuum nicht mehr entfernen) und begünstigt dadurch die Bildung eines hellbraunen Pulvers. Aus anderen Lösungsmitteln fällt Verbindung **65** als zähes Öl an.

Die beiden Veratrolringe von Verbindung **65** sind im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum an vier Singulets bei $\delta = 7.18$ ppm, $\delta = 6.66$ ppm, $\delta = 3.94$ ppm und $\delta = 3.80$ ppm zu erkennen. Dies belegt, daß der Ringschluß zweimal unter Beteiligung der 6-Position (*para*-Angriff) der 3,4-Dimethoxybenzyl-Gruppen stattfindet. Produkte, bei denen die Cyclisierung in die *ortho*-Position erfolgt ist, werden nicht gefunden. Die Protonen des Benzolrings erscheinen in Form zweier Dubletts und zweier Triplets. Charakteristisch für Triptindan-9-one sind die *AB*-Systeme der Methylengruppen. Im vorliegenden Fall weisen die diastereotopen Protonen recht unterschiedliche chemische Verschiebungen auf ($\delta_A = 3.48$ und $\delta_B = 3.22$). Die Kopplungskonstante beträgt $J_{AB} = -16.8$ Hz. Das Vorliegen eines Triptindan-9-ons wird auch mittels der Resonanzen quartärer Kohlenstoffatome bei $\delta = 208.8$ ppm, $\delta = 73.4$ ppm und $\delta = 69.2$ ppm bestätigt. Das Molekülion von Verbindung **65** ($m/z = 428$) fragmentiert zunächst unter Verlust von Methyl- und Methoxyradikalen ($m/z = 413$ bzw. $m/z = 397$). Der Basispeak wird durch das 3,4-Dimethoxybenzylkation ($m/z = 151$) hervorgerufen.

Die Hydrogenolyse der Carbonylfunktion mit Palladium/Aktivkohle unter Bildung des 2,3,6,7-Tetramethoxytriptindans **66** bereitet keine Schwierigkeiten. Es treten allerdings bei der Aufarbeitung Verluste auf, worin sich die Ausbeute von 55 % begründet.

Die erfolgreiche Reduktion ist im IR-Spektrum am Fehlen einer Carbonylbande zu erkennen. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erscheint eine zusätzliche Methylengruppe in Form eines Singulets. Die Protonen der beiden anderen Methylengruppen sind isochron, so daß statt eines *AB*-Systems ein Singulett beobachtet wird. Die Entfernung der Carbonylfunktion bewirkt eine Hochfeldverschiebung der aromatischen Protonen des Benzolrings. Die zentralen quartären Kohlenstoffatome resonieren bei $\delta = 76.7$ ppm und $\delta = 64.7$ ppm. Die Methylenkohlenstoffatome sind ebenfalls isochron ($\delta = 43.4$ ppm). Die übrigen erwarteten Resonanzen sind im

^{13}C -NMR-Spektrum vorhanden. Der Zerfall des Molekülions ($m/z = 414$ (100)) unter EI-Bedingungen ist etwas unübersichtlich. Das 3,4-Dimethoxybenzyl-Kation ($m/z = 151$ (51)) ist auch in diesem Fall eines der Hauptprodukte. Das komplementäre Bruchstück erscheint ebenfalls als Fragment-Ion ($m/z = 263$ (47)).



a) 3,4-Dimethoxybenzaldehyd **24**, AcOH, Δ , 2 h, 77 %, b) NaBH_4 , Pyridin, 60°C , 20 min, 71 %; c) 3,4-Dimethoxybenzylbromid **61**, Kaliumfluorid/Celite 545, Acetonitril, 75°C , 72 h, 42 %; d) 3,4-Dimethoxybenzylbromid **61**, Kaliumfluorid/Celite 545, Acetonitril, 75°C , 3 h, 69 %; e) 3,4-Dimethoxybenzylchlorid **62**, Kaliumfluorid/Celite 545, Acetonitril, Δ , 4 h, 87 %; f) Amberlyst 15, Toluol, Δ , 6 h, 17 %; g) H_2 , Pd/C, EtOAc, EtOH, AcOH, 6.0 bar, 20°C , 7 d, 55 %.

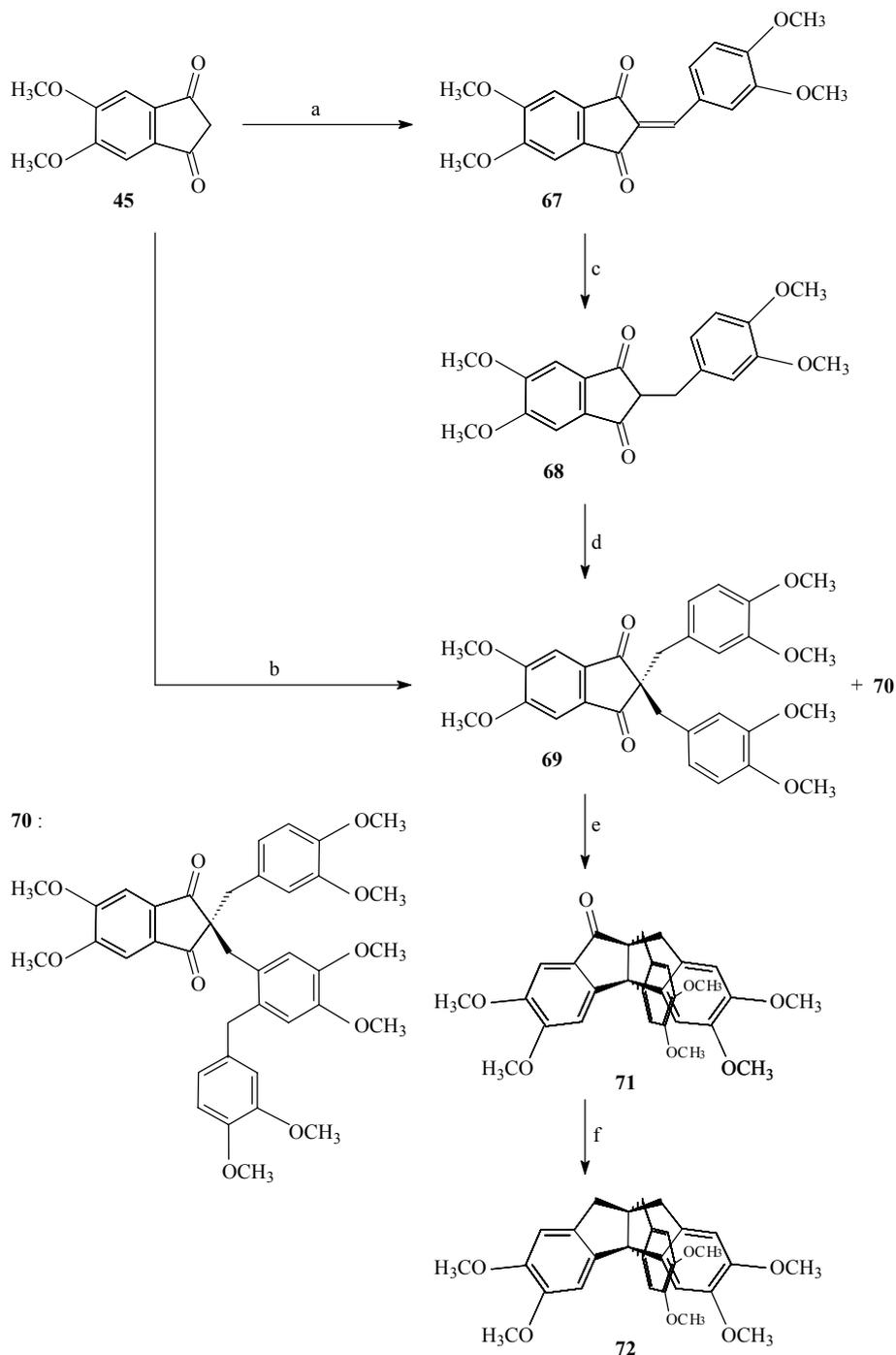
Schema 16: Darstellung von 2,3,6,7-Tetramethoxytryptindan 66.

Ausgangspunkt für die Synthese des 2,3,6,7,13,14-Hexamethoxytriptindans **72** ist das 5,6-Dimethoxyindan-1,3-dion **45** (Schema 17). Nach bewährtem Schema liefert die Kondensation mit 3,4-Dimethoxybenzaldehyd **24** das 5,6-Dimethoxy-2-(3,4-dimethoxybenzyliden)-indan-1,3-dion **67**^{66a} als einen schlecht löslichen, gelben Feststoff. Diese Art der Kondensation ist in den von uns behandelten Fällen den literaturbekannten Varianten⁷⁹ vorzuziehen.

Die zwei für Indan-1,3-dione charakteristischen Carbonylbanden sind bei dieser α,β -ungesättigten Carbonylverbindung erwartungsgemäß zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben ($\tilde{\nu} = 1712 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 1664 \text{ cm}^{-1}$). Die Carbonylkohlenstoffatome resonieren aufgrund der zusätzlichen Konjugation bei recht hohem Feld ($\delta = 190.0 \text{ ppm}$ und $\delta = 189.2 \text{ ppm}$). Im ¹H-NMR-Spektrum fällt die extreme Tieffeldverschiebung des aromatischen Protons in 2-Position der 3,4-Dimethoxyphenylgruppe auf ($\delta = 8.81 \text{ ppm}$). Das Fragmentierungsverhalten von Verbindung **67** unter EI-Bedingungen ist unerwarteterweise sehr unübersichtlich. Die Elementaranalyse ist vermutlich bedingt durch den Einschluß von Lösungsmittel unbefriedigend. Die Massenfeinbestimmung weist allerdings nur eine geringe Abweichung vom berechneten Wert auf.

Die selektive Reduktion der olefinischen Doppelbindung von Verbindung **67** erfolgt nach der Methode von Aren et al.⁸⁰. Je nach Reaktionsführung kann das erhaltene 5,6-Dimethoxy-2-(3,4-dimethoxybenzyl)indan-1,3-dion **68**, wie die DC-Kontrolle zeigt, mit geringen Mengen Edukt verunreinigt sein. Dieses läßt sich auch durch mehrmaliges Umkristallisieren nicht entfernen. Eine nachträgliche Reduktion bleibt dann ebenfalls erfolglos. Andere literaturbekannte Reduktionsmethoden für 2-Benzylidenindan-1,3-dione^{6a,81} führen jedoch zu keinem besseren Ergebnis.

Die beiden Carbonylbanden erscheinen im IR-Spektrum nach der Reduktion bei deutlich höheren Wellenzahlen ($\tilde{\nu} = 1729 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 1697 \text{ cm}^{-1}$). Geradezu dramatisch ist jedoch die Veränderung der Resonanzen der 3,4-Dimethoxyphenylgruppe. Ihre Protonen erscheinen nun als Multipllett bei hohem Feld ($\delta = 6.65\text{-}6.59 \text{ ppm}$). Die Methin- und Methylenprotonen bilden ebenfalls ein Multipllett bei ($\delta = 3.25\text{-}3.22 \text{ ppm}$). Im ¹³C-NMR-Spektrum sind die Signale eines sekundären und eines tertiären aliphatischen Kohlenstoffatoms zu erkennen ($\delta = 32.0 \text{ ppm}$ bzw. $\delta = 54.7 \text{ ppm}$). Das Molekülion ($m/z = 356$) bildet in der Hauptfragmentierungsreaktion ein 3,4-Dimethoxybenzylkation ($m/z = 151$). Die Elementaranalyse liefert im Gegensatz zur Massenfeinbestimmung kein befriedigendes Ergebnis. Grund hierfür ist vermutlich wie bei Verbindung **67** der Einschluß von Lösungsmittel.



a) 3,4-Dimethoxybenzaldehyd **24**, AcOH, Δ , 2 h, 88 %; b) 3,4-Dimethoxybenzylbromid **61**, Kaliumfluorid/Celite 545, Acetonitril, 75 °C, 4 h, 38 %; c) NaBH₄, Pyridin, 60 °C, 20 min, 84 %; d) 3,4-Dimethoxybenzylchlorid **62**, Kaliumfluorid/Celite 545, Acetonitril, 70 °C, 3 h, 79 %; e) H₃PO₄ (85 %), Toluol, Δ , 7 h, 73 %; f) NaBH₄, CF₃COOH, CH₂Cl₂, 20 °C, 48 h, 68 %.

Schema 17: Synthese von 2,3,6,7,13,14-Hexamethoxytryptindan 72.

2,2-Bis-(3,4-dimethoxybenzyl)-5,6-dimethoxyindan-1,3-dion **69** läßt sich direkt aus 5,6-Dimethoxyindan-1,3-dion **45** und 3,4-Dimethoxybenzylbromid **61** darstellen. Die Isolierung in reiner Form erweist sich, wie auch bei Verbindung **64**, jedoch als äußerst aufwendig. Die Alkylierung von 2-(3,4-Dimethoxybenzyl)-5,6-dimethoxyindan-1,3-dion **68** mit 3,4-Dimethoxybenzylchlorid **62** liefert Verbindung **69** dagegen nach der Umkristallisation aus Methanol/Chloroform 9:1 in Form großer gelber Kristalle.

Die erfolgreiche Alkylierung ist im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum gut daran zu erkennen, daß bei $\delta = 3.17$ ppm ein Singulett von vier identischen Methylenprotonen erscheint. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum finden sich die Signale von zwei identischen sekundären und einem quartären aliphatischen Kohlenstoffatom ($\delta = 41.0$ ppm bzw. $\delta = 62.1$ ppm). Die übrigen NMR-Resonanzen bestätigen die Molekülstruktur. Die Fragmentierung des Molekülions ($m/z = 506$ (20)) erfolgt vorwiegend in ein 3,4-Dimethoxybenzyl-Fragment ($m/z = 151$ (100)) und das komplementäre Ion $[\text{M} - \text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2]^+$ ($m/z = 355$ (16)). Im Unterschied zu Verbindung **68** erscheinen beide Bruchstücke, wenn auch mit deutlich unterschiedlichen Häufigkeiten, im EI-Massenspektrum.

Bei beiden Darstellungsmethoden wird in wechselnden Mengen die Bildung eines definierten Nebenprodukts beobachtet. Dieses erschwert die Isolierung von Verbindung **69** erheblich, da es trotz intensiver Bemühungen weder durch Umkristallisation unter Zusatz von Aktivkohle noch säulenchromatographisch vollständig abgetrennt werden kann. Auf säulenchromatographischem Weg konnte jedoch eine geringe Menge dieser Substanz erhalten und als Verbindung **70** identifiziert werden. Die Bildung von Verbindung **70** wird durch Verwendung des Benzylchlorids **62** anstelle des Benzylbromids **61** vermindert. Der Mechanismus der Entstehung von Verbindung **70** unter den basischen Bedingungen ist unklar. Vermutlich handelt es sich um eine thermische Zersetzungsreaktion des Benzylhalogenids. Verunreinigungen in den eingesetzten Benzylhalogeniden konnten als Ursache ausgeschlossen werden.

Der Strukturvorschlag für das Nebenprodukt **70** stützt sich u.a. auf die Singuletts zweier aromatischer Protonen ($\delta = 6.65$ ppm und $\delta = 6.41$ ppm). Diese belegen, daß der 3,4-Dimethoxybenzyl-Rest in 6-Position einer der beiden anderen 3,4-Dimethoxybenzyl-Gruppen angeordnet ist. Die übrigen NMR-Resonanzen bestätigen, daß sich Verbindung aus drei 3,4-Dimethoxybenzyl-Gruppierungen und einer 5,6-Dimethoxyindan-1,3-dion-Einheit zusammensetzt. Lediglich das Signal eines isochronen Methoxykohlenstoffatoms kann nicht lokalisiert werden. Eine *O*-Alkylierung kann aufgrund der C_{2v} -Symmetrie des 5,6-Dimeth-

oxyindan-1,3-dion-Einheit ausgeschlossen werden. Im CI-Massenspektrum (Isobutan) wird ein $[M^+ + H]$ -Peak bei $m/z = 657$ beobachtet. Besondere Aussagekraft besitzt auch das Fragment mit $m/z = 287$, bei dem es sich mit großer Sicherheit um ein Diveratrylmethan-Kation handeln dürfte.

Die Cyclodehydratisierung von Verbindung **69** mit *ortho*-Phosphorsäure als Katalysator liefert das 2,3,6,7,13,14-Hexamethoxytriptindan-9-on **71** in einer Ausbeute von 73 %. Zu bemerken ist, daß nur ein Regioisomer entsteht. Der sterische Anspruch der *ortho*-Dimethoxy-Gruppierungen verhindert, wie auch beim *fuso*-Diindan **33**, den *ortho*-Angriff.

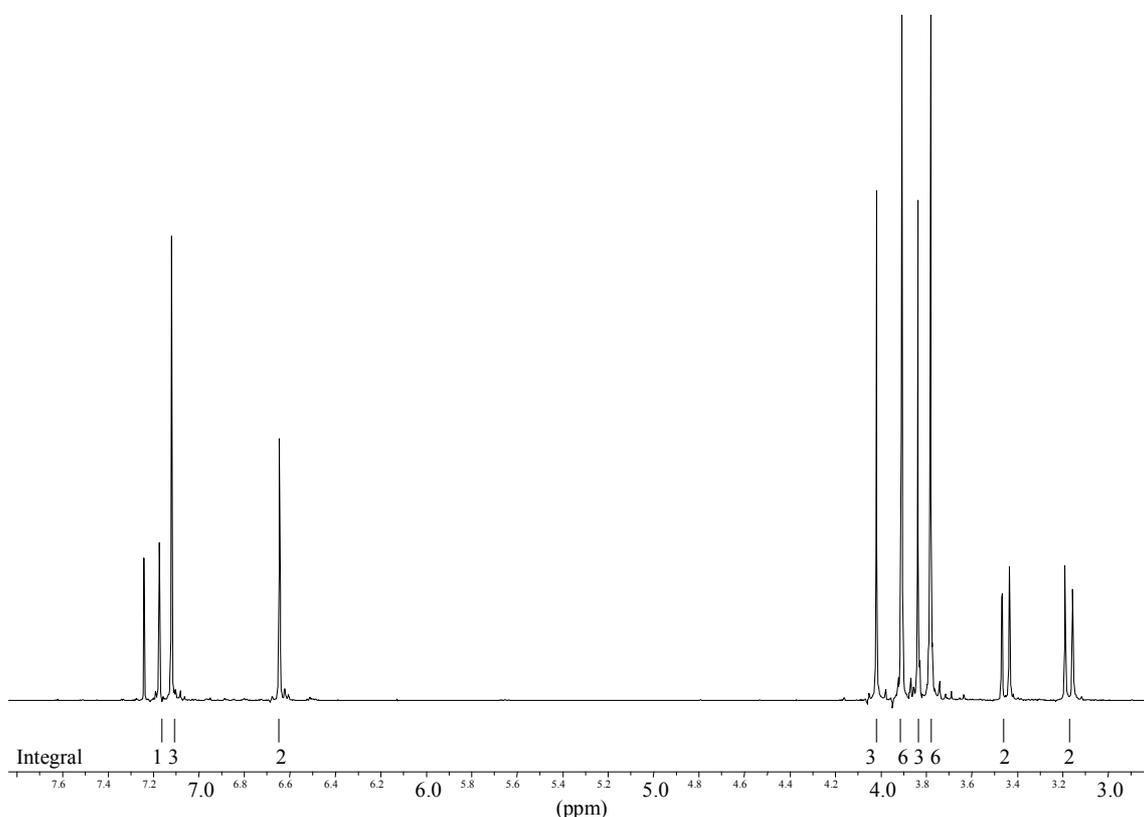


Abb. 13: $^1\text{H-NMR-Spektrum (CDCl}_3\text{) von Verbindung 71.}$

Von Verbindung **71** wird ein gut zu überblickendes $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ erhalten (Abb. 13). Im Aromatenbereich fällt die Isochronie von drei Protonen auf ($\delta = 7.12$ ppm). Die Singulets der Methoxyprotonen erscheinen mit den erwarteten Integralverhältnissen. Die beiden für Triptindan-9-one typischen, identischen *AB*-Systeme weisen eine geminale Kopplung von $J_{AB} = -16.8$ Hz auf. Im $^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ ist das Triptindan-Gerüst u.a. an den Resonanzen der

zentralen quartären Kohlenstoffatome zu erkennen ($\delta = 72.9$ ppm und $\delta = 69.5$ ppm). Bemerkenswert ist weiterhin, daß im EI-Massenspektrum mit geringer Intensität der Peak des doppelt geladenen Molekülions ($m/z = 244$) gefunden wird.

Die Darstellung des 2,3,6,7,13,14-Hexamethoxytriptindans **72** gelingt im Gegensatz zu den eng verwandten Triptindanen **18** und **66** nicht durch Hydrogenolyse des entsprechenden Triptindan-9-ons, obwohl die Reaktionsbedingungen mehrfach variiert wurden. Der Grund hierfür ist in der veränderten elektronischen Situation der Carbonylfunktion zu suchen. Die ionische Hydrierung unter Verwendung von Natriumborhydrid in Trifluoressigsäure ist dagegen erfolgreich.

Die NMR-Spektren des 2,3,6,7,13,14-Hexamethoxytriptindans **72** weisen eindeutig auf eine C_{3v} -symmetrische Verbindung hin. Es gibt keine Hinweise mehr auf eine Carbonylgruppe. Im EI-Massenspektrum wird die Spaltung des Molekülions ($m/z = 474$) in ein Fragment mit $m/z = 323$ und wiederum eine 3,4-Dimethoxybenzyl-Spezies ($m/z = 151$) beobachtet. Die große Stabilität des Molekülions zeigt sich sowohl in dem Umstand, daß es den Basispeak erzeugt, als auch in dem Auftreten der doppelt geladenen Spezies ($m/z = 237$).

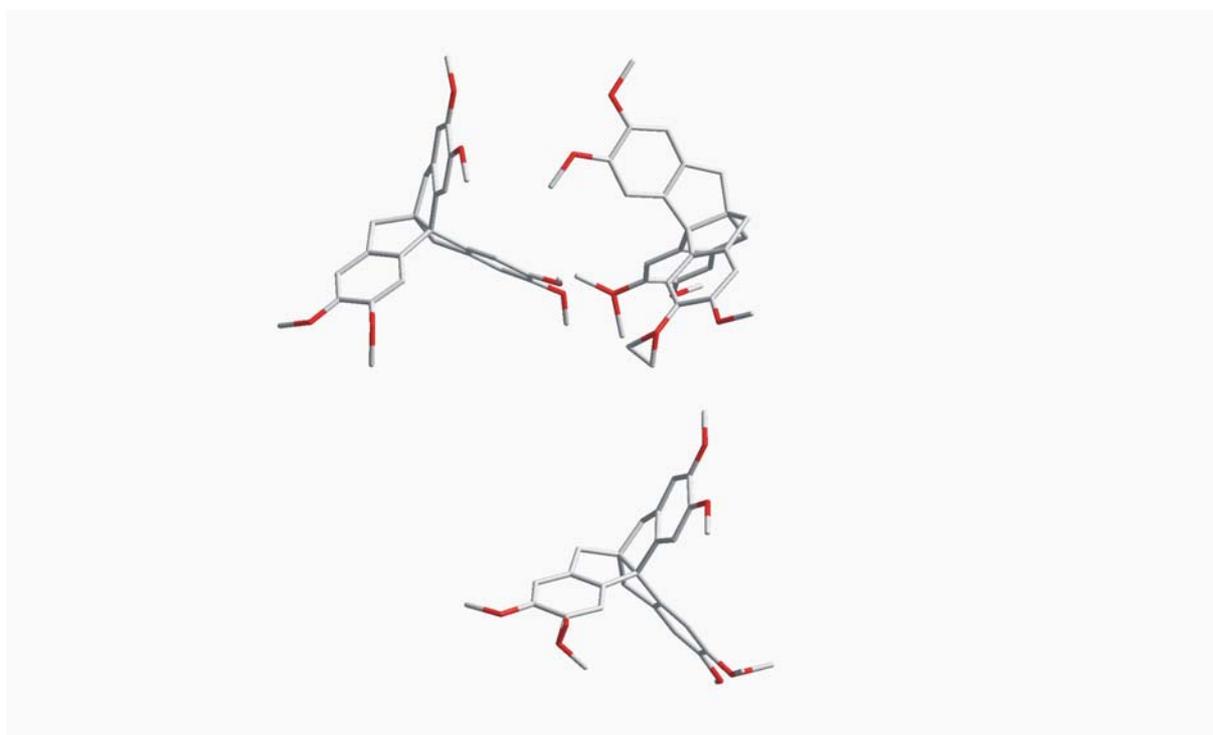
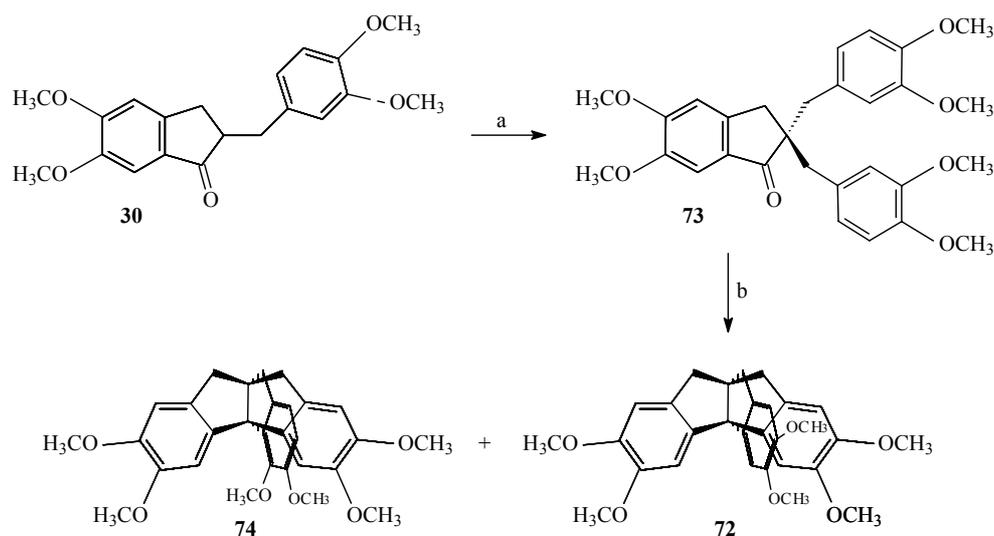


Abb. 14: Darstellung der Röntgenstruktur von Verbindung **72** mit drei Molekülen in der asymmetrischen Einheit (Blick entlang *a*; Fehlordnungen sind ebenfalls abgebildet).

Verbindung **72** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe P 21/c. Die asymmetrische Einheit besteht aus drei Molekülen. Die Elementarzelle enthält 12 Moleküle. Der R-Wert der aus Methanol erhaltenen Kristalle ist recht groß. Es bleibt vorerst unklar, ob die unbefriedigende Röntgenstruktur ihre Ursache in der schlechten Qualität der Kristalle oder der geringen Neigung von Verbindung **72**, eine geordnete Kristallstruktur einzunehmen, hat. Die vorhandenen Daten erlauben keine ausführliche Diskussion von Bindungslängen und -winkeln. Die Torsion der Propellanflügel gegeneinander beträgt gemittelt 21 °. Bemerkenswert ist die Fehlordnung von vier Methoxygruppen (Abb. 14). Mehrere Methoxygruppen sind um bis zu 116 ° aus der Ebene des Benzolrings herausgedreht. Hierin zeigt sich die Flexibilität der *ortho*-Dimethoxy-Einheit, die auch bei vielen anderen Veratrol-Abkömmlingen beobachtet wird^{60a}.



a) 3,4-Dimethoxybenzylchlorid **62**, NaH, DME, Δ , 8 h, 87 %; b) H_3PO_4 (85 %), Chlorbenzol, Δ , 24 h, 36 % (**74**), 34 % (**72**).

Schema 18: Alternative Synthese von 2,3,6,7,13,14-Hexamethoxytryptindan **72**.

2,3,6,7,13,14-Hexamethoxytryptindan **72** ist alternativ nach einer weiteren Synthesestrategie zugänglich (Schema 18). Durch Alkylierung von 5,6-Dimethoxy-2-(3,4-dimethoxybenzyl)indan-1-on **30** mit 3,4-Dimethoxybenzylchlorid **62** unter Verwendung von Natriumhydrid in 1,2-Dimethoxyethan wird zunächst Verbindung **73** dargestellt.

Die NMR-Spektren von 5,6-Dimethoxy-2,2-bis(3,4-dimethoxybenzyl)indan-1-on **73** sind bis auf das charakteristische *AB*-System mit einer Kopplungskonstanten von $J_{AB} = -13.4$ Hz unauffällig. Im EI-Massenspektrum dominiert die Fragmentierung unter Verlust einer 3,4-Dimethoxybenzyl-Gruppierung. Die positive Ladung wird von beiden entstehenden Fragmenten gut stabilisiert ($m/z = 341$ (48) und $m/z = 151$ (100)). Weitere Fragmentierungen werden mit Ausnahme des Peaks mit $m/z = 203$ nicht beobachtet.

Die Cyclodehydratisierung von Verbindung **73** führt überraschenderweise nicht zu einem einheitlichen Produkt. Nach der säulenchromatographischen Trennung wird neben dem erwarteten Produkt **72** in einer zweiten Fraktion das isomere 2,3,6,7,14,15-Hexamethoxytriptindan **74** erhalten. Die Verbindung ist das Produkt eines *ortho*-Angriffs an einem 3,4-Dimethoxybenzyl-Rest. Offensichtlich unterscheidet sich der Mechanismus der Bicyclodehydratisierung im vorliegenden Fall in einigen Schritten wesentlich von dem der nahe verwandten Verbindung **69**. Besonders die hohe Ausbeute von 36 % an Verbindung **74**, während Verbindung **72** in 34 % isoliert wird, ist sehr bemerkenswert.

2,3,6,7,14,15-Hexamethoxytriptindan **74** weist in bezug auf die NMR-Spektren einige charakteristische Besonderheiten auf. Der Umstand, daß ein Triptindan-Flügel durch Ringschluß in die 2-Position der 3,4-Dimethoxybenzyl-Gruppe gebildet wird, ist anhand des *AB*-Systems aromatischer Protonen bei $\delta = 6.82$ ppm und bei $\delta = 6.73$ ppm mit einer Kopplungskonstante von ${}^3J = 8.1$ Hz gut zu erkennen. Bei genauerer Betrachtung ist zudem eine Kopplung von ${}^4J \approx 1$ Hz des Protons bei $\delta = 6.82$ ppm zu der benachbarten Methylengruppe ($\delta = 2.97$ ppm) zu erkennen. Eine derartige Kopplung wird bei keinem anderen im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Centropolyindan beobachtet. Die Methoxyfunktion in der Molekülhöhle scheint die Torsion des Triptindangerüsts so zu beeinflussen, daß eine günstige Überlappung der entsprechenden Orbitale resultiert. Die beiden anderen Methylengruppen bilden zwei identische *AB*-Systeme. Das Vorliegen eines Triptindans mit zwei identischen Flügeln geht auch aus dem ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum hervor. Besonders einfach ist dies anhand der Signale bei $\delta = 42.9$ ppm und $\delta = 42.2$ ppm zu ersehen, durch die zwei Methylenkohlenstoffatome bzw. eines repräsentiert werden. Die zentralen quartären Kohlenstoffatome resonieren bei $\delta = 77.1$ ppm und $\delta = 65.6$ ppm. Weiterhin fällt die starke Entschirmung des Methoxykohlenstoffatoms in Position 15 auf ($\delta = 61.0$ ppm). Dies ist auf die Anisotropie-Effekte durch die benachbarten Aromaten zurückzuführen und entspricht den Beobachtungen von Paisdor et al.⁷⁴ zu Triptindanen, die in der „Molekülhöhle“ Substituenten tragen.

2.4. Synthese *ortho*-dimethoxysubstituierter angulärer Triindane

2.4.1. Einleitende Bemerkungen

Helicalen Strukturen kommt in der Natur eine zentrale Funktion, z.B. in Form der DNA-Doppelhelix und der α -Helix von Polypeptiden, zu. In der Organischen Chemie sind Beispiele helicaler Verbindungen dagegen bislang selten und beschränken sich im wesentlichen auf die Klasse der Helicene^{39a,b}, helicalen Molekülen bestehend aus *ortho*-kondensierten aromatischen Ringen.

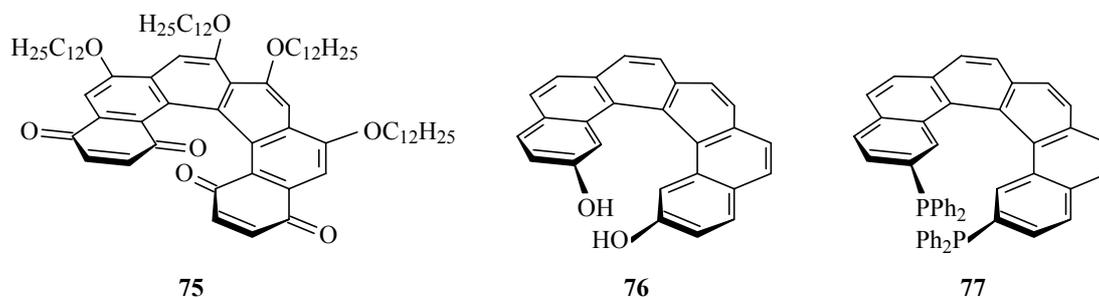


Abb. 15: Substituierte [6]Helicene^{82,84}.

Klassisch werden diese Verbindungen durch Photocyclisierung geeigneter Stilbenderivate mit anschließender durch Iod vermittelter Aromatisierung dargestellt. Die Reaktion von Diacetylar-aren-Bisenolettern mit *p*-Benzochinon macht nun alkoxy-substituierte Vertreter wie z.B. Verbindung **75** zugänglich⁸². Eine effektive Racematspaltung von alkoxy-substituierten [6]Helicenischinonen wird durch Reduktion mit Natriumdithionit, Veresterung mit (1*S*)-Camphanoylchlorid und Trennung der diastereomeren Tetracamphanate erreicht. Die Umsetzung mit Methyllithium und die anschließende Oxidation mit Chloranil liefert die Enantiomeren. Katz et al. untersuchten eingehend die Ursachen für die gute Trennungswirkung von Camphansäureestern bei Helicenen^{82d}. Die Enantiomerentrennung als Ester von *N*-Toluolsulfonyl-*L*-prolin, (-)-Menthoxyessigsäure, (-)-Menthylkohlenensäure, Cholesterylkohlenensäure, Camphersulfonsäure und (*R*)-(-)-*O*-Acetylmandelsäure ist bei Helicenen aufgrund geringer Diastereomerenausbeuten oder schlechter Trennbarkeit der Diastereomeren zumeist unbefriedigend. Andere Verfahren wie die HPLC mit chiralen Säulen, enzymkatalysierte Reak-

tionen, die Komplexbildung mit chiralen Reagenzien, Kristallisation und die asymmetrische Synthese sind oft nur für kleine Substanzmengen praktikabel.

In den letzten Jahren sind substituierte Helicene in enantiomerenreiner Form durch die beschriebenen Fortschritte bei der Synthese und der Enantiomerentrennung in größeren Mengen verfügbar geworden. Damit endete ihr Dasein als Laborkuriositäten. Vielmehr haben sie bereits u.a. als chirale Auxiliare Einzug in die organische Synthesechemie gehalten⁸³. 2,15-Bis(diphenylphosphino)hexahelicen **77** (PHELIX) kann als chiraler Ligand für Übergangsmetallkatalysatoren eingesetzt werden⁸⁴. Ein Highlight ist in diesem Zusammenhang die von Soai et al. gefundene asymmetrische Induktion durch chirale Helicene, die keine funktionellen Gruppen ausweisen, wie z.B. das (*P*)-(+)-[6]Helicen⁸⁵. Helicene weisen zudem interessante physikalische Eigenschaften auf. Reetz et al. konnten beispielsweise kürzlich zeigen, daß das 2,15-Dihydroxyhexahelicen **76** (HELIXOL) als enantioselektiver Fluoreszenzsensor für chirale Amine und Aminoalkohole eingesetzt werden kann⁸⁴. Verbindung **75** wiederum bildet columnare Anordnungen, die ungewöhnliche optische Effekte bewirken.

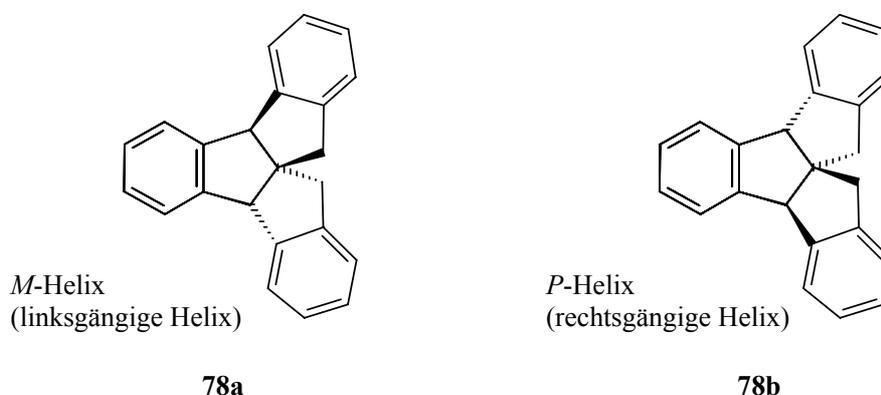


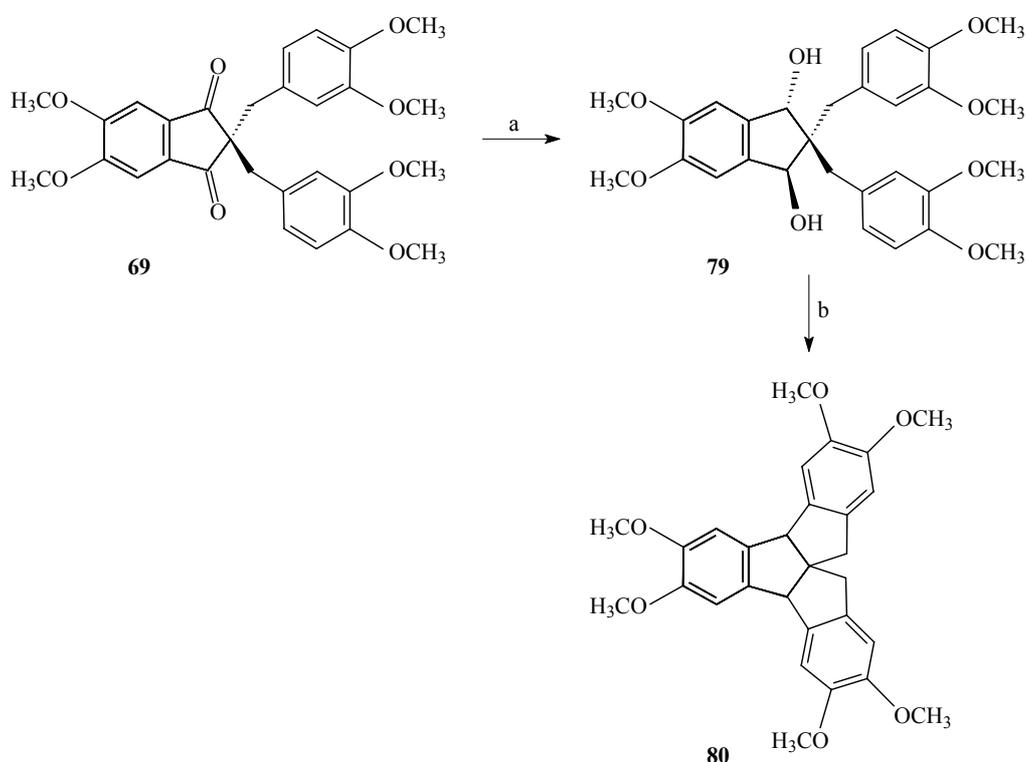
Abb. 16: Darstellung der beiden Enantiomeren des angulären Triindans **78.**

Das anguläre Triindan **78**^{11b,77,86}, eines der regulären Centropolyindane, weist als hervorstechendes Strukturmerkmal eine inherente helicale Chiralität auf, die anders als bei den Helicenen nicht durch sterische Überfrachtung des Moleküls hervorgerufen wird (Abb. 16).

Die linksgängige Helix (Blickrichtung entlang der Achse vom Betrachter weg) wird mit *M* (minus) und/oder (-) bezeichnet, die rechtsgängige Helix erhält das Symbol *P* (plus) und/oder (+)⁸⁷. Es ist bislang allerdings noch nicht versucht worden, das Racemat in die beiden Enantiomeren **78a** und **78b** zu spalten.

2.4.2. Synthesen

2,3,6,7,10,11-Hexamethoxy-4b,8b,13,14-tetrahydroindeno[1,2-*a*:2',1'-*b*]inden **80** erscheint mit Blick auf die von Katz et al. dargestellten alkoxysubstituierten Helicene⁸² als vielversprechendes Synthesziel. Ausgehend von Verbindung **69** läßt sich das anguläre Triindan **80** in Anlehnung an die von Kuck beschriebene Darstellung des Grundkörpers^{77,86} in zwei Stufen darstellen (Schema 19).



a) LiAlH_4 , THF, Δ , 4 h, 73 %; b) H_3PO_4 (85 %), Chlorbenzol, Δ , 1 h, 66 %.

Schema 19: Darstellung von 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxy-4b,8b,13,14-tetrahydroindeno[1,2-*a*:2',1'-*b*]inden **80**.

2,2-Bis-(3,4-dimethoxybenzyl)-5,6-dimethoxyindan-1,3-diol **79** entsteht bei der Reduktion von Verbindung **69** mit Lithiumaluminiumhydrid als *trans*-Isomer. Kuck et al. erklären diese ungewöhnliche Selektivität im Falle des *trans*-2,2-Dibenzylindan-1,3-diols damit, daß die Reduktion der zweiten Carbonylfunktion intramolekular erfolgt^{77,86}.

Die *trans*-Stereochemie von Verbindung **79** ist im ^1H -NMR-Spektrum zum einen am Vorliegen zweier magnetisch äquivalenter 3,4-Dimethoxybenzyl-Gruppen gut zu erkennen. Zum anderen werden für die Methylenprotonen zwei identische *AB*-Systeme beobachtet. Beim *cis*-Isomer sollten die beiden 3,4-Dimethoxybenzyl-Reste verschieden sein und die Methylenprotonen sollten in Form von zwei Singulett erscheinen. Das Vorliegen von zwei sekundären benzylichen Hydroxyfunktionen wird durch die Resonanzen bei $\delta = 5.11$ ppm und $\delta = 79.3$ ppm bestätigt. Im IR-Spektrum findet sich eine Bande bei $\tilde{\nu} = 3403\text{ cm}^{-1}$. Das Molekölion von Verbindung **79** ($m/z = 510$ (1)) tritt im EI-Massenspektrum kaum in Erscheinung. Dafür wird mit $m/z = 474$ eine Spezies beobachtet, die durch die Eliminierung von zwei Moleköl Wasser entsteht und die Struktur von Verbindung **80** haben dürfte.

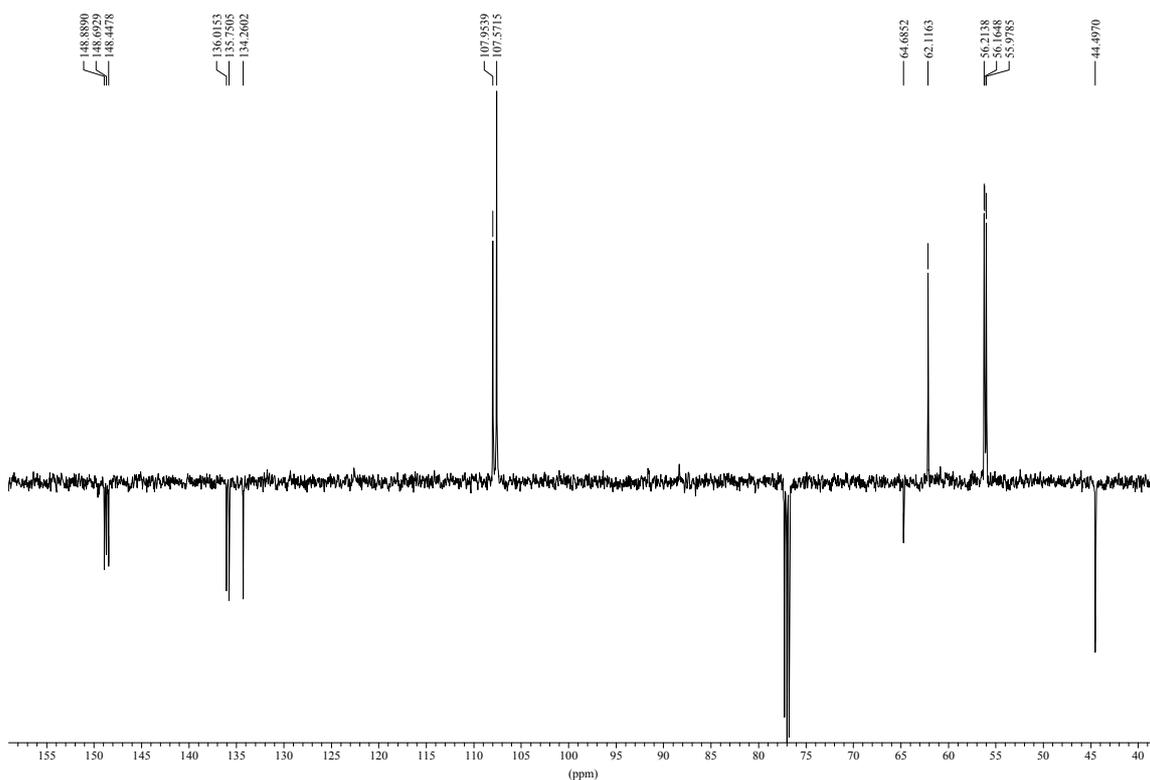
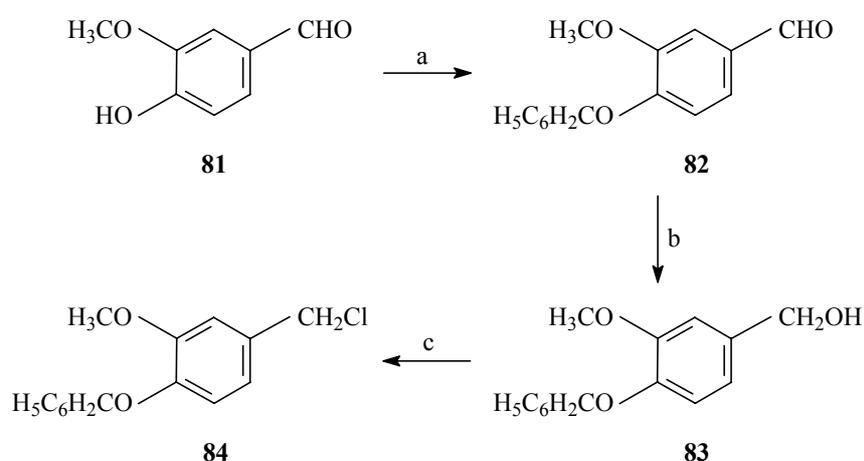


Abb. 17: ^{13}C -NMR-Spektrum (APT, CDCl_3) von Verbindung **80**.

Die vollständige Cyclodehydratisierung von Verbindung **79** ist bereits nach 1 h erfolgt. Das anguläre Triindan **80** wird nach der Umkristallisation aus Methanol in Form eines farblosen Feststoffes mit dem Schmelzpunkt 202-203 °C erhalten. Die Bildung von Regioisomeren wird nicht beobachtet.

Die NMR-Spektren von Verbindung **80** werden durch die C_2 -Symmetrie des Moleküls vereinfacht. Charakteristisch ist, wie auch bei einigen anderen Centropolyindanen, das Auftreten der Methylengruppen in Form zweier äquivalenter AB -Systeme. Die geminale Kopplungskonstante beträgt $J_{AB} = -16.0$ Hz. Die übrigen Protonen zeigen keine Kopplungsmuster im ^1H -NMR-Spektrum. Die Struktur von Verbindung **80** kann auch anhand des ^{13}C -NMR-Spektrums gut belegt werden (Abb. 17). Lediglich bei $\delta = 107.6$ ppm resonieren vier isochrone Kohlenstoffatome. Das Molekölion von Verbindung **80** ($m/z = 474$) neigt unter EI-Bedingungen kaum zur Fragmentierung.

Für eine effektive Enantiomerentrennung ist es wünschenswert, in einer definierten Position des Moleküls eine freie phenolische Hydroxygruppe zur Verfügung zu haben. Dieses ist durch eine nachträgliche Etherspaltung bei Verbindung **80** kaum zu realisieren, sondern muß bereits bei der Synthese berücksichtigt werden. Ausgehend von Verbindung **68** wird somit für dessen Zweitalkylierung ein entsprechend substituiertes Benzylhalogenid benötigt.



a) Benzylchlorid, KOH, EtOH, H_2O , Δ , 4 h, 86 %; b) NaBH_4 , MeOH, 20°C , 3 h, 91 %; c) SOCl_2 , Et_2O , 20°C , 6 h, 21 %.

Schema 20: Darstellung von 4-Benzyloxy-3-methoxybenzylchlorid **84**⁸⁸.

Eine freie phenolische Hydroxyfunktion im Benzylhalogenid ist allerdings nicht mit den zur Darstellung des Centropolyindan-Gerüsts erforderlichen Reaktionsbedingungen vereinbar. Die Phenolfunktion muß deshalb geschützt werden. Dazu eignet sich in besonderem Maße ein Benzylether. Dieser kann auf hydrogenolytischem Weg selektiv in Gegenwart von Methoxy-

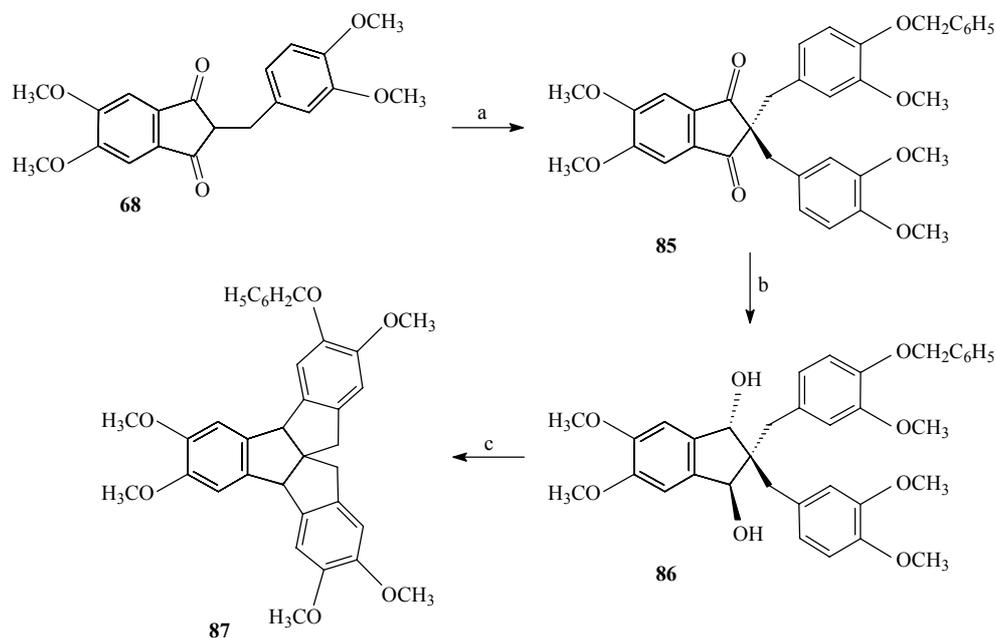
gruppen gespalten werden. Die Wahl fällt auf das 4-Benzyloxy-3-methoxybenzylchlorid **84**, das ausgehend von Vanilin **81** in drei Stufen nach Literaturvorschriften gut zugänglich ist (Schema 20)⁸⁸. Lediglich die Umkristallisation von Verbindung **84** aus Hexan erweist sich als etwas problematisch, da sich vor dem gewünschten Produkt ein schwarzes Öl abscheidet. Die Literatursausbeute kann nicht nachvollzogen werden.

Die Alkylierung von Verbindung **68** mit 4-Benzyloxy-3-methoxybenzylchlorid **84** liefert Verbindung **85** in Form eines hellgelben Feststoffs mit dem Schmelzpunkt 130-131 °C. Wie schon bei den anderen dargestellten 2,2-Dibenzylindan-1,3-dionen erweist sich die Reinigung durch Umkristallisation als schwierig.

Die aromatischen Protonen der unsubstituierten Benzylgruppe von Verbindung **85** erscheinen im ¹H-NMR-Spektrum als Multiplett bei $\delta = 7.28-7.21$ ppm, während diejenigen der Veratrolringe bei höherem Feld erscheinen. Die gegenüber Verbindung **69** verringerte *C_s*-Symmetrie des Moleküls bedingt, daß die Singulets von drei Methylengruppen ($\delta = 4.94$ ppm, $\delta = 3.14$ ppm und $\delta = 3.13$ ppm) beobachtet werden. Die chemischen Verschiebungen im ¹³C-NMR-Spektrum unterscheiden sich erwartungsgemäß kaum von denen der Verbindung **69**. Es findet sich allerdings ein etwas anderes Fragmentierungsverhalten unter EI-Bedingungen. Das 3,4-Dimethoxybenzyl-Kation ($m/z = 151$) bildet zwar auch den Basispeak, jedoch erscheint das zugehörige Indan-1,3-dion-Fragment nicht im EI-Massenspektrum. Der Fragmentierung an der Benzylether-Bindung kommt zudem erhebliche Bedeutung zu ($m/z = 492$, $m/z = 491$ und $m/z = 91$).

Die Reduktion von Verbindung **85** mit Lithiumaluminiumhydrid zum Indan-1,3-diol **86** verläuft quantitativ. Bei der Aufarbeitung und vor allem der Umkristallisation treten aber erhebliche Verluste auf. Deshalb sollte das Rohprodukt direkt im nächsten Schritt eingesetzt werden.

Das ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **86** zeichnet sich durch die beiden sehr ähnliche *AB*-Systeme zweier Methylengruppen aus. Die Methylengruppe des Benzylethers erscheint als Singulett bei $\delta = 5.11$ ppm. Desweiteren ist das Multiplett der benzylichen Methinprotonen ($\delta = 5.10-5.08$ ppm), die mit den Hydroxyprotonen ($\delta = 1.33-1.31$ ppm) koppeln, bemerkenswert. Im EI-Massenspektrum fallen die sehr intensiven Peaks der Benzyl-Kationen auf ($m/z = 151$ und $m/z = 91$).



a) 4-Benzyloxy-3-methoxybenzylchlorid **84**, Kaliumfluorid/Celite 545, Acetonitril, Δ , 3 h, 49 %; b) LiAlH₄, THF, Δ , 3 h, 13 %; c) H₃PO₄ (85 %), Chlorbenzol, Δ , 1 h, 50 %.

Schema 21: Darstellung des angularen Triindans **87**.

Die Bicyclodehydratisierung von Verbindung **86** gelingt unter Standardbedingungen. Das angularä Triindan **87** wird als ein farbloser Feststoff mit dem Schmelzpunkt 180-181 °C erhalten. Die Schmelzpunkte der die Benzylether-Gruppierung enthaltenden Verbindungen liegen erwartungsgemäß zum Teil deutlich unter denen der ausschließlich methoxysubstituierten Analoga.

Verbindung **87** ist C₁-symmetrisch. Dadurch bedingt erscheinen die Methylengruppen des Moleküls im ¹H-NMR-Spektrum in Form von drei AB-Systemen. Bemerkenswert ist, daß die Methylenprotonen der Benzylether-Gruppierung deutlich unterschiedliche chemische Verschiebungen aufweisen. Das ¹³C-NMR-Spektrum stützt die postulierte Struktur. Im EI-Massenspektrum dominieren Prozesse, an denen die Benzylether-Gruppe beteiligt ist ($m/z = 460$, $m/z = 459$ und $m/z = 91$).

Aus zeitlichen Gründen wurden die im weiteren geplanten Umsetzungen nicht mehr durchgeführt.

2.5. Synthese *ortho*-dimethoxysubstituierter Tribenzotriquinacene

2.5.1. Einleitende Bemerkungen

In vielen Bereichen der Supramolekularen Chemie finden sich Strukturen, die eine C_3 -Symmetrie aufweisen⁸⁹. Als wichtige Bausteine enthalten diese Verbindungen oftmals Abkömmlinge von Brenzkatechinethern. 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxytriphenylen **88**⁹⁰ und 2,3,7,8,12,13-Hexamethoxytruxen **89**⁹¹ sind die am besten untersuchten planaren Vertreter dieser Klasse. Ihre Derivate sind vor allem auf dem Gebiet der Flüssigkristalle von großem Interesse, da sie columnare Phasen ausbilden können. Dieser Molekültyp hat aber beispielsweise auch zum Bau eines Rezeptors für Coffein Verwendung gefunden⁹². Das Benzoltris-(6,7-dimethoxybenzonorbornadien) **90** weist dagegen eine gewölbte Molekülstruktur auf⁹³.

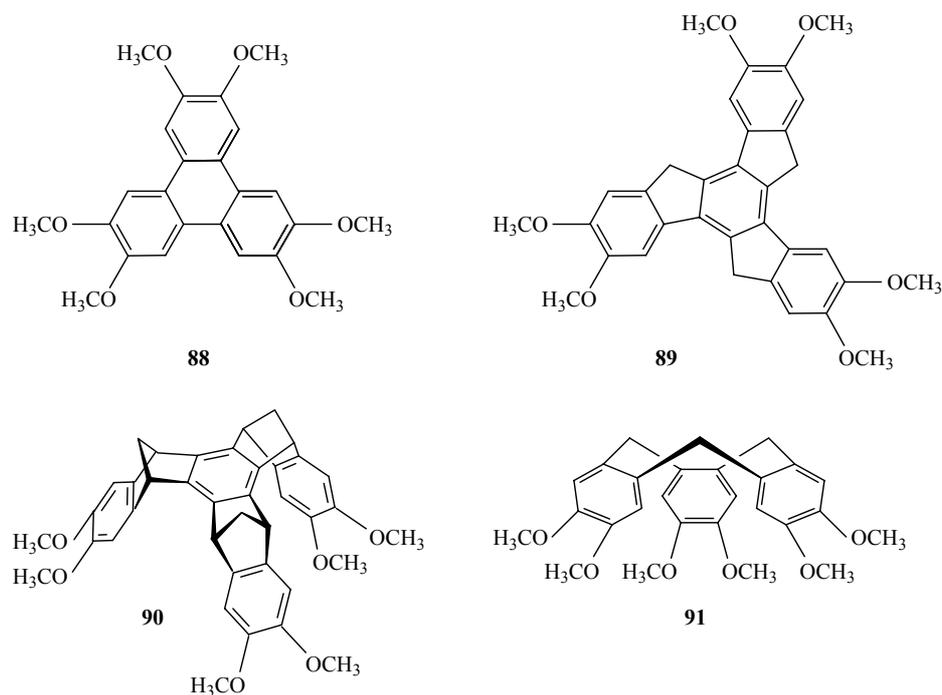


Abb. 18: C_3 -symmetrische Veratrolerivate^{90,91,93,94}.

Die umfangreichste Literatur findet sich aber zu Molekülen, die sich vom Cyclotrimeratrylen **91** ableiten⁹⁴. Die gewünschten Molekül- bzw. Materialeigenschaften lassen sich mit diesem Strukturtyp zumeist in wenigen Syntheseschritten realisieren. Cyclotrimeratrylene eignen sich

in idealer Weise zum Aufbau von Cryptophanen **92**, Speleanden **93**, Cavitanden **94**⁹⁵ und Tentakelmolekülen **95**^{94a}.

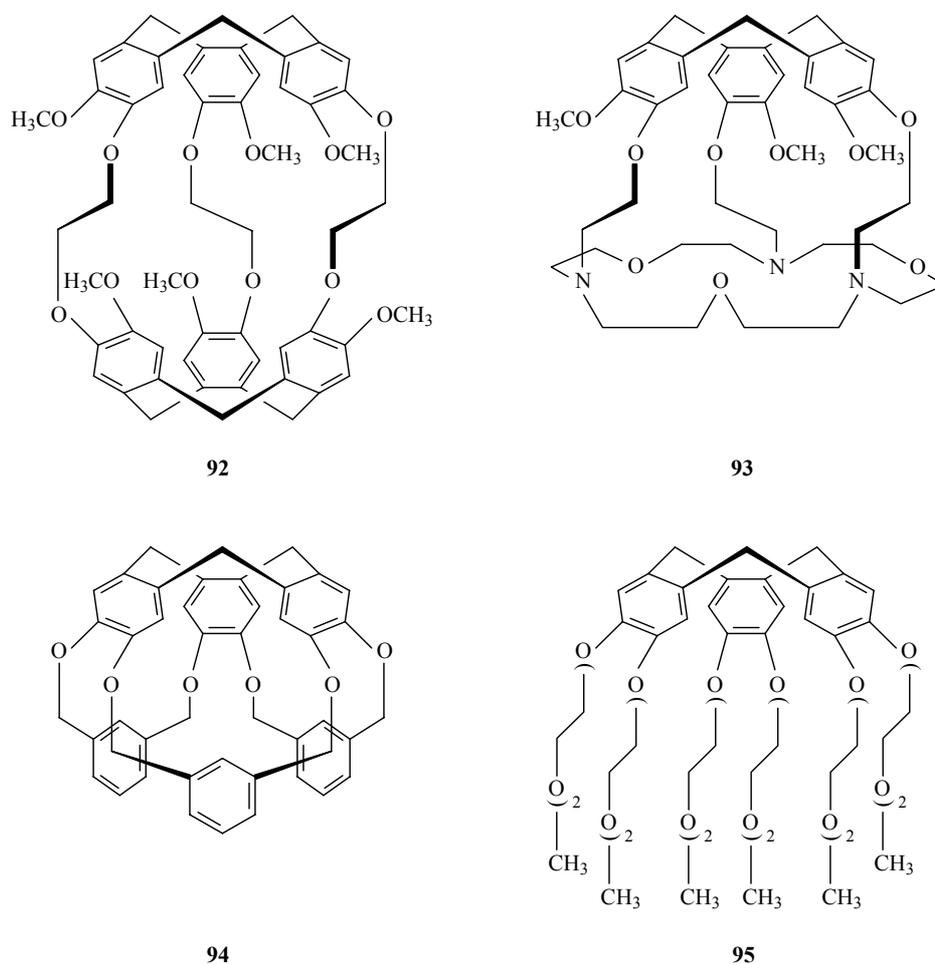


Abb. 19: Cyclotrimeratrylene aus dem Bereich der Supramolekularen Chemie^{94,95}.

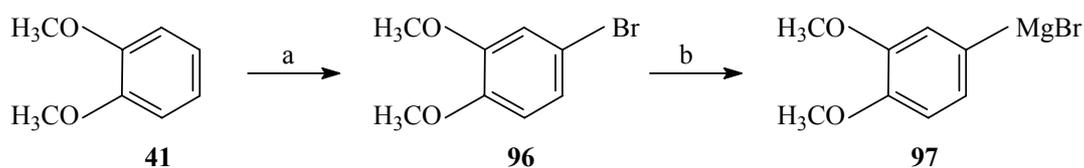
Die Chemie des Cyclotrimeratrylens beschränkt sich, wie aus Abb. 19 ersichtlich, im wesentlichen auf die peripheren aromatischen Positionen. Anders ist dies, wie bereits erwähnt, bei den eng verwandten Tribenzotriquinacenen, deren Chemie sich zunächst auf die Brückenkopfpositionen konzentrierte. Erst vor wenigen Jahren gelang Tellenbröcker beim 4b,8b,12b, 12d-Tetramethyltribenzotriquinacenen, die vollständige Substitution der peripheren aromatischen Positionen unter Bildung der Hexahalogen-, Hexanitro- und Hexaaminoverbindung, die sich als nützliche Synthesebausteine erweisen^{14c,17b}. Oxysubstituierte Vertreter sind bislang durch nachträgliche Funktionalisierung - abgesehen vom 2-Methoxy-4a,8a,12a,12d-tetramethyltribenzotriquinacenen - nicht zugänglich^{17a}.

2.5.2. 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxytribenzotriquinacen 108

2.5.2.1. „Benzhydrylindandion-Route“

In Anlehnung an die Synthese des Grundkörpers stehen die „Benzhydrylindandion-Route“^{27e,86} und die „Bakerketon-Route“⁹⁶ zur Verfügung, um das Tribenzotriquinacengerüst aufzubauen. Die für erstere Synthesestrategie benötigten 2-Benzhydrylindan-1,3-dione werden entweder durch 1,4-Addition eines Arylmagnesiumhalogenids an ein 2-Benzylidenindan-1,3-dion^{27d,97} oder durch säurekatalysierte Alkylierung eines Indan-1,3-dions mit einem Benzhydrol⁹⁷ dargestellt. Beide Methoden ergänzen sich gegenseitig. Die Wahl des Syntheseweges hängt wesentlich von der Zugänglichkeit der entsprechenden Edukte ab.

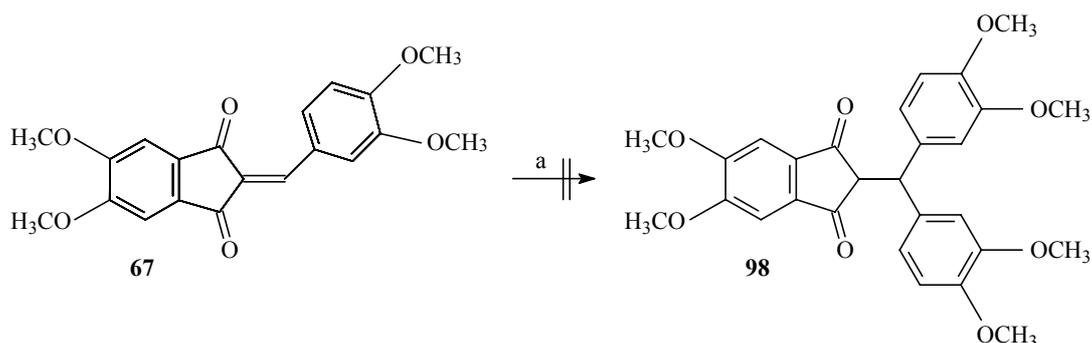
Zunächst wird die Reaktion des bereits zur Verfügung stehenden 5,6-Dimethoxy-2-(3,4-dimethoxybenzyliden)indan-1,3-dions **67** mit 3,4-Dimethoxyphenylmagnesiumbromid **97** untersucht. Dazu wird Veratrol **41** nach der Vorschrift von Keck und Webb II⁹⁸ unter Argon mit *N*-Bromsuccinimid und einer relativ großen Menge Dibenzoylperoxid als Radikalstarter in Tetrachlorkohlenstoff zu dem auch kommerziell erhältlichen 4-Bromveratrol **96** umgesetzt. Die Reaktionsbedingungen deuten auf einen radikalischen Reaktionsmechanismus hin. Die radikalische Bromierung am Aromaten ist im Gegensatz zu anderen radikalischen Funktionalisierungen kaum bekannt. Die Reaktion ist gewöhnlich langsam und erfolgt nur mit elektronenreichen Aromaten, die keine aliphatischen Seitenketten aufweisen, z.B. Phenoether oder polycyclische Aromaten⁹⁹. Die Konkurrenz durch einen ionischen Mechanismus ist nicht auszuschließen oder sogar wahrscheinlich. Veratrol **41** reagiert mit *N*-Bromsuccinimid in Tetrachlorkohlenstoff auch ohne Radikalstarter. Die Ausbeute ist dann allerdings geringer¹⁰⁰.



a) NBS, Dibenzoylperoxid, CCl₄, Δ, 16 h, 71 %; b) Mg, I₂, THF, Δ, 4 h.

Schema 22: Darstellung von 3,4-Dimethoxyphenylmagnesiumbromid **97**^{98,101}.

Aus 4-Bromveratrol **96** und Magnesiumspänen wird in Gegenwart einer Spur Iod unter Erhitzen in Tetrahydrofuran die Grignardverbindung **97** erhalten¹⁰¹. Dabei bildet sich auch eine nicht unerhebliche Menge 3,3',4,4'-Tetramethoxybiphenyl. Aus diesem Grund sollte wenn möglich mit einem Überschuß der Grignardverbindung gearbeitet werden.



a) 3,4-Dimethoxyphenylmagnesiumbromid **97**, THF, 20 °C, 16 h.

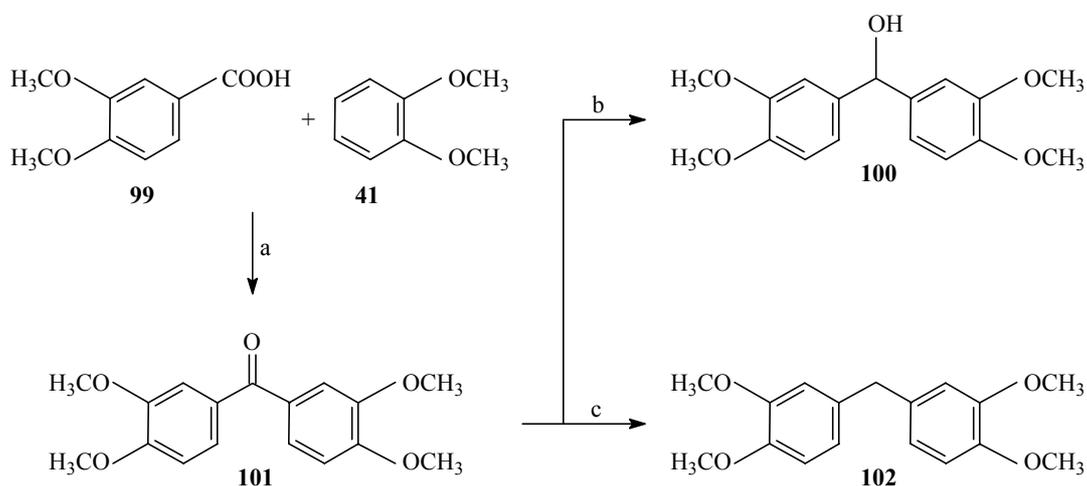
Schema 23: Versuch der Synthese von Verbindung **98**.

Die 1,4-Addition von 3,4-Dimethoxyphenylmagnesiumbromid **97** an Verbindung **67** gelingt nicht. Bei Raumtemperatur findet keine Umsetzung statt, während eine Temperaturerhöhung zu unübersichtlichen Produktgemischen führt. Die elektronenschiebenden Methoxyfunktionen in 5- und 6- Position erschweren den nucleophilen Angriff des Grignard-Reagenzes. Zudem ist die Löslichkeit von Verbindung **67** in Tetrahydrofuran sehr gering.

Die alternative Synthesestrategie macht zunächst die Synthese des 3,3',4,4'-Tetramethoxybenzhydrols **100** erforderlich. Die meisten Benzhydrole lassen sich durch Reduktion der entsprechenden durch Friedel-Crafts-Acylierung leicht zugänglichen Benzophenone erhalten. Die literaturbekannten Methoden zur Darstellung des 3,3',4,4'-Tetramethoxybenzhydrols **100** beruhen ebenfalls auf dieser Reaktionsfolge¹⁰².

Das literaturbekannte¹⁰³ 3,3',4,4'-Tetramethoxybenzophenon **101** wird durch Umsetzung von 1,2-Dimethoxybenzol **41** mit 3,4-Dimethoxybenzoesäure **99** in Polyphosphorsäure in einer Ausbeute von 77 % erhalten. Diwadkar et al., deren Originalartikel uns leider nicht zugänglich war, erzielten dagegen eine nahezu quantitative Ausbeute¹⁰⁴. Der Umstand, daß kein 2,3,3',4'-Tetramethoxybenzophenon gefunden wird, läßt sich durch eine „Trans-carbonylierung“ zum thermodynamisch stabileren 3,3',4,4'-Tetramethoxybenzophenon **101**

erklären. Hosangadi et al. berichten von einer entsprechenden Umlagerung bei 140-145 °C in Polyphosphorsäure¹⁰⁵.



a) PPA, 80 °C, 30 min, 77 %; b) H₂, Pd/C, Pyridin, MeOH, 6.0 bar, 20 °C, 7 d, 92 %; c) H₂, Pd/C, AcOH, 6.0 bar, 20 °C, 3 d, 81 %.

Schema 24: Darstellung und Reduktion von 3,3',4,4'-Tetramethoxybenzophenon 101.

Die anschließende Reduktion nach den in der Literatur beschriebenen Methoden gelang uns nicht. Bei der Umsetzung einer alkalischen Ethanollösung von 3,3',4,4'-Tetramethoxybenzophenon **101** mit Zink^{102a} wird im wesentlichen Etherbildung und Überreduktion zum Diveratrylmethan **102** beobachtet. Gleiches gilt für die Meerwein-Ponndorf-Verley-Reduktion^{102b}. Die Reaktionen mit Lithiumaluminiumhydrid und Natriumborhydrid führen ebenfalls hauptsächlich zu Ethern. Die erhaltenen Gemische wurden nicht getrennt, sondern lediglich NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch untersucht. Als geeignete Darstellungsmethode erweist sich schließlich die heterogen-katalysierte Hydrierung unter strikt säurefreien Bedingungen. Das als Lösungsmittel verwendete Methanol wird mittels basischem Aluminiumoxid von Säurespuren befreit. Der Zusatz von Pyridin bindet zum einen die im 3,3',4,4'-Tetramethoxybenzophenon **101** trotz zweimaliger Umkristallisation aus Ethanol vorhandenen Säurespuren, zum anderen wird der Palladium/Aktivkohle-Katalysator in seiner Aktivität beeinflusst. Unter Einhaltung der genauen Reaktionsbedingungen ist die Umsetzung quantitativ. 3,3',4,4'-Tetramethoxybenzhydrol **100** wird aus technischem Toluol (nach mehreren Tagen im Eisschrank) in Form eines farblosen Feststoffs mit dem Schmelzpunkt 84-

85 °C erhalten. Die Elementaranalyse zeigt, daß Verbindung **100** als Monohydrat vorliegt. Hirota et al. berichten über die Verwendung eines ähnlichen Katalysatorsystems zur Reduktion von aromatischen Ketonen ¹⁰⁶. Die entsprechende Reaktion in Eisessig führt dagegen quantitativ zum Diveratrylmethan **102**. In Anlehnung an die Vorschrift von Horning und Parker ^{103b} konnten wir Diveratrylmethan **102** nach der Umkristallisation aus Methanol in einer Ausbeute von 81 % isolieren.

Die Alkylierung des 5,6-Dimethoxyindan-1,3-dions **45** mit 3,3',4,4'-Tetramethoxybenzhydrol **100** nach der Methode von de Winter und Nauta ⁹⁷ liefert unerwarteterweise ein Substanzgemisch. Die gleichzeitige Zugabe und das Erhitzen beider Komponenten führt in erheblichem Umfang zur Disproportionierung des 3,3',4,4'-Tetramethoxybenzhydrols **100**. Ein durch Protonierung und Wasserabspaltung gebildetes Diveratrylmethyl-Kation abstrahiert dabei von einem Molekül 3,3',4,4'-Tetramethoxybenzhydrol **100** ein Hydridion unter Bildung von Diveratrylmethan **102**. Übrig bleibt die protonierte Form von Verbindung **101**, die ihr Proton auf ein Molekül von Verbindung **100** übertragen kann, wodurch nach Wasserabspaltung wiederum ein 3,3',4,4'-Tetramethoxybenzhydryl-Kation entsteht. Zudem wird die Entstehung größerer Mengen des 5,6-Dimethoxy-2,2-bis-(3,3',4,4'-tetramethoxybenzhydryl)-indan-1,3-dions **106** beobachtet (s. Schema 26, S. 63).

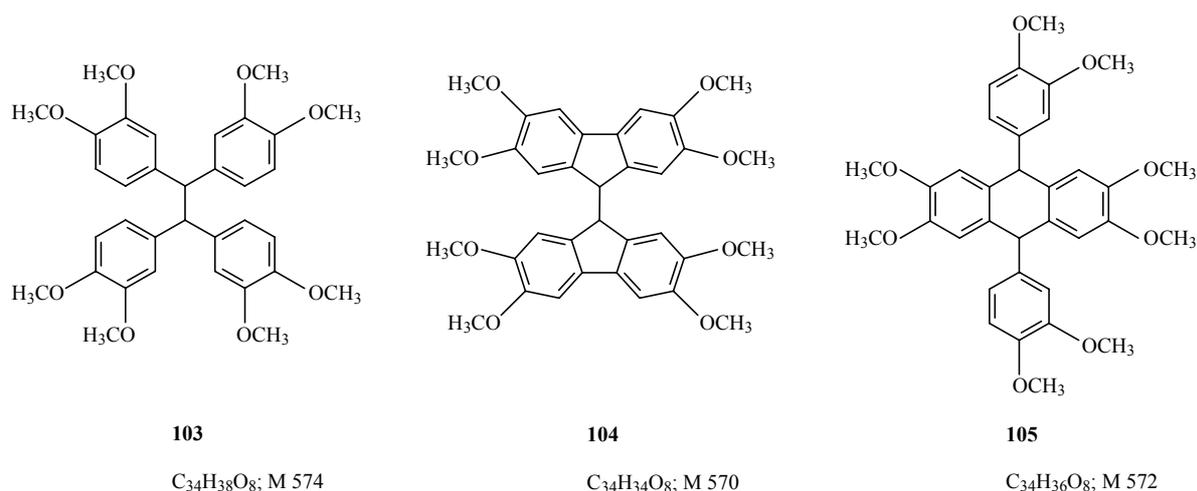
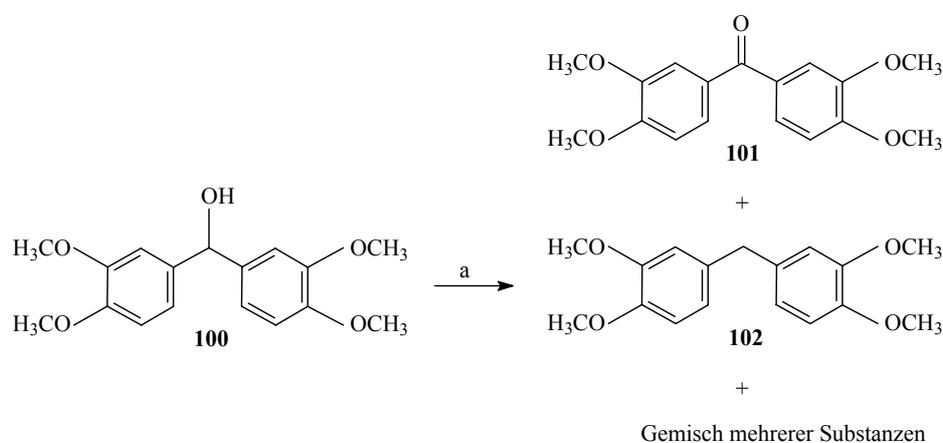


Abb. 20: Einige der vermuteten Reaktionsprodukte des 3,3',4,4'-Tetramethoxybenzhydrols **100 unter sauren Bedingungen ¹⁰⁹.**

Eine derartige Disproportionierung von Benzhydrolen unter sauren Bedingungen ist literaturbekannt¹⁰⁷. 3,3',4,4'-Tetramethoxybenzhydrol **100** ist besonders säureempfindlich, da es ein sehr stabiles Benzhydryl-Kation bildet. Dies führt neben der Disproportionierung leicht zu weiteren Nebenreaktionen, darunter Etherbildung¹⁰⁸, die u.a. die Reduktion des 3,3',4,4'-Tetramethoxybenzophenons **101** erschwert, und Friedel-Crafts-Alkylierung. Dreyfuss berichtet, daß beim einstündigem Erhitzen von 3,3',4,4'-Tetramethoxybenzhydrol **100** in Eisessig mit 2 % konz. Salzsäure ein Gemisch aus fünf Hauptprodukten (darunter vermutlich die in Abb. 20 dargestellten Verbindungen) entsteht, die allerdings nicht vollständig charakterisiert werden konnten¹⁰⁹.

Beim Erhitzen von 3,3',4,4'-Tetramethoxybenzhydrol **100** ohne Reaktionspartner mit einer katalytischen Menge *p*-Toluolsulfonsäure in Benzol unter Entfernung von Wasser mittels eines mit Molekularsieb 4 Å gefüllten Thiele-Pape-Aufsatzes werden hauptsächlich Di-*o*-veratrylmethan **102** und 3,3',4,4'-Tetramethoxybenzophenon **101** gebildet (Schema 25).



a) *p*-TsOH, Toluol, Δ, 2 h, 26 % (**101**), 14 % (**102**).

Schema 25: Disproportionierung von 3,3',4,4'-Tetramethoxybenzhydrol **100**.

Säulenchromatographisch konnte in geringer Menge eine weitere Fraktion isoliert werden, die sich aus mehreren Substanzen zusammensetzt. Massenspektrometrisch lassen sich ein Molekülion mit $m/z = 574$ und zwei (wahrscheinlich Molekül-) Ionen mit $m/z = 570$ beobachten. Dabei könnte es sich um die Verbindungen **103** und **104** handeln. Ein Verbindung **105** zuzuordnender Peak wird nicht gefunden.

Die störenden Nebenreaktionen lassen sich dagegen weitgehend zurückgedrängen, wenn eine Lösung des 3,3',4,4'-Tetramethoxybenzhydrols **100** in 1,2-Dichlorethan langsam zu einer Suspension von 5,6-Dimethoxyindan-1,3-dion **45** und *p*-Toluolsulfonsäure in Benzol getropft wird. Dadurch wird die Konzentration von Verbindung **100** im Reaktionsgemisch gering gehalten. Die Reaktion kann nun auch, zumindest zu Beginn, anhand des sofortigen Verschwindens der entstehenden violetten Schlieren, die von dem 3,3',4,4'-Tetramethoxybenzhydryl-Kation verursacht werden, optisch verfolgt werden. 5,6-Dimethoxy-2-(3,3',4,4'-tetramethoxybenzhydryl)indan-1,3-dion **98** wird in einer Ausbeute von 81 % in Form eines hellgelben Feststoffs erhalten. Eine säulenchromatographische Reinigung ist allerdings weiterhin notwendig, um das Dialkylierungsprodukt **106** abzutrennen.

Mittels NMR-Untersuchungen und semiempirischen Rechnungen konnten de Winter und Nauta zeigen, daß 2-Benzhydrylindan-1,3-dione bevorzugt in *gauche*- oder *anti*-Konformation vorliegen¹¹⁰. Dabei wird die Größe der Kopplungskonstanten der beiden aliphatischen Methinprotonen als Sonde benutzt. Die *gauche*-Konformation wird beobachtet, sofern keine *ortho*-Substituenten im Benzhydrylrest vorhanden sind ($^3J = 1.5-3.5$ Hz). Die *anti*-Konformation findet sich bei stark *ortho*-substituierten Derivaten ($^3J = 5.0-11.0$ Hz). Die Art der Substituenten im Benzhydrylrest hat eher untergeordneten Einfluß auf die Größe der Kopplungskonstanten. Der bei Verbindung **98** im Vergleich zu anderen 2-Benzhydrylindan-1,3-dionen besonders geringe Wert der Kopplungskonstanten von $^3J = 2.0$ Hz ist bemerkenswert und spricht dafür, daß das Molekül in einer *gauche*-Konformation vorliegt. Die Lage des benzhydrylischen Methinprotons ($\delta = 4.94$ ppm) zeigt eine vergleichsweise starke Abschirmung.

Verbindung **98** ist ein exzellentes Beispiel für die Ausnutzung des ASIS-Effektes (aromatic solvent induced shift). In dem in Chloroform- d_1 gemessenen Spektrum wird das Signal eines Methinprotons von dem einiger Methoxyprotonen ($\delta = 3.75$ ppm) überlagert (Abb. 21). In Benzol- d_6 dagegen werden die Methoxyprotonen stärker abgeschirmt, während das Signal des Methinprotons ($\delta = 3.73$ ppm) kaum verschoben wird (Abb. 22). Das benzhydrylische Methinproton und einige aromatische Protonen erscheinen in Benzol- d_6 bei tieferem Feld. Es wird deutlich, daß durch den ASIS-Effekt selektiv einzelne Resonanzen verschoben werden. Der Lösungsmittelleffekt ist bei Verwendung von Benzol- d_6 statt Chloroform- d_1 besonders stark ausgeprägt, wird aber im vorliegenden Fall auch mit Dimethylsulfoxid- d_6 beobachtet (s. S. 253). Weiterhin ist zu erkennen, daß durch den ASIS-Effekt der Bereich der aromatischen

Methoxygruppen, die sich in ihren chemischen Verschiebungen in Chloroform- d_1 oftmals kaum unterscheiden, gespreizt werden kann. In den ^{13}C -NMR-Spektren von Verbindung **98** sind dagegen nur geringfügige Unterschiede erkennbar. Das Molekülion von Verbindung **98** geht unter EI-Bedingungen praktisch nur eine Fragmentierungsreaktion ein. Dabei entsteht ein 3,3',4,4'-Tetramethoxybenzhydryl-Kation, eine thermodynamisch sehr stabile Spezies.

Der Grad der Enolisierung von 2-Benzhydrylindan-1,3-dionen hängt zum einen vom Lösungsmittel ab. In unpolaren Solventien ist die Diketonform bevorzugt, während aprotische dipolare Medien die Enolform stabilisieren und so zu einer Verschiebung des Tautomerie-Gleichgewichtes führen. Maßgeblichen Einfluß hat weiterhin das Substitutionsmuster am Indandionsystem. Elektronenziehende Substituenten verschieben das Gleichgewicht zugunsten der Enolform. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von de Winter und Nauta ^{110a} werden im ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **98** in Dimethylsulfoxid- d_6 keine Signale gefunden, die auf die Enolform hindeuten. Auch beim 5,6-Dimethoxyindan-1,3-dion **45** wird in Dimethylsulfoxid- d_6 keine Enolisierung beobachtet.

Bei der säulenchromatographischen Reinigung von Verbindung **98** mit Essigsäureethylester als Eluent kann in wechselnden Mengen 5,6-Dimethoxy-2,2-bis(bis(3,4-dimethoxyphenyl)-methyl)indan-1,3-dion **106**, das einen wesentlich kleineren R_f -Wert besitzt, isoliert werden. Die NMR-Spektren belegen die Struktur von Verbindung **106**. Wie schon bei Verbindung **98** erfolgt unter EI-Bedingungen eine Fragmentierung des Molekülions unter Bildung des 3,3',4,4'-Tetramethoxybenzhydryl-Kations, das den Basispeak im EI-Massenspektrum erzeugt. Verbindung **106** konnte bislang weder mit Trifluoressigsäure bei Raumtemperatur noch mit Orthophosphorsäure unter Rückfluß in Chlorbenzol erfolgreich zum entsprechenden Centropentaindan cyclisiert werden.

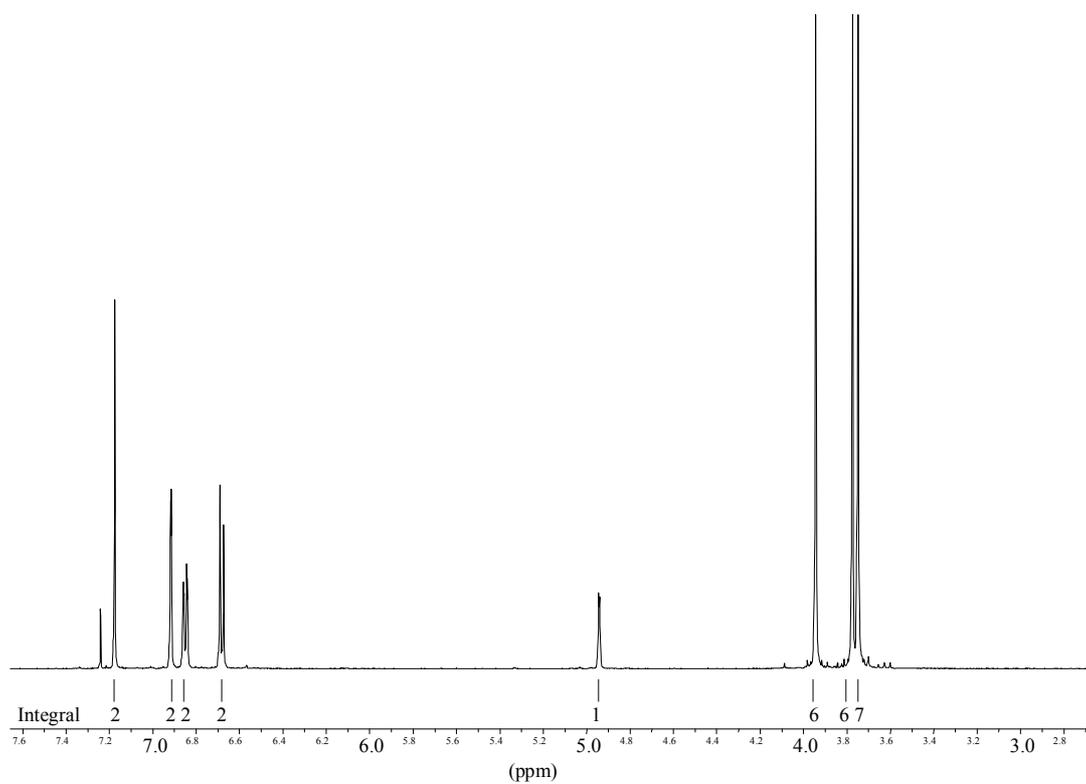


Abb. 21: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) von Verbindung 98.

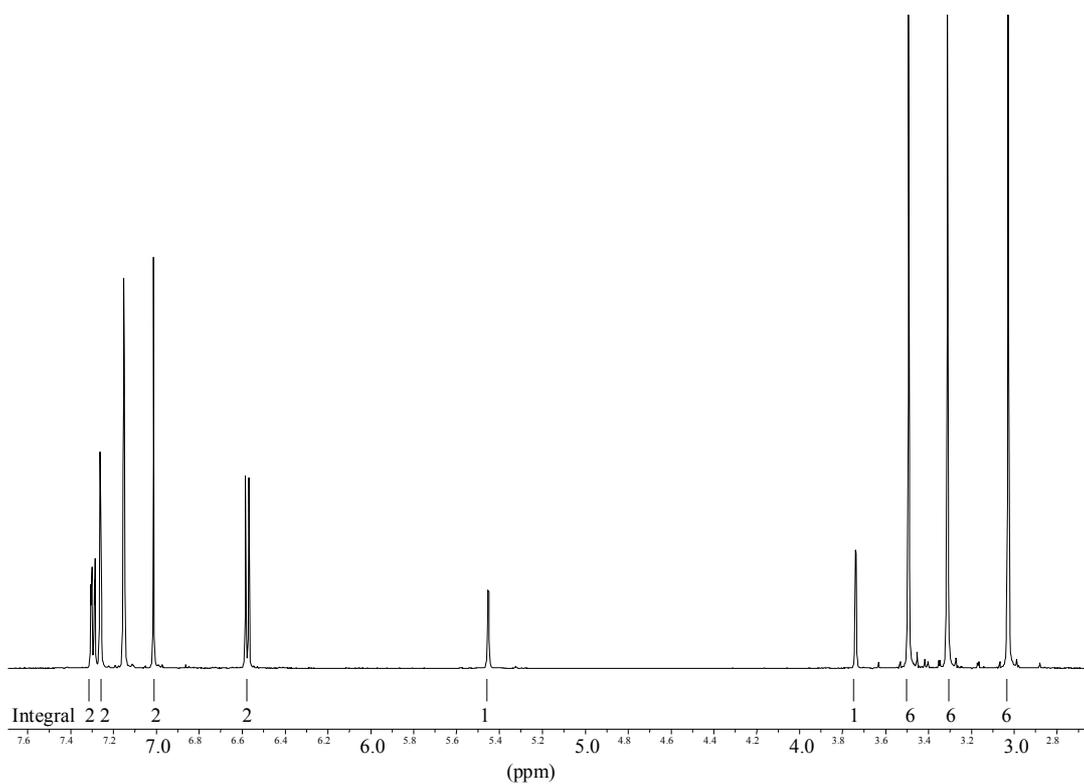
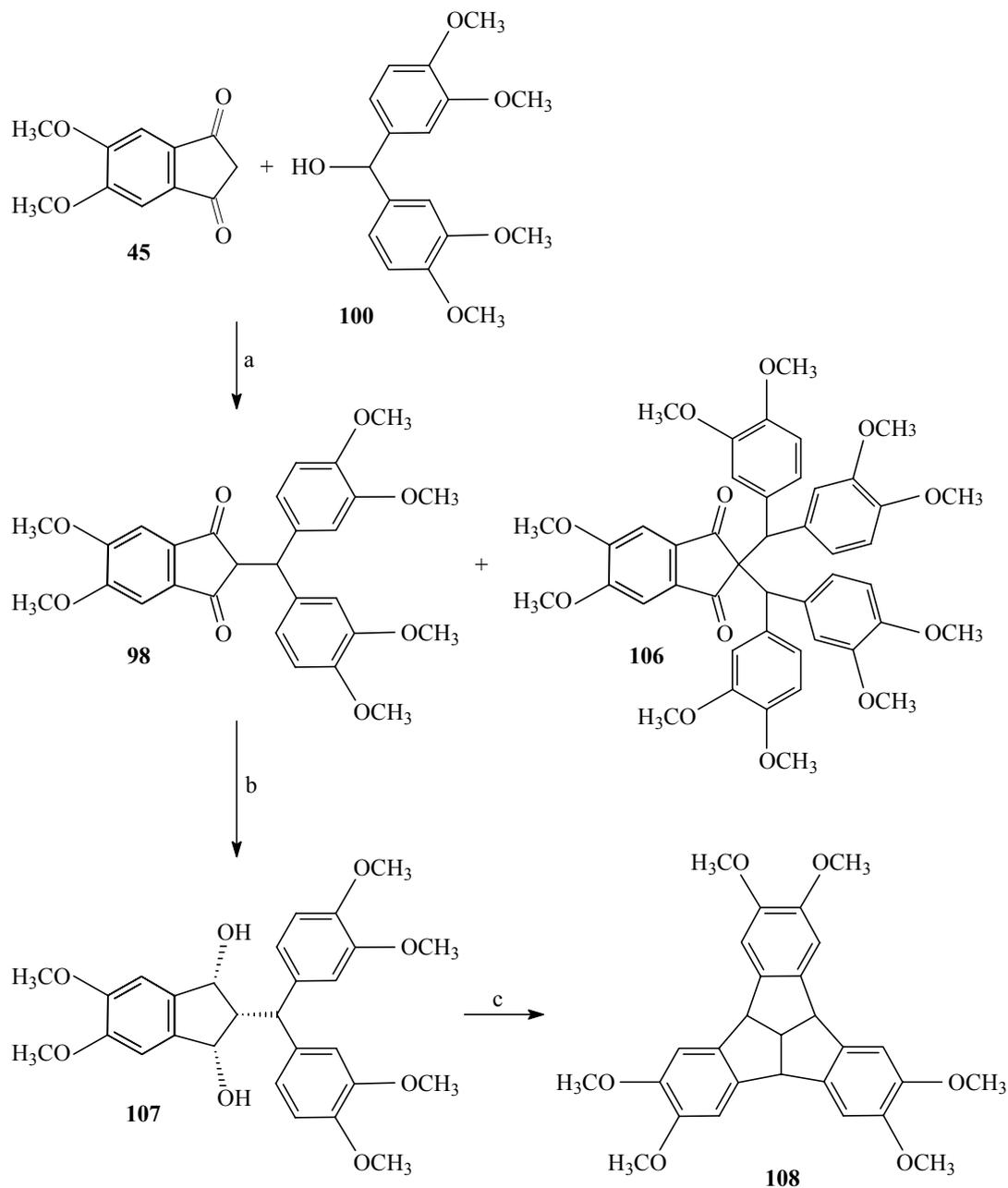


Abb. 22: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (C_6D_6) von Verbindung 98.



a) *p*-TsOH, C₆H₆, 1,2-Dichlorethan, Δ, 2 h, 81 %; b) DIBAL-H, CH₂Cl₂, 20 °C, 48 h, ca. 93 %; c) H₃PO₄ (85 %), Chlorbenzol, Δ, 2 h, 9 % über zwei Stufen.

Schema 26: Darstellung von 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxytribenzotriquinacen **108**.

Die Darstellung des *all-cis*-5,6-Dimethoxy-2-(3,3',4,4'-tetramethoxybenzhydryl)indan-1,3-diols **107** durch katalytische Hydrierung von Verbindung **98** unter Verwendung von Urushibara-Nickel in Analogie zum Grundkörper^{27e} gelingt nicht. Es wird laut dem ¹H-NMR-

Spektrum des Rohproduktes ein Gemisch aus einigen Substanzen erhalten, das nicht weiter untersucht wurde, da die charakteristischen Kopplungsmuster von Verbindung **107** nicht vorhanden waren. Die Reaktionsbedingungen ließen sich wahrscheinlich nur mit viel Aufwand verbessern, denn die Entstehung des vermutlich gebildeten 1,3-Ketols und überreduzierter Verbindungen dürfte nur schwer zu unterdrücken sein. Bei der katalytischen Hydrierung unter Einsatz von Palladium/Aktivkohle in Methanol, dem etwas Pyridin zugegeben wird, wird hauptsächlich Edukt zurückerhalten. Die Reduktion mit Zink und mit Natriumborhydrid verläuft unübersichtlich. Das Problem ist hauptsächlich die Empfindlichkeit von Verbindung **107** gegenüber Säurespuren und erhöhten Reaktionstemperaturen. Beides begünstigt u.a. die Eliminierung von Wasser, da sich an Position C-2 kein Substituent befindet. Zu milde Reaktionsbedingungen führen wiederum zu einem unvollständigen Umsatz.

Hellwinkel und Bohnet berichten über die erfolgreiche Reduktion von Dibenzoylmethan zu den diastereomeren Diolen mittels Diisobutylaluminiumhydrid¹¹¹. Unter Verwendung dieses Reagenzes gelingt bei vorsichtiger Aufarbeitung schließlich auch die Reduktion von Verbindung **98**. 5,6-Dimethoxy-2-(3,3',4,4'-tetramethoxybenzhydryl)indan-1,3-diol **107** entsteht laut NMR-Spektroskopie ausschließlich als *all-cis*-Isomer. Mittels Diisobutylaluminiumhydrid lassen sich demnach 1,3-Diketone, die eine hohe C-H-Acidität aufweisen, mit geringem präparativen Aufwand reduzieren. Der Raumbedarf des Reagenzes führt zudem dazu, daß der Angriff von der sterisch wenig gehinderten Molekülseite erfolgt und so meist nur ein Stereoisomer erhalten wird.

Im Aromatenbereich werden die für das Substitutionsmuster typischen Kopplungen beobachtet. Für die benzyllischen Protonen ($\delta = 4.75$ ppm) findet sich im ¹H-NMR-Spektrum lediglich eine Kopplung $^3J = 4.5$ Hz zum Methinproton in 2-Position ($\delta = 2.91$ ppm). Die Kopplung zu den Hydroxyprotonen, die in Form eines breiten Signales bei $\delta = 1.98$ ppm resonieren, erscheint nicht. Die beiden übrigen Methinprotonen weisen eine Kopplungskonstante von $^3J = 12.2$ Hz auf. Der Vergleich mit der Kopplungskonstanten von Verbindung **98** ($^3J = 2.0$ Hz) läßt vermuten, daß das Verbindung **107** in einer *anti*-Konformation vorliegt. Im ¹³C-NMR-Spektrum ist das Signal bei $\delta = 75.4$ ppm charakteristisch für Benzylalkohole. Das Fragmentierungsverhalten von Verbindung **107** unter EI-Bedingungen ist recht komplex. Im Spektrum dominiert das Diveratrylmethyl-Kation ($m/z = 287$ (100)).

Versuche, das Rohprodukt durch Umkristallisation zu reinigen, scheitern. Eine säulenchromatographische Trennung an neutralem oder basischem Aluminiumoxid wurde nicht versucht. Es empfiehlt sich, Verbindung **107** als Rohprodukt weiter einzusetzen.

Bei der Cyclodehydratisierung von Verbindung **107** entsteht ein sehr komplexes Produktgemisch. Ein Grund hierfür ist, daß bei der Darstellung das Rohprodukt von Verbindung **107** eingesetzt wird. Problematischer sind jedoch die Nebenreaktionen, die auch schon beim Grundkörper zu einer sehr geringen Ausbeute im Vergleich zum 12d-Methylderivat führen^{27e}. Die Eliminierung von Wasser und Grob-Fragmentierungen¹¹² des 1,3-Diols finden in erheblichem Umfang statt. 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxytribenzotriquinacen **108** kann dennoch nach mehreren säulenchromatographischen Trennungen durch Umkristallisation aus Methanol in Form eines farblosen Feststoffs erhalten werden. Die gute Löslichkeit von Verbindung **108** in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln erlaubt keine einfache Isolierung aus dem Reaktionsansatz wie beim Tribenzotriquinacen. Es wurde darauf verzichtet, weitere Produkte zu isolieren.

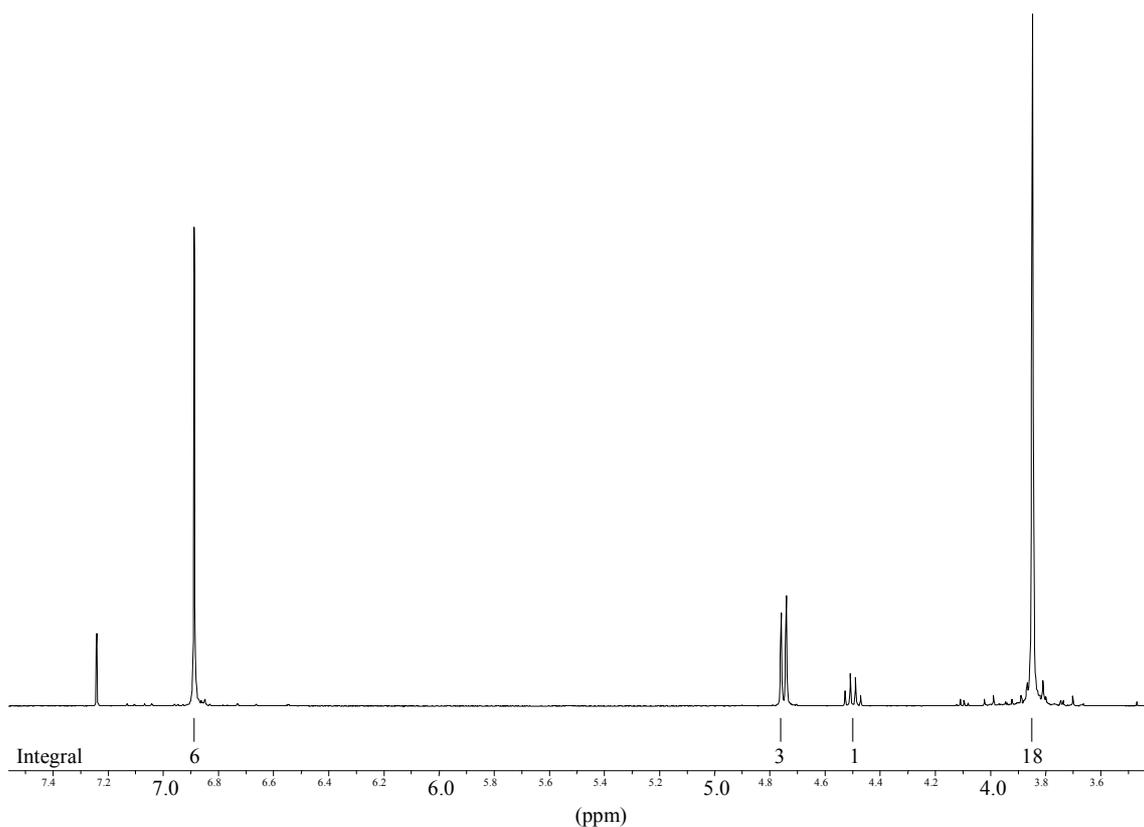
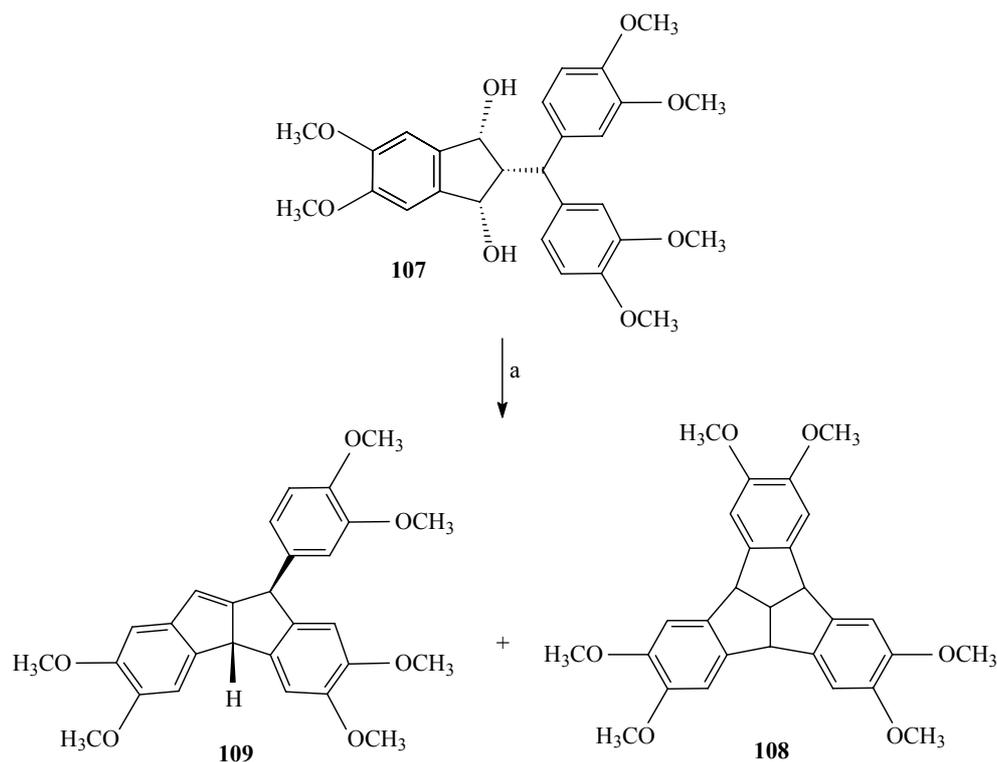


Abb. 23: ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) von Verbindung **108**.

Die NMR-Spektren von Verbindung **108** sind aufgrund der C_{3v} -Symmetrie des Moleküls recht übersichtlich (Abb. 23). Die Kopplung zwischen den Methinprotonen beträgt ${}^3J = 9.4$ Hz. Im EI-Massenspektrum ist die Abspaltung einer Methyl- und auch einer Methoxygruppe erkennbar ($m/z = 445$ bzw. $m/z = 429$). Das doppelt geladene Molekülion ($m/z = 230$) tritt mit einer relativen Häufigkeit von 11 % auf.



a) H_3PO_4 /Celite 545, Chlorbenzol, Δ , 2 h, 35 % (**109**), 5 % (**108**).

Schema 27: Darstellung von 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxytribenzotriquinacen **108 unter Verwendung von H_3PO_4 /Celite 545.**

Bei der Suche nach Möglichkeiten, die Ausbeute an 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxytribenzotriquinacen **108** zu erhöhen, entstand die Idee, die Orthophosphorsäure auf Celite 545 aufzuziehen. In der Tat wird mit diesem Reagenz eine veränderte Produktzusammensetzung gefunden. Die Ausbeute an Verbindung **108** ändert sich absolut gesehen nur geringfügig und beträgt 5 % . Als Hauptprodukt wird nun aber Verbindung **109** in einer beachtlichen Ausbeute von 35 % erhalten. Vermutlich entsteht es auch bei der mit Orthophosphorsäure (85 %) katalysierten Reaktion, reagiert dort aber möglicherweise weiter. Jedenfalls wird es nicht in

einer derartig großen Menge gebildet, und der Nachweis in dem Produktgemisch gelang bislang nicht.

Das Olefin **109** ist aus dem Grund besonders bemerkenswert, da Kuck et al. bei der Cyclodehydratisierung von *all-cis*-2-Benzhydrylindan-1,3-diol, anstelle des entsprechenden unsubstituierten Diindans das Isomere mit der Doppelbindung zwischen C-9a und C-10 erhielten^{27e}. Eine Vollzuordnung als Strukturbeweis gelingt aufgrund der eng benachbarten Signallagen und dem Auftreten von Multipletts zwar nicht, jedoch besteht kein Zweifel an der Identität von Verbindung **109**. Lediglich die Orientierung der Veratrylgruppe, die sehr wahrscheinlich *exo*-ständig ist, kann nicht mit letzter Sicherheit bestimmt werden.

Das olefinische Proton resoniert bei $\delta = 7.06$ ppm und weist eine Kopplung von ${}^4J = 1.1$ Hz zu dem Methinproton bei $\delta = 4.98$ ppm auf. Da keine Wechselwirkung mit dem Methinproton bei $\delta = 4.93$ ppm beobachtet wird, ist es naheliegend anzunehmen, daß dieses *endo*-ständig ist. Daraus ergibt sich weiterhin, daß das Methinproton bei $\delta = 4.98$ ppm an C-4b und das andere Methinproton an C-10 gebunden ist. Die Anzahl tertiärer und quartärer Kohlenstoffatome im ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum stimmt mit der postulierten Struktur überein. Das Molekülion von Verbindung **109** ($m/z = 460$) bildet auch zugleich den Basispeak. Auffällig ist die leicht stattfindende Abspaltung eines Methoxyrestes ($m/z = 429$). Vermutlich entsteht nach einer Wasserstoffwanderung ein stark resonanzstabilisiertes Allyl-Kation. Sowohl bei Verbindung **108** als auch bei Verbindung **109** finden sich die doppelt geladenen Spezies.

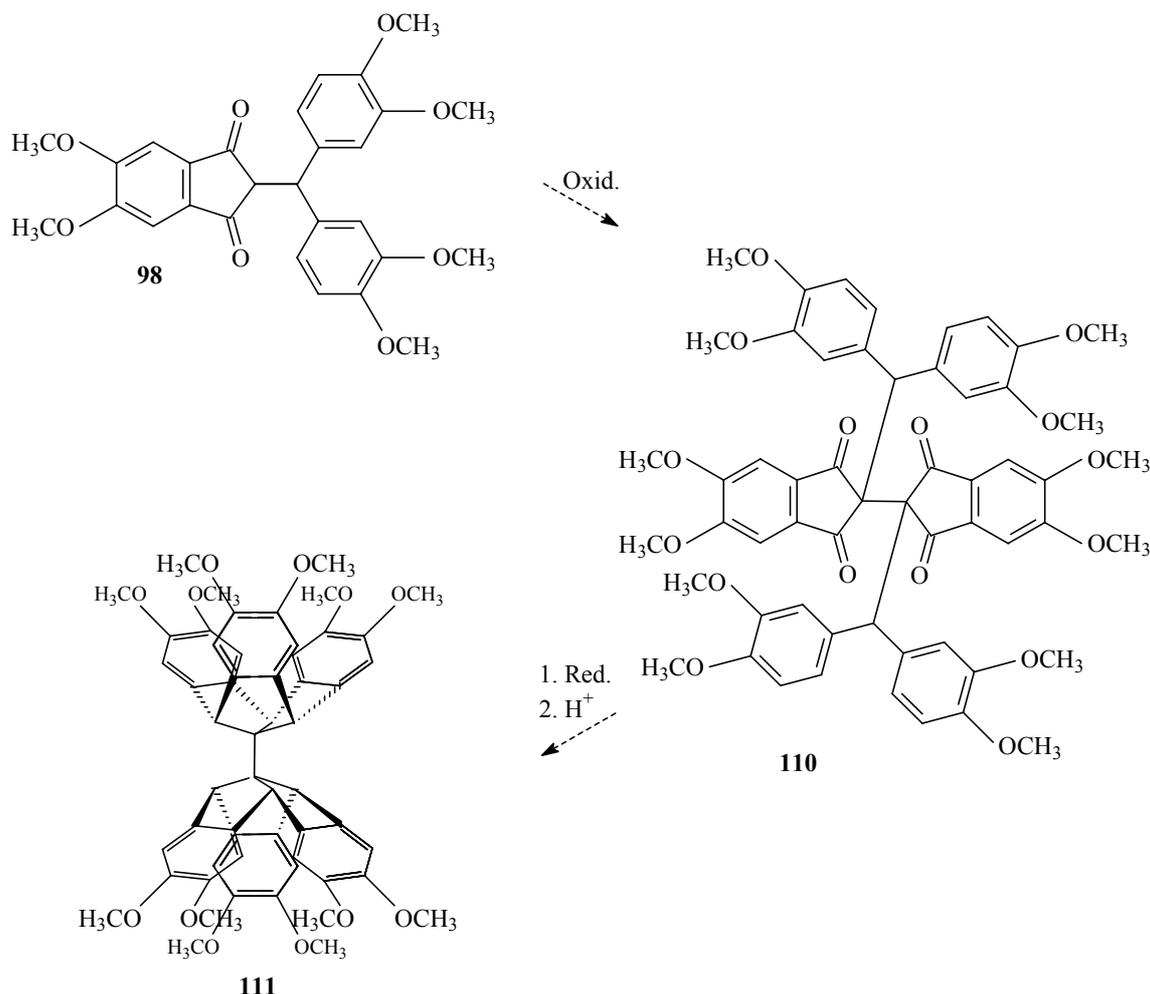
Exkurs: Versuche zur Darstellung von 2,3,6,7,10,11,2',3',6',7',10',11'-Dodecamethoxy-[12d,12d']-bis(tribenzotriquinacenyl) **111**

E.1. Einleitende Bemerkungen

In 2-Position substituierte Indan-1,3-dion-2-yl-Radikale sind für das Studium des Verhaltens freier Radikale in Lösung besonders geeignet. Zum einen sind sie synthetisch leicht zugänglich und zum anderen weisen sie eine lange Lebensdauer auf, die eine eingehende Beobachtung dieser Spezies und ihrer Reaktionen ermöglicht. Ein wichtiger Reaktionspfad für Radikale ist die Dimerisierung. Indan-1,3-dion-Radikale können als ambidente Radikale sowohl über die am Kohlenstoff zentrierte Form als auch über die mesomere Oxyform rekombinieren¹¹³. Welche der beiden Positionen bevorzugt an der Bindungsbildung beteiligt ist, hängt wesentlich vom sterischen Anspruch des Substituenten in 2-Stellung ab. In den meisten Fällen ist die Dimerisierung unter Ausbildung eines [2,2']-Biindenyl-1,3,1',3'-tetraons bevorzugt. Die Oxidation von 2-*tert*-Butylindan-1,3-dion führt dagegen aufgrund sterischer Einflüsse unter Knüpfung einer Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung zum Enolether. Bei der Dimerisierung von sterisch gehinderten Radikalen werden oftmals alternative Reaktionspfade eingeschlagen. Die Literaturbeispiele beschränken sich im wesentlichen auf die Dimerisierung von 2-Arylindan-1,3-dionen^{113,114} und 2-Methylindan-1,3-dionen^{41f,115}.

E2. Versuche

Im Zuge der Synthese des 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxytribenzotriquinacens **108** entstand die Idee, das 2,3,6,7,10,11,2',3',6',7',10',11'-Dodecamethoxy-[12d,12d']-bis(tribenzotriquinacenyl) **111** darzustellen. Das reizvolle Motiv eines [12d,12d']-Dimers ist in der Tribenzotriquinacen-Chemie erstaunlicherweise bislang nicht verwirklicht worden. Eine geeignete Ausgangsverbindung könnte das 5,6-Dimethoxy-2-(3,3',4,4'-tetramethoxybenzhydryl)indan-1,3-dion **98** sein. Die geplante Reaktionsfolge besteht aus einer oxidativen Dimerisierung gefolgt von einer Reduktion der Carbonylfunktionen und der abschließenden vierfachen Cyclodehydratisierung (Schema 28).

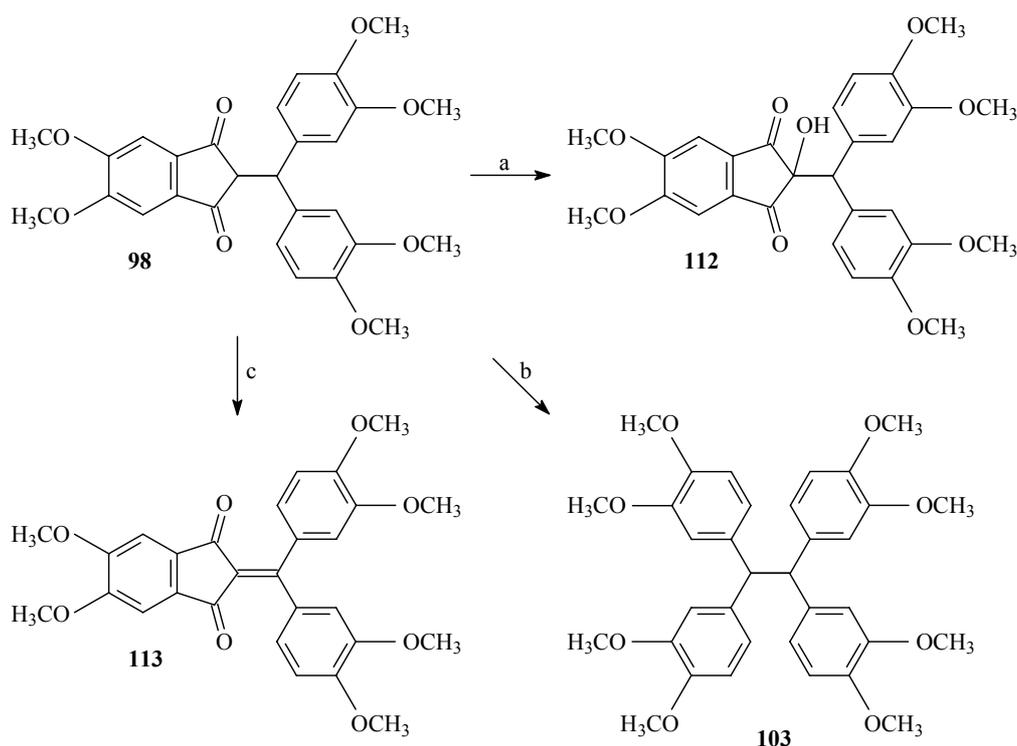


Schema 28: Verfolgte Strategie zur Darstellung des 2,3,6,7,10,11,2',3',6',7',10',11'-Dodecamethoxy-[12d,12d']-bis(tribenzotriquinacenyl) 111.

Bestärkt durch die Ergebnisse von Aidhen und Narasimhan, die eine Dimerisierung von 2-(2-Phenylethyl)indan-1,3-dionen mittels Mangan(III)-acetat in Essigsäure beobachteten¹¹⁶, setzten wir Verbindung **98** zunächst mit diesem Reagenz um. Es entsteht ein sehr komplexes Produktgemisch, das zunächst einer säulenchromatographischen Trennung unterworfen wurde. Neben einigen Gemischfraktionen konnte nur Verbindung **112** in einer für eine Identifizierung ausreichend reinen Form isoliert werden. Das ¹H-NMR-Spektrum weist mit drei Ausnahmen starke Ähnlichkeit zu dem von Verbindung **98** auf. Das benzhydrylische Proton erscheint als Singulett bei $\delta = 4.62$ ppm, während die Resonanz eines zweiten Methinprotons nicht mehr vorhanden ist. Bei $\delta = 2.94$ ppm wird dafür das breite Signal eines Hydroxyprotons beobachtet. Der Molekülionen-Peak weist im EI-Massenspektrum eine äußerst

geringe Intensität auf. Die Untersuchung des Rohproduktes und der anderen erhaltenen Fraktionen durch MALDI-Massenspektrometrie zeigt, daß das Dimer **110** nicht entsteht. Ob zunächst das Acetat gebildet wird, welches auf der Säule zu Verbindung **112** hydrolysiert wird, bleibt vorerst offen.

Harnack et al. beschreiben mehrere Verfahren zur oxidativen Dimerisierung von 2-Arylindan-1,3-dionen ^{113b}. Als Produkt der Oxidation von Verbindung **98** mit Kaliumhexacyanoferrat(III) unter basischen Bedingungen konnte lediglich 1,1,2,2-Tetraveratrylethan **103** anhand seines ¹H-NMR-Spektrums identifiziert werden. Das MALDI-Massenspektrum des Rohprodukts liefert keine Hinweise auf das Dimer **110**. Mit Kaliumtriiodid in wäßriger alkalischer Lösung reagiert Verbindung **98** bei Raumtemperatur nicht. Gründe hierfür dürften einerseits die geringe Acidität von Verbindung **98** und andererseits die Unlöslichkeit des Edukts im Reaktionsmedium sein.



a) $\text{Mn}(\text{OAc})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, AcOH, 20 °C, 24 h, 33 %; b) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, NaOH, CH_2Cl_2 , H_2O , 20 °C, 1 h, 15 %; c) DDQ, NaOMe, MeOH, 20 °C, 16 h, 75 %.

Schema 29: Versuche der Dimerisierung von 5,6-Dimethoxy-2-(3,3',4,4'-tetramethoxybenzhydryl)indan-1,3-dion **98.**

2-Phenylindan-1,3-dione können auch mittels 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinon in alkoholischer Lösung rasch in 2,2'-Diphenyl-2,2'-biindan-1,1',3,3'-tetraone überführt werden. Becker kommt auf experimentelle Ergebnisse gestützt zu dem Schluß, daß die Enolatform die reaktive Spezies ist, die vom 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinon angegriffen wird^{114a}. Die Umsetzung von Verbindung **98** mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinon in Methanol führt zu einem orangen Feststoff, der direkt aus der Reaktionslösung ausfällt. Die Beteiligung der Enolatform wird durch den Befund bestätigt, daß die Ausbeute durch Zusatz von Natriummethanolat deutlich gesteigert werden kann. Die NMR-Spektren zeigen jedoch, daß statt der gewünschten radikalischen Dimerisierung eine Dehydrierung unter Bildung von 5,6-Dimethoxy-2-(3,3',4,4'-tetramethoxybenzhydryliden)indan-1,3-dion **113** erfolgt. Beispiele derartiger 2-(Diarylmethylen)indan-1,3-dione sind in der Literatur selten¹¹⁷.

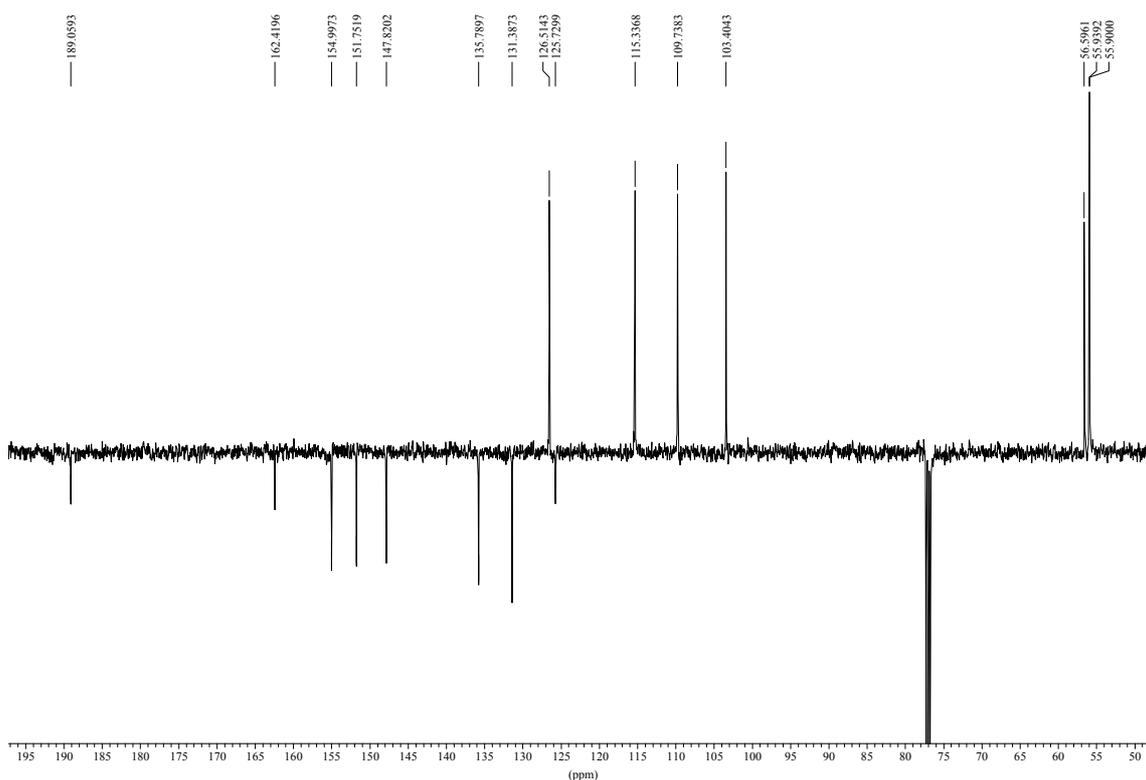


Abb. 24: ¹³C-NMR-Spektrum (APT, CDCl₃) von Verbindung **113**.

Das Indan-1,3-dion-System von Verbindung **113** ist im IR-Spektrum gut zu erkennen ($\tilde{\nu} = 1702 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 1665 \text{ cm}^{-1}$). Im ¹H-NMR-Spektrum finden sich die erwarteten Resonanzen. Die α,β -ungesättigten Carbonylkohlenstoffatome erscheinen, wie in Abb. 24 ersichtlich,

bei relativ hohem Feld ($\delta = 189.1$ ppm). Die olefinische Doppelbindung wird durch die Signale bei $\delta = 162.4$ ppm und $\delta = 125.7$ ppm repräsentiert. Ungewöhnlich ist der recht intensive $[M^+ - H]$ -Peak ($m/z = 489$ (25)) im EI-Massenspektrum. Von dem Fragmentation mit $m/z = 475$, das durch den Verlust eines Methylradikals entsteht, wird auch die doppelt geladene Spezies ($m/z \approx 238$) beobachtet, während das doppelt geladene Molekülion nicht auftritt.

Die oxidative Kupplung von 5,6-Dimethoxy-2-(3,3',4,4'-tetramethoxybenzhydryl)indan-1,3-dion **98** ist als Teilschritt der Synthese des [12d,12d']-Dimers **111** ungeeignet. Es existieren jedoch bereits alternative Strategien für die Darstellung von Verbindung **110**.

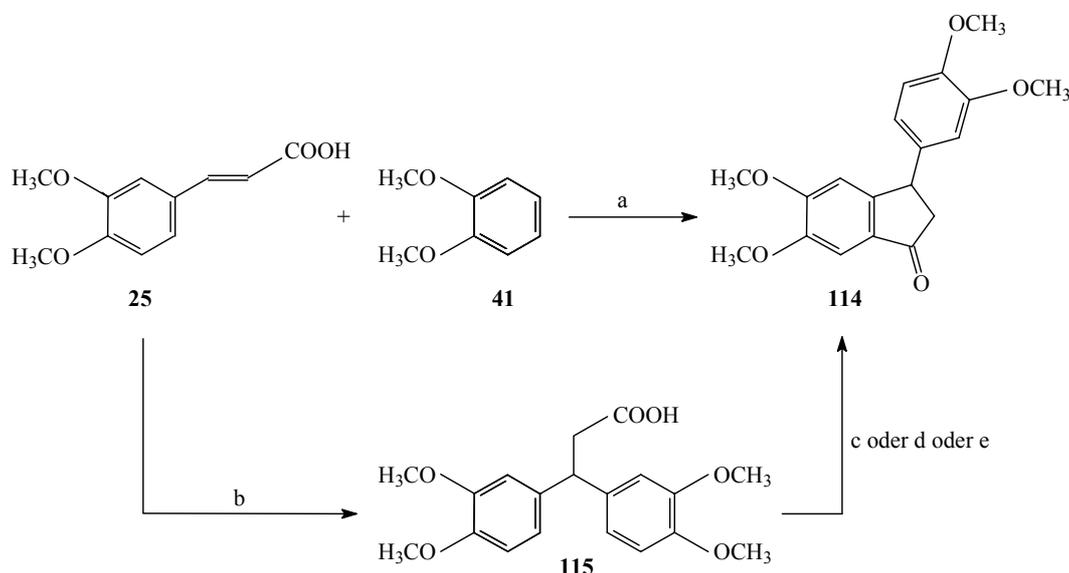
2.5.2.2. „Bakerketon-Route“

Neben der „Benzhydrylindandion-Route“ wurde zur Darstellung des 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxytribenzotriquinacens **108** parallel auch die „Bakerketon-Route“ verfolgt. Der Grundkörper, Tribenzotriquinacen, wurde erstmals auf diesem Weg dargestellt. Zentrale Verbindung ist dabei das in drei Stufen zugängliche (4b α ,9a α)-9a,10-Dihydro-10 α -phenylindeno[1,2-*a*]inden-9(4b*H*)-on („Bakerketon“) ^{27d}. In mehreren Schritten wird dann die Stereochemie an C-10 invertiert, bevor die Reduktion der Carbonylfunktion und die abschließende Cyclohydratisierung unter Aufbau des Tribenzotriquinacengerüsts erfolgen ⁹⁶. Das erste Syntheseziel auf dem Weg zu Verbindung **108** ist somit die Darstellung des entsprechenden „Bakerketons“ **117**.

