

Untersuchungen zur Chemie gespannter benzoanellierter Fenestrane

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld

vorgelegt von

Björn Bredenkötter

Bielefeld 2000

1. Gutachter:

Priv.-Doz. Dr. D. Kuck

2. Gutachter:

Prof. Dr. H. Brockmann

Tag der mündlichen Prüfung:

17.07.2000

Die Vorliegende Arbeit wurde von Oktober 1996 bis Juni 2000 unter Anleitung von Herrn Priv.-Doz. Dr. D. Kuck an der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld angefertigt.

Mein herzlicher Dank gilt meinem Doktorvater, Herrn Priv.-Doz. Dr. D. Kuck, für die Vergabe der interessanten und herausfordernden Aufgabenstellung, die große Freiheit bei der Durchführung dieser Arbeit, sein stetes Interesse am Fortgang und für seinen wissenschaftlichen Rat.

Herrn Prof. Dr. H. Brockmann danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferates.

Dank auch an Herrn G. Lipinski und Herrn Dipl. Ing. K.-P.-Mester für die Aufnahme der NMR-Spektren und an Frau B. Michel für die gewissenhafte Durchführung der Elementaranalysen. Für die Aufnahmen der Massenspektren danke ich Herrn Dipl. Phys. M. Terrey, Herrn Dr. M. Letzel, Herrn Dipl. Ing. E. Westermeier sowie dem MS-Service der Organischen Chemie I. Dr. U. Neuert gilt mein Dank für seine freundliche Unterstützung bei EDV-Problemen. Herrn Dr. U. Flörke (Universität-Gesamthochschule Paderborn) danke ich für die Durchführung der Röntgenstrukturanalyse.

Allen Mitgliedern des Arbeitskreises OC I, sowie der Abteilung Lager und Sonderabfallentsorgung der Universität Bielefeld danke ich für das gute Arbeitsklima und ihre stete Diskussionsbereitschaft.

“fortytwo“

Douglas Adams

THE HITCHHIKER'S GUIDE TO THE GALAXY

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|------------|--|-------------------------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 2 | <i>Cis,cis,cis,trans</i>-[5.5.5.6]- und <i>cis,cis,cis,trans</i>-[5.5.5.5]Fenestrane | 7 |
| 2.1 | Spannungsenergien und Geometrie | 7 |
| 2.2 | Synthesen und Eigenschaften des <i>cis,cis,cis,trans</i> -Tribenzo[5.5.5.6]fenestrans | 32 |
| 2.2.1 | Aus dem <i>cis</i> -Spirotriketon | 35 |
| 2.2.2 | Aus dem <i>cis</i> -Spirodiketon | 48 |
| 2.2.3 | Mechanismus der Epimerisierung zum all- <i>cis</i> -Fenestrangerüst und Acidität des Protons an C(7a) | 23 |
| 2.3 | Ringverengung am [5.5.5.6]Fenestrangerüst | 28 |
| 2.3.1 | Oxidative Ringverengung der Fenestraketone | 13 und 33 |
| 2.3.2 | Möglichkeiten zur Darstellung der α -Diazofenestraketone | 33 |
| 2.3.2.1 | α -Diazofenestraketone durch Diazogruppenübertragung | 33 |
| 2.3.2.2 | Andere Methoden zur Darstellung der α -Diazofenestraketone | 42 |
| 2.3.3 | Photo-Wolff-Umlagerung | 44 |
| 2.4 | Versuche zur Darstellung von Fenestrindanen durch Carben-Insertion | 45 |
| 2.5 | Zusammenfassung | 52 |
| 3 | Brückenkopf-ungesättigte [5.5.5.5]Fenestrane | 54 |
| 3.1 | Spannungsenergien und Geometrie | 54 |
| 3.2 | Versuche zur Darstellung von 9,10-phenanthro-anellierten Fenestrannen | 56 |
| 3.3 | Zusammenfassung | 68 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 4 | Methoxysubstituierte Benzofenestrane | 70 |
| 4.1 | Motivation | 70 |
| 4.2 | Darstellung des Tetramethoxyfenestrindans 142 | 75 |
| 4.3 | Darstellung des Hexamethoxyfenestrindans 166 | 81 |
| 4.4 | Diels-Alder Reaktionen des all- <i>cis</i> -[5.5.5.5]Fenestrans 29 | 88 |
| 4.5 | Diels-Alder Reaktionen des all- <i>cis</i> -[5.5.5.5]Fenestrins 192 | 97 |
| 4.6 | Zusammenfassung | 103 |
| 5 | Allgemeine Zusammenfassung | 104 |
| 6 | Experimenteller Teil | 109 |
| 6.1 | Allgemeine Methoden | 109 |
| 6.2 | Synthesen | 110 |
| 6.3 | Anhang | 169 |
| 7 | Literaturverzeichnis | 173 |

1 Einleitung

Im Jahre 1874 schlossen van't Hoff und Le Bel unabhängig voneinander aufgrund phänomenologischer Betrachtungen auf die dreidimensionale Struktur des tetrakoordinierten Kohlenstoffatoms.¹ Seitdem ist die tetraedrische Anordnung der Wasserstoffe im Methan für den Chemiker lange selbstverständlich.

Hoffmann, Alder und Wilcox warfen jedoch 1974 die Frage auf, ob eine planare Bindungsordnung an einem tetrakoordinierten Kohlenstoffatom dennoch möglich sei.² Sie zeigten, daß sich eine relativ günstige Struktur für ein planares Methan **1** bei einer sp^2 -Hybridisierung des Kohlenstoffes ergibt. Dabei sind sechs Elektronen im σ -Bindungssystem an den vier C-H-Bindungen beteiligt, und zwei Elektronen sind in einem p-Orbital senkrecht zur Bindungsebene lokalisiert (Abb. 1).

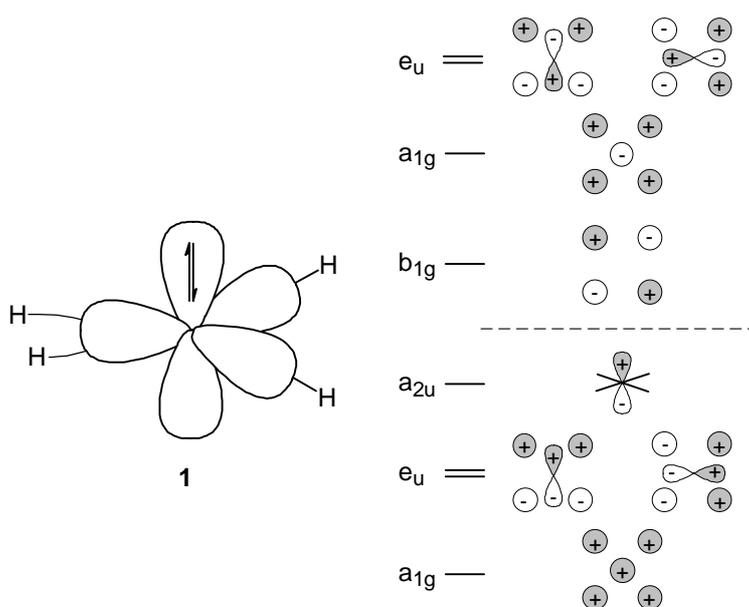
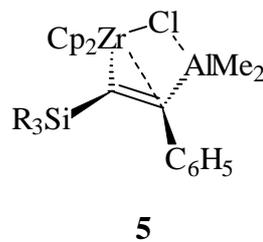
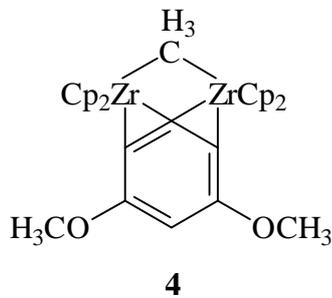
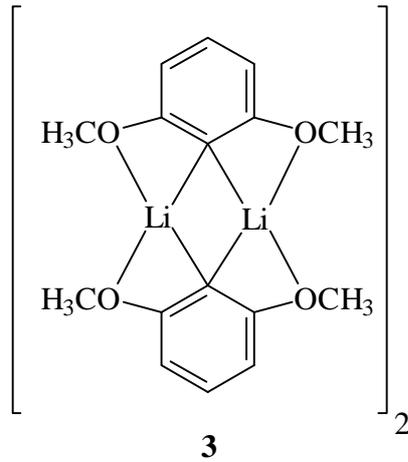
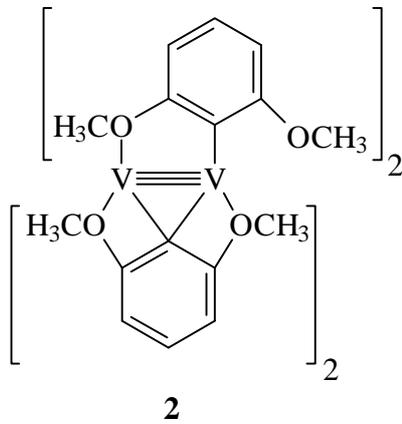


Abbildung 1: MO-Modell der Bindungsverhältnisse in planarem Methan **1**.

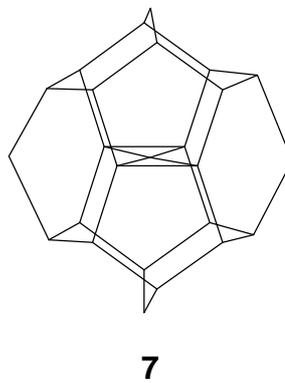
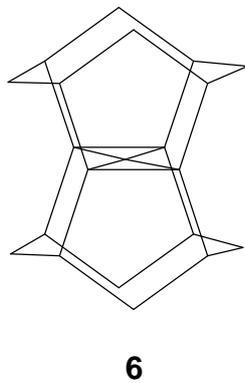
Rechnungen³ zeigen jedoch, daß die Destabilisierung einer solchen Struktur gegenüber der Tetraederstruktur um ca. 502 kJ mol^{-1} ⁴ erheblich über der Dissoziationsenergie von C-H-Bindungen (ca. 430 kJ mol^{-1})⁵ liegt, so daß "planares Methan" thermodynamisch nicht stabil sein kann.

Das MO-Modell sagt aber voraus, daß durch Koordination der Struktur **1** mit Metallzentren eine Stabilisierung aufgrund der σ -Donor/ π -Akzeptor-Eigenschaften der Metalle möglich ist. So konnten mehrere Komplexe mit einem planar tetrakoor-

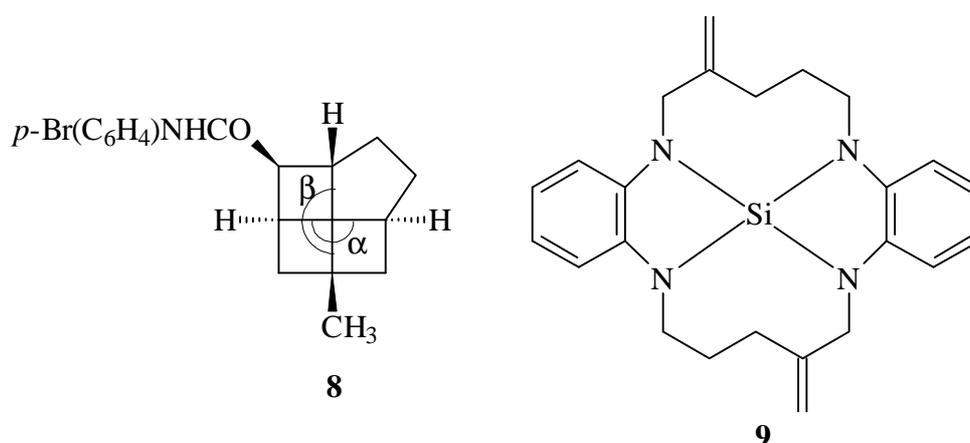
dinierten Kohlenstoffatom synthetisiert werden, u.a. von Cotton⁶ (**2**), Schleyer⁷ (**3**), Buchwald⁸ (**4**) und Erker⁹ (**5**).



Trotz großen Rechenaufwandes¹⁰ sind erst im Jahre 1999 elektroneutrale Strukturen mit einer planaren C(C)₄-Einheit als stabile Spezies errechnet worden.¹¹ Die Synthesen derartiger "Alkplane", vor allem das Dimethanspiro[2.2]octaplan **6** und das Binonaplan **7**, können somit in Zukunft eine besondere Herausforderung an die Synthetische Organische Chemie stellen.



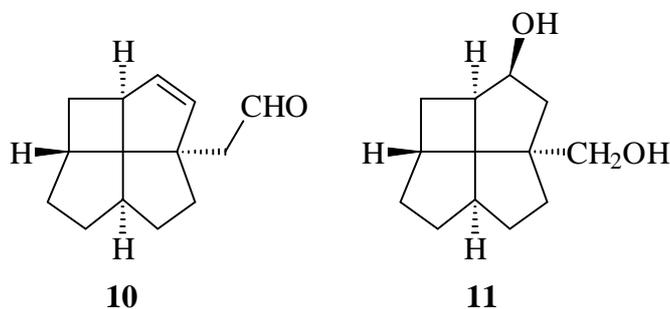
Bei der Verwirklichung der *Abflachung* des tetrakoordinierten Kohlenstoffatoms ist dagegen bis heute die Chemie der [m.n.o.p]Fenestrane aufgrund ihrer vielfältigen Synthesemöglichkeiten¹² am weitesten vorangeschritten. So ist mit dem [4.4.4.5]-Fenestran **8**¹³ das bisher am stärksten "planarisierte" Kohlenstoffatom ($\alpha = 129.2^\circ$, $\beta = 128.3^\circ$) in einem organischen Molekül synthetisiert worden. Auch in den nach quantenchemischen Berechnungen deutlich stabileren Verbindungen mit einem tetragonal-planar koordiniertem Siliciumatom, wie dem Tetraazasilafenestran **9**,¹⁴ ist bisher noch keine größere Aufweitung der Winkel am Zentralatom beobachtet worden.



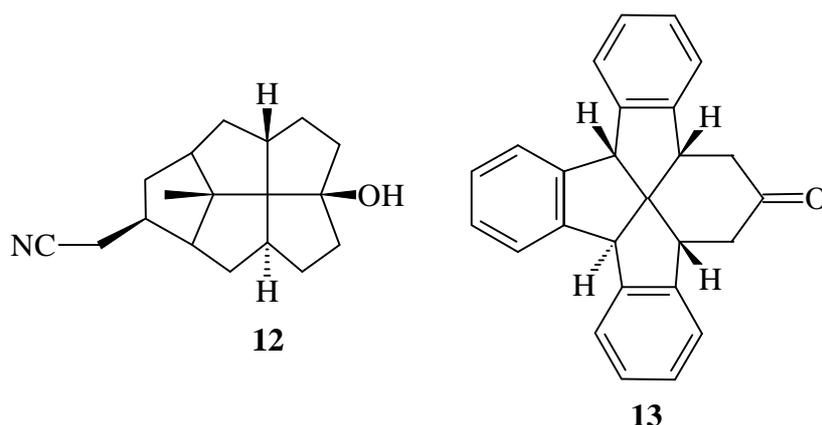
Allgemein wird die Struktur von [m.n.o.p]Fenestrane durch die Größe der vier Ringe, die über das zentrale Kohlenstoffatom verknüpft sind, und durch die stereochemische Verknüpfung der cyclischen Untereinheiten bestimmt. Dabei werden die Ringgrößen mit $m \leq n \leq o \leq p$ angegeben. Die Benennung der *trans*- und *cis*-Bicyclo[x.y.0]-Untereinheiten wird dem so definierten Gerüst vorangestellt. So wird die Struktur **8** als *cis,cis,cis,cis*-[4.4.4.5]Fenestran oder kürzer als *cccc*- bzw. *all-cis*-[4.4.4.5]Fenestran bezeichnet. Die Bindungswinkel α und β an der zentralen $\text{C}(\text{C})_4$ -Einheit sind dabei von den folgenden vier Faktoren abhängig:

(1) Für [5.5.5.5]Fenestrane mit *trans*-Bicyclo[3.3.0]octan-Untereinheiten werden große Bindungswinkel α und β berechnet.¹⁵ Allerdings wird beim *cis,trans,trans,trans*-[5.5.5.5]Fenestran-Gerüst ($\alpha = 154^\circ$, $\beta = 153^\circ$)^{15b} auch eine Spannungsenergie von 532 kJ mol^{-1} vorausgesagt,^{15c} die die Dissoziationsenergie einer C-C-Einfachbindung (ca. 350 kJ mol^{-1}) bei weitem übersteigt. Aufgrund dieser enormen Spannungsenergie sollte die Einführung von *trans*-verknüpften Untereinheiten in ein solches Fenestrangerüst sehr schwierig sein. Dennoch sind bereits mehrere

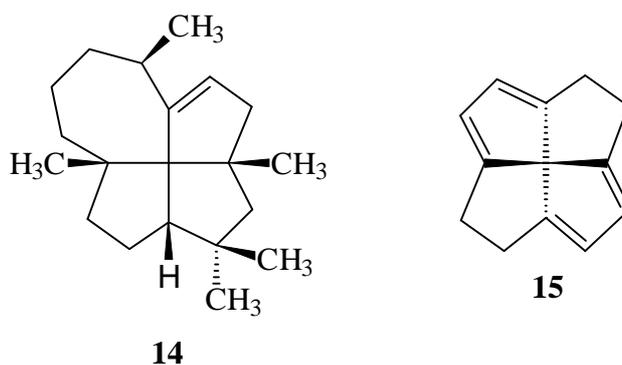
[4.5.5.5]Fenestrane mit einer *trans*-Verknüpfung synthetisiert worden, z.B. die Verbindung **10** von Grieco¹⁶ durch Claisen-Umlagerung und die Verbindung **11** von Keese¹⁷ durch photochemische [2 + 2]-Cycloaddition.



Kürzlich wurden von Wender¹⁸ das erste *cis,cis,cis,trans*-[5.5.5.5]Fenestran **12** durch Aren-Alken-Photocycloaddition und von Kuck^{10d} das *ccct*-Tribenzo[5.5.5.6]fenestran-Keton **13** durch doppelte Cyclodehydratisierung erhalten.



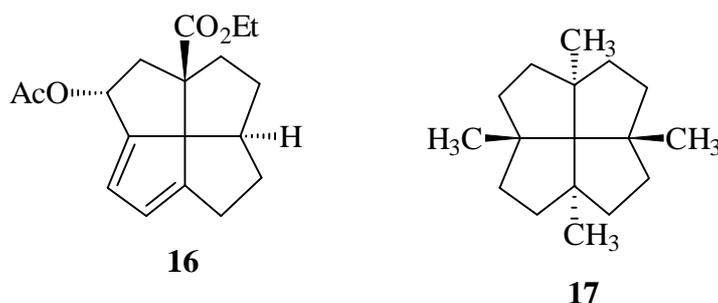
(2) Auch die Anwesenheit von Brückenkopf-Doppelbindungen, wie z. B. in dem natürlich vorkommenden Diterpen Laurenen **14**,¹⁹ führt zu einer erheblichen Planarisierung der zentralen C(C)₄-Einheit. Rechnungen^{10c,12b} sagen für das Tetraen **15** Bindungswinkel von $\alpha = \beta = 134^\circ$ voraus.



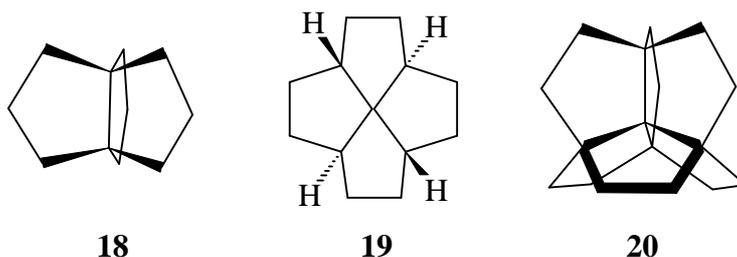
Auch synthetisch sollten Strukturen mit $\alpha, \beta > 130^\circ$ zugänglich sein.^{10c} In der Literatur ist bis heute jedoch nur das Dien **16** beschrieben,²⁰ für das es jedoch keine Röntgenstrukturanalyse und somit keine genauen Daten über die Bindungswinkel am zentralen Kohlenstoffatom gibt.

(3) Eine dritte Möglichkeit für die Abflachung der zentralen C(C)₄-Einheit bietet die Einführung kleiner Ringe in das Fenestragerüst. So werden [4.4.4.5]Fenestrane durch [2 + 2]-Cycloaddition²¹ oder wie bei **8** durch Ringverengung (Photo-Wolff-Umlagerung)^{13,22} synthetisiert.

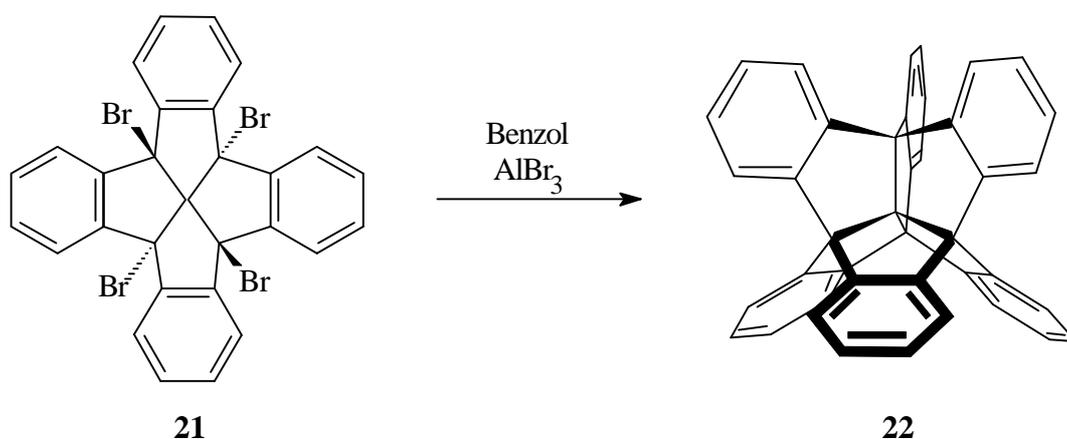
(4) Wesentlich kleinere Effekte treten dagegen bei der Einführung von Brückenkopfsubstituenten auf. So werden für das all-*cis*-Tetramethyl-[5.5.5.5]-fenestran **17** Bindungswinkel von $\alpha = \beta = 119^\circ$ berechnet.²³ Hiermit vergleichbare experimentelle Daten sind für mehrere tetrasubstituierte all-*cis*-Tetrabenzo[5.5.5.5]-fenestrane vorhanden.²⁴



Die Chemie der Polyquinane, die ab Ende der siebziger Jahre einen wahren Boom erlebt,²⁵ spielt nicht nur im Bezug auf das Problem des planar tetrakoordinierten Kohlenstoffatoms eine bedeutende Rolle. So sind bis heute viele Polyquinan-Grundkörper wie z.B. das Propellan **18**²⁶ und das all-*cis*-Fenestran **19**²⁷ dargestellt worden. Dagegen hat sich das Centrohexasquinan **20** bislang hartnäckig einer Synthese entzogen.



Erst die Entwicklung der stabileren und besser zugänglichen benzoanellierten Derivate von **18** und **19**, die zu der Familie der Centropolyindane²⁸ gehören, haben die Synthese eines centrohexacyclischen Kohlenstoffgerüsts in Form des Centrohexasindans **22** ermöglicht. Die erste Synthese von **22** erfolgte dabei durch vierfache Friedel-Crafts-Reaktion von Benzol mit dem entsprechenden Fenestran,²⁹ dem Tetrabromfenestrindan **21**. Der oxidative Abbau der Benzolkernen des Centrohexasindans ist jedoch so wenig effektiv, daß eine vollständige Entfernung der aromatischen Ringe unter Bildung von **20** bisher nicht realisiert werden konnte.³⁰



Jedoch ist nicht nur der Abbau zu ihren entsprechenden Centropolyquinanen, sondern auch die gezielte Derivatisierung und Erweiterung der Grundkörper der Centropolyindane Ziel aktueller Forschung. So erlaubt die gezielte sechsfache Funktionalisierung von Tribenzotriquinacenen³¹ die Synthese von Bausteinen, die den Aufbau von dreidimensionalen Käfigmolekülen und Netzwerk-Strukturen ermöglichen. Daher steht die Chemie der Fenestrane also in mehrfacher Hinsicht im Interesse der aktuellen Chemie unnatürlicher organischer Polycyclen.

In dieser Arbeit werden erstmals systematisch die Synthesen und Eigenschaften von *cis,cis,cis,trans*-Tribenzo-[5.5.5.6]- und *cis,cis,cis,trans*-Tribenzo-[5.5.5.5]Fenestrannen untersucht. Dabei wird ein Vergleich der Daten aus semiempirischen MO-Rechnungen mit experimentellen Daten ermöglicht. Ferner sollen phenanthrensubstituierte [5.5.5.5]Fenestrane dargestellt werden, die eine relativ einfache Synthese von brückenkopf-ungesättigten Fenestrannen ermöglichen sollen. Ebenfalls wird der gezielte Aufbau von methoxysubstituierten all-*cis*-[5.5.5.6]Fenestrannen und Fenestrindanen beschrieben, die nicht durch nachträgliche Funktionalisierung³² erhalten werden können.

2 *Cis,cis,cis,trans*-[5.5.5.6]- und *cis,cis,cis,trans*-[5.5.5.5]Fenestrane

2.1 Spannungsenergien und Geometrie

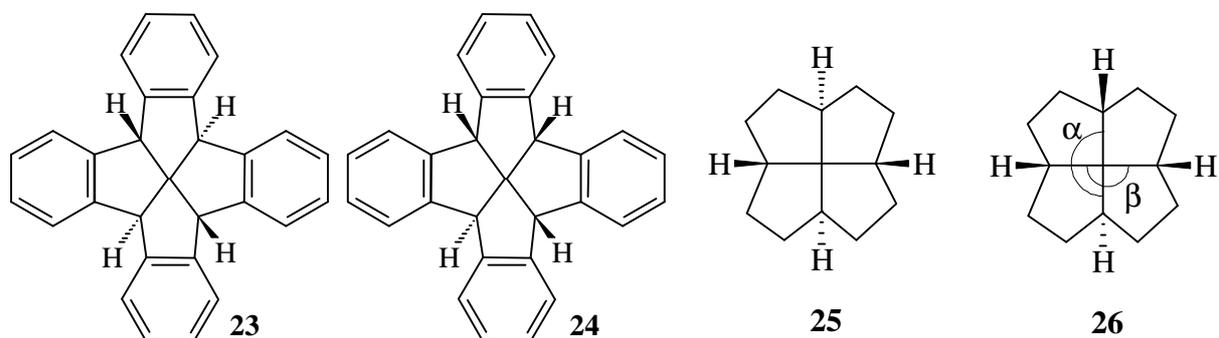
Die Stereochemie von [m.n.o.p]Fenestrane ist insbesondere wegen der Abflachung der zentralen C(C)₄-Einheit Ziel intensiver theoretischer^{10a,10b,12c,15} und synthetischer¹² Arbeiten. Aufgrund der hohen Stabilität benzoanellierter Fenestrane ist in den letzten Jahren die Chemie der benzoanellierten [5.5.5.6]- und [5.5.5.5]Fenestrane mit all-*cis*-Verknüpfung eingehend untersucht worden.^{10d,33} Da auch das gespannte *cis,cis,cis,trans*-Tribenzo[5.5.5.6]Fenestranon **13** in guten Ausbeuten zugänglich ist,^{10d} liegt es nahe, die Synthese verschiedener gespannter benzoanellierter *ccct*-Fenestrane systematisch zu untersuchen. Ein herausragendes Synthesziel ist dabei die Darstellung des gespannten Stereoisomers des Fenestrindans **23**, des *cis,cis,cis,trans*-Fenestrindans **24** ("epi-Fenestrindan").

Auf den ersten Blick erscheint die Synthese des "epi-Fenestrindans" **24** nicht besonders anspruchsvoll. Sie sollte in weiten Teilen in Analogie zur Darstellung des Fenestrindans **23**^{33,34} möglich sein. Semiempirische Rechnungen (AM1) zeigen jedoch, daß die Zunahme der Spannungsenergie (ΔE_s) beim Übergang von den all-*cis*-Fenestrane zu den entsprechenden *ccct*-Isomeren deutlich erhöht wird. Das gilt insbesondere für die ungesättigten und benzoanellierten Fenestrane (Tabelle 1).

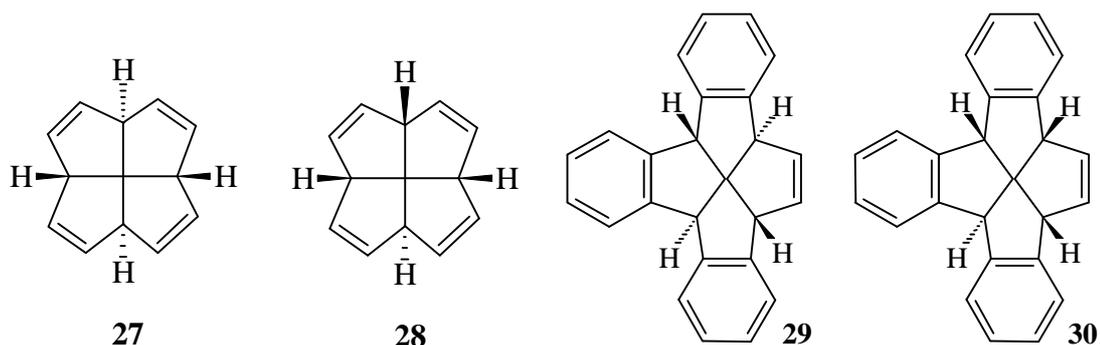
So sollte das *ccct*-Fenestrindan **24** eine im Vergleich zum all-*cis*-Isomeren **23** um 149 kJ mol⁻¹ (36 kcal mol⁻¹) höhere Spannungsenergie aufweisen. Damit zeichnet sich bereits hier ab, daß die Synthese von **24** sehr wohl eine besondere Herausforderung darstellt.

Die Daten der Tabelle 1 zeigen, daß die Zunahme der Spannungsenergie für die Epimerisierung eines Brückenkopfes zum *cis,cis,cis,trans*-Isomer stark von dem Grad der Unsatigung an den Brückenköpfen abhängt. So steigt die Spannungsenergie für das gesättigte [5.5.5.5]Fenestran (**25** → **26**) um $\Delta E_s = 80$ kJ mol⁻¹. Dagegen wird für die Epimerisierung des [5.5.5.5]Fenestratetraens (**27** → **28**) mit $\Delta E_s = 150.3$ kJ mol⁻¹ fast die doppelte Energieerhöhung berechnet. Die Anellierung von drei bzw. vier Benzolkernen bewirkt in etwa den gleichen Anstieg der Spannungsenergie (**29** → **30**: $\Delta E_s = 153.7$ kJ mol⁻¹; **23** → **24**: $\Delta E_s = 149.0$ kJ mol⁻¹). Allerdings ist die Spannungs-

energie deutlich geringer, wenn ein Fünfring durch einen gesättigten Sechsering ersetzt wird (**31** → **32**: $\Delta E_s = 47.1 \text{ kJ mol}^{-1}$).

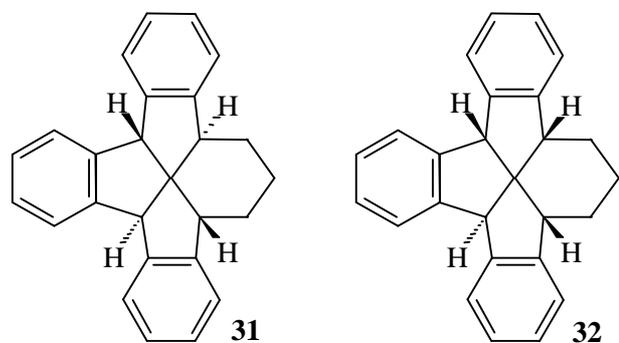


| | | | |
|---|--------|--|--|
| $\alpha = 114.2^\circ/116.5^\circ$ ^a | 121.6° | $114.5^\circ/116.2^\circ$ ^b | $118.0^\circ/118.3^\circ$ ^{15c} |
| $\beta = 114.2^\circ/116.5^\circ$ ^a | 128.7° | $114.5^\circ/116.2^\circ$ ^b | $127.0^\circ/118.3^\circ$ ^{15c} |
| $\Delta E_s = 149.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ | | $\Delta E_s = 80.0/76.1$ ^{15c} kJ mol^{-1} | |



| | | | |
|---|--------|--|--------|
| $\alpha = 116.2^\circ/117.0^\circ$ ^{12b} | 122.0° | 114.9° | 121.5° |
| $\beta = 116.2^\circ/117.0^\circ$ ^{12b} | 133.4° | 114.9° | 130.9° |
| $\Delta E_s = 150.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ | | $\Delta E_s = 153.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ | |

Tabelle 1: Berechnete (AM1) Differenzen der Spannungsenergien (ΔE_s) zwischen all-cis- und cccf-Fenestranen, sowie deren C-C-C-Bindungswinkel am zentralen Kohlenstoffatom (α und β). Soweit vorhanden, wurden berechnete und gemessene Werte aus der Literatur angegeben: (a) Röntgenstruktur-Analyse.³⁴, (b) Elektronen-Diffraktometrie.³⁵



| | | |
|------------|---|--------|
| $\alpha =$ | 110.2° | 117.8° |
| $\beta =$ | 111.6° | 119.4° |
| | $\Delta E_s = 47.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ | |

Wie ebenfalls der Tabelle 1 zu entnehmen ist, zeigen die berechneten C-C-C-Bindungswinkel α und β für das all-*cis*-[5.5.5]Fenestran **25** und das Fenestrindan **23** eine relativ gute Übereinstimmung mit den gemessenen Werten. Die Differenz der ermittelten Werte beträgt ca. 2°. Überraschenderweise ist die Aufweitung der Winkel am zentralen Kohlenstoff für das gesättigte Fenestran (**25**→**26**) mit $\Delta\alpha = 4^\circ$ und $\Delta\beta = 13^\circ$ und für die ungesättigten Fenestrane (**23**→**24**, **27**→**28** und **29**→**30**) mit $\Delta\alpha = 5-7^\circ$ und $\Delta\beta = 12-16^\circ$ nahezu identisch. Ein weniger dramatischer Effekt lässt sich für die C-C-C-Bindungswinkel im Tribenzo[5.5.5.6]fenestran (**31**→**32**) ($\Delta\alpha \approx \Delta\beta = 8^\circ$) vorher-sagen. Mit $\alpha = 117.8^\circ$ und $\beta = 119.4^\circ$ weist das *ccct*-Fenestran **32** laut AM1-Rechnungen aber immer noch eine deutliche Aufweitung gegenüber dem Tetraederwinkel (109.5°) auf.

Überraschenderweise ist jedoch in allen berechneten *cis,cis,cis,trans*-Fenestranen die *trans*-verknüpfte C-C-Bindung *nicht* in dem am größten aufgeweiteten C-C-C-Bindungswinkel (β) enthalten.

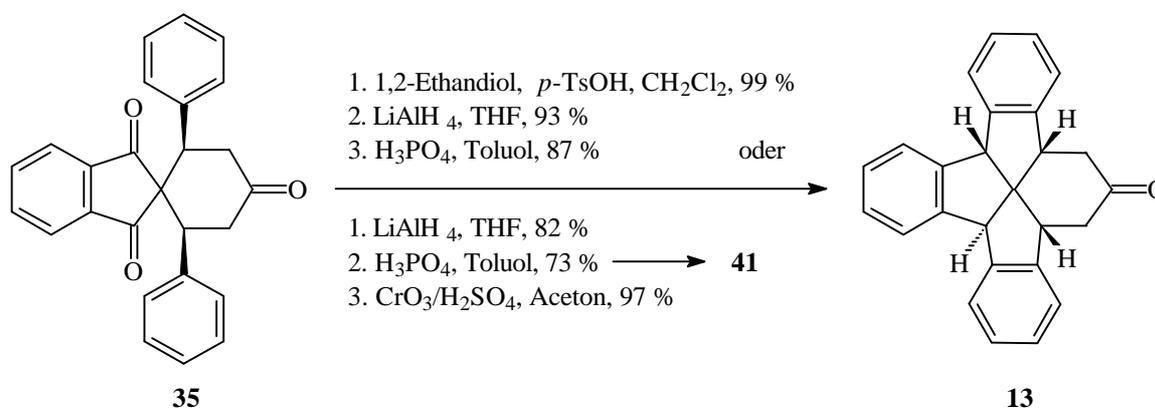
In diesem Kapitel werden nun die Synthesen und Eigenschaften mehrerer neuer *cis,cis,cis,trans*-Tribenzo[5.5.5.6]fenestrane vorgestellt. Die daraus gewonnenen Kenntnisse werden anschließend bei den Versuchen zur gezielten Synthese von *ccct*-Tribenzo- und *ccct*-Tetrabenz[5.5.5.5]fenestranen genutzt. In einigen Fällen können so experimentell zugängliche Strukturparameter mit den erwähnten rechnerisch ermittelten Werten verglichen werden.

2.2 Synthesen und Eigenschaften des *cis,cis,cis,trans*-Tribenzo[5.5.5.6]-fenestrans **32**

2.2.1 Aus dem *cis*-Spirotriketon **35**

Das Gerüst der *cis,cis,cis,trans*-Tribenzo[5.5.5.6]fenestrane ist verblüffend leicht zugänglich. Das Keton **13** kann stereospezifisch aus dem *cis*-Spirotriketon **35** erhalten werden^{10d} (Schema 1) – ein Weg, der der ebenso stereospezifischen Synthese des all-*cis*-Isomers **33** aus dem *trans*-2,6-Diphenyl-spiro[cyclohexan-1,2-indan]-1',3',4-trion **34** analog ist.³³

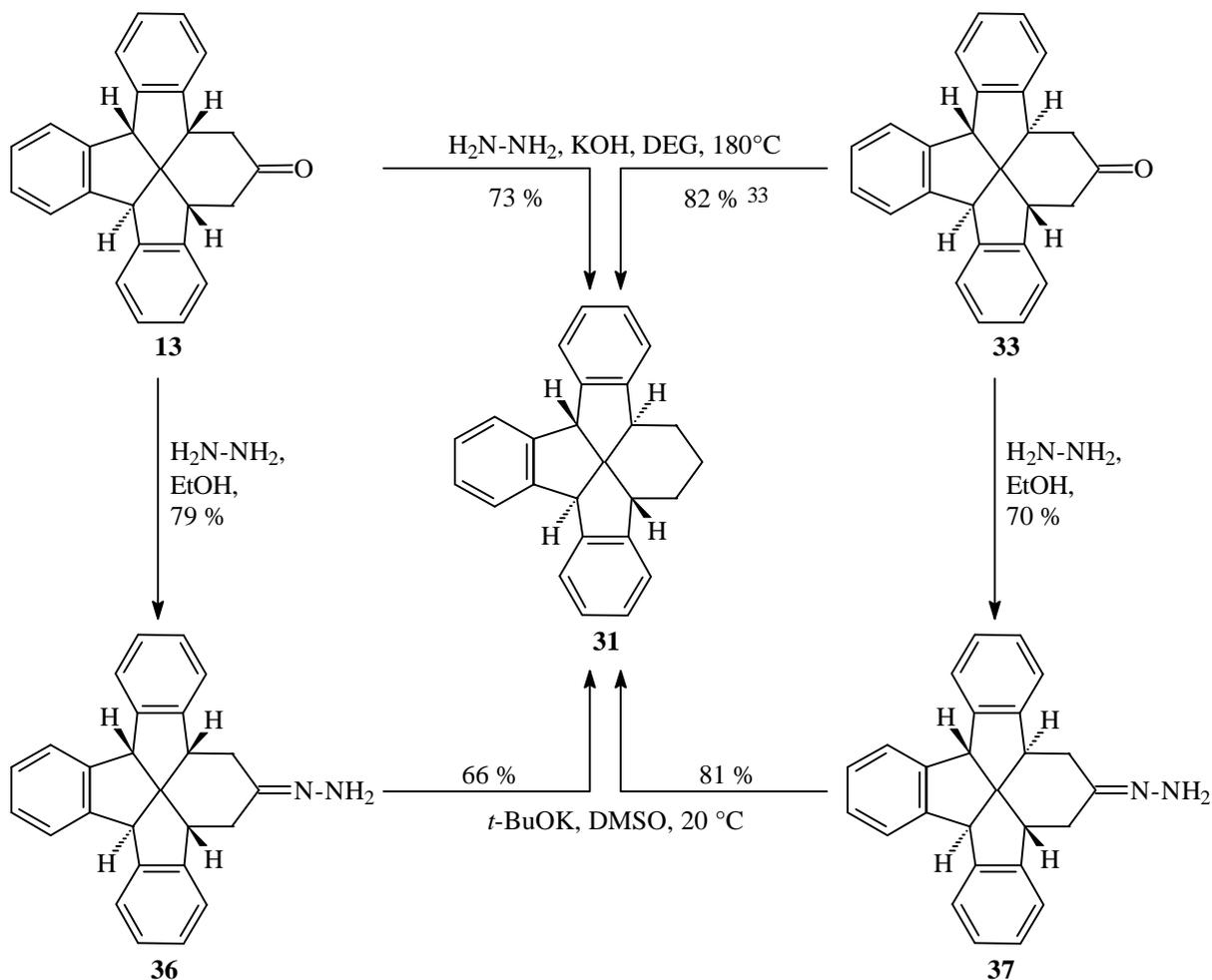
Schützt man zunächst selektiv die Keto-Funktion des Cyclohexanringes in **35** als cyclisches Vollacetal und entschützt nach erfolgter Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid bei der doppelten Cyclodehydratisierung mit *ortho*-Phosphorsäure, so gelangt man mit einer Gesamtausbeute von ca. 80% zum *ccct*-[5.5.5.6]Fenestranketon **13**. Das all-*cis*-Isomer lässt sich auf dem Syntheseweg über das *trans*-Trion **34** in etwa der gleichen Gesamtausbeute darstellen.³³



Schema 1

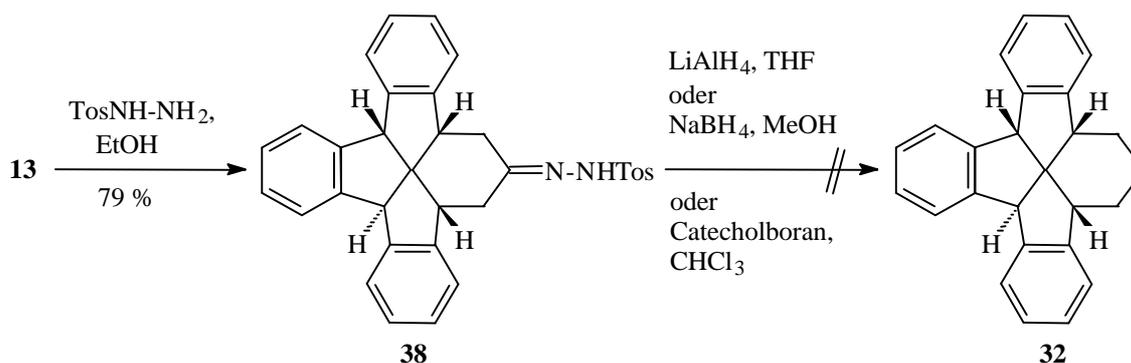
Überraschenderweise scheiterten jedoch erste Versuche, die Carbonyl-Funktion mittels Wolff-Kishner-Huang-Minlon-Reduktion zu entfernen. Anstelle des erwarteten *cis,cis,cis,trans*-[5.5.5.6]Fenestrans **32** wird ausschließlich das all-*cis*-Isomer **31** erhalten (Schema 2). Auch bei der Zersetzung des *cis,cis,cis,trans*-[5.5.5.6]-Fenestranshydrazons **36** mit Kalium-*tert*-Butoxid in DMSO bei 20 °C³⁶ wird nur das all-*cis*-[5.5.5.6]Fenestrane **31** gebildet. Eine Epimerisierung bei der Hydrazonbildung kann dabei ausgeschlossen werden, weil das all-*cis*-Hydrazon **37** im ¹H-NMR-Spektrum deutlich andere Signale zeigt als das *ccct*-Isomer **36**. Ebenfalls weist die

Verbindung **37** mit 337-341 °C einen deutlich höheren Schmelzpunkt auf als die Verbindung **36** (168-173 °C).



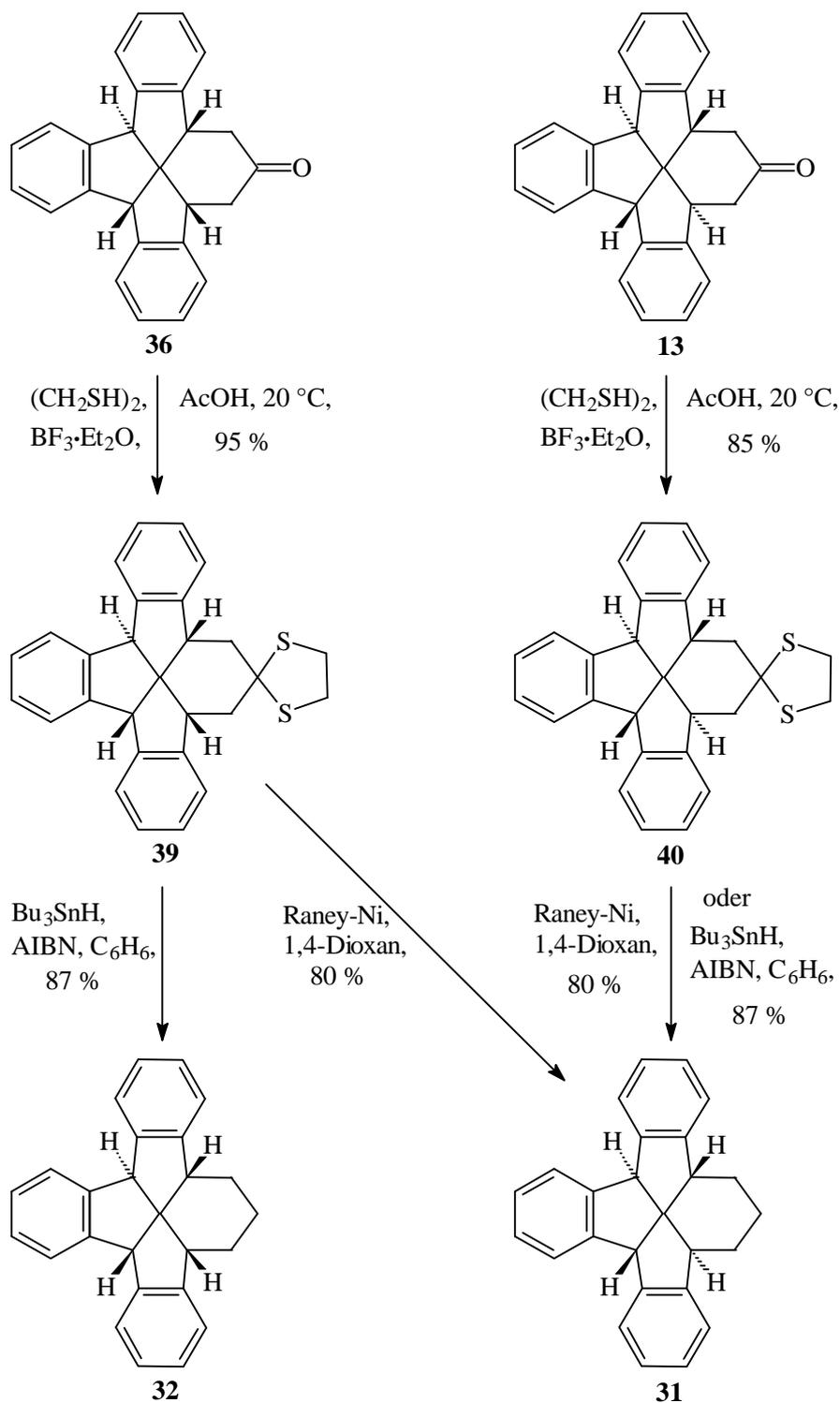
Schema 2

Die Reduktion des *cis,cis,cis,trans*-[5.5.5.6]Fenestran-Tosylhydrazons **38** mit LiAlH_4 in THF,³⁷ NaBH_3 in Methanol oder Catecholboran in CHCl_3 ³⁸ führt in allen Fällen zu einem unübersichtlichen Produktgemisch, aus dem weder das all-*cis*- noch das *cis,cis,cis,trans*-[5.5.5.6]Fenestran **31** bzw. **32** isoliert werden konnten (Schema 3).