Startpunkt ist das literaturbekannte ^{30,118} 5,6-Dimethoxy-3-(3,4-dimethoxyphenyl)indan-1-on **114**, das aus Veratrol **41** und 3,4-Dimethoxyzimtsäure **25** dargestellt werden soll. Bei der Umsetzung von aromatischen Verbindungen mit α,β -ungesättigten Säuren nach Friedel-Crafts wird mit der Mehrzahl der Katalysatoren eine Alkylierung unter Bildung von β -Arylpropionsäuren beobachtet. Unter Verwendung von Polyphosphorsäure entstehen dagegen durch Acylierung Arylvinylketone, die in bestimmten Fällen eine intramolekulare Alkylierung eingehen können, so daß Indan-1-one erhalten werden ¹¹⁹. Dieses Verhalten wird auch bei der Synthese von Verbindung **114** beobachtet (Schema 30). Feeman und Amstutz erhielten aus 1,2-Dimethoxybenzol **41** und 3,4-Dimethoxyzimtsäure **25** mittels konzentrierter Schwefelsäure 3,3-Bis(3,4-dimethoxyphenyl)propionsäure **115** in einer Ausbeute von 64 %. Die Cyclisierung zum Indan-1-on **114** kann mittels Phosphorylchlorid, Polyphosphorsäure oder, nach Überführung in das Säurechlorid, Zinntetrachlorid erfolgen ^{30,118}.

Uns ist es gelungen, 5,6-Dimethoxy-3-(3,4-dimethoxyphenyl)indan-1-on **114** aus den beiden genannten Edukten nach der Methode von Marquardt ¹²⁰ in nur einem Schritt zu erhalten. Die Aufarbeitung erweist sich, ebenso wie in den Literaturvorschriften, als nicht ganz unproblematisch. Die Lösung besteht in einer Kugelrohrdestillation unter recht drastischen Bedingungen, wobei Ausbeute-Einbußen in Kauf genommen werden. Nach der Umkristallisation aus 2-Propanol fällt Verbindung **114** als hellbrauner Feststoff in einer Ausbeute von 34 % an. Der Einsatz des Rohproduktes im nächsten Schritt verlagert lediglich die Reinigungsproblematik.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **114** wird ein *AB*-System mit einer Kopplungskonstanten von $^2J = -19.0$ Hz beobachtet. Die diastereotopen Methylenprotonen weisen unterschiedliche Kopplungen ($^3J = 7.7$ Hz und $^3J = 3.5$ Hz) zu dem Methinproton auf. Es fällt auf, daß das zum 3,4-Dimethoxyphenyl-Rest *cis*-ständige Proton gegenüber dem anderen Proton der Methylengruppe um 0.58 ppm zu hohem Feld verschoben ist. Die Signale der 3,4-Dimethoxyphenylgruppe sind gut aufgelöst und zeigen das charakteristische Kopplungsmuster. Das Proton in 2-Position weist eine Kopplung von $^4J = 2.0$ Hz zum Proton in 6-Position auf, das wegen der Kopplung mit dem Proton in 5-Stellung ($^3J = 8.2$ Hz) als Dublett eines Dubletts erscheint.

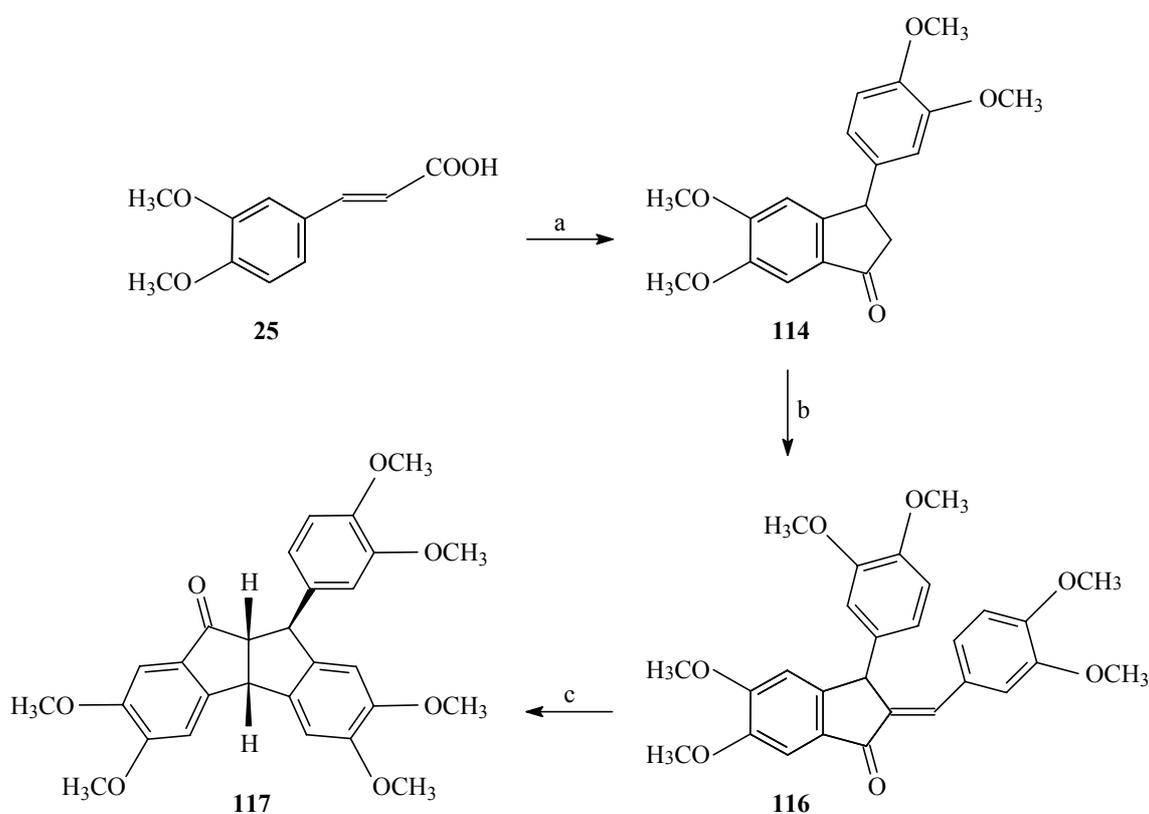


- a) PPA, 100 °C, 45 min, 34 %; b) konz. H_2SO_4 , 100 °C, 6 h, 64 %; c) POCl_3 , Δ , 3 min, 46 %;
d) 1. PCl_5 , C_6H_6 ; 2. SnCl_4 , 70 %; e) PPA, 100-110 °C, 8 h, 51 %.

Schema 30: Darstellung von 5,6-Dimethoxy-3-(3,4-dimethoxyphenyl)indan-1-on **114^{30,118}.**

Die Aldolkondensation von 5,6-Dimethoxy-3-(3,4-dimethoxyphenyl)indan-1-on **114** mit 3,4-Dimethoxybenzaldehyd **24** nach der Methode von Pfeiffer und de Waal¹²¹ führt zur entsprechenden Benzylidenverbindung **116**. Vermutlich liegt Verbindung **116**, wie es schon für Verbindung **29** diskutiert wurde, in Form des thermodynamisch stabileren *E*-Isomers vor. Der Veratryl-Rest in 3-Position ist sterisch nicht so anspruchsvoll, daß ausschließlich das *Z*-Isomer gebildet wird.

Die NMR-Spektren von 5,6-Dimethoxy-2-(3,4-dimethoxybenzyliden)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)indan-1-on **116** zeigen die erwarteten Resonanzen. Das Dublett mit einer Kopplungskonstanten von $^4J = 1.2 \text{ Hz}$ bei $\delta = 7.73 \text{ ppm}$ wird dem olefinischen Proton zugeordnet. Der Kopplungspartner ist allerdings nicht aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ersichtlich. Die IR-Bande bei $\tilde{\nu} = 1664 \text{ cm}^{-1}$ und das Signal bei $\delta = 193.4 \text{ ppm}$ im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum belegen das Vorliegen eines α,β -ungesättigten Ketons. Es bleibt unklar, warum keine befriedigende Elementaranalyse erhalten werden konnte.



a) 1,2-Dimethoxybenzol **41**, PPA, $100 \text{ }^\circ\text{C}$, 45 min, 34 %; b) 3,4-Dimethoxybenzaldehyd **24**, NaOH (10 %), EtOH, Δ , 30 min, 89 %; c) H_3PO_4 (85 %), 1,2-Dichlorbenzol, Δ , 2 h, 35 %.

Schema 31: Darstellung des *ortho*-dimethoxysubstituierten „Bakerketons“ **117**.

Die Suche nach einer geeigneten Säure für die Cyclisierung von Verbindung **116** zum *ortho*-dimethoxysubstituierten „Bakerketon“ **117** gestaltet sich schwierig. Mit den starken Lewis-Säuren Eisen(III)-chlorid, Aluminium(III)-chlorid und Titan(IV)-chlorid werden Reaktionen beobachtet; aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Rohprodukte geht aber hervor, daß Verbindung

117 nicht zu den Produkten zählt. Die Verwendung von Zinntetrachlorid und Bortrifluorid-Diethylether-Komplex führt zu keiner Umsetzung. Die erfolgreiche Verwendung von Lewis-Säuren bei Veratrol-Derivaten hängt sehr stark von der eingesetzten Menge ab. Buckley III und Rapoport konnten am Beispiel von 2-(3,4-Dimethoxybenzyl)-3-phenylpropionsäurechlorid zeigen, daß mit einem Äquivalent Aluminiumtribromid die Acylierung unter Beteiligung des Veratrolringes erfolgt, während mit drei Äquivalenten Aluminiumtribromid der Benzolring angegriffen wird. Die Lewis-Säure wird durch die *ortho*-Dimethoxy-Einheit komplexiert und deaktiviert so den Veratrolring für eine elektrophile aromatische Substitution¹²².

Für die Verwendung von Brønstedt-Säuren konnten zunächst ebenfalls keine geeigneten Reaktionsbedingungen gefunden werden. Baker et al. berichten ebenfalls über Probleme bei der Cyclisierung. Im unsubstituierten Fall erweist sich Aluminiumtrichlorid in siedendem Benzol als geeignetes Cyclisierungsreagenz^{27d}. Die Synthese von Verbindung **117** gelingt schließlich mittels Orthophosphorsäure in 1,2-Dichlorbenzol unter Rückfluß. Nach der Reinigung mittels Aktivkohle und Flash-Chromatographie wird ein farbloser Feststoff mit dem Schmelzpunkt 200-201 °C aus Methanol erhalten.

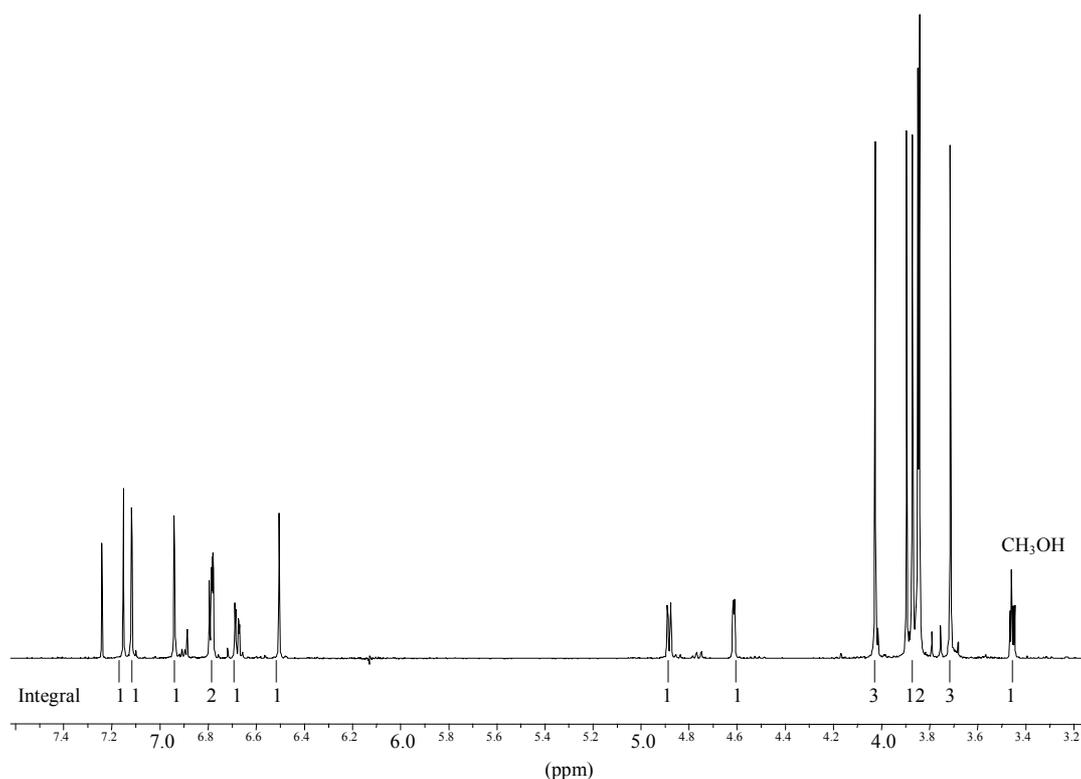


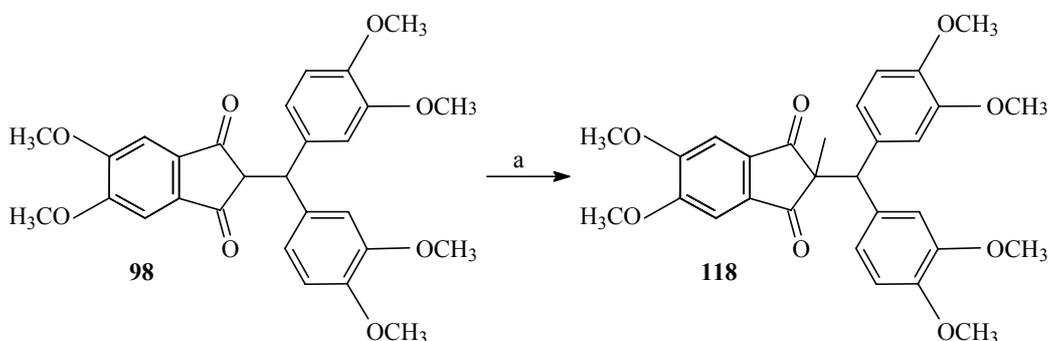
Abb. 25: ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) von Verbindung **117**.

Das „Bakerketon“ ist sowohl mit *endo*- als auch mit *exo*-ständiger Phenylgruppe bekannt^{27d,96}. Der Vergleich mit den NMR-Daten dieser Grundkörper zeigt, daß Verbindung **117** erwartungsgemäß als *exo*-Form vorliegt (Abb. 25). Die Kopplung von ${}^3J = 2.9$ Hz deutet darauf hin, daß das Proton in 10-Position und das zentrale Methinproton auf verschiedenen Ringseiten liegen. Für das andere benzhydrylische Proton wird eine Kopplungskonstante von ${}^3J = 6.6$ Hz beobachtet. Dies spricht für eine *cis*-Verknüpfung der beiden Fünfringe. Weiterhin werden vier Singulets für die aromatischen Protonen der *fuso*-Diindan-Einheit gefunden, von denen eines stark abgeschirmt wird ($\delta = 6.50$ ppm). Die beiden Dubletts der 3,4-Dimethoxyphenylgruppe überlagern sich. Das ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum und das EI-Massenspektrum sind im Einklang mit der postulierten Struktur. Auffällig sind die Peaks mit $m/z = 287$ und $m/z = 165$, bei denen es sich vermutlich um das Diveratrylmethyl- bzw. das 3,4-Dimethoxybenzoyl-Kation handelt.

Das *ortho*-dimethoxysubstituierte „Bakerketon“ **117** ist mit einer Gesamtausbeute von 11 % wesentlich schlechter zugänglich als die Stammverbindung, die über drei Stufen in 69 % erhalten werden kann. In Anbetracht des Durchbruchs auf der „Benzhydrylindandion-Route“ und der in den folgenden Schritten noch zu erwartenden Schwierigkeiten, wurde die „Bakerketon-Route“ nicht mehr weiter verfolgt.

2.5.3. 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxy-12d-methyltribenzotriquinacen 129

2,3,6,7,10,11-Hexamethoxytribenzotriquinacen **108** erweist sich wie die Stammverbindung als relativ schlecht zugänglich. Deshalb soll das 12d-Methyl-Derivat **129** dargestellt werden, um die Reaktionen dieser elektronenreichen Tribenzotriquinacene eingehender untersuchen zu können. Einen schnellen Zugang bietet die Methylierung von Verbindung **98** unter Verwendung des bewährten Kaliumfluorid/Celite 545 (Schema 32). 5,6-Dimethoxy-2-(3,3',4,4'-tetramethoxybenzhydryl)-2-methylindan-1,3-dion **118** wird in einer Ausbeute von 75 % als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten.



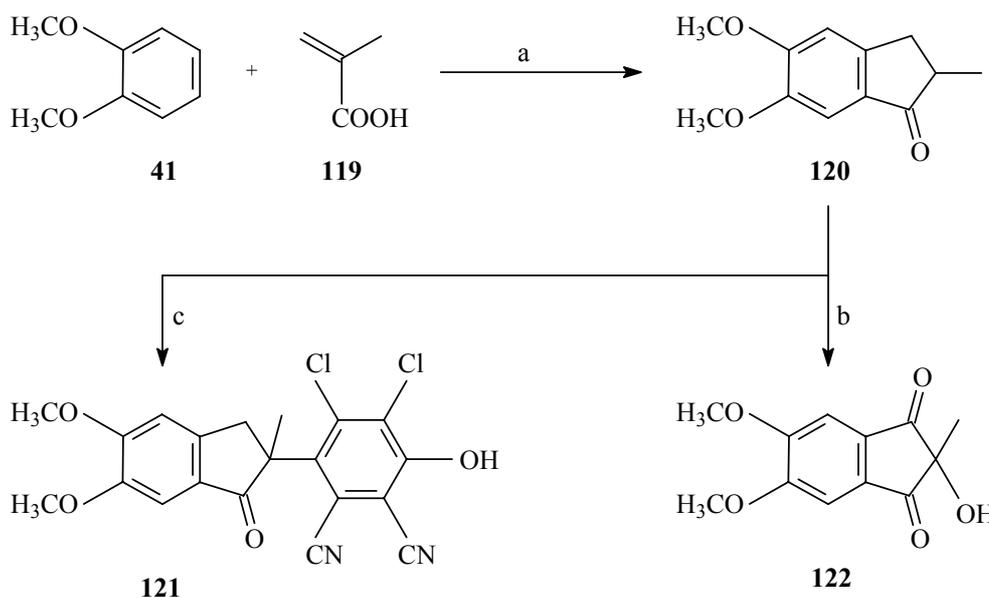
a) CH_3I , Kaliumfluorid/Celite 545, Acetonitril, Δ , 3 h, 75 %.

Schema 32: Darstellung von 5,6-Dimethoxy-2-(3,3',4,4'-tetramethoxybenzhydryl)-2-methylindan-1,3-dion **118**.

Für die Darstellung größerer Mengen ist dieser Weg aufgrund der notwendigen säulenchromatographischen Reinigung von Verbindung **98** nicht optimal. Eine Darstellung des 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxy-12d-methyltribenzotriquinacens **129** (Schema 36, Seite 84) ausgehend von dem bislang nicht bekannten 5,6-Dimethoxy-2-methylindan-1,3-dion **126** ist deshalb wünschenswert.

Durch Reaktion von Veratrol **41** und Methacrylsäure **119** kann das Kohlenstoffgerüst von Verbindung **126** leicht in einem Schritt aufgebaut werden. Zudem ist 5,6-Dimethoxy-2-methylindan-1-on **120** nach der Vorschrift von Marquardt in großem Maßstab zugänglich^{120,123}.

Das Kopplungsmuster der aliphatischen Protonen ist im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **120** gut aufgelöst. Die diastereotopen Methylenprotonen weisen unterschiedliche Kopplungen ($^3J = 7.4 \text{ Hz}$ und $^3J = 3.5 \text{ Hz}$) zum Methinproton auf, das zudem mit der Methylgruppe wechselwirkt ($^3J = 7.4 \text{ Hz}$). Die geminale Kopplungskonstante liegt mit $^3J = -16.8 \text{ Hz}$ in der erwarteten Größenordnung. Die übrigen Daten bestätigen die Struktur.



a) PPA, 80°C , 40 min, 39 %; b) CrO_3 , AcOH, H_2O , 20°C , 3 d, 29 %; c) DDQ, AcOH, 70°C , 16 h, 53 %.

Schema 33: Versuche der Darstellung von 5,6-Dimethoxy-2-methylindan-1,3-dion **126**.

5,6-Dimethoxy-2-methylindan-1-on **120** lässt sich nicht in Analogie zum 5,6-Dimethoxyindan-1-on **27** selektiv in der benzyliischen Position oxidieren. Die α -Stellung zur Carbonylfunktion, die in diesem Fall tertiär ist, verhält sich nicht inert und wird oxidiert. Versuche, die Hydroxyfunktion nachträglich zu reduzieren, blieben erfolglos.

Die Überoxidation von Verbindung **120** zu 5,6-Dimethoxy-2-hydroxy-2-methylindan-1,3-dion **122** geht u.a. aus dem IR-Spektrum hervor. Neben einer Hydroxyfunktion ($\tilde{\nu} = 3492 \text{ cm}^{-1}$) ist im Molekül ein Indan-1,3-dion-System ($\tilde{\nu} = 1741 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 1703 \text{ cm}^{-1}$) vorhanden. Die C_3 -Symmetrie des Moleküls ist in den NMR-Spektren gut zu erkennen. Das breite

Signal bei $\delta = 2.96$ ppm verschwindet, wenn die Chloroform- d_1 -Lösung mit Deuteriumoxid geschüttelt wird. Dies spricht für eine Alkoholfunktion. Ein weiteres Indiz für die Oxidation der 2-Position ist das Signal eines quartären Kohlenstoffatoms bei $\delta = 74.5$ ppm. Der Molekülpeak mit $m/z = 236$ steht im Einklang mit der postulierten Struktur. Das Ion mit $m/z = 193$, das den Basispeak erzeugt, entsteht durch Verlust eines Methylradikals und von Kohlenmonoxid.

Eine andere Methode zur Oxidation benzyliischer Methylengruppen ist die Umsetzung mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzoquinon in Eisessig¹²⁴. Im Fall des 5,6-Dimethoxy-2-methylindan-1-ons **120** wird mit diesem Reagenz jedoch selektiv die 2-Position oxidiert. 5,6-Dimethoxy-2-(2,3-dichlor-5,6-dicyan-4-hydroxyphenoxy)-2-methylindan-1-on **121** fällt direkt aus dem Reaktionsgemisch aus.

Das IR-Spektrum von Verbindung **121** läßt das Vorliegen einer phenolischen Hydroxygruppe ($\tilde{\nu} = 3437$ cm^{-1}), einer bzw. zweier Nitrilfunktionen ($\tilde{\nu} = 2237$ cm^{-1}) sowie eines Ketons ($\tilde{\nu} = 1677$ cm^{-1}) erkennen. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum fällt neben der Isochronie der aromatischen Protonen eine Methylengruppe mit diastereotopen Protonen auf. Das Kohlenstoffatom in 2-Position ist quartär und mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 90.1$ deutlich entschirmt. Besonderes Merkmal von Verbindung **121** ist die sehr geringe Löslichkeit in niedrigsiedenden organischen Lösungsmitteln. Zudem scheint die Substanz schwer verdampfbar zu sein. Beide Umstände erschweren die massenspektrometrische Untersuchung. Im erhaltenen EI-Massenspektrum ist dennoch anhand des Isotopenmusters des Molekülpeaks und einiger Fragmentpeaks gut zu erkennen, daß eine Verbindung mit zwei Chloratomen vorliegt.

In der Literatur existieren verschiedene Verfahren zur Synthese von 2-Methylindan-1,3-dionen¹²⁵. Nach den anfänglichen Mißerfolgen ist es uns gelungen, für die Darstellung des 5,6-Dimethoxy-2-methylindan-1,3-dions **126** eine Syntheseroute in Anlehnung an Teilschritte bekannter Methoden ausgehend vom leicht zugänglichen 5,6-Dimethoxyphthalid **123** (*m*-Meconin)¹²⁶ auszuarbeiten. 5,6-Dimethoxyphthalid **123** läßt sich mittels *N*-Bromsuccinimid zunächst in 3-Stellung bromieren¹²⁷ und dann direkt weiter zum Triphenyl-(5,6-dimethoxy-3-phthalidyl)phosphoniumbromid **124**¹²⁸ umgesetzt, das in einer Ausbeute von 80 % erhalten wird (Schema 35).

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **124** fällt der durch die Triphenylphosphonium-Gruppe verursachte Anisotropie-Effekt auf. Das aromatische Proton in 4-Position der Indan-Einheit wird stark entschirmt ($\delta = 9.43$ ppm). Das Signal für eine Methoxygruppe erscheint

dagegen deutlich zu hohem Feld verschoben. Das Vorhandensein eines Phosphoratoms im Molekül wird zudem anhand von im ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 26) sichtbaren $^{13}\text{C},^{31}\text{P}$ -Kopplungen belegt. Es konnte erwartungsgemäß kein brauchbares EI-Massenspektrum des Phosphoniumsalzes erhalten werden. Im MALDI-Massenspektrum ist das Phosphoniumion dagegen gut zu erkennen.

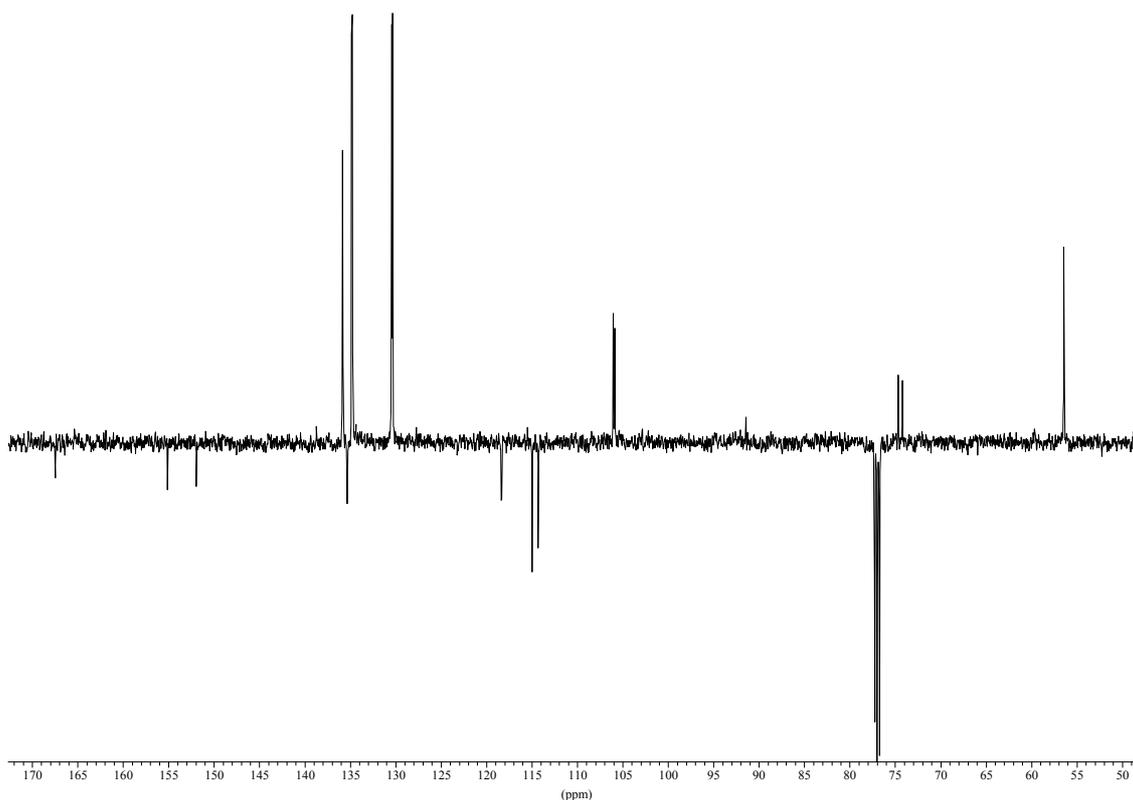
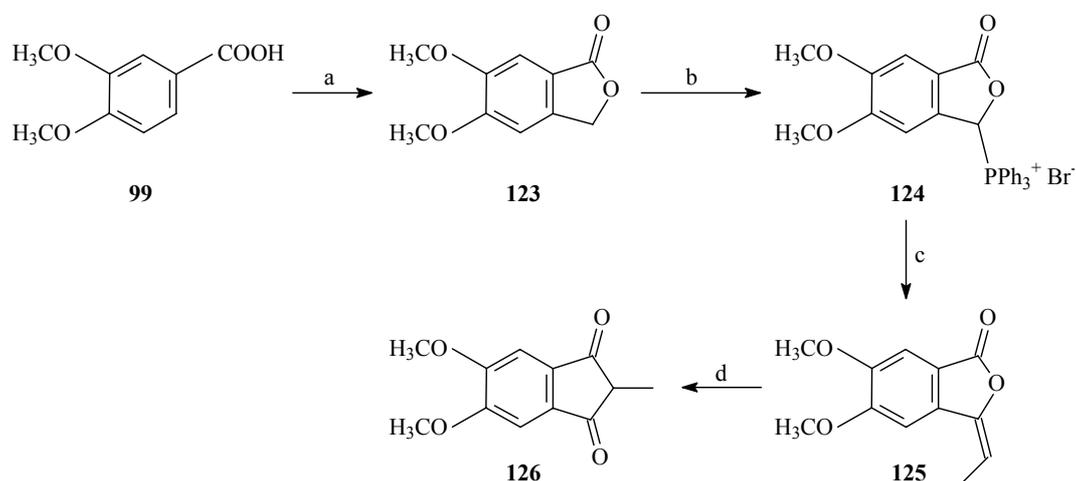


Abb. 26: ^{13}C -NMR-Spektrum (APT, CDCl_3) von Verbindung **124**.

Die Umsetzung des Phosphoniumsalzes mit Acetaldehyd nach Wittig liefert nach der Umkristallisation aus Methanol (*E*)-5,6-Dimethoxy-3-ethylidenphthalid **125**. Das ^1H -NMR-Spektrum des Rohproduktes zeigt, daß das *Z*-Isomer **127** ebenfalls entsteht. Durch Umkristallisation wird letzteres jedoch zusammen mit dem Triphenylphosphinoxid vollständig abgetrennt. Der Anteil an *Z*-Isomer **127** scheint je nach Reaktionsführung zu schwanken. In einem Fall wurde ein Verhältnis der beiden Isomeren **125** und **127** im Rohprodukt von 2:1 beobachtet. Sakamoto et al. beobachteten ebenfalls die Bildung beider Isomeren ¹²⁹. Das *E*-Isomer wird bei der Wittig-Reaktion als Produkt der kinetisch

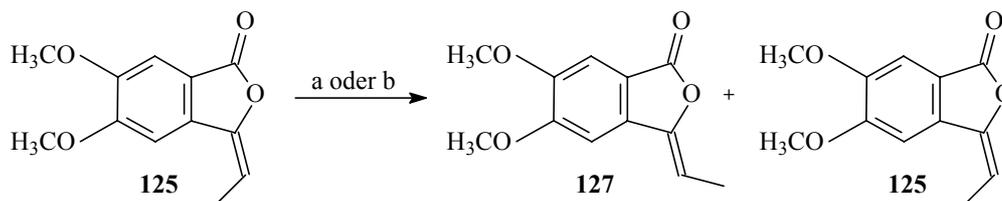
kontrollierten Reaktion bevorzugt erhalten. Dagegen liefert die Perkin-Reaktion fast ausschließlich das thermodynamisch stabilere *Z*-Isomer¹³⁰.



a) Formaldehydlösung (37 %), HCl, 60-70 °C, 7 h, 69 %; b) 1. NBS, Dibenzoylperoxid, C₆H₆, Δ, 3.5 h; 2. PPh₃, C₆H₆, Δ, 24 h, 80 %; c) Acetaldehyd, NEt₃, CH₂Cl₂, 20 °C, 2 h, 76 %; d) 1. NaOMe, THF, Δ, 2 h; 2. 2N HCl, H₂O, 70 %.

Schema 34: Darstellung von 5,6-Dimethoxy-2-methylindan-1,3-dion 126.

Das Vorliegen des *E*-Isomers kann durch seine Umlagerung in das *Z*-Isomer gezeigt werden. Dazu stehen mehrere Verfahren zur Verfügung^{39a}. Ein für (*E*)-3-Aryliden- und (*E*)-3-Alkylidenphthalide bewährtes Verfahren ist die durch Iod katalysierte Isomerisierung unter thermischen oder photochemischen Bedingungen^{129,130}. Bei der Reaktion von Verbindung **125** mit Iod in Nitrobenzol unter Rückfluß wird nach der säulenchromatographischen Reinigung und einer Umkristallisation aus Methanol ein 93:7-Gemisch aus dem *Z*-Isomer **127** und dem *E*-Isomer **125** erhalten. Dieses Verhältnis ändert sich auch nicht bei einer Verlängerung der Reaktionszeit. Die geringe Ausbeute von 33 % zeigt, daß Nitrobenzol unter diesen Bedingungen als Oxidanz wirken kann. Die photochemische Isomerisierung liefert dagegen laut ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts quantitativ ein 93:7-Gemisch aus dem *Z*-Isomer **127** und dem *E*-Isomer **125**. Die Isomerisierungen des *E*-Isomers **125** scheinen sowohl thermisch als auch photochemisch zu Gleichgewichtsmischungen (*E*:*Z* 7:93) zu führen. Das *Z*-Isomer **127** konnte im Gegensatz zum *E*-Isomer **125** trotz intensiver Bemühungen bislang nicht in reiner Form erhalten werden.



a) I₂, Nitrobenzol, Δ, 1h, 33 %, 93:7 (**127/125**); b) I₂, hv, EtOH, Δ, 30 min, quantitativ, 93:7(**127/125**).

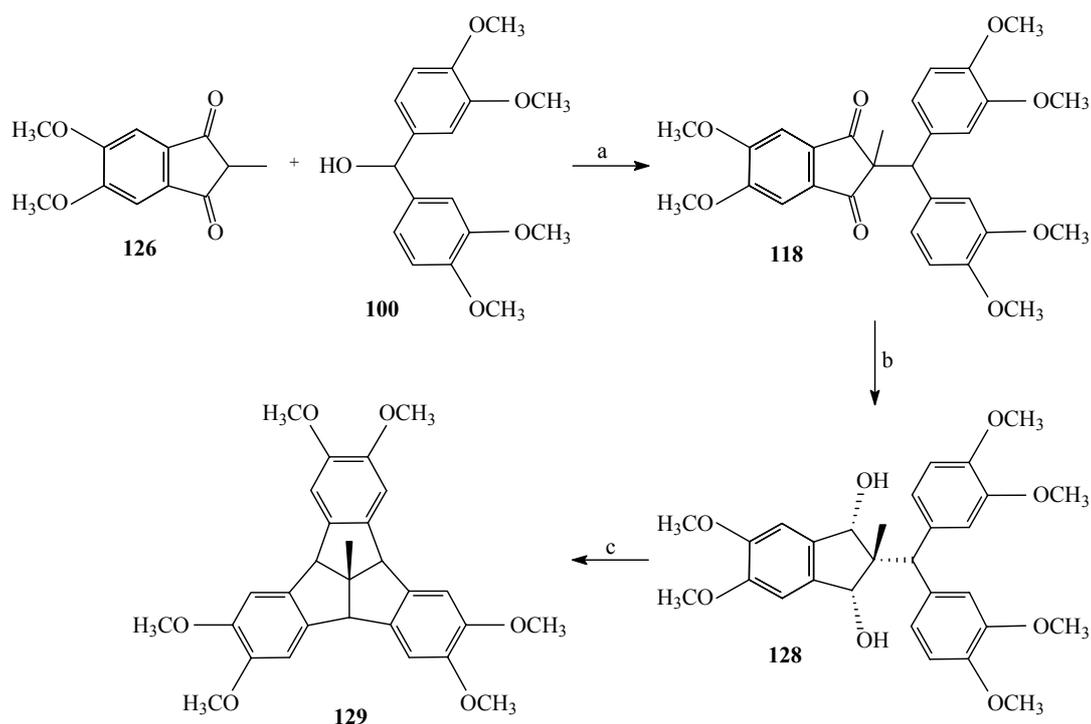
Schema 35: Isomerisierung von (*E*)-5,6-Dimethoxy-3-ethylidenphthalid **125**.

Die spektroskopischen Daten beider Isomere weisen nur geringfügige Unterschiede auf. Die EI-Massenspektren sind praktisch identisch, da aus beiden Verbindungen vermutlich das gleiche Molekülion gebildet wird oder schon vorher eine Isomerisierung erfolgt.

Für die basenkatalysierte Umlagerung von 3-Benzylidenphthaliden zu 2-Arylindan-1,3-dionen finden sich in der Literatur zahlreiche Beispiele. Dagegen scheint die Reaktion für Alkylidenphthalide nicht eine derartige Allgemeingültigkeit zu besitzen. In der Tat kann durch Dünnschichtchromatographie gezeigt werden, daß bei der durch Natriummethanolat katalysierten Umlagerung von (*E*)-5,6-Dimethoxy-3-ethylidenphthalid **125** nach der Methode von Nathanson^{125a} neben 5,6-Dimethoxy-2-methylindan-1,3-dion **126** als Hauptprodukt eine Vielzahl weiterer Verbindungen entstehen. Das dadurch entstehende Aufarbeitungsproblem kann durch Verwendung von Tetrahydrofuran als Lösungsmittel gelöst werden, da hierin im Gegensatz zu Methanol das zunächst gebildete Natriumsalz des 5,6-Dimethoxy-2-methylindan-1,3-dions **126** ausfällt, während die Nebenprodukte in Lösung bleiben. Nach der weiteren Aufarbeitung wird 5,6-Dimethoxy-2-methylindan-1,3-dion **126** in einer Ausbeute von 70 % erhalten. Der Mechanismus der Umlagerung dürfte dem von 3-Benzylidenphthaliden entsprechen¹³¹. Mit der in Schema 34 gezeigten vierstufigen Sequenz läßt sich 5,6-Dimethoxy-2-methylindan-1,3-dion **126** in 29 % Gesamtausbeute und in Mengen bis zu etwa 10 g zügig darstellen.

Die Alkylierung von 5,6-Dimethoxy-2-methylindan-1,3-dion **126** mit 3,3',4,4'-Tetramethoxybenzhydrol **100** liefert 5,6-Dimethoxy-2-methyl-2-(3,3',4,4'-tetramethoxybenzhydryl)-indan-1,3-dion **118** nach der Umkristallisation aus Methanol in einer Ausbeute von 81 %. Eine säulenchromatographische Reinigung ist - im Gegensatz zu Verbindung **98** - nicht erforderlich.

Die NMR-Spektren bestätigen die Struktur von Verbindung **118**. Das Indan-1,3-dion-System wird anhand des Signals bei $\delta = 203.5$ ppm und der IR-Banden bei $\tilde{\nu} = 1729$ cm^{-1} und $\tilde{\nu} = 1691$ cm^{-1} identifiziert. Im EI-Massenspektrum fällt die geringe relative Häufigkeit des Molekülions ($m/z = 506$) von 2 % auf. Den Basispeak bildet ein Ion mit $m/z = 287$, bei dem es sich um das die positive Ladung sehr effektiv stabilisierende 3,3',4,4'-Tetramethoxybenzhydryl-Kation handeln dürfte.



a) *p*-TsOH, C₆H₆, 1,2-Dichlorethan, Δ , 2 h, 81 %; b) DIBAL-H, Toluol, 20 °C, 24 h, 82 %; c) H₃PO₄ (85 %), Chlorbenzol, Δ , 2 h, 49 %.

Schema 36: Darstellung von 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxy-12d-methyltribenzo-triquinacen **129**.

Die Reduktion von Verbindung **118** mit Diisobutylaluminiumhydrid führt selektiv zum *all-cis*-Isomer **128**. 2-Benzhydryl-2-methylindan-1,3-dion wird durch Lithiumaluminiumhydrid dagegen in ein Isomerengemisch aus dem entsprechenden *cis,trans*-Indan-1,3-diol (75 %) und dem *all-cis*-Indan-1,3-diol (25 %) überführt^{27e}. Das Vorliegen von Stereoisomeren hat zwar keinen wesentlichen Einfluß auf die nachfolgende doppelte Cyclodehydratisierung; jedoch wird die Reinigung von Verbindung **128** durch die Isomerenreinheit wesentlich erleichtert.

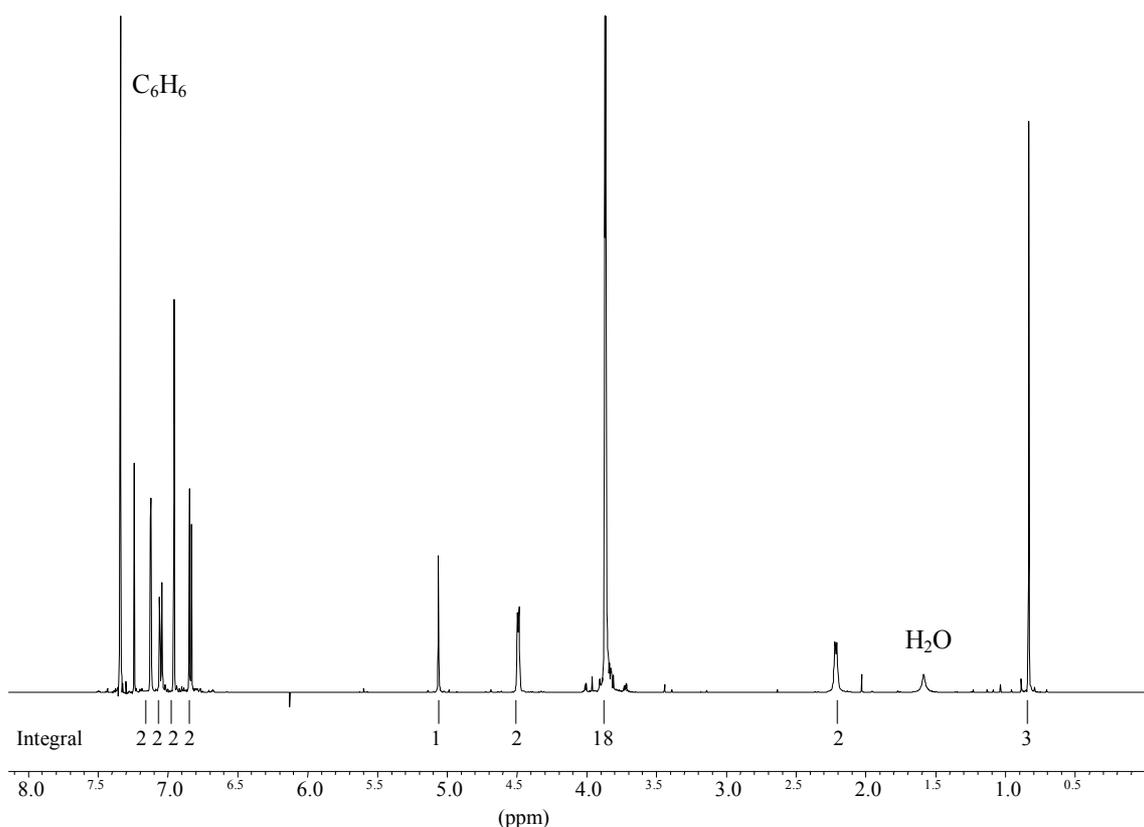


Abb. 27: ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) von Verbindung **128**.

Die *cis*-Anordnung der Hydroxyfunktionen in Verbindung **128** wird durch das ^1H -NMR-Spektrum belegt (Abb. 27). Aus stereochemischer Sicht ist es sinnvoll anzunehmen, daß sie sich auf derselben Ringseite wie die 3,3',4,4'-Tetramethoxybenzhydryl-Gruppierung befinden. Die aromatischen Protonen zeigen die erwarteten Signalmuster. Das Benzhydryl-Proton ist im Vergleich zu Verbindung **118** zu tiefem Feld verschoben ($\delta = 5.06$ ppm). Bemerkenswert sind die Kopplungen von $^3J \approx 6$ Hz zwischen den benzylichen Protonen ($\delta = 4.49$ ppm) und den Hydroxy-Protonen ($\delta = 2.21$ ppm), die ungewöhnlicherweise im Spektrum zu sehen sind. Die Resonanzen aller Methoxygruppen sind nahezu isochron. Im ^{13}C -APT-Spektrum fehlt das Signal der Methylgruppe. Dieser Umstand kann auftreten, da bei diesem *J*-moduliertem Spinexperiment mit der Kopplung der Methoxymethylgruppe gearbeitet wurde, die sich von der einer einfachen Methylgruppe unterscheidet. Die Verschiebung von $\delta = 82.3$ ppm ist für sekundäre Benzylalkohole charakteristisch.

Im EI-Massenspektrum fällt zunächst die geringe relative Häufigkeit des Molekülions ($m/z = 510$) auf. Diese ist durch zwei Fragmentierungsreaktionen bedingt. Der zum Ion mit $m/z =$

476 führende Verlust der beiden Hydroxygruppen ist äußerst ungewöhnlich. (Das Vorhandensein des entsprechenden Indan-1-ols (M 494), dessen Molekulation Wasser eliminieren würde, kann ausgeschlossen werden.) Durch Abspaltung zweier Moleküle Wasser bildet sich das Ion mit $m/z = 474$, das die Struktur des 2,3,6,7,10,11-Tetramethoxy-12d-tribenzotriquinacens **129** haben dürfte. Im Spektrum fallen weitere Fragmente auf, die sich auch im Spektrum des 2,3,6,7,10,11-Tetramethoxy-12d-tribenzotriquinacens **129** finden (s. unten). In den Hauptfragmentierungsreaktionen entstehen das 3,3',4,4'-Tetramethoxybenzhydryl-Kation mit $m/z = 287$, Wasser und das komplementäre Bruchstück mit $m/z = 205$.

Das 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxy-12d-methyltribenzotriquinacen **129** wird aus Verbindung **128** nach Umkristallisation aus Ethanol in einer Ausbeute von 49 % erhalten. Diese ließe sich durch eine säulenchromatographische Reinigung sicherlich noch steigern. 12d-Methyltribenzotriquinacen fällt dagegen in einer Ausbeute von 33 % an^{27e}. Die erhöhte Reaktivität durch die Methoxyfunktionalisierung zeigt sich auch in einer kürzeren Reaktionszeit.

Aufgrund der C_{3v} -Symmetrie von Verbindung **129** sind ihre NMR-Spektren recht einfach. Im ¹H-NMR-Spektrum finden sich vier Singulets. Auffällig ist die hohe Stabilität des Molekulations unter EI-Bedingungen. Es wird ein recht intensives Signal für das doppelt geladene Molekulation ($m/z = 237$) gefunden. Weiterhin werden die Verluste einer Methyl- und einer Methoxygruppe beobachtet ($m/z = 459$ bzw. $m/z = 443$).

Vom 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxy-12d-methyltribenzotriquinacen **129** konnten aus Methanol für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe P 21/n. Zwei Indan-Einheiten sind nahezu planar, bei der anderen weist der Fünfring eine „envelope“-Konformation auf. Dies läßt sich vermutlich auf Packungseffekte zurückführen, da beim 12d-Methyltribenzotriquinacen, das im Kristall gestapelt vorliegt, alle Indan-Einheiten planar sind^{14c}. Eine Methoxygruppe ist um 16 ° aus der Ringebene gedreht, während die übrigen Winkel zwischen 3 ° und 8 ° aufweisen. Die Ringbindungen zum zentralen Kohlenstoffatom sind mit 1.57 Å für Centropolyindane nicht ungewöhnlich. Die Winkel im Fünfring betragen 104 ° am benzhydrylischen, 106 ° am zentralen und 112 ° am aromatischen Kohlenstoffatom. Wie beim 5,5',6,6'-Tetramethoxy-2,2'-spirobiindan **44** alternieren die Bindungslängen im Benzolkern.

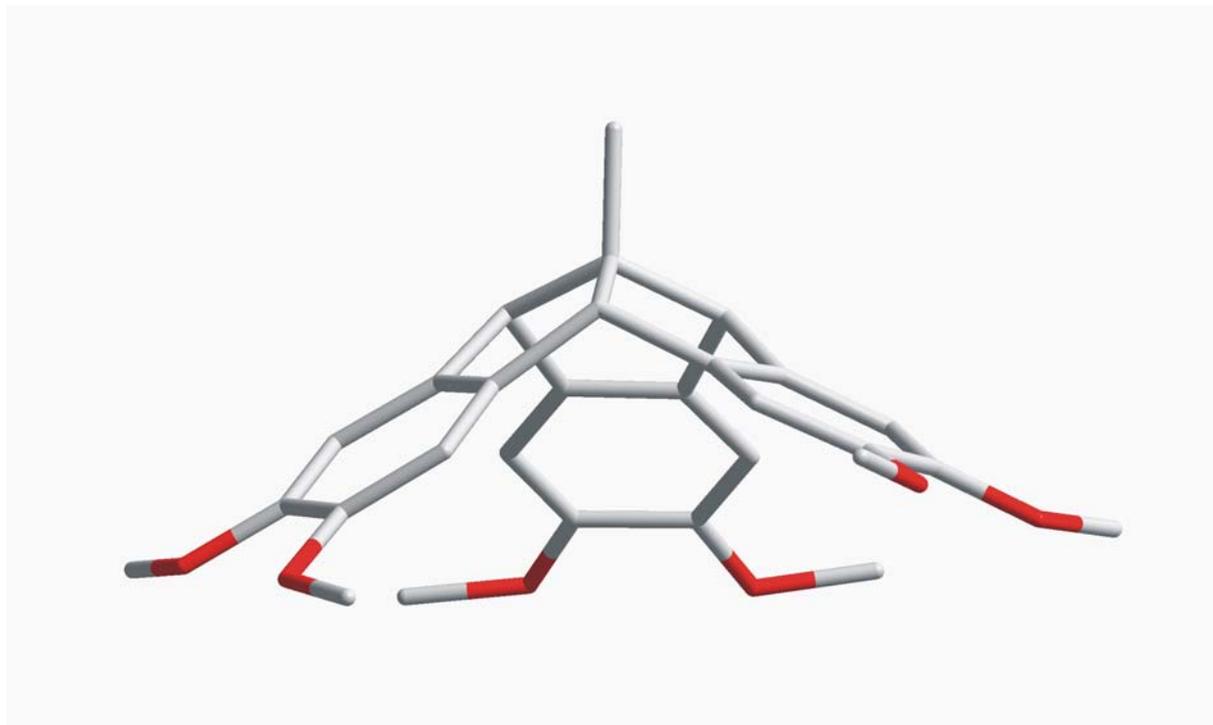


Abb. 28: Molekülstruktur von Verbindung 129 im Kristall.

Bemerkenswert ist, daß keine columnare Anordnung der Moleküle im Kristall erfolgt (Abb. 29), wie es bei den strukturell eng verwandten Verbindungen 12d-Methyltribenzotriquinacen (trigonal, $R\ 3\ m$)^{14c} und Cyclotrimeratrylen **91** (monoklin; $C\ 2/c$)^{94,132} der Fall ist. Dieser Umstand äußert sich u.a. im Löslichkeitsverhalten. Im Gegensatz zum Cyclotrimeratrylen ist Verbindung **129** in den meisten organischen Lösungsmitteln gut löslich. Da das Löslichkeitsverhalten bei Verbindung **129** mit der vergleichsweise lockeren Kristallstruktur korreliert, ist zu vermuten, daß auch Verbindung **108**, der die zentrale Methylgruppe fehlt, im Kristall keine stapelförmige Anordnung einnimmt. Von Verbindung **108** konnten bislang jedoch keine für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle gezüchtet werden. Eine ausgeprägte Neigung zum Einbau von Solvenzmolekülen wie beim Cyclotrimeratrylen⁹⁴ wird bei Verbindung **129** nicht beobachtet.

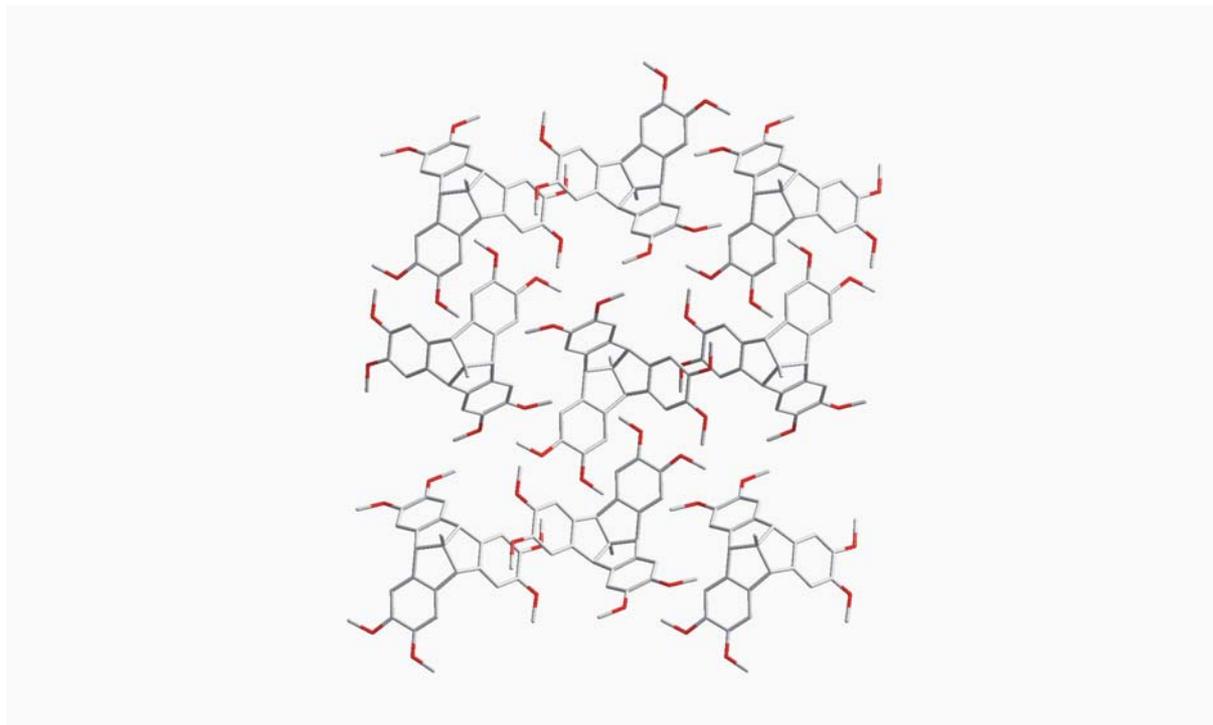
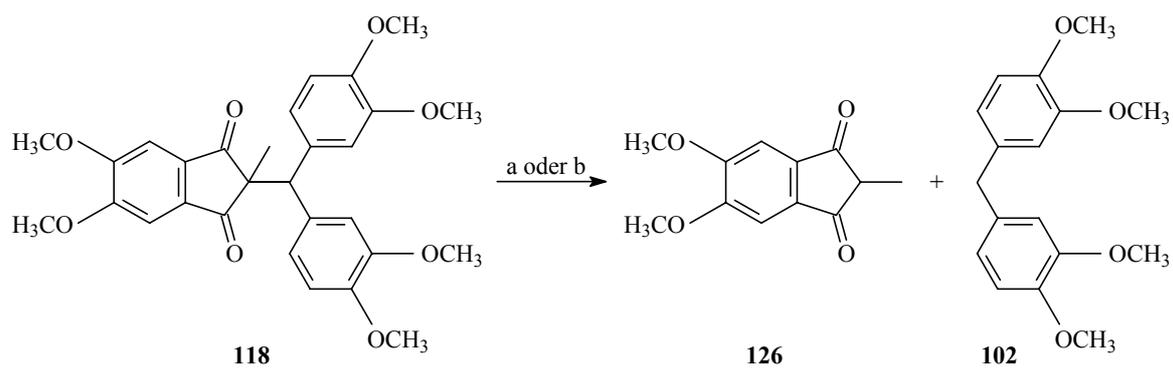


Abb. 29: Kristallstruktur von Verbindung 129 (Blick entlang b).

Interessante Beobachtungen machten wir bei dem Versuch, die 2-Benzhydrylindan-1,3-dione **98** und **118** unter den Bedingungen der ionischen Hydrierung direkt in die entsprechenden Tribenzotriquinacene **108** und **129** zu überführen.



a) 2 eq. NaBH_4 , CF_3COOH , $20\text{ }^\circ\text{C}$, 16 h, quantitativ; b) 2 eq. Et_3SiH , CF_3COOH , $20\text{ }^\circ\text{C}$, 16 h, quantitativ.

Schema 37: Reduktive Spaltung von Verbindung 118.

Unter Feuchtigkeitsausschluß reagiert Verbindung **118** sowohl mit zwei Moläquivalenten Natriumborhydrid als auch mit zwei Moläquivalenten Triethylsilan in Trifluoressigsäure bei Raumtemperatur über Nacht vollständig ab. Es werden quantitativ 5,6-Dimethoxy-2-methylindan-1,3-dion **126** und Diveratrylmethan **102** gebildet, was mittels NMR-Spektroskopie und EI-Massenspektrometrie verifiziert werden konnte. Die Dealkylierung erfolgt demzufolge unter Freisetzung eines 3,3',4,4'-Tetramethoxybenzhydryl-Kations, das von einer Hydridspezies abgefangen wird.

Bei der analogen Umsetzung des 2-Benzhydrylindan-1,3-dions **98** mit Triethylsilan wird neben den entsprechenden Spaltprodukten auch Edukt gefunden. In geringer Menge entstehen außerdem das *ortho*-dimethoxysubstituierte „Bakerketon“ **117**, das anhand seiner charakteristischen Resonanzen im ¹H-NMR-Spektrum des Rohproduktes zweifelsfrei identifiziert wird, und ein Gemisch weiterer Substanzen. Die kombinierte Reduktion einer Carbonylfunktion mit anschließender Cyclodehydratisierung führt also u.a. zum falschen Diastereomer **117**. Die einstündige Reaktion von Verbindung **98** mit Natriumborhydrid unter Rückfluß in Trifluoressigsäure führt laut ¹H-NMR-Spektrum des Rohproduktes zu einem sehr unübersichtlichen Produktgemisch.

2.6. Versuche zur Darstellung des 2,3,6,7,10,11,14,15-Octamethoxyfenestrindans 136

2.6.1. Einleitende Bemerkungen

Das Molekülgerüst von Fenestränen bewirkt - insbesondere bei kleinen Ringgrößen - eine Abflachung der Bindungswinkel am zentralen Kohlenstoffatom. Benzoannelierte Fenestrane¹³³ sind deshalb ebenso wie Fenestrane im Allgemeinen mit Blick auf die mögliche Realisierung eines planar tetrakoordinierten Kohlenstoffs von besonderem Interesse¹³⁴. In Zusammenhang damit stehen Untersuchungen über die Spannungsenergien dieser Verbindungen^{134c,135}.

Das Fenestrindan zählt zu den am intensivsten bearbeiteten Centropolyindanen. Der Grundkörper wurde 1986 erstmals in einer neunstufigen Synthese dargestellt^{61b,77}. In der Folgezeit wuchs die Zahl der brückenkopfsubstituierten Derivate durch Arbeiten von Krause und Schuster^{133,136}. Erst gegen Ende der 90er Jahre befasste sich Tellenbröcker mit der Funktionalisierung der aromatischen Molekülperipherie^{17a,c}. Dazu wählte er das in den sehr reaktiven benzhdrylischen Positionen geschützte 4b,8b,12b,16b-Tetramethylfenestrindan als Ausgangsverbindung (Abb. 30).

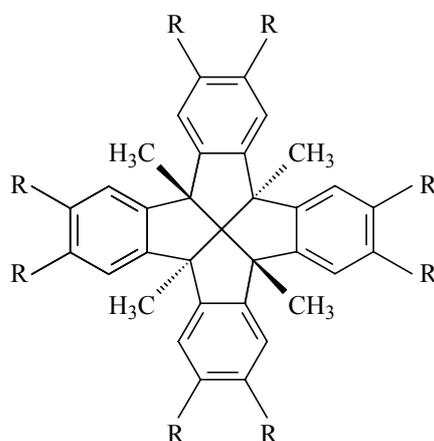


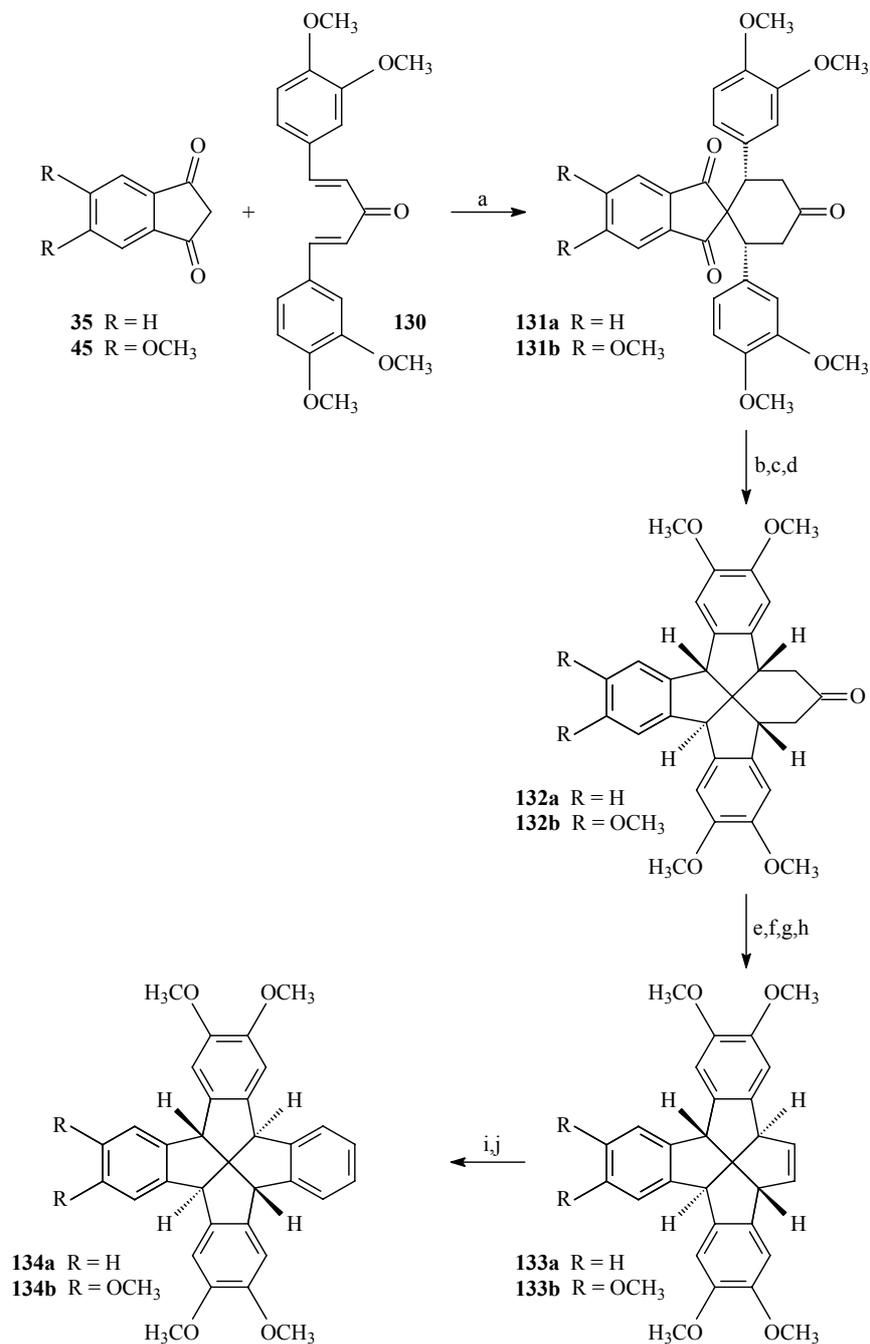
Abb. 30: Von Tellenbröcker dargestellte Fenestrindanderivate^{17a,c}.

Besonders die Octahalogenabkömmlinge werden in Zukunft eine vielfältige Chemie an diesem interessanten Kohlenwasserstoffgerüst ermöglichen. Die Realisierung einer peripheren *ortho*-Dimethoxy-Substitution durch nachträgliche Einführung der Methoxygruppen scheint

auf Grundlage der Ergebnisse von Tellenbröcker mit den gegenwärtig zur Verfügung stehenden Methoden jedoch nicht möglich zu sein^{17a}.

Bredenkötter ging somit bei der Darstellung des 2,3,10,11-Tetramethoxy- und 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxyfenestrindans **134a** bzw. **134b**, die in Analogie zur Synthese des Grundkörpers erfolgt, von *ortho*-dimethoxysubstituierten Vorläufermolekülen aus (Schema 38)^{134c}. Die doppelte Michael-Addition des 1,5-Bis-(3,4-dimethoxyphenyl)-1,4-pentadien-3-ons **130** an Indan-1,3-dion **35** führt zum *cis*-Spiroketon **131a**. Nach Schutz der Carbonylfunktion des Cyclohexanringes als cyclisches Vollacetal erfolgt die Reduktion zum Diol, das als Diastereomerenmisch erhalten wird. Eine doppelte Cyclodehydratisierung führt dann zum *ccct*-Tetramethoxytribenzo[5.5.5.6]fenestrinketon **132a**. Dies kann durch eine basenkatalysierte Epimerisierung in das *all-cis*-Isomer überführt werden. Durch die Reaktionsfolge Bromierung, Favorskii-Umlagerung und Decarboxylierung wird das ringverengte Alken **133a** erhalten. Der letzte Benzolring wird durch eine Diels-Alder-Reaktion mit Tetrachlorthiophen-1,1-dioxid (TCTD) und anschließende reduktive Enthalogenie erhalten.

Die Synthese des 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxyfenestrindans **134b** erfolgt analog ausgehend von 1,5-Bis-(3,4-dimethoxyphenyl)-1,4-pentadien-3-on **130** und 5,6-Dimethoxyindan-1,3-dion **45**. Die Synthese des 2,3,6,7,10,11,14,15-Octamethoxyfenestrindans **136** scheitert an der Verfügbarkeit eines geeigneten Diens zum Aufbau des letzten Benzolkerns. Das 3,4-Dimethoxythiophen-1,1-dioxid konnte trotz intensiver Bemühungen bislang nicht dargestellt werden. Zudem ist fraglich, ob es für die Diels-Alder-Reaktion elektronenarm genug ist. 3,4-Dimethoxyfuran reagiert mit dem Alken **133b** nicht.



a) NaOMe, MeOH, 40 % (**131a**), 90 % (**131b**); b) Ethylenglykol, *p*-TsOH, CH₂Cl₂, 87 % (**a**), 89 % (**b**); c) LiAlH₄, THF, 99 % (**a**), 91 % (**b**); d) H₃PO₄, Toluol, 49 % (**132a**), 58 % (**132b**); e) *t*-BuOK, DMSO, 31 % (**a**), 56 % (**b**); f) Br₂, AcOH, 76 % (**a**), 72 % (**b**); g) KOH, THF, 79 % (**b**); h) Cu, Chinolin, 29 % (**133a**, g + h), 32 % (**133b**); i) TCTD, Toluol, 120 °C, 50 % (**a**), 78 % (**b**); j) Na, *t*-BuOH, THF, 88 % (**134a**), 98 % (**134b**).

Schema 38: Darstellung der *ortho*-dimethoxysubstituierten Fenestrindane **134a und **134b**^{134c}.**

2.6.2. Synthese

Gerade das bislang nicht zugängliche 2,3,6,7,10,11,14,15-Octamethoxyfenestrindan **136** ist aufgrund seiner engen Verwandtschaft zum Cyclotetraveratrylen **135** von besonderem Interesse. Der „große Bruder“ des Cyclotrimeratrylens **91** und seine Abkömmlinge finden in neuerer Zeit zunehmend Beachtung¹³⁷.

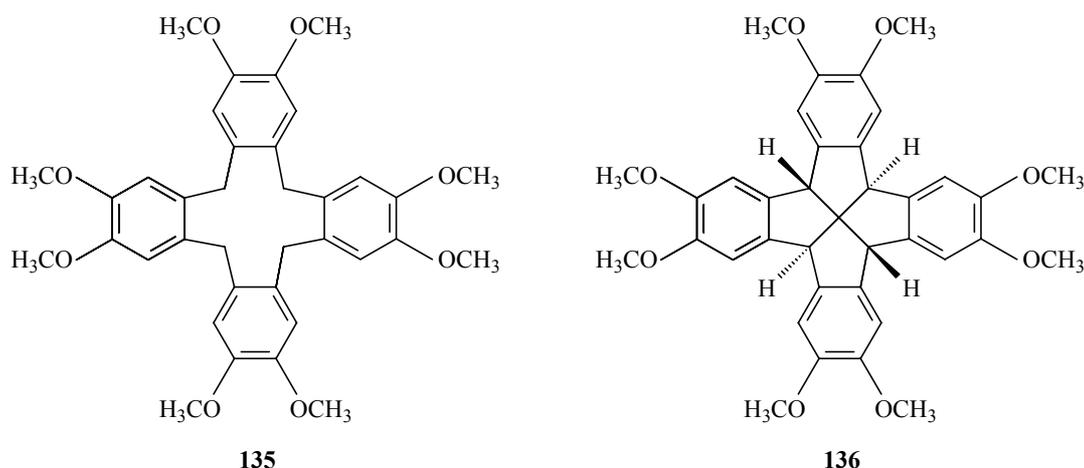
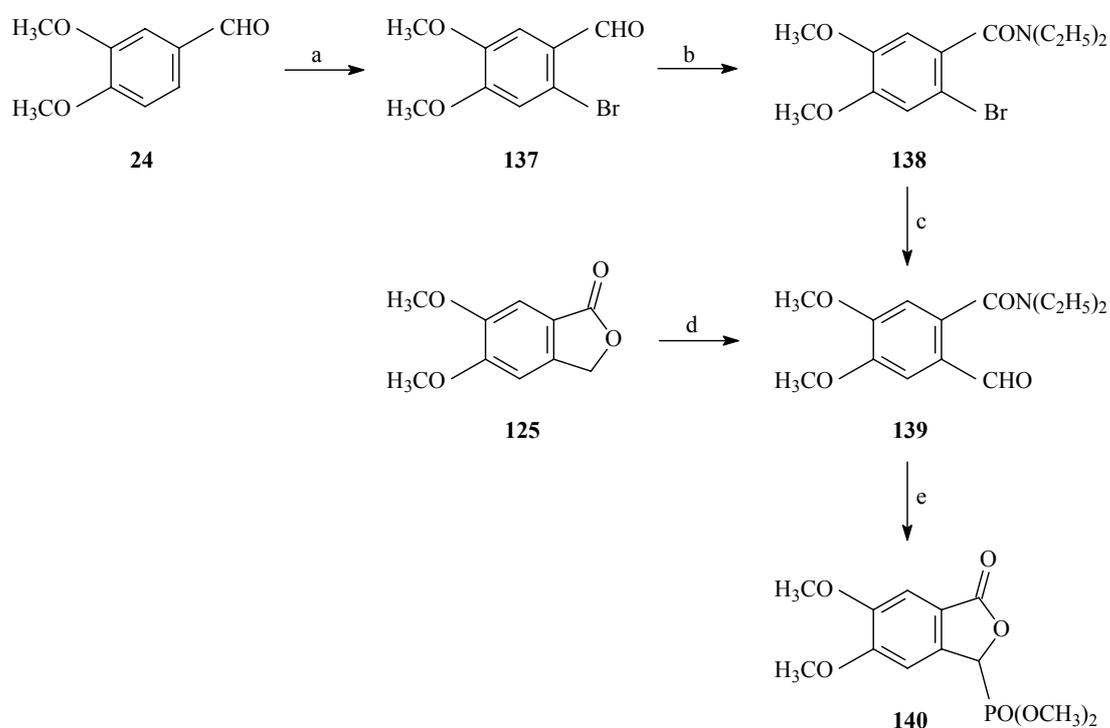


Abb. 31: Cyclotetraveratrylen 135 und 2,3,6,7,10,11,14,15-Octamethoxyfenestrindan 136.

Watanabe et al. haben Phthalidyl-3-phosphonsäuredimethylester mit Ketonen zu 3-Alkyldenphthaliden umgesetzt⁵². Diese können durch Reduktion mit Diisobutylaluminiumhydrid, Umlagerung unter Einwirkung katalytischer Mengen Natriummethylat und abschließende Oxidation mit Pyridiniumchlorochromat in 2,2-disubstituierte Indan-1,3-dione, darunter auch das 2,2'-Spirobiindan-1,3-dion **38**, überführt werden¹³⁸. In Analogie dazu werden für die Synthese des 2,3,6,7,10,11, 14,15-Octamethoxyfenestrindans **136** nach dieser Methode somit 5,6-Dimethoxyphthalidyl-3-phosphonsäuredimethylester **140** und 5,6-Dimethoxy-1,3-bis(3,4-dimethoxy-phenyl)indan-2-on **144** benötigt (Schema 43, Seite 101).

Die Darstellung von Verbindung **140** wurde von Watanabe et al. bereits beschrieben¹³⁹. Die Autoren gehen jedoch nicht näher auf die Synthese der scheinbar „trivialen“ Ausgangsverbindungen ein. Unsere Synthese des benötigten *N,N*-Diethyl-3,4-dimethoxy-6-formylbenz-amids **139** beginnt mit der Bromierung von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd **24** (Schema 39)¹⁴⁰. Eine elegante Methode, um aromatische Aldehyde in die entsprechenden Amide zu über-

führen, ist von Cheung entwickelt, und später von anderen Autoren verfeinert worden ¹⁴¹. Zunächst werden die aromatischen Aldehyde, die sogar freie benzyliche Positionen aufweisen dürfen, mittels *N*-Bromsuccinimid in die entsprechenden Säurebromide überführt. Diese reagieren nach Zugabe eines Amins in situ zu den entsprechenden Carbonsäureamiden. Aus 2-Brom-4,5-dimethoxybenzaldehyd **137** wird auf diese Weise *N,N*-Diethyl-2-brom-4,5-dimethoxybenzamid **138** in einer Ausbeute von 69 % erhalten. Ein konventioneller Syntheseweg zu Verbindung **138** wird von Snieckus et al. beschrieben ¹⁴².

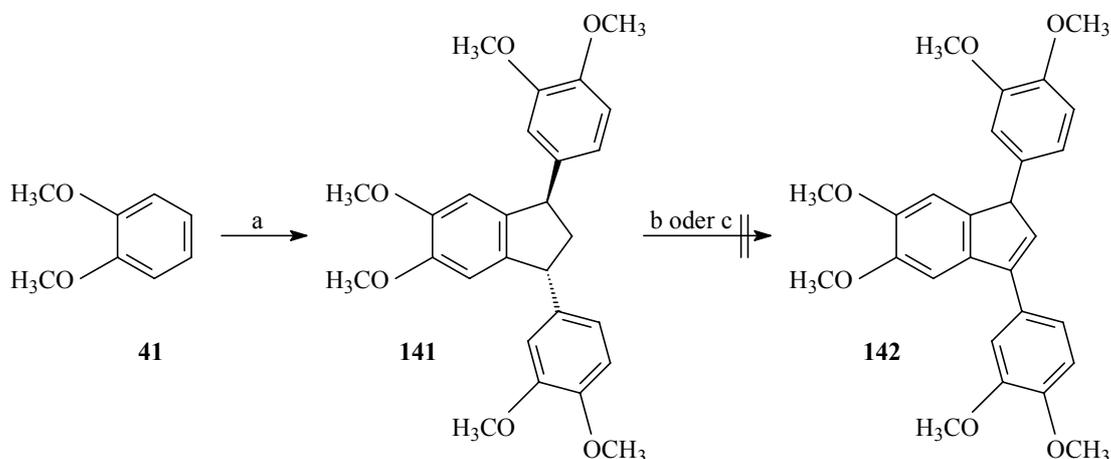


a) Br₂, AcOH, 20 °C, 4 h, 86 %; b) 1. NBS, AIBN, CCl₄, Δ, 40 min; 2. HNEt₂, 20 °C, 2 h, 69 %; c) 1. Butyllithium, TMEDA, THF, -105 °C, 40 min; 2. DMF, THF, → 20 °C, 2 h, 7 %; d) 1. NBS, Dibenzoylperoxid, CCl₄, Δ, 3.5 h; 2. HNEt₂, 20 °C, 2 h, 38 %; e) 1. *tert*-Butyldimethylsilylphosphonsäuredimethylester, C₆H₆, 20 °C, 6-7 d; 2. CH₃SO₃H, MeOH, 20 °C, 16 h, 77 %.

Schema 39: Darstellung von 5,6-Dimethoxyphthalidyl-3-phosphonsäuredimethylester **140 (s. Lit. ¹³⁹).**

Das *N,N*-Diethyl-6-formyl-3,4-dimethoxybenzamid **139** wird der Vorschrift von Watanabe et al. folgend nach einer säulenchromatographischen Trennung jedoch nur in einer Ausbeute von 7 % erhalten. Es entsteht außerdem eine Vielzahl anderer Substanzen, u.a. auch Regioisomere

von Verbindung **139**. Einerseits ist es nicht ganz leicht, die Reaktionsbedingungen einzuhalten, andererseits wirkt sich die Maßstabsvergrößerung deutlich ausbeutemindernd aus. Das Studium der Literatur zeigt, dass *N,N*-Dialkyl-2-formylbenzamide auch auf einer wesentlich einfacheren Route zugänglich sind¹⁴³. Das bereits zur Verfügung stehende 5,6-Dimethoxyphthalid **125** wird radikalisch in 3-Stellung bromiert. Wird nun in situ ein Amin zugegeben, hat das entstandene 3-Brom-5,6-dimethoxyphthalid je nach Nucleophilie des zugegebenenamins die Möglichkeit entweder ein 3-Aminophthalid oder aber ein 2-Formylbenzamid zu bilden. Mit Diethylamin entsteht bevorzugt *N,N*-Diethyl-6-formyl-3,4-dimethoxybenzamid **139**, das in einer Ausbeute von 38 % isoliert wird. Die nachfolgende Umsetzung mit *tert*-Butyldimethylsilyl-phosphonsäuredimethylester¹⁴⁴ und anschließend mit Methansulfonsäure zu Verbindung **140** gelingt annähernd in Literatúrausbeute¹³⁹. Die Reaktionszeit des ersten Schrittes muß aber von einem Tag auf sechs bis sieben Tage verlängert werden. Mit 5,6-Dimethoxyphthalidyl-3-phosphonsäuredimethylester **140** steht nun die erste Ausgangsverbindung der geplanten Fenestrindan-Synthese zur Verfügung.



a) 1,1,3,3-Tetramethoxypropan, konz. H₂SO₄, 0 °C, 1 h, 29 %; b) 1. NBS, AIBN, CCl₄, Δ, 30 min;
2. NEt₃, 20 °C, 2 h; c) DDQ, AcOH, 20 °C, 16 h.

Schema 40: Versuch der Darstellung von 5,6-Dimethoxy-1,3-bis(3,4-dimethoxyphenyl)inden **142.**

Die Synthese der Ketonkomponente wurde zunächst ausgehend von *trans*-5,6-Dimethoxy-1,3-bis(3,4-dimethoxyphenyl)indan **141** versucht (Schema 40). Die Verbindung ist durch Umsetzung von Veratrol **41** mit 1,1,3,3-Tetramethoxypropan in konzentrierter Schwefelsäure nach der Vorschrift von Arcoleo et al. gut zugänglich¹⁴⁵.

Die C_2 -Symmetrie von Verbindung **141** spiegelt sich in den NMR-Spektren wieder. Sie bedingt, daß die aliphatischen Protonen in Form von zwei Triplets erscheinen ($\delta = 4.41$ ppm bzw. $\delta = 2.49$ ppm). Die Kopplungskonstanten betragen ${}^3J \approx 7$ Hz. Weiterhin werden zwei identische 3,4-Dimethoxyphenyl-Gruppen mit ihren charakteristischen Kopplungsmustern und ein weiterer Veratrolring, dessen zwei aromatische Protonen als ein Singulett erscheinen, beobachtet. Diese Strukturelemente werden durch das ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bestätigt. Im EI-Massenspektrum wird die Abspaltung eines Methyl- und eines Methoxyradikales ($m/z = 435$ bzw. $m/z = 419$) aus dem Molekülion ($m/z = 450$) beobachtet. Bemerkenswert ist die Fragmentierung unter Verlust von Veratrol aus diesen drei genannten Spezies zu den Ionen mit $m/z = 312$, $m/z = 297$ bzw. $m/z = 281$.

Die Dehydrierung von Verbindung **141** zum 5,6-Dimethoxy-1,3-bis(3,4-dimethoxyphenyl)inden **142** gelingt nicht. Die radikalische Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid liefert nach Zusatz von Triethylamin ein unübersichtliches Substanzgemisch. Bei der Oxidation mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinon entsteht als ein Hauptprodukt 4,5-Dimethoxy-1,2-bis(3,4-dimethoxybenzoyl)benzol **145**.

Die alternative Synthesestrategie in Anlehnung an die Vorschrift von Jones et al.¹⁴⁶ ist dagegen erfolgreich. Die Reaktion von 5,6-Dimethoxy-3-(3,4-dimethoxyphenyl)indan-1-on **114** mit 3,4-Dimethoxyphenylmagnesiumbromid **97** führt nach saurer Aufarbeitung in einer Ausbeute von 73 % zum gewünschten Inden **142** (Schema 42, Seite 99).

Für die aromatischen Protonen von Verbindung **142** werden im ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum die erwarteten Kopplungsmuster gefunden. Das olefinische Proton ($\delta = 6.39$ ppm) weist eine Kopplung von ${}^4J = 2.2$ Hz zum Methinproton ($\delta = 4.50$ ppm) auf. Außerdem werden die Signale von sechs unterschiedlichen Methoxygruppen beobachtet. Im ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum lassen sich die Resonanzen sämtlicher Kohlenstoffatome nachweisen. Das Molekülion ($m/z = 448$) von Verbindung **142** zeigt die für Veratrolerivate diesen Typs charakteristischen Fragmentierungen ($m/z = 433$ und $m/z = 417$). Die doppelt geladene Spezies ($m/z = 224$) tritt ebenfalls auf.

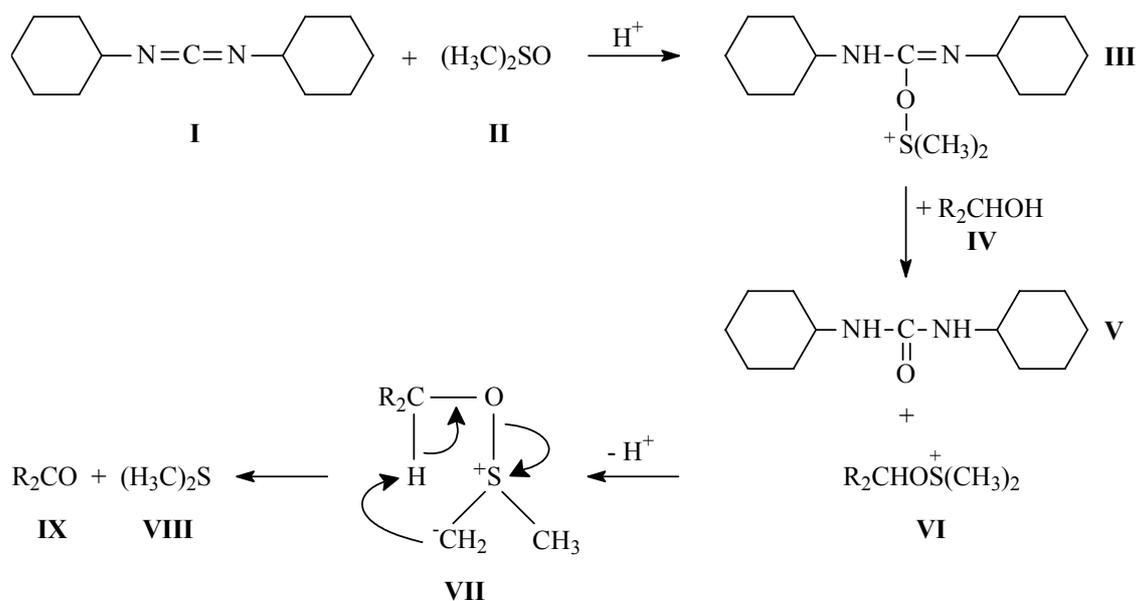
Durch Hydroborierung und anschließende oxidative Aufarbeitung wird das Inden **142** erfolgreich in *all-cis*-5,6-Dimethoxy-1,3-bis(3,4-dimethoxyphenyl)indan-2-ol **143** überführt. Die Reaktionsbedingungen müssen allerdings etwas drastischer gewählt werden als bei Jones et al. angegeben.

Bemerkenswert ist, daß, obwohl Verbindung **143** drei Stereozentren enthält, nur ein Diastereomer entsteht. Im Molekül sind, wie aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum hervorgeht, die beiden 3,4-Dimethoxyphenyl-Gruppen magnetisch äquivalent. Dieser Befund ist nur mit einer gegenseitigen *cis*-Orientierung der beiden Arylreste zu vereinbaren. Die Hydroxyfunktion befindet sich auf derselben Ringseite wie die beiden Aryl-Substituenten. Dies läßt sich aus der Kopplungskonstante von $^3J \approx 8$ Hz für die drei Methinprotonen folgern. Bei *trans*-ständigen Methinprotonen sollte die Kopplungskonstante wesentlich kleiner sein. Etwas kompliziert werden die Verhältnisse dadurch, daß das homobenzhydrylische Methinproton ($\delta = 4.16$ ppm) zusätzlich mit dem Hydroxyproton ($\delta = 1.97$ ppm) koppelt ($^3J = 9.2$ Hz). Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum bestätigt die C_s -Symmetrie des Moleküls. Im EI-Massenspektrum wird die Abspaltung von Wasser aus dem Molekülion ($m/z = 466$) beobachtet. Das entstehende Fragmention ($m/z = 448$) dürfte die Grundstruktur von Verbindung **142** haben. Es bestehen einige Übereinstimmungen zwischen den EI-Massenspektren von Verbindung **142** und Verbindung **143**. Die Peaks bei $m/z = 315$ und $m/z = 151$ deuten auf den Verlust eines 3,4-Dimethoxybenzyl-Restes bzw. die Bildung des entsprechenden Kations hin.

Die Oxidation von Verbindung **143** wurde mit einer Vielzahl sehr milder und selektiver Methoden versucht ¹⁴⁷. Bei der Oxidation mit aktiviertem Braunstein wird 4,5-Dimethoxy-1,2-(3,4-dimethoxybenzoyl)benzol **145** als einziges Produkt beobachtet. Die Swern-Oxidation ^{147a} von Verbindung **143** führt zu einem unübersichtlichen Produktgemisch, das neben Verbindung **145** in geringer Menge auch das Isomerengemisch **144a/144b** enthält. Mit Cyanurchlorid ^{147b}, Ammoniumcer(IV)-nitrat/Bromat ^{147c}, Azodicarbonsäurediethylester ^{147d} und Natriumhypochlorid ^{147e} findet ebenso wie bei der Oppenauer-Oxidation mit Cyclohexanon in Toluol keine Reaktion statt. Auch Verfahren auf der Grundlage der Palladiumkatalysierten Dehydrierung scheitern ^{147f,g}. Letztlich erweist sich die von Jones et al. beschriebene Pfitzner-Moffat-Oxidation ¹⁴⁸ als einzig praktikabler Weg ¹⁴⁶. Es entstehen die stereoisomeren Indan-2-one **144a** und **144b** (Schema 42).

Dimethylsulfoxid **II** läßt sich mit verschiedenen Reagenzien aktivieren, um Alkohole **III** zu oxidieren ¹⁴⁹. Bei der Pfitzner-Moffat-Oxidation ¹⁴⁸ wird Dicyclohexylcarbodiimid **I** ver-

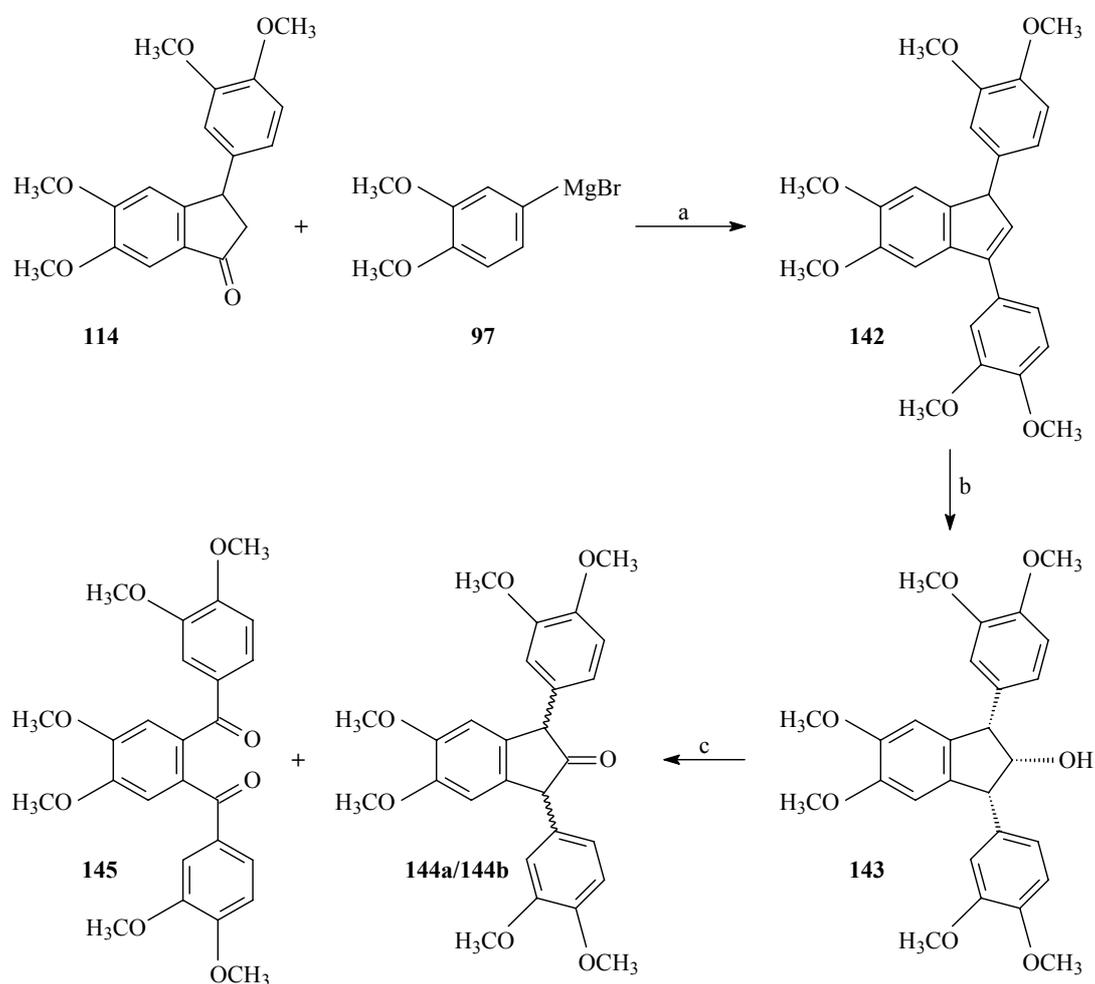
wendet. Als Katalysatoren finden wasserfreie Orthophosphorsäure und Pyridiniumtrifluoracetat¹⁵⁰ Verwendung. Die optimalen Mengenverhältnisse in Dimethylsulfoxid **II** sind 3 Äquivalente Dicyclohexylcarbodiimid **I** und 0.5 Äquivalente wasserfreie Orthophosphorsäure oder Pyridiniumtrifluoracetat, mit dem unter nahezu neutralen Bedingungen gearbeitet werden kann. Der Überschuß an Dicyclohexylcarbodiimid **I** wird vor der weiteren Aufarbeitung durch Zugabe von Oxalsäure in den schwerlöslichen Dicyclohexylharnstoff **V** überführt. Starke Säuren sind nur in Form ihrer Pyridiniumsalze, nicht aber ihrer Triethylammoniumsalze als Katalysatoren wirksam, worin sich deutlich die starke Abhängigkeit der Reaktion vom pH-Wert zeigt. Diese liegt darin begründet, daß bei der Oxidation sowohl säure- als auch basenkatalysierte Reaktionsschritte involviert sind, wie aus Schema 41 ersichtlich ist.



Schema 41: Mechanismus der Pfitzner-Moffatt-Oxidation¹⁴⁸.

Die Reaktion beginnt mit dem nucleophilen Angriff des Dimethylsulfoxids **II** auf die protonierte Form des Dicyclohexylcarbodiimids **I**. Der Alkohol **IV** reagiert mit dem so entstandenen Alkoxysulfoniumsalz **III** nach einem S_N2-Mechanismus mit Protonenübertragung. Es bildet sich der schwerlösliche Dicyclohexylharnstoff **V** und das Alkoxysulfoniumsalz des Alkohols **VI**. Letzteres fragmentiert nach der Deprotonierung einer der CH-aciden Methylgruppen zum Keton **IX** und Dimethylsulfid **VIII**.

Die Ketone **144a** und **144b** werden als 1:1-Isomergemisch isoliert. Informationen über die thermodynamische Stabilität des *cis*- und von *trans*- Isomers von 1,3-Diarylindan-2-onen bzw. die Lage des Gleichgewichts gehen aus der Literatur nicht eindeutig hervor^{146,151}. Es wird jedoch berichtet, daß 2-Indanone im allgemeinen nicht sehr stabil sind^{151a}. 5,6-Dimethoxy-1,3-bis(3,4-dimethoxyphenyl)indan-2-on **144** wird schon beim Stehen an der Luft langsam zu 4,5-Dimethoxy-1,2-(3,4-dimethoxybenzoyl)benzol **145** oxidiert. Unter Argon im Eisfach kann die Substanz jedoch einige Zeit ohne Reinheitsverlust gelagert werden.



a) THF, Δ, 1 h, 73 %; b) 1. BH₃·Me₂S, CH₂Cl₂, Δ, 2 h; 2. H₂O₂ (30 %), aq. NaOH, Δ, 1 h, 50 %; c) DMSO, DCC, Pyridiniumtrifluoracetat, C₆H₆, 20 °C, 3 h, 59 % (Gemisch **144a/144b**).

Schema 42: Darstellung von 5,6-Dimethoxy-1,3-bis(3,4-dimethoxyphenyl)-indan-2-on **144.**

Eine Trennung der beiden Isomeren **144a** und **144b** gelingt nicht. Die NMR-Daten des Isomerengemisches **144a/144b** lassen sich den beiden Isomeren jedoch zuordnen. Dies gelingt aufgrund der Spektren eines Gemisches, das nur das Isomer **144a** und 4,5-Dimethoxy-1,2-(3,4-dimethoxybenzoyl)benzol **145** enthält. Dieses wurde durch Umkristallisation aus Methanol aus dem Rohprodukt der mit Caesiumcarbonat katalysierten Wittig-Horner-Reaktion (s. unten) erhalten. Da die Zuordnung nur aufgrund der NMR-Spektren von Gemischen erfolgt, sind wegen der großen Ähnlichkeit der beiden Verbindungen Fehler nicht vollständig auszuschließen.

Als weiteres Produkt wird bei der Pfitzner-Moffat-Oxidation 4,5-Dimethoxy-1,2-(3,4-dimethoxybenzoyl)benzol **145** erhalten. Seine Bildung läßt sich nicht vollständig unterdrücken. Verbindung **145** läßt sich anhand der NMR-Daten eindeutig identifizieren. Die Molekülmasse wird durch das EI-Massenspektrum bestätigt ($m/z = 466$). Eine einfache Interpretation des Fragmentierungsverhaltens ist unerwarteterweise nicht möglich.

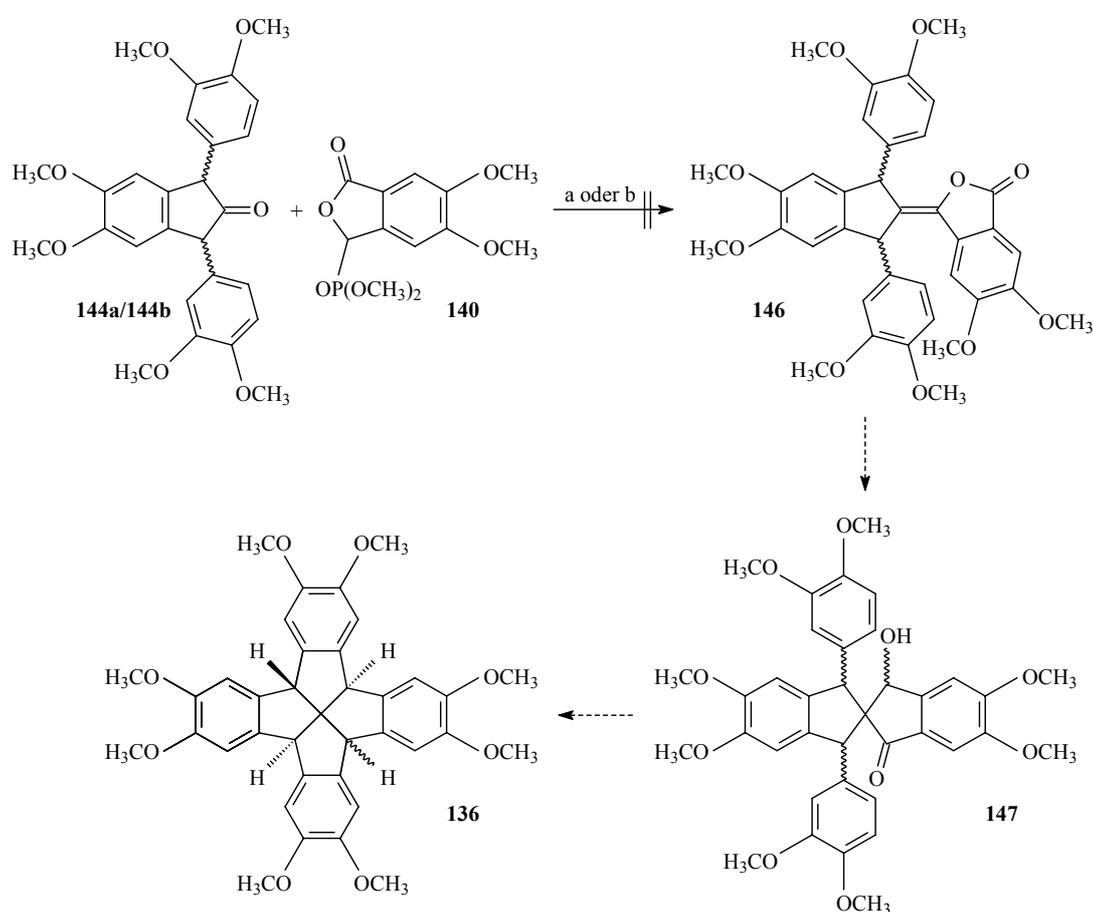
Die Wittig-Reaktion des 5,6-Dimethoxy-1,3-bis(3,4-dimethoxyphenyl)indan-2-ons **144** mit dem Phosphoniumsalz **126** gelingt erwartungsgemäß nicht. Das gebildete Ylid ist nicht reaktiv genug. Das Rohprodukt enthält laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum neben den Edukten als einzige Produkte 5,6-Dimethoxyphthalid **125** und Triphenylphosphinoxid, die durch Hydrolyse des Ylids entstehen.

Das aus Verbindung **140** gebildete Wittig-Horner-Reagenz ist wesentlich nucleophiler. Watanabe et al. konnten zeigen, daß derartige Spezies in guten Ausbeuten mit Ketonen die entsprechenden 3-Alkylidenphthalide bilden⁵². Als Basen für die Wittig-Horner-Reaktion verwendeten sie Bis(trimethylsilyl)lithiumamid in Tetrahydrofuran, Natriumhydrid in Tetrahydrofuran und Caesiumcarbonat in 2-Propanol.

Die Umsetzung von 5,6-Dimethoxy-1,3-bis(3,4-dimethoxyphenyl)indan-2-on **144** mit 5,6-Dimethoxyphthalidyl-3-phosphonsäuredimethylester **140** in 2-Propanol mit Caesiumcarbonat als Base führt zu einem komplexen Produktgemisch. Im EI-Massenspektrum findet sich der Molekülpeak einer Verbindung mit der gewünschten Masse ($m/z = 640$). Die Intensität ist jedoch gering. Der Versuch wurde wiederholt, und das erhaltene Rohprodukt wurde mittels DC-ESI-Kopplung untersucht. Verbindung **146** läßt sich jedoch nicht nachweisen. Über die gebildeten Produkte lassen sich anhand der ESI-Spektren keine genauen Aussagen treffen. Säulenchromatographische Trennversuche führen immer wieder zu komplexen Gemischen.

Durch Umkristallisation aus Methanol wird jedoch ein Gemisch aus 4,5-Dimethoxy-1,2-(3,4-dimethoxybenzoyl)benzol **145** und einem Diastereomer des Edukts **144** erhalten.

Die entsprechende Reaktion unter Einsatz von Bis(trimethylsilyl)lithiumamid in Tetrahydrofuran liefert ein anders zusammengesetztes aber nicht minder unübersichtliches Produktgemisch. Die Untersuchung mittels DC-ESI-Kopplung zeigt, daß auch in diesem Fall Verbindung **146** nicht entsteht. Die Reaktionsprodukte lassen sich wiederum nicht eindeutig bestimmen.



a) Cs_2CO_3 , 2-Propanol, 0 °C, 1 h, 20 °C, 16 h; b) Bis(trimethylsilyl)lithiumamid, THF, -78 °C, 2 h, 20 °C, 16 h.

Schema 43: Verfolgte Strategie zur Darstellung des 2,3,6,7,10,11,14,15-Octamethoxyfenestrindans **136.**

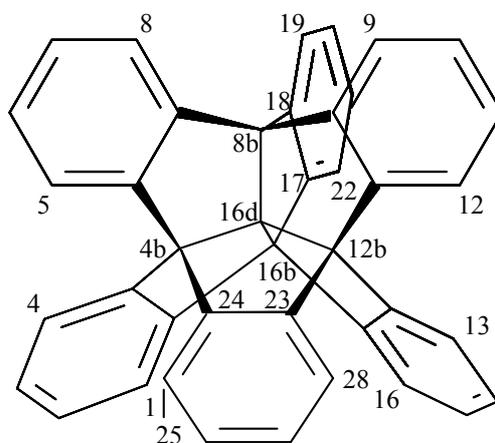
Ein Grund für das Mißlingen der Wittig-Horner-Reaktionen ist sicherlich im sterischen Anspruch des 5,6-Dimethoxy-1,3-bis(3,4-dimethoxyphenyl)indan-2-ons **144** zu sehen. Dies kann aber nicht die alleinige Ursache sein, da Watanabe et al. auch sterisch relativ anspruchsvolle Ketone erfolgreich umsetzten. Eine weitere Ursache liegt vermutlich in der ungewöhnlich großen Oxidationsempfindlichkeit von Verbindung **144**. Diese nimmt unter basischen Bedingungen wahrscheinlich noch zu, wenngleich der Mechanismus des oxidativen Abbaus von Verbindung **144** bisher nicht aufgeklärt werden konnte. Zudem sollte der Grad der Enolisierung bzw. der Enolatbildung entscheidenden Einfluß haben.

Die verfolgte Strategie erscheint uns trotz des Mißerfolgs vielversprechend. Ein Ausweg könnte die Umsetzung des bislang nicht bekannten 5,6-Dimethoxy-1,3-bis(3,4-dimethoxyphenyl)indanyl-2-phosphonsäuredimethylesters mit 4,5-Dimethoxyphthalsäureanhydrid bieten.

2.7. Synthese *ortho*-dimethoxysubstituierter Centrohexasindane

2.7.1. Einleitende Bemerkungen

Symmetrische Moleküle haben Chemiker seit jeher fasziniert. Das Interesse beschränkte sich jedoch weitgehend auf die Synthese und das Studium der Grundkörper. Erst in neuerer Zeit stehen ihre Abkömmlinge und dabei besonders polyfunktionalisierte Verbindungen im Mittelpunkt der Forschungsbestrebungen. Ein prominentes Beispiel für diese Entwicklung ist das Dodecahedran^{39b}, um das es nach seiner Synthese durch Paquette et al. und durch Prinzbach et al. zunächst ruhiger war. Prinzbach et al. berichteten nun kürzlich von der Synthese gleich einer ganzen Reihe funktionalisierter Dodecahedran-Derivate¹⁵². Zu nennen sind weiterhin u.a. das Cuban¹⁵³, das Triquinacen¹⁵⁴, das Corannulen¹⁵⁵ und anorganische Vertreter wie Silsesquioxane¹⁵⁶ und *closo*-Borcluster¹⁵⁷.



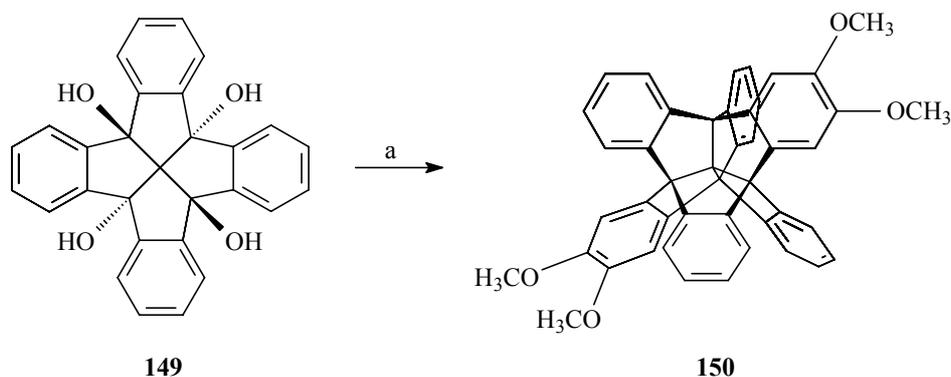
148

Abb. 32: Numerierung beim Centrohexasindan 148¹⁵⁸.

In diese Reihe gehört auch das Centrohexasindan **148**. Dieser T_d -symmetrische Kohlenwasserstoff weist die seltene Konnektivität eines K_5 -Graphen auf und zählt damit zur Gruppe der topologisch nicht planaren Verbindungen^{11c,159}. Salcedo et al. unterzogen das Molekül einer ausführlichen theoretischen Betrachtung¹⁶⁰.

Im Laufe der Jahre sind vier Routen zum Centrohexasindan **148** ausgearbeitet worden^{11c,161}, von denen bislang aber nur zwei Bedeutung für die Darstellung funktionalisierter Derivate er-

langt haben. Es wurde bereits von Schuster und von Gestmann versucht, auf der „Fenestrans-Route“ tetrasubstituierte Centrohexasindane zu erhalten^{13a,15a}. Die Umsetzung des 4b,8b,12b,16b-Tetrahydroxyfenestrindans **149** mit *p*-Xylol unter Verwendung verschiedener Protonensäuren führt jedoch lediglich zu Reduktionsprodukten. Bei der durch Lewis-Säure katalysierten Reaktion des 4b,8b,12b,16b-Tetrabromfenestrindans mit Phenanthren kann das zweifach überbrückte Fenestrindan zumindest massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Der Durchbruch gelang Tellenbröcker mit der Synthese des 2,3,10,11-Tetramethoxycentrohexasindans **150**, das aus 1,2-Dimethoxybenzol **41** und 4b,8b,12b,16b-Tetrahydroxyfenestrindan **149** in Hexafluorophosphorsäure in nahezu quantitativer Ausbeute gebildet wird (Schema 44)^{17a}.



a) 1,2-Dimethoxybenzol **41**, HPF_6 (60 %), 25 °C, 24 h; quantitativ.

Schema 44: Synthese von 2,3,10,11-Tetramethoxycentrohexasindan **150**^{17a}.

Die Reaktion mit *ortho*-Kresolmethylether liefert das entsprechende Centrohexasindan in 30 %. Daneben findet sich aber auch ein *seco*-Produkt¹⁶². Bei Umsetzungen mit anderen Benzolabkömmlingen, z.B. *ortho*-Xylol, konkurriert unter diesen Reaktionsbedingungen die Reduktion der benzhydrylischen Alkoholfunktionen noch stärker mit der Arylierung bzw. Cyclodehydratisierung. Versuche mit *ortho*-Dichlorbenzol, Brenzkatechin und *para*-Dimethoxybenzol blieben bislang erfolglos. Zur Zeit wird die Reaktion mit verschiedenen Aromaten eingehender untersucht¹⁶².

Die von Hackfort auf der „Propellan-Route“ dargestellten Verbindungen **151**, **152** und **153** sind bislang die einzigen funktionalisierten Centrohexasindane mit Substituenten an den

inneren aromatischen Positionen ^{11c,163}. Die ungünstige sterische Situation bedingt die geringen Ausbeuten von 12 % bis 23 %.

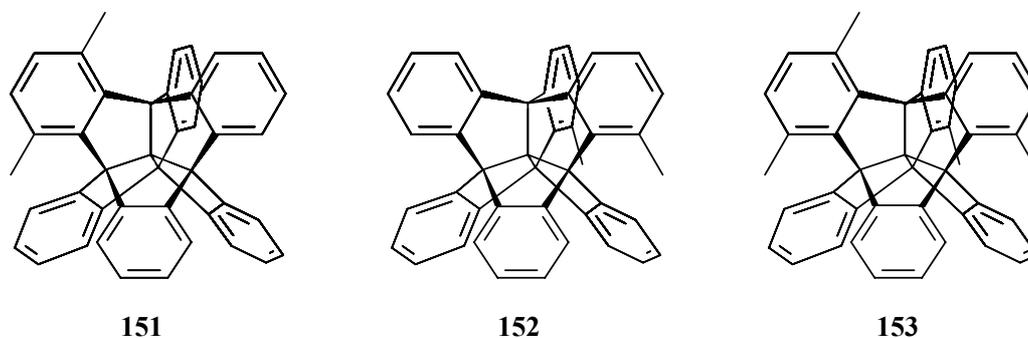


Abb. 33: Methylsubstituierte Centrohexasindane ^{11c,163}.

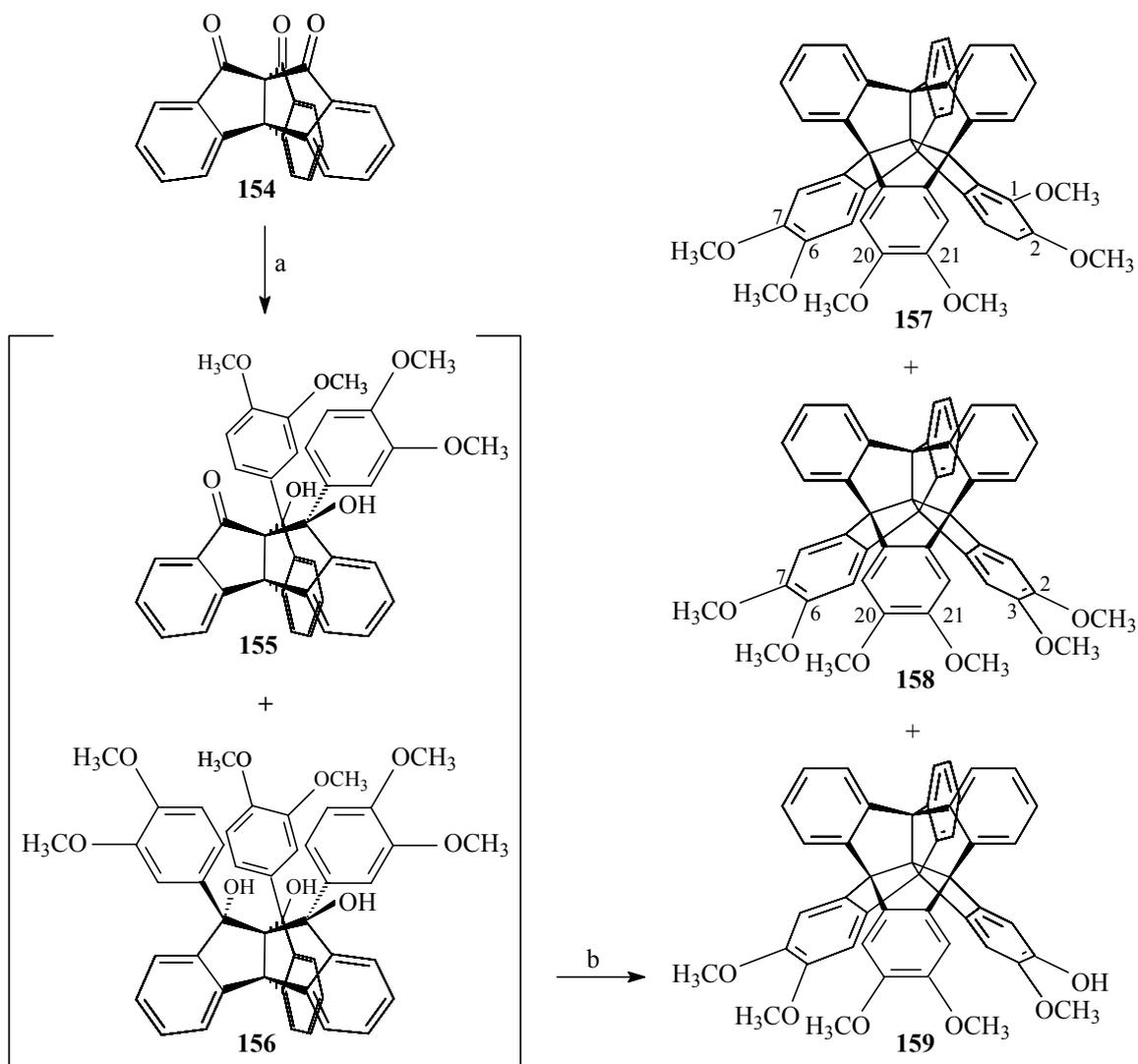
Die Cyclodehydratisierungsschritte der genannten Synthesestrategien gestatten lediglich den Einbau von Aromaten mit elektronenschiebenden, unter den Reaktionsbedingungen inerten Substituenten wie Methyl- und Methoxyfunktionen in Centropolyindan-Gerüste. Aus diesem Grund wurde die nachträgliche Funktionalisierung des Centrohexasindans **148** ebenfalls untersucht.

Tellenbröcker erhielt bei der Nitrierung des Centrohexasindans **148** in einer Mischung aus Salpetersäure und Schwefelsäure in einer Ausbeute von 67 % ein Gemisch von vier konstitutionsisomeren Hexanitroderivaten mit jeweils einer Nitrofunktion pro Benzolkern ^{11c,d,164}. Die beiden C_1 -symmetrischen Isomere konnten isoliert und vollständig charakterisiert werden. Die Nitrierung erfolgt ausschließlich in den peripheren aromatischen Positionen. Bei dem Versuch der zwölffachen Nitrierung des Centrohexasindans mit Nitriersäure unter drastischeren Bedingungen werden u.a. *ortho*-Dinitrogruppierungen in das Molekül eingeführt ^{17a}. Mit steigender Substitution nimmt die Löslichkeit der Produkte derart ab, daß die Umsetzung auf der Stufe unternitrierter Verbindungen stehenbleibt. Zur Zeit werden die Nitrierungs-Studien unter Zuhilfenahme neuer Reagenzien und Techniken weitergeführt ¹⁶².

Die fehlende MS-Analytik erlaubt keine eindeutigen Aussagen über die Zusammensetzung des Rohproduktes der Iodierung des Centrohexasindans **148**. Im Falle der Bromierung konnte dagegen zumindest der massenspektrometrische Nachweis des Dodecabromcentrohexasindans geführt werden. Eine Isolierung gelang jedoch nicht. Versuche, das Dodecamethylcentrohexasindan darzustellen, scheiterten bislang ebenfalls ^{17a}.

2.7.2. Synthesen

Die von uns angestrebten Substitutionsmuster am Centrohexasindan **148** lassen sich am besten auf der „Propellan-Route“ verwirklichen.



a) Veratrylmagnesiumbromid **97**, C₆H₆, 20 °C, 16 h; b) H₃PO₄ (85 %), Chlorbenzol, Δ, 1.5 h, 5 % (**157**), 3 % (**158**), 0.06 % (**159**).

Schema 45: Darstellung von 2,3,6,7,20,21-Hexamethoxycentrohexasindan **158.**

Die Darstellung des 2,3,6,7,20,21-Hexamethoxycentrohexaindans **158** erfolgt ausgehend vom gut zugänglichen Triptindan-9,10,11-trion **154**^{14a}. Dieses wird im ersten Schritt mit einem Überschuß von Veratryllithium^{98,165} oder Veratrylmagnesiumbromid **97** umgesetzt. Unsere Wahl fiel auf das letztgenannte Reagenz, da wir seine Synthese bereits optimiert hatten, obwohl Veratryllithium reaktiver sein sollte. Paisdor berichtet, daß das Lösungsmittels entscheidenden Einfluß auf den Reaktionsverlauf hat^{34c}. In stark solvatisierenden Lösungsmitteln, wie z.B. Tetrahydrofuran, ist die Bildung des Bis-Addukts trotz eines großen Überschusses an Metallorganyl stark bevorzugt, während der Zusatz von Benzol zum Tris-Addukt führt. Bei der Synthese des bereits erwähnten Veratrylmagnesiumbromids **97** kann auf die Verwendung von Tetrahydrofuran nicht verzichtet werden. Die Umsetzung mit Verbindung **97** erfolgt nach einem Lösungsmittelwechsel dann aber ebenfalls in Benzol. Beide Edukte reagieren auch in Suspension miteinander. Es zeigt sich schnell, daß eine Isolierung des Triols **156** zu aufwendig ist. Verunreinigungen durch Veratrol **41**, 4-Bromveratrol **96** und 3,3',4,4'-Tetramethoxybiphenyl lassen sich aber leicht mittels einer Flash-Chromatographie entfernen. In dem so erhaltenen Rohprodukt läßt sich das Triol **156** anhand des $[M^+ - H_2O]$ -Peaks ($m/z = 732$) indirekt massenspektrometrisch nachweisen. Daneben wird das Diol **155** als weiteres Hauptprodukt identifiziert. Im EI-Massenspektrum finden sich das Molekülion ($m/z = 612$) sowie das $[M^+ - H_2O]$ -Fragmention ($m/z = 594$). Das Monoaddukt wird nicht beobachtet. Das bei der nachfolgenden Cyclodehydratisierung anfallende Produktgemisch ist recht komplex. Nach mehreren säulenchromatographischen Trennungen wird das 2,3,6,7,20,21-Hexamethoxycentrohexaindan **158** in einer Ausbeute von nur 3 % als farbloser Feststoff isoliert. Die ¹H-NMR-Spektren sind aufgrund der C_{3v} -Symmetrie des Moleküls recht einfach (Abb. 34). Die Signale bei $\delta = 150.1$ ppm, $\delta = 140.1$ ppm und $\delta = 107.0$ ppm sind den aromatischen Kohlenstoffatomen der Hexamethoxytribenzotriquinacen-Einheit zuzuordnen. Das Signal bei $\delta = 128.4$ ppm ist in Abb. 35 nicht aufgelöst. Das zentrale Kohlenstoffatom resoniert bei $\delta = 97.5$ ppm. Die übrigen aliphatischen, quartären Kohlenstoffatome erscheinen erwartungsgemäß etwa im Verhältnis von 3:1 ($\delta = 72.3$ ppm bzw. $\delta = 72.4$ ppm). Ebenfalls erwartungsgemäß wird nur ein Methoxysignal ($\delta = 56.5$ ppm) gefunden. Das EI-Massenspektrum ist bis auf einige kleine Fragmentionen-Peaks mit dem des zweiten isolierten Centrohexaindans **157** nahezu identisch.

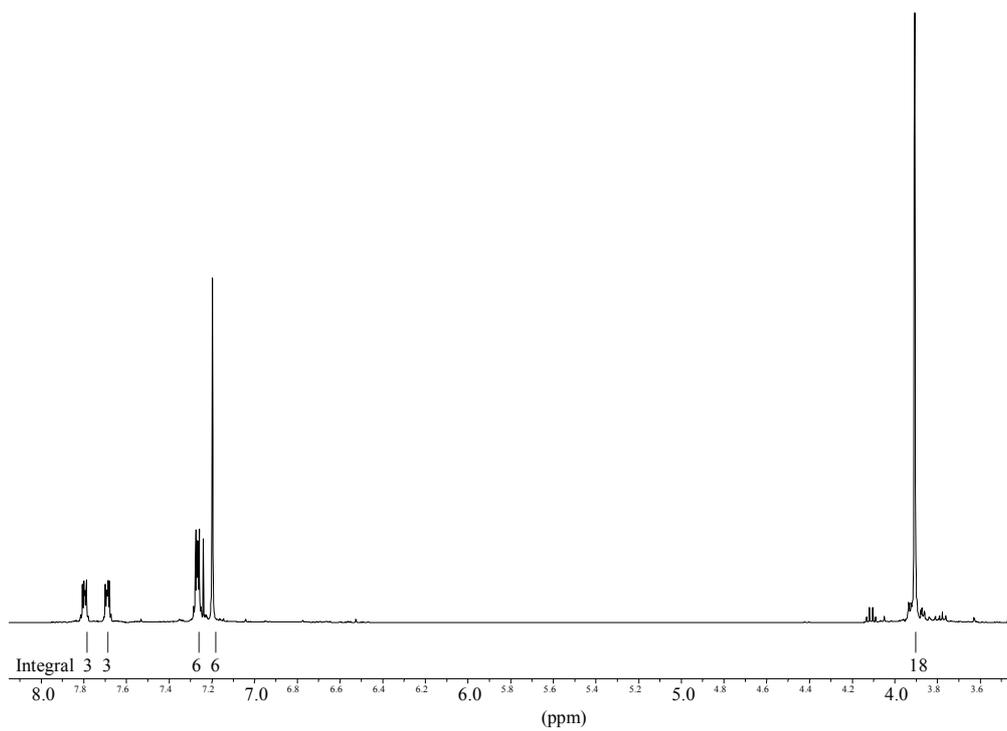


Abb. 34: ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) von Verbindung 158.

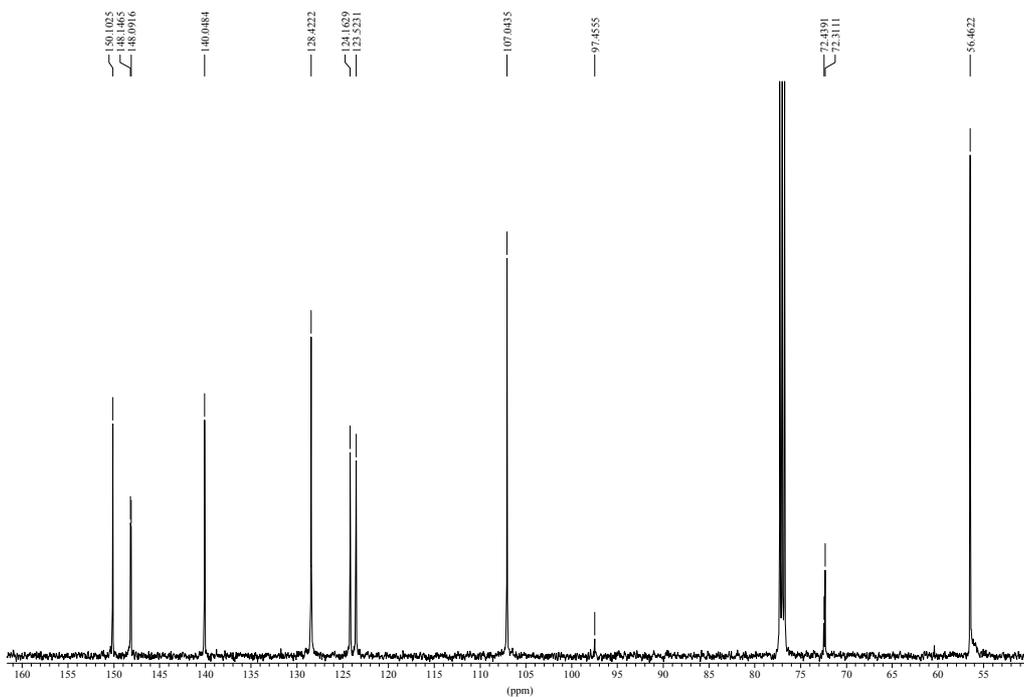


Abb. 35: ^{13}C -NMR-Spektrum (CDCl_3) von Verbindung 158.

Überraschenderweise wird als Hauptprodukt ein zu Verbindung **158** konstitutionsisomeres Centrohexasindan isoliert. 1,2,6,7,20,21-Hexamethoxycentrohexasindan **157** fällt in einer Ausbeute von 5 % an. Wie bei der Cyclodehydratisierung von 5,6-Dimethoxy-2,2-bis(3,4-dimethoxybenzyl)indan-1-on **73** findet in erheblichem Umfang eine Cyclisierung unter Beteiligung der *ortho*-Position eines Veratrolringes statt.

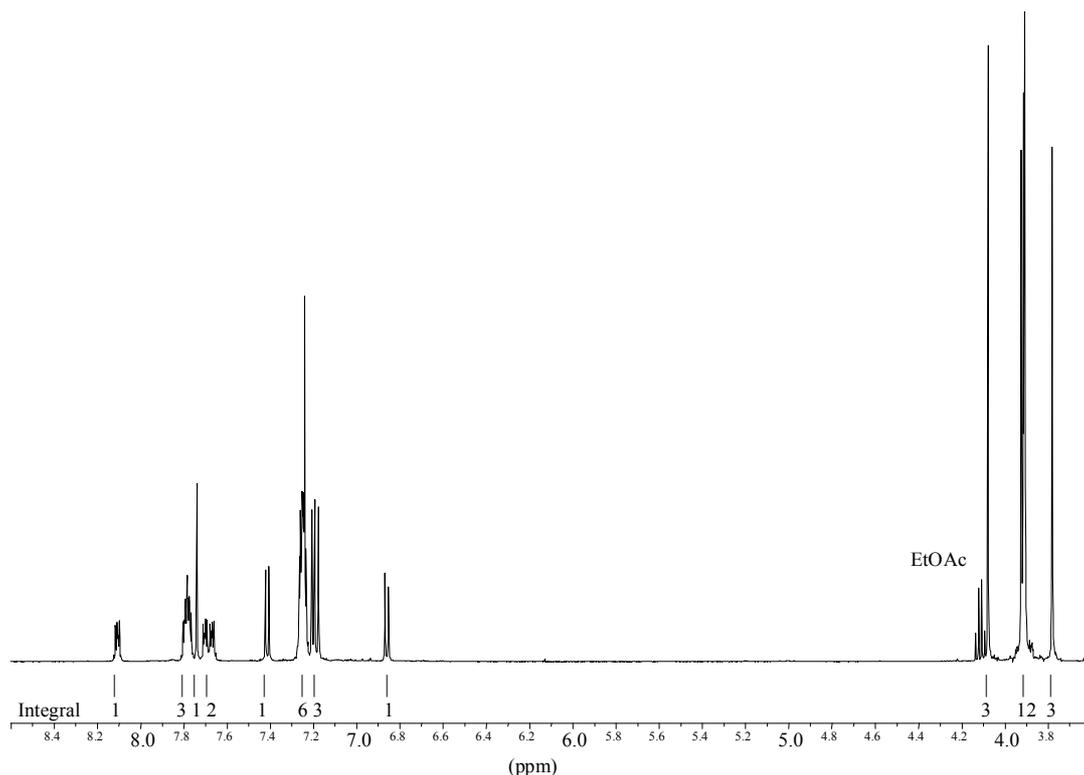


Abb. 36: ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) von Verbindung **157**.