Schema 3

Die Desulfurierung des *ccct*-[5.5.5.6]Fenestranspirothioketals **39** mit neutral gewaschenem^a Raney-Nickel liefert ebenfalls nicht das *ccct*-Fenestran **32**, sondern ausschließlich das *all-cis*-[5.5.5.6]Fenestran **31** (Schema 4).



Schema 4

^a Der Katalysator wurde 20 mal mit Wasser gewaschen, so daß die Lösung pH-neutral reagierte.

Offensichtlich ist bereits eine geringe Menge an Base auf der Metalloberfläche ausreichend, um eine Epimerisierung am "invertierten" C(7a) Brückenkopf zu bewirken. Wie schon bei den Reduktionsversuchen unter Wolff-Kishner-Bedingungen zeigt sich also auch hier eine große Empfindlichkeit des *cis,cis,cis,trans*-Fenestrangerüsts gegenüber basenkatalysierter Epimerisierung.

Die radikalische Desulfurierung von **39** mit $\text{Bu}_3\text{SnH/AIBN}$ in Benzol³⁹ liefert dagegen das *cis,cis,cis,trans*-[5.5.5.6]Fenestran **32** in guter Ausbeute. Das Produkt läßt sich jedoch nur sehr mühsam von den zinnorganischen Verbindungen, wie z. B. Bis(tributylstannyl)ethandithiolat und β -[Alkylthio]ethyl-tri-*n*-butylzinn-sulfiden aus dem Reaktionsgemisch isolieren. Zwar kann ein großer Teil der Zinnverbindungen mit Ethanol aus dem Rohprodukt herausgelöst werden, der Rest der Verunreinigungen muß jedoch säulenchromatographisch entfernt werden. Dabei werden die Zinnorganyle mit *n*-Hexan entfernt und anschließend das Produkt mit Ethylacetat eluiert.

Wie in Schema 4 ebenfalls gezeigt, lassen sich beide Desulfurierungsmethoden mit nahezu identischen Ausbeuten auch auf die Reduktion des entsprechenden all-*cis*-Thioketals **40** übertragen.

Eine Epimerisierung bei der Umsetzung des *cis,cis,cis,trans*-Fenestranketons **36** mit 1,2-Ethandithiol in Eisessig und BF_3 -Etherat kann hier leicht durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ausgeschlossen werden (Abb. 2). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des *cis,cis,cis,trans*-Isomers **39** ist für jedes Proton des Fenestran-Gerüsts eine eigene Signalgruppe zu erkennen. Dagegen sind im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des all-*cis*-Isomers **40** außer den Signalen für die aromatischen Protonen nur fünf weitere Signalgruppen zu erkennen. Die Singulets bei $\delta = 4.44$ bzw. $\delta = 3.25$ können dabei den zwei benzyldrylischen bzw. den vier Protonen der Ketalbrücke zugeordnet werden. Das ABX-Spektrum bei $\delta_X = 3.54$, $\delta_B = 2.51$ und $\delta_A = 2.34$ wird durch die äquivalenten benzyllischen Protonen und die paarweise äquivalenten Methylenprotonen hervorgerufen.

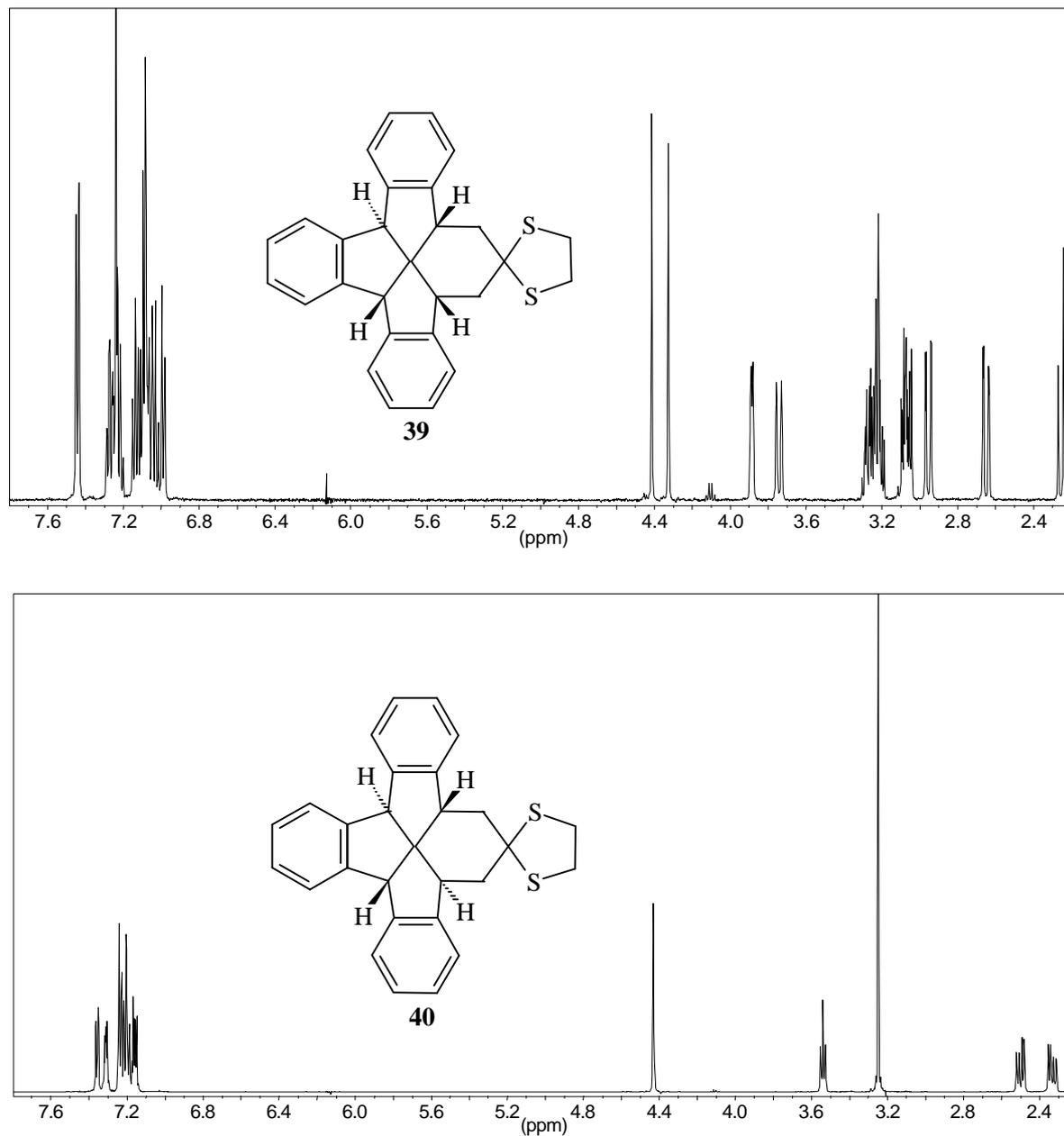
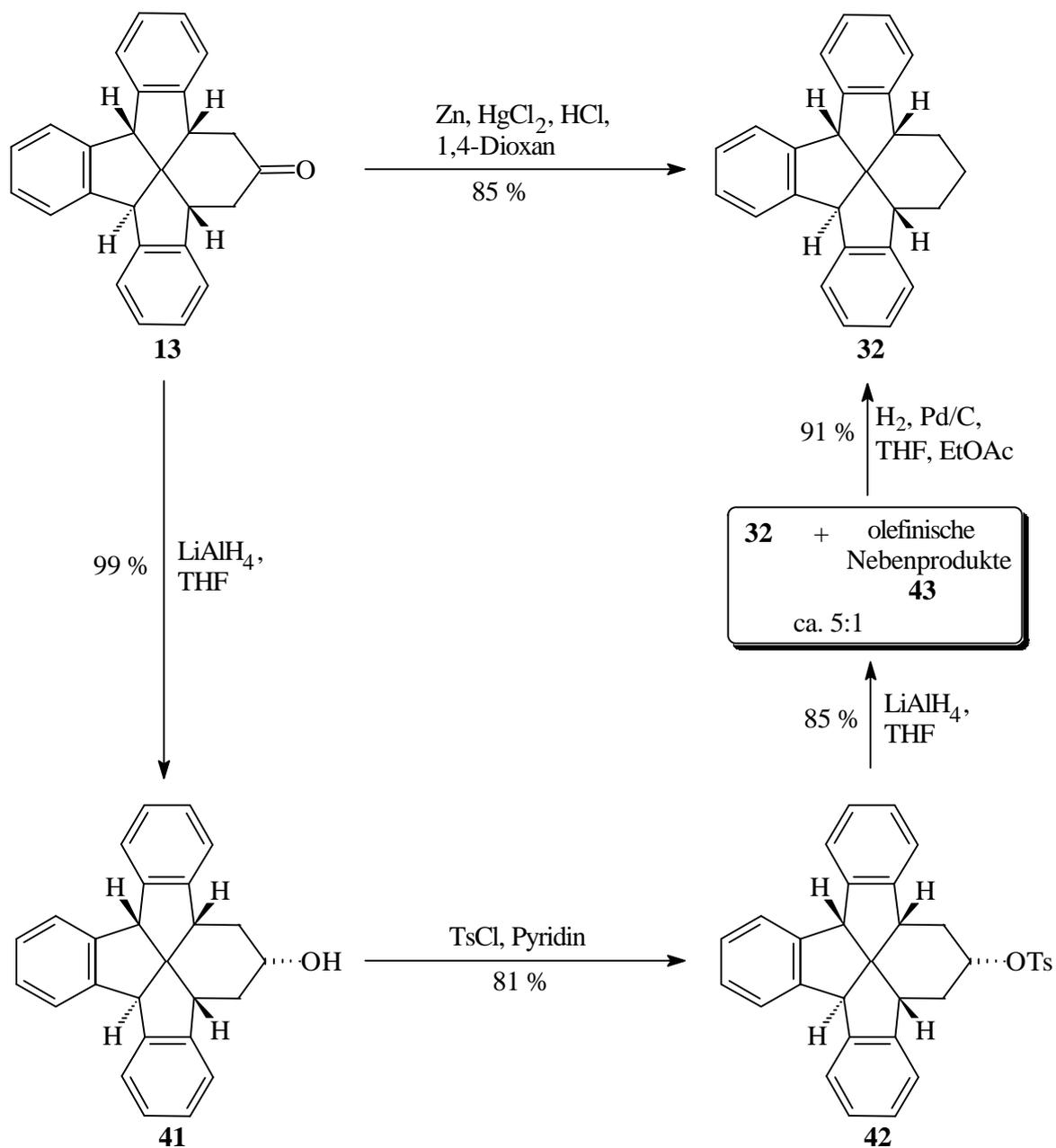


Abbildung 2: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (500 MHz, CDCl_3) der Thioketale **39** und **40**.

Diese Spektren liefern sehr gute Beispiele dafür, daß das NMR-Spektrum einer Verbindung durch ihre hohe Molekülsymmetrie deutlich vereinfacht wird. Da die all-*cis*-Fenestrane im allgemeinen eine höhere Molekülsymmetrie als ihre *cis,cis,cis,trans*-Isomere aufweisen (meist C_2 anstelle von C_1), ist somit eine Unterscheidung der Stereoisomeren mit Hilfe der NMR-Spektroskopie auch in Gemischen leicht möglich.

Die Reduktion der Carbonylgruppe des *cis,cis,cis,trans*-[5.5.5.6]Fenestranten **13** ohne Epimerisierung gelingt auch durch Clemmensen-Reduktion (Schema 5). Die benötigte Menge an Reduktionsmittel und die Reaktionsdauer schwanken jedoch erheblich. Die geringe Löslichkeit von **13** in den gängigen Lösungsmitteln läßt zudem keine größeren Ansätze zu, so daß diese Methode zur Darstellung größerer Mengen des Kohlenwasserstoffes **32** nicht gut geeignet ist.



Schema 5

Eine ebenfalls klassische (allerdings dreistufige) Methode zur Reduktion eines Ketons zum Kohlenwasserstoff führt über das Tosylat des entsprechenden Alkohols. Das Tosylat **42** ist in zwei Stufen und in guten Ausbeuten über den entsprechenden Alkohol **41** zugänglich (Schema 5). Die Reaktion von **42** mit LiAlH_4 in THF führt jedoch nicht ausschließlich zum Fenestran **32**; man erhält laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ein Gemisch aus **32** und olefinischen Nebenprodukten **43** (s.u.) in einem Verhältnis von ca. 5 : 1, welches mit Wasserstoff unter Katalyse mit Palladium/Aktivkohle zum gesättigten Kohlenwasserstoff **32** nachhydriert werden muß (Schema 5).

Das *ccct*-[5.5.5.6]Fenestranol **41** läßt sich sehr leicht auf unabhängigem Wege synthetisieren. Es ist aus dem *cis*-Diphenyl-Spirotriketon **35** durch Reduktion mit LiAlH_4 in THF und anschließende doppelte Cyclodehydratisierung der entstandenen Triole in zwei Stufen zugänglich (Schema 1).³³ Es kann aber auch durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid aus dem *ccct*-Fenestranketon **13** in fast quantitativer Ausbeute erhalten werden (Schema 5). Bemerkenswert ist, daß dabei nur eines der beiden möglichen Diastereoisomere gebildet wird. Eine Erklärung dafür liefern Kraftfeld- und semiempirische MO-Rechnungen (MM+ bzw. AM1 und PM3) und die $^1\text{H-NMR}$ -Daten des *cis,cis,cis,trans*-[5.5.5.6]Fenestranketons **13**. Diese zeigen, daß der Cyclohexanring aufgrund der Molekülspannung in einer nahezu idealen Wannenkongformation vorliegt. Der Angriff des Lithiumaluminiumhydrids auf der Innenseite der Wanne wird aufgrund der sterischen Hinderung durch einen Benzolkern vollständig unterdrückt (Abb. 3). Daher wird ausschließlich das Produkt mit axialer OH-Gruppe, d.h. der 6α -Alkohol **41**, gebildet.

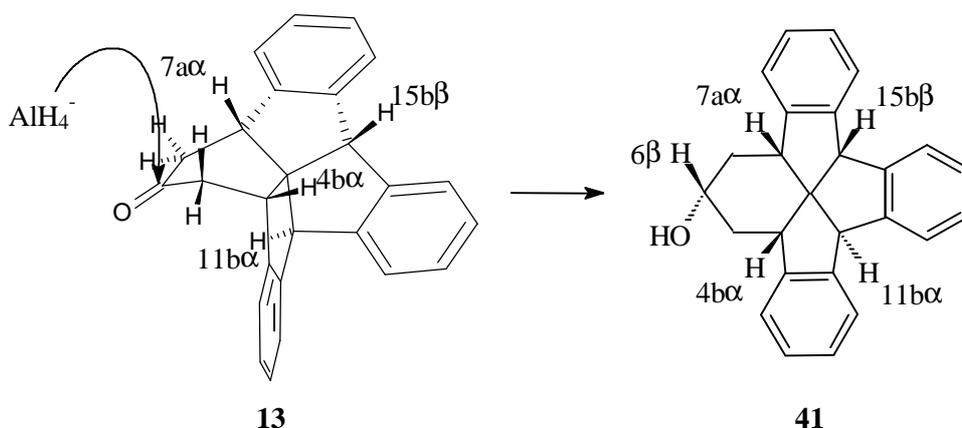
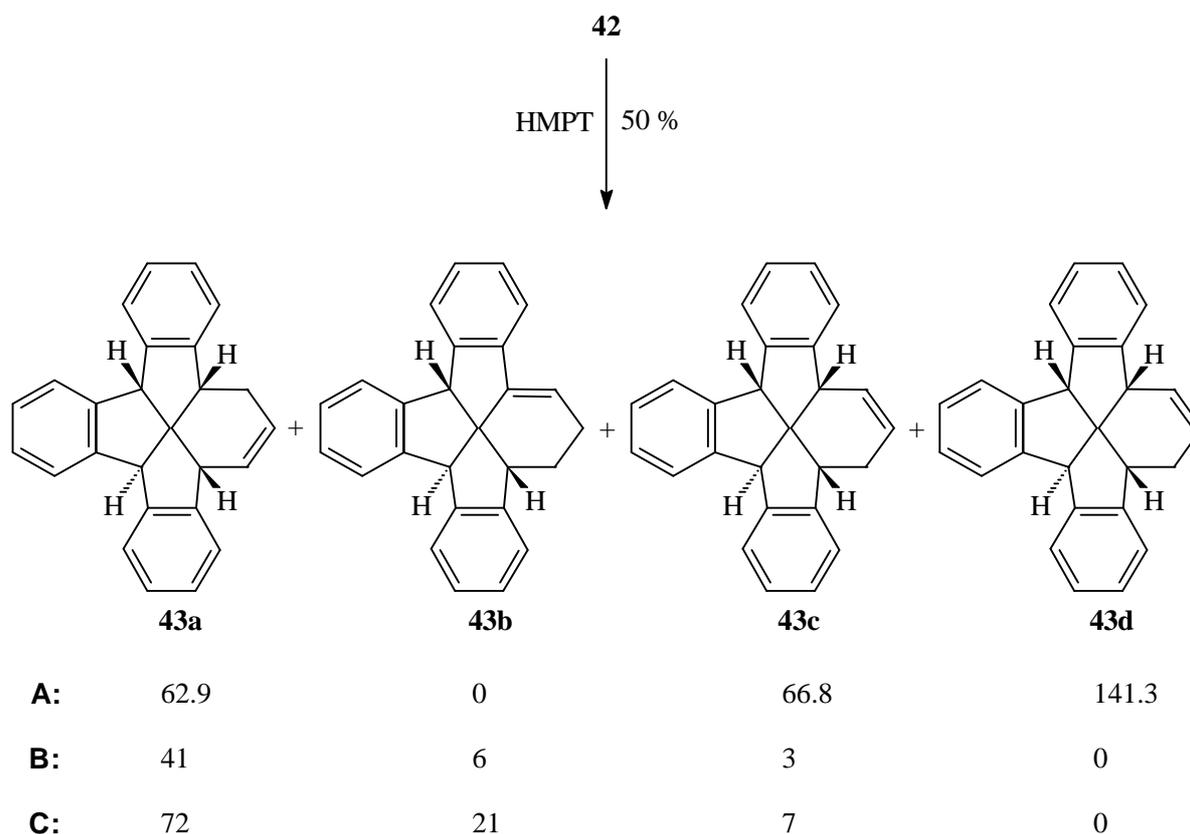


Abbildung 3

Die Wannenkongformation des Cyclohexan-Ringes wird auch durch die Kopplungskonstanten zwischen den Protonen der Positionen $7a\alpha$ ($\delta = 4.28$ ppm) und $7_{\alpha,\beta}$ ($\delta_{\alpha} =$

2.94 bzw. $\delta_\beta = 2.27$) bestätigt. Der berechnete Diederwinkel zwischen $H_{7\alpha\alpha}$ und 7_β beträgt ca. 180° . Dieses stimmt mit der beobachteten Kopplungskonstanten von 14.7 Hz gut überein. Da in der entsprechenden Sesselkonformation des Cyclohexan-Ringes nur Diederwinkel von ca. $50-70^\circ$ vorhanden sein sollten, kann diese aufgrund der großen Kopplungskonstante ausgeschlossen werden.

Eine genauere Charakterisierung der olefinischen Nebenprodukte **43**, die bei der Reduktion des Tosylates **42** zusammen mit dem *ccct*-[5.5.5.6]Fenestran **32** entstehen (Schema 5), ist $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch aufgrund des geringen Anteils im Rohprodukt nicht ohne weiteres möglich. Jedoch lässt sich durch Dehydratisierung des Alkohols **41** mit HMPT bei 240°C ein Gemisch aus drei Olefinen (**43a**, **43b** und **43c**, Schema 6) isolieren, die mittels HPLC getrennt und anschließend charakterisiert werden können.



Schema 6: Isomerenverteilung und Spannungsenergien der bei der Reaktion des Alkohols **41** mit HMPT entstandenen Produkte. **A:** ΔE_s (kJ mol^{-1}); Produktverhältnisse: **B** (isoliert), **C** ($^1\text{H-NMR}$, Rohprodukt).

Das Olefin **43a**, in dem die Doppelbindung von dem "invertierten" Brückenkopf relativ weit entfernt liegt, ist das Hauptprodukt der Reaktion. Das andere Produkt der formalen 1,2-Eliminierung, **43c**, entsteht entsprechend seiner geringeren Stabilität nur

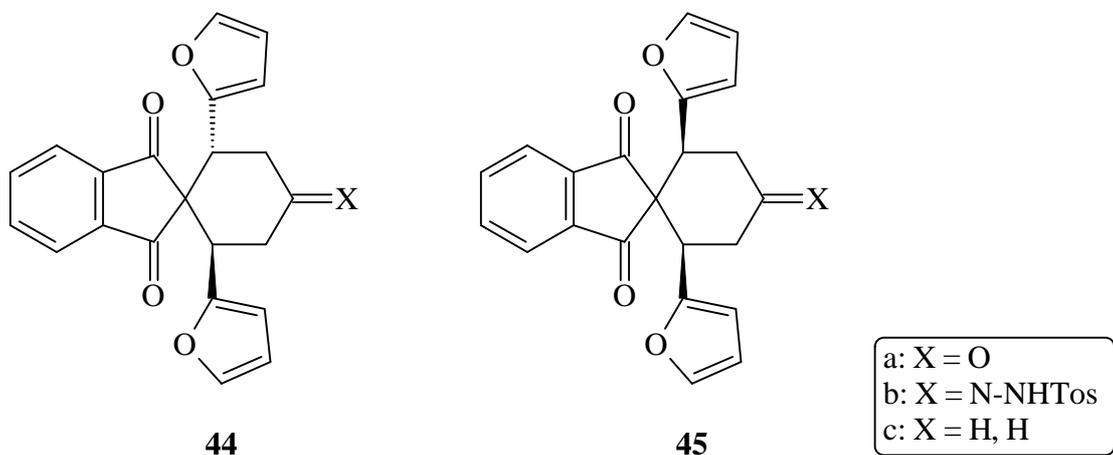
untergeordnet. Bemerkenswert ist aber vor allem, daß das Brückenkopf-Olefin **43b**, zu dessen Bildung aus **43c** eine Doppelbindungsverschiebung nötig ist, in deutlich größeren Anteilen entsteht. AM1-Rechnungen zeigen, daß das Olefin **43b** eine um ca. 67 kJ mol^{-1} geringere Spannungsenergie aufweist als **43c**. Dies scheint den Übergangszustand für die Doppelbindungsverschiebung genügend weit herabzusetzen, daß unter den gegebenen Bedingungen eine Bildung von **43b** aus **43c** möglich ist. Versuche, diese Isomerisierung durch längere bzw. kürzere Reaktionszeiten, die zu einem höheren bzw. niedrigeren Anteil von **43b** gegenüber **43c** führen müßten, zu belegen, scheiterten an der Zunahme von Zersetzungsprodukten bzw. an einem zu geringen Umsatz des Eduktes **42**. Eine Umlagerung von **43a** in das entsprechende Brückenkopf-Olefin **43d** wird nicht beobachtet, da **43d** nach den Rechnungen eine nochmals stark erhöhte Spannungsenergie von $+74 \text{ kJ mol}^{-1}$ gegenüber **43a** aufweist. Es zeigt sich also, daß der Ersatz der sp^3 -Hybridisierung durch eine sp^2 -Hybridisierung an dem nicht "invertierten" Brückenkopf-Atom (**43d**) die Spannung des Moleküls erwartungsgemäß drastisch erhöht, während ein entsprechender Ersatz beim "invertierten" C(7a)-Brückenkopf (**43b**) die Molekülspannung wesentlich verringert.

Mit diesen Kenntnissen ist eine genauere Analyse des Rohproduktes der Reduktion des Tosylates **42** mit LiAlH_4 möglich. Dabei zeigt sich, daß unter den Reaktionsbedingungen der Alanatreduktion ausschließlich das Olefin **43a** gebildet wird. Offensichtlich reichen geringe Spuren an Base aus, um regioselektiv durch den Angriff an das 5(α)-H eine 1,2-Eliminierung des Tosylats **42** einzuleiten. Damit ist auch die Isomerenreinheit des Hydrierungsprodukte **32** gewährleistet. Im Gegensatz dazu ließe sich das Olefingemisch aus der Dehydratisierung von **41** in HMPT durch Hydrierung nur in ein Gemisch aus den beiden all-*cis*- und *ccct*-[5.5.5.6]Fenestranen **31** und **32** überführen, da aus dem Olefin **43b** das thermodynamisch günstigere all-*cis*-Fenestran **31** gebildet werden müßte.

2.2.2 Aus dem *cis*-Spirodiketon **48**

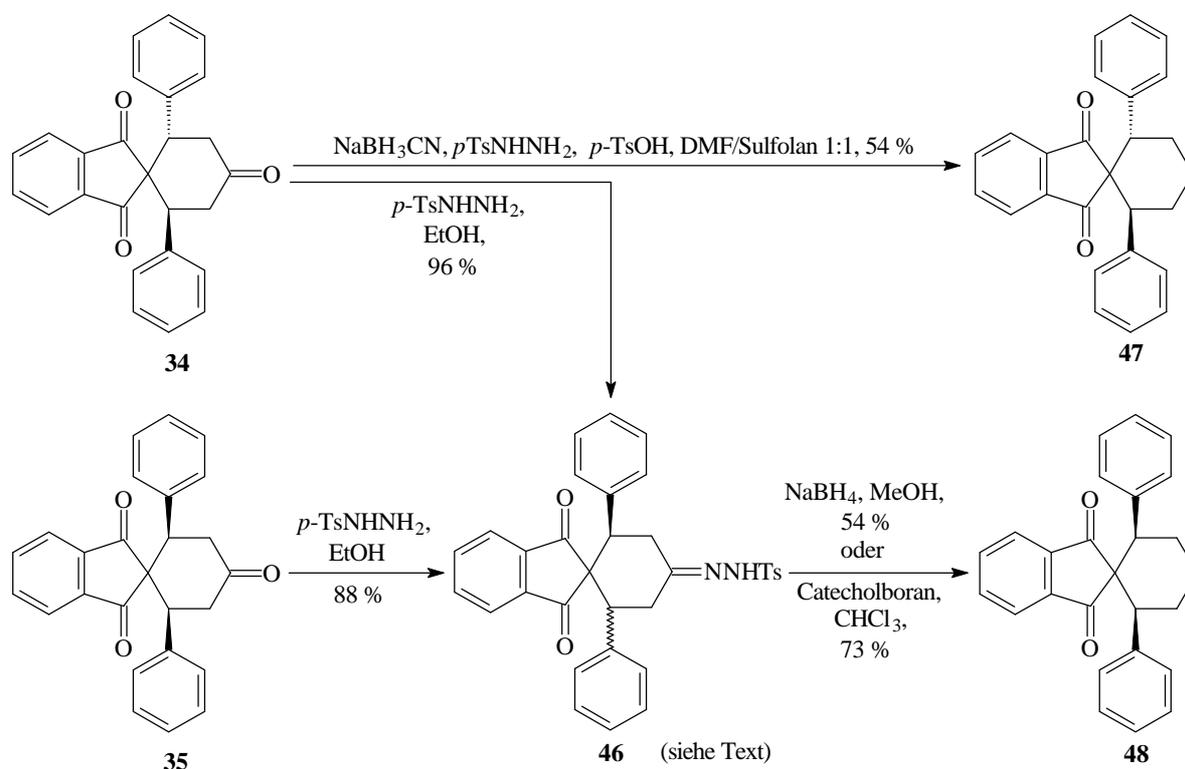
Eine von der stereochemischen Labilität des *cis,cis,cis,trans*-Fenestrangerüsts unabhängige Synthese von **32** wird im folgenden Abschnitt vorgestellt. Dabei wird die Carbonylfunktion des Cyclohexanringes vor der Cyclodehydratisierung zum Fenestrangerüst selektiv entfernt.

H. Wynberg und W. Ten Hoeve⁴⁰ beschrieben die Reduktion der mit **34** und **35** verwandten *cis*- und *trans*-2,6-Di(5-methyl-2-furyl)spiro[cyclohexan-1,2'-indan]-1',3',4-trione **44a** und **45a**. Dazu wurden die Tosylhydrazone **44b** und **45b** mit NaBH₄ in Methanol oder mit Catecholboran in Chloroform zu den entsprechenden Dionen **44c** und **45c** reduziert. Allerdings ergaben sich dabei in der *trans*-Reihe bei der Einführung der Tosylhydrazon-Funktion Schwierigkeiten. Da das *trans*-Spirotriketon **44a** thermodynamisch labiler ist als das *cis*-Isomer **45a**,⁴¹ kann es basenkatalysiert zu diesem epimerisiert werden. Aufgrund der Basizität des *p*-Toluolsulfonsäurehydrazids entsteht somit schon bei der Bildung des Tosylhydrazons aus dem *trans*-Spirotriketon **44a** neben dem *trans*-Diaryltosylhydrazon **44b** (54%) auch *cis*-Diaryltosylhydrazon **45b** (38%). Die beiden Isomere ließen sich durch Kristallisation aus Ethanol trennen, so daß schließlich reine Spirodiketone erhalten werden konnten.



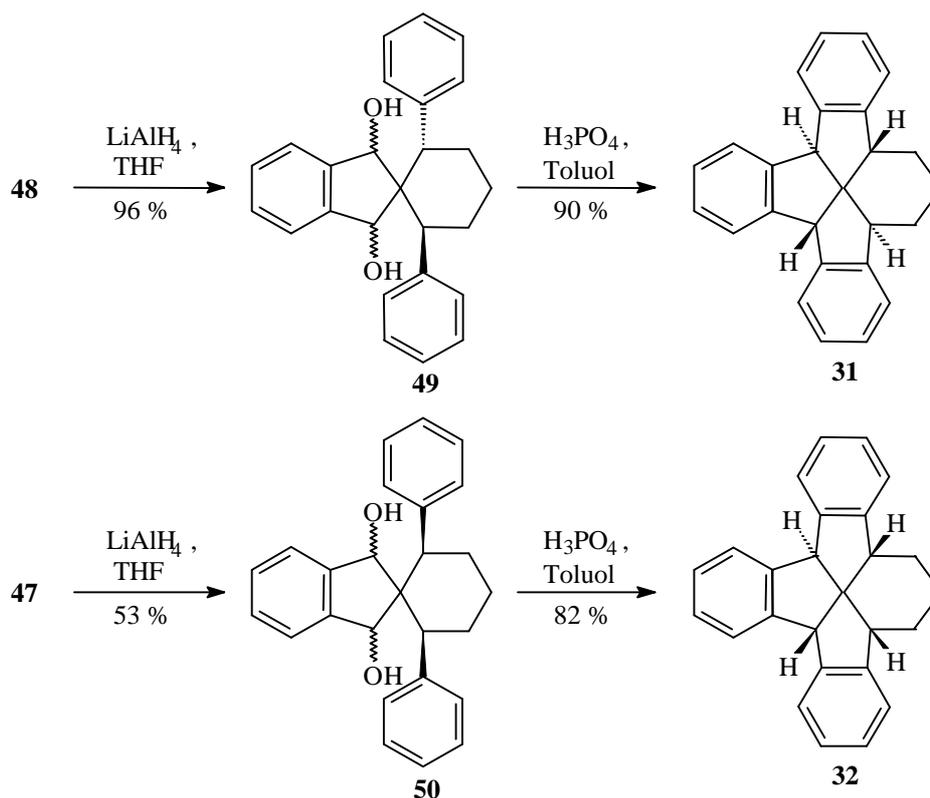
Die Bildung des Tosylhydrazons **46** verläuft dagegen übersichtlicher (Schema 7). Bei der Umsetzung der *trans*- und *cis*-Spirotriketone **34** bzw. **35** entsteht überraschenderweise das gleiche Isomer (**46**). Das Produkt kristallisiert in beiden Fällen in sehr guten Ausbeuten direkt aus dem Reaktionsgemisch aus. Die Stereochemie von **46** läßt sich nicht zweifelsfrei ermitteln. Allerdings wird bei der Reduktion von **46** in allen Fällen ausschließlich das *cis*-Spirodiketon **48** isoliert. Auf der Grundlage der Arbeiten von Ten Hoeve und Wynberg⁴¹ ist daher für die Umsetzung von **34** eine vollständige

Epimerisierung zum *cis*-Isomeren **46** anzunehmen. Die Bildung des *trans*-Spirodiketons **47** aus dem entsprechenden Tosylhydrazon ist somit auszuschließen. Dagegen liefert die Umsetzung von **34** mit einer Mischung von Natriumcyanoborhydrid, *p*-Toluolsulfonylhydrazid und *p*-Toluolsulfonsäure in DMF/Sulfolan (1:1)⁴² bei 100-105 °C das *trans*-Spirodiketon **47** in akzeptabler Ausbeute. Vermutlich verhindert hier die im Reaktionsgemisch vorhandene Säure eine nennenswerte Epimerisierung. Der Nachteil an dieser Reaktion ist, daß das Produkt nur säulenchromatographisch (*n*-Hexan/Ethylacetat (3:1)) gereinigt werden kann.



Schema 7

Die so erhaltenen Diketone **47** und **48** lassen sich mit Lithiumaluminiumhydrid in THF problemlos zu den *trans*- und *cis*-Spirodien **49** und **50** reduzieren (Schema 8). Wie erwartet liefert die anschließende Cyclodehydratisierung unter Erhaltung der Stereochemie die all-*cis*- und *cis,cis,cis,trans*-[5.5.5.6]Fenestrane **31** und **32** in guten Ausbeuten.



Schema 8

Wie bereits in Tabelle 1 gezeigt, wird eine erhebliche Aufweitung des C(4b)-C(4c)-C(11b)-Winkels am zentralen Kohlenstoffatom auf 119.4° berechnet. Bemerkenswerterweise befindet sich diese *trans*-anellierte C-C-Bindung *außerhalb* der stark aufgeweiteten C-C-C-Einheit.

Aufgrund des sehr komplizierten Kopplungsmusters des Kohlenwasserstoffs **32** lassen sich diese Ergebnisse in Analogie zum Keton **13** durch die $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie nicht klar belegen. Die Röntgenstrukturanalyse von **32** (Abb. 4, die Numerierung der Positionen entspricht nicht der IUPAC-Nomenklatur) zeigt dagegen sehr gute Übereinstimmungen mit den berechneten Daten. So stimmen die gemessenen Daten ($\alpha = 115.5^\circ$, $\beta = 120.8^\circ$) relativ gut mit den berechneten Winkeln ($\alpha = 117.8^\circ$, $\beta = 119.4^\circ$, Tabelle 1) an der zentralen C(C)₄-Einheit überein. Wie bereits in Bezug auf das entsprechende Fenestranketon **13** erwähnt, wird auch für den Kohlenwasserstoff **32** die nahezu perfekte Wannenkongformation des Sechsrings bestätigt. Der Vergleich der benzyliischen Positionen C(2) und C(23) in **32** (Abb. 4) zeigt eine Verkürzung der Bindungslängen und eine Aufweitung der Bindungswinkel an C(23). Das Kohlenstoffatom des "invertierten" Brückenkopfes C(23) besitzt somit einen we-

sentlich höheren sp^2 -Charakter und damit auch eine wesentlich höhere Acidität als das *nicht* "invertierte" Brückenkopfatom C(2).

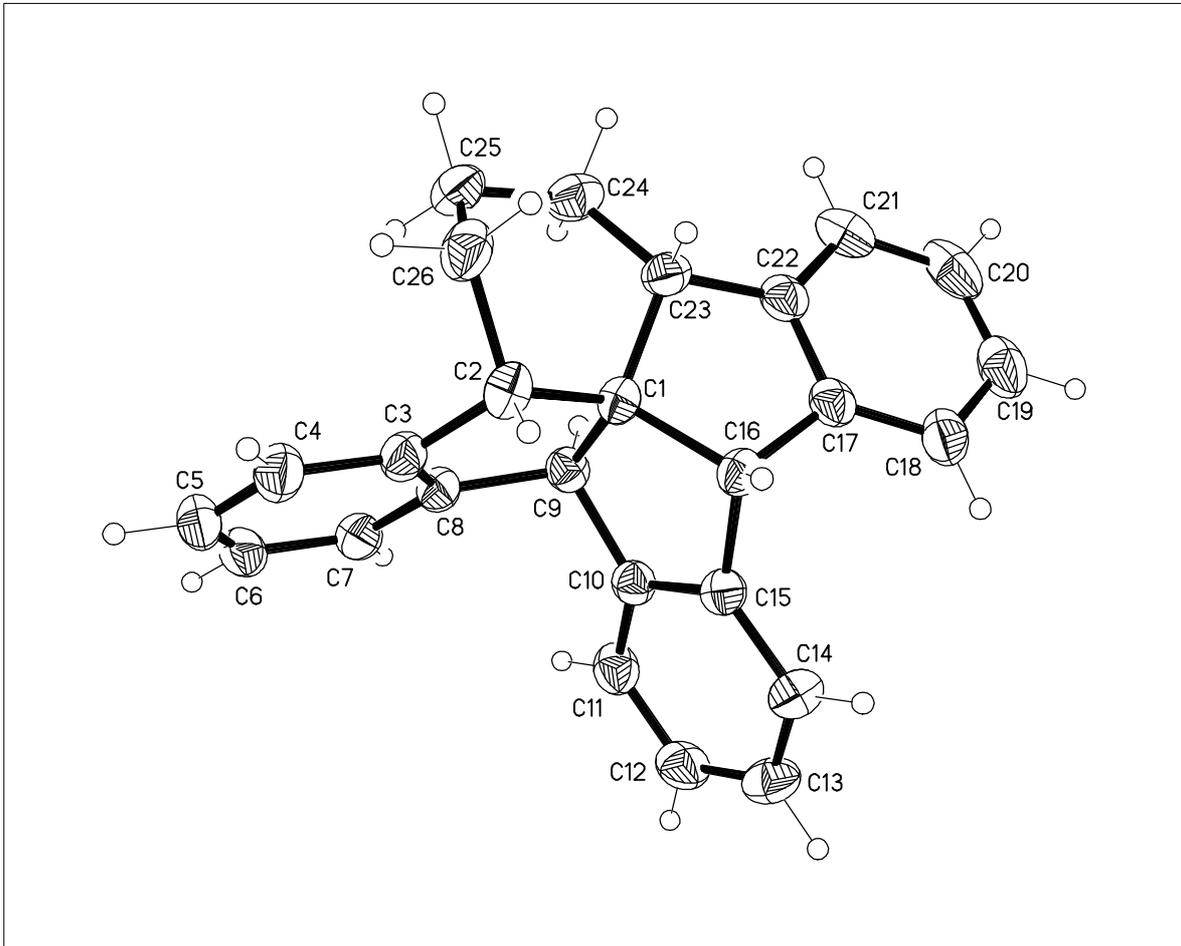


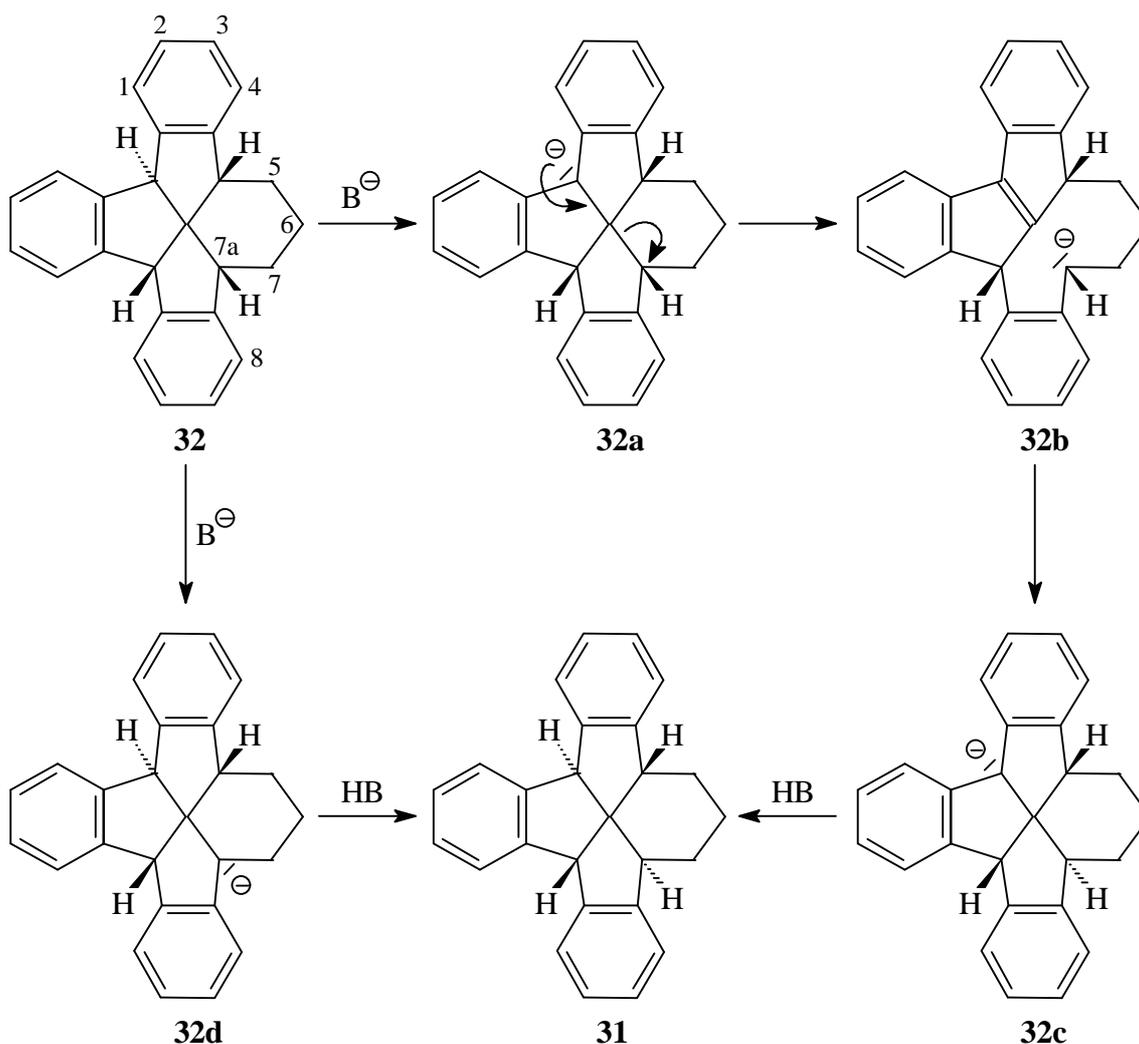
Abbildung 4: Röntgenstruktur von **32**.

Im Einzelnen werden die Bindungslängen von C(1)-C(23), C(22)-C(23) und C(23)-C(24) im Vergleich zu C(1)-C(2), C(2)-C(3) und C(2)-C(26) um 1.4, 2.7 bzw. 4.4 pm verkürzt. Die Aufweitung des Bindungswinkels von C(22)-C(23)-C(24) gegenüber C(3)-C(2)-C(26) ist mit 14.6° erstaunlich hoch. Die anderen Winkel an den beiden benzylicchen Positionen C(1)-C(23)-C(24) und C(1)-C(23)-C(22) sind dagegen im Vergleich zu C(1)-C(2)-C(26) bzw. C(1)-C(2)-C(3) nahezu identisch ($\pm 2.6^\circ$).

2.2.3 Mechanismus der Epimerisierung zum all-*cis*-Fenestrangerüst und Acidität des Protons an C(7a)

Der Mechanismus der basenkatalysierten Epimerisierung von **13** kann durch H/D-Austauschexperimente bewiesen werden. Prinzipiell sind dabei zwei voneinander unabhängige Mechanismen denkbar.

(1) Da die Acidität von geeigneten Vergleichssubstanzen in DMSO in der Literatur nicht beschrieben ist, sind quantitative Aussagen über die Acidität der benzylichen und benzhdrylichen Protonen im *ccct*-Fenestran **32** nur sehr begrenzt möglich. Im allgemeinen sind benzyliche Protonen ohne spezielle funktionelle Gruppen weniger acide als benzhdryliche Protonen. So zeigt ein Vergleich der Aciditäten der aliphatischen C-H-Bindungen in Diphenylmethan ($pK_{a(DMSO)} = 32.3$)^{43a} und der entsprechenden C-H-Bindungen in Toluol ($pK_{a(DMSO)} \approx 42$) den Einfluß zweier Phenylgruppen.

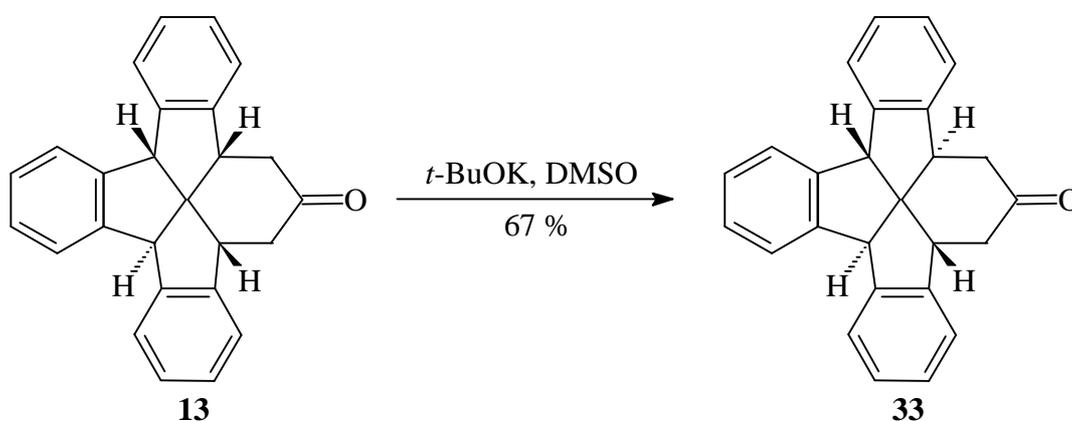


Schema 9

Daher sollte unter basischen Reaktionsbedingungen bei **32** relativ leicht eines der benzydrylischen Protonen abstrahiert werden können (Schema 9). Das so entstandene Carbanion **32a** könnte anschließend durch den Bruch einer Bindung des Fenestrangerüstes zum Diinden-Anion **32b** isomerisieren. Die anschließende Rückbildung dieser Bindung würde zum Anion des thermodynamisch günstigeren all-*cis*-Fenestran-Anions **32c** führen, dessen Protonierung schließlich das all-*cis*-[5.5.5.6]-Fenestran **31** liefert.

(2) Wie aus den oben diskutierten Bindungswinkeln und Bindungslängen am "invertierten" Brückenkopfatom C(7a) hervorgeht, könnte jedoch auch die Acidität des entsprechenden benzylyischen Protons so stark erhöht sein, daß ein einfacher Deprotonierungs-/Reprotonierungs-Mechanismus über das Carbanion **32d** möglich erscheint.

An den hier untersuchten [5.5.5.6]Fenestranen verläuft der H/D-Austausch mit Kalium-*tert*-Butoxid in DMSO- d_6 bei 20 °C in der Regel in übersichtlicher Weise und in guten Ausbeuten. Dagegen entstehen bei der Verwendung von KOD in *O,O*-dideuteriertem Diethylenglykol (DEG- d_2) bei 180-240 °C mit zunehmender Reaktionszeit Zersetzungsprodukte und an den aromatischen Ringen deuterierte Verbindungen. Zunächst wurde das *cis,cis,cis,trans*-[5.5.5.6]Fenestranketon **13** gezielt einer Epimerisierung mit *t*-BuOK in DMSO unterworfen (Schema 10). Da man auf diesem Weg aus der Reihe der *cis,cis,cis,trans*-Fenestrane in guten Ausbeuten in die all-*cis*-Reihe gelangen kann, stellt diese Reaktion ein wichtiges Bindeglied für die all-*cis*-Fenestran-



Schema 10

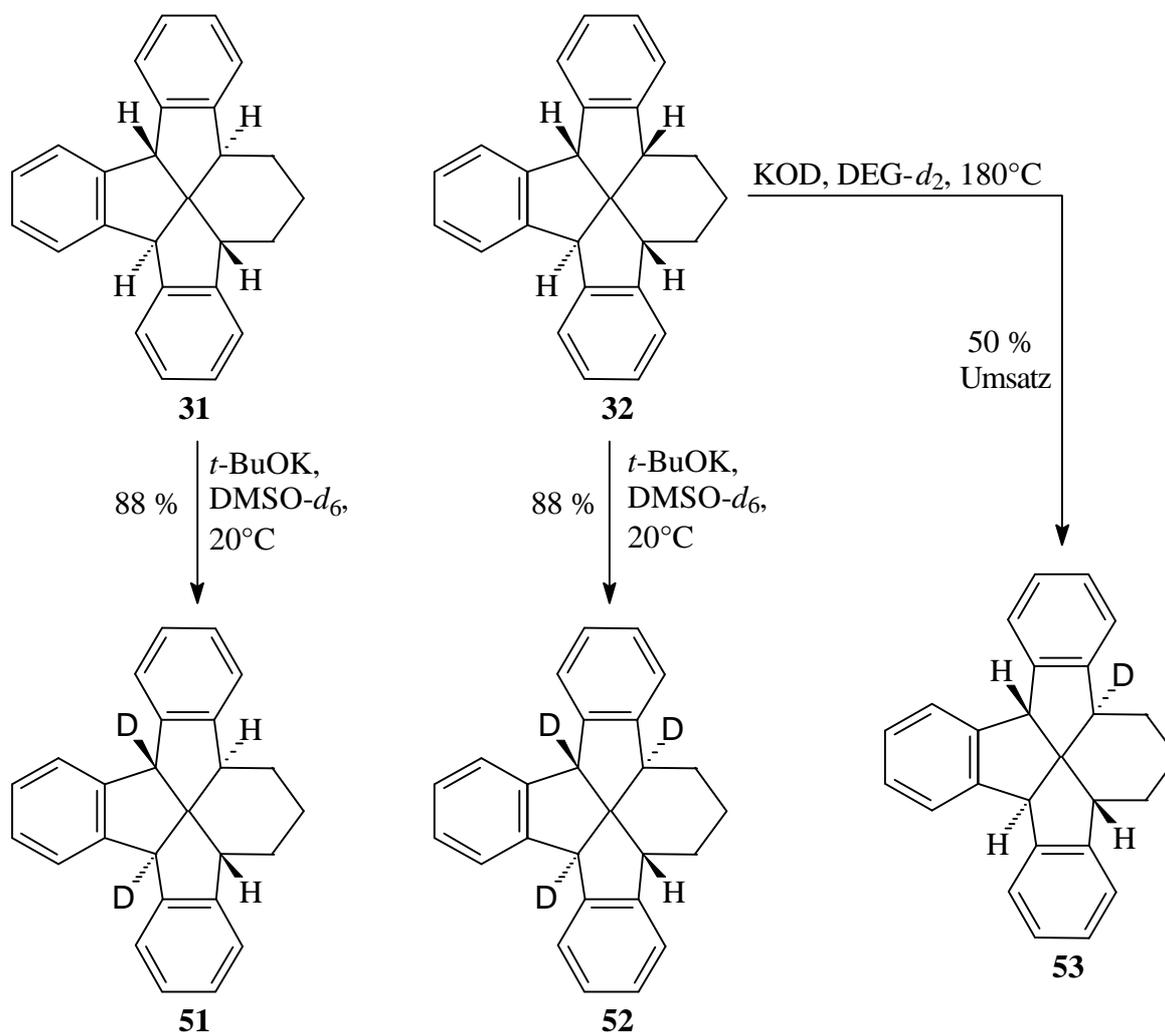
synthese dar. Im Falle der Diphenyl-Spirotriketone **34** und **35** läßt sich bei geeigneter Reaktionsführung das Produkt der kinetischen Kontrolle, das für die Synthese des

all-*cis*-Fenestrans benötigte *trans*-Isomer **34**, isomerenrein erhalten. Aus dem thermodynamisch günstigeren *cis*-Isomer **35** kann nur das *ccct*-Fenestrangerüst entstehen. Ist ein entsprechendes *trans*-Spirotriketon *nicht* zugänglich, wäre sonst das all-*cis*-Fenestrangerüst nicht darstellbar. Daher ist die Epimerisierung eines *ccct*-Fenestranketons zu dem entsprechenden all-*cis*-Isomer aus präparativen Gründen interessant; sie eröffnet so die Möglichkeit, aus den thermodynamisch günstigen *cis*-Spirotriketonen all-*cis*-Fenestrane zu synthetisieren – eine Methode, die bei der Darstellung der methoxysubstituierten Benzofenestrane (Kapitel 4) eine erste Anwendung gefunden hat.

Im Folgenden wurde die Epimerisierungsreaktion von Keton **13** auf den entsprechenden Kohlenwasserstoff **31** übertragen und der Mechanismus durch Deuterierungsexperimente aufgeklärt. Die Reaktion des all-*cis*-Fenestrans **31** mit *t*-BuOK in DMSO- d_6 bei 20 °C liefert das dideuterierte Produkt **51**, an dem die beide benzhydrylischen Wasserstoffe durch Deuteriumatome ersetzt worden sind (Schema 11). Das Ergebnis zeigt, daß die benzhydrylischen Protonen am Fenestrangerüst eine genügend hohe Acidität aufweisen, um unter diesen Reaktionsbedingungen wirksam eine Deprotonierung bzw. einen H/D-Austausch eingehen zu können. Da keine der beiden benzylylischen Positionen deprotoniert wird, müssen die benzhydrylischen C-H-Bindungen der Tribenzofenestrane acider sein als die benzylylischen. Bei dem H/D-Austauschexperiment am *ccct*-Fenestran **32** wird jedoch unter Epimerisierung das trideuterierte all-*cis*-Fenestran **52** gebildet (Schema 11). Der Mechanismus (1) schließt jedoch unter der Berücksichtigung der Tatsache, daß die benzylylischen Protonen im all-*cis*-Fenestran nicht deprotoniert werden, die Bildung von **52** aus. Außerdem zeigt dieses Ergebnis, daß eine Beteiligung von funktionellen Gruppen – wie z.B. der Carbonylfunktion im Fenestranketon **13** (Schema 10) - an C(6) für den Epimerisierungsprozeß nicht erforderlich ist.

Offensichtlich wird – wie bereits vermutet – die Acidität des Protons an C(7a) durch die Aufweitung des Bindungswinkels beträchtlich erhöht, so daß eine Deprotonierung unter den gegebenen Reaktionsbedingungen möglich ist. Die Behandlung von **32** mit KOD in DEG- d_2 bei 180 °C liefert ausschließlich das monodeuterierte (und zugleich epimerisierte) all-*cis*-Fenestran **53**. Dies zeigt, daß die Acidität der benzylylischen H-Bindung in **32** erheblich höher ist als die der beiden benzhydrylischen C-H-Bindun-

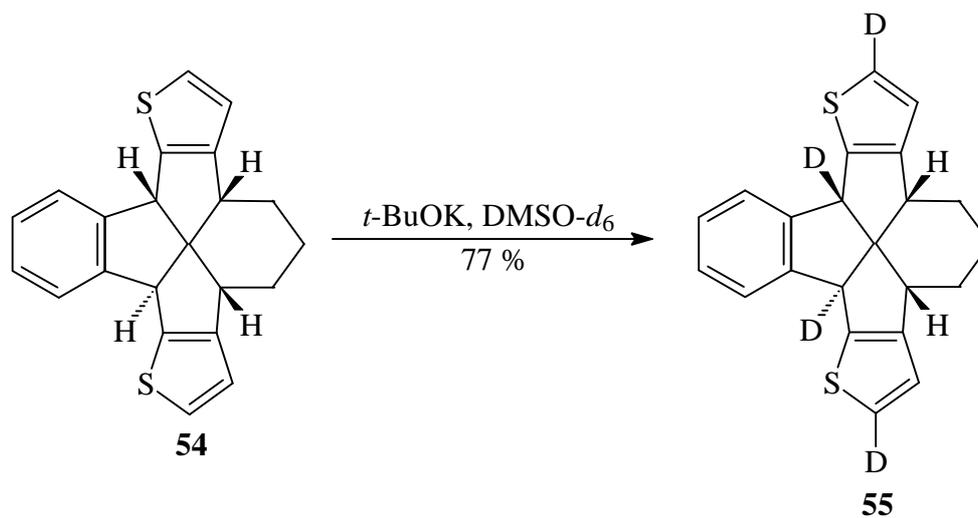
gen. Zusammen mit den beiden anderen H/D-Austauschexperimenten beweist dieses Ergebnis klar den direkten Deprotonierungs-/Reprotonierungs-Mechanismus (2).



Schema 11: H/D-Austauschexperimente an den all-*cis*- und *ccct*-Fenestranen **31** bzw. **32**. Deuterierungsgrad der Produkte > 95% ($^1\text{H-NMR}$).

Ein interessanter Teilaspekt der H/D-Austauschexperimente ist auch die Frage, in welchem Maße die Acidität der C(7a)-H-Bindung am "invertierten" Brückenkopf durch die Molekülspannung erhöht wird. Schon mit einfachen Experimenten lassen sich dabei eindeutige qualitative Aussagen machen. So wird, wie schon gesagt, bei der dreistündigen Behandlung von **32** mit KOD in $\text{DEG-}d_2$ bei 180°C nur das monodeuterierte all-*cis*-Fenestran **53** gebildet (Schema 11). Interessant wird dieses Ergebnis durch den Befund, daß bei der Umsetzung des zu **32** analogen thienoanellierten *cis,cis,cis,trans*-Fenestrans **54**⁴⁴ das tetradeterierte Fenestran **55** unter

Erhaltung der Stereochemie gebildet wird (Schema 12). Das bedeutet, daß bereits geringe Veränderungen der elektronischen Eigenschaften, wie etwa beim Übergang von **32** zu **54** die Acidität der C-H-Bindung am "invertierten" Brückenkopf wiederum so weit absenken können, daß die Deprotonierung der benzylicsen C-H-Bindung mit *t*-BuOK in DMSO – und damit die *ccct* → *all-cis*-Isomerisierung – nicht mehr möglich ist.

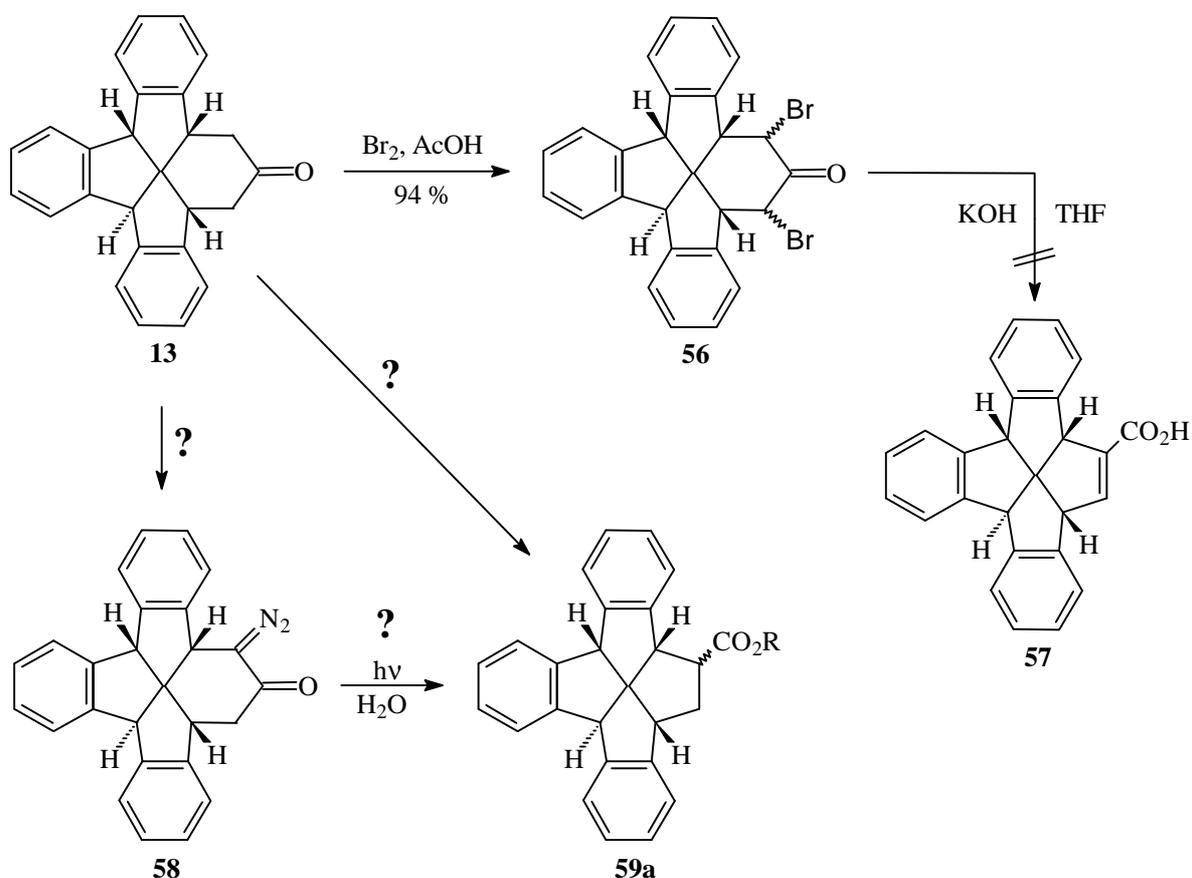


Schema 12: H/D-Austauschexperiment am *ccct*-Fenestranen **54**. Deuterierungsgrad des Produktes > 95% (¹H-NMR).

2.3 Ringverengung am [5.5.5.6]Fenestrangerüst

Bei der Ringverengung zum Gerüst des *cis,cis,cis,trans*-[5.5.5.5]Fenestrans muß eine enorme zusätzliche Spannung (ca. 150 kJ mol⁻¹, Tabelle 1) aufgebaut werden. Daher ist dessen Synthese weitaus weniger trivial, als es auf den ersten Blick erscheinen mag. Sie stellt vielmehr eine erhebliche Herausforderung dar. Es ist somit sinnvoll, verschiedene Ringverengungsmethoden zunächst am all-*cis*-Isomer des entsprechenden *ccct*-[5.5.5.6]Fenestrans-Vorläufers zu erproben.

Im Zuge der Fenestrindan-Synthese hat sich die Favorskii-Umlagerung des all-*cis*- α,α' -Dibrom-[5.5.5.6]fenestraketons bewährt.^{33,34} Aufgrund der Empfindlichkeit des *cis,cis,cis,trans*-Tribenzo[5.5.5.6]fenestrans-Gerüsts gegenüber basenkatalysierter Epimerisierung (siehe Kapitel 2.2) ist diese Ringverengungsmethode hierfür jedoch nicht geeignet (Schema 13). Bei der Behandlung des *ccct*-Dibromids **56**, das durch Bromierung von **13** mit Brom in Eisessig in guter Ausbeute erhalten wird, mit Kaliumhydroxid in THF konnte massenspektrometrisch kein Produkt mit der erwarteten Masse ($m/z = 362$) nachgewiesen werden.



Schema 13

Eine gute Alternative könnte die Photo-Wolff-Umlagerung (**58**→**59a**) sein,⁴⁵ die schon in einer Reihe von Fenestransynthesen zum Aufbau kleiner Ringe verwendet wurde.⁴⁶ Es sind aber auch mehrere direkte Ringverengungsreaktionen des Typs Cyclohexanon → Cyclopentancarbonsäure(ester) (**13**→**59a**) in der Literatur beschrieben worden.⁵¹⁻⁴⁷

2.3.1 Oxidative Ringverengung der Fenestraketone **13** und **33**

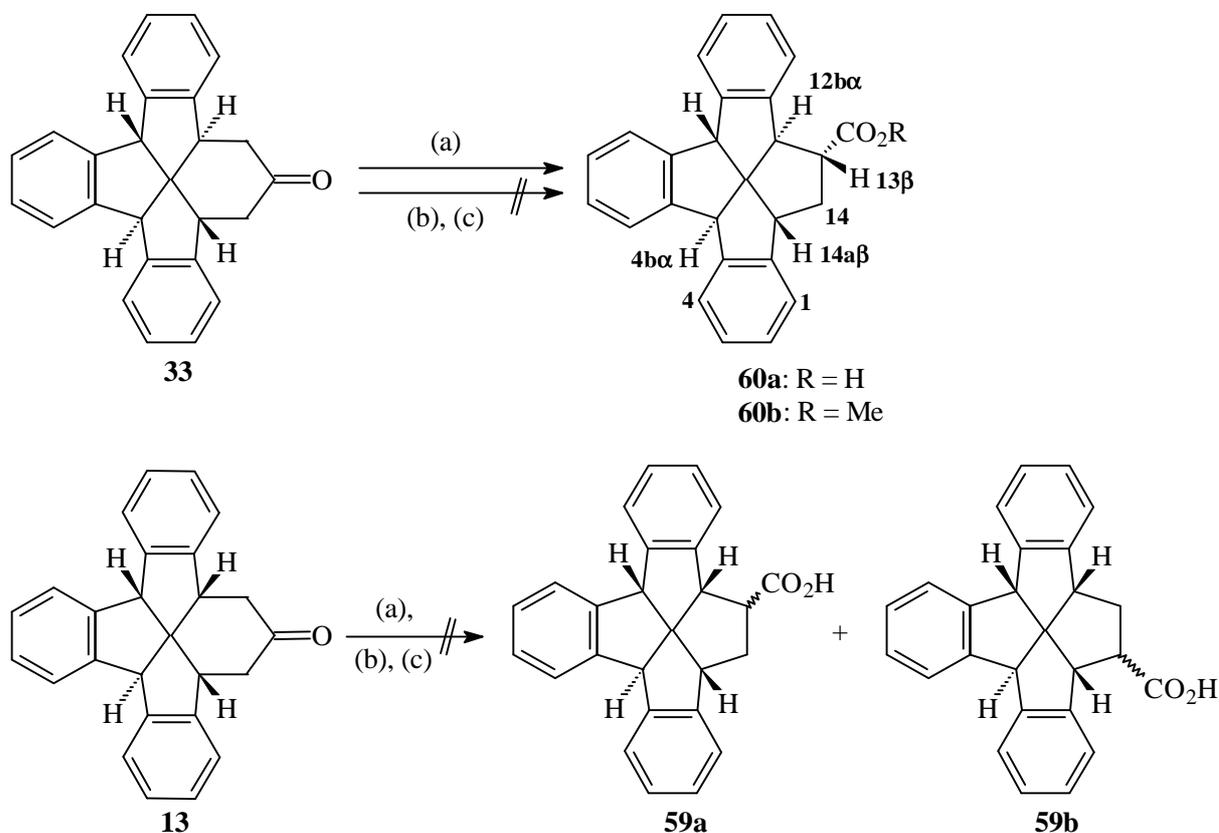
(1) Eine Ringverengung des all-*cis*-Fenestraketons **33** ist mit Thallium(III)-nitrat möglich. Die gesättigte Säure **60a** kann in einer Ausbeute von 79% bei Reaktionsführung in Dichlormethan⁴⁷ (20 °C, 5 d) erhalten werden (Schema 14). Die Aufarbeitung bei größeren Ansätzen ergibt jedoch Probleme. Praktikabel ist nur die Umsetzung des Rohproduktes zum Methylester **60b**, der sich gut reinigen und anschließend wieder zu **60a** verseifen läßt. Dadurch ist jedoch der Vorteil gegenüber der Favorskii-Umlagerung (weniger Reaktionstufen) verloren, so daß aufgrund der Toxizität des Thallium(III)-nitrats diese Reaktion zur Darstellung von all-*cis*-[5.5.5]-Fenestranen vermutlich keine große Anwendung finden wird.

Um die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhöhen und eventuell auch die Schwierigkeiten bei der Aufarbeitung zu umgehen, wurden andere literaturbekannte Reaktionsbedingungen für die Ringverengung mit Thallium(III)-nitrat erprobt. Bei der Reaktion von **33** in Eisessig⁴⁸ oder Methanol⁴⁹ wurde jedoch – sowohl bei 20 °C, als auch bei höheren Temperaturen (68 °C bzw. 111 °C) – nur eine noch langsamere Umsetzung des Eduktes beobachtet. Zudem konnte die gewünschte Verbindung **60a** im Rohprodukt massenspektrometrisch nicht nachgewiesen werden.

Die Stereochemie von **60a** kann durch den Vergleich der berechneten (AM1) H-C-C-H-Bindungswinkel und den gemessenen ³J-Kopplungskonstanten bestimmt werden. So werden H-C(13)-C(14)-H-Winkel von 30° und 87° für das α-Isomer bzw. 31° und 149° für das β-Isomer berechnet. Da keine vicinale Kopplung unter 6.6 Hz gemessen wurde, kann nur das β-Isomer vorliegen, da bei einem H-C-C-H-Winkel von 87° eine sehr kleine ³J-Kopplung beobachtet werden müßte. Gleiches gilt für den Methylester **60b**, bei dem die minimale Kopplung ($J_{H_{13},H_{14}}$) 6.6 Hz beträgt.

Bei der Behandlung des *cis,cis,cis,trans*-Fenestraketons **13** mit Thallium(III)-nitrat unter den oben beschriebenen Reaktionsbedingungen wurde entweder überhaupt

keine Umsetzung der Ausgangsverbindung beobachtet, oder es wurden unübersichtliche Substanzgemische erhalten, deren massenspektrometrische Untersuchungen zeigten, daß das gewünschte Produkt **60a** auf diesen Wegen nicht entstanden war.



Schema 14: (a) $\text{Ti}(\text{NO}_3)_3$, CH_2Cl_2 , 20 °C, 79%, (b) $\text{Ti}(\text{NO}_3)_3$, MeOH, 20 °C oder 68 °C, (c) $\text{Ti}(\text{NO}_3)_3$, AcOH, 20 °C oder 111 °C.

(2) Eine Ringverengung mit Bleitetraacetat in Gegenwart von Bortrifluorid und Methanol in Benzol bei 20 °C wurde an mehreren Tetralon-Derivaten und an 1-Indanon erfolgreich durchgeführt.⁵⁰ Die Umsetzung mit **33** (Schema 15) verläuft unter diesen Bedingungen nur sehr langsam. So werden bei einer Reaktionszeit von 72 h ca. 60% des eingesetzten Eduktes zurückgewonnen. Aus dem Produktgemisch läßt sich säulenchromatographisch (Eluens: CHCl_3) in einer Ausbeute von 19% (bezogen auf umgesetztes Edukt) eine Substanz isolieren, die mit $m/z = 378$ die Masse des erwarteten Produktes aufweist. Die NMR-spektroskopischen Daten bestätigen die Struktur des erwarteten Carbonsäuremethylesters **60b** aber nicht. Zwar weist das Singulett im ^1H -NMR-Spektrum (s. Abb. 5) bei $\delta = 3.53$ (3 H) auf das Vorliegen eines Methylesters hin, das ABX-System bei $\delta = 3.88$, 2.86 und 2.58 zeigt jedoch, daß ein benzylicsches Proton mit einer vicinalen Methylengruppe *isoliert* vorliegt. Dies wäre

bei dem Methylester **60b** nicht möglich. Die beiden Singulets bei $\delta = 5.66$ und 5.10 lassen darauf schließen, daß in dem Produkt zwei olefinische Protonen vorhanden sind. Da neben den Singulets bei $\delta = 4.76$ und 4.52 für die beiden benzhydrylischen Protonen keine weiteren Signale vorhanden sind, muß am vierten Brückenkopf eine Doppelbindung vorhanden sein. Die Daten des $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -COSY-Spektrums bestätigen diese Schlußfolgerungen. Außerdem zeigt die Korrelation zwischen den beiden olefinischen Protonen bei $\delta = 5.66$ und 5.10 und dem Kohlenstoffkern bei $\delta = 106.9$, daß es sich hierbei um zwei geminale Protonen handelt. Das quaternäre Kohlenstoffatom bei $\delta = 70.1$ bestätigt, daß die vier zentralen Bindungen des Fenestrangerüsts vorhanden sind. Das Signal bei $\delta = 172.9$ wird durch den Carbonylkohlenstoff des Esters erzeugt. Anhand dieser Daten ist die Struktur des ringgeöffneten Produktes **61** (Abb. 5, Schema 15) gesichert.

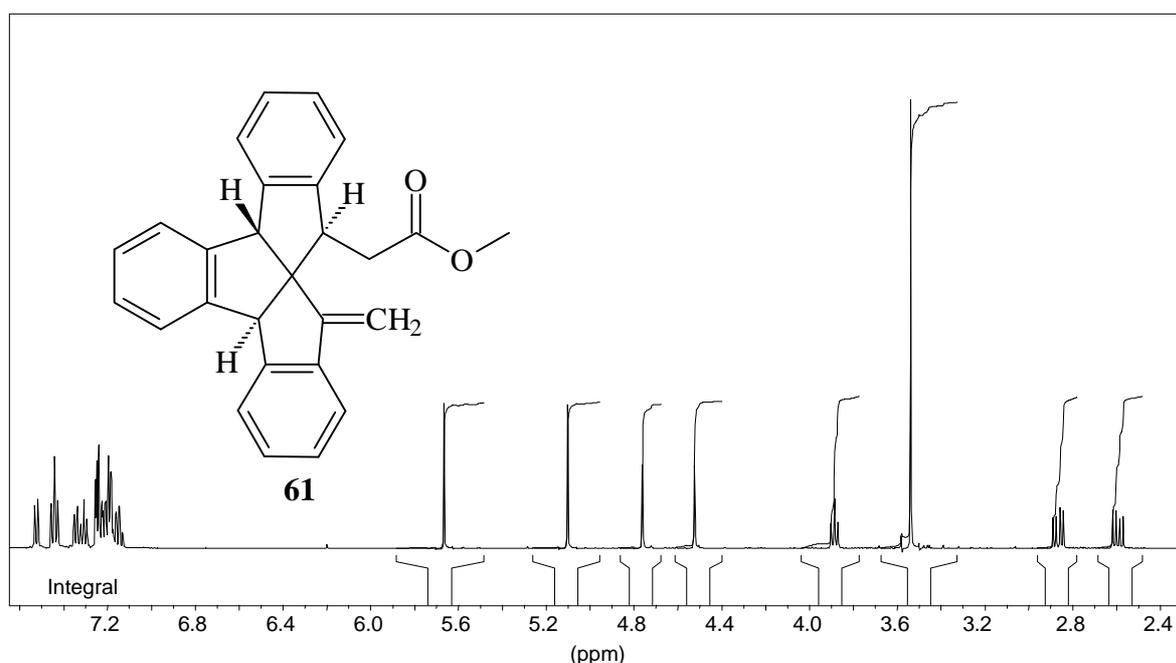
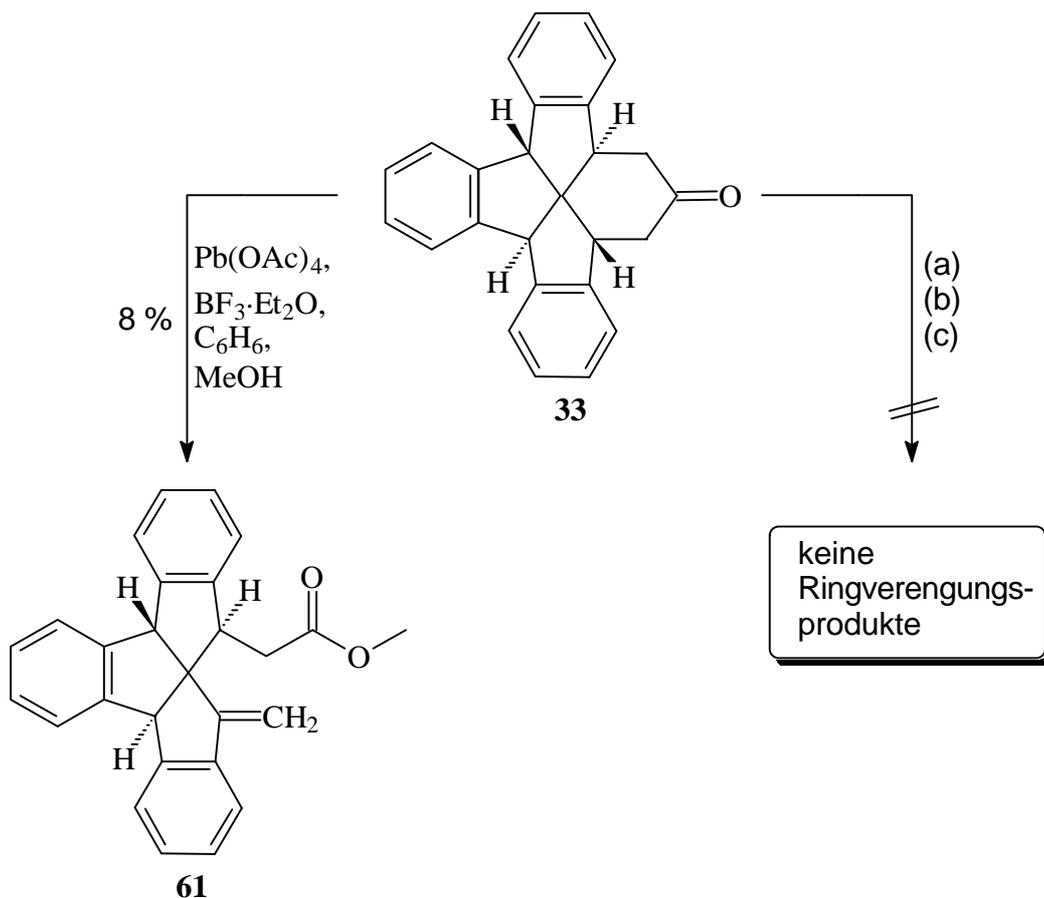


Abbildung 5: ^1H -NMR-Spektren (500 MHz, CDCl_3) des Methylesters **61**.

(3) B. Myrboh und F. Methew⁵¹ überführten einfache Fünf-, Sechs-, und Siebenring-Ketone mit Bleitetraacetat als Reagenz in Triethylorthoformiat und Perchlorsäure bei $5\text{ }^\circ\text{C}$ erfolgreich in die entsprechenden ringverengten Ethylester. Die Reaktion des all-*cis*-[5.5.5.6]Fenestraketons **33** unter diesen Reaktionsbedingungen verläuft jedoch sehr unübersichtlich und führt nach massenspektrometrischer Untersuchung des Rohproduktgemisches nicht zum gewünschten Produkt (Schema 15).



Schema 15: (a) Pb(OAc)_4 , HClO_4 , CH(OEt)_3 , 5°C , (b) SeO_2 , H_2O_2 , HCl , $t\text{-BuOH}$, Δ , (c) 1. ClSiMe_3 , DBU , CH_2Cl_2 , 0°C , 2. Tosylazid, CH_3CN , 20°C oder 60°C .

(4) Mit Selendioxid und Wasserstoffperoxid in *tert*-Butanol unter sauren Bedingungen wurden mehrere einfache Cycloalkanone ($\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}$, $n = 4, 5, 6, 12$) erfolgreich in die entsprechenden ringverengten Cycloalkancarbonsäuren ($\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{CO}_2\text{H}$, $n = 3, 4, 5, 11$) überführt.⁵² Die Reaktion des Fenestraketons **33** unter diesen Bedingungen führt jedoch zu einer unüberschaubaren Vielzahl an Produkten.

(5) Die Reaktion des aus **33** leicht zugänglichen Trimethylsilylenolethers mit Tosylazid in Acetonitril bei 20°C und bei 60°C ⁵³ zeigt ein ähnliches Ergebnis.

2.3.2 Möglichkeiten zur Darstellung der α -Diazofenestranketone

Die Ringverengung durch Photo-Wolff-Umlagerung setzt eine effiziente Synthese des entsprechenden α -Diazoketons voraus. Von der Vielzahl der in der Literatur beschriebenen Darstellungsmethoden von α -Diazoketonen⁵⁴ sind allerdings nur wenige auf die [5.5.5.6]Fenestranketone **13** und **33** übertragbar.

2.3.2.1 α -Diazofenestranketone durch Diazogruppenübertragung

Eine direkte Diazogruppenübertragung durch heteroaromatische Azidiniumsalze⁵⁵ oder Sulfonylazide ist nur bei aktivierten Ketonen oder in seltenen Ausnahmefällen⁵⁶ möglich. Auch bei den Fenestranketonen **13** und **33** ist eine Aktivierung der α -Position notwendig. Bisher wurden für die Aktivierung Formyl-⁵⁴, Benzoyl-⁵⁷ und Trifluoracetyl-Gruppen⁵⁸ eingesetzt. Die Einführung der Benzoyl- oder Trifluoracetyl-Gruppe ist hier jedoch schwierig, weil dabei mit *n*-Butyllithium bei tiefer Temperatur deprotoniert werden muß und die Fenestrane **13** und **33** in den hierfür gängigen Lösungsmitteln sehr schlecht löslich sind.

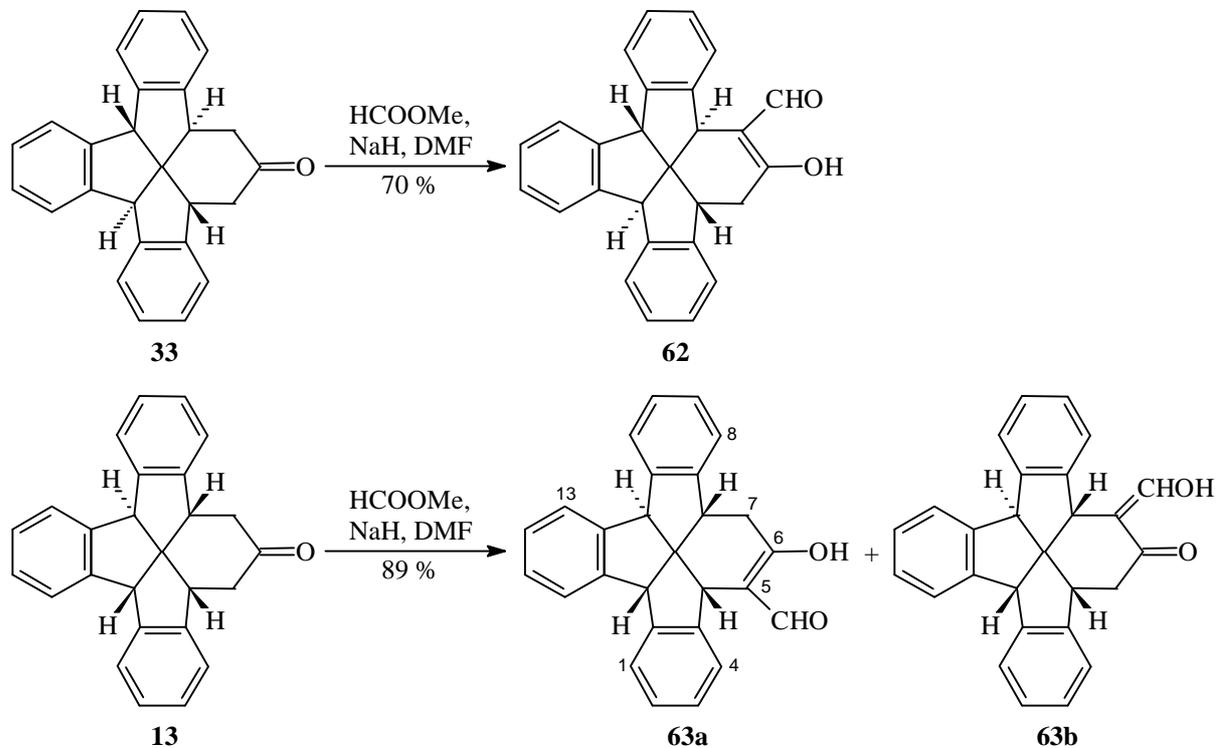
Dagegen läßt sich das all-*cis*-Fenestranketon **33** mit Ameisensäuremethylester durch Claisen-Kondensation in DMF bei 20 °C in guten Ausbeuten in das Formylalkenol **62** überführen (Schema 16). Die Umsetzung des *cis,cis,cis,trans*-Fenestranketons **13** unter den gleichen Reaktionsbedingungen führt zu einem Gemisch der Produkte der α - und α' -Substitution, dem Formylalkenol **63a** und dem Hydroxymethylenketon **63b** im Verhältnis von ca. 1 : 1 (¹H-NMR). Aufgrund ihrer schlechten Löslichkeit lassen sich die beiden Tautomeren jedoch nicht trennen. Lediglich **63b** kann durch mehrfache Umkristallisation aus Ethylacetat auf ca. 90% angereichert werden.

Massenspektrometrische Untersuchungen zeigen, daß die Verbindungen **62**, **63a** und **63b** mit $m/z = 376$ die Molekülmasse der erwarteten Produkte aufweisen. Die Tautomerie der Kondensationsprodukte **62** und **63** läßt sich NMR-spektroskopisch belegen. So zeigen alle ¹H-NMR-Spektren im Bereich von $\delta = 4.00-4.70$ jeweils drei Singuletts, die durch die beiden benzhydrylischen und ein benzylisches Proton gebildet werden. Das Spektrum des all-*cis*-Isomers **62** zeigt daneben im Bereich von $\delta = 7.08-7.49$ mehrere Multipletts der zwölf aromatischen Protonen und das ABX-Teilspektrum bei $\delta = 2.45, 2.88$ und 3.50 des zweiten benzyllischen Protons und der vicinalen Methylenprotonen. Die Hydroxygruppe am olefinischen Kohlenstoffatom

und die Formylgruppe erzeugen Singulets bei $\delta = 14.64$ und 8.91 . Die entsprechenden Kohlenstoffatome und das zweite olefinische Kohlenstoffatom C(5) zeigen Verschiebungen im ^{13}C -NMR-Spektrum bei $\delta = 187.1$, 184.9 und 108.4 .

Das entsprechende *ccct*-Isomer **63a** erzeugt ähnliche Spektren ($\delta_{\text{C}=\underline{\text{C}}\text{OH}} = 12.83$ und 205.9 , $\delta_{\text{C}\underline{\text{H}}\text{O}} = 9.47$ und 162.4 , $\delta_{\text{C}=\text{COH}} = 111.0$, $\delta_{\text{arom.}} = 7.05$ bis 7.59 für 12H). Das zweite benzyliche Proton erzeugt zusammen mit den vicinalen Methylenprotonen wiederum ein ABX-Spektrum (drei Doppeldoublets bei $\delta = 2.68$, 3.31 und 4.08).

Ein ähnliches Spektrum wird ebenfalls bei dem zweiten *ccct*-Tautomer **63b** beobachtet ($\delta = 2.40$, 2.93 und 3.79). Das Proton der Hydroxygruppe $\delta = 12.83$ erzeugt ein Dublett mit einer Kopplungskonstanten von 11.3 Hz. Die Kopplung mit dem olefinischen Proton – und somit dessen genaue chemische Verschiebung – kann jedoch nicht zugeordnet werden. Es resoniert mit den zwölf aromatischen Protonen im Bereich zwischen $\delta = 6.94$ und 7.47 . Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **63b** wird die Identität dieses Tautomerens durch die Resonanzen bei $\delta_{\text{C}=\text{O}} = 205.6$, $\delta_{\text{C}=\underline{\text{C}}\text{OH}} = 162.4$ und $\delta_{\text{C}=\text{CHOH}} = 117.7$ belegt.



Schema 16

In der Reihe der *ccct*-Fenestrane **63** sind für die beiden Tautomere jeweils zwei Regioisomere denkbar. So kann die Kondensation der Formyl-Gruppe an C(5) oder C(7) stattfinden. Ein Vergleich der chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten der CH-CH₂-Gruppe von **63a** und **63b** mit den Daten für das *ccct*-Fenestraketone **13** zeigt, daß die Formyl-Gruppe in **63a** an C(5) und die Hydroxymethylen-Gruppe in **63b** an C(7) eingebaut sind (Abb. 6).

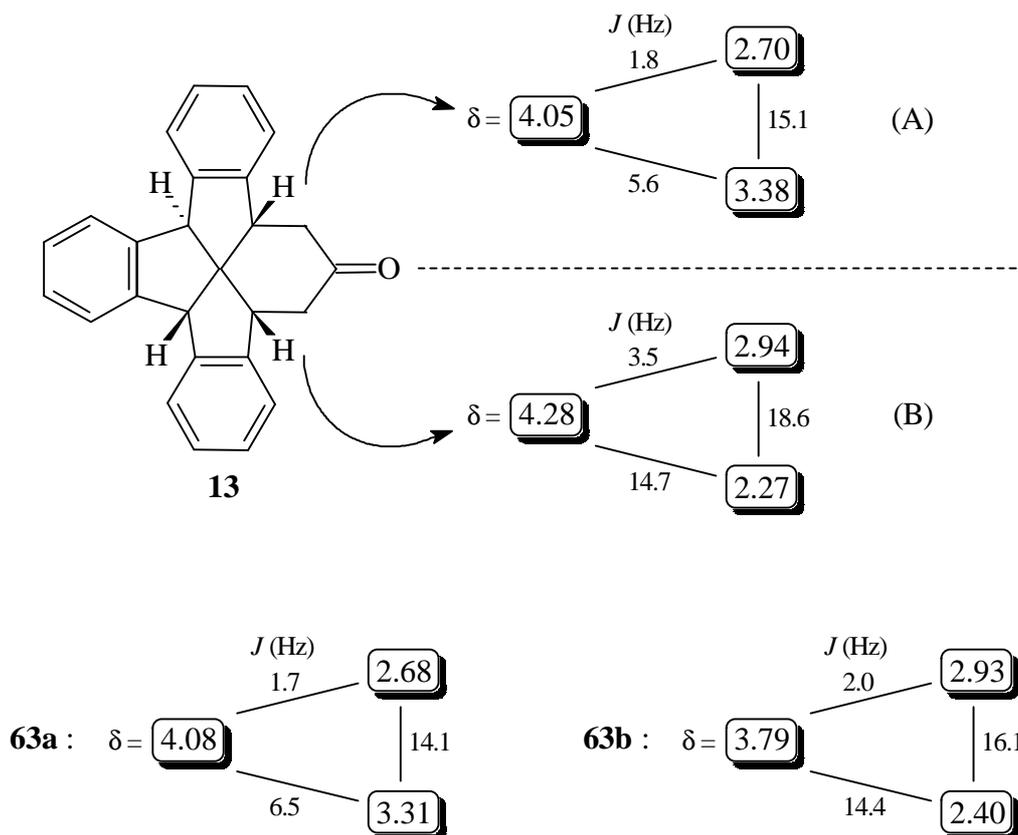


Abbildung 6: Kopplungskonstanten und chemischen Verschiebungen der ABX-Systeme in **13** und den formylierten Derivaten **63a** und **63b**.

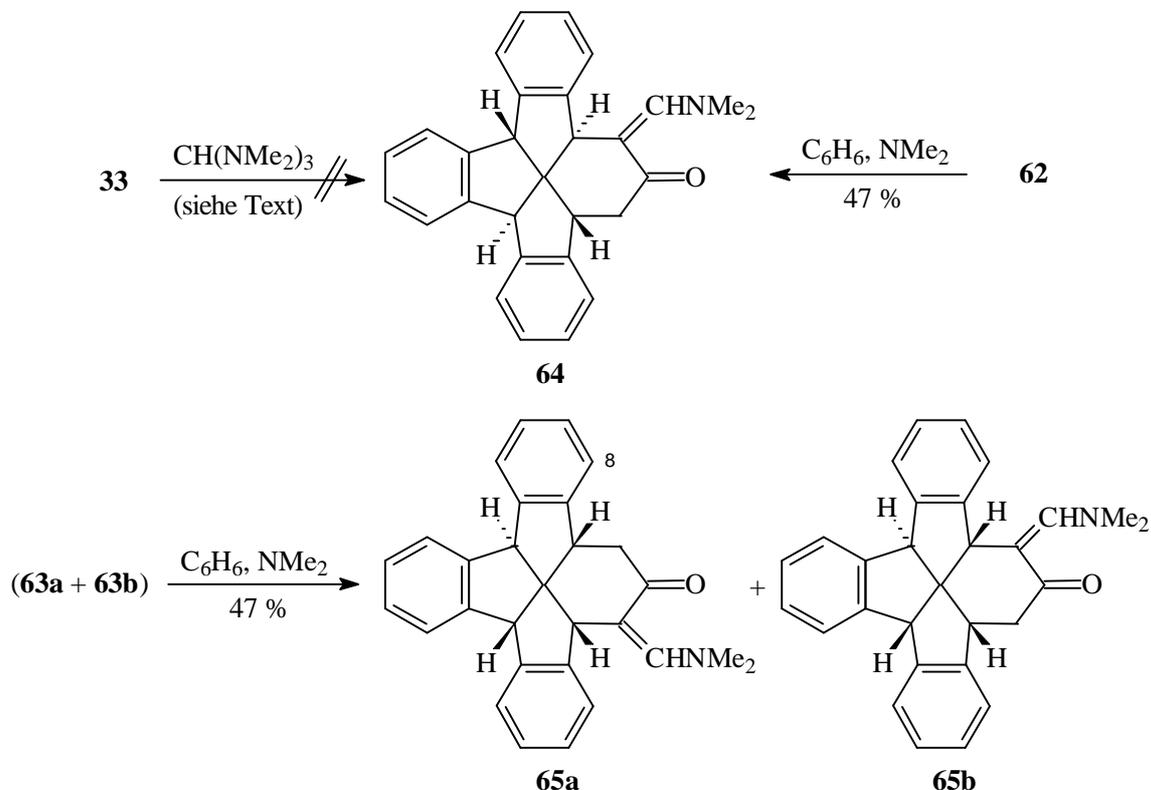
Die ABX-Spektren für die benzylichen Protonen und die Methylenprotonen im *ccct*-Keton **13** ergeben die in Abbildung 6 verdeutlichten Kopplungsbeziehungen. Dies ist durch die Korrelation zwischen den berechneten (AM1) Diederwinkeln und den gemessenen Kopplungskonstanten belegt.

Für **63a** findet man sehr ähnliche Kopplungskonstanten wie für das ABX-Spinsystem der dem „invertierten“ Brückenkopf abgewandten Seite des Fenestraketons **13** (A). Dagegen ähnelt das ABX-Spinsystem von **63b** stark dem der den „invertierten“ Brückenkopf einschließenden Seite von **13** (B). Da somit in **63a** die Protonen an C(7) und C(7a) und in **63b** die Protonen an C(4b) und C(5) vorhanden sind, müssen die

Formylgruppe in **63a** an C(5) und die Hydroxymethylengruppe in **63b** an C(7) gebunden sein.

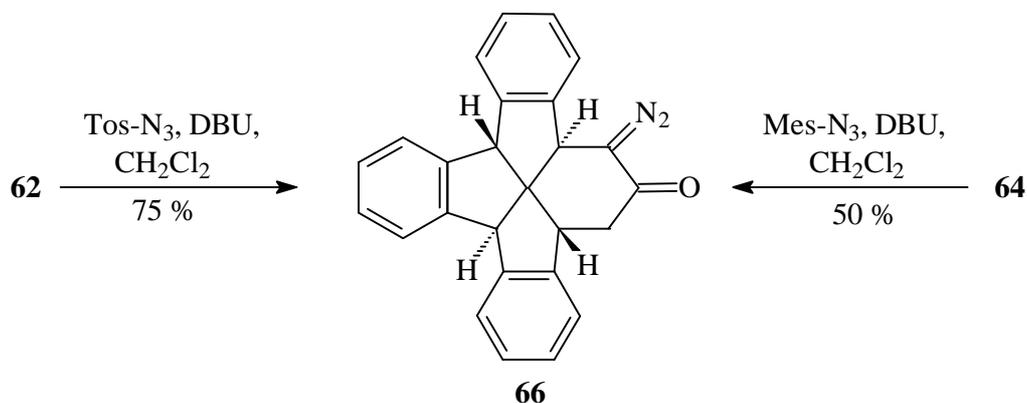
Weniger anschaulich, aber mit dem gleichen Ergebnis, untermauert auch die Gegenüberstellung der Kopplungskonstanten und der berechneten Diederwinkel die für **63a** und **63b** vorgeschlagene Regiochemie.