Im ^1H -NMR-Spektrum des Isomeren **157** (Abb. 36) werden bei $\delta = 7.41$ ppm und $\delta = 6.86$ ppm zwei Dubletts mit einer Kopplungskonstante von $^3J = 8.3$ Hz gefunden. Dies zeigt eindeutig das Vorhandensein zweier vicinaler Protonen. Besonders charakteristisch ist die starke zusätzliche Entschirmung des *ortho*-Protons an C-16 ($\delta = 8.11$ ppm) eines Benzolkerns durch die gegenüberliegende Methoxygruppe. Entsprechend erscheint das zugehörige Proton an C-22 eines Veratrolrings in derselben Molekülhölzung als Singulett bei $\delta = 7.74$ ppm. Die Resonanzen der übrigen aromatischen Protonen stehen mit der postulierten Struktur im Einklang. Die Signale bei $\delta = 4.08$ ppm und $\delta = 3.78$ ppm sind gegenüber denen der übrigen Methoxygruppen zu tiefem bzw. hohem Feld verschoben. Alle diese Daten sprechen dafür, daß in einem Fall eine Cyclisierung in die 2-Stellung einer Veratrylgruppe erfolgt ist und eine

Methoxyfunktion eine der inneren aromatischen Positionen einnimmt. Das Molekül weist damit nur C_1 -Symmetrie auf. Im ^{13}C -NMR-Spektrum werden nach einer Nachbearbeitung alle erwarteten Signale gefunden, eine Vollzuordnung wurde jedoch nicht durchgeführt. In den in Benzol- d_6 gemessenen NMR-Spektren sind einige Signale deutlich verschoben, wodurch einzelne Bereiche besser ausgewertet werden können. Der ASIS-Effekt (aromatic solvent induced shift) ist besonders stark bei den Methoxyprotonen ausgeprägt. Im EI-Massenspektrum werden nur die Signale des einfach und doppelt geladenen Molekülions beobachtet (Abb. 37). Eine Fragmentierung der Methoxygruppen in nennenswertem Umfang findet nicht statt.

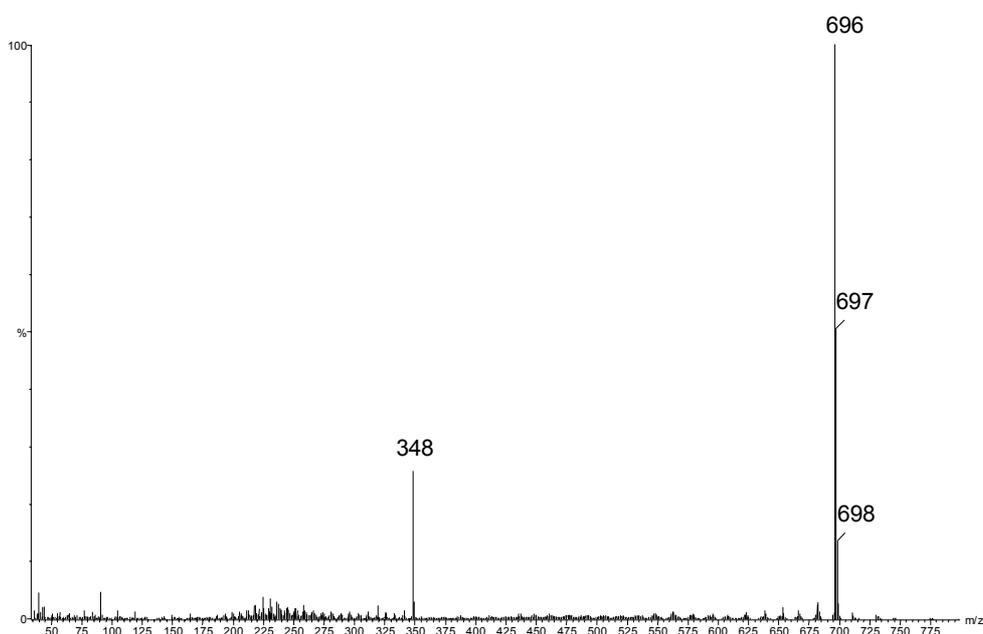


Abb. 37: EI-Massenspektrum von Verbindung 157.

In sehr geringer Menge wird noch ein weiteres Centrohexasindan, das 2-Hydroxy-3,6,7,20,21-pentamethoxycentrohexasindan **159**, aus einer sehr unübersichtlichen Produktfraktion durch Umkristallisation isoliert. Aus seiner Bildung und den unten beschriebenen Beobachtungen bei der Synthese des 2,3,6,7,10,11,14,15,20,21,26,27-Dodecamethoxycentrohexasindans **163** ist ersichtlich, daß die Spaltung der Etherfunktionen bei dieser Reaktionsführung nicht mehr zu vernachlässigen ist, sondern die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erheblich erschwert.

Im ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **159** werden sechs Singulets aromatischer Protonen beobachtet. Dies zeigt, daß die dreifache Cyclodehydratisierung im gewünschten Sinne

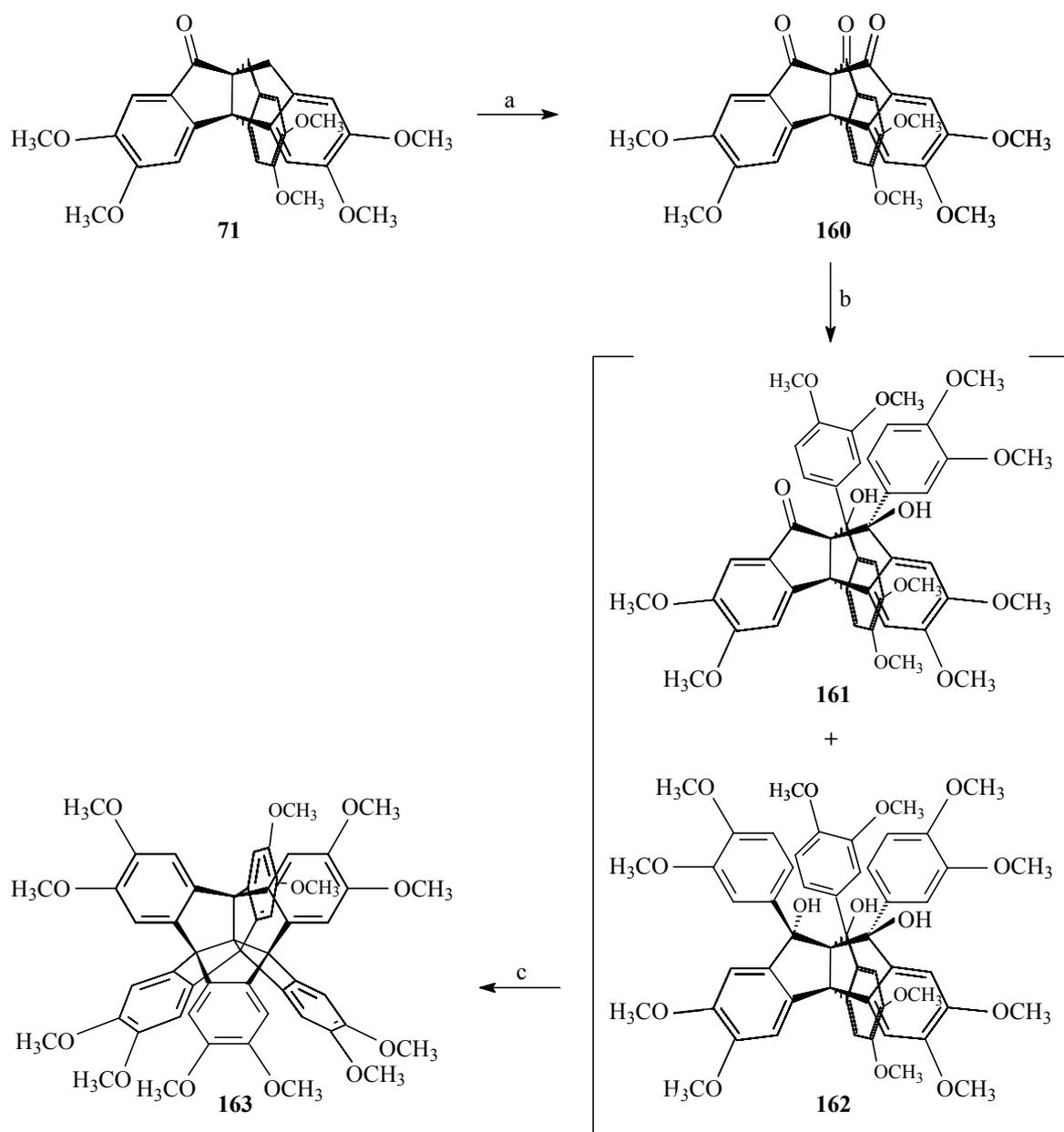
stattgefunden hat, das Molekül aber eine C_1 -Symmetrie aufweist. Die übrigen aromatischen Protonen erscheinen als Multipletts. Das phenolische Hydroxyproton verursacht ein breites Signal bei $\delta = 5.60$ ppm. Weiterhin sind die Resonanzen von fünf Methoxygruppen zu erkennen. Verbindung **159** bildet ein sehr stabiles MolekÜlion ($m/z = 682$). Der Peak einer doppelt geladenen Spezies ($m/z = 341$) wird ebenfalls gefunden. Daneben treten einige kleine Fragmentationen auf. Eine Verunreinigung mit einem oder mehreren Dihydroxy-tetramethoxycentrohexaindanen geht aus dem Peak mit $m/z = 668$ hervor.

Die Ausbeuten sind noch nicht optimiert worden. Durch die Bildung von zwei „Hauptprodukten“ wird aber naturgemäß die Ausbeute an dem gewünschten Produkt drastisch gesenkt. Positiv ist, daß die Edukte in größeren Mengen verfügbar sind und das erhaltene Produktgemisch, wenn auch mit einigem Aufwand, getrennt werden kann.

Für die analoge Darstellung des 2,3,6,7,10,11,14,15,20,21,26,27-Dodecamethoxycentrohexaindans **163** wird zunächst das Triketon **160** benötigt. Seine Synthese gelingt durch eine Oxidation des 2,3,6,7,13,14-Hexamethoxytriptindan-9-ons **71** mit Chrom(VI)-oxid in wäßriger Essigsäure. Die Ausbeute von 27 % läßt sich noch steigern. In einem kleineren Probeansatz wurde bereits eine Ausbeute von 52 % erzielt. Die Oxidation von 2,3,6,7,13,14-Hexamethoxytriptindan **72** mit Chrom(VI)-oxid führt dagegen unter diesen Bedingungen zu einem unübersichtlichen Produktgemisch.

Aufgrund der Schwerlöslichkeit von Verbindung **160** in den gebräuchlichen niedrig siedenden Lösungsmitteln werden die NMR-Spektren in DMSO- d_6 aufgenommen. Sie spiegeln die C_{3v} -Symmetrie von Verbindung **160** wieder. Die extreme Hochfeldverschiebung der Carbonylkohlenstoffatome ($\delta = 183.9$ ppm) fällt besonders auf.

Die Reaktion von Verbindung **160** mit Veratrylmagnesiumbromid **97** in Benzol führt hauptsächlich zum Diol **161** und Triol **162**. Beide Substanzen werden im Rohprodukt massenspektrometrisch nachgewiesen. Die MolekÜlionen ($m/z = 792$ bzw. $m/z = 930$) werden in beiden Fällen zwar nicht beobachtet, jedoch finden sich die $[M^+ - H_2O]$ -Peaks ($m/z = 774$ bzw. $m/z = 912$). Dies ist für diese Substanzen typisch. Das Triol **162** scheint zudem unter Verlust von zwei Hydroxyradikalen zu fragmentieren ($m/z = 896$). Hinweise auf das Monoaddukt finden sich nicht. Eine säulenchromatographische Isolierung von Verbindung **162** blieb erfolglos. Es empfiehlt sich jedoch das Rohprodukt, wie bei der Darstellung des 2,3,6,7,20,21-Hexamethoxycentrohexaindans **158**, einer Flash-Chromatographie zu unterziehen.



a) CrO_3 , AcOH, H_2O , 20 °C, 24 h, 27 %; b) Veratrylmagnesiumbromid **97**, C_6H_6 , 20 °C, 16 h;
 c) 1. H_3PO_4 (85 %), Chlorbenzol, Δ , 2 h; 2. CH_3I , NaH, THF, Δ , 18 h, 6 %.

Schema 46: Darstellung von 2,3,6,7,10,11,14,15,20,21,26,27-Dodecamethoxy-centrohexaindan 163.

Als geeigneter Katalysator für die Cyclodehydratisierung erweist sich einmal mehr Orthophosphorsäure (85 %). Das erhaltene Rohprodukt ist trotzdem sehr komplex zusammengesetzt. Die Produktfraktion läßt sich durch Flash-Chromatographie und Umkristallisation noch verhältnismäßig einfach erhalten. Sie enthält jedoch einen erheblichen Anteil undefinierter Nebenprodukte. Diese zeigen sich im ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 38) in Form von sehr breiten Signalen ohne jegliche Struktur. Das EI-Massenspektrum gibt ebenfalls keine näheren Hinweise auf die Art der Verunreinigungen.

Die Vermutung, daß die Verunreinigungen zum größten Teil phenolischer Natur sind, wird bestätigt. Unterwirft man das Rohprodukt einer Methylierung unter Verwendung eines großen Überschusses von Natriumhydrid und Iodmethan in Tetrahydrofuran, so erhält man aus dem Rohprodukt auf säulenchromatographischem Wege in der Tat das Dodecamethoxycentrohexaindan **163** in reiner Form als farblosen Feststoffes mit einem Schmelzpunkt über $360\text{ }^\circ\text{C}$.

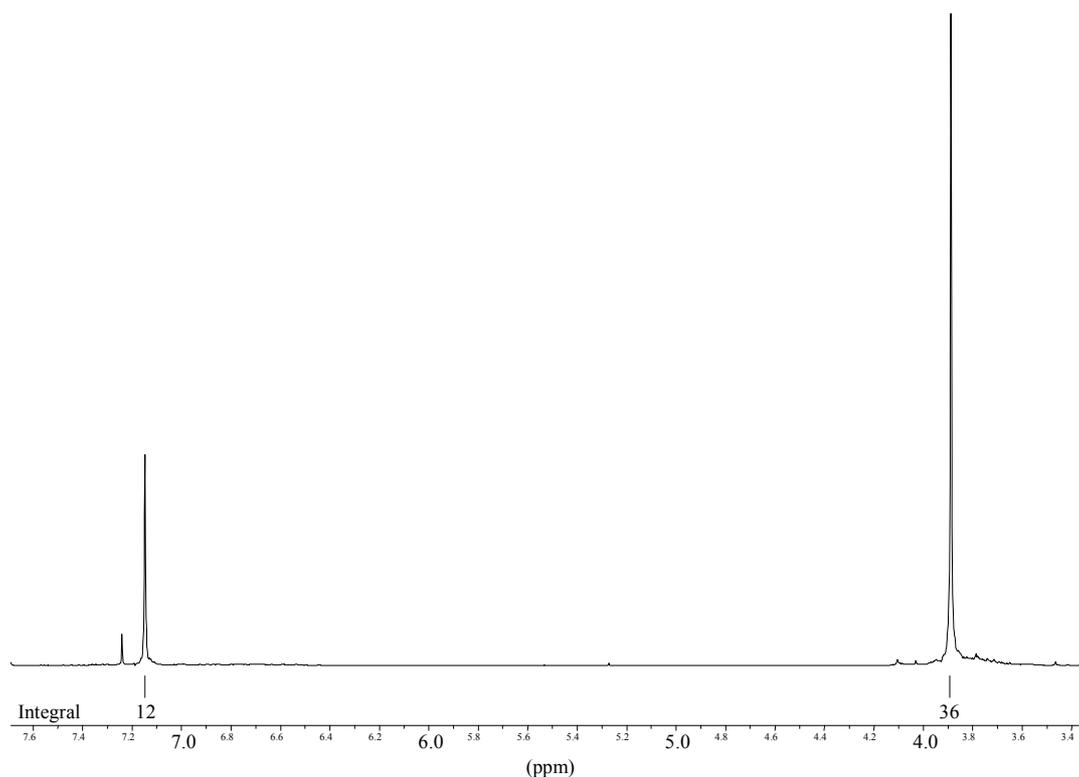
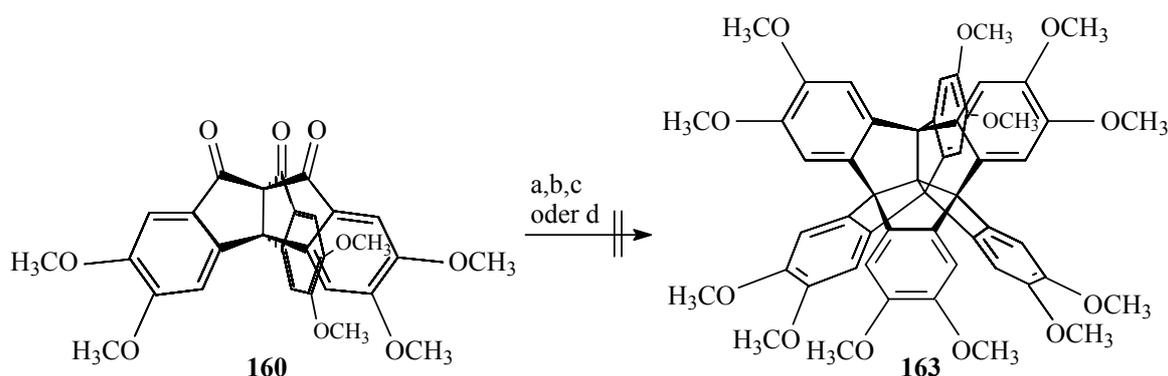


Abb. 38: ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) des Rohproduktes von Verbindung **163** vor der „Nachmethylierung“.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **163** (s. Abb. 38) besteht durch seine Einfachheit und bestätigt die erwartete T_d -Symmetrie ihrer Molekülstruktur. Es werden zwei Singulets bei $\delta = 7.14$ ppm und $\delta = 3.89$ ppm beobachtet. Bemerkenswert im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ist die starke Entschirmung des zentralen Kohlenstoffatoms ($\delta = 100.0$ ppm). Verbindung **163** läßt sich kaum noch mittels EI-Massenspektrometrie untersuchen. Der Molekülionen-Peak ($m/z = 876$) findet sich im EI-Massenspektrum mit einer Intensität weit unter 1 %. Geringfügige niedermolekulare Verunreinigungen erscheinen dagegen sehr intensiv. Als besser geeignete erweist sich die ESI-Massenspektrometrie. Hierbei wird der Peak des Natrium-Addukts $[\text{M} + \text{Na}^+]$ beobachtet ($m/z = 899$).

In der Literatur finden sich einige Beispiele für die Alkylierung von Veratrol **41** mit aromatischen Ketonen ¹⁶⁶. Alternativ sollte somit 2,3,6,7,10,11,14,15,20,21,26,27-Dodecamethoxycentrohexaindan **163** durch die direkte Reaktion des Triketons **160** mit Veratrol **41** zugänglich sein. Trotz mehrfacher Variation der Reaktionsbedingungen (s. Schema 47) war diese Strategie bislang jedoch nicht erfolgreich. Bei der Umsetzung von Verbindung **160** mit einem deutlichen Überschuß an Veratrol **41** in Hexafluorophosphorsäure wird nach mehrtägigem Rühren bei Raumtemperatur ein Gemisch mehrerer Substanzen erhalten. Die Hauptprodukte sind Hexamethoxytriphenylen **88** und eine unbekannte Verbindung, bei der es sich aber nicht um das Dodecamethoxycentrohexaindan **163** handelt. Die durch Thiole katalysierte Variante von Tadao et al. ¹⁶⁷ führt ebenfalls zu einem negativen Ergebnis.



- a) 1,2-Dimethoxybenzol **41**, AlCl_3 , CH_2Cl_2 , 20°C , 24 h; b) 1,2-Dimethoxybenzol **41**, H_3PO_4 (85 %) oder Amberlyst 15 oder konz. H_2SO_4 , Chlorbenzol, Δ , 5 h; c) 1,2-Dimethoxybenzol **41**, konz. H_2SO_4 oder AlBr_3 oder $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ oder HPF_6 , 20°C , 16 h; d) 1,2-Dimethoxybenzol **41**, konz. H_2SO_4 , Thiophenol, 65°C , 5 h.

Schema 47: Versuche der Kondensation des Triketons 160 mit Veratrol 41.

2.8. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit konnte eine große Anzahl *ortho*-dimethoxysubstituierter Centropolyindane dargestellt werden. Die Synthesen erfolgen im wesentlichen auf den für die Stammverbindungen bekannten Routen. Dazu mußten für einige zentrale Vorläufermoleküle, darunter das 5,6-Dimethoxyindan-1,3-dion **45**, das 5,6-Dimethoxy-2-methylindan-1,3-dion **127** sowie das 3,3',4,4'-Tetramethoxybenzhydrol **100**, zunächst geeignete Darstellungsmethoden entwickelt werden. Synthetische Glanzpunkte sind die Synthesen der Tribenzotriquinacene **108** und **129** sowie des Dodecamethoxycentrohexindans **163**. Letzteres ist das erste in reiner Form isolierte zwölffach substituierte Centrohexaindan.

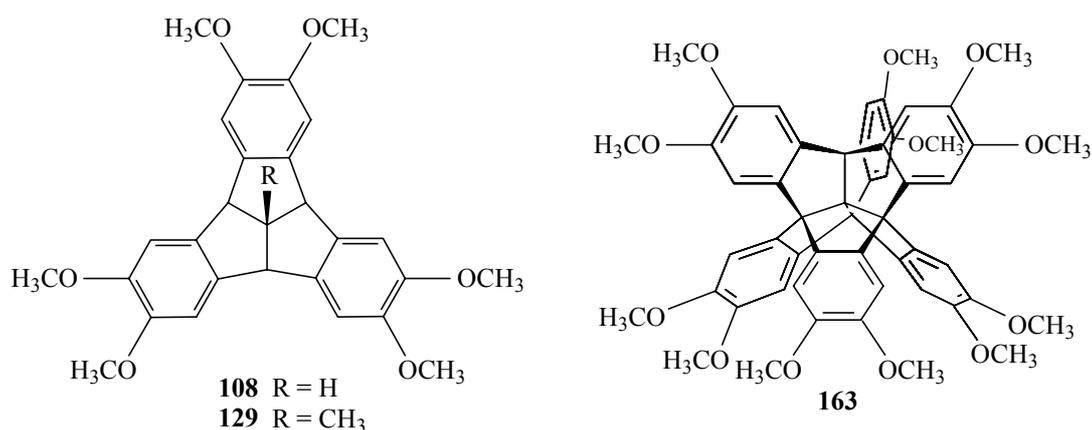


Abb. 39: *Ortho*-dimethoxysubstituierte Centropolyindane.

Die Veratrol-Abkömmlinge weisen insbesondere bei den Cyclodehydratisierungen eine deutlich erhöhte Reaktivität auf. Dies äußert sich in den zum Teil wesentlich kürzeren Reaktionszeiten. Als Katalysator wird in diesen Umsetzungen zumeist Orthophosphorsäure (85 %) verwendet. In einigen Reaktionen kommen auch Amberlyst 15 und Polyphosphorsäure zum Einsatz. Die Bildung von Konstitutionsisomeren, die aus einem *ortho*-Angriff resultieren, wird nur im Fall des 2,3,6,7,14,15-Hexamethoxytriptindans **74** und des 1,2,6,7,20,21-Hexamethoxycentrohexaindans **157** beobachtet, wobei die anderen Konstitutionsisomeren allerdings auch entstehen. Der *para*-Angriff ist in der Regel deutlich bevorzugt.

Bei den Synthesen sind auch einige neue Reagenzien eingesetzt worden. Stellvertretend sei die Reduktion von 1,3-Diketonen mittels Diisobutylaluminiumhydrid genannt. Auf diesem

Weg läßt sich das in 2-Position unsubstituierte 5,6-Dimethoxy-2-(3,3',4,4'-tetramethoxybenzhydryl)indan-1,3-dion **98** in das entsprechende *all-cis*-Diol **107** überführen.

In der Chemie dieser elektronenreichen Aromaten finden sich etliche Besonderheiten. Ein Beispiel ist die sehr leicht erfolgende Disproportionierung des 3,3',4,4'-Tetramethoxybenzhydrols **100**. Die Veratrylalkohole sind allgemein äußerst empfindlich gegenüber Säurespuren und werden oft als Rohprodukte weiter eingesetzt. Interessant sind auch die bei der Hydrogenolyse von Carbonylfunktionen gemachten Beobachtungen. Die Triptindan-9-one **17** und **65** werden problemlos zu den entsprechenden Triptindanen **18** und **66** reduziert. Das 2,3,6,7,13,14-Hexamethoxytriptindan-9-on **71** reagiert dagegen nicht. In seinem Fall erweist sich die ionische Hydrierung unter Verwendung von Natriumborhydrid in Trifluoessigsäure als nützlich. Allgemein scheint es so zu sein, daß nicht enolisierbare Monoveratrylketone gegenüber einer Hydrogenolyse inert sind.

Die Eigenschaften der *ortho*-dimethoxysubstituierten Centropolyindane unterscheiden sich oftmals deutlich von denen der Stammverbindungen. Ein eindrucksvolles Beispiel ist das Löslichkeitsverhalten von Tribenzotriquinacen und 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxytribenzotriquinacen **108**. Ersteres fällt bei der Darstellung direkt aus dem noch heißen Reaktionsgemisch aus. 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxytribenzotriquinacen **108** läßt sich dagegen erst nach mehrfachen säulenchromatographischen Reinigungsschritten durch Umkristallisation aus Ethanol isolieren. Eine Erklärung hierfür liefern die Röntgenstrukturen der entsprechenden 12d-Methyl-Derivate. Die Stammverbindung liegt im Kristall columnar gestapelt vor, während das 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxy-12d-methyltribenzotriquinacen **129** eine deutlich weniger dicht gepackte Anordnung bevorzugt. Die Reinigung der *ortho*-dimethoxysubstituierten Verbindungen ist meist aufwendiger, da sie u.a. durch die komplexierenden Eigenschaften der *ortho*-Dimethoxy-Gruppierung erschwert wird.

Es steht somit eine repräsentative Auswahl an *ortho*-dimethoxysubstituierten Centropolyindanen für die später beschriebenen Ozonolysen zur Verfügung.

3. Funktionalisierung von 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxy-12d-methyltribenzotriquinacen **129**

3.1. Einleitung

Das 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxy-12d-methyltribenzotriquinacen **129** ist ein interessanter potentieller Baustein für neuartige molekulare Architekturen. Zugleich weist das Molekül eine enge strukturelle Verwandtschaft zum Cyclotrimeratrylen **91** auf (Abb. 40). Es bietet sich dadurch die einzigartige Möglichkeit, die gut bekannte Chemie des Tribenzotriquinacens^{14c} mit der umfangreichen supramolekularen Chemie des Cyclotrimeratrylens **91**⁹⁴ zu kombinieren.

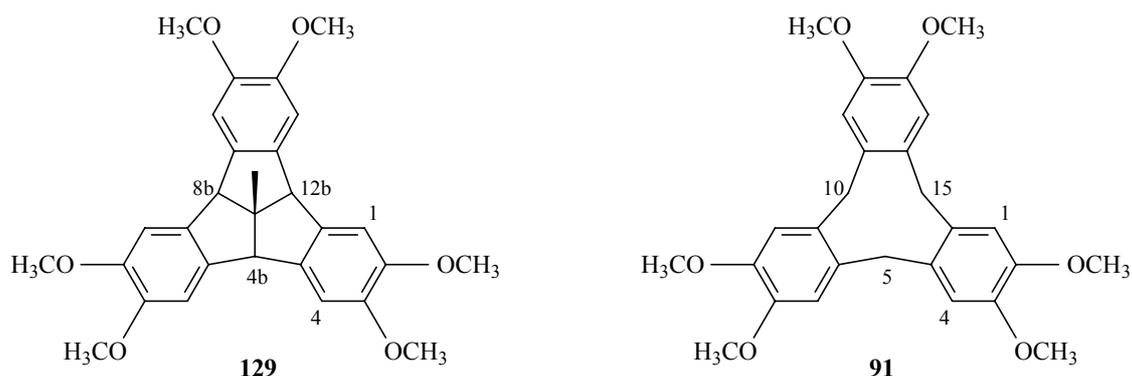


Abb. 40: 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxy-12d-methyltribenzotriquinacen **129 und Cyclotrimeratrylen **91**.**

Die vom Cyclotrimeratrylen **91** bekannten Reaktionen beschränken sich im wesentlichen auf die peripheren aromatischen Positionen. Mit Blick auf das Tribenzotriquinacene-Gerüst ist es daher wünschenswert zunächst geeignete Methoden für eine Spaltung der Methoxygruppen finden. Auf diese Weise sollen verschiedene vom Cyclotrimeratrylen bekannte Substitutionsmuster realisiert werden. Neben dem 2-Hydroxy-3,6,7,10,11-pentamethoxy-12d-methyltribenzotriquinacen **164** und dem 2,3,6,7,10,11-Hexahydroxy-12d-methyltribenzotriquinacen **167** interessiert uns vor allem das C_{3v} -symmetrische 2,6,10-Trihydroxy-3,7,11-trimethoxy-12d-methyltribenzotriquinacen **166** mit Blick auf die Synthese chiraler Derivate^{94,168}.

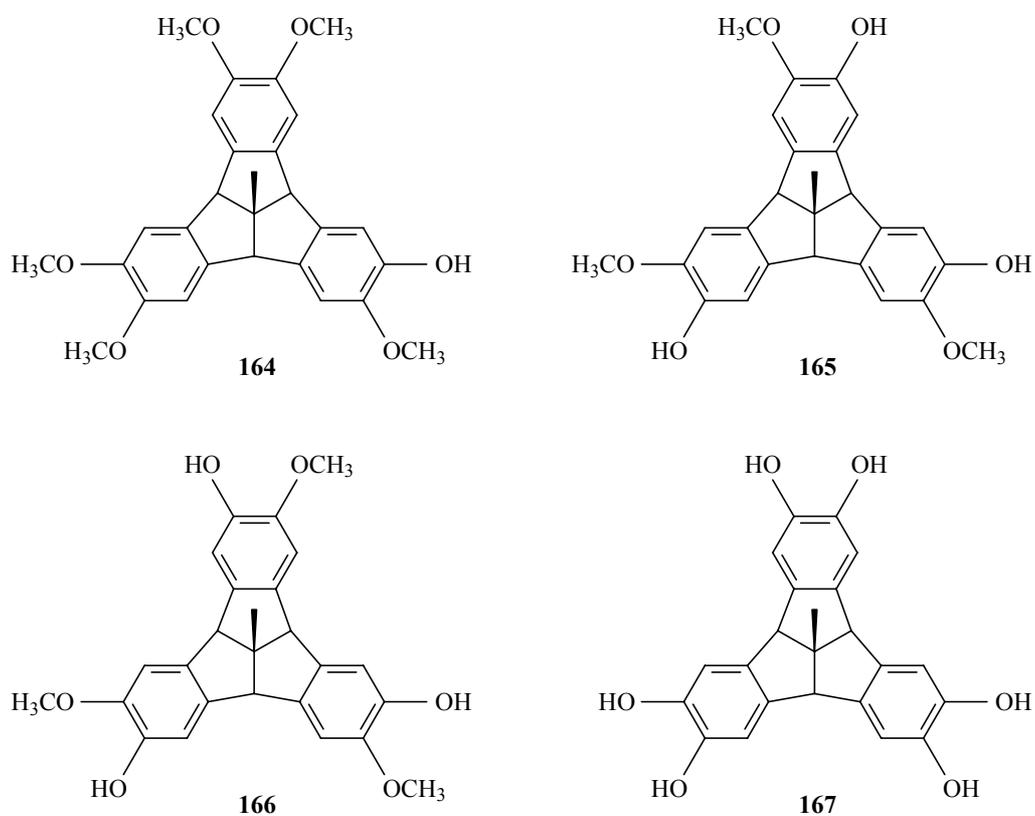
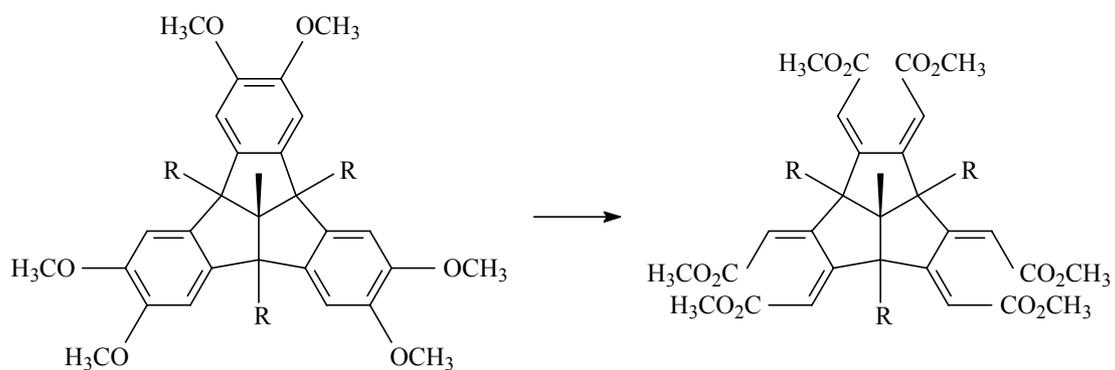


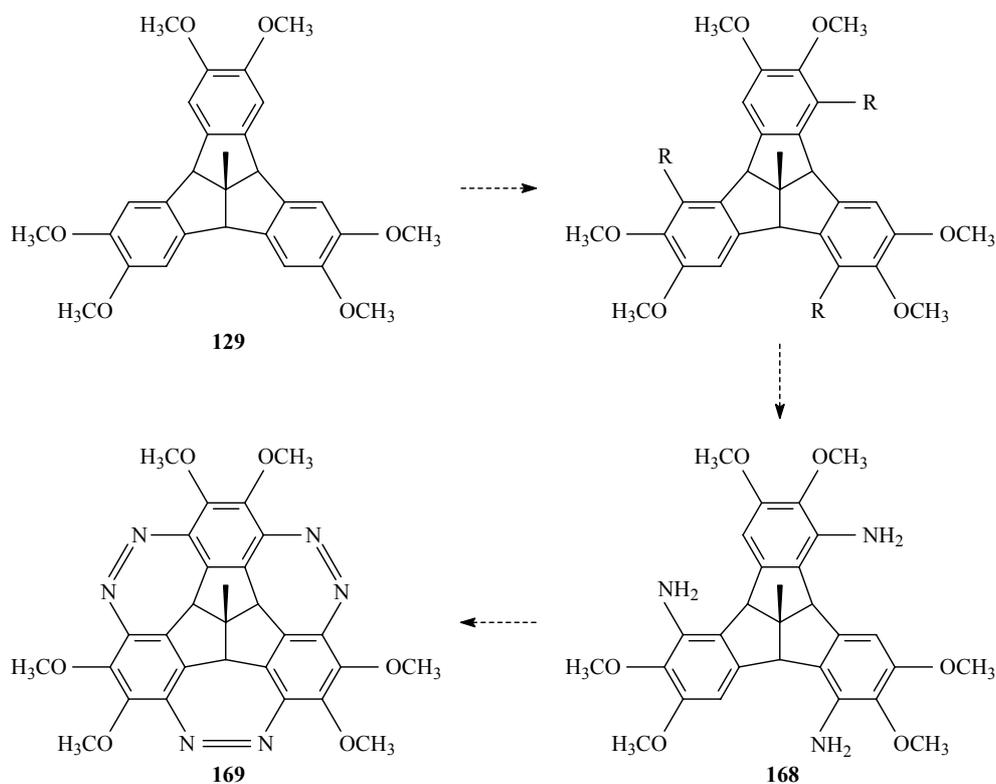
Abb. 41: Interessante phenolische Abkömmlinge des 2,3,6,7,10,11-Hexahydroxy-12d-methyltribenzotriquinacens 129.



Schema 48: Ozonolyse brückenkopfsubstituierter 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxy-12d-methyltribenzotriquinacene.

Vom Tribenzotriquinacen und seinem 12d-Methylderivat sind im Gegensatz zum Cyclotri-
veratrylen **91** eine Vielzahl brückenkopfsubstituierter Vertreter bekannt^{14c}. Daher erscheint es
möglich, auch beim Hexamethoxy-Analogon **129** zusätzlich zu den sechs bereits vorhandenen
funktionellen Gruppen Substituenten in die benzhydrylischen Positionen einzuführen. Der-
artig geschützte Derivate lassen bessere Ergebnisse bei den geplanten ozonolytischen Ring-
öffnungen erwarten (Schema 48). Zudem erlauben die entstehenden Produkte eine viel-
fältigere Folgechemie.

In jüngerer Zeit wurden bei peripheren Nitrierungen von Tribenzotriquinacenen wiederholt in
geringen Mengen *ortho*-substituierte Produkte gefunden¹⁶². Daraus entstand die Idee, gezielte
ortho-Funktionalisierungen durchzuführen. 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxy-12d-methyltribenzo-
triquinacen **129** erscheint uns trotz der ausgeprägten sterischen Hinderung der inneren
aromatischen Positionen als Modellverbindung geeignet. Die günstige elektronische Situation
sollte elektrophile aromatische Substitutionen ermöglichen. Die synthetische Herausforderung
wird darin bestehen, durch die Wahl der Reaktionsbedingungen konkurrierende *ipso*-
Substitutionen unter Ringöffnung zu unterdrücken.



Schema 49: Strategie zur Darstellung der Azoverbindung 169.

Das Einführen z.B. einer Stickstofffunktionalität in die *ortho*-Positionen wäre von großem synthetischen Nutzen. Eine auf diesem Weg möglicherweise zugängliche Zielstruktur ist die nicht nur ästhetisch reizvolle Azoverbindung **169** (Schema 49). Das Molekül läßt interessante physikalische Eigenschaften erwarten.

Über unsere Ansätze bei der Bearbeitung der drei vorgestellten Themenkomplexe wird im Folgenden berichtet.

3.2. Etherspaltungen

An 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxy-12d-methyltribenzotriquinacen **129** wurden Spaltungen der Etherfunktionen versucht, um zu Derivaten zu gelangen, die eine Anknüpfung an die recht umfangreiche Chemie des Cyclotrimeratrylens **91**⁹⁴ ermöglichen. Von besonderem Interesse sind dabei, wie bereits erwähnt, das 2-Hydroxy-3,6,7,10,11-pentamethoxy-12d-methyltribenzotriquinacen **164**, das 2,6,10-Trihydroxy-3,7,11-trimethoxy-12d-methyltribenzotriquinacen **166** und das 2,3,6,7,10,11-Hexahydroxy-12d-methyltribenzotriquinacen **167** (s. Abb. 41, S 118). Die Umsetzungen wurden in orientierenden Versuchen mit verschiedenen Reagenzien¹⁶⁹ durchgeführt, um zu prüfen, inwieweit derartige Reaktionen praktikabel und erfolgversprechend sind.

Etherspaltungen mit metallorganischen Reagenzien sind literaturbekannt¹⁶⁹. Sie treten zu meist als Nebenreaktionen auf und sind nur selten präparativ genutzt worden. So findet man auch im vorliegenden Fall keine verwendbare Reaktion: Die Umsetzung von Verbindung **129** mit Butyllithium in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur führt auch nach sieben Tagen nicht zu einer Lithiierung der benzhydrylischen oder aromatischen Positionen. Vielmehr geht aus dem ¹H-NMR-Spektrum des nach der Hydrolyse mit Methanol-d₄ erhaltenen Rohproduktes hervor, daß in geringem Umfang 2-Hydroxy-3,6,7,10,11-pentamethoxy-12d-methyltribenzotriquinacen **164** entsteht. Eine Optimierung der Reaktionsbedingungen blieb bislang erfolglos. Iodtrimethylsilan¹⁷⁰, das sich oft als sehr selektives Reagenz für die Etherspaltung erweist, läßt sich in Acetonitril aus Chlortrimethylsilan und Natriumiodid bequem in situ erzeugen¹⁷¹. Verbindung **129** wird durch eine dreitägige Reaktion bei Raumtemperatur mit diesem Reagenz in ein recht komplexes Produktgemisch überführt. Auf säulenchromatographischem Wege werden zwei Hauptfraktionen erhalten. Die NMR-spektroskopische Untersuchung dieser Fraktionen, die beide aus mehreren sehr ähnlichen Verbindungen bestehen, ist wenig aussagekräftig. Die EI-Massenspektrometrie erweist sich dagegen als sehr hilfreich. Die erste Fraktion besteht vorwiegend aus Dihydroxy-tetramethoxy-12d-methyltribenzotriquinacenen ($m/z = 446$). Daneben werden das 2-Hydroxy-3,6,7,10,11-pentamethoxy-12d-methyltribenzotriquinacen **164** ($m/z = 460$) und Trihydroxy-trimethoxy-12d-methyltribenzotriquinacene ($m/z = 432$) nachgewiesen. Die zweite Fraktion besteht zum größten Teil aus Trihydroxy-trimethoxy-12d-methyltribenzotriquinacenen ($m/z = 432$). Weitere Bestandteile sind Dihydroxy-tetramethoxy-12d-methyltribenzotriquinacene und Tetrahydroxy-dimethoxy-12d-methyl-

tribenzotriquinacene ($m/z = 418$). Es lassen sich demnach bevorzugt die gewünschten Trihydroxy-trimethoxy-12d-methyltribenzotriquinacene erhalten. Eine Isolierung einzelner Verbindung, die trotz der Isomerenproblematik unter geeigneten Bedingungen mittels HPLC möglich erscheint, wurde bislang nicht versucht. Zur Darstellung größerer Mengen des 2,6,10-Trihydroxy-3,7,11-trimethoxy-12d-methyltribenzotriquinacens **166** ist die Reaktion auch aufgrund der geringen Ausbeuten aber nicht geeignet. Allerdings könnte sich Iodtrimethylsilan, im entsprechenden stöchiometrischen Verhältnis eingesetzt, für die Darstellung des chiralen 2-Hydroxy-3,6,7,10,11-pentamethoxy-12d-methyltribenzotriquinacens **164** als nützlich erweisen.

Oki et al. berichten über die selektive Etherspaltung des 2,2',3,3'-Tetramethoxy-9,9'-bitriptycyls unter Bildung von 3,3'-Dihydroxy-2,2'-dimethoxy-9,9'-bitriptycyl mittels Natriumethylthiolat in Dimethylformamid¹⁷². Das Reagenz führt im Fall von Verbindung **129** zu einem vielversprechenden Ergebnis. Im Rohprodukt der Umsetzung werden massenspektrometrisch nur Dihydroxy-tetramethoxy-12d-methyltribenzotriquinacene ($m/z = 446$) und Trihydroxy-trimethoxy-12d-methyltribenzotriquinacene ($m/z = 432$) nachgewiesen. Bemerkenswert ist, daß keine Tetrahydroxy-dimethoxy-12d-methyltribenzotriquinacene entstehen. Dies nährt die Hoffnung, daß die Reaktion unter etwas energischeren Bedingungen ausschließlich das C_1 -symmetrische 2,6,11-Trihydroxy-3,7,10-trimethoxy-12d-methyltribenzotriquinacene **165** und das C_3 -symmetrische 2,6,10-Trihydroxy-3,7,11-trimethoxy-12d-methyltribenzotriquinacene **166** liefert. Weitere Untersuchungen stehen hier aber noch aus.

Die Synthese von 2,3,6,7,10,11-Hexahydroxy-12d-methyltribenzotriquinacene **167** wurde zunächst mit Bortribromid^{170a} versucht. Die Reaktionsbedingungen wurden in Anlehnung an die für das Cyclotrivenatrylen **91** von Poupko et al. beschriebene Umsetzung gewählt^{132c}. Das Rohprodukt wird direkt mittels Essigsäureanhydrid und einer Spur konzentrierter Schwefelsäure verestert. Erst das aus dieser Derivatisierung erhaltene Rohprodukt wird einer säulenchromatographischen Trennung unterworfen. Es ließen sich jedoch keine Reinsubstanzen isolieren. Der größte Teil des Rohproduktes scheint aus polaren bzw. polymeren Zersetzungsprodukten zu bestehen. Bortribromid hat als starke Lewis-Säure vermutlich das Molekülgerüst zerstört. Es sollte eine mildere Reaktionsführung gewählt werden¹⁷³, wobei allerdings zu beachten ist, eine unvollständige Umsetzung zu vermeiden.

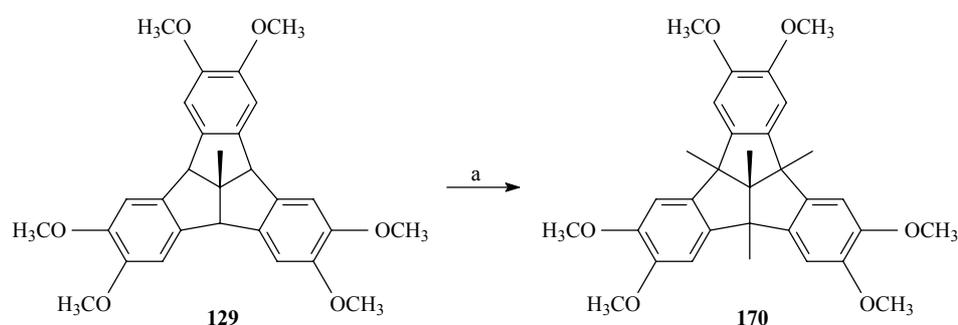
Die Etherspaltung mit Alkalihydroxiden ist kaum bekannt¹⁷⁴. Eine weitgehende Dealkylierung wird im vorliegenden Fall aber gerade mittels Kaliumhydroxid in Ethylenglykol unter

Rückfluß erreicht. Der Vorteil dieses Reagenzes ist, daß keine Reaktionen am Molekülgerüst befürchtet werden müssen. Aufgrund der Einfachheit des Systems werden kaum Nebenreaktionen beobachtet. Aus dem ^1H -NMR-Spektrum des Rohproduktes geht anhand von charakteristischen Methoxysignalen hervor, daß die Reaktion nach 2 h noch nicht vollständig ist. Durch eine Verlängerung der Reaktionszeit sollte sich aber das gewünschte Ergebnis verwirklichen lassen.

3.3. Brückenkopfsubstitution

Tribenzotriquinacene weisen eine umfangreiche Brückenkopfchemie auf^{14c}. Schlüsselverbindungen, von denen ausgehend die Großzahl der übrigen Derivate zugänglich ist, sind das 4b,8b,12b-Tribromtribenzotriquinacen und das 4b,8b,12b-Tribrom-12d-methyltribenzotriquinacen. Als Einstieg haben wir deshalb zunächst das 4b,8b,12b-Tribrom-2,3,6,7,10,11-hexamethoxy-12d-methyltribenzotriquinacen **171** dargestellt (Schema 51, S. 126). Dies gelingt nahezu quantitativ durch eine mit 2,2'-Azobisisobutyronitril und UV-Licht katalysierte Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid in Tetrachlorkohlenstoff. Verbindung **171** ist erwartungsgemäß wesentlich reaktiver als die nicht methoxysubstituierte Verbindung. So gelingt aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit weder mit „normaler“ DC-Folie noch mit „Reversed Phase“-DC-Folie die Erstellung eines Dünnschichtchromatogramms. Die Verbindung zersetzt sich am Startpunkt unter Bildung eines sehr intensiven „Startflecks“. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt jedoch, daß Verbindung **171** bereits im Rohprodukt in befriedigender Reinheit vorliegt. Eine Umkristallisation aus trockenen Lösungsmitteln wurde nicht versucht, da sich das Rohprodukt in den Folgereaktionen erfolgreich einsetzen läßt.

Das 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxy-4b,8b,12b,12d-tetramethyltribenzotriquinacen **170** ist aus zwei Gründen von Interesse. Zum einen werden die benzydrylischen Positionen durch die Methylsubstitution blockiert und sind so bei der anschließend untersuchten Ozonolyse (s.u.) nicht mehr zugänglich. Zum anderen wird mit Verbindung **170** die durch Tellenbröcker dargestellte Serie von in den peripheren aromatischen Positionen sechsfach substituierten 4b,8b,12b,12d-Tetramethyltribenzotriquinacenen vervollständigt.



a) 1. NBS, AIBN, Benzol, hv, Δ, 45 min; 2. AlMe₃, Benzol, 50 °C, 1 h, 48 %.

Schema 50: Darstellung von 4b,8b,12b,12d-Tetramethyltribenzotriquinacen 170.

Die Synthese von Verbindung **170** erfolgt analog zum Grundkörper durch Umsetzung des Tribrom-Derivates **171** mit Trimethylaluminium. Es ist allerdings notwendig, zuvor bei der Bromierung Benzol als Lösungsmittel zu verwenden, und vor der Zugabe von Trimethylaluminium sollte im Reaktionsgemisch vorhandenes überschüssiges Brom mit dem Lösungsmittel entfernt werden. Die weitere Aufarbeitung und Reinigung des Rohproduktes bereitet dann aber keine Schwierigkeiten. Verbindung **170** fällt in Form farbloser Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 231-232 °C an.

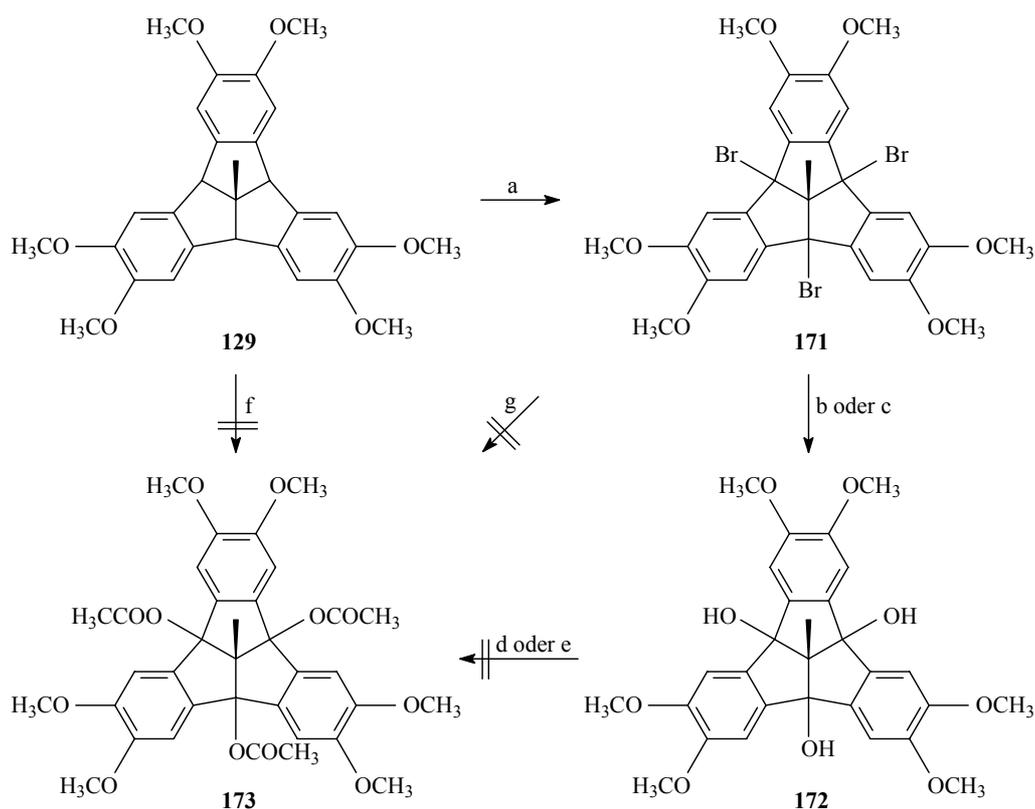
Die Einführung von drei weiteren Methylgruppen führt zu einer deutlichen Abschirmung der 12d-Methylgruppe. Deren Protonen ($\delta = 1.33$ ppm) werden im Vergleich zu Verbindung **129** um ca. 0.3 ppm, das Methyl-Kohlenstoffatom ($\delta = 16.3$ ppm) sogar um ca. 11 ppm zu hohem Feld verschoben. Das zentrale Kohlenstoffatom wird dagegen entschirmt ($\delta = 70.6$ ppm; $\Delta\delta \approx 7$ ppm). Der Effekt auf die aromatischen Ringe ist weniger stark ausgeprägt. Im EI-Massenspektrum wird der Verlust einer Methylgruppe aus dem Molekülion ($m/z = 516$) beobachtet ($m/z = 501$). Es finden sich auch die doppelt geladene Spezies dieses Fragmentions, nicht aber die des Molekülions.

Aus synthetischer Sicht ist es wünschenswert, die benzhydrylischen Positionen vor einem Ozonangriff nur zu schützen, nicht aber zu blockieren. Dies wäre beim 4b,8b,12b-Triacetoxy-2,3,6,7,10,11-hexamethoxy-12d-tetramethyltribenzotriquinacen **173** gewährleistet. Dazu wird zunächst durch Hydrolyse von Verbindung **171** mit Schwefelsäure (20 %) in Tetrahydrofuran das 4b,8b,12b-Trihydroxy-2,3,6,7,10,11-hexamethoxy-12d-methyltribenzotriquinacen **172** dargestellt. Bei der Hydrolyse unter Verwendung von Silbernitrat¹⁷⁵ wird ein stärker verunreinigtes Rohprodukt erhalten.

Verbindung **172** ist in Chloroform- d_1 schwerlöslich. Die NMR-Spektren werden deshalb in Methanol- d_4 oder besser Acetonitril- d_3 aufgenommen. In ihnen spiegelt sich die hohe Molekülsymmetrie wieder. Die Alkoholfunktionen sind anhand des breiten Signals bei $\delta = 3.64$ ppm und der Resonanz der quartären benzhydrylischen Kohlenstoffatome bei $\delta = 90.6$ ppm gut zu erkennen. Im EI-Massenspektrum dominieren einfach und zweifach geladene Spezies, die durch Abspaltung eines Methylradikals und von Wasser aus dem Molekülion ($m/z = 516$) entstehen.

Die Acetylierung von Verbindung **172** mit *N,N*-Dimethyl-4-aminopyridin und Essigsäureanhydrid¹⁷⁶ bei Raumtemperatur ist jedoch nicht erfolgreich. Mono- und triacetyliertes Produkt ($m/z = 564$ bzw. $m/z = 648$) können zumindest massenspektrometrisch nachgewiesen werden.

Eine Acetylierung nach der Methode von Karimi und Seradj¹⁷⁷, die für tertiäre Alkohole beschrieben ist, scheitert ebenfalls. Auch direktere Synthesen von Verbindung **173** ausgehend von Verbindung **129** und Verbindung **171** führen zu keinem Erfolg. Die Darstellung der entsprechenden Acetate des 12d-Methyltribenzotriquinacens und anderer Centropolyindane bereitet dagegen keine Schwierigkeiten¹⁷⁸.



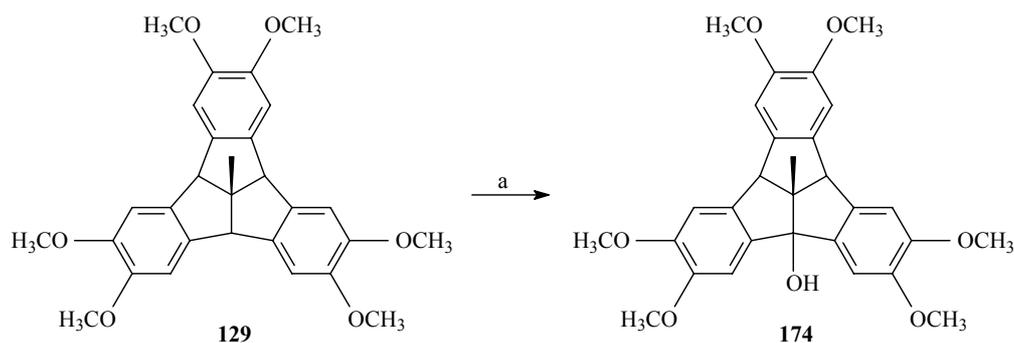
a) NBS, AIBN, CCl₄, hv, Δ, 45 min, nahezu quantitativ; b) AgNO₃, K₂CO₃, THF, H₂O, Δ, 1.5 h (s. Text); c) H₂SO₄ (20 %), THF, Δ, 3 h, 57 %; d) Ac₂O, DMAP, NEt₃, 20 °C, 24 h; e) Ac₂O, NBS, CH₂Cl₂, 20 °C, 24 h; f) Pb(OAc)₄ oder Mn(OAc)₃ oder Hg(OAc)₂, AcOH, 20 °C, 16 h; g) AgOAc, Acetonitril, Δ, 3 h.

Schema 51: Versuche zur Darstellung von 4b,8b,12b-Triacetoxy-2,3,6,7,10,11-hexamethoxy-12d-tetramethyltribenzotriquinacen **173.**

Das Problem scheint, wie sich mittlerweile herausstellte, nicht die Bildung von Verbindung **173** sondern vielmehr ihre Isolierung zu sein. Da eine Umkristallisation nicht gelang, wurde eine säulenchromatographische Reinigung durchgeführt. Aus den aufgefangenen Fraktionen

wurde lediglich das Edukt der Veresterung, Verbindung **172**, isoliert. Ein Dünnschichtchromatogramm hatte dagegen vorher eine vollständige Umsetzung von Verbindung **172** angezeigt. Verbindung **173** wird bei der säulenchromatographischen Reinigung vermutlich durch das schwach saure Kieselgel sehr leicht hydrolysiert.

Gestützt wird die Vermutung durch ein unabhängiges Experiment. Benzylische Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen lassen sich mit Hilfe von einigen Metallacetaten zu des entsprechenden Essigsäureestern oxidieren¹⁷⁹. 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxy-12d-methyltribenzotriquinacen **129** reagiert mit einem Moläquivalent Blei(IV)-acetat in Eisessig unter Bildung einer neuen Verbindung, die sich säulenchromatographisch isolieren läßt. Dabei handelt es sich um 4b-Hydroxy-2,3,6,7,10,11-hexamethoxy-12d-methyltribenzotriquinacen **174**. Unter den Reaktionsbedingungen kann aber eigentlich nur das entsprechende Acetat entstanden sein.



a) $\text{Pb}(\text{OAc})_4$, AcOH, 20 °C, 16 h, 29 %.

Schema 52: Darstellung von 4b-Hydroxy-2,3,6,7,10,11-hexamethoxy-12d-methyltribenzotriquinacen 174.

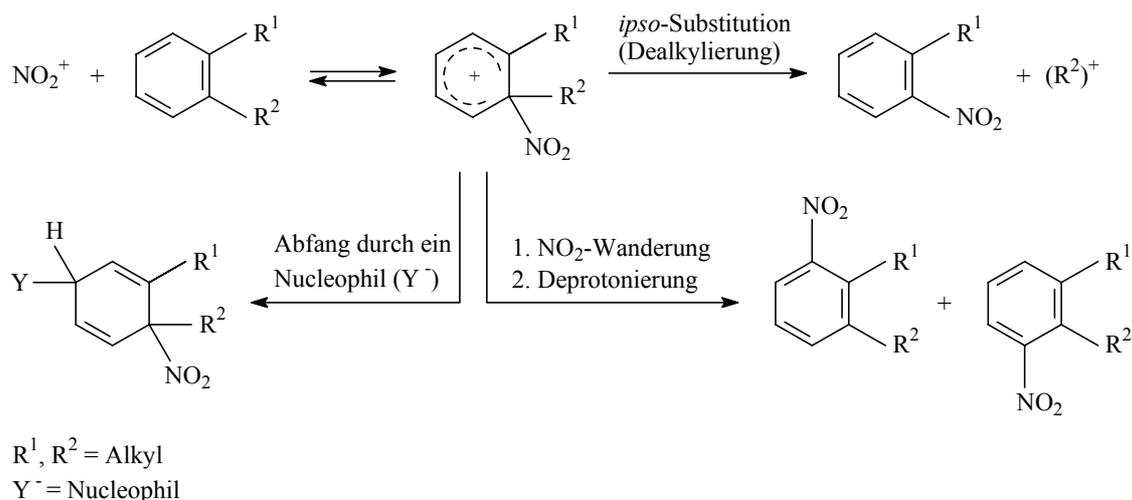
In den NMR-Spektren von Verbindung **174** findet sich die für die C_s -Symmetrie des Moleküls erwartete Anzahl von Signalen. Die Alkoholfunktion wird anhand eines breiten Signals bei $\delta = 2.06$ ppm und der Resonanz eines quartären Kohlenstoffatoms bei $\delta = 93.4$ ppm identifiziert. Verbindung **174** bildet ein unter EI-Bedingungen recht stabiles Molekülion ($m/z = 490$ (100)).

Wenn Acetate von Verbindung **129** tatsächlich derartig hydrolyseempfindlich sind - und einiges spricht dafür - , dann ist die Verwendung von Acetoxy-Schutzgruppen im vorliegenden Fall nicht zweckmäßig.

3.4. Funktionalisierung der inneren aromatischen Positionen

3.4.1. Nitrierung

Die *ipso*-Substitution ist ein oft unerwarteter Reaktionsverlauf bei der elektrophilen aromatischen Substitution. Vor allem für die Nitrodealkylierung ist dieser Reaktionstyp gut beschrieben, wengleich in der Literatur viele Beispiele mit anderen funktionellen Gruppen existieren¹⁸⁰. Das aus einem *ipso*-Angriff resultierende Nitroareniumion hat neben der Rückreaktion die Möglichkeit zur Dealkylierung, zur Nitrogruppenwanderung gefolgt von einer Deprotonierung oder zum Abfang durch ein Nucleophil, worauf die Eliminierung von salpetriger Säure folgen kann (Schema 53)¹⁸¹.



Schema 53: Reaktionspfade eines aus einem *ipso*-Angriff resultierenden Nitroareniumions¹⁸¹.

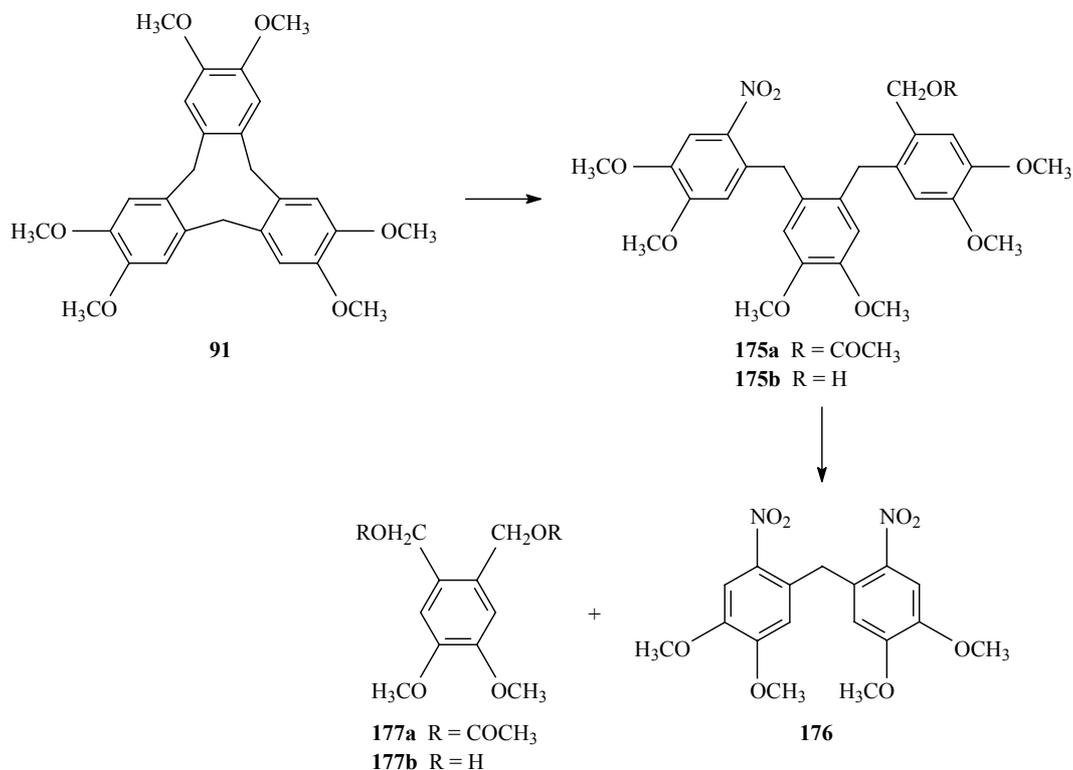
Die Nitrierung benzoannelierter Bicyclen zeigt, daß sterische Faktoren großen Einfluß auf den *ipso*-Angriff haben („fused *ortho* effect“). Die Nitrodealkylierung sekundärer Alkylgruppen erfolgt im allgemeinen leicht, während sie bei tertiären Alkylgruppen bereits deutlich erschwert ist¹⁸¹. Dies zeigt sich auch eindrucksvoll bei der Nitrierung von Tribenzotriquinacen, 12d-Methyltribenzotriquinacen und 4b,8b,12b,12d-Tetramethyltribenzotriquinacen¹⁶². Beim Tribenzotriquinacen ist der Anteil an aus einem *ipso*-Angriff resultierendem Produkt in dieser Reihe am größten. Eine zentrale 12d-Methylgruppe behindert den *ipso*-Angriff bereits

deutlich. Beim 4b,8b,12b,12d-Tetramethyltribenzotriquinacen schließlich werden keine Produkte eines *ipso*-Angriffs mehr beobachtet.

Für die Nitrierung von Indan ist die Beteiligung eines *ipso*-Angriffs experimentell bewiesen. Bei der Reaktion von Indan mit Salpetersäure und Essigsäureanhydrid erhielten Galley und Hahn neben 4- und 5-Nitroindan (21 % bzw. 54 %) auch 5-Acetoxyindan (25 %) ¹⁸¹. Die Bildung von 5-Acetoxyindan ist ein deutlicher Hinweis auf einen *ipso*-Angriff des Elektrophils. A. Fischer et al. konnten bei –20 °C die beiden diastereomeren Diene *cis*- und *trans*-5-Acetoxy-7a-nitro-5,7a-dihydroindan im Verhältnis 4:1 isolieren und charakterisieren. Sie sind die Vorläuferverbindungen für das 5-Acetoxyindan, das bei höherer Temperatur aus ihnen gebildet wird ¹⁸². Die Nitrierung von Indan mit Nitriersäure in Nitromethan bei 0 °C liefert 4- und 5-Nitroindan im Verhältnis 1:1. Die gleichbleibende Menge an 5-Nitroindan unabhängig vom Nitrierungsmedium spricht für einen nahezu gleichbleibenden Anteil an *ipso*-Angriff. Die Umlagerung des *ipso*-Nitroareniumions scheint in Abwesenheit eines Nucleophils quantitativ zu sein. Die Unterdrückung der Nitrodealkylierung wird auf die ungünstige Orientierung der Orbitale am Indangerüst zurückgeführt ¹⁸¹.

Da *ipso*-Substitution besonders bei elektronenreichen Aromaten auftritt, verwundert es nicht, daß sie beim Cyclotrivyatriylen **91** der vorherrschende Reaktionspfad ist, zumal die peripheren Positionen durch Methoxyfunktionen blockiert sind. Es ist unseres Wissens praktisch keine nachträgliche Funktionalisierung der freien aromatischen Positionen bekannt. Eine Ausnahme bildet die Claisen-Umlagerung des 10,15-Dihydro-2,7,12-triallyloxy-3,8,13-trimethoxy-5*H*-tribenzo[*a,d,g*]cyclononens ¹⁸³.

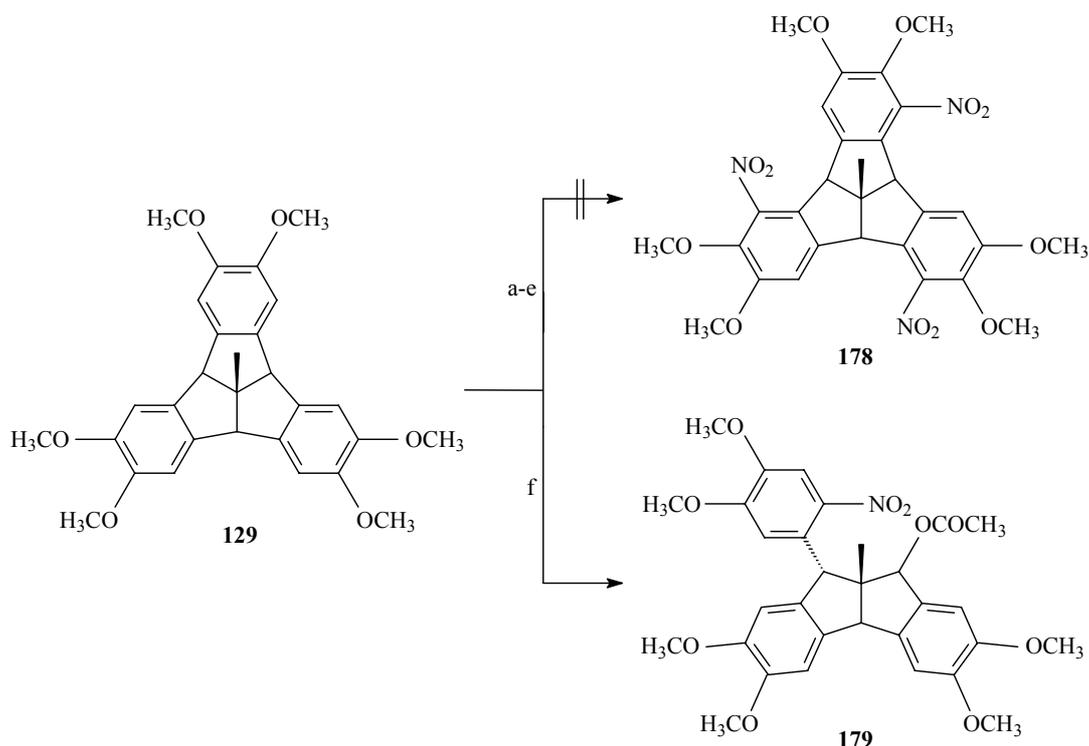
Sato et al. führten die Nitrierung des Cyclotrivyatriylens **91** mit Acetylnitrat unter verschiedenen Bedingungen durch ¹⁸⁴. Als aktive Spezies unter diesen Reaktionsbedingungen werden Acetylnitrat und Distickstoffpentoxid vermutet. Eine einfache Methode zur Erzeugung von Acetylnitrat in situ ist die Reaktion von Kupfernitrat mit Essigsäureanhydrid. Mit einem Überschuß an Reagenz führt die Reaktion bis zum 4,4',5,5'-Tetramethoxy-2,2'-dinitrodiphenylmethan **176** und 4,5-Bishydroxymethyl-4,5-dimethoxybenzol **177b** bzw. zunächst dessen Diacetat **177a**. Ein Moläquivalent an Kupfernitrat führt dagegen unter Spaltung nur einer Bindung zu Verbindung **175**. Die zunächst gebildeten Acetate zersetzen sich während der säulenchromatographischen Reinigung an neutralem Aluminiumoxid unter Bildung der Alkohole. Die Nitrierungen mit Salpetersäure in Essigsäureanhydrid und mit Salpetersäure liefert ebenfalls 4,4',5,5'-Tetramethoxy-2,2'-dinitrodiphenylmethan **176**.



Schema 54: Nitrierung von Cyclotrivenatrylen 91 mit Kupfernitrat in Essigsäureanhydrid¹⁸⁴.

Cyclotrivenatrylen **91** zeichnet sich durch eine hohe Elektronendichte in den *para*-Positionen zu den Methoxygruppen aus, die die Bildung einer guten Abgangsgruppe, eines 3,4-Dimethoxybenzyl-Kations, begünstigt. Für eine effektive Debenzylierung scheint die Veratrylgruppierung notwendig zu sein. Der Grundkörper, das 10,15-Dihydro-5*H*-tribenzo[*a,d,g*]cyclononen, läßt sich entsprechend ohne Ringöffnung mononitrieren^{184b}.

Die Nitrierung von 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxy-12*d*-methyltribenzotriquinacen **129** mit einem Moläquivalent Kupfernitrat Trihydrat in Essigsäureanhydrid führt zu einem definierten Produkt, während mit einem Überschuß oder mit anderen Reagenzien unübersichtliche Produktgemische entstehen. Verbindung **179** ist das Produkt einer *ipso*-Substitution. Die Abgangsgruppe, ein substituiertes 3,4-Dimethoxybenzyl-Kation, wird durch Essigsäureanhydrid unter Bildung eines Acetates abgefangen. Aufgrund dieses Reaktionsverlaufs entsteht vermutlich das 9 α -Acetoxy-Isomer. Der Nitroveratryl-Rest sollte bedingt durch die Struktur des Edukts **129** β -ständig sein. Das Produkt ist jedenfalls einheitlich.



a) CH_3COCl , AgNO_3 , CCl_4 , $20\text{ }^\circ\text{C}$, 1 h; b) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$, $20\text{ }^\circ\text{C}$, 30 min; c) HNO_3 (6.5 %), $2N\text{ H}_2\text{SO}_4$, AcOH , $20\text{ }^\circ\text{C}$, 30 min; d) NaNO_2 , CF_3COOH , $20\text{ }^\circ\text{C}$, 30 min; e) NaNO_3 , CF_3COOH , $20\text{ }^\circ\text{C}$, 16 h; f) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Ac_2O , $20\text{ }^\circ\text{C}$, 40 min, 82 %.

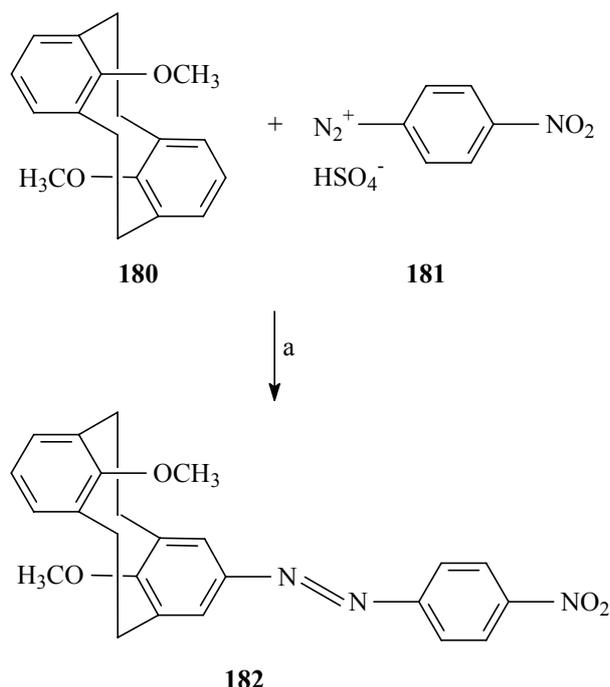
Schema 55: Nitrierung von 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxy-12d-methyltribenzotriquinacen 129.

Das Vorhandensein von sechs Singulettis aromatischer Protonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **179** belegt, daß bei der Nitrierung keine der inneren aromatischen Positionen angegriffen wird. Es fällt die sehr starke Hochfeldverschiebung eines Aromaten-Protons auf ($\delta = 5.54\text{ ppm}$). Weiterhin sind im Molekül drei tertiäre benzyliche Protonen vorhanden. Bemerkenswert ist auch die extreme Abschirmung einer der sechs Methoxygruppen ($\delta = 2.96\text{ ppm}$). Die Methylgruppe des Acetat-Restes resoniert bei $\delta = 1.99\text{ ppm}$, während die verbleibende Methylgruppe bei $\delta = 1.57\text{ ppm}$ erscheint. Die Esterfunktion wird auch durch das Signals bei $\delta = 170.6\text{ ppm}$ im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum nachgewiesen. Zudem werden auch dort zwei Methylgruppen beobachtet, die nicht Methoxyfunktionen zuzuordnen sind ($\delta = 21.9\text{ ppm}$ und $\delta = 21.1\text{ ppm}$). Das Fragmentierungsverhalten des Molekülions ($m/z = 579$) unter EI-Bedingungen ist sehr unübersichtlich.

3.4.2. Azokupplung

Bei der Azokupplung weisen Phenoether eine deutlich geringere Reaktivität als die entsprechenden Phenole auf. Es werden stark elektrophile Diazoniumsalze, z.B. das 4-Nitrobenzoldiazoniumtetrafluorborat, benötigt, um eine Reaktion zu erzwingen. Zusätzliche Methyl- oder Alkoxysubstituenten in geeigneten Positionen erleichtern die Reaktion¹⁸⁵.

1,3,5-Trimethoxybenzol reagiert bereits mit den mäßig elektrophilen Benzoldiazoniumsalzen. 1,3-Dimethoxybenzol geht eine Azokupplung dagegen erst mit 4-Nitrobenzoldiazoniumverbindungen ein, während für Anisol das hochreaktive 2,4-Dinitrobenzoldiazoniumion erforderlich ist¹⁸⁶. In der Literatur existieren vergleichsweise wenige Beispiele für Azokupplungen, an denen komplexere Phenoether beteiligt sind. Tsuge et al. berichten über Azokupplungen von [2.2]-Metacyclophanen, darunter auch das 8,16-Dimethoxy-[2.2]-Metacyclophan **180** (Schema 56)¹⁸⁷.

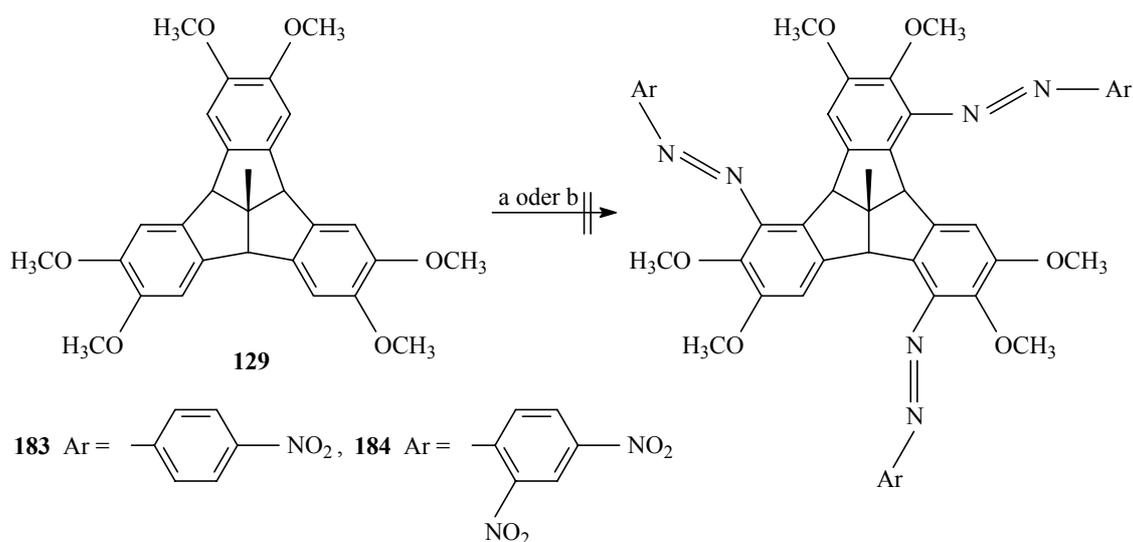


a) AcOH, 20 °C, 2 h, 95 %.

Schema 56: Azokupplung bei [2.2]Metacyclophanen¹⁸⁷.

Die direkte Einführung einer Diazoniumgruppierung in Alkylether wird von Tedder beschrieben, jedoch sind die Ausbeuten bereits mit einfachen Vertretern gering¹⁸⁸.

Selbst mit sehr elektrophilen Diazoniumverbindungen geht 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxy-12d-methyltribenzotriquinacen **129** keine Reaktion ein. Bei der Umsetzung mit in situ erzeugten 2,4-Dinitrobenzoldiazonium-Ionen wird nach 4 h dünn-schichtchromatographisch lediglich Edukt nachgewiesen. Eine Azokupplung unterbleibt ebenfalls bei der Reaktion mit 4-Nitrobenzoldiazoniumtetrafluorborat nach der Methode von Mayr et al.¹⁸⁶.



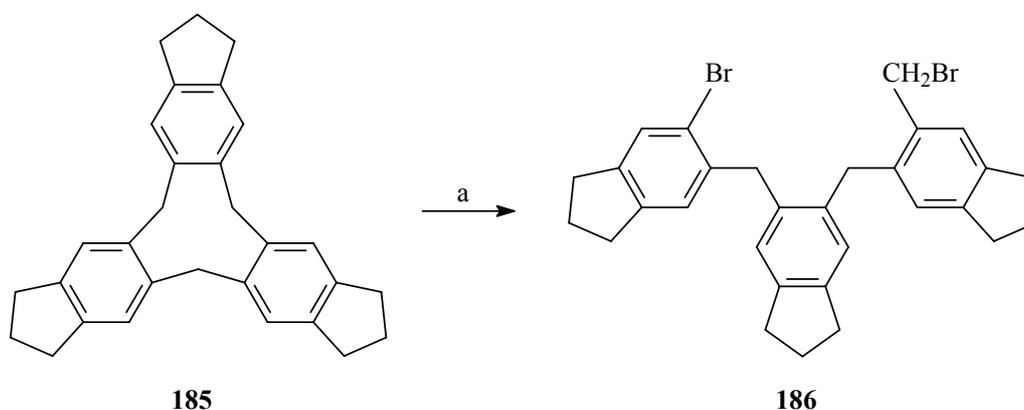
a) 2,4-Dinitroanilin, NaNO₂, halbkonz. H₂SO₄, 0 °C → 20 °C, 4 h; b) 4-Nitrobenzoldiazonium-tetrafluorborat, Acetonitril, 20 °C, 16 h.

Schema 57: Versuch der Azokupplung beim 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxy-12d-methyltribenzotriquinacen **129.**

Die Gründe für das Scheitern der Azokupplungen dürften nicht elektronischer Natur sein, da die verwendeten Diazoniumionen bereits mit weniger stark aktivierten Substraten reagieren. Die inneren aromatischen Positionen scheinen vielmehr für diese Elektrophile sterisch zu stark abgeschirmt zu sein. Es ist deshalb auch zweifelhaft, ob eine weitere Variation der Reaktionsbedingungen, z.B. der Einsatz von Phasentransfer-Katalysatoren¹⁸⁹, zum Erfolg führt.

3.4.3. Bromierung

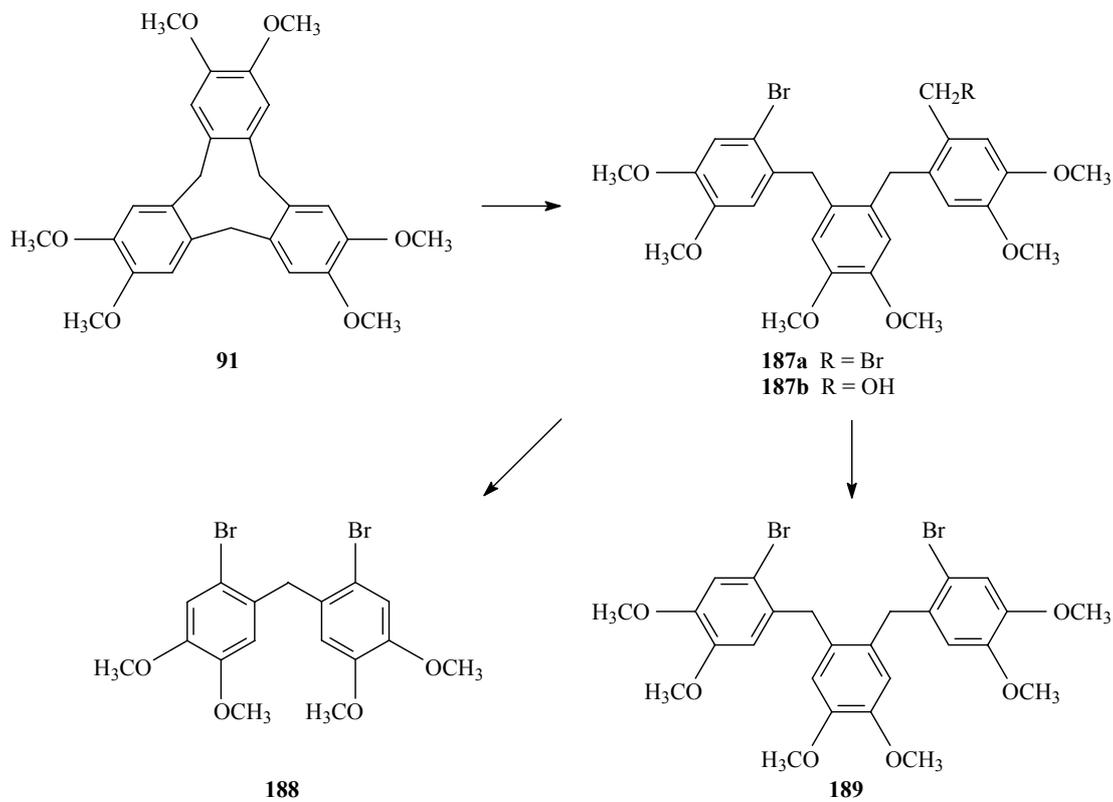
Die Halodealkylierung ist vor allem für *tert*-butylsubstituierte Aromaten bekannt, obwohl der *ipso*-Angriff bei diesen Verbindungen sterisch gehindert ist. Der Stabilität der Abgangsgruppe scheint im Vergleich zur Nitrierung größere Bedeutung zuzukommen^{180c}. In der Literatur finden sich gleich zwei Beispiele für eine Ringöffnung durch Brom am Cyclotribenzylensystem. Magnus et al. berichten, daß durch Reaktion von Verbindung **185** mit Brom Verbindung **186** als Hauptprodukt entsteht¹⁹⁰.



a) Br₂, Fe, CHCl₃.

Schema 58: Ringöffnung von Verbindung **185** durch Brom¹⁹⁰.

Die beim Cyclotrimeratrylen **91** schwierig zu kontrollierende Bromierung zeigt ein etwas anderes Spaltungsmuster als es für die Nitrierung gefunden wird. Sato et al. gelang es, unter Verwendung von Bromdämpfen in Chloroform Verbindung **187b** in 66 % zu erhalten. Das primäre Spaltungsprodukt ist das Dibromid **187a**, aus dem der Benzylalkohol **187b** während der säulenchromatographischen Reinigung durch Hydrolyse hervorgeht. Daneben entstehen die Dibromide **188** und **189**. Als weiteres Produkt konnte 4,5-Dibromveratrol gaschromatographisch nachgewiesen werden^{184b}. Die Ergebnisse decken sich weitgehend mit Untersuchungen von Umezawa et al.. Da diese die Bromierung in Essigsäure durchführten, erhielten sie je nach Reaktions- und Aufarbeitungsbedingungen zudem die entsprechenden Acetate¹⁹¹. Die Chlorierung von Cyclotrimeratrylen **91** liefert den zur Verbindung **187b** analogen Alkohol^{184b}.



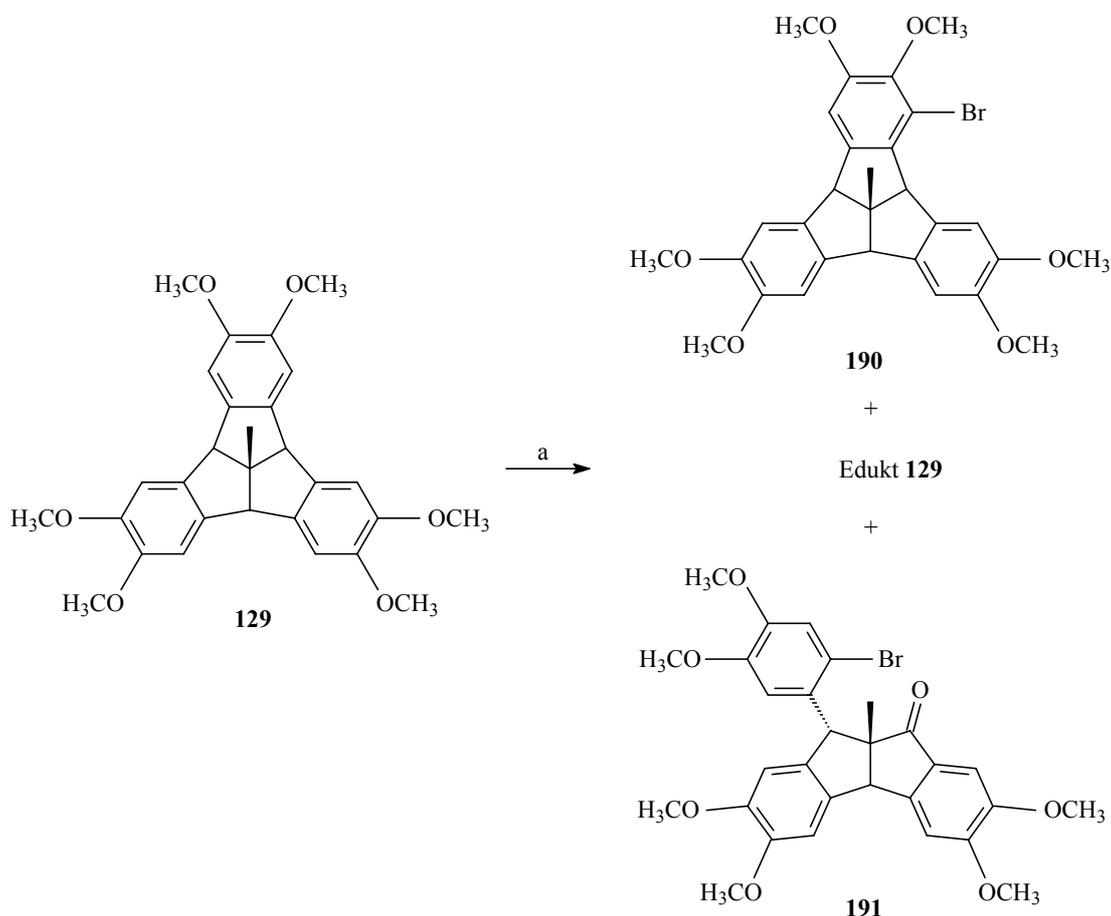
Schema 59: Bromierung von Cyclotrivenatrylen 91 ^{184b}.

Das 1,6,11-Tribrom-2,3,7,8,12,13-hexamethoxy-10,15-dihydro-5*H*-tribenzo[*a,d,g*]cyclononen kann jedoch aus 5-Bromveratrylalkohol unter Einwirkung von Trifluoressigsäure dargestellt werden. Interessanterweise läßt sich die Verbindung auch aus der Rotalge *Halopytis pinastroides* isolieren. Dabei ist allerdings unklar, ob sie nicht erst im Zuge der Isolierung entsteht ¹⁹².

Die Bromierung von 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxy-12*d*-methyltribenzotriquinacen **129** mit Brom in Eisessig führt zu einem komplexen Produktgemisch, das nicht weiter untersucht wurde. Eine Standardmethode zur Bromierung von Phenolderivaten aus der Calixarenchemie ist die Umsetzung mit *N*-Bromsuccinimid in 2-Butanon ¹⁹³. In einem Testansatz werden mit *N*-Bromsuccinimid in 2-Butanon unter Argon bei Ausschluß von Licht nach 24 h bei 20 °C neben dem Edukt zwei neue Verbindungen gefunden. Nach der säulenchromatographischen Trennung mit Hexan/Essigsäureethylester 1:1 als Eluent werden 1-Brom-2,3,6,7,10,11-hexamethoxy-12*d*-methyl-tribenzotriquinacen **190** in einer Ausbeute von 7 % und die *seco*-Verbindung **191** in einer Ausbeute von 9 % isoliert. Die beiden Produkte konnten aufgrund

der geringen Substanzmenge nicht vollständig charakterisiert werden. Die vorhandenen spektroskopischen Daten belegen aber ihre Identität. Zu bemerken ist, daß die Orientierung des Bromveratryl-Restes an C-10 von Verbindung **191** lediglich eine Annahme ist. Es gibt unserer Meinung nach allerdings keine chemischen Gründe, warum an diesem Zentrum eine Inversion erfolgen sollte.

Das Versuchsergebnis läßt sich bei Verwendung von getrocknetem 2-Butanon nicht reproduzieren. Der Wassergehalt des Lösungsmittels hat somit entscheidenden Einfluß auf den Reaktionsverlauf. Der genaue Mechanismus, insbesondere die Rolle des 2-Butanons, ist jedoch bislang nicht aufgeklärt.



a) NBS, 2-Butanon, 0 °C → 20 °C, Lichtausschluß, 16 h, 7 % (**190**), 28 % (**129**), 9 % (**191**).

Schema 60: Bromierung von 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxy-12d-methyltribenzo-triquinacen 129.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 1-Brom-2,3,6,7,10,11-hexamethoxy-12d-methyl-tribenzotriquinacen **190** fallen die Singulets bei $\delta = 4.54$ ppm und $\delta = 7.78$ ppm auf. Sie sind gegenüber den übrigen benzhydrylischen bzw. aromatischen Protonen deutlich zu tiefem Feld verschoben. Das Bromatom in 1-Position übt einen entschirmenden Effekt auf diese beiden Protonen aus. Ihnen können so die Positionen an C-12b und C-12 zugeordnet werden. Das EI-Massenspektrum weist zwei Moleküllen-Peaks in einem Verhältnis von näherungsweise 1:1 auf, wobei der Peak bei $m/z = 554$ zugleich der Basispeak ist. Die besondere Stabilität der Moleküllen äußert sich zudem im Auftreten von doppelt geladenen Spezies ($m/z = 277$ und $m/z = 276$). Als Fragmentierungsreaktionen werden der Verlust eines Methyl- und eines Methoxyradikals gefunden. Eine Fragmentierung unter Verlust des Bromatoms findet kaum statt.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des *seco*-Produktes **191** steht im Einklang mit der postulierten Struktur. Unklar ist lediglich die Zuordnung der Signale der benzhydrylischen Protonen. Statt der erwarteten zwei Singulets werden drei gefunden. Eines dieser Signale ist wahrscheinlich auf eine Verunreinigung zurückzuführen. Das Vorliegen einer Carbonylverbindung wird durch Banden bei $\tilde{\nu} = 1771\text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 1693\text{ cm}^{-1}$ im IR-Spektrum bestätigt. Die Moleküllen mit $m/z = 570$ und $m/z = 568$ im EI-Massenspektrum stimmen mit der Summenformel $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{BrO}_7$ überein. Der Basispeak ($m/z = 489$) entsteht durch Verlust eines Bromradikals aus den Moleküllen. Weiterhin wird die Abspaltung einer Methylgruppe ($m/z = 474$) beobachtet. Es finden sich auch die Peaks von doppelt geladenen Spezies ($m/z = 245$ und $m/z = 237$). Im Massenspektrum sind weiterhin mit geringer Intensität die Molekülpeaks ($m/z = 650$, $m/z = 648$ und $m/z = 646$) eines zweifach bromierten Ketons zu erkennen.

Das ringgeöffnete Produkt **191** weist gegenüber den beim Cyclotrimeratrylen **91** gefundenen Spaltungsprodukten eine höhere Oxidationsstufe auf (s.o.). Dies spricht für einen anderen Mechanismus. Wir vermuten, daß zunächst eine Bromierung in der Brückenkopfposition stattfindet. Da das 2-Butanon nicht getrocknet wurde, könnte dann eine Hydrolyse unter Bildung des Alkohols erfolgen. Arnett und Klingensmith beobachteten, daß elektronenreiche Benzhydrole durch Brom in das jeweilige Brombenzol und eine Carbonylverbindung gespalten werden. Als Mechanismus postulieren sie den *ipso*-Angriff eines Bromkations gefolgt von dem Zerfall des σ -Komplexes in die Produkte, wobei außerdem Bromwasserstoff entsteht¹⁹⁴. Im vorliegenden Fall würde dies die Bildung von Verbindung **191** erklären. Es sind aber auch andere Mechanismen denkbar.

3.4.4. Lithiierung

Ortho-Lithiierungen von Aromaten mit heteroatomhaltigen Substituenten sind lange bekannt und besonders bei Phenylalkylethern gut untersucht¹⁹⁵. Aufgrund ihrer präparativen Nützlichkeit ist das genaue Verständnis ihrer Mechanismen von grundlegender Bedeutung und immer noch Gegenstand aktueller Forschung. Collum et al. veröffentlichten beispielsweise kürzlich mechanistische Untersuchungen über die Lithiierung von alkoxy-substituierten Aromaten mit *n*-Butyllithium/TMEDA¹⁹⁶.

Die *ortho*-Lithiierung von Veratrol **41** wurde erstmals 1940 von Wittig et al. sowie Gilman et al. beschrieben¹⁹⁷. Die Autoren erhalten 3-Lithioveratrol durch Umsetzung von Veratrol **41** mit Phenyllithium bzw. Butyllithium in Diethylether. Locksley et al. untersuchten die Reaktion 1980 erneut. Ihren Ergebnissen zufolge ist eine äquimolare Menge Butyllithium in Diethylether für eine vollständige Lithiierung ausreichend. Sie setzten das gebildete Lithioveratrol mit Dimethylsulfat um und erhielten das 2,3-Dimethoxytoluol in einer Ausbeute von 80 %¹⁹⁸. In der Literatur existieren daneben weitere Vorschriften zur Darstellung von 3-Lithioveratrol, z.B. von Diederich et al. sowie von Albrecht¹⁹⁹.

Schlosser et al. fanden bei ihren Arbeiten über die *ortho*-Lithiierung einfacher Phenylmethylether für Veratrol **41**, daß die unmittelbare Nachbarschaft zweier Methoxygruppen ungünstig für die Metallierungsreaktion ist. Aus sterischen Gründen orientieren sich die beiden Methoxygruppen derart, daß die freien Elektronenpaare aufeinander zuweisen und so für eine Koordination schlechter zugänglich sind. Die Methylgruppen schirmen die *ortho*-Positionen zusätzlich ab. Das System ist allerdings flexibel genug, um die Reaktion, wenn auch nur halb so schnell wie beim Anisol, einzugehen²⁰⁰.

Bei der Lithiierung von 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxy-12d-methyltribenzotriquinacen **129** ist eine Konkurrenz zwischen Kern- und Brückenkopf-Metallierung zu erwarten. Die Metallierung von *p*-Kresylmethylether mit Lochmann-Schlosser-Base, einem Gemisch aus Butyllithium und Kalium-*tert*-amylat, führt beispielsweise nach der Umsetzung mit Kohlendioxid zu einem Gemisch aus 2-Methoxy-5-methylbenzoesäure (59 %) und 4-Methoxyphenyl-essigsäure (10 %)²⁰¹. Mit diesem Reagenz lassen sich am Tribenzotriquinacen-System die benzhydrylischen Positionen deprotonieren^{96a}. Zudem wird mit der Lochmann-Schlosser-Base, sofern sie im Überschuß eingesetzt wird, eine Eliminierung von Alkylgruppen aus der 12d-Position beobachtet. Die Mono- und das Dianionen von Tribenzotriquinacenen können

gezielt erzeugt und abgefangen werden, wogegen die Trianionen die ungewöhnliche Eliminierungsreaktion eingehen^{96a,202}.

Für die nachfolgende Aminierung stehen mehrere Literaturverfahren zur Verfügung. Bunce und Stephenson beobachteten bei der Reaktion von Aryllithium-Verbindungen mit Distickstofftetroxid und Nitroniumtetrafluorborat Elektronentransfer unter Bildung der entsprechenden Biphenyle²⁰³. 3-Nitroveratrol wird aber durch *ortho*-Lithiierung von Veratrol **41** erhalten, wenn die anschließende Umsetzung mit Distickstofftetroxid bei ca. $-115\text{ }^{\circ}\text{C}$ erfolgt. Die Reaktion findet an der Phasengrenze zwischen Distickstofftetroxid und der gefrorenen Tetrahydrofuranlösung statt²⁰⁴.

Die Umsetzung von Lithiumaryl-Verbindungen mit *p*-Toluolsulfonylazid führt nach der „in situ-Reduktion“ der zunächst gebildeten Lithium-*p*-toluolsulfonyltriazoline mit Natriumborhydrid in guten Ausbeuten zu den entsprechenden Anilinderivaten²⁰⁵. Diese vielseitige Methode zur Einführung einer Stickstofffunktionalität testeten Bunce und Stephenson am Beispiel der Synthese von 3-Nitroveratrol. 3-Lithiumveratrol wird mit *p*-Toluolsulfonylazid umgesetzt und in situ mit Natriumborhydrid zum 2,3-Dimethoxyanilin reduziert. Letzteres läßt sich schrittweise über die Nitrosoverbindung zum 3-Nitroveratrol oxidieren²⁰³.

Eine alternative Aminierungssequenz von Shioiri et al. stellt die Umsetzung metallorganischer Reagenzien mit Diphenylphosphorazidat (DPPA) gefolgt von der Reduktion des gebildeten Phosphoryltriazens mit Natrium-bis-(2-methoxyethoxy)aluminiumhydrid dar²⁰⁶. 3-Lithioveratrol läßt sich mittels Trimethylsilylmethylazid sogar direkt in 2,3-Dimethoxyanilin überführen²⁰⁷.

Bei der Umsetzung von 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxy-12d-tribenzotriquinacen **129** mit Butyllithium und *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin in Tetrahydrofuran bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird keine Lithiierung beobachtet. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des nach der Zugabe von Methanol- d_4 aufgearbeiteten Reaktionsansatzes läßt keinen Einbau von Deuterium erkennen. Auch nach Variation der Reaktionsbedingungen (a: 2 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$; b: 2 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und dann 16 h bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$) wird keine Umsetzung beobachtet. Die einstündige Einwirkung von *tert*-Butyllithium bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Tetrahydrofuran bleibt ebenfalls erfolglos.

Die Verwendung eines Überschusses von Phenyllithium und *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin in Benzol bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ dagegen führt nach 24 h zu einer mehrfachen Lithiierung des 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxy-12d-methyltribenzotriquinacens **129**. Aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des nach der Zugabe von Methanol- d_4 erhaltenen Rohproduktes wird anhand der

Integralverhältnisse deutlich, daß bevorzugt die aromatischen Positionen lithiiert werden (Abb. 42). Die Lithiierung der Brückenkopfpositionen findet nur in geringem Umfang statt. Die übrigen Signale im Aromatenbereich sind im wesentlichen auf Biphenyl zurückzuführen.

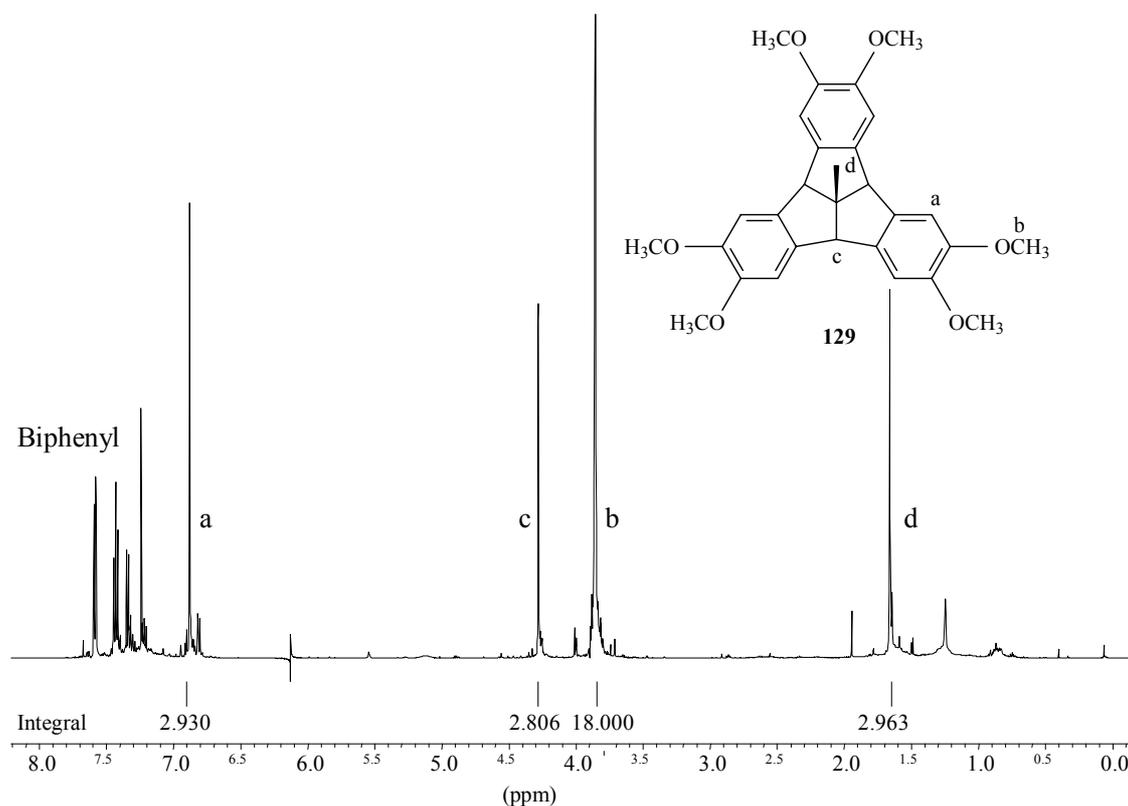
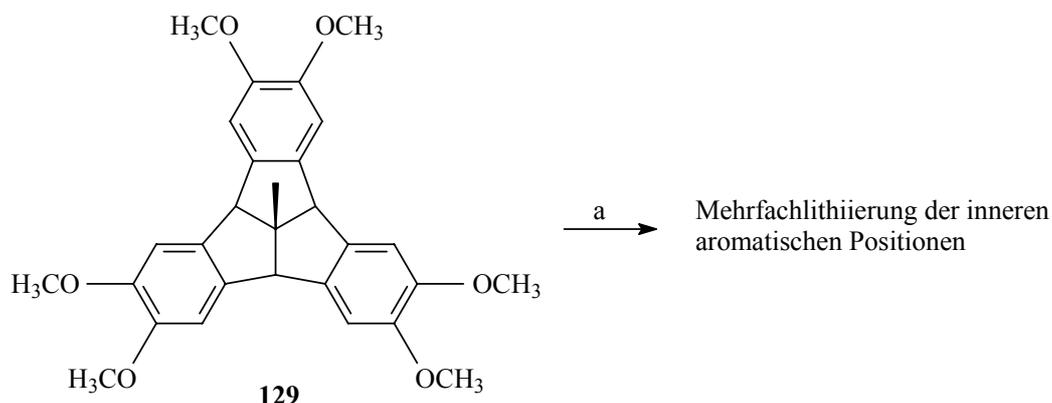


Abb. 42: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) des Rohproduktes der Deuterierung von Verbindung 129.

Erste Informationen über das Verhältnis der mehrfach lithiierten Spezies zueinander werden aus dem EI-Massenspektrum des Rohproduktes erhalten (Abb. 43). Die Isotopenmuster der Molekülonen und der wichtigsten Fragmentionen, $[\text{M}^+ - \text{CH}_3]$ und $[\text{M}^+ - \text{OCH}_3]$, zeigen, daß neben wenig monodeuteriertem Produkt fast kein Edukt vorhanden ist. Es dominieren di-, tri- und tetradeterierte Spezies.

Ungewöhnlich ist vor allem das Auftreten von tetradeterierten Verbindungen. Da die lithiumorganischen Spezies mit N,N,N',N' -Tetramethylethylendiamin komplexiert vorliegen dürften, sollte aus sterischen Gründen pro Diphenylmethan-Einheit nur eine Lithiierung möglich sein. Eine zusätzliche partielle Lithiierung der Methoxygruppen ist wenig wahrscheinlich. Eine Erklärung für die vierfache Deuterierung kann vorerst nicht gegeben werden.

Die Verlängerung der Reaktionszeit auf 4 d führt zu keinem wesentlich anderen Ergebnis. Mittels des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums wird lediglich die Zunahme von Nebenprodukten beobachtet.



a) PhLi, TMEDA, C_6H_6 , 20 °C, 24 h.

Schema 61: Lithiierung von Verbindung 129.

Die Umsetzungen eines unter den oben aufgeführten Bedingungen erhaltenen Lithiierungsansatzes mit Methyljodid und Dimethylsulfat bestätigen die bisherigen Beobachtungen. Bei der Verwendung von Dimethylsulfat ist im Vergleich zu Methyljodid eine aufwendigere Aufarbeitung erforderlich, während die erhaltenen Produktgemische annähernd identisch sind. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Umsetzung des Lithiierungsansatzes mit Methyljodid liefert auch Informationen über isomere Verbindungen. Im Bereich der Signale der zentralen Methylgruppe zwischen $\delta = 1.50$ ppm und $\delta = 1.70$ ppm sind neun Singulets klar zu erkennen. Dies deutet auf das Vorliegen von mindestens neun verschiedenen Substanzen hin. Die Signale der benzyliischen und benzydryliischen Protonen sowie der Methoxygruppen sind recht unübersichtlich. Der überwiegende Teil der aromatischen Singulets ist im Vergleich zum Edukt deutlich zu tieferem Feld (bis zu $\delta = 7.61$ ppm) verschoben. Die in den aromatischen Positionen eingeführten Methylgruppen bewirken eine Entschirmung der gegenüberliegenden aromatischen Protonen. Die ungefähren Verhältnisse von Edukt zu mono-, di-, tri- und tetramethylierten Spezies im Rohprodukt (1:2:5:3:1) werden aus dem EI-Massenspektrum erhalten (Abb. 44).

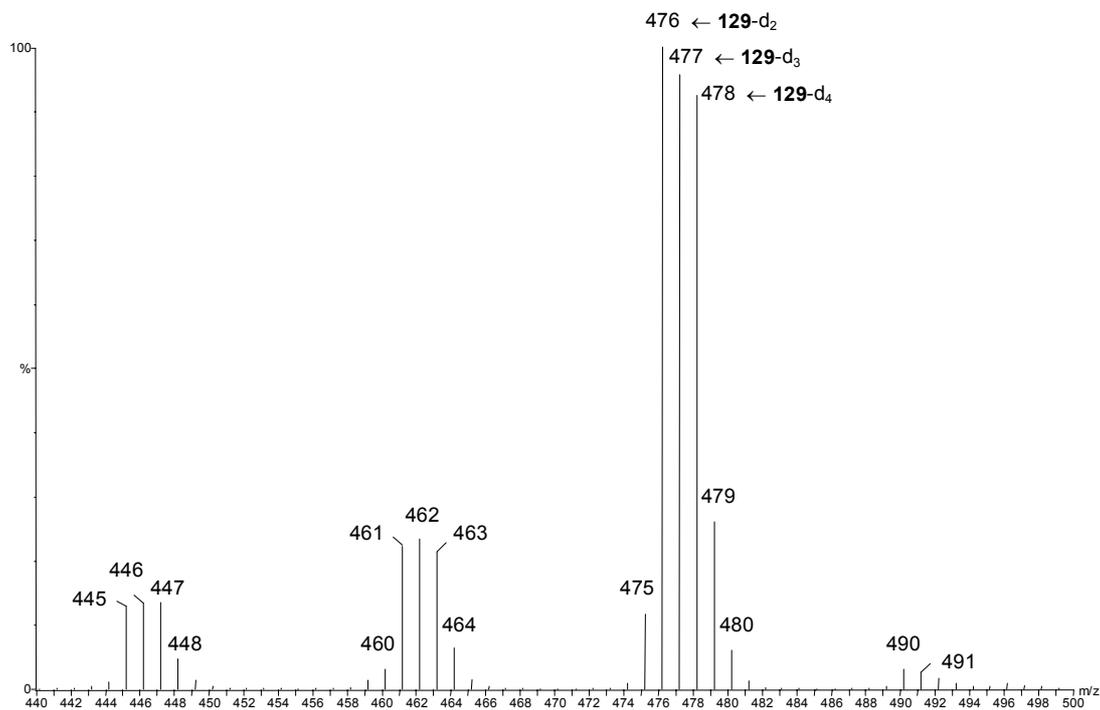


Abb. 43: EI-Massenspektrum des Rohproduktes der Deuterierung von Verbindung 129.

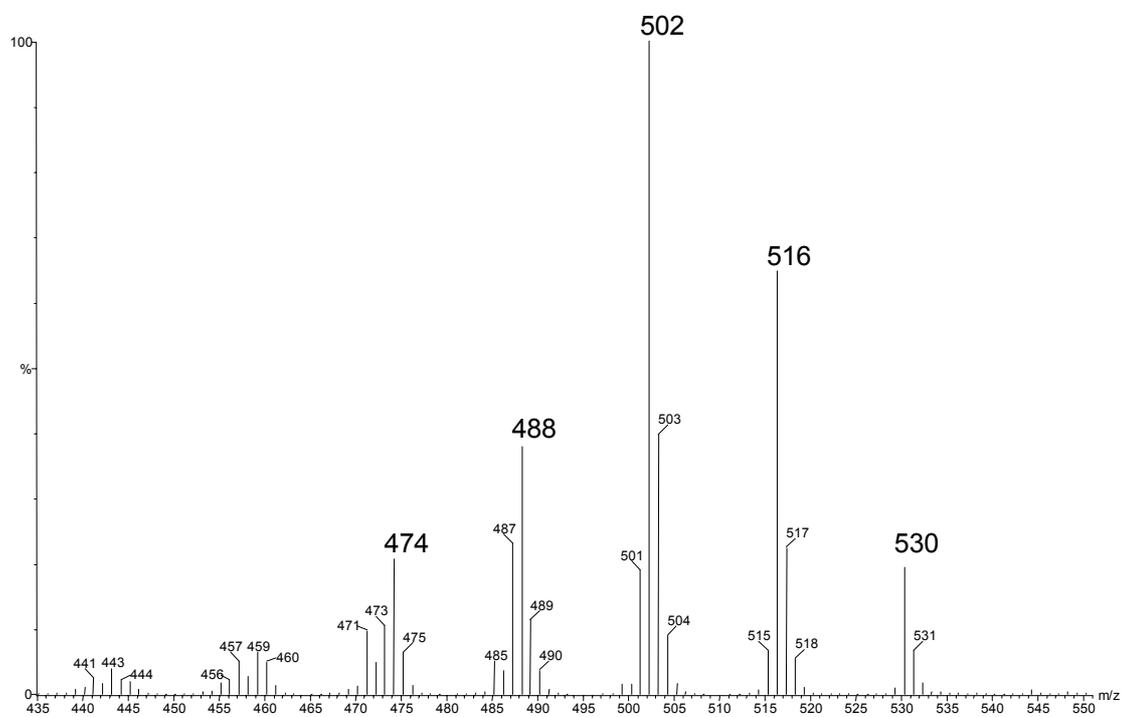


Abb. 44: EI-Massenspektrum des Rohproduktes der Methylierung von Verbindung 129

mit Methylodid.

Weitere Variationen der Reaktionsbedingungen sind erforderlich, um die Methode auch präparativ nutzen zu können. Erfolgversprechend erscheint eine schrittweise Funktionalisierung, da so die Zahl der zu trennenden Verbindungen eingeschränkt wird. Mit Blick auf das Auftreten von tetrasubstituierten Spezies und die Isomerenproblematik dürfte eine gezielte Mehrfachfunktionalisierung in einem Schritt schwierig durchzuführen sein.

3.5. Zusammenfassung

Funktionalisierungen am 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxy-12d-methyltribenzotriquinacen **129** sind aufgrund der Verwandtschaft zum Cyclotriveratrylen **91** von besonderem Interesse. Bei den in diesem Kapitel beschriebenen Reaktionen, die zum Teil nur in orientierenden Versuchen durchgeführt wurden, werden bereits Unterschiede und Gemeinsamkeiten beider Verbindungen deutlich.

Die Spaltung der Etherfunktionen erweist sich selbst zur Darstellung des 2,3,6,7,10,11-Hexahydroxy-12d-methyltribenzotriquinacens **167** als problematisch. In diesem Fall könnte Kaliumhydroxid ein geeignetes Reagenz sein, während die Verwendung von Lewis-Säuren vermutlich generell ungünstig ist. Die Spaltung nur einer Ethergruppe mit Butyllithium ist wenig erfolgversprechend. Hier sollten andere Reagenzien, z.B. Iodtrimethylsilan, in einer entsprechenden stöchiometrischen Menge eingesetzt werden. Die gezielte dreifache Etherspaltung läßt sich augenscheinlich am besten mit Natriumethylthiolat verwirklichen. Sämtliche Reaktionen bedürfen aber noch einer aufwendigen Optimierung. Der Großteil der Arbeit wird dabei die Reinigung und insbesondere die Trennung der erhaltenen Rohprodukte umfassen. Dies wird vor allem dort der Fall sein, wo Konstitutionsisomere, wie bei den Trihydroxytrimethoxy-12d-methyltribenzotriquinacenen, auftreten können. Vor diesem Hintergrund sollte bei einer nochmaligen Bearbeitung dieses Themenkomplexes überlegt werden, ob eine Aufbaustrategie nicht vorteilhafter wäre. Dabei könnten beispielweise Methylether neben Ethylethern oder Benzylethern verwendet werden.

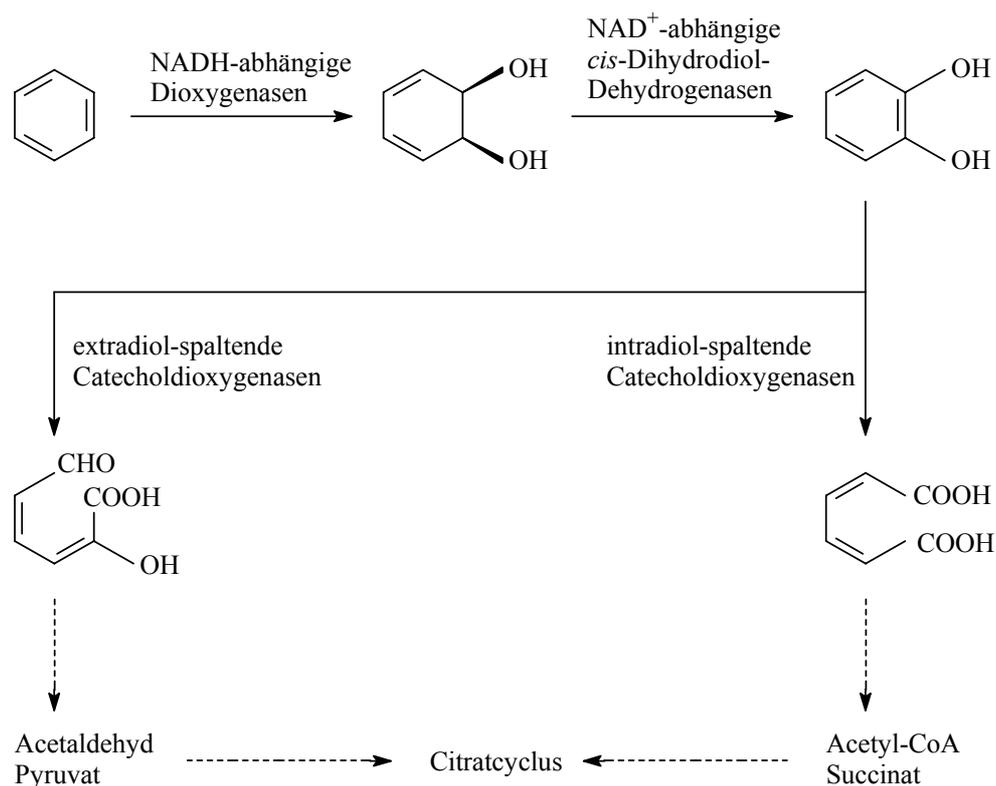
Die von den Tribenzotriquinacenen bekannte Chemie der benzhydrylischen Positionen läßt sich vermutlich größtenteils auf das 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxy-12d-methyltribenzotriquinacen **129** übertragen. Die zentrale Verbindung, das 4b,8b,12b-Tribrom-2,3,6,7,10,11-hexamethoxy-12d-methyltribenzotriquinacen **171**, ist durch eine NBS-Bromierung zugänglich. Auch das Triol **172** und das Tetramethyl-Derivat **170** wurden dargestellt. Verbindung **129** und ihre Abkömmlinge unterscheiden sich allerdings aufgrund ihres Elektronenreichtums in ihrer Reaktivität und vor allem ihrer Stabilität von anderen Tribenzotriquinacenen. In Bezug auf ihre ausgeprägte Hydrolysetendenz sind hier das 4b,8b,12b-Tribrom- und das 4b,8b,12b-Triacetoxy-2,3,6,7,10,11-hexamethoxy-12d-methyltribenzotriquinacen **171** bzw. **173** zu nennen.

Die inneren aromatischen Positionen von Verbindung **129** lassen sich ebenfalls gezielt funktionalisieren. Als eine geeignete Methode erweist sich die Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid in 2-Butanon. Neben dem 1-Brom-2,3,6,7,10,11-hexamethoxy-12d-methyltribenzotriquinacen **190** wird unter den noch nicht optimierten Reaktionsbedingungen auch das *seco*-Produkt **191** isoliert. Bei der Nitrierung von Verbindung **129** wird ausschließlich die Bildung des *seco*-Produktes **179** beobachtet. Aryldiazonium-Ionen reagieren dagegen nicht mit Verbindung **129**. Neben der elektrophilen Substitution erweist sich die Lithiierung für eine Funktionalisierung der *ortho*-Positionen als geeignet. Durch Abfangen der lithiierten Spezies mit Methanol-d₄, Iodmethan oder Dimethylsulfat wird gezeigt, daß bis zu vierfach lithiierte Verbindungen gebildet werden. Präparativ konnte die Reaktion im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht mehr genutzt werden.

4. Ozonolyse *ortho*-dimethoxysubstituierter Centropolyindane

4.1. Einleitende Bemerkungen

Das Prinzip des oxidativen Abbaus von Aromaten ist in der Natur, insbesondere bei Bakterien und Pilzen, weit verbreitet (Schema 62)²⁰⁸. Eine zentrale Rolle kommt dabei den Catechol-Dioxygenasen, die in zwei Klassen unterteilt werden, zu. Der intradiol-spaltende Typ weist Fe(III) im aktiven Zentrum auf, während die an der Extradiol-Spaltung beteiligten Enzyme Fe(II) bzw. Mn(II) benötigen. Die Produkte beider Abbauwege können in den Citratcyclus eingeschleust werden.



Schema 62: Metabolismus von Aromaten am Beispiel des Benzols²⁰⁸.

In dem Bestreben, von der Natur zu lernen und sie nachzuahmen, wurden für diesen Reaktionstyp biomimetische Systeme entwickelt^{209,210,211}. Bestimmte Kupferkomplexe bewirken die Oxidation von Phenolen, Brenzkatechinen und *ortho*-Benzochinonen zu Muconsäuren und

ihren Halbestern²⁰⁹. I. Artaud et al. entdeckten, daß Eisen(III)-Porphyrin-Komplexe die Ringöffnung von Brenzkatechinethern mit Magnesiummonoperoxyphthalat oder Wasserstoffperoxid katalysieren²¹⁰. Das System Eisen(II)- bzw. Eisen(III)-chlorid, 1,4,7-Triazacyclononan, Pyridin in Methanol katalysiert die Oxidation von Catecholen mittels Sauerstoff²¹¹. Diese Reaktionen erfolgen in guten Ausbeuten, sind bislang aber auf einfache Modellsysteme beschränkt.

Ringgeöffnete Produkte finden sich immer wieder bei Oxidationsreaktionen an aktivierten Aromaten. Dabei handelt es sich zumeist um Phenole und ihre Abkömmlinge. Weiterhin können *ortho*-Phenylendiamine mit verschiedenen Reagenzien in Mucononitrile überführt werden²¹². Für die gezielte oxidative Spaltung von Aromaten steht dagegen nur ein begrenztes Arsenal an Methoden zur Verfügung. Zu den wichtigsten Reagenzien zählen Dioxirane^{178,213}, Persäuren²¹⁴, Ruthenium(VIII)-oxid^{13b,215} und vor allem Ozon²¹⁶.

Dioxirane oxidieren nichtaktivierte Aromaten, wobei je nach Substrat neben Epoxiden und Chinonen auch ringgeöffnete Oxidationsprodukte gebildet werden. Curci et al. beobachteten, daß die Reaktion von Methyl(trifluormethyl)dioxiran mit Benzol u.a. zu einem Gemisch aus *cis,cis*- und *trans,trans*-Mucondialdehyd führt^{213a}. Aus Brenzkatechin entsteht mit diesem Oxidationsmittel in guter Ausbeute *Z,Z*-Muconsäure^{213b}. Alkylbenzole werden von Dioxiranen bevorzugt in den benzyllischen Positionen oxidiert. Entsprechende Untersuchungen wurden von Kuck und Curci bereits an Centropolyindanen durchgeführt¹⁷⁸.

Phenole und ihre Alkylether reagieren mit Persäuren oftmals unter Ringöffnung zu Muconsäurederivaten²¹⁴. Desweiteren werden mit Persäuren Hydroxylierungen und die Bildung von Chinonen beobachtet. Mit 30%igem Wasserstoffperoxid und Trifluoressigsäure läßt sich das aromatische System bei Alkylbenzolen bis zur Carbonsäure abbauen. Bei dieser „inversen“ Oxidation werden aliphatische Seitenketten nicht angegriffen^{214d,e}.

Ruthenium(VIII)-oxid ist eines der stärksten Oxidationsmittel. Seine Reaktionen mit Aromaten verlaufen in der Regel mit einer geringen Selektivität^{13b,215}. Eine Aktivierung durch Oxysubstituenten am Aromaten ist nicht erforderlich. Als nachteilig erweist sich, daß nur wenige funktionelle Gruppen im Molekül toleriert werden. Die aromatischen Systeme werden oftmals bis zur Carbonsäure abgebaut. In einigen Fällen bleiben allerdings annelierte Ringe erhalten.

Es wurde schon früh erkannt, daß sich aromatische Systeme mit Ozon unter Bildung von Carbonylverbindungen abbauen lassen. Eine umfangreiche Übersicht zur Ozonolyse von

einfachen Aromaten, aromatischen Polycyclen und aromatischen Heterocyclen ist von Bailey erstellt worden²¹⁶, weshalb im weiteren nur kurz auf einige allgemeine Aspekte eingegangen werden soll.

Der Mechanismus der Ozonolyse von Aromaten konnte bislang nicht vollständig aufgeklärt werden. Vieles deutet darauf hin, daß mehrere Reaktionspfade eingeschlagen werden, die sich dann noch weiter verzweigen. Erschwert werden die Untersuchungen u.a. durch die Bildung polymerer Ozonide, die zum Teil hochexplosiv sind. Zudem existiert eine Vielzahl von Varianten bei der Reaktionsführung und Aufarbeitung.

Hexamethylbenzol > Mesitylen > *para*-Xylol > *meta*-Xylol, *ortho*-Xylol > Toluol > Benzol > Fluorbenzol > Chlorbenzol, Brombenzol

Iso-Propylbenzol > Ethylbenzol, n-Propylbenzol, n-Butylbenzol > Toluol

Toluol > Benzylchlorid > Benzalchlorid > Benzotrichlorid

Toluol > Phenyllessigsäureethylester > Benzoesäureethylester

Anisol >> Xylole > Benzol > Benzoesäureethylester

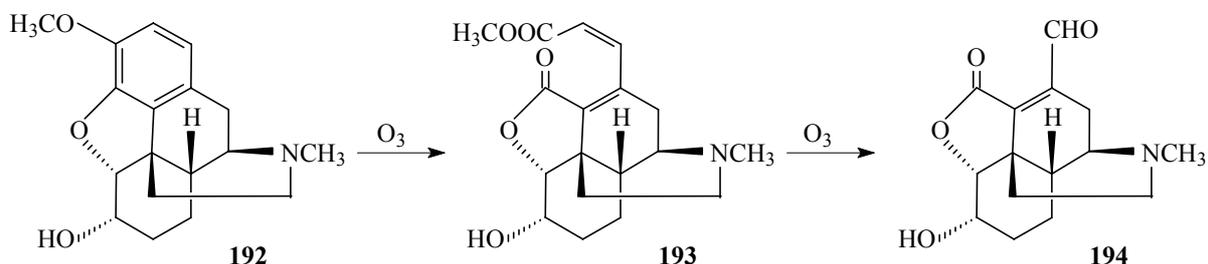
Abb. 45: Reaktivitäten einfacher Benzolderivate gegenüber Ozon²¹⁶.

Aromaten sind gegenüber Ozon weniger reaktiv als Alkene und Alkine. Die Aktivierungsenergie für den Ozonangriff sinkt mit steigender Alkylsubstitution. Dies zeigt deutlich den Einfluß elektronischer Parameter, und tatsächlich werden elektronenreiche Aromaten leichter von Ozon angegriffen (Abb. 45). So weisen Phenole eine hohe Reaktivität gegenüber Ozon auf. Die Reaktionen verlaufen jedoch zumeist unübersichtlich und sind deshalb nur selten von synthetischem Nutzen. Abkömmlinge der Podocarp- und der Dehydroabietinsäure sind in diesem Zusammenhang intensiv untersucht worden²¹⁷.

4.2. Bisheriger Kenntnisstand

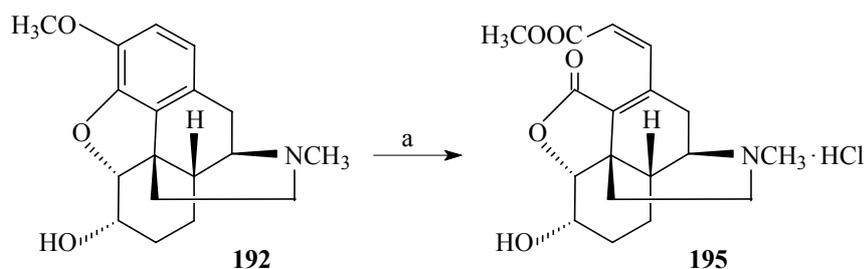
Die Ozonolyse von *ortho*-dialkoxysubstituierten Benzolderivaten eröffnet einen einfachen Zugang zu terminal funktionalisierten, konjugierten *Z,Z*-Dienen, die, sofern ein Ring anneliert ist, zudem cisoid fixiert sind. Derartige Verbindungen sind auf anderem Weg nur schwer zugänglich²¹⁸.