In einer Variante für die Diazogruppenübertragung können die den Hydroxymethylenketonen (wie **63b**) analogen Dimethylaminomethylenketone eingesetzt werden.⁵⁴ Allerdings ist die Überführung des all-*cis*-Fenestrantenketons **33** in das α -Aminomethylen-Keton **64** mit aktiven DMF-Reagenzien wie z.B. Tris(dimethylamino)methan⁵⁹ auf direktem Weg nicht möglich. Erst der Umweg über das Formylalkenol **62** liefert **64** durch Umsetzung mit Dimethylamin in Benzol bei 80 °C⁶⁰ in einer Ausbeute von 47%. Mit gleicher Ausbeute erhält man aus den *ccct*-Isomeren **63a** und **63b** ein Isomerengemisch der α -Aminomethylen-Ketone **65a** und **65b** (Schema 17). Damit liegen für die Diazogruppenübertragung vier verschiedene Substrate vor.



Schema 17

Die Umsetzung des α -Aminomethylen-Ketons **64** mit Methansulfonylazid und DBU in Dichlormethan bei 0 °C liefert das Diazoketon **66** in 50% Ausbeute (Schema 18). Wesentlich besser verläuft die entformylierende Diazotierung des Formylalkenols **62** mit *p*-Toluolsulfonylazid als Diazogruppenüberträger.

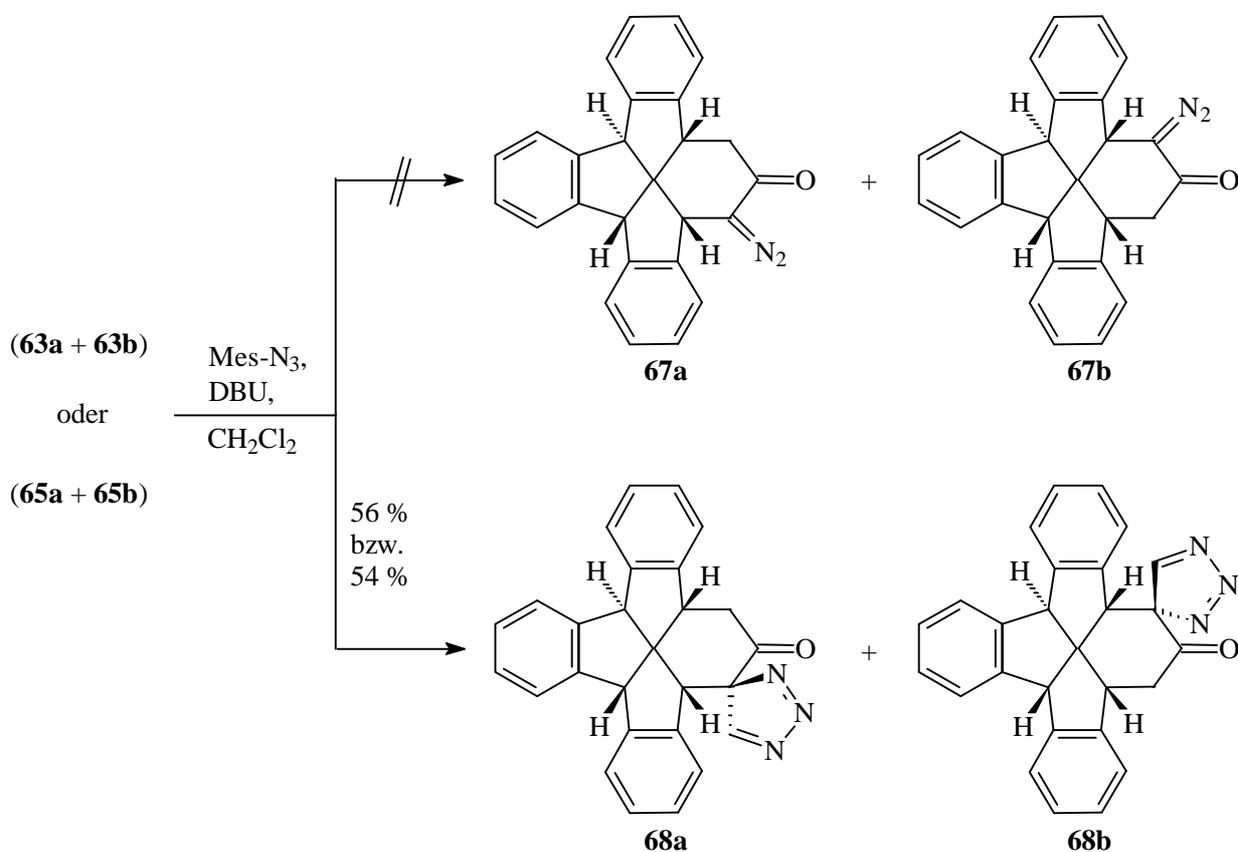


Schema 18

Das α -Diazoketon **66** ist ein gelber Feststoff, der sich bei 222-225 °C zersetzt. Das IR-Spektrum zeigt die Diazo- und Carbonylbande bei 2084 bzw. 1624 cm^{-1} . Neben den Multipletts der aromatischen Protonen ($\delta = 7.17-7.43$) bilden die benzydrylischen Protonen und das der Diazogruppe benachbarte benzyliche Proton jeweils ein Singulett bei $\delta = 4.573, 4.570$ und 4.50 . Die drei übrigen Protonen erzeugen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein ABX-System bei $\delta = 2.65, 2.90$ und 3.68 .

Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum lassen sich die Signale bei $\delta = 191.9$ dem Carbonylkohlenstoff und bei $\delta = 66.6$ und 66.3 dem zentralen Kohlenstoffatom des Fenestrangerüsts und dem quarternären Kohlenstoffatom an der Diazogruppe zuordnen. Das EI-Massenspektrum zeigt das Molekülion mit $m/z = 374$ als Basispeak.

Behandelt man die *ccct*-Isomeren von **62** und **64** mit Tosylazid und DBU in Dichlormethan bei 0 °C, kann dünn-schichtchromatographisch (Eluens: CH₂Cl₂) keine Umsetzung der Edukte detektiert werden. Mit Mesylazid als Diazogruppenübertrager reagieren jedoch auch **63a/b** und **65a/b**. Die Reaktionsprodukte sind jedoch nicht, wie zuerst vermutet, die Diazoketone **67a** und **67b**; überraschenderweise lassen sich aus dem Reaktionsgemisch die beiden *ccct*-[5.5.5.6]Fenestranton-Spirotriazole **68a** und **68b** säulenchromatographisch (Eluens: CHCl₃) als jeweils blaßgelbe Feststoffe isolieren (Schema 19). Diese zersetzen sich in weniger als 7 Tagen bei -15 °C in nicht identifizierbare Produkte. Das all-*cis*-Diazoketon **66** läßt sich dagegen 2-3 Monate ohne Zersetzung bei 0 °C lagern.



Schema 19

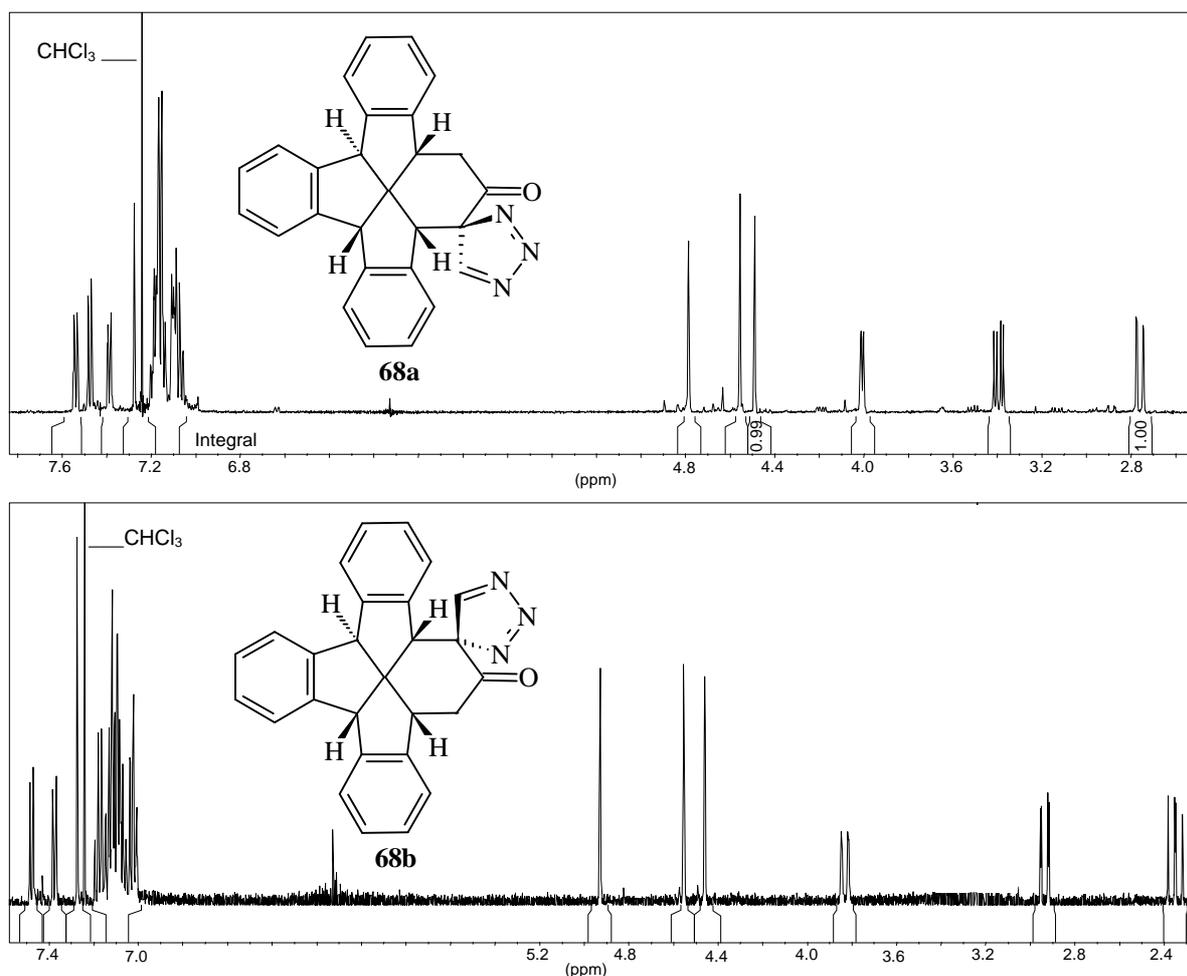
Die IR-Spektren von **68** weisen jeweils bei 1696 bzw. 1689 cm⁻¹ eine Carbonylbande und bei 2111 bzw. 2117 cm⁻¹ eine zweite sehr intensive Bande auf, die im Bereich der Diazo-Resonanz von **66** (2084 cm⁻¹) liegt. Durch NMR- und massenspektrometrische Untersuchungen läßt sich aber klar zeigen, daß nicht die Diazoketone **67**, sondern die Spirotriazole **68** die Produkte der Reaktion von **63** und **65** mit Mesylazid sind.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **68a** und **68b** (Abb. 8) zeigen im Bereich $\delta < 5.00$ jeweils drei Singulets und drei Doppeldoublets, anhand deren Kopplungskonstanten (Abb. 7) die Position der Spiroverknüpfung analog zu **63** (Abb. 6) bestimmt werden kann.



Abbildung 7

Die stereochemische Orientierung der Triazolringe relativ zur "Ebene" des Cyclohexanonrings, d.h. der Spiroverknüpfung selbst, kann dagegen nicht zweifelsfrei bestimmt werden. Geht man jedoch von der Annahme aus, daß der Angriff des Mesylazids von der sterisch begünstigten Seite erfolgen sollte, ergeben sich die in Schema 19 und Abb. 8 abgebildeten Strukturen.

Abbildung 8: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Triazole **68a** und **68b** (CDCl₃, 500 MHz).

In beiden Spektren der Isomere **68a** und **68b** werden von den aromatischen Protonen im Bereich zwischen $\delta = 7.00$ und 7.54 jeweils mehrere Multipletts und Dubletts erzeugt. Jeweils bei $\delta = 7.28$ findet man für **68a** ein Dublett ($^4J = 1.7$ Hz) und für **68b** ein Singulett, die jeweils dem olefinischen Proton im Triazolring von **68a** bzw. **68b** zugeordnet werden können. Diese Signale können im Spektrum der Diazoketone **67** nicht vorhanden sein. Die chemische Verschiebung der Spiro-Kohlenstoffatome bei $\delta = 132.2$ bzw. 126.8 wird durch die Nachbarschaft elektronenziehender π -Systeme hervorgerufen. Bemerkenswerterweise sind solche (4*H*)-Triazole jedoch äußerst selten und in der Literatur sind für vergleichbare Strukturen keinerlei NMR-spektroskopische Charakterisierungen beschrieben.

Die Molekülmasse von **68a** und **68b** kann durch EI-Massenspektrometrie nicht ermittelt werden. Unter diesen Ionisationsbedingungen lässt sich nur das Fragmentation der Stickstoff- oder Kohlenmonoxidabspaltung ($m/z = 373$) beobachten. Durch die schonendere Elektrospray-Ionisation (ESI) lässt sich dagegen **68** aus Chloroform-/Methanol (1:1) mit Ameisensäure als Protonenüberträger gut ionisieren, und man beobachtet das Quasi-Molekülion $[M + H]^+$ bei $m/z = 402$ mit einer relativen Häufigkeit von 70 % (Abb. 9).

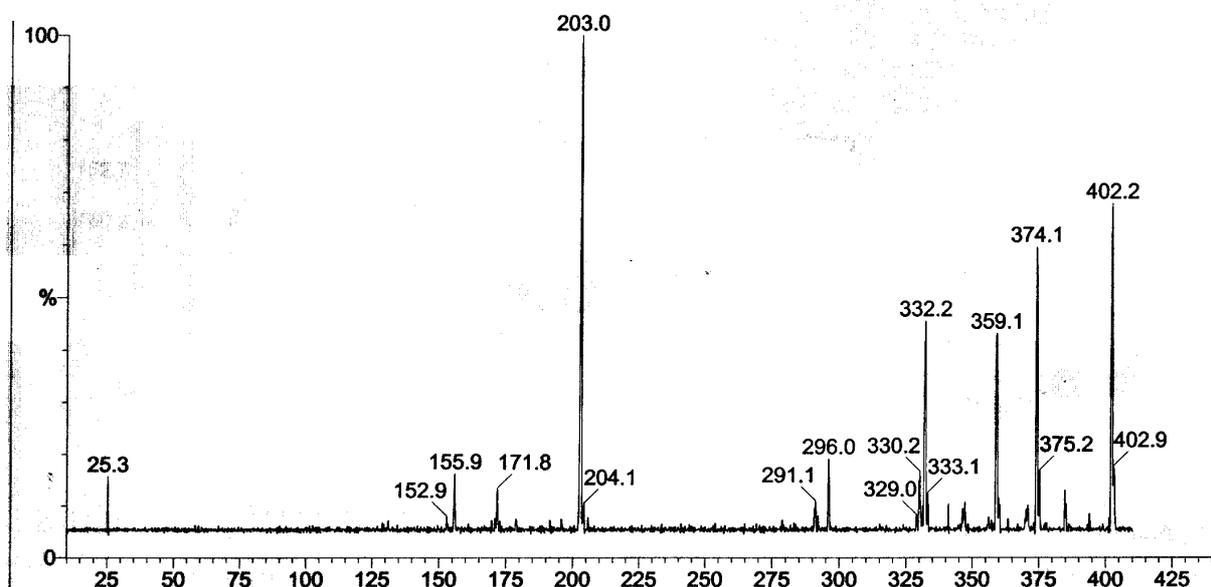
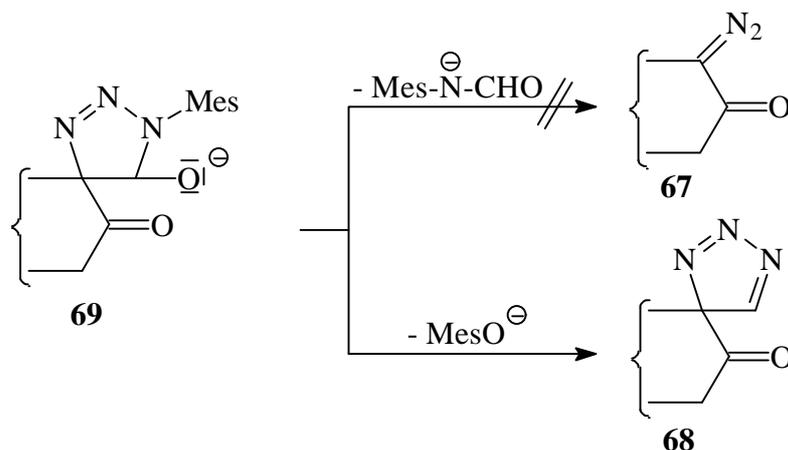


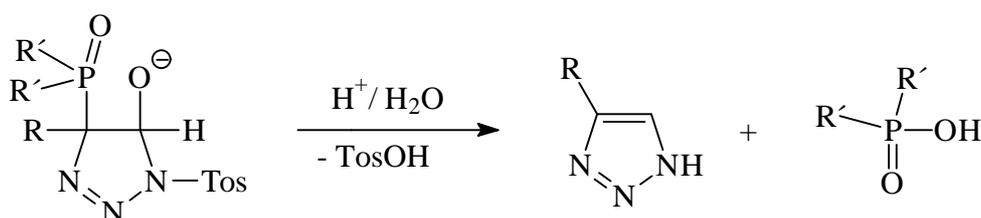
Abbildung 9: ESI-Massenspektrum (MeOH/CHCl₃ 1 : 1, Ameisensäure) des Triazols **68b**.

Ebenso wie über die Orientierung der Spiroverknüpfung kann über den Mechanismus der Triazolbildung nur spekuliert werden. Nach der 1,3-dipolaren Addition des Mesylazids an das Enolat-Ion zersetzt sich normalerweise der entstandene Heterocyclus **69** unter Abspaltung eines *N*-Formylmethansulfonsäure-Anions zum Diazo-keton **67** (Schema 20).⁵⁴



Schema 20

Bei der Bildung der Triazole **68** muß jedoch das Anion der Methansulfonsäure abgespalten werden (Schema 20). Eine solche Zersetzung von zu **69** analogen Heterocyclen unter Abspaltung von Sulfonsäuren und Bildung von Triazolen sind bisher nur von einigen Phosphinylderivaten und Phosphonsäureestern bekannt (Schema 21).⁶¹ Dafür wird eine intramolekulare PO-aktivierte Horner-Olefinierung mit anschließender Solvolyse der Sulfonylgruppe postuliert.

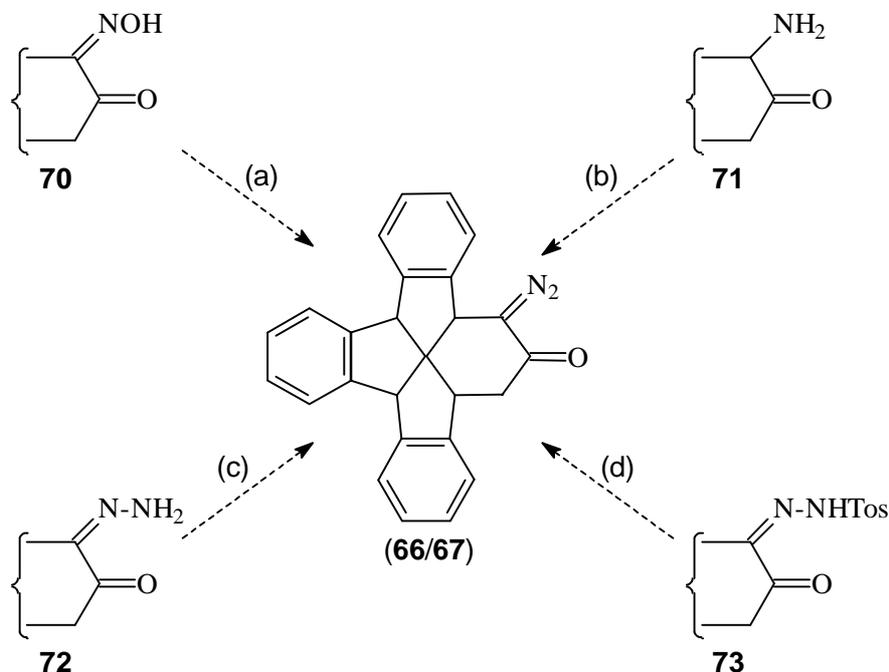


Schema 21

Eine schlüssige Erklärung für die Bildung der Spirotriazole **68a** und **68b** kann somit nicht gegeben werden. Als Fazit kann die Bildung von **68** derzeit nur als Kuriosität, *eventuell* begründet auf den speziellen sterischen Eigenschaften der *ccct*-[5.5.5.6]-Fenestrane **63**, angesehen werden.

2.3.2.2 Andere Methoden zur Darstellung der α -Diazofenestrinketone

Neben der gut etablierten Diazogruppenübertragung sind noch weitere Methoden zur Darstellung von α -Diazoketonen bekannt (Schema 22).⁵⁴



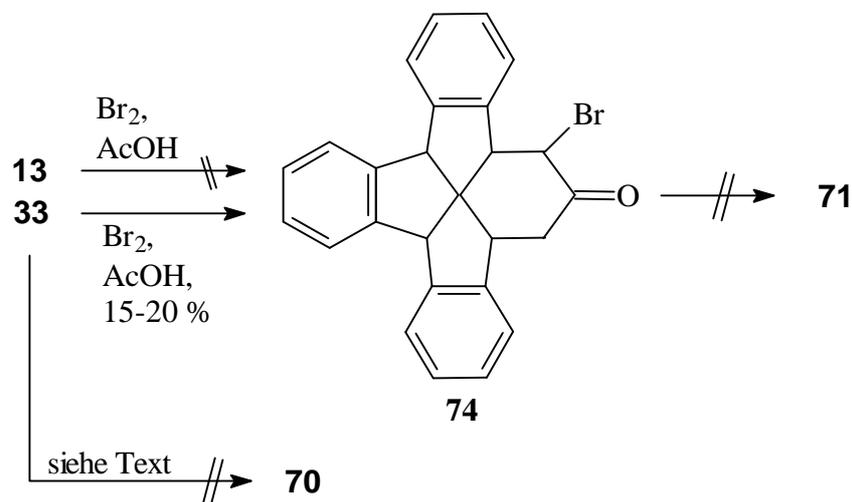
Schema 22: (a) Forster-Reaktion: NHCl_2 ; (b) Amindiazotierung: RNO_2 ; (c) Dehydrierung: MnO_2 , KOH ; (d) Bamford-Stevens-Reaktion: OH^- .

Durch die Forster-Reaktion (a) lassen sich α -Oximinoketone **70** in die entsprechenden α -Diazoketone überführen. Außerdem lassen sich α -Diazoketone durch Amindiazotierung (b) von α -Aminoketonen **71** darstellen. Die Synthese der *ccct*-Diazoketone **67** mittels Dehydrierung (c) des entsprechenden α -Hydrazoketons **72** oder durch Bamford-Stevens-Reaktion (d) aus dem α -Tosylhydrazoketon **73** ist dagegen, aufgrund der basischen Reaktionsbedingungen, sehr wahrscheinlich ausgeschlossen. Daher wurden nur Synthesen zur Darstellung von **70** und **71** verfolgt.

In vielen Naturstoffsynthesen ist die Umlagerung von α -Ketoximinotosylaten in die entsprechenden α -Aminoketone mit Hilfe der Neber-Umlagerung⁶² durchgeführt worden. Diese Methode ist jedoch aufgrund der basischen Reaktionsbedingungen nicht zur Darstellung des *ccct*- α -Aminoketons **71** geeignet.

Die Synthese von **71** durch Gabriel-Synthese⁶³ oder Delépine-Reaktion⁶⁴ ist aufgrund der schlechten Verfügbarkeit der α -Monobromketone **74** nicht sinnvoll. So lässt sich das all-*cis*-Monobromketon **74a** lediglich in einer Ausbeute von 15-20% durch

Reaktion von einem Äquivalent Brom mit **33** isolieren (Schema 23).³³ Die Reaktion von **13** unter identischen Reaktionsbedingungen liefert kein Monobromprodukt. Nach ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen liegt im Rohprodukt ein 1:1-Gemisch aus Edukt und dem α,α' -Dibromketon **56** vor.

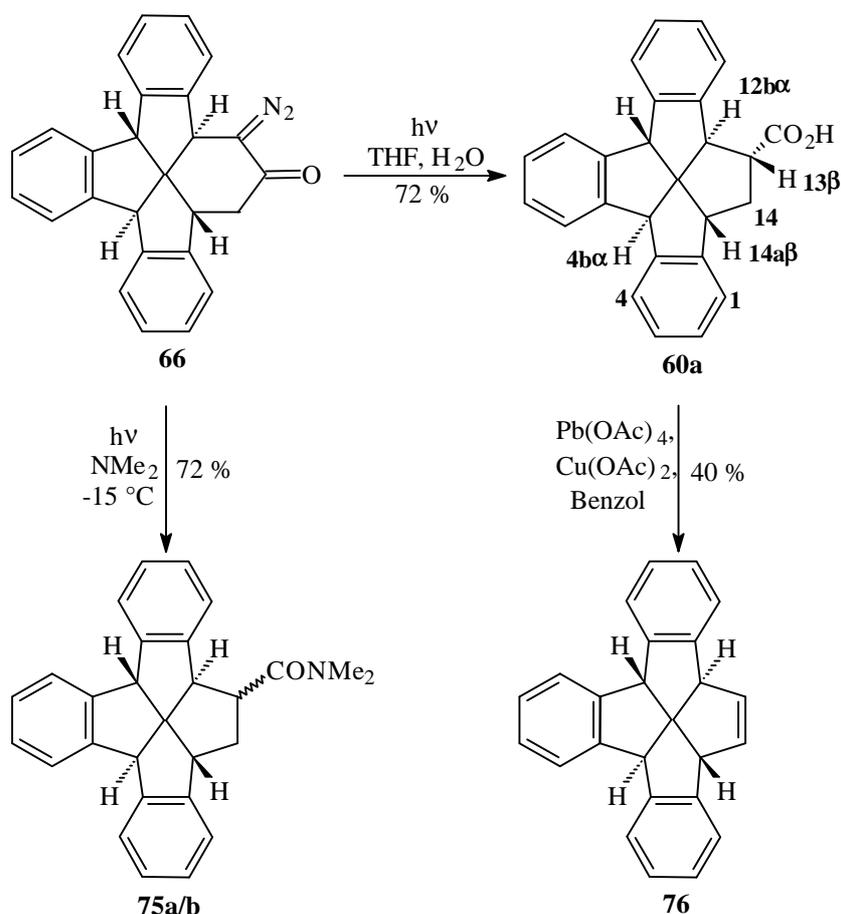


Schema 23

Da auch die Synthese von α -Oximinoketonen **70** mit verschiedenen Reagenzien, z.B. HNO_2 , RONO ($\text{R}=\text{Alkyl}$) und $t\text{-Bu-SNO}_n$ ($n = 1,2$)⁶⁵ scheiterte (Schema 23), bleibt der Zugang zum *ccct*- α -Diazofenestrunketon **67** im Rahmen der vorliegenden Arbeit versperrt. Die Ringverengung mittels Photo-Wolff-Umlagerung konnte daher lediglich am all-*cis*-Gerüst von **66** durchgeführt werden, das, wie oben beschrieben, vergleichsweise problemlos zugänglich ist.

2.3.3 Photo-Wolff-Umlagerung

Das all-*cis*-[5.5.5]-Fenestran **60a** wird aus dem α -Diazoketon **66** in guten Ausbeuten durch Photo-Wolff-Umlagerung mit einer Quecksilberhochdrucklampe (HANAU-TQ-150) in wässriger THF-Lösung bei ca. 40 °C erhalten (Schema 24). Dabei wird, wie bei der durch Thallium(III)-nitrat initiierten Ringverengung, nur das Isomer mit der Carboxygruppe in 13 β -Position gebildet (siehe Abschnitt 2.3.1). Die Photolyse von **66** in Dimethylamin bei -15 °C führt dagegen zu einem Isomerengemisch der beiden Dimethylamide **75a** und **75b**.

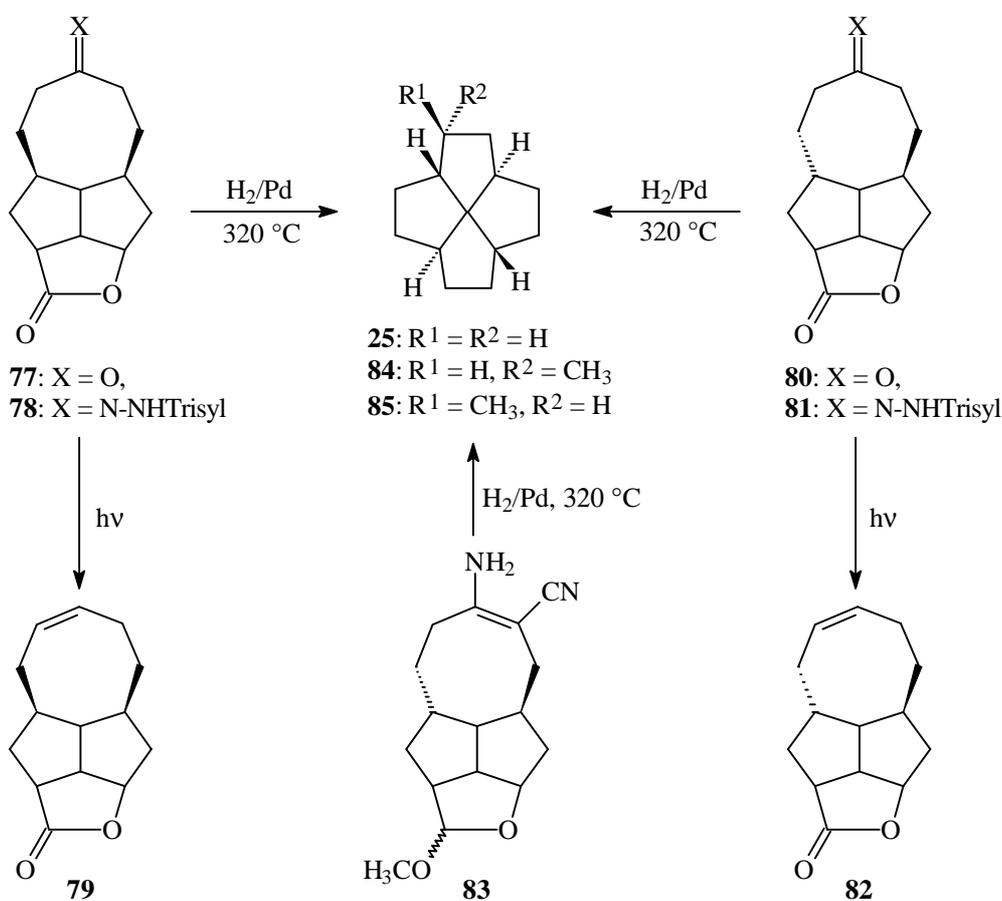


Schema 24

Die anschließende oxidative Decarboxylierung von **60a** mit Pb(OAc)₄ und Cu(OAc)₂ in Benzol bei 20 °C⁶⁶ liefert das Olefin **76** (Schema 24), das bereits früher auf dem alternativen Reaktionsweg³³ durch Favorskii-Umlagerung des α,α' -Dibromids von **33** und anschließende Decarboxylierung mit Kupfer in Chinolin in einer Gesamtausbeute (Keton \rightarrow Olefin: 21-36%) erhalten wurde. Aufgrund der Gesamtausbeute von 15% und einer Reaktionsmengenbegrenzung bei der Photoreaktion ist der Weg über die Wolff-Umlagerung jedoch weniger effektiv als der "klassische" Reaktionsweg.

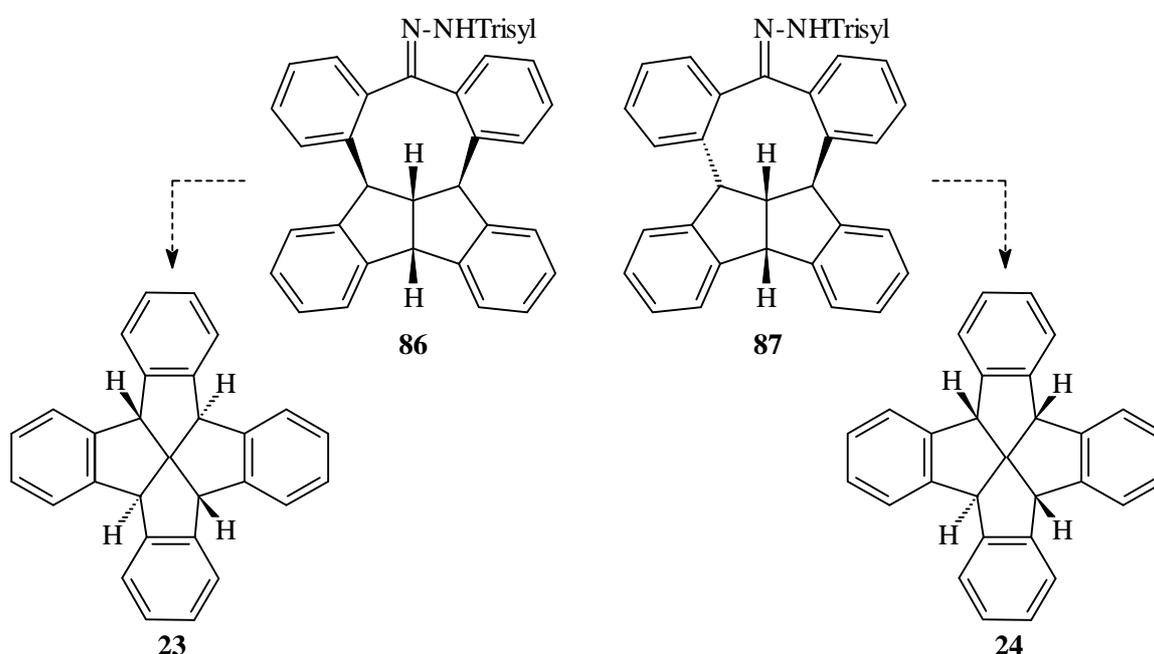
2.4 Versuche zur Darstellung von Fenestrindanen durch Carben-Insertion

R. Keese und Mitarbeiter haben erfolgreich das all-*cis*-[5.5.5.5]Fenestran **25** durch reduktive transannulare Insertion von **77** unter Palladium-Katalyse in Gegenwart von H_2 bei hoher Temperatur synthetisiert⁶⁷ (Schema 25). Die photochemisch induzierte intramolekulare Carbeninsertion von **78** zu **25** gelang nicht, da die Bildung des Olefins **79** eine günstigere Konkurrenzreaktion darstellt. Entsprechendes gilt für die Umsetzung der Stereoisomeren **80** bzw. **81** unter identischen Reaktionsbedingungen; im Falle des Hydrazons **81** erhält man das Olefin **82**.⁶⁸ Die Epimerisierung im Verlauf der Reaktion des Ketons **80** zum all-*cis*-Fenestran **25** wird dabei durch schnellen Wasserstoffaustausch bei den extremen Reaktionsbedingungen erklärt. Unter den gleichen Reaktionsbedingungen werden die all-*cis*-Fenestrane **84** und **85** aus dem 1-Amino-2-cyanoalken **83** erhalten. Da die Strukturen von **84** und **85** nicht zweifelsfrei belegt werden konnten, schlossen die Autoren jedoch auch das Vorliegen eines *cis,cis,cis,trans*-Isomeres nicht aus.



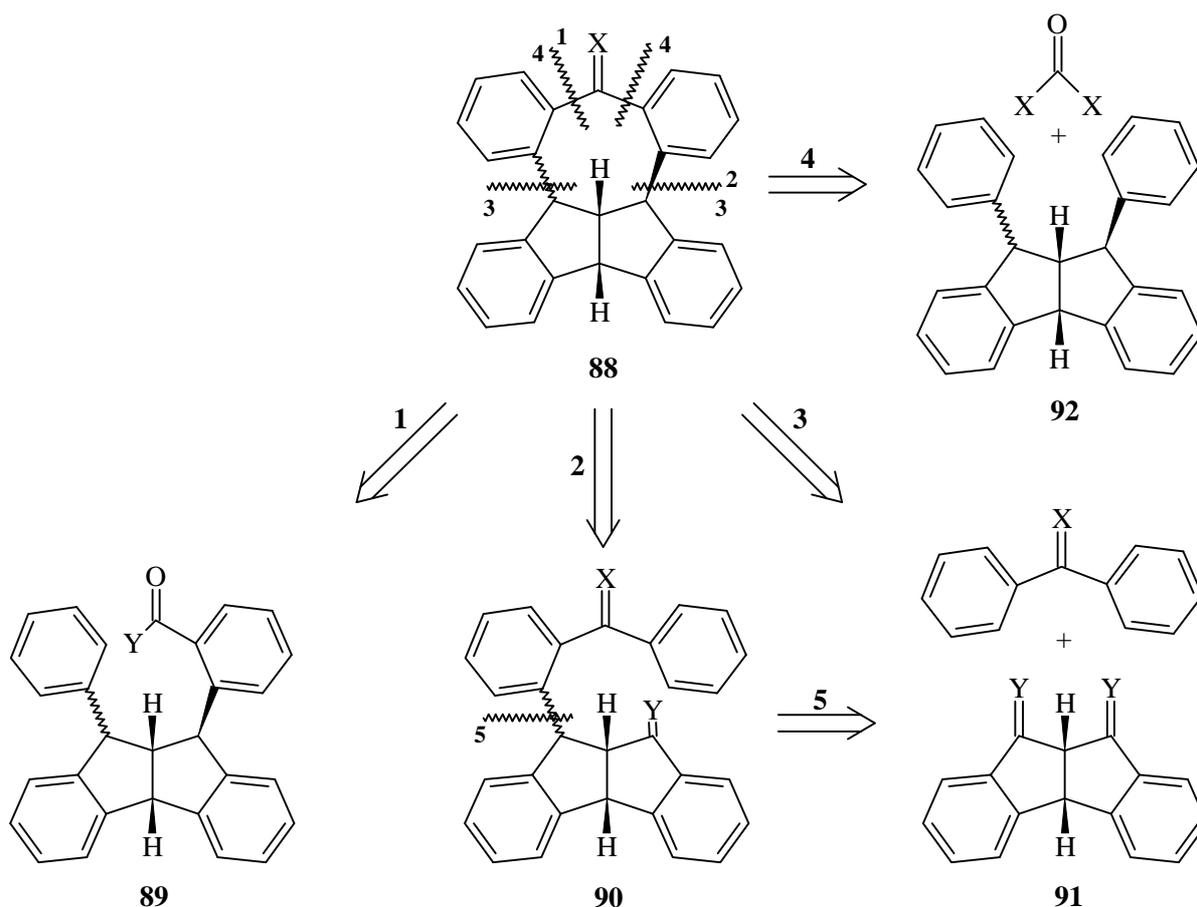
Schema 25

Im Folgenden wird versucht, diese Synthesestrategie auch auf benzoanellierte Fenestrane anzuwenden. Besonders bemerkenswert ist dabei, daß die für eine alternative Fenestrindan-Synthese benötigten Verbindungen **86** und **87** gegenüber den von Keese verwendeten Vorläufern **78** und **81** den Vorteil haben sollten, daß bei ihnen eine Nebenreaktion zu einem olefinischen Produkt nicht möglich sind. Somit bieten die Stereoisomeren **86** und **87** gegenüber **78** und **81** die Möglichkeit, die Carbeninsertion photochemisch unter milden Bedingungen durchzuführen, so daß die Epimerisierung unterdrückt werden kann. So könnte aus **86** das all-*cis*-Fenestrindan **23** und aus **87** das "epi-Fenestrindan" **24** erhalten werden (Schema 26).



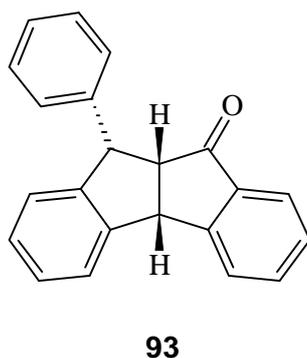
Schema 26

Die Synthese des Achtringes in **88** ist auf mehreren Wegen denkbar. In der Retrosynthese kann der Ring entweder neben der Carbonylgruppe geöffnet werden (Schema 27, **1** und **4**), wobei entweder ein Benzoesäurederivat **89** oder ein 1,3-Diphenylpropan-Derivat **92** und ein Kohlendäurederivat entstehen. Die beiden anderen Wege beinhalten den Bruch zwischen der Diphenylmethan- und der Diindaneinheit des Moleküls, wobei dieser in einem Schritt (Schema 27, **3**) oder auch sukzessiv (Schema 27, **2** und **5**) verlaufen kann.

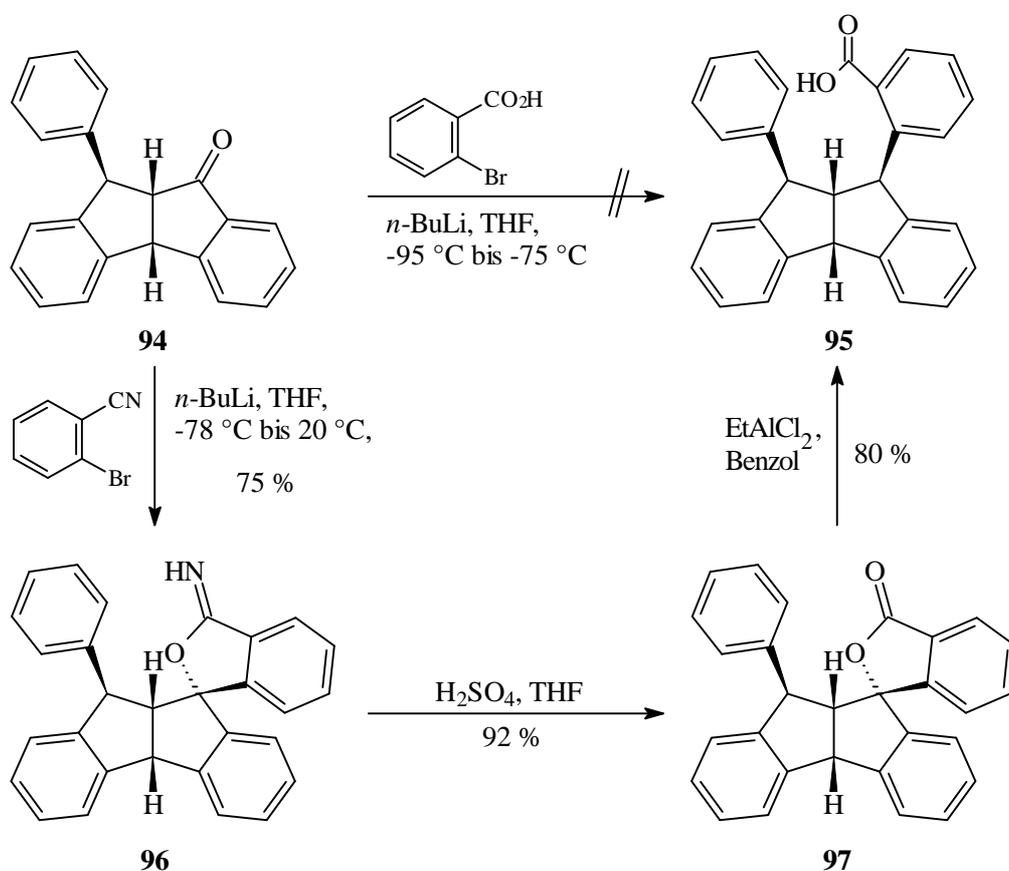


Schema 27

Im Rahmen dieser Möglichkeiten scheint das Benzoesäurederivat **95** präparativ am einfachsten darstellbar zu sein (Schema 28). Die Synthese des Diindanon **94** ist ausführlich beschrieben.⁶⁹ Von größerer Bedeutung für die Synthesestrategie ist, daß das *syn*-Stereoisomer **93**, das für die Darstellung des "epi-Fenestrindans" notwendig ist, ebenfalls zugänglich ist.⁶⁹ Erste Syntheseversuche werden jedoch nur mit dem leichter synthetisierbaren Isomer **94** unternommen.



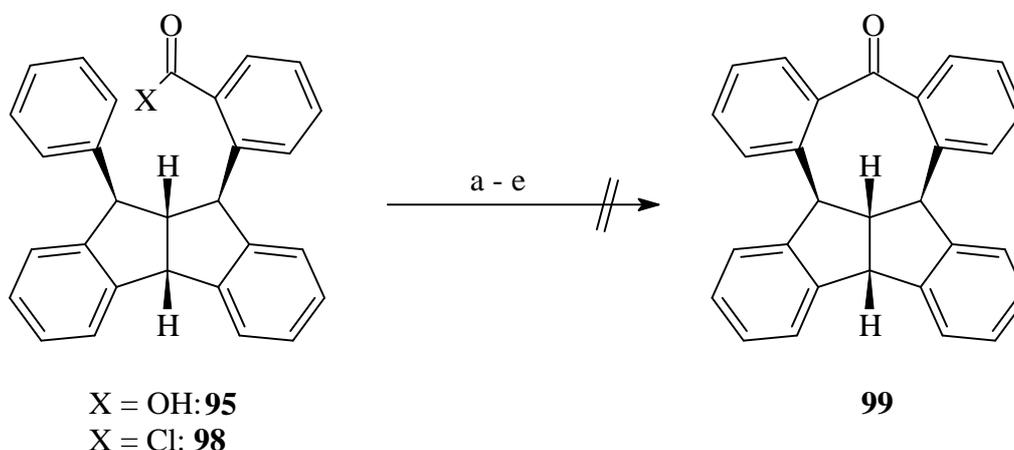
Dabei gelingt eine direkte Einführung der *ortho*-Carboxyphenyl-Gruppe in **94** mit *ortho*-Brombenzoesäure und *n*-Buthyllithium bei $-95\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ ⁷⁰ nicht. Vermutlich ist das Keton bei tiefer Temperatur nicht reaktiv genug. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur ist jedoch aufgrund der Selbstkondensation der *ortho*-Lithiobenzoesäure unter Bildung von 2-Benzoylbenzoesäure über $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ unmöglich. Viel besser verläuft dagegen die Umsetzung von *ortho*-Brombenzonnitril mit *n*-BuLi bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $20\text{ }^{\circ}\text{C}$.⁷¹ Das nach der Addition des metallierten Benzonnitrils entstandene Alkoxid wird dabei sofort an das Nitril addiert, so daß man nach der Hydrolyse das Iminophthalan **96** isoliert. Dieses kann mit wäßriger Schwefelsäure in THF bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ zum Lacton **97** hydrolysiert werden. Durch Umsetzung von **97** mit Ethylaluminiumdichlorid in Benzol⁷² entsteht anschließend unter Reduktion der Oxy-Funktion die Säure **95**. Das ist auch deshalb bemerkenswert, weil in der Literatur für entsprechende α,β -ungesättigte Lactone eine Spaltung unter Bildung einer weiteren Doppelbindung in 4-Stellung beschrieben wird. Vermutlich wird hier diese Reaktion durch die hohe Spannung des dabei entstehenden Inden-Gerüsts unterdrückt.



Schema 28

Die Stereochemie der Verbindungen **95**, **96** und **97** wird dabei durch die Struktur von **94** beeinflusst. Das Diindan **94** ist aufgrund der *cis*-Verknüpfung stark gekrümmt, weshalb der *anti*-Angriff des *ortho*-lithiierten Benzonitrils (d.h. aus der Richtung der Brückenkopfprotonen) sterisch begünstigt ist. Ein Vergleich der Kopplungskonstanten der benzhydrylischen Protonen von **95** und **93** bestätigt dies und damit die *anti*-Orientierung des Carboxyphenyl-Restes. So werden für **95** nur Kopplungskonstanten zwischen 7.4 Hz und 8.7 Hz beobachtet. Die Kopplungskonstante am "invertierten" Phenylsubstituenten sollte jedoch wesentlich größer sein. So wurde für **93** ein Wert von 11.7 Hz ermittelt.⁶⁹

Die Reaktion von Benzoessäurederivaten mit aromatischen Systemen ist schon lange bekannt. Daher stehen für die Cyclisierung von **95** zu **99** (Schema 29) konzeptionell eine Vielzahl von Reaktionen zur Verfügung. So führt die Reaktion mit konz. H₂SO₄ bei 20 °C in 15 h zu einer vollständigen Umsetzung von **95**. Ein ähnliches Ergebnis zeigt die Umsetzung von **95** mit Phosphorpentoxid bei 200 °C in 5 h und in Polyphosphorsäure bei 160 °C. Auch bei den Friedel-Crafts-Reaktionen des aus **95** in guten Ausbeuten zugänglichen Säurechlorids **98** mit Aluminiumchlorid oder Trifluormethansulfonsäure⁷³ wird eine rasche Umsetzung des Eduktes beobachtet.

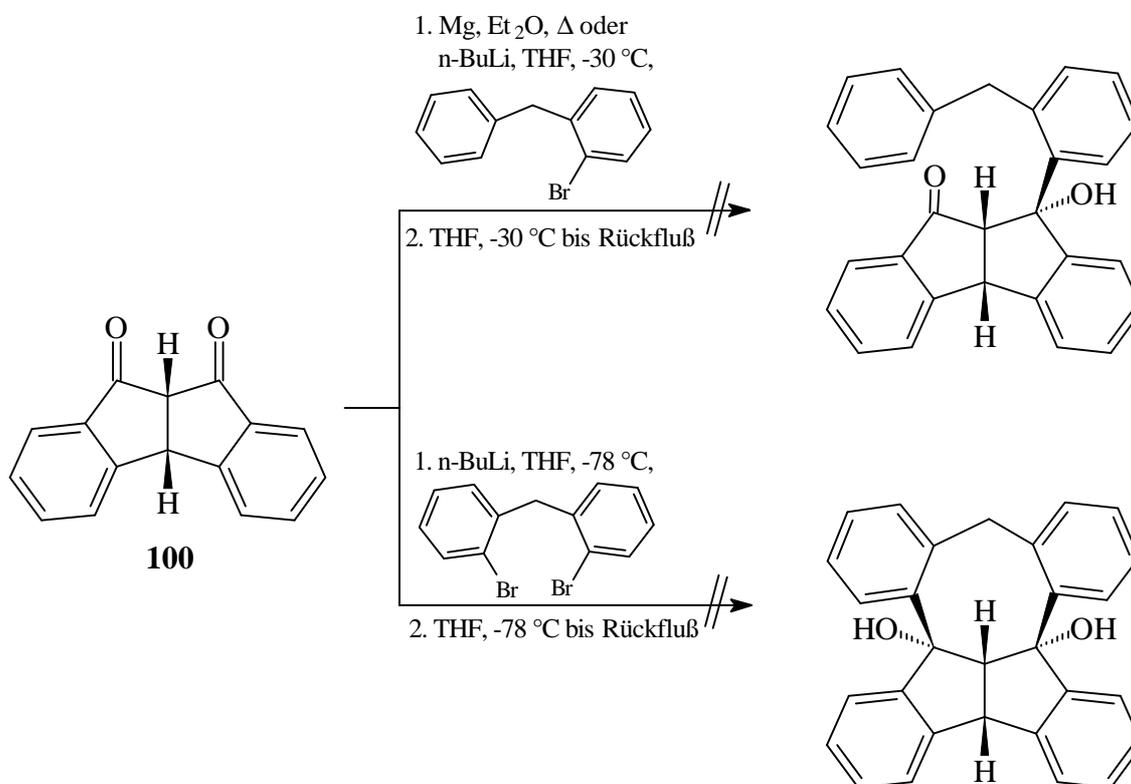


Schema 29: **95**: a) konz. H₂SO₄, 20 °C, 15h; b) P₄O₁₀, 200 °C, 5 h;
 c) Polyphosphorsäure, 160 °C 5 h.
98: d) AlCl₃, Benzol, Δ, 0.5 h; e) F₃CSO₃H, CH₂Cl₂, -78 °C, 5 h, 20 °C, 15 h.

Alle fünf hier angewandten Reaktionen führen jedoch zu unübersichtlichen Reaktionsgemischen, die in sehr geringen Ausbeuten anfielen und jeweils mindestens vier Produkte enthielten. Aufgrund der sehr geringen Mengen der isolierten Produkte ist eine Charakterisierung nur sehr begrenzt möglich. Die massenspektrometrischen Untersuchungen der Produktgemische bestätigen mit $m/z = 384$ in erster Linie die

erwartete Wasser- bzw. Chlorwasserstoffabspaltung aus **95** bzw. **98**. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren weisen für jede einzelne Verbindung jeweils zwei Dubletts und ein Doppeldublett – also insgesamt drei Resonanzen – im Bereich zwischen $\delta = 3.5$ und $\delta = 6.0$ auf. Bei der erwarteten Verbindung **99** sollten im Bereich $\delta = 3.5-6.0$ jedoch vier (anstelle von nur drei beobachteten) Resonanzen auftreten. Daher kann das Vorliegen von **99** $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ausgeschlossen werden. Eine nähere Identifizierung der entstandenen Produkte gelang jedoch nicht.

Zwei weitere Möglichkeiten zur Darstellung von **88** bestehen in der Additionen entsprechender lithierter Diphenylmethane (Schema 27; Wege **2** und **3**). 1-Brom-2-(phenylmethyl)benzol⁷⁴ und Bis(2-bromphenyl)methan⁷⁵ lassen sich mit Magnesium in Diethylether oder mit *n*-Butyllithium in THF einfach bzw. doppelt metallierten. Die Umsetzungen der entsprechenden Produkte mit dem Diketon **100**⁷⁶ bei verschiedenen Temperaturen gelang jedoch ebenfalls nicht (Schema 30). In allen Fällen wurden das Edukt **100** und die Hydrolyseprodukte der metallierten Diphenylmethan-Derivate isoliert.



Schema 30

Damit ist trotz des zunächst vielversprechenden konzeptionellen Ansatzes der Aufbau benzoanellierte Carben-Vorläufer wie **86** und **87** bereits in den ersten Synthesestufen verbaut. Offensichtlich spielt die sterische Hinderung bei den angestrebten Reaktionen eine weitaus wichtigere Rolle als das in der Reihe der alicyclischen Verbindungen der Fall ist.

2.5 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zum ersten mal das *cis,cis,cis,trans*-[5.5.5.6]-Fenestrangerüst gezielt synthetisiert. Im Verlauf verschiedener Derivatisierungen erwiesen sich diese Verbindungen gegenüber basenkatalysierter Epimerisierung als sehr labil. So kann das spannungsreiche *ccct*-Fenestran **32** nicht durch Wolff-Kishner-Reduktion aus dem Fenestranketon **13** oder durch Desulfurierung des Dithiolans **39** mit Raney-Nickel erhalten werden. Die Entfernung der Carbonylgruppe von **13** ist jedoch mittels Clemmensen-Reduktion, radikalischer Desulfurierung von **39** mit *n*-Bu₃SnH/AIBN oder durch Reduktion des Tosylates **42** mit LiAlH₄ unter Beibehaltung der Stereochemie möglich.

Die nachträgliche Epimerisierung des *ccct*-Fenestranketons **13** und dessen Derivaten wird überflüssig, wenn die Carbonylgruppe des Sechsrings schon vor der Cyclisierung zum basenlabilen *cis,cis,cis,trans*-Fenestrangerüst durch Reduktion des entsprechenden Tosylhydrazones **46** entfernt wird. Diese Route erlaubt die "direkte" Synthese von **32** durch doppelte Cyclodehydratisierung.

H/D-Austauschexperimente zeigen, daß die basenkatalysierte Epimerisierung der *ccct*-[5.5.5.6]Fenestrane über einen Deprotonierungs-/Reprotonierungs-Mechanismus verläuft. Die benzyliche C-H-Bindung am "invertierten" Brückenkopf besitzt aufgrund der Molekülspannung eine deutlich höhere Acidität als die beiden benzhydrylischen C-H-Bindungen. Kraftfeld- und semiempirische MO-Rechnungen (MM+ und AM1, PM3) sowie ¹H-NMR- und die Röntgenstruktur-Daten von **32** zeigen, daß die erhöhte Molekülspannung eine Aufweitung des C(4b)-C(12d)-C(12b)-Bindungswinkels (berechnet: 119.4°, gemessen: 120.8°) am zentralen Kohlenstoffatom bewirkt, der jedoch *nicht* die C-C-Bindungen zwischen den *trans*-verknüpften Ringen beinhaltet. Ein beträchtlicher Teil der gegenüber dem all-*cis*-Fenestran **31** erhöhten Spannung (ca. 47.1 kJ mol⁻¹ (AM1)) wird von der Wannenkongformation des Cyclohexanringes aufgenommen (ca. 20.9 kJ mol⁻¹).

Versuche, ein *cis,cis,cis,trans*-[5.5.5.5]Fenestran durch Ringverengung eines entsprechenden *ccct*-[5.5.5.6]Fenestranderivates zu synthetisieren, waren nicht erfolgreich. Die Basenlabilität des *cis,cis,cis,trans*-Fenestrangerüsts schließt eine Ringverengung mittels Favorskii-Umlagerung aus. Orientierende Versuche an verschiedenen all-*cis*-Derivaten zeigen, daß die Synthese eines *ccct*-[5.5.5.5]Fenestrans nur durch Thallium(III)-katalysierte Ringverengung des [5.5.5.6]Fenestranketons oder

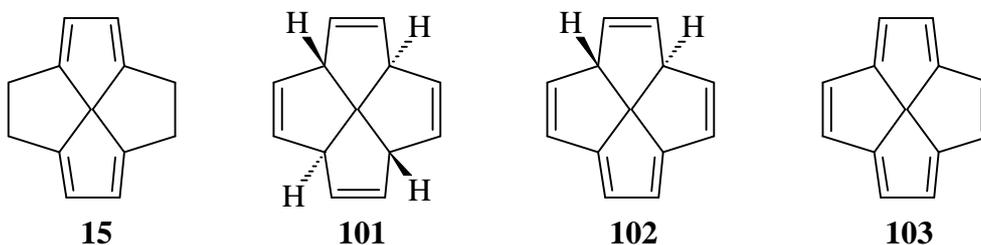
Photo-Wolff-Umlagerung des [5.5.5.6]Fenestrandiazoketons sinnvoll ist. Die Umsetzung des *ccct*-Fenestrandiazoketons **13** mit Thallium(III)nitrat führt jedoch nicht zum ringverengten Produkt. Eine Photo-Wolff-Umlagerung am *cis,cis,cis,trans*-Fenestrandiazoketonsgerüst ist ausgeschlossen, weil das entsprechende *ccct*-Fenestrandiazoketon **67** nicht zugänglich ist. Die Diazotierung des Formylderivates **63** mit Mesylazid führt nicht unter Abspaltung von Methansulfonylameisensäureamid zum gewünschten Diazoketon, sondern – vermutlich unter Freisetzung von Methansulfonsäure – zu den sehr instabilen 4*H*-1,2,3-Triazolen **68**. Da auch verschiedene andere Versuche zur Darstellung des *ccct*-Fenestrandiazoketons scheiterten, bleiben die Bemühungen zur Synthese von *cis,cis,cis,trans*-[5.5.5.5]Fenestranen durch Ringverengung entsprechender *ccct*-[5.5.5.6]Fenestrane im Rahmen der vorliegenden Arbeit ohne Erfolg. Ein alternativer Weg zur Darstellung eines Fenestrindans durch intramolekulare Carben-Insertion scheiterte schon bei der Synthese der entsprechenden Vorstufe, des benzoanellierten Cyclooctan-Derivates **88**.

3 Brückenkopf-ungesättigte [5.5.5.5]Fenestrane

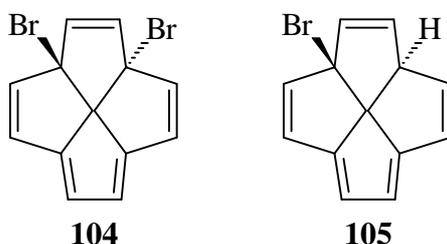
3.1 Spannungsenergien und Geometrie

Die Einführung von Doppelbindungen in die Brückenköpfe von Fenestrane führt zu einer erheblichen Aufweitung der Bindungswinkel der zentralen C(C)₄-Einheit. So werden für das [5.5.5.5]Fenestratetraen **15** Bindungswinkel von $\alpha = \beta = 134.8^\circ$ (134° ^{10c}) berechnet (AM1). Die Spannungsenergie ΔE_s nimmt dabei im Vergleich zum gesättigten all-*cis*-[5.5.5.5]Fenestran **19** um 309 kJ mol^{-1} ^{12c} zu.

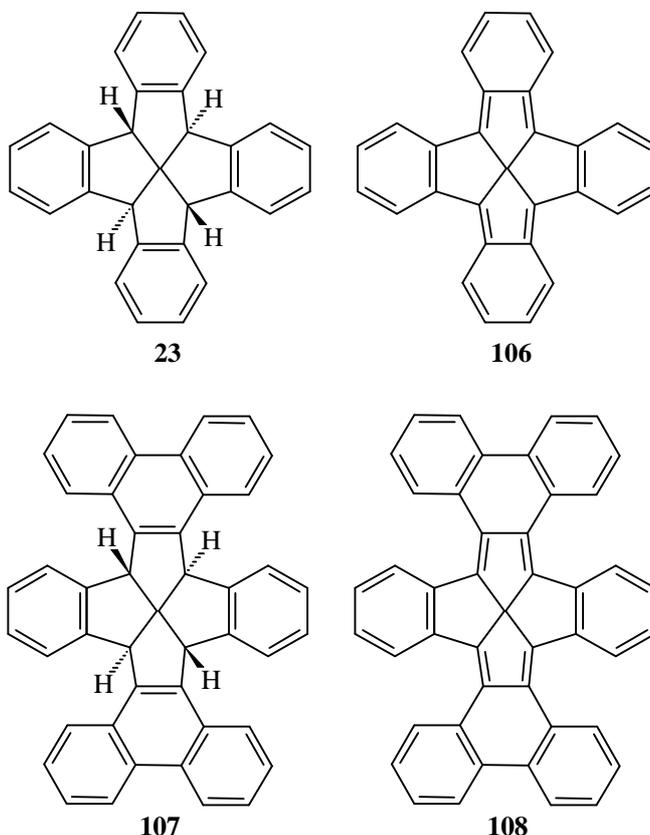
Gegenüber dem all-*cis*-Fenestratetraen **101** ($\alpha = \beta = 117^\circ$) sollten das Pentaen **102** und das Hexaen **103** ebenfalls (stark) aufgeweitete Bindungswinkel aufweisen: $\alpha = \beta = 118.1^\circ$ ^{12c} bzw. $\alpha = \beta = 137.8^\circ$ ^{12c}. Die Zunahme der Spannungsenergien bei diesem ungesättigten Systemen entspricht dabei in etwa dem für **15** berechneten Wert: $\Delta E_{s, 101 \rightarrow 102} = 161 \text{ kJ mol}^{-1}$ bzw. $\Delta E_{s, 101 \rightarrow 103} = 316 \text{ kJ mol}^{-1}$ ^{12c}.



Cook et al. ^{12c} postulierten zwei mögliche Reaktionswege zur Darstellung des Hexaens **103**. Dabei wurden für den letzten (hypothetischen) Reaktionsschritt – die Eliminierung von Brom aus dem Dibrompentaen **104** mit Kalium unter Matrix-Isolationsbedingungen oder Phenyllithium bei -100°C bzw. die Eliminierung von Bromwasserstoff aus dem Monobrompentaen **105** mit einer sterisch gehinderten Base – Zunahmen der Spannungsenergien von $\Delta E_{s, 104 \rightarrow 103} = 126 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\Delta E_{s, 105 \rightarrow 103} = 134 \text{ kJ mol}^{-1}$ berechnet.



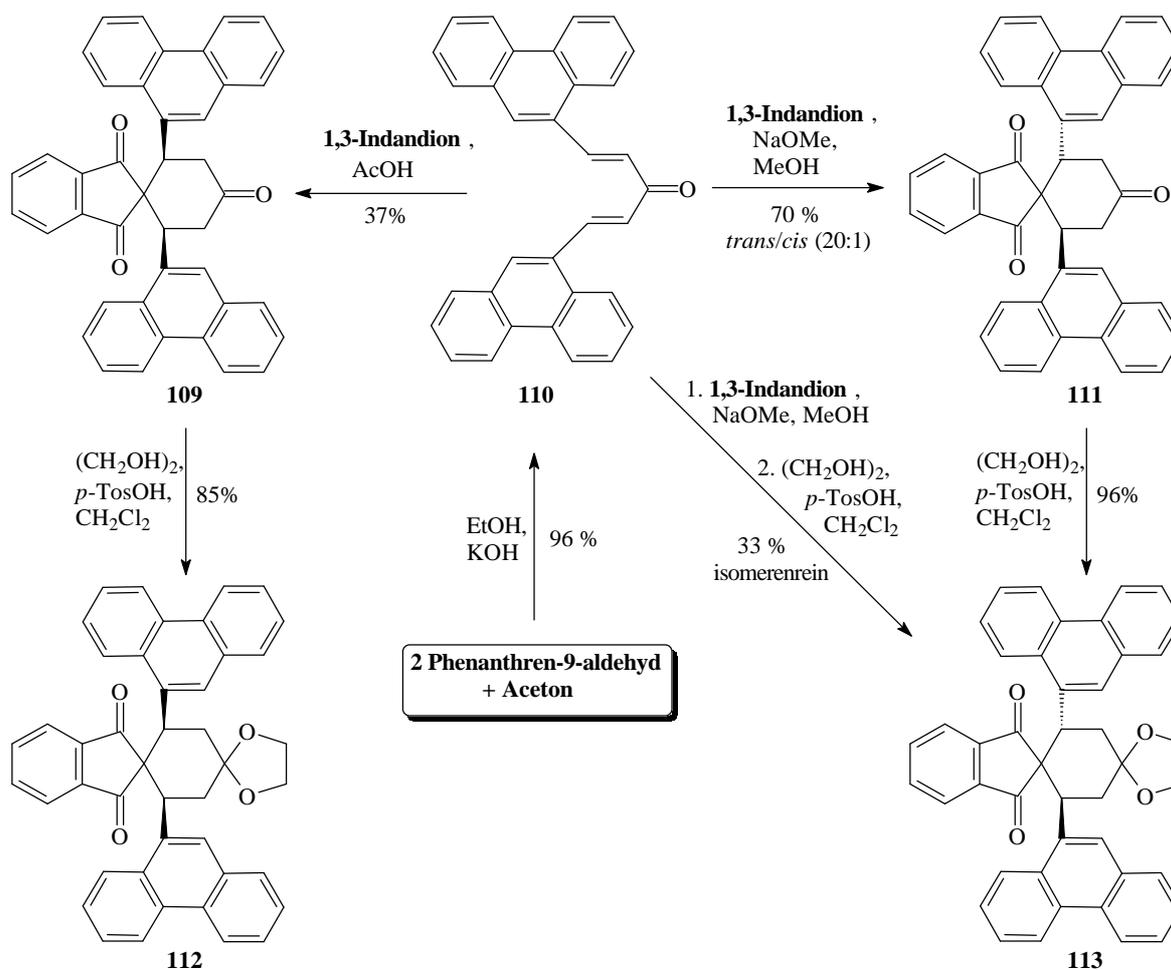
Da mit dem Tetrabromfenestrindan **21** ein zum [5.5.5.5]Fenestrantetraen **101** analoges Tetrabromid zur Verfügung steht, scheint die Synthese des Fenestrens **106** über das entsprechende Dibromfenestren möglich. Dabei muß für die Bildung von **106** allerdings die Aromatizität von zwei Benzolkernen aufgehoben werden, so daß die Energiedifferenz $\Delta E_{23 \rightarrow 106}$ mit 665 kJ mol^{-1} gegenüber dem nicht benzoanellierten [5.5.5.5]Fenestrantetraen ($\Delta E_{s, 101 \rightarrow 103} = 316 \text{ kJ mol}^{-1}$, AM1) deutlich vergrößert ist. Um diesen Effekt zu vermindern, ist es sinnvoll, den Energieaufwand für die Dearomatisierung zu verringern. 9,10-Phenanthreno-Einheiten anstelle von Benzo-Einheiten sollten dafür gut geeignet sein, da die 9,10-Doppelbindung im Phenanthren weitgehend Doppelbindungscharakter besitzt. Das zeigt auch die berechnete Energiedifferenz zwischen dem phenanthro-anellierten Fenestrindan **107** und dem entsprechenden Fenestren **108** ($\Delta E_{107 \rightarrow 108} = 599 \text{ kJ mol}^{-1}$). Die C-C-C-Bindungswinkel an der zentralen C(C)₄-Einheit wurden für **106** und **108** mit $\alpha = \beta = 135.0^\circ$ bzw. 131.4° errechnet, also erheblich größer als alle in den bisher synthetisierten benzoanellierten Fenestranen gefundenen Werte. Daher ist es reizvoll, die günstigeren energetischen Voraussetzungen der 9,10-phenanthro-anellierten Fenestrane zu nutzen und mit der Synthese des [5.5.5.5]Fenestrans **107** einen ersten wichtigen Schritt zur Darstellung des Fenestrens **108** zu realisieren.



3.2 Versuche zur Darstellung von 9,10-phenanthro-anellierten Fenestrane

Die Synthese der phenanthro-anellierten Fenestrane wird, ausgehend vom Phenanthren-9-carbaldehyd, analog zur Fenestrindan-Synthese³³ durchgeführt. Das Pentadienon **110** kann in sehr guten Ausbeuten durch Aldol-Kondensation von Phenanthren-9-carbaldehyd und Aceton erhalten werden (Schema 31).

Die Reaktivität von **110** bei der Michael-Addition mit 1,3-Indandion in Eisessig ist jedoch sehr gering. So ist eine Reaktionszeit von 96 h und die wiederholte Zugabe von 1,3-Indandion (etwa alle 24 h) erforderlich, um eine (auch nur mäßige) Umsetzung zu erhalten. Immerhin isoliert man so das *cis*-Diphenanthrylspirotriketon **109** in 37% Ausbeute. Die lange Reaktionszeit hat zur Folge, daß in saurem Milieu das thermodynamisch stabilere *cis*-Spirotriketon⁴¹ **109** gebildet wird.



Schema 31

Unter Katalyse von Natriummethanolat in Methanol verläuft die Additionsreaktion von **110** und 1,3-Indandion jedoch wesentlich besser. Bei einer Reaktionszeit von 24 h

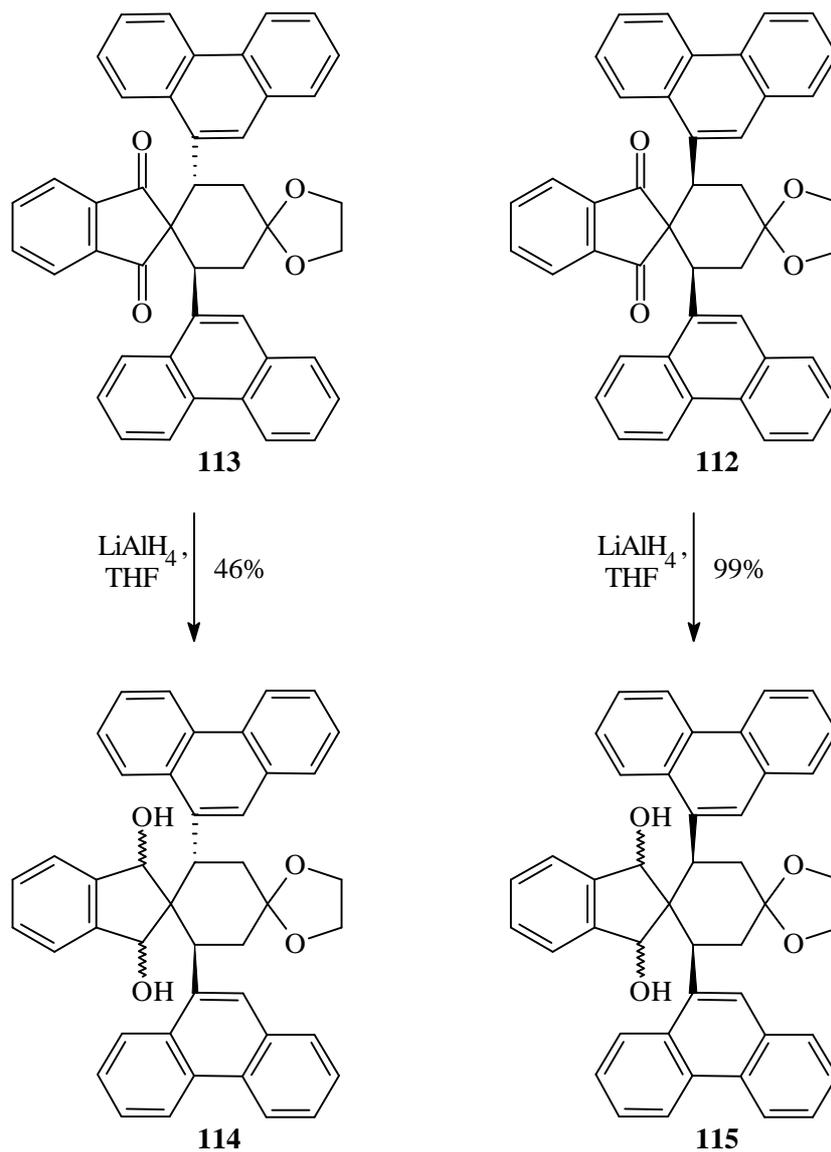
wird eine maximale Ausbeute von 70% erreicht. Überraschenderweise ist das gebildete Produkt zu 95% das *trans*-Isomer **111**; das *cis*-Isomer **109** entsteht unter diesen Bedingungen lediglich zu 5%. Isomerenreines *trans*-Spirotriketon **111** kann jedoch nur unter großen Ausbeuteverlusten mittels Säulenchromatographie und anschließender mehrfacher Umkristallisation aus Ethylacetat/Ethanol erhalten werden.

Die Stereochemie der beiden Isomere **109** und **111** läßt sich mittels NMR-Spektroskopie zweifelsfrei belegen. Da der Cyclohexanring im *trans*-Isomer analog zu den Literaturangaben⁴¹ und gemäß eigenen MM+- und AM1-Rechnungen in einer Twist-Konformation vorliegt, besitzt das *trans*-Isomer **111** im Gegensatz zum *cis*-Isomer **109**, bei dem der Cyclohexanring in Sesselkonformation vorliegt, C_2 -Symmetrie. In Übereinstimmung damit werden für die drei Carbonylgruppen im ^{13}C -NMR-Spektrum für das *cis*-Isomer **109** drei, und für das *trans*-Isomer **111** zwei Signale beobachtet.

Da in allen anderen vergleichbaren Fällen bei langen Reaktionszeiten und unter basenkatalysierter Epimerisierung das thermodynamisch stabilere *cis*-Isomer gebildet wird, stellt das Michael-Addukt **111** eine bemerkenswerte Ausnahme dar. Es kann nur vermutet werden, daß sterische Effekte die Ursache für die bevorzugte Bildung des *trans*-Isomeren **111** sind.

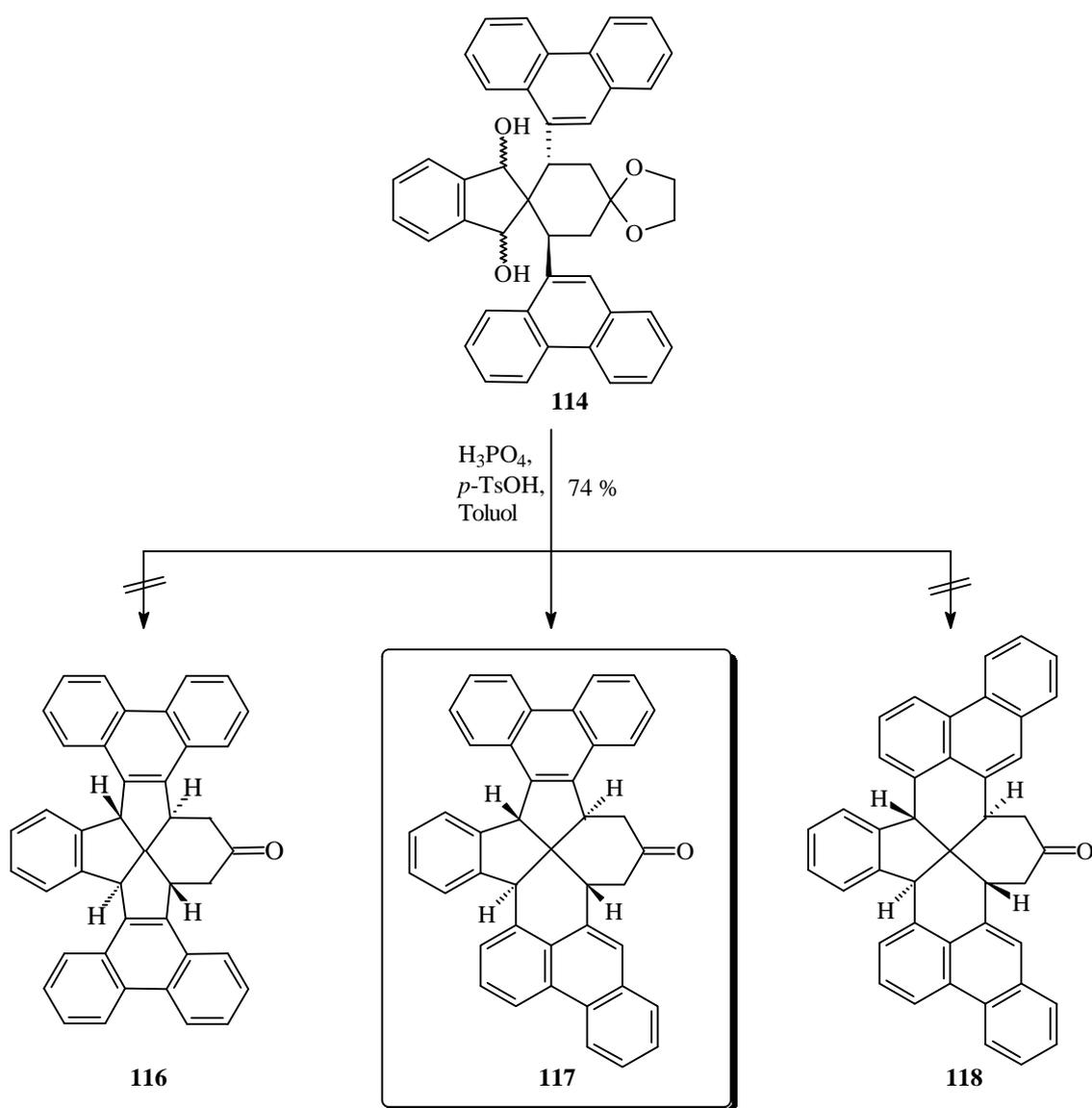
In einem weiteren Reaktionsschritt können unter Erhaltung der Stereochemie das ketalgeschützte *cis*-Spirodiketon **112** und das *trans*-Isomere **113** in guten Ausbeuten durch Umsetzung der Spirotriketone **109** bzw. **111** mit 1,2-Ethandiol und *para*-Toluolsulfonsäure in Dichlormethan gebildet werden. Aufgrund der sehr schlechten Löslichkeit von **113** in Dichlormethan fällt das reine Produkt hierbei aus dem Reaktionsgemisch aus. So kann isomerenreines *trans*-Spirodiketon **113** auch ohne die oben angesprochene verlustreiche Reinigung des *trans*-Spirotriketons **111** – direkt durch Umsetzung des Rohproduktes der Michael-Addition mit 1,2-Ethandiol – erhalten werden. Für die Kontrolle der stereochemischen Identität können die gleichen Voraussetzungen wie für die Spirotriketone angenommen werden. So ist die stereochemische Identifizierung der *trans*- und *cis*-Isomere **113** und **112** im ^{13}C -NMR-Spektrum aufgrund des einen bzw. der beiden Carbonylsignale sichergestellt.

Die *trans*- und *cis*-Dispirodiole **114** und **115** sind wie erwartet durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in THF aus **113** bzw. **112** in guten bzw. sehr guten Ausbeuten zugänglich (Schema 32). Bemerkenswerterweise wird dabei in beiden Fällen jeweils nur ein Diastereomer gebildet, dessen genaue Identifizierung jedoch spektroskopisch außerordentlich schwierig sein dürfte und deshalb im Rahmen dieser Arbeit nicht in Angriff genommen wurde.



Schema 32

Die doppelte Cyclodehydratisierung des *trans*-Dispirodiols **114** in Toluol unter Katalyse mit *ortho*-Phosphorsäure führt in 74% Ausbeute zu einem nicht erwarteten Produkt (Schema 33). Dabei kann die Reaktionsgeschwindigkeit durch Zugabe von katalytischen Mengen *para*-Toluolsulfonsäure deutlich gesteigert werden. Bei der Cyclisierung eines *trans*-Diaryldispirodiols wie **114** sollte unter Retention der Stereochemie ein thermodynamisch günstiges all-*cis*-Fenestran gebildet werden. Das erwartete [5.5.5.6]Fenestranketon **116** müßte aufgrund seiner C_2 -Symmetrie im ^1H -NMR-Spektrum nur eine einzige Singulett-Resonanz für die beiden benzhydrylischen Protonen und zwei äquivalente ABX-Systeme für die beiden benzyllischen Protonen und die jeweils benachbarten Methylengruppen anzeigen. Das ist bei dem hier isolierten Produkt jedoch nicht der Fall (Abb. 6).



Schema 33

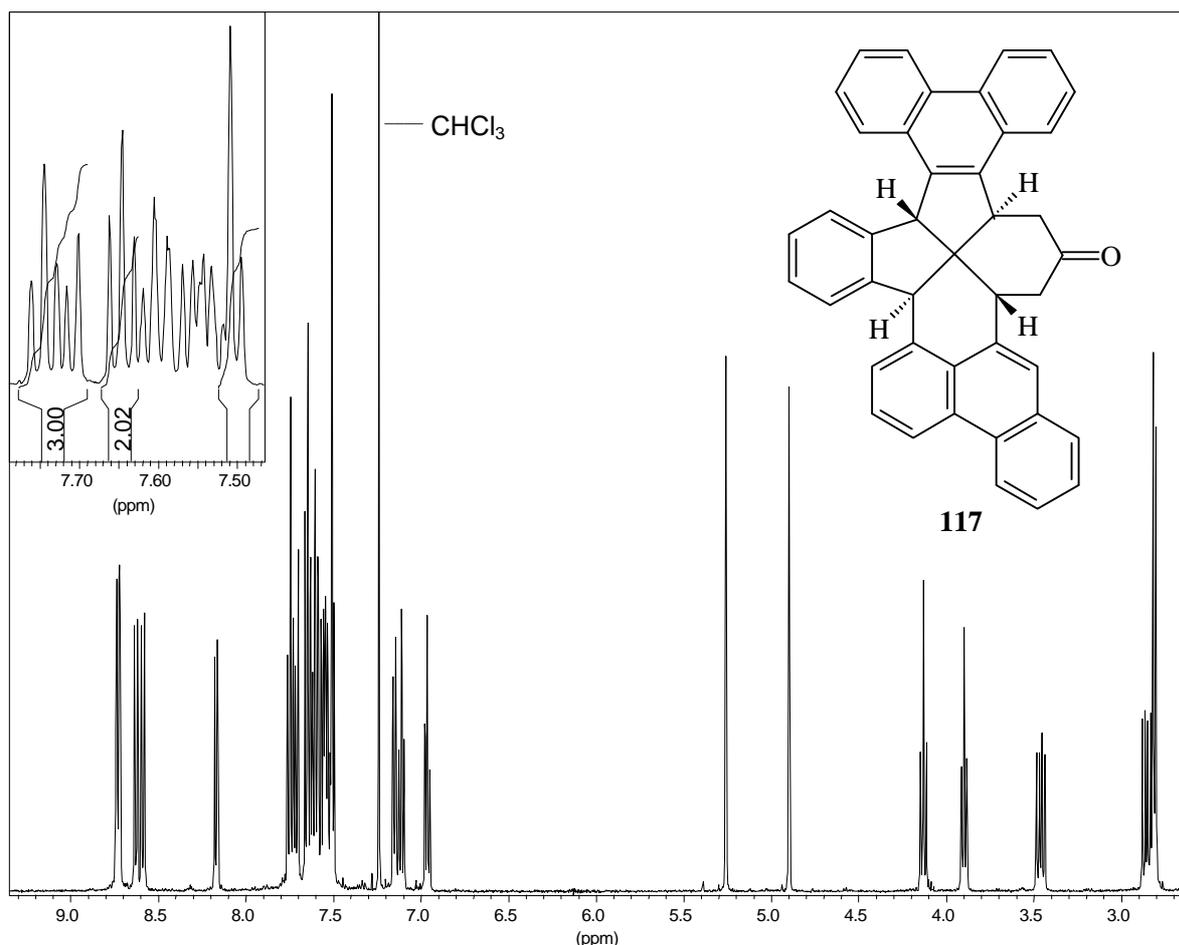


Abbildung 6: ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) des Produktes der doppelten Cyclodehydratisierung von **114**.

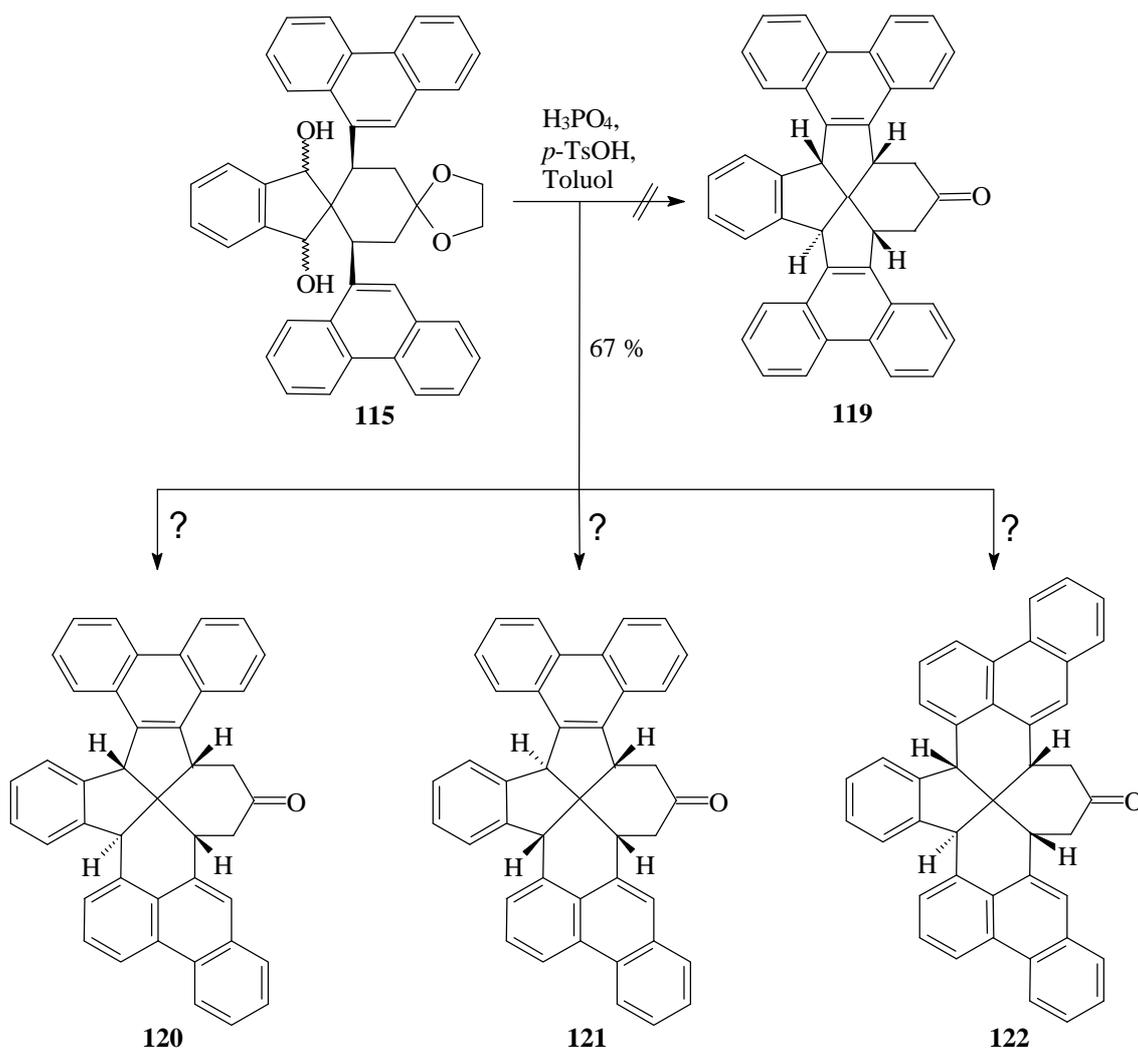
Zwar findet man ^{13}C -NMR-spektroskopisch die erwarteten Signale für die Carbonylfunktion bei $\delta = 211.2$ und für das zentrale Kohlenstoffatom des Fenestrangerüsts bei $\delta = 58.8$; und auch massenspektrometrisch wird die doppelte Cyclodehydratisierung durch das Molekülion-Signal bei $m/z = 548$ untermauert.

Jedoch werden in dem ^1H -NMR-Spektrum zwei Signale für die beiden benzhydrylischen Protonen bei $\delta = 5.26$ und 4.90 und auch zwei ABX-Spektren für die benzyllischen Protonen mit ihren benachbarten Methylenprotonen bei $\delta = 4.13$, 3.46 und 2.86 bzw. $\delta = 3.90$ und 2.81 angezeigt. Das Produkt der Cyclodehydratisierung von **114** muß deshalb C_1 -Symmetrie besitzen. Die Bildung eines *cis,cis,cis,trans*-Fenestrans, das ebenfalls nur C_1 -Symmetrie aufweisen würde, ist jedoch aus energetischen Gründen auszuschließen. Die Verringerung der Symmetrie kann also nur durch unterschiedliche Konstitutionen der im Zuge der Cyclodehydratisierung geschlossenen Ringsysteme erfolgen. Da der Ringschluß am 9-Phenanthryl-Substituent nicht nur über die 10-, sondern auch über die 8-Position stattfinden kann,

sind als Cyclodehydratisierungsprodukte anstelle von **116** auch die zwei Konstitutionsisomere **117** und **118** in Betracht zu ziehen. Von diesen ist das [5.6.6.6]-Fenestraketone **118** aufgrund seiner C_2 -Symmetrie ebenfalls nicht mit dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum vereinbar. Daher muß es sich bei den Cyclodehydratisierungsprodukt um das all-*cis*-[5.5.6.6]Fenestran **117** handeln.

Ein besonderes Charakteristikum für die singuläre 1,10-Phenanthro-Anellierung in **117** ist das Singulett bei $\delta = 7.51$ mit dem Integral 1 im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Diese Resonanz (s. Vergrößerung in Abb. 6) muß dem einzigen "isoliert" stehenden aromatischen Proton dieser Verbindung zugeordnet werden und belegt damit zusätzlich die Konstitution des [5.5.6.6]Fenestraketone **117**.

In ähnlicher Weise kann auch das *cis*-Diarylspirodiol **115** einer doppelten Cyclodehydratisierung unterworfen werden (Schema 34).



Schema 34

Aufgrund des überraschenden Cyclisierungsverhaltens des *trans*-Isomers **114** muß auch hier die Bildung unerwarteter Isomere (**119-122**) in Betracht gezogen werden. Berücksichtigt man zudem die Möglichkeit einer Epimerisierung, wie sie bei der Cyclodehydratisierung entsprechender 2-thienyl- und 4-methoxyphenyl-substituierter Analoga beobachtet worden ist,⁴⁴ so muß auch die Bildung der thermodynamisch günstigeren all-*cis*-Fenestranketone **116-118** in Betracht gezogen werden (Schema 33). Auch in diesem Fall erhält man nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluens: CHCl₃) und anschließender Umkristallisation aus THF/Ethanol in guter Ausbeute (67%) nur ein Produkt. In Analogie zu dem Cyclodehydratisierungsprodukt des *trans*-Diarylspirodiols **114** kann auch hier mittels massenspektrometrischer Untersuchung (Molekülion bei $m/z = 548$) und den Signalen im ¹³C-NMR-Spektrum bei $\delta = 210.0$ für die Carbonylgruppe und bei $\delta = 56.3$ für den zentralen Kohlenstoff der Fenestran-Einheit die Bildung eines entsprechenden Fenestranketons belegt werden.

Von den sieben möglichen Produkten kann das all-*cis*-[5.5.6.6]Fenestranketon **117** sofort ausgeschlossen werden, da sich dessen ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 6) und das Spektrum des Cyclisierungsprodukts des *cis*-Diarylspirodiols **115** (Abb. 7) deutlich unterscheiden. Ferner sind in den ¹H-NMR-Spektrum dieser Verbindung (Abb. 7) zwei Signale für die beiden benzhydrylischen Protonen bei $\delta = 5.23$ und 5.11 vorhanden. Außerdem zeigen die beiden benzyllischen Protonen mit den dazugehörigen Methylenprotonen zwei ABX-Spektren bei $\delta = 4.45, 3.60$ und 3.48 bzw. $\delta = 4.04, 2.97$ und 2.44 . Damit kann auch die Bildung der beiden C₂-symmetrischen all-*cis*-Fenestranketone **116** und **118** ausgeschlossen werden. Daraus folgt, daß die Cyclodehydratisierung der phenanthryl-substituierten Spirodiole **114** und **115** zumindest stereochemisch "normal" läuft.

Aufgrund der zu erwartenden sehr ähnlichen ¹H-Resonanzen der vier C₁-symmetrischen *cis,cis,cis,trans*-Fenestranketone **119-122** ist die Aufklärung der Konstitution des Cyclodehydratisierungsproduktes allerdings sehr kompliziert. Ein guter Anhaltspunkt ist jedoch das nur wenig aufgespaltene Dublett bei $\delta = 7.33$ ($J = 1.8$ Hz) mit dem Integral 1 (Abb.7). Diese Resonanz zeigt an, daß auch hier ein separat gebundenes Phenanthryl-Proton vorhanden sein muß, so daß die Bildung des [5.5.5.6]-Fenestranketons **119** ebenfalls ausgeschlossen werden kann. Aus dem ¹H¹H-COSY-Spektrum des Cyclodehydratisierungsproduktes geht eindeutig hervor, daß die Dublett-Aufspaltung des Signals bei $\delta = 7.33$ durch eine ⁴J-Kopplung mit dem benzy-

lischen Proton bei $\delta = 4.04$ verursacht wird. Diese Kopplung ist jedoch nur bei dem [5.5.6.6]- und dem [5.6.6.6]Fenestranon **120** bzw. **122** möglich, weil dort laut MM+- und AM1-Rechnungen die entsprechenden C-H-Bindungen nahezu koplanar angeordnet sind. Daher kommt auch **121**, bei dem das Proton am epimerisierten Brückenkopf deutlich außerhalb der Ebene der *peri*-kondensierten Phenanthren-Einheit steht, nicht mehr in Frage.

Offen bleibt hier, ob sich unter dem Multipllett bei $\delta = 7.55$ - 7.67 ein weiteres Signal für ein separates Phenanthrylproton verbirgt, so daß neben **120** auch **122** als Strukturvorschlag aufrechterhalten werden muß. Damit kann also zwischen den Fenestranen **120** und **122** als Produkte der Cyclodehydratisierung des *cis*-Diarylspirodiols **115** mit "einfachen" NMR-spektroskopischen Mitteln nicht unterschieden werden.