Eine frühe Arbeit über die Ozonolyse von Brenzkatechinethern stammt von Speyer und Popp^{219a}. Im Rahmen der Strukturaufklärung von Morphinderivaten unterwarfen sie Dihydro-Kodein **192** einer Ozonolyse (Schema 63). In ameisensaurer Lösung erhielten sie Verbindung **193**, die sie u.a. in Form ihres Hydrochlorids **195** kristallisieren konnten. Durch umfangreiche Untersuchungen konnten Speyer und Popp zeigen, daß tatsächlich der Benzolring zwischen den beiden Etherfunktionen gespalten wird. Die weitere Einwirkung von Ozon auf Verbindung **193** führt unter Abspaltung von Glyoxalsäuremethylester zu dem Aldehyd **194**, der in Form seines Phenylhydrazon-Hydroiodids isoliert wurde^{219b}.



Schema 63: Ozonolyse von Dihydro-Kodein **192**²¹⁹.

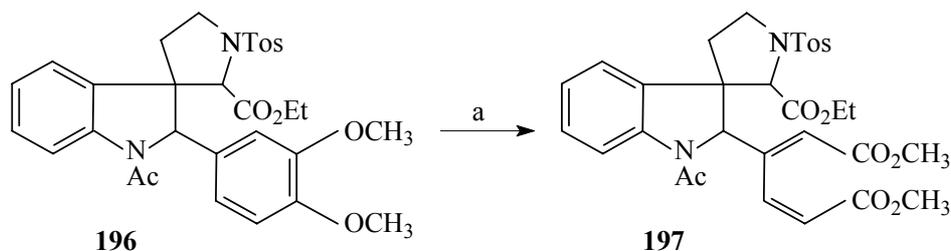
Rapport und Payne konnten die Ozonolyse des Dihydro-Kodein **192** aufbauend auf den Arbeiten ihrer Vorgänger weiter optimieren (Schema 64)²²⁰.



a) 1. O_3 , 4,5 N AcOH, 0 °C; 2. HCl, EtOH, EtOAc, 74 %.

Schema 64: Optimierte Ozonolyse von Dihydro-Kodein **192**²²⁰.

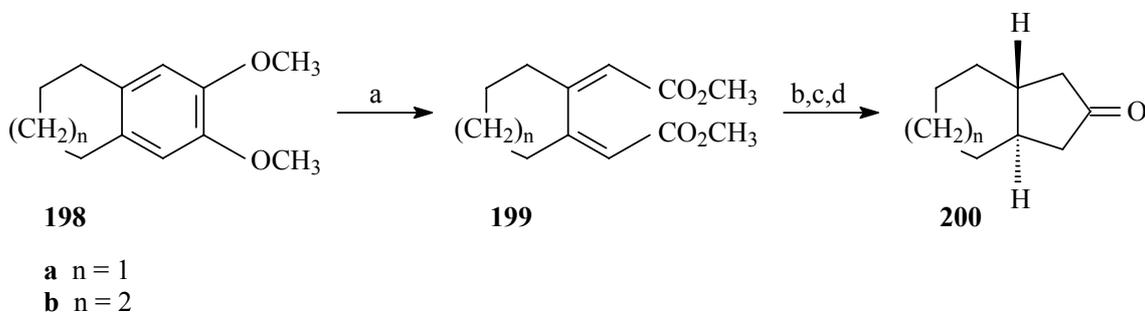
Eine synthetische Anwendung erfuhr die Ozonolyse von Brenzkatechinethern erstmals durch Woodward in seiner Strychnin-Synthese²²¹. Die Muconsäuredimethylester-Einheit in Verbindung **197** wird im Laufe der weiteren Synthese zum Aufbau von zwei Ringen verwendet.



a) O₃, AcOH, 20 °C, 29 %.

Schema 65: Teilschritt der Totalsynthese von Strychnin nach Woodward²²¹.

Singh et al. zeigten, daß sich Veratrolringe mittels einer vierstufigen Synthesesequenz, die mit einer ozonolytischen Spaltung beginnt, in Cyclopentanone überführen lassen (Schema 66)²²².

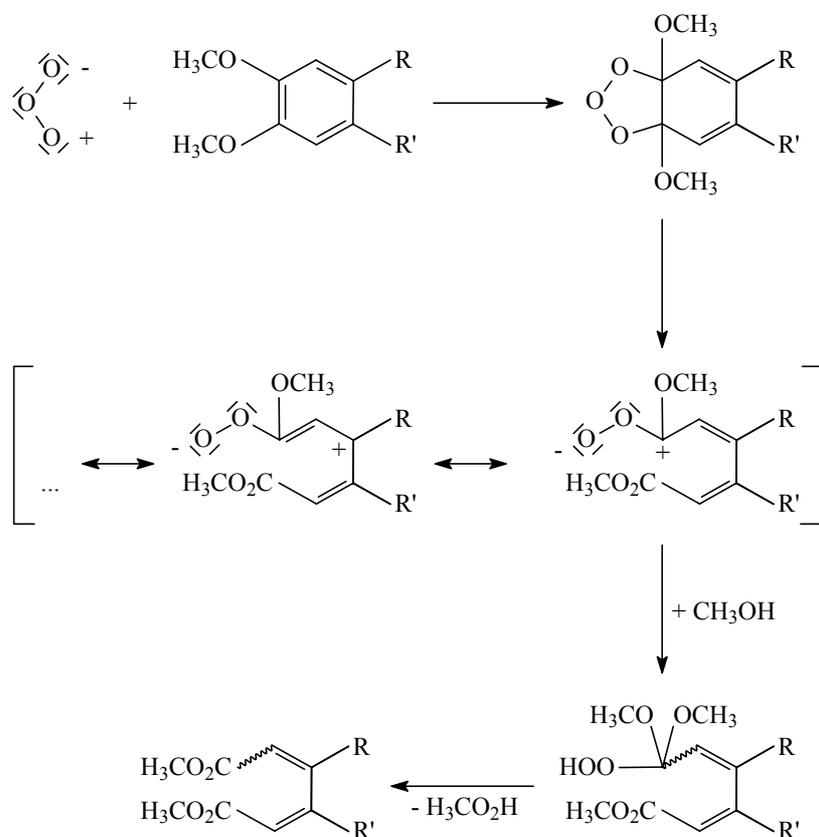


a) 1. O₃, MeOH, 0 °C; 2. H₂O₂, 70 % (**199a**), 63 % (**199b**); b) H₂, Pd/C, AcOH, 76 % (**a**), 90 % (**b**);
c) NaOH, EtOH, H₂O, Δ, 67 % (**a**), 86 % (**b**); d) Ba(OH)₂, Δ, 50 % (**200a**), 79 % (**200b**).

Schema 66: Synthese von *trans*-Bicyclo[4.3.0]nonan-8-on **198a**^{222b} und *trans*-Bicyclo-[5.3.0]decan-9-on **198b**^{222a}.

Die Aufarbeitung des Ozonolyseansatzes erfolgt in diesen Beispielen auf oxidativem Weg mit Wasserstoffperoxid. Grundsätzlich kann sie aber auch reduktiv oder einfach hydrolytisch durchgeführt werden.

Der von Costa et al. vorgeschlagene Mechanismus für die Ozonolyse von Veratrolderivaten²²³ lehnt sich im wesentlichen an dem für Alkene akzeptierten Mechanismus von Criegee²²⁴ an. Zunächst findet eine 1,3-dipolare Cycloaddition des elektrophilen Ozons an die elektronenreichste Bindung im Brenzkatechindimethylether unter Bildung des Primärozonids statt. Dieses lagert sich in ein Esteroxid um, das im weiteren Methanol addiert. Unter Freisetzung von Methylhydroperoxid entsteht schließlich ein Derivat eines Muconsäuredimethylesters. Produkte von Extradimethoxy-Spaltungen finden sich nicht.

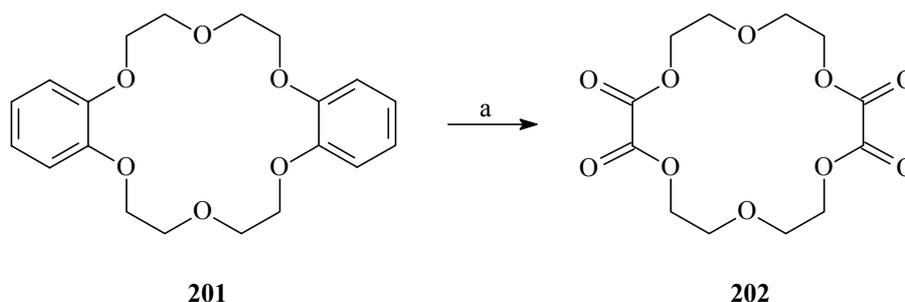


Schema 67: Mechanismus der Ozonolyse von Veratrolderivaten in Methanol²²³.

Costa et al. beobachten bei der Ozonolyse von einfachen Veratrolderivaten, daß Gemische aus Δ^2Z , Δ^4Z - und Δ^2E , Δ^4Z -Muconsäuredimethylestern erhalten werden. Sie führen dies auf die freie Drehbarkeit um die C-2/C-3-Bindung im intermediär entstehenden Carbonyloxid zurück²²³.

Die von Kögel und Schröder beschriebene Ozonolyse von Dibenzo-18-krone-6 **201** unter Bildung des 18-gliedrigen Tetralactons **202**²²⁵ ist unserer Kenntnis nach bislang das einzige

Beispiel für das Auftreten einer Extradialkoxy-Spaltung bei Brenzkatechinethern. Die Konformation des Kronenethers bedingt, daß die Bindung zwischen den beiden Alkoxygruppen sterisch effektiv abgeschirmt wird.

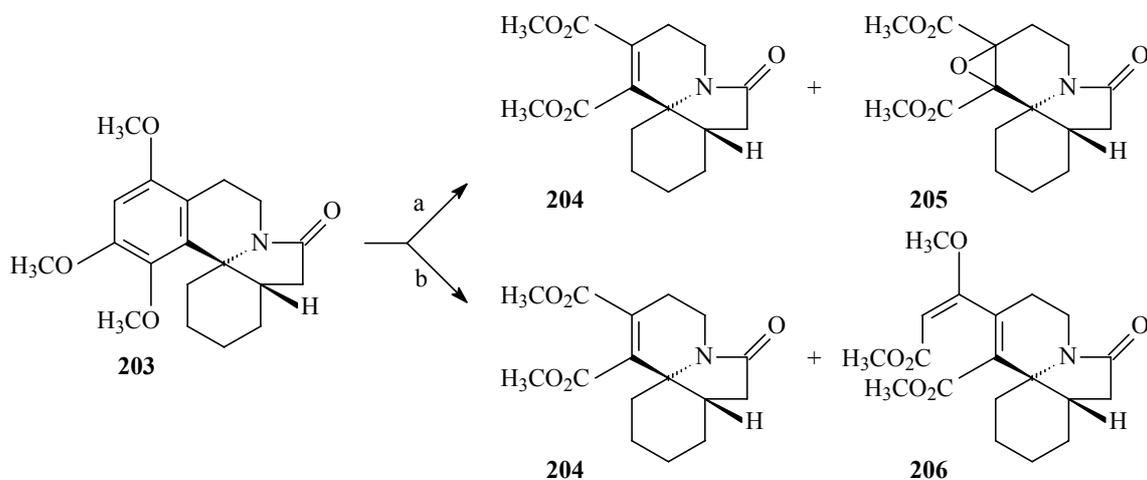


a) 1. O₃, CH₃OH, CH₂Cl₂, -20 °C; 2. (CH₃)₂S, 14 %.

Schema 68: Ozonolyse von Dibenzo-18-krone-6 (**201**)²²⁵.

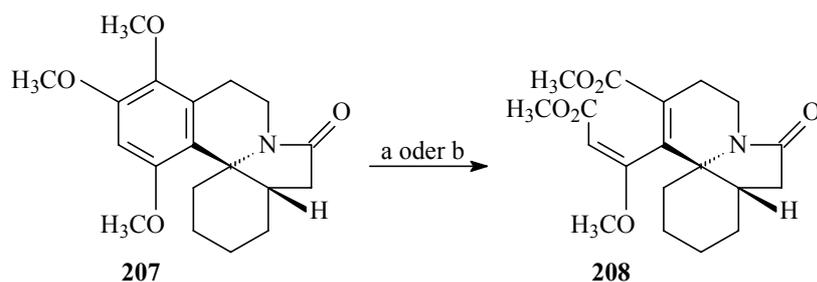
Ein Problem bei der Ozonolyse von Veratrolderivaten besteht darin, daß die entstehenden Muconsäuredimethylester durch Ozon weiter abgebaut werden können (vergl. Schema 63). Dies führt oftmals dazu, daß sich die Reaktionsbedingungen nur mit viel Aufwand optimieren lassen. Isobe et al. untersuchten deshalb den Einfluß von Lewis-Säuren auf die Ozonolyse. Sie fanden, daß der Zusatz von Bortrifluorid-Diethylether-Komplex die Ausbeute an Muconsäureester in vielen Fällen erhöht. Bortrifluorid-Diethylether-Komplex koordiniert sich an das Diensystem des gebildeten Muconsäureesters und senkt dadurch dessen Elektronendichte, so daß keine Weiterreaktion erfolgt²²⁶.

Ein Beispiel für den oxidativen Abbau eines 1,2,4-trimethoxysubstituierten Benzolkerns ist die Ozonolyse des 14,15,17-Trimethoxy-8-oxo-*cis*-erythrinans **203** (Schema 69)²²⁷. Durch Verwendung von Bortrifluorid-Diethylether-Komplex wird die Produktzusammensetzung deutlich verändert. Im Falle des isomeren 14,16,17-Trimethoxy-8-oxo-*cis*-erythrinans **207** wird die Ausbeute an Enolether **208** durch Einsatz von Bortrifluorid-Diethylether-Komplex von 47 % auf 76 % gesteigert. Der Vergleich der beiden Stellungsisomere veranschaulicht, daß die Molekülstruktur erheblichen Einfluß auf die Ozonolyse von Veratrolderivaten besitzt. Während im einen Fall das Maleinsäuredimethylesterderivat **204** das Hauptprodukt ist, wird im anderen Fall nur der Enolether **208** isoliert.



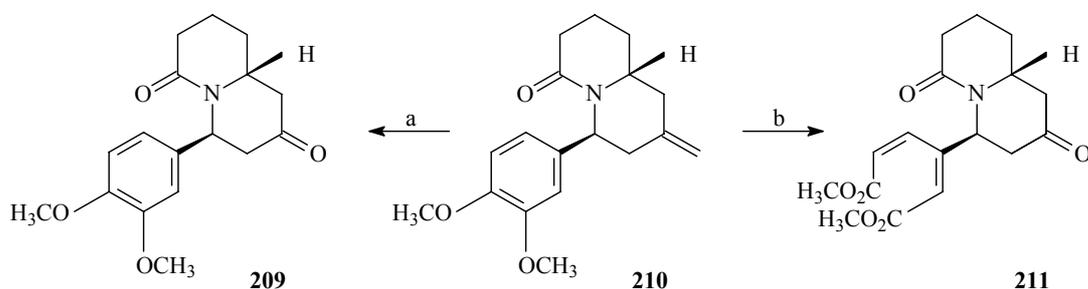
a) O₃, CH₂Cl₂, 63 % (**204**), 12 % (**205**); b) O₃, BF₃-Et₂O, CH₂Cl₂, 48 % (**204**), 22 % (**206**).

Schema 69: Ozonolyse von 14,15,17-Trimethoxy-8-oxo-cis-erythrinan **203**²²⁷.



a) O₃, CH₂Cl₂, 47 %; b) O₃, BF₃-Et₂O, CH₂Cl₂, 76 %.

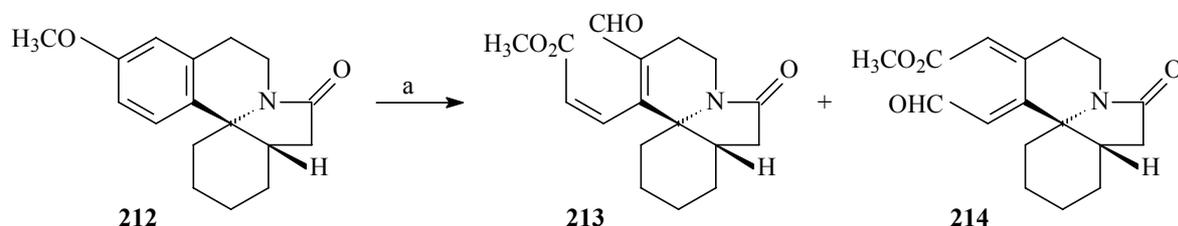
Schema 70: Ozonolyse von 14,16,17-Trimethoxy-8-oxo-cis-erythrinan **207**²²⁷.



a) 1. O₃, CH₂Cl₂/CH₃OH (1:1), -78 °C, 5 min; 2. (H₃C)₂S, 91 %; b) 1. O₃, CH₂Cl₂/CH₃OH (1:1), -78 °C, > 7 min; 2. (H₃C)₂S, 90 %.

Schema 71: Ozonolyse des Alkaloidvorläufers **210**²²⁸.

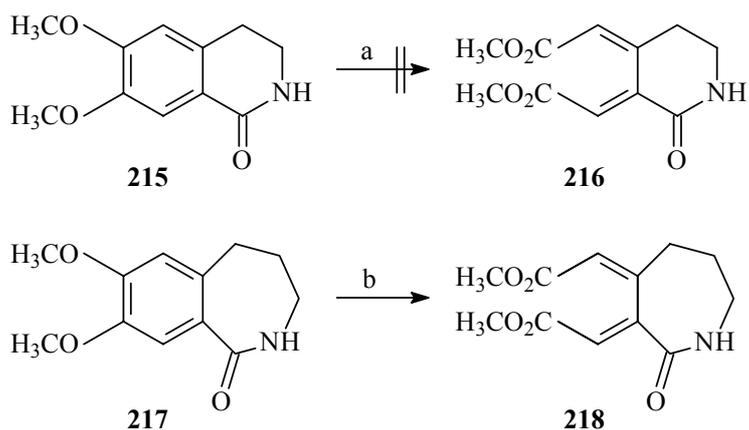
Die Ozonolyse des Alkaloidvorläufers **210** zeigt, daß 1,1-disubstituierte Alkene im Vergleich zu Veratrylgruppen bevorzugt von Ozon angegriffen werden (Schema 71)²²⁸.



a) O₃, CH₂Cl₂, -78 °C, 34 % (**213**), 7 % (**214**).

Schema 72: Ozonolyse von 16-Methoxy-8-oxo-*cis*-erythrinan **212**²²⁶.

Neben den verschiedenen Trimethoxy-8-oxo-*cis*-erythrinanen behandelten Isobe et al. auch das Monomethoxyderivat **212** mit Ozon²²⁶ (Schema 72). Die Reaktion verläuft bei diesem weniger elektronenreichen Aromaten wesentlich langsamer. Die beiden erwarteten Produkte **213** und **214** entstehen in einem Mengenverhältnis von ungefähr 5:1. Auch hierbei zeigt sich die Empfindlichkeit der Ozonolyse gegenüber elektronischen und sterischen Einflüssen. Die Verwendung von Bortrifluorid-Diethylether-Komplex zeigt in diesem Fall fast keinen Effekt.



a) O₃, BF₃·Et₂O, CH₂Cl₂, -78 °C; b) O₃, BF₃·Et₂O, CH₂Cl₂, -78 °C, 66 %.

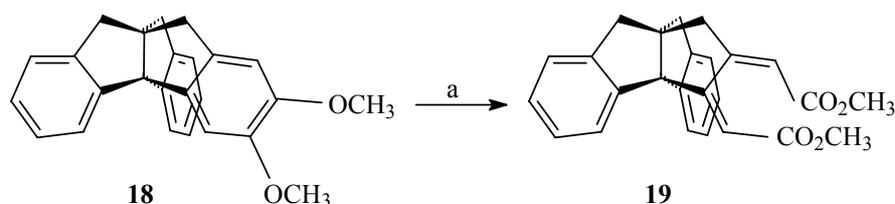
Schema 73: Ozonolyse von „elektronenarmen“ *ortho*-Dimethoxybenzolen²²⁶.

Elektronenziehende Substituenten am Brenzkatechinether verlangsamen oder unterbinden erwartungsgemäß die Ozonspaltung. Ein anschauliches Beispiel hierfür ist die Ozonolyse der beiden Lactame **215** und **217** (Schema 73). Bei Verbindung **217** ist die Konjugation der Carbonylfunktion mit dem Aromaten aufgrund der Konformation des Siebenringes gestört²²⁶.

4.3. Ozonolyse von 2,3-Dimethoxytriptindan **18** und Folgechemie

4.3.1. Isomere

2,3-Dimethoxytriptindan **18** wurde bereits im Rahmen der Diplomarbeit erfolgreich ozonolytisch gespalten²¹. Es erfolgt selektiv eine Intra-Dimethoxy-Spaltung unter Bildung von Verbindung **19**, die neben einem *cis,cis*-Muconsäuredimethylester-System ein intaktes Propellangerüst aufweist. Verbindung **19** wurde nun erstmals in größeren Mengen dargestellt, um an ihr die Chemie cisoid fixierter Muconsäureester eingehender zu untersuchen. Die Ausbeute wird durch das „Upscaling“ kaum beeinflusst.



a) 1. O₃, MeOH, CH₂Cl₂, -78 °C; 2. Me₂S, 61 %.

Schema 74: Ozonolyse von 2,3-Dimethoxytriptindan **18**²¹.

Die olefinischen Protonen von Verbindung **19** resonieren bei $\delta = 6.11$ ppm und $\delta = 5.76$ ppm. Das bei höherem Feld resonierende Proton zeigt eine Kopplung von ${}^4J = 1.9$ Hz zu der Methylengruppe bei $\delta = 2.85$ ppm. Die quartären Kohlenstoffatome des Diensystems finden sich bei $\delta = 154.3$ ppm und $\delta = 152.9$ ppm, die tertiären erscheinen isochron bei $\delta = 118.5$ ppm. Die beiden Carbonylkohlenstoffatome unterscheiden sich ebenfalls kaum in ihren chemischen Verschiebungen ($\delta = 166.3$ ppm und $\delta = 165.6$ ppm). Im EI-Massenspektrum besitzt das Moleküllionen-Peak ($m/z = 386$) nur eine geringe Intensität. Charakteristisch für das Muconsäuredimethylester-Systeme ist der auch bei Verbindung **19** beobachtete Verlust eines Methoxycarbonyl-Radikals unter Bildung eines sehr stabilen Pirylium-Kations ($m/z = 327$).

Der Verlust eines Fragmentes mit der Masse 59 wird nur bei Muconsäuredimethylestern, die mindestens eine *cis*-konfigurierte Doppelbindung aufweisen, beobachtet (Abb. 46)²²⁹. Dabei

wird ein cyclischer Übergangszustand durchlaufen. Die gebildete Pyrylium-Spezies stabilisiert die positive Ladung derart effektiv, daß sekundäre Fragmentierungsreaktionen stark zurückgedrängt werden.

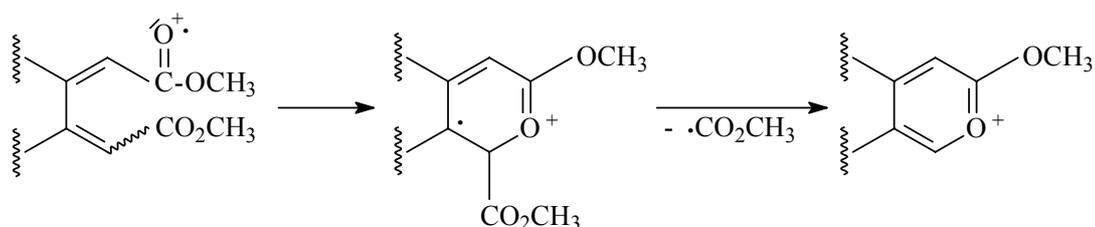


Abb. 46: Fragmentierung von Muconsäuredimethylestern mit mindestens einer *cis*-konfigurierten Doppelbindung unter EI-Bedingungen.

Bei *trans,trans*-Muconsäuredimethylestern wird ein anderes Fragmentierungsverhalten gefunden, da die Bildung des oben beschriebenen cyclischen Übergangszustandes nicht möglich ist (Abb. 47)²²⁹. Sofern ein allylisches Wasserstoffatom vorhanden ist, erfolgt eine Fragmentierung unter Verlust von Methanol. In der Regel schließt sich als sekundäre Fragmentierungsreaktion der Verlust von Kohlenmonoxid an, wodurch eine Spezies unbekannter Struktur entsteht. Formal wird also Ameisensäuremethylester (Masse 60) aus dem Molekülion abgespalten.

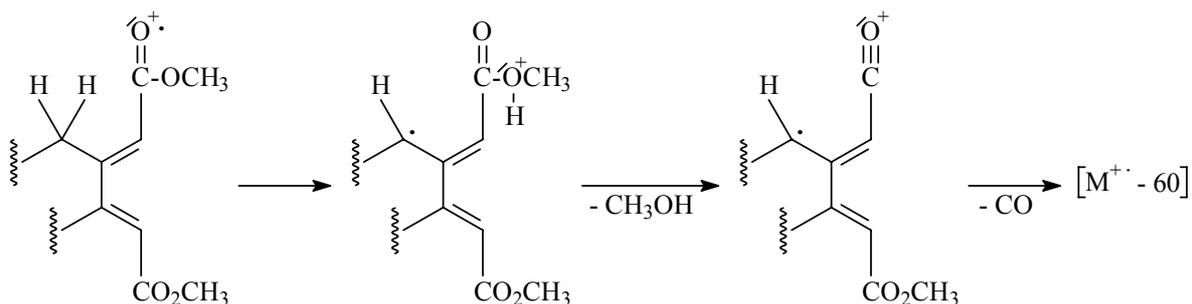


Abb. 47: Fragmentierung von *trans,trans*-Muconsäuredimethylestern mit einer allylischen Methylengruppe unter EI-Bedingungen.

Die Röntgenstruktur von Verbindung **19** (Kristalle aus Methanol) belegt, daß das Molekül tatsächlich die *Z,E*-Konfiguration („*cis,cis*“) besitzt. Es liegt die Raumgruppe *P 21/c* des monoklinen Kristallsystems vor. In der Elementarzelle befinden sich vier Moleküle. Die

beiden Fünfringe der Indan-Einheiten weisen entlang der Propellanachse Torsionswinkel von 6° und 8° auf. Sie liegen in einer schwach ausgeprägten „envelope“-Konformation mit der Spitze an den Methylenkohlenstoffatomen vor. Der verbleibende Fünfring besitzt dagegen eine „half-chair“-Konformation. Bei ihm findet sich eine Torsion entlang der Propellanachse von 8° . Das Diensystem weist um seine Einfachbindung einen beachtlichen Torsionswinkel von 48° auf. Die Bindungslänge der zentralen Bindung zwischen C-3a und C-8a beträgt 1.59 \AA , die der Bindungen von C-8a zu dem benachbarten Methylenkohlenstoffatom 1.54 \AA .

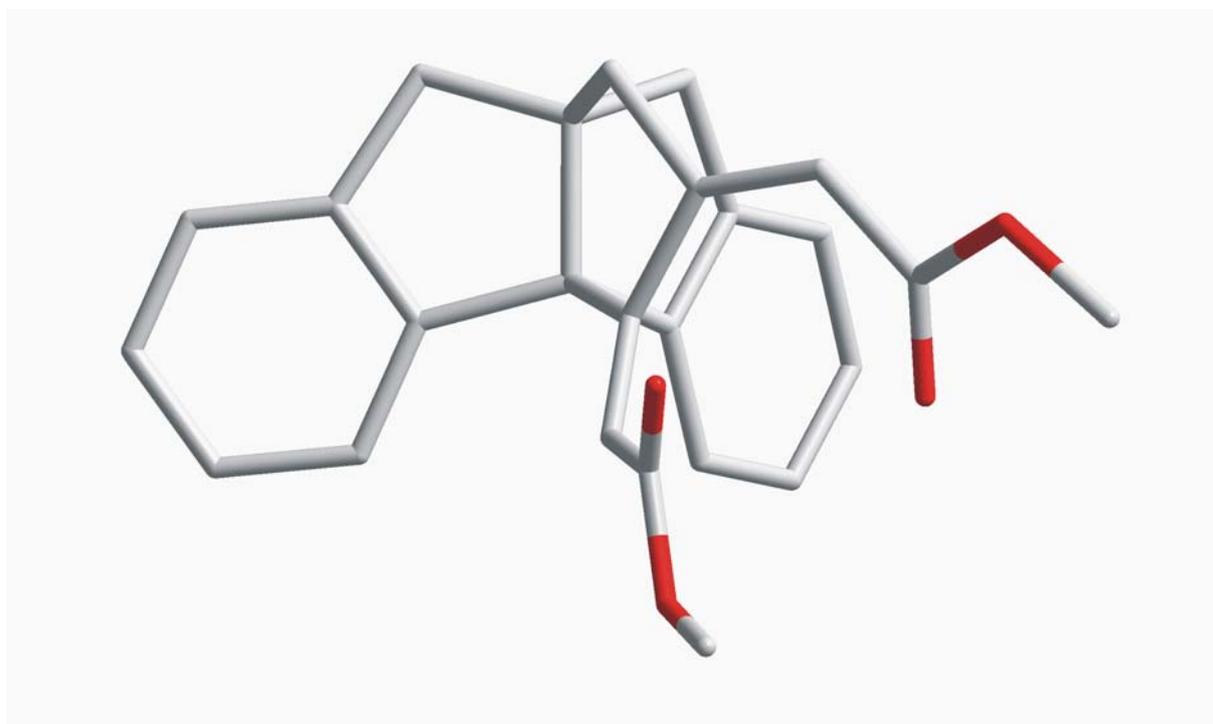
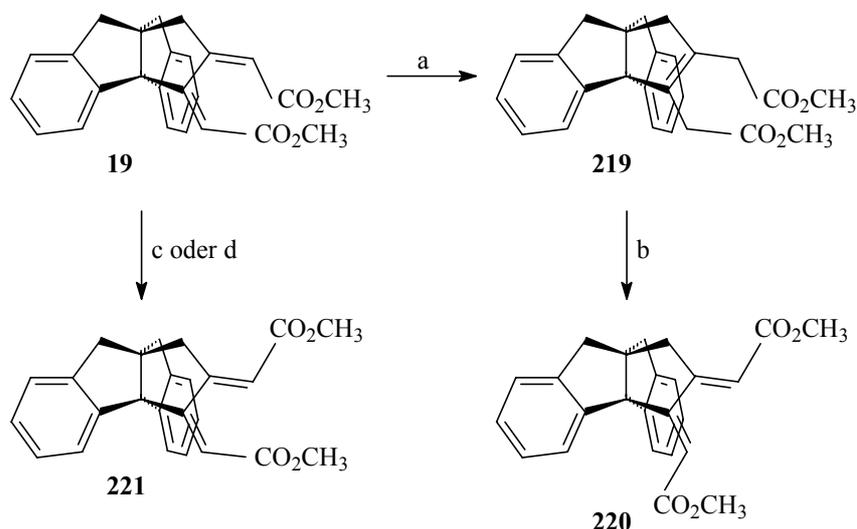


Abb. 48: Darstellung der Röntgenstruktur von Verbindung 19.

Bei der „half-chair“-Konformation liegen drei Atome in einer Ebene, während sich die beiden anderen auf entgegengesetzten Seiten dieser Ebene befinden. Der energetische Unterschied zur „envelope“-Konformation ist sehr gering. Welche Konformation eingenommen wird, hängt somit von den Substituenten am Fünfring ab. Anders als beim Sechsring, bei dem die „chair“-Konformation stark bevorzugt ist, existiert für den Fünfring keine „natürliche“ Konformation^{39a}.

In der Literatur ist unseres Wissens nach bislang nur eine Röntgenstruktur eines cisoid fixierten *cis,cis*-Muconsäuredimethylester-Abkömmlings beschrieben worden²³⁰. Die von

Baran et al. untersuchte Substanz weist eine enge strukturelle Verwandtschaft zu Verbindung **19** auf.



a) Zinkstaub, AcOH, Δ , 2 h, 79 %; b) PdCl_2 , NaOAc, AcOH, 70 °C, 50 min (s. Text); c) I_2 , hv, EtOH, 30 min, 87 %; d) Veratrol **41**, Δ , 2 h, quantitativ.

Schema 75: Darstellung von Isomeren der Verbindung **19**.

Es wurde zunächst versucht, Stereoisomere von Verbindung **19** herzustellen (Schema 75). Dies kann auf verschiedene Weise geschehen ^{39a}. Für Muconsäurederivate hat sich die Bestrahlung einer ethanolischen Lösung des Substrates mit UV-Licht in Gegenwart von Iod bewährt ²³¹. *Cis,cis*- und *cis,trans*-Muconsäurederivate werden in die entsprechenden *trans,trans*-Verbindungen überführt. Verbindung **19** wird unter diesen Bedingungen jedoch ausschließlich in das *cis,trans*-Derivat **221** überführt. Das Produkt kristallisiert aus dem Reaktionsgemisch in Form farbloser Kristalle aus. Das *trans,trans*-Isomer **220** wird nicht nachgewiesen. Seine Bildung ist aus sterischen Gründen in diesem speziellen Fall offenbar energetisch ungünstiger als die der *cis,trans*-Verbindung **221**.

Die meisten Signale in den NMR-Spektren von Verbindung **221** unterscheiden sich nur unwesentlich von denen des *Z,E*-Isomers **19**. Auffällig ist jedoch die starke Tieffeldverschiebung eines olefinischen Protons, dessen Resonanz im Bereich $\delta = 7.22\text{-}7.14$ ppm von Aromatensignalen überlagert wird, sowie das der mit diesem Olefin-Proton koppelnden Methylengruppe ($\delta = 3.25$ ppm). Einen wichtigen Hinweis auf die Stereochemie der Doppel-

bindungen liefert das Fragmentierungsverhalten unter EI-Bedingungen. Das Molekülion von Verbindung **221** ($m/z = 386$) fragmentiert bevorzugt unter Verlust eines Methoxycarbonyl-Radikals, wie es auch für das *Z,E*-Isomer **19** beobachtet wird. Aus chemischer Sicht ist es sinnvoll, die Bildung des *E,E*-Isomers **221** und nicht die des *E,Z*-Isomers **220** anzunehmen.

Von Verbindung **221** konnten aus Hexan/Chloroform 3:1 für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Es liegt ein monoklines Kristallsystem mit der Raumgruppe P 21 vor. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei gleiche Moleküle, wobei das zweite dem ersten in den Bindungslängen angeglichen worden ist. Die Röntgenstruktur beweist die *E,E*-Konfiguration des Muconsäuredimethylester-Systems.

Die Torsionwinkel der einzelnen Propellanflügel unterscheiden sich nur geringfügig und betragen gemittelt 28° . Die Fünfringe weisen eine „envelope“-Konformation auf, wobei die Spitze der benzoannelierten Fünfringe C-8a ist, während bei dem Fünfring mit Muconsäuredimethylestersystem C-3a aus der Ringebene herausragt. Das Diensystem weist eine Torsion von 28° auf. Die Bindungslänge der zentralen Bindung zwischen C-3a und C-8a beträgt 1.56 \AA , die der Bindungen von C-8a zu den Methylenkohlenstoffatomen 1.52 \AA .

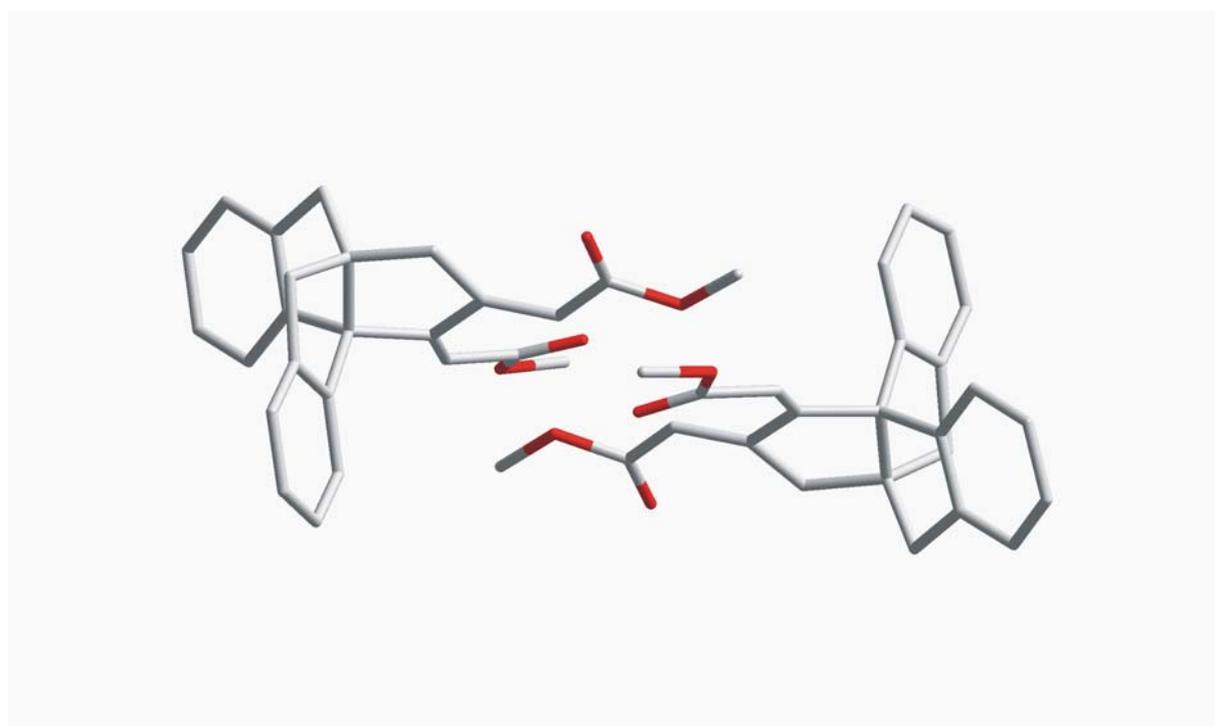


Abb. 49: Darstellung der Röntgenstruktur von Verbindung **221** mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit.

Der Vergleich der Röntgenstrukturen der Verbindungen **19** und **221** macht deutlich, daß die Konfiguration des Muconsäuredimethylester-Systems weitreichende Auswirkungen auf die Geometrie des gesamten Moleküls hat. Dies zeigt sich besonders bei den Torsionswinkeln der Propellanflügel.

Verbindung **19** kann auch auf thermischem Wege^{39a,232} in Verbindung **221** überführt werden. In Veratrol **41** unter Rückfluß ist die Umsetzung nahezu quantitativ. Dieser Umstand ist für die später behandelten Diels-Alder-Reaktionen dieser Verbindungen von Bedeutung.

Da die *trans,trans*-Verbindung **220** nicht direkt aus der *cis,cis*-Verbindung **19** erhalten werden kann, wurde nach einer alternativen Darstellungsmethode gesucht. Muconsäure-Abkömmlinge können leicht in 3-Hexendicarbonsäure-Derivate überführt werden²³³. Susuki und Tsuji berichten, daß die Dehydrierung derartiger Δ^β -Dihydroverbindungen mittels Palladium(II)-chlorid unter basischen Bedingungen zu *trans,trans*-Muconsäurederivaten führt²³⁴.

Die präparativ am einfachsten umzusetzende Methode zur Darstellung von Verbindung **219** ist das Erhitzen mit Zinkstaub unter Rückfluß^{233a,b}. Die auf diesem Weg in einer Ausbeute von 79 % erhaltenen farblosen Kristalle besitzen einen Schmelzpunkt von 101 °C.

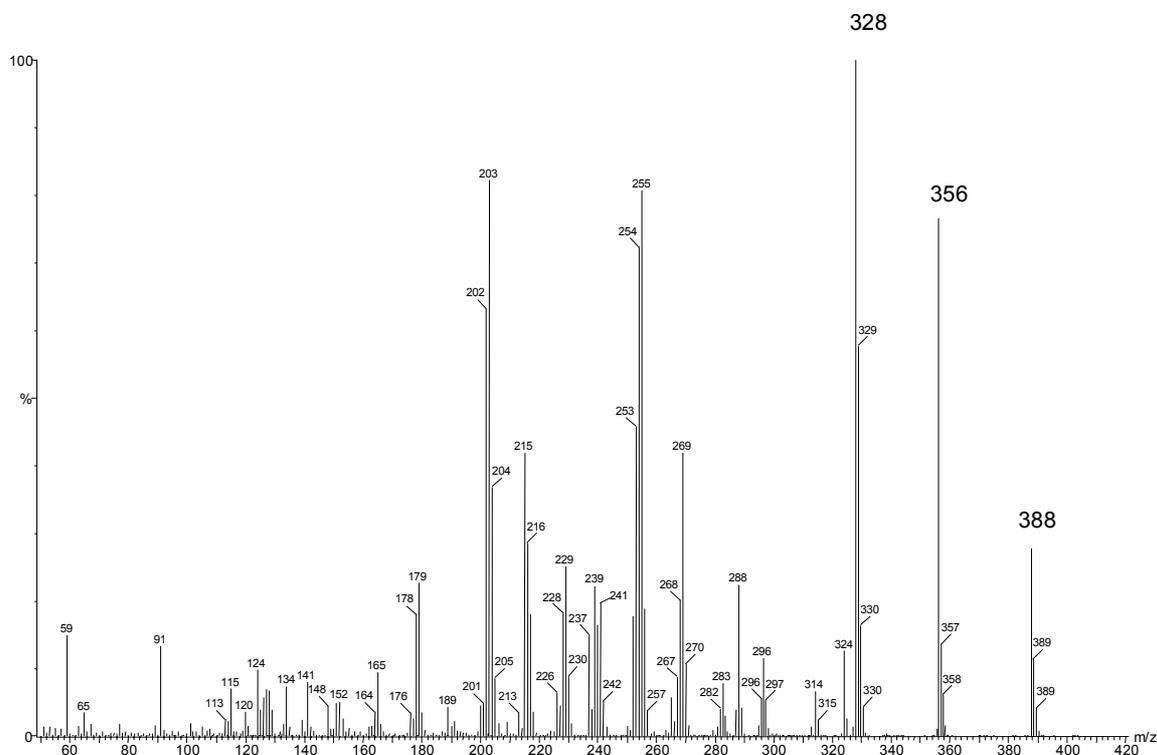


Abb. 50: EI-Massenspektrum von Verbindung **219**.

Die erfolgreiche 1,4-Reduktion von Verbindung **19** wird durch die Signale für fünf Methylen-
gruppen in den NMR-Spektren bestätigt. Das Dublett bei tiefem Feld ($\delta = 7.42$ ppm), die *AB*-
Systeme sowie die Signale der beiden zentralen, quartären Kohlenstoffatome bei $\delta = 79.5$
ppm und $\delta = 60.8$ ppm sind für das *fuso*-Diindan-Gerüst charakteristisch. Verbindung **219**
zeigt im Massenspektrometer ein recht komplexes Fragmentierungsverhalten (Abb. 50). Es
wird die Abspaltung von Methanol und Kohlenmonoxid bzw. Ameisensäuremethylester aus
dem Molekülion ($m/z = 388$) beobachtet ($m/z = 356$ sowie $m/z = 328$). Die Ionen $m/z = 204$,
 $m/z = 203$ und $m/z = 202$ repräsentieren ungesättigte Diindanspezies.

Verbindung **219** kristallisiert aus *n*-Hexan im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe
P 21/n. Die zwei in der asymmetrischen Einheit befindlichen Moleküle sind einander ange-
glichen. Die Elementarzelle weist acht Moleküle auf. Der Torsionswinkel der Propellanflügel
beträgt 19° . Alle Fünfringe liegen in der „envelope“-Konformation vor. Die Bindungslänge
der zentralen Bindung zwischen C-3a und C-8a beträgt 1.59 \AA , die der Bindungen von C-8a
zu den Methylenkohlenstoffatomen 1.54 \AA .

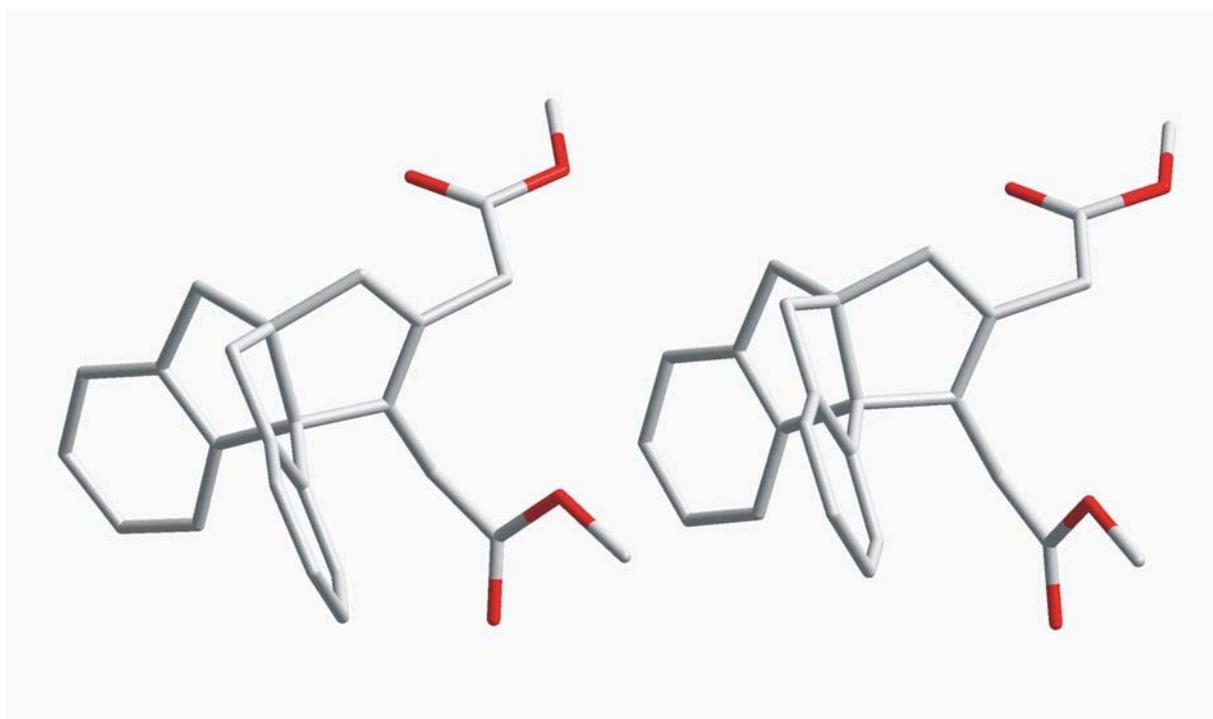


Abb. 51: Darstellung der Röntgenstruktur von Verbindung **219** mit zwei
Molekülen in der asymmetrischen Einheit.

Die Dehydrierung von Verbindung **219** mittels Palladium(II)-chlorid wird in Eisessig in Gegenwart von Natriumacetat durchgeführt²³⁴. Tatsächlich gelingt es bereits beim ersten Versuch, ein 1:1-Gemisch von Verbindung **219** und einer neuen Substanz zu erhalten. Beide Verbindungen konnten trotz intensiver Anstrengungen bislang nicht getrennt werden. Versuche, die Reaktion zu optimieren, blieben erfolglos. Der erste Versuch konnte mit diesem vergleichsweise guten Ergebnis auch nicht wieder reproduziert werden. Die Umsetzung scheint äußerst empfindlich gegenüber den Reaktionsbedingungen zu sein.

Anhand der NMR-Spektren (Abb. 52) und des EI-Massenspektrums des Produktgemisches kann mit großer Sicherheit davon ausgegangen werden, daß es sich bei der neuen Substanz um Verbindung **220** handelt. Das Dublett bei $\delta = 7.56$ ppm, das den beiden aromatischen Protonen in der Molekülhöhlung zugeschrieben wird, deutet auf ein zweifach benzoanneliertes [3.3.3]Propellan wie in Verbindung **19** und Verbindung **221**. Die übrigen sechs aromatischen Protonen bilden ein Multiplett ($\delta = 7.23-7.15$ ppm). Bei $\delta = 6.48$ ppm erscheint das Multiplett des olefinischen Protons der *E*-konfigurierten Doppelbindung. Das andere olefinische Proton resoniert bei $\delta = 6.20$ ppm und weist eine Kopplungskonstante von ${}^5J = 1.4$ Hz auf. Die Kopplung erfolgt vermutlich zum anderen olefinischen Proton des Diensystems. Die Methoxyprotonen der Esterfunktionen werden durch zwei Singulets repräsentiert ($\delta = 3.64$ ppm und $\delta = 3.56$ ppm). Die dem Muconsäuredimethylester-System benachbarte Methylengruppe ($\delta = 3.61$ ppm) zeigt eine Kopplung von ${}^4J = 0.9$ Hz zum olefinischen Proton der *E*-konfigurierten Doppelbindung. Charakteristisch für das [3.3.3]Propellangerüst sind außerdem zwei identische *AB*-Systeme der benzylichen Methylengruppen. Die Stereochemie des Diensystems geht aus dem ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nicht hervor, kann aber anhand des EI-Massenspektrums festgestellt werden. Bei den übrigen im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Muconsäuredimethylester-Systemen, die eine *cis,cis*- oder *cis,trans*-Konfiguration aufweisen, wird die Abspaltung eines Methoxycarbonyl-Radikals aus dem Molekülion beobachtet. Sofern Verbindung **220** eine *Z,Z*-Konfiguration besitzen würde, sollte diese Fragmentierungsreaktion auch hier gefunden werden. Tatsächlich findet aber der Verlust eines Fragmentes mit der Masse 60 statt (s.o.). Anstelle der auch auftretenden Abspaltung eines Methoxyradikals wird Methanol eliminiert. Diese Befunde sind nur mit einer *trans,trans*-Konfiguration des Muconsäuredimethylester-Systems vereinbar.

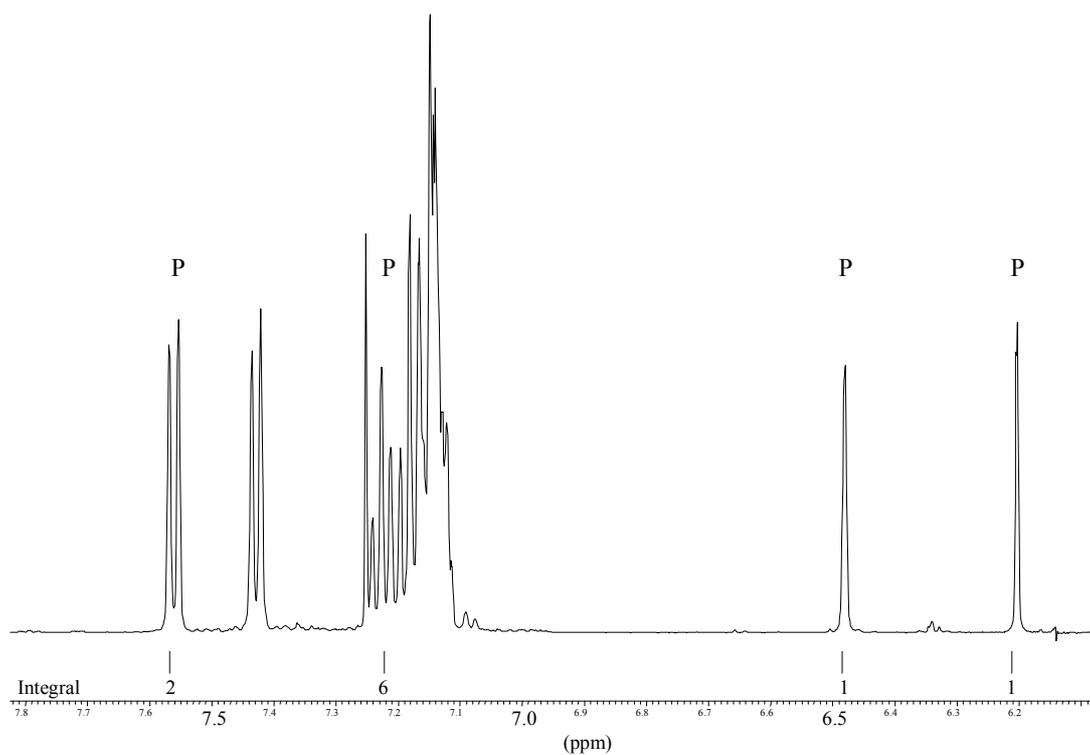
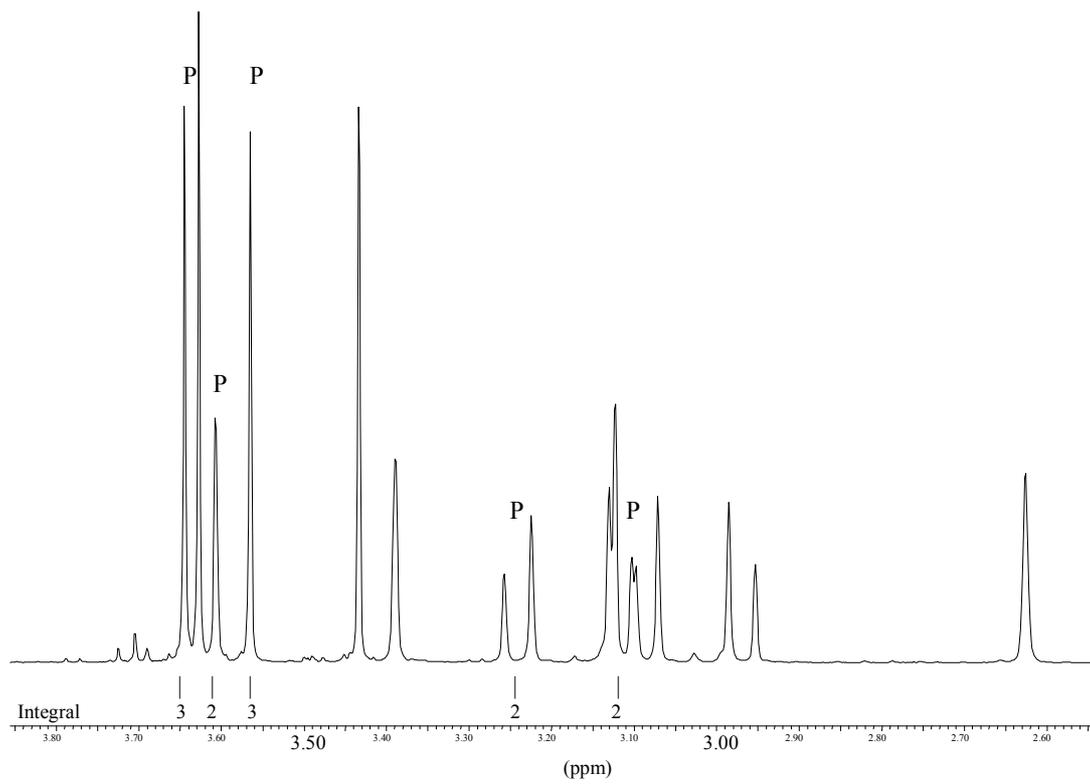
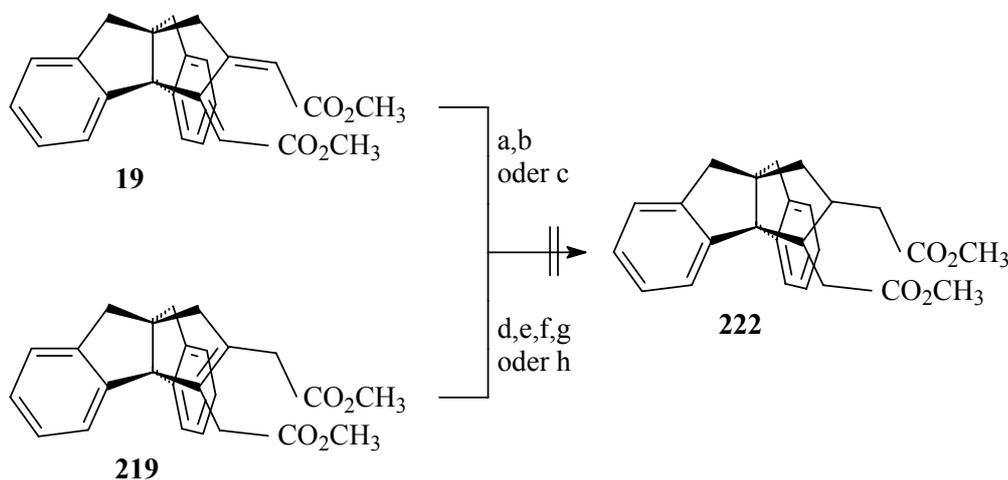


Abb. 52: ¹H-NMR-Teilspektren (CDCl₃) von dem Produktgemisch aus Verbindung 219 und Verbindung 220, deren Signale durch „P“ gekennzeichnet sind.

4.3.2. Fünfringsynthese

Eine weitere Zielsetzung dieser Arbeit ist es, zumindest einen der Veratrolringe in einen Fünfring zu überführen. Dabei soll nach der von Singh und Singh entwickelten Reaktionssequenz vorgegangen werden²²², bei der größere bicyclische Gerüste mit *trans*-Verknüpfung erhalten wurden. Im vorliegenden Fall sollten relativ gespannte *trans*-[3.3.0]Bicyclooctane entstehen, wobei allerdings die Möglichkeit besteht, daß unter den Bedingungen der Pyrolyse eine Isomerisierung stattfindet.

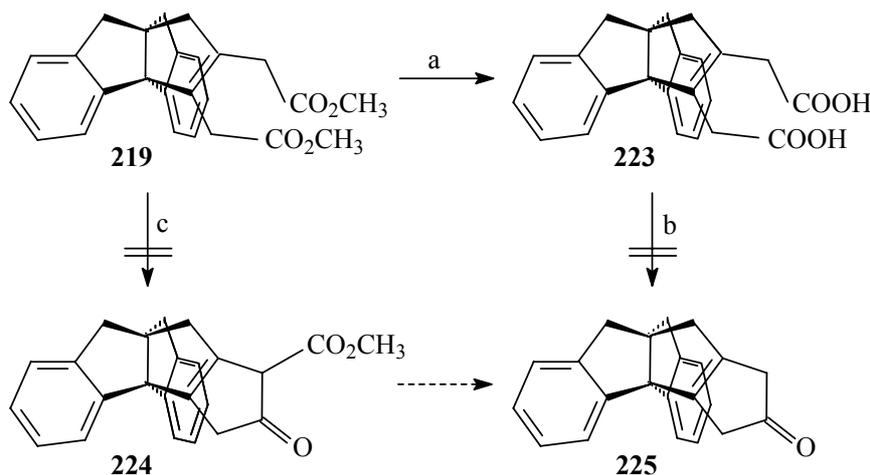
Zunächst muß das Diensystem von Verbindung **19** vollständig hydriert werden. In der Literatur finden sich zahlreiche Beispiele für die Reduktion von Muconsäure-Derivaten zu Adipinsäure-Abkömmlingen^{222,233b,235}. Verbindung **19** läßt sich jedoch entgegen der Erwartung durch eine heterogen-katalytische Hydrierung nicht in Verbindung **222** überführen (Schema 76). Als Grund hierfür ist die durch die Molekülstruktur bedingte schlechte Zugänglichkeit des ohnehin nicht sehr reaktiven Diensystems zu sehen. Drastischere Reaktionsbedingungen, z.B. eine erhöhte Reaktionstemperatur, werden nicht gewählt, da dann eine Hydrierung der Benzolkerne zu befürchten ist.



- a) H₂, Pd/C, EtOAc, AcOH, 6 bar, 20 °C, 16 h; b) H₂, Pt/C, EtOAc, AcOH, 6 bar, 20 °C, 96 h; c) H₂, Raney-Nickel, EtOAc, 6 bar, 20 °C, 16 h; d) H₂, Pd/C, EtOAc, AcOH, 6 bar, 20 °C, 16 h; e) H₂, Pt/C, EtOAc, AcOH, 6 bar, 20 °C, 16 h; f) H₂, Raney-Nickel, EtOAc, 6 bar, 20 °C, 16 h; g) H₂, PtO₂, anhydr. MeOH, 6 bar, 20 °C, 16 h; h) N₂H₄·H₂O, SeO₂, EtOH.

Schema 76: Versuche zur Darstellung von Verbindung 222.

Alternativ wird die Hydrierung von Verbindung **219**, die zu einem für unsere Zwecke ohnehin günstigeren *cis*-Derivat führen sollte, versucht. Der Erfolg bleibt hier allerdings ebenfalls aus. Die tetrasubstituierte Doppelbindung ist aufgrund der ungünstigen sterischen Situation unter den gewählten Reaktionsbedingungen inert.



a) Me_3SiCl , NaI , Acetonitril, $20\text{ }^\circ\text{C}$, 16 h, 43 %; b) 1. $\text{Ba}(\text{OH})_2$, H_2O ; 2. $260\text{--}270\text{ }^\circ\text{C}$, 1 h; c) NaOMe , MeOH , Δ , 4 h bzw. LDA , THF/HMPT , $-78\text{ }^\circ\text{C}$, 2 h.

Schema 77: Versuche zur Fünfring-Synthese.

Im weiteren wurde untersucht, ob die gut zugängliche Verbindung **219** direkt cyclisierbar ist (Schema 77). Bei der Darstellung der Dicarbonsäure **223** muß darauf geachtet werden, daß keine Lactonisierung stattfindet. Iodtrimethylsilan, das in situ aus Chlortrimethylsilan und Natriumiodid erzeugt wird, ist ein Reagenz, mit dem unter sehr milden Bedingungen gearbeitet werden kann. Auch im vorliegenden Fall erweist es sich als nützlich. Die Dicarbonsäure **223** wird in einer Ausbeute von 43 % erhalten, wobei die Reaktionsbedingungen nicht optimiert worden sind.

Das breite Signal bei $\delta = 12.13\text{ ppm}$ und das Fehlen von Methoxysignalen sowohl im ^1H -NMR- als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum belegen die Struktur der Dicarbonsäure **223**. Die NMR-Spektren unterscheiden sich ansonsten nur wenig von denen der Verbindung **219**. Das EI-Massenspektrum steht im Einklang mit den Befunden aus den NMR-Spektren. Es findet sich der gewünschte Molekülionen-Peak ($m/z = 360$). Die Fragmentierung unter Verlust von Wasser ($m/z = 342$) und Kohlenmonoxid ($m/z = 314$) ist für Carbonsäuren charakteristisch.

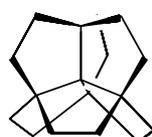
Für den nachfolgenden Schritt wird zunächst das Bariumsalz von Verbindung **223** hergestellt. Dieses wird dann unter den von Singh und Singh angegebenen Bedingungen pyrolysiert. Die Untersuchung des nach der Aufarbeitung erhaltenen Rohproduktes zeigt, daß nur in einem sehr geringen Umfang eine Reaktion unter Bildung sehr polarer oder polymerer Substanzen stattgefunden hat. Das Keton **225** läßt sich nicht nachweisen. Aus praktischen Gründen konnte die Reaktionstemperatur nicht höher gewählt werden, was aber auch sinnlos erscheint, da bereits bei niedrigerer Temperatur ein Gemisch nicht genauer definierbarer Verbindungen entsteht.

Eine Dieckmann-Kondensation von Verbindung **219** unter Verwendung verschiedener Basensysteme, darunter Natriummethanolat in Methanol und auch Lithiumdiisopropylamid in Tetrahydrofuran/Hexamethylphosphorsäuretriamid²³⁶, gelingt nicht.

In der Literatur wird wiederholt über die erfolgreiche Verwendung der Michael-Addition von Kohlenstoff-Nucleophilen zum Aufbau von Fünfringen an verwandten Systemen berichtet²³⁷. Mit Blick auf unsere Zielsetzung erweisen sich derartige Reaktionen jedoch als ungeeignet, da die eingeführten Kohlenstoffreste wieder aufwendig entfernt werden müßten. Die Addition von Carbenen an Diene wiederum führt nur in Ausnahmefällen zu Fünfringen²³⁸. Da sich kein erfolgversprechender Ansatzpunkt ergibt, wird von weiteren Versuchen in dieser Richtung abgesehen.

4.3.3. Orientierende Versuche zum Abbau des Diensystems von Muconsäuredimethylester-Derivaten am Beispiel von Verbindung 19

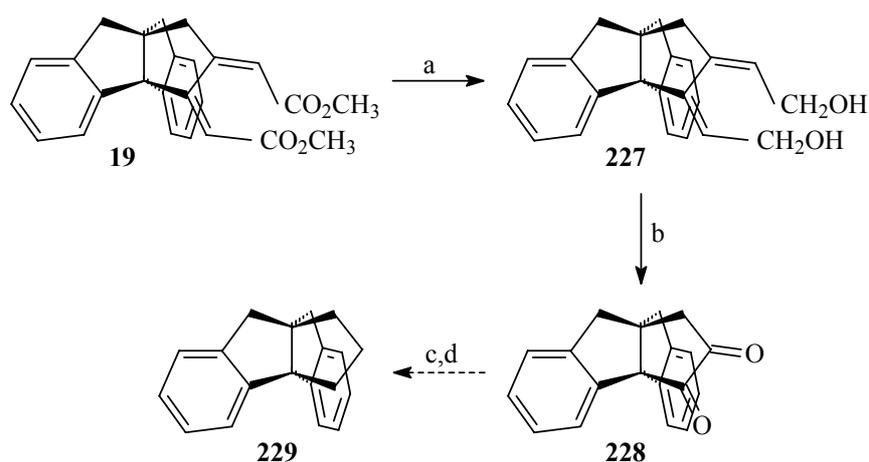
Eine Motivation zum Einstieg in die Chemie der Muconsäuredimethylester war der Abbau des *ortho*-dimethoxysubstituierten Aromaten unter Erhaltung des annelierten Fünfringes. Diese Strategie soll im Rahmen der Synthese des Centrohexaquinans **226**, die weder Simmons III, noch Paquette, noch Gestmann trotz intensiver Anstrengungen gelang, Verwendung finden^{13,239}.



226

Abb. 53: Centrohexaquinan 226.

Im Folgenden werden kurz die Ergebnisse orientierender Versuche dargestellt. Als Modellverbindung dient aufgrund ihrer guten Zugänglichkeit Verbindung **19**. Die verfolgte Synthesestrategie ist in Schema 78 dargestellt.



- a) DIBAL-H, Toluol, 20 °C, 1 h, 38 %; b) 1. O₃, MeOH, CH₂Cl₂, -78 °C; 2. Me₂S, 20 °C, 2 h;
c) Ethandithiol, BF₃·Et₂O, AcOH, 20 °C, 5 d; d) Raney-Nickel.

Schema 78: Abbaustrategie am Beispiel von Verbindung 19.

Der Nachteil von Verbindung **19** als Modellsystem ist, daß ein direkter ozonolytischer Abbau nicht erfolgen kann, da die beiden Benzolkerne unter den für die Spaltung der olefinischen Bindungen erforderlichen Bedingungen (höhere Reaktionstemperatur) nicht mehr inert sind. Somit muß zunächst die Elektronenarmut des Diensystems verringert werden. Dieser Schritt scheint uns aber auch für andere Systeme vorteilhaft, wenn nicht sogar notwendig zu sein.

Die selektive Reduktion der Esterfunktionen unter Bildung von Verbindung **19** gelingt mittels Diisobutylaluminiumhydrid in Analogie zu einer Vorschrift von Gilheany et al.²⁴⁰. Die Umsetzung verläuft quantitativ; jedoch bereitet die Reinigung der Substanz erhebliche Schwierigkeiten, weshalb im weiteren mit dem Rohprodukt gearbeitet wird.

Das ¹H-NMR-Spektrum bestätigt das Vorliegen von Verbindung **227**. Die olefinischen Protonen des Diensystems weisen chemische Verschiebungen von $\delta = 5.91$ ppm und $\delta = 5.46$ ppm auf. Die allylischen Kopplungen zu den Methylenprotonen der Hydroxymethylgruppen betragen ${}^3J = 6.8$ Hz bzw. ${}^3J = 6.6$ Hz. Zudem koppelt die benachbarte Methylengruppe ($\delta = 2.62$ ppm) mit dem olefinischen Proton ($\delta = 5.46$ ppm), weshalb dessen Signal als Multiplett erscheint. Die Resonanzen der anderen Methylenprotonen sind isochron und erscheinen als Singulett.

Erstaunlicherweise hat die Ozonolyse von konjugierten Dienen bislang wenig Beachtung gefunden. Erst in den letzten zwanzig Jahren hat sich besonders Griesbaum mit diesem Gebiet eingehender beschäftigt²⁴¹. Aber auch seine Arbeiten beschränken sich im wesentlichen auf die Untersuchung einfacher Modellverbindungen.

Die Ozonolyse des Rohproduktes von Verbindung **227** verläuft relativ einheitlich. Dies ist daran zu erkennen, daß im ¹H-NMR Spektrum des Rohproduktes in dem Bereich der aromatischen Protonen, die in der Molekülhöhle liegen, nur ein Multiplett bei $\delta = 7.79$ - 7.77 ppm zu erkennen ist. Dieses wird allerdings nicht nur von einer Verbindung herrühren. Der Peak bei $m/z = 274$ im EI-Massenspektrum deutet auf Verbindung **228** hin (Abb. 54).

Es ist zu vermuten, daß Verbindung **228** nicht sehr stabil ist und eine säulenchromatographische Reinigung nicht übersteht. Zudem konnte kein Laufmittelgemisch gefunden werden, das im Dünnschichtchromatogramm zu einer Auftrennung in mehrere Fraktionen führt. Statt dessen wird eine Schlierenbildung beobachtet. Verbindung **228** soll deshalb in ein stabiles Derivat überführt werden, das sich reinigen läßt. Die direkte Wolff-Kishner-Reduktion oder die Überführung in das Bisthioketal mit anschließender Raney-Nickel-Reduktion

scheinen dafür geeignet zu sein. Aufgrund der geringen Substanzmenge wurde jedoch nur die letztere Methode angewendet.

Die durch den Bortrifluorid-Diethylether-Komplex katalysierte Thioketalisierung führt nach der säulenchromatographischen Reinigung mit Hexan/Essigsäureethylester 10:1 als Eluent zu einem Gemisch weniger Verbindungen. Aus dem EI-Massenspektrum geht hervor, daß Verbindung **229** ($m/z = 426$) vermutlich das Hauptprodukt ist. Die Raney-Nickel-Reduktion wurde nicht mehr durchgeführt.

Die verfolgte Synthesestrategie führt zwar zu den gewünschten Verbindungen, jedoch treten erhebliche Reinigungsprobleme auf. Im Nachhinein erscheint uns deshalb die direkte Wolff-Kishner-Reduktion erfolgversprechender zu sein. Die Reduktion der Esterfunktionen und die nachfolgende Ozonolyse sind unserer Meinung nach als einleitende Schritte zum Abbau des Diensystems im Rahmen einer dreistufigen Reaktionssequenz geeignet. Es ist jedoch eine weitere Optimierung erforderlich, die im Zuge dieser Arbeit nicht mehr geleistet werden konnte.

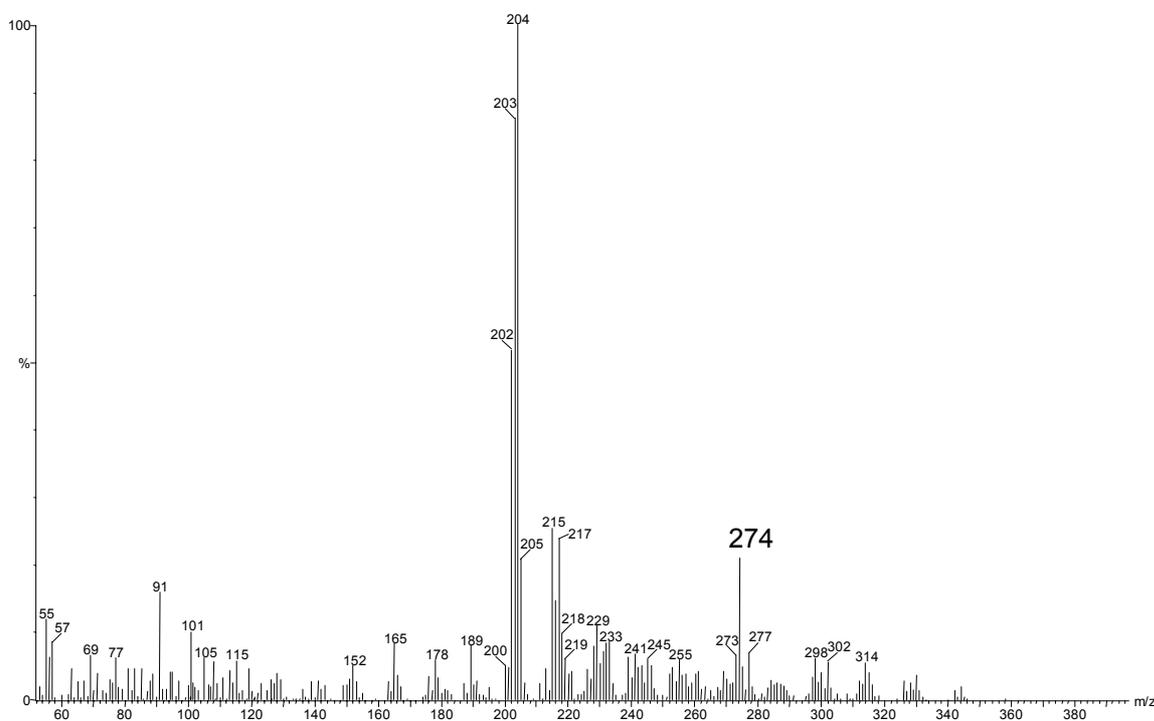


Abb. 54: EI-Massenspektrum des Rohproduktes der Ozonolyse von Verbindung **227**.

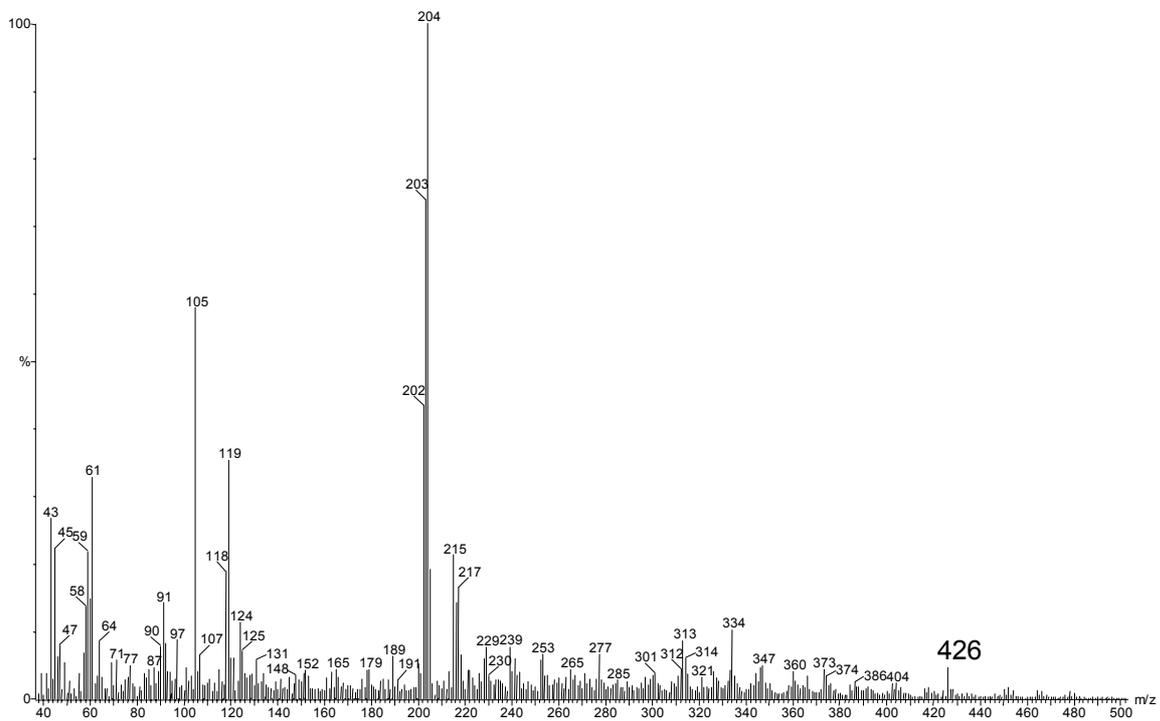


Abb. 55: EI-Massenspektrum des Bisthioketals von Verbindung 228 (Rohprodukt).

4.3.4. Diels-Alder-Reaktionen

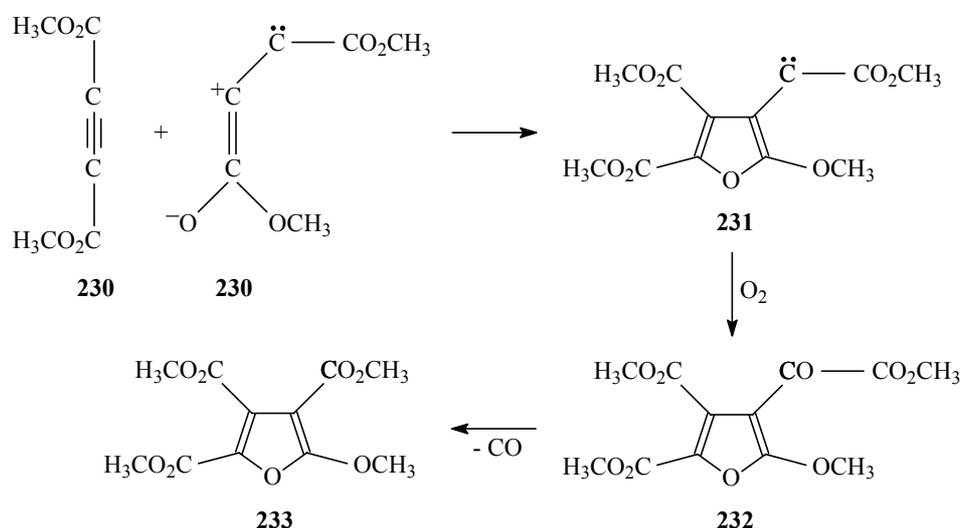
Ein besonders wichtiger Reaktionstyp konjugierter Diene sind [4+2]-Cycloadditionen (Diels-Alder-Reaktionen). Muconsäureester sind in diesem Zusammenhang intensiv untersucht worden. Bereits Farmer und Warren berichten, daß *trans,trans*-Muconsäurediethylester bei längerem Erhitzen auf 100 °C mit Maleinsäureanhydrid das entsprechende Diels-Alder-Addukt bildet²⁴². Alder et al. beschäftigten sich später eingehender mit der Reaktion²⁴³ und konnten zeigen, daß die *all-cis*-Diastereomere entstehen. Der *cis,cis*-Muconsäuredimethylester reagiert dagegen auch unter sehr energischen Bedingungen nicht mit Maleinsäureanhydrid. Im Fall des *cis,trans*-Muconsäuredimethylesters findet bei niedrigen Temperaturen ebenfalls keine Reaktion statt, während bei höheren Temperaturen in erheblichem Umfang die Polymerisation des Diens beobachtet wird. Längere Reaktionszeiten können zu einer Isomerisierung der Primäraddukte führen.

Achmatowicz und Wrobel untersuchten die Umsetzung von verschiedenen Dienophilen mit *trans,trans*-Muconsäurediethylester²⁴⁴. Letzterer reagiert erst bei 150-160 °C (in zugeschmolzenen Ampullen) in nennenswertem Umfang mit Acrolein, Acrylnitril, Styrol, β -Nitrostyrol und Allylalkohol im Sinne einer Diels-Alder-Reaktion. Die Hydrolyse der Addukte von Dichlorethylen und Nitroethylen liefert Terephthalsäure. Die Reaktion mit Acetylendicarbonsäurediethylester führt oberhalb von 160 °C in einer Ausbeute von 25 % zum Cyclohexa-2,5-dien-1,2,3,4-tetracarbonsäuretetraethylester. Daneben wird der Cyclohexa-2,5-dien-1,2,4-tricarbonsäuretriethylester in einer Ausbeute von 10 % erhalten. Die Umsetzung bei 230-240 °C führt unter Verlust zweier Esterfunktionen in 20 % Ausbeute zu Cyclohexa-2,5-dien-1,2-dicarbonsäurediethylester. Die beiden letztgenannten Verbindungen entstehen in Folgereaktionen durch partielle Hydrolyse und Decarboxylierung aus Cyclohexa-2,5-dien-1,2,3,4-tetracarbonsäuretetraethylester. Die lange Reaktionszeit von 30 h führt vermutlich zum Auftreten derartiger Nebenreaktionen in größerem Umfang.

Bei den in dieser Arbeit synthetisierten „Propellanmuconsäuren“ ist die Umsetzung mit Acetylendicarbonsäuredimethylester **230** besonders reizvoll. Die Umsetzung von Verbindung **19** mit diesem Dienophil im Überschuß führt nach der säulenchromatographischen Trennung zu zwei neuen Verbindungen. Das mengenmäßige Hauptprodukt ist ein farbloser Feststoff, der bei der Umkristallisation aus Methanol lange, dicke Nadeln bildet. Das ¹H-NMR-Spektrum weist lediglich vier Singulets in der für Methoxygruppen typischen Region auf.

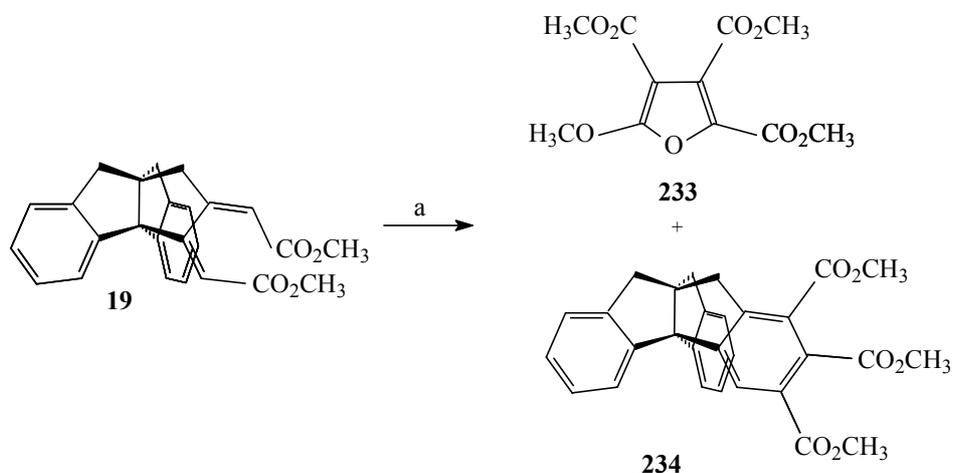
Das Signal bei $\delta = 58.8$ ppm spricht für eine einzelne Methoxyfunktion, während die anderen drei Methoxygruppen Teile von Esterfunktionen sind. Das Massenspektrum belegt in Verbindung mit den NMR-Daten das Vorliegen des 2-Methoxy-3,4,5-tris(methoxycarbonyl)furans **233**.

Verbindung **233** ist bereits mehrmals als Nebenprodukt bei [4+2]-Cycloadditionen mit Acetylendicarbonsäuredimethylester **230** gefunden worden²⁴⁵. Für ein einfaches Dimeres besitzt Verbindung **233** jedoch ein Kohlenstoffatom zu wenig. Der von Huebner et al. vorgeschlagene Bildungsmechanismus unter Einbeziehung des Diens ist sehr wahrscheinlich unzutreffend^{246a}. Allgemein akzeptiert scheint dagegen der Vorschlag von Winterfeldt zu sein, nach dem zunächst eine 1,3-dipolare Cycloaddition zwischen zwei Molekülen Acetylendicarbonsäuredimethylester **230** erfolgt (Schema 79)^{246b,c}. Das Carbenintermediat **231** wird von Luftsauerstoff unter Bildung des α -Ketoesters **232** abgefangen, der durch Verlust von Kohlenmonoxid in Verbindung **233** übergeht. Gestützt wird dieser Mechanismus durch die experimentelle Beobachtung, daß die Reaktion in Abwesenheit von Sauerstoff nahezu vollständig unterbleibt. Das entstehende Kohlenmonoxid ist ebenfalls nachweisbar.



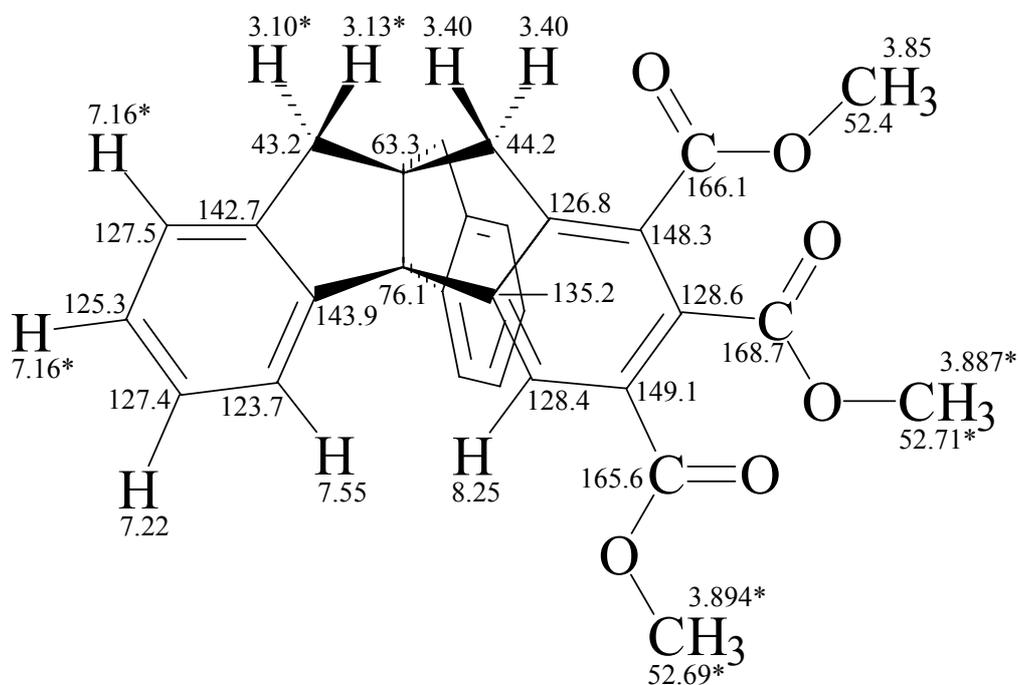
Schema 79: Von Winterfeldt vorgeschlagener Mechanismus für die Bildung von Verbindung **233**^{246b}.

Neben Verbindung **233** werden noch weitere Quasi-Oligomere des Acetylendicarbonsäuredimethylesters in der Literatur beschrieben^{246c}.



a) Acetylendicarbonsäuredimethylester **230**, 220 °C, 2 h, 11 % bzgl. **230** (**233**), 34 % bzgl. **19** (**234**).

Schema 80: Umsetzung von Verbindung 19 mit Acetylendicarbonsäuredimethylester 230.



* Genaue Zuordnung aufgrund der vorhandenen spektroskopischen Daten nicht möglich.

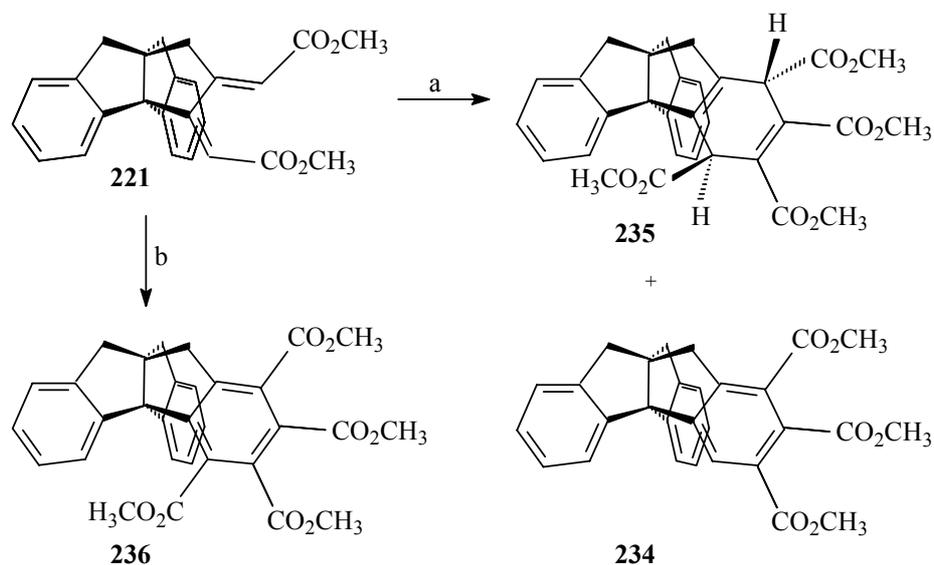
Abb. 56: Zuordnung der NMR-Daten von Verbindung 234.

Bei dem zweiten aus der Umsetzung von Verbindung **19** isolierten Produkt handelt es sich um das 1,2,3-Tris(methoxycarbonyl)triptindan **234**. Die Identität dieses Triesters wird durch die NMR-Daten, insbesondere das HMQC- und das HMBC-Spektrum, verifiziert. Mit wenigen Ausnahmen gelingt eine Zuordnung der Signale zu den entsprechenden Kohlenstoff- bzw. Wasserstoffatomen (Abb. 56). Die Resonanz des Protons an C-4 ($\delta = 8.25$ ppm) ist gegenüber den beiden anderen Protonen in der Molekülhöhlung deutlich zu tiefem Feld verschoben. Die beiden magnetisch äquivalenten *AB*-Systeme, deren Signale eng beieinander liegen, sind charakteristisch für ein Triptindan mit zwei gleichen Indan-Einheiten. Im ^{13}C -NMR-Spektrum fällt die starke Abschirmung von C-2 ($\delta = 128.6$ ppm) auf.

Die Diels-Alder-Reaktion von Verbindung **221** mit Acetylendicarbonsäuredimethylester **230** erfolgt bei $150\text{ }^\circ\text{C}$ unter Bildung von Verbindung **235**. Dies ist bemerkenswert, da das *cis*, *trans*-Derivat **221** aus sterischen Gründen eigentlich nicht reagieren sollte. Elektronisch ist die Reaktion ebenfalls nicht begünstigt, da beide Reaktionspartner elektronenarm sind. Die *cis*-ide Fixierung wirkt sich hier positiv auf die Reaktivität des Diens aus²⁴⁸. Dennoch ist eine recht hohe Reaktionstemperatur notwendig. Diese liegt offensichtlich nur wenig unterhalb der für die Fragmentierung von Verbindung **235** erforderlichen Temperatur. Verbindung **234** wird nur in einer Ausbeute von 6 % isoliert.

Gemäß den Woodward-Hoffmann-Regeln sollte Verbindung **235** als *trans*-Isomer entstehen. Dieses läßt sich jedoch spektroskopisch nicht nachprüfen. Kontrollexperimente können ebenfalls nicht durchgeführt werden, da die *cis,cis*-Verbindung **19** nicht stereospezifisch reagiert und die *trans,trans*-Verbindung **220** bislang nur eingeschränkt zugänglich ist. An der Identität von Verbindung **235** bestehen aber keine Zweifel. Aufgrund der C_1 -Symmetrie des Moleküls werden acht verschiedene aromatische Protonen beobachtet. Die allylischen Methinprotonen resonieren bei $\delta = 4.38$ ppm und $\delta = 4.25$ ppm. Die chemischen Verschiebungen der vier Methoxygruppen unterscheiden sich mit $\delta = 3.81$ ppm, $\delta = 3.71$ ppm, $\delta = 3.47$ ppm und $\delta = 3.15$ ppm deutlich voneinander. Die genaue Zuordnung der zwischen $\delta = 3.12$ ppm und $\delta = 2.60$ ppm resonierenden Methylenprotonen ist ohne Zuhilfenahme von 2D-NMR-Spektren nicht möglich, da die geminalen Kopplungskonstanten sehr ähnlich sind. Im ^{13}C -NMR-Spektrum werden alle Kohlenstoffatome nachgewiesen. Die vier Esterfunktionen sind anhand der Signale der Carbonyl- und der Methoxykohlenstoffatome gut zu erkennen. Der Basispeak des EI-Massenspektrums ($m/z = 437$) wird von einer Spezies, die durch Verlust eines

Methoxycarbonyl-Radikals und von Methanol aus dem nur mit geringer relativer Häufigkeit auftretenden Molekülion ($m/z = 528$) hervorgeht, verursacht.



- a) Acetylendicarbonsäuredimethylester **230**, 150 °C, 1.5 h, 70 % (**235**), 6 % (**234**);
 b) Acetylendicarbonsäuredimethylester **230**, DDQ, 150 °C, 2.5 h, 40 %.

Schema 81: Diels-Alder-Reaktion von Verbindung 221 mit Acetylendicarbonsäuredimethylester 230.

Es wurde bereits gezeigt, daß die *cis,cis*-Verbindung **19** bei Temperaturen oberhalb von 200 °C in das *cis,trans*-Derivat **221** überführt wird (s.o.). Diese Isomerisierung wird auch bei der Diels-Alder-Reaktion von Verbindung **19** mit Acetylendicarbonsäuredimethylester **230** in einem ersten Schritt stattfinden. Die so gebildete Verbindung **221** geht dann die [4+2]-Cycloaddition mit Acetylendicarbonsäuredimethylester **230** ein, wodurch zunächst Verbindung **235** mit 1,4-*trans* orientierten Estergruppen entsteht. Verbindung **235** ist ihrerseits unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil und spaltet Ameisensäuremethylester bzw. Methanol und Kohlenmonoxid unter Bildung von Verbindung **234** ab. Die Fragmentierung von Verbindung **235** ist recht ungewöhnlich, da sie formal eine 1,4-Eliminierung darstellt. Für diesen Reaktionstyp gibt es in der Literatur nur sehr wenige Beispiele²⁴⁷. Es können nur Vermutungen angestellt werden, ob die Reaktion nach einem konzertierten oder radikalischen Mechanismus verläuft. Denkbar ist auch, daß zunächst eine Esterspaltung oder eine Wasserstoffwanderung

stattfindet. Die Triebkraft der Eliminierung ist neben der Ausbildung eines aromatischen Systems sicherlich die ungünstige sterische Situation der Esterfunktion in der Triptindanhöhlung.

Verbindung **235** wurde unter Argon 2 h lang auf 200 °C erhitzt. Anhand des ¹H-NMR-Spektrums kann Verbindung **234** in geringen Mengen im Rohprodukt nachgewiesen werden. Daneben wird hauptsächlich Edukt beobachtet. Dieser Befund spricht dafür, daß die Fragmentierung von Verbindung **235** durch Spezies aus dem Reaktionsgemisch katalysiert wird.

Kaliumpermanganat ist ein bewährtes Reagenz, um Dihydroaromaten zu dehydrieren²⁴⁹. Die Umsetzung ist mit Verbindung **235** unter den Bedingungen der Phasentransfer-Katalyse allerdings unvollständig. Als praktischer erweist es sich, dem Reaktionsgemisch der [4+2]-Cycloaddition 2,3-Dichlor-5,6-dicyanbenzochinon zuzugeben und die Reaktionszeit etwas zu verlängern. Der aromatische Tetraester **236** kann dann in einer Ausbeute von 40 % isoliert werden. Verbindung **236** ist das erste Derivat eines Centropolyindans mit einer Esterfunktion in der Molekülhöhlung.

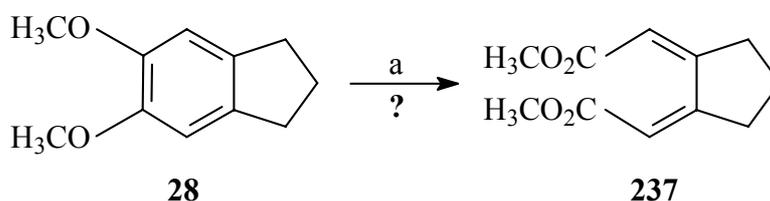
Die beiden Protonen in der Molekülhöhlung von Verbindung **236** werden entschirmt ($\delta = 7.83$ ppm), wie es auch bei anderen Triptindanen beobachtet wird. Das Signal der Esterfunktion in 4-Position ($\delta = 3.67$ ppm) erscheint bei deutlich höherem Feld als die Resonanzen der anderen Estergruppen. Charakteristisch für Triptindane, die an einem Aromaten substituiert sind, ist das Auftreten zweier magnetisch äquivalenter *AB*-Systeme für die Methylengruppen. Im ¹³C-NMR-Spektrum sind die Signale der vier Esterfunktionen gut zu erkennen. Massenspektrometrisch geht Verbindung **236** zwei primäre Fragmentierungsreaktionen ein. Die Abspaltung eines Methoxyradikals ($m/z = 495$) kann aus allen Esterfunktionen erfolgen. Am Verlust von Methanol ($m/z = 494$) sind dagegen wahrscheinlich die Estergruppe in 1-Position und die benachbarte Methylengruppe beteiligt. Das Ion mit $m/z = 494$ verliert vermutlich ein Methoxycarbonyl-Radikal ($m/z = 435$) und Kohlenmonoxid ($m/z = 403$). Die Peaks mit $m/z = 203$ und $m/z = 202$ stammen wahrscheinlich von ungesättigten DiindanSpezies, welche in den Massenspektren von Triptindanen häufig auftreten.

Verbindung **221** bildet auch mit Norbornadien, einem Acetylen-Äquivalent²⁵⁰, ein Diels-Alder-Addukt, das bislang jedoch nicht in reiner Form isoliert werden konnte. Mit Maleinsäureanhydrid und Bis(trimethylsilyl)acetylen wird dagegen keine Reaktion beobachtet.

4.4. Ozonolysen weiterer *ortho*-dimethoxysubstituierter Centropolyindane

4.4.1. Ozonolyse des 5,6-Dimethoxyindans **28**

Für das Verständnis der Ozonolysen *ortho*-dimethoxysubstituierter Centropolyindane ist es wünschenswert, zu wissen, wie sich der gewissermaßen einfachste Vertreter, das 5,6-Dimethoxyindan **28**, verhält. Hierüber liegen bisher noch keine Literaturkenntnisse vor.



a) 1. O₃, MeOH, CH₂Cl₂, -78 °C, 45 min; 2. Me₂S.

Schema 82: Ozonolyse von 5,6-Dimethoxyindan **28**.

Leider führt aber gerade die Ozonolyse von Verbindung **28** zu keinem eindeutigen Ergebnis. Auf säulenchromatographischem Weg wird eine Fraktion erhalten, die eine Hauptkomponente aufweist. Dieser Substanz können die Singulets von zwei olefinischen Protonen bei $\delta = 5.75$ ppm und sechs Methoxyprotonen bei $\delta = 3.74$ ppm sowie ein Multiplett von zwei aliphatischen Protonen bei $\delta = 1.85$ ppm zugeordnet werden. Dies steht im Einklang mit der Struktur der erwarteten Verbindung **237**. Anhand des vorliegenden ¹H-NMR-Spektrums lassen sich aber die noch fehlenden vier allylischen Methylenprotonen nicht nachweisen. Der Vergleich mit den Literaturwerten^{218b,251} zeigt, daß die ¹H-NMR-Daten keinem Isomer von Verbindung **237** eindeutig zugeordnet werden können.

Weitere Informationen liefert das EI-Massenspektrum der erhaltenen Fraktion. Hierin findet sich der für Verbindung **237** erwartete Molekülpeak ($m/z = 210$). Der Peak mit $m/z = 151$, der aus der charakteristischen Fragmentierung unter Verlust eines Methoxycarbonyl-Radikals resultieren sollte (s.o.) besteht jedoch zu einem großen Teil aus dem ¹³C-Isotopenpeak des Basispeaks mit $m/z = 150$. Letzterer würde für eine *trans,trans*-Konstitution des Muconsäure-dimethylester-Systems sprechen (s.o.). Eine Klärung des Sachverhaltes wird erst durch eine bislang nicht gelungene Isolierung des Ozonolyseproduktes möglich sein.

4.4.2. Ozonolyse des 2,3,6,7-Tetramethoxy-4b,9,9a,10-tetrahydroindeno[1,2-a]-indens **33**

Bei der Ozonolyse von Verbindung **33** wird wesentlich mehr als die berechnete Menge Ozon verbraucht. Neben der ozonolytischen Öffnung der Veratrolringe finden weitere Reaktionen statt, die zum Teil zur Zerstörung des gesamten Molekülgerüsts zu führen scheinen. Die erschöpfende Ozonisierung ergibt keine in reiner Form isolierbaren Diquinane. Das CI-Massenspektrum des Rohproduktes liefert allerdings Hinweise auf eine der Konkurrenzreaktionen (Abb. 57).

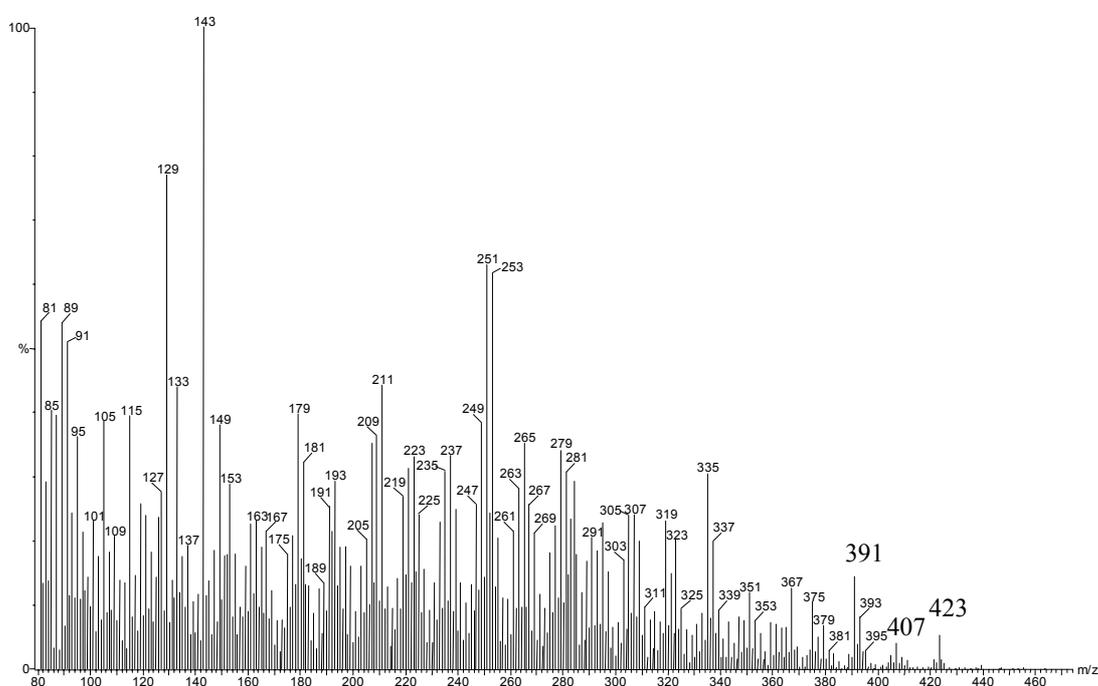
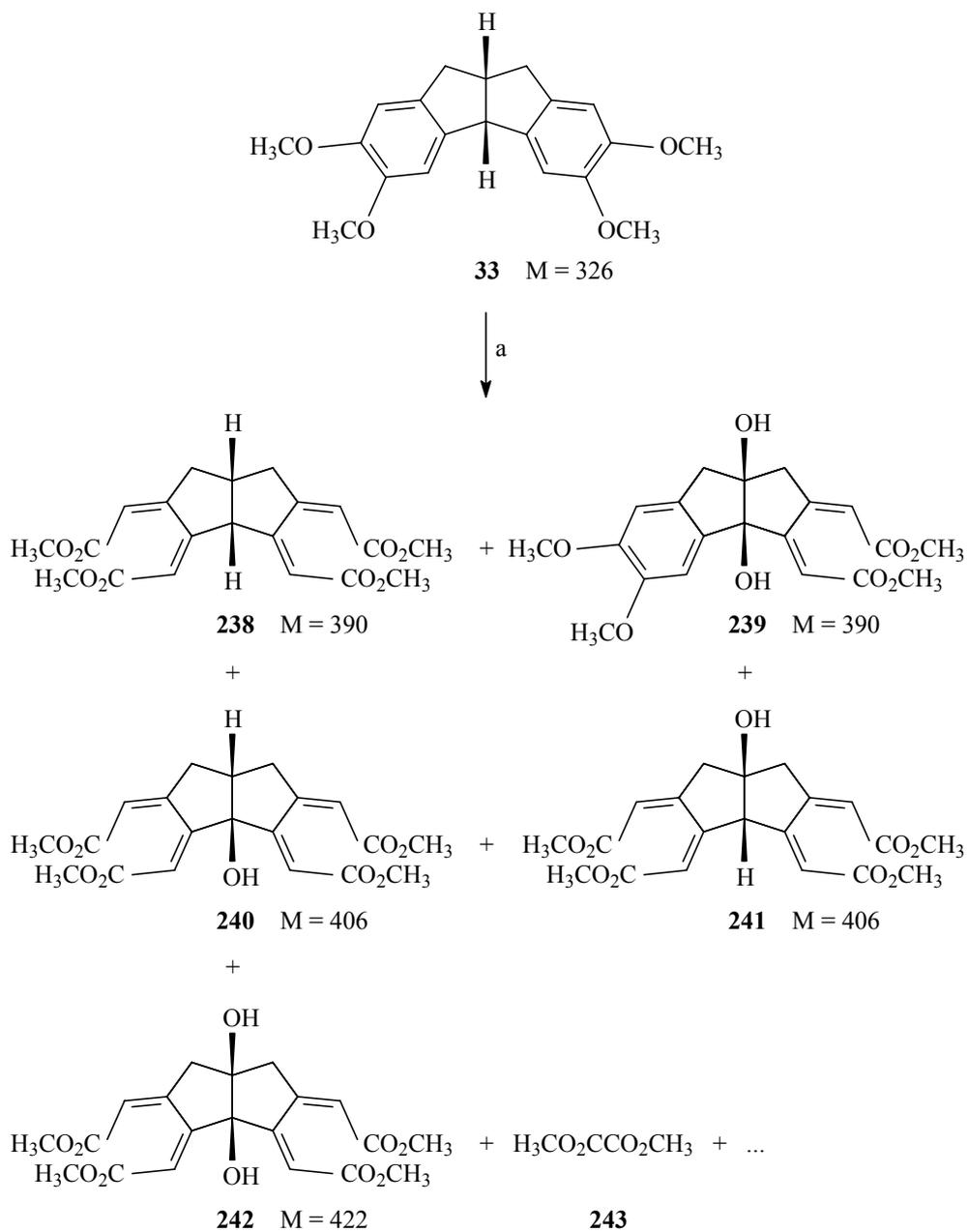


Abb. 57: CI-Massenspektrum (Isobutan) des Rohproduktes der Ozonolyse von Verbindung **33.**

Es ist gut dokumentiert, daß tertiäre aliphatische C-H-Bindungen mittels Ozon zum Alkohol oxidiert werden können ²¹⁶. Im vorliegenden Fall sind die beiden tertiären Positionen vermutlich oxidationsempfindlich. Bei den Peaks $m/z = 391$, $m/z = 407$ und $m/z = 423$ im CI-Massenspektrum könnte es sich um die protonierten Molekülpeaks der Verbindungen **238-242** handeln (Schema 83). Die doppelt allylischen Alkohole **239-242** sollten für einen weiteren Abbau durch Ozon zugänglich sein, worin wohl der Grund für die Bildung der komplexen Produktgemische zu sehen ist. Eine Oxidation der benzylichen Methylengruppen kann allerdings auch nicht ausgeschlossen werden.

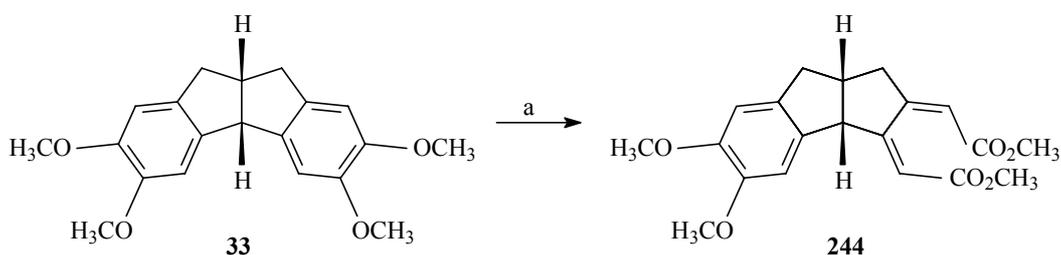


a) 1. O_3 , MeOH, CH_2Cl_2 , $-78\text{ }^\circ\text{C}$; 2. Me_2S .

Schema 83: Vermutete Produkte der erschöpfenden Ozonolyse von Verbindung 33.

Neben der Intradimethoxy- erfolgt auch eine Extradimethoxy-Spaltung. In dem Glaskolben, der die erste Fraktion der erfolglosen säulenchromatographischen Trennung enthielt, sublimierte eine Substanz zum Kolbenschliff und bildete dort große farblose Kristalle. Die Verbindung konnte mittels IR-, $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie sowie anhand ihres Schmelzpunktes zweifelsfrei als Oxalsäuredimethylester **243** identifiziert werden. Dieser kann nur das Produkt einer Extradimethoxy-Spaltung sein. Im CI-Massenspektrum werden allerdings keine Peaks gefunden, die aldehydischen Komponenten zugeschrieben werden können. Auch im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes werden keine Signale in der Aldehydregion beobachtet.

Die Umsetzung von Verbindung **33** mit einem Äquivalent Ozon führt im Gegensatz zur erschöpfenden Ozonolyse zu einem isolierbaren Produkt. Nach der säulenchromatographischen Trennung wird neben dem Edukt **33** Verbindung **244** in einer Ausbeute von 9 % erhalten.



a) 1. 1 eq. O_3 , MeOH, CH_2Cl_2 , $-78\text{ }^\circ\text{C}$; 2. Me_2S ; 9 %.

Schema 84: Ozonolyse von Verbindung **33**.

Von Verbindung **244** wird ein interessantes und informatives $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erhalten (Abb. 58). Die Signale der olefinischen Protonen erscheinen bei genauerer Betrachtung als komplizierte Multipletts. Sie weisen sowohl untereinander als auch zu den benachbarten diastereotopen Methylenprotonen und dem benzylichen Methinproton Kopplungen auf. Letzteres resoniert bei $\delta = 4.11$ ppm und erscheint als Dublett ($^3J = 7.5$ Hz). Die geminalen Kopplungen betragen für beide Methylenprotonen $^2J = -15.7$ Hz. Die Signalgruppen der zum zentralen Methinproton *cis*-ständigen Methylenprotonen liegen bei $\delta = 3.24$ ppm und $\delta = 3.00$ ppm, wobei letztere aufgrund einer Kopplung von $^4J = 2.5$ Hz mit dem bei $\delta = 5.80$ ppm resonierenden olefinischen Proton der allylischen Position zugeschrieben werden kann. Eine

genauere Zuordnung ist auf Grundlage der vorliegenden Spektren jedoch nicht möglich. Das ^{13}C -NMR-Spektrum steht im Einklang mit der postulierten Struktur. Es werden sowohl für annelierte Veratrolringe als auch für annelierte Muconsäuredimethylester charakteristische Signallagen beobachtet.

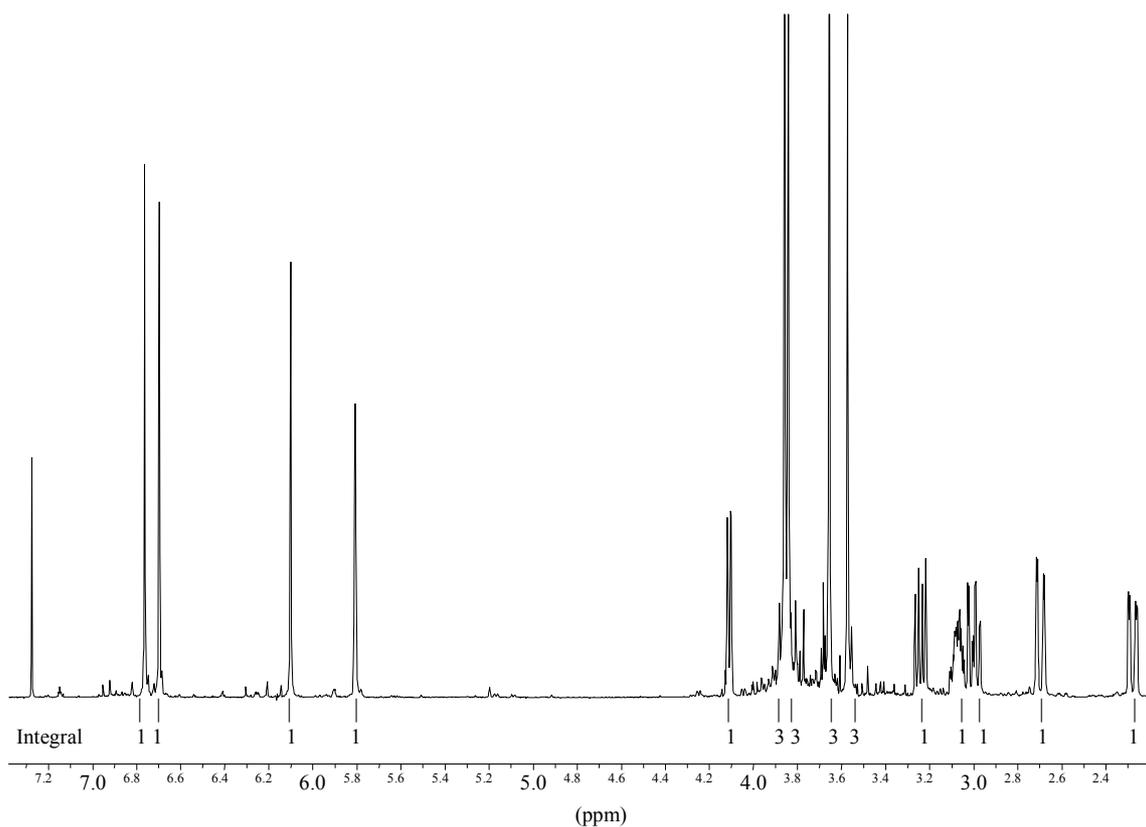
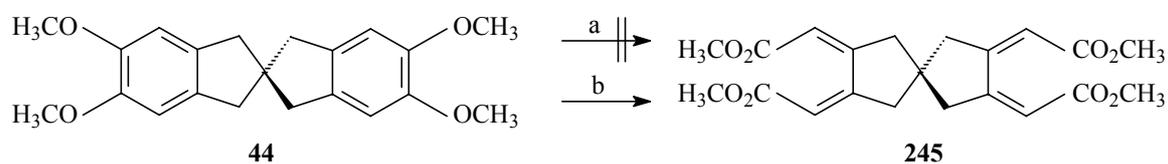


Abb. 58: ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) von Verbindung 244.

4.4.3. Ozonolyse von 5,5',6,6'-Tetramethoxy-2,2'-spirobiindanen

Das 2,2'-Spirobiindan-Gerüst erweist sich ebenfalls als unerwartet oxidationsempfindlich. Die erschöpfende Ozonolyse von 5,5',6,6'-Tetramethoxy-2,2'-spirobiindan **44** unter Standardbedingungen führt zu keinem einheitlichen Produkt. Sowohl das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum als auch das EI-Massenspektrum des Rohproduktes liefert nur wenig Information über die Zusammensetzung des Produktgemisches.



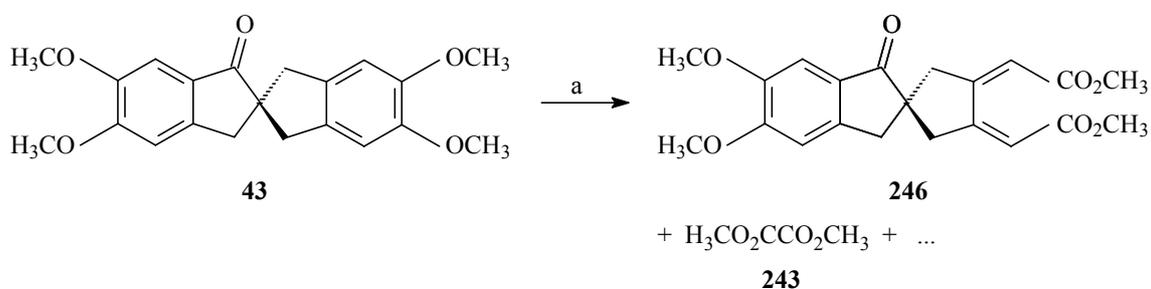
a) 1. O_3 , CH_3OH , CH_2Cl_2 , $-78\text{ }^\circ\text{C}$; 2. Me_2S ; b) 1. O_3 , $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$, CH_2Cl_2 , $-78\text{ }^\circ\text{C}$; 2. Me_2S .

Schema 85: Ozonolyse von Verbindung 44.

Bei der Ozonolyse in Dichlormethan unter Zusatz von Bortrifluorid-Diethylether-Komplex scheint die gewünschte Verbindung **245** in sehr geringem Umfang zu entstehen. Im EI-Massenspektrum des Rohproduktes sind Peaks vorhanden, bei denen es sich um das Molekülion ($m/z = 404$) und das Fragmention ($m/z = 345$), das durch Verlust eines Methoxycarbonyl-Radikals entsteht, handeln könnte. Peaks mit Differenzen von $\Delta m/z = 16$ sprechen für eine Oxidation der benzyllischen bzw. allyllischen Positionen. Eine weitere Optimierung der Reaktionsbedingungen erscheint jedoch wenig erfolgversprechend.

Beim 5,5',6,6'-Tetramethoxy-2,2'-spirobiindan-1-on **43** ist ein Veratrolring durch die Konjugation mit der Carbonylfunktion weniger stark aktiviert und sollte nicht mehr von Ozon angegriffen werden. Die erschöpfende Ozonolyse von Verbindung **43** unter Standardbedingungen verläuft trotzdem ähnlich unübersichtlich wie diejenige des Grundkörpers **44**. Für die Bildung des erwarteten Produktes, Verbindung **246**, finden sich wiederum lediglich massenspektrometrische Hinweise ($m/z = 386$ und $m/z = 327$). Daneben werden Peaks mit einem höheren Masse/Ladungs-Verhältnis beobachtet, was auf weitergehende Oxidationen schließen läßt. Weiterhin wird, wie im Fall der Ozonolyse von Verbindung **33**, Oxalsäuredimethylester

243, das Produkt einer Extra-Dimethoxy-Spaltung, gefunden. Variationen der Reaktionsbedingungen blieben erfolglos.

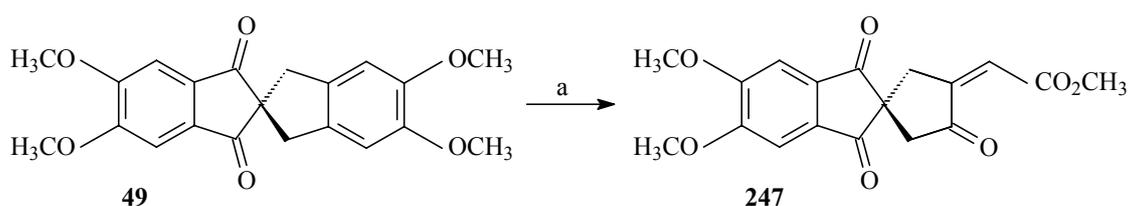


a) 1. O_3 , MeOH, CH_2Cl_2 , $-78\text{ }^\circ C$; 2. Me_2S .

Schema 86: Ozonolyse von Verbindung **43**.

Einen entscheidenden Beitrag zur Aufklärung der Problematik bei der Ozonolyse von 5,5',6,6'-Tetramethoxy-2,2'-spirobiindanen liefert die Ozonolyse des Diketons **49**.

Bei $-78\text{ }^\circ C$ erweist sich Verbindung **49** gegenüber Ozon als nahezu inert. Im EI-Massenspektrum ist bei einhundertfacher Vergrößerung ein Peak mit $m/z = 400$ zu erkennen, bei dem es sich um den Molekionen-Peak von Verbindung **252** handeln könnte. Ein Grund für die geringe Reaktivität ist die Schwerlöslichkeit von Verbindung **49** bei tiefer Temperatur.



a) 1. O_3 , MeOH, CH_2Cl_2 , $-40\text{ }^\circ C$; 2. Me_2S , 28 %.

Schema 87: Ozonolyse von Verbindung **49**.

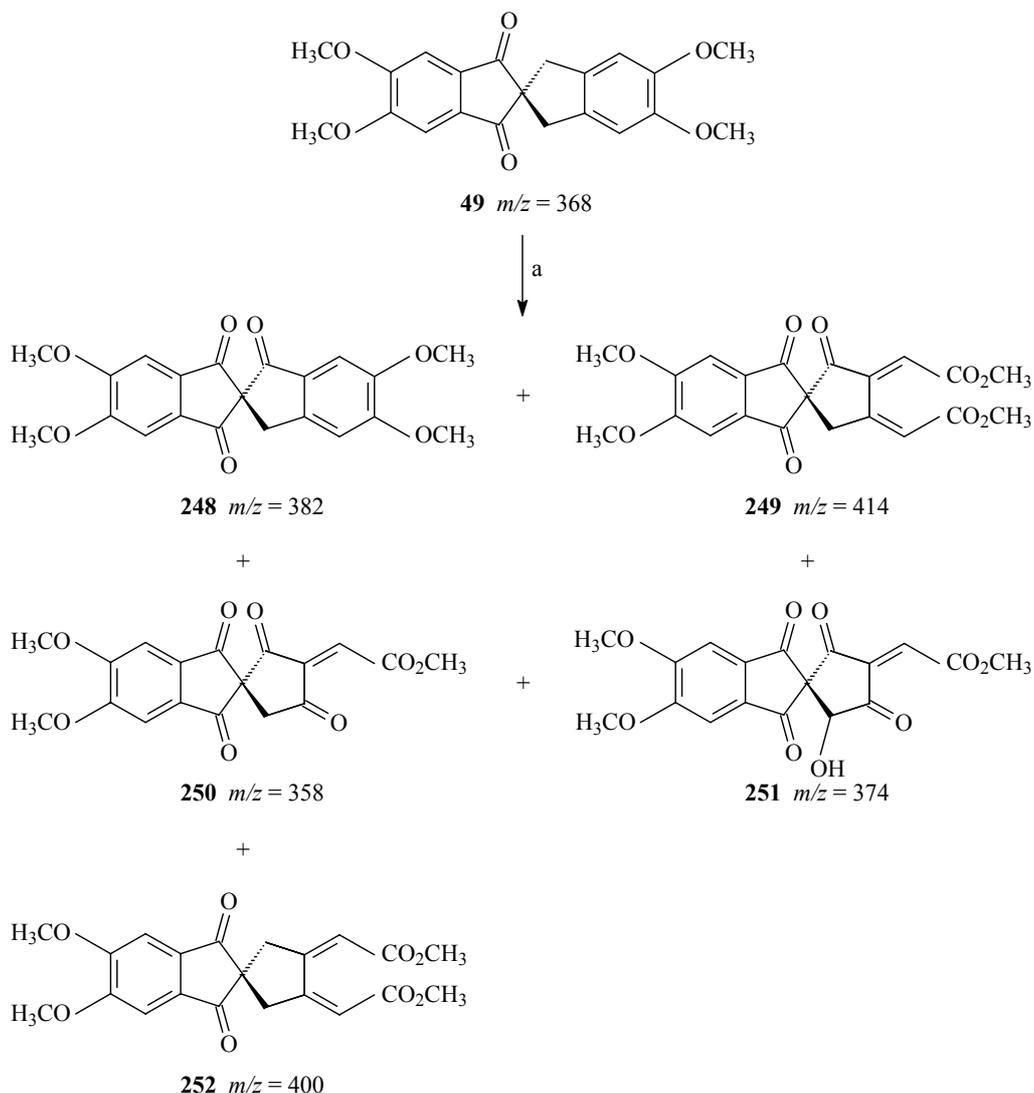
Eine Ozonolyse von Verbindung **49** bei $-40\text{ }^\circ C$ führt dann aber doch zu einem isolierbaren Produkt. Dabei handelt es sich um Verbindung **247**, die das Produkt des ozonolytischen Abbaus der vermutlich zunächst gebildeten Verbindung **252** zu sein dürfte. Unerwarteterweise ist das Muconsäuredimethylester-System demnach bei 5,5',6,6'-Tetramethoxy-2,2'-

spirobiindanen einem weiteren Angriff durch Ozon zugänglich. Der Grund hierfür dürfte in der Konformation des nicht annelierten Fünfrings im Spiro-Gerüst zu sehen sein. Diese wirkt sich entscheidend auf die Torsion des Diensystems aus. Eine daraus resultierende verringerte Konjugation führt im vorliegenden Fall dazu, daß auf die einzelnen Doppelbindungen nicht mehr ein ausreichend großer Elektronenzug der entfernteren Esterfunktion einwirkt. Somit erfolgt die Ozonolyse einer Doppelbindung, wobei ein sehr elektronenarmes Alken, das unter den Reaktionsbedingungen gegenüber Ozon inert ist, entsteht. Dieser Befund erklärt auch die bei den Ozonolysen der eng verwandten Spiroverbindungen **43** und **44** aufgetretenen Schwierigkeiten.

Anhand der beiden Singulets bei $\delta = 7.32$ ppm und $\delta = 4.01$ ppm im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **247** wird deutlich, daß der desaktivierte Veratrolring unter den Reaktionsbedingungen von Ozon nicht angegriffen wird. Der Umstand, daß das Muconsäuredimethylester-System in diesem Fall nicht gegenüber Ozon inert ist, äußert sich im Erscheinen des Triplets lediglich eines olefinischen Protons ($\delta = 6.62$ ppm). Dieses weist eine Kopplung von $^4J = 2.9$ Hz zu den benachbarten Methylenprotonen ($\delta = 3.33$ ppm) auf. Die andere Methylen-Gruppe ($\delta = 2.68$ ppm) besitzt keinen Kopplungspartner und erscheint als Singulett. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum werden drei verschiedene Sorten von Carbonylkohlenstoffatomen beobachtet, die von drei Ketongruppen ($\delta = 202.1$ ppm und $\delta = 200.0$ ppm) und einer Esterfunktion ($\delta = 166.3$ ppm) stammen. Der Veratrolring wird anhand der Signale bei $\delta = 156.6$ ppm, $\delta = 136.1$ ppm, $\delta = 103.7$ ppm und $\delta = 56.8$ ppm identifiziert. Die olefinischen Kohlenstoffatome resonieren bei $\delta = 148.2$ ppm und $\delta = 120.4$ ppm. Weiterhin finden sich das Spirokohlenstoffatom ($\delta = 53.5$ ppm), das Methoxykohlenstoffatom der Esterfunktion ($\delta = 52.0$ ppm) und zwei Methylenkohlenstoffatome ($\delta = 43.3$ ppm und $\delta = 36.7$ ppm). Das EI-Massenspektrum steht im Einklang mit den NMR-Daten. Es wird ein Molekülion mit $m/z = 344$ beobachtet. Die Abspaltung von Methanol aus dem Molekülion führt zu einer Spezies ($m/z = 312$), die den Basispeak hervorruft. Bei der Ozonolyse sollte das *Z*-Isomer entstehen; es ist jedoch anzunehmen, daß zumindest im Molekülion das *E*-Isomer gebildet wird.

Im EI-Massenspektrum einer zweiten nach der Ozonolyse bei -40 °C erhaltenen Fraktion, bei der es sich um ein unübersichtliches Substanzgemisch handelt, fällt der Peak bei $m/z = 382$ auf (Schema 88). Hierbei könnte es sich um das Spirotriketone **248** handeln. Der Peak bei $m/z = 414$ könnte das einfache Spaltungsprodukt des Spirotriketons **249** sein. Beide Peaks deuten

darauf hin, daß in nicht unbeträchtlichem Umfang eine Oxidation der benzylichen bzw. allylischen Positionen erfolgt. Unterstützt wird diese Vermutung durch die Peaks mit $m/z = 358$ und $m/z = 374$, denen die Strukturen **250** bzw. **251** zugeschrieben werden könnten.



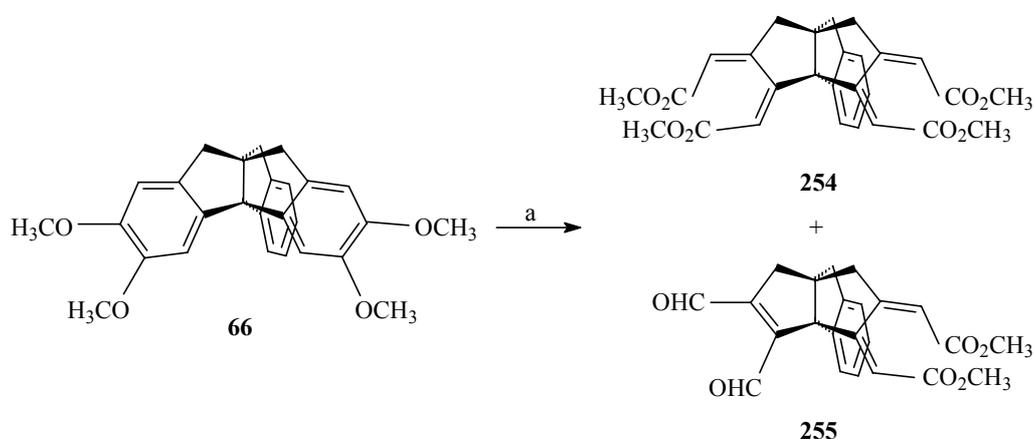
a) 1. O_3 , MeOH, CH_2Cl_2 , $-40\text{ }^\circ\text{C}$; 2. Me_2S .

Schema 88: Vermutete weitere Produkte der Ozonolyse von Verbindung 49.

Die Ozonolysen von 5,5',6,6'-Tetramethoxy-2,2'-spirobiindanen erweisen sich als präparativ wenig brauchbar. Sie können jedoch als warnendes Beispiel für den oft unerwartet großen und nicht vorhersehbaren Einfluß der Substratstruktur auf den Reaktionsverlauf der Ozonolyse von Veratrolringen dienen.

4.4.4. Ozonolyse von 2,3,6,7-Tetramethoxytriptindan **66** und von 2,3,6,7,13,14-Hexamethoxytriptindan **72**

Die Ozonolyse des 2,3,6,7-Tetramethoxytriptindans **66** liefert überraschend zwei neue Substanzen. Das Hauptprodukt ist mit einer Ausbeute von 47 % die erwartete Verbindung **254**. Das zweite Produkt ist die aus einer Intra- und einer Extra-Dimethoxy-Spaltung hervorgehende Verbindung **255**, die in einer Ausbeute von immerhin 12 % erhalten wird.



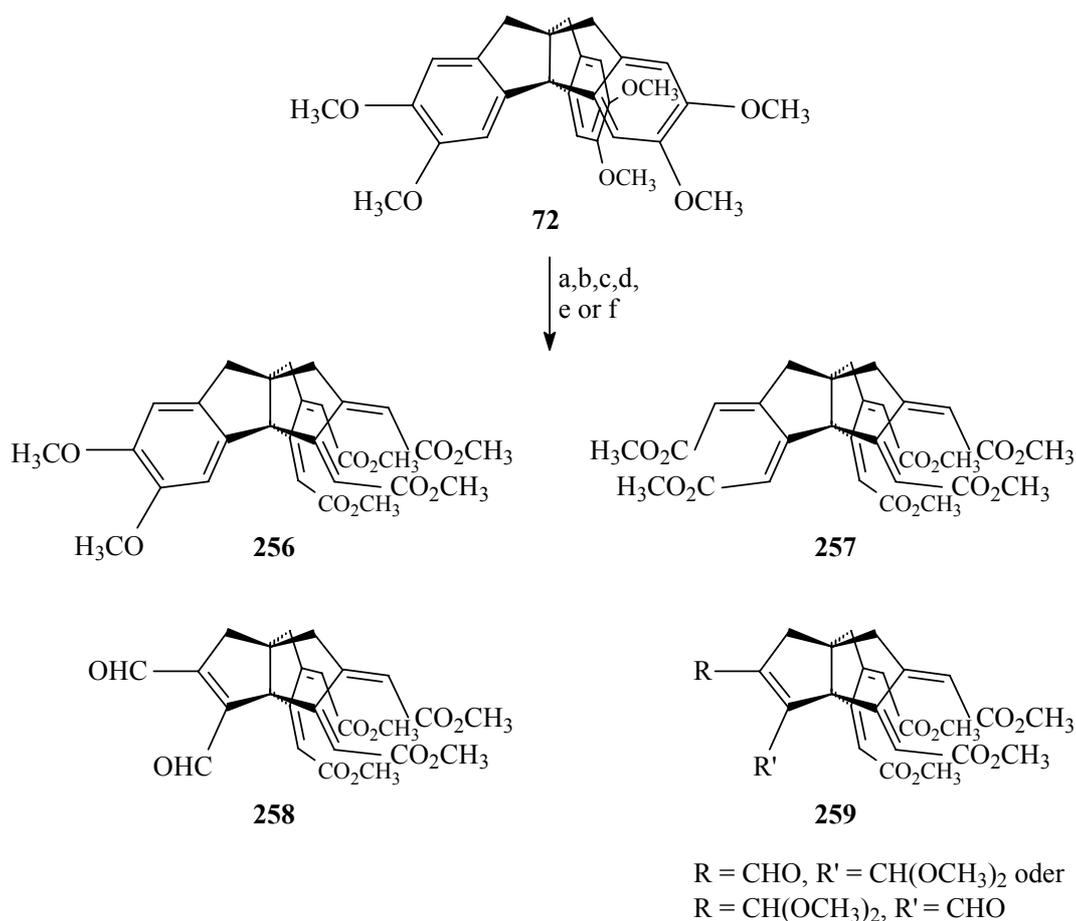
a) 1. O₃, MeOH, CH₂Cl₂, -78 °C; 2. Me₂S, 47 % (**254**), 12% (**255**).

Schema 89: Ozonolyse von Verbindung **66**.

Charakteristischerweise erscheint die benzyliche Methylengruppe ($\delta = 3.17$ ppm) im ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **254** als Singulett, während die beiden anderen Methylengruppen zwei magnetisch äquivalente *AB*-Systeme mit einer Kopplungskonstanten von $J_{AB} = -15.5$ Hz bilden. Bemerkenswert ist, daß die diastereotopen Protonen in diesem Fall nur geringfügig unterschiedliche Kopplungen zu dem benachbarten olefinischen Proton ($\delta = 5.84$ ppm) aufweisen. Die olefinischen Protonen in der Molekülhöhlung resonieren bei etwas tieferem Feld ($\delta = 6.16$ ppm). Für die aromatischen Protonen und die der Estergruppen werden die erwarteten Signallagen gefunden. Das ¹³C-NMR-Spektrum bestätigt die Propellan-Struktur von Verbindung **254** u.a. durch die Resonanzen der zentralen quartären Kohlenstoffatome bei $\delta = 74.0$ ppm und $\delta = 51.7$ ppm. Im EI-Massenspektrum wird die charakteristische Fragmentierung (s.o.) unter Verlust eines Methoxycarbonyl-Radikals beobachtet ($m/z = 419$ (100)). Das Molekülion ($m/z = 478$ (6))weist dagegen nur eine geringe relative Häufigkeit auf.

Verbindung **255** besitzt als [3.3.3]Propellan mit drei verschiedenen Flügeln relativ komplexe NMR-Spektren. Der Benzolring ist durch Ozon nicht angegriffen worden, wie drei aromatische Multipletts mit insgesamt vier Protonen zeigen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum finden sich die Resonanzen von vier tertiären und zwei quartären aromatischen Kohlenstoffatomen, die ebenfalls dem Benzolring zuzuordnen sind. An einem Veratrolring ist eine Extradimethoxy-Spaltung erfolgt. Die aldehydischen Protonen resonieren bei $\delta = 10.54$ ppm und $\delta = 10.49$ ppm, die entsprechenden Kohlenstoffatome bei $\delta = 188.1$ ppm und $\delta = 186.8$ ppm. Die quartären olefinischen Kohlenstoffatome lassen sich aufgrund ihrer chemischen Verschiebung nicht von denen des Muconsäuredimethylester-Systems unterscheiden. Letzteres fällt im ^{13}C -NMR-Spektrum durch seine Carbonylkohlenstoffatome ($\delta = 165.9$ ppm und $\delta = 165.5$ ppm) und die tertiären olefinischen Kohlenstoffatome ($\delta = 121.0$ ppm und $\delta = 119.4$ ppm) auf. Eines der olefinischen Protonen ($\delta = 5.90$ ppm) koppelt laut ^1H -NMR-Spektrum mit den benachbarten diastereotopen Methylenprotonen, die ein *AB*-System bilden ($\delta_A = 2.79$, $^4J = 2.3$ Hz und $\delta_B = 2.69$, $^4J = 0.9$ Hz). Im ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **255** sollten drei *AB*-Systeme zu sehen sein. Tatsächlich erscheint ein *AB*-System aufgrund der Isochronie der beiden Protonen jedoch als Singulett ($\delta = 3.14$ ppm). Die beiden anderen *AB*-Systeme weisen deutlich verschiedene geminale Kopplungen auf ($J_{AB} = -19.5$ Hz bzw. $J_{AB} = -15.2$ Hz). Die Methylenkohlenstoffatome resonieren bei $\delta = 47.3$ ppm, $\delta = 45.9$ ppm und $\delta = 44.5$ ppm. Die [3.3.3]Propellanstruktur wird weiterhin durch die Signale der beiden zentralen quartären Kohlenstoffatome belegt ($\delta = 78.3$ ppm und 54.8 ppm). Im EI-Massenspektrum wird nur der $[\text{M} + \text{H}]^+$ -Peak ($m/z = 393$), nicht aber der Molekülpeak ($m/z = 392$) beobachtet. Dagegen findet sich das erwartete, typische Fragmention $[\text{M} - \text{CO}_2\text{CH}_3]^+$ ($m/z = 333$) als Basispeak. Die Behandlung des 2,3,6,7,13,14-Hexamethoxytriptindans **72** mit Ozon unter Standardbedingungen führt zu einem sehr komplexen Produktgemisch, das sich auf säulenchromatographischem Wege jedoch weitgehend auftrennen läßt. Die erste erhaltene Fraktion besteht aus mehreren Substanzen, die sich nicht voneinander trennen lassen. Als eine Komponente wird massenspektrometisch ein Monoacetal von Verbindung **258** identifiziert (**259**; $m/z = 530$ und $m/z = 471$). Aus der zweiten Fraktion lassen sich durch eine weitere Chromatographie drei Verbindungen isolieren. Dabei handelt es sich um Verbindung **256**, das Produkt einer unvollständigen Ozonolyse, die erwartete Verbindung **257** sowie Verbindung **258**, die an einem Fünfring das Spaltungsmuster einer Extra-Dimethoxy-Spaltung aufweist. Dabei bleibt

unklar, warum der verbliebene Veratrolring von Verbindung **256** nicht von Ozon angegriffen wurde, obwohl – wie die tiefblaue Farbe zeigt - die Reaktionslösung ausreichend mit Ozon gesättigt war.



a) 1. O₃, MeOH, CH₂Cl₂, -78 °C; 2. Me₂S, 13 % (**256**), 25 % (**257**), 10 % (**258**); b) 1. O₃, MeOH, CH₂Cl₂, -25 °C; 2. Me₂S, 22 % (**259**), 18 % (**257**); c) 1. O₃, MeOH, CH₂Cl₂, -90 °C; 2. Me₂S, 6 % (**256**), 17 % (**257**), 21 % (**258**); d) 1. O₃, CH₂Cl₂, -78 °C; 2. Me₂S, 9 % (**257**); e) 1. O₃, BF₃·Et₂O, CH₂Cl₂, -78 °C; 2. Me₂S, 4 % (**257**); f) 1. O₃, Pyridin, CH₂Cl₂, -78 °C; 2. Me₂S, 6 % (**257**).

Schema 90: Ozonolyse von Verbindung 72.

Im ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **256** zeigen die Resonanzen bei $\delta = 6.75$ ppm und $\delta = 6.61$ ppm, daß ein Veratrolring nicht angegriffen worden ist. Daneben sind zwei interessante Muconsäuredimethylester-Systeme vorhanden. Die olefinischen Protonen weisen untereinander eine Kopplung von $^5J = 0.5$ Hz auf. Es findet sich nur eine Kopplung von $^4J = 1.9$ Hz zu den jeweils benachbarten diastereotopen Protonen, die zwei äquivalente AB -Systeme bilden. Bei Verwendung von Benzol- d_6 als NMR-Lösungsmittel wird ein ASIS-Effekt beobachtet, der bei den Resonanzen der Methoxyprotonen besonders stark ausgeprägt ist.

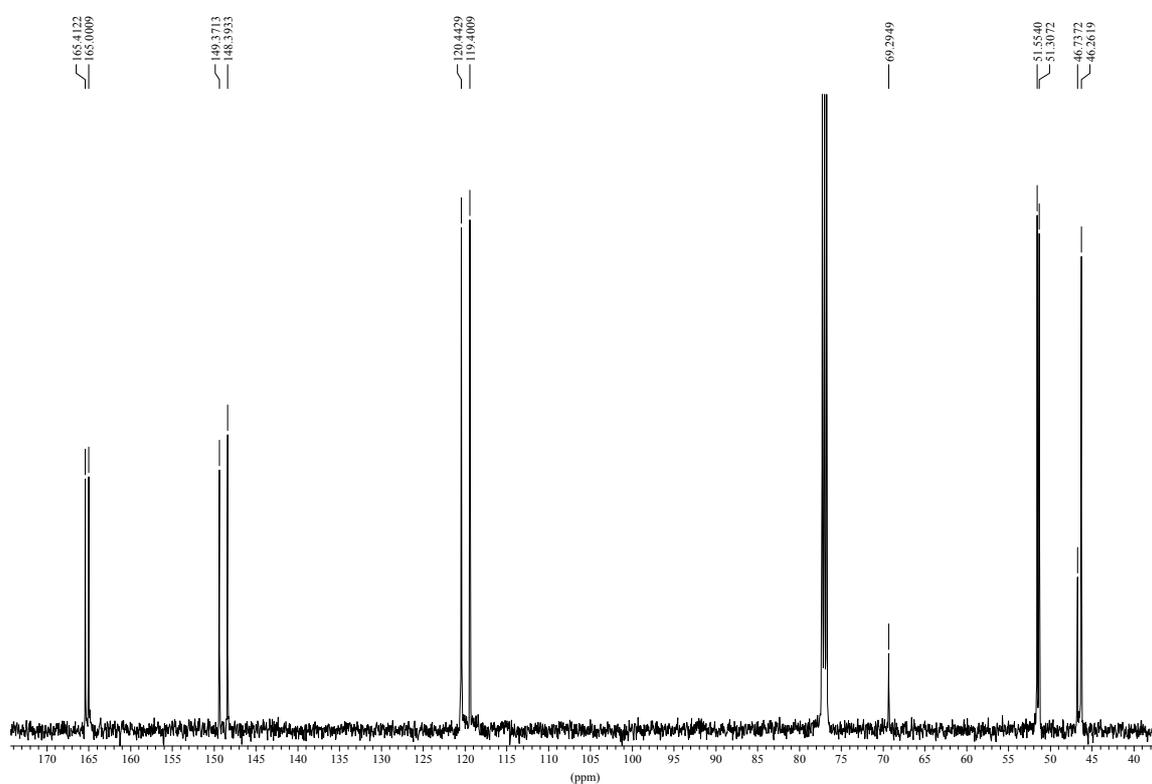


Abb. 59: ^{13}C -NMR-Spektrum (CDCl_3) von Verbindung **257**.

Die C_{3v} -Symmetrie von Verbindung **257** vereinfacht die NMR-Spektren wesentlich. Das Signal bei $\delta = 5.88$ ppm läßt sowohl eine Kopplung $^4J = 1.6$ Hz als auch eine Kopplung $^5J = 0.6$ Hz erkennen und ist somit der Z -Doppelbindung zuzuordnen. Die Resonanz des olefinischen Protons der E -Doppelbindung erscheint bei deutlich tieferem Feld ($\delta = 6.60$ ppm). Wie Abb. 59 zeigt, treten im ^{13}C -NMR-Spektrum jeweils dreifache Resonanzen für alle Kohlenstoffatome außer den beiden zentralen quartären Kohlenstoffatomen ($\delta = 69.3$ ppm und $\delta = 46.7$ ppm) auf. Die quartären olefinischen Kohlenstoffe von Verbindung **257**

resonieren bei $\delta = 149.3$ ppm und $\delta = 148.4$ ppm, während die Signale der tertiären Kohlenstoffatome bei $\delta = 120.4$ ppm und $\delta = 119.4$ ppm liegen. Im EI-Massenspektrum wird neben dem Verlust eines Methoxyradikals ($m/z = 539$) die charakteristische Abspaltung eines Methoxycarbonyl-Radikals ($m/z = 511$) aus dem Molekülion beobachtet. Das Ion $m/z = 511$ kann Methanol verlieren ($m/z = 474$).

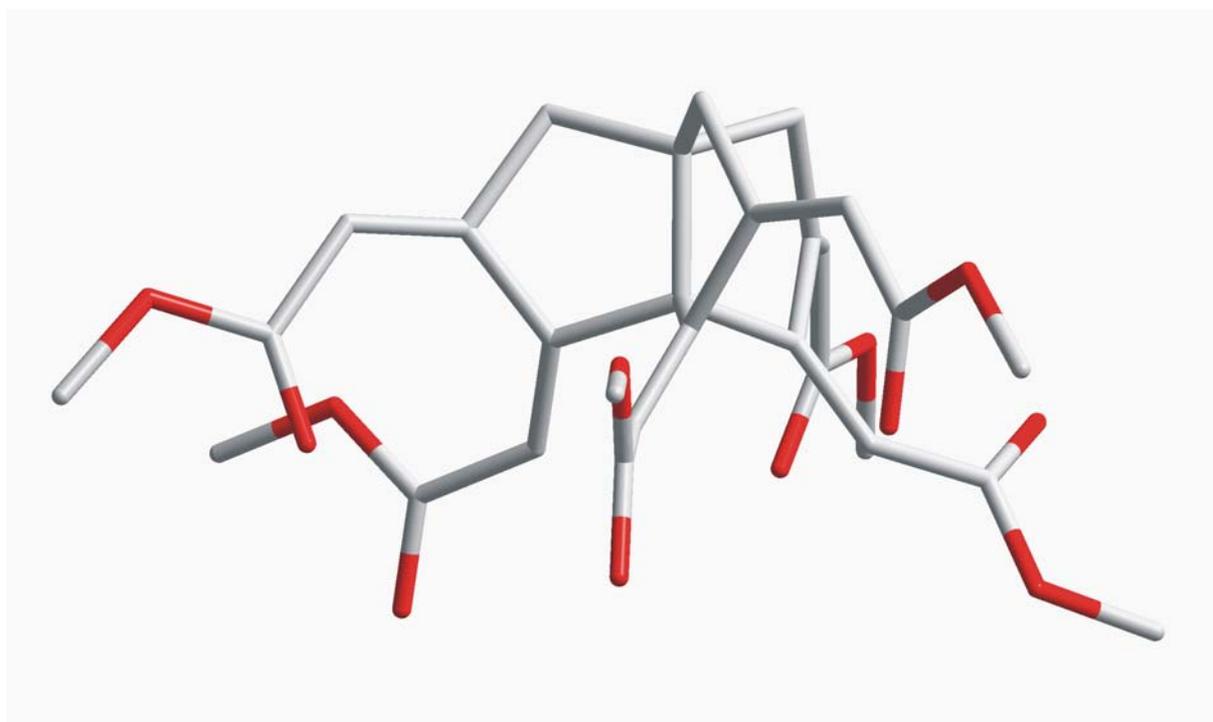


Abb. 60: Molekülstruktur von Verbindung 257.

Die von Verbindung **257** aus Methanol erhaltenen Kristalle weisen ein monoklines Kristallsystem mit der Raumgruppe P 21/c auf. Die Elementarzelle enthält neben vier Molekülen von Verbindung **257** ein Molekül Methanol. Eine Esterfunktion weist eine geringfügige Fehlordnung auf. Die beiden Konformeren liegen im Verhältnis 76:24 vor.

Die Propellanflügel besitzen vermutlich aufgrund von Packungseffekten alle eine etwas unterschiedliche Geometrie. Die Diensysteme weisen Torsionswinkel von 53° , 58° und 60° auf, während sich bei den Fünfringen fast keine Torsion findet (2° bis 4°). Es werden jeweils „envelope“-Konformationen vorgefunden, wobei die Spitze am quartären Kohlenstoff derjenigen Doppelbindung liegt, die in einer Z-Konfiguration vorliegt. Die zentrale Bindung hat eine Länge von 1.59 \AA .

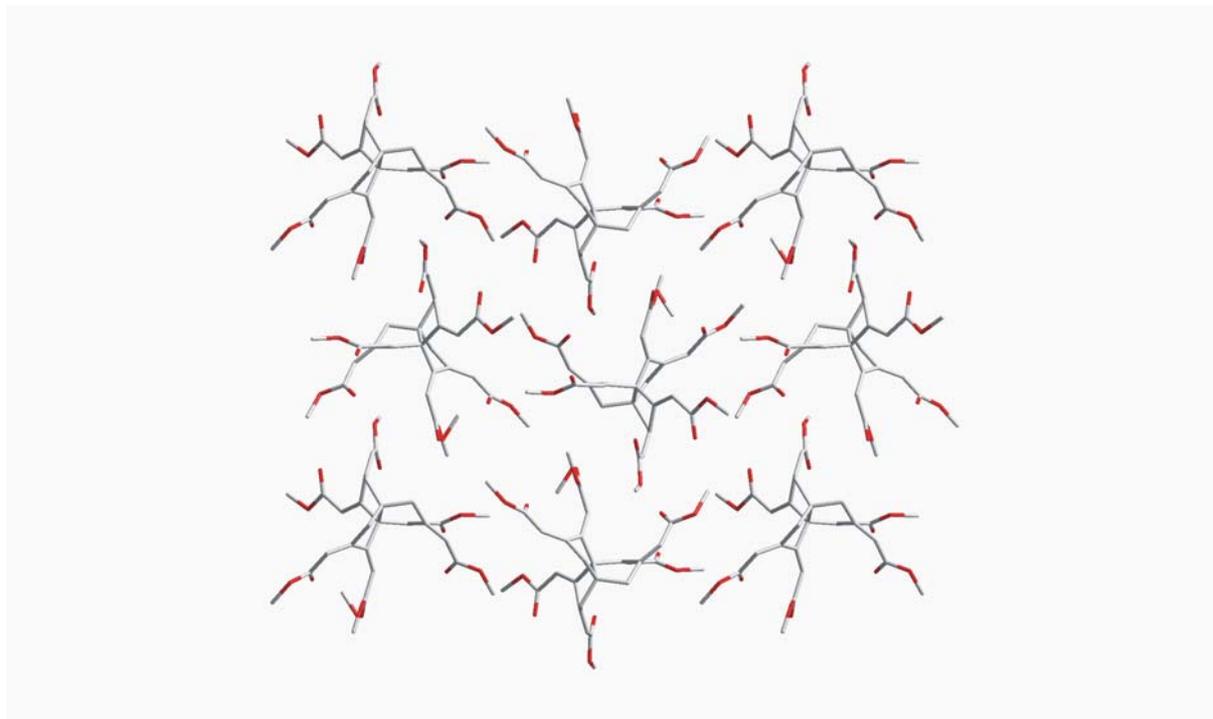
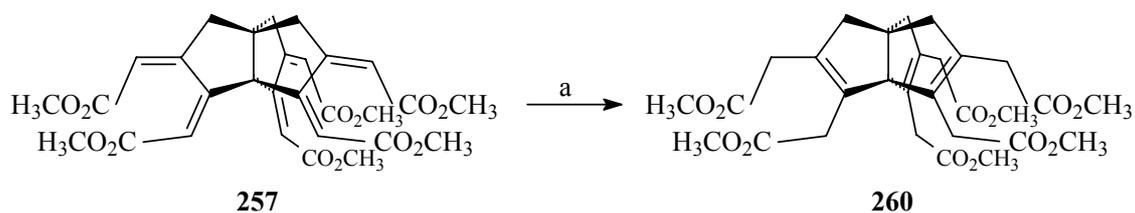


Abb. 61: Kristallstruktur von Verbindung 257 (Blick entlang a).

Verbindung **258** weist neben zwei Muconsäuredimethylester-Systemen zwei Aldehydfunktionen auf ($\delta = 10.43$ ppm und $\delta = 10.40$ ppm). Dies ist ein Indiz dafür, daß bei einem Veratrolring eine Extradimethoxy-Spaltung erfolgt ist. Die Auswertung des ^{13}C -NMR-Spektrums wird durch Verunreinigungen erschwert. Das CI-Massenspektrum (Ammoniak) unterstützt die postulierte Struktur von Verbindung **258**.

Im Fall des 2,3,6,7,13,14-Hexamethoxytriptindans **72** wurden auch einige Variationen der ozonolytischen Reaktionsbedingungen getestet (Schema 90). Dabei zeigt sich erwartungsgemäß eine sehr starke Temperaturabhängigkeit. Bei -90 °C wird gegenüber der Ozonolyse bei -78 °C ein zu Gunsten von Verbindung **258** verändertes Produktverhältnis der drei Hauptkomponenten gefunden. Dagegen werden bei -25 °C nur Verbindung **257** und ein Monoacetal von Verbindung **258** isoliert. Bemerkenswert ist, daß das konstitutionsisomere Monoacetal nicht beobachtet wird. Bismalng konnte nicht geklärt werden, an welcher Aldehydfunktion die Acetalisierung erfolgt. Die Versuchsreihe zeigt auch eindrucksvoll den positiven Effekt des Methanols. Der Ansatz ohne Methanol liefert Verbindung **257** als einziges Produkt in einer Ausbeute von lediglich 9 %. Andere Zusätze, wie Bortrifluorid-Diethylether-Komplex und Pyridin, führen in diesem Fall zu unbefriedigenden Ergebnissen.



a) Zinkstaub, AcOH, Δ , 2 h, 71 %.

Schema 91: Darstellung von Verbindung 260.

Die Reduktion von Verbindung **257** mit Zink in Eisessig führt in einer Ausbeute von 71 % zu Verbindung **260**, die in Form farbloser Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 60-61 °C isoliert wird. Dieser liegt erwartungsgemäß sehr deutlich unter dem von Verbindung **257**, die bei 218-219 °C schmilzt. Eine Recherche zeigte, daß das Verbindung **260** zugrundeliegende Polyen bislang nicht literaturbekannt ist.

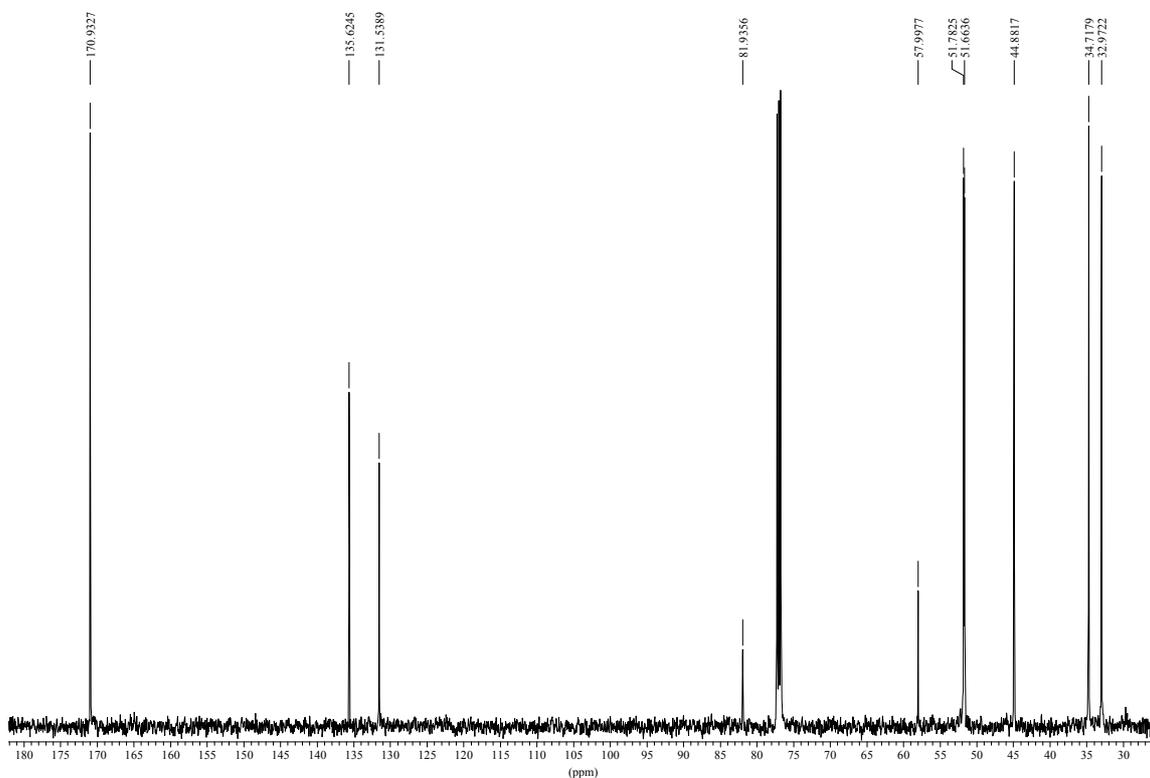


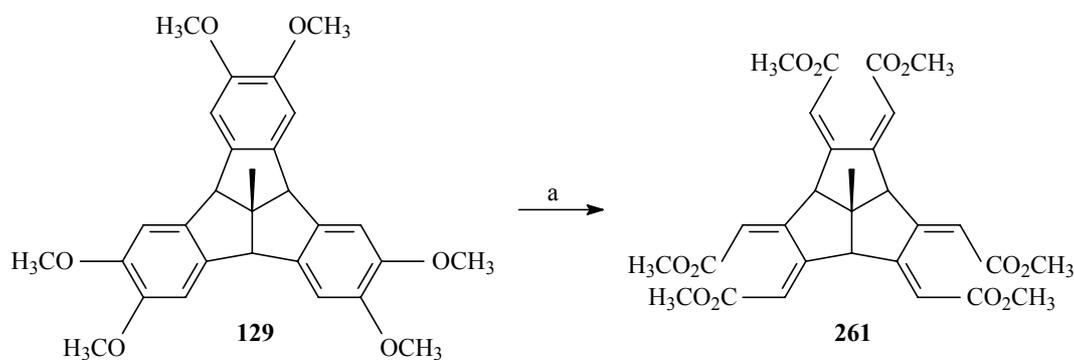
Abb. 62: ^{13}C -NMR-Spektrum (CDCl_3) von Verbindung 260.

Die einzelnen Strukturelemente von Verbindung **260** werden besonders im ^{13}C -NMR-Spektrum deutlich (Abb. 62). Die Carbonylkohlenstoffatome sind isochron und resonieren bei $\delta = 170.9$ ppm. Die tetrasubstituierten Doppelbindungen werden durch zwei Signale bei $\delta = 135.6$ ppm und $\delta = 131.5$ ppm repräsentiert. Neben den zentralen Kohlenstoffatomen ($\delta = 81.9$ ppm und 58.0 ppm) sind die Signale von zwei verschiedenen Methoxyfunktionen und drei unterschiedlichen Methylengruppen zu erkennen. Die Fragmentierung des Molekülions ($m/z = 576$ (9)) von Verbindung **260** erfolgt zunächst unter Verlust von Methanol und Kohlenmonoxid. Die weiteren Zerfallswege sind jedoch sehr unübersichtlich.

4.4.5. Ozonolysen *ortho*-dimethoxysubstituierter Tribenzotriquinacene

Die Reaktion von 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxy-12d-methyltribenzotriquinacen **129** mit Ozon führt zu einem äußerst komplexen Produktgemisch. Bereits beim *fuso*-Diindan **33** hat sich gezeigt, daß Methinkohlenstoffatome in den Substraten bei einer Ozonolyse problematisch sind.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes sind im Bereich von $\delta = 10.00$ ppm bis $\delta = 10.50$ ppm die Signale mehrerer aldehydischer Protonen zu erkennen. In der Region um $\delta = 6.00$ ppm finden sich einige Signale, die den olefinischen Protonen von Muconester-Systemen zuzuordnen sind. Die Bereiche der Methyl-, Methin-, und Methoxyprotonen sind unübersichtlich und haben wenig Aussagekraft über die Produktzusammensetzung. Im EI-Massenspektrum des Rohproduktes weisen die Peaks für das Molekülion des Triquinan-Derivats **261** ($m/z = 570$) und sein Fragmention ($m/z = 511$), das durch Verlust eines Methoxycarbonyl-Radikals entsteht, hohe Intensitäten auf. Daneben findet sich eine Vielzahl weiterer Peaks, die auf ein sehr komplexes Produktgemisch hindeutet.



a) 1. O_3 , MeOH, CH_2Cl_2 , $-78\text{ }^\circ\text{C}$; 2. Me_2S , 2 %.

Schema 92: Ozonolyse von Verbindung 129.

Nach einer säulenchromatographischen Reinigung mit Hexan/Essigsäureethylester 1:1 als Eluent sieht das EI-Massenspektrum bereits übersichtlicher aus. Der noch vorhandene Aldehydanteil läßt sich, wie ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestätigt, durch 24-stündiges Rühren der in Dichlormethan aufgenommenen Produktfraktion mit einer gesättigten Natriumbisulfatlösung wesentlich senken²⁵². Das charakteristische Dublett bei $\delta = 5.98$ ppm tritt nun deutlich

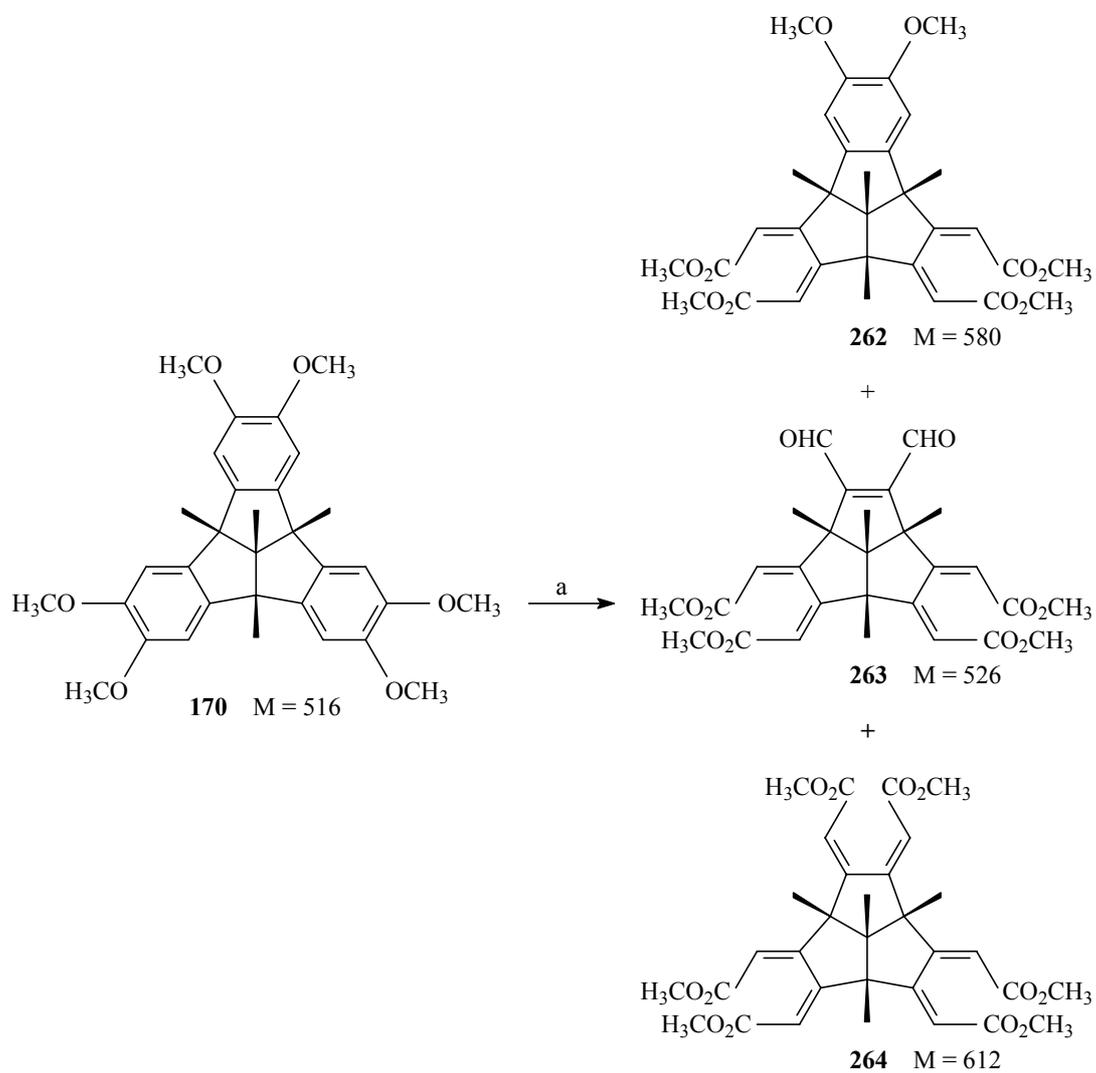
hervor. Mittels präparativer Dünnschichtchromatographie kann Verbindung **261** weiter angereichert werden. Eine vollständige Reinigung von Verbindung **261** scheint nur durch Umkristallisation erreicht werden zu können. Die erhaltene Substanzmenge ist hierfür jedoch zu gering. Aufgrund der Komplexität des Rohproduktes wurde nicht versucht, weitere Substanzen zu isolieren.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **261** zeigt eine Kopplung der sechs olefinischen Protonen ($\delta = 5.98$ ppm) mit den drei diallylischen Methinprotonen ($\delta = 3.23$ ppm) von $^4J \approx 1.5$ Hz. Weiterhin wird ein Singulett für die Methoxyfunktionen ($\delta = 3.62$ ppm) und eines für die zentrale Methylgruppe ($\delta = 1.36$ ppm) beobachtet. Die Identität von Verbindung **261** wird durch das EI-Massenspektrum anhand des Molekülpeaks ($m/z = 570$) und des $[\text{M} - \text{CO}_2\text{CH}_3]^+$ -Peaks ($m/z = 511$) bestätigt.

Verbindung **170**, bei der die benzhydrylischen Positionen durch Methylgruppen blockiert sind, reagiert bei -78 °C nur langsam mit Ozon. Obwohl sich die Reaktionslösung tiefblau färbt, wird hauptsächlich Edukt isoliert. Die säulenchromatographische Trennung liefert daneben eine zweite Fraktion, die aus verschiedenen Ozonolyseprodukten besteht (s. Schema 93).

Im Bereich um $\delta = 10.0$ ppm deuten Signale auf geringe Mengen aldehydischer Komponenten. Es werden mindestens je zehn verschiedene Signale von Olefinprotonen (um $\delta = 6.00$ ppm) und Methylgruppen ($\delta = 1.50$ - 1.10 ppm) beobachtet. Resonanzen von aromatischen Protonen sind dagegen nur mit sehr geringer Intensität vorhanden. Das EI-Massenspektrum liefert deutliche Hinweise auf das Vorhandensein der drei Produkte **262**, **263** und **264** neben dem Edukt (Schema 93). Man findet die entsprechenden Molekülionen $m/z = 526$, $m/z = 580$ und $m/z = 612$ sowie die für Muconsäuredimethylester-Systeme charakteristischen Fragmentationen $m/z = 467$, $m/z = 521$ und $m/z = 553$, die durch Verlust eines Methoxycarbonyl-Radikals aus den Molekülionen entstehen.

Aus Zeitgründen konnten die Reaktionsbedingungen nicht mehr optimiert werden. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf ungefähr -40 °C sollte zum Erfolg führen.



a) 1. O₃, MeOH, CH₂Cl₂, -78 °C; 2. Me₂S.

Schema 93: Ozonolyseprodukte der Verbindung 170 (nach massenspektrometrischer Analyse).

4.4.6. Ozonolyse des 2,3,10,11-Tetramethoxycentrohexaindans **150**

Die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten *ortho*-dimethoxysubstituierten Centrohexaindane stehen bislang nicht in einer für Ozonolysen erforderlichen Menge zur Verfügung. Um dennoch Erfahrungen mit diesem Centropolyindan zu sammeln, wird deshalb auf das von Tellenbröcker dargestellte, gut zugängliche 2,3,10,11-Tetramethoxycentrohexaindan **150** zurückgegriffen^{17a}.

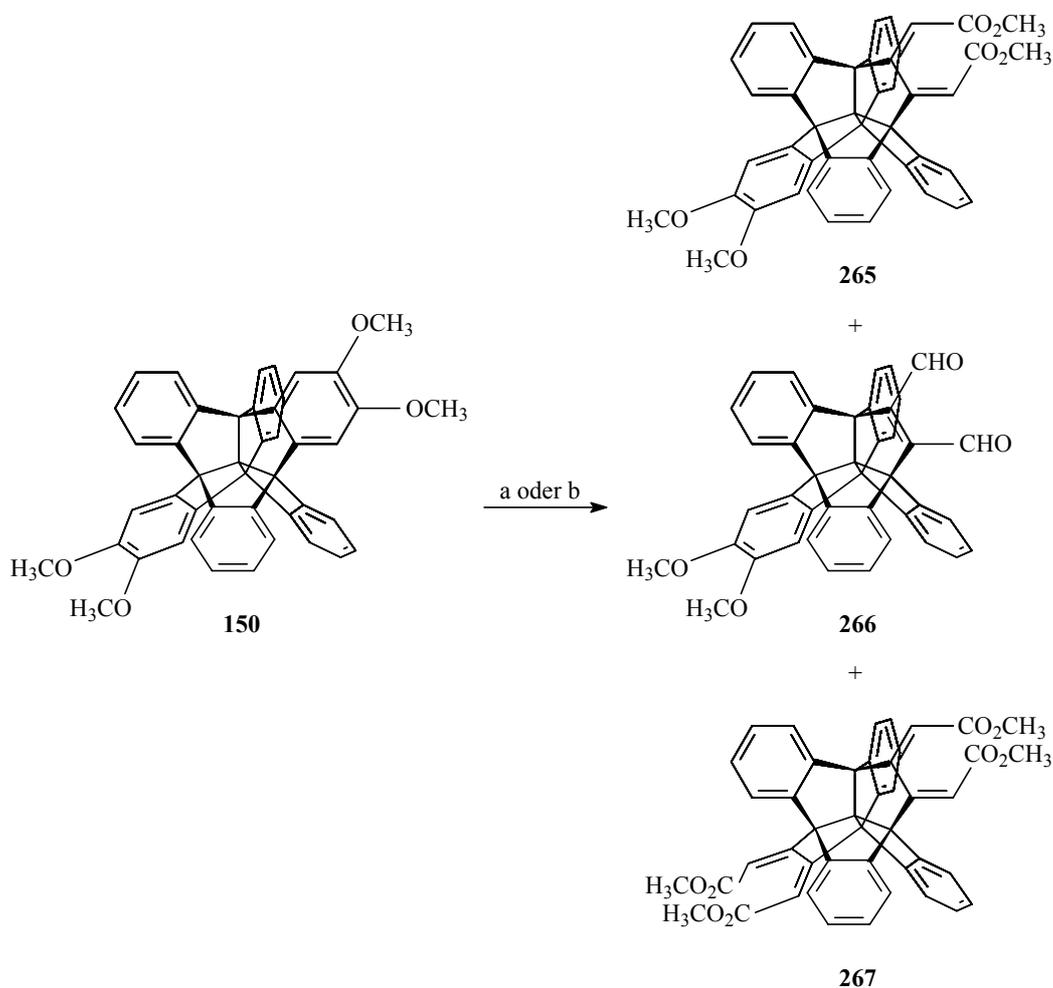
Verbindung **150** erweist sich, wie das sterisch ebenfalls sehr anspruchsvolle 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxy-4b,8b,12b,12d-tetramethyltribenzotriquinacen **170**, bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ als wenig reaktiv. Auf säulenchromatographischem Wege werden dennoch fünf Fraktionen isoliert (s. Schema 94).

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der ersten Fraktion der Ozonolyse von Verbindung **150** fallen die Signale der beiden aldehydischen Protonen bei $\delta = 10.67\text{ ppm}$ auf. Die beiden Multipletts bei $\delta = 8.04\text{--}8.00\text{ ppm}$ und $\delta = 7.78\text{--}7.73\text{ ppm}$ lassen auf ein Fenestrindan schließen, das zwei verschiedene Brücken aufweist. Die Singulets bei $\delta = 7.17\text{ ppm}$ und $\delta = 3.90\text{ ppm}$ stammen von einem Veratrolring. Diese Befunde deuten darauf hin, daß eine Extra-Dimethoxy-Spaltung unter Bildung von Verbindung **266** erfolgt ist. Das Ozonolyseprodukt ist allerdings noch geringfügig verunreinigt.

Mit der zweiten Fraktion werden 22 % Edukt **150** zurückgewonnen. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der dritten Fraktion ist unübersichtlich. Es gibt jedoch Hinweise auf das Vorliegen aldehydischer und olefinischer Komponenten in dem Substanzgemisch.

Ein weiterer Beleg für die unvollständige Umsetzung mit Ozon ist die Isolierung von Verbindung **265**. Die Verbindung wird in einer Ausbeute von 19 % als farbloser Feststoff erhalten. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wird deutlich, daß das Fenestrindangerüst zwei verschiedene Überbrückungen aufweist. Die Signale bei $\delta = 7.15\text{ ppm}$ und $\delta = 3.88\text{ ppm}$ stammen von einem Veratrolring, während die Resonanzen bei $\delta = 6.31\text{ ppm}$ und $\delta = 3.55\text{ ppm}$ von einer Muconsäuredimethylester-Einheit hervorgerufen werden. Diese Situation spiegelt sich auch im Fenestrindangerüst in den beiden Multipletts bei $\delta = 7.75\text{--}7.73\text{ ppm}$ und $\delta = 7.58\text{--}7.56\text{ ppm}$ wieder. Die Anwesenheit von aromatischen Methoxygruppen neben Esterfunktionen wird auch durch das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum belegt. Das Molekülion fragmentiert unter dem für Muconsäuredimethylester typischen Verlust eines Methoxycarbonyl-Radikals. Von dem ent-

stehenden Fragment-Ion ($m/z = 609$) wird auch die doppelt geladene Spezies ($m/z = 305$) beobachtet.



- a) 1. O_3 , MeOH, CH_2Cl_2 , $-78\text{ }^\circ\text{C}$; 2. Me_2S , 2 % (**266**), 22 % (**150**), 19 % (**265**), 26 % (**267**); b) 1. O_3 , MeOH, CH_2Cl_2 , $-40\text{ }^\circ\text{C}$; 2. Me_2S , 34 % (**267**).

Schema 94: Ozonolyse von Verbindung 150.

Mit der fünften Fraktion wird schließlich Verbindung **267**, das Produkt einer zweifachen Intra-Dimethoxy-Spaltung, in einer Ausbeute von 26 % isoliert.

Verbindung **267** weist eine unerwartete konformative Flexibilität auf. Der schnelle Wechsel zwischen mehreren Konformationen führt u.a. dazu, daß die inneren aromatischen Protonen im ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 63) als ein sehr breites Signal bei $\delta = 7.61\text{-}7.48\text{ ppm}$ erscheinen, während die peripheren aromatischen Protonen ein nur leicht verbreitertes, fast „normales“

Multiplett bei $\delta = 7.33\text{-}7.28$ ppm erzeugen. Die olefinischen Protonen und die Methoxyprotonen bilden erwartungsgemäß zwei Singulett bei $\delta = 6.13$ ppm bzw. $\delta = 3.51$ ppm. Noch ungewöhnlicher ist, daß die quartären aromatischen Kohlenstoffatome im ^{13}C -NMR-Spektrum ein breites Multiplett ($\delta = 145.1\text{-}144.0$ ppm) erzeugen (Abb. 64). Auch die Signale der tertiären aromatischen Kohlenstoffatome ($\delta = 129.1$ ppm und $\delta = 125.4$ ppm) sind verbreitert. Sowohl die Dien-Einheiten ($\delta = 154.7$ ppm (q) und $\delta = 120.4$ (t)) als auch die Estergruppen ($\delta = 165.5$ ppm und $\delta = 51.2$ (p)) der beiden Muconsäuredimethylester-Systeme sind gut zu erkennen. Weiterhin finden sich noch die quartären Kohlenstoffatome des Neopentan-Gerüsts. Da in den NMR-Spektren kaum Verunreinigungen zu erkennen sind und die übrigen Signale scharf erscheinen, kann davon ausgegangen werden, daß es sich bei den Signalverbreiterungen wirklich um einen durch die konformative Beweglichkeit des Moleküls verursachten Effekt handelt. Das Vorliegen mehrerer Stereoisomere ist auszuschließen. Über die konformative Beweglichkeit von in den Brückenkopfpositionen vierfach substituierten Fenestrindanen ist bereits berichtet worden¹³³.

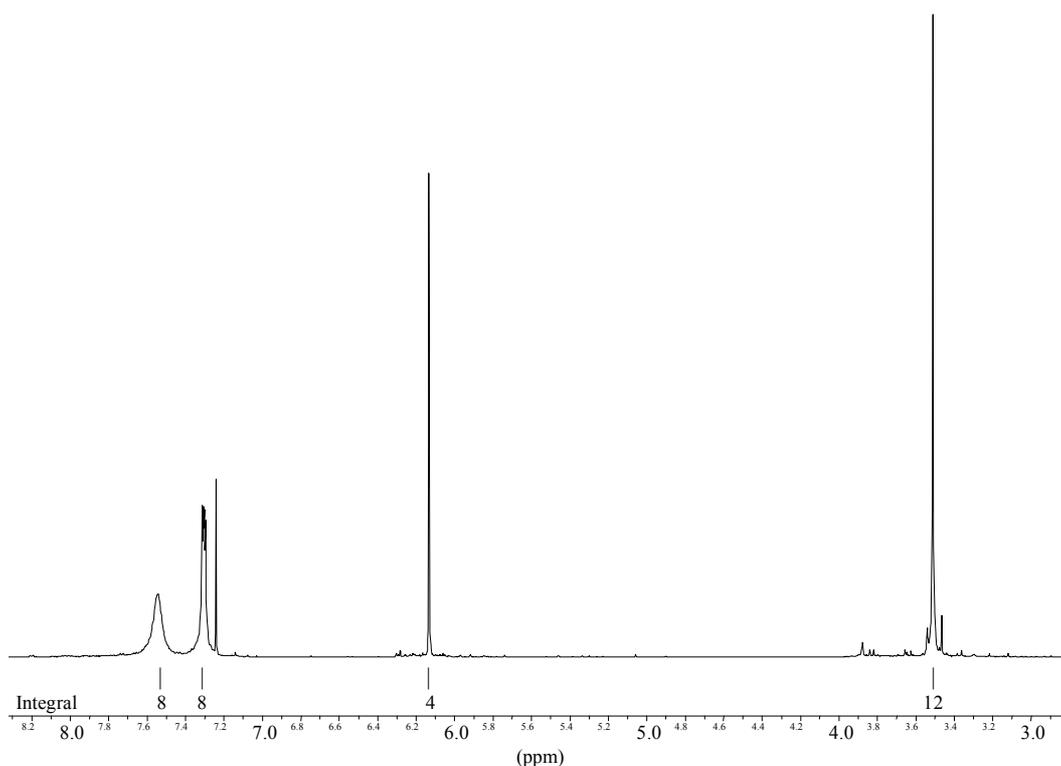


Abb. 63: ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) von Verbindung 267.

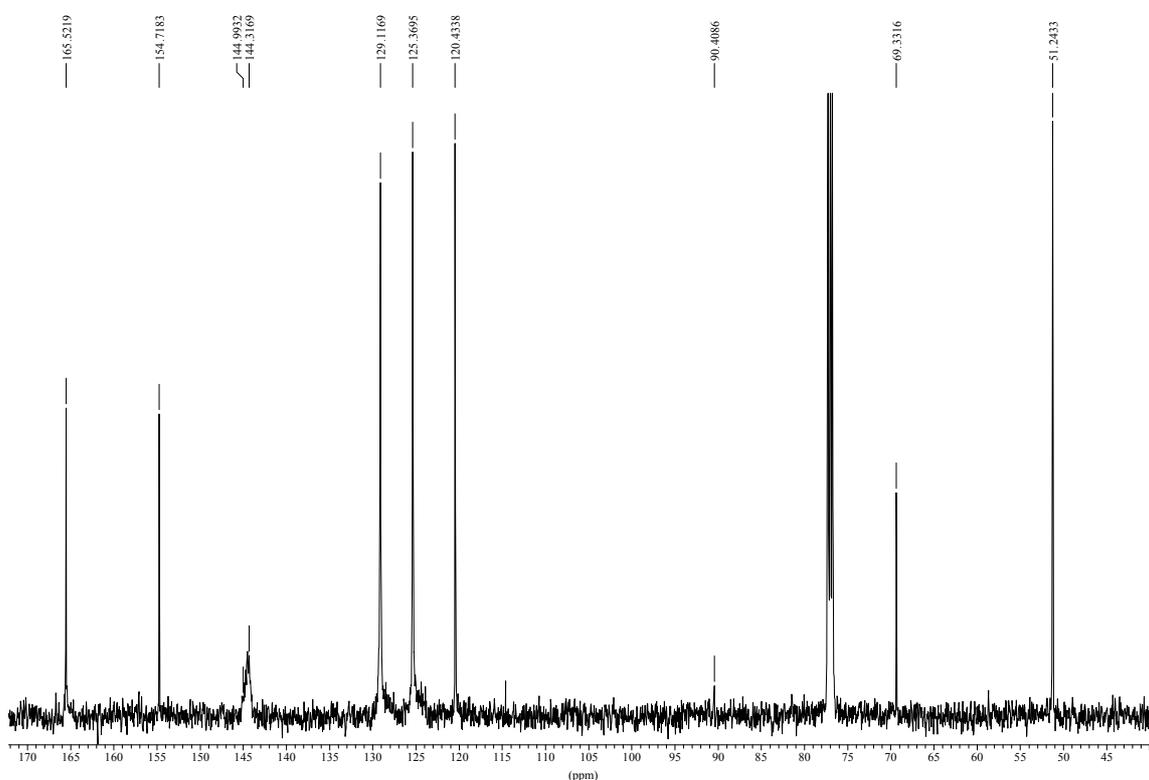
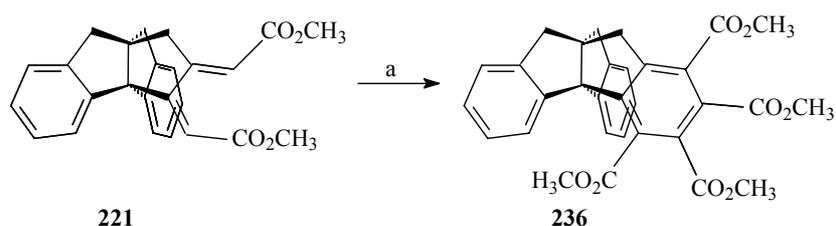


Abb. 64: ^{13}C -NMR-Spektrum (CDCl_3) von Verbindung 267.

Da vermutlich die Reaktionstemperatur der entscheidende Parameter ist, wird die Reaktion nochmals, nun aber bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Tatsächlich ist der Umsatz nun wesentlich vollständiger. Es gelingt durch eine einfache Umkristallisation aus Methanol, und die recht schwerlösliche Verbindung **267** kann in einer Ausbeute von immerhin 34 % erhalten werden. Diese sollte sich durch eine Chromatographie des Rohproduktes noch steigern lassen. Die Reduktion von Verbindung **267** mit Zinkstaub in Eisessig gelingt nicht. Es wird lediglich Edukt isoliert. Die Diensysteme des sehr kompakten Moleküls sind aus sterischen Gründen schlecht zugänglich. Dies wirkt sich im vorliegenden Fall besonders stark aus, weil die Reduktion an der Oberfläche des Zinks erfolgt.

4.5. Zusammenfassung

Die Wahl der gut verfügbaren Verbindung **19** als Modells substanz für die Ozonolyse *ortho*-dimethoxysubstituierter Centropolyindane hat sich im nachhinein betrachtet als glücklich herausgestellt, wenngleich sie nicht zur Bearbeitung aller Fragestellungen ideal ist. Als sehr wichtig erweist sich ihre Isomerisierung zum *cis,trans*-Isomer **221**. Dadurch können die Diels-Alder-Reaktionen beider Verbindungen mit Acetylendicarbonsäuredimethylester **230** untersucht und miteinander verglichen werden. Interessant ist in diesem Zusammenhang die erfolgreiche Darstellung von Verbindung **236**, bei der erstmals eine Carbonsäureester-Funktion in der Molekülhöhle des Triptindans positioniert werden konnte. Die Synthese des in diesem Fall energetisch nicht bevorzugten *trans,trans*-Isomers **220** ist dagegen bislang nicht reproduzierbar.



a) Acetylendicarbonsäuredimethylester **230**, DDQ, 150 °C, 2.5 h, 40 %.

Schema 95: Darstellung von Verbindung 236.

Das Muconsäuredimethylester-System von Verbindung **19** lässt sich nur partiell hydrieren. Das dabei entstehende Dibenzopropellan **219** und die entsprechende Säure lassen sich jedoch nicht unter Fünfringbildung recyclisieren. Da die vollständige Hydrierung des Muconsäure-Synthons nicht gelingt, scheint die Annelierung von Fünfringen an [3.3.3]Propellane nach dieser Strategie nicht realisierbar zu sein.

Die Untersuchung des weiteren ozonolytischen Abbaus des Muconsäuredimethylester-Systems wird durch die in Verbindung **19** vorhandenen Benzolkerne erschwert. Durch die Reduktion zum Diol **227** wird dieses Problem gelöst. Die Ozonolyse von Verbindung **227** zeigt vielversprechende Ansatzpunkte für weitere Untersuchungen auf.

Besonders wertvoll sind die anhand von Verbindung **19** gewonnenen Einblicke in die Eigenschaften und Reaktivitäten von *cisoid* fixierten Muconsäuredimethylestern. Als analytisch

sehr wichtiges Kriterium zum Nachweis von Muconsäuredimethylester-Systemen erweist sich beispielsweise bei den *cis,cis*- und den *cis,trans*-Isomeren die charakteristische massenspektrometrische Fragmentierung unter Verlust eines Methoxycarbonyl-Radikals. Anhand des EI-Massenspektrums kann dadurch das Vorhandensein von entsprechenden Verbindungen auch in komplexeren Gemischen verifiziert werden. Es wurden zudem erfolgreich Röntgenstrukturanalysen der gut kristallisierenden Verbindungen **19**, **219** und **221** durchgeführt. Dies ermöglicht ein besseres Verständnis zwischen Reaktivität und Struktur.

Bei der Ozonolyse von 5,5',6,6'-Tetramethoxy-2,2'-spirobiindanen scheinen gerade strukturelle Feinheiten dazu zu führen, daß das primär gebildete Muconsäuredimethylester-System gegenüber Ozon nicht inert ist und weiter abgebaut wird. Dies wird durch die Isolierung von Verbindung **247** belegt. Desweiteren wird an diesem Centropolyindan-Gerüst als störende Nebenreaktion die Oxidation der benzyllischen bzw. allyllischen Positionen beobachtet. Anhand des *fuso*-Diindans **33** wird weiterhin gezeigt, daß sehr wahrscheinlich auch Methinkohlenstoffatome von Ozon unter den von uns gewählten Standardbedingungen zum entsprechenden Alkohol oxidiert werden. Vermutlich aufgrund einer Störung durch derartige Prozesse liefert die Ozonolyse des 5,6-Dimethoxyindans **28** bislang kein eindeutiges Ergebnis.

Die störenden Reaktionen finden dagegen bei der Ozonolyse der *ortho*-dimethoxysubstituierten Triptindanen nicht statt. An diesen Substraten gelingt dann auch die gleichzeitige Spaltung mehrerer Veratrolringe. So wird die formal C_{3v} -symmetrische Verbindung **257** in einer Ausbeute von immerhin 25 % isoliert. Ausbeutemindernd wirkt sich eine mit der Anzahl an Veratrolringen an Bedeutung gewinnende Extra-Dimethoxy-Spaltung aus. Dieses Spaltungsmuster wurde an Veratrolringen im Rahmen dieser Arbeit erstmals beobachtet.

Anhand der Centropolyindane **150** und **170** zeigt sich, daß die Ozonolysen bei sterisch anspruchsvollen Substraten erst bei höherer Temperatur mit einer brauchbaren Geschwindigkeit verlaufen. Diese Beobachtung läßt die Annahme zu, daß die primären Schritte der Ozonolyse elektronenreicher Aromaten empfindlicher gegenüber sterischen Einflüssen sind, als es gemeinhin angenommen wird.

Als Fazit läßt sich feststellen, daß das Ergebnis der Ozonolyse von *ortho*-dimethoxysubstituierten Centropolyindanen nicht ohne weiteres vorhergesagt werden kann und stark von der Struktur des Substrates abhängt.

5. Allgemeine Zusammenfassung

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wird die Synthese *ortho*-dimethoxysubstituierter Centropolyindane beschrieben. Mit Ausnahme der beiden Centrotetraindane und des Centropentaindans gelingt die Synthese der ganzen Reihe. 5,6-Dimethoxyindan **28** wird durch Reduktion des gut zugänglichen 5,6-Dimethoxyindan-1-ons **27** erhalten. Ausgehend vom gleichen Edukt wird das *fuso*-Diindan **33** in einer vierstufigen Synthesesequenz in einer Gesamtausbeute von 53 % dargestellt (Schema 6). Die Darstellung des 5,5',6,6'-Tetramethoxy-2,2'-spirobiindans **44** beginnt ebenfalls beim 5,6-Dimethoxyindan-1-on **27**.

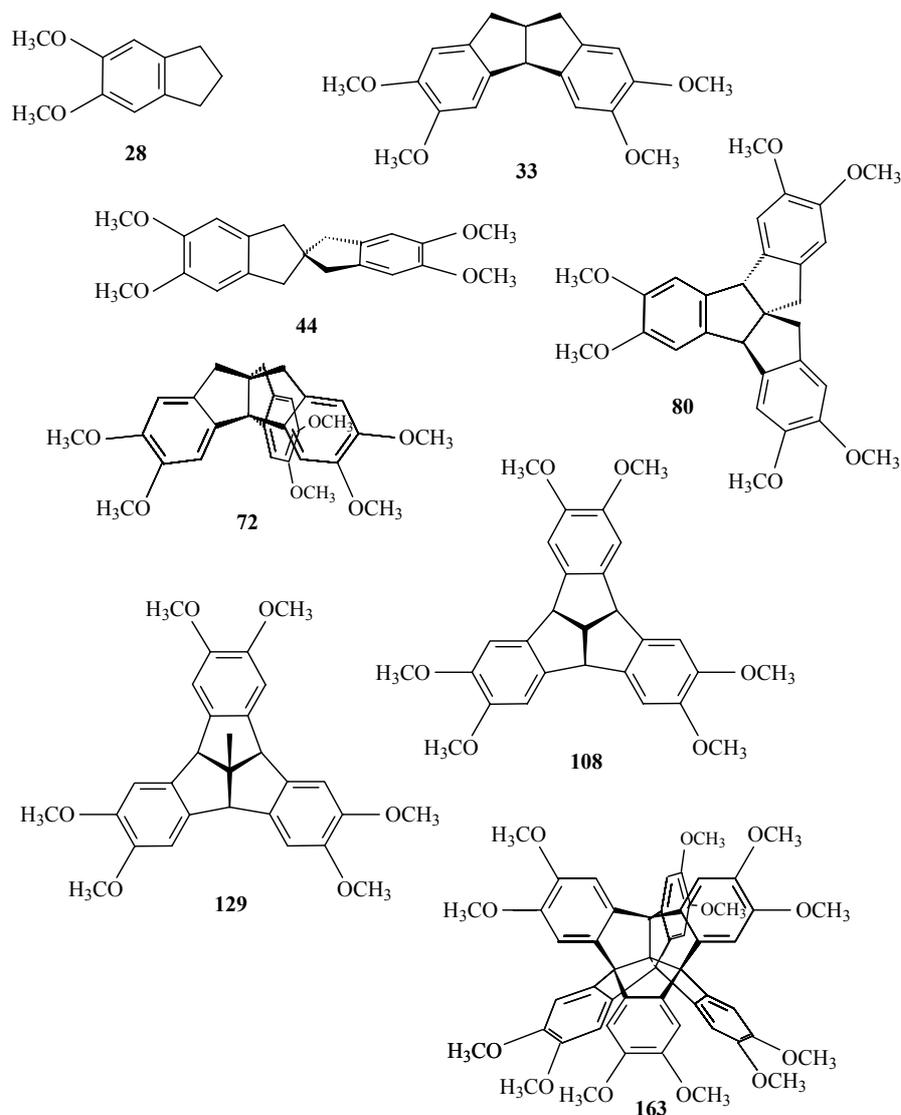


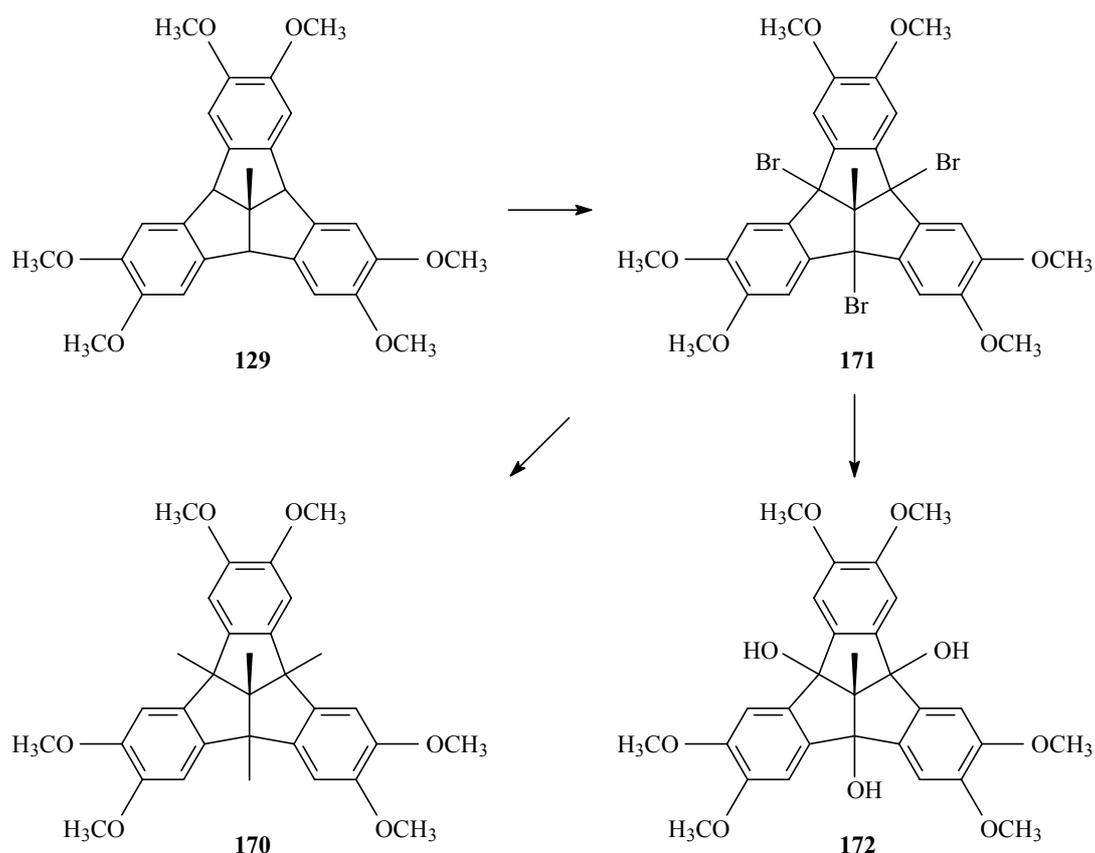
Abb. 65: *Ortho*-dimethoxysubstituierte Centropolyindane.

Die Oxidation von 5,6-Dimethoxyindan-1-on **27** mit Chrom(VI)-oxid liefert das für die Synthese der Triindane benötigte 5,6-Dimethoxyindan-1,3-dion **45**, dessen Dialkylierung mit 3,4-Dimethoxybenzylchlorid **62** in guter Ausbeute zu Verbindung **69** führt. Die anschließende Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid und eine zweifache Cyclodehydratisierung liefern in einer Gesamtausbeute von 48 % das anguläre Triindan **80**. Bei der Darstellung des 2,3,6,7,13,14-Hexamethoxytriptindans **72** erfolgt dagegen zuerst eine Bicyclodehydratisierung und erst dann die Reduktion der Carbonylfunktion. Alternativ läßt sich Verbindung **72** durch Bicyclodehydratisierung des entsprechenden Indanons **73** erhalten; dabei entsteht allerdings auch das isomere 2,3,6,7,14,15-Hexamethoxytriptindan **74**. Startpunkt der Synthese des 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxytribenzotriquinacens **108** ist die Alkylierung von 5,6-Dimethoxyindan-1,3-dion **45** mit 3,3',4,4'-Tetramethoxybenzhydrol **100**, dessen Synthese in der vorliegenden Arbeit stark verbessert wurde. Es schließen sich eine Reduktion mit Diisobutylaluminiumhydrid und eine Bicyclodehydratisierung, die Verbindung **108** schließlich in 9 % Ausbeute liefert, an. Analog wird das 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxy-12d-methyltribenzotriquinacen **129** ausgehend von 5,6-Dimethoxy-2-methylindan-1,3-dion **126** und 3,3',4,4'-Tetramethoxybenzhydrol **100** in einer Gesamtausbeute von 33 % (über drei Stufen) erhalten. Trotz erheblicher Anstrengungen erwies sich 2,3,6,7,10,11,14,15-Octamethoxyfenestrindan **136** dagegen bislang als nicht zugänglich. Das Dodecamethoxycentrohexaindan **163** wird über die „Propellan-Route“ dargestellt. Die Addition von 3,4-Dimethoxyphenylmagnesiumbromid **97** an das 2,3,6,7,13,14-Hexamethoxytriptindan-9,10,11-trion **160** führt zunächst zu einem Gemisch des Diols **161** und des Triols **162**. Das aus der nachfolgenden Cyclodehydratisierung erhaltene Rohprodukt muß allerdings nach mehreren chromatographischen Reinigungsschritten einer Nachmethylierung unterworfen werden. Auf diesem Wege wird das erste in reiner Form isolierte zwölfmal substituierte Centrohexaindan in einer Ausbeute von 6 % erhalten. Neben den genannten Synthesen der Grundkörper werden alternative Synthesestrategien vorgestellt. Zudem wird eine Vielzahl weiterer neuer Derivate verschiedener Centropolyindane präsentiert.

Ein zweiter behandelter Themenkomplex umfaßt Reaktionen des 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxy-12d-methyltribenzotriquinacens **129**. Diese werden allerdings zum Großteil nur in orientierenden Versuchen durchgeführt. Ein Ziel ist dabei die Darstellung phenolischer Derivate. Zur Spaltung der Ethergruppen erweisen sich gebräuchliche Reagenzien wie Iodtrimethylsilan und Bortribromid als wenig geeignet. Diese Umsetzungen führen zu Produktgemischen, die

bislang nicht getrennt werden konnten, bzw. zur vollständigen Zerstörung des Molekülgerüsts. Vielversprechend ist dagegen die Verwendung von Natriumethylthiolat sowie Kaliumhydroxid. Die bei dem Versuch einer Lithiierung mit Butyllithium als Nebenreaktion beobachtete einfache Etherspaltung läßt sich bislang nicht präparativ nutzen.

Die Funktionalisierung der Brückenkopfpositionen des recht gut zugänglichen 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxy-12d-methyltribenzotriquinacens **129** ist dagegen erfolgreicher. Es gelingt die Synthese des 4b,8b,12b-Tribrom-Derivates **171**, aus dem eine Vielzahl weiterer Verbindungen zugänglich sein sollte. Exemplarisch wird dieses durch die Darstellung des 4b,8b,12b-Trihydroxy- und des 4b,8b,12b,12d-Tetramethyl-Derivates **172** bzw. **170** demonstriert. Das entsprechende 4b,8b,12b-Trisacetoxy-Analogon **173** erweist sich im Vergleich zu dem Trisacetoxy-Derivat des Grundkörpers als äußerst hydrolyseempfindlich.



Schema 96: Funktionalisierung der benzhydrylischen Positionen des 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxy-12d-methyltribenzotriquinacens **129.**

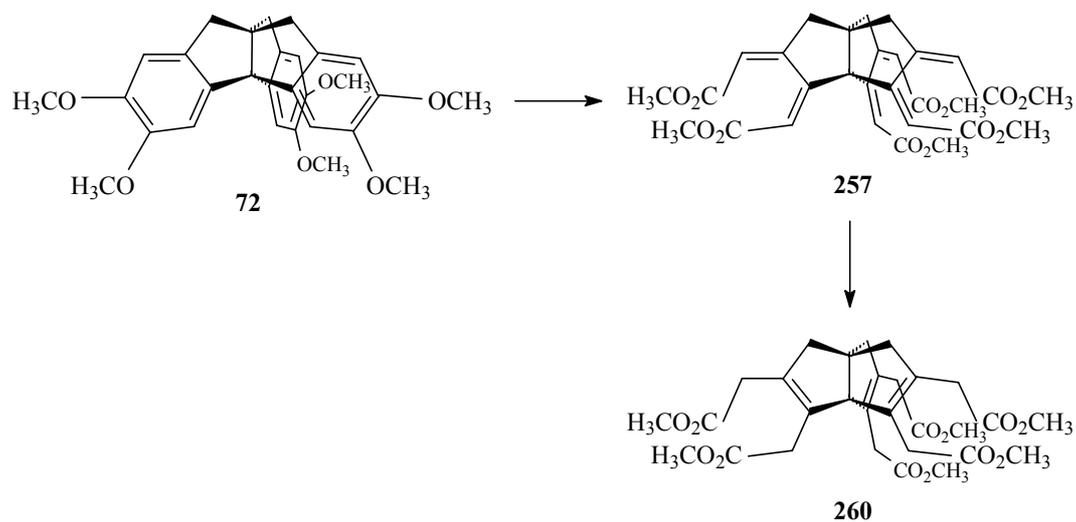
Weiterhin wird die Funktionalisierung der inneren aromatischen Positionen (*ortho*-Funktionalisierung) von Verbindung **129** untersucht. Die Nitrierung führt zu dem *seco*-Produkt **179**, während sich Aryldiazoniumionen als zu schwache Elektrophile erweisen. Durch Bromierung unter Verwendung von *N*-Bromsuccinimid in 2-Butanon läßt sich das 1-Brom-2,3,6,7,10,11-hexamethoxy-12d-methyltribenzotriquinacen **190** erhalten. Daneben wird aber auch die Bildung des *seco*-Produktes **191** beobachtet. Eine Mehrfachfunktionalisierung ist durch eine Lithiierung mit Phenyllithium und *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin in Benzol möglich. Durch Abfangexperimente wird gezeigt, daß die bis zu vierfache Lithiierung bevorzugt in den *ortho*-Positionen erfolgt.

Im vierten Kapitel werden schließlich die Ozonolysen *ortho*-dimethoxysubstituierter Centropolyindane behandelt. Anhand des Spaltungsproduktes **19** der Ozonolyse von 2,3-Dimethoxytriptindans **18** wird die Chemie cisoid fixierter Muconsäuredimethylester eingehend untersucht. Von besonderem Interesse sind hierbei die Fünfringsynthese, der weitere Abbau des Diens sowie Diels-Alder-Reaktionen. In der Synthese des aromatischen Tetraesters **236**, der durch eine [4+2]-Cycloaddition von Verbindung **221** und Acetylendicarbonsäuredimethylester **230** unter Zusatz von 2,3-Dichlor-5,6-dicyanbenzochinon gebildet wird (s. Schema 95, S. 202), zeigt sich das große synthetische Potential derartiger Propellane mit exocyclischen Dien-Einheiten.

Die Ozonolysen weiterer Centropolyindane führen zu wichtigen neuen Erkenntnissen. Am *fuso*-Diindan **33** und den 5,5',6,6'-Tetramethoxy-2,2'-spirobiindanen wird die Oxidation benzyli-scher bzw. allyli-scher Positionen durch Ozon nachgewiesen. Zudem zeigt sich, daß die primär durch eine Intra-Dimethoxy-Spaltung gebildeten Muconsäuredimethylester-Systeme nicht in jedem Fall gegenüber einem weiteren Ozonangriff resistent sind. Beide Umstände führen in diesen Fällen, wie auch beim 5,6-Dimethoxyindan **28** und 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxy-12d-methyltribenzotriquinacen **129**, zu komplexen Produktgemischen.

Die Ozonolysen der *ortho*-dimethoxysubstituierten Triptindane verlaufen dagegen recht übersichtlich. Bei der Ozonolyse des 2,3,6,7-Tetramethoxytriptindans **66** wird neben dem erwarteten Produkt **254** erstmals das Produkt einer Extra-Dimethoxy-Spaltung, Verbindung **255**, isoliert. Bei einigen anderen Ozonolysen wird zudem die Bildung von Oxalsäuredimethylester **243** beobachtet. Produkte einer Extra-Dimethoxy-Spaltung befinden sich auch unter den bei der Ozonolyse des 2,3,6,7,13,14-Hexamethoxytriptindans **72** erhaltenen Verbindungen. Das gewünschte Propellan **257** entsteht aber immerhin in einer

Ausbeute von 25 %, einem für eine dreifache Veratrolring-Spaltung bemerkenswerten Ergebnis. Es gelingt zudem die Reduktion von Verbindung **257** zu dem hochsubstituierten Propellatrien **260**.



Schema 97: Darstellung des Propellans 260.

Insbesondere bei sterisch anspruchsvollen Centropolyindanen, z.B. dem 2,3,10,11-Tetramethoxycentrohexaindan **150**, werden wiederholt Produkte unvollständiger Umsetzungen gefunden. In diesen Fällen führt oft eine Erhöhung der Reaktionstemperatur zu einem besseren Ergebnis.

Die Chemie substituierter Centropolyindane ist durch die vorliegende Arbeit erheblich erweitert worden. Dabei konnten an den Benzolringen Substitutionsmuster verwirklicht werden, die durch eine nachträgliche Funktionalisierung nicht zugänglich sind. Zudem lassen sich weitere funktionelle Gruppen in die *ortho*-dimethoxysubstituierten Centropolyindane einführen. Die Ozonolysen *ortho*-dimethoxysubstituierter Centropolyindane wiederum führen zu neuen polycyclischen Strukturen, deren Potential bislang nur ansatzweise ausgeschöpft werden konnte.

6. Experimenteller Teil

6.1 Allgemeine Methoden

Schmelzpunkte (unkorrigiert): *Electrothermal Melting Point Apparatus*.

Infrarotspektren: *Perkin-Elmer 841*; KBr-Preßling bzw. NaCl-Einkristall.

Kernresonanzspektren: *Bruker DRX 500*.

^1H -NMR-Spektren: 500.1 MHz, alle Angaben in ppm; Spektren auf das Lösungsmittel referenziert; die Angaben der Multiplizitäten bedeuten: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multipllett, dd = Dublett von Dubletts, ddd = Dublett von Dubletts von Dubletts usw..

^{13}C -NMR-Spektren: 125.8 MHz, breitbandentkoppelt, DEPT-Verfahren, APT-Verfahren, alle Angaben in ppm; Spektren auf das Lösungsmittel referenziert; die Angaben bei den ^{13}C -NMR-Spektren bedeuten: p = primärer, s = sekundärer, t = tertiärer und q = quarternärer Kohlenstoff; zum besseren Verständnis ist bei einigen Signalen die Anzahl der sie erzeugenden Kohlenstoffatome angegeben .

Mehrdimensionale NMR-Techniken: ^1H , ^1H -COSY-Messungen, HMBC-Verfahren, HSQC-Verfahren.

Die EI- und CI-Massenspektren sowie die Massenfeinbestimmungen wurden mit einem Autospec X Sektorfeld-Massenspektrometer mit EBE Geometrie (Vacuum Generators, Manchester, UK), das mit EI- und CI-Standardquellen ausgerüstet ist, aufgenommen. Die Proben wurden über eine Schubstange in Aluminium-Tiegeln eingebracht. Die Ionen wurden im EI-Modus mit 8 kV und im CI-Modus mit 6 kV beschleunigt. Als Betriebsprogramm wurde die OPUS Software (V3.6, Micromass 1998) verwendet. Angegeben ist die relative Intensität der Signale zum Basispeak. Die Ionisationsverfahren sind explizit aufgeführt. Als Referenz für die Massenfeinbestimmung wird PFK verwendet.

Die ESI-Massenspektren wurden mit einem Esquire 3000 Ionenfallen-Massenspektrometer (Bruker Daltonik GmbH, Bremen, Deutschland), das mit einer Standard-ESI-Quelle ausgerüstet ist, aufgenommen. Die Proben wurden direkt mittels einer Spritzenpumpe eingebracht. Stickstoff diente sowohl als Zerstäubungsgas als auch als Trocknungsgas. Der Stickstoff wurde mit einem Bruker Stickstoff-Generator NGM 11 generiert. Die Ionenfalle wurde mit Helium gekühlt. Als Betriebsprogramme wurden die Bruker Daltonik esquire NT 4.0 esquire Control Software (V6.04) und die Data Analysis Software (2.0) verwendet.

Die MALDI-TOF-Massenspektren wurden mit einem VoyagerTM DE Gerät (PE Biosystems GmbH, Weiterstadt, Deutschland), das mit einem 1.2 m langen Flugrohr versehen ist, aufgenommen. Die Ionisierung erfolgte durch einen LSI-Stickstoff-Laser (Wellenlänge 337 nm, Pulsbreite 3 ns, Wiederholungsrate 3 Hz). In Abhängigkeit von dem Massenbereich wurden die Ionen mit 15 kV bis 25 kV beschleunigt, wobei sowohl positive als auch negative Ionen detektiert werden können. Als Betriebsprogramme wurden die Voyager Instrument Control Software (V. 950025 REV1) und die PE Data Explorer Software (V3.4.0.0.) verwendet.

Elementaranalysen: *Perkin-Elmer 240*.

Ozonolysen: *Fischer Ozon-Generator Modell 501*. Die erzeugte Ozonmenge hängt von der Strömungsgeschwindigkeit ab: 10 l/h entsprechen ca. 333 mg/h Ozon; 20 l/h entsprechen ca. 1.00 g/h Ozon.

Hydrierungen: *Parr-Apparatur Typ HyP Serie 77* (Gerhardt, Bonn, Deutschland).

Kugelrohr-Destillation: *Büchi GKR-5*.

Lampe für Photobromierungen: *Philips PF 318E/44*, 500 W.

Dünnschichtchromatographie: Kieselgel 60 F₂₅₄ auf Al-Folie (Merck).
RP-18 F₂₅₄ S auf Alufolie (Merck).

Säulenchromatographie: Kieselgel 60, Korngröße: 0.063-0.200 mm (J.T. Baker, Macherey-Nagel, Merck); die Lösungsmittel wurden destilliert.

Flashchromatographie: Kieselgel 60 (unter 0.063 mm) für die Säulenchromatographie (Merck).

Darstellung von „KF/Celite“: Kieselgur Celite 545 (Fluka).

Polyphosphorsäure (Merck-Schuchardt).

Palladium auf Aktivkohle (10% Pd) Hydrierungskatalysator (Aldrich).

Alle eingesetzten Lösungsmittel wurden destillativ gereinigt und ggf. nach den üblichen Verfahren getrocknet²⁵³.

6.2. Synthesen

6.2.1. 2,3,5,6-Tetramethoxy-4b,9,9a,10-tetrahydroindeno[1,2-a]inden 33

6.2.1.1. *trans*-3,4-Dimethoxyzimtsäure 25^{28a}

In einem Dreihalskolben (1 l) mit KPG-Rührer und Rückflußkühler mit Blasenähler wird ein Gemisch aus 166 g (1.00 mol) 3,4-Dimethoxybenzaldehyd **24**, 187 g (1.80 mol) Malonsäure, 250 ml Pyridin und 5.00 ml Piperidin 4 h lang auf 110 °C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird im Eisbad gekühlt und mit 600-800 ml halbkonzentrierter Salzsäure versetzt. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt und mit 200 ml Diethylether gewaschen. Das Rohprodukt wird aus 2-Propanol umkristallisiert. Die übrigen analytischen Daten entsprechen den Literaturwerten^{28d,254}.

Ausbeute: 158 g (759 mmol; 76 %)

(Lit.^{28a} 96 %)

Schmp.: 183-184 °C; farbloser Feststoff.

(Lit.^{28a} 183-184 °C)

R_f(CH₂Cl₂/CH₃OH 9:1): 0.66

6.2.1.2. 3,4-Dimethoxyphenylpropionsäure 26^{28a}

Zu einer Suspension von 33.3 g (0.16 mol) *trans*-3,4-Dimethoxyzimtsäure **25** in 380 ml Eisessig und 20.0 ml Wasser werden 1.00 g Palladium auf Aktivkohle (10 % Pd) gegeben. Die Hydrierung wird in einer Parr-Apparatur bei einem Druck von 5.5 bar durchgeführt. Die Reaktion ist beendet, wenn der Bodensatz (*trans*-3,4-Dimethoxyzimtsäure **25**) verschwunden ist. Dies ist in der Regel nach ca. 3 h der Fall. Gelegentlich dauert die Reaktion aber auch über Nacht. Die Lösung wird durch Kieselgel (Merck, Kieselgel 60 unter 0.063 mm) filtriert und die Filtermasse wird mit Eisessig gewaschen. Der nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Rückstand wird getrocknet und direkt weiter eingesetzt. Die übrigen analytischen Daten entsprechen den Literaturwerten^{28d,255}.

Ausbeute: 66.1 g (314 mmol; 98 %) (Lit. ^{28a} 94 %)
Schmp.: 95-96 °C; farbloser Feststoff. (Lit. ^{28a} 95-97 °C)
R_f(CH₂Cl₂/CH₃OH 9:1): 0.83

6.2.1.3. 2,3-Dihydro-5,6-dimethoxy-1*H*-inden-1-on **27**^{28c}

63.1 g (0.30 mol) 3,4-Dimethoxyphenylpropionsäure **26** werden unter kräftigem Rühren (KPG-Rührer) zu 600 g auf 120 °C erhitzter Polyphosphorsäure gegeben. Nach 10 min wird das Reaktionsgemisch auf 1.00 l Eiswasser gegossen. Es wird fünfmal mit 500 ml Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird mit 200 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird über ein gewinkeltes Glasrohr in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Vorlage sublimiert (0.01 mbar, 160 °C). Dieser Reinigungsschritt wird mit dem Sublimat wiederholt. Die übrigen analytischen Daten entsprechen den Literaturwerten²⁵⁶.

Ausbeute: 47.9 g (249 mmol; 83 %) (Lit. ^{28c} 90 %)
Schmp.: 117-118 °C; farbloser Feststoff. (Lit. ^{28c} 117-119 °C)
R_f(Hexan/EtOAc 1:1): 0.38

6.2.1.4. 2,3-Dihydro-5,6-dimethoxy-1*H*-inden **28**

Zu einer Lösung von 9.61 g (50.0 mmol) 5,6-Dimethoxyindan-1-on **27** in 300 ml Eisessig werden 500 mg Palladium auf Aktivkohle (10 % Pd) gegeben. Die Hydrierung wird in einer Parr-Apparatur bei einem Druck von 5.5 bar durchgeführt. Die Reaktion ist nach 3 d beendet. Die Lösung wird durch Kieselgel (Merck, Kieselgel 60 unter 0.063 mm) filtriert und die Filtermasse wird mit Eisessig gewaschen. Der nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Rückstand wird aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 6.90 g (38.7 mmol; 77 %)
Schmp.: 53-54 °C; farblose Kristalle. (Lit. ³⁰ 50 °C)

R_f(Hexan/EtOAc 3:1): 0.68

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3062, 3034, 3014, 2955, 2847, 1604, 1502, 1464, 1449, 1413, 1331, 1309, 1257, 1223, 1188, 1171, 1090, 1036, 1010, 978, 852, 837.

¹H-NMR (500.1 MHz): δ [ppm] = 6.76 (s, 2H), 3.84 (s, 6H), 2.84 (t, ³J(¹H,¹H) = 7.4 Hz, 4H), 2.06 (quint., ³J(¹H,¹H) = 7.4 Hz, 2H).

¹³C-NMR (125.8 MHz): δ [ppm] = 147.7 (q), 135.6 (q), 107.7 (t), 56.0 (p), 32.8 (s, 2C), 25.7 (s).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 178 (100) [M⁺], 177 (9), 163 (52), 147 (11), 135 (12), 117 (7), 115 (9), 107 (31), 103 (13).

Elementaranalyse: C₁₁H₁₄O₂ ber.: C 74.13 H 7.92
 gef.: C 73.86 H 8.14

6.2.1.5. 2-(3,4-Dimethoxybenzyliden)-2,3-dihydro-5,6-dimethoxy-1*H*-inden-1-on **29**³²

38.4 g (200 mmol) 5,6-Dimethoxyindan-1-on **27** und 34.1 g (205 mmol) 3,4-Dimethoxybenzaldehyd **24** werden unter Erwärmen in 200 ml Ethanol gelöst. Nach Zugabe von 10 Tropfen konzentrierter Kaliumhydroxidlösung wird das Reaktionsgemisch 1 h lang unter Rückfluß erhitzt. Der aus der abgekühlten Lösung ausgefallene Rohprodukt wird abgesaugt und mit 500 ml Ethanol unter Rückfluß erhitzt. Der so erhaltene Feststoff wird im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 62.8 g (183 mmol; 92 %)

(Lit.³² keine Angabe)

Schmp.: 194 °C; gelber Feststoff.

(Lit.³² 193 °C)

R_f(Hexan/EtOAc 1:1): 0.47

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2998, 2963, 2940, 2841, 1670, 1625, 1588, 1517, 1502, 1459, 1420, 1328, 1308, 1263, 1219, 1193, 1164, 1142, 1129, 1097, 1041, 1017, 945, 849, 826, 804, 792.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, DMSO-d_6): δ [ppm] = 7.38 (t, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 2.0$ Hz, 1H), 7.32-7.28 (m, 2H), 7.20 (s, 1H), 7.19 (s, 1H), 7.04 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.2$ Hz, 1H), 3.97 (d, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.9$ Hz, 2H), 3.89 (s, 3H), 3.84 (s, 3H), 3.82 (s, 3H), 3.81 (s, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, DMSO-d_6): δ [ppm] = 191.9 (q), 155.1 (q), 150.2 (q), 149.2 (q), 148.8 (q), 144.8 (q), 133.4 (q), 131.5 (t), 130.1 (q), 127.9 (q), 124.5 (t), 113.3 (t), 111.8 (t), 108.0 (t), 104.5 (t), 56.0 (p), 55.61 (p), 55.56 (p), 55.4 (p), 31.5 (s).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 340 (100) [M^+], 339 (16), 325 (9), 209 (10), 297 (6).

Elementaranalyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_5$	ber.: C 70.57	H 5.92
	gef.: C 70.54	H 5.78

6.2.1.6.1. 2-(3,4-Dimethoxybenzyl)-2,3-dihydro-5,6-dimethoxy-1H-inden-1-on **30**

Unter Argon werden 1.70 g (5.00 mmol) 5,6-Dimethoxy-2-(3,4-dimethoxybenzyliden)indan-1-on **29** in 35.0 ml Ethylenglycol suspendiert. Die Suspension wird auf 190 °C erhitzt und 48.0 mg (0,11 mmol) Tris(triphenylphosphin)ruthenium(II)-chlorid werden zugegeben. Es wird 40 min lang bei 190 °C gerührt, wobei sich der Feststoff auflöst. Nachdem die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird sie mit Wasser versetzt und mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und zur Trockne eingeeengt. Das Rohprodukt wird aus 50.0 ml Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 1.17 g (3.42 mmol; 65 %)

Schmp.: 135 °C; gelbe Kristalle.

R_f (Hexan/EtOAc 1:1): 0.45

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3093, 3008, 2936, 2838, 1677, 1610, 1591, 1517, 1502, 1460, 1420, 1321, 1267, 1221, 1141, 1118, 1027, 887, 863, 810, 781, 762, 691, 659, 616.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz): δ [ppm] = 7.17 (s, 1H), 6.79 (s, 1H), 6.79-6.72 (m, 3H), AB ($\delta_A = 3.26$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 4.3$ Hz, $\delta_B = 2.62$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 10.0$ Hz, $J_{AB} = -14.0$ Hz, 2H), AB ($\delta_A = 3.05$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.4$ Hz, $\delta_B = 2.75$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 3.4$ Hz, $J_{AB} = -17.0$ Hz, 2H), 2.95-2.92 (m, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz): δ [ppm] = 206.7 (q), 155.6 (q), 149.5 (q), 149.1 (q), 148.8 (q), 147.5 (q), 132.2 (q), 129.3 (q), 120.8 (t), 112.1 (t), 111.1 (t), 107.4 (t), 104.3 (t), 56.2 (p), 56.1 (p), 55.9 (p), 55.8 (p), 49.3 (t), 36.9 (s), 31.8 (s).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 342 (31) [M^+], 191 (16), 151 (100), 107 (5), 77 (5).

Massenfeinbestimmung: ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_5$ 342.1467; gef. 342.1459.

6.2.1.6.2. 2-(3,4-Dimethoxybenzyl)-2,3-dihydro-5,6-dimethoxy-1H-inden-1-on 30

Zu einer Lösung von 17.1 g (50.0 mmol) 5,6-Dimethoxy-2-(3,4-dimethoxybenzyliden)indan-1-on **29** in 400 ml über basischem Aluminiumoxid gereinigten Essigsäureethylester und 0.50 ml Pyridin werden 500 mg Palladium auf Aktivkohle (10 % Pd) gegeben. Die Hydrierung wird in einer Parr-Apparatur bei einem Druck von 5.5 bar durchgeführt. Die Reaktion ist nach 3 d beendet. Die Lösung wird durch Kieselgel (Merck, Kieselgel 60 unter 0.063 mm) filtriert und die Filtermasse wird mit Essigsäureethylester gewaschen. Der nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Rückstand wird aus Methanol umkristallisiert. Die analytischen Daten stimmen mit der unter **6.2.1.6.1.** beschriebenen Verbindung überein.

Ausbeute: 15.1 g (44.1 mmol; 88 %)

6.2.1.7. Reduktion von 2-(3,4-Dimethoxybenzyl)-2,3-dihydro-5,6-dimethoxy-1*H*-inden-1-on **30**

Zu einer Lösung von 2.53 g (67.0 mmol) Natriumborhydrid in 200 ml Ethanol werden 17.2 g (50.0 mmol) 5,6-Dimethoxy-2-(3,4-dimethoxybenzyl)indan-1-on **30** gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 48 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Es werden 200 ml Wasser und 200 ml Essigsäureethylester zugegeben und das Gemisch wird mit viel Ether extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bis zur Trockne eingeengt. Als Rohprodukt wird ein gelbliches Öl erhalten, das gemäß des ¹H-NMR-Spektrums ein 1:1-Gemisch aus 5,6-Dimethoxy-2-(3,4-dimethoxybenzyl)indan-1-ol **31*** und 5,6-Dimethoxy-2-(3,4-dimethoxybenzyl)inden **32** ist und direkt für die nachfolgende Cyclisierung eingesetzt wird.

Rohausbeute: 16.4 g (ca. 95 %)

Schmp.: nicht bestimmt; gelbliches Öl.

R_f(Hexan/EtOAc 1:1): 0.30 (Indanol **31***); 0.45 (Inden **32**).

1:1-Gemisch

¹H-NMR (500.1 MHz): δ [ppm] = 6.94 (s, 1H), 6.88 (s, 1H), 6.83 (s, 1H), 6.81 (d, ³J(¹H,¹H) = 8.2 Hz, 1H), 6.80-6.72 (m, 6H), 6.68 (m, 1H), 4.89 (d, ³J(¹H,¹H) = 5.8 Hz, 1H), 3.864 (3H), 3.857 (3H), 3.854 (m, 6H), 3.845 (s, 3H), 3.842 (s, 3H), 3.832 (s, 3H), 3.831 (s, 3H), 3.71 (s, 2H), 3.20 (s, 2H), 2.99-2.93 (m, 2H), 2.71 (dd, ²J(¹H,¹H) = -13.8 Hz, ³J(¹H,¹H) = 8.2 Hz, 1H), 2.54-2.47 (m, 2H).

2-(3,4-Dimethoxybenzyl)-2,3-dihydro-5,6-dimethoxy-1*H*-inden-1-ol **31***

¹³C-NMR (125.8 MHz): δ [ppm] = 135.9 (q), 133.4 (q), 133.2 (q), 112.0 (t), 111.2 (t), 107.6 (t), 106.9 (t), 81.2 (t), 52.6 (t), 39.1 (s), 35.7 (s).**

* Die Stereochemie von Verbindung **31** konnte trotz Kenntnis der Kopplungskonstanten des benzyliischen Methinprotons (³J = 5.8 Hz) nicht zweifelsfrei geklärt werden.

2-(3,4-Dimethoxybenzyl)-5,6-dimethoxy-1*H*-inden 32

^{13}C -NMR (125.8 MHz): δ [ppm] = 148.9 (q), 148.3 (q), 148.1 (q), 147.4 (q), 146.5 (q), 138.0 (q), 135.6 (q), 132.8 (q), 127.1 (t), 120.7 (t), 112.0 (t), 111.1 (t), 108.1 (t), 104.1 (t), 56.3 (p), 56.1 (p), 55.9 (p), 55.8 (p), 40.8 (s), 37.5 (s).**

6.2.1.8. 2,3,5,6-Tetramethoxy-4b,9,9a,10-tetrahydroindeno[1,2-*a*]inden 33

16.4 g des unter **6.2.1.7.** erhaltenen Produktgemisches werden in 400 ml Toluol gelöst. Nach Zugabe von 5.00 g Polyphosphorsäure wird das Reaktionsgemisch 1 h lang unter Rückfluß erhitzt. Zur Entfernung des Reaktionswassers dient ein mit Molekularsieb 4 Å gefüllter Thiele-Pape-Aufsatz. Nach dem Abkühlen werden 200 ml Wasser zugegeben und es wird dreimal mit 100 ml Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit 200 ml 2 *N* Natronlauge und einmal mit 200 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 10.8 g (33.1 mmol; 66 % über zwei Stufen)

Schmp.: 143-144 °C; farblose Kristalle.

R_f (Hexan/EtOAc 1:1): 0.71

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3003, 2938, 2858, 1603, 1503, 1462, 1329, 1311, 1300, 1283, 1259, 1242, 1220, 1184, 1102, 1080, 1031, 987, 782.

^1H -NMR (500.1 MHz): δ [ppm] = 6.88 (s, 2H), 6.70 (s, 2H), 4.52 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.7$ Hz, 1H), 3.87 (s, 6H), 3.81 (s, 6H), 3.48-3.41 (m, 1H), 3.18 (dd, $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = -15.8$ Hz, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.5$ Hz, 2H), 2.70 (dd, $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = -15.8$ Hz, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 4.8$ Hz, 2H).

** Die fehlenden Resonanzen konnten dem ^{13}C -NMR-Spektrum des Gemisches nicht entnommen werden. Die Signale des Indens **32** erscheinen im ^{13}C -NMR-Spektrum mit wesentlich größerer Intensität als die des Indanols **31**.

6.2.2. 5,5',6,6'-Tetramethoxy-2,2'-spirobiindane

6.2.2.1. 1,2-Bis(chlormethyl)-4,5-dimethoxybenzol **42**⁵³

In einem Dreihalskolben (1 l) mit KPG-Rührer wird eine Lösung von 41.5 g (300 mmol) 1,2-Dimethoxybenzol **41** in 250 ml Dioxan vorgelegt. Nach Zugabe von 40.0 ml konzentrierter Salzsäure wird das eisgekühlte Reaktionsgemisch mit Chlorwasserstoff gesättigt. Es werden 30.0 ml Formalinlösung (37 %) und nach 45 min weitere 30.0 ml Formalinlösung (37 %) zugegeben. Das Gemisch wird dann 2 h lang bei 0 °C und anschließend 1 h lang bei 40 °C gerührt. Während der gesamten Zeit wird Chlorwasserstoff eingeleitet.

Das Reaktionsgemisch wird im Vakuum eingengt und mit 200 ml Wasser versetzt. Es wird dreimal mit 200 ml Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird mit 200 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird in möglichst wenig Dichlormethan aufgenommen und einer säulenchromatographischen Reinigung mit Hexan/Dichlormethan 1:1 als Eluent unterworfen. Das Rohprodukt wird aus Hexan umkristallisiert. Die übrigen analytischen Daten entsprechen den Literaturwerten⁵³.

Ausbeute: 33.9 g (144 mmol; 48 %)

(Lit.^{53b} 37 %)

Schmp.: 85-86 °C; farbloser Feststoff.

(Lit.^{53b} 85-86 °C)

R_f(Hexan/CH₂Cl₂ 1:1): 0.41

6.2.2.2. 5,5',6,6'-Tetramethoxy-2,2'-spirobi(2,3-dihydro-1*H*-inden)-1-on **43**

Zu einer Lösung von 15.4 g (80.0 mmol) 5,6-Dimethoxyindan-1-on **27** und 18.8 g (80.0 mmol) 1,2-Bis(chlormethyl)-4,5-dimethoxybenzol **42** in 200 ml trockenem 1,2-Dimethoxyethan werden 4.80 g (120 mmol) Natriumhydrid (60 % in Paraffin) gegeben. Nach 2 h Erhitzen unter Rückfluß werden weitere 7.20 g (180 mmol) Natriumhydrid (60 % in Paraffin) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 16 h lang unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Ansatz vorsichtig auf 800 ml Eiswasser gegossen. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt und in einer Soxhlet-Apparatur 14 d lang mit Hexan extrahiert. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt, mit Hexan gewaschen und getrocknet. Das Produkt ist

bereits rein, kann aber durch Umkristallisation aus 1,2-Dimethoxyethan noch weiter gereinigt werden.

Ausbeute: 10.8 g (30.5 mmol; 38 %)

Schmp.: 213-214 °C; hellgelber Feststoff.

R_f(Hexan/EtOAc 1:1): 0.41

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3005, 2913, 2838, 1701, 1606, 1591, 1500, 1465, 1440, 1321, 1276, 1221, 1192, 1175, 1128, 1096, 1046, 993, 850, 841.

¹H-NMR (500.1 MHz): δ [ppm] = 7.24 (s, 1H), 6.86 (s, 1H), 6.76 (s, 2H), 3.97 (s, 3H), 3.94 (s, 3H), 3.87 (s, 6H), *AB* ($\delta_A = 3.44$, $\delta_B = 2.76$, $J_{AB} = -15.1$ Hz, 4H), 3.12 (s, 2H).

¹³C-NMR (125.8 MHz): δ [ppm] = 207.7 (q), 155.7 (q), 149.5 (q), 148.3 (q), 147.9 (q), 133.1 (q), 128.8 (q), 107.6 (t), 107.4 (t), 104.6 (t), 58.2 (q), 56.2 (p), 56.1 (p), 56.0 (p), 44.9 (s), 44.4 (s).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 354 (100) [M⁺], 353 (8), 339 (25), 337 (23), 323 (7), 306 (10), 179 (9), 178 (7), 151 (9), 150 (8).

Elementaranalyse: C ₂₁ H ₂₂ O ₅	ber.: C 71.17	H 6.26
	gef.: C 70.95	H 6.42

6.2.2.3. 5,5',6,6'-Tetramethoxy-2,2'-spirobi(2,3-dihydro-1*H*-inden) 44

Unter Argon werden zu einer Lösung von 3.54 g (10.0 mmol) 5,5',6,6'-Tetramethoxy-2,2'-spirobiindan-1-on **43** in 25.0 ml Trifluoressigsäure und 25.0 ml Dichlormethan nach Maßgabe der Wasserstoffentwicklung 3.78 g (100 mmol) Natriumborhydrid (kleine Stücke) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 72 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Es werden 100 ml Eiswasser zugesetzt und mit festem Natriumhydroxid wird ein pH-Wert > 7 eingestellt. Es wird dreimal mit 100 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden

zweimal mit 100 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bis zur Trockne eingeengt. Der Rückstand wird aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 2.25 g (6.61 mmol; 66 %)

Schmp.: 162-163 °C; farblose Kristalle.

R_f(Hexan/EtOAc 1:1): 0.76

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3009, 2961, 2934, 2846, 1606, 1503, 1462, 1438, 1332, 1322, 1277, 1232, 1206, 1189, 1175, 1099, 989, 847.

¹H-NMR (500.1 MHz): δ [ppm] = 6.74 (s, 4H), 3.86 (s, 12H), 2.92 (s, 8H).

¹³C-NMR (125.8 MHz): δ [ppm] = 147.9 (q), 134.7 (q), 108.1 (t), 56.0 (p), 53.3 (q), 46.0 (s).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 340 (100) [M⁺], 189 (36), 176 (17), 170 (6), 165 (38), 164 (39), 161 (6), 151 (12), 121 (10) 115 (5).

Elementaranalyse: C ₂₁ H ₂₄ O ₄	ber.: C 74.09	H 7.11
	gef.: C 73.91	H 7.27

6.2.2.4. 2,3-Dihydro-5,6-dimethoxy-1*H*-inden-1,3-dion 45

Zu einer Lösung von 38.4 g (0.20 mol) 5,6-Dimethoxyindan-1-on **27** in 500 ml Eisessig und 100 ml Wasser werden unter Eiskühlung portionsweise 140 g (1.40 mol) Chrom(VI)-oxid gegeben. Die Temperatur des Reaktionsgemisches sollte dabei 15 °C nicht übersteigen. Das Reaktionsgemisch wird 3 d lang bei Raumtemperatur gerührt (KPG-Rührer). Nach Zugabe von 100 ml 2-Propanol wird 1 h lang gerührt. Die Reaktionslösung wird im Vakuum bei einer Badtemperatur von maximal 50 °C bis zur Trockne eingeengt und in 800 ml Wasser aufgenommen. Es wird einmal mit 800 ml und fünfmal mit 400 ml Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird mit 400 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und auf

ca. 80 ml eingengt. Der nach Zugabe von 200 ml Hexan ausgefallene Feststoff wird abgesaugt und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 22.3 g (108 mmol; 54 %)

Schmp.: 267 °C; hellgelber Feststoff.

(Lit. ^{66b,c} 267 °C)

R_f(Hexan/EtOAc 1:1): 0.55

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2989, 2957, 2843, 1724, 1690, 1589, 1499, 1474, 1462, 1306, 1245, 1233, 1219, 1117, 1093, 1012, 865, 849, 731.

¹H-NMR (500.1 MHz): δ [ppm] = 7.33 (s, 2H), 4.03 (s, 6H), 3.19 (s, 2H).

¹H-NMR (500.1 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 7.33 (s, 2H), 3.95 (s, 6H), 3.24 (s, 2H).

¹³C-NMR (125.8 MHz): δ [ppm] = 196.6 (q), 155.8 (q), 138.4 (q), 103.2 (t), 56.7 (p), 44.7 (s).

¹³C-NMR (125.8 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 196.6 (q), 155.2 (q), 137.6 (q), 103.2 (t), 56.3 (p), 44.5 (s).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 206 (100) [M⁺], 191 (26), 164 (14), 150 (25), 136 (38), 135 (34), 121 (13), 119 (17), 107 (10), 93 (17), 78 (10), 75 (10), 50 (20).

Elementaranalyse: C₁₁H₁₀O₄

ber.: C 64.07 H 4.89

gef.: C 63.97 H 4.70

6.2.2.5.1. 2-(6-(Ethoxymethyl)-3,4-dimethoxybenzyl)-2,3-dihydro-5,6-dimethoxy-1H-inden-1,3-dion **47**

Zu einer Lösung von 4.12 g (20.0 mmol) 5,6-Dimethoxyindan-1,3-dion **45** und 5.88 g (25.0 mmol) 1,2-Bis(chlormethyl)-4,5-dimethoxybenzol **42** in 150 ml Acetonitril p.A. werden unter Rühren 30.0 g Kaliumfluorid/Celite 545 (vgl. **6.2.3.1.**) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird

6 h lang unter Rückfluß erhitzt. Die noch warme Lösung wird mittels einer Glasfritte filtriert und der Rückstand wird mit kleinen Portionen Acetonitril gewaschen. Der nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Rückstand wird aus Ethanol umkristallisiert. Dabei entsteht aus dem hauptsächlich gebildeten 2-(6-(Chlormethyl)-3,4-dimethoxybenzyl)-2,3-dihydro-5,6-dimethoxy-1*H*-inden-1,3-dion **46** jedoch 2-(6-(Ethoxymethyl)-3,4-dimethoxybenzyl)-2,3-dihydro-5,6-dimethoxy-1*H*-inden-1,3-dion **47**. Das erhaltene Rohprodukt ist verunreinigt und wird einer säulenchromatographischen Reinigung mit Hexan/Essigsäureethylester 1:1 als Eluent unterworfen. Das Rohprodukt wird aus Ethanol umkristallisiert. Der erhaltene gelbe Feststoff besteht gemäß ¹H-NMR-Spektrum zu 83 % aus 2-(6-(Ethoxymethyl)-3,4-dimethoxybenzyl)-2,3-dihydro-5,6-dimethoxy-1*H*-inden-1,3-dion **47** und zu 17 % aus 5,5',6,6'-Tetramethoxy-2,2'-spirobiindan-1,3-dion **49**.

Rohausbeute: 1.98 g

Schmp.: nicht bestimmt; gelber Feststoff.

R_f(Hexan/EtOAc 1:1): 0.40

2-(6-(Ethoxymethyl)-3,4-dimethoxybenzyl)-2,3-dihydro-5,6-dimethoxy-1*H*-inden-1,3-dion **47**

¹H-NMR (500.1 MHz): δ [ppm] = 7.21 (s, 2H), 6.77 (s, 1H), 6.74 (s, 1H), 4.50 (s, 2H), 3.95 (s, 6H), 3.78 (s, 3H), 3.74 (s, 3H), 3.55 (q, ³J(¹H,¹H) = 6.9 Hz, 2H), 3.27-3.22 (m, 3H), 1.19 (t, ³J(¹H,¹H) = 6.9 Hz, 3H).

¹³C-NMR (125.8 MHz): δ [ppm] = 199.4 (q), 155.8 (q, 2C), 147.9 (q), 147.2 (q), 137.4 (q, 2C), 128.9 (q), 128.8 (q), 113.5 (t), 112.4 (t), 103.0 (t, 2C), 70.4 (s), 65.7 (s), 56.6 (p, 2C), 55.70 (p), 55.66 (p), 54.5 (t), 28.3 (s), 15.2 (p).

5,5',6,6'-Tetramethoxy-2,2'-spirobi(2,3-dihydro-1*H*-inden)-1,3-dion **49**

Die NMR- und EI-MS-Daten entsprechen der unter **6.2.2.6.** beschriebenen Verbindung.

6.2.2.5.2. 2-(6-(Ethoxymethyl)-3,4-dimethoxybenzyl)-2,3-dihydro-5,6-dimethoxy-1*H*-inden-1,3-dion **47**

Zu einer Lösung von 4.12 g (20.0 mmol) 5,6-Dimethoxyindan-1,3-dion **45**, 5.88 g (25.0 mmol) 1,2-Bis(chlormethyl)-4,5-dimethoxybenzol **42** und 322 mg (1.00 mmol) Tetrabutylammoniumbromid in 200 ml Dichlormethan wird eine Lösung von 4.00 g (100 mmol) Natriumhydroxid in 100 ml Wasser gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 16 h lang kräftig bei Raumtemperatur gerührt. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Phase wird einmal mit 100 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden dreimal mit 100 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bis zur Trockne eingeeengt. Der Rückstand wird aus Ethanol umkristallisiert. Es wird ein gelber Feststoff erhalten, der aus 2-(6-(Ethoxymethyl)-3,4-dimethoxybenzyl)-2,3-dihydro-5,6-dimethoxy-1*H*-inden-1,3-dion **47**, 5,5',6,6'-Tetramethoxy-2,2'-spirobiindan-1,3-dion **49** und 2,3,8,9-Tetramethoxy-6,11-dihydrobenz[*e*]indeno[1,2-*b*]oxepin-12-on **48** besteht.

Rohausbeute: 1.52 g

Schmp.: nicht bestimmt; gelber Feststoff.

R_f(Hexan/EtOAc 1:1): 0.40

6.2.2.6. 5,5',6,6'-Tetramethoxy-2,2'-spirobi(2,3-dihydro-1*H*-inden)-1,3-dion **49**

Zu einer Lösung von 4.12 g (20.0 mmol) 5,6-Dimethoxyindan-1,3-dion **45** und 5.88 g (25.0 mmol) 1,2-Bis(chlormethyl)-4,5-dimethoxybenzol **42** in 150 ml Acetonitril p.A. werden unter Rühren 30.0 g Kaliumfluorid/Celite 545 (**6.2.3.1.**) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 24 h lang unter Rückfluß erhitzt. Die noch warme Lösung wird mittels einer Glasfritte filtriert und der Rückstand wird mit kleinen Portionen Acetonitril gewaschen. Der nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Rückstand wird aus Methanol umkristallisiert. Es werden 6.24 g eines orangen Feststoffs erhalten, der gemäß ¹H-NMR-Spektrum ein 2:1-Gemisch aus dem Enolether **48** und dem Diketon **49** ist.

Dieses Gemisch wird unter Argon 30 min lang auf 260-270 °C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird in möglichst wenig Dichlormethan aufgenommen und einer säulenchromatographischen

Reinigung an Kieselgel mit Hexan/Essigsäureethylester 1:2 als Eluent unterworfen. Das erhaltene Rohprodukt wird aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 2.88 g (7.82 mmol; 39 %)

Schmp.: 251-252 °C; gelber Feststoff.

R_f(Hexan/EtOAc 1:2): 0.77

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2982, 2946, 2836, 1730, 1695, 1580, 1506, 1476, 1452, 1313, 1268, 1238, 1213, 1184, 1173, 1111, 1097, 1051, 1018, 999, 877, 836, 636.

¹H-NMR (500.1 MHz): δ [ppm] = 7.34 (s, 2H), 6.71 (s, 2H), 4.01 (s, 6H), 3.83 (s, 6H), 3.24 (s, 4H).

¹³C-NMR (125.8 MHz): δ [ppm] = 202.2 (q), 156.2 (q), 148.7 (q), 136.4 (q), 132.0 (q), 107.1 (t), 103.7 (t), 58.7 (q), 56.8 (p), 56.0 (p), 40.7 (s).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 368 (100) [M⁺], 353 (9), 351 (5), 337 (16), 309 (6), 193 (16), 184 (5), 165 (30), 164 (8), 136 (10), 93 (5), 77 (6), 55 (5), 50 (6).

Massenfeinbestimmung: ber. für C₂₁H₂₀O₆ 368.1260; gef. 368.1263.

6.2.2.7. 2,3,8,9-Tetramethoxy-6,11-dihydrobenz[e]indeno[1,2-*b*]oxepin-12-on **48**

Zu einer Lösung von 4.12 g (20.0 mmol) 5,6-Dimethoxyindan-1,3-dion **45** und 5.88 g (25.0 mmol) 1,2-Bis(chlormethyl)-4,5-dimethoxybenzol **42** in 150 ml Acetonitril p.A. werden unter Rühren 30.0 g Kaliumfluorid/Celite 545 (**6.2.3.1.**) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 24 h lang unter Rückfluß erhitzt. Die noch warme Lösung wird mittels einer Glasfritte filtriert und der Rückstand wird mit kleinen Portionen Acetonitril gewaschen. Der nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Rückstand wird aus Methanol umkristallisiert. Es werden 6.24 g eines orangen Feststoffs erhalten, der gemäß dem ¹H-NMR-Spektrum ein 2:1-Gemisch aus dem Enolether **48** und dem Diketon **49** ist. Das Rohprodukt wird einer mehrfachen

fraktionierten Kristallisation aus Ethanol unterworfen. Es werden in zwei Fraktionen 2,3,8,9-Tetramethoxy-6,11-dihydrobenz[*e*]indeno[1,2-*b*]oxepin-12-on **48**, das noch geringfügig mit 2-(6-(Ethoxymethyl)-3,4-dimethoxybenzyl)-2,3-dihydro-5,6-dimethoxy-1*H*-inden-1,3-dion **47** verunreinigt ist, und 5,5',6,6'-Tetramethoxy-2,2'-spirobiindan-1,3-dion **49** erhalten.

2,3,8,9-Tetramethoxy-6,11-dihydrobenz[*e*]indeno[1,2-*b*]oxepin-12-on **48**

Ausbeute: 1.36 g (3.69 mmol; 18 %)

Schmp.: 217-218 °C; oranger Feststoff.

R_f(Hexan/EtOAc 1:1): 0.39

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3006, 2954, 2842, 1687, 1631, 1594, 1517, 1495, 1471, 1462, 1419, 1393, 1355, 1307, 1294, 1279, 1258, 1229, 1208, 1193, 1110, 1002, 913, 868, 837, 767.

¹H-NMR (500.1 MHz): δ [ppm] = 7.00 (s, 1H), 6.86 (s, 1H), 6.76 (s, 1H), 6.70 (s, 1H), 5.32 (s, 2H), 3.87 (s, 3H), 3.86 (s, 3H), 3.854 (s, 3H), 3.848 (s, 3H), 3.62 (s, 2H).

¹³C-NMR (125.8 MHz): δ [ppm] = 193.8 (q), 172.2 (q), 151.4 (q), 149.4 (q), 149.2 (q), 147.1 (q), 134.7 (q), 133.3 (q), 125.4 (q), 124.2 (q), 113.6 (t), 111.8 (t), 105.94 (q), 105.87 (t), 102.9 (t), 72.5 (s), 56.21 (p), 56.17 (p), 56.0 (p), 55.9 (p), 25.8 (s).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 368 (52) [M⁺], 353 (7), 337 (9), 208 (100), 195 (24), 193 (24), 179 (47), 177 (15), 165 (45), 164 (22), 151 (12), 149 (9), 136 (13), 121 (10), 91 (7), 85 (11), 77 (11), 71 (15), 69 (11), 57 (19), 55 (11), 43 (19), 41 (9).

5,5',6,6'-Tetramethoxy-2,2'-spirobi(2,3-dihydro-1*H*-inden)-1,3-dion **49**

Die analytischen Daten entsprechen denen der unter **6.2.2.6.** beschriebenen Verbindung.

Ausbeute: 0.97 g (2.63 mmol; 13 %)

6.2.3. *Ortho*-dimethoxysubstituierte Triptindane

6.2.3.1. Darstellung von Kaliumfluorid/Celite 545⁷⁷

Zu einer Suspension von 70.0 g Celite 545 (Fluka) in 1.00 l Wasser wird eine Lösung von 70.0 g (1.00 mol) Kaliumfluorid in 500 ml Wasser gegeben. Das Gemisch wird 1 h lang stehengelassen und dabei gelegentlich geschüttelt. Der größte Teil des Wassers wird im Vakuum am Rotationsverdampfer bei einer Badtemperatur von 45-65 °C entfernt. Das Material darf nicht vollständig getrocknet werden. Der Feststoff wird in 300 ml Acetonitril suspendiert und das Lösungsmittel wird abgesaugt. Der Rückstand wird zweimal mit 150 ml Acetonitril gewaschen, erst mittels Durchsaugen von Luft dann im Ölpumpenvakuum über Sicapent getrocknet und im Mörser fein gepulvert. Die Abnahme des Wassergehalts wird durch Wiegen kontrolliert.

6.2.3.2. 3,4-Dimethoxybenzylbromid **61**⁷⁵

Eine Lösung von 25.2 g (150 mmol) 3,4-Dimethoxybenzylalkohol **60** in 100 ml trockenem Dichlormethan wird bei 0 °C vorgelegt. Dazu wird innerhalb 1 h eine Lösung von 20.3 g (75.0 mmol) Phosphortribromid in 50.0 ml trockenem Dichlormethan getropft. Nach 1 h Rühren bei 0 °C wird das Reaktionsgemisch vorsichtig und unter Kühlung mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt. Es wird zweimal mit 100 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird aus 250 ml Hexan umkristallisiert. Für die DC-Kontrolle muß eine RP-Folie verwendet werden. Die übrigen analytischen Daten entsprechen den Literaturwerten⁷⁵.

Ausbeute: 15.4 g (66.6 mmol; 44 %)

(Lit. ^{75b} 81 %)

Schmp.: 47-48 °C; farblose Kristalle.

(Lit. ^{75c} 50-51 °C)

R_f(Hexan/EtOAc 3:1): 0.59

6.2.3.3.1. 2,2-Bis(3,4-dimethoxybenzyl)-2,3-dihydro-1*H*-inden-1,3-dion 64

Zu einer Lösung von 438 mg (3.00 mmol) Indan-1,3-dion **35**²⁵⁷ in 15.0 ml Acetonitril p.A. werden unter Rühren 2.08 g (9.00 mmol) 3,4-Dimethoxybenzylbromid **61** und 6.00 g Kaliumfluorid/Celite 545 gegeben. Die Suspension wird 72 h lang bei einer Badtemperatur von 75 °C gerührt. Das abgekühlte, gelbe Reaktionsgemisch wird mittels einer Glasfritte filtriert und der Rückstand wird mit kleinen Portionen Acetonitril gewaschen, bis er farblos ist. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand einer säulenchromatographischen Trennung mit Hexan/Essigsäureethylester 1:1 als Eluent unterworfen. Das Rohprodukt wird aus Methanol/Chloroform 9:1 umkristallisiert.

Ausbeute: 562 mg (1.26 mmol; 42 %)

Schmp.: 143 °C; gelber Feststoff.

R_f(Hexan/EtOAc 1:1): 0.61

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3006, 2919, 2837, 1740, 1702, 1591, 1516, 1464, 1449, 1438, 1360, 1270, 1251, 1159, 1142, 1030, 806.

¹H-NMR (500.1 MHz): δ [ppm] = 7.63-7.61 (m, 2H), 7.54-7.52 (m, 2H), 6.53-6.50 (m, 6H), 3.71 (s, 6H), 3.68 (s, 6H), 3.20 (s, 4H).

¹³C-NMR (125.8 MHz): δ [ppm] = 204.2 (q), 148.1 (q), 147.5 (q), 143.0 (q), 135.3 (t), 127.9 (q), 122.2 (t), 122.1 (t), 112.8 (t), 110.6 (t), 62.5 (q), 55.62 (p), 55.59 (p), 41.1 (s).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 446 (28) [M⁺], 295 (7), 151 (100), 107 (6).

Elementaranalyse: C ₂₇ H ₂₆ O ₆	ber.: C 72.63	H 5.87
	gef.: C 72.37	H 6.12

6.2.3.3.2. 2,2-Bis(3,4-dimethoxybenzyl)-2,3-dihydro-1*H*-inden-1,3-dion **64**

Zu einer Lösung von 10.4 g (35.0 mmol) 2-(3,4-Dimethoxybenzyl)indan-1,3-dion **63**^{21,80,81b} in 60.0 ml Acetonitril p.A. werden unter Rühren 13.0 g (56.0 mmol) 3,4-Dimethoxybenzylbromid **61** und 20.0 g Kaliumfluorid/Celite 545 gegeben. Die Suspension wird 3 h lang bei einer Badtemperatur von 75 °C gerührt. Das abgekühlte, gelbe Reaktionsgemisch wird mittels einer Glasfritte filtriert und der Rückstand wird mit kleinen Portionen Acetonitril gewaschen, bis er farblos ist. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand aus 300 ml Methanol und danach aus 150 ml Ethanol umkristallisiert. Die analytischen Daten entsprechen denen der unter **6.2.3.3.1.** dargestellten Verbindung.

Ausbeute: 10.7 g (24.0 mmol; 69 %)

R_f(Hexan/EtOAc 3:1): 0.10

6.2.3.3.3. 2,2-Bis(3,4-dimethoxybenzyl)-2,3-dihydro-1*H*-inden-1,3-dion **64**

Zu einer Lösung von 14.8 g (50.0 mmol) 2-(3,4-Dimethoxybenzyl)indan-1,3-dion **63**^{21,80,81b} in 150 ml Acetonitril p.A. werden unter Rühren 23.3 g (125 mmol) 3,4-Dimethoxybenzylchlorid **62**⁷⁶ und 30.0 g Kaliumfluorid/Celite 545 gegeben. Die Suspension wird 4 h lang unter Rückfluß erhitzt. Das abgekühlte, gelbe Reaktionsgemisch wird mittels einer Glasfritte filtriert und der Rückstand wird mit kleinen Portionen Acetonitril gewaschen, bis er farblos ist. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand aus 300 ml Ethanol umkristallisiert. Für eine gute Reinigung ist es wichtig, das Produkt über mehrere Tage bei Raumtemperatur auskristallisieren zu lassen. Die analytischen Daten entsprechen denen der unter **6.2.3.3.1.** beschriebenen Verbindung.

Ausbeute: 19.4 g (43.4 mmol; 87 %)

6.2.3.4. 2,3,13,14-Tetramethoxy-9*H*,10*H*-4*b*,9*a*-([1,2]benzenomethano)indeno[1,2-*a*]-inden-9-on **65**

Zu einer Lösung von 8.93 g (20.0 mmol) 2,2-Bis(3,4-dimethoxybenzyl)indan-1,3-dion **64** in 250 ml trockenem Toluol werden 3.50 g Amberlyst 15 gegeben. Das Gemisch wird 6 h lang unter Rückfluß erhitzt. Zur Entfernung des Reaktionswassers dient ein mit Molekularsieb 4 Å gefüllter Thiele-Pape-Aufsatz.

Das Reaktionsgemisch wird durch Kieselgel (Merck, Kieselgel 60 unter 0.063 mm) filtriert und die Filtermasse wird mit Toluol gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit 100 ml Natronlauge (10 %) und einmal mit 100 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch mit Dichlormethan als Eluent gereinigt und aus Cyclohexan umkristallisiert.

Ausbeute: 1.43 g (3.34 mmol; 17 %)

Schmp.: 104-106 °C; farbloser Feststoff.

R_f(CH₂Cl₂): 0.24

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2929, 2852, 1702, 1605, 1503, 1462, 1305, 1260, 1217, 1194, 1155, 1120, 1096, 1076, 1038, 996, 959, 757, 621.

¹H-NMR (500.1 MHz): δ [ppm] = 7.88 (d, ³*J*(¹H,¹H) = 7.9 Hz, 1H), 7.72 (d, ³*J*(¹H,¹H) = 7.6 Hz, 1H), 7.66 (t, ³*J*(¹H,¹H) = 7.5 Hz, 1H), 7.38 (t, ³*J*(¹H,¹H) = 7.5 Hz, 1H), 7.18 (s, 2H), 6.66 (s, 2H), 3.94 (s, 6H), 3.80 (s, 6H), *AB* ($\delta_A = 3.48$, $\delta_B = 3.22$, *J*_{*AB*} = -16.8 Hz, 4H).

¹³C-NMR (125.8 MHz): δ [ppm] = 208.8 (q), 157.5 (q), 149.7 (q, 2C), 149.1 (q, 2C), 136.3 (q, 2C), 135.7 (t), 135.0 (q), 133.4 (q, 2C), 128.1 (t), 125.6 (t), 124.1 (t), 108.1 (t, 2C), 106.7 (t, 2C), 73.4 (q), 69.2 (q), 56.5 (p), 56.0 (p), 40.7 (s).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 428 (76) [M⁺], 427 (15), 413 (10), 397 (11), 277 (6), 239 (7), 226 (6), 214 (13), 151 (100), 126 (6), 119 (7), 113 (9), 107 (6).

Elementaranalyse: C₂₇H₂₄O₅ ber.: C 75.69 H 5.65
gef.: C 75.59 H 6.43

Massenfeinbestimmung: ber. für C₂₇H₂₄O₅ 428.1624; gef. 428.1623.

6.2.3.5. 2,3,13,14-Tetramethoxy-9*H*,10*H*-4*b*,9*a*-([1,2]benzenomethano)indeno[1,2-*a*]-inden 66

Zu einer Lösung von 1.29 g (3.00 mmol) 2,3,13,14-Tetramethoxytriptindan-9-on **65** in 200 ml Essigsäureethylester, 100 ml Ethanol und 10.0 ml Eisessig werden 100 mg Palladium/Aktivkohle (10% Pd; oxidische Form) gegeben. Das Gemisch wird in einer Parr-Apparatur bei 20 °C und einem Wasserstoffdruck von 6.0 bar 7 d lang geschüttelt. Die Lösung wird durch Kieselgel (Merck, Kieselgel 60 unter 0.063 mm) filtriert und die Filtermasse wird mit viel Chloroform gewaschen. Der nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Feststoff wird einer säulenchromatographischen Reinigung mit Hexan/Essigsäureethylester 3:1 als Eluent unterworfen und aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 680 mg (1.64 mmol; 55 %)

Schmp.: 211-212 °C; farbloser Feststoff.

R_f(Hexan/EtOAc 3:1): 0.27

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2902, 2829, 1605, 1500, 1463, 1442, 1331, 1302, 1277, 1216, 1186, 1115, 1085, 998, 850, 760.

¹H-NMR (500.1 MHz): δ [ppm] = 7.53 (d, ³*J*(¹H, ¹H) = 7.5 Hz, 1H), 7.23-7.20 (m, 1H), 7.18-7.12 (m, 2H), 7.04 (s, 2H), 6.70 (s, 2H), 3.90 (s, 6H), 3.80 (s, 6H), 3.10 (s, 2H), *AB* (δ_A = 3.04, δ_B = 3.01, *J*_{AB} = -16.5 Hz, 4H).