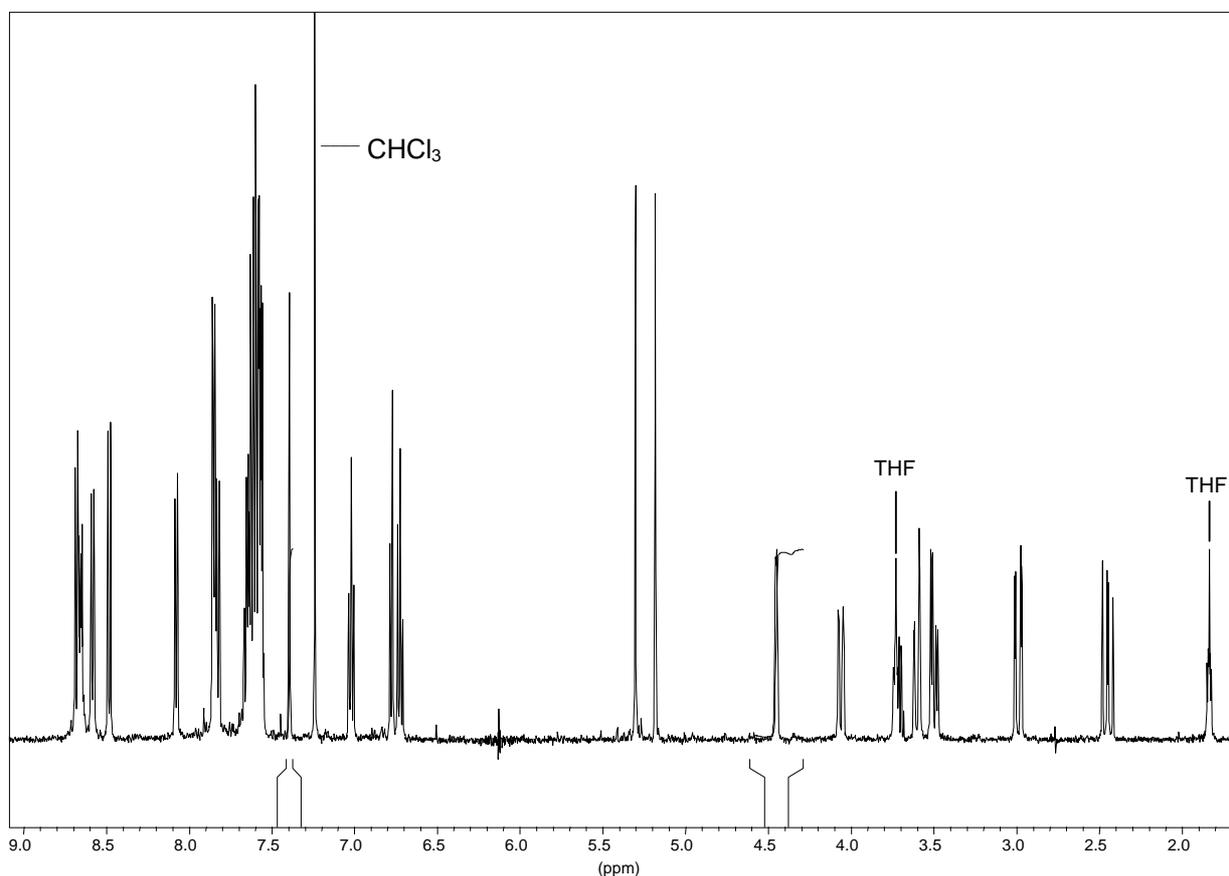
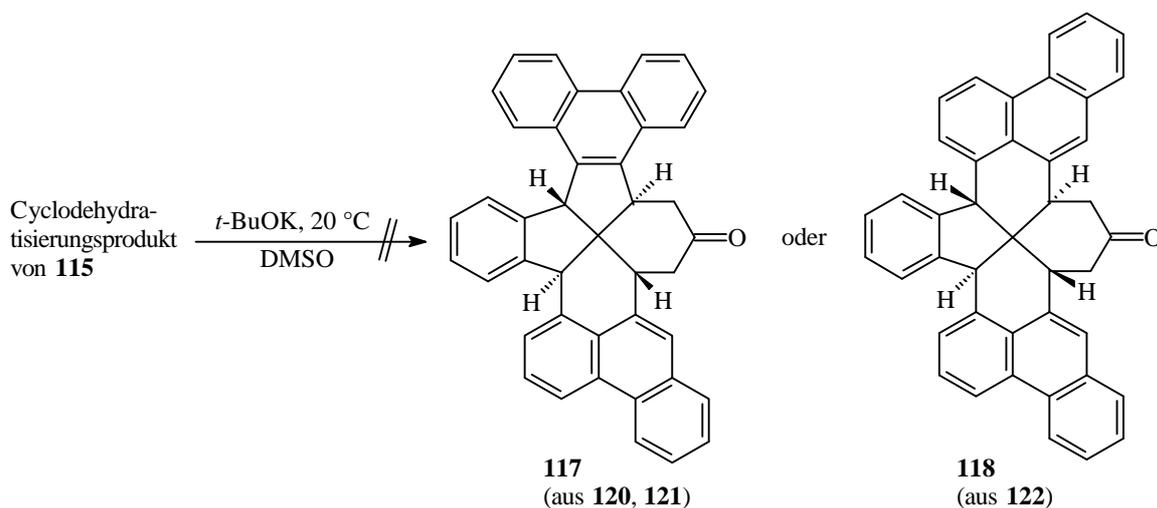


Abbildung 7: ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) des Produktes der doppelten Cyclodehydratisierung von **115**.

Mit Hilfe von semiempirischen MO-Rechnungen (AM1) kann jedoch von den beiden verbliebenen möglichen Cyclisierungsprodukten **120** und **122** ersteres mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden. Die Rechnungen ergeben für das

Isomer **120** um 52 kJ mol^{-1} und 49 kJ mol^{-1} höhere Bindungsenthalpien als für die Verbindungen **121** bzw. **122**.

Experimentell könnte durch basenkatalysierte Epimerisierung – die in Kapitel 2.2.3 ausführlich diskutiert wurde – die Bildung der [5.5.6.6]Fenestrane **120** und **121** bestätigt oder vollkommen ausgeschlossen werden. So sollte die Epimerisierung von **120** und **121** zur Bildung des all-*cis*-[5.5.6.6]Fenestraketons **117** führen, während aus **122** das all-*cis*-Isomer **118** entstehen müsste (Schema 35). Da die Reaktion des Cyclodehydratisierungsproduktes von **115** mit *t*-BuOK in DMSO jedoch nur ein nicht identifizierbares Produktgemisch liefert, kann dieses Experiment nicht den erhofften Beitrag zur Bestätigung der Struktur **122** liefern.



Schema 35

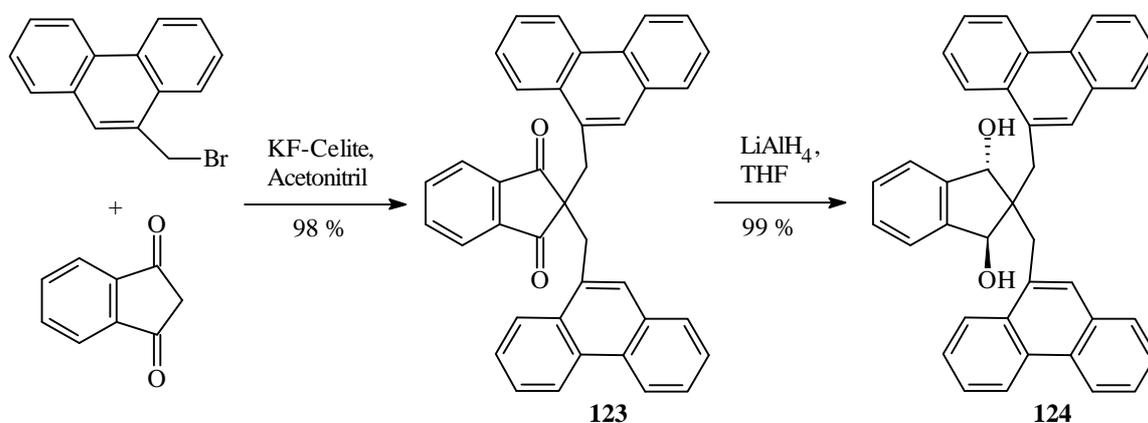
Mit Hilfe der NMR-Daten kann also unter Berücksichtigung von semiempirischen MO-Rechnungen das Feld der sieben möglichen Produkte der Cyclodehydratisierung von **115** sicher auf drei (**120**, **121** und **122**) und mit großer Wahrscheinlichkeit auf das [5.6.6.6]Fenestran **122** eingeschränkt werden. Da jedoch der Epimerisierungsversuch (Schema 35) keinen Beitrag zur Strukturaufklärung leisten konnte, ist die zweifelsfreie Identifizierung nur mittels Röntgenstrukturanalyse oder sehr aufwendigen NMR-spektroskopischen Untersuchungen möglich. Da im Rahmen dieser Arbeit von der Verbindung **122** keine röntgenfähigen Kristalle gezüchtet werden konnten, müssen zur endgültigen Identifizierung noch weitere Untersuchungen folgen.

Im dem folgenden Abschnitt sollen weitere Informationen über die unerwartet hohe Bildungstendenz von Sechsringen bei der Cyclodehydratisierung von phenanthro-substituierten Indandiolen gesammelt werden. Dafür wird zunächst das 2,2-Di(9-phenanthryl)-1,3-indandiol **124** in zwei Stufen aus 1,3-Indandion und 9-(Brommethyl)-phenanthren dargestellt (Schema 36).

Das Diketon **123** lässt sich durch basenassistierte Kondensation von 9-(Brommethyl)-phenanthren mit 1,3-Indandion mit Kaliumfluorid auf Celite 545 (KF/Kieselgur) in Acetonitril in sehr guten Ausbeuten synthetisieren. Es ist bemerkenswert, daß in diesem Fall das Reaktionsprodukt beim Abfiltrieren der auf Raumtemperatur abgekühlten Reaktionslösung auf dem Kieselgur haften bleibt, während Verunreinigungen mit dem Filtrat leicht ausgewaschen werden können. Durch Extraktion des anorganischen Trägers mit heißem Acetonitril lässt sich so analysenreines Produkt in 79% Ausbeute erhalten. Weiteres Produkt (19%) kann durch die Aufarbeitung des Filtrats gewonnen werden.

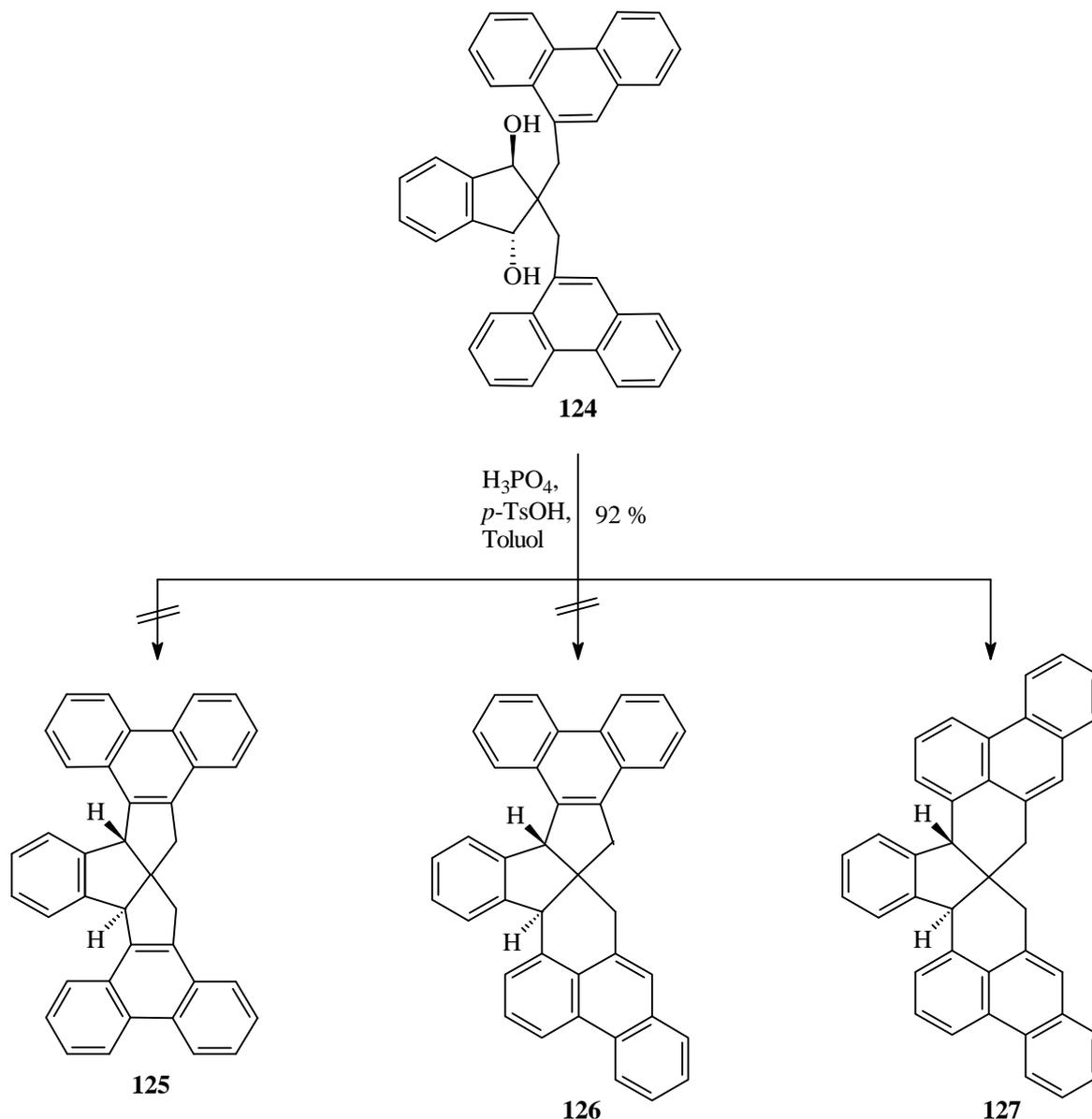
Das Diol **124** entsteht aus dem 2,2-Di(9-phenanthryl)-1,3-indandion **123** durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in THF und kann ebenfalls in fast quantitativer Ausbeute isoliert werden.

Sowohl das Diketon **123** als auch das Diol **124** sind C_2 -symmetrisch. Bei beiden Verbindungen wird im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für die aromatischen Protonen des Indandion-teils ein AA'BB'-System angezeigt. Die benzylicischen Protonen von **123**, sowie die Carbinolprotonen von **124** erzeugen jeweils ein Singulett bei $\delta = 3.99$ bzw. $\delta = 5.30$. Die benzylicischen Protonen in **124** sind dagegen fast isochron und erscheinen als ein sehr enges AB-Spektrum bei $\delta = 3.69$ und 3.66 mit $^2J = 15.0$ Hz.



Schema 36

Bei der doppelten Cyclodehydratisierung des Diols **124** mit Orthophosphorsäure und *para*-Toluolsulfonsäure in Toluol wird in 92% Ausbeute eines der drei möglichen Konstitutionsisomere (**125-127**) gebildet (Schema 37). NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen eindeutig, daß es sich dabei um den [5.6.6]-Tricyclus **127** handelt.



Schema 37

So ist in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **127** nur ein Singulett bei $\delta = 4.54$ (in DMSO) oder bei $\delta = 4.55$ (in CDCl_3 , s. Abb. 8) vorhanden, das von den benzydrylischen Protonen erzeugt wird. Damit kann das unsymmetrische Produkt **126** ausgeschlossen werden. Die benzylichen Protonen erzeugen ein AB-Spektrum mit $^2J = 15.7$ Hz

bei $\delta = 3.26$ und 3.13 (Abb. 8). Ferner enthalten die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren jeweils ein Singulett bei $\delta = 7.38$ (CDCl_3 , $30\text{ }^\circ\text{C}$) bzw. bei $\delta = 7.52$ (DMSO-d_6 , $120\text{ }^\circ\text{C}$) mit dem Integral 2, das hier zwei separate Protonen in den ursprünglichen 10-Stellungen der beiden Phenanthren-Einheiten – und damit deren *peri*-Anellierung – anzeigt. Eine solche Resonanz ist für das andere symmetrische Isomer **125** ausgeschlossen. Ein weiteres Indiz für die Bildung von **127** sind die sehr breiten Signale bei $\delta = 51.9$ und 38.6 im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum, die von den benzhydrylischen bzw. benzyllischen Kohlenstoff-Kernen erzeugt werden. Eine entsprechende Signalverbreiterung ist auch in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bei $30\text{ }^\circ\text{C}$ zu beobachten, während bei $120\text{ }^\circ\text{C}$ relativ scharfe Linien vorhanden sind. Dies lässt auf eine verlangsamte innere Rotation des Moleküls schließen, die bei der [5.6.6]-Verknüpfung in **127** besser gegeben sein sollte als bei der [5.5.5]-Verknüpfung in **125**.

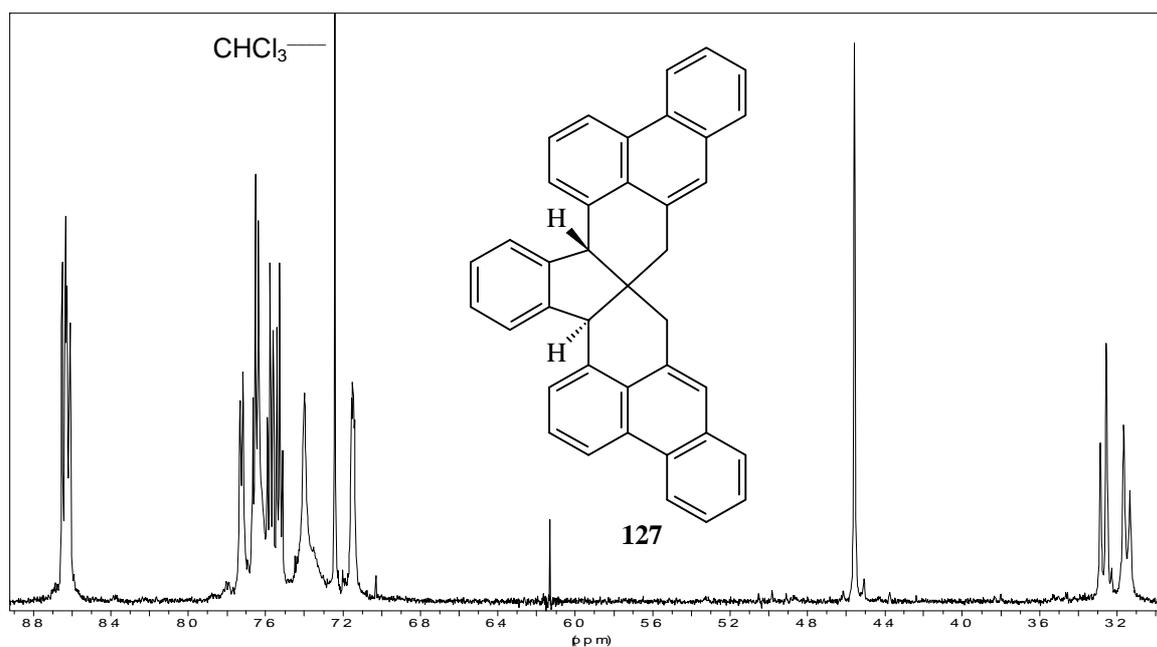
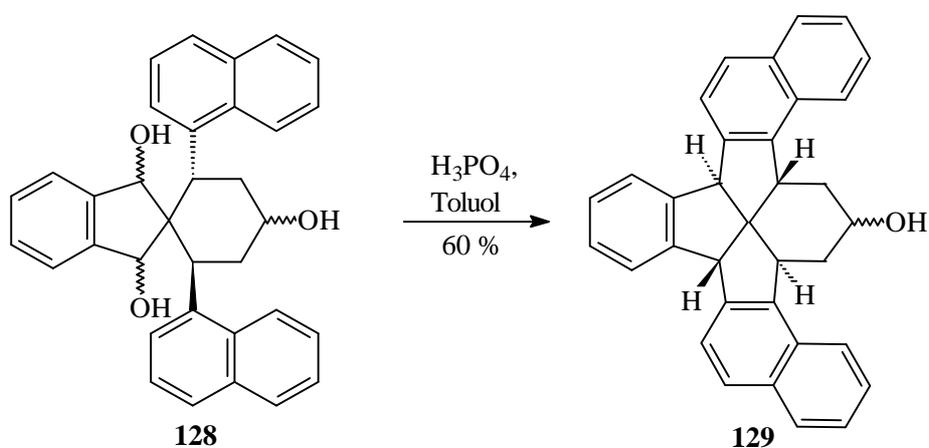


Abbildung 8: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 , $30\text{ }^\circ\text{C}$) von **127**.

3.3 Zusammenfassung

Die doppelte Cyclodehydratisierung der Diole **114**, **115** und **124** liefert in allen Fällen unvorhergesehene Produkte durch Bildung neuer Sechsringe anstelle der erwarteten Fünfringe. Die Sechsring-Bildung steht dabei im krassem Gegensatz zu der Cyclodehydratisierung von zu **114** oder **124** analogen diaryl-substituierten Spirodiole, bei der stets Fünfringe aufgebaut werden. So wird z.B. bei der Reaktion des naphthoanellierten Diols **128** ausschließlich das [5.5.5.6]Fenestran **129** isoliert (Schema 38),⁷⁷ während die Diole **114**, **115** und **124** die Polycyclen **117**, **122** bzw. **127** liefern.



Schema 38

Für das hier beobachtete Cyclisierungsverhalten können nur sterische Ursachen verantwortlich gemacht werden. Vermutlich ist die räumliche Nähe zwischen den *ortho*-Protonen des "isolierten" Benzolkerns und den, im Vergleich zum Dinaptho-Fenestran **129** zusätzlichen Benzolkernen der Phenanthren-Einheiten zu groß, so daß hier die elektronisch ungünstigere 8-Position der 9-Phenanthryl-Reste elektrophil angegriffen wird. Diese Annahme wird auch durch AM1-Rechnungen gestützt. So sind die *all-cis*- und *cis,cis,cis,trans*-[5.5.5.6]Diphenanthro-Fenestrane thermodynamisch jeweils um mindestens 20 kJ mol^{-1} ungünstiger als die entsprechenden [5.5.6.6]- und [5.6.6.6]-Isomere.

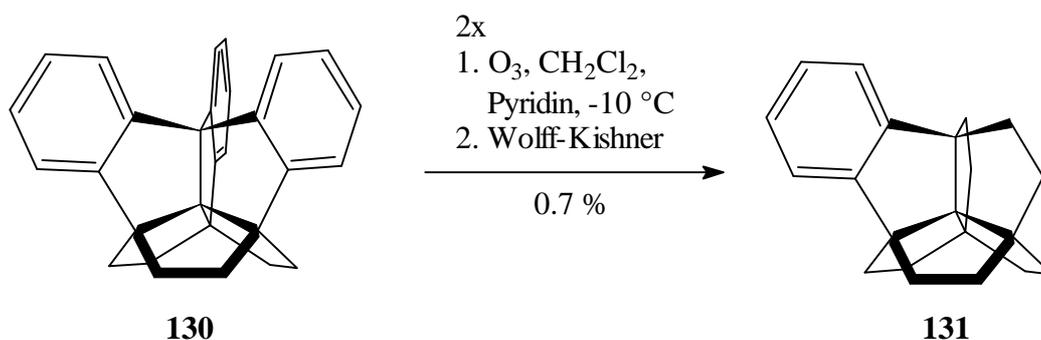
Da aufgrund dieses nicht vorhergesehenen ungewöhnlichen Cyclisierungsverhaltens der Phenanthren-Reste kein [5.5.5.6]Fenestranke-ton vom Typ **116** synthetisiert werden kann, ist der Weg zu dem eigentlichen Syntheseziel, der Darstellung des dibenzo,diphenanthro-anellierten Fenestrindans **107**, schon auf einer frühen Stufe der Syntheseroute versperrt.

Wie schon bei früheren eigenen Arbeiten⁴⁴ zeigt sich also auch hier, daß schon geringe Variationen der Substituenten einen nicht voraussagbaren Einfluß auf das Reaktionsverhalten der entsprechenden Verbindungen haben können. Wie in diesem Kapitel gezeigt, können sich diese Einflüsse sehr ungünstig auf die Synthesestrategie auswirken; andere dagegen lassen sich, wie im nächsten Kapitel deutlich wird, schon durch kleine präparative Modifizierungen korrigieren.

4 Methoxysubstituierte Benzofenestrane

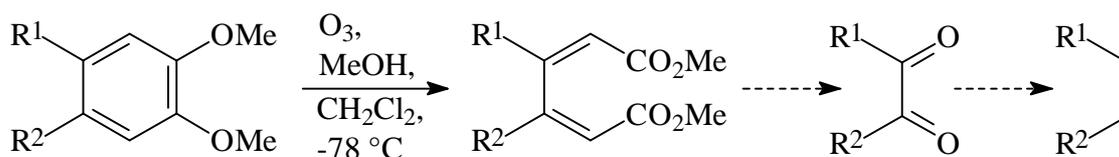
4.1 Motivation

Eine vielversprechende Methode zur Darstellung des Centrohexasquins, dessen Synthese bis heute noch nicht gelungen ist, ist der oxidative Abbau der Benzolkerne der entsprechenden benzoanellierten Centrohexasquine. So konnte das Mono-benzo-Centrohexasquin **131** durch einen zweifachen oxidativen Abbau der Benzolkerne aus dem Tribenzo-Centrohexasquin **130** erhalten werden (Schema 39).³⁰ Mit einer Gesamtausbeute von 0.7% über vier Reaktionsstufen ist diese Methode jedoch so ineffizient, daß für den Abbau des dritten Benzolkerns nicht genügend Substanz synthetisiert werden konnte.



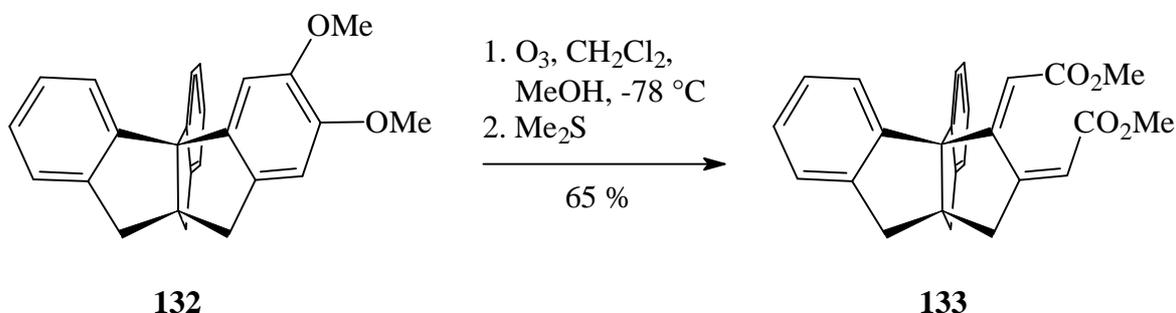
Schema 39

Im Vergleich hierzu sollte der Abbau von Benzolkerne, die elektronenreiche Substituenten – etwa an den äußeren (“peripheren”) Positionen – tragen, bessere Möglichkeiten zur Darstellung von Centrohexasquin-Derivaten wie z. B. **130** bieten. 1,2-Dimethoxysubstituierte Aromaten können mit Ozon in Methanol unter Bildung von Muconsäuredimethylestern gespalten werden. Der weitere Abbau könnte dann zu den entsprechenden Zielmolekülen führen (Schema 40).^{78,79}



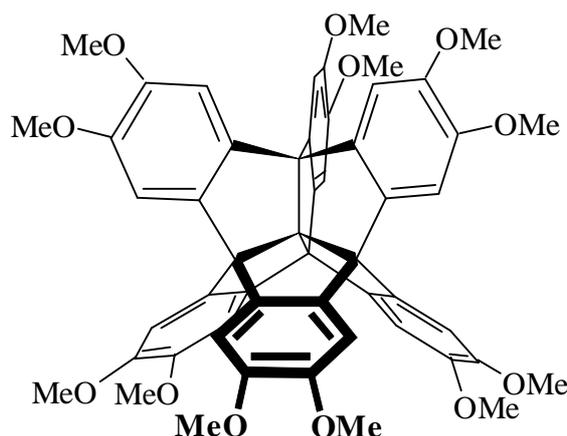
Schema 40

Die hohe Effizienz der Ringöffnung zum Muconsäureester zeigt die Umsetzung des 2,3-Dimethoxytriptindans **132** zum Dimethylester **133**. Dieser wird mit einer Ausbeute von 65% erhalten (Schema 41).⁷⁹



Schema 41

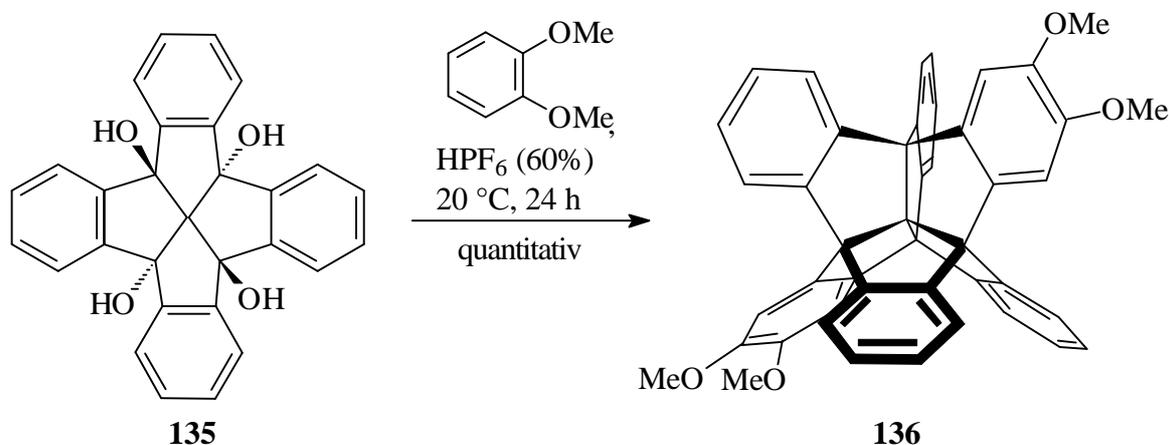
Die Synthese des zu **130** analogen Hexamethoxytribenzo-Centrohexasquinans und die Optimierung der Abbaureaktionen der Muconsäureester sind zur Zeit Teil intensiver Forschung.⁸⁰ Eine weitere Ausgangsverbindung zur Synthese des Centrohexasquinans ist auch das entsprechende Dodecamethoxy-Centrohexasindan **134**. Da die nachträgliche Einführung von peripheren Methoxygruppen in das Gerüst des Centrohexasindans **22** aus verschiedenen Gründen nicht möglich ist,³² muß für **134** eine geeignete "direkte" Synthese gefunden werden.



134

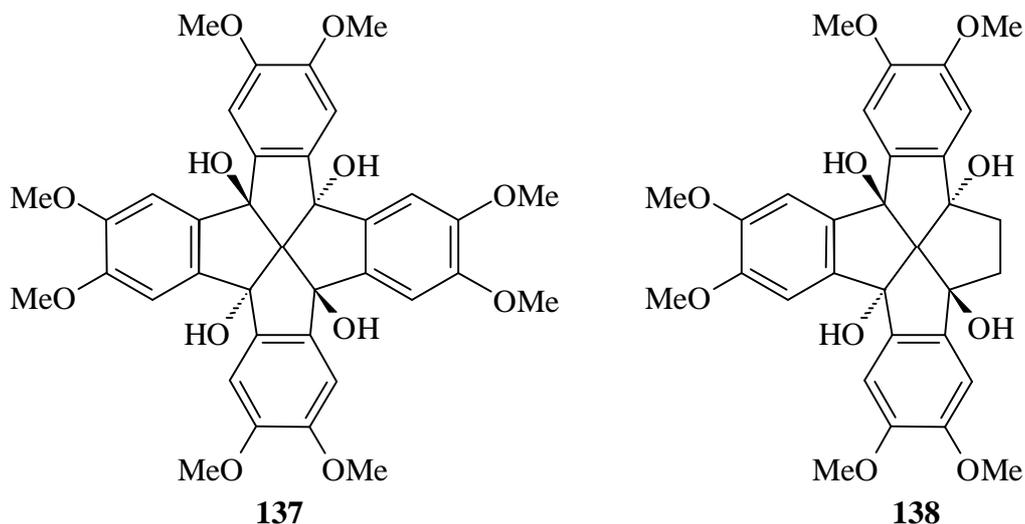
Die Einführung von 1,2-Dimethoxybenzol in das Gerüst des Tetrahydroxyfenestrindans **135** ist kürzlich in Analogie zur Centrohexasindan-Synthese²⁴ aus dem Tetrabromfenestrindan **21** gelungen.³² So kann **135** mit Veratrol in 60%iger Hexa-

fluorophosphorsäure bei 20 °C quantitativ zum Tetramethoxy-Centrohexitand **136** umgesetzt werden (Schema 42).



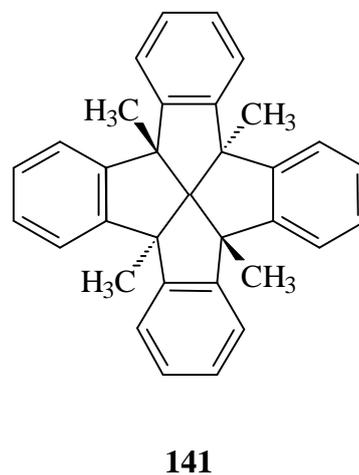
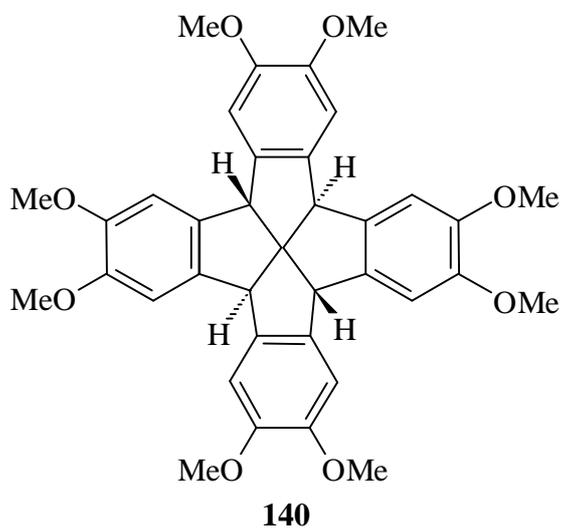
Schema 42

Die Umsetzung des Tetrahydroxyoctamethoxyfenestrindans **137** und des Tetrahydroxyhexamethoxytribenzo[5.5.5.5]fenestrans **138** sollten unter ähnlichen Reaktionsbedingungen zum Dodecamethoxy-Centrohexitand **134** bzw. zum Decamethoxy-Pentabenzocentrohexitand **139** (nicht abgebildet) umgesetzt werden können.

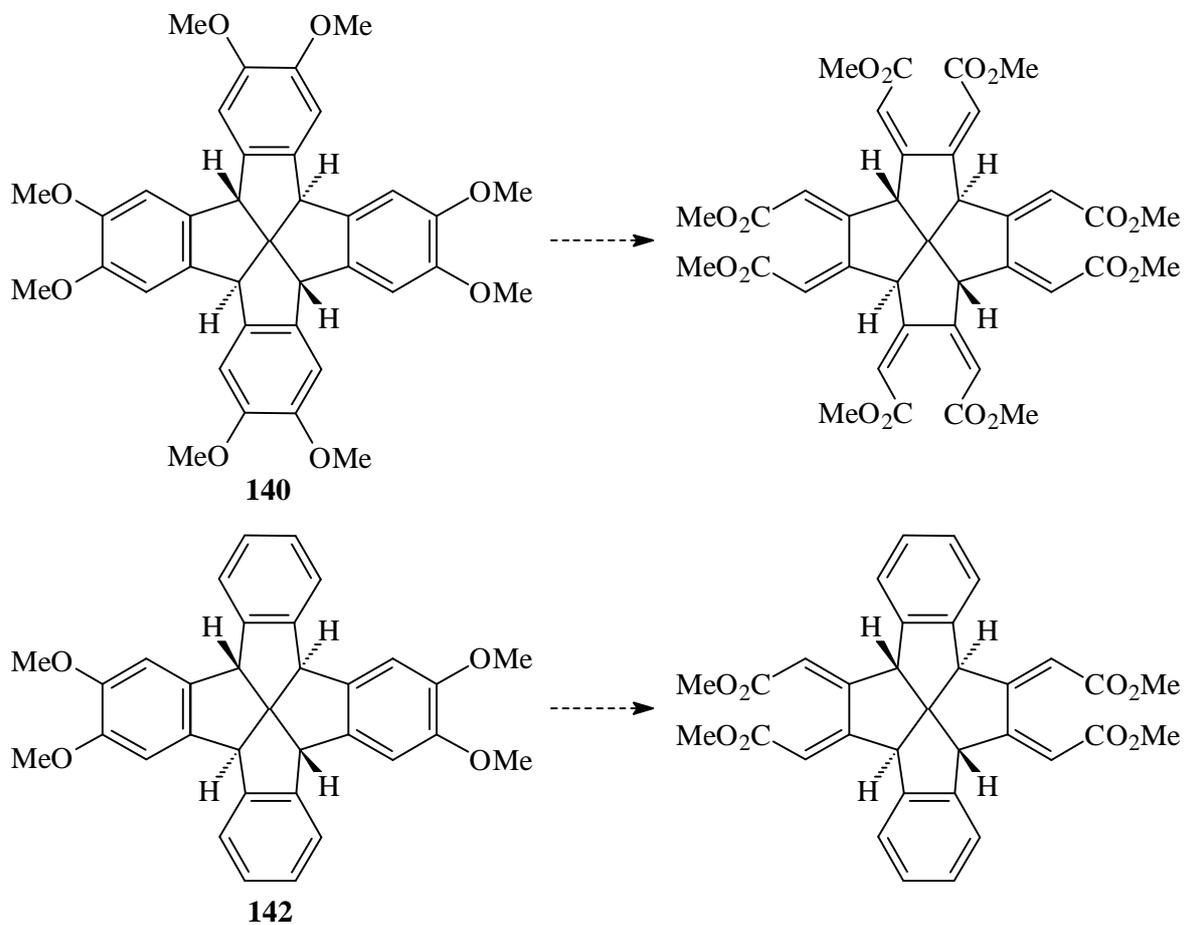


Wie das Dodecamethoxy-Centrohexitand **134** kann aber auch das Octamethoxyfenestrindan **140** nicht durch nachträgliche Einführung der Methoxygruppen an das Fenestrindan **23** synthetisiert werden.³² Die Substitution an den peripheren aromatischen Positionen ist bisher nur mit dem Tetramethylfenestrindan **141** möglich, dessen benzhydrylische Brückenkopf-Positionen blockiert sind. Außerdem ist die

Synthese von 1,2-Dimethoxyaromaten aus den entsprechenden 1,2-Dihalogen-
vorläufern bisher ohne Erfolg geblieben. Bei den entsprechenden Umsetzungen
wurden in erster Linie Reduktionsprodukte beobachtet.³²



Neben dem vollständigen Abbau des Dodecamethoxy-Centroxindans **134** zum Centroxin **136** stellt auch das Ringöffnungsprodukt der Ozonolyse ein interessantes Synthesziel dar. Der so möglicherweise zugängliche sechsfache Muconsäureester könnte als Ausgangsverbindung für Tentakelmoleküle dienen, deren "Arme" sich zwölfmal in alle sechs Raumrichtungen fortpflanzen. Analog hierzu könnten aus dem Octamethoxy-Fenestrindan **140** und dem Tetramethoxy-fenestrindan **142** analoge Verbindungen synthetisiert werden, die sich in vier bzw. zwei Raumrichtung ausdehnen (Schema 43).

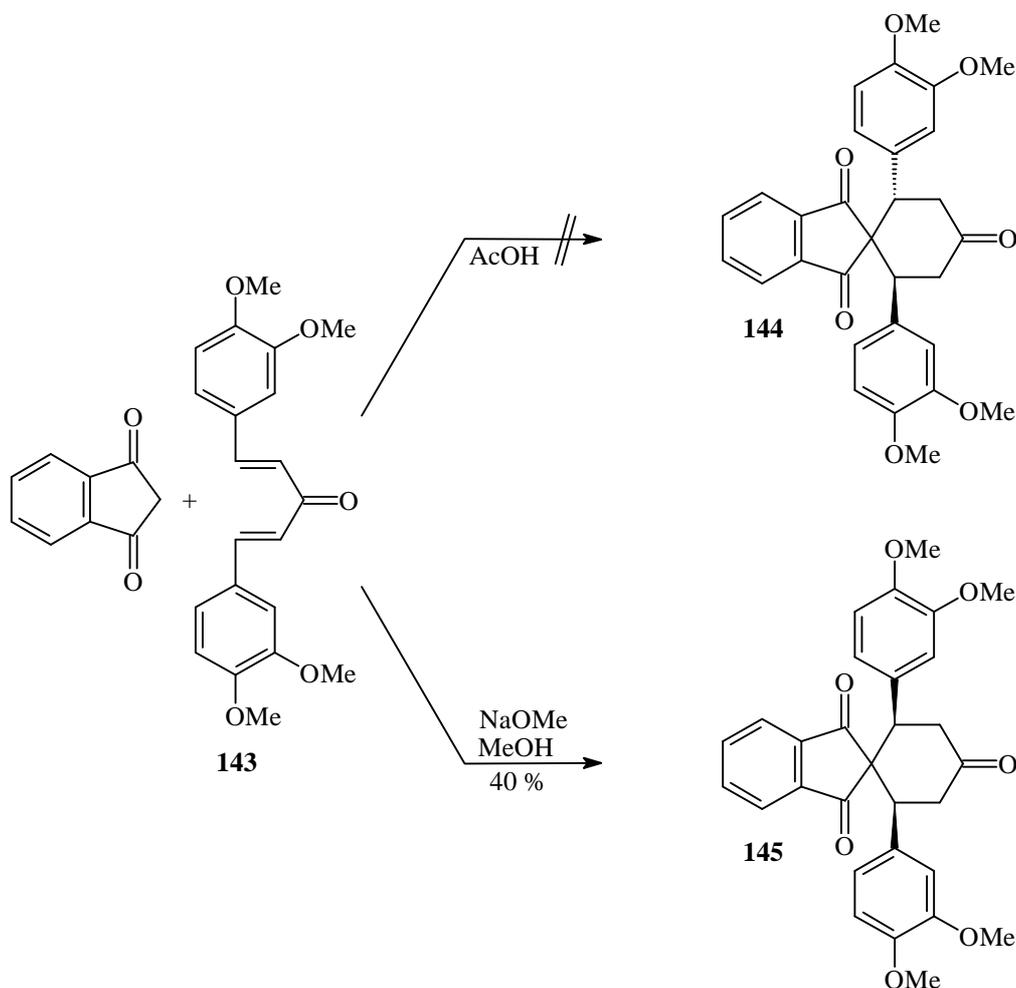


Schema 43

4.2 Darstellung des Tetramethoxyfenestrindans 142

Wie im folgenden Abschnitt dargelegt, gelingt die Synthese des Tetramethoxyfenestrindans in Analogie zur Fenestrindansynthese^{33,34} unter Anwendung einer kleinen, jedoch entscheidenden Modifikation. Sie baut dabei auf Ergebnisse aus dem Kapitel 2.2.3 der vorliegenden Arbeit auf.

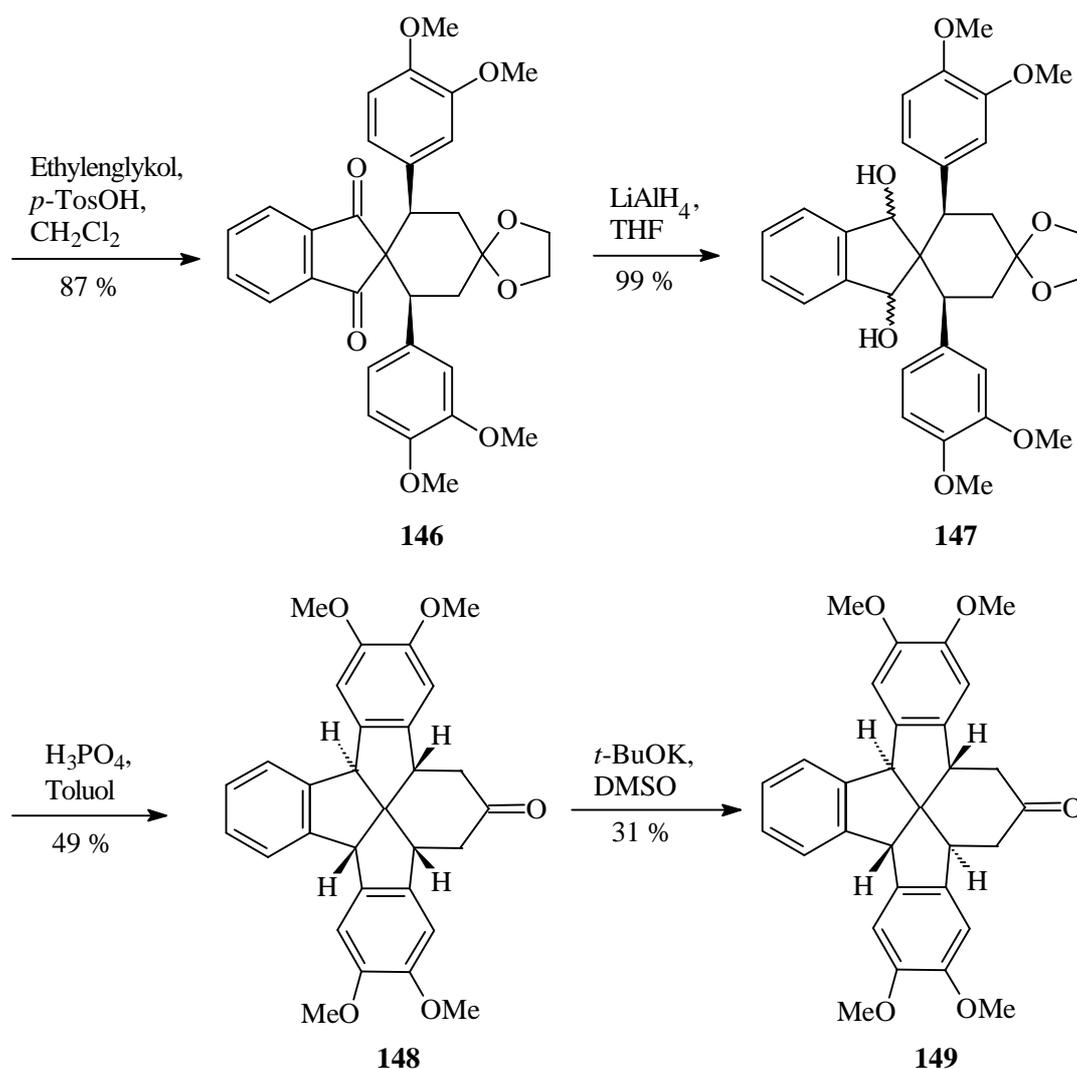
Zunächst zeigt sich, daß die doppelte Michael-Addition des 1,5-Bis(3,4-dimethoxyphenyl)-1,4-pentadien-3-ons **143**⁸¹ an 1,3-Indandion in siedendem Eisessig, die zu dem *trans*-Spirotriketon **144** führen sollte, nicht gelingt. Dünnschichtchromatographische Untersuchungen zeigen keine Umsetzung der Ausgangssubstanzen. Die Umsetzung dieser Verbindungen in Methanol mit Natriummethylat als Katalysator liefert dagegen bei Reaktionszeiten von 15 Stunden das *cis*-Spirotriketon **145** in 40% Ausbeute (Schema 44). Im Gegensatz zu der Reaktion von 1,3-Indandion mit dem phenanthrensubstituierten 1,4-Pentadien-3-on **110** (Kapitel 3.2) wird das *trans*-Isomer **144** hier nicht gebildet.