¹³C-NMR (125.8 MHz): δ [ppm] = 148.8 (q, 4C), 145.5 (q), 142.8 (q), 137.4 (q, 2C), 134.6 (q, 2C), 127.1 (t), 126.9 (t), 125.3 (t), 123.4 (t), 108.4 (t), 107.1 (t), 76.7 (q), 64.7 (q), 56.4 (p), 56.0 (p), 43.4 (s, 3C).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 414 (100) [M^+], 288 (10), 263 (47), 206 (18), 165 (7), 164 (8), 151 (51), 138 (15), 136 (10), 122 (18), 121 (10), 120 (50), 119 (23), 118 (50), 117 (20), 107 (9).

Elementaranalyse: $C_{27}H_{26}O_4$ ber.: C 78.24 H 6.32
 gef.: C 77.91 H 6.31

6.2.3.6. 2-(3,4-Dimethoxybenzyliden)-2,3-dihydro-5,6-dimethoxy-1*H*-inden-1,3-dion **67**

Eine Suspension von 5.16 g (25.0 mmol) 5,6-Dimethoxyindan-1,3-dion **45** und 4.57 g (27.5 mmol) 3,4-Dimethoxybenzaldehyd **24** in 30.0 ml Eisessig wird 2 h lang unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der ausgefallene Feststoff abgesaugt, mit Eisessig gewaschen und aus Eisessig umkristallisiert.

Ausbeute: 7.82 g (22.1 mmol; 88 %)

Schmp.: 238-239 °C; gelber Feststoff.

(Lit. ^{66a} 223-224 °C)

R_f (Hexan/EtOAc 1:1): 0.59

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2938, 2842, 1712, 1664, 1578, 1502, 1303, 1271, 1217, 1161, 1143, 1072, 1024, 994, 786.

1H -NMR (500.1 MHz): δ [ppm] = 8.81 (d, $^4J(^1H, ^1H) = 1.8$ Hz, 1H), 7.63 (s, 1H), 7.59 (dd, $^3J(^1H, ^1H) = 8.4$ Hz, $^4J(^1H, ^1H) = 1.8$ Hz, 1H), 7.34 (s, 1H), 7.33 (s, 1H), 6.90 (d, $^3J(^1H, ^1H) = 8.4$ Hz, 1H), 4.04 (s, 3H), 4.01 (s, 3H), 4.00 (s, 3H), 3.94 (s, 3H).

^{13}C -NMR (125.8 MHz): δ [ppm] = 190.0 (q), 189.2 (q), 155.4 (q), 155.3 (q), 153.2 (q), 148.7 (q), 144.3 (t), 137.7 (q), 134.9 (q), 130.6 (t), 126.94 (q), 126.88 (q), 115.2 (t), 110.5 (t), 103.7 (t), 103.6 (t), 56.7 (p), 56.0 (p).*

* Eine Zuordnung der isochronen Methoxykohlenstoffatome ist nicht möglich.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 354 (100) [M^+], 328 (55), 269 (18), 255 (33), 254 (28), 253 (20), 223 (24), 215 (20), 206 (18), 204 (20), 203 (41), 202 (31), 184 (17), 168 (37), 151 (75), 141 (40), 139 (24), 128 (21), 115 (38).

Elementaranalyse: $C_{20}H_{18}O_6$ ber.: C 67.79 H 5.12
 gef.: C 64.95 H 5.19
 C 65.14 H 5.17

Massenfeinbestimmung: ber. für $C_{20}H_{18}O_6$ 354.1103; gef. 354.1117.

6.2.3.7. 2-(3,4-Dimethoxybenzyl)-2,3-dihydro-5,6-dimethoxy-1*H*-inden-1,3-dion 68

Eine Suspension von 7.09 g (20.0 mmol) 5,6-Dimethoxy-2-(3,4-dimethoxybenzyliden)indan-1,3-dion **67** in 20.0 ml trockenem Pyridin wird vorgelegt. Portionsweise werden unter Rühren 0.83 g (22.0 mmol) gepulvertes Natriumborhydrid zugegeben, wobei aus der gelben Suspension eine dunkelrote Lösung entsteht. Die Temperatur steigt dabei von 25 °C auf 60 °C. Nach 20 min Rühren bei 60 °C wird das Reaktionsgemisch auf 0 °C abgekühlt. Nach Zugabe von 80.0 ml 2 *N* Salzsäure fällt ein gelber Feststoff aus. Dieser wird abgesaugt und in 50.0 ml Ethanol unter Rückfluß erhitzt. Der Feststoff wird abgesaugt und getrocknet.

Ausbeute: 5.97 g (16.8 mmol; 84 %)

Schmp.: 177-178 °C; hellgelber Feststoff.

R_f (Hexan/EtOAc 1:1): 0.43

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2998, 2961, 2911, 2841, 1729, 1697, 1584, 1497, 1338, 1301, 1271, 1243, 1027, 867, 844, 808.

1H -NMR (500.1 MHz): δ [ppm] = 7.19 (s, 2H), 6.65-6.59 (m, 3H), 3.95 (s, 6H), 3.76 (s, 3H), 3.73 (s, 3H), 3.25-3.22 (m, 3H).

^{13}C -NMR (125.8 MHz): δ [ppm] = 199.3 (q), 155.7 (q, 2C), 148.3 (q), 147.5 (q), 137.8 (q, 2C), 129.5 (q), 121.7 (t), 112.7 (t), 110.7 (t), 103.0 (t, 2C), 56.6 (p, 2C), 55.67 (p), 55.62 (p), 54.7 (t), 32.0 (s).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 356 (100) [M^+], 328 (14), 325 (11), 287 (8), 176 (5), 164 (6), 151 (93), 136 (5), 107 (5).

Elementaranalyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_6$	ber.: C 67.41	H 5.66
	gef.: C 68.56	H 4.87
	C 68.29	H 5.40

Massenfeinbestimmung: ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_6$ 356.1260; gef. 356.1267.

6.2.3.8.1. 2,2-Bis(3,4-dimethoxybenzyl)-2,3-dihydro-5,6-dimethoxy-1*H*-inden-1,3-dion 69

Zu einer Lösung von 1.03 g (5.00 mmol) 5,6-Dimethoxyindan-1,3-dion **45** in 20.0 ml Acetonitril p.A. werden unter Rühren 2.80 g (15.0 mmol) 3,4-Dimethoxybenzylbromid **61** und 8.00 g Kaliumfluorid/Celite 545 gegeben. Die Suspension wird 4 h lang bei einer Badtemperatur von 75 °C gerührt. Das abgekühlte, gelbe Reaktionsgemisch wird mittels einer Glasfritte filtriert und der Rückstand wird mit kleinen Portionen Acetonitril gewaschen, bis er farblos ist. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand aus Methanol/Chloroform 9:1 umkristallisiert. Für eine gute Reinigung ist es wichtig, das Produkt über mehrere Tage bei Raumtemperatur auskristallisieren zu lassen.

Ausbeute: 968 mg (1.91 mmol; 38 %)

Schmp.: 136-137 °C; gelbe Kristalle.

R_f (Hexan/EtOAc 1:1): 0.25

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2998, 2948, 2840, 1735, 1696, 1581, 1517, 1466, 1443, 1421, 1363, 1305, 1261, 1240, 1222, 1163, 1138, 1119, 1039, 1026, 1003, 877, 863, 850, 807, 623.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz): δ [ppm] = 6.97 (s, 2H), 6.54-6.53 (m, 6H), 3.88 (s, 6H), 3.74 (s, 6H), 3.71 (s, 6H), 3.17 (s, 4H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz): δ [ppm] = 202.7 (q), 155.5 (q), 148.0 (q), 147.5 (q), 138.2 (q), 128.2 (q), 122.0 (t), 112.9 (t), 110.5 (t), 102.3 (t), 62.1 (q), 56.5 (p), 55.7 (p), 55.6 (p), 41.0 (s).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 506 (20), 355 (16), 287 (7), 151 (100), 107 (10), 106 (7).

Elementaranalyse: $\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{O}_8$ ber.: C 68.76 H 5.97
 gef.: C 68.76 H 5.76

6.2.3.8.2. 2,2-Bis(3,4-dimethoxybenzyl)-2,3-dihydro-5,6-dimethoxy-1*H*-inden-1,3-dion 69

Zu einer Lösung von 10.7 g (30.0 mmol) 5,6-Dimethoxy-2-(3,4-dimethoxybenzyl)-indan-1,3-dion **68** in 100 ml Acetonitril p.A. werden unter Rühren 14.0 g (75.0 mmol) 3,4-Dimethoxybenzylchlorid **62**⁷⁶ und 20.0 g Kaliumfluorid/Celite 545 gegeben. Die Suspension wird 3 h lang bei einer Badtemperatur von 70 °C gerührt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wird mittels einer Glasfritte filtriert und der Rückstand wird mit kleinen Portionen Acetonitril gewaschen, bis er farblos ist. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand aus Methanol/Eisessig (9:1) umkristallisiert. Für eine gute Reinigung ist es wichtig, das Produkt über mehrere Tage bei Raumtemperatur auskristallisieren zu lassen. Die analytischen Daten entsprechen denen der unter **6.2.3.8.1.** beschriebenen Verbindung.

Ausbeute: 12.0 g (23.7 mmol; 79 %)

6.2.3.8.3. 2-(3,4-Dimethoxybenzyl)-2-[3,4-dimethoxy-6-(3,4-dimethoxybenzyl)benzyl]-2,3-dihydro-5,6-dimethoxy-1H-inden-1,3-dion 70

Bei den unter **6.2.3.8.1.** und **6.2.3.8.2.** beschriebenen Reaktionen entsteht in wechselnden Mengen Verbindung **70** als schwer abzutrennendes Nebenprodukt, das durch eine säulenchromatographische Trennung mit Hexan/Essigsäureethylester 1:1 als Eluent isoliert werden kann. Es wird ein gelbes, nicht kristallisierendes Öl erhalten. Die Bildung von Verbindung **70** findet bei Verwendung von 3,4-Dimethoxybenzylbromid **61** als Alkylierungsreagenz in wesentlich größerem Umfang statt.

Schmp.: nicht bestimmt; gelbes Öl.

R_f(Hexan/EtOAc 1:1): 0.16

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3005, 2941, 2839, 1728, 1693, 1578, 1513, 1464, 1358, 1304, 1263, 1141, 1115, 1098, 1028, 1000, 869, 733.

¹H-NMR (500.1 MHz): δ [ppm] = 7.00 (s, 2H), 6.76 (d, ³J(¹H, ¹H) = 8.2 Hz, 1H), 6.65 (s, 1H), 6.54-6.52 (m, 5H), 6.41 (s, 1H), 3.98 (s, 2H), 3.89 (s, 6H), 3.86 (s, 3H), 3.83 (s, 3H), 3.73 (s, 3H), 3.71 (s, 3H), 3.67 (s, 3H), 3.66 (s, 3H), 3.19 (s, 2H), 3.16 (s, 2H).

¹³C-NMR (125.8 MHz): δ [ppm] = 202.9 (q), 155.6 (q, 2C), 148.8 (q), 148.0 (q), 147.5 (q), 147.3 (q), 147.1 (q), 146.5 (q), 138.3 (q, 2C), 133.9 (q), 131.3 (q), 128.1 (q), 126.4 (q), 122.1 (t), 120.3 (t), 113.4 (t, 2C), 112.9 (t), 111.9 (t), 111.0 (t), 110.5 (t), 102.3 (t, 2C), 62.0 (q), 56.5 (p, 2C), 55.9 (p), 55.8 (p), 55.63 (p), 55.57 (p), 55.53 (p), 41.2 (s), 37.6 (s), 37.0 (s).*

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 657 (37) [M⁺], 519 (42), 367 (7), 355 (7), 341 (6), 301 (19), 300 (10), 287 (37), 269 (10), 151 (100), 137 (18).

Massenfeinbestimmung: ber. für C₃₈H₄₀O₁₀ 656.2621; gef. 656.2617.

*Die Signale zweier isochroner Methoxykohlenstoffatome können nicht separiert werden.

6.2.3.9. 2,3,6,7,13,14-Hexamethoxy-9H,10H-4b,9a-([1,2]benzenomethano)indeno[1,2-a]inden-9-on 71

Zu einer Lösung von 5.07 g (10.0 mmol) 5,6-Dimethoxy-2,2-bis(3,4-dimethoxybenzyl)indan-1,3-dion **69** in 100 ml Toluol p.A. werden 2.00 ml Orthophosphorsäure (85 %) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 7 h lang unter Rückfluß erhitzt. Zur Entfernung des Reaktionswassers dient ein mit Molekularsieb 4 Å gefüllter Thiele-Pape-Aufsatz. Die organische Phase wird abgetrennt und der Rückstand wird mit 100 ml Wasser versetzt. Die wäßrige Phase wird dreimal mit 100 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird aus Cyclohexan umkristallisiert.

Ausbeute: 3.54 g (7.25 mmol; 73 %)

Schmp.: 127-128 °C; hellgelber Feststoff.

R_f(Hexan/EtOAc 1:1): 0.18

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2932, 2853, 1697, 1604, 1500, 1465, 1420, 1407, 1300, 1269, 1221, 1121, 1097, 1073, 1029, 1008, 877, 776.

¹H-NMR (500.1 MHz): δ [ppm] = 7.17 (s, 1H), 7.12 (m, 3H), 6.65 (s, 2H), 4.02 (s, 3H), 3.91 (s, 6H), 3.84 (s, 3H), 3.78 (s, 6H), AB ($\delta_A = 3.45$, $\delta_B = 3.17$, $J_{AB} = -16.8$ Hz, 4H).

¹³C-NMR (125.8 MHz): δ [ppm] = 207.3 (q), 156.0 (q), 152.9 (q), 149.95 (q), 149.86 (q, 2C), 148.9 (q, 2C), 136.2 (q, 2C), 133.8 (q, 2C), 127.5 (q), 108.4 (t, 2C), 107.1 (t, 2C), 105.3 (t), 105.0 (t), 72.9 (q), 69.5 (q), 56.8 (p, 2C), 56.3 (p), 56.1 (p), 56.0 (p, 2C), 40.7 (s).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 488 (100) [M⁺], 487 (55), 473 (5), 337 (12), 336 (6), 288 (27), 287 (50), 257 (11), 244 (6), 238 (14), 223 (8), 185 (7), 165 (18), 161 (6), 151 (32), 149 (12).

Elementaranalyse: C₂₉H₂₈O₇ ber.: C 71.30 H 5.78
gef.: C 71.41 H 6.06

6.2.3.10. 2,3,6,7,13,14-Hexamethoxy-9H,10H-4b,9a-([1,2]benzenomethano)indeno[1,2-a]inden 72

Unter Argon werden zu einer Lösung von 2.44 g (5.00 mmol) 2,3,6,7,13,14-Hexamethoxytriptindan-9-on **71** in 15.0 ml Trifluoressigsäure und 15.0 ml Dichlormethan nach Maßgabe der Wasserstoffentwicklung 1.13 g (30.0 mmol) Natriumborhydrid (kleine Stücke) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 24 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Es werden weitere 1.13 g (30.0 mmol) Natriumborhydrid (kleine Stücke) zugegeben und das Reaktionsgemisch wird für weitere 24 h gerührt. Es werden 100 ml Eiswasser zugesetzt und mit festem Natriumhydroxid wird ein pH-Wert > 7 eingestellt. Es wird fünfmal mit 50.0 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit 50.0 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bis zur Trockne eingeeengt. Der Rückstand wird aus Cyclohexan oder Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 1.62 g (3.41 mmol; 68 %)

Schmp.: 224-225 °C; hellbrauner kristalliner Feststoff.

R_f(Hexan/EtOAc 1:1): 0.36

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2997, 2936, 2839, 1607, 1503, 1463, 1317, 1279, 1220, 1192, 1113, 1078, 1025, 778.

¹H-NMR (500.1 MHz): δ [ppm] = 7.00 (s, 3H), 6.71 (s, 3H), 3.90 (s, 9H), 3.81 (s, 9H), 3.03 (s, 6H).

¹³C-NMR (125.8 MHz): δ [ppm] = 148.9 (q), 148.7 (q), 137.4 (q), 134.7 (q), 108.4 (t), 107.2 (t), 76.6 (q), 65.4 (q), 56.5 (p), 56.0 (p), 43.2 (s).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 474 (100) [M⁺], 460 (17), 355 (4), 323 (72), 309 (9), 293 (5), 265 (4), 237 (5), 151 (33).

Elementaranalyse: C ₂₉ H ₃₀ O ₆	ber.: C 73.40	H 6.37
	gef.: C 73.30	H 6.35

6.2.3.11. 2,2-Bis(3,4-dimethoxybenzyl)-2,3-dihydro-5,6-dimethoxy-1*H*-inden-1-on 73

Unter Argon werden 7.20 g (180 mmol) Natriumhydrid (60 % in Paraffin) durch wiederholtes Aufschlänmen mit trockenem Pentan vom Paraffin befreit. Dazu wird eine Lösung von 27.6 g (80.0 mmol) 5,6-Dimethoxy-2-(3,4-dimethoxybenzyl)indan-1-on **30** in 200 ml trockenem 1,2-Dimethoxyethan gegeben. Das Gemisch wird 1 h lang bei Raumtemperatur gerührt und dann 3 h lang unter Rückfluß erhitzt. Zu der siedenden Reaktionsmischung wird eine Lösung von 15.9 g (85.0 mmol) 3,4-Dimethoxybenzylchlorid **62** in 100 ml trockenem 1,2-Dimethoxyethan getropft. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch 4 h lang unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird vorsichtig zunächst Wasser und dann 2 *N* Salzsäure zugegeben, bis keine Wasserstoffentwicklung mehr erfolgt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum weitgehend entfernt und der Rückstand wird in einem Gemisch aus 150 ml Dichlormethan und 100 ml Wasser aufgenommen. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Phase wird dreimal mit 50.0 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bis zur Trockne eingeeengt. Der Rückstand wird zweimal aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 34.3 g (69.6 mmol; 87 %)

Schmp.: 142-143 °C; farbloser Feststoff.

R_f(Hexan/EtOAc 1:1): 0.26

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3004, 2938, 2836, 1686, 1607, 1590, 1514, 1469, 1417, 1304, 1264, 1156, 1144, 1122, 1023, 1003, 859, 815, 782, 771.

¹H-NMR (500.1 MHz): δ [ppm] = 7.01 (s, 1H), 6.64-6.59 (m, 6H), 6.53 (s, 1H), 3.82 (s, 3H), 3.81 (s, 3H), 3.76 (s, 6H), 3.73 (s, 6H), *AB* ($\delta_A = 3.15$, $\delta_B = 2.71$, $J_{AB} = -13.4$ Hz, 4H), 2.88 (s, 2H).

¹³C-NMR (125.8 MHz): δ [ppm] = 209.5 (q), 155.4 (q), 149.3 (q), 148.8 (q), 148.1 (q), 147.4 (q), 129.91 (q), 129.86 (q), 122.3 (t), 113.3 (t), 110.5 (t), 107.0 (t), 103.6 (t), 56.00 (p), 55.96 (p), 55.67 (p), 55.65 (p), 55.5 (q), 43.4 (s), 34.2 (s).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 492 (16) [M^+], 341 (48), 203 (10), 151 (100).

Elementaranalyse: $C_{29}H_{32}O_7$ ber.: C 70.71 H 6.55
gef.: C 70.45 H 6.27

6.2.3.12. Cyclodehydratisierung von 2,2-Bis(3,4-dimethoxybenzyl)-2,3-dihydro-5,6-dimethoxy-1*H*-inden-1-on **73**

Ein Gemisch aus 9.85 g (20.0 mmol) 5,6-Dimethoxy-2,2-bis(3,4-dimethoxybenzyl)indan-1-on **73** und 5.00 ml Orthophosphorsäure (85 %) in 250 ml Chlorbenzol wird 24 h lang unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionswasser wird mittels eines mit Molekularsieb 4 Å gefüllten Thiele-Pape Aufsatzes entfernt. Nach dem Abkühlen werden 100 ml 2 *N* Natronlauge zugegeben und die organische Phase wird abgetrennt. Die wäßrige Phase wird dreimal mit 50.0 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bis zur Trockne eingeeengt. Der Rückstand wird einer säulenchromatographischen Trennung mit Hexan/Essigsäureethylester 1:1 als Eluent unterworfen. Es wird in der ersten Fraktion 2,3,6,7,14,15-Hexamethoxytriptindan **74** und in der zweiten Fraktion 2,3,6,7,13,14-Hexamethoxytriptindan **72** erhalten.

2,3,6,7,14,15-Hexamethoxy-9*H*,10*H*-4*b*,9*a*-([1,2]benzenomethano)indeno[1,2-*a*]inden **74**

Ausbeute: 3.42 g (7.21 mmol; 36 %)

Schmp.: zähes Öl; nicht bestimmt.

R_f (Hexan/EtOAc 1:1): 0.55

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3001, 2938, 2839, 1607, 1500, 1466, 1305, 1283, 1217, 1189, 1114, 1102, 1073, 1030, 1006, 784, 734.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz): δ [ppm] = 7.34 (s, 2H), 6.82 (dt, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.1$ Hz, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.0$ Hz, 1H), 6.73 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.1$ Hz, 1H), 6.65 (s, 2H), 3.88 (s, 6H), 3.81 (s, 3H), 3.78 (s, 6H), 3.73 (s, 3H), *AB* ($\delta_A = 3.00$, $\delta_B = 2.93$, $J_{AB} = -15.6$ Hz, 4H), 2.97 (d, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 0.9$ Hz, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz): δ [ppm] = 151.8 (q), 148.4 (q, 2C), 148.3 (q, 2C), 145.7 (q), 138.0 (q), 137.1 (q, 2C), 137.0 (q), 134.3 (q, 2C), 119.9 (t), 112.0 (t), 109.0 (t, 2C), 107.6 (t, 2C), 77.1 (q), 65.6 (q), 61.0 (p), 55.99 (p, 2C), 55.97 (p), 55.86 (p, 2C), 42.9 (s, 2C), 42.2 (s).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 474 (100) [M^+], 460 (8), 323 (56), 237 (5), 151 (29).

2,3,6,7,13,14-Hexamethoxy-9*H*,10*H*-4*b*,9*a*-([1,2]benzenomethano)indeno[1,2-*a*]inden 42

Das Rohprodukt wird aus Methanol umkristallisiert. Die übrigen analytischen Daten entsprechen denen der unter **6.2.3.10.** beschriebenen Verbindung.

Ausbeute: 3.25 g (6.85 mmol; 34 %)

R_f (Hexan/EtOAc 1:1): 0.36

6.2.4. 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxy-4b,8b,13,14-tetrahydroindeno[1,2-*a*:2',1'-*b*]inden 80**6.2.4.1. *trans*-2,2-Bis(3,4-dimethoxybenzyl)-2,3-dihydro-5,6-dimethoxy-1H-inden-1,3-diol 79**

Zu einer Suspension von 607 mg (16.0 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 40.0 ml trockenem Tetrahydrofuran wird unter Rühren langsam eine Lösung von 2.03 g (4.00 mmol) 5,6-Dimethoxy-2,2-bis(3,4-dimethoxybenzyl)indan-1,3-dion **69** in 40.0 ml Tetrahydrofuran getropft. Das Reaktionsgemisch wird 4 h lang unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum weitgehend entfernt. Nach Zugabe von 100 ml Diethylether werden unter Eiskühlung vorsichtig 50.0 ml gesättigte Natriumchloridlösung zugesetzt. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Phase wird dreimal mit 50.0 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bis zu Trockne eingeengt. Der Rückstand wird aus Toluol umkristallisiert.

Ausbeute: 1.49 g (2.92 mmol; 73 %)

Schmp.: 120 °C; farbloser Feststoff.

R_f(Hexan/EtOAc 1:1): 0.10

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3403, 2994, 2929, 2835, 1606, 1588, 1513, 1449, 1418, 1345, 1264, 1186, 1156, 1141, 1114, 1071, 1027, 980, 872, 856, 821, 813, 769.

¹H-NMR (500.1 MHz): δ [ppm] = 6.82 (dd, ³*J*(¹H,¹H) = 8.2 Hz, ⁴*J*(¹H,¹H) = 1.9 Hz, 2H), 6.791 (s, 2H), 6.790 (d, ³*J*(¹H,¹H) = 8.1 Hz, 2H), 6.76 (d, ⁴*J*(¹H,¹H) = 1.9 Hz, 2H), 5.11 (s, 2H), 3.86 (s, 6H), 3.85 (s, 6H), 3.83 (s, 6H), *AB* ($\delta_A = 2.95$, $\delta_B = 2.87$, *J*_{AB} = -14.1 Hz, 4H), 1.37 (br, 2H).

¹³C-NMR (125.8 MHz): δ [ppm] = 149.8 (q), 148.6 (q), 147.5 (q), 135.1 (q), 131.5 (q), 122.3 (t), 113.9 (t), 111.1 (t), 107.1 (t), 79.3 (t), 56.1 (p), 55.92 (p), 55.88 (q), 55.79 (p), 36.9 (s).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 510 (1) [M^+], 474 (37), 341 (9), 323 (8), 151 (22), 92 (70), 91 (93), 86 (60), 84 (100), 65 (16), 63 (11), 51 (57).

Elementaranalyse: $C_{29}H_{34}O_8$ ber.: C 68.22 H 6.71
gef.: C 68.19 H 6.70

6.2.4.2. 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxy-4b,8b,13,14-tetrahydroindiindo[1,2-*a*:2',1'-*b*]inden 80

Ein Gemisch aus 0.50 ml Orthophosphorsäure (85 %) und 50.0 ml Chlorbenzol wird unter Rückfluß erhitzt. Dazu wird langsam eine Lösung von 2.04 g (4.00 mmol) *trans*-5,6-Dimethoxy-2,2-bis(3,4-dimethoxybenzyl)indan-1,3-diol **79** in 50.0 ml Chlorbenzol getropft. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch 1 h lang unter Rückfluß erhitzt. Zur Entfernung des Reaktionswassers dient ein mit Molekularsieb 4 Å gefüllter Thiele-Pape-Aufsatz. Nach dem Abkühlen werden 100 ml 2 N Natronlauge zugesetzt. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Phase wird dreimal mit 100 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 1.26 g (2.66 mmol; 66 %)

Schmp.: 202-203 °C; farbloser Feststoff.

R_f (Hexan/EtOAc 1:1): 0.25

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2929, 2835, 1607, 1502, 1464, 1334, 1275, 1253, 1223, 1191, 1099, 1091, 1072, 1030, 986, 845.

1H -NMR (500.1 MHz): δ [ppm] = 6.85 (s, 2H), 6.83 (s, 2H), 6.72 (s, 2H), 4.32 (s, 2H), 3.87 (s, 6H), 3.84 (s, 6H), 3.83 (s, 6H), AB ($\delta_A = 3.28$, $\delta_B = 3.09$, $J_{AB} = -16.0$ Hz, 4H).

^{13}C -NMR (125.8 MHz): δ [ppm] = 148.9 (q), 148.7 (q), 148.4 (q), 136.0 (q), 135.7 (q), 134.3 (q), 108.0 (t), 107.6 (t, 4C), 64.7 (q), 62.1 (t), 56.21 (p), 56.17 (p), 56.0 (p), 44.5 (s).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 474 (100) [M^+], 459 (8), 443 (7), 336 (7), 323 (14), 151 (8).

Elementaranalyse: $C_{29}H_{30}O_6$ ber.: C 73.40 H 6.37
gef.: C 73.33 H 6.40

6.2.4.3. 2-(4-Benzyloxy-3-methoxybenzyl)-2-(3,4-dimethoxybenzyl)-2,3-dihydro-5,6-dimethoxy-1*H*-inden-1,3-dion **85**

Zu einer Lösung von 3.56 g (10.0 mmol) 2-(3,4-Dimethoxybenzyl)-5,6-dimethoxy-indan-1,3-dion **68** in 60.0 ml Acetonitril p.A. werden unter Rühren 3.94 g (15.0 mmol) 4-Benzyloxy-3-methoxybenzylchlorid **84**⁸⁸ und 8.00 g Kaliumfluorid/Celite 545 gegeben. Die Suspension wird 3 h lang unter Rückfluß erhitzt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wird mittels einer Glasfritte filtriert und der Rückstand wird mit kleinen Portionen Acetonitril gewaschen, bis er farblos ist. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand einer säulenchromatographischen Reinigung mit Hexan/Essigsäureethylester 1:3 als Eluent unterworfen. Das Rohprodukt wird aus Methanol umkristallisiert. Für eine gute Reinigung ist es wichtig, das Produkt über mehrere Tage bei Raumtemperatur auskristallisieren zu lassen.

Ausbeute: 2.85 g (4.89 mmol; 49 %)

Schmp.: 130-131 °C; hellgelber Feststoff.

R_f (Hexan/EtOAc 1:3): 0.65

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3000, 2943, 2911, 2839, 1735, 1693, 1579, 1513, 1479, 1461, 1417, 1381, 1358, 1305, 1257, 1221, 1158, 1138, 1112, 1028, 1019, 995, 859, 805, 751, 701.

1H -NMR (500.1 MHz): δ [ppm] = 7.28-7.21 (m, 5H), 6.94 (s, 2H), 6.53-6.49 (m, 5H), 6.44 (dd, $^3J(^1H, ^1H) = 8.2$ Hz, $^4J(^1H, ^1H) = 2.0$ Hz, 1H), 4.94 (s, 2H), 3.86 (s, 6H), 3.72 (s, 3H), 3.71 (s, 3H), 3.69 (s, 3H), 3.14 (s, 2H), 3.13 (s, 2H).

^{13}C -NMR (125.8 MHz): δ [ppm] = 202.7 (q, 2C), 155.5 (q, 2C), 148.7 (q), 148.0 (q), 147.5 (q), 146.6 (q), 138.2 (q, 2C), 137.0 (q), 128.8 (q), 128.4 (t, 2C), 128.2 (q), 127.7 (t), 127.2 (t,

2C), 122.0 (t), 113.4 (t, 3C), 112.9 (t), 110.5 (t), 102.3 (t, 2C), 70.7 (s), 62.1 (q), 56.4 (p, 2C), 55.8 (p), 55.64 (p), 55.56 (p), 41.1 (s), 40.9 (s).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 582 (36) [M^+], 492 (6), 491 (8), 459 (7), 446 (5), 356 (14), 355 (12), 241 (7), 228 (8), 227 (13), 151 (100), 138 (10), 91 (47).

6.2.4.4. *trans*-2-(4-Benzyloxy-3-methoxybenzyl)-2-(3,4-dimethoxybenzyl)-2,3-dihydro-5,6-dimethoxy-1*H*-inden-1,3-diol **86**

Zu einer Suspension von 759 mg (20.0 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 30.0 ml trockenem Tetrahydrofuran wird unter Rühren langsam eine Lösung von 2.91 g (5.00 mmol) 2-(4-Benzyloxy-3-methoxybenzyl)-5,6-dimethoxy-2-(3,4-dimethoxybenzyl)indan-1,3-dion **85** in 30.0 ml Tetrahydrofuran getropft. Das Reaktionsgemisch wird 3 h lang unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird überschüssiges Lithiumaluminiumhydrid durch vorsichtige Zugabe von Wasser zersetzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand wird in 200 ml Wasser aufgenommen. Die wäßrige Phase wird dreimal mit 100 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bis zu Trockene eingengt. Der Rückstand wird aus Hexan/Toluol umkristallisiert.

Ausbeute: 379 mg (646 μ mol; 13 %)

Schmp.: 71-72 °C °C; farbloser Feststoff.

R_f (Hexan/EtOAc 1:2): 0.25

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3516, 3005, 2938, 2837, 1606, 1589, 1513, 1463, 1418, 1384, 1262, 1233, 1141, 1115, 1025, 984, 859, 741, 697.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz): δ [ppm] = 7.41 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.5$ Hz, 2H), 7.37-7.34 (m, 2H), 7.30-7.27 (m, 1H), 6.81-6.72 (m, 8H), 5.11 (s, 2H), 5.10-5.08 (m, 2H), 3.84 (s, 3H), 3.83 (s, 6H), 3.81 (s, 3H), 3.80 (s, 3H), 2.92 (d, $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = -13.8$ Hz, 1H), 2.91 (d, $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = -13.8$ Hz, 1H), 2.83 (d, $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = -13.8$ Hz, 1H), 2.82 (d, $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = -13.8$ Hz, 1H), 1.33-1.31 (m, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz): δ [ppm] = 149.8 (q, 2C), 149.3 (q), 148.6 (q), 147.4 (q), 146.6 (q), 137.2 (q), 135.06 (q), 135.03 (q), 132.1 (q), 131.5 (q), 128.5 (t, 2C), 127.8 (t), 127.2 (t, 2C), 122.23 (t), 122.21 (t), 114.4 (t), 113.9 (t), 113.8 (t), 111.0 (t), 107.1 (t, 2C), 79.23 (t), 79.20 (t), 71.1 (s), 56.0 (p, 2C), 55.89 (p), 55.87 (p), 55.8 (q), 55.7 (p), 36.79 (s), 36.77 (s).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 586 (1) [M^+], 568 (7), 552 (12), 551 (10), 550 (27), 475 (8), 459 (26), 417 (16), 341 (28), 325 (14), 324 (12), 323 (12), 309 (7), 293 (8), 219 (18), 151 (100), 137 (10), 91 (57), 65 (7).

6.2.4.4. 3-Benzoyloxy-2,6,7,10,11-pentamethoxy-4b,8b,13,14-tetrahydroindeno[1,2-*a*:2',1'-*b*]inden 87

Ein Gemisch aus 0.50 ml Orthophosphorsäure (85 %) und 100 ml Chlorbenzol wird unter Rückfluß erhitzt. Dazu wird langsam eine Lösung von 1.29 g (2.20 mmol) *trans*-2-(4-Benzoyloxy-3-methoxybenzyl)-5,6-dimethoxy-2-(3,4-dimethoxybenzyl)indan-1,3-diol **86** in 50.0 ml Chlorbenzol getropft. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch 1 h lang unter Rückfluß erhitzt. Zur Entfernung des Reaktionswassers dient ein mit Molekularsieb 4 Å gefüllter Thiele-Pape-Aufsatz. Nach dem Abkühlen werden 100 ml 2 N Natronlauge zugesetzt. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Phase wird dreimal mit 100 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 600 mg (1.09 mmol; 50 %)

Schmp.: 180-181 °C; farbloser Feststoff.

R_f(Hexan/EtOAc 1:1): 0.40

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3006, 2926, 2852, 1606, 1502, 1466, 1332, 1275, 1218, 1187, 1088, 1071, 1029, 988, 731, 698.

¹H-NMR (500.1 MHz): δ [ppm] = 7.44-7.42 (m, 2H), 7.34-7.32 (m, 2H), 7.28-7.26 (m, 1H), 6.86 (s, 1H), 6.83 (s, 1H), 6.82 (s, 1H), 6.75 (s, 1H), 6.71 (s, 1H), 6.58 (s, 1H), AB ($\delta_A = 5.18$, $\delta_B = 5.12$, $J_{AB} = -12.9$ Hz, 2H), 4.31 (s, 1H), 4.23 (s, 1H), 3.86 (s, 3H), 3.845 (s, 3H), 3.837 (s, 3H), 3.82 (s, 3H), 3.71 (s, 3H), AB ($\delta_A = 3.27$, $\delta_B = 3.08$, $J_{AB} = -15.7$ Hz, 2H), AB ($\delta_A = 3.25$, $\delta_B = 3.06$, $J_{AB} = -16.3$ Hz, 2H).

¹³C-NMR (125.8 MHz): δ [ppm] = 149.4 (q), 148.9 (q), 148.8 (q), 148.7 (q), 148.4 (q), 147.6 (q), 137.6 (q), 135.92 (q), 135.87 (q), 135.80 (q), 135.75 (q), 135.1 (q), 134.2 (q), 128.5 (t, 2C), 127.7 (t), 127.1 (t, 2C), 110.8 (t), 108.5 (t), 108.0 (t), 107.6 (t), 107.5 (t), 107.3 (t), 71.6 (s), 64.7 (q), 62.2 (t), 61.9 (t), 56.21 (p, 2C), 56.16 (p), 56.06 (p), 56.01 (p), 44.6 (s), 44.4 (s).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 550 (100) [M⁺], 460 (69), 459 (87), 458 (9), 445 (5), 429 (7), 428 (9), 427 (6), 399 (6), 324 (9), 323 (9), 322 (9), 321 (16), 309 (6), 293 (17), 262 (7), 241 (6), 151 (19), 91 (37), 65 (7), 43 (7), 40 (8).

6.2.5. – 6.2.7. *Ortho*-dimethoxysubstituierte Tribenzotriquinacene

6.2.5. „Benzhydrylindandion-Route“

6.2.5.1. Bis(3,4-dimethoxyphenyl)keton 101

In einem Dreihalskolben (500 ml) mit KPG-Rührer werden 400 g Polyphosphorsäure auf 80 °C erhitzt. Dazu werden 34.6 g (250 mmol) 1,2-Dimethoxybenzol **41** und 45.5 g (250 mmol) 3,4-Dimethoxybenzoesäure **99** gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 30 min lang bei 80 °C gerührt und dann noch warm auf 2.00 l Eiswasser gegossen. Der ausgefallene hellbraune Feststoff wird abgesaugt und zweimal aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 58.4 g (193 mmol; 77 %)

Schmp.: 147 °C; hellbrauner Feststoff.

(Lit. ^{104b} 144-146 °C)

R_f(Hexan/EtOAc 3:1): 0.15

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3081, 3005, 2975, 2938, 1754, 1632, 1574, 1511, 1465, 1451, 1416, 1295, 1240, 1220, 1170, 1151, 1141, 1122, 1022, 892, 880, 818, 795, 771, 750, 724, 619.

¹H-NMR (500.1 MHz): δ [ppm] = 7.40 (d, ⁴J(¹H, ¹H) = 1.9 Hz, 2H), 7.36 (dd, ³J(¹H, ¹H) = 8.2 Hz, ⁴J(¹H, ¹H) = 1.9 Hz, 2H), 6.87 (d, ³J(¹H, ¹H) = 8.2 Hz, 2H), 3.94 (s, 6H), 3.92 (s, 6H).

¹³C-NMR (125.8 MHz): δ [ppm] = 194.4 (q), 152.5 (q), 148.8 (q), 130.7 (q), 124.7 (t), 112.2 (t), 109.6 (t), 56.03 (p), 56.00 (p).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 302 (100) [M⁺], 271 (41), 165 (99), 137 (16), 79 (14), 77 (14).

Elementaranalyse: C ₁₇ H ₁₈ O ₅	ber.: C 67.54	H 6.00
	gef.: C 67.45	H 5.99

6.2.5.2. Bis(3,4-dimethoxyphenyl)methanol Monohydrat 100

Zu einer Suspension von 24.2 g (80.0 mmol) 3,3',4,4'-Tetramethoxybenzophenon **101** in 400 ml über basischem Aluminiumoxid gereinigtem Methanol und 0.50 ml Pyridin werden 1.40 g Palladium/Aktivkohle (10% Pd; oxidische Form) gegeben. Das Gemisch wird in einer Parr-Apparatur bei 20 °C und einem Wasserstoffdruck von 6.0 bar 7 d lang geschüttelt. Die Lösung wird durch Kieselgel (Merck, Kieselgel 60 unter 0.063 mm) filtriert und die Filtermasse wird mit über basischem Aluminiumoxid gereinigtem Methanol gewaschen. Der nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Rückstand wird aus technischem Toluol umkristallisiert.

Ausbeute: 23.6 g (73.2 mmol; 92 %)

Schmp.: 84-85 °C; farbloser Feststoff.

(Lit. ^{102a} 95 °C)

R_f(Hexan/EtOAc 1:1): 0.34

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3560, 3356, 3010, 2973, 2948, 2843, 1643, 1606, 1593, 1515, 1466, 1442, 1418, 1305, 1254, 1232, 1132, 1068, 1020, 870, 862, 813, 776, 767, 757, 645.

¹H-NMR (500.1 MHz): δ [ppm] = 6.92 (d, ⁴J(¹H,¹H) = 1.8 Hz, 2H), 6.88 (dd, ³J(¹H,¹H) = 8.2 Hz), ⁴J(¹H,¹H) = 1.8 Hz, 2H), 6.82 (d, ³J(¹H,¹H) = 8.2 Hz, 2H), 5.75 (s, 1H), 3.87 (s, 6H), 3.85 (s, 6H), 1.94 (sb, -OH).*

¹³C-NMR (125.8 MHz): δ [ppm] = 149.0 (q), 148.4 (q), 136.6 (q), 118.9 (t), 110.9 (t), 109.7 (t), 75.7 (t), 55.91 (p), 55.85 (p).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 304 (93) [M⁺], 302 (12), 288 (87), 287 (32), 273 (10), 263 (12), 257 (39), 241 (11), 167 (11), 165 (100), 151 (30), 139 (91), 138 (39), 135 (17), 128 (10), 121 (10), 115 (11), 107 (10).

* Das Integral des breiten Hydroxysignals entspricht etwa zwei Protonen.

Elementaranalyse: C ₁₇ H ₂₀ O ₅ · H ₂ O	ber.: C 63.34	H 6.88
	gef.: C 63.36	H 7.08
	C 63.14	H 7.07

Massenfeinbestimmung: ber. für C₁₇H₂₀O₅ 304.1311; gef. 304.1329.

6.2.5.3. Bis(3,4-dimethoxyphenyl)methan **102**^{104b}

Zu einer Lösung von 12.1 g (40.0 mmol) 3,3',4,4'-Tetramethoxybenzophenon **101** in 400 ml Eisessig werden 1.00 g Palladium/Aktivkohle (10% Pd; oxidische Form) gegeben. Das Gemisch wird in einer Parr-Apparatur bei 20 °C und einem Wasserstoffdruck von 6.0 bar 3 d lang geschüttelt. Die Lösung wird durch Kieselgel (Merck, Kieselgel 60 unter 0.063 mm) filtriert und die Filtermasse wird mit Dichlormethan gewaschen. Der nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Rückstand wird aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 9.39 g (32.6 mmol; 81 %) (Lit.^{104b} 89 %)
Schmp.: 68-69 °C; farbloser kristalliner Feststoff. (Lit.^{104b} 69-71 °C)
R_f(Hexan/EtOAc 1:1): 0.64

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2968, 2942, 2897, 2845, 1608, 1589, 1513, 1466, 1449, 1417, 1334, 1295, 1242, 1201, 1188, 1154, 1135, 1027, 852, 816, 800, 770, 640.

¹H-NMR (500.1 MHz): δ [ppm] = 6.80 (d, ³J(¹H,¹H) = 8.0 Hz, 2H), 6.72 (dd, ³J(¹H,¹H) = 8.0 Hz, ⁴J(¹H,¹H) = 2.1 Hz, 2H), 6.70 (d, ⁴J(¹H,¹H) = 2.1 Hz, 2H), 3.88 (s, 2H), 3.86 (s, 6H), 3.83 (s, 6H).

¹³C-NMR (125.8 MHz): δ [ppm] = 148.9 (q), 147.3 (q), 133.9 (q), 120.7 (t), 112.1 (t), 111.1 (t), 55.9 (p), 55.8 (p), 41.0 (s).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 288 (100) [M⁺], 287 (8), 273 (6), 257 (47), 242 (6), 241 (11), 213 (5), 199 (6), 166 (5), 151 (19), 144 (6), 128 (9), 115 (10), 107 (5).

Elementaranalyse: C₁₇ H₂₀ O₄ ber.: C 70.81 H 6.99
 gef.: C 70.75 H 6.69

6.2.5.4. Disproportionierung von Bis(3,4-dimethoxyphenyl)methanol Monohydrat **100**

Eine Lösung von 645 mg (2.00 mmol) 3,3',4,4'-Tetramethoxybenzhydrol Monohydrat **100** und 38.0 mg (200 µmol) *p*-Toluolsulfonsäure Hydrat in 50.0 ml Toluol p.A. wird 2 h lang unter Rückfluß erhitzt. Zur Entfernung des Reaktionswassers dient ein mit Molekularsieb 4 Å gefüllter Thiele-Pape-Aufsatz. Die abgekühlte Reaktionslösung wird zweimal mit 25.0 ml 2 *N* Natronlauge und einmal mit 25.0 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird einer säulenchromatographischen Trennung mit Hexan/Essigsäureethylester 1:1 als Eluent unterworfen. Neben Diveratrylmethan **102** und 3,3',4,4'-Tetramethoxybenzophenon **101** wird mit der dritten Fraktion ein Gemisch mehrerer Verbindungen isoliert, das massenspektrometrisch untersucht wurde (s.S. 60-61).

Bis(3,4-dimethoxyphenyl)methan **102**

Die analytischen Daten entsprechen denen der unter **6.2.5.3.** beschriebenen Verbindung.

Ausbeute: 82.0 mg (284 µmol; 14 %)

Bis(3,4-dimethoxyphenyl)keton **101**

Die analytischen Daten entsprechen denen der unter **6.2.5.1.** beschriebenen Verbindung.

Ausbeute: 160 mg (529 µmol; 26 %)

3. Fraktion

Ausbeute: 96.0 mg

R_f(Hexan/EtOAc 1:1): 0.11

6.2.5.5.1. 2-[Bis(3,4-dimethoxyphenyl)methyl]-2,3-dihydro-5,6-dimethoxy-1*H*-inden-1,3-dion **98**

Eine Lösung von 3.61 g (17.5 mmol) 5,6-Dimethoxyindan-1,3-dion **45** und 380 mg (2.00 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure Hydrat in 100 ml Benzol p.A. wird unter Rückfluß erhitzt. Zur Entfernung des Reaktionswassers dient ein mit Molekularsieb 4 Å gefüllter Thiele-Papen-Aufsatz. Dazu wird langsam eine unter Erwärmen erhaltene Lösung von 6.45 g (20.0 mmol) 3,3',4,4'-Tetramethoxybenzhydrol Monohydrat **100** in 80.0 ml Dichlorethan getropft. Am Anfang entstehen dabei in der gelben Lösung violette Schlieren, die aber sofort wieder verschwinden. Gegen Ende der Zugabe nimmt das Reaktionsgemisch eine rotbraune Farbe an. Es wird noch 1 h lang unter Rückfluß erhitzt. Der erkaltete Ansatz wird mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bis zur Trockne eingeeengt. Der Rückstand wird einer säulenchromatographischen Reinigung mit Essigsäureethylester als Eluent unterworfen. Das Rohprodukt wird aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 6.94 g (14.1 mmol; 81 %)

Schmp.: 107-108 °C; hellgelber Feststoff.

R_f(EtOAc): 0.81

R_f(Hexan/EtOAc 1:1): 0.27

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3094, 3002, 2952, 2911, 2837, 1728, 1690, 1582, 1518, 1463, 1445, 1416, 1318, 1263, 1238, 1227, 1202, 1177, 1141, 1114, 1039, 1026, 990, 858, 845, 767, 636.

¹H-NMR (500.1 MHz): δ [ppm] = 7.17 (s, 2H), 6.91 (d, ⁴*J*(¹H, ¹H) = 1.9 Hz, 2H), 6.85 (dd, ³*J*(¹H, ¹H) = 8.3 Hz, ⁴*J*(¹H, ¹H) = 1.9 Hz, 2H), 6.68 (d, ³*J*(¹H, ¹H) = 8.4 Hz, 2H), 4.94 (d, ³*J*(¹H, ¹H) = 2.0 Hz, 1H), 3.94 (s, 6H), 3.77 (s, 6H), 3.75 (m, 7H).

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 7.29 (dd, ³*J*(¹H, ¹H) = 8.2 Hz, ⁴*J*(¹H, ¹H) = 2.0 Hz, 2H), 7.26 (d, ⁴*J*(¹H, ¹H) = 1.9 Hz, 2H), 7.01 (s, 2H), 6.57 (d, ³*J*(¹H, ¹H) = 8.2 Hz, 2H), 5.45 (d, ³*J*(¹H, ¹H) = 2.0 Hz, 1H), 3.73 (d, ³*J*(¹H, ¹H) = 2.3 Hz, 1H), 3.49 (s, 6H), 3.31 (s, 6H), 3.03 (s, 6H).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 7.30 (s, 2H), 6.90 (d, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.7$ Hz, 2H), 6.78 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.5$ Hz, 2H), 6.75 (dd, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.3$ Hz, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.8$ Hz, 2H), 4.79 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 2.6$ Hz, 1H), 4.12 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 2.7$ Hz, 1H), 3.91 (s, 6H), 3.66 (s, 6H), 3.61 (s, 6H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz): δ [ppm] = 198.8 (q), 155.8 (q), 148.3 (q), 147.4 (q), 137.7 (q), 134.0 (q), 121.0 (t), 112.2 (t), 110.6 (t), 103.0 (t), 58.0 (t), 56.6 (p, 2C), 55.7 (p, 4C), 49.3 (t),

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 198.7 (q), 156.1 (q), 149.9 (q), 148.9 (q), 138.1 (q), 135.1 (q), 121.7 (t), 114.0 (t), 112.0 (t), 103.3 (t), 58.4 (t), 55.5 (p, 2C), 55.4 (p, 4C), 50.0 (t).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 492 (16) [M^+], 287 (100), 257 (8), 241 (5), 206 (5), 181 (12), 165 (6), 151 (7), 149 (12), 136 (7).

Elementaranalyse: $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_8$	ber.: C 68.28	H 5.73
	gef.: C 67.99	H 5.68
	C 68.01	H 5.86

6.2.5.5.2. 2,2-Bis[bis(3,4-dimethoxyphenyl)methyl]-2,3-dihydro-5,6-dimethoxy-1H-inden-1,3-dion **106**

Bei der unter **6.2.5.5.1.** beschriebenen Darstellung von Verbindung **98** wird Verbindung **106** in wechselnden Ausbeuten auf säulenchromatographischem Weg erhalten. Das Rohprodukt wird aus Methanol umkristallisiert.

Schmp.: 128-129 °C; gelber Feststoff.

R_f (EtOAc): 0.63

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2941, 2838, 1728, 1688, 1578, 1514, 1459, 1314, 1264, 1144, 1114, 1028, 810, 768, 646.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz): δ [ppm] = 6.91 (s, 2H), 6.89 (d, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.8$ Hz, 4H), 6.84 (dd, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.3$ Hz, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.9$ Hz, 4H), 6.54 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.4$ Hz, 4H), 4.63 (s, 2H), 3.85 (s, 6H), 3.75 (s, 12H), 3.71 (s, 12H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz): δ [ppm] = 203.4 (q), 155.6 (q), 148.0 (q, 4C), 147.2 (q, 4C), 138.1 (q), 132.5 (q, 4C), 122.1 (t, 4C), 113.0 (t, 4C), 110.5 (t, 4C), 102.0 (t), 67.3 (q), 56.4 (p), 55.7 (t), 55.61 (p, 4C), 55.57 (p, 4C).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 778 (1) [M^+], 492 (3), 491 (2), 490 (2), 287 (100), 257 (14), 241 (4), 151 (4).

Elementaranalyse: $\text{C}_{45}\text{H}_{46}\text{O}_{12}$	ber.: C 69.40	H 5.95
	gef.: C 69.33	H 6.14
	C 69.58	H 5.90

6.2.5.6. *all-cis*-2-[Bis(3,4-dimethoxyphenyl)methyl]-2,3-dihydro-5,6-dimethoxy-1H-inden-1,3-diol 107

Unter Argon werden zu einer im Eisbad gekühlten Lösung von 4.93 g (10.0 mmol) 5,6-Dimethoxy-2-(bis(3,4-dimethoxyphenyl)methyl)indan-1,3-dion **98** in 100 ml Dichlormethan p.A. 25.0 ml (25.0 mmol) Diisobutylaluminiumhydrid (1.0 M Lösung in Dichlormethan) getropft. Das Reaktionsgemisch wird 48 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Nach vorsichtiger Zugabe von 100 ml Wasser wird der ausgefallene anorganische Feststoff abgesaugt und mit viel Dichlormethan gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bis zur Trockne eingengt. Das Rohprodukt wird direkt weiter eingesetzt.

Rohausbeute: 4.63 g (ca. 93 %)

Schmp.: nicht bestimmt; farbloses Öl.

R_f (EtOAc): 0.47

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3502, 2938, 2839, 1606, 1590, 1513, 1463, 1416, 1263, 1142, 1106, 1026, 857, 813.

¹H-NMR (500.1 MHz): δ [ppm] = 7.01 (dd, ³*J*(¹H,¹H) = 8.2 Hz, ⁴*J*(¹H,¹H) = 2.1 Hz, 2H), 6.99 (d, ⁴*J*(¹H,¹H) = 2.1 Hz, 2H), 6.90 (s, 2H), 6.82 (d, ³*J*(¹H,¹H) = 8.2 Hz, 2H), 4.75 (d, ³*J*(¹H,¹H) = 4.5 Hz, 2H), 4.42 (d, ³*J*(¹H,¹H) = 12.2 Hz, 1H), 3.85 (s, 6H), 3.84 (s, 6H), 3.83 (s, 6H), 2.91 (dt, ³*J*(¹H,¹H) = 12.2 Hz, ³*J*(¹H,¹H) = 4.5 Hz, 1H), 1.98 (sb, 2H).

¹³C-NMR (125.8 MHz): δ [ppm] = 150.2 (q), 149.0 (q), 147.6 (q), 137.3 (q), 135.8 (q), 120.5 (t), 111.6 (t), 111.4 (t), 107.6 (t), 75.4 (t), 56.0 (p), 55.87 (p), 55.85 (p), 55.2 (t), 46.3 (t).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 496 (6) [M⁺], 478 (8), 476 (5), 462 (8), 461 (10), 460 (27), 445 (7), 429 (20), 327 (6), 311 (9), 287 (100), 257 (9), 191 (25), 178 (14), 165 (6), 151 (12), 150 (7), 40 (5).

Massenfeinbestimmung: ber. für C₂₈H₃₂O₈ 496.2097; gef. 496.2118.

6.2.5.7.1 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxy-4b,8b,12b,12d-tetrahydrodibenzo[2,3:4,5]-pentaleno[1,6-*ab*]inden 108

100 ml Chlorbenzol und 1.00 ml Orthophosphorsäure (85 %) werden in einem Zweihalskolben mit Tropftrichter und einem mit Molekularsieb 4 Å gefülltem Thiele-Pape-Aufsatz unter Rückfluß erhitzt. Dazu wird langsam eine unter Erwärmen erhaltene Lösung von 4.63 g des unter **6.2.5.6.** erhaltenen Rohproduktes von Verbindung **107** in 50.0 ml Chlorbenzol getropft. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch 1 h lang unter Rückfluß erhitzt. Der abgekühlte Ansatz wird zweimal mit 50.0 ml 2 N Natronlauge und einmal mit 50.0 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bis zur Trockne eingeengt. Der Rückstand wird einer wiederholten säulenchromatographischen Reinigung mit Hexan/Essigsäureethylester 1:2 und 1:1 sowie Chloroform/Essigsäureethylester 10:1 als Eluentien unterworfen. Das Rohprodukt wird aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 425 mg (923 μmol ; 9 % über zwei Stufen)

Schmp.: 228-229 °C; farbloser Feststoff.

R_f (Hexan/EtOAc 1:2): 0.49

R_f (Hexan/EtOAc 1:1): 0.17

R_f (CHCl_3 /EtOAc 10:1): 0.61

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2938, 2832, 1607, 1500, 1465, 1293, 1242, 1218, 1189, 1151, 1079, 1020, 979, 843, 781, 761.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz): δ [ppm] = 6.89 (s, 6H), 4.75 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 9.4$ Hz, 3H), 4.50 (q, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 9.4$ Hz, 1H), 3.85 (s, 18H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz): δ [ppm] = 149.0 (q), 137.7 (q), 107.2 (t), 56.2 (p), 55.5 (t, 3C), 53.6 (t).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 460 (100) [M^+], 445 (12), 429 (18), 354 (9), 230 (11), 181 (14), 166 (12), 165 (9), 151 (8), 149 (19).

Elementaranalyse: $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_6$	ber.: C 73.03	H 6.13
	gef.: C 71.68	H 5.94

Massenfeinbestimmung: ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_6$ 460.1886; gef. 460.1879.

6.2.5.7.2. Cyclodehydratisierung von *all-cis*-2-[Bis(3,4-dimethoxyphenyl)methyl]-2,3-dihydro-5,6-dimethoxy-1*H*-inden-1,3-diol 107 unter Verwendung von Orthophosphorsäure/Celite 545

20.0 g Celite 545 werden in einer Lösung von 10.0 ml Orthophosphorsäure (85 %) in 100 ml Wasser suspendiert. Das Wasser wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand wird im Vakuum über Phosphorpentoxid (Sicapent) getrocknet.

50.0 ml Chlorbenzol und 0.50 g Orthophosphorsäure/Celite 545 werden in einem Zweihalskolben mit Tropftrichter und einem mit Molekularsieb 4 Å gefülltem Thiele-Pape-Aufsatz unter Rückfluß erhitzt. Dazu wird langsam eine unter Erwärmen erhaltene Lösung von 1.14 g eines entsprechend **6.2.5.6.** erhaltenen Rohproduktes von Verbindung **107** (Ansatzgröße: 2.50 mmol) in 20.0 ml Chlorbenzol getropft. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch 1 h lang unter Rückfluß erhitzt. Der abgekühlte Ansatz wird zweimal mit 20.0 ml 2 N Natronlauge und einmal mit 20.0 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird einer säulenchromatographischen Reinigung mit Hexan/Essigsäureethylester 1:2 als Eluent unterworfen. Dabei wird Verbindung **109** als Hauptprodukt erhalten, während Verbindung **108** nur als Nebenprodukt entsteht. Das Rohprodukt von Verbindung **109** wird aus Methanol umkristallisiert.

2,3,6,7-Tetramethoxy-(4ba)-4b,10-dihydro-10α-(3,4-dimethoxyphenyl)indeno[1,2-a]-inden 109

Ausbeute: 401 mg (871 µmol; 35 % über zwei Stufen)

Schmp.: 174-175 °C; hellbrauner Feststoff.

R_f(Hexan/EtOAc 1:2): 0.76

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3009, 2997, 2927, 2856, 2837, 1606, 1515, 1487, 1468, 1442, 1332, 1316, 1297, 1280, 1265, 1235, 1217, 1183, 1173, 1140, 1100, 1073, 1024, 986, 866, 856, 783.

¹H-NMR (500.1 MHz): δ [ppm] = 7.28 (s, 1H), 7.06 (d, ⁴J(¹H, ¹H) = 1.1 Hz, 1H), 6.89 (s, 1H), 6.84-6.83 (m, 1H), 6.80-6.79 (m, 3H), 6.61 (d, ⁴J(¹H, ¹H) = 2.0 Hz, 1H), 4.98 (d, ⁴J(¹H, ¹H) = 1.2 Hz, 1H), 4.93 (s, 1H), 3.96 (s, 3H), 3.92 (s, 3H), 3.87 (s, 3H), 3.826 (s, 3H), 3.822 (s, 3H), 3.818 (s, 3H).

¹³C-NMR (125.8 MHz): δ [ppm] = 158.1 (q), 148.9 (q), 148.84 (q), 148.81 (q), 148.6 (q), 147.6 (q), 146.9 (q), 141.0 (q), 139.4 (q), 136.7 (q), 135.2 (q), 130.8 (q), 123.3 (t), 119.0 (t), 111.2 (t), 110.6 (t), 108.6 (t), 108.5 (t), 107.0 (t), 105.2 (t), 57.8 (t), 56.6 (p), 56.1 (p), 56.04 (p), 55.99 (p), 55.83 (p), 55.76 (p), 48.7 (t).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 460 (100) [M^+], 445 (10), 429 (77), 323 (6), 311 (15), 230 (10), 215 (8), 151 (9).

Massenfeinbestimmung: ber. für $C_{28}H_{28}O_6$ 460.1886; gef. 460.1886.

2,3,6,7,10,11-Hexamethoxy-4b,8b,12b,12d-tetrahydrodibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-ab]inden 108

Die analytischen Daten entsprechen denen der unter **6.2.5.7.1.** beschriebenen Verbindung.

Ausbeute: 58.0 mg (126 μ mol; 5 % über zwei Stufen)

6.2.5.8. Reaktion von 2-[Bis(3,4-dimethoxyphenyl)methyl]-2,3-dihydro-5,6-dimethoxy-1H-inden-1,3-dion 98 unter den Bedingungen der ionischen Hydrierung

Zu einer Lösung von 246 mg (500 μ mol) 5,6-Dimethoxy-2-(bis(3,4-dimethoxyphenyl)-methyl)indan-1,3-dion **98** in 5.00 ml Trifluoressigsäure und 5.00 ml Dichlormethan p.A. werden unter Eiskühlung 37.8 mg (1.00 mmol) Natriumborhydrid bzw. 116 mg (1.00 mmol) Triethylsilan gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 1 h lang bei 0 °C gerührt. Nach Zugabe von 100 ml Wasser wird dreimal mit 50.0 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit 50.0 ml 2 N Natronlauge und einmal mit 50.0 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bis zur Trockne eingengt. Die Rohprodukte werden 1H -NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch untersucht. Es werden u.a. Diveratrylmethan **102**, 5,6-Dimethoxyindan-1,3-dion **45** und das *ortho*-dimethoxysubstituierte Bakerketon **117** als Produkte identifiziert (s. S. 88-89).

6.2.E. Versuche der Dimerisierung von 2-[Bis(3,4-dimethoxyphenyl)methyl]-2,3-dihydro-5,6-dimethoxy-1*H*-inden-1,3-dion **98**

6.2.E.1. mit Kaliumhexacyanoferrat(III)

Eine Lösung von 246 mg (500 μmol) 5,6-Dimethoxy-2-(bis(3,4-dimethoxyphenyl)methyl)indan-1,3-dion **98** in 10.0 ml Dichlormethan wird 30 min lang bei Raumtemperatur mit 10.0 ml 2 *N* Natronlauge gerührt. Dazu wird eine Lösung von 181 mg (550 μmol) Kaliumhexacyanoferrat(III) in 5.00 ml Wasser getropft. Die rote wäßrige Phase färbt sich dabei gelb. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur wird die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase wird dreimal mit 20.0 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird einer säulenchromatographischen Trennung mit Hexan/Essigsäureethylester 1:1 als Eluent unterworfen. Aus dem komplexen Produktgemisch kann nur 1,1,2,2-Tetraveratrylethan **103** in reiner Form isoliert werden.

1,1,2,2-Tetrakis(3,4-dimethoxyphenyl)ethan **103**

Ausbeute: 43.0 mg (74.8 μmol ; 15 %)

Schmp.: Öl; nicht bestimmt.

R_f ($\text{CHCl}_3/\text{EtOAc}$ 5:1): 0.48

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz): δ [ppm] = 7.39 (d, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.9$ Hz, 4H), 7.34 (dd, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.3$ Hz, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.9$ Hz, 4H), 6.87 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.3$ Hz, 4H), 3.93 (s, 12H), 3.91 (s, 12H), 3.81 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.2$ Hz, 2H).

6.2.E.2. mit Iod

246 mg (500 μmol) 5,6-Dimethoxy-2-(bis(3,4-dimethoxyphenyl)methyl)indan-1,3-dion **98** werden zu einer Lösung von 138 mg (1.00 mmol) Kaliumcarbonat in 15.0 ml Wasser gegeben. Dazu wird eine Lösung von 254 mg (1.00 mmol) Iod in 5.00 ml Kaliumiodidlösung

(50 %) getropft. Das Reaktionsgemisch wird 4 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Der Feststoff wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Methanol umkristallisiert. Die Substanz wird mittels des ^1H -NMR-Spektrums als Edukt identifiziert.

6.2.E.3. mit Mangan(III)-acetat Dihydrat

Unter Argon werden zu einer Lösung von 493 mg (1.00 mmol) 5,6-Dimethoxy-2-[bis(3,4-dimethoxyphenyl)methyl]indan-1,3-dion **98** in 20.0 ml Eisessig 295 mg (1.10 mmol) Mangan(III)-acetat Dihydrat gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 24 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 100 ml Wasser wird dreimal mit 50.0 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit 50.0 ml 2 N Natronlauge und einmal mit 50.0 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bis zur Trockne eingeeengt. Der Rückstand wird einer säulenchromatographischen Reinigung mit Chloroform/Essigsäureethylester 5:1 als Eluent unterworfen.

2-[Bis(3,4-dimethoxyphenyl)methyl]-2,3-dihydro-5,6-dimethoxy-2-hydroxy-1*H*-indan-1,3-dion **112**

Ausbeute: 168 mg (330 μmol ; 33 %)

Schmp.: Öl; nicht bestimmt.

R_f ($\text{CHCl}_3/\text{EtOAc}$ 5:1): 0.48

^1H -NMR (500.1 MHz): δ [ppm] = 7.14 (s, 2H), 7.04 (d, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 2.0$ Hz, 2H), 6.97 (dd, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.3$ Hz, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.9$ Hz, 2H), 6.68 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.3$ Hz, 2H), 4.62 (s, 1H), 3.94 (s, 6H), 3.82 (s, 6H), 3.77 (s, 6H), 2.94 (sb, -OH).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 490 (1) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$], 287 (100), 257 (10), 165 (9), 164 (10), 136 (9).

6.2.E.4. mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinon

Unter Argon wird zu einer Lösung von 246 mg (500 μmol) 5,6-Dimethoxy-2-[bis(3,4-dimethoxyphenyl)methyl]indan-1,3-dion **98** und 59.4 mg (1.10 mmol) Natriummethanolat in 20.0 ml Methanol eine Lösung von 125 mg (550 μmol) 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinon in 20.0 ml Methanol gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 16 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt, mit Methanol gewaschen und getrocknet.

**2-[Bis(3,4-dimethoxyphenyl)methylen]-2,3-dihydro-5,6-dimethoxy-1*H*-inden-1,3-dion
113**

Ausbeute: 184 mg (375 μmol ; 75 %)

Schmp.: 259-260 °C; oranger Feststoff.

R_f(EtOAc): 0.62

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3004, 2943, 2839, 1702, 1665, 1586, 1503, 1473, 1452, 1417, 1300, 1272, 1219, 1173, 1138, 1116, 1084, 1039, 1024, 1004, 895, 872, 781, 768, 664.

¹H-NMR (500.1 MHz): δ [ppm] = 7.28 (s, 2H), 6.89 (dd, ³*J*(¹H,¹H) = 8.3 Hz, ⁴*J*(¹H,¹H) = 1.7 Hz, 2H), 6.86 (d, ³*J*(¹H,¹H) = 8.5 Hz, 2H), 6.76 (d, ⁴*J*(¹H,¹H) = 1,5 Hz, 2H), 4.00 (s, 6H), 3.94 (s, 6H), 3.77 (s, 6H).

¹³C-NMR (125.8 MHz): δ [ppm] = 189.1 (q), 162.4 (q, 1C), 155.0 (q), 151.8 (q), 147.8 (q), 135.8 (q), 131.4 (q), 126.5 (t), 125.7 (q, 1C), 115.3 (t), 109.7 (t), 103.4 (t), 56.6 (p), 55.94 (p), 55.90 (p).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 490 (100) [M^+], 489 (25), 475 (11), 459 (12), 287 (10), 238 (9).

Elementaranalyse: C ₂₈ H ₂₆ O ₈	ber.: C 68.56	H 5.34
	gef.: C 68.33	H 5.07

6.2.6. „Bakerketon-Route“

6.2.6.1. 3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-2,3-dihydro-5,6-dimethoxy-1*H*-inden-1-on 114

In einem Dreihalskolben (500 ml) mit KPG-Rührer werden 180 g Polyphosphorsäure und 27.6 g (0.20 mol) 1,2-Dimethoxybenzol **41** auf 100 °C erhitzt. Nach Zugabe von 43.7 g (0.21 mol) 3,4-Dimethoxyzimtsäure **25** wird 45 min lang bei 100 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird in 400 ml Toluol und 400 ml Wasser ausgetragen. Etwas polymere Substanz bleibt dabei ungelöst und wird abgetrennt. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Phase wird dreimal mit 200 ml Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit 250 ml 2 *N* Natronlauge und zweimal mit 250 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bis zur Trockne eingeengt. Es werden 41.3 g eines braunen, zähen Öls erhalten. Das Rohprodukt wird einer Kugelrohrdestillation (250 °C, 0.02 mbar) unterworfen und anschließend aus 2-Propanol umkristallisiert.

Ausbeute: 22.1 g (67.3 mmol; 34 %)

Schmp.: 125-126 °C; hellbrauner Feststoff.

(Lit. ¹¹⁸ 124.2-126.8 °C)

R_f(Hexan/EtOAc 1:1): 0.37

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2975, 2933, 2834, 1693, 1595, 1514, 1497, 1466, 1442, 1420, 1294, 1259, 1241, 1229, 1211, 1159, 1134, 1115, 1048, 1024, 850, 748.

¹H-NMR (500.1 MHz): δ [ppm] = 7.19 (s, 1H), 6.79 (d, ³*J*(¹H, ¹H) = 8.2 Hz, 1H), 6.67 (dd, ³*J*(¹H, ¹H) = 8.2 Hz, ⁴*J*(¹H, ¹H) = 1.9 Hz, 1H), 6.62 (s, 1H), 6.54 (d, ⁴*J*(¹H, ¹H) = 2.0 Hz, 1H), 4.40 (dd, ³*J*(¹H, ¹H) = 7.7 Hz, ³*J*(¹H, ¹H) = 3.4 Hz, 1H), 3.91 (s, 3H), 3.84 (s, 3H), 3.83 (s, 3H), 3.77 (s, 3H), 3.16 (dd, ²*J*(¹H, ¹H) = -19.0 Hz, ³*J*(¹H, ¹H) = 7.7 Hz, 1H), 2.58 (dd, ²*J*(¹H, ¹H) = -19.0 Hz, ³*J*(¹H, ¹H) = 3.5 Hz, 1H).

¹³C-NMR (125.8 MHz): δ [ppm] = 204.6 (q), 155.7 (q), 153.2 (q), 149.8 (q), 149.3 (q), 147.9 (q), 136.3 (q), 129.7 (q), 119.7 (t), 111.3 (t), 110.3 (t), 107.3 (t), 103.5 (t), 56.2 (p), 56.1 (p), 55.87 (p), 55.84 (p), 47.3 (s), 43.8 (t).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 328 (76) [M^+], 313 (9), 297 (40), 165 (9), 139 (9), 127 (9), 125 (12), 123 (13), 119 (12), 113 (9), 111 (22), 109 (17), 105 (11), 99 (11), 97 (37), 96 (10), 95 (26), 85 (36), 84 (11), 83 (40), 82 (12), 81 (28), 71 (57), 70 (18), 69 (53), 67 (20), 57 (100), 56 (21), 55 (67), 44 (25), 43 (90).

Elementaranalyse: $C_{19}H_{20}O_5$ ber.: C 69.50 H 6.14
gef.: C 69.25 H 5.98

6.2.6.2. 2-(3,4-Dimethoxybenzyliden)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-2,3-dihydro-5,6-dimethoxy-1*H*-inden-1-on **116**

3.28 g (10.0 mmol) 5,6-Dimethoxy-3-(3,4-dimethoxyphenyl)indan-1-on **114** und 2.08 (12.5 mmol) 3,4-Dimethoxybenzaldehyd **24** werden in 30.0 ml Ethanol auf ca. 50 °C erwärmt. Nach Zugabe von 2.00 ml Natronlauge (10 %) wird das Reaktionsgemisch 30 min lang unter Rückfluß erhitzt. Der über Nacht ausgefallene Feststoff wird abgesaugt und mit wenig Ethanol gewaschen. Es konnte bislang nicht zweifelsfrei nicht geklärt werden, ob das *E*- oder das *Z*-Isomer entsteht.

Ausbeute: 4.25 g (8.92 mmol; 89 %)

Schmp.: 144-145 °C; gelber Feststoff.

R_f (Hexan/EtOAc 1:1): 0.11

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3002, 2942, 2838, 1664, 1632, 1513, 1465, 1442, 1421, 1302, 1274, 1233, 1164, 1142, 1124, 1099, 1016, 925, 826, 798, 651, 619.

1H -NMR (500.1 MHz): δ [ppm] = 7.73 (d, $^4J(^1H, ^1H) = 1.2$ Hz, 1H), 7.34 (s, 1H), 7.13 (dd, $^3J(^1H, ^1H) = 8.5$ Hz, $^4J(^1H, ^1H) = 1.7$ Hz, 1H), 6.99 (dd, $^3J(^1H, ^1H) = 8.2$ Hz, $^4J(^1H, ^1H) = 1.8$ Hz, 1H), 6.95 (d, $^4J(^1H, ^1H) = 1.7$ Hz, 1H), 6.81 (d, $^3J(^1H, ^1H) = 8.2$ Hz, 1H), 6.79-6.77 (m, 2H), 6.62 (d, $^4J(^1H, ^1H) = 1.9$ Hz, 1H), 5.18 (s, 1H), 3.95 (s, 3H), 3.90 (s, 3H), 3.87 (s, 3H), 3.83 (s, 3H), 3.70 (s, 3H), 3.68 (s, 3H).

^{13}C -NMR (125.8 MHz): δ [ppm] = 193.4 (q), 155.4 (q), 150.4 (q), 149.8 (q), 149.54 (q), 149.49 (q), 148.6 (q), 148.1 (q), 136.0 (q), 134.4 (t), 134.1 (q), 129.1 (q), 127.2 (q), 126.5 (t), 119.8 (t), 113.2 (t), 111.4 (t), 110.7 (t), 109.7 (t), 106.4 (t), 104.6 (t), 56.16 (p), 56.14 (p), 55.86 (p), 55.83 (p, 2C), 55.81 (p), 48.0 (t).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 476 (100) [M^+], 461 (6), 445 (21), 307 (5), 108 (11), 107 (8), 77 (5), 44 (15), 43 (5).

Elementaranalyse: $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_7$ ber.: C 70.57 H 5.92
 gef.: C 68.50 H 6.13
 C 69.31 H 6.28

Massenfeinbestimmung: ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_7$ 476.1835; gef. 476.1841.

6.2.6.3. 2,3,6,7-Tetramethoxy-(4 β ,9 $\alpha\alpha$)-9 α ,10-dihydro-10 α -(3,4-dimethoxyphenyl)-indeno[1,2-*a*]inden-9(4 β H)-on **117**

Ein Gemisch aus 9.53 g (20.0 mmol) 5,6-Dimethoxy-2-(3,4-dimethoxybenzyliden)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)indan-1-on **116**, 5.00 ml Orthophosphorsäure (85 %) und 300 ml 1,2-Dichlorbenzol wird 2 h lang unter Rückfluß erhitzt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wird zweimal mit 100 ml 2 N Natronlauge und zweimal mit 100 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird in 200 ml Essigsäureethylester gelöst und zusammen mit 0.50 g Aktivkohle unter Rückfluß erhitzt. Die abgekühlte Lösung wird über Kieselgel (Merck, Kieselgel 60 unter 0.063 mm) filtriert und dieses wird mit Essigsäureethylester gewaschen. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand wird aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 3.29 g (6.90 mmol; 35 %)

Schmp.: 200-201 °C; farbloser Feststoff.

R_f (Hexan/EtOAc 1:1): 0.18

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2971, 2935, 2840, 1701, 1606, 1589, 1503, 1466, 1421, 1405, 1341, 1307, 1254, 1235, 1218, 1182, 1141, 1111, 1086, 1050, 1026, 973, 814, 699.

^1H -NMR (500.1 MHz): δ [ppm] = 7.15 (s, 1H), 7.12 (s, 1H), 6.94 (s, 1H), 6.79 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.2$ Hz, 1H), 6.78 (d, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.9$ Hz, 1H), 6.68 (dd, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.2$ Hz, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.9$ Hz, 1H), 6.50 (s, 1H), 4.88 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.6$ Hz, 1H), 4.61 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 2.9$ Hz, 1H), 4.03 (s, 3H), 3.89 (s, 3H), 3.87 (s, 3H), 3.85 (s, 3H), 3.84 (s, 3H), 3.71 (s, 3H), 3.45 (dd, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.6$ Hz, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 3.2$ Hz, 1H).

^{13}C -NMR (125.8 MHz): δ [ppm] = 205.7 (q), 155.8 (q), 152.0 (q), 149.9 (q), 149.6 (q), 149.1 (q), 149.0 (q), 147.6 (q), 138.6 (q), 136.3 (q), 135.0 (q), 128.2 (q), 119.3 (t), 111.2 (t), 111.0 (t), 108.5 (t), 106.7 (t), 106.3 (t), 104.9 (t), 62.9 (t), 56.3 (p), 56.1 (p, 2C), 55.91 (p), 55.89 (p), 55.88 (p), 52.2 (t), 49.7 (t).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 476 (100) [M^+], 461 (29), 445 (95), 287 (98), 238 (19), 165 (10), 44 (83) .

Elementaranalyse: $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_7$ ber.: C 70.57 H 5.92
 gef.: C 69.95 H 5.73

Massenfeinbestimmung: ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_7$ 476.1835; gef. 476.1838.

6.2.7. 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxy-12d-methyl-4b,8b,12b,12d-tetrahydrodibenzo-[2,3:4,5]pentaleno[1,6-*ab*]inden 129

6.2.7.1. 2,3-Dihydro-5,6-dimethoxy-2-methyl-1*H*-inden-1-on 120^{120,123}

Zu 350 g auf 80 °C erhitzter Polyphosphorsäure werden 69.1 g (500 mmol) 1,2-Dimethoxybenzol **41** und 44.0 g (500 mmol) Methacrylsäure **119** gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 40 min lang bei 80 °C mittels eines KPG-Rührers gerührt und dann auf 1.00 l Eiswasser gegossen. Es wird sechsmal mit 200 ml Toluol extrahiert. Die organische Phase wird mit 2 *N* Natronlauge und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird zweimal aus je 500 ml 2-Propanol umkristallisiert.

Ausbeute: 40.5 g (197 mmol; 39 %)

(Lit.¹²⁰ 70 %)

Schmp.: 133 °C; hellbrauner Feststoff.

(Lit.¹²⁰ 133.5-134 °C)

R_f(Hexan/EtOAc 1:1): 0.60

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2969, 2938, 2874, 2844, 1686, 1591, 1500, 1466, 1445, 1434, 1424, 1365, 1323, 1294, 1261, 1240, 1215, 1181, 1125, 1085, 1046, 1001, 870, 836, 797, 766.

¹H-NMR (500.1 MHz): δ [ppm] = 7.18 (s, 1H), 6.87 (s, 1H), 3.97 (s, 3H), 3.91 (s, 3H), 3.31 (dd, ²*J*(¹H, ¹H) = -16.8 Hz, ³*J*(¹H, ¹H) = 7.4 Hz, 1H), 2.70 (m, 1H), 2.64 (dd, ²*J*(¹H, ¹H) = -16.8 Hz, ³*J*(¹H, ¹H) = 3.5 Hz, 1H), 1.30 (d, ³*J*(¹H, ¹H) = 7.4 Hz, 3H).

¹³C-NMR (125.8 MHz): δ [ppm] = 208.3 (q), 155.5 (q), 149.4 (q), 148.7 (q), 129.0 (q), 107.4 (t), 104.4 (t), 56.2 (p), 56.1 (p), 42.2 (t), 34.8 (s), 16.7 (p).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 206 (100) [M⁺], 205 (19), 191 (92), 178 (12), 163 (27), 135 (18), 107 (15), 105 (11), 103 (13), 91 (25), 89 (13), 77 (15), 63 (11), 39 (11).

Elementaranalyse: C₁₂H₁₄O₃

ber.: C 69.89 H 6.84

gef.: C 69.79 H 6.80

6.2.7.2. 2,3-Dihydro-5,6-dimethoxy-2-hydroxy-2-methyl-1H-inden-1,3-dion 122

Zu einer Lösung von 20.6 g (100 mmol) 5,6-Dimethoxy-2-methylindan-1-on **120** in 250 ml Eisessig und 50.0 ml Wasser werden unter Eiskühlung portionsweise 70.0 g (700 mmol) Chrom(VI)-oxid gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 3 d lang bei Raumtemperatur gerührt (KPG-Rührer). Nach Zugabe von 100 ml 2-Propanol wird 1 h lang gerührt. Die Reaktionslösung wird im Vakuum bei einer Badtemperatur von maximal 50 °C bis zur Trockne eingengt und in 400 ml Wasser aufgenommen. Die Lösung wird einmal mit 400 ml und fünfmal mit 200 ml Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und auf ca. 40 ml eingengt. Nach Zugabe von 100 ml Hexan fällt ein farbloser Feststoff aus, der abgesaugt und im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 6.80 g (29.0 mmol; 29 %)

Schmp.: 201 °C; farbloser Feststoff.

R_f(Hexan/EtOAc 1:1): 0.34

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3492, 3086, 2990, 2945, 2841, 1741, 1703, 1579, 1503, 1466, 1320, 1242, 1223, 1166, 1103, 999, 773, 756.

¹H-NMR (500.1 MHz): δ [ppm] = 7.31 (s, 2H), 4.01 (s, 6H), 2.96 (sb, 1H, -OH), 1.48 (s, 3H).

¹³C-NMR (125.8 MHz): δ [ppm] = 198.8 (q), 156.7 (q), 134.7 (q), 103.9 (t), 74.5 (q), 56.8 (p), 21.8 (p).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 236 (80) [M⁺], 193 (100), 165 (26), 164 (7), 150 (6), 137 (7), 136 (9), 122 (6), 93 (7), 79 (8), 77 (9), 51 (6), 50 (9), 43 (29).

Elementaranalyse: C ₁₂ H ₁₂ O ₅	ber.: C 61.02	H 5.12
	gef.: C 60.73	H 5.16

6.2.7.3. 2-(2,3-Dichlor-5,6-dicyan-4-hydroxy-phenoxy)-2,3-dihydro-5,6-dimethoxy-2-methyl-1*H*-inden-1-on **121**

Eine Lösung von 2.38 g (10.5 mmol) 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinon in 100 ml Eisessig wird langsam zu einer Lösung von 2.06 g (10.0 mmol) 5,6-Dimethoxy-2-methylindan-1-on **120** in 100 ml Eisessig getropft. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch 16 h lang auf 70 °C erhitzt. Der aus dem abgekühlten Reaktionsgemisch ausgefallene Feststoff wird abgesaugt, mit wenig Eisessig gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 2.31 g (5.33 mmol; 53 %)

Schmp.: 218-219 °C; farbloser Feststoff.

R_f(EtOAc): 0.18

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3437, 2928, 2237, 1677, 1607, 1591, 1503, 1458, 1438, 1420, 1336, 1279, 1229, 1114, 1058, 1012, 901, 787, 678.

¹H-NMR (500.1 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 7.10 (s, 2H), 3.87 (s, 3H), 3.79 (s, 3H), *AB* ($\delta_A = 3.49$, $\delta_B = 3.32$, $J_{AB} = -17.5$ Hz, 2H), 1.63 (s, 3H).

¹³C-NMR (125.8 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 198.7 (q), 156.5 (q), 154.9 (q), 149.7 (q), 147.6 (q), 145.8 (q), 135.8 (q), 128.7 (q), 125.2 (q), 113.8 (q), 113.6 (q), 110.3 (q), 108.2 (t), 104.8 (t), 102.0 (q), 90.1 (q), 56.1 (p), 55.7 (p), 24.0 (p).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 436 (1) [M⁺], 434 (2) [M⁺], 432 (2) [M⁺], 402 (1), 400 (2), 398 (5), 396 (1), 232 (6), 230 (36), 228 (56), 205 (85), 204 (100), 202 (17), 200 (27), 189 (21), 177 (10), 176 (19), 161 (16), 146 (13), 133 (18), 118 (12), 115 (13), 110 (12).

Elementaranalyse: C ₂₀ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ O ₅	ber.: C 55.45	H 3.26	N 6.47
	gef.: C 55.39	H 3.42	N 6.40

6.2.7.4. 1,3-Dihydro-5,6-dimethoxybenzo[*c*]furan-3-on 123 (*m*-Meconin)¹²⁶

700 ml einer Formaldehydlösung (37 %) werden ca. 1.5 h lang bei Raumtemperatur mit Chlorwasserstoff gesättigt, wobei mit einem Eisbad gekühlt werden sollte. Nach Zugabe von 91.1 g (0.50 mol) 3,4-Dimethoxybenzoesäure **99** wird das Reaktionsgemisch 7 h lang auf 60-70 °C erhitzt. Dabei wird weiterhin Chlorwasserstoff durch die Lösung geleitet. Der Ansatz wird über Nacht bei Raumtemperatur stengelassen. Das Lösungsmittel wird im Wasserstrahlvakuum entfernt und der Rückstand wird mit 300 ml Wasser versetzt. Das Gemisch wird mit Ammoniaklösung (10 %) neutralisiert. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt, mehrmals mit Wasser gewaschen und aus Methanol umkristallisiert. Es ist besonders auf eine ausreichende Reinheit des Produktes zu achten, da sonst die unter **6.2.7.5.** beschriebene Reaktion mißlingt. Die übrigen analytischen Daten entsprechen den Literaturwerten^{126,258}.

Ausbeute: 67.0 g (345 mmol; 69 %)

(Lit.¹²⁶ 66 %)

Schmp.: 154-155 °C; farbloser, feinkristalliner Feststoff.

(Lit.¹²⁶ 154-155 °C)

R_f(Hexan/EtOAc 1:1): 0.32

6.2.7.5. Triphenyl-(1,3-dihydro-5,6-dimethoxy-3-oxo-benzo[*c*]furan-1-yl)-phosphonium-bromid 124

Ein Gemisch aus 38.8 g (0.20 mol) 5,6-Dimethoxyphthalid **123**, 33.8 g (0.19 mol) *N*-Bromsuccinimid und 100 mg Dibenzoylperoxid in 800 ml Benzol p.A. wird unter Argon 3.5 h lang unter Rückfluß erhitzt. Der erkaltete Reaktionsansatz wird über Nacht in den Kühlschrank gestellt. Das ausgefallene Succinimid wird durch Filtration entfernt. Man erhält eine benzolische Lösung von 1-Brom-1,3-dihydro-5,6-dimethoxybenzo[*c*]furan-3-on.

1-Brom-1,3-dihydro-5,6-dimethoxybenzo[*c*]furan-3-on

R_f(Hexan/EtOAc 1:1): 0.74

Diese Lösung wird mit 65.6 g (0.25 mol) Triphenylphosphin versetzt und 24 h lang unter Rückfluß erhitzt. Der aus der erkalteten Reaktionslösung ausgefallene Feststoff wird abgesaugt, mit wenig Benzol gewaschen und getrocknet. Sollte das Produkt nicht ausfallen, sind Reinigungsversuche oder das Weiterarbeiten mit dem Rohprodukt sinnlos.

Ausbeute: 86.2 g (161 mmol; 80 %)

Schmp.: 229-230 °C (Zers.); hellgelber Feststoff.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3014, 2974, 2838, 1781, 1599, 1503, 1468, 1438, 1313, 1282, 1226, 1112, 1030, 1019, 1000, 837, 751, 730, 690.

¹H-NMR (500.1 MHz): δ [ppm] = 9.43 (s, 1H), 7.82-7.76 (m, 9H), 7.66-7.62 (m, 6H), 7.06 (s, 1H), 6.42 (s, 1H), 3.85 (s, 3H), 3.54 (s, 3H).

¹³C-NMR (125.8 MHz): δ [ppm] = 167.5 (q), 155.1 (q, ⁴J(¹³C, ³¹P) = 2.9 Hz), 151.9 (q, ⁵J(¹³C, ³¹P) = 2.5 Hz), 135.8 (t, ⁴J(¹³C, ³¹P) = 3.1 Hz), 135.3 (q, ³J(¹³C, ³¹P) = 3.2 Hz), 134.8 (t, ³J(¹³C, ³¹P) = 9.9 Hz), 130.4 (t, ²J(¹³C, ³¹P) = 13.6 Hz), 118.4 (q, ²J(¹³C, ³¹P) = 3.7 Hz), 114.6 (q, ¹J(¹³C, ³¹P) = 83.9 Hz), 106.0 (t), 105.9 (t, ³J(¹³C, ³¹P) = 2.8 Hz), 74.4 (t, ¹J(¹³C, ³¹P) = 59.2 Hz), 56.44 (p), 56.41 (p).

MS (MALDI, 2,5-Dihydroxybenzoesäure): m/z = 455.29 [C₂₈H₂₄O₄P⁺].

Elementaranalyse: C ₂₈ H ₂₄ BrO ₄ P	ber.: C 62.82	H 4.52
	gef.: C 62.93	H 4.52

6.2.7.6. (E)-1,3-Dihydro-5,6-dimethoxy-3-ethylidenbenzo[c]furan-3-on **125**

Zu einer Lösung von 53.5 g (100 mmol) Triphenyl-(5,6-dimethoxy-3-phthalidyl)-phosphoniumbromid **124** und 4.84 g (110 mmol) Acetaldehyd in 400 ml trockenem Dichlormethan werden unter Eiskühlung langsam 10.1 g (100 mmol) trockenes Triethylamin getropft. Das

Reaktionsgemisch wird 2 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand wird aus 300 ml Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 16.7 g (75.8 mmol; 76 %)

Schmp.: 170-171 °C; hellbrauner Feststoff.

R_f(EtOAc/He 1:1): 0.62

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3018, 2923, 2847, 1759, 1676, 1610, 1588, 1497, 1476, 1458, 1426, 1357, 1283, 1253, 1226, 1185, 1114, 1037, 862, 851, 816, 775, 677.

¹H-NMR (500.1 MHz): δ [ppm] = 7.23 (s, 1H), 7.12 (s, 1H), 5.73 (q, ³J(¹H,¹H) = 7.9 Hz, 1H), 3.95 (s, 3H), 3.90 (s, 3H), 2.05 (d, ³J(¹H,¹H) = 7.8 Hz, 3H).

¹³C-NMR (125.8 MHz): δ [ppm] = 167.2 (q), 154.7 (q), 151.0 (q), 146.2 (q), 132.8 (q), 118.8 (q), 106.1 (t), 105.7 (t), 104.1 (t), 56.34 (p), 56.32 (p), 11.5 (p).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 220 (100) [M⁺], 205 (10), 191 (8), 177 (7), 165 (27), 164 (36), 149 (11), 136 (23), 121 (10), 96 (11), 93 (9), 77 (8), 55 (9), 44 (11), 40 (23).

Elementaranalyse: C ₁₂ H ₁₂ O ₄	ber.: C 65.45	H 5.49
	gef.: C 65.19	H 5.69

6.2.7.7.1. (Z)-1,3-Dihydro-5,6-dimethoxy-3-ethylidenbenzo[*c*]furan-3-on **127** (enthält ca. 7 % des *E*-Isomers **125**)

Unter Argon wird eine Lösung von 2.97 g (13.5 mmol) (*E*)-5,6-Dimethoxy-3-ethylidenphthalid **125** und 50.8 mg (200 μ mol) Iod in 40.0 ml frisch destilliertem Nitrobenzol 1 h lang unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 20.0 ml Dichlormethan zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird mit Natriumthiosulfatlösung (10 %) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird einer säulenchromatographischen Reinigung mit Hexan/Essigsäureethylester 2:3 unterworfen. Das Rohprodukt

wird aus Methanol umkristallisiert. Es wird ein 93:7-Gemisch aus dem *Z*- und dem *E*-Isomer erhalten.

Ausbeute: 993 mg (4.51 mmol; 33 %)

Schmp.: nicht bestimmt; hellbrauner Feststoff.

R_f(Hexan/EtOAc 2:3): 0.40

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3010, 2980, 2945, 2842, 1751, 1694, 1609, 1499, 1482, 1463, 1323, 1322, 1118, 1063, 1009, 820, 772.

¹H-NMR (500.1 MHz): δ [ppm] = 7.20 (s, 1H), 6.95 (s, 1H), 5.49 (q, ³*J*(¹H,¹H) = 7.5 Hz, 1H), 3.96 (s, 3H), 3.91 (s, 3H), 1.96 (d, ³*J*(¹H,¹H) = 7.4 Hz, 3H).

¹³C-NMR (125.8 MHz): δ [ppm] = 167.3 (q), 155.0 (q), 151.1 (q), 146.2 (q), 134.2 (q), 116.9 (q), 105.2 (t), 102.6 (t), 100.5 (t), 56.4 (p), 56.3 (p), 11.2 (p).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 220 (100) [M⁺], 205 (10), 191 (8), 177 (7), 165 (26), 164 (43), 149 (14), 136 (31), 121 (14), 103 (8), 96 (7), 93 (14), 91 (7).

6.2.7.7.2. (*Z*)-1,3-Dihydro-5,6-dimethoxy-3-ethylidenbenzo[*c*]furan-3-on 127 (enthält ca. 7 % des *E*-Isomers 125)

In einem Probeansatz wird unter Argon eine Lösung von 22.0 mg (100 μ mol) (*E*)-5,6-Dimethoxy-3-ethylidenphthalid **125** und einer Spur Iod in 10.0 ml Ethanol p.A. 30 min lang unter Rückfluß erhitzt. Dabei wird die Lösung mit einer Photolampe bestrahlt. Das Lösungsmittel wird entfernt und vom Rückstand wird ein ¹H-NMR-Spektrum gemessen. Es wird wie bei **6.2.7.7.1.** ein 93:7-Gemisch aus dem *Z*- und dem *E*-Isomer erhalten.

Ausbeute: quantitativ

6.2.7.8. 2,3-Dihydro-5,6-dimethoxy-2-methyl-1*H*-inden-1,3-dion 126

16.5 g (75.0 mmol) (*E*)-5,6-Dimethoxy-3-ethylidenphthalid **125** und 13.5 g (250 mmol) frisch hergestelltes Natriummethanolat werden in 300 ml trockenem Tetrahydrofuran 2 h lang unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der ausgefallene rote Feststoff abgesaugt, mit Tetrahydrofuran gewaschen und in 400 ml Wasser gelöst. Die Lösung wird mit 2 *N* Salzsäure versetzt, woraufhin ein hellgelber Feststoff ausfällt. Dieser wird abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 11.6 g (52.7 mmol; 70 %)

Schmp.: 227-228 °C; hellgelber, kristalliner Feststoff.

R_f(Hexan/EtOAc 1:1): 0.65

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2981, 2945, 2883, 2841, 1731, 1689, 1581, 1502, 1458, 1374, 1322, 1233, 1214, 1125, 1070, 1001, 947, 881, 856, 800, 753.

¹H-NMR (500.1 MHz): δ [ppm] = 7.29 (s, 2H), 3.99 (s, 6H), 2.96 (q, ³*J*(¹H, ¹H) = 7.8 Hz, 1H), 1.35 (d, ³*J*(¹H, ¹H) = 7.9 Hz, 3H).

¹³C-NMR (125.8 MHz): δ [ppm] = 200.3 (q), 155.9 (q), 136.9 (q), 103.3 (t), 56.7 (p), 48.2 (t), 10.9 (p).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 220 (100) [M⁺], 205 (10), 191 (6), 177 (7), 165 (26), 164 (37), 149 (10), 136 (22), 121 (9), 96 (9), 93 (9), 78 (7), 77 (7), 55 (6), 50 (9).

Elementaranalyse: C₁₂H₁₂O₄

ber.: C 65.45 H 5.49

gef.: C 65.18 H 5.34

6.2.7.9.1. 2-[Bis(3,4-dimethoxyphenyl)methyl]-2,3-dihydro-5,6-dimethoxy-2-methyl-1*H*-inden-1,3-dion **118**

In einem Zweihalskolben (1 l) mit Tropftrichter und mit Molekularsieb 4 Å gefülltem Thiele-Pape-Aufsatz wird eine Suspension von 11.0 g (50.0 mmol) 5,6-Dimethoxy-2-methylindan-1,3-dion **126** und 951 mg (5.00 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure Hydrat in 300 ml Benzol p.A. unter Rückfluß erhitzt. Dazu wird langsam eine unter Erwärmen erhaltene Lösung von 17.7 g (55.0 mmol) 3,3',4,4'-Tetramethoxybenzhydrol Monohydrat **100** in 200 ml 1,2-Dichlorethan getropft. Am Anfang entstehen in der gelben Lösung dabei violette Schlieren, die sofort wieder verschwinden. Gegen Ende der Zugabe nimmt das Reaktionsgemisch eine violette Farbe an. Nach einstündigem Erhitzen unter Rückfluß wird der erkaltete Ansatz zweimal mit 200 ml 2 *N* Natronlauge und einmal mit 200 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bis zur Trockne eingeengt. Der Rückstand wird aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 20.6 g (40.7 mmol; 81 %)

Schmp.: 162-163 °C; farbloser, kristalliner Feststoff.

R_f(Hexan/EtOAc 1:1): 0.33

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2941, 2840, 1729, 1691, 1581, 1518, 1503, 1462, 1318, 1259, 1225, 1145, 1106, 1027, 1001, 859, 760, 648.

¹H-NMR (500.1 MHz): δ [ppm] = 7.16 (d, ⁴*J*(¹H,¹H) = 1.6 Hz, 2H), 7.15 (s, 2H), 6.92 (dd, ³*J*(¹H,¹H) = 8.2 Hz, ⁴*J*(¹H,¹H) = 1.6 Hz, 2H), 6.64 (d, ³*J*(¹H,¹H) = 8.3 Hz, 2H), 4.45 (s, 1H), 3.94 (s, 6H), 3.83 (s, 6H), 3.75 (s, 6H), 1.25 (s, 3H).

¹³C-NMR (125.8 MHz): δ [ppm] = 203.5 (q), 155.9 (q), 148.3 (q), 147.5 (q), 136.4 (q), 132.9 (q), 121.8 (t), 112.7 (t), 110.7 (t), 102.3 (t), 58.2 (q), 56.60 (t), 56.58 (p), 55.69 (p), 55.65 (p), 20.2 (p).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 506 (2) [M⁺], 414 (8), 354 (6), 327 (23), 287 (100), 257 (6), 228 (6), 204 (12), 151 (7).

Elementaranalyse: C₂₉H₃₀O₈ ber.: C 68.76 H 5.97
gef.: C 68.91 H 5.94

Massenfeinbestimmung: ber. für C₂₉H₃₀O₈ 506.1941; gef. 506.1941.

6.2.7.9.2. 2-[Bis(3,4-dimethoxyphenyl)methyl]-2,3-dihydro-5,6-dimethoxy-2-methyl-1H-inden-1,3-dion **118**

Zu einer Lösung von 4.93 g (10.0 mmol) 5,6-Dimethoxy-2-[bis(3,4-dimethoxy-phenyl)-methyl]indan-1,3-dion **98** in 150 ml Acetonitril p.A. werden unter Rühren 2.13 g (15.0 mmol) Iodmethan und 12.5 g Kaliumfluorid/Celite 545 gegeben. Die Suspension wird 3 h lang unter Rückfluß erhitzt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wird mittels einer Glasfritte filtriert und der Rückstand wird mit kleinen Portionen Acetonitril gewaschen, bis er farblos ist. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Die analytischen Daten entsprechen denen der unter **6.2.7.9.1.** beschriebenen Verbindung.

Ausbeute: 3.79 g (7.48 mmol; 75 %)

6.2.7.10. *all-cis*-2-[Bis(3,4-dimethoxyphenyl)methyl]-2,3-dihydro-5,6-dimethoxy-2-methyl-1H-inden-1,3-diol **128**

Zu einer Lösung von 20.3 g (40.0 mmol) 5,6-Dimethoxy-2-methyl-2-[bis(3,4-dimethoxy-phenyl)methyl]indan-1,3-dion **118** in 150 ml Toluol p.A. werden unter Eiskühlung 66.7 ml (100 mmol) Diisobutylaluminiumhydrid (1.5 M Lösung in Toluol) getropft. Das Reaktionsgemisch wird 24 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Nach vorsichtiger Zugabe von 100 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung wird der ausgefallene Feststoff abgesaugt und mit viel Dichlormethan gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Phase wird mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bis zur Trockne eingeengt. Das Rohprodukt wird aus Benzol oder Benzol/Cyclohexan 1:1 umkristallisiert.

Ausbeute: 16.8 g (32.9 mmol, 82 %)

Schmp.: 148-149 °C; farbloser Feststoff.

R_f(Hexan/EtOAc 1:2): 0.28

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3530, 3439, 3002, 2958, 2837, 1609, 1505, 1463, 1412, 1302, 1259, 1233, 1143, 1124, 1101, 1023, 836, 681.

¹H-NMR (500.1 MHz): δ [ppm] = 7.12 (d, ⁴J(¹H,¹H) = 1.9 Hz, 2H), 7.05 (dd, ³J(¹H,¹H) = 8.2 Hz, ⁴J(¹H,¹H) = 1.9 Hz, 2H), 6.95 (s, 2H), 6.83 (d, ³J(¹H,¹H) = 8.8 Hz, 2H), 5.06 (s, 1H), 4.49 (d, ³J(¹H,¹H) = 5.7 Hz, 2H), 3.87 (s, 6H), 3.864 (s, 6H), 3.861 (s, 6H), 2.21 (d, ³J(¹H,¹H) = 6.3 Hz, 2H), 0.83 (s, 3H).

¹³C-NMR (125.8 MHz): δ [ppm] = 150.0 (q), 148.8 (q), 147.5 (q), 136.7 (q), 134.4 (q), 121.5 (t), 113.2 (t), 111.0 (t), 108.4 (t), 82.3 (t), 55.94 (p), 55.86 (p), 55.8 (p), 54.4 (q), 48.0 (t), 20.8 (p).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 510 (1) [M⁺], 476 (23), 474 (29), 459 (11), 443 (7), 325 (12), 287 (85), 257 (11), 241 (5), 205 (100), 191 (7), 178 (8), 165 (12), 151 (11).

Elementaranalyse: C ₂₉ H ₃₄ O ₈	ber.: C 68.22	H 6.71
	gef.: C 68.28	H 6.70

6.2.7.11. 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxy-12d-methyl-4b,8b,12b,12d-tetrahydrodibenzo-[2,3:4,5]pentaleno[1,6-ab]inden 129

250 ml Chlorbenzol und 5.00 ml Orthophosphorsäure (85 %) werden in einem Zweihalskolben mit Tropftrichter und einem mit Molekularsieb 4 Å gefülltem Thiele-Pape-Aufsatz unter Rückfluß erhitzt. Nach 30 min wird dazu langsam eine unter Erwärmen erhaltene Lösung von 15.3 g (30.0 mmol) *all-cis*-5,6-Dimethoxy-2-methyl-2-[bis(3,4-dimethoxyphenyl)methyl]indan-1,3-diol **128** in 150 ml Chlorbenzol getropft. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch 1 h lang unter Rückfluß erhitzt. Der abgekühlte Ansatz wird

zweimal mit 100 ml 2 N Natronlauge und einmal mit 100 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bis zur Trockne eingengt. Bei Problemen mit der Phasentrennung sollte Dichlormethan zugesetzt werden. Der Rückstand wird aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 7.02 g (14.8 mmol; 49 %)

Schmp.: 240-241 °C; farbloser, kristalliner Feststoff.

R_f(Hexan/EtOAc 1:1): 0.37

R_f(Hexan/EtOAc 1:2): 0.56

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3000, 2955, 2833, 1607, 1503, 1466, 1336, 1301, 1278, 1246, 1221, 1186, 1141, 1085, 993, 762.

¹H-NMR (500.1 MHz): δ [ppm] = 6.88 (s, 6H), 4.27 (s, 3H), 3.85 (s, 18 H), 1.65 (s, 3H).

¹³C-NMR (125.8 MHz): δ [ppm] = 149.1 (q), 137.2 (q), 107.3 (t), 63.3 (q), 63.2 (t), 56.2 (p), 27.4 (p).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 474 (100) [M⁺], 459 (16), 443 (10), 298 (6), 237 (12).

Elementaranalyse: C ₂₉ H ₃₀ O ₆	ber.: C 73.40	H 6.37
	gef.: C 73.17	H 6.46

6.2.7.12. Reaktion von 2-[Bis(3,4-dimethoxyphenyl)methyl]-2,3-dihydro-5,6-dimethoxy-2-methyl-1*H*-inden-1,3-dion **118** unter den Bedingungen der ionischen Hydrierung

Zu einer Lösung von 253 mg (500 μ mol) 5,6-Dimethoxy-2-methyl-2-[bis(3,4-dimethoxyphenyl)methyl]indan-1,3-dion **118** in 20.0 ml Trifluoressigsäure werden unter Eiskühlung 41.6 mg (1.10 mmol) Natriumborhydrid bzw. 128 mg (1.10 mmol) Triethylsilan gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 1 h lang bei 0 °C und 16 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 100 ml Wasser wird dreimal mit 50.0 ml Dichlormethan extrahiert. Die

vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit 50.0 ml 2 *N* Natronlauge und einmal mit 50.0 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bis zur Trockne eingengt. Die Rohprodukte werden ¹H-NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch untersucht. Die Analysen belegen, daß 5,6-Dimethoxy-2-methylindan-1,3-dion **126** und Diveratrylmethan **102** gebildet werden (s. S. 88-89).

6.2.8. Versuch der Synthese von 2,3,6,7,10,11,14,15-Octamethoxy-4b,8b,12b,16b-tetrahydrodibenzo[*a,f*]dibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-*cd*]pentalen 136

6.2.8.1. *N,N*-Diethyl-2-brom-4,5-dimethoxybenzamid 138

Unter Argon werden zu einer vorgeheizten Lösung von 24.5 g (100 mmol) 2-Brom-4,5-dimethoxybenzaldehyd **137**¹⁴⁰ in 800 ml Tetrachlorkohlenstoff p.A. 19.6 g (110 mmol) *N*-Bromsuccinimid und 493 mg (3.00 mmol) 2,2'-Azo-bis-(isobutyronitril) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 40 min lang unter Rückfluß erhitzt. Zu dem auf 0 °C gekühlten Ansatz wird eine Lösung von 21.9 g (300 mmol) Diethylamin in 100 ml Tetrachlorkohlenstoff getropft. Nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur wird der Feststoff abgesaugt und mit Tetrachlorkohlenstoff gewaschen. Die organische Phase wird einmal mit 100 ml 2 *N* Salzsäure und zweimal mit 100 ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird aus Hexan/Essigsäureethylester 1:1 umkristallisiert.

Ausbeute: 20.4 g (69.3 mmol; 69 %)

Schmp.: 101-102 °C; farblose Kristalle.

(Lit.¹⁴² 104-105 °C)

R_f(Hexan/EtOAc 1:1): 0.47

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2984, 2940, 2841, 1632, 1597, 1507, 1481, 1464, 1428, 1384, 1371, 1363, 1322, 1284, 1252, 1209, 1169, 1111, 1028, 874, 847, 791.

¹H-NMR (500.1 MHz): δ [ppm] = 6.97 (s, 1H), 6.72 (s, 1H), 3.85 (s, 3H), 3.83 (s, 3H), 3.26 (br, 2H), 3.15 (q, ³*J*(¹H, ¹H) = 7.1 Hz, 2H), 1.24 (t, ³*J*(¹H, ¹H) = 7.1 Hz, 3H), 1.05 (t, ³*J*(¹H, ¹H) = 7.1 Hz, 3H).

¹³C-NMR (125.8 MHz): δ [ppm] = 168.4 (q), 149.6 (q), 148.6 (q), 130.6 (q), 115.2 (t), 110.1 (t), 109.5 (q), 56.2 (p), 56.1 (p), 42.8 (s), 39.0 (s), 14.0 (p), 12.5 (p).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 317 (34) [M⁺], 316 (28), 315 (34) [M⁺], 314 (23), 302 (7), 300 (7), 245 (98), 243 (100), 236 (43), 165 (13), 157 (8), 93 (11), 79 (7), 77 (8), 50 (9), 42 (11).

Elementaranalyse: C₁₃H₁₈BrNO₃ ber.: C 49.38 H 5.74 N 4.43
gef.: C 49.42 H 5.75 N - *

Massenfeinbestimmung: ber. für C₁₃H₁₈⁷⁹BrNO₃ - H 314.0392; gef. 314.0393.

6.2.8.2.1. *N,N*-Diethyl-3,4-dimethoxy-6-formylbenzamid **139**^{139b}

Unter Argon werden zu einer Lösung von 15.8 g (50.0 mmol) *N,N*-Diethyl-2-brom-4,5-dimethoxybenzamid **138** und 6.97 g (60.0 mmol) *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin in 500 ml trockenem Tetrahydrofuran bei -105 °C 37.7 ml (60.0 mmol) Butyllithium (15%ige Lösung in Hexan) getropft. Das Reaktionsgemisch wird 40 min lang bei -105 °C gerührt. Nach Zugabe einer Lösung von 7.31 g (100 mmol) *N,N*-Dimethylformamid in 100 ml trockenem Tetrahydrofuran wird das Kühlbad entfernt und das Gemisch wird noch 2 h lang gerührt. Nach vorsichtiger Zugabe von Wasser wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand wird in 300 ml Dichlormethan aufgenommen. Die organische Phase wird einmal mit 100 ml 2 *N* Salzsäure und zweimal mit 100 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bis zur Trockne eingeeengt. Der Rückstand wird einer säulenchromatographischen Trennung mit Chloroform/Essigsäureethylester 5:1 als Eluent unterworfen. Das Rohprodukt wird aus Diethylether umkristallisiert.

Ausbeute: 984 mg (3.71 mmol; 7 %)

(Lit. ^{139b} 60 %)

Schmp.: 106-107 °C ; farbloser Feststoff.

(Lit. ^{139b} 86-87 °C)

R_f(CHCl₃/EtOAc 5:1): 0.42

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2982, 2944, 2832, 2717, 1693, 1629, 1599, 1567, 1518, 1461, 1434, 1379, 1350, 1287, 1271, 1237, 1219, 1144, 1072, 865, 832, 791, 781.

* Der Stickstoffanteil konnte aufgrund eines Defektes des Meßgerätes bislang nicht bestimmt werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz): δ [ppm] = 9.87 (s, 1H), 7.40 (s, 1H), 6.76 (s, 1H), 3.93 (s, 3H), 3.92 (s, 3H), 3.58 (br, 2H), 3.13 (q, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.1$ Hz, 2H), 1.26 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.1$ Hz, 3H), 1.02 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.1$ Hz, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz): δ [ppm] = 188.7 (t), 168.0 (q), 153.8 (q), 149.3 (q), 135.2 (q), 125.7 (q), 109.2 (t), 108.6 (t), 56.3 (p), 56.0 (p), 43.1 (s), 39.2 (s), 14.0 (p), 12.7 (p).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 265 (2) [M^+], 236 (100), 193 (63), 190 (5), 165 (55), 164 (10), 150 (6), 135 (5), 122 (6), 107 (5), 79 (8), 77 (7), 72 (18), 51 (8), 44 (5), 42 (5).

Elementaranalyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_4$ ber.: C 63.38 H 7.22 N 5.28
 gef.: C 63.43 H 7.24 N - *

Massenfeinbestimmung: ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_4$ 265.1314; gef. 265.1311.

6.2.8.2.2. *N,N*-Diethyl-3,4-dimethoxy-6-formylbenzamid **139**

Unter Argon wird ein Gemisch aus 5.82 g (30.0 mmol) 5,6-Dimethoxyphthalid **125**, 5.34 g (30.0 mmol) *N*-Bromsuccinimid und 10.0 mg Dibenzoylperoxid (mit 30 % Wasser angefeuchtet) in 100 ml Tetrachlorkohlenstoff 3.5 h lang unter Rückfluß erhitzt. Zu dem erkalteten Ansatz werden 5.49 g (0.75 mmol) Diethylamin getropft. Es wird 2 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Der Feststoff wird abgesaugt und mit Tetrachlorkohlenstoff gewaschen. Die organische Phase wird zweimal mit 50.0 ml 2 *N* Salzsäure und einmal mit 50.0 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird einer säulenchromatographischen Reinigung mit Hexan/Essigsäureethylester 1:2 als Eluent unterworfen. Das Rohprodukt wird aus Diethylether umkristallisiert. Die übrigen analytischen Daten entsprechen denen der unter **6.2.8.2.1.** beschriebenen Verbindung.

* Der Stickstoffanteil konnte aufgrund eines Defektes des Meßgerätes bislang nicht bestimmt werden.

Ausbeute: 3.03 g (11.4 mmol; 38 %)

R_f(Hexan/EtOAc 1:2): 0.29

6.2.8.3. (1,3-Dihydro-5,6-dimethoxy-3-oxo-benzo[*c*]furan-1-yl)-phosphonsäuredimethylester **140**^{139b}

Eine Lösung von 2.12 g (8.00 mmol) *N,N*-Diethyl-3,4-dimethoxy-6-formylbenzamid **139** und 5.38 g (24.0 mmol) *tert*-Butyldimethylsilyl-phosphonsäuredimethylester¹⁴⁴ in 40.0 ml trockenem Benzol wird 6-7 d lang bei Raumtemperatur unter Argon gerührt. Das Fortschreiten der Reaktion wird mittels DC-Kontrolle (Hexan/Essigsäureethylester 1:1) beobachtet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand wird in 40.0 ml Methanol p.A. gelöst. Nach Zugabe einer Lösung von 2.31 g (24.0 mmol) Methansulfonsäure in 20.0 ml Methanol p.A. wird das Reaktionsgemisch 16 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand in 200 ml Dichlormethan aufgenommen. Die organische Phase wird mit 100 ml Natriumhydrogencarbonatlösung (5 %) und 100 ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bis zur Trockne eingeengt. Der Rückstand wird einer säulenchromatographischen Reinigung mit Essigsäureethylester als Eluent unterworfen. Das Rohprodukt wird aus Essigsäureethylester umkristallisiert. Die übrigen analytischen Daten entsprechen den Literaturwerten^{139b}.

Ausbeute: 1.85 g (6.12 mmol; 77 %)

(Lit.^{139b} 82 %)

Schmp.: 127-128 °C; farbloser Feststoff.

(Lit.^{139b} 127-130 °C)

R_f(EtOAc): 0.29

6.2.8.4. *trans*-1,3-Bis(3,4-dimethoxyphenyl)-2,3-dihydro-5,6-dimethoxy-1*H*-inden **141**¹⁴⁵

Unter Eiskühlung werden zu einer Lösung von 13.8 g (0.10 mol) 1,2-Dimethoxybenzol **41** in 25.0 ml konzentrierter Schwefelsäure 16.4 g (0.10 mol) 1,1,3,3-Tetramethoxypropan getropft. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch 1 h lang bei 0 °C gerührt. Der Ansatz wird vorsichtig auf 200 ml Eiswasser gegossen und mit festem Natriumhydroxid neu-

traliert. Es wird dreimal mit 100 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 4.29 g (9.52 mmol; 29 %)

(Lit. ¹⁴⁵ 47 %)

Schmp.: 142-143 °C; hellgelber Feststoff.

(Lit. ¹⁴⁵ 142-143 °C)

R_f(Hexan/EtOAc 1:1): 0.48

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2937, 2871, 2838, 1604, 1590, 1513, 1469, 1442, 1300, 1281, 1249, 1235, 1217, 1151, 1136, 1086, 1028, 985, 855, 847, 807, 784.

¹H-NMR (500.1 MHz): δ [ppm] = 6.78 (d, ³J(¹H, ¹H) = 8.1 Hz, 2H), 6.65 (d, ⁴J(¹H, ¹H) = 1.8 Hz, 2H), 6.63 (dd, ³J(¹H, ¹H) = 8.1 Hz, ⁴J(¹H, ¹H) = 1.9 Hz, 2H), 6.61 (s, 2H), 4.41 (t, ³J(¹H, ¹H) = 6.9 Hz, 2H), 3.85 (s, 6H), 3.80 (s, 6H), 3.79 (s, 6H), 2.49 (t, ³J(¹H, ¹H) = 7.0 Hz, 2H).

¹³C-NMR (125.8 MHz): δ [ppm] = 148.9 (q), 148.6 (q), 147.5 (q), 138.3 (q), 138.1 (q), 119.6 (t), 111.1 (t), 111.0 (t), 107.6 (t), 56.0 (p), 55.9 (p), 55.8 (p), 49.5 (t), 47.7 (s).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 450 (95) [M⁺], 435 (11), 419 (24), 312 (100), 297 (29), 281 (13), 151 (10).

Massenfeinbestimmung: ber. für C₂₇H₃₀O₆ 450.2042; gef. 450.2036.

6.2.8.5. 4-Brom-1,2-dimethoxybenzol **96**⁹⁸

Unter Argon werden zu einer Lösung von 46.4 g (336 mmol) 1,2-Dimethoxybenzol **41** in 600 ml Tetrachlorkohlenstoff 60.0 g (337 mmol) *N*-Bromsuccinimid und 1.60 g Dibenzoylperoxid (mit 30 % Wasser angefeuchtet) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 16 h lang unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das ausgefallene Succinimid abgesaugt und mit Tetrachlorkohlenstoff gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden eingengt und

der Rückstand wird im Ölpumpenvakuum zunächst einer Grob- und danach einer Feindestillation unterworfen. Die übrigen analytischen Daten entsprechen den Literaturwerten⁹⁸.

Ausbeute: 51.8 g (239 mmol; 71 %)

(Lit.⁹⁸ 66 %)

Sdp.: 50-55 °C (0.02 mbar); farblose Flüssigkeit.

(Lit.⁹⁸ 92-94 °C (0.05 mm))

6.2.8.6. 1,3-Bis(3,4-dimethoxyphenyl)-5,6-dimethoxy-1*H*-inden 142

Unter Argon werden zu einer Lösung von 16.3 g (75.0 mmol) 4-Bromveratrol **96** in 250 ml trockenem Tetrahydrofuran 1.82 g (75.0 mmol) Magnesiumspäne und eine Spur Jod gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 4 h lang unter Rückfluß erhitzt. Zu der siedenden Lösung werden langsam 16.1 g (50.0 mmol) 5,6-Dimethoxy-3-(3,4-dimethoxyphenyl)indan-1-on **114** gelöst in 250 ml trockenem Tetrahydrofuran getropft. Nach beendeter Zugabe wird 1 h lang unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird vorsichtig mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand wird in 300 ml Wasser aufgenommen. Es wird dreimal mit 200 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 100 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 16.3 g (36.3 mmol; 73 %)

Schmp.: 155-156 °C; farbloser Feststoff.

R_f(Hexan/EtOAc 1:1): 0.45

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3009, 2937, 2841, 1603, 1511, 1492, 1452, 1442, 1421, 1327, 1285, 1254, 1228, 1208, 1187, 1170, 1150, 1141, 1074, 1029, 1004, 853, 826, 805, 628.

¹H-NMR (500.1 MHz): δ [ppm] = 7.15 (dd, ³J(¹H,¹H) = 8.2 Hz, ⁴J(¹H,¹H) = 2.0 Hz, 1H), 7.08 (d, ⁴J(¹H,¹H) = 2.0 Hz, 1H), 7.07 (s, 1H), 6.92 (d, ³J(¹H,¹H) = 8.2 Hz, 1H), 6.81 (s, 1H), 6.75 (d, ³J(¹H,¹H) = 8.2 Hz, 1H), 6.71 (dd, ³J(¹H,¹H) = 8.2 Hz, ⁴J(¹H,¹H) = 2.0 Hz, 1H), 6.53 (d, ⁴J(¹H,¹H) = 2.0 Hz, 1H), 6.39 (d, ⁴J(¹H,¹H) = 2.2 Hz, 1H), 4.50 (d, ⁴J(¹H,¹H) = 2.3 Hz, 1H), 3.88 (s, 3H), 3.87 (s, 3H), 3.84 (s, 3H), 3.80 (s, 3H), 3.77 (s, 3H), 3.73 (s, 3H).

^{13}C -NMR (125.8 MHz): δ [ppm] = 149.03 (q), 148.98 (q), 148.7 (q), 148.2 (q), 147.9 (q), 147.7 (q), 143.4 (q), 141.8 (q), 135.9 (q), 134.4 (t), 132.2 (q), 128.6 (q), 120.0 (t), 119.8 (t), 111.3 (t, 2C), 110.8 (t, 2C), 108.1 (t), 104.1 (t), 56.2 (p), 56.1 (p), 55.92 (p), 55.90 (p), 55.84 (p), 55.82 (p), 54.8 (t).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 448 (100) [M^+], 433 (28), 417 (15), 328 (5), 224 (12).

Elementaranalyse: $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{O}_6$ ber.: C 72.30 H 6.29
gef.: C 72.11 H 6.38

6.2.8.7. *all-cis*-1,3-Bis(3,4-dimethoxyphenyl)-2,3-dihydro-5,6-dimethoxy-1*H*-inden-2-ol 143

Unter Argon werden bei 0 °C zu einer Lösung von 8.97 g (20.0 mmol) 5,6-Dimethoxy-1,3-(3,4-dimethoxyphenyl)inden **142** in 150 ml trockenem Dichlormethan 24.0 ml (24.0 mmol) Boran-Dimethylsulfid-Komplex (1.0 M Lösung in Dichlormethan) getropft. Das Reaktionsgemisch wird 2 h lang unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen werden nacheinander vorsichtig eine Lösung von 1.20 g (3.00 mmol) Natriumhydroxid in 10.0 ml Wasser und 6.00 ml Wasserstoffperoxidlösung (30 %) zugetropft. Es wird 1 h lang unter Rückfluß erhitzt. Dabei kommt es besonders zu Beginn zu einer starken Schaumbildung. Der Ansatz wird auf 300 ml Eiswasser gegossen und die organische Phase wird abgetrennt. Die wäßrige Phase wird dreimal mit 200 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden dreimal mit 200 ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird einer säulenchromatographischen Reinigung an Kieselgel mit Hexan/Essigsäureethylester 1:2 als Eluent unterworfen. Das Rohprodukt wird aus Benzol/Cyclohexan umkristallisiert.

Ausbeute: 4.65 g (9.97 mmol; 50 %)

Schmp.: 192-193 °C; farbloser Feststoff.

R_f (Hexan/EtOAc 1:2): 0.51

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3527, 3008, 2937, 2837, 1606, 1593, 1512, 1466, 1420, 1408, 1364, 1333, 1292, 1248, 1228, 1212, 1193, 1170, 1136, 1096, 1082, 1026, 994, 758, 661.

¹H-NMR (500.1 MHz): δ [ppm] = 6.89 (dd, ³*J*(¹H,¹H) = 8.2 Hz, ⁴*J*(¹H,¹H) = 1.7 Hz, 2H), 6.87 (d, ³*J*(¹H,¹H) = 8.2 Hz, 2H), 6.80 (d, ⁴*J*(¹H,¹H) = 1,8 Hz, 2H), 4.16 (dt, ³*J*(¹H,¹H) = 9.2 Hz, ³*J*(¹H,¹H) = 7.8 Hz, 1H), 4.08 (d, ³*J*(¹H,¹H) = 8.2 Hz, 2H), 3.87 (s, 6H), 3.84 (s, 6H), 3.75 (s, 6H), 1.97 (br, 1H).

¹³C-NMR (125.8 MHz): δ [ppm] = 149.1 (q), 148.9 (q), 148.1 (q), 134.5 (q), 134.1 (q), 120.8 (t), 111.5 (t), 111.4 (t), 107.7 (t), 90.8 (t), 57.3 (t), 56.1 (p), 55.92 (p), 55.90 (p).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 466 (100) [M⁺], 448 (70), 433 (18), 417 (9), 328 (9), 315 (71), 314 (15), 299 (52), 284 (20), 283 (11), 269 (14), 268 (16), 165 (26), 151 (40), 44 (10), 40 (10).

Elementaranalyse: C₂₇H₃₀O₇ ber.: C 69.51 H 6.48
 gef.: C 69.20 H 6.48

6.2.8.8.1. 1,3-Bis(3,4-dimethoxyphenyl)-2,3-dihydro-5,6-dimethoxy-1*H*-inden-2-on 144 (*cis/trans*-Gemisch 1:1)

Unter Argon werden zu einer Lösung von 4.67 g (10.0 mmol) 5,6-Dimethoxy-1,3-(3,4-dimethoxyphenyl)indan-2-ol **143** in 200 ml trockenem Benzol 25.0 ml trockenes Dimethylsulfoxid und dann 3.09 g (15.0 mmol) *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid und 966 mg (5.00 mmol) frisch hergestelltes Pyridiniumtrifluoracetat¹⁵⁰ gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 3 h lang bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die klare, gelbe Lösung trübt und orange färbt. Das Reaktionsgemisch wird mit 250 ml Diethylether verdünnt und mit Oxalsäure versetzt, bis kein Aufschäumen mehr beobachtet wird. Das Gemisch wird mit 100 ml Wasser geschüttelt und filtriert. Die organische Phase wird dreimal mit 100 ml Wasser und zweimal mit 2 *N* Salzsäure gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird einer säulenchromatographischen Reinigung mit Hexan/

Essigsäureethylester 2:3 als Eluent unterworfen. Das Produkt wird als *cis/trans*-Gemisch erhalten.

Ausbeute: 2.72 g (5.86 mmol; 59 %)

Schmp.: nicht bestimmt; hellbrauner Schaum.

R_f(CHCl₃): 0.40

R_f(Hexan/EtOAc 2:3): 0.39

¹H-NMR (500.1 MHz): δ [ppm] = 6.80 (d, ³J(¹H,¹H) = 8.2 Hz, 2H), 6.759 (s, 2H), 6.758 (d, ³J(¹H,¹H) = 8.2 Hz, 2H), 6.755 (s, 2H), 6.67 (dd, ³J(¹H,¹H) = 8.2 Hz, ⁴J(¹H,¹H) = 2.1 Hz, 2H), 6.66 (m, 2H), 6.64 (d, ⁴J(¹H,¹H) = 2.1 Hz, 2H), 6.62 (dd, ³J(¹H,¹H) = 8.2 Hz, ⁴J(¹H,¹H) = 2.1 Hz, 2H), 4.66 (s, 2H), 4.64 (s, 2H), 3.841 (m, 12H), 3.837 (s, 6H), 3.81 (s, 6H), 3.80 (s, 6H), 3.74 (s, 6H).

¹³C-NMR (125.8 MHz): δ [ppm] = 213.4 (q), 212.5 (q), 149.7 (q), 149.6 (q), 149.2 (q), 149.1 (q), 148.4 (q), 148.3 (q), 132.54 (q), 132.45 (q), 131.0 (q), 130.5 (q), 120.6 (t), 120.4 (t), 111.8 (t), 111.5 (t), 111.2 (t), 111.1 (t), 108.0 (t), 107.9 (t), 58.3 (t), 57.8 (t), 56.1 (p), 56.0 (p), 55.85 (p), 55.83 (p, 4C), 55.77 (p).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 464 (57) [M⁺], 436 (32), 435 (5), 421 (13), 405 (100), 390 (6), 374 (14), 373 (7), 361 (5), 342 (5), 326 (6), 302 (8), 299 (27), 298 (43), 283 (7), 268 (6), 255 (7), 202 (5), 165 (5), 151 (5), 138 (6).

MS (CI, NH₃): *m/z* (%) = 482 (100) [M + NH₄]⁺, 467 (46), 466 (10), 465 (17), 453 (15), 331 (42), 327 (10), 287 (9), 153 (9).

Aufgrund eines Spektrenvergleichs (s. S. 100-101) können die NMR-Daten den einzelnen Isomeren zugeordnet werden.

Isomer A 144a (aus Methanol bei Wittig-Horner Ansatz):

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz): δ [ppm] = 6.80 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.2$ Hz, 2H), 6.755 (s, 2H), 6.66 (d, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 2.1$ Hz, 2H), 6.62 (dd, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.2$ Hz, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 2.1$ Hz, 2H), 4.66 (s, 2H), 3.841 (s, 6H), 3.837 (s, 6H), 3.80 (s, 6H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz): δ [ppm] = 212.5 (q), 149.6 (q), 149.2 (q), 148.4 (q), 132.54 (q), 130.5 (q), 120.4 (t), 111.5 (t), 111.2 (t), 108.0 (t), 57.8 (t), 56.0 (p), 55.83 (p, 4C).

Isomer B 144b:

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz): δ [ppm] = 6.759 (s, 2H), 6.758 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.2$ Hz, 2H), 6.67 (dd, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.2$ Hz, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 2.1$ Hz, 2H), 6.64 (d, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 2.1$ Hz, 2H), 4.64 (s, 2H), 3.841 (s, 6H), 3.81 (s, 6H), 3.74 (s, 6H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz): δ [ppm] = 213.4 (q), 149.7 (q), 149.1 (q), 148.3 (q), 132.45 (q), 131.0 (q), 120.6 (t), 111.8 (t), 111.1 (t), 107.9 (t), 58.3 (t), 56.1 (p), 55.85 (p), 55.77 (p).