Schema 44

Die Stereochemie des Additionsproduktes lässt sich analog zu **48** ^{13}C -NMR-spektroskopisch bestimmen. Da *cis*-Diarylspirotriketone wie **145** im Gegensatz zu ihren entsprechenden *trans*-Isomeren (**144**) keine C_2 -Achse besitzen, wird bei ihnen von allen drei Carbonylfunktionen jeweils ein Signal im ^{13}C -NMR-Spektrum erzeugt. Die Spektren der entsprechenden *trans*-Isomere weisen dagegen nur zwei Carbonylsignale auf.

Die Carbonylfunktion des Cyclohexanringes in **145** wird anschließend durch Umsetzung mit 1,2-Ethandiol und *para*-Toluolsulfonsäure in Dichlormethan als cyclisches Vollacetal geschützt (Schema 45). Das so erhaltene *cis*-Diarylspirodiketon **146** wird mit Lithiumaluminiumhydrid in THF zu dem entsprechenden Diol **147** (als Diastereomeregemisch) reduziert. Die doppelte Cyclodehydratisierung des *cis*-Diarylspirodiole **147** mit *ortho*-Phosphorsäure in Toluol führt unter Erhaltung der Stereochemie zum *ccct*-Tetramethoxytribenzo[5.5.5.6]fenestraketone **148**.



Schema 45

Der entscheidende Schritt der Synthese des Fenestrindans **142** ist die nun folgende basenkatalysierte Epimerisierung des *ccct*-Fenestranketons **148** zum all-*cis*-Fenestran-
keton **149**. Hier findet die in Kapitel 2.2.3 untersuchte Deprotonierungs-/Reprotonierungs-Reaktion eine erste präparative Anwendung. Die doppelte Cyclodehydratisierung führt stereospezifisch bei den *trans*-Diarylspirodiolen zu den all-*cis*- und bei den entsprechenden *cis*-Isomeren zu *cis,cis,cis,trans*-Fenestranderivaten. Da die Darstellung des thermodynamisch günstigen *trans*-Spirotriketons **144** nicht möglich ist, war bis vor kurzem auch der Weg zu all-*cis*-Tetramethoxyfenestrane versperrt. Das gleiche gilt auch für die entsprechenden [5.5.5.5]Fenestranderivate, da sich, wie im Kapitel 2.3 beschrieben, eine Ringverengung am *ccct*-[5.5.5.6]-Fenestran bisher nicht erzwingen lässt. Jedoch gelingt es mit der in Kapitel 2.2.3 vorgestellten basenkatalysierten Epimerisierung jetzt, *ccct*-Fenestrane nachträglich in ihre all-*cis*-Isomere umzuwandeln. So wird das all-*cis*-Keton **149** durch Umsetzung des *ccct*-Ketons **148** mit Kalium-*tert*-butylat in DMSO bei 20 °C und nach saurer Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (Eluens: CHCl₃/Ethylacetat (5:1)) mit einer Ausbeute von 31% erhalten.

Die Stereochemie der beiden Isomeren **148** und **149** kann auch hier mittels ¹H-NMR-Spektroskopie leicht bestimmt werden. So werden von den vier Protonen der Methoxygruppen, den vier benachbarten aromatischen Protonen und den benzydrylischen Protonen des C₁-symmetrischen *ccct*-Ketons im ¹H-NMR-Spektrum jeweils ein Singulett bei $\delta = 3.88, 3.84, 3.79$ und 3.74 , $\delta = 6.86, 6.63, 6.55$ und 6.54 bzw. $\delta = 4.50$ und 4.39 erzeugt (Abb. 9). Die benzylyischen Protonen und die Methylenprotonen zeigen zwei Gruppen von jeweils drei Doppeldoublets bei $\delta = 4.22, 2.88$ und 2.29 sowie $\delta = 3.92, 3.32$ und 2.65 . Das ¹H-NMR-Spektrum des C₂-symmetrischen all-*cis*-Fenestranketons **149** ist wesentlich übersichtlicher (Abb. 9). Die aromatischen Protonen des Indanfragments erzeugen ein charakteristisches AA'BB'-Spektrum. Für die anderen aromatischen, die benzydrylischen und die Protonen der Methoxygruppe ist genau die Hälfte der für **148** gefundenen Signale vorhanden. Die Methylen- und benzylyischen Protonen erzeugen zwei äquivalente ABX-Systeme bei $\delta = 2.61, 2.77$ und 3.70 .

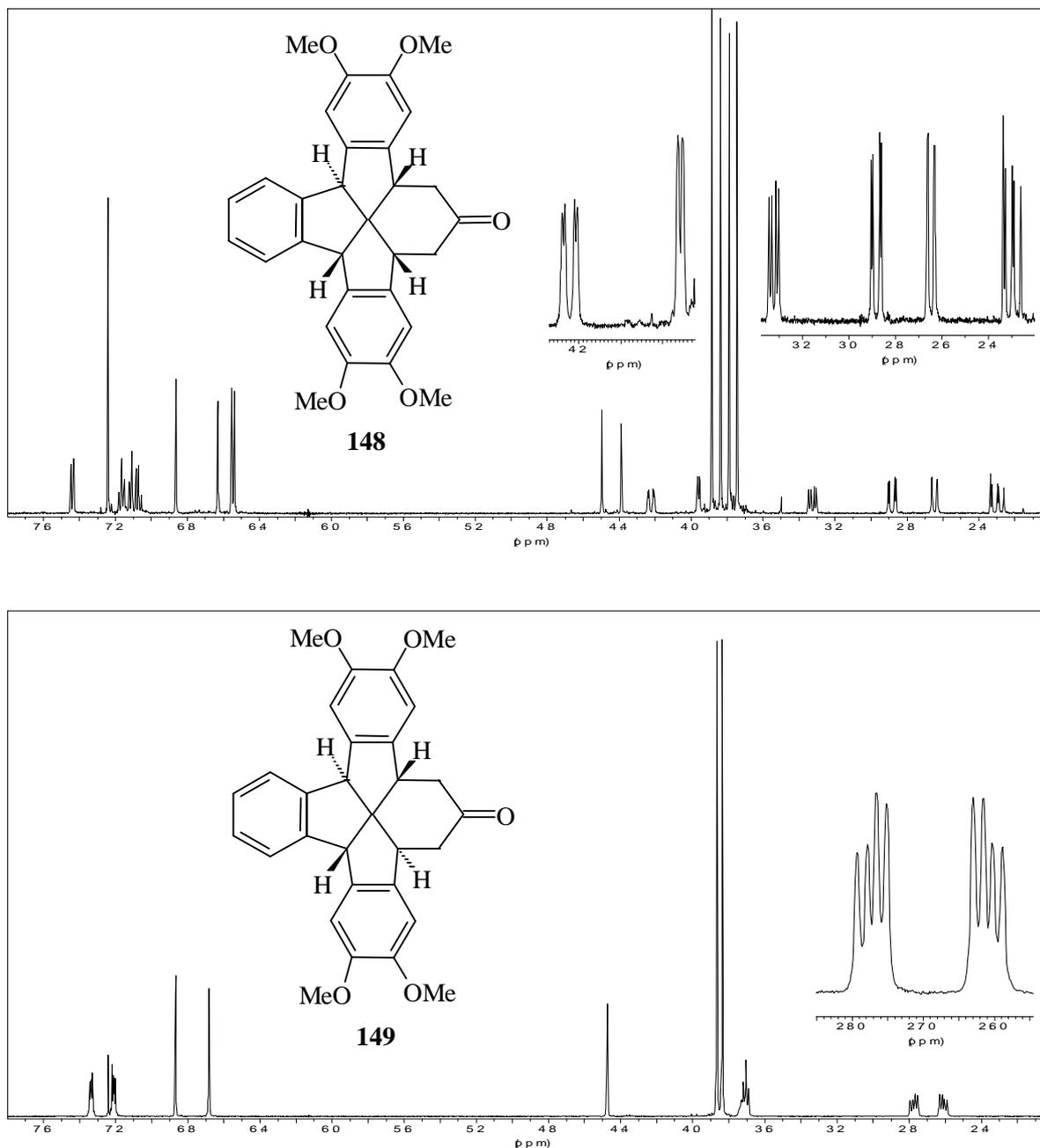
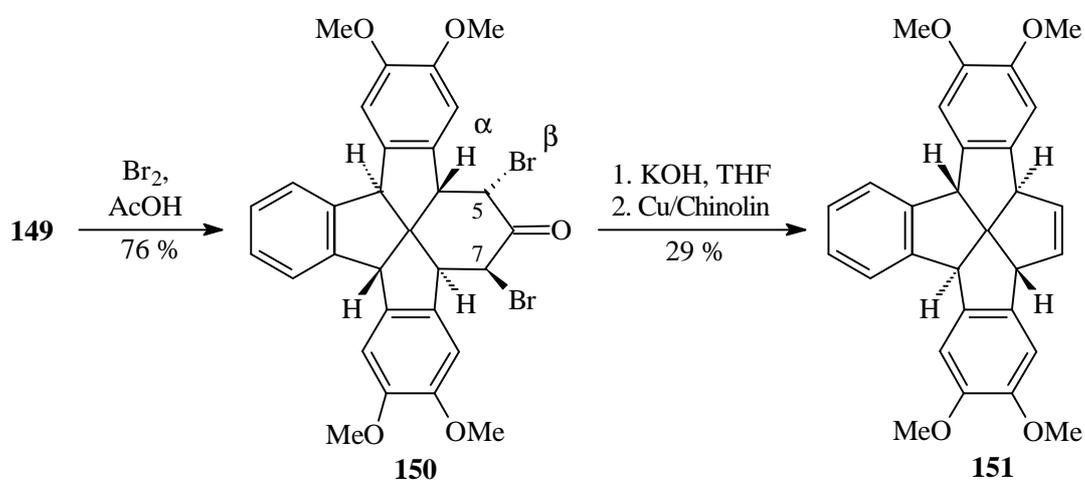


Abbildung 9: ^1H -NMR-Spektren der Tetramethoxyfenestrane Ketone **148** und **149** (CDCl_3 , 500 MHz).

Die Bromierung des all-*cis*-Fenestrane Ketons **149** mit Brom in Eisessig bei 20 °C liefert das α,α' -Dibrom-Fenestrane Ketone **150** (Schema 46). Die benzylichen und die α,α' -Protonen erzeugen im ^1H -NMR-Spektrum ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von 6.7 Hz. Die kleine Signalanzahl reflektiert die C_2 -Symmetrie des α,α' -Dibromids **150**. Die Stereochemie von **150** kann aber nicht eindeutig bestimmt werden. Die vicinale ^1H -Kopplungskonstante von $^3J_{4b,5} = ^3J_{7,7a} = 6.7$ Hz lässt sowohl das $5\alpha,7\beta$ -, als auch das $5\beta,7\alpha$ -Isomer zu. Wahrscheinlicher ist aber die

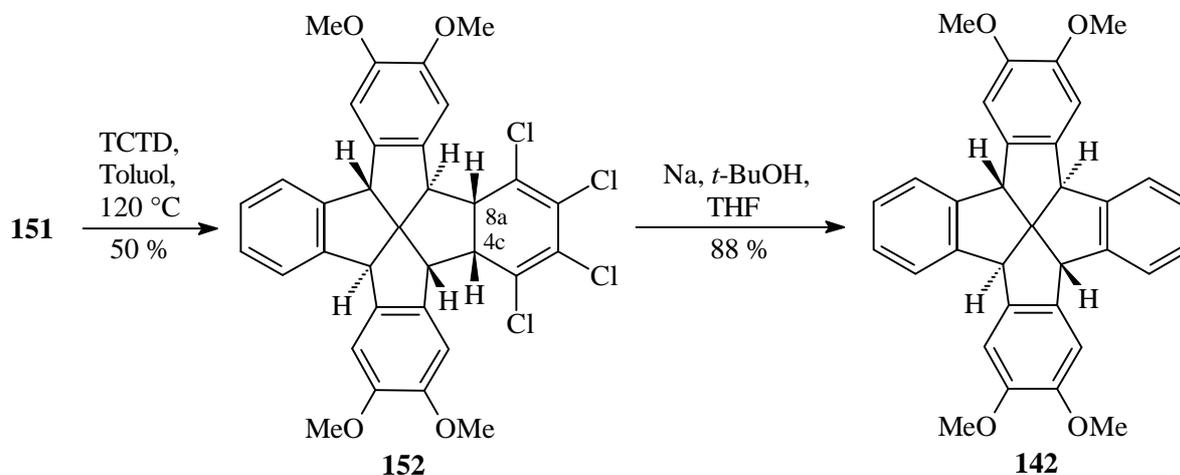
5 β ,7 α -Orientierung der Wasserstoffe, da hier die großen Bromatome maximale Entfernung zu den beiden benachbarten aromatischen Ringen besitzen.

Das all-*cis*-Olefin **151** wird nach Favorskii-Umlagerung und Decarboxylierung mit Kupfer in Chinolin in 29% Gesamtausbeute erhalten. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **151** zeigt neben dem AA'BB'-System für die Protonen der einzelnen Indan-Einheit sieben Singulets für die restlichen vier aromatischen Protonen bei $\delta = 7.03$ und 6.74, die olefinischen Protonen bei $\delta = 6.00$, sowie für die benzydrylischen und benzylichen Protonen bei $\delta = 4.74$ bzw. 4.34, und für die zwölf Protonen der Methoxygruppen bei $\delta = 3.92$ und 3.86.



Schema 46

Das Tetrachlordihydrofenestrindan **152** wird aus dem Olefin **151** durch Diels-Alder-Reaktion mit Tetrachlorthiophen-1,1-dioxid (TCTD) in Toluol bei 120 °C erhalten (Schema 47). Auch dieses Produkt lässt sich spektroskopisch eindeutig charakterisieren.



Schema 47

So erzeugen die benzylichen Protonen von **152** im $^1\text{H-NMR}$ jeweils ein Dublett bei $\delta = 4.40$ ($^3J = 1.9$ Hz) und $\delta = 3.96$ ($^3J = 8.8$ Hz). Die vicinale Kopplungskonstante der Protonen der neuen *cis*-Verknüpfung an C^{4c} und C^{8a} beträgt 10.7 Hz.

In der letzten Stufe dieser Sequenz liefert die Reduktion von **152** mit Natrium/*tert*-Butanol in THF das Tetramethoxyfenestrindan **142** in 88% Ausbeute. Die NMR-Spektren dieser Verbindung sind besonders linienarm. Die Protonen der Methoxygruppen und der benzyldrylischen Positionen sowie die vier den Methoxygruppen benachbarten aromatischen Protonen erzeugen jeweils nur ein Singulett bei $\delta = 3.90$, 4.80 bzw. = 6.99 (Abb. 10). Die anderen acht aromatischen Protonen zeigen ein AA'BB'-Spektrum bei $\delta = 7.27$ und 7.49. Im EI-Massenspektrum sind neben dem Molekülion mit $m/z = 488$ nur Fragmentationen mit geringer relativer Intensität ($m/z = 473$, 458 und 457) vorhanden, die auf eine Fragmentierung der Methoxygruppen hinweisen.

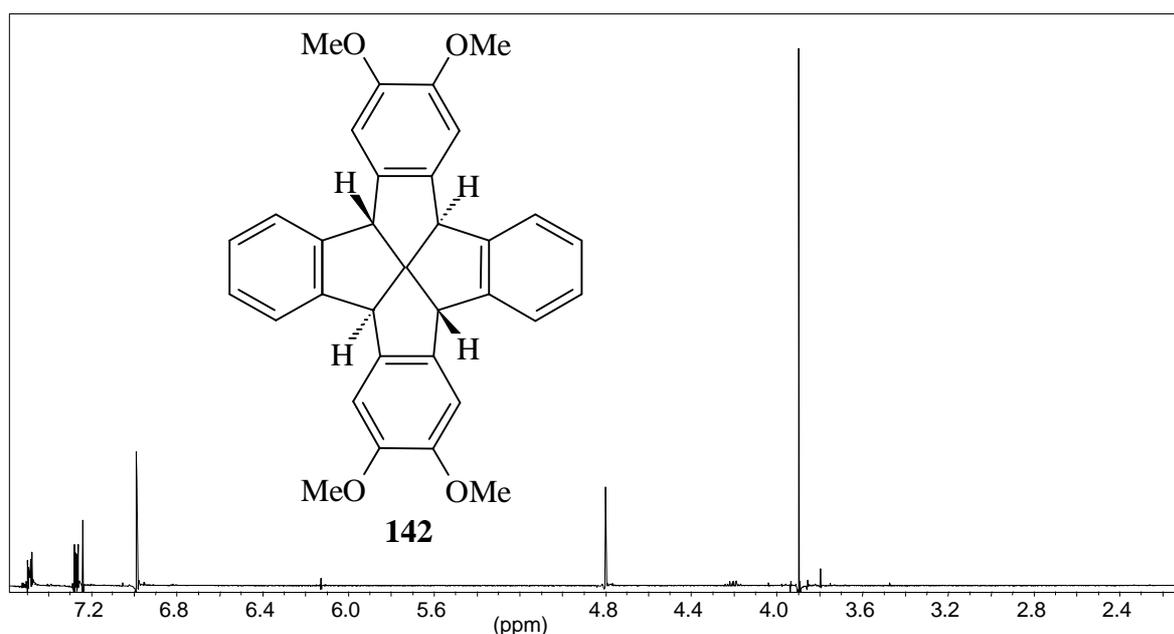
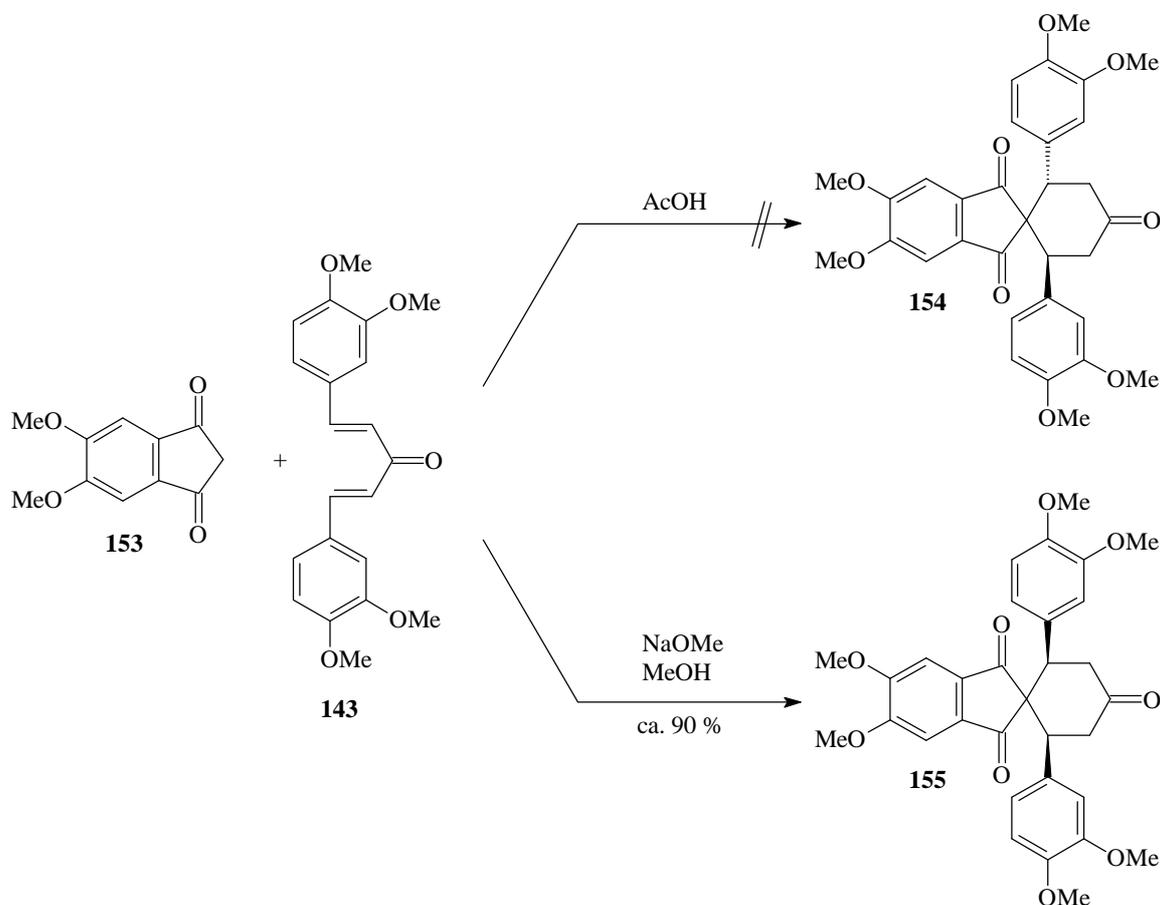


Abbildung 10: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Tetramethoxyfenestrindans **142** (CDCl_3 , 500 MHz).

4.3 Darstellung des Hexamethoxyfenestrindans 166

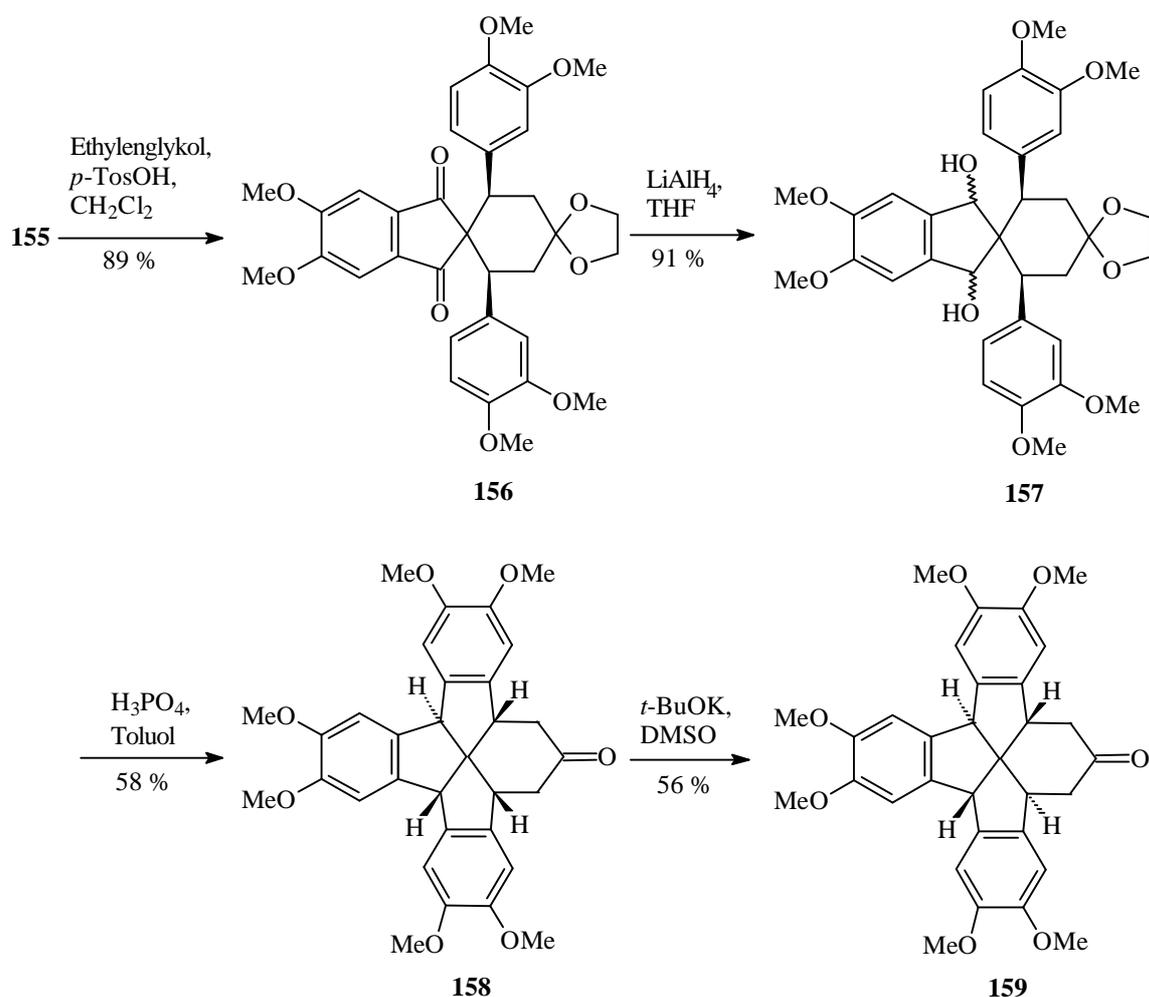
Die Darstellung des Hexamethoxyfenestrindans **166** wurde analog zur Synthese des Fenestrindans **23**^{33,34} bzw. des Tetramethoxyfenestrindans **142** (Kapitel 4.2) durchgeführt. Der Schlüsselschritt der Synthese ist, analog zur Reaktion **148**→**149**, die Epimerisierung vom *ccct*- zum *all-cis*-Fenestrindanon.

Die Reaktion des 1,5-Di(3,4-dimethoxyphenyl)-1,4-pentadien-3-ons **143**⁸¹ mit 5,6-Dimethoxyindan-1,3-dion **153**^{79,82} in Eisessig ist ähnlich träge wie mit 1,3-Indandion. Dünnschichtchromatographisch ist nur eine sehr langsame Umsetzung der Edukte zu erkennen. Erst nach 48 h Reaktionszeit kann säulenchromatographisch in sehr geringen Ausbeuten das *cis*-Spirotriketon **155** isoliert werden. Die Reaktion in Methanol mit Natriummethylat als Katalysator verläuft dagegen wesentlich besser. So kann nach Reaktionszeiten von ca. 5 Stunden das *cis*-Spirotriketon **155** mit Ausbeuten um 90% isoliert werden (Schema 48). Die Stereochemie von **155** kann analog zur Verbindung **145** durch die beiden Carbonylsignale im ¹³C-NMR-Spektrum eindeutig bestimmt werden.



Schema 48

Das Spirotriketon **155** lässt sich unter Erhaltung der Stereochemie sauerkatalysiert mit 1,2-Ethandiol in Dichlormethan unter Wasserabscheidung als cyclisches Vollacetal schützen. Das so dargestellte Spirodiketon **156** wird mit Lithiumaluminiumhydrid in THF zu einem Isomerengemisch aus vier Spirodiole **157** reduziert (Schema 49). Da für die doppelte Cyclodehydratisierung eine Trennung der Isomeren nicht nötig ist, wird hierbei das Gemisch eingesetzt. Eine genaue Charakterisierung der Isomeren wäre sehr aufwendig. Anhand des ^{13}C -NMR-Spektrums des Isomerengemisches von **157** lässt sich jedoch die vollständige Reduktion dadurch belegen, daß bei $\delta > 155$ keine Signale vorhanden sind. Das Verhältnis von offensichtlich vier Diastereomeren von etwa 1 : 2 : 1.5 : 1.5 lässt sich anhand der Integrale der relativ übersichtlichen Signale der aromatischen Protonen im ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz) bestimmen. Die Cyclodehydratisierung von **157** mit *ortho*-Phosphorsäure in Toluol führt stereospezifisch zum *cis,cis,cis,trans*-[5.5.5.6]Fenestraketon **158**, das wie das Tetramethoxy-Analoge **148** mit Kalium-*tert*-Butylat in DMSO zum all-*cis*-Isomer **159** epimerisiert werden kann.



Schema 49

Die Stereochemie lässt sich auch hier gut anhand der jeweiligen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren verdeutlichen (Abb. 11). Aufgrund der C_2 -Symmetrie ist das Spektrum des all-*cis*-Fenestraketons **159** (in CDCl_3 gemessen) wesentlich weniger linienreich als das Spektrum des *ccct*-Isomers **158** (C_1 -Symmetrie; gemessen in C_6D_6). So sind für das *ccct*-Isomer **158** sechs Singulets für die sechs Methoxygruppen ($\delta = 3.31$ bis 3.58) und fünf Singulets für die sechs aromatischen Protonen ($\delta = 6.4$ bis 7.0) vorhanden. Die benzhydrylischen Protonen zeigen Singulets bei $\delta = 4.29$ und $\delta = 4.24$. Die Signale der benzyllischen und der Methylenprotonen werden jeweils in Doppel-doublets aufgespalten ($\delta = 3.84$ und 3.63 bzw. $\delta = 2.2$ bis 2.95).

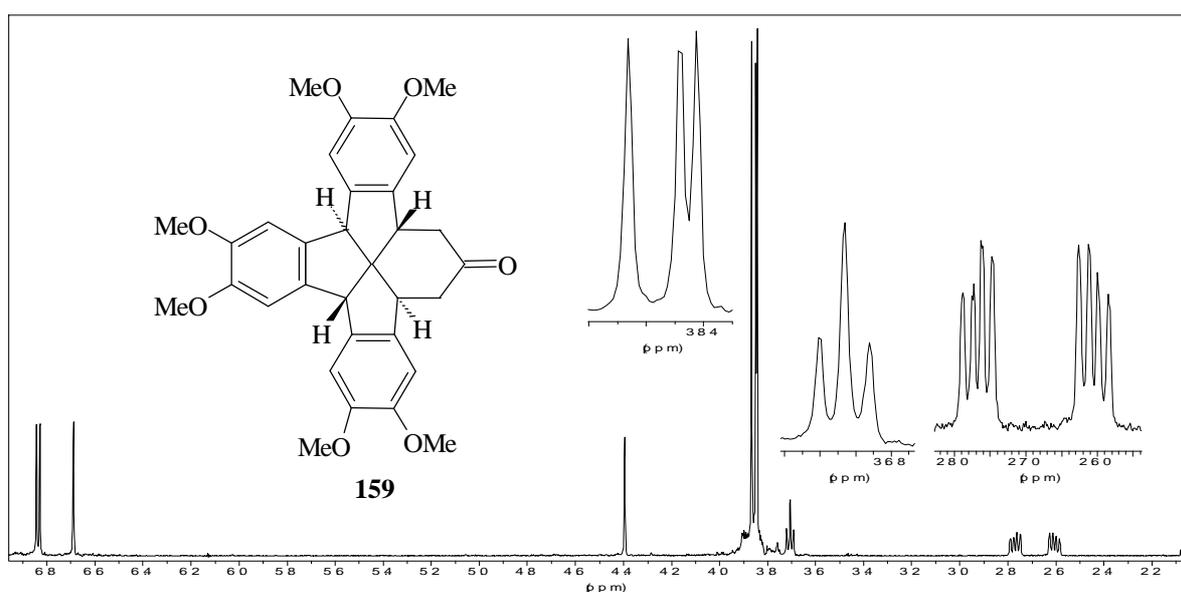
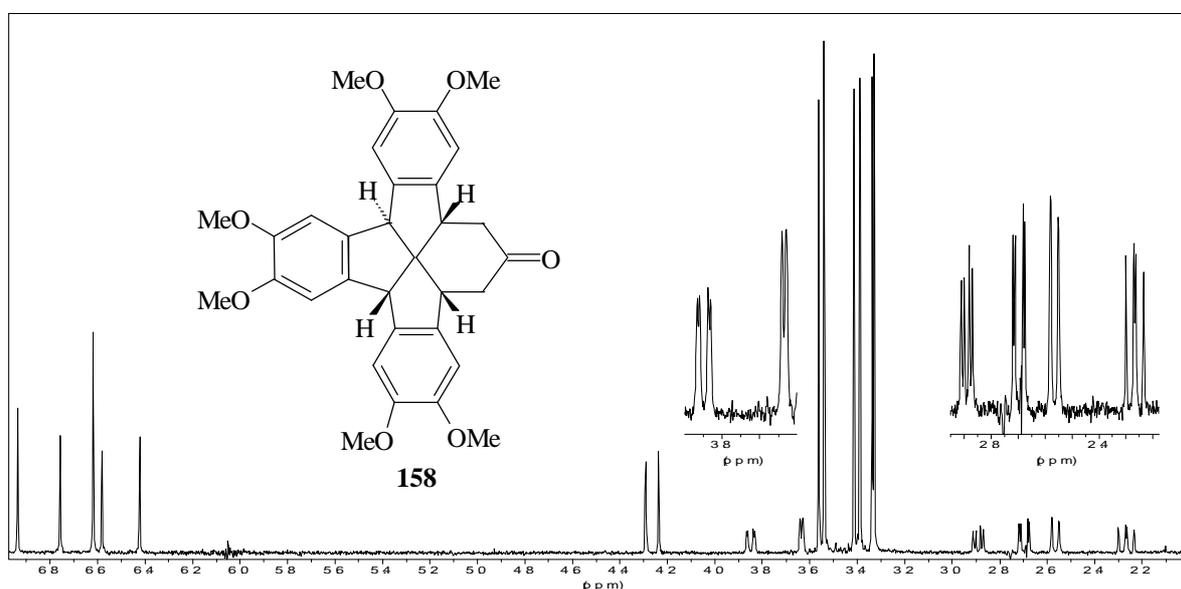
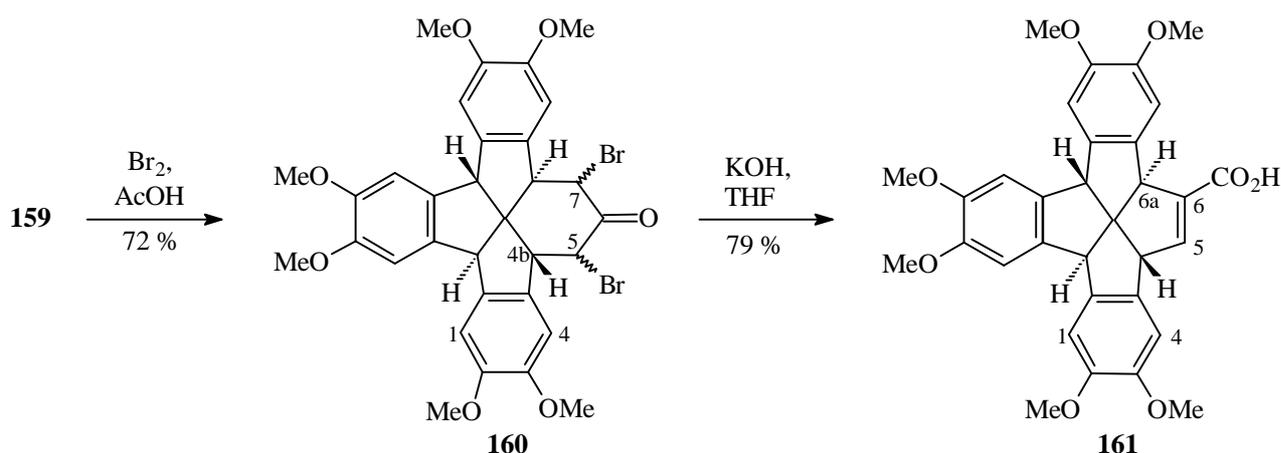


Abbildung 11: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (500 MHz) der Hexamethoxyfenestraketone **158** (C_6D_6) und **159** (CDCl_3).

Das Spektrum des all-*cis*-Fenestrantenone enthält dagegen, mit einer Ausnahme bei den aromatischen Protonen, nur die Hälfte der für das *ccct*-Isomer beobachteten Signale. So bilden die sechs aromatischen, die zwei benzhydrylischen Protonen und die Protonen der sechs Methoxygruppen jeweils Singulets bei $\delta = 6.84$, 6.83 und 6.69, $\delta = 4.39$ bzw. $\delta = 3.87$, 3.85 und 3.84. Die benzyllischen und Methylenprotonen rufen ein ABX-Spektrum bei $\delta_A = 2.60$, $\delta_B = 2.76$ und $\delta_X = 3.71$ hervor.

Da sowohl im ^{13}C -NMR-Spektrum des *ccct*-Isomers als auch im Spektrum des all-*cis*-Isomers die Signale der einzelnen Kohlenstoffe teilweise überlagert sind, ist die stereochemische Identität hier weniger deutlich zu erkennen. Das EI-Massenspektrum zeigt für beide Isomere neben dem Molekülion bei $m/z = 528$ nur wenige sehr intensitätsschwache Fragmentpeaks.

Bei der Bromierung des all-*cis*-Fenestrantenone **159** mit Brom in Eisessig bei 20 °C kann in guten Ausbeuten das α,α' -Dibromid **160** isoliert werden (Schema 50). Aufgrund der guten Ausbeuten kann eine nennenswerte Ringbromierung an den elektronenreichen Aromaten oder eine Bromierung der dadurch aktivierten benzhydrylischen bzw. benzyllischen Positionen ausgeschlossen werden. Die Stereochemie des α,α' -Dibromids **160** kann wie bei **150** nicht eindeutig bestimmt werden. Die vicinale $^1\text{H}^1\text{H}$ -Kopplung $^3J_{4b,5}$ und $^3J_{7,7a}$ beträgt hier 6.5 Hz. Aus den gleichen Überlegungen wie bei **150** kann aber auch hier eine $5\beta,7\alpha$ -Orientierung der Wasserstoffe angenommen werden.

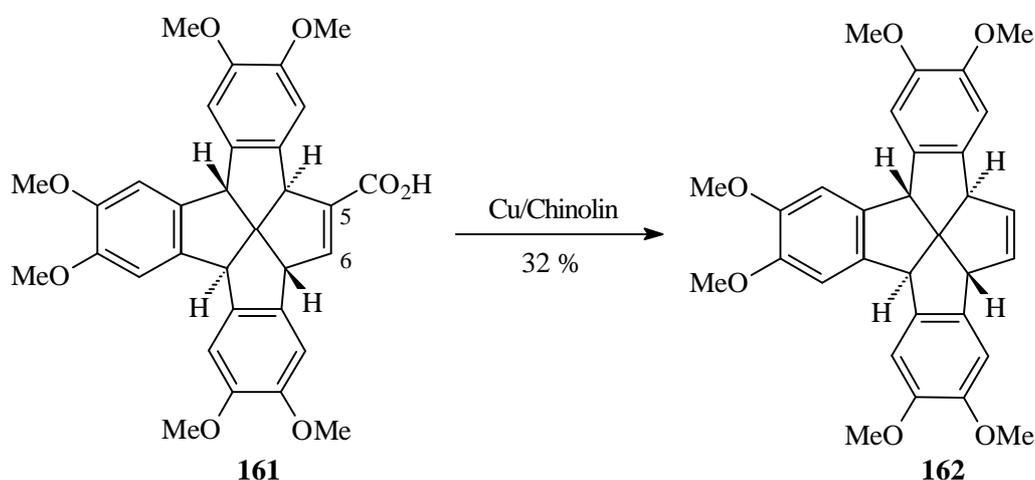


Schema 50

Die Favorskii-Umlagerung von **160** mit fein gepulvertem Kaliumhydroxid in THF führt zu der ungesättigten Säure **161**. Die Ausbeuten bei dieser Reaktion sind mit bis zu

79% zwar sehr gut; allerdings gelingt eine Reinigung des Produktes durch Umkristallisation nicht. Für die anschließende Decarboxylierung ist die Reinigung des Rohproduktes jedoch auch nicht zwingend notwendig. Säulenchromatographisch (Chloroform/Ethylacetat (5:1)) kann jedoch analysenreines Produkt gewonnen werden. Aufgrund der C_1 -Symmetrie von **161** erzeugt jedes Proton des Fenestran-Gerüsts und auch jede Methoxygruppe jeweils ein Singulett im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Eine Ausnahme bilden die Protonen an C(6) und C(6a), die zwei Multipletts bei $\delta = 7.07\text{-}7.08$ und $\delta = 4.57\text{-}4.58$ hervorrufen.

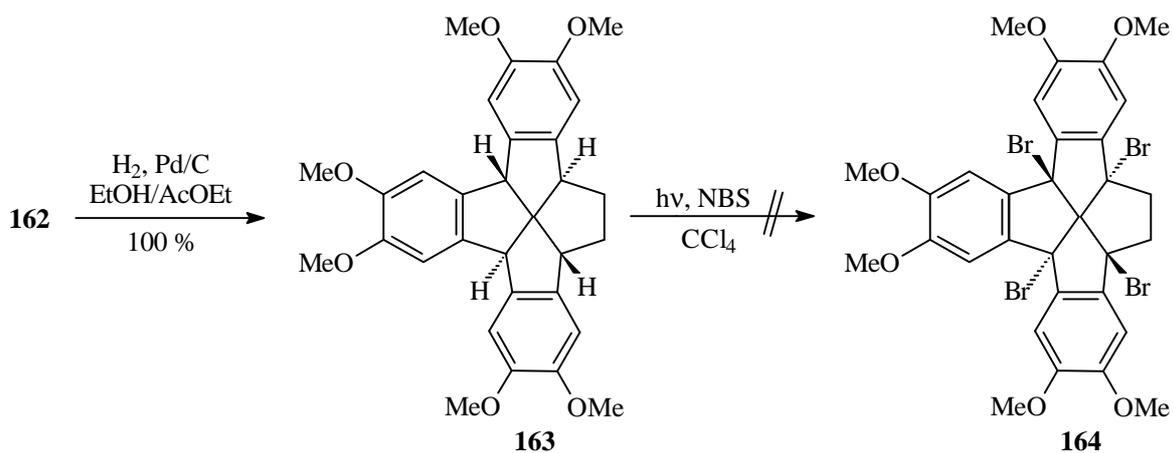
Das Hexamethoxy-Fenestren **162** wird mit einer Ausbeute von 32% aus **161** durch Decarboxylierung mit Kupfer in Chinolin bei 200 °C erhalten (Schema 51).



Schema 51

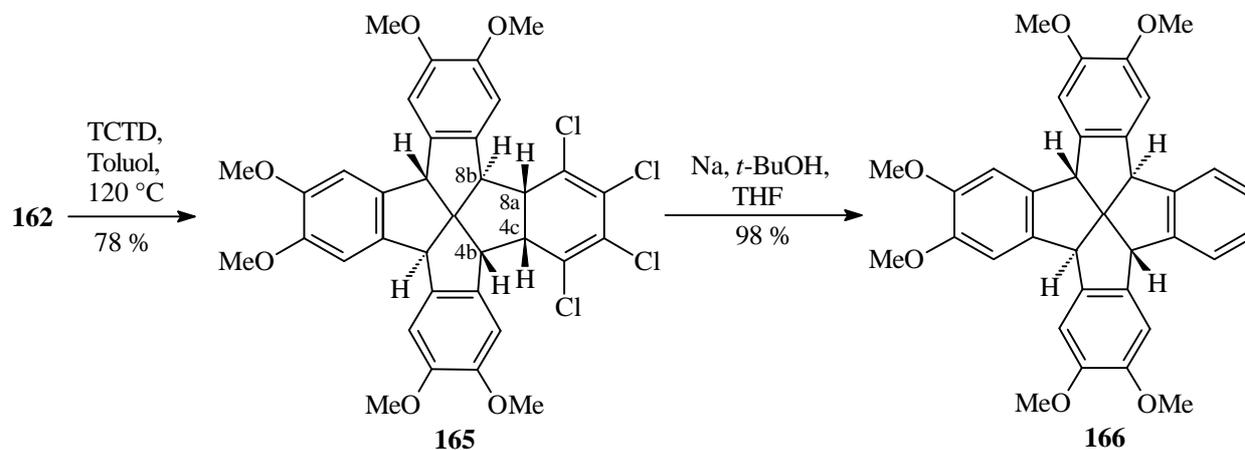
Das Fenestren **162** läßt sich quantitativ mit Wasserstoff unter Katalyse mit Palladium/Aktivkohle in Ethanol/Ethylacetat (1:1) bei Raumtemperatur unter Normaldruck zum Fenestran **163** hydrieren (Schema 52). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **163** erzeugen die beiden benzhydrylischen Protonen an C(4b) und C(6a) ein Doppeldublett bei $\delta = 3.59$ mit $^3J_{(1)} \approx ^3J_{(2)} \approx 8.0$ Hz. Die α - und β -ständigen Methylenprotonen zeigen je ein Multiplett bei $\delta = 2.39\text{-}2.41$ bzw. $\delta = 1.56\text{-}1.58$.

Die Bromierung von **163** mit NBS unter Bestrahlung in Tetrachlorkohlenstoff verläuft dagegen sehr unübersichtlich. Massenspektrometrische und NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen jedoch, daß das Tetrabromid **164** ($m/z = 816$) in dem Produktgemisch nicht vorhanden ist.



Schema 52

Die Diels-Alder-Reaktion von **162** mit Tetrachlorthiophen-1,1-dioxid in Toluol bei 120 °C liefert in 78% Ausbeute das Tetrachlorhexamethoxydihydrofenestrindan **165** (Schema 53). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum dieser Verbindung erzeugen die benzylichen Protonen jeweils ein Dublett bei $\delta = 3.96$ und 4.39 . Die Protonen an den neu gebildeten C-C-Verknüpfungen C(4c) und C(8a) zeigen jeweils ein Doppeldublett mit $^3J_{4b,4c} = 8.7$ Hz, $^3J_{4c,8a} = 10.7$ Hz und $^3J_{8a,8b} = 1.9$ Hz.



Schema 53

Das Hexamethoxyfenestrindan **166** wird durch Reduktion von **165** mit Natrium in *tert*-Butanol und THF erhalten. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **166** zeigt aufgrund der C_2 -Symmetrie außer einem AA'BB'-Spektrum bei $\delta = 7.27$ und 7.49 nur acht Singuletts für die aromatischen ($\delta = 7.00$, 6.97 und 6.96), die benzhydrylischen ($\delta = 4.80$, 4.73) und die Methoxy-Protonen ($\delta = 3.902$, 3.898 und 3.894) (Abb. 12).