6.2.8.8.2. 4,5-(3,4-Dimethoxybenzoyl)-1,2-dimethoxybenzol 145

4,5-(3,4-Dimethoxybenzoyl)-1,2-dimethoxybenzol **145** entsteht in wechselnden Ausbeuten als Nebenprodukt bei der unter **6.2.8.7.1.** beschriebenen Reaktion.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz): δ [ppm] = 7.16 (s, 2H), 6.97 (dd, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.3$ Hz, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.9$ Hz, 2H), 6.89 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 2.0$ Hz, 2H), 6.68 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.4$ Hz, 2H), 3.96 (s, 6H), 3.87 (s, 6H), 3.73 (s, 6H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz): δ [ppm] = 195.0 (q), 153.0 (q), 150.6 (q), 148.7 (q), 133.1 (q), 131.6 (q), 124.7 (t), 112.0 (t), 110.5 (t), 109.5 (t), 56.2 (p), 56.0 (p), 55.7 (p).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 466 (100) [M^+], 448 (11), 435 (12), 329 (59), 315 (11), 313 (30), 301 (10), 299 (8), 285 (8), 165 (44), 151 (7), 137 (9), 79 (7), 77 (10), 57 (9), 55 (9), 44 (22), 43 (9), 41 (8), 40 (21).

6.2.8.9.1. Wittig-Reaktion von 1,3-Bis(3,4-dimethoxyphenyl)-2,3-dihydro-5,6-dimethoxy-1*H*-inden-2-on **144 (*cis/trans*-Gemisch 1:1) mit Triphenyl-(1,3-dihydro-5,6-dimethoxy-3-oxo-benzo[*c*]furan-1-yl)-phosphoniumbromid **126****

Zu einer Lösung von 465 mg (1.00 mmol) 5,6-Dimethoxy-1,3-bis-(3,4-dimethoxyphenyl)-indan-2-on **144** und 523 mg (1.10 mmol) Triphenyl-(5,6-dimethoxy-3-phthalidyl)-phosphoniumbromid **126** in 30.0 ml trockenem Dichlormethan werden unter Eiskühlung 111 mg (1.10 mmol) Triethylamin getropft. Das Reaktionsgemisch wird 2 h lang gerührt, wobei es Raumtemperatur erreicht. Der Ansatz wird mit 2 *N* Salzsäure und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bis zur Trockne eingengt. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes zeigt, daß außer der Hydrolyse des Ylids keine Reaktion stattgefunden hat.

6.2.8.9.2. Wittig-Horner-Reaktion von 1,3-Bis(3,4-dimethoxyphenyl)-2,3-dihydro-5,6-dimethoxy-1*H*-inden-2-on **144 (*cis/trans*-Gemisch 1:1) mit (1,3-Dihydro-5,6-dimethoxy-3-oxo-benzo[*c*]furan-1-yl)-phosphonsäuredimethylester **140** unter Verwendung von Caesiumcarbonat**

Unter Argon wird ein Gemisch aus 358 mg (1.10 mmol) Caesiumcarbonat und 332 mg (1.10 mmol) 5,6-Dimethoxy-3-phthalidyl-phosphonsäuredimethylester **140** in 20.0 ml trockenem 2-Propanol 10 min lang bei 0 °C gerührt. Zu der Suspension wird eine Lösung von 465 mg (1.00 mmol) 5,6-Dimethoxy-1,3-bis-(3,4-dimethoxyphenyl)indan-2-on **144** in 10.0 ml trockenem 2-Propanol getropft und es wird 1 h lang bei 0 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird 16 h lang bei Raumtemperatur gerührt, dann mit 50.0 ml 2 *N* Salzsäure versetzt und bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird in 200 ml Dichlormethan aufgenommen. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bis zur Trockene eingengt. Das EI-Massenspektrum des Rohproduktes zeigt, daß eine Verbindung

mit der gewünschten Masse ($m/z = 640$) in geringem Umfang entstanden ist. Bei einer Wiederholung des Versuches konnte diese Masse mittels DC-ESI-Kopplung jedoch nicht mehr nachgewiesen werden. Die Zusammensetzung des Produktgemisches ist sehr komplex.

6.2.8.9.3. Wittig-Horner-Reaktion von 1,3-Bis(3,4-dimethoxyphenyl)-2,3-dihydro-5,6-dimethoxy-1*H*-inden-2-on **144 (*cis/trans*-Gemisch 1:1) mit (1,3-Dihydro-5,6-dimethoxy-3-oxo-benzo[*c*]furan-1-yl)-phosphonsäuredimethylester **140** unter Verwendung von Bis(trimethylsilyl)lithiumamid**

Unter Argon werden bei -78 °C zu einer Lösung von 332 mg (1.10 mmol) 5,6-Dimethoxy-3-phthalidyl-phosphonsäuredimethylester **140** in 40.0 ml trockenem Tetrahydrofuran 1.20 ml (1.20 mmol) Bis(trimethylsilyl)lithiumamid (1.0 *M* Lösung in Tetrahydrofuran) getropft. Das Gemisch wird 1 h lang bei -78 °C gerührt. Es wird eine Lösung von 465 mg (1.00 mmol) 5,6-Dimethoxy-1,3-bis-(3,4-dimethoxyphenyl)indan-2-on **144** in 10.0 ml trockenem Tetrahydrofuran dazugetropft. Es wird 1 h lang bei -78 °C und 16 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Nach vorsichtiger Zugabe von gesättigter Ammoniumchloridlösung wird bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird in 100 ml Wasser aufgenommen und dreimal mit 50.0 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bis zur Trockne eingengt. In dem Rohprodukt konnte die gewünschte Masse ($m/z = 640$) mittels DC-ESI-Kopplung nicht nachgewiesen werden. Die Zusammensetzung des Produktgemisches ist sehr komplex.

6.2.9. *Ortho*-dimethoxysubstituierte Centrohexaindane

6.2.9.1. Hexamethoxycentrohexaindane 157 und 158

Unter Argon werden 54.3 g (250 mmol) 4-Bromveratrol **96** mit 6.08 g (250 mmol) Magnesiumspänen und wenigen Kristallen Iod in 250 ml trockenem Tetrahydrofuran 4 h lang unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand wird mit 300 ml trockenem Benzol versetzt. Zu dem Gemisch werden 1.68 g (5.00 mmol) Triptindan-9,10,11-trion **154**^{14a} gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 16 h lang bei Raumtemperatur mit einem KPG-Rührer gerührt. Es werden vorsichtig 100 ml gesättigte Ammoniumchloridlösung zugegeben. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Phase wird dreimal mit 50.0 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 100 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bis zur Trockne eingeeengt. Der Rückstand wird einer Flash-Chromatographie mit Chloroform als Eluent unterworfen, um Veratrol **41**, Bromveratrol **96** und 3,3',4,4'-Tetramethoxybiphenyl abzutrennen. Die Produktfraktion wird mit Essigsäureethylester von der Säule eluiert. Das Rohprodukt wird direkt weiter eingesetzt.

Ein Gemisch aus 1.00 ml Orthophosphorsäure (85 %) und 150 ml Chlorbenzol wird 30 min lang unter Rückfluß erhitzt. Zur Entfernung von Wasser dient ein mit Molekularsieb 4 Å gefüllter Thiele-Pape-Aufsatz. Dazu wird eine Lösung des oben erhaltenen Rohproduktes in 50.0 ml Chlorbenzol getropft. Nach beendeter Zugabe wird 1 h lang unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand wird in 300 ml Dichlormethan aufgenommen. Die organische Phase wird zweimal mit 100 ml 2 N Natronlauge und einmal mit 100 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bis zur Trockne eingeeengt. Der Rückstand wird einer säulenchromatographischen Trennung mit Hexan/Essigsäureethylester 1:1 als Eluent unterworfen. Die Fraktion mit R_f (Hexan/EtOAc 1:1) = 0.54-0.23 enthält die gewünschten Produkte. Dieses Rohprodukt wird einer weiteren säulenchromatographischen Trennung mit Hexan/Essigsäureethylester 1:1 unterworfen, wobei zwei Fraktionen erhalten werden.

Die Fraktion mit R_f (Hexan/EtOAc 1:1) = 0.35 wird einer säulenchromatographischen Trennung mit Chloroform/Essigsäureethylester 40:1 als Eluent unterworfen. Dabei wird Ver-

bindung **157** (R_f (CHCl₃/EtOAc 40:1) = 0.42) isoliert. Das Rohprodukt wird aus Methanol umkristallisiert.

Die Fraktion mit R_f (Hexan/EtOAc 1:1) = 0.23 wird einer säulenchromatographischen Trennung mit Chloroform/Essigsäureethylester 20:1 als Eluent unterworfen. Dabei werden zwei Fraktionen erhalten. Verbindung **158** bildet die Fraktion mit R_f (CHCl₃/EtOAc 20:1) = 0.42. Das Rohprodukt wird aus Methanol umkristallisiert. Die zweite Fraktion mit R_f (CHCl₃/EtOAc 20:1) = 0.25-0.15 besteht aus einem komplexen Substanzgemisch. Daraus wird durch Umkristallisation aus Methanol Verbindung **159** isoliert.

Es werden bei den säulenchromatographischen Trennungen noch weitere Fraktionen erhalten, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit aber nicht weiter untersucht wurden. Die ¹H-NMR-Spektren dieser Fraktionen zeigen, daß sehr komplexe Substanzgemische vorliegen.

1,2,6,7,20,21-Hexamethoxy-4b,12b[1',2']:8b,16b[1'',2'']-dibenzenodibenzo[*a,f*]dibenzo-[2,3:4,5]pentaleno[1,6-*cd*]pentalen 157

Ausbeute: 170 mg (244 µmol; 5 %)

Schmp.: 339-340 °C; farbloser Feststoff.

R_f (Hexan/EtOAc 1:1): 0.35

R_f (CHCl₃/EtOAc 40:1): 0.42

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2999, 2941, 2835, 1604, 1466, 1311, 1211, 1157, 1110, 1065, 1049, 1027, 996, 966, 748, 630, 613.

¹H-NMR (500.1 MHz): δ [ppm] = 8.12-8.10 (m, 1H), 7.80-7.76 (m, 3H), 7.74 (s, 1H), 7.71-7.69 (m, 1H), 7.68-7.66 (m, 1H), 7.41 (d, ³ J (¹H,¹H) = 8.2 Hz, 1H), 7.27-7.23 (m, 6H), 7.21 (s, 1H), 7.19 (s, 1H), 7.18 (s, 1H), 6.86 (d, ³ J (¹H,¹H) = 8.4 Hz, 1H), 4.08 (s, 3H), 3.924 (s, 3H), 3.914 (s, 3H), 3.908 (s, 6H), 3.78 (s, 3H).

¹³C-NMR (125.8 MHz): δ [ppm] = 152.4 (q), 150.1 (q), 150.0 (q), 149.8 (q), 149.7 (q), 148.4 (q), 148.3 (q), 148.2 (q), 148.1 (q), 147.9 (q), 147.8 (q), 145.7 (q), 142.5 (q), 140.2 (q), 140.00 (q), 139.96 (q), 139.93 (q), 139.7 (q), 128.36 (t, 2C), 128.34 (t), 128.31 (t), 128.29 (t), 128.26 (t), 126.3 (t), 124.1 (t), 123.9 (t), 123.63 (t), 123.59 (t), 123.45 (t), 118.3 (t), 114.1 (t), 109.5

(t), 106.9 (t), 106.8 (t), 106.3 (t), 97.4 (*centro-C*), 74.0 (q), 72.6 (q), 72.5 (q), 71.6 (q), 61.0 (p), 56.43 (p), 56.37 (p), 56.32 (p), 56.17 (p), 56.16 (p).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 8.33 (dd, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.7$ Hz, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.4$ Hz, 1H), 7.89 (s, 1H), 7.76-7.72 (m, 3H), 7.71-7.69 (m, 1H), 7.66-7.65 (m, 1H), 7.35 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.3$ Hz, 1H), 7.28 (s, 1H), 7.225 (s, 1H), 7.222 (s, 1H), 7.19 (td, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.5$ Hz, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.4$ Hz, 1H), 7.15-7.10 (m, 5H), 6.54 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.5$ Hz, 1H), 3.85 (s, 3H), 3.540 (s, 3H), 3.537 (s, 3H), 3.50 (s, 3H), 3.48 (s, 3H), 3.22 (s, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 152.7 (q), 151.38 (q), 151.37 (q), 151.21 (q), 151.19 (q), 149.4 (q), 149.2 (q), 149.1 (q), 148.9 (q), 148.8 (q), 148.7 (q), 146.5 (q), 143.4 (q), 141.3 (q), 141.2 (q), 141.0 (q), 140.72 (q), 140.71 (q), 128.55 (t), 128.45 (t), 128.42 (t), 128.40 (t), 128.37 (t), 128.35 (t), 127.0 (t), 124.42 (t), 124.36 (t), 124.11 (t), 124.08 (t), 123.97 (t), 118.6 (t), 114.6 (t), 111.2 (t), 108.9 (t), 108.7 (t), 108.5 (t), 98.1 (*centro-C*), 74.7 (q), 73.2 (q), 73.1 (q), 72.3 (q), 60.7 (p), 56.45 (p), 56.43 (p), 56.38 (p), 56.1 (p), 55.8 (p).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 696 (100) [M^+], 348 (26).

Massenfeinbestimmung: ber. für $\text{C}_{47}\text{H}_{36}\text{O}_6$ 696.2512; gef. 696.2528.

2,3,6,7,20,21-Hexamethoxy-4b,12b[1',2']:8b,16b[1'',2'']-dibenzenodibenzo[*a,f*]dibenzo-[2,3:4,5]pentaleno[1,6-*cd*]pentalen 158

Ausbeute: 95 mg (136 μmol ; 3 %)

Schmp.: > 360 °C; farbloser Feststoff.

R_f (Hexan/EtOAc 1:1): 0.23

R_f (CHCl_3 /EtOAc 20:1): 0.42

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3006, 2943, 2834, 1609, 1492, 1467, 1312, 1283, 1219, 1155, 1108, 1076, 1026, 876, 749, 631, 615.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz): δ [ppm] = 7.81-7.79 (m, 3H), 7.70-7.68 (m, 3H), 7.28-7.25 (m, 6H), 7.20 (s, 6H), 3.91 (s, 18H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz): δ [ppm] = 150.1 (q, 6C), 148.14 (q), 148.09 (q), 140.1 (q, 6C), 128.43 (t), 128.41 (t), 124.2 (t), 123.5 (t), 107.0 (t), 97.5 (*centro-C*), 72.4 (q), 72.3 (q, 3C), 56.5 (p).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 696 (100) [M^+], 348 (18), 172 (6), 107 (5), 91 (28), 77 (5), 65 (7), 40 (7), 39 (5).

Massenfeinbestimmung: ber. für $\text{C}_{47}\text{H}_{36}\text{O}_6$ 696.2512; gef. 696.2540.

**2-Hydroxy-3,6,7,19,20-pentamethoxy-4b,12b[1',2']:8b,16b[1'',2'']-dibenzodibenzo-
[a,f]dibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-cd]pentalen 159**

Ausbeute: 2.0 mg (2.90 μmol ; 0.06 %)

Schmp.: nicht bestimmt; Film.

R_f (Hexan/EtOAc 1:1): 0.23

R_f (CHCl_3 /EtOAc 20:1): 0.36

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3002, 2941, 2837, 1708, 1601, 1501, 1466, 1255, 1220, 1144, 1109, 1076, 1025, 786, 749, 665.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz): δ [ppm] = 7.80-7.76 (m, 3H), 7.69-7.66 (m, 3H), 7.28 (s, 1H), 7.27-7.24 (m, 6H), 7.19 (s, 1H), 7.183 (s, 1H), 7.179 (s, 1H), 7.175 (s, 1H), 7.15 (s, 1H), 5.60 (sb, 1H, -OH), 3.913 (s, 3H), 3.909 (s, 3H), 3.904 (s, 3H), 3.900 (s, 3H), 3.895 (s, 3H).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 682 (100) [M^+], (668 (100) [M^+])* , 341 (19), 91 (23), 86 (12), 84 (18), 40 (14).

* Der Peak mit $m/z = 668$ ist wahrscheinlich dem Molekülion eines Dihydroxytetramethoxy-centrohexaindans zuzuordnen.

Massenfeinbestimmung: ber. für C₄₆H₃₄O₆ 682.2355; gef. 682.2370.

6.2.9.2. 2,3,6,7,13,14-Hexamethoxy-9*H*,10*H*-4*b*,9*a*-([1,2]benzenomethano)indeno[1,2-*a*]inden-9,10,11-trion 160

Eine Lösung von 2.44 g (5.00 mmol) 2,3,6,7,13,14-Hexamethoxytriptindan-9-on **71** in 90.0 ml Eisessig wird mit einer Lösung von 3.00 g (30.0 mmol) Chrom(VI)-oxid in 10.0 ml Wasser versetzt. Das Gemisch wird 24 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Einengen bis zur Trockne werden 50.0 ml Wasser zugesetzt und der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt. Die Lösung wird dreimal mit 50.0 ml Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird mit 20.0 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, mit dem abgesaugten Feststoff vereinigt und bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird aus Essigsäureethylester umkristallisiert.

Ausbeute: 707 mg (1.37 mmol; 27 %)

Schmp.: > 360 °C; farbloser Feststoff.

R_f(EtOAc): 0.21

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2945, 2839, 1742, 1591, 1500, 1464, 1413, 1299, 1235, 1092, 1013, 871, 783.

¹H-NMR (500.1 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 8.03 (s, 3H), 7.02 (s, 3H), 4.10 (s, 9H), 3.75 (s, 9H).

¹³C-NMR (125.8 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 183.9 (q), 156.8 (q), 150.8 (q), 148.4 (q), 125.4 (q), 107.7 (t), 105.2 (t), 86.9 (q), 60.6 (q), 57.4 (p), 55.9 (p).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 516 (100) [M⁺], 488 (12), 485 (9), 473 (7), 457 (5), 258 (5), 149 (6), 44 (6), 40 (7).

Elementaranalyse: C₂₉H₂₄O₉ ber.: C 67.44 H 4.68
gef.: C 67.14 H 4.95

**6.2.9.3. 2,3,6,7,10,11,14,15,19,20,26,27-Dodecamethoxy-4b,12b[1',2']:8b,16b[1'',2'']-
dibenzenodibenzo[*a,f*]dibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-*cd*]pentalen 163**

Unter Argon werden 43.4 g (200 mmol) 4-Bromveratrol **96** mit 4.86 g (200 mmol) Magnesiumspänen und wenigen Kristallen Iod in 600 ml trockenem Tetrahydrofuran 4 h lang unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand wird mit 500 ml trockenem Benzol versetzt. Zu dem Gemisch werden 1.03 g (2.00 mmol) 2,3,6,7,13,14-Hexamethoxytriptindan-9,10,11-trion **160** gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 16 h lang bei Raumtemperatur mit einem KPG-Rührer gerührt. Es werden vorsichtig 300 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung zugegeben. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Phase wird dreimal mit 200 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird einer Flash-Chromatographie mit Chloroform als Eluent unterworfen, um Veratrol **41**, Bromveratrol **96** und 3,3',4,4'-Tetramethoxybiphenyl abzutrennen. Die Produktfraktion wird mit Essigsäureethylester von der Säule eluiert. Das Rohprodukt wird direkt weiter eingesetzt.

Ein Gemisch aus 4.00 ml Orthophosphorsäure (85 %) und 200 ml Chlorbenzol wird 30 min lang unter Rückfluß erhitzt. Zur Entfernung von Wasser dient ein mit Molekularsieb 4 Å gefüllter Thiele-Pape-Aufsatz. Dazu wird eine Lösung des oben erhaltenen Rohproduktes in 50.0 ml Chlorbenzol getropft. Nach beendeter Zugabe wird 1.5 h lang unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand wird in 300 ml Dichlormethan aufgenommen. Die organische Phase wird zweimal mit 100 ml 2 N Natronlauge und einmal mit 100 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird einer Flash-Chromatographie mit Hexan/Essigsäureethylester 1:2 als Eluent unterworfen. Die Produktfraktion wird mit Essigsäureethylester von der Säule eluiert. Das Rohprodukt wird aus Ethanol umkristallisiert.

Der erhaltene Feststoff wird in 100 ml trockenem Tetrahydrofuran gelöst und zu 300 mg (12.5 mmol) Natriumhydrid (60 % in Paraffin) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 2.5 h lang

unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 3.55 g (25.0 mmol) Iodmethan zugegeben und der Ansatz wird weitere 16 h lang unter Rückfluß erhitzt. Unter Eiskühlung wird überschüssiges Natriumhydrid erst durch vorsichtige Zugabe von Wasser und dann von 2 *N* Salzsäure zerstört. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand wird in 100 ml Dichlormethan aufgenommen. Die organische Phase wird mit Natriumthiosulfatlösung (10 %) und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bis zur Trockne eingeeengt. Der Rückstand wird einer säulenchromatographischen Reinigung mit Chloroform/Essigsäureethylester 3:1 als Eluent unterworfen.

Ausbeute: 98.0 mg (112 μmol ; 6 %)

Schmp.: $>360\text{ }^{\circ}\text{C}$; farbloser Feststoff.

R_f (Hexan/EtOAc 1:2): 0.19

R_f (CHCl_3 /EtOAc 3:1): 0.25

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2937, 2855, 1610, 1494, 1461, 1312, 1287, 1235, 1141, 1079, 1029, 994.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz): δ [ppm] = 7.14 (s, 12H), 3.89 (s, 36 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz): δ [ppm] = 150.2 (q), 140.2 (q), 107.6 (t), 100.0 (*centro-C*), 71.7 (q), 56.7 (p).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 876 [M^+].

MS (ESI): m/z = 899 [$(\text{M}+\text{Na})^+$].

Elementaranalyse: $\text{C}_{53}\text{H}_{48}\text{O}_{12}$	ber.: C 72.59	H 5.52
	gef.: C 70.88	H 6.28

Massenfeinbestimmung: ber. für $\text{C}_{53}\text{H}_{48}\text{O}_{12} + \text{Na}^+$ 899.3043; gef. 899.3020.

6.2.10. Etherspaltung am 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxy-12d-methyl-4b,8b,12b,12d-tetrahydrodibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-ab]inden **129**

6.2.10.1. Reaktion mit Butyllithium

Unter Argon werden zu einer Lösung von 190 mg (400 μmol) 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxy-12d-methyltribenzotriquinacen **129** in 10.0 ml trockenem Tetrahydrofuran 3.76 ml (6.00 mmol) einer 15%igen Lösung von Butyllithium in Hexan (Chemetall) getropft. Das Reaktionsgemisch wird 7 d lang bei 20 °C gerührt. Nach vorsichtiger Zugabe von gesättigter Ammoniumchloridlösung wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in Dichlormethan aufgenommen, mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bis zur Trockne eingeengt. Das Rohprodukt wird mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektrometrie untersucht. Neben dem Edukt wird in geringem Umfang eine neue Substanz, vermutlich 2-Hydroxy-3,6,7,10,11-pentamethoxy-12d-methyltribenzotriquinacen **164**, beobachtet.

6.2.10.2. Reaktion mit Chlortrimethylsilan/Natriumiodid

Unter Argon werden zu einer Lösung von 190 mg (400 μmol) 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxy-12d-methyltribenzotriquinacen **129** in 20.0 ml Acetonitril p.A. 1.50 g (10.0 mmol) Natriumiodid und 10.9 g (10.0 mmol) Chlortrimethylsilan gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 72 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 100 ml Natriumthiosulfatlösung (10 %) wird dreimal mit 50.0 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bis zur Trockne eingeengt. Der Rückstand wird einer säulenchromatographischen Trennung mit Hexan/Essigsäureethyl-ester 1:1 als Eluent unterworfen. Es werden zwei Fraktionen erhalten, die mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und EI-Massenspektrometrie untersucht werden. Die erste Fraktion enthält als Hauptkomponente Dihydroxy-tetramethoxy-12d-methyltribenzotriquinacene (Molekülionen-Peak: $m/z = 446$). Die zweite Fraktion setzt sich zum größten Teil aus Trihydroxy-trimethoxy-12d-methyltribenzotriquinacenen (Molekülionen-Peak: $m/z = 432$) zusammen.

1. Fraktion

Rohausbeute: 49.8 mg

 R_f (Hexan/EtOAc 1:1): 0.29

2. Fraktion

Rohausbeute: 16.1 mg

 R_f (Hexan/EtOAc 1:1): 0.17**6.2.10.3. Reaktion mit Natriumethylthiolat**

Ein Gemisch aus 45.6 mg (1.90 mmol) Natriumhydrid (60 % in Paraffin) und 124 mg (2.00 mmol) Ethanthiol in 3.00 ml trockenem Dimethylformamid wird unter Eiskühlung 10 min lang gerührt. Dazu wird eine Lösung von 190 mg (400 μ mol) 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxy-12d-methyltribenzotriquinacen **129** in 7.00 ml trockenem Dimethylformamid getropft. Nach 10 min bei Raumtemperatur wird der Ansatz 2 h lang unter Rückfluß erhitzt und dann 24 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Es werden 50.0 ml 2 N Salzsäure zugegeben und die wäßrige Phase wird dreimal mit 20.0 ml Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bis zur Trockne eingengt. Das erhaltene Rohprodukt wird einer säulenchromatographischen Trennung mit Hexan/Essigsäureethylester 1:3 als Eluent unterworfen. Es wird eine Fraktion erhalten, die mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und EI-Massenspektrometrie untersucht wird. Hauptkomponenten sind Dihydroxy-tetramethoxy-12d-methyltribenzotriquinacene (Molekülionen-Peak: $m/z = 446$ (70)) und Trihydroxy-trimethoxy-12d-methyltribenzotriquinacene (Molekülionen-Peak: $m/z = 432$ (100)).

Rohausbeute: 30.4 mg

 R_f (Hexan/EtOAc 1:3): 0.46**6.2.10.4. Reaktion mit Bortribromid**

Unter Argon werden zu einer Lösung von 190 mg (400 μ mol) 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxy-12d-methyltribenzotriquinacen **129** in 40.0 ml trockenem Chloroform 4.80 ml (4.80 mmol) Bortribromid (1.0 M Lösung in Heptan) getropft. Das Reaktionsgemisch wird 16 h lang unter Rückfluß erhitzt und anschließend bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird in 20.0 ml

Essigsäureanhydrid gelöst und mit 2 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 30 min lang auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Ansatz auf 100 ml Eiswasser gegossen. Die wäßrige Lösung wird dreimal mit 100 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bis zur Trockne eingeengt. Der schwarze Rückstand setzt sich aus polaren oder polymeren Substanzen zusammen.

6.2.10.5. Reaktion mit Kaliumhydroxid

190 mg (400 µmol) 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxy-12d-methyltribenzotriquinacen **129** werden zusammen mit 673 mg (12.0 mmol) Kaliumhydroxid in 20.0 ml Diethylenglykol 2 h lang unter Rückfluß erhitzt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wird mit 200 ml Wasser versetzt, mit 2 *N* Salzsäure angesäuert und dreimal mit 50.0 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bis zur Trockne eingeengt. Das erhaltene braune Öl wird dünnschichtchromatographisch und mittels ¹H-NMR-Spektroskopie und ESI-Massenspektrometrie untersucht. Die Umsetzung ist noch nicht vollständig.

6.2.11. Funktionalisierung von 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxy-12d-methyl-4b,8b,12b,12d-tetrahydrodibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-*ab*]inden **129** in den Brückenkopfpositionen

6.2.11.1. 4b,8b,12b-Tribrom-2,3,6,7,10,11-hexamethoxy-12d-methyl-4b,8b,12b,12d-tetrahydrodibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-*ab*]inden **171**

Unter Argon wird ein Gemisch aus 475 mg (1.00 mmol) 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxy-12d-methyltribenzotriquinacen **129**, 712 mg (4.00 mmol) *N*-Bromsuccinimid und einer Spatelspitze 2,2'-Azobisisobutyronitril in 50.0 ml Tetrachlorkohlenstoff p.A. 45 min lang unter Rückfluß erhitzt. Dabei wird mit einer UV-Lampe bestrahlt. Nach dem Abkühlen wird der Feststoff abgesaugt und mit Tetrachlorkohlenstoff p.A. gewaschen. Das nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Rohprodukt wird direkt weiter eingesetzt. Die Verbindung zersetzt sich sowohl auf normaler DC-Folie als auch auf RP-DC-Folie.

Ausbeute: nahezu quantitativ.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 7.06 (s, 6H), 3.35 (s, 18H), 2.87 (s, 3H).

6.2.11.2. 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxy-4b,8b,12b,12d-tetramethyl-4b,8b,12b,12d-tetrahydrodibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-*ab*]inden **170**

Eine Lösung von 475 mg (1.00 mmol) 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxy-12d-methyltribenzotriquinacen **129** in 50.0 ml trockenem Benzol wird 45 min lang zusammen mit 712 mg (4.00 mmol) *N*-Bromsuccinimid und einer Spatelspitze 2,2'-Azo-bis-(isobutyronitril) unter Rückfluß erhitzt. Dabei wird der Ansatz mit einer Photolampe bestrahlt. Das über Nacht ausgefallene Succinimid wird abgesaugt. Die Reaktionslösung wird bis zur Trockne eingeeengt und der Rückstand wird in 50.0 ml trockenem Benzol aufgenommen. Zu der Lösung werden 4.00 ml (8.00 mmol) Trimethylaluminium (2 *M* Lösung in Toluol) getropft. Das Reaktionsgemisch wird 1 h lang bei 50 °C gerührt. Es werden unter Eiskühlung vorsichtig 50.0 ml Wasser zugegeben. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Phase wird dreimal mit 25.0 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser

gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 249 mg (482 μmol ; 48 % über zwei Stufen)

Schmp.: 231-232 °C; farblose Kristalle.

$R_f(\text{CHCl}_3/\text{EtOAc } 10:1)$: 0.60

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2960, 2834, 1606, 1498, 1463, 1401, 1314, 1285, 1233, 1193, 1155, 1117, 1065, 1035, 956, 873, 768, 754.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz): δ [ppm] = 6.79 (s, 6H), 3.84 (s, 18H), 1.60 (s, 9H), 1.33 (s, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz): δ [ppm] = 149.2 (q), 140.4 (q), 105.7 (t), 70.6 (q), 62.1 (q, 3C), 56.2 (p), 25.6 (p, 3C), 16.3 (p).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 516 (60) [M^+], 501 (100), 487 (19), 250 (7), 243 (8).

Massenfeinbestimmung: ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{O}_6$ 516.2512; gef. 516.2514.

6.2.11.3. 4b,8b,12b-Trihydroxy-2,3,6,7,10,11-hexamethoxy-12d-methyl-4b,8b,12b,12d-tetrahydrodibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-ab]inden 172

Eine Lösung von 4b,8b,12b-Tribrom-2,3,6,7,10,11-hexamethoxy-12d-methyltribenzotriquinacen **171** (Rohprodukt aus 500 μmol 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxy-12d-methyltribenzotriquinacen **129**) in 15.0 ml Tetrahydrofuran und 5.00 ml Schwefelsäure (20 %) wird 3 h lang unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand in 100 ml Wasser aufgenommen. Es wird dreimal mit 50.0 ml Essigsäureethylester extrahiert. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und bis zur Trockne eingengt. Das Rohprodukt wird aus Dichlormethan/Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 148 mg (283 μmol ; 57 % über zwei Stufen)

Schmp.: 297-298 °C; farbloser Feststoff.

R_f(EtOAc): 0.19

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3509, 2942, 2840, 1607, 1502, 1465, 1360, 1275, 1223, 1148, 1086, 1003, 787, 766.

¹H-NMR (500.1 MHz, CD₃CN): δ [ppm] = 7.11 (s, 6H), 3.81 (s, 18H), 3.64 (sb, 3H), 1.20 (s, 3H).

¹H-NMR (500.1 MHz, CD₃OD): δ [ppm] = 7.18 (s, 6H), 3.86 (s, 18H), 2.00 (s, OH), 1.29 (s, 3H).

¹³C-NMR (125.8 MHz, CD₃CN): δ [ppm] = 151.7 (q), 137.7 (q), 106.8 (t), 90.6 (q, 3C), 77.6 (q), 56.6 (p), 13.3 (p).

MS (EI, 70, eV): m/z (%) = 522 (80) [M⁺], 506 (58), 505 (100), 504 (48), 502 (14), 490 (38), 489 (35), 488 (13), 475 (13), 474 (27), 473 (21), 461 (12), 445 (28), 165 (15), 44 (13), 40 (17).

Massenfeinbestimmung: ber. für C₂₉H₃₀O₉ 522.1890; gef. 522.1890.

6.2.11.4. 4b-Hydroxy-2,3,6,7,10,11-hexamethoxy-12d-methyl-4b,8b,12b,12d-tetrahydro-dibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-ab]inden 174

Eine Lösung von 119 mg (250 μ mol) 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxy-12d-methyltribenzotriquinacen **129** in 25.0 ml Eisessig wird mit 111 mg (250 μ mol) Bleitetraacetat versetzt und 16 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf 100 ml Wasser gegeben und dreimal mit 50.0 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 50.0 ml 2 N Natronlauge und 50.0 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bis zur Trockne eingeeengt. Der Rückstand wird einer säulenchromatographischen Reinigung mit Hexan/Essigsäureethylester 1:2 als Eluent unterworfen.

Ausbeute: 35.0 mg (71.3 μmol ; 29 %)

Schmp.: nicht bestimmt; Film.

R_f (Hexan/EtOAc 1:2): 0.23

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3493, 2938, 2838, 1606, 1502, 1464, 1344, 1299, 1274, 1253, 1223, 1190, 1152, 1107, 1086, 1030, 997, 856, 786, 762.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz): δ [ppm] = 7.06 (s, 2H), 6.86 (s, 2H), 6.83 (s, 2H), 4.31 (s, 2H), 3.87 (s, 6H), 3.86 (s, 6H), 3.85 (s, 6H), 2.06 (sb, 1H), 1.58 (s, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz): δ [ppm] = 150.5 (q), 149.6 (q), 149.3 (q), 137.9 (q), 136.4 (q), 136.1 (q), 107.3 (t), 106.5 (t), 106.1 (t), 93.4 (q), 67.1 (q), 62.1 (t), 56.2 (p), 56.1 (p, 2C), 22.3 (p).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 490 (100) [M^+], 475 (23), 474 (48), 473 (39), 459 (13), 443 (6), 245 (5), 149 (10).

Massenfeinbestimmung: ber. für $\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{O}_7$ 490.1992; gef. 490.2010.

6.2.12. Funktionalisierung von 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxy-12d-methyl-4b,8b,12b,12d-tetrahydrodibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-*ab*]inden **129** in den *ortho*-Positionen

6.2.12.1. 9-Acetoxy-2,3,6,7-tetramethoxy-9a-methyl-(4b α ,9a α)-4b,9,9a,10-tetrahydro-10 β -(3,4-dimethoxy-6-nitrophenyl)indeno[1,2-*a*]inden **179***

Unter Argon werden zu einer Lösung von 1.19 g (2.50 mmol) 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxy-12d-methyltribenzotriquinacen **129** in 80.0 ml Essigsäureanhydrid 676 mg (2.80 mmol) Kupfernitrat Trihydrat gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 40 min lang bei Raumtemperatur gerührt und dann auf 400 ml Wasser gegossen. Es wird dreimal mit 200 ml Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird zweimal mit 100 ml 2 N Natronlauge und einmal mit 100 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bis zur Trockne eingeengt. Der Rückstand wird einer säulenchromatographischen Reinigung mit Chloroform/Essigsäureethylester 15:1 unterworfen. Verbindung **179** wird in Form eines gelblichen Schaums isoliert. Versuche einer Umkristallisation scheiterten bislang.

Ausbeute: 1.18 g (2.04 mmol; 82 %)

Schmp.: 114-116 °C; gelblicher Schaum.

R_f(CHCl₃/EtOAc 15:1): 0.64

R_f(CHCl₃): 0.27

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2942, 2837, 1730, 1608, 1518, 1465, 1337, 1298, 1274, 1213, 1187, 1113, 1088, 1061, 1019, 995, 868, 795, 765.

¹H-NMR (500.1 MHz): δ [ppm] = 7.47 (s, 1H), 7.05 (s, 1H), 6.75 (s, 1H), 6.43 (s, 1H), 6.35 (s, 1H), 5.54 (s, 1H), 5.11 (s, 1H), 4.79 (s, 1H), 4.37 (s, 1H), 3.98 (s, 3H), 3.89 (s, 3H), 3.82 (s, 3H), 3.69 (s, 3H), 3.63 (s, 3H), 2.96 (s, 3H), 1.99 (s, 3H), 1.57 (s, 3H).

* Bislang ist nicht geklärt, ob das 9 α -Acetoxy- oder das 9 β -Acetoxy-Isomer vorliegt.

^{13}C -NMR (125.8 MHz): δ [ppm] = 170.6 (q), 151.6 (q), 150.7 (q), 149.5 (q), 149.4 (q), 148.9 (q), 147.2 (q), 142.5 (q), 138.5 (q), 135.8 (q), 135.6 (q), 133.5 (q), 131.6 (q), 113.1 (t), 108.7 (t), 108.6 (t), 107.1 (t), 107.0 (t), 106.1 (t), 79.7 (t), 62.1 (t), 59.9 (q), 56.23 (p), 56.16 (p), 56.15 (p), 56.09 (p, 2C), 55.97 (p), 55.2 (t), 21.9 (p), 21.1 (p).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 579 (10) [M^+], 562 (7), 520 (26), 519 (42), 518 (32), 505 (19), 504 (43), 503 (31), 502 (65), 490 (18), 489 (21), 488 (40), 487 (18), 476 (21), 475 (40), 474 (100), 473 (19), 472 (29), 471 (31), 460 (29), 459 (22), 331 (92), 330 (28), 316 (25), 315 (23), 314 (19), 313 (39), 205 (45), 189 (41), 180 (31), 166 (16), 165 (15), 43 (64).

Massenfeinbestimmung: ber. für $\text{C}_{31}\text{H}_{33}\text{NO}_{10}$ 579.2104; gef. 579.2115.

6.2.12.2. Kernbromierung von 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxy-12d-methyl-4b,8b,12b,12d-tetrahydrodibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-*ab*]inden 129

Unter Argon werden zu einer Lösung von 47.5 mg (100 μmol) 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxy-12d-methyltribenzotriquinacen **129** in 2.00 ml Ethylmethylketon bei 0 °C 19.6 mg (110 μmol) *N*-Bromsuccinimid gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 16 h lang unter Lichtausschluß gerührt, wobei man das Eisbad langsam auftauen läßt. Es wird etwas Natriumthiosulfatlösung zugegeben, und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 100 ml Dichlormethan aufgenommen. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird einer säulenchromatographischen Trennung mit Hexan/Essigsäureethylester 1:1 als Eluent unterworfen. Dabei werden neben dem Edukt zwei neue Verbindungen erhalten.

1-Brom-2,3,6,7,10,11-hexamethoxy-12d-methyl-4b,8b,12b,12d-tetrahydrodibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-*ab*]inden 190

Ausbeute: 4.1 mg (7.4 μmol ; 7 %)

Schmp.: nicht bestimmt; Film.

R_f (Hexan/EtOAc 1:1):0.43

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2943, 2863, 1606, 1503, 1466, 1318, 1276, 1249, 1222, 1086, 1032, 786, 759.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz): δ [ppm] = 7.78 (s, 1H), 6.90 (s, 1H), 6.89 (s, 1H), 6.87 (s, 1H), 6.83 (s, 1H), 4.54 (s, 1H), 4.26 (s, 1H), 4.25 (s, 1H), 3.87 (s, 3H), 3.86 (s, 6H), 3.85 (s, 3H), 3.81 (s, 3H), 3.79 (s, 3H), 1.64 (s, 3H).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 554 (100) [M^+], 552 (99) [M^+], 539 (10), 537 (10), 523 (6), 521 (5), 277 (7), 276 (7).

Massenfeinbestimmung: ber. für $\text{C}_{29}\text{H}_{29}^{79}\text{BrO}_6$ 552.1148; gef. 552.1152.

2,3,6,7,10,11-Hexamethoxy-12d-methyl-4b,8b,12b,12d-tetrahydrodibenzo[2,3:4,5]-pentaleno[1,6-*ab*]inden 129

Die analytischen Daten sind mit denen der unter **6.2.7.11.** beschriebenen Verbindung identisch.

Rückgewonnenes Edukt: 13.2 mg (27.8 μmol ; 28 %)

R_f (Hexan/EtOAc 1:1):0.28

2,3,6,7-Tetramethoxy-9a-methyl-(4b α ,9a α)-9a,10-dihydro-10 β -(2-brom-4,5-dimethoxy-phenyl)indeno[1,2-*a*]inden-9(4b*H*)-on 191

Ausbeute: 4.9 mg (8.6 μmol ; 9 %)

Schmp.: nicht bestimmt; Film.

R_f (Hexan/EtOAc 1:1): 0.19

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3158, 3079, 2958, 1771, 1693, 1605, 1502, 1466, 1352, 1292, 1243, 1223, 1190, 1091, 849, 820.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz): δ [ppm] = 7.07 (s, 1H), 7.01 (s, 1H), 6.98 (s, 1H), 6.86 (s, 1H), 6.81 (s, 1H), 6.35 (s, 1H), 5.25 (s, 1H)?*, 4.81 (s, 1H)?*, 4.30 (s, 1H)?*, 3.98 (s, 3H), 3.97 (s, 3H), 3.84 (s, 3H), 3.80 (s, 3H), 3.76 (s, 3H), 3.70 (s, 3H), 1.69 (s, 3H).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 570 (9) [M^+], 568 (8) [M^+], 489 (100), 474 (17), 459 (4), 313 (10), 245 (3), 237 (4).

Massenfeinbestimmung: ber. für $\text{C}_{29}\text{H}_{29}^{79}\text{BrO}_7$ 568.1097; gef. 568.1093.

6.2.12.3. Kernlithiierung von 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxy-12d-methyl-4b,8b,12b,12d-tetrahydrodibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-*ab*]inden **129**

Unter Argon werden zu einer Lösung von 119 mg (250 μmol) 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxy-12d-methyltribenzotriquinacen **129** in 17.0 ml trockenem Benzol 87.2 mg (750 μmol) trockenes *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin und 4.00 ml (7.20 mmol) Phenyllithium (1.8 *M* Lösung in Cyclohexan/Diethylether 70:30) getropft. Das Reaktionsgemisch wird 1 d lang bei Raumtemperatur gerührt. Der Ansatz wird zu gleichen Teilen auf drei Kolben verteilt und mit 1.00 ml Methanol- d_4 , 1.42 g (10.0 mmol) Methyljodid bzw. 631 mg (5.00 mmol) Dimethylsulfat 1 h lang gerührt. Nach Zugabe von jeweils 100 ml Dichlormethan werden die organischen Phasen jeweils zweimal mit 50.0 ml 2 *N* Salzsäure und einmal mit 50.0 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bis zur Trockne eingeeengt. Die Rohprodukte werden mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und EI-Massenspektrometrie untersucht (s. S. 138-143).

* Aufgrund der vorliegenden spektroskopischen Daten ist es nicht möglich zu entscheiden, welches Signal nicht zum Produkt gehört.

6.2.13. Ozonolyse von 2,3-Dimethoxy-9*H*,10*H*-4*b*,9*a*-([1,2]benzomethano)indeno[1,2-*a*]-inden **18** und Folgereaktionen

a) Isomere des 2(*Z*),3(*E*)-Bis(methoxycarbonylmethylen)-1*H*,8*H*-3*a*,8*a*-([1,2]benzenomethano)benzo[*a*]pentalens **19**

6.2.13.1. 2(*Z*),3(*E*)-Bis(methoxycarbonylmethylen)-1*H*,8*H*-3*a*,8*a*-([1,2]benzenomethano)-benzo[*a*]pentalen **19**

Eine Lösung von 7.09 g (20.0 mmol) 2,3-Dimethoxy-9*H*,10*H*-4*b*,9*a*-([1,2]benzomethano)-indeno[1,2-*a*]inden **18**²¹ in 200 ml Dichlormethan und 200 ml Methanol (beides über Molekularsieb 4 Å getrocknet) wird in einem Dreihalskolben (500 ml) mit Gaseinleitungsrohr vorgelegt. Nach dem Abkühlen auf -78 °C wird mit Ozon behandelt, bis die Lösung eine tiefblaue Farbe annimmt (ca. 1 ¾ bis 2 h, Strömungsgeschwindigkeit 20 l/h). Vor der weiteren Aufarbeitung wird ein Strom von trockenem Argon für 30 min durch die Reaktionslösung geleitet, um überschüssiges Ozon auszutreiben. Es werden 24.9 g (400 mmol) Dimethylsulfid zugegeben und das Gemisch wird für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum bei einer Badtemperatur von 30-40 °C wird das Rohprodukt einer säulenchromatographischen Trennung mit Hexan/Essigsäureethylester 3:1 als Eluent unterworfen. Das erhaltene zähe Öl wird aus Hexan oder besser Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 4.70 g (12.2 mmol; 61 %)

Schmp.: 130-131 °C; farbloser Feststoff.

R_f(Hexan/EtOAc 3:1): 0.51

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3025, 2953, 2915, 2843, 1726, 1650, 1435, 1377, 1321, 1224, 1130, 1024, 856, 760, 727.

¹H-NMR (500.1 MHz): δ [ppm] = 7.43 (dd, ³*J*(¹H, ¹H) = 7.2 Hz, ⁴*J*(¹H, ¹H) = 1.3 Hz, 2H), 7.20 (td, ³*J*(¹H, ¹H) = 7.3 Hz, ⁴*J*(¹H, ¹H) = 1.7 Hz, 2H), 7.16 (td, ³*J*(¹H, ¹H) = 7.2 Hz, ⁴*J*(¹H, ¹H) = 1.4 Hz, 2H), 7.14-7.12 (m, 2H), 6.11 (s, 1H), 5.76 (dt, ⁴*J*(¹H, ¹H) = 2.0 Hz, ⁵*J*(¹H, ¹H) = 0.7 Hz,

1H), 3.61 (s, 3H), 3.56 (s, 3H), AB ($\delta_A = 3.13$, $\delta_B = 3.10$, $J_{AB} = -16.7$ Hz, 4H), 2.85 (d, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.9$ Hz, 2H).

^{13}C -NMR (125.8 MHz): δ [ppm] = 166.3 (q), 165.6 (q), 154.3 (q), 152.9 (q), 143.4 (q, 2C), 142.7 (q, 2C), 127.8 (t, 2C), 127.3 (t, 2C), 125.1 (t, 2C), 124.5 (t, 2C), 118.5 (t, 2C), 76.3 (q), 58.3 (q), 51.3 (p), 51.1 (p), 46.5 (s), 45.6 (s, 2C).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 386 (10) [M^+], 327 (100), 204 (9), 203 (16), 202 (11), 120 (5), 118 (5).

Elementaranalyse: $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{O}_4$	ber.: C 77.69	H 5.74
	gef.: C 77.62	H 5.97

Massenfeinbestimmung: ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{O}_4$ 386.1518; gef. 386.1518.

6.2.13.2.1. 2(E),3(E)-Bis(methoxycarbonylmethylen)-1H,8H-3a,8a-([1,2]benzenomethano)benzo[a]pentalen **221**

1.35 g (3.50 mmol) 2(Z),3(E)-Bis(methoxycarbonylmethylen)-1H,8H-3a,8a-([1,2]benzenomethano)benzo[a]pentalen **19** werden unter Erhitzen in 50.0 ml Ethanol gelöst. Zu der abgekühlten Lösung werden einige Kristalle Iod gegeben, und es wird 30 min lang mit einer Photolampe (500 Watt) bestrahlt. Aus der Reaktionslösung kristallisiert Verbindung **221** aus. Durch Einengen der Lösung wird weiteres Produkt erhalten.

Ausbeute: 1.17 g (3.03 mmol; 87 %)

Schmp.: 174-175 °C; farblose Kristalle.

R_f (Hexan/EtOAc 3:1): 0.65

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3003, 2955, 2931, 2895, 2840, 1714, 1637, 1431, 1351, 1208, 1174, 1137, 886, 756, 729.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz): δ [ppm] = 7.37 (dd, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.2$ Hz, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.3$ Hz, 2H), 7.22-7.14 (m, 7H), 6.29 (s, 1H), 3.72 (s, 3H), 3.69 (s, 3H), 3.25 (d, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 2.6$ Hz, 2H), AB ($\delta_A = 3.06$, $\delta_B = 3.00$, $J_{AB} = -16.1$ Hz, 4H).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 7.76 (t, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 2.6$ Hz, 1H), 7.26-7.24 (m, 2H), 7.04-6.98 (m, 4H), 6.91-6.89 (m, 2H), 6.46 (s, 1H), 3.33 (d, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 2.7$ Hz, 2H), 3.31 (s, 3H), 3.28 (s, 3H), AB ($\delta_A = 2.68$, $\delta_B = 2.59$, $J_{AB} = -16.1$ Hz, 4H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz): δ [ppm] = 167.5 (q), 166.0 (q), 158.8 (q), 155.0 (q), 143.9 (q, 2C), 143.0 (q, 2C), 127.7 (t, 2C), 127.3 (t, 2C), 125.5 (t, 2C), 124.1 (t, 2C), 120.7 (t), 119.1 (t), 76.2 (q), 60.8 (q), 51.7 (p), 51.3 (p), 43.1 (s, 2C), 41.8 (s).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 386 (7) [M^+], 354 (5), 327 (100), 252 (5), 204 (8), 203 (16), 202 (12), 149 (5), 57 (7), 55 (6), 44 (7), 43 (5), 41 (5), 40 (18).

Elementaranalyse: $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{O}_4$ ber.: C 77.69 H 5.74
gef.: C 74.19 H 5.67

Massenfeinbestimmung: ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{O}_4$ 386.1518; gef. 386.1529.

6.2.13.2.2. 2(*E*),3(*E*)-Bis(methoxycarbonylmethylen)-1*H*,8*H*-3*a*,8*a*-([1,2]benzenomethano)benzo[*a*]pentalen **221**

Unter Argon wird eine Lösung von 19.3 mg (50.0 μmol) 2(*Z*),3(*E*)-Bis-(methoxycarbonylmethylen)-1*H*,8*H*-3*a*,8*a*-([1,2]benzenomethano)benzo[*a*]pentalen **19** in 2.00 ml 1,2-Dimethoxybenzol **41** 2 h lang unter Rückfluß erhitzt. Der nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Rückstand besteht laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ausschließlich aus Verbindung **221**.

Ausbeute: quantitativ

6.2.13.4. 2(E),3(Z)-Bis(methoxycarbonylmethylen)-1H,8H-3a,8a-([1,2]benzenomethano)benzo[a]pentalen 220

Eine Lösung von 194 mg (500 μmol) 2,3-Bis(methoxycarbonylmethyl)-1H,8H-3a,8a-([1,2]benzenomethano)benzo[a]pentalen **219**, 93.1 mg (525 μmol) Palladium(II)-chlorid und 90.2 mg (1.10 mmol) Natriumacetat in 2.00 ml Eisessig p.A. wird unter Argon 50 min lang bei 70 °C gerührt. Der Ansatz wird auf 20.0 ml Wasser gegossen und dreimal mit 20.0 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bis zur Trockne eingeengt. Der Rückstand wird einer säulenchromatographischen Trennung mit Hexan/Essigsäureethylester 3:1 als Eluent unterworfen. Es wird ein 1:1-Gemisch aus Verbindung **219** und Verbindung **220** erhalten, das bislang nicht getrennt werden konnte. Versuche zur Optimierung der Reaktionsbedingungen blieben bislang erfolglos.

Rohausbeute: 84.8 mg

R_f(Hexan/EtOAc 3:1): 0.49

¹H-NMR (500.1 MHz): δ [ppm] = 7.56 (d, ³J(¹H,¹H) = 7.5 Hz, 2H), 7.23-7.15 (m, 6H), 6.48 (m, 1H), 6.20 (d, ⁵J(¹H,¹H) = 1.4 Hz, 1H), 3.64 (s, 3H), 3.61 (d, ⁴J(¹H,¹H) = 0.9 Hz, 2H), 3.56 (s, 3H), AB ($\delta_A = 3.24$, $\delta_B = 3.11$, $J_{AB} = -16.3$ Hz, 4H).*

¹³C-NMR (125.8 MHz): δ [ppm] = 171.7 (q)?, 166.4 (q)?, 163.0 (q), 152.1 (t), 144.2 (q, 2C), 142.7 (q, 2C), (q)?, 135.2 (q), 127.8 (t, 2C), 127.1 (t, 2C), 125.5 (t, 2C), 123.9 (t, 2C), 112.0 (t), 78.6 (q), 64.9 (q), 51.6 (p), 51.3 (p), 43.1 (s, 2C), 42.3 (s)?, 36.1 (s)?.*/**

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 386 (24) [M⁺], 354 (63), 326 (91), 311 (14).*

* Die Spektren wurden von einem 1:1-Gemisch aus den Verbindungen **219** und **220** aufgenommen. Die angegebenen Daten können durch Vergleich mit den Spektren von Verbindung **219** eindeutig Verbindung **220** zugeordnet werden. Peaks mit $m/z < 300$ sind nicht angegeben.

** Die Zuordnung einiger Signale quartärer und sekundärer Kohlenstoffatome ist aufgrund der vorhandenen Daten nicht zweifelsfrei möglich.

b) Fünfringsynthese ausgehend von 2,3-Bis(methoxycarbonylmethyl)-1*H*,8*H*-3*a*,8*a*-([1,2]benzenomethano)benzo[*a*]pentalen 19

6.2.13.5. 2,3-Bis(carboxymethyl)-1*H*,8*H*-3*a*,8*a*-([1,2]benzenomethano)benzo[*a*]-pentalen 223

Unter Argon wird eine Lösung von 777 mg (2.00 mmol) 2,3-Bis(methoxycarbonylmethyl)-1*H*,8*H*-3*a*,8*a*-([1,2]benzenomethano)benzo[*a*]pentalen **219**, 1.80 g (12.0 mmol) Natriumiodid und 1.30 g (12.0 mmol) Chlortrimethylsilan in 15.0 ml Acetonitril p.A. 16 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 50.0 ml Wasser wird dreimal mit 50.0 ml Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird mit 50.0 ml Natriumthiosulfatlösung (15 %) und 50.0 ml Wasser gewaschen und dann dreimal mit 50.0 ml 2 *N* Natronlauge extrahiert. Der nach dem Ansäuern mit konzentrierter Natronlauge erhaltene Niederschlag wird abgesaugt und in Dichlormethan aufgenommen. Die organische Phase wird filtriert, über Natriumsulfat getrocknet und auf ca. 50 ml eingeeengt. Der nach Zugabe von Hexan ausgefallene Feststoff wird abgesaugt und getrocknet.

Ausbeute: 307 mg (852 μmol ; 43 %)

Schmp.: 220-221 °C; farbloser Feststoff.

$R_f(\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH } 20:1)$: 0.21

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3021, 2909, 2844, 1713, 1472, 1439, 1407, 1309, 1262, 1236, 1205, 1186, 1164, 935, 765, 739, 731.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz): δ [ppm] = 12.13 (sb, 2H), 7.49 (m, 2H), 7.16-7.10 (m, 6H), 3.28 (s, 2H), 3.02 (s, 2H), *AB* ($\delta_A = 3.01$, $\delta_B = 2.88$, $J_{AB} = -16.2$ Hz, 4H), 2.52 (s, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz): δ [ppm] = 172.0 (q), 171.8 (q), 144.5 (q, 2C), 142.7 (q, 2C), 134.5 (q), 132.4 (q), 126.8 (t), 126.7 (t), 125.0 (t), 123.8 (t), 79.5 (q), 59.9 (q), 46.6 (s), 43.3 (s, 2C), 34.6 (s), 31.9 (s).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 360 (15) [M^+], 342 (42), 314 (85), 274 (13), 270 (46), 269 (20), 255 (53), 254 (24), 253 (17), 252 (10), 241 (18), 240 (11), 239 (15), 230 (21), 229 (23), 228 (13), 223 (13), 217 (23), 216 (29), 215 (45), 203 (100), 202 (62), 179 (40), 178 (17), 165 (13), 128 (15), 91 (19).

Massenfeinbestimmung: ber für $C_{23}H_{20}O_4$ 360.1362; gef. 360.1367.

6.2.13.6. Versuch der Cyclisierung von 2,3-Bis(carboxymethyl)-1*H*,8*H*-3*a*,8*a*-([1,2]-benzenomethano)benzo[*a*]pentalen **223**

Ein Gemisch aus 180 mg (500 μ mol) 2,3-Bis(carboxymethyl)-1*H*,8*H*-3*a*,8*a*-([1,2]benzenomethano)benzo[*a*]pentalen **223** und 158 mg (500 μ mol) Bariumhydroxid Octahydrat in 20.0 ml Wasser wird bis zur Trockne eingeengt. Der Rückstand wird 1 h lang auf 260-270 °C erhitzt. Nach der Aufarbeitung zeigt die DC-Kontrolle, daß neben dem Edukt in geringem Umfang ein Gemisch sehr polarer bzw. polymerer Substanzen vorliegt.

c) Orientierende Versuche zum Abbau des Muconsäuredimethylestersystems unter Erhaltung des annelierten Fünfrings am Beispiel des 2(*Z*),3(*E*)-Bis(methoxycarbonylmethylen)-1*H*,8*H*-3*a*,8*a*-([1,2]benzenomethano)benzo[*a*]pentalens **19**

6.2.13.7. 2(*Z*),3(*E*)-Bis(hydroxymethylmethylen)-1*H*,8*H*-3*a*,8*a*-([1,2]benzenomethano)-benzo[*a*]pentalen **227**

Unter Argon werden zu einer Lösung von 773 mg (2.00 mmol) 2(*Z*),3(*E*)-Bis(methoxycarbonylmethylen)-1*H*,8*H*-3*a*,8*a*-([1,2]benzenomethano)benzo[*a*]pentalen **19** in 25.0 ml trockenem Toluol 8.00 ml (8.00 mmol) Diisobutylaluminiumhydrid (1 *M* Lösung in Toluol) getropft. Das Reaktionsgemisch wird nach beendeter Zugabe 1 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Nach vorsichtiger Zugabe von 50.0 ml Wasser wird die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase wird dreimal mit 20.0 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bis zur Trockne eingeengt. Der Rückstand wird aus Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 253 mg (766 μ mol; 38 %)

Schmp.: > 85 °C; hellbrauner Feststoff.

R_f(Hexan/EtOAc 1:1): 0.60

¹H-NMR (500.1 MHz): δ [ppm] = 7.44 (d, ³*J*(¹H,¹H) = 7.5 Hz, 2H), 7.20-7.11 (m, 6H), 5.91 (t, ³*J*(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 1H), 5.46 (m, 1H), 4.02 (d, ³*J*(¹H,¹H) = 6.8 Hz, 2H), 3.84 (d, ³*J*(¹H,¹H) = 6.6 Hz, 2H), 3.09 (s, 4H), 2.62 (d, ⁴*J*(¹H,¹H) = 1.4 Hz, 2H).

6.2.13.8. Bisthioketal von 1*H*,8*H*-3*a*,8*a*-([1,2]Benzenomethano)benzo[*a*]pentalen-2,3-dion **228**

Eine Lösung von 165 mg (500 μ mol) 2(*Z*),3(*E*)-Bis(hydroxymethylmethylen)-1*H*,8*H*-3*a*,8*a*-([1,2]benzenomethano)benzo[*a*]pentalen **227** in 25.0 ml Dichlormethan und 25.0 ml Methanol

(beides über Molekularsieb 4 Å getrocknet) wird in einem Zweihalskolben mit Gaseinleitungsrohr vorgelegt. Nach dem Abkühlen auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird mit Ozon behandelt, bis die Lösung eine tiefblaue Farbe annimmt (ca. 5 min, Strömungsgeschwindigkeit 10 l/h). Vor der weiteren Aufarbeitung wird ein Strom von trockenem Argon für 15 min durch die Reaktionslösung geleitet, um überschüssiges Ozon auszutreiben. Es werden 3.11 g (50.0 mmol) Dimethylsulfid zugegeben und das Gemisch wird 2 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Das nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Rohprodukt wird massenspektrometrisch untersucht. Es wird ein intensiver Peak mit $m/z = 274$ beobachtet. Der Wert entspricht der Molekülmasse des gewünschten Diketons **228**.

Eine Lösung des Rohproduktes in 10.0 ml Eisessig wird mit 518 mg (5.50 mmol) Ethandithiol und 568 mg (4.00 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird unter einer Argonatmosphäre 5 d lang bei Raumtemperatur gerührt. Das nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Rohprodukt wird massenspektrometrisch untersucht. Es wird ein Peak mit $m/z = 426$ beobachtet. Der Wert entspricht der Molekülmasse des Bisthioketals des gewünschten Diketons **228**. Eine säulenchromatographische Reinigung mit Hexan/Essigsäureethylester 10:1 als Eluent führt zu einem Gemisch ($R_f(\text{Hexan}/\text{EtOAc } 10:1) = 0.29$) weniger Verbindungen. Eine Isolierung des gewünschten Produktes gelang bislang nicht.

d) Diels-Alder-Reaktionen von 2(*Z*),3(*E*)- und 2(*E*),3(*E*)-Bis(methoxycarbonylmethylen)-1*H*,8*H*-3*a*,8*a*-([1,2]benzenomethano)benzo[*a*]pentalen **19 bzw. **221****

6.2.13.9. Reaktion von 2(*Z*),3(*E*)-Bis(methoxycarbonylmethylen)-1*H*,8*H*-3*a*,8*a*-([1,2]-benzenomethano)benzo[*a*]pentalen **19 mit Acetylendicarbonsäuredimethylester **230****

Unter Argon wird ein Gemisch aus 773 mg (2.00 mmol) 2(*Z*),3(*E*)-Bis-(methoxycarbonylmethylen)-1*H*,8*H*-3*a*,8*a*-([1,2]-benzenomethano)benzo[*a*]pentalen **19** und 9.25 g (65.0 mmol) Acetylendicarbonsäuredimethylester **230** 2 h lang auf 220 °C erhitzt. Der erhaltene Reaktionsansatz wird einer säulenchromatographischen Trennung mit Hexan/Essigsäureethylester 3:1 als Eluent unterworfen. Es werden zwei Produkte isoliert. 1,2,3-Tris(methoxycarbonyl)-9*H*,10*H*-4*b*,9*a*-([1,2]benzenomethano)indeno[1,2-*a*]inden **234** wird aus Hexan und 2-Methoxy-3,4,5-tris(methoxycarbonyl)furan **233** wird aus Methanol umkristallisiert.

1,2,3-Tris(methoxycarbonyl)-9*H*,10*H*-4*b*,9*a*-([1,2]benzenomethano)indeno[1,2-*a*]inden **234**

Ausbeute: 318 mg (679 μmol ; 34 %)

Schmp.: 143-144 °C; farbloser Feststoff.

R_f (Hexan/EtOAc 3:1): 0.30

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3020, 2956, 2922, 2844, 1729, 1702, 1438, 1340, 1276, 1233, 1213, 1151, 1133, 741, 647, 632.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz): δ [ppm] = 8.25 (s, 1H), 7.55 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.5$ Hz, 2H), 7.24-7.20 (m, 2H), 7.17-7.16 (m, 2H), 7.16-7.15 (m, 2H), 3.894 (s, 3H), 3.887 (s, 3H), 3.85 (s, 3H), 3.40 (s, 2H), *AB* ($\delta_A = 3.13$, $\delta_B = 3.10$, $J_{AB} = -16.2$ Hz, 4H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz): δ [ppm] = 168.7 (q), 166.1 (q), 165.6 (q), 149.1 (q), 148.3 (q), 143.9 (q), 142.7 (q), 135.2 (q), 128.6 (q), 128.4 (t), 127.5 (t), 127.4 (t), 126.8 (q), 125.3 (t), 123.7 (t), 76.1 (q), 63.3 (q), 52.71 (p), 52.69 (p), 52.4 (p), 44.2 (s), 43.2 (s).

6.2.13.10. Reaktion von 2(*E*),3(*E*)-Bis(methoxycarbonylmethylen)-1*H*,8*H*-3*a*,8*a*-([1,2]-benzenomethano)benzo[*a*]pentalen **221 mit Acetylendicarbonsäuredimethylester **230****

Unter Argon wird ein Gemisch aus 193 mg (500 μmol) 2(*E*),3(*E*)-Bis-(methoxycarbonylmethylen)-1*H*,8*H*-3*a*,8*a*-([1,2]-benzenomethano)benzo[*a*]pentalen **221** und 1.14 g (8.00 mmol) Acetylendicarbonsäuredimethylester **230** 1.5 h lang auf 150 °C erhitzt. Der erhaltene Reaktionsansatz wird einer säulenchromatographischen Trennung mit Hexan/Essigsäureethylester 3:1 als Eluent unterworfen. Es werden 1,2,3-Tris(methoxycarbonyl)-9*H*,10*H*-4*b*,9*a*-([1,2]benzenomethano)indeno[1,2-*a*]inden **234** und *trans*-1,2,3,4-Tetra(methoxycarbonyl)-1*H*,4*H*,9*H*,10*H*-4*b*,9*a*-([1,2]benzenomethano)indeno[1,2-*a*]inden **235**, das aus Hexan umkristallisiert wird, isoliert.

1,2,3-Tris(methoxycarbonyl)-9*H*,10*H*-4*b*,9*a*-([1,2]benzenomethano)indeno[1,2-*a*]inden **234**

Die analytischen Daten entsprechen denen der unter **6.2.13.7.** beschriebenen Verbindung.

Ausbeute: 14.3 mg (30.5 μmol ; 6 %)

trans*-1,2,3,4-Tetra(methoxycarbonyl)-1*H*,4*H*,9*H*,10*H*-4*b*,9*a*-([1,2]benzenomethano)-indeno[1,2-*a*]inden **235*

Ausbeute: 184 mg (348 μmol ; 70 %)

Schmp.: 145-146 °C; farbloser Feststoff.

R_f(Hexan/EtOAc 3:1): 0.20

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2958, 2917, 2848, 1728, 1713, 1578, 1434, 1306, 1275, 1235, 1205, 1138, 1002, 777, 751, 743.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz): δ [ppm] = 7.50 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.5$ Hz, 1H), 7.32-7.30 (m, 1H), 7.22-7.19 (m, 1H), 7.17-7.10 (m, 5H), 4.39-4.38 (m, 1H), 4.25 (d, $^5J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.5$ Hz, 1H), 3.81 (s, 3H), 3.71 (s, 3H), 3.47 (s, 3H), 3.15 (s, 3H), 3.12 (d, $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = -16.1$ Hz, 1H), 3.08 (d, $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = -16.1$ Hz, 1H), 3.05 (d, $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = -16.0$ Hz, 1H), 2.89 (d, $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = -16.2$ Hz, 1H), 2.64 (d, $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = -16.3$ Hz, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.7$ Hz, 1H), 2.60 (d, $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = -16.3$ Hz, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz): δ [ppm] = 170.6 (q), 170.5 (q), 167.8 (q), 165.2 (q), 143.8 (q), 142.83 (q), 142.80 (q), 142.0 (q), 141.3 (q), 139.3 (q), 133.9 (q), 120.7 (q), 127.4 (t), 127.3 (t), 127.2 (t), 126.8 (t), 125.3 (t), 125.0 (t), 123.8 (t), 123.3 (t), 78.2 (q), 62.9 (q), 52.8 (p), 52.44 (p), 52.40 (p), 52.3 (p), 43.6 (s), 43.5 (t), 43.0 (s), 42.3 (s), 41.5 (t).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 528 (3) [M^+], 469 (6), 437 (100), 436 (8), 425 (7), 379 (7), 292 (6), 291 (8), 290 (6), 289 (10), 203 (11), 202 (11), 105 (25), 91 (12), 59 (12).

Elementaranalyse: $\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{O}_8$	ber.: C 70.44	H 5.34
	gef.: C 69.21	H 4.61
	C 65.47	H 4.98

Massenfeinbestimmung: ber. für $\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{O}_8$ 528.1784; gef. 528.1779.

6.2.13.11. 1,2,3,4-Tetra(methoxycarbonyl)-9*H*,10*H*-4*b*,9*a*-([1,2]benzenomethano)indeno[1,2-*a*]inden 236

Unter Argon wird ein Gemisch aus 193 mg (500 μmol) 2(*E*),3(*E*)-Bis-(methoxycarbonylmethylen)-1*H*,8*H*-3*a*,8*a*-([1,2]-benzenomethano)benzo[*a*]pentalen **221**, 284 mg (1.25 mmol) 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinon und 2.27 g (16.0 mmol) Acetylendicarbonsäuredimethylester **230** 2.5 h lang auf 150 °C erhitzt. Der erhaltene Reaktionsansatz wird einer säulenchromatographischen Trennung mit Hexan/Essigsäureethylester 3:1 als Eluent unterworfen. Das Rohprodukt wird aus Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 106 mg (201 μmol ; 40 %)

Schmp.: 235-236 °C; farbloser Feststoff.

R_f (Hexan/EtOAc 3:1): 0.23

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3000, 2954, 2840, 1742, 1726, 1445, 1354, 1277, 1245, 1220, 1198, 1172, 1163, 1139, 1088, 1025, 992, 977, 765, 752, 745, 724, 646.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz): δ [ppm] = 7.83 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.4$ Hz, 2H), 7.19-7.14 (m, 2H), 7.14-7.13 (m, 2H), 7.13-7.12 (m, 2H), 3.825 (s, 3H), 3.819 (s, 3H), 3.80 (s, 3H), 3.67 (s, 3H), 3.25 (s, 2H), AB ($\delta_A = 2.99$, $\delta_B = 2.92$, $J_{AB} = -15.8$ Hz, 4H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz): δ [ppm] = 167.6 (q), 167.2 (q), 166.3 (q), 166.2 (q), 148.7 (q), 145.2 (q), 143.2 (q, 2C), 142.3 (q, 2C), 133.4 (q), 132.7 (q), 129.8 (q), 129.5 (q), 127.6 (t), 126.9 (t), 126.8 (t), 125.0 (t), 76.7 (q), 66.8 (q), 53.0 (p), 52.9 (p), 52.66 (p), 52.64 (p), 41.0 (s, 2C), 40.0 (s).

MS (EI, 70, eV): m/z (%) = 526 (37) [M^+], 495 (68), 494 (100), 479 (8), 474 (21), 474 (21), 447 (11), 436 (8), 435 (16), 403 (8), 323 (11), 290 (8), 289 (12), 203 (10), 202 (8), 91 (8),

Elementaranalyse: $\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{O}_8$	ber.: C 70.71	H 4.98
	gef.: C 68.75	H 5.21
	C 68.34	H 6.29

Massenfeinbestimmung: ber. für $\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{O}_8$ 526.1628; gef. 526.1627.

6.2.14. Ozonolyse weiterer *ortho*-dimethoxysubstituierter Centropolyindane

6.2.14.1. Ozonolyse von 2,3-Dihydro-5,6-dimethoxy-1*H*-inden **28**

Eine Lösung von 891 mg (5.00 mmol) 5,6-Dimethoxyindan **28** in 25.0 ml Methanol und 25.0 ml Dichlormethan (beide über Molekularsieb 4 Å getrocknet) wird in einem Zweihalskolben (100 ml) mit Gaseinleitungsrohr vorgelegt. Nach dem Abkühlen auf -78 °C wird mit Ozon behandelt, bis die Lösung eine tiefblaue Farbe annimmt (ca. 45 min, Strömungsgeschwindigkeit 10 l/h). Vor der weiteren Aufarbeitung wird ein Strom von trockenem Argon für 15 min durch die Reaktionslösung geleitet, um überschüssiges Ozon auszutreiben. Es werden 3.11 g (50.0 mmol) Dimethylsulfid zugegeben und das Reaktionsgemisch wird 16 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Das ^1H -NMR-Spektrum des nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhaltenen Rohproduktes zeigt, daß ein sehr komplexes Produktgemisch entsteht. Durch Säulenchromatographie mit Hexan/Essigsäureethylester 3:1 als Eluent wird eine Fraktion erhalten, die als Hauptkomponente eine Verbindung mit Muconsäuredimethylester-System enthält ($\delta = 5.75$ ppm, s, 2H und $\delta = 3.74$ ppm, s, 6H). Zudem wird das Multiplett einer Methylengruppe beobachtet ($\delta = 1.85$ -1.80 ppm, m, 2H). Weitere zugehörige Methylengruppen sind jedoch nicht zu erkennen. Zusätzliche Informationen sind dem EI-Massenspektrum des Rohproduktes zu entnehmen.

Rohausbeute: 467 mg

R_f (Hexan/EtOAc 3:1): 0.47

MS (EI, 70, eV): m/z (%) = 210 (26) [M^+], 192 (34), 178 (56), 164 (63), 160 (71), 151 (42), 150 (100), 149 (78), 148 (63), 147 (13), 146 (18), 135 (24), 134 (50), 132 (27), 121 (45), 120 (12), 118 (13), 107 (38), 106 (27), 105 (66), 105 (24), 93 (12), 92 (12), 91 (12), 79 (15), 78 (38), 77 (59), 76 (19), 66 (12), 65 (26), 63 (21), 62 (10), 55 (13), 53 (14), 52 (22), 51 (50), 50 (20), 45 (20), 43 (10), 41 (11), 39 (10).

6.2.14.2.1. Ozonolyse von 2,3,6,7-Tetramethoxy-4b,9,9a,10-tetrahydroindeno[1,2-a]-inden 33

Eine Lösung von 653 mg (2.00 mmol) Verbindung **33** in 25.0 ml Methanol und 25.0 ml Dichlormethan (beide über Molekularsieb 4 Å getrocknet) wird in einem Zweihalskolben (100 ml) mit Gaseinleitungsrohr vorgelegt. Nach dem Abkühlen auf -78 °C wird mit Ozon behandelt, bis die Lösung eine tiefblaue Farbe annimmt (ca. 50 min, Strömungsgeschwindigkeit 10 l/h). Vor der weiteren Aufarbeitung wird ein Strom von trockenem Argon für 15 min durch die Reaktionslösung geleitet, um überschüssiges Ozon auszutreiben. Es werden 3.11 g (50.0 mmol) Dimethylsulfid zugegeben und das Reaktionsgemisch wird 16 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Das CI-Massenspektrum (Isobutan) des nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhaltenen Rohproduktes zeigt, daß wahrscheinlich neben der Verbindung **238** auch die Verbindungen **239**, **240**, **241** und **242** in dem Gemisch enthalten sind. Eine säulenchromatographische Trennung mit Hexan/Essigsäureethylester 3:1 gelingt nicht. Bei der ersten Fraktion bilden sich nach drei Wochen farblose Kristalle am Kolbenschliff des mit einer Plastikkappe verschlossenen Rundkolbens. Die Substanz wird mittels IR-, ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektroskopie zweifelsfrei als Oxalsäuredimethylester **243** identifiziert. Die Reaktionsprodukte sind als Mischung an der Luft nur einige Wochen stabil.

6.2.14.2.2. Ozonolyse von 2,3,6,7-Tetramethoxy-4b,9,9a,10-tetrahydroindeno[1,2-a]-inden 33

Eine Lösung von 653 mg (2.00 mmol) Verbindung **33** in 25.0 ml Methanol und 25.0 ml Dichlormethan (beide über Molekularsieb 4 Å getrocknet) wird in einem Zweihalskolben (100 ml) mit Gaseinleitungsrohr vorgelegt. Nach dem Abkühlen auf -78 °C wird 9 min lang (ca. 1.00 mmol) mit Ozon behandelt (Strömungsgeschwindigkeit 10 l/h). Vor der weiteren Aufarbeitung wird ein Strom von trockenem Argon für 15 min durch die Reaktionslösung geleitet, um überschüssiges Ozon auszutreiben. Es werden 3.11 g (50.0 mmol) Dimethylsulfid zugegeben und das Reaktionsgemisch wird 16 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Das nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Rohprodukt wird einer säulenchromatographischen Trennung mit Hexan/Essigsäureethylester 1:1 unterworfen, wobei zwei Fraktionen

erhalten werden. Daneben können mittels Dichlormethan/Methanol 1:1 423 mg eines Gemisches polarerer bzw. polymerer Substanzen eluiert werden.

2,3,6,7-Tetramethoxy-4b,9,9a,10-tetrahydroindeno[1,2-*a*]inden 33

Rückgewonnenes Edukt: 45 mg (138 μ mol; 7 %)

R_f(Hexan/EtOAc 1:1): 0.62

2(*Z*),3(*Z*)-Bis(methoxycarbonylmethylen)-5,6-dimethoxy-1,2,3,3a,8,8a-hexahydrocyclopenta[*a*]inden 244

Ausbeute: 61 mg (170 μ mol; 9 %)

Schmp.: nicht bestimmt; Öl.

R_f(Hexan/EtOAc 1:1): 0.48

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2954, 2846, 1726, 1649, 1606, 1502, 1437, 1381, 1266, 1215, 1098, 1078, 1024, 851, 733, 665.

¹H-NMR (500.1 MHz): δ [ppm] = 6.76 (s, 1H), 6.70 (s, 1H), 6.10 (m, 1H), 5.81-5.80 (m, 1H), 4.11 (d, ³*J*(¹H, ¹H) = 7.5 Hz, 1H), 3.86 (s, 3H), 3.84 (s, 3H), 3.66 (s, 3H), 3.57 (s, 3H), 3.24 (dd, ²*J*(¹H, ¹H) = -15.7 Hz, ³*J*(¹H, ¹H) = 8.2 Hz, 1H), 3.11-3.04 (m, 1H), 3.00 (ddd, ²*J*(¹H, ¹H) = -15.7 Hz, ³*J*(¹H, ¹H) = 10.0 Hz, ⁴*J*(¹H, ¹H) = 2.5 Hz, 1H), 2.70 (dd, ²*J*(¹H, ¹H) = -15.7 Hz, ⁴*J*(¹H, ¹H) = 2.5 Hz, 1H), 2.28 (dd, ²*J*(¹H, ¹H) = -15.7 Hz, ³*J*(¹H, ¹H) = 3.1 Hz, 1H).

¹³C-NMR (125.8 MHz): δ [ppm] = 166.2 (q), 165.7 (q), 154.0 (q), 151.5 (q), 149.0 (q), 148.4 (q), 134.3 (q), 133.6 (q), 118.3 (t), 117.3 (t), 107.5 (t), 107.4 (t), 57.5 (t), 56.1 (p), 55.8 (p), 51.3 (p), 51.0 (p), 41.6 (s), 40.1 (s), 37.8 (t).

MS (EI, 70, eV): *m/z* (%) = 358 (69) [M⁺], 327 (8), 326 (8), 299 (100), 298 (9), 284 (8), 283 (13), 267 (13), 239 (20), 225 (8), 176 (10), 165 (8), 161 (7), 152 (9), 151 (9), 150 (8), 115 (11), 59 (8).

Massenfeinbestimmung: ber. für C₂₀H₂₂O₆ 358.1416; gef. 358.1419.

6.2.14.3.1. Ozonolyse von 5,5',6,6'-Tetramethoxy-2,2'-spirobi(2,3-dihydro-1*H*-inden) 44

Eine Lösung von 851 mg (2.50 mmol) 5,5',6,6'-Tetramethoxy-2,2'-spirobiindan **44** in 60.0 ml Dichlormethan und 60.0 ml Methanol (beide über Molekularsieb 4 Å getrocknet) wird in einem Zweihalskolben mit Gaseinleitungsrohr vorgelegt. Nach dem Abkühlen auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird mit Ozon behandelt, bis die Lösung eine tiefblaue Farbe annimmt (Strömungsgeschwindigkeit 10 l/h). Vor der weiteren Aufarbeitung wird ein Strom von trockenem Argon für 20 min durch die Reaktionslösung geleitet, um überschüssiges Ozon auszutreiben. Es werden 3.11 g (50.0 mmol) Dimethylsulfid zugegeben und das Reaktionsgemisch wird 16 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Das nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Rohprodukt wird massenspektrometrisch untersucht. Dem EI-Massenspektrum sind allerdings keine Informationen über die sehr komplexe Produktzusammensetzung zu entnehmen.

6.2.14.3.2. Ozonolyse von 5,5',6,6'-Tetramethoxy-2,2'-spirobi(2,3-dihydro-1*H*-inden) 44

Die erschöpfende Ozonolyse eines 500 μmol -Ansatzes in Dichlormethan unter Zusatz von vier Moläquivalenten Bortrifluorid-Diethylether-Komplex bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ führt zu 16.2 mg eines unübersichtlichen Produktgemisches, wie das EI-Massenspektrum zeigt. Die Peaks mit $m/z = 404$ und $m/z = 345$ deuten auf eine sehr geringe Menge an Verbindung **245**. Peaks mit Differenzen von $\Delta m/z = 16$ sprechen für eine Oxidation der benzyllischen bzw. allyllischen Positionen.

6.2.14.4. Ozonolyse von 5,5',6,6'-Tetramethoxy-2,2'-spirobi(2,3-dihydro-1*H*-inden)-1-on 43

Eine Lösung von 1.77 g (5.00 mmol) 5,5',6,6'-Tetramethoxy-2,2'-spirobiindan-1-on **43** in 60.0 ml Dichlormethan und 60.0 ml Methanol (beide über Molekularsieb 4 Å getrocknet) wird in einem Zweihalskolben mit Gaseinleitungsrohr vorgelegt. Nach dem Abkühlen auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird mit Ozon behandelt, bis die Lösung eine tiefblaue Farbe annimmt (Strömungsgeschwindigkeit 10 l/h). Vor der weiteren Aufarbeitung wird ein Strom von trockenem Argon

für 20 min durch die Reaktionslösung geleitet, um überschüssiges Ozon auszutreiben. Es werden 3.11 g (50.0 mmol) Dimethylsulfid zugegeben, und das Reaktionsgemisch wird 16 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Das nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Rohprodukt wird massenspektrometrisch untersucht. Das Vorliegen von Verbindung **246** wird anhand der Peaks mit $m/z = 386$ und $m/z = 327$ nachgewiesen. Daneben werden aber auch Peaks mit höheren Masse-Ladungs-Verhältnissen beobachtet, was auf eine Spaltung des desaktivierten Veratrolrings und/oder eine Oxidation der benzylichen bzw. allylischen Positionen hindeutet. Bei dem Rohprodukt bilden sich nach einigen Wochen farblose Kristalle am Kolbenschliff des mit einer Plastikkappe verschlossenen Rundkolbens. Die Substanz wird mittels IR-, ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektroskopie zweifelsfrei als Oxalsäuredimethylester **243** identifiziert. Eine säulenchromatographische Isolierung von Verbindung **246** gelingt nicht.

6.2.14.5.1. Ozonolyse 5,5',6,6'-Tetramethoxy-2,2'-spirobi(2,3-dihydro-1*H*-inden)-1,3-dion **49**

Eine Lösung von 368 mg (1.00 mmol) 5,5',6,6'-Tetramethoxy-2,2'-spirobiindan-1,3-dion **49** in 100 ml Dichlormethan und 50.0 ml Methanol (beide über Molekularsieb 4 Å getrocknet) wird in einem Zweihalskolben mit Gaseinleitungsrohr vorgelegt. Nach dem Abkühlen auf -78 °C, wobei eine Suspension entsteht, wird mit Ozon behandelt, bis die Suspension eine tiefblaue Farbe annimmt (Strömungsgeschwindigkeit 10 l/h). Vor der weiteren Aufarbeitung wird ein Strom von trockenem Argon für 15 min durch die Reaktionslösung geleitet, um überschüssiges Ozon auszutreiben. Es werden 3.11 g (50.0 mmol) Dimethylsulfid zugegeben und das Reaktionsgemisch wird 2 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Das nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Rohprodukt wird massenspektrometrisch untersucht. Es wird nur in sehr geringem Umfang Verbindung **252** ($m/z = 400$) gebildet, während der Großteil des Edukts nicht reagiert.

6.2.14.5.2. Ozonolyse 5,5',6,6'-Tetramethoxy-2,2'-spirobi(2,3-dihydro-1*H*-inden)-1,3-dion **49**

Eine Lösung von 368 mg (1.00 mmol) 5,5',6,6'-Tetramethoxy-2,2'-spirobiindan-1,3-dion **49** in 150 ml Dichlormethan und 50.0 ml Methanol (beide über Molekularsieb 4 Å getrocknet) wird in einem Zweihalskolben mit Gaseinleitungsrohr vorgelegt. Nach dem Abkühlen auf -40 °C wird mit Ozon behandelt, bis die Suspension eine tiefblaue Farbe annimmt (Strömungsgeschwindigkeit 10 l/h). Vor der weiteren Aufarbeitung wird ein Strom von trockenem Argon für 15 min durch die Reaktionslösung geleitet, um überschüssiges Ozon auszutreiben. Es werden 3.11 g (50.0 mmol) Dimethylsulfid zugegeben und das Reaktionsgemisch wird 2 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Das nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Rohprodukt wird einer säulenchromatographischen Trennung mit Hexan/Essigsäureethylester 1:1 als Eluent unterworfen.

Spiro(4(*Z*)-methoxycarbonylmethylencyclopentan-[1,2']-2',3'-dihydro-5',6'-dimethoxy-1'*H*-inden)-3,1',3'-trion **247**

Ausbeute: 96.4 mg (280 μ mol; 28 %)

Schmp.: 229-230 °C; hellbrauner Feststoff.

R_f (Hexan/EtOAc 1:1): 0.57

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3077, 2957, 2846, 1736, 1721, 1693, 1578, 1502, 1351, 1324, 1291, 1245, 1208, 1110, 996, 896, 871, 754, 619.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz): δ [ppm] = 7.32 (s, 2H), 6.62 (t, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 2.9$ Hz, 1H), 4.01 (s, 6H), 3.73 (s, 3H), 3.33 (d, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 2.9$ Hz, 2H), 2.68 (s, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz): δ [ppm] = 202.1 (q), 200.0 (q, 2C), 166.3 (q), 156.6 (q, 2C), 148.2 (q), 136.1 (q, 2C), 120.4 (t), 103.7 (t, 2C), 56.8 (p, 2C), 53.5 (q), 52.0 (p), 43.3 (s), 36.7 (s).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 344 (23) [M^+], 312 (100), 285 (18), 257 (19), 256 (22), 241 (5), 228 (10), 213 (7), 165 (5), 157 (5), 149 (8), 136 (6), 121 (5), 115 (5).

Massenfeinbestimmung: ber. für C₁₈H₁₆O₇ 344.0896; gef. 344.0906.

6.2.14.6. Ozonolyse von 2,3,6,7-Tetramethoxy-9*H*,10*H*-4*b*,9*a*-([1,2]benzenomethano)-indeno[1,2-*a*]inden 66

Eine Lösung von 207 mg (500 µmol) 2,3,6,7-Tetramethoxy-9*H*,10*H*-4*b*,9*a*-([1,2]benzenomethano)indeno[1,2-*a*]inden **66** in 25.0 ml Dichlormethan und 25.0 ml Methanol (beide über Molekularsieb 4 Å getrocknet) wird in einem Zweihalskolben (100 ml) mit Gaseinleitungsrohr vorgelegt. Nach dem Abkühlen auf -78 °C wird mit Ozon behandelt, bis die Lösung eine tiefblaue Farbe annimmt. Vor der weiteren Aufarbeitung wird ein Strom von trockenem Argon für 20 min durch die Reaktionslösung geleitet, um überschüssiges Ozon auszutreiben. Es werden 3.11 g (50.0 mmol) Dimethylsulfid zugegeben und das Gemisch wird für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum bei 30-40 °C wird das Rohprodukt einer säulenchromatographischen Trennung mit Hexan/Essigsäureethylester 1:1 als Eluent unterworfen.

2(*Z*),3(*E*)-Bis(methoxycarbonylmethylen)-4,5-diformyl-2,3-dihydro-1*H*,6*H*-3*a*,6*a*-([1,2]benzenomethano)pentalen 255

Ausbeute: 24.0 mg (61.2 µmol; 12 %)

Schmp.: nicht bestimmt; Film.

R_f(Hexan/EtOAc 3:1): 0.25

¹H-NMR (500.1 MHz): δ [ppm] = 10.54 (s, 1H), 10.49 (s, 1H), 7.77-7.75 (m, 1H), 7.28-7.26 (m, 2H), 7.20-7.18 (m, 1H), 6.49 (s, 1H), 5.90 (m, 1H), 3.63 (s, 3H), 3.60 (s, 3H), 3.14 (s, 2H), *AB* (δ_A = 2.99, δ_B = 2.94, *J*_{AB} = -19.5 Hz, 2H), *AB* (δ_A = 2.79, ⁴*J*(¹H, ¹H) = 2.3 Hz, δ_B = 2.69, ⁴*J*(¹H, ¹H) = 0.9 Hz, *J*_{AB} = -15.2 Hz, 2H).*

* Das Signal bei δ = 3.14 wird durch isochrone Methylenprotonen erzeugt.

^{13}C -NMR (125.8 MHz): δ [ppm] = 188.1 (t), 186.8 (t), 165.9 (q), 165.5 (q), 153.8 (q), 150.8 (q), 150.7 (q), 150.1 (q), 142.2 (q), 140.3 (q), 128.7 (t), 127.8 (t), 126.9 (t), 125.4 (t), 121.0 (t), 119.4 (t), 78.3 (q), 54.8 (q), 51.5 (p), 51.3 (p), 47.3 (s), 45.9 (s), 44.5 (s).

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 393 (5) [(M + H)⁺], 379 (12), 365 (5), 363 (13), 349 (14), 347 (5), 333 (100), 237 (7), 215 (6), 205 (5), 202 (5), 178 (5), 165 (10), 153 (5), 152 (8).*

Massenfeinbestimmung: ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_6$ 392.1260; gef. 392.1255.

2(Z),3(E),4(E),5(Z)-Tetrakis(methoxycarbonylmethylen)-2,3,4,5-tetrahydro-1H,6H-3a,6a-([1,2]benzenomethano)pentalen 254

Ausbeute: 113 mg (236 μmol ; 47 %)

Schmp.: nicht bestimmt; Öl.

R_f (Hexan/EtOAc 3:1): 0.11

^1H -NMR (500.1 MHz): δ [ppm] = 7.37-7.35 (m, 1H), 7.27-7.24 (m, 2H), 7.16-7.14 (m, 1H), 6.16 (s, 2H), 5.84 (s, 2H), 3.63 (s, 6H), 3.57 (s, 6H), 3.17 (s, 2H), AB ($\delta_A = 2.73$, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.8$ Hz, $\delta_B = 2.70$, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.7$ Hz, $J_{AB} = -15.5$ Hz, 4H).

^{13}C -NMR (125.8 MHz): δ [ppm] = 165.9 (q), 165.3 (q), 152.2 (q), 150.5 (q), 142.6 (q), 140.9 (q), 128.7 (t), 127.5 (t), 125.4 (t), 125.0 (t), 118.9 (t), 118.7 (t), 74.0 (q), 51.7 (q), 51.4 (p), 51.2 (p), 48.6 (s, 2C), 47.9 (s).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 478 (6) [M^+], 419 (100), 237 (4), 180 (14), 178 (4), 165 (5).

Massenfeinbestimmung: ber. für $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{O}_8$ 478.1628; gef. 478.1626.

* Einige der angegebenen Peaks sind möglicherweise auf geringfügige Verunreinigungen zurückzuführen, die im EI-Massenspektrum unverhältnismäßig stark repräsentiert sind.

6.2.14.7.1. Ozonolyse von 2,3,6,7,13,14-Hexamethoxy-9H,10H-4b,9a-([1,2]benzenomethano)indeno[1,2-a]inden **72**

Eine Lösung von 3.08 g (6.50 mmol) 2,3,6,7,13,14-Hexamethoxytryptindan **72** in 75.0 ml Dichlormethan und 75.0 ml Methanol (beides über Molekularsieb 4 Å getrocknet) wird in einem Zweihalskolben mit Gaseinleitungsrohr vorgelegt. Nach dem Abkühlen auf -78 °C wird mit Ozon behandelt, bis die Lösung eine tiefblaue Farbe annimmt (ca. 1 h, Strömungsgeschwindigkeit 20 l/h). Vor der weiteren Aufarbeitung wird ein Strom von trockenem Argon für 15 min durch die Reaktionslösung geleitet, um überschüssiges Ozon auszutreiben. Es werden 3.11 g (50.0 mmol) Dimethylsulfid zugegeben und das Reaktionsgemisch wird 2 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Das nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Rohprodukt wird einer säulenchromatographischen Trennung mit Hexan/Essigsäureethylester 1:1 unterworfen. Dabei werden zwei Fraktionen erhalten (1. Fraktion: $R_f(\text{Hexan}/\text{EtOAc } 1:1) = 0.33$ und 0.27 ; 2. Fraktion: $R_f(\text{Hexan}/\text{EtOAc } 1:1) = 0.20$).

1. Fraktion Vorsäule Hexan/Essigsäureethylester 1:1

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum weist mit Signalen bei $\delta = 10.70$ ppm, $\delta = 10.36$ ppm, $\delta = 10.32$ ppm und $\delta = 10.23$ ppm auf Aldehydfunktionen hin. Im Aromatenbereich werden keine Signale beobachtet. Zwischen $\delta = 6.3$ ppm und $\delta = 4.8$ ppm finden sich über 10 Signale, die auf Muconsäuredimethylester-Systeme hindeuten. Der Bereich der Methoxy- und Methylengruppen ist unübersichtlich. Im EI-Massenspektrum finden sich die mutmaßlichen Molekülonen $m/z = 530$, $m/z = 514$ und $m/z = 484$ sowie die durch Abspaltung eines Methoxycarbonyl-Radikals entstehenden Fragmentionen $m/z = 471$, $m/z = 455$ bzw. $m/z = 425$. Erstere Verbindung ist vermutlich ein Monoacetal von Dialdehyd **258** ($m/z = 484$). Letzterer wird aus dem Acetal bei der säulenchromatographischen Trennung freigesetzt. Bei der Verbindung mit $m/z = 514$ könnte es sich um ein anomales Ozonolyseprodukt handeln. Eine weitere säulenchromatographische Reinigung dieser Fraktion blieb erfolglos.

Die Produktfraktion ($R_f(\text{Hexan}/\text{EtOAc } 1:1) = 0.20$) wird einer weiteren säulenchromatographischen Trennung mit Chloroform/Essigsäureethylester 5:1 unterworfen. Es werden Ver-

bindung **256** und Verbindung **257**, die beide aus Methanol umkristallisiert werden, sowie Verbindung **258**, die aus Cyclohexan umkristallisiert wird, isoliert.

2(Z),3(E),4(E),5(Z)-Tetrakis(methoxycarbonylmethylen)-9,10-dimethoxy-2,3,4,5-tetrahydro-1H,6H-3a,6a-([1,2]benzenomethano)pentalen 256

Ausbeute: 463 mg (860 μmol ; 13 %)

Schmp.: 191-192 °C; farbloser Feststoff.

$R_f(\text{CHCl}_3/\text{EtOAc } 5:1)$: 0.40

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2998, 2954, 2852, 1726, 1648, 1633, 1503, 1437, 1384, 1370, 1341, 1328, 1313, 1286, 1204, 1153, 1130, 1116, 1060, 1025, 872, 864, 848.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz): δ [ppm] = 6.75 (s, 1H), 6.61 (s, 1H), 6.08 (d, $^5J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 0.5$ Hz, 2H), 5.79 (m, 2H), 3.88 (s, 3H), 3.81 (s, 3H), 3.60 (s, 6H), 3.55 (s, 6H), 3.07 (s, 2H), *AB* ($\delta_A = 2.70$, $\delta_B = 2.66$, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.9$ Hz, $J_{AB} = -15.5$ Hz, 4H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz): δ [ppm] = 165.9 (q), 165.2 (q), 152.5 (q, 2C), 150.1 (q, 2C), 149.9 (q), 148.9 (q), 134.3 (q), 132.2 (q), 118.7 (t, 4C), 107.7 (t), 107.3 (t), 74.2 (q), 56.3 (p), 55.8 (p), 52.6 (q), 51.4 (p, 2C), 51.1 (p, 2C), 48.6 (s, 2C), 48.1 (s).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 6.86 (s, 1H), 6.53 (d, $^5J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 0.5$ Hz, 2H), 6.33 (s, 1H), 5.80 (m, 2H), 3.38 (s, 6H), 3.35 (s, 6H), 3.32 (s, 3H), 3.31 (s, 3H), 2.66 (s, 2H), *AB* ($\delta_A = 2.24$, $\delta_B = 2.17$, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.9$ Hz, $J_{AB} = -15.6$ Hz, 4H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 165.8 (q), 165.2 (q), 153.0 (q, 2C), 151.2 (q, 2C), 151.0 (q), 150.3 (q), 134.3 (q), 132.9 (q), 119.3 (t), 119.0 (t), 108.7 (t), 108.3 (t), 74.8 (q), 55.6 (p), 55.5 (p), 52.7 (q), 51.0 (p, 2C), 50.8 (p, 2C), 48.6 (s, 2C), 46.1 (s).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 538 (34) [M^+], 479 (100), 297 (6), 210 (14), 151 (5), 59 (7).

Massenfeinbestimmung: ber. für C₂₉H₃₀O₁₀ 538.1839; gef. 538.1838.

1(E),2(Z),5(Z),6(E),7(E),8(Z)-Hexakis(methoxycarbonylmethylen)-1,2,5,6-tetrahydro-3H,4H-3a,6a-propanopentalen 257

Ausbeute: 944 mg (1.65 mmol; 25 %)

Schmp.: 218-219 °C; farblose Kristalle.

R_f(CHCl₃/EtOAc 5:1): 0.32

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3007, 2958, 2897, 2846, 1716, 1668, 1642, 1437, 1376, 1325, 1288, 1210, 1149, 1025, 873, 861.

¹H-NMR (500.1 MHz): δ [ppm] = 6.60 (d, ⁵J(¹H, ¹H) = 0.8 Hz, 3H), 5.88 (dt, ⁴J(¹H, ¹H) = 1.6 Hz, ⁵J(¹H, ¹H) = 0.6 Hz, 3H), 3.63 (s, 9H), 3.58 (s, 9H), 2.46 (m, 6H).*

¹³C-NMR (125.8 MHz): δ [ppm] = 165.4 (q), 165.0 (q), 149.4 (q), 148.4 (q), 120.4 (t), 119.4 (t), 69.3 (q), 51.6 (p), 51.3 (p), 46.7 (q), 46.3 (s).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 570 (31) [M⁺], 539 (5), 512 (57), 511 (100), 479 (7), 226 (25), 59 (8).

MS (CI, NH₃): m/z (%) = 588 (14) [(M + NH₄)⁺], 571 (21) [(M + H)⁺], 570 (24) [M⁺], 557 (99), 540 (79), 524 (14), 511 (100), 507 (11), 492 (7), 437 (6), 425 (6).

Massenfeinbestimmung: ber. für C₂₉H₃₀O₁₂ 570.1737; gef. 570.1732.

* Das Signal bei $\delta = 2.46$ ppm weist lediglich eine Schulter auf, so daß keine Kopplungskonstante bestimmbar ist.

1,2-Diformyl-5(*Z*),6(*E*),7(*E*),8(*Z*)-tetrakis(methoxycarbonylmethylen)-5,6-dihydro-3*H*,4*H*-3a,6a-propanopentalen 258

Ausbeute: 320 mg (661 μmol ; 10 %)

Schmp.: > 82 °C; hellgelber Feststoff.

R_f (CHCl₃/EtOAc 5:1): 0.25

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2956, 2852, 1727, 1677, 1437, 1379, 1325, 1277, 1211, 1027, 872.

¹H-NMR (500.1 MHz): δ [ppm] = 10.43 (s, 1H), 10.40 (s, 1H), 6.28 (d, ⁵ J (¹H,¹H) = 0.7 Hz, 2H), 5.91 (m, 2H), 3.63 (s, 6H), 3.58 (s, 6H), 2.91 (s, 2H), 2.55 (d, ⁴ J (¹H,¹H) = 1.7 Hz, 4H).

¹³C-NMR (125.8 MHz): δ [ppm] = 188.2 (t), 186.7 (t), 165.4 (q), 165.1 (q), 154.1 (q), 148.3 (q), 148.1 (q, 4C), 121.2 (t), 119.9 (t), 67.7 (q), 51.6 (p), 51.4 (p), 49.1 (q), 47.3 (s), 45.9 (s).*

MS (CI, NH₃): m/z (%) = 502 (33) [(M + NH₄)⁺], 501 (10) [(M + NH₃)⁺], 485 (74) [(M + H)⁺], 484 (11) [M⁺], 470 (88), 453 (75), 425 (100).

Massenfeinbestimmung: ber. für C₂₅H₂₄O₁₀ 484.1369; gef. 484.1376.

* Da die Verbindung nicht rein erhalten werden konnte, ist nicht auszuschließen, daß die Zuordnung einzelner Signale fehlerhaft ist.

6.2.14.7.2. Ozonolyse von 2,3,6,7,13,14-Hexamethoxy-9*H*,10*H*-4*b*,9*a*-([1,2]benzenomethano)indeno[1,2-*a*]inden 72

Eine Lösung von 237 mg (500 μmol) 2,3,6,7,13,14-Hexamethoxytriptindan **72** in 25.0 ml Dichlormethan und 25.0 ml Methanol (beides über Molekularsieb 4 Å getrocknet) wird in einem Zweihalskolben mit Gaseinleitungsrohr vorgelegt. Nach dem Abkühlen auf $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird 15 min lang mit Ozon behandelt (Strömungsgeschwindigkeit 10 l/h). Vor der weiteren Aufarbeitung wird ein Strom von trockenem Argon für 15 min durch die Reaktionslösung geleitet, um überschüssiges Ozon auszutreiben. Es werden 3.11 g (50.0 mmol) Dimethylsulfid zugegeben und das Reaktionsgemisch wird 16 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Das nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Rohprodukt wird einer säulenchromatographischen Trennung mit Hexan/Essigsäureethylester 1:1 unterworfen. Dabei werden zwei Fraktionen erhalten.

Monodimethylacetal von 1,2-Diformyl-5(*Z*),6(*E*),7(*E*),8(*Z*)-tetrakis(methoxycarbonylmethylen)-5,6-dihydro-3*H*,4*H*-3*a*,6*a*-propanopentalen 258

Ausbeute: 50.4 mg (108 μmol ; 22 %)

R_f (Hexan/EtOAc 1:1): 0.40

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz): δ [ppm] = 10.12 (s, 1H), 6.39 (s, 2H), 5.90 (s, 2H), 5.37 (s, 1H), 3.64 (s, 6H), 3.58 (s, 6H), 3.29 (s, 6H), 2.83 (s, 2H), 2.53 (m, 4H).

1(*E*),2(*Z*),5(*Z*),6(*E*),7(*E*),8(*Z*)-Hexakis(methoxycarbonylmethylen)-1,2,5,6-tetrahydro-3*H*,4*H*-3*a*,6*a*-propanopentalen 257

Die analytischen Daten entsprechen denen der unter **6.2.14.7.1.** beschriebenen Verbindung.

Ausbeute: 52.3 mg (91.7 μmol ; 18 %)

R_f (Hexan/EtOAc 1:1): 0.34

6.2.14.7.3. Ozonolyse von 2,3,6,7,13,14-Hexamethoxy-9*H*,10*H*-4*b*,9*a*-([1,2]benzenomethano)indeno[1,2-*a*]inden 72

Eine Lösung von 237 mg (500 μmol) 2,3,6,7,13,14-Hexamethoxytriptindan **72** in 25.0 ml Dichlormethan und 25.0 ml Methanol (beides über Molekularsieb 4 Å getrocknet) wird in einem Zweihalskolben mit Gaseinleitungsrohr vorgelegt. Nach dem Abkühlen auf $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird mit Ozon behandelt, bis die Lösung eine tiefblaue Farbe annimmt (ca. 15 min, Strömungsgeschwindigkeit 10 l/h). Vor der weiteren Aufarbeitung wird ein Strom von trockenem Argon für 15 min durch die Reaktionslösung geleitet, um überschüssiges Ozon auszutreiben. Es werden 3.11 g (50.0 mmol) Dimethylsulfid zugegeben und das Reaktionsgemisch wird 16 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Das nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Rohprodukt wird einer säulenchromatographischen Trennung mit Chloroform/Essigsäureethylester 5:1 unterworfen. Dabei werden drei Fraktionen erhalten. Die analytischen Daten entsprechen denen der unter **6.2.14.7.1.** beschriebenen Verbindungen.

2(*Z*),3(*E*),4(*E*),5(*Z*)-Tetrakis(methoxycarbonylmethylen)-9,10-dimethoxy-2,3,4,5-tetrahydro-1*H*,6*H*-3*a*,6*a*-([1,2]benzenomethano)pentalen 256

Ausbeute: 16.7 mg (31.0 μmol ; 6 %)

1(*E*),2(*Z*),5(*Z*),6(*E*),7(*E*),8(*Z*)-Hexakis(methoxycarbonylmethylen)-1,2,5,6-tetrahydro-3*H*,4*H*-3*a*,6*a*-propanopentalen 257

Ausbeute: 48.4 mg (84.8 μmol ; 17 %)

1,2-Diformyl-5(*Z*),6(*E*),7(*E*),8(*Z*)-tetrakis(methoxycarbonylmethylen)-5,6-dihydro-3*H*,4*H*-3*a*,6*a*-propanopentalen 258

Ausbeute: 51.4 mg (106 μmol ; 21 %)

6.2.14.7.4. Ozonolyse von 2,3,6,7,13,14-Hexamethoxy-9H,10H-4b,9a-([1,2]benzenomethano)indeno[1,2-a]inden 72

Eine Lösung von 237 mg (500 μ mol) 2,3,6,7,13,14-Hexamethoxytriptindan **72** in 50.0 ml Dichlormethan (über Molekularsieb 4 Å getrocknet) wird (a) ohne weiteren Zusatz, (b) mit Zusatz von 284 mg (2.00 mmol) Bortrifluorid-Diethylether-Komplex bzw. (c) mit Zusatz von 158 mg (2.00 mmol) Pyridin in einem Zweihalskolben mit Gaseinleitungsrohr vorgelegt. Nach dem Abkühlen auf -78 °C wird mit Ozon behandelt, bis die Lösung eine tiefblaue Farbe annimmt (ca. 15 min, Strömungsgeschwindigkeit 10 l/h). Vor der weiteren Aufarbeitung wird ein Strom von trockenem Argon für 15 min durch die Reaktionslösung geleitet, um überschüssiges Ozon auszutreiben. Es werden 3.11 g (50.0 mmol) Dimethylsulfid zugegeben und das Reaktionsgemisch wird 16 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Das nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Rohprodukt wird einer säulenchromatographischen Trennung mit Hexan/Essigsäureethylester 1:1 unterworfen. Bei allen drei Ansätzen kann nur Verbindung **257** isoliert werden. Die analytischen Daten entsprechen denen der unter **6.2.14.7.1.** beschriebenen Verbindung.

1(E),2(Z),5(Z),6(E),7(E),8(Z)-Hexakis(methoxycarbonylmethylen)-1,2,5,6-tetrahydro-3H,4H-3a,6a-propanopentalen 257**(a) ohne weiteren Zusatz**

Ausbeute: 25.7 mg (45.0 μ mol; 9 %)

(b) mit Zusatz von Bortrifluorid-Diethylether-Komplex

Ausbeute: 10.2 mg (17.9 μ mol; 4 %)

(c) mit Zusatz von Pyridin

Ausbeute: 17.0 mg (29.8 μ mol; 6 %)

6.2.14.8. 1,2,5,6,7,8-Hexakis(methoxycarbonylmethyl)-3*H*,4*H*,9*H*-3*a*,6*a*-propenopentalen 260

Eine Lösung von 171 mg (300 μmol) Verbindung **257** in 20.0 ml Eisessig wird mit 392 mg (6.00 mmol) Zinkstaub 2 h lang unter Rückfluß erhitzt. Der Feststoff wird abfiltriert und mit Dichlormethan gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden bis zur Trockne eingengt und in 200 ml Dichlormethan aufgenommen. Die Lösung wird mit 50.0 ml 2 *N* Natronlauge und 50.0 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bis zur Trockne eingengt. Das Rohprodukt wird aus Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 122 mg (212 μmol ; 71 %)

Schmp.: 60-61 °C; farblose Kristalle.

R_f (Hexan/EtOAc 1:1): 0.30 (mit Iod oder KMnO_4 -Lösung angefärbt)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2957, 2924, 2844, 1729, 1437, 1341, 1282, 1260, 1227, 1194, 1158, 1137, 1117, 1008, 956, 673.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz): δ [ppm] = 3.62 (s, 9H), 3.54 (s, 9H), 3.18 (s, 6H), 3.03 (s, 6H), 2.32 (s, 6H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz): δ [ppm] = 170.9 (q, 6C), 135.6 (q), 131.5 (q), 81.9 (q), 58.0 (q), 51.8 (p), 51.7 (p), 44.9 (s), 34.7 (s), 33.0 (s).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 576 (9) [M^+], 544 (100), 516 (22), 512 (72), 484 (35), 481 (20), 480 (24), 453 (24), 452 (28), 425 (17), 424 (21), 421 (11), 420 (13), 416 (11), 393 (21), 392 (30), 383 (11), 379 (10), 365 (13), 360 (21), 351 (10), 345 (17), 333 (11), 323 (12), 291 (10), 273 (12), 269 (13), 267 (17), 265 (14), 213 (15), 210 (11), 205 (17), 196 (20), 193 (10), 191 (13), 182 (16), 181 (13), 180 (22), 179 (14), 178 (14), 167 (14), 166 (14), 165 (19), 155 (20), 153 (13), 152 (15), 141 (14), 59 (44).

Massenfeinbestimmung: ber. für $\text{C}_{29}\text{H}_{36}\text{O}_{12}$ 576.2207; gef. 576.2211.

6.2.14.9. Ozonolyse von 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxy-12d-methyl-4b,8b,12b,12d-tetrahydrodibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-ab]inden 129

Eine Lösung von 237 mg (500 μmol) 2,3,6,7,10,11-Tetramethoxy-12d-methyltribenzotriquinacen **129** in 25.0 ml Dichlormethan und 25.0 ml Methanol (beide über Molekularsieb 4 Å getrocknet) wird in einem Zweihalskolben (100 ml) mit Gaseinleitungsrohr vorgelegt. Nach dem Abkühlen auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird mit Ozon behandelt, bis die Lösung eine tiefblaue Farbe annimmt (Strömungsgeschwindigkeit 10 l/h). Vor der weiteren Aufarbeitung wird ein Strom von trockenem Argon für 15 min durch die Reaktionslösung geleitet, um überschüssiges Ozon auszutreiben. Es werden 3.11 g (50.0 mmol) Dimethylsulfid zugegeben, und das Reaktionsgemisch wird 2 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Das nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Rohprodukt wird einer säulenchromatographischen Trennung mit Hexan/Essigsäureethylester 1:1 als Eluent unterworfen. Das Rohprodukt wird in 25.0 ml Dichlormethan gelöst und mit 25.0 ml einer gesättigten Natriumbisulfidlösung gerührt. Dieses Rohprodukt wird durch präparative Dünnschichtchromatographie mit Hexan/Essigsäureethylester 1:2 als Eluent weiter gereinigt. Das erhaltene Produkt ist immer noch geringfügig verunreinigt.

1(Z),2(Z),3(Z),4(Z),5(Z),6(Z)-Hexakis(methoxycarbonylmethylen)-6b-methyl-1,2,2a,3,4,4a,5,6,6a,6b-decahydrocyclopenta[cd]pentalen 261

Ausbeute: 6.00 mg (10.5 μmol ; 2 %)

Schmp.: nicht bestimmt; Film.

R_f (Hexan/EtOAc 1:1): 0.39

R_f (Hexan/EtOAc 2:1): 0.08

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz): δ [ppm] = 5.98 (d, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.5\text{ Hz}$, 6H), 3.62 (s, 18H), 3.23 (t, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.6\text{ Hz}$, 3H), 1.36 (s, 3H).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 570 (28) [M^+], 539 (5), 538 (4), 511 (100), 479 (12), 425 (12), 226 (9).

Massenfeinbestimmung: ber. für C₂₉H₃₀O₁₂ 570.1737; gef. 570.1751.

6.2.14.10. Ozonolyse von 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxy-4b,8b,12b,12d-tetramethyl-4b,8b,12b,12d-tetrahydrodibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-*ab*]inden 170

Eine Lösung von 207 mg (400 µmol) Verbindung **170** in 25.0 ml Dichlormethan und 25.0 ml Methanol (beide über Molekularsieb 4 Å getrocknet) wird in einem Dreihalskolben (100 ml) mit Gaseinleitungsrohr vorgelegt. Nach dem Abkühlen auf -78 °C, wobei eine Suspension entsteht, wird mit Ozon behandelt, bis die Suspension eine tiefblaue Farbe annimmt (ca. 10 min, Strömungsgeschwindigkeit 10 l/h). Vor der weiteren Aufarbeitung wird ein Strom von trockenem Argon für 15 min durch die Reaktionslösung geleitet, um überschüssiges Ozon auszutreiben. Es werden 3.11 g (50.0 mmol) Dimethylsulfid zugegeben und das Gemisch wird für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum unterhalb 40 °C wird das Rohprodukt einer säulenchromatographischen Trennung mit Hexan/Essigsäureethylester 1:1 als Eluent unterworfen. Neben dem Edukt wird in der zweiten Fraktion ein Gemisch mehrerer Ozonolyseprodukte isoliert (s. S. 195-197).

2,3,6,7,10,11-Hexamethoxy-4b,8b,12b,12d-tetramethyl-4b,8b,12b,12d-tetrahydrodibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-*ab*]inden 170

Rückgewonnenes Edukt: 111 mg (215 µmol; 54 %)

R_f(Hexan/EtOAc 1:1): 0.37

2. Fraktion

Ausbeute: 52.3 mg

R_f(Hexan/EtOAc 1:1): 0.29

6.2.14.11.1. Ozonolyse von 2,3,10,11-Tetramethoxy-4b,12b[1',2']:8b,16b[1'',2'']-dibenzenodibenzo[*a,f*]dibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-*cd*]pentalen 150

Eine Lösung von 637 mg (1.00 mmol) 2,3,10,11-Tetramethoxycentrohexaindan **150** in 100 ml Dichlormethan und 50.0 ml Methanol (beide über Molekularsieb 4 Å getrocknet) wird in einem Zweihalskolben mit Gaseinleitungsrohr vorgelegt. Nach dem Abkühlen auf -78 °C wird mit Ozon behandelt (Strömungsgeschwindigkeit 10 l/h). Nach 8 min tritt die für eine Ozonlösung typische tiefblaue Farbe auf (berechnet 18 min). In das Reaktionsgemisch wird noch 20 min lang weiter Ozon eingeleitet. Vor der weiteren Aufarbeitung wird ein Strom von trockenem Argon für 30 min durch die Reaktionslösung geleitet, um überschüssiges Ozon auszutreiben. Es werden 3.11 g (50.0 mmol) Dimethylsulfid zugegeben und das Gemisch wird für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand einer säulenchromatographischen Trennung mit Chloroform/Essigsäureethylester 100:1 unterworfen. Die Verbindungen **265** und **267** werden aus Methanol umkristallisiert.

1. Fraktion: 13,14-Diformyl-2,3-dimethoxy-4b,12b[1',2']:8b,14a[1'',2'']-dibenzenodibenzo[*a,f*]benzo[2,3]pentaleno[1,6-*cd*]pentalen 266

Verbindung **266** ist noch geringfügig mit anderen Ozonolyseprodukten verunreinigt.

Ausbeute: 9.8 mg (16.8 µmol; 2 %)

R_f(CHCl₃/EtOAc 100:1): 0.64

¹H-NMR (500.1 MHz): δ [ppm] = 10.67 (s, 2H), 8.04-8.00 (m, 4H), 7.78-7.73 (m, 4H), 7.33-7.25 (m, 8H), 7.17 (s, 2H), 3.90 (s, 6H).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 637 (22), 613 (27), 599 (36), 597 (64), 583 (100) [(M + H)⁺], 570 (4), 555 (5), 540 (5), 527 (6), 526 (8), 501 (15). *

* Peaks kleiner *m/z* = 500 sind nicht angegeben.

**2. Fraktion: 2,3,10,11-Tetramethoxy-4b,12b[1',2']:8b,16b[1'',2'']-dibenzenodibenzo-
[a,f]dibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-cd]pentalen 150**

Rückgewonnenes Edukt: 140 mg (220 μmol ; 22 %)

$R_f(\text{CHCl}_3/\text{EtOAc } 100:1)$: 0.53

3. Fraktion

Es wird laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein Gemisch mehrerer Verbindungen mit Aldehydfunktionen und Muconsäuredimethylester-Systemen erhalten.

Ausbeute: 82.8 mg

$R_f(\text{CHCl}_3/\text{EtOAc } 100:1)$: 0.44

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 654 (39), 643 (9), 637 (10), 614 (7), 600 (10), 598 (21), 587 (45), 584 (35), 572 (24), 570 (29), 556 (100), 528 (10), 526 (8), 501 (22).*

**4. Fraktion: *cis,cis*-13,14-Bis(methoxycarbonylmethylen)-2,3-dimethoxy-4b,12b[1',2']:
8b,14a[1'',2'']-dibenzenodibenzo[a,f]benzo[2,3]pentaleno[1,6-cd]pentalen 265****

Ausbeute: 125 mg (187 μmol ; 19 %)

Schmp.: > 360°C; farbloser Feststoff.

$R_f(\text{CHCl}_3/\text{EtOAc } 100:1)$: 0.25

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3067, 3015, 2953, 1728, 1711, 1498, 1468, 1432, 1364, 1284, 1222, 1196, 1113, 1075, 1028, 904, 758, 750, 732, 621.

* Peaks kleiner $m/z = 500$ sind nicht angegeben.

** Die Nomenklatur bezieht sich auf das Muconsäuredimethylester-System. Eine Benennung nach der *E/Z*-Nomenklatur ist unserer Meinung nach in diesem Fall nicht mehr sinnvoll.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz): δ [ppm] = 7.75-7.73 (m, 4H), 7.58-7.56 (m, 4H), 7.32-7.27 (m, 8H), 7.15 (s, 2H), 6.31 (s, 2H), 3.88 (s, 6H), 3.55 (s, 6H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz): δ [ppm] = 165.9 (q), 155.1 (q), 150.0 (q), 147.8 (q), 145.1 (q), 139.7 (q), 129.0 (t), 128.5 (t), 125.1 (t), 123.9 (t), 122.2 (t, 2C), 106.6 (t), 92.8 (*centro-C*), 72.5 (q), 70.3 (q), 56.3 (p), 51.3 (p).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 668 (17) [M^+], 609 (100), 604 (5), 593 (5), 305 (17).

Massenfeinbestimmung: ber. für $\text{C}_{45}\text{H}_{32}\text{O}_6$ 668.2199; gef. 668.2223.

5. Fraktion: *all-cis-5,6,11,12*-Tetrakis(methoxycarbonylmethylen)-*5H,6H,11H,12H-4b, 10b[1',2']*:*6a,12a[1'',2'']*-dibenzenobenzo[*f*]benzo[2,3]pentaleno[1,6-*cd*]pentalen 267*

Ausbeute: 184 mg (263 μmol ; 26 %)

Schmp.: > 360°C; farbloser Feststoff.

R_f ($\text{CHCl}_3/\text{EtOAc}$ 100:1) = 0.17

R_f ($\text{CHCl}_3/\text{EtOAc}$ 3:1): 0.83

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3067, 3019, 2954, 1731, 1656, 1469, 1434, 1363, 1326, 1287, 1228, 1200, 1111, 1025, 866, 759, 620.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz): δ [ppm] = 7.61-7.48 (m, 8H), 7.33-7.28 (m, 8H), 6.13 (s, 4H), 3.51 (s, 12H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz): δ [ppm] = 165.5 (q), 154.7 (q), 145.1-144.0 (m, q, 8C), 129.1 (t), 125.4 (t), 120.4 (t), 91.4 (*centro-C*), 69.3 (q), 51.2 (p).

* Die Nomenklatur bezieht sich auf das Muconsäuredimethylester-System. Eine Benennung nach der *E/Z*-Nomenklatur ist unserer Meinung nach in diesem Fall nicht mehr sinnvoll.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 700 (6) [M^+], 699 (5), 641 (100), 604 (68), 516 (8), 501 (19), 302 (16), 291 (42), 221 (7), 149 (7), 44 (22), 43 (14), 40 (56).

Massenfeinbestimmung: ber. für $C_{45}H_{32}O_8$ 700.2097; gef. 700.2122.

6.2.14.11.2. Ozonolyse von 2,3,10,11-Tetramethoxy-4b,12b[1',2']:8b,16b[1'',2'']-dibenzenodibenzo[*a,f*]dibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-*cd*]pentalen 150

Eine Lösung von 637 mg (1.00 mmol) 2,3,10,11-Tetramethoxycentrohexaindan **150** in 150 ml Dichlormethan und 50.0 ml Methanol (beide über Molekularsieb 4 Å getrocknet) wird in einem Zweihalskolben mit Gaseinleitungsrohr vorgelegt. Nach dem Abkühlen auf -40 °C wird 30 min lang (ca. 3.50 mmol) mit Ozon behandelt, bis die typische tiefblaue Farbe auftritt (Strömungsgeschwindigkeit 10 l/h). Vor der weiteren Aufarbeitung wird ein Strom von trockenem Argon für 20 min durch die Reaktionslösung geleitet, um überschüssiges Ozon auszutreiben. Es werden 3.11 g (50.0 mmol) Dimethylsulfid zugegeben, und das Gemisch wird für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand aus Methanol umkristallisiert.

all-cis*-5,6,11,12-Tetrakis(methoxycarbonylmethylen)-5*H*,6*H*,11*H*,12*H*-4b,10b[1',2']:6a, 12a[1'',2'']-dibenzenobenzo[*f*]benzo[2,3]pentaleno[1,6-*cd*]pentalen 267

Die analytischen Daten entsprechen denen der unter **6.2.14.11.1.** beschriebenen Verbindung.

Ausbeute: 236 mg (337 µmol; 34 %)

* Die Nomenklatur bezieht sich auf das Muconsäuredimethylester-System. Eine Benennung nach der *E/Z*-Nomenklatur ist unserer Meinung nach in diesem Fall nicht mehr sinnvoll.

6.3. Anhang

6.3.1. 2(*Z*),3(*E*)-Bis(methoxycarbonylmethylen)-1*H*,8*H*-3*a*,8*a*-([1,2]benzenomethano)-benzo[*a*]pentalen 19

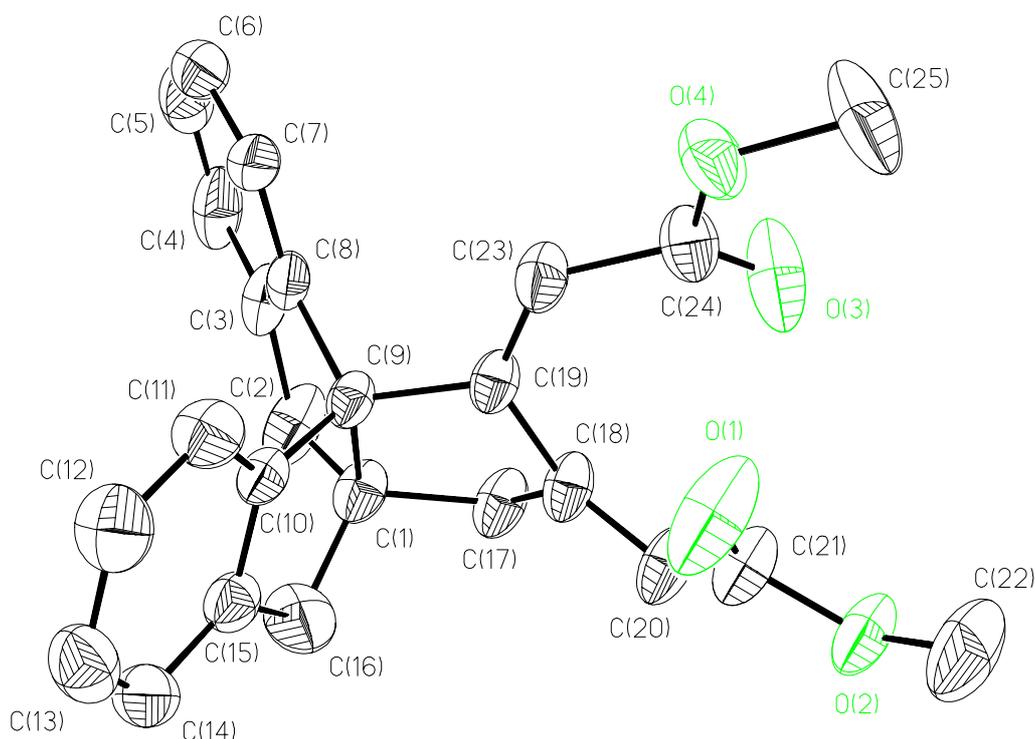


Tabelle 2: Crystal data and structure refinement for substance 19.

Identification code	maha1
Measurement device	Siemens P2(1) diffractometer
Empirical formula	C ₂₅ H ₂₂ O ₄
Formula weight	386.43
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic P2(1)/c

Unit cell dimensions	a = 10.504(5) Å b = 8.711(5) Å c = 22.190(16) Å	alpha = 90 °. beta = 96.56(5) °. gamma = 90 °.
Volume	2017(2) Å ³	
Z, Calculated density	4, 1.272 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.086 mm ⁻¹	
F(000)	816	
Crystal size, colour and habit	1.0 x 0.8 x 0.5 mm ³ , colourless irregular	
Theta range for data collection	1.85 ° to 30.01 °.	
Index ranges	0 ≤ h ≤ 14, 0 ≤ k ≤ 12, -31 ≤ l ≤ 31	
Reflections collected / unique	6148 / 5857 [R(int) = 0.0359]	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5857 / 0 / 265	
Goodness-of-fit on F ²	1.008	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0608, wR2 = 0.1385 [3849]	
R indices (all data)	R1 = 0.0994, wR2 = 0.1594	
Extinction coefficient	0.022(4)	
Largest diff. peak and hole	0.247 and -0.183 e·Å ⁻³	
remarks	None	

Tabelle 3: Bond lengths [Å] and angles [°] for substance 19.

O(1)-C(21)	1.192(2)	C(3)-C(2)-C(1)	105.75(15)
O(2)-C(21)	1.333(2)	C(8)-C(3)-C(4)	119.9(2)
O(2)-C(22)	1.448(3)	C(8)-C(3)-C(2)	111.82(16)
O(3)-C(24)	1.197(2)	C(4)-C(3)-C(2)	128.19(18)
O(4)-C(24)	1.334(2)	C(5)-C(4)-C(3)	119.6(2)
O(4)-C(25)	1.448(2)	C(4)-C(5)-C(6)	120.38(19)
C(1)-C(17)	1.537(2)	C(5)-C(6)-C(7)	120.5(2)
C(1)-C(16)	1.539(3)	C(8)-C(7)-C(6)	119.39(19)
C(1)-C(2)	1.541(3)	C(7)-C(8)-C(3)	120.11(16)
C(1)-C(9)	1.590(2)	C(7)-C(8)-C(9)	128.62(15)
C(2)-C(3)	1.504(3)	C(3)-C(8)-C(9)	111.26(15)
C(3)-C(8)	1.390(3)	C(10)-C(9)-C(8)	114.55(13)
C(3)-C(4)	1.393(3)	C(10)-C(9)-C(19)	112.24(13)
C(4)-C(5)	1.377(4)	C(8)-C(9)-C(19)	115.00(14)
C(5)-C(6)	1.382(4)	C(10)-C(9)-C(1)	104.03(14)
C(6)-C(7)	1.386(3)	C(8)-C(9)-C(1)	104.35(13)
C(7)-C(8)	1.386(2)	C(19)-C(9)-C(1)	105.19(13)
C(8)-C(9)	1.518(2)	C(15)-C(10)-C(11)	120.14(16)
C(9)-C(10)	1.515(2)	C(15)-C(10)-C(9)	111.83(14)
C(9)-C(19)	1.533(2)	C(11)-C(10)-C(9)	128.03(15)
C(10)-C(15)	1.387(2)	C(12)-C(11)-C(10)	119.38(18)
C(10)-C(11)	1.389(2)	C(13)-C(12)-C(11)	120.06(19)
C(11)-C(12)	1.388(3)	C(14)-C(13)-C(12)	120.84(19)
C(12)-C(13)	1.382(3)	C(13)-C(14)-C(15)	119.44(18)
C(13)-C(14)	1.376(3)	C(10)-C(15)-C(14)	120.14(17)
C(14)-C(15)	1.388(3)	C(10)-C(15)-C(16)	111.31(16)
C(15)-C(16)	1.501(3)	C(14)-C(15)-C(16)	128.52(17)
C(17)-C(18)	1.507(2)	C(15)-C(16)-C(1)	106.19(15)
C(18)-C(20)	1.331(2)	C(18)-C(17)-C(1)	104.29(13)
C(18)-C(19)	1.482(2)	C(20)-C(18)-C(19)	130.97(15)
C(19)-C(23)	1.331(2)	C(20)-C(18)-C(17)	123.14(16)
C(20)-C(21)	1.475(3)	C(19)-C(18)-C(17)	105.40(13)
C(23)-C(24)	1.479(2)	C(23)-C(19)-C(18)	129.04(15)
		C(23)-C(19)-C(9)	124.38(15)
		C(18)-C(19)-C(9)	106.34(13)
C(21)-O(2)-C(22)	115.36(17)	C(18)-C(20)-C(21)	126.98(17)
C(24)-O(4)-C(25)	115.18(17)	O(1)-C(21)-O(2)	122.56(18)
C(17)-C(1)-C(16)	111.99(16)	O(1)-C(21)-C(20)	128.01(17)
C(17)-C(1)-C(2)	112.92(16)	O(2)-C(21)-C(20)	109.40(15)
C(16)-C(1)-C(2)	114.83(17)	C(19)-C(23)-C(24)	126.00(17)
C(17)-C(1)-C(9)	104.19(13)	O(3)-C(24)-O(4)	123.49(17)
C(16)-C(1)-C(9)	105.81(14)	O(3)-C(24)-C(23)	125.96(17)
C(2)-C(1)-C(9)	106.05(14)	O(4)-C(24)-C(23)	110.46(16)

6.3.2. 2(*E*),3(*E*)-Bis(methoxycarbonylmethyl)-1*H*,8*H*-3*a*,8*a*-([1,2]benzenomethano)-benzo[*a*]pentalen 219

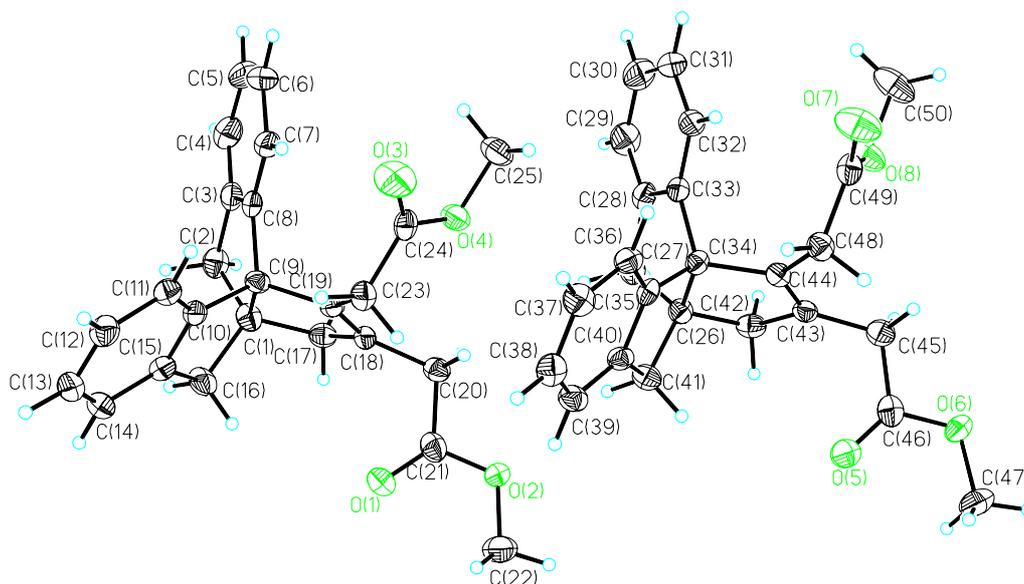


Tabelle 4: Crystal data and structure refinement for substance 219.

Identification code	maha2	
Measurement device	Siemens P2(1) diffractometer	
Empirical formula	C ₂₅ H ₂₄ O ₄	
Formula weight	388.44	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Monoclinic P2(1)/n	
Unit cell dimensions	a = 7.828(3) Å b = 31.031(8) Å c = 16.519(4) Å	alpha = 90 ° beta = 95.65(3) ° gamma = 90 °
Volume	3993(2) Å ³	
Z, Calculated density	8, 1.292 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.087 mm ⁻¹	

F(000)	1648
Crystal size, colour and habit	0.6 x 0.5 x 0.3 mm ³ , colourless needles
Theta range for data collection	2.33 ° to 22.50 °.
Index ranges	0 ≤ h ≤ 8, 0 ≤ k ≤ 33, -17 ≤ l ≤ 17
Reflections collected / unique	5691 / 5232 [R(int) = 0.0404]
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5232 / 84 / 527
Goodness-of-fit on F ²	1.039
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0608, wR2 = 0.1065 [3062]
R indices (all data)	R1 = 0.1314, wR2 = 0.1303
Largest diff. peak and hole	0.230 and -0.233 e·Å ⁻³
remarks	Two molecules in asymmetric unit, restrained to be same.

Tabelle 5: Bond lengths [Å] and angles [°] for substance 219.

O(1)-C(21)	1.201(5)	O(5)-C(46)	1.200(5)
O(2)-C(21)	1.335(5)	O(6)-C(46)	1.341(5)
O(2)-C(22)	1.434(4)	O(6)-C(47)	1.446(4)
O(3)-C(24)	1.206(5)	O(7)-C(49)	1.198(4)
O(4)-C(24)	1.327(5)	O(8)-C(49)	1.330(5)
O(4)-C(25)	1.451(4)	O(8)-C(50)	1.444(5)
C(1)-C(17)	1.537(5)	C(26)-C(42)	1.535(5)
C(1)-C(2)	1.543(5)	C(26)-C(41)	1.538(5)
C(1)-C(16)	1.544(5)	C(26)-C(27)	1.546(5)
C(1)-C(9)	1.587(5)	C(26)-C(34)	1.584(5)
C(2)-C(3)	1.502(5)	C(27)-C(28)	1.515(5)
C(3)-C(4)	1.387(5)	C(28)-C(29)	1.379(5)
C(3)-C(8)	1.395(5)	C(28)-C(33)	1.396(5)
C(4)-C(5)	1.388(6)	C(29)-C(30)	1.393(6)
C(5)-C(6)	1.378(6)	C(30)-C(31)	1.384(6)
C(6)-C(7)	1.391(5)	C(31)-C(32)	1.389(5)
C(7)-C(8)	1.396(5)	C(32)-C(33)	1.392(5)
C(8)-C(9)	1.521(5)	C(33)-C(34)	1.525(5)
C(9)-C(10)	1.519(5)	C(34)-C(35)	1.523(5)
C(9)-C(19)	1.525(5)	C(34)-C(44)	1.532(5)
C(10)-C(15)	1.389(5)	C(35)-C(40)	1.386(5)
C(10)-C(11)	1.392(5)	C(35)-C(36)	1.387(5)
C(11)-C(12)	1.391(5)	C(36)-C(37)	1.391(5)
C(12)-C(13)	1.375(5)	C(37)-C(38)	1.383(5)
C(13)-C(14)	1.384(6)	C(38)-C(39)	1.393(5)
C(14)-C(15)	1.398(5)	C(39)-C(40)	1.390(5)
C(15)-C(16)	1.519(5)	C(40)-C(41)	1.513(5)
C(17)-C(18)	1.499(5)	C(42)-C(43)	1.506(5)
C(18)-C(19)	1.336(5)	C(43)-C(44)	1.341(5)
C(18)-C(20)	1.505(5)	C(43)-C(45)	1.501(5)
C(19)-C(23)	1.514(5)	C(44)-C(48)	1.507(5)
C(20)-C(21)	1.501(5)	C(45)-C(46)	1.505(5)
C(23)-C(24)	1.511(5)	C(48)-C(49)	1.505(5)
C(21)-O(2)-C(22)	115.6(3)	C(46)-O(6)-C(47)	115.7(3)
C(24)-O(4)-C(25)	114.5(3)	C(49)-O(8)-C(50)	115.6(3)
C(17)-C(1)-C(2)	113.8(3)	C(42)-C(26)-C(41)	111.9(3)
C(17)-C(1)-C(16)	112.8(3)	C(42)-C(26)-C(27)	114.4(3)
C(2)-C(1)-C(16)	114.5(3)	C(41)-C(26)-C(27)	114.1(3)
C(17)-C(1)-C(9)	104.4(3)	C(42)-C(26)-C(34)	105.2(3)
C(2)-C(1)-C(9)	105.0(3)	C(41)-C(26)-C(34)	105.0(3)
C(16)-C(1)-C(9)	105.1(3)	C(27)-C(26)-C(34)	105.1(3)
C(3)-C(2)-C(1)	104.5(3)	C(28)-C(27)-C(26)	104.4(3)
C(4)-C(3)-C(8)	120.0(4)	C(29)-C(28)-C(33)	120.1(4)
C(4)-C(3)-C(2)	128.5(4)	C(29)-C(28)-C(27)	128.5(4)

C(8)-C(3)-C(2)	111.5(4)	C(33)-C(28)-C(27)	111.4(3)
C(3)-C(4)-C(5)	119.5(4)	C(28)-C(29)-C(30)	119.6(4)
C(6)-C(5)-C(4)	120.6(4)	C(31)-C(30)-C(29)	120.4(4)
C(5)-C(6)-C(7)	120.6(4)	C(30)-C(31)-C(32)	120.4(4)
C(6)-C(7)-C(8)	118.9(4)	C(31)-C(32)-C(33)	119.2(4)
C(3)-C(8)-C(7)	120.4(4)	C(32)-C(33)-C(28)	120.3(4)
C(3)-C(8)-C(9)	110.5(3)	C(32)-C(33)-C(34)	129.2(4)
C(7)-C(8)-C(9)	129.1(4)	C(28)-C(33)-C(34)	110.5(3)
C(10)-C(9)-C(8)	115.7(3)	C(35)-C(34)-C(33)	115.1(3)
C(10)-C(9)-C(19)	114.0(3)	C(35)-C(34)-C(44)	114.4(3)
C(8)-C(9)-C(19)	114.6(3)	C(33)-C(34)-C(44)	114.7(3)
C(10)-C(9)-C(1)	103.8(3)	C(35)-C(34)-C(26)	103.7(3)
C(8)-C(9)-C(1)	103.7(3)	C(33)-C(34)-C(26)	104.0(3)
C(19)-C(9)-C(1)	102.8(3)	C(44)-C(34)-C(26)	102.8(3)
C(15)-C(10)-C(11)	120.6(4)	C(40)-C(35)-C(36)	120.3(4)
C(15)-C(10)-C(9)	110.9(4)	C(40)-C(35)-C(34)	110.8(3)
C(11)-C(10)-C(9)	128.4(4)	C(36)-C(35)-C(34)	129.0(4)
C(12)-C(11)-C(10)	118.5(4)	C(35)-C(36)-C(37)	119.1(4)
C(13)-C(12)-C(11)	121.1(4)	C(38)-C(37)-C(36)	120.6(4)
C(12)-C(13)-C(14)	120.6(4)	C(37)-C(38)-C(39)	120.5(4)
C(13)-C(14)-C(15)	119.0(4)	C(40)-C(39)-C(38)	118.6(4)
C(10)-C(15)-C(14)	120.1(4)	C(35)-C(40)-C(39)	120.9(4)
C(10)-C(15)-C(16)	111.3(4)	C(35)-C(40)-C(41)	111.3(3)
C(14)-C(15)-C(16)	128.6(4)	C(39)-C(40)-C(41)	127.7(4)
C(15)-C(16)-C(1)	104.4(3)	C(40)-C(41)-C(26)	105.2(3)
C(18)-C(17)-C(1)	104.4(3)	C(43)-C(42)-C(26)	104.3(3)
C(19)-C(18)-C(17)	112.4(4)	C(44)-C(43)-C(45)	127.0(4)
C(19)-C(18)-C(20)	126.4(4)	C(44)-C(43)-C(42)	112.5(4)
C(17)-C(18)-C(20)	121.2(3)	C(45)-C(43)-C(42)	120.5(4)
C(18)-C(19)-C(23)	126.0(4)	C(43)-C(44)-C(48)	126.7(4)
C(18)-C(19)-C(9)	111.6(3)	C(43)-C(44)-C(34)	111.4(3)
C(23)-C(19)-C(9)	122.4(3)	C(48)-C(44)-C(34)	121.9(3)
C(21)-C(20)-C(18)	111.9(3)	C(43)-C(45)-C(46)	111.9(3)
O(1)-C(21)-O(2)	122.5(4)	O(5)-C(46)-O(6)	122.8(4)
O(1)-C(21)-C(20)	126.3(4)	O(5)-C(46)-C(45)	126.8(4)
O(2)-C(21)-C(20)	111.1(4)	O(6)-C(46)-C(45)	110.4(4)
C(24)-C(23)-C(19)	114.9(3)	C(49)-C(48)-C(44)	116.1(3)
O(3)-C(24)-O(4)	123.8(4)	O(7)-C(49)-O(8)	123.9(4)
O(3)-C(24)-C(23)	124.2(4)	O(7)-C(49)-C(48)	124.5(4)
O(4)-C(24)-C(23)	111.9(4)	O(8)-C(49)-C(48)	111.5(4)

6.3.3. 2,3-Bis(methoxycarbonylmethylen)-1*H*,8*H*-3*a*,8*a*-([1,2]benzenomethano)benzo[*a*]-pentalen 221

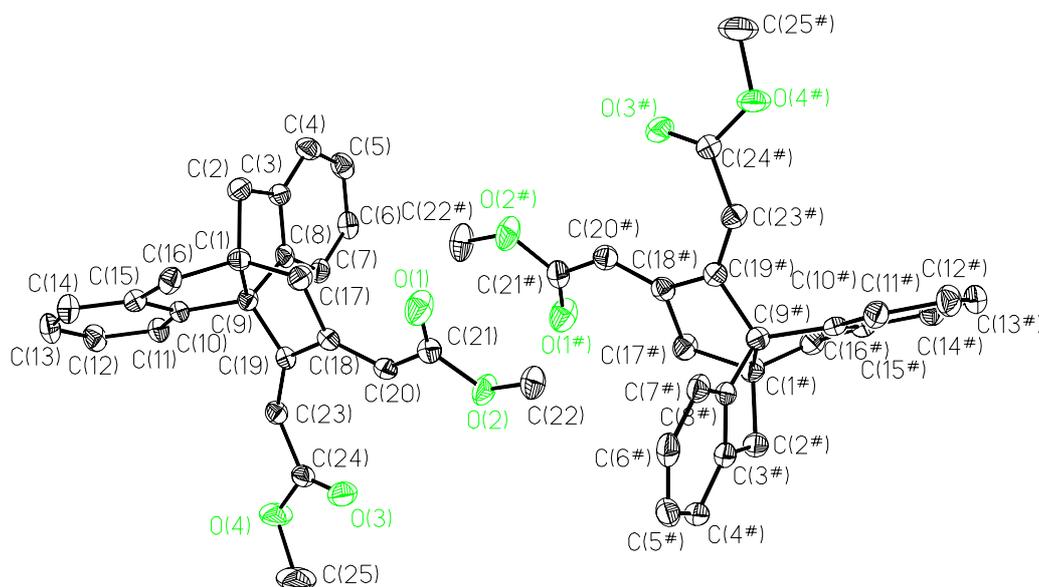


Tabelle 6: Crystal data and structure refinement for substance 221.

Identification code	maha3	
Measurement device	Siemens P2(1) diffractometer	
Empirical formula	C ₂₅ H ₂₂ O ₄	
Formula weight	386.43	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Monoclinic P2(1)	
Unit cell dimensions	a = 8.561(2) Å b = 18.421(4) Å c = 13.116(3) Å	alpha = 90 ° beta = 104.71(3) ° gamma = 90 °
Volume	2000.6(8) Å ³	
Z, Calculated density	4, 1.283 Mg/m ³	

Absorption coefficient	0.086 mm ⁻¹
F(000)	816
Crystal size, colour and habit	1.2 x 0.5 x 0.3 mm ³ , colourless columns
Theta range for data collection	2.21 ° to 27.01 °.
Index ranges	0 ≤ h ≤ 10, 0 ≤ k ≤ 23, -16 ≤ l ≤ 16
Reflections collected / unique	4792 / 4499 [R(int) = 0.2797]
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4499 / 85 / 527
Goodness-of-fit on F ²	1.021
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0452, wR2 = 0.0946 [3612]
R indices (all data)	R1 = 0.0658, wR2 = 0.1036
Absolute structure parameter	-0.1(13)
Largest diff. peak and hole	0.232 and -0.207 e·Å ⁻³
remarks	Two molecules in asymmetric unit, restrained to be same.

Tabelle 7: Bond lengths [Å] and angles [°] for substance 221.

O(1)-C(21)	1.201(4)	O(1#)-C(21#)	1.202(4)
O(2)-C(21)	1.344(4)	O(2#)-C(21#)	1.351(4)
O(2)-C(22)	1.442(4)	O(2#)-C(22#)	1.440(4)
O(3)-C(24)	1.198(4)	O(3#)-C(24#)	1.199(4)
O(4)-C(24)	1.340(4)	O(4#)-C(24#)	1.342(4)
O(4)-C(25)	1.452(5)	O(4#)-C(25#)	1.456(4)
C(1)-C(17)	1.544(4)	C(1#)-C(17#)	1.543(4)
C(1)-C(2)	1.545(4)	C(1#)-C(16#)	1.545(4)
C(1)-C(16)	1.552(4)	C(1#)-C(2#)	1.545(4)
C(1)-C(9)	1.560(4)	C(1#)-C(9#)	1.571(4)
C(2)-C(3)	1.517(5)	C(2#)-C(3#)	1.516(4)
C(3)-C(8)	1.390(4)	C(3#)-C(4#)	1.387(4)
C(3)-C(4)	1.395(5)	C(3#)-C(8#)	1.397(4)
C(4)-C(5)	1.389(5)	C(4#)-C(5#)	1.391(5)
C(5)-C(6)	1.386(5)	C(5#)-C(6#)	1.381(5)
C(6)-C(7)	1.394(5)	C(6#)-C(7#)	1.397(5)
C(7)-C(8)	1.387(4)	C(7#)-C(8#)	1.387(4)
C(8)-C(9)	1.520(4)	C(8#)-C(9#)	1.525(4)
C(9)-C(19)	1.516(4)	C(9#)-C(10#)	1.514(4)
C(9)-C(10)	1.525(4)	C(9#)-C(19#)	1.527(4)
C(10)-C(11)	1.383(4)	C(10#)-C(11#)	1.383(4)
C(10)-C(15)	1.397(4)	C(10#)-C(15#)	1.399(4)
C(11)-C(12)	1.393(4)	C(11#)-C(12#)	1.391(4)
C(12)-C(13)	1.387(5)	C(12#)-C(13#)	1.387(5)
C(13)-C(14)	1.381(5)	C(13#)-C(14#)	1.389(5)
C(14)-C(15)	1.395(4)	C(14#)-C(15#)	1.385(4)
C(15)-C(16)	1.507(4)	C(15#)-C(16#)	1.508(4)
C(17)-C(18)	1.517(4)	C(17#)-C(18#)	1.514(4)
C(18)-C(20)	1.344(4)	C(18#)-C(20#)	1.339(4)
C(18)-C(19)	1.485(4)	C(18#)-C(19#)	1.486(4)
C(19)-C(23)	1.345(4)	C(19#)-C(23#)	1.343(4)
C(20)-C(21)	1.461(4)	C(20#)-C(21#)	1.478(4)
C(23)-C(24)	1.479(4)	C(23#)-C(24#)	1.473(4)
C(21)-O(2)-C(22)	116.2(3)	C(21#)-O(2#)-C(22#)	116.3(3)
C(24)-O(4)-C(25)	115.6(3)	C(24#)-O(4#)-C(25#)	115.8(3)
C(17)-C(1)-C(2)	113.8(3)	C(17#)-C(1#)-C(16#)	115.2(3)
C(17)-C(1)-C(16)	115.1(3)	C(17#)-C(1#)-C(2#)	113.0(3)
C(2)-C(1)-C(16)	113.0(3)	C(16#)-C(1#)-C(2#)	114.5(3)
C(17)-C(1)-C(9)	104.0(2)	C(17#)-C(1#)-C(9#)	104.4(2)
C(2)-C(1)-C(9)	104.6(3)	C(16#)-C(1#)-C(9#)	104.2(2)
C(16)-C(1)-C(9)	104.8(2)	C(2#)-C(1#)-C(9#)	103.8(3)
C(3)-C(2)-C(1)	103.2(2)	C(3#)-C(2#)-C(1#)	103.7(3)
C(8)-C(3)-C(4)	119.9(3)	C(4#)-C(3#)-C(8#)	120.1(3)
C(8)-C(3)-C(2)	110.5(3)	C(4#)-C(3#)-C(2#)	129.6(3)

C(4)-C(3)-C(2)	129.5(3)	C(8#)-C(3#)-C(2#)	110.4(3)
C(5)-C(4)-C(3)	119.0(3)	C(3#)-C(4#)-C(5#)	118.8(3)
C(6)-C(5)-C(4)	120.6(3)	C(6#)-C(5#)-C(4#)	121.0(3)
C(5)-C(6)-C(7)	120.7(3)	C(5#)-C(6#)-C(7#)	120.7(3)
C(8)-C(7)-C(6)	118.4(3)	C(8#)-C(7#)-C(6#)	118.2(3)
C(7)-C(8)-C(3)	121.3(3)	C(7#)-C(8#)-C(3#)	121.2(3)
C(7)-C(8)-C(9)	128.1(3)	C(7#)-C(8#)-C(9#)	128.6(3)
C(3)-C(8)-C(9)	110.6(3)	C(3#)-C(8#)-C(9#)	110.2(3)
C(19)-C(9)-C(8)	113.2(2)	C(10#)-C(9#)-C(8#)	116.3(2)
C(19)-C(9)-C(10)	115.6(3)	C(10#)-C(9#)-C(19#)	114.3(2)
C(8)-C(9)-C(10)	115.6(2)	C(8#)-C(9#)-C(19#)	114.2(2)
C(19)-C(9)-C(1)	105.3(2)	C(10#)-C(9#)-C(1#)	103.2(2)
C(8)-C(9)-C(1)	102.3(2)	C(8#)-C(9#)-C(1#)	102.8(2)
C(10)-C(9)-C(1)	102.6(2)	C(19#)-C(9#)-C(1#)	103.8(2)
C(11)-C(10)-C(15)	121.0(3)	C(11#)-C(10#)-C(15#)	121.2(3)
C(11)-C(10)-C(9)	129.0(3)	C(11#)-C(10#)-C(9#)	129.1(3)
C(15)-C(10)-C(9)	110.0(2)	C(15#)-C(10#)-C(9#)	109.7(3)
C(10)-C(11)-C(12)	118.5(3)	C(10#)-C(11#)-C(12#)	118.4(3)
C(13)-C(12)-C(11)	120.8(3)	C(13#)-C(12#)-C(11#)	120.8(3)
C(14)-C(13)-C(12)	120.7(3)	C(12#)-C(13#)-C(14#)	120.5(3)
C(13)-C(14)-C(15)	119.0(3)	C(15#)-C(14#)-C(13#)	119.2(3)
C(14)-C(15)-C(10)	120.0(3)	C(14#)-C(15#)-C(10#)	119.9(3)
C(14)-C(15)-C(16)	128.7(3)	C(14#)-C(15#)-C(16#)	128.8(3)
C(10)-C(15)-C(16)	111.3(3)	C(10#)-C(15#)-C(16#)	111.3(3)
C(15)-C(16)-C(1)	102.7(2)	C(15#)-C(16#)-C(1#)	103.7(3)
C(18)-C(17)-C(1)	107.1(2)	C(18#)-C(17#)-C(1#)	106.8(2)
C(20)-C(18)-C(19)	124.7(3)	C(20#)-C(18#)-C(19#)	124.6(3)
C(20)-C(18)-C(17)	126.6(3)	C(20#)-C(18#)-C(17#)	126.4(3)
C(19)-C(18)-C(17)	108.6(2)	C(19#)-C(18#)-C(17#)	108.7(3)
C(23)-C(19)-C(18)	132.2(3)	C(23#)-C(19#)-C(18#)	132.3(3)
C(23)-C(19)-C(9)	121.3(3)	C(23#)-C(19#)-C(9#)	120.5(3)
C(18)-C(19)-C(9)	106.3(2)	C(18#)-C(19#)-C(9#)	106.8(2)
C(18)-C(20)-C(21)	123.8(3)	C(18#)-C(20#)-C(21#)	123.2(3)
O(1)-C(21)-O(2)	123.5(3)	O(1#)-C(21#)-O(2#)	123.3(3)
O(1)-C(21)-C(20)	126.8(3)	O(1#)-C(21#)-C(20#)	127.3(3)
O(2)-C(21)-C(20)	109.7(3)	O(2#)-C(21#)-C(20#)	109.3(3)
C(19)-C(23)-C(24)	130.7(3)	C(19#)-C(23#)-C(24#)	129.7(3)
O(3)-C(24)-O(4)	122.1(3)	O(3#)-C(24#)-O(4#)	122.1(3)
O(3)-C(24)-C(23)	129.3(3)	O(3#)-C(24#)-C(23#)	129.3(3)
O(4)-C(24)-C(23)	108.6(3)	O(4#)-C(24#)-C(23#)	108.6(3)

6.3.4. 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxy-12d-methyl-4b,8b,12b,12d-tetrahydrodibenzo-[2,3:4,5]pentaleno[1,6-ab]inden 129

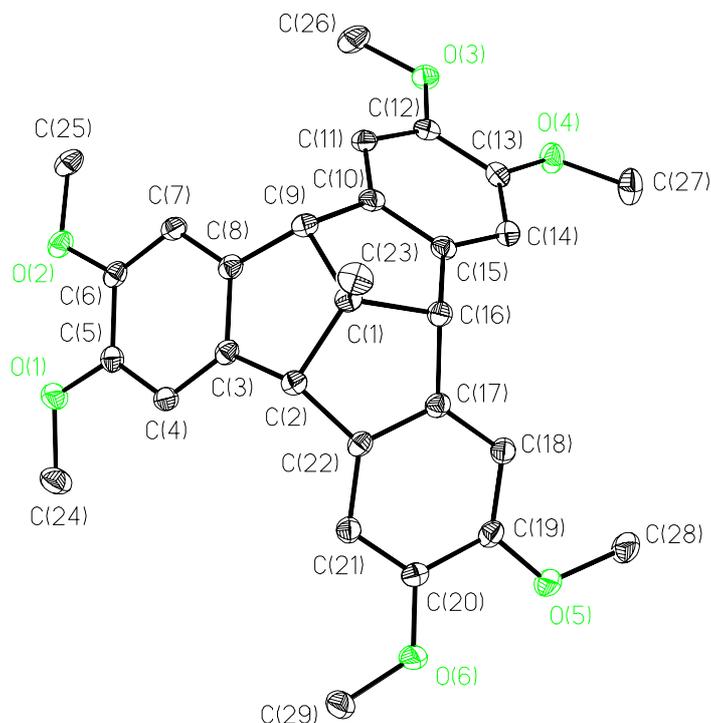


Tabelle 8: Crystal data and structure refinement for substance 129.

Identification code	maha4	
Measurement device	Nonius KappaCCD	
Empirical formula	C ₂₉ H ₃₀ O ₆	
Formula weight	474.53	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Monoclinic P 21/n	
Unit cell dimensions	a = 16.1610(2) Å b = 8.03800(10) Å c = 18.4700(2) Å	alpha = 90 °. beta = 93.9480(4) °. gamma = 90 °.

Volume	2393.60(5) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.317 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.091 mm ⁻¹
F(000)	1008
Crystal size, colour and habit	0.25 x 0.22 x 0.07 mm ³ , colourless plate
Theta range for data collection	3.01 ° to 30.00 °.
Index ranges	-22 ≤ h ≤ 22, -11 ≤ k ≤ 11, -25 ≤ l ≤ 25
Reflections collected / unique	13460 / 6979 [R(int) = 0.0216]
Completeness to theta = 30.00 °	99.9 %
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.9936 and 0.9775
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6979 / 0 / 324
Goodness-of-fit on F ²	1.036
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0416, wR2 = 0.1052 [5457]
R indices (all data)	R1 = 0.0578, wR2 = 0.1137
Extinction coefficient	0.0028(10)
Largest diff. peak and hole	0.902 and -0.217 e·Å ⁻³
remarks	None

Tabelle 9: Bond lengths [Å] and angles [°] for substance 129.

O(1)-C(5)	1.3734(13)	C(4)-C(5)	1.3885(15)
O(1)-C(24)	1.4229(14)	C(5)-C(6)	1.4168(15)
O(2)-C(6)	1.3645(13)	C(6)-C(7)	1.3832(16)
O(2)-C(25)	1.4339(14)	C(7)-C(8)	1.3977(15)
O(3)-C(12)	1.3729(13)	C(8)-C(9)	1.5093(15)
O(3)-C(26)	1.4245(14)	C(9)-C(10)	1.5104(15)
O(4)-C(13)	1.3742(13)	C(10)-C(15)	1.3831(15)

O(4)-C(27)	1.4267(14)	C(10)-C(11)	1.3984(15)
O(5)-C(19)	1.3696(13)	C(11)-C(12)	1.3838(15)
O(5)-C(28)	1.4271(15)	C(12)-C(13)	1.4141(15)
O(6)-C(20)	1.3651(13)	C(13)-C(14)	1.3862(16)
O(6)-C(29)	1.4267(14)	C(14)-C(15)	1.4013(15)
C(1)-C(23)	1.5220(16)	C(15)-C(16)	1.5131(15)
C(1)-C(9)	1.5645(15)	C(16)-C(17)	1.5163(15)
C(1)-C(2)	1.5670(15)	C(17)-C(22)	1.3861(15)
C(1)-C(16)	1.5712(15)	C(17)-C(18)	1.4040(15)
C(2)-C(22)	1.5085(14)	C(18)-C(19)	1.3873(16)
C(2)-C(3)	1.5178(15)	C(19)-C(20)	1.4186(16)
C(3)-C(8)	1.3796(15)	C(20)-C(21)	1.3872(15)
C(3)-C(4)	1.4023(15)	C(21)-C(22)	1.3970(15)
C(5)-O(1)-C(24)	116.21(9)	C(15)-C(10)-C(11)	120.62(10)
C(6)-O(2)-C(25)	115.98(9)	C(15)-C(10)-C(9)	112.28(9)
C(12)-O(3)-C(26)	116.62(9)	C(11)-C(10)-C(9)	127.05(10)
C(13)-O(4)-C(27)	116.89(9)	C(12)-C(11)-C(10)	119.52(10)
C(19)-O(5)-C(28)	117.05(9)	O(3)-C(12)-C(11)	124.64(10)
C(20)-O(6)-C(29)	116.78(9)	O(3)-C(12)-C(13)	115.45(9)
C(23)-C(1)-C(9)	112.72(9)	C(11)-C(12)-C(13)	119.91(10)
C(23)-C(1)-C(2)	112.04(9)	O(4)-C(13)-C(14)	124.69(10)
C(9)-C(1)-C(2)	106.86(8)	O(4)-C(13)-C(12)	115.01(10)
C(23)-C(1)-C(16)	111.80(9)	C(14)-C(13)-C(12)	120.30(10)
C(9)-C(1)-C(16)	106.60(8)	C(13)-C(14)-C(15)	119.28(10)
C(2)-C(1)-C(16)	106.41(8)	C(10)-C(15)-C(14)	120.34(10)
C(22)-C(2)-C(3)	116.54(9)	C(10)-C(15)-C(16)	111.65(9)
C(22)-C(2)-C(1)	104.29(8)	C(14)-C(15)-C(16)	128.01(10)
C(3)-C(2)-C(1)	104.47(8)	C(15)-C(16)-C(17)	117.76(9)
C(8)-C(3)-C(4)	119.92(10)	C(15)-C(16)-C(1)	104.72(8)
C(8)-C(3)-C(2)	111.60(9)	C(17)-C(16)-C(1)	104.54(8)
C(4)-C(3)-C(2)	128.43(10)	C(22)-C(17)-C(18)	120.24(10)
C(5)-C(4)-C(3)	119.35(10)	C(22)-C(17)-C(16)	111.42(9)
O(1)-C(5)-C(4)	124.77(10)	C(18)-C(17)-C(16)	128.18(10)
O(1)-C(5)-C(6)	114.81(9)	C(19)-C(18)-C(17)	119.30(10)
C(4)-C(5)-C(6)	120.41(10)	O(5)-C(19)-C(18)	125.17(10)
O(2)-C(6)-C(7)	124.39(10)	O(5)-C(19)-C(20)	114.61(10)
O(2)-C(6)-C(5)	116.00(10)	C(18)-C(19)-C(20)	120.19(10)
C(7)-C(6)-C(5)	119.61(10)	O(6)-C(20)-C(21)	124.88(10)
C(6)-C(7)-C(8)	119.47(10)	O(6)-C(20)-C(19)	115.17(9)
C(3)-C(8)-C(7)	121.21(10)	C(21)-C(20)-C(19)	119.94(10)
C(3)-C(8)-C(9)	112.31(9)	C(20)-C(21)-C(22)	119.40(10)
C(7)-C(8)-C(9)	126.46(10)	C(17)-C(22)-C(21)	120.80(10)
C(8)-C(9)-C(10)	112.39(9)	C(17)-C(22)-C(2)	112.20(9)
C(8)-C(9)-C(1)	104.50(9)	C(21)-C(22)-C(2)	126.94(9)
C(10)-C(9)-C(1)	104.65(8)		

6.3.5. 5,5',6,6'-Tetramethoxy-2,2'-spirobiindan 44

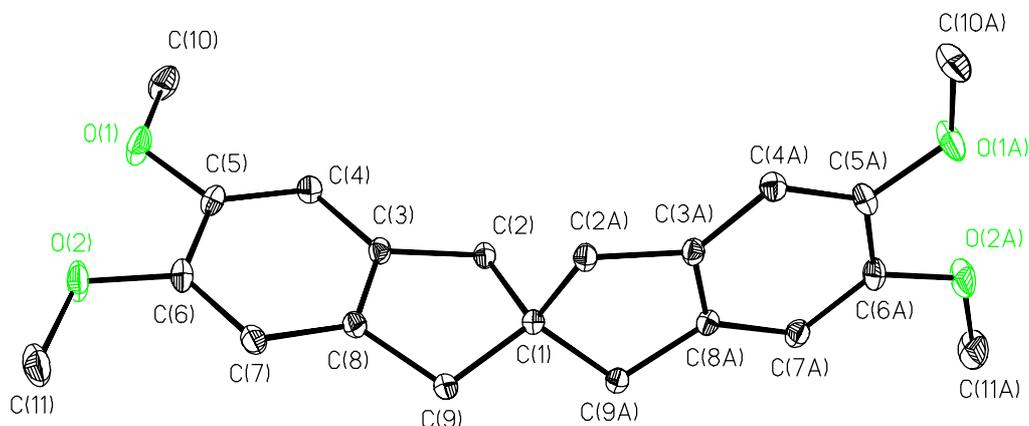


Tabelle 10: Crystal data and structure refinement for substance 44.

Identification code	maha5
Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C ₂₁ H ₂₄ O ₄
Formula weight	340.40
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic C 2/c
Unit cell dimensions	a = 30.2630(4) Å alpha = 90 °. b = 5.43000(10) Å beta = 111.9701(6) °. c = 11.6800(2) Å gamma = 90 °.
Volume	1779.97(5) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.270 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.087 mm ⁻¹
F(000)	728
Crystal size, colour and habit	0.28 x 0.16 x 0.08 mm ³ , Colourless needle
Theta range for data collection	3.49 ° to 30.00 °.

Index ranges	$-42 \leq h \leq 41, -7 \leq k \leq 7, -16 \leq l \leq 16$
Reflections collected / unique	4507 / 2597 [R(int) = 0.0254]
Completeness to $\theta = 30.00^\circ$	99.7 %
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.9931 and 0.9761
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	2597 / 0 / 116
Goodness-of-fit on F^2	1.043
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0426, wR2 = 0.1050 [1909]
R indices (all data)	R1 = 0.0674, wR2 = 0.1148
...	
Largest diff. peak and hole	0.327 and $-0.265 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$
remarks	None

Tabelle 11: Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] for substance 44.

O(1)-C(5)	1.3701(12)	C(9)#1-C(1)-C(2)#1	104.11(5)
O(1)-C(10)	1.4251(14)	C(9)-C(1)-C(2)	104.11(5)
O(2)-C(6)	1.3685(12)	C(9)#1-C(1)-C(2)	113.12(5)
O(2)-C(11)	1.4339(15)	C(2)#1-C(1)-C(2)	109.03(12)
C(1)-C(9)	1.5476(13)	C(3)-C(2)-C(1)	103.67(7)
C(1)-C(9)#1	1.5477(13)	C(8)-C(3)-C(4)	120.41(9)
C(1)-C(2)#1	1.5577(13)	C(8)-C(3)-C(2)	110.54(9)
C(1)-C(2)	1.5578(13)	C(4)-C(3)-C(2)	129.01(9)
C(2)-C(3)	1.5142(13)	C(5)-C(4)-C(3)	119.03(9)
C(3)-C(8)	1.3826(15)	O(1)-C(5)-C(4)	124.96(10)
C(3)-C(4)	1.3988(14)	O(1)-C(5)-C(6)	114.69(9)
C(4)-C(5)	1.3888(14)	C(4)-C(5)-C(6)	120.35(9)
C(5)-C(6)	1.4150(15)	O(2)-C(6)-C(7)	124.95(10)
C(6)-C(7)	1.3845(15)	O(2)-C(6)-C(5)	114.87(9)
C(7)-C(8)	1.3986(13)	C(7)-C(6)-C(5)	120.18(9)
C(8)-C(9)	1.5049(14)	C(6)-C(7)-C(8)	118.94(10)
		C(3)-C(8)-C(7)	121.09(9)
C(5)-O(1)-C(10)	117.62(8)	C(3)-C(8)-C(9)	110.82(9)
C(6)-O(2)-C(11)	116.66(9)	C(7)-C(8)-C(9)	128.05(10)
C(9)-C(1)-C(9)#1	113.51(12)	C(8)-C(9)-C(1)	104.31(8)
C(9)-C(1)-C(2)#1	113.13(5)		

6.3.6. 2,3,6,7,13,14-Hexamethoxytryptindan 72

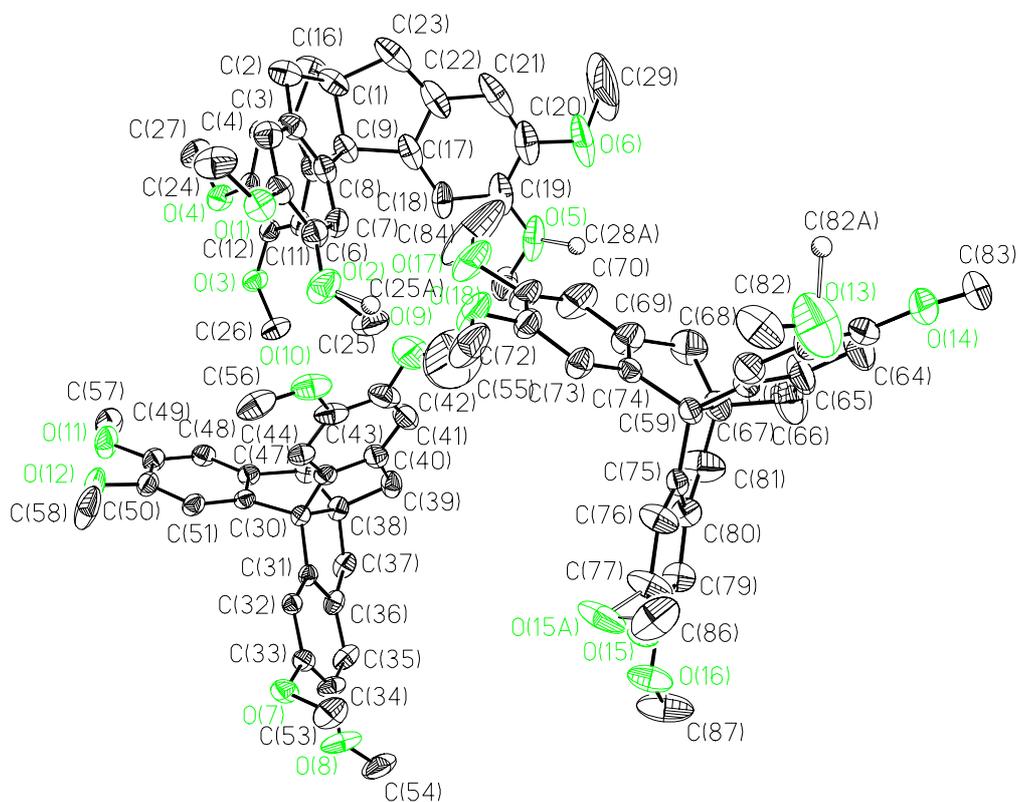


Tabelle 12: Crystal data and structure refinement for substance 72.

Identification code	maha6	
Measurement device	Nonius KappaCCD	
Empirical formula	C ₂₉ H ₃₀ O ₆	
Formula weight	474.53	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Monoclinic P 21/c	
Unit cell dimensions	a = 19.32200(10) Å	alpha = 90 °
	b = 22.94800(10) Å	beta = 115.5580(2) °
	c = 18.28100(10) Å	gamma = 90 °

Volume	7312.65(6) Å ³
Z, Calculated density	12, 1.293 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.090 mm ⁻¹
F(000)	3024
Crystal size, colour and habit	0.30 x 0.27 x 0.24 mm ³ , colourless irregular
Theta range for data collection	2.93 ° to 30.00 °
Index ranges	-27 ≤ h ≤ 27, -32 ≤ k ≤ 32, -25 ≤ l ≤ 25
Reflections collected / unique	188999 / 21264 [R(int) = 0.062]
Completeness to theta = 30.00 °	99.7 %
Absorption correction	Multi-Scan
Max. and min. transmission	0.9788 and 0.9736
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	21264 / 0 / 994
Goodness-of-fit on F ²	0.946
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1026, wR2 = 0.2371 [12495]
R indices (all data)	R1 = 0.1608, wR2 = 0.2711
Extinction coefficient	0.0023(4)
Largest diff. peak and hole	1.191 and -0.677 e·Å ⁻³
remarks	Three molecules in asymmetric unit. disorder: C(25):C(25A) 75:27 % C(28):C(28A) 47:53 % C(82):C(82A) 40:60 % O(15):O(15A) 57:43 %

Tabelle 13: Bond lengths [Å] and angles [°] for substance 72.

O(1)-C(5)	1.373(4)	C(35)-C(36)	1.390(4)
O(1)-C(24)	1.456(5)	C(36)-C(37)	1.509(4)
O(2)-C(25A)	1.260(14)	C(37)-C(38)	1.544(5)
O(2)-C(6)	1.365(4)	C(38)-C(39)	1.537(5)
O(2)-C(25)	1.381(6)	C(38)-C(46)	1.551(4)
O(3)-C(12)	1.371(4)	C(39)-C(40)	1.501(5)
O(3)-C(26)	1.429(4)	C(40)-C(45)	1.379(4)
O(4)-C(13)	1.365(4)	C(40)-C(41)	1.396(5)
O(4)-C(27)	1.433(4)	C(41)-C(42)	1.372(6)
O(5)-C(19)	1.372(6)	C(42)-C(43)	1.395(6)
O(5)-C(28)	1.519(10)	C(43)-C(44)	1.392(5)
O(5)-C(28A)	1.545(13)	C(44)-C(45)	1.402(4)
O(6)-C(20)	1.369(5)	C(46)-C(47)	1.514(4)
O(6)-C(29)	1.424(10)	C(47)-C(52)	1.382(4)
C(1)-C(16)	1.550(6)	C(47)-C(48)	1.389(4)
C(1)-C(2)	1.555(5)	C(48)-C(49)	1.379(5)
C(1)-C(23)	1.554(6)	C(49)-C(50)	1.417(5)
C(1)-C(9)	1.570(5)	C(50)-C(51)	1.380(4)
C(2)-C(3)	1.508(5)	C(51)-C(52)	1.395(4)
C(3)-C(8)	1.375(5)	O(13)-C(62)	1.372(6)
C(3)-C(4)	1.399(5)	O(13)-C(82)	1.390(12)
C(4)-C(5)	1.388(5)	O(13)-C(82A)	1.526(15)
C(5)-C(6)	1.406(5)	O(14)-C(63)	1.393(5)
C(6)-C(7)	1.386(5)	O(14)-C(83)	1.449(6)
C(7)-C(8)	1.392(5)	O(15)-C(86)	1.337(7)
C(8)-C(9)	1.520(5)	O(15)-C(77)	1.403(6)
C(9)-C(10)	1.518(5)	O(15A)-C(77)	1.494(8)
C(9)-C(17)	1.524(5)	O(15A)-C(86)	1.69(2)
C(10)-C(15)	1.384(5)	O(16)-C(78)	1.367(4)
C(10)-C(11)	1.397(5)	O(16)-C(87)	1.426(5)
C(11)-C(12)	1.388(4)	O(17)-C(71)	1.365(4)
C(12)-C(13)	1.416(4)	O(17)-C(84)	1.451(7)
C(13)-C(14)	1.383(5)	O(18)-C(72)	1.367(4)
C(14)-C(15)	1.392(5)	O(18)-C(85)	1.426(5)
C(15)-C(16)	1.491(5)	C(59)-C(74)	1.509(4)
C(17)-C(22)	1.372(6)	C(59)-C(60)	1.511(4)
C(17)-C(18)	1.403(6)	C(59)-C(75)	1.518(4)
C(18)-C(19)	1.397(5)	C(59)-C(67)	1.590(4)
C(19)-C(20)	1.360(7)	C(60)-C(61)	1.364(5)
C(20)-C(21)	1.386(8)	C(60)-C(65)	1.397(5)
C(21)-C(22)	1.445(7)	C(61)-C(62)	1.422(5)
C(22)-C(23)	1.498(7)	C(62)-C(63)	1.389(6)
O(7)-C(33)	1.384(4)	C(63)-C(64)	1.336(6)
O(7)-C(53)	1.445(4)	C(64)-C(65)	1.391(6)
O(8)-C(34)	1.373(4)	C(65)-C(66)	1.459(7)
O(8)-C(54)	1.440(5)	C(66)-C(67)	1.545(6)

O(9)-C(55)	1.162(10)	C(67)-C(68)	1.505(6)
O(9)-C(42)	1.383(5)	C(67)-C(81)	1.504(6)
O(10)-C(43)	1.368(4)	C(68)-C(69)	1.521(6)
O(10)-C(56)	1.425(6)	C(69)-C(74)	1.365(4)
O(11)-C(49)	1.377(4)	C(69)-C(70)	1.383(5)
O(11)-C(57)	1.423(5)	C(70)-C(71)	1.379(6)
O(12)-C(50)	1.374(4)	C(71)-C(72)	1.406(5)
O(12)-C(58)	1.434(5)	C(72)-C(73)	1.385(4)
C(30)-C(45)	1.512(4)	C(73)-C(74)	1.393(4)
C(30)-C(52)	1.517(4)	C(75)-C(80)	1.379(4)
C(30)-C(31)	1.516(4)	C(75)-C(76)	1.394(4)
C(30)-C(38)	1.579(4)	C(76)-C(77)	1.389(5)
C(31)-C(36)	1.389(4)	C(77)-C(78)	1.397(5)
C(31)-C(32)	1.395(4)	C(78)-C(79)	1.377(5)
C(32)-C(33)	1.387(4)	C(79)-C(80)	1.386(5)
C(33)-C(34)	1.399(5)	C(80)-C(81)	1.501(5)
C(34)-C(35)	1.389(5)		

C(5)-O(1)-C(24)	116.7(3)	C(40)-C(39)-C(38)	104.1(2)
C(25A)-O(2)-C(6)	129.6(7)	C(45)-C(40)-C(41)	119.7(3)
C(25A)-O(2)-C(25)	50.6(7)	C(45)-C(40)-C(39)	111.2(3)
C(6)-O(2)-C(25)	117.5(4)	C(41)-C(40)-C(39)	129.1(3)
C(12)-O(3)-C(26)	117.2(2)	C(42)-C(41)-C(40)	119.7(3)
C(13)-O(4)-C(27)	115.9(3)	C(41)-C(42)-O(9)	121.9(4)
C(19)-O(5)-C(28)	117.2(4)	C(41)-C(42)-C(43)	121.1(3)
C(19)-O(5)-C(28A)	102.3(6)	O(9)-C(42)-C(43)	116.9(4)
C(28)-O(5)-C(28A)	127.2(7)	O(10)-C(43)-C(44)	124.6(4)
C(20)-O(6)-C(29)	115.3(6)	O(10)-C(43)-C(42)	115.6(3)
C(16)-C(1)-C(2)	113.3(3)	C(44)-C(43)-C(42)	119.7(3)
C(16)-C(1)-C(23)	113.3(3)	C(43)-C(44)-C(45)	118.7(3)
C(2)-C(1)-C(23)	114.6(3)	C(40)-C(45)-C(44)	121.1(3)
C(16)-C(1)-C(9)	105.1(3)	C(40)-C(45)-C(30)	111.0(3)
C(2)-C(1)-C(9)	105.0(3)	C(44)-C(45)-C(30)	127.8(3)
C(23)-C(1)-C(9)	104.2(3)	C(47)-C(46)-C(38)	103.9(2)
C(3)-C(2)-C(1)	103.8(3)	C(52)-C(47)-C(48)	120.5(3)
C(8)-C(3)-C(4)	121.5(3)	C(52)-C(47)-C(46)	111.5(3)
C(8)-C(3)-C(2)	111.1(3)	C(48)-C(47)-C(46)	127.9(3)
C(4)-C(3)-C(2)	127.4(3)	C(49)-C(48)-C(47)	119.1(3)
C(5)-C(4)-C(3)	118.3(3)	C(48)-C(49)-O(11)	124.8(3)
O(1)-C(5)-C(4)	124.6(3)	C(48)-C(49)-C(50)	120.6(3)
O(1)-C(5)-C(6)	115.1(3)	O(11)-C(49)-C(50)	114.6(3)
C(4)-C(5)-C(6)	120.2(3)	C(51)-C(50)-O(12)	124.2(3)
O(2)-C(6)-C(7)	124.1(3)	C(51)-C(50)-C(49)	119.9(3)
O(2)-C(6)-C(5)	115.3(3)	O(12)-C(50)-C(49)	115.8(3)
C(7)-C(6)-C(5)	120.6(3)	C(50)-C(51)-C(52)	118.9(3)
C(6)-C(7)-C(8)	119.0(3)	C(47)-C(52)-C(51)	121.1(3)
C(3)-C(8)-C(7)	120.4(3)	C(47)-C(52)-C(30)	111.2(2)

C(3)-C(8)-C(9)	111.6(3)	C(51)-C(52)-C(30)	127.7(3)
C(7)-C(8)-C(9)	127.9(3)	C(62)-O(13)-C(82)	122.8(5)
C(10)-C(9)-C(17)	113.5(3)	C(62)-O(13)-C(82A)	109.5(6)
C(10)-C(9)-C(8)	116.2(3)	C(82)-O(13)-C(82A)	90.5(8)
C(17)-C(9)-C(8)	115.1(3)	C(63)-O(14)-C(83)	115.6(4)
C(10)-C(9)-C(1)	103.2(3)	C(86)-O(15)-C(77)	120.4(4)
C(17)-C(9)-C(1)	103.6(3)	C(77)-O(15A)-C(86)	96.3(10)
C(8)-C(9)-C(1)	102.9(3)	C(78)-O(16)-C(87)	117.0(3)
C(15)-C(10)-C(11)	120.8(3)	C(71)-O(17)-C(84)	113.7(4)
C(15)-C(10)-C(9)	111.0(3)	C(72)-O(18)-C(85)	117.6(3)
C(11)-C(10)-C(9)	128.2(3)	C(74)-C(59)-C(60)	115.8(3)
C(12)-C(11)-C(10)	118.9(3)	C(74)-C(59)-C(75)	114.1(2)
O(3)-C(12)-C(11)	125.1(3)	C(60)-C(59)-C(75)	115.7(3)
O(3)-C(12)-C(13)	114.7(3)	C(74)-C(59)-C(67)	103.2(2)
C(11)-C(12)-C(13)	120.1(3)	C(60)-C(59)-C(67)	102.5(3)
O(4)-C(13)-C(14)	124.6(3)	C(75)-C(59)-C(67)	102.8(2)
O(4)-C(13)-C(12)	115.1(3)	C(61)-C(60)-C(65)	120.1(3)
C(14)-C(13)-C(12)	120.3(3)	C(61)-C(60)-C(59)	129.3(3)
C(13)-C(14)-C(15)	119.2(3)	C(65)-C(60)-C(59)	110.6(3)
C(10)-C(15)-C(14)	120.7(3)	C(60)-C(61)-C(62)	119.0(4)
C(10)-C(15)-C(16)	111.6(3)	O(13)-C(62)-C(63)	121.0(4)
C(14)-C(15)-C(16)	127.7(3)	O(13)-C(62)-C(61)	120.1(4)
C(15)-C(16)-C(1)	104.2(3)	C(63)-C(62)-C(61)	118.9(4)
C(22)-C(17)-C(18)	121.3(4)	C(64)-C(63)-C(62)	122.2(4)
C(22)-C(17)-C(9)	110.8(4)	C(64)-C(63)-O(14)	123.7(4)
C(18)-C(17)-C(9)	127.8(3)	C(62)-C(63)-O(14)	114.0(4)
C(19)-C(18)-C(17)	119.3(4)	C(63)-C(64)-C(65)	119.1(4)
C(20)-C(19)-O(5)	116.6(4)	C(64)-C(65)-C(60)	120.7(4)
C(20)-C(19)-C(18)	120.9(5)	C(64)-C(65)-C(66)	126.7(4)
O(5)-C(19)-C(18)	122.4(4)	C(60)-C(65)-C(66)	112.3(3)
C(19)-C(20)-O(6)	117.1(5)	C(65)-C(66)-C(67)	104.0(4)
C(19)-C(20)-C(21)	120.3(4)	C(68)-C(67)-C(81)	117.9(4)
O(6)-C(20)-C(21)	122.7(5)	C(68)-C(67)-C(66)	111.7(4)
C(20)-C(21)-C(22)	120.3(5)	C(81)-C(67)-C(66)	110.4(4)
C(17)-C(22)-C(21)	117.8(5)	C(68)-C(67)-C(59)	104.5(3)
C(17)-C(22)-C(23)	111.5(4)	C(81)-C(67)-C(59)	106.0(3)
C(21)-C(22)-C(23)	130.7(4)	C(66)-C(67)-C(59)	105.1(3)
C(22)-C(23)-C(1)	104.1(4)	C(67)-C(68)-C(69)	103.9(3)
C(33)-O(7)-C(53)	113.6(3)	C(74)-C(69)-C(70)	120.6(3)
C(34)-O(8)-C(54)	116.3(3)	C(74)-C(69)-C(68)	110.9(3)
C(55)-O(9)-C(42)	123.3(7)	C(70)-C(69)-C(68)	128.2(3)
C(43)-O(10)-C(56)	117.6(3)	C(71)-C(70)-C(69)	120.1(3)
C(49)-O(11)-C(57)	117.8(3)	O(17)-C(71)-C(70)	125.7(3)
C(50)-O(12)-C(58)	116.2(3)	O(17)-C(71)-C(72)	115.1(3)
C(45)-C(30)-C(52)	113.4(2)	C(70)-C(71)-C(72)	119.0(3)
C(45)-C(30)-C(31)	115.1(2)	O(18)-C(72)-C(73)	124.8(3)
C(52)-C(30)-C(31)	116.2(2)	O(18)-C(72)-C(71)	114.9(3)
C(45)-C(30)-C(38)	103.1(2)	C(73)-C(72)-C(71)	120.3(3)

C(52)-C(30)-C(38)	103.3(2)	C(72)-C(73)-C(74)	119.1(3)
C(31)-C(30)-C(38)	103.5(2)	C(69)-C(74)-C(73)	120.5(3)
C(36)-C(31)-C(32)	120.2(3)	C(69)-C(74)-C(59)	110.7(3)
C(36)-C(31)-C(30)	110.9(2)	C(73)-C(74)-C(59)	128.8(3)
C(32)-C(31)-C(30)	128.9(3)	C(80)-C(75)-C(76)	119.4(3)
C(33)-C(32)-C(31)	119.3(3)	C(80)-C(75)-C(59)	111.3(3)
O(7)-C(33)-C(32)	118.9(3)	C(76)-C(75)-C(59)	129.3(3)
O(7)-C(33)-C(34)	120.6(3)	C(77)-C(76)-C(75)	119.1(3)
C(32)-C(33)-C(34)	120.4(3)	C(76)-C(77)-C(78)	120.6(3)
O(8)-C(34)-C(35)	124.4(3)	C(76)-C(77)-O(15)	126.4(4)
O(8)-C(34)-C(33)	115.4(3)	C(78)-C(77)-O(15)	111.7(4)
C(35)-C(34)-C(33)	120.2(3)	C(76)-C(77)-O(15A)	114.8(5)
C(34)-C(35)-C(36)	119.3(3)	C(78)-C(77)-O(15A)	119.6(4)
C(35)-C(36)-C(31)	120.7(3)	O(15)-C(77)-O(15A)	35.7(6)
C(35)-C(36)-C(37)	128.2(3)	O(16)-C(78)-C(79)	124.2(3)
C(31)-C(36)-C(37)	111.1(3)	O(16)-C(78)-C(77)	115.6(3)
C(36)-C(37)-C(38)	104.2(2)	C(79)-C(78)-C(77)	120.2(3)
C(39)-C(38)-C(37)	113.3(3)	C(78)-C(79)-C(80)	118.7(3)
C(39)-C(38)-C(46)	113.4(3)	C(75)-C(80)-C(79)	121.9(3)
C(37)-C(38)-C(46)	114.3(3)	C(75)-C(80)-C(81)	111.0(3)
C(39)-C(38)-C(30)	104.6(2)	C(79)-C(80)-C(81)	127.0(3)
C(37)-C(38)-C(30)	104.8(2)	C(80)-C(81)-C(67)	105.5(3)
C(46)-C(38)-C(30)	105.2(2)	O(15)-C(86)-O(15A)	31.5(3)

6.3.7. 1(*E*),2(*Z*),5(*Z*),6(*E*),7(*E*),8(*Z*)-Hexakis(methoxycarbonylmethylen)-1,2,5,6-tetrahydro-3*H*,4*H*-3a,6a-propanopentalen 257

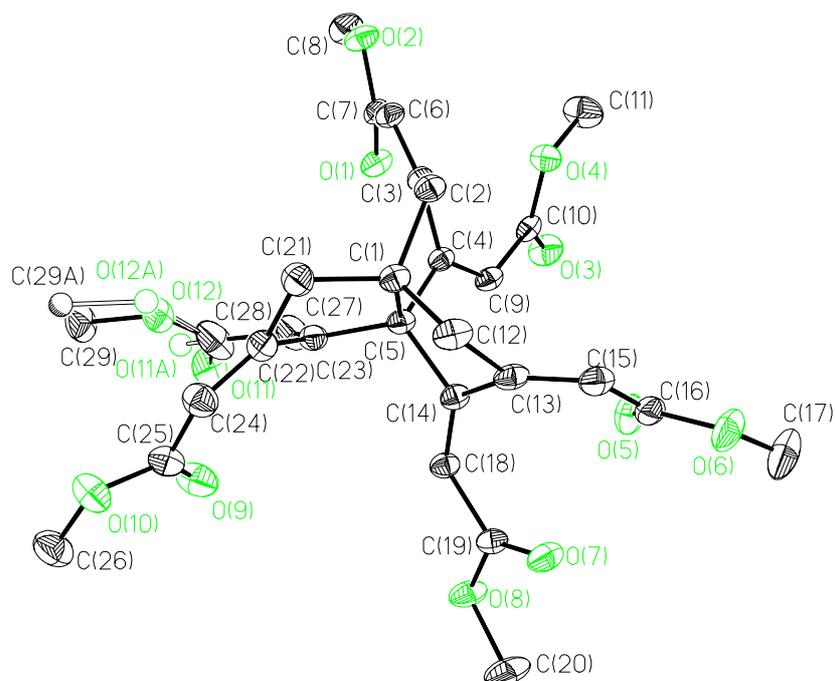


Tabelle 14: Crystal data and structure refinement for 257.

Identification code	maha7
Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	$C_{29}H_{30}O_{12} \times 0.25 CH_3OH$
Formula weight	578.54
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic P 21/c
Unit cell dimensions	$a = 7.85400(10)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 17.4820(2)$ Å $\beta = 90.0910(4)^\circ$ $c = 21.0300(3)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	2887.49(6) Å ³

Z, Calculated density	4, 1.331 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.104 mm ⁻¹
F(000)	1218
Crystal size, colour and habit	0.30 x 0.28 x 0.16 mm ³ , colourless plates
Theta range for data collection	3.00 ° to 30.00 °
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -24 ≤ k ≤ 19, -29 ≤ l ≤ 29
Reflections collected / unique	36528 / 8334 [R(int) = 0.031]
Completeness to theta = 30.00 °	98.9 %
Absorption correction	Multi-Scan
Max. and min. transmission	0.9835 and 0.9693
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8334 / 4 / 393
Goodness-of-fit on F ²	1.042
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0483, wR2 = 0.1275 [6663]
R indices (all data)	R1 = 0.0627, wR2 = 0.1367
Largest diff. peak and hole	0.392 and -0.595 e·Å ⁻³
remarks	Disorder of O(11), O(12) and C(29) on two positions (O(12) 24 %; O(12A) 76 %).

Tabelle 15: Bond lengths [Å] and angles [°] for 257.

O(1)-C(7)	1.2073(16)	C(1)-C(5)	1.5903(17)
O(2)-C(7)	1.3476(15)	C(2)-C(3)	1.5131(17)
O(2)-C(8)	1.4424(17)	C(3)-C(6)	1.3332(18)
O(3)-C(10)	1.2114(16)	C(3)-C(4)	1.4860(17)
O(4)-C(10)	1.3350(16)	C(4)-C(9)	1.3353(17)
O(4)-C(11)	1.4459(18)	C(4)-C(5)	1.5254(17)
O(5)-C(16)	1.2062(18)	C(5)-C(14)	1.5227(17)
O(6)-C(16)	1.3399(17)	C(5)-C(23)	1.5258(17)
O(6)-C(17)	1.446(2)	C(6)-C(7)	1.4773(18)
O(7)-C(19)	1.2028(16)	C(9)-C(10)	1.4729(19)
O(8)-C(19)	1.3482(16)	C(12)-C(13)	1.5102(19)
O(8)-C(20)	1.4488(18)	C(13)-C(15)	1.333(2)
O(9)-C(25)	1.2061(19)	C(13)-C(14)	1.4876(17)
O(10)-C(25)	1.3405(19)	C(14)-C(18)	1.3358(18)
O(10)-C(26)	1.445(2)	C(15)-C(16)	1.481(2)
O(11)-C(28)	1.269(3)	C(18)-C(19)	1.4816(18)
O(12)-C(28)	1.260(3)	C(21)-C(22)	1.509(2)
O(12)-C(29)	1.448(2)	C(22)-C(24)	1.338(2)
O(11A)-C(28)	1.017(5)	C(22)-C(23)	1.485(2)
O(12A)-C(29A)	1.493(9)	C(23)-C(27)	1.3337(19)
O(12A)-C(28)	1.782(7)	C(24)-C(25)	1.477(2)
C(1)-C(21)	1.5404(19)	C(27)-C(28)	1.470(2)
C(1)-C(2)	1.5431(19)	O(13)-C(30)	1.383(10)
C(1)-C(12)	1.5473(18)		
C(7)-O(2)-C(8)	115.85(11)	C(15)-C(13)-C(12)	124.80(12)
C(10)-O(4)-C(11)	114.86(11)	C(14)-C(13)-C(12)	104.53(11)
C(16)-O(6)-C(17)	115.23(13)	C(18)-C(14)-C(13)	130.63(11)
C(19)-O(8)-C(20)	115.14(11)	C(18)-C(14)-C(5)	124.41(11)
C(25)-O(10)-C(26)	115.61(13)	C(13)-C(14)-C(5)	104.45(10)
C(28)-O(12)-C(29)	116.4(2)	C(13)-C(15)-C(16)	125.19(12)
C(29A)-O(12A)-C(28)	114.8(5)	O(5)-C(16)-O(6)	123.63(14)
C(21)-C(1)-C(2)	113.19(11)	O(5)-C(16)-C(15)	126.88(13)
C(21)-C(1)-C(12)	114.33(11)	O(6)-C(16)-C(15)	109.44(12)
C(2)-C(1)-C(12)	113.33(11)	C(14)-C(18)-C(19)	124.60(11)
C(21)-C(1)-C(5)	105.01(10)	O(7)-C(19)-O(8)	122.84(12)
C(2)-C(1)-C(5)	104.92(10)	O(7)-C(19)-C(18)	127.66(12)
C(12)-C(1)-C(5)	104.81(10)	O(8)-C(19)-C(18)	109.47(11)
C(3)-C(2)-C(1)	104.09(10)	C(22)-C(21)-C(1)	105.34(11)
C(6)-C(3)-C(4)	130.24(11)	C(24)-C(22)-C(23)	131.01(14)
C(6)-C(3)-C(2)	124.73(11)	C(24)-C(22)-C(21)	123.83(14)
C(4)-C(3)-C(2)	104.50(10)	C(23)-C(22)-C(21)	105.00(11)
C(9)-C(4)-C(3)	131.76(12)	C(27)-C(23)-C(22)	131.57(13)
C(9)-C(4)-C(5)	122.88(11)	C(27)-C(23)-C(5)	121.91(13)
C(3)-C(4)-C(5)	104.88(10)	C(22)-C(23)-C(5)	105.82(11)

C(14)-C(5)-C(4)	112.81(10)	C(22)-C(24)-C(25)	125.32(14)
C(14)-C(5)-C(23)	116.16(10)	O(9)-C(25)-O(10)	122.59(14)
C(4)-C(5)-C(23)	112.70(10)	O(9)-C(25)-C(24)	126.88(15)
C(14)-C(5)-C(1)	104.61(9)	O(10)-C(25)-C(24)	110.52(13)
C(4)-C(5)-C(1)	104.51(10)	C(23)-C(27)-C(28)	128.21(16)
C(23)-C(5)-C(1)	104.58(10)	O(11A)-C(28)-O(12)	91.4(4)
C(3)-C(6)-C(7)	125.18(11)	O(11A)-C(28)-O(11)	35.3(4)
O(1)-C(7)-O(2)	123.22(12)	O(12)-C(28)-O(11)	125.62(18)
O(1)-C(7)-C(6)	127.51(12)	O(11A)-C(28)-C(27)	152.1(5)
O(2)-C(7)-C(6)	109.27(11)	O(12)-C(28)-C(27)	114.24(18)
C(4)-C(9)-C(10)	128.41(12)	O(11)-C(28)-C(27)	120.1(2)
O(3)-C(10)-O(4)	123.10(13)	O(11A)-C(28)-O(12A)	101.7(5)
O(3)-C(10)-C(9)	121.92(12)	O(12)-C(28)-O(12A)	10.4(2)
O(4)-C(10)-C(9)	114.93(11)	O(11)-C(28)-O(12A)	136.0(2)
C(13)-C(12)-C(1)	103.40(10)	C(27)-C(28)-O(12A)	103.9(3)
C(15)-C(13)-C(14)	130.01(13)		

7. Literaturverzeichnis

1. R.K. Boeckman, Jr., E.J. Enholm, D.M. Demko, A.B. Charette, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 4743-4745.
2. K.E. Wilson, N.N. Tsou, Z. Guan, C.L. Ruby, F. Pelaez, J. Gorrochategui, F. Vicente, H.R. Onishi, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 8705-8709.
3. P. Nuhn, *Naturstoffchemie*, 2., neu bearbeitete und erweiterte Auflage, S. Hirzel Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, **1990**, Kapitel 9, S. 522-552.
4. D.B. Saxena, *Phytochem.* **1986**, *25*, 553-555.
5. D.C. Harrowven, N.A. Newman, C.A. Knight, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 6757-6760.
6. a) G.Y. Vanag, T.T. Dumpis, *Doklady Akad. Nauk. SSSR* **1959**, *125*, 226-229 (Engl.); und zit. Lit..
b) S.L. Shapiro, K. Geiger, L. Freedman, *J. Org. Chem.* **1960**, *25*, 1860-1865; und zit. Lit..
c) T.T. Dumpis, G.Y. Vanags, *Doklady Akad. Nauk. SSSR* **1961**, *141*, 1257-1260 (Engl.); und zit. Lit..
d) A.R. Murthy, S.D. Wyrick, I.H. Hall, *J. Med. Chem.* **1985**, *28*, 1591-1596; und zit. Lit..
7. L.N. Pridgen, K. Huang, S. Shilcrat, A. Tickner-Eldridge, C. DeBrosse, R.C. Haltiwanger, *Synlett* **1999**, 1612-1614; und zit. Lit..
8. H. Shih, L. Deng, C.J. Carrera, S. Adachi, H.B. Cottam, D.A. Carson, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2000**, *10*, 487-490.
9. a) H.G. Heller in *Rodd's Chemistry Of Carbon Compounds, Vol. III Part G*, S. Coffey, Ed., Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, **1978**, p. 82-97.
b) S.R. Angle, D.O. Arnaiz, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5937-5947; und zit. Lit..
c) C.H. Heathcock, S.L. Graham, M.C. Pirrung, F. Plavac, C.T. White in *The Total Synthesis of Natural Products*, J. ApSimon, Ed., Vol. 5, John Wiley & Sons, New York, **1983**, p. 323-333.
d) B.C. Hong, S. Sarshar, *Org. Prep. Proc. Int.* **1999**, *31*, 1-86.
10. a) L.A. Paquette, *Top. Curr. Chem.* **1979**, *79*, 41-165.
b) B.M. Trost, *Chem. Soc. Rev.* **1982**, *11*, 141-170.

-
- c) L.A. Paquette, A.M. Doherty, *Polyquinane Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, **1987**.
- d) G. Mehta, A. Srikrishna, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 671-719.
11. a) D. Kuck in *Quasicrystals, Networks, and Molecules of Fivefold Symmetry*, I. Hargittai, Ed., VCH, New York, **1990**, Kap. 19, p. 289-307.
- b) D. Kuck, *Synlett* **1996**, 949-965.
- c) D. Kuck, *Liebigs Ann./Recueil* **1997**, 1043-1057.
- d) D. Kuck, *Top. Curr. Chem.* **1998**, *196*, 167-220.
12. a) R. Eckrich, Dissertation, Universität Bielefeld **1993**.
- b) R. Eckrich, D. Kuck, *Synlett* **1993**, 344-347.
- c) R. Eckrich, B. Neumann, H.-G. Stammer, D. Kuck, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3839-3843.
13. a) D. Gestmann, Dissertation, Universität Bielefeld **1994**.
- b) D. Gestmann, H. Pritzkow, D. Kuck, *Liebigs Ann.* **1996**, 1349-1359.
14. a) B. Paisdor, D. Kuck, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4753-4759.
- b) B. Malorny, Diplomarbeit, Universität Bielefeld **1999**.
- c) D. Kuck, A. Schuster, R.A. Krause, J. Tellenbröker, C.P. Exner, M. Penk, H. Bögge, A. Müller, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 3587-3613.
15. a) A. Schuster, Dissertation, Universität Bielefeld **1991**.
- b) T. Hackfort, Dissertation, Universität Bielefeld **1997**.
16. C.A. Dullaghan, G.B. Carpenter, D.A. Sweigart, *Organometallics* **2000**, *19*, 2233-2236; und zit. Lit..
17. a) J. Tellenbröker, Dissertation, Universität Bielefeld **1999**.
- b) J. Tellenbröker, D. Kuck, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1000-1004; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 919-922.
- c) J. Tellenbröker, D. Kuck, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 1483-1489; und zit. Lit..
18. S.R. Angle, H.L. Mattson-Arnaiz, *Adv. Carbocation Chem.* **1995**, *2*, 1-39.
19. a) H.W. Thompson, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 6489-6494.
- b) H.W. Thompson, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 621-625.
20. W. Ten Hoeve, H. Wynberg, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 2930-2937.
21. M. Harig, Diplomarbeit, Universität Bielefeld **1998**.
22. a) M. Fies, K. Friedrich, *J. Prakt. Chem.* **1995**, *337*, 50-54.

-
- b) M. Fies, K. Friedrich, *J. Prakt. Chem.* **1995**, 337, 596-598.
23. a) D.A. Shultz, A.K. Boal, H. Lee, G.T. Farmer, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 4386-4396.
b) D.A. Shultz, H. Lee, R.M. Fico, Jr., *Tetrahedron* **1999**, 55, 12079-12086.
24. G.M. Anstead, R. Srinivasan, C.S. Peterson, S.R. Wilson, J.A. Katzenellenbogen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1378-1385.
25. a) E. Ciganek (Du Pont), Ger. Offen. 2,236,579; *C.A.* **1973**, 78, 15932.
b) C.F. Huebner (Ciba-Geigy Corp.), U.S. 3,766,194; *C.A.* **1974**, 80, 3321.
26. a) S.J. Cristol, B.B. Jarvis, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 401-406.
b) S.J. Cristol, P.R. Whittle, A.R. Dahl, *J. Org. Chem.* **1970**, 35, 3172-3174.
c) T. Miettinen, *Acta Chem. Scand.* **1979**, 33B, 164-166; und zit. Lit..
27. a) H. Falk, W. Fröstl, K. Schlögl, *Monatsh. Chem.* **1974**, 105, 574-597.
b) R.A. Barnes, B.D. Beitchman, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 5430-5433.
c) C. Aubert, J.-P. Begue, D. Bonnet-Delpon, D. Mesureur, *J. Chem. Soc. Perkin I* **1989**, 395-399.
d) W. Baker, J.F.W. McOmie, S.D. Parfitt, D.A.M. Watkins, *J. Chem. Soc.* **1957**, 4026-4037.
e) D. Kuck, T. Lindenthal, A. Schuster, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 1449-1460.
28. a) W.S. Johnson, H.J. Glenn, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, 71, 1092-1096.
b) E.C. Horning, J. Koo, G.N. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 5826-5828.
c) J. Koo, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 1891-1894.
d) S.O. de Silva, I. Ahmad, V. Snieckus, *Can. J. Chem.* **1979**, 57, 1598-1605.
29. D.A. Rowlands in *Synthetic Reagents, Vol. 6*, J.S. Pizey, Ed., Ellis Horwood Limited, Chichester, **1985**, Chapter 3, p. 156-414.
30. E.N. Alesso, D.G. Tombari, G.Y. Moltrasio Iglesias, J.M. Aguirre, *Can. J. Chem.* **1987**, 65, 2568-2574; und zit. Lit..
31. Y. Mori, Y. Ogawa, H. Shinoda, T. Kitagawa, *Org. Mass Spectrom.* **1992**, 27, 578-584.
32. W.H. Perkin, jun., R. Robinson, *J. Chem. Soc.* **1907**, 91, 1073-1103.
33. a) D.N. Kevill, E.D. Weiler, N.H. Cromwell, *J. Org. Chem.* **1964**, 29, 1276-1278.
b) J.-L. Imbach, A.E. Pohland, E.D. Weiler, N.H. Cromwell, *Tetrahedron* **1967**, 23, 3931-3941.
c) R.E. Harmon, H.-A. N. Subbarao, S.K. Gupta, *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 1395-1397.

-
- d) O. Azzolina, G. Desimoni, V. di Toro, V. Ghislandi, G. Tacconi, *Gazz. Chim. Ital.* **1975**, *105*, 971-983.
- e) H. Bayer, C. Batzl, R.W. Hartmann, A. Mannschreck, *J. Med. Chem.* **1991**, *34*, 2685-2691.
34. a) Y. Sasson, J. Blum, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 2167-2170.
b) Y. Sasson, J. Blum, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 1887-1896.
c) B. Paisdor, Dissertation, Universität Bielefeld **1989**.
35. a) N. Campbell, P.S. Davison, H.G. Heller, *J. Chem. Soc.* **1963**, 993-998.
b) D. Kuck, B. Paisdor, H.-F. Grützmacher, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 589-595.
36. A. Chatterjee, L.N. Dutta, S.K. Chatterjee, *Ind. J. Chem.* **1980**, *19 B*, 955-960.
37. a) D.Kuck, *Z. Naturforsch.* **1984**, *39 b*, 369-374.
b) J. Aleu, G. Fronza, C. Fuganti, V. Perozza, S. Serra, *Tetrahedron: Asym.* **1998**, *9*, 1589-1596.
38. K. Koch, J.H. Smitrovich, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 1137-1140.
39. a) E.L. Eliel, S.H. Wilen, L.N. Mander, *Stereochemistry of Organic Compounds*, John Wiley & Sons, Inc., New York, Chicester, Brisbane, Toronto, Singapore, **1994**.
b) H. Hopf, *Classics in Hydrocarbon Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, New York, Chicester, Brisbane, Singapore, Toronto, **2000**.
c) M. Sannigrahi, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 9007-9071; und zit. Lit..
40. R.S. Cahn, C.K. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem.* **1966**, *85*, 413-447;
Angew. Chem. Int. Ed. **1966**, *5*, 385.
41. a) H. Dürr, R. Gleiter, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 591-601; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1978**, *17*, 559.
b) R. Gleiter, J. Uschmann, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 370-380.
c) J. Spanget-Larsen, J. Uschmann, R. Gleiter, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 2334-2344.
d) P. Maslak, M.P. Augustine, J.D. Burkey, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5359-5360.
e) P. Maslak, A. Chopra, C.R. Moylan, R. Wortmann, S. Lebus, A.L. Rheingold, G.P.A. Yap, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1471-1481.
f) P. Maslak, S. Varadarajan, J. Burkey, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 8201-8209.
42. a) K. Naemura, I. Ebashi, M. Nakazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, *58*, 767-768.
b) J.A. Nieman, B.A. Keay, *Tetrahedron: Asym.* **1995**, *6*, 1575-1583; und zit. Lit..
c) H.K. Neudeck, *Monatsh. Chem.* **1996**, *127*, 417-434; und zit. Lit..

-
43. a) D.L. Boger, O. Hüter, K. Mbiya, M. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11839-11849; und zit. Lit.
b) Y. Kita, K. Higuchi, Y. Yoshida, K. Iio, S. Kitagaki, S. Akai, H. Fujioka, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 731-734; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 683-686; und zit. Lit..
44. W. Baker, H.L. Williams, *J. Chem. Soc.* **1959**, 1295-1299.
45. a) P. Lemmen, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1902-1910.
b) H.K. Neudeck, *Monatsh. Chem.* **1988**, *120*, 625-644.
c) H.K. Neudeck, *Monatsh. Chem.* **1989**, *120*, 623-641.
46. a) Y. Sakata, S. Nakashima, Y. Goto, H. Tatemitsu, S. Misumi, T. Asahi, M. Hagihara, S. Nishikawa, T. Okada, N. Mataga, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8979-8981.
b) A.A. Gribkov, V.V. Borovkov, R.P. Evstigneeva, Y. Sakata, *Chem. Heterocyclic Comp.* **1994**, *30*, 905-915.
c) H. Tsue, S. Nakashima, Y. Goto, H. Tatemitsu, S. Misumi, R.J. Abraham, T. Asahi, Y. Tanaka, T. Okada, N. Mataga, Y. Sakata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1994**, *67*, 3067-3075.
47. a) H. Leuchs, D. Radulescu, *Ber. Dt. Chem. Ges.* **1912**, *45*, 189-201.
b) H. Leuchs, J. Wutke, *Ber. Dt. Chem. Ges.* **1913**, *46*, 2420-2435.
c) E. Langer, H. Lehner, *Tetrahedron* **1973**, *29*, 375-383.
48. a) A. Meyer, H. Neudeck, K. Schlögl, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 1403-1420.
b) H.K. Neudeck, *Monatsh. Chem.* **1989**, *120*, 597-621.
49. a) H. Fecht, *Ber. Dt. Chem. Ges.* **1907**, *40*, 3883-3891.
b) D. Radulescu, *Bull. Soc. Sti. Bucarest* **1912**, *21*, 32-58; *Chem. Zentralblatt* **1912**, *83 II*, 1363-1366.
c) D. Radulescu, M. Ionescu, *Bull. Soc. Sti. Cluj* **1923**, *1*, 566-575; *Chem. Zentralblatt* **1924**, *95 I*, 2249-2250.
d) D. Radulescu, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1925**, *37*, 916-918.
e) A.P. Krapcho, *Synthesis* **1974**, 383-419.
f) R. Behrendt, D. Kuck, unveröffentlichte Ergebnisse.
50. R. Bloch, P. Orvane, *Synth. Commun.* **1981**, *11*, 913-915; und zit. Lit..
51. a) H.-Y. Wang, Y.-C. Liu, Q.-X. Guo, *J. Chem. Res. (S)* **2000**, 82-83.
b) X.-Q. Zhu, H.-Y. Wang, J.-S. Wang, Y.-C. Liu, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 344-347.

-
52. a) M. Watanabe, H. Morimoto, M. Tomoda, U. Iwanaga, *Synthesis* **1994**, 1083-1086.
b) S. Kotha, E. Manivannan, *J. Chem. Soc. Perkin I* **2001**, 2543-2547.
53. a) J.H. Wood, M.A. Perry, C.C. Tung, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 2989-2991.
b) W.Y. Lee, C.H. Park, E.H. Kim, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 4495-4500.
54. a) M.B. Smith, J. March, *March's Advanced Organic Chemistry*, fifth Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, Chicester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, **2001**, p. 1547-1549.
b) M. Hudlicky, *Reductions in Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, **1984**, p. 112-113.
55. H. Neudeck, K. Schlögl, *Chem. Ber.* **1977**, 110, 2624-2639.
56. A. Schönberg, M.M. Sidky, *Chem. Ber.* **1974**, 2341-2344.
57. D.N. Kursanov, Z.N. Parnes, N.M. Loim, *Syntheses* **1974**, 633-651.
58. a) G.W. Gribble, R.M. Leese, *Synthesis* **1977**, 172-176.
b) G.W. Gribble, W.J. Kelly, S.E. Emery, *Synthesis* **1978**, 763-765.
c) G.M. Gribble, C.F. Nutaitis, *Org. Prep. Proced. Int.* **1985**, 17, 317-384.
d) G.W. Gribble, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 395-404.
59. a) G.B. Mpango, V. Snieckus, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 21, 4827-4830.
b) T. Takeya, E. Kotani, S. Tobinaga, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 98-99.
60. a) G.M. Anderson III, P.A. Kollman, L.N. Domelsmith, K.N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 2344-2352; und zit. Lit..
b) M. Gerzain, G.W. Buchanan, A.B. Driega, G.A. Facey, G. Enright, R.A. Kirby, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1996**, 2687-2693; und zit. Lit..
61. a) K.B. Petersen, J. Danielsen, *Acta Cryst.* **1974**, 30 B, 338-341.
b) D. Kuck, H. Bögge, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 8107-8109.
c) P. Lemmen, I. Ugi, *Chem. Scr.* **1987**, 27, 297-301.
62. M.B. Smith, J. March, *March's Advanced Organic Chemistry*, fifth Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, Chicester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, **2001**, p. 18-21.
63. a) N.L. Frank, J.S. Siegel in *Advances in Theoretically Interesting Molecules, Vol. 3*, JAI Press Inc., Greenwich, Connecticut, **1995**, p. 209-260.
b) J.S. Siegel, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1808-1810; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, 33, 1721.

-
- c) H.-B. Bürgi, K.K. Baldrige, K. Hardcastle, N.L. Frank, P. Gantzel, J.S. Siegel, J. Ziller, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1575-1577; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1454.
64. a) A. Domenicano, P. Mazzeo, A. Vaciago, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 1029-1032.
b) S.T. Howard, T.M. Krygowski, M.L. Glowka, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 11379-11384.
c) T.M. Krygowski, M. Wisiorowski, S.T. Howard, L.Z. Stolarczyk, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 13027-13036.
d) S.T. Howard, T.M. Krygowski, A. Ciesielski, M. Wisiorowski, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 3533-3548.
e) T.M. Krygowski, E. Pietka, R. Anulewicz, M.K. Cyranski, J. Nowacki, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 12289-12294.
65. a) D.R. Buckle, N.J. Morgan, J.W. Ross, H. Smith, B.A. Spicer, *J. Med. Chem.* **1973**, *16*, 1334-1339.
b) M.M. Joullie, T.R. Thompson, N.H. Nemeroff, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 8791-8830.
66. a) V. Oshkaya, *Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis Khim. Ser.* **1971**, 730-734; *C.A.* **1972**, *76*, 112940g.
b) Y. Nagao, W.-S. Lee, K. Kim, *Chem. Lett.* **1994**, 389-392.
c) P. Dallmagne, J.C. Pilo, S. Rault, M. Robba, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1993**, *130*, 121-124.
67. a) J.D. Riedel Akt.-Ges., *D. R. P.* 397150; *Chem. Zentralblatt* **1924**, *95 II*, 1404-1405.
b) W.S. Johnson, J.M. Anderson, W.E. Shelberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 218-222.
c) J.W. Burnham, W.P. Duncan, E.J. Eisenbraun, G.W. Keen, M.C. Hamming, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 1416-1420.
d) R. Rangarajan, E.J. Eisenbraun, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2435-2438.
68. G. Cainelli, G. Cardillo, *Chromium Oxidations in Organic Chemistry*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, **1984**, S. 23-41.
69. P.S. Landis in *Mechanisms of Molecular Migrations*, B.S. Thyagarajan, Ed., Interscience Publishers, New York, London, Sydney, Toronto, **1969**, p. 43-63.
70. a) F. Collonges, G. Descotes, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1975**, 789-792.
b) A.V.R. Rao, D.R. Reddy, V.H. Deshpande, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1119-1120.
c) A.V.R. Rao, B.V. Rao, D.R. Reddy, *Indian J. Chem. Sect. B* **1991**, *30*, 723-727.

-
- d) A.V.R. Rao, A.K. Singh, B.V. Rao, K.M. Reddy, *Heterocycles* **1994**, *37*, 1893-1912.
71. L. Fitjer, H.M. Oltra, M. Noltemeyer, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1534-1536; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 1492; und zit. Lit..
72. a) G. Dyker, J. Körning, F. Nerenz, P. Siemsen, S. Sostmann, A. Wiegand, P.G. Jones, P. Bubenitschek, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 323-326.
b) G. Dyker, J. Körning, P. Bubenitschek, P.G. Jones, *Liebigs Ann. Recueil* **1997**, 203-209.
c) G. Dyker, T. Kerl, J. Körning, P. Bubenitschek, P.G. Jones, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 8665-8668; und zit. Lit..
73. T. Hackfort, D. Kuck, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 2867-2878.
74. B. Paisdor, H.-F. Grützmacher, D. Kuck, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1307-1313.
75. a) J.L. Charlton, M.M. Alauddin, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3490-3393.
b) A. van Oeveren, J.F.G.A. Jansen, B.L. Feringa, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5999-6007.
c) A. Torrado, B. Imperiali, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8940-8948.
76. Autorenkollektiv, *Organikum*, 20., bearbeitete und erweiterte Auflage, Johann Ambrosius Barth Verlag, Heidelberg, Leipzig, **1996**, S. 366-369.
77. D. Kuck, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 409-425.
78. a) P. Hrnčiar, M. Sladkova, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1971**, *36*, 3406-3411.
b) P. Hrnčiar, A. Kolacan, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1976**, *41*, 2911-2918.
79. A.K. Aren, B.E. Aren, G.Y. Vanag, *Doklady Akad. Nauk SSSR* **1960**, *135*, 1263-1265 (Engl.).
80. B.E. Aren, M.P. Dauvarte, A.K. Aren, *J. Org. Chem. USSR* **1969**, *5*, 523-525.
81. a) T.T. Dumpis, G.Y. Vanags, *Doklady Akad. Nauk SSSR* **1962**, *142*, 42-45 (Engl.); und zit. Lit..
b) Y. Stradyn, E. Ermane, T. Dumpis, Y. Linaberg, G. Vanag, *J. Org. Chem. USSR* **1965**, *1*, 380-385; und zit. Lit..
c) T. Okukawa, K. Suzuki, M. Sekiya, *Chem. Pharm. Bull.* **1974**, *22*, 448-451.
d) O.K. Popova, Z.N. Pernes, M.I. Katinkin, M.S. Markosyan, N.I. Kopteva, *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* **1981**, *30*, 1709-1711 (Engl.); *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1981**, *30*, 2084-2097.

-
- e) S. Kuroda, S. Hirooka, E. Tanaka, Y. Fukuyama, T. Tsuchida, K. Nakagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 2396-2398.
82. a) C. Nuckolls, T.J. Katz, G. Katz, P.J. Collings, L. Castellanos, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 79-88; und zit. Lit..
b) K. Paruch, T.J. Katz, C. Incarvito, K.-C. Lam, B. Rhatigan, A.L. Rheingold, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7602-7608; und zit. Lit..
c) K. Paruch, L. Vyklicky, T.J. Katz, C.D. Incarvito, A.L. Rheingold, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 8774-8782; und zit. Lit..
d) T. Thongpanchang, K. Paruch, T.J. Katz, A.R. Rheingold, K.-C. Lam, L. Liable-Sands, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1850-1856; und zit. Lit..
83. J. Katz, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1997-1999; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1921-1923.
84. M.T. Reetz, S. Sostmann, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 2515-2520; und zit. Lit..
85. I. Sato, R. Yamashima, K. Kadowaki, J. Yamamoto, T. Shibata, K. Soai, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1130-1132; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1096-1098.
86. D. Kuck, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 515-516; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 508.
87. W. Bähr, T. Theobald, *Organische Stereochemie*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **1973**, S. 43-44.
88. a) J. Finkelstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 550-553.
b) A. Nasreen, H. Gundlach, M.H. Zenk, *Phytochemistry* **1997**, *46*, 107-115.
89. a) C. Moberg, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 260-281; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 248-268.
b) L.R. MacGillivray, J.L. Atwood, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1080-1096; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1018-1033.
90. a) D.M. Collard, C.P. Lillya, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6064-6066; und zit. Lit..
b) H. Naarmann, M. Hanak, R. Mattner, *Synthesis* **1994**, 477-478; und zit. Lit..
c) S. Kumar, M. Manickam, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1997**, 1615-1616.
d) J. Kopitzke, J.H. Wendorff, *Chemie in unserer Zeit* **2000**, *34*, 4-16.
e) G. Cooke, A. Radhi, N. Boden, R.J. Bushby, Z. Lu, S. Brown, S.L. Heath, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 3385-3390.
f) H. Krempl, R. Mattmer, M. Hanack, *Synthesis* **2000**, 1705-1708.

-
- g) D. Hirst, S. Diele, S. Laschat, M. Nimtz, *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 1190-1196.
91. a) C. Destrade, H. Gasparoux, A. Babeau, N.H. Tinh, J. Malthete, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1981**, *67*, 37-48.
b) N.H. Tinh, P. Foucher, C. Destrade, A.M. Levelut, J. Malthete, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1984**, *111*, 277-292.
c) J. Lejay, M. Pesquer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1984**, *111*, 293-310.
d) P. Foucher, C. Destrade, N.H. Tinh, J. Malthete, A.M. Levelut, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1984**, *108*, 219-229.
92. S.R. Waldvogel, R. Fröhlich, C.A. Schalley, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2580-2583; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2472-2475.
93. a) C. Zonta, S. Cossu, O. De Lucchi, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 1965-1971.
b) S. Cossu, C. Cimenti, P. Peluso, A. Paulson, O. De Lucchi, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4210-4213; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4086-4089.
94. a) A. Collet, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 5725-5759.
b) F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, Teubner, Stuttgart **1992**.
c) A. Collet, J.-P. Dutasta, B. Lozach, J. Canceill, *Top. Curr. Chem.* **1993**, *165*, 103-129.
d) D.J. Cram, J.M. Cram in *Monographs in Supramolecular Chemistry: Container Molecules and Their Guests, No. 4*, J.F. Stoddart, Ed., The Royal Society of Chemistry, **1994**.
95. a) D.J. Cram, J. Weiss, R.C. Helgeson, C.B. Knobler, A.E. Dorigo, K.N. Houk, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 407-409.
b) J.A. Wytko, J. Weiss, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 7261-7264.
96. a) D. Kuck, A. Schuster, B. Ohlhorst, V. Sinnwell, A. de Meijere, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 626-628; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 595.
b) D. Kuck, E. Neumann, A. Schuster, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 151-164.
97. M.L. de Winter, W.T. Nauta, *Eur. J. Med. Chem.* **1977**, *12(2)*, 125-130.
98. G.E. Keck, R.R. Webb II, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 1302-1309.
99. O.C. Dermer, M.T. Edmison, *Chem. Rev.* **1957**, *57*, 77-122.
100. N.P. Buu-Hoi, *Liebigs Ann.* **1944**, *556*, 1-9.
101. E. Matarasso-Tchiroukhine, *Ann. Chim.* **1958**, 405-459.
102. a) B. König, S. von Kostanecki, *Ber. Dt. Chem. Ges.* **1906**, *39*, 4027-4031.

-
- b) T. Garofano, A. Oliverio, *Ann. Chim. (Rome)* **1957**, 47, 260-284; *C.A.* **1957**, 51, 12869h.
103. a) S. von Kostanecki, J. Tambor, *Ber. Dt. Chem. Ges.* **1906**, 39, 4022-4027.
b) E.C. Horning, J.A. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 3870-3872.
104. A.B. Diwadkar, H.D. Shroff, A.B. Kulkarni, *Current Sci. (India)* **1962**, 31, 149-150; *C.A.* **1962**, 57, 12371c.
105. B.D. Hosangadi, A.B. Kasbekar, M.J. Nabar, R.C. Desai, *Indian J. Chem.* **1973**, 11(8), 711-713; *C.A.* **1973**, 79, 146114t.
106. H. Sajiki, K. Hattori, K. Hirota, *J. Chem. Soc. Perkin I* **1998**, 4043-4044.
107. a) P.D. Bartlett, J.D. McCollum, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 1441-1450.
b) M.J. Climent, A. Corma, H. Garcia, S. Iborra, J. Primo, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1991**, 110, 275-278.
c) Z. Zhu, J.H. Espenson, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 324-328; und zit. Lit..
d) P. Gautret, S. El-Ghamarti, A. Legrand, D. Couturier, B. Rigo, *Synth. Commun.* **1996**, 26, 707-713; und zit. Lit..
108. C. Henneuse, T. Boxus, L. Tesolin, G. Pantano, J. Marchand-Brynaert, *Synthesis* **1996**, 495-501; und zit. Lit..
109. P. Dreyfuss, *Atti Accad. Gioenia Sci. Nat. Catania* **1939**, (6) 3, Mem. XV; *Chem. Zentralblatt* **1940**, II, 1712; *C.A.* **1942**, 36, 5471.
110. a) M.L. de Winter, W.T. Nauta, *Eur. J. Med. Chem.* **1977**, 12(2), 131-136.
b) M.L. de Winter, T. Bultsma, W.T. Nauta, *Eur. J. Med. Chem.* **1977**, 12(2), 137-141.
111. D. Hellwinkel, S. Bohnet, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 1151-1173.
112. M.B. Smith, J. March, *March's Advanced Organic Chemistry*, fifth Ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, Chicester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, **2001**, p. 1345-1348.
113. a) V.V. Moiseev, I.T. Poluktov, *Russ. Chem. Rev.* **1973**, 42, 214-224; und zit. Lit..
b) C. Harnack, W. Krull, M. Lehnig, W.P. Neumann, A.K. Zarkadis, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1994**, 1247-1252.
114. a) H.-D. Becker, *J. Org. Chem.* **1965**, 30, 989-994.
b) I.T. Poluektov, V.V. Moiseev, I.F. Gainulin, A.I. Yasmenko, *J. Org. Chem. USSR* **1975**, 11, 1284-1287; *Zh. Organ. Khim.* **1975**, 11, 1300-1303.
115. T.A. Spencer, A.L. Hall, C.F. von Reyn, *J. Org. Chem.* **1968**, 33, 3369-3373.

-
116. a) I.S. Aidhen, N.S. Narasimhan, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 5323-5324.
b) N.S. Narasimhan, I.S. Aidhen, *J. Indian Chem. Soc.* **1989**, 66, 703-709.
c) I.S. Aidhen, N.S. Narasimhan, *Indian J. Chem. Sect. B* **1993**, 32, 222-228.
117. a) G.A. Bijlmeyer, F.J. Kunz, O.E. Polansky, *Monatsh. Chem.* **1966**, 97, 1293-1298.
b) I. Agranat, R.M.J. Loewenstein, E.D. Bergmann, *Isr. J. Chem.* **1969**, 7, 89-97.
c) A. Schönberg, E. Singer, W. Stephan, *Tetrahedron* **1983**, 39, 2429-2437.
118. J.F. Feeman, E.D. Amstutz, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 1526-1531.
119. F.-H. Marquardt, *Helv. Chim. Acta.* **1965**, 48, 1486-1490.
120. F.-H. Marquardt, *Helv. Chim. Acta.* **1965**, 48, 1476-1485.
121. P. Pfeiffer, H.L. de Waal, *Liebigs Ann.* **1935**, 520, 185-200.
122. T.F. Buckley III, H. Rapoport, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 3056-3062.
123. A.K. Tashmukhamedova, G.M. Sarieva, M.G. Levkovich, F.G. Kamaev, *Chem. Nat. Compd.* **1983**, 19, 489-492; *Khim. Prir. Soedin.* **1983**, 19, 519-522.
124. a) M. Bouquet, A. Guy, M. Lemaire, J.P. Guette, *Synth. Commun.* **1985**, 15, 1153-1157; und zit. Lit.
b) H. Lee, R.G. Harvey, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 4587-4589.
c) M.R. Paleo, D. Dominguez, L. Castedo, *Tetrahedron* **1994**, 50, 3627-3638.
d) T. Watanabe, Y. Oku, H. Ishii, T. Ishikawa, *Synlett* **1997**, 161-162.
125. a) F. Nathanson, *Ber. Dt. Chem. Ges.* **1893**, 26, 2576-2582.
b) W.A. Mosher, R.W. Soeder, *J. Org. Chem.* **1971**, 36, 1561-1563.
c) K.-M. E. Ng, T.C. McMorris, *Can. J. Chem.* **1984**, 62, 1945-1953.
d) C.-J. Li, D.-L. Chen, Y.-Q. Lu, J.X. Habermann, J.T. Mague, *Tetrahedron* **1998**, 54, 2347-2364;
126. D. Bhattacharjee, F.D. Popp, *J. Pharm. Sci.* **1980**, 69, 120-121.
127. a) J.J. Brown, G.T. Newbold, *J. Chem. Soc.* **1952**, 4397-4403.
b) J. Blair, W.R. Logan, G.T. Newbold, *J. Chem. Soc.* **1956**, 2443-2446.
c) C.E. Slemon, L.C. Hellwig, J.-P. Ruder, E.W. Hoskins, D.B. MacLean, *Can. J. Chem.* **1981**, 59, 3055-3060.
128. P. Marshall, B. Mooney, R. Prager, A.D. Ward, *Synthesis* **1981**, 197-199.
129. F. Sakamoto, S. Ikeda, G. Tsukamoto, *Chem. Pharm. Bull.* **1983**, 31, 2698-2707.
130. R.K. Howe, *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 4164-4167; und zit. Lit..

-
131. K. Bowden, M. Chehel-Amiran, *J. Chem. Soc. Perkin 2* **1986**, 2031-2034; und zit. Lit..
132. a) J. Malthete, A. Collet, *Nouv. J. Chim.* **1985**, 9, 151-153.
b) G.I. Birnbaum, D.D. Klug, J.A. Ripmeester, J.S. Tse, *Can. J. Chem.* **1985**, 63, 3258-3263.
c) R. Poupko, Z. Luz, N. Spielberg, H. Zimmermann, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 6094-6105; und zit. Lit..
d) H. Zhang, J.L. Atwood, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **1990**, 20, 465-470.
133. D. Kuck in *Advances in Theoretically Interesting Molecules*, R.P. Thummel, Ed., JAI Press, Greenwich, CT, **1998**, Vol. 4, p. 81-155.
134. a) B.R. Venepalli, W.C. Agosta, *Chem. Rev.* **1987**, 87, 399-410.
b) D. Röttger, G. Erker, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 841-856; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 812.
c) B. Bredenkötter, Dissertation, Universität Bielefeld **2000**.
d) B. Bredenkötter, U. Flörke, D. Kuck, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 3387-3400; und zit. Lit..
135. B. Bredenkötter, D. Barth, D. Kuck, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1999**, 847-848; und zit. Lit..
136. D. Kuck, A. Schuster, R.A. Krause, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 3472-3475.
137. a) L.J. Barbour, J.W. Steed, J.L. Atwood, *J. Chem. Soc. Perkin 2* **1995**, 857-860.
b) R. Rathore, P. Le Magueres, S.V. Lindeman, J.K. Kochi, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 818-821; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 809-812.
c) S.M.H. Kabir, M. Iyoda, *Synthesis* **2000**, 1839-1842; und zit. Lit..
138. a) H.L. Holland, D.B. MacLean, R.G.A. Rodrigo, R.F.H. Manske, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4323-4326.
b) T.R. Kelly, S.H. Bell, N. Ohashi, R.J. Armstrong-Chong, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6471-6480.
c) M. Watanabe, H. Morimoto, S. Furukawa, *Heterocycles* **1993**, 36, 2681-2686.
139. a) M. Watanabe, S. Furukawa, *Synlett* **1991**, 481-482.
b) M. Watanabe, S. Ijichi, S. Furukawa, *Synthesis* **1993**, 94-98; und zit. Lit..
140. D.M. Coltart, J.L. Charlton, *Can. J. Chem.* **1996**, 74, 88-94.
141. a) Y.-F. Cheung, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 3809-3810.

-
- b) I.E. Marko, A. Mekhafia, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 7237-7240.
- c) A. Couture, E. Deniau, P. Grandclaudon, S. Lebrun, *Synlett* **1997**, 1475-1477.
142. B.I. Alo, A. Kandil, P.A. Patil, M.J. Sharp, M.A. Siddiqui, V. Snieckus, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3763-3768.
143. K.B. Sloan, S.A.M. Koch, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 635-640.
144. D.A. Evans, K.M. Hurst, J.M. Takacs, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3467-3477.
145. A. Arcolegio, M.L. Marino, G. Giammona, *Chem. Ind. (London)* **1976**, 651.
146. D.P. Bradshaw, D.W. Jones, F.M. Nongrum, *J. Chem. Soc. Perkin I* **1991**, 19-23; und zit. Lit..
147. a) A. Mancuso, D.S. Brownfain, D. Swern, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4148-4150.
b) G.A. Hiegel, M. Nalbandy, *Synth. Commun.* **1992**, *22*, 1589-1595.
c) H. Tomioka, K. Oshima, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 539-542.
d) F. Yoneda, K. Suzuki, Y. Nitta, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 727-729.
e) G.A. Lee, H.H. Freedman, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 1641-1644.
f) Y. Tamaru, Y. Yamamoto, Y. Yamada, Z.-i. Yoshida, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 1401-1404.
g) H. Nagashima, J. Tsuji, *Chem. Lett.* **1981**, 1171-1172.
148. a) K.E. Pfitzner, J.G. Moffatt, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 5661-5670.
b) K.E. Pfitzner, J.G. Moffatt, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 5670-5678.
c) A.H. Fenseleau, J.G. Moffatt, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1762-1765.
149. a) K. Omura, D. Swern, *Tetrahedron* **1978**, *34*, 1651-1660.
b) A.J. Mancuso, D. Swern, *Synthesis* **1981**, 165-185.
150. J.A. Gowland, R.A. McClelland, *Can. J. Chem.* **1979**, *57*, 2140-2144.
151. a) G. Quinkert, K. Opitz, W.-W. Wiersdorff, M. Finke, *Liebigs Ann.* **1966**, *693*, 44-75.
b) F.G. Bordwell, R.G. Scamehorn, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3410-3415.
c) D.W. Jones, A. Pomfret, *J. Chem. Soc. Perkin I* **1991**, 13-18.
d) T. Paul, M.A. Hassan, H.-G. Korth, R. Sustmann, D. Avila, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 6835-6848.
e) Y. Terao, T. Satoh, M. Miura, M. Nomura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, *72*, 2345-2350.
152. P. Landenberger, K. Scheumann, M. Keller, D. Hunkler, H. Fritz, J. Wörth, L. Knothe, H. Prinzbach, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 5744-5758.

-
153. M.-X. Zhang, P.E. Eaton, R. Gilardi, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 422-426;
Angew. Chem. Int. Ed. **2000**, *39*, 401-404.
154. R. Haag, R. Zuber, S. Donon, C.-H. Lee, M. Noltemeyer, K. Johnsen, A. de Meijere,
J. Org. Chem. **1998**, *63*, 2544-2547.
155. A. Sygula, G. Xu, Z. Marcinow, P.W. Rabideau, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 3637-3644.
156. V. Lorenz, M. Spoida, A. Fischer, F.T. Edelman, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *625*,
1-6; und zit. Lit..
157. a) A. Maderna, C.B. Knobler, M.F. Hawthorne, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1710-1712;
Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 1662-1664.
b) T. Peymann, C.B. Knobler, S.I. Khan, M.F. Hawthorne, *Angew. Chem.* **2001**, *113*,
1713-1715; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1664-1667.
158. C.A., *Chem. Substance Index* **1989**, *110*, 3499.
159. a) D.M. Walba, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 3161-3212.
b) J.-P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 319-327.
c) D.K. Mitchell, J.-C. Chambron, *J. Chem. Educ.* **1995**, *72*, 1059-1064.
d) C.-T. Chen, P. Gantzel, J.S. Siegel, K.K. Baldrige, R.B. English, D.M. Ho,
Angew. Chem. **1995**, *107*, 2870-2873; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2870.
160. R. Salcedo, L.E. Sansores, P. Guadarrama, *J. Mol. Struct.* **1998**, *430*, 23-27.
161. D. Kuck, A. Schuster, B. Paisdor, D. Gestmann, *J. Chem. Soc. Perkin 1* **1995**,
721-732.
162. a) D. Kuck, Posterbeitrag, 10th Symposium on Novel Aromatic Compounds,
San Diego **2001**.
b) D. Barth, D. Kuck, unveröffentlichte Ergebnisse.
163. a) T. Hackfort, Diplomarbeit, Universität Bielefeld/Universität Münster **1993**.
b) T. Hackfort, D. Kuck, Posterbeitrag: *Centrohexasindane: Introduction of ortho-
Methyl-Groups*, 8th Symposium on Novel Aromatic Compounds, Braunschweig **1995**.
164. J. Tellenbröcker, Diplomarbeit, Universität Bielefeld **1995**.
165. A.I. Meyers, G.P. Roth, D. Hoyer, B.A. Barner, D. Laucher, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**,
110, 4611-4624.
166. a) K. Kindler, W. Peschke, *Arch. Pharm. (Weinheim Ger.)* **1934**, 60-70.
b) D.V. Nightingale, R.L. Sublett, R.H. Wise, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2557-2559.

-
- c) I.M. Davidson, O.C. Musgrave, D.L. Manson, *J. Chem. Soc.* **1965**, 3040-3044;
und zit. Lit..
167. Y. Mitsuaki, S. Jun. S. Yasuhiro, N. Tadao, *Chem. Lett.* **1998**, 1055-1056.
168. a) M. Farina, C. Morandi, *Tetrahedron* **1974**, *30*, 1819-1831.
b) J. Constante, C. Garcia, A. Collet, *Chirality* **1997**, *9*, 446-453.
c) C.G. Claessens, T. Torres, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 6361-6365.
169. a) R.L. Burwell, Jr., *Chem. Rev.* **1954**, *54*, 615-685.
b) K.-F. Wedemeyer in *Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie, Band VI/1c*, 4. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1976**, S. 313-416.
c) M.V. Bhatt, S.U. Kulkarni, *Synthesis* **1983**, 249-282.
d) M. Tiecco, *Synthesis* **1988**, 749-759.
e) B.C. Ranu, S. Bhar, *Org. Prep. Proced. Int.* **1996**, *28*, 371-409.
170. a) E.H. Vickery, L.F. Pahler, E.J. Eisenbraun, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4444-4446.
b) W.C. Groutas, D. Felker, *Synthesis* **1980**, 861-868.
c) G.A. Olah, S.C. Narang, *Tetrahedron* **1982**, *38*, 2225-2277.
171. a) T. Morita, Y. Okamoto, H. Sakurai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 874-875.
b) G.A. Olah, S.C. Narang, B.G.B. Gupta, R. Malhotra, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 1247-1251.
172. a) S. Toyota, A. Yasutomi, M. Oki, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 6297-6300.
b) S. Toyota, A. Yasutomi, H. Kojima, Y. Igarashi, M. Asakura, M. Oki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 2715-2720.
173. a) A.S. Lindsey, *J. Chem. Soc.* **1965**, 1685-1692.
b) L.J. Barbour, J.W. Steed, J.L. Atwood, *J. Chem. Soc. Perkin 2* **1995**, 857-860.
174. a) J.H. Chesterfield, J.F.W. McOmie, M.S. Tute, *J. Chem. Soc.* **1960**, 4590-4596.
b) H. Meerwein in *Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie, Band VI/3*, 4. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1965**, S. 164-166.
c) E. Staude, F. Patat in *The chemistry of the ether linkage*, S. Patai, Ed., Interscience Publishers, London, New York, Sydney, **1967**, p. 46-49.
175. H. Stetter, M. Schwarz, A. Hirschhorn, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 1629-1635.
176. a) A. Hassner, L. R. Krepski, V. Alexanian, *Tetrahedron* **1978**, *34*, 2069-2076.
b) G. Höfle, W. Steglich, H. Vorbrüggen, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 602-615;
Angew. Chem. Int. Ed. **1978**, *17*, 569.

-
177. B. Karimi, H. Seradj, *Synlett* **2001**, 519-520.
178. D. Kuck, A. Schuster, C. Fusco, M. Fiorentino, R. Curci, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2375-2381.
179. D.J. Rawlinson, G. Sosnovsky, *Synthesis* **1973**, 567-603.
180. a) D.V. Nightingale, *Chem. Rev.* **1947**, *40*, 117-140.
b) R.B. Moodie, K. Schofield, *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 287-292.
c) R. Taylor, *Electrophilic Aromatic Substitution*, John Wiley & Sons, New York, **1990**, Chapter 10, p. 413-454.
181. M.W. Galley, R.C. Hahn, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 4337-4339; und zit. Lit..
182. A. Fischer, C.C. Greig, A.L. Wilkinson, D.R.A. Leonard, *Can. J. Chem.* **1972**, *50*, 2211-2216.
183. J. Canceill, J. Gabard, A. Collet, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 122-123.
184. a) T. Sato, T. Akima, S. Akabori, H. Ochi, K. Hata, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 1767-1770.
b) T. Sato, T. Akima, K. Uno, *J. Chem. Soc. Perkin 1* **1973**, 891-895.
185. H.K. Schündehütte in *Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie*, Band X/3, 4. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1965**, S. 232-234.
186. H. Mayr, M. Hartnagel, K. Grimm, *Liebigs Ann./Recueil* **1997**, 55-69; und zit. Lit..
187. A. Tsuge, T. Moriguchi, S. Mataka, M. Tashiro, *J. Chem. Soc. Perkin 1* **1993**, 2211-2215.
188. J.M. Tedder, *J. Chem. Soc.* **1957**, 4003-4012.
189. a) H. Iwamoto, M. Yoshimura, T. Sonoda, H. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, *56*, 796-801.
b) L.M. Anderson, A.R. Butler, A.S. McIntosh, *J. Chem. Soc. Perkin 2* **1987**, 1239-1241; und zit. Lit..
190. P. Magnus, D. Witty, A. Stamford, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 23-26.
191. B. Umezawa, O. Hoshino, H. Hara, S. Mitsubayashi, *J. Chem. Soc. C* **1970**, 465-467.
192. a) G. Combaut, J.-M. Chantraine, J. Teste, J. Soulier, K.-W. Glombitza, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 1699-1701.
b) G. Combaut, J.-M. Chantraine, J. Teste, K.-W. Glombitza, *Phytochemistry* **1978**, *17*, 1791-1792.

-
- c) E. Al-Farhan, O.M. Falana, P.M. Keehn, R. Stevenson, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 5885-5886.
193. a) D.J. Cram, S. Karbach, H.-E. Kim, C.B. Knobler, E.F. Maverick, J.L. Ericson, R.C. Helgeson, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2229-2237;
b) J.C. Sherman, D.J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4527-4528.
194. a) E.M. Arnett, G.B. Klingensmith, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1023-1031.
b) E.M. Arnett, G.B. Klingensmith, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1032-1037.
c) E.M. Arnett, G.B. Klingensmith, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1038-1045.
195. H.W. Gschwend, H.R. Rodriguez, *Org. React.* **1979**, *26*, 1-360.
196. S.T. Chadwick, R.A. Rennels, J.L. Rutherford, D.B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8640-8647; und zit. Lit..
197. a) G. Wittig, G. Fuhrmann, *Ber. Dt. Chem. Ges.* **1940**, *73*, 1197-1218.
b) H. Gilman, J. Swiss, L.C. Cheney, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 1963-1967.
198. H. Halim, H.D. Locksley, J.J. Memon, *J. Chem. Soc. Perkin 1* **1980**, 2331-2337.
199. a) M. Albrecht, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 2385-2394.
b) T. Marti, B.R. Peterson, A. Furer, T. Mordasini-Denti, J. Zarske, B. Jaun, F. Diederich, V. Gramilch, *Helv. Chim. Acta* **1998**, *81*, 109-144.
200. R. Maggi, M. Schlosser, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 8797-8800.
201. M. Schlosser, *J. Organometal. Chem.* **1967**, *8*, 9-16.
202. a) R. Haag, D. Kuck, X.-Y. Fu, J.M. Cook, A. de Meijere, *Synlett* **1994**, 340-342.
b) R. Haag, B. Ohlhorst, M. Noltemeyer, R. Fleischer, D. Stahlke, A. Schuster, D. Kuck, A. de Meijere, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10474-10485.
203. N.J. Bunce, K.L. Stephenson, *Can. J. Chem.* **1989**, *67*, 220-226.
204. K. Tani, K. Lukin, P.E. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1476-1477.
205. J.N. Reed, V. Snieckus, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 3795-3798; und zit. Lit..
206. S. Mori, T. Aoyama, T. Shioiri, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 429-432; und zit. Lit..
207. T.R. Kelly, M.P. Maguire, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 3033-3036.
208. a) R. Müller, F. Lingens in *Biological Oxidations*, H. Sund, V. Ullrich, Ed., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, **1983**, 278-287; und zit. Lit..
b) L. Que, Jr., R.Y.N. Ho, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2607-2624; und zit. Lit..
c) T. Hudlicky, D. Gonzalez, D.T. Gibson, *Aldrichimica Acta* **1999**, *32*, 35-62; und zit. Lit..

-
- d) T.D.H. Bugg, G. Lin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **2001**, 941-952.
209. a) J. Tsuji, H. Takayanagi, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7349-7350.
b) J. Tsuji, H. Takayanagi, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 1365-1366.
c) J. Tsuji, H. Takayanagi, *Tetrahedron* **1978**, *34*, 641-644.
d) M.M. Rogic, T.R. Demmin, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5472-5487.
e) D. Bankston, *Org. Synth. Coll. Vol. VIII* **1993**, 490-492.
210. a) I. Artaud, H. Grennberg, D. Mansuy, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1036-1038.
b) I. Artaud, K. Ben-Aziza, D. Mansuy, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3373-3380.
211. G. Lin, G. Reid, T.D.H. Bugg, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **2000**, 1119-1120.
212. a) K. Nakagawa, H. Onoue, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1965**, 396.
b) K. Nakagawa, H. Onoue, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 1433-1436.
c) T. Kajimoto, H. Takahashi, J. Tsuji, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 1389-1393.
213. a) R. Mello, F. Ciminale, M. Fiorentino, C. Fusco, T. Prencipe, R. Curci, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 6097-6100.
b) A. Altamura, C. Fusco, L. D'Accolti, R. Mello, T. Prencipe, R. Curci, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 5445-5448.
214. a) A. Wacek, R. Fiedler, *Monatsh. Chem.* **1949**, *80*, 170-185.
b) H. Fernholz, *Chem. Ber.* **1951**, *84*, 110-122.
c) J.C. Farrand, D.C. Johnson, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 3606-3612.
d) A.J. Pandell, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 3992-3996.
e) N.C. Deno, B.A. Greigger, L.A. Messer, M.D. Meyer, S.G. Stroud, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 1703-1704.
f) R. Liotta, W.S. Hoff, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 2887-2890.
g) M. Tori, M. Sono, K. Takikawa, R. Matsuda, M. Toyota, A. Cheminat, Y. Asakawa, *J. Chem. Res. (M)* **1999**, 2001-2019.
215. a) A. K. Chakraborti, U.R. Ghatak, *J. Chem. Soc. Perkin 1* **1985**, 2605-2609.
b) J. Baran, H. Mayr, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 4626-4628.
c) S. Ranganathan, K.M. Muraleedharan, P. Bharadwaj, K.P. Madhusudanan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1998**, 2239-2240.

-
216. P.S. Bailey, *Ozonation in Organic Chemistry, Vol. II*, in *Organic Chemistry, A Series of Monographs, Vol. 39, II*, H.H. Wasserman, Ed., Academic Press, New York, **1982**; und zit. Lit..
217. a) R.A. Bell, M.B. Gravestock, *Can. J. Chem.* **1970**, *48*, 1105-1113.
b) R.C. Cambie, R.C. Hayward, *Aust. J. Chem.* **1975**, *28*, 225-228.
c) H. Akita, T. Oishi, R. Kenkyusho, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 3733-3736.
d) H. Akita, T. Oishi, *Chem. Pharm. Bull.* **1981**, *29*, 1580-1587.
e) R.C. Cambie, A.C. Grimsdale, P.S. Rutledge, P.D. Woodgate, *Aust. J. Chem.* **1990**, *43*, 485-501.
218. a) R.J.K. Taylor, *Synthesis* **1977**, 564-565.
b) G.P. Chiusoli, M. Costa, P. Pergreffi, S. Reverberi, G. Salerno, *Gazz. Chim. Ital.* **1985**, *115*, 691-696.
c) P. Bhatarah, E.H. Smith, *J. Chem. Soc. Perkin I* **1992**, 2163-2168.
d) J. Baran, *Synthesis* **1993**, 1230-1231.
e) E. Piers, E.J. McEachern, M.A. Romero, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 6034-6040.
219. a) E. Speyer, A. Popp, *Ber. Dt. Chem. Ges.* **1926**, *59*, 390-406.
b) E. Speyer, *Ber. Dt. Chem. Ges.* **1929**, *62*, 209-218.
220. H. Rapoport, G.B. Payne, *J. Org. Chem.* **1950**, *15*, 1093-1102.
221. a) R.B. Woodward, M.P. Cava, W.D. Ollis, A. Hunger, H.U. Daeniker, K. Schenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 4749-4751.
b) R.B. Woodward, M.P. Cava, W.D. Ollis, A. Hunger, H.U. Daeniker, K. Schenker, *Tetrahedron* **1963**, *19*, 247-288.
222. a) M. Singh, G. Singh, *Indian J. Chem. Sec. B* **1990**, *29 B*, 215-218.
b) V. Peesapati, L. Nagarapu, *Indian J. Chem. Sec. B* **1993**, *32 B*, 790-792.
223. P.R.R. Costa, S. Pinheiro, C.C. Lopes, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 4155-4158.
224. R. Criegee, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 765-771; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1975**, *14*, 745.
225. W. Kögel, G. Schröder, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 623-624.
226. K. Isobe, K. Mohri, K. Tokoro, C. Fukushima, F. Higuchi, J.-I. Taga, Y. Tsuda, *Chem. Pharm. Bull.* **1988**, *36*, 1275-1282.
227. K. Mohri, K. Isobe, M. Maeda, T. Takeda, R. Ohkubo, Y. Tsuda, *Chem. Pharm. Bull.* **1998**, *46*, 1872-1877.

-
228. V. Bardot, D. Gardette, Y. Gelas-Mialhe, J.-C. Gramain, R. Remuson, *Heterocycles* **1998**, *48*, 507-518.
229. a) E. Gil-Av, J.H. Leftin, A. Mandelbaum, S. Weinstein, *Org. Mass. Spectrom.* **1970**, *4*, 475-479.
b) A. Mandelbaum, S. Weinstein, E. Gil-Av, J.H. Leftin, *Org. Mass. Spectrom.* **1975**, *10*, 842-849.
230. L.B. Jerzykiewicz, T. Lis, J. Baran, D. Dziewonska-Baran, *Acta Cryst.* **1994**, *C50*, 729-732.
231. a) J.A. Elvidge, R.P. Linstead, B.A. Orkin, P. Sims, H. Baer, D.B. Pattison, *J. Chem. Soc.* **1950**, 2228-2235.
b) J.A. Elvidge, R.P. Linstead, P. Sims, B.A. Orkin, *J. Chem. Soc.* **1950**, 2235-2241.
c) J.A. Elvidge, R.P. Linstead, P. Sims, *J. Chem. Soc.* **1953**, 1793-1799.
d) J.A. Elvidge, P. Sims, *J. Chem. Soc. (C)* **1966**, 385-387.
232. D.L. Dalrymple, W.B. Russo, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 492-495; und zit. Lit..
233. a) E.H. Farmer, *J. Chem. Soc.* **1923**, 2531-2548.
b) E.H. Farmer, W.M. Duffin, *J. Chem. Soc.* **1927**, 402-412.
c) J.T. Evans, E.H. Farmer, *J. Chem. Soc.* **1928**, 1644-1650.
d) Y. Eden, D. Fraenkel, M. Cais, E.A. Halevi, *Isr. J. Chem.* **1977**, *15*, 223-229; *C.A.* **1978**, *88*, 61792.
e) K. Yamamoto, T. Tabei, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *428*, C1-C4.
f) M. Kitora, H. Matsumura, T. Takahashi, *Chem. Lett.* **2000**, 236-237.
234. T. Susuki, J. Tsuji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, *46*, 655-656.
235. E.H. Farmer, L.A. Hughes, *J. Chem. Soc.* **1934**, 1929-1940.
236. a) P.J. Garratt, R. Zahler, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7753-7754.
b) M.T. Cox, D. W. Heaton, J. Horbury, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 799-800.
c) A. Misumi, K. Furuta, H. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 671-674.
237. a) E. Demole, M. Stoll, *Helv. Chim. Acta* **1962**, *45*, 692-703.
b) S. Amemiya, K. Kojima, K. Okano, K. Funakoshi, H. Suemune, K. Sakai, *Chem. Pharm. Bull.* **1986**, *34*, 873-875; und zit. Lit..
c) M. Yamaguchi, K. Hasebe, S. Tanaka, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 959-962.
d) U. Groth, W. Halfbrodt, T. Köhler, P. Kreye, *Liebigs Ann. Chem.* **1994**, 885-890.

-
238. a) H. Mayr, J. Baran, U.W. Heigl, *Gazz. Chim. Ital.* **1991**, *121*, 373-381.
b) A.S. Kende, X.-C. Guo, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 1233-1235.
239. a) H.E. Simmons III, J.E. Maggio, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 287-290.
b) L.A. Paquette, M. Vazeux, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 291-294.
240. a) J.G. Walsh, P.J. Furlong, D.G. Gilheany, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 67-68.
b) A.G.M. Barrett, W.W. Doubleday, G.J. Tustin, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 15325-15338.
c) J.G. Walsh, P.J. Furlong, D.G. Gilheany, *J. Chem. Soc. Perkin I* **1999**, 3657-3665.
d) J.G. Walsh, P.J. Furlong, L.A. Byrne, D.G. Gilheany, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 11519-11536.
241. a) K. Griesbaum, H. Keul, S. Agarwal, G. Zwick, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 409-415.
b) K. Griesbaum, G. Zwick, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 3041-3057.
c) K. Griesbaum, I.C. Jung, H. Mertens, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 6024-6027.
d) K. Griesbaum, H. Mertens, I.C. Jung, *Can. J. Chem.* **1990**, *68*, 1369-1375.
242. E.H. Farmer, F.L. Warren, *J. Chem. Soc.* **1929**, 897-909.
243. a) K. Alder, H. Vagt, *Liebigs Ann.* **1951**, *571*, 153-166.
b) K. Alder, B. Krüger, *Chem. Ber.* **1953**, *86*, 985-991.
c) K. Alder, H.-H. Mölls, R. Reeber, *Liebigs Ann.* **1958**, *611*, 7-32.
244. a) J. Wrobel, *Roczniki Chem.* **1951**, *25*, 255-256; *C.A.* **1952**, *46*, 6595g.
b) O. Achmatowicz, J. Wrobel, *Bull. Acad. Polon. Sci. Classe III* **1955**, *3*, 557-564; *C.A.* **1957**, *51*, 4969d.
c) O. Achmatowicz, J. Wrobel, *Roczniki Chem.* **1958**, *32*, 499-511; *Chem. Zentralbl.* **1960**, 4494-4495.
d) O. Achmatowicz, J. Wrobel, *Roczniki Chem.* **1958**, *32*, 513-524; *Chem. Zentralbl.* **1960**, 4495.
e) O. Achmatowicz, J. Wrobel, *Roczniki Chem.* **1958**, *32*, 525-532; *Chem. Zentralbl.* **1960**, 4495-4496.
245. a) T. Sato, K. Shimizu, H. Moriya, *J. Chem. Soc. Perkin I* **1974**, 1537-1539.
b) M.J. Gallagher, H. Noerdlin, *Aust. J. Chem.* **1985**, *38*, 997-1005.
c) Y. Chen, R.W. Kunz, P. Uebelhart, R.H. Weber, H.-J. Hansen, *Helv. Chim. Acta* **1992**, *75*, 2447-2492.

-
246. a) C.F. Huebner, E. Donoghue, L. Dorfman, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 1185-1191.
b) E. Winterfeldt, G. Giesler, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 588; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1966**, 5, 579.
c) M.B. Hocking, F.W. van der Voort Maarschalk, *Can. J. Chem.* **1994**, 72, 2428-2442.
247. a) R.K. Hill, M.G. Bock, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 637-639.
b) M. Wakselman, *Nouv. J. Chim.* **1983**, 7, 439-447.
c) R.J. Moss, B. Rickborn, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 1992-1996.
248. Y. A. Titov, *Russ. Chem. Rev.* **1961**, 30, 327-334 und zit. Literatur.
249. a) H. Baeyer, *Liebigs Ann.* **1889**, 251, 285-311.
b) B. Marchand, *Chem. Ber.* **1958**, 91, 405-407.
c) A. Poulose, R. Croteau, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 243-244.
d) C.M. McBride, W. Chrisman, C.E. Harris, B. Singaram, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 45-48.
250. O. De Lucchi, G. Modena, *Tetrahedron* **1984**, 40, 2585-2632.
251. M. Wiessler, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 233-234.
252. O. Bayer in *Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie*, Band VII/1, 4. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1954**, S. 482-487.
253. D.D. Perrin, W.L.F. Armarego, D.R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, 2nd Edition, Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Frankfurt, **1980**.
254. J.G. Stuart, S. Khora, J.D. McKenney, jr., R.N. Castle, *J. Heterocyclic Chem.* **1987**, 24, 1589.
255. a) F.R. Van Heerden, E.V. Brandt, D.G. Roux, *Phytochemistry* **1980**, 19, 2125-2129.
b) C.I. Stassinopoulou, P. Catsoulacos, C. Camoutsis, *Org. Magn. Reson.* **1983**, 21, 187-189.
256. V.G. Nenajdenko, I.L. Baraznenok, E.S. Balenkova, *Tetrahedron* **1996**, 52, 12993-13006.
257. L.F. Tietze, T. Eicher, *Reaktionen und Synthesen im organisch-chemischen Praktikum und Forschungslaboratorium*, 2. neubearbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1991**, S. 269-270.
258. a) A.K. Sinhababu, R.T. Borchardt, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 2356-2360.
b) A.J. Majeed, M. Sainsbury, S.A. Hall, *J. Chem. Soc. Perkin 1* **1984**, 833-837.

„Gestern war heute noch morgen.“

Böhse Onkelz, *Heilige Lieder*, Bellaphon records, **1992**.

Lebenslauf

Persönliche Angaben:

Name: Marco Harig
Anschrift: Buddenkamp 26, 49324 Melle
Geburtsort/-tag: Melle, 18. März 1971
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig, keine Kinder

Schulbildung:

Aug. 1977-Juli 1981 Wallgartenschule Melle
Aug. 1981-Juni 1983 Orientierungsstufe Melle-Mitte
Aug. 1983-Mai 1990 Gymnasium Melle, Abitur

Grundwehrdienst:

Juli 1990- Juni 1991 3./PzGrenBtl. 323, Schwanewede

Ausbildung:

ab Okt. 1991 Studium der Chemie an der Universität Bielefeld

Feb. 1998 Diplom-Chemiker
Diplomarbeit: "Darstellung und oxidative Spaltung neuer oxysubstituierter Triptindane"

März 1998-Feb. 2002 Dissertation: "Synthese und ozonolytischer Abbau *ortho*-dimethoxysubstituierter Centropolyindane"

Feb. 2002 Promotionsprüfung

Studienbegleitende Tätigkeiten:

Aushilfstätigkeiten in verschiedenen Firmen während der vorlesungsfreien Zeit
Wissenschaftliche Hilfskraft und wissenschaftlicher Angestellter an der Fakultät für Chemie
Wissenschaftliche Hilfskraft im Chemikalienlager und der Abteilung Sonderabfallentsorgung der Fakultät für Chemie