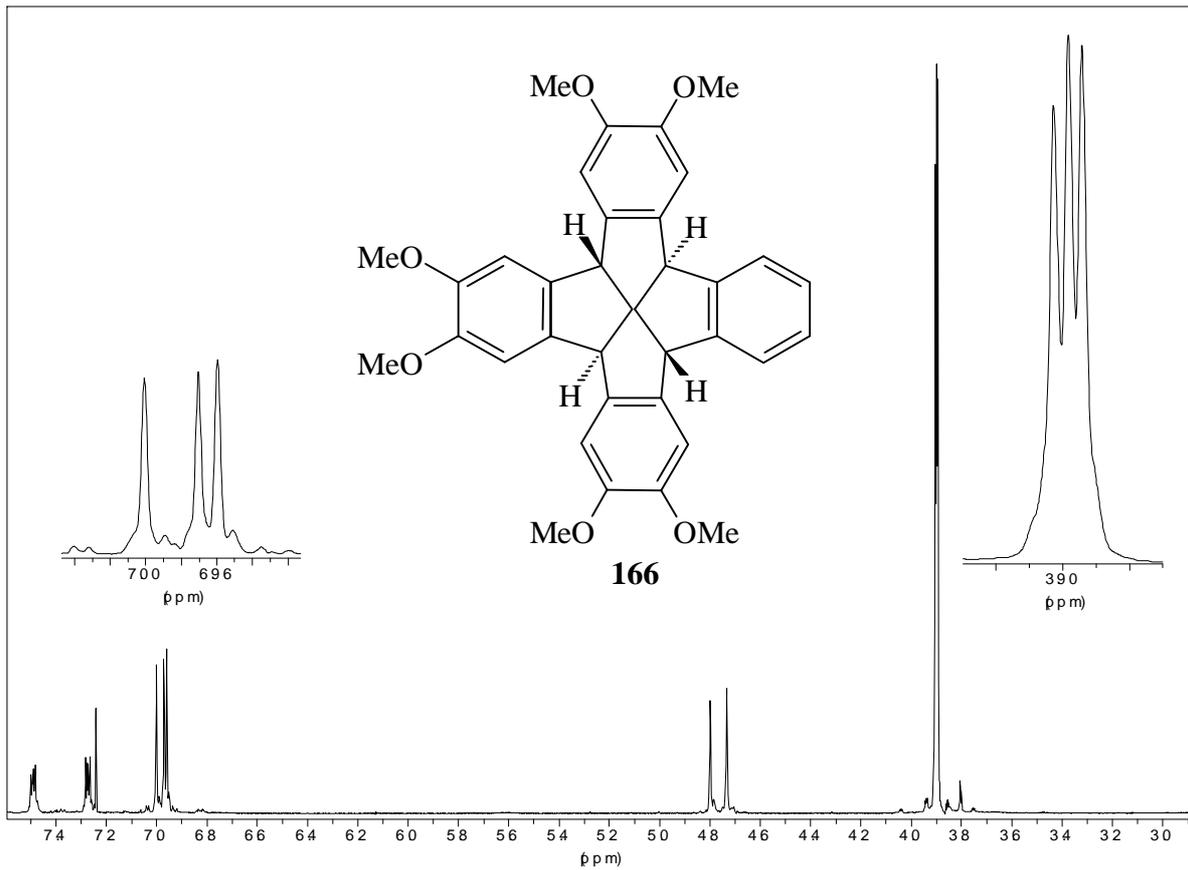
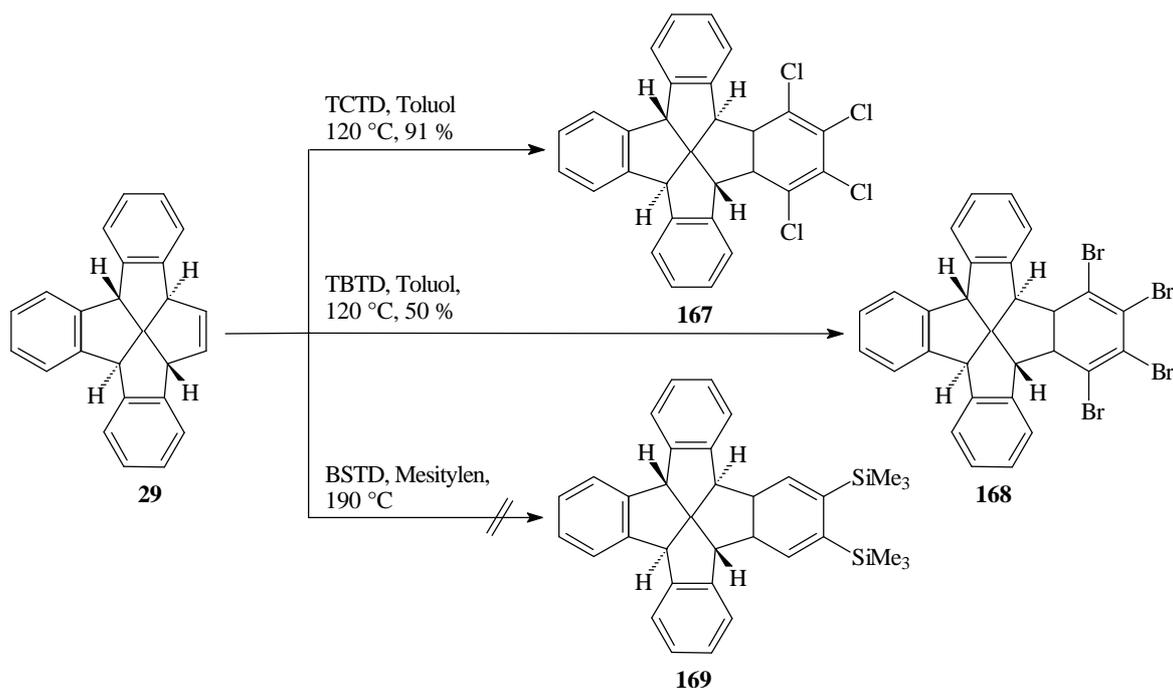


Abbildung 12: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Hexamethoxyfenestrindans **166** (CDCl_3 , 500 MHz).

4.4 Diels-Alder Reaktionen des all-*cis*-[5.5.5]Fenestrens **29**

Alle bisherigen Untersuchungen von Diels-Alder-Reaktionen am all-*cis*-Tribenzo-[5.5.5]fenestr-11-en **29** haben sich nur auf die Benzoanellierung an diesem System beschränkt, da diese Cycloadditionsprodukte wertvolle Zwischenstufen bei der Fenestrindansynthese darstellen. Dabei hat sich gezeigt, daß das Tetrachlorthiophen-1,1-dioxid (TCTD), dessen Eignung als Sechsring-Anellierungssynthone von Raasch⁸³ und anderen Arbeitsgruppen^{33,84,85} ausführlich untersucht worden ist, mit exzellenten Ausbeuten (91%)³³ an das Fenestren **29** addiert werden kann (Schema 54). Die Reaktion von **29** mit Tetrabromthiophen-1,1-dioxid (TBTD) verläuft dagegen nur noch mit 50% Ausbeute, während bei der Reaktion mit 3,4-Bis-(trimethylsilyl)thiophen-1,1-dioxid (BSTD), das gut an elektronenarme Olefine addiert werden kann,⁸⁶ keine Umsetzung zu beobachten ist.⁸⁷

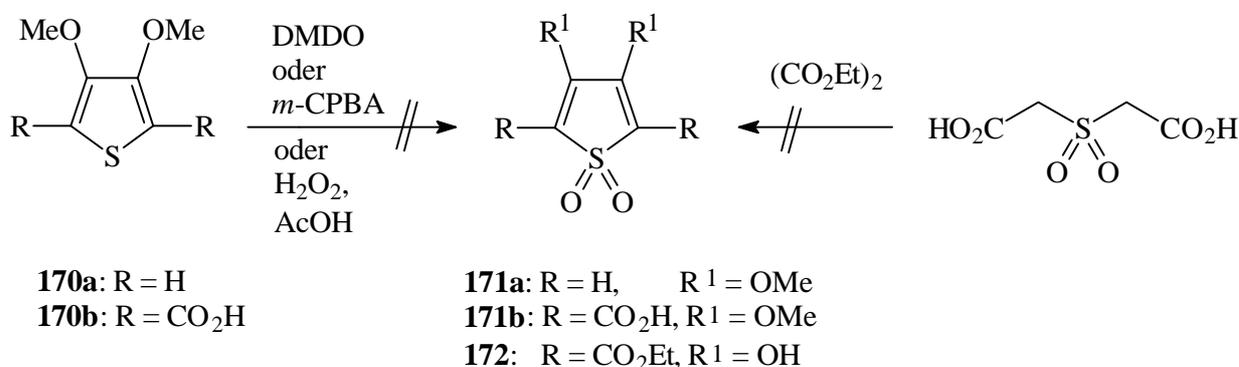


Schema 54

Wie bereits erwähnt, ist die Synthese von hochsymmetrischen octafunktionalisierten Fenestrindanen aus dem Fenestrindan **23** in einigen Fällen nicht möglich. Deshalb ist es notwendig, alternative Wege zu suchen, auf denen es gelingt, an (ggf. substituierte) Fenestrene wie **29**, die durch die "klassische" Aufbausynthese zugänglich sind, durch Anellierung mit einer weiteren Einheit zum entsprechenden

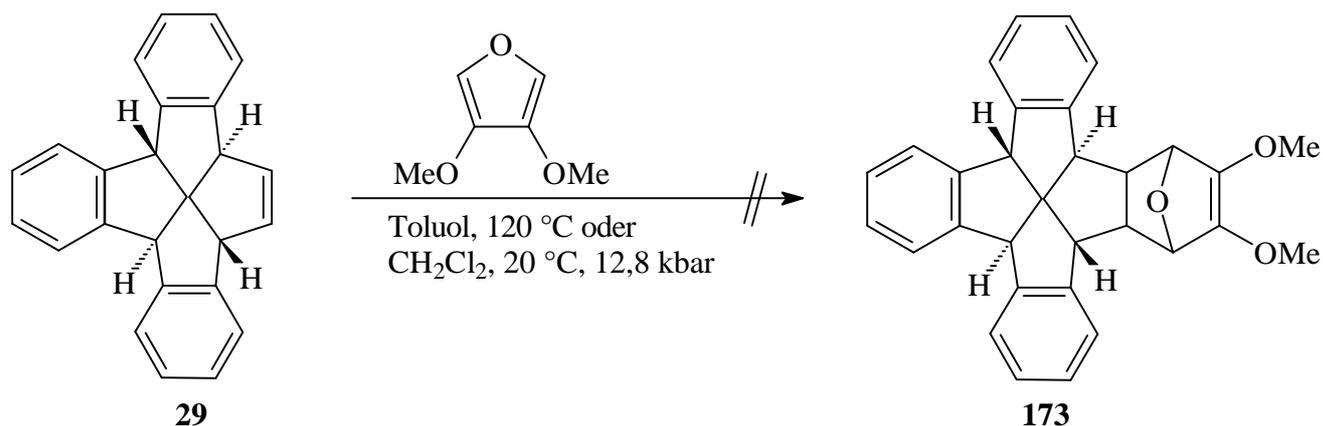
Fenestrindan zu ergänzen. Aus diesem Grund wurden mehrere Diels-Alder-Reaktionen mit verschiedenen Dienen am Dienophil **29** als Modellsubstanz getestet.

Das Octamethoxyfenestrindan **140** könnte so durch Umsetzung eines 3,4-Dimethoxythiophen-1,1-dioxids **171** mit dem Hexamethoxyfenestren **161** evtl. schon nach Aromatisierung des Cycloadditionsproduktes zugänglich sein. Die Oxidation des 3,4-Dimethoxythiophens **170a** und der 3,4-Dimethoxy-2,5-thiophendicarbonsäure **170b** mit Dimethyldioxiran in Aceton bei 0 °C, mit *meta*-Chlorperbenzoesäure in Dichlorethan bei 83 °C oder mit Peressigsäure in siedendem Eisessig lieferte jedoch in allen Fällen nicht zu identifizierende Produktgemische. Vermutlich werden unter diesen Reaktionsbedingungen neben dem Schwefel auch die elektronenreichen aromatischen Bindungen oxidativ angegriffen. Um dieses zu verhindern, ist es sinnvoll, die Oxidation des Schwefels in einer möglichst frühen Reaktionsstufe durchzuführen. So kann nach Literaturangaben durch Umsetzung von Diethyloxalat mit dem 1,1-Dioxid der Thiodiessigsäure das 1,1-Dioxid **172** erhalten werden.⁸⁸ Da diese Reaktion jedoch in mehreren Versuchen nicht nachvollzogen werden konnte, wurde diese Synthesestrategie nicht weiter verfolgt (Schema 55).



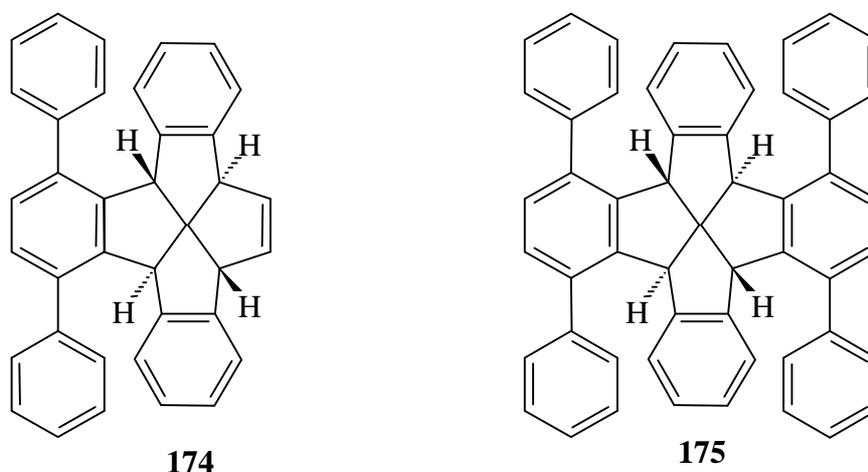
Schema 55

Ein zum Thiophen-1,1-dioxid **171a** analoges Dien ist das 3,4-Dimethoxyfuran. Eine Reaktion dieses sehr elektronenreichen Diens mit dem ebenfalls elektronenreichen Fenestren **29** ist jedoch sehr unwahrscheinlich. Es ist daher keine Überraschung, daß bei der Reaktion von **29** mit 3,4-Dimethoxyfuran⁸⁹ in Toluol bei 120 °C und in Dichlormethan bei 20 °C und 12,8 kbar keine Umsetzung der Edukte beobachtet wurde (Schema 56).



Schema 56

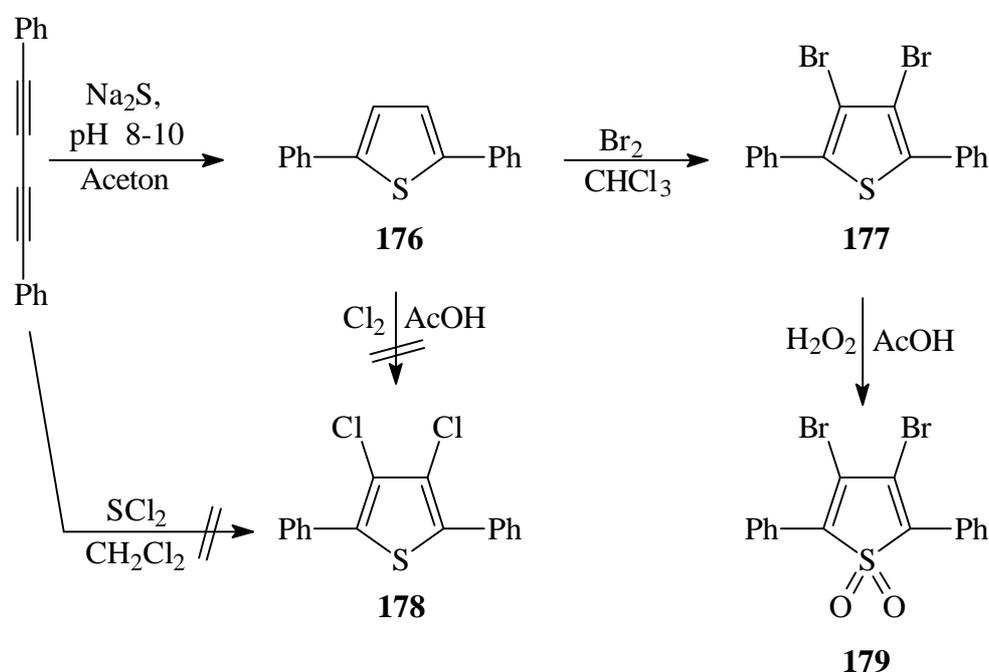
Andere Untersuchungen könnten eine Grundlage für den Aufbau phenyl-substituierter Fenestrindane wie **175** liefern – eine Thematik, die bereits früher intensiv bearbeitet worden ist.^{77a} So könnte die Addition von 2,5-Diphenylthiophen-1,1-dioxiden an das entsprechende Fenestren **174** die Synthese des zweifach terphenyl-anellierten Fenestrans **175** ermöglichen.



Als konkretes Ziel wurde versucht, ein entsprechendes Diphenylthiophen-1,1-dioxid zu synthetisieren und dieses dann an das Tribenzo[5.5.5]fenestren **29** zu addieren. Zunächst wird hierfür das 2,5-Diphenylthiophen **176** aus 1,4-Diphenylbutadiin mit Natriumsulfid in Aceton bei pH 8–10 dargestellt⁹⁰ (Schema 57). Das Thiophen lässt sich anschließend mit Brom in Chloroform zum 3,4-Dibrom-2,5-Diphenylthiophen **177** umsetzen.⁹¹ Das 3,4-Dibrom-2,5-diphenylthiophen-1,1-dioxid **179** kann nach Oxidation von **177** mit Wasserstoffperoxid in Eisessig⁹¹ isoliert werden. In allen drei

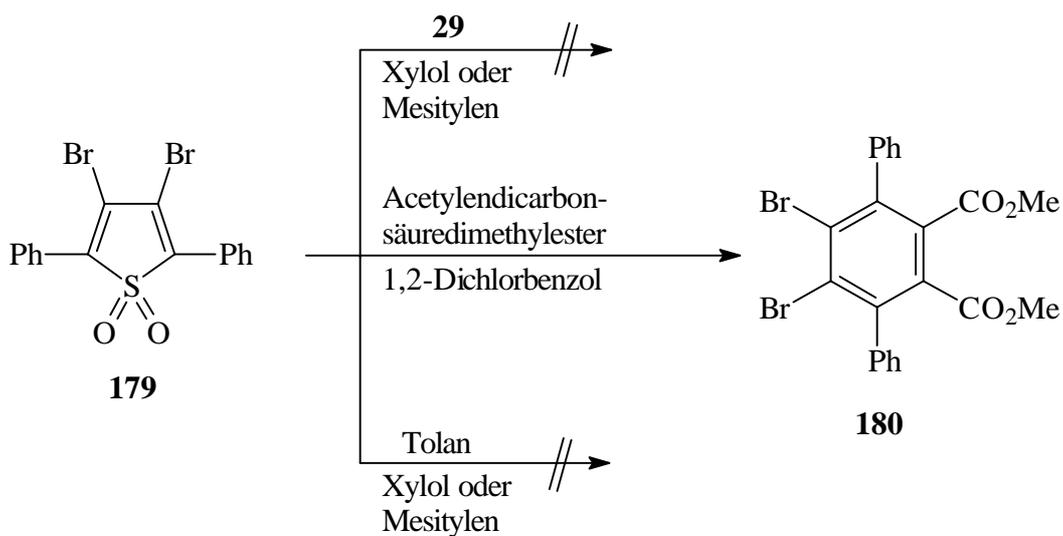
Reaktionsschritten konnten die in der Literatur angegebenen Ausbeuten erzielt werden.

Die Chlorierung von **176** zum 3,4-Dichlor-2,5-Diphenylthiophen **178** mit elementarem Chlor in Eisessig gelingt dagegen nicht. Nach Literaturangaben soll **178** aber auch direkt durch Eintragen von Diphenylbutadiin in SCl_2 , ggf. in unpolaren Lösungsmitteln, zugänglich sein.⁹² Diese Reaktion konnte jedoch nicht nachvollzogen werden. Sowohl bei der Reaktion in reinem SCl_2 , bei der gemäß früheren Arbeiten^{92a} die Verbindung **178** in fast quantitativer Ausbeute isoliert werden kann, als auch bei der Reaktion in Dichlormethan als Lösungsmittel, bei der **178** in 17% Ausbeute zugänglich sein soll,^{92b} konnte keine Umsetzung des 1,4-Diphenylbutadiins beobachtet werden.



Schema 57

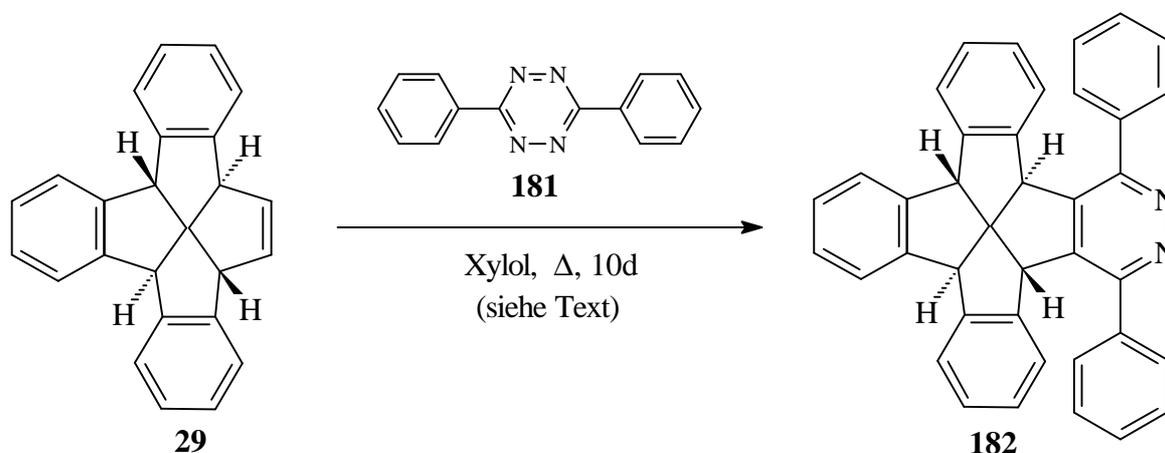
In den hier untersuchten Diels-Alder-Reaktionen zeigt sich das 3,4-Dibrom-2,5-Diphenylthiophen-1,1-dioxid **179** als sehr unreaktives Dien (Schema 58). So kann bei der Reaktion von **179** mit dem Dienophil **29** sowohl in Xylol bei 160 °C, als auch in Mesitylen bei 200 °C massenspektrometrisch kein Produkt detektiert werden. Mit zunehmender Reaktionszeit und bei höherer Temperatur wird lediglich die Zersetzung des Thiophen-1,1-dioxids beobachtet. Das gleiche Ergebnis wird bei der Umsetzung von **179** mit Tolan erhalten. Erst die Reaktion mit dem sehr reaktiven Acetylendicarbonäuredimethylester liefert nach 15 stündigem Erhitzen unter Rückfluß in 1,2-Dichlobenzol das Cycloadditionsprodukt **180** in geringen Ausbeuten (ca. 5%).



Schema 58

Die Reaktivität des 3,4-Dibrom-2,5-diphenylthiophen-1,1-dioxids **179** ist also im Vergleich zum Tetrabromthiophen-1,1-dioxid deutlich herabgesetzt. Vermutlich ist hierfür die höhere Elektronendichte des Diens, hervorgerufen durch den Ersatz der beiden Bromatomen durch die Phenylsubstituenten, verantwortlich. Außerdem wird sich der große Raumanspruch der beiden sperrigen Phenylsubstituenten in 2- und 5-Position von **179** auf die Reaktivität ungünstig auswirken.

Ein etwas besseres Dienophil für die Diels-Alder-Addition an das Fenestren **29** ist das elektronenärmere 3,6-Diphenyl-1,2,4,5-tetrazin **181**. Die Reaktion von **29** mit **181** in siedendem Xylol liefert nach 10 Tagen eine geringe Menge des Diels-Alder-Adduktes **182** (Schema 59).



Schema 59

Die Isolierung des Produktes aus dem Reaktionsgemisch ist jedoch weder chromatographisch noch durch Kristallisation möglich.

Ganz offensichtlich liegt das Gleichgewicht dieser Diels-Alder-Reaktion auf der Seite der Ausgangsverbindungen. Im Massenspektrum wird überwiegend das Fenestren **29** beobachtet. Da das Diphenylpyridazin **182** mit $m/z = 522$ bei wesentlich höherer Temperatur "fraktioniert" verdampft, lässt es sich massenspektrometrisch aber gut nachweisen (Abb. 13).

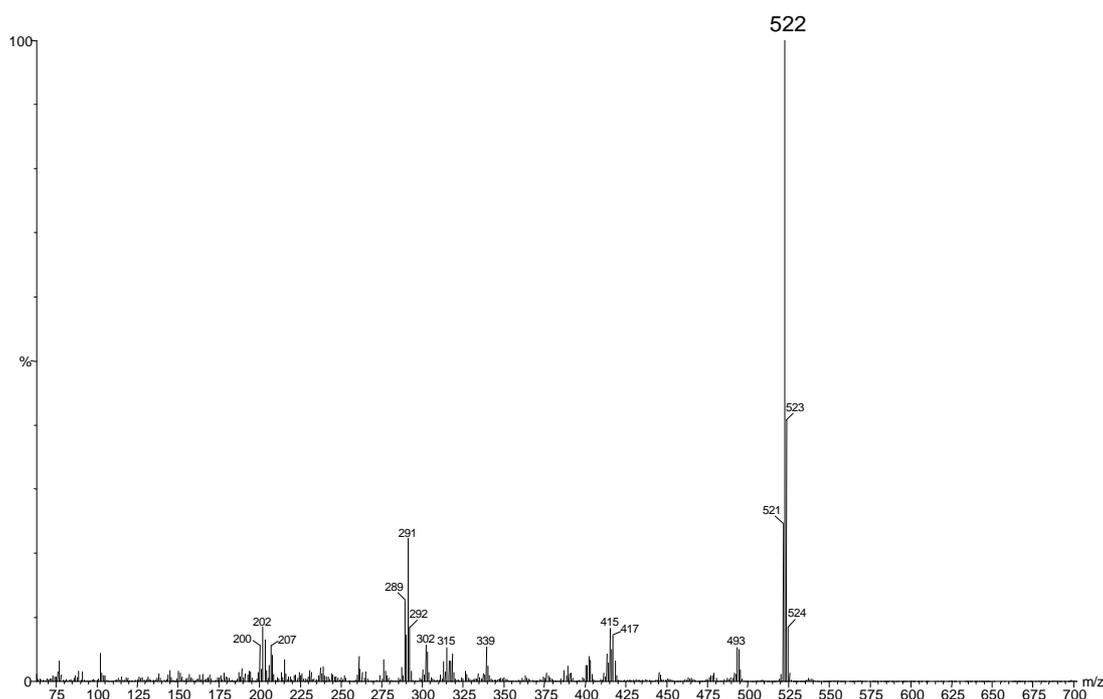
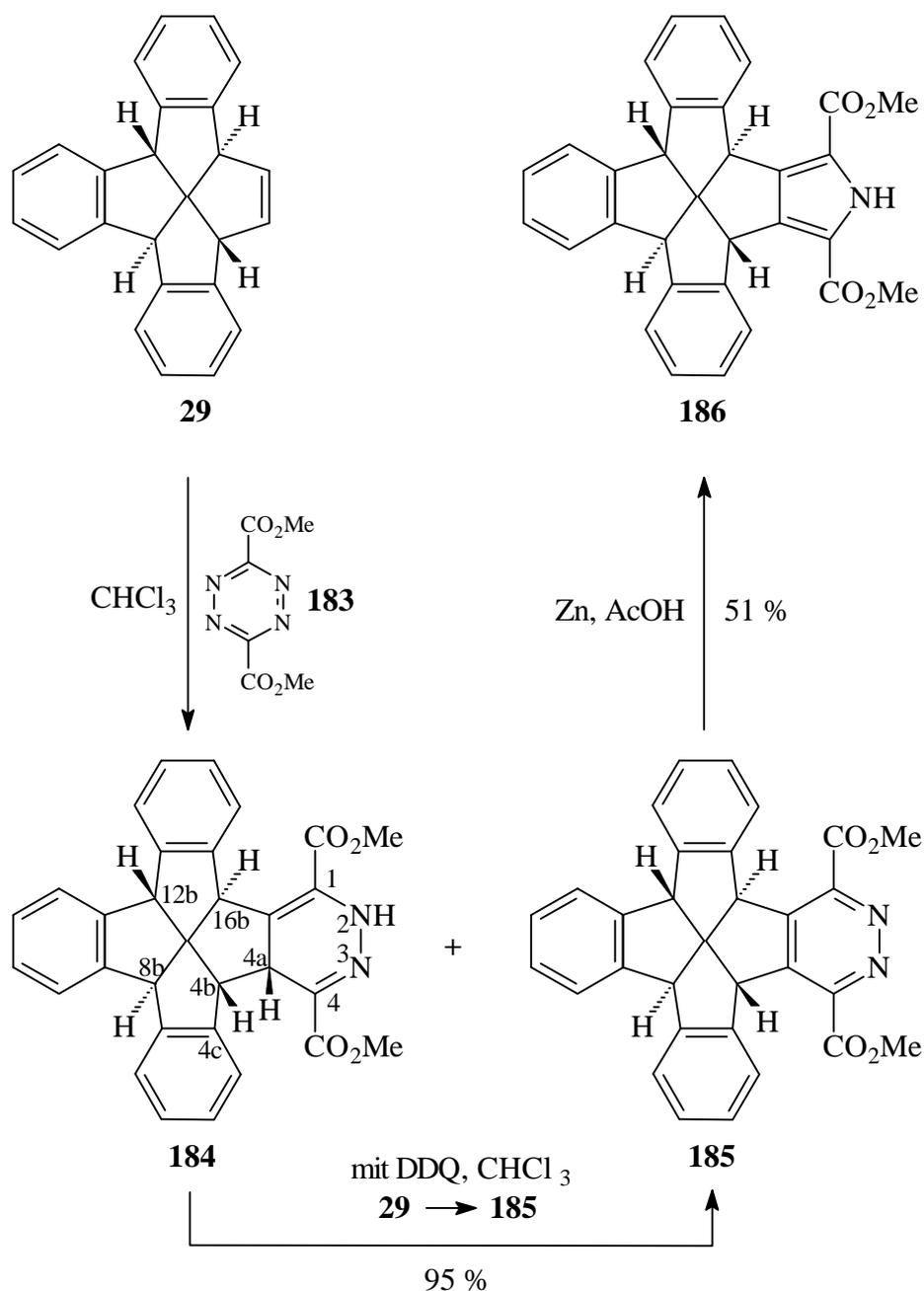


Abbildung 13: EI-Massenspektrum von **182**.

Versuche, die Reaktion durch Erhöhung der Temperatur zu beschleunigen, waren nicht erfolgreich. Bei der Umsetzung in siedendem Decalin konnte zwar eine schnellere Umsetzung der Edukte beobachtet werden, jedoch führte diese nur zu nicht identifizierbaren Zersetzungsprodukten.

Das wesentlich elektronenärmere und damit reaktivere Dimethyl-1,2,4,5-tetrazin-3,6-dicarboxylat **183** lässt sich in vier Stufen in guten Ausbeuten als roter Feststoff aus Diazoessigester erhalten.⁹³ Dieses reagiert schon bei 20 °C mit **29** (Schema 60). Die Reaktion von **183** mit **29** in Chloroform führt dabei, wie auch an ähnlichen Systemen beobachtet,⁹⁴ nach einer Reaktionszeit von 6 d mit einer Ausbeute von 33% zu einem Adduktgemisch aus dem Dihydropyridazin **184** und dem Pyridazin **185** (Verhältnis ca. 5 : 12). Wie durch die ¹H-NMR-Daten bestätigt werden kann, liegt

dabei das Dihydroprodukt **184** in der 1,4-Dihydro- und nicht in der 4,5-Dihydroform vor. So ist das Singulett bei $\delta = 8.04$ zweifelsfrei dem NH-Proton zuzuordnen. Zudem sind für die benzhdrylischen bzw. benzylichen Protonen in 8b-, 12b- und 16b-Stellung insgesamt nur drei Singulettis vorhanden ($\delta = 4.99, 4.92$ und 4.70). Das AB-System bei $\delta = 4.18$ und 4.34 kann den Protonen an den Positionen 4a und 4b zugeordnet werden. Die Kopplungskonstante von $^3J = 7.9$ Hz belegt zudem die $4a\alpha,4b\alpha$ -Konfiguration des Addukts **184**.



Schema 60

Aufgrund seiner hohen Oxidationsempfindlichkeit konnte **184** jedoch nicht analysenrein isoliert werden. Da sich **184** leicht mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon (DDQ) zum Pyridazin **185** dehydrieren läßt, ist es sinnvoll, dem Reaktionsgemisch von Tetrazin **183** und Fenestren **29** nach erfolgter Reaktion (ca. 60 h) einen Überschuß Oxidationsmittel zuzufügen. Diese Suspension wird anschließend weitere 3 h gerührt. Reines Pyridazin **185** kann durch säulenchromatographische Filtration (Chloroform/Ethylacetat (5:1)) in einer Ausbeute von 95% isoliert werden. Die NMR-Spektren von **185** sind aufgrund der hohen Symmetrie des Moleküles sehr linienarm. So wird für die Brückenkopfprotonen an den Positionen 4b und 16b bzw. 8b und 12b und für die Protonen der beiden Methylestergruppen jeweils nur ein Singulett bei $\delta = 5.60$ und 4.89 bzw. bei $\delta = 4.14$ beobachtet.

Eine interessante Möglichkeit zur Modifizierung von **185** stellt die Reduktion von Pyridazinen mit Zink in Eisessig⁹⁵ dar. So wird durch die Reaktion von **185** mit Zink in Eisessig bei 20 °C innerhalb von 24 h das Pyrrol **186** gebildet. Nach Eintragen des Reaktionsgemisches in Ammoniak, Extraktion mit Chloroform/Isopropanol (1:1) und säulenchromatographischer Reinigung kann **186** in einer Ausbeute von 51% isoliert werden. Wie für **185** sind auch für das Pyrrol **186** im ¹H-NMR-Spektrum nur drei Singuletts für die nicht an den aromatischen Kernen gebundenen Protonen vorhanden. Die NH-Gruppe erzeugt ein breites Singulett bei $\delta = 9.52$.

Leider konnte bis jetzt die Verseifung und Decarboxylierung von **185** und **186**, wie sie in der Literatur für ähnliche Pyridazine bzw. Pyrrole beschrieben ist,⁹⁵ nicht erzwungen werden. So konnte bei der Umsetzung von **185** und **186** mit 2.5 N NaOH in THF nach der Aufarbeitung massenspektrometrisch kein Produkt nachgewiesen werden. Das unsubstituierte Pyrrol **187** ist jedoch eine reizvolle Verbindung. So ist in der Literatur die Kondensation von 3,4-Dimethylpyrrol mit Formaldehyd in Gegenwart von HCl beschrieben.^{95b} Dabei wurde mit einer Ausbeute von 47% das 2,3,7,8,12,13,17,18-Octamethylporphin **188** isoliert. Die Reaktion von **187** unter den gleichen Bedingungen könnte zu dem vierfach Fenestran-anellierten Porphin **189** führen, bei dem jeweils vier Benzolkerne in C₄-symmetrisch geordneter Weise zwei Trichter um das Molekülzentrum bilden. Die restlichen vier Benzolkerne würden in dieser hypothetischen Struktur senkrecht auf der xy-Ebene in x- und y-Richtung stehen. Das durch Kraftfeldrechnungen (MM+) erzeugte Kalottenmodell in Abb. 14 verdeutlicht dies.

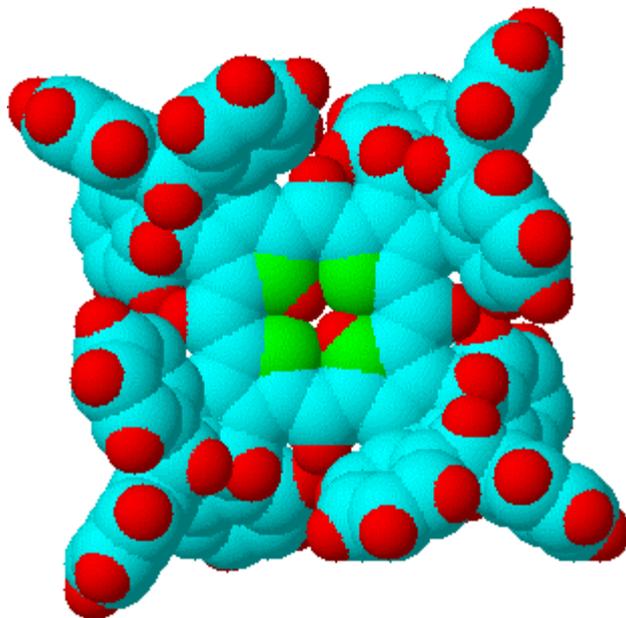
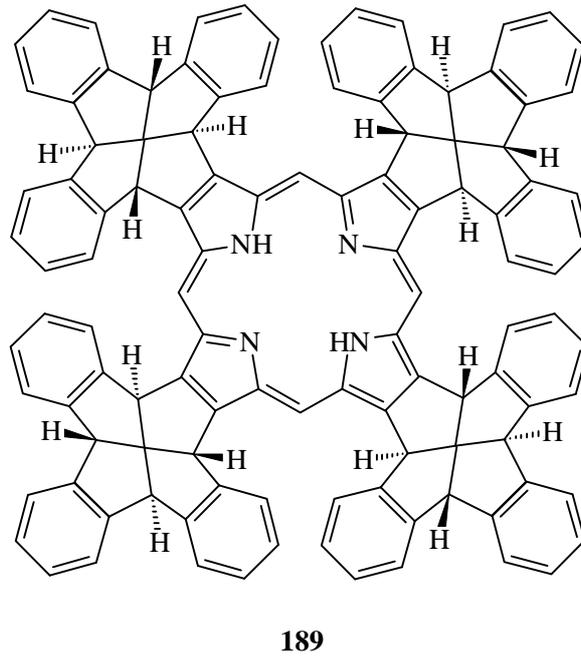
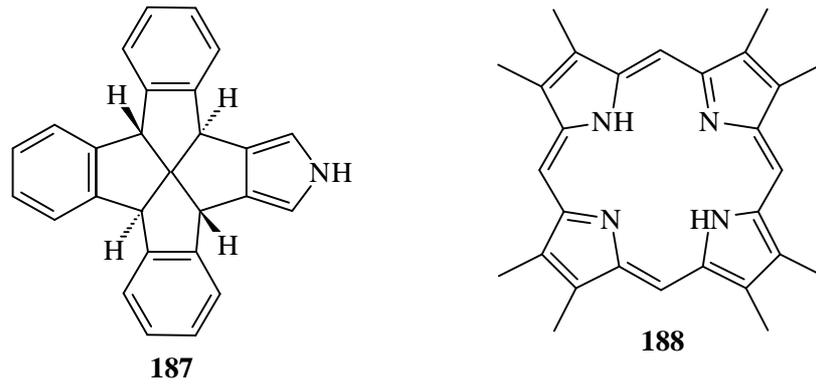
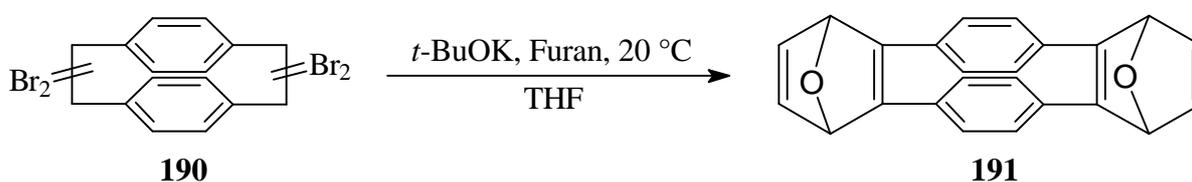


Abbildung 14: Berechnetes (MM+) Kalottenmodell des hypothetischen C_4 -symmetrischen tetrafenestransubstituierten Porphins 189.

4.5 Diels-Alder Reaktionen des all-*cis*-[5.5.5.5]Fenestrins 192

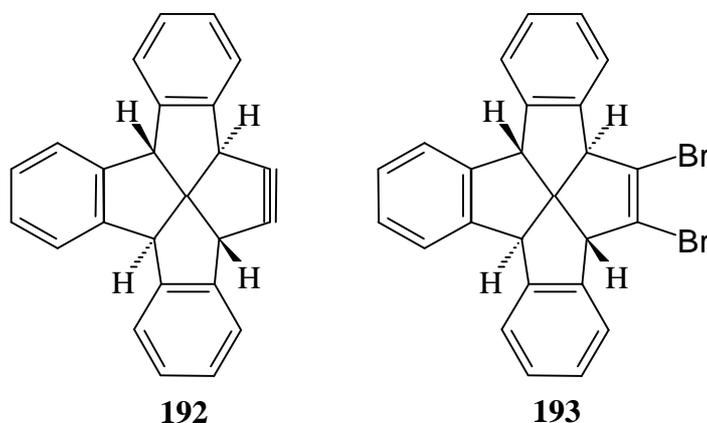
Neben Olefinen sind vor allem Alkine gute Dienophile in Diels-Alder-Reaktionen. So wird die Addition von 1,2,3,4-Tetraphenylcyclopenta-1,3-dienon (Tetracyclon) an Alkine zur Bildung von "Superacenen" genutzt.⁹⁶ Aber auch gespannte – und damit sehr kurzlebige und reaktive – Alkine können durch geeignete Abfangreagenzien für die präparative Chemie genutzt werden. So kann aus dem gesättigten Tetrabrom-[2.2]paracyclophan **190** durch Rühren bei 20 °C mit Kalium-*tert*-butoxid in Furan mit einer Ausbeute von 23% das Bis(furan)-Addukt **191** erhalten werden (Schema 61).⁹⁷



Schema 61

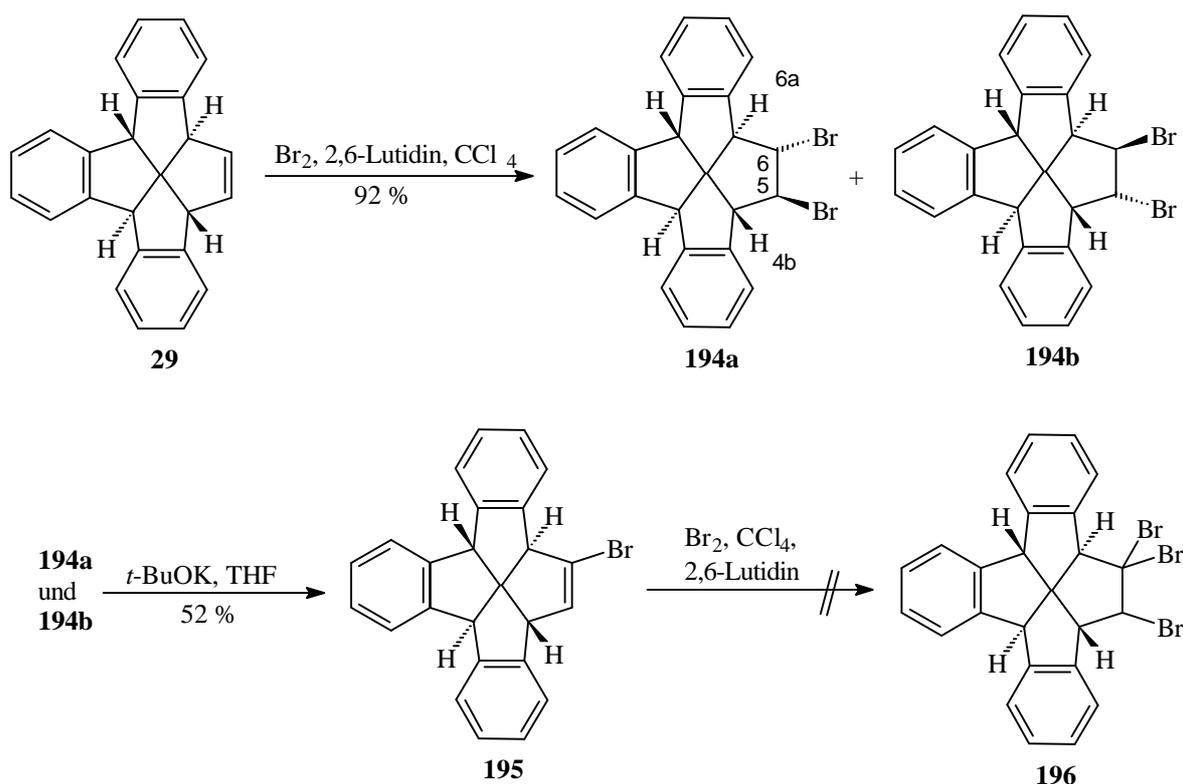
Die Existenz von Cyclopentinen⁹⁸ wurde zuerst durch die Abfangreaktionen mit 2,5-Diphenyl-3,4-benzofuran nachgewiesen.⁹⁹ Dabei wurde das Cyclopentin durch Oxidation von 1,2-Cyclopentadion-bishydrazon mit Bleitetraacetat und durch Umsetzung von 1,2-Dibromcyclopenten mit Magnesium dargestellt.

Das für die Synthese des Cyclopentins **192** benötigte Dibromolefin **193** sollte leicht aus dem Olefin **29** durch zweimalige Bromierung mit jeweils anschließender Dehydrobromierung zugänglich sein.



Die Bromierung des Olefins **29** ist jedoch nicht so trivial wie vermutet. So führt die Umsetzung von **29** mit einer äquimolaren Menge Brom in Tetrachlorkohlenstoff bei

0° C zu einem nicht identifizierbaren Substanzgemisch. Vermutlich werden die benzylicischen Positionen bei Anwesenheit von HBr ebenfalls bromiert und reagieren dann in unübersichtlicher Weise weiter. Diese Vermutung wird dadurch gestützt, daß durch Zugabe von 2,6-Lutidin die beiden C_2 -symmetrischen Dibromide **194a** und **194b** mit einer Ausbeute von 92% isoliert werden können (Schema 62). Die säulenchromatographische Trennung (Eluens: *n*-Hexan/ $CHCl_3$ 3:1) erlaubt die eindeutige Charakterisierung der beiden Isomeren.



Schema 62

Die C_2 -Symmetrie der beiden Isomeren wird jeweils durch die Anzahl der Signale in den ^{13}C -NMR-Spektren und durch die Singulets für die beiden benzyldrylichen Protonen in den 1H -NMR-Spektren bestätigt. Außerdem sei bemerkt, daß eine *cis*-Bromierung an Olefine unter diesen Reaktionsbedingungen äußerst ungewöhnlich wäre. Die Stereochemie der 5- und 6-Position der Isomere wird durch die entsprechenden $^1H^1H$ -Kopplungskonstanten belegt. So zeigt **194a** im 1H -NMR-Spektrum für die Protonen in 4b-, 5-, 6- und 6a-Position ein AA'BB'-Spektrum, während in **194b** von diesen Protonen zwei Dubletts bei $\delta = 5.23$ und 4.66 mit jeweils $^3J = 4.9$ Hz erzeugt werden. Diese Beobachtung entspricht den berechneten

Diederwinkeln. So wird für **194b** mit $5\alpha,6\beta \approx 90^\circ$ ein Diederwinkel berechnet, der ${}^3J_{5\alpha,6\beta} \approx 0$ voraussagt. Dagegen erlaubt ein Diederwinkel von ca. 12° für die Protonen in 5- und 6- Position in **194a** ein Spektrum mit komplexerem Kopplungsmuster.

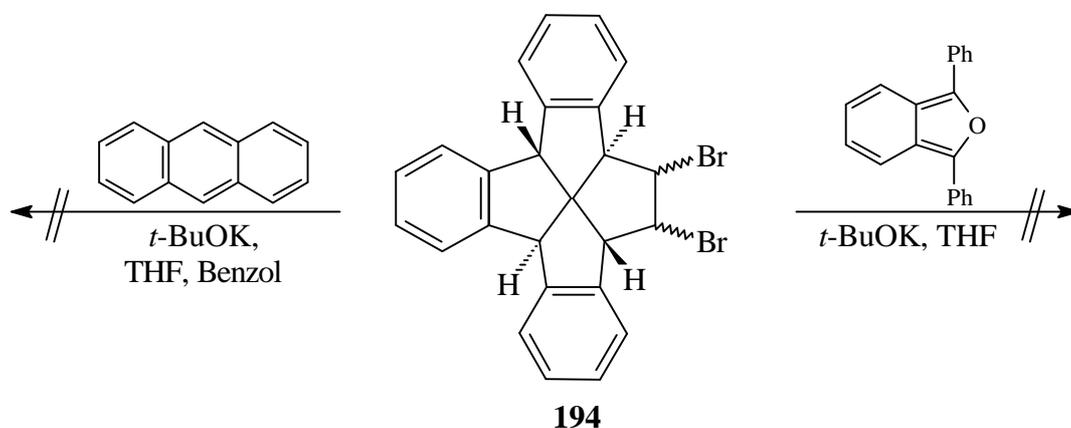
Da in **194a** die voluminösen Bromatome eine maximale Entfernung von den Benzolkernen besitzen, ist die Bildung von **194a** gegenüber **194b** thermodynamisch begünstigt. Interessanterweise beobachtet man auch einen kinetischen Effekt. So wird durch ${}^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bei höheren Zutropfgeschwindigkeiten (d.h. höheren Bromkonzentrationen) eine Zunahme der Bildung von **194b** beobachtet.

Die Dehydrobromierung von **194** wird mit *t*-BuOK in THF bei 20°C durchgeführt und liefert in mäßigen Ausbeuten das Bromolefin **195**. Dessen zwölf aromatische Protonen erzeugen im ${}^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mehrere Multipletts von $\delta = 7.18\text{-}7.64$. Die benzhydrylischen Protonen zeigen ein Singulett bei $\delta = 4.83$. Aus dem ${}^1\text{H}^1\text{H-COSY}$ -Spektrum geht hervor, daß Kopplungen zwischen dem benzyllischen Proton an C(4b), dem olefinischen Proton und dem benzyllischen Proton an C(6a) vorliegen. Da diese Fernkopplungen mit $J \approx 2.4$ Hz in etwa den gleichen Betrag wie die vicinale ${}^3J_{6,6a}$ -Kopplung aufweisen, zeigen diese drei Protonen drei Doppeldoublets bei $\delta_6 = 6.11$, $\delta_{4b} = 4.43$ und $\delta_{6a} = 4.30$ mit jeweils $J_{(1)} \approx J_{(2)} \approx 2.4$ Hz.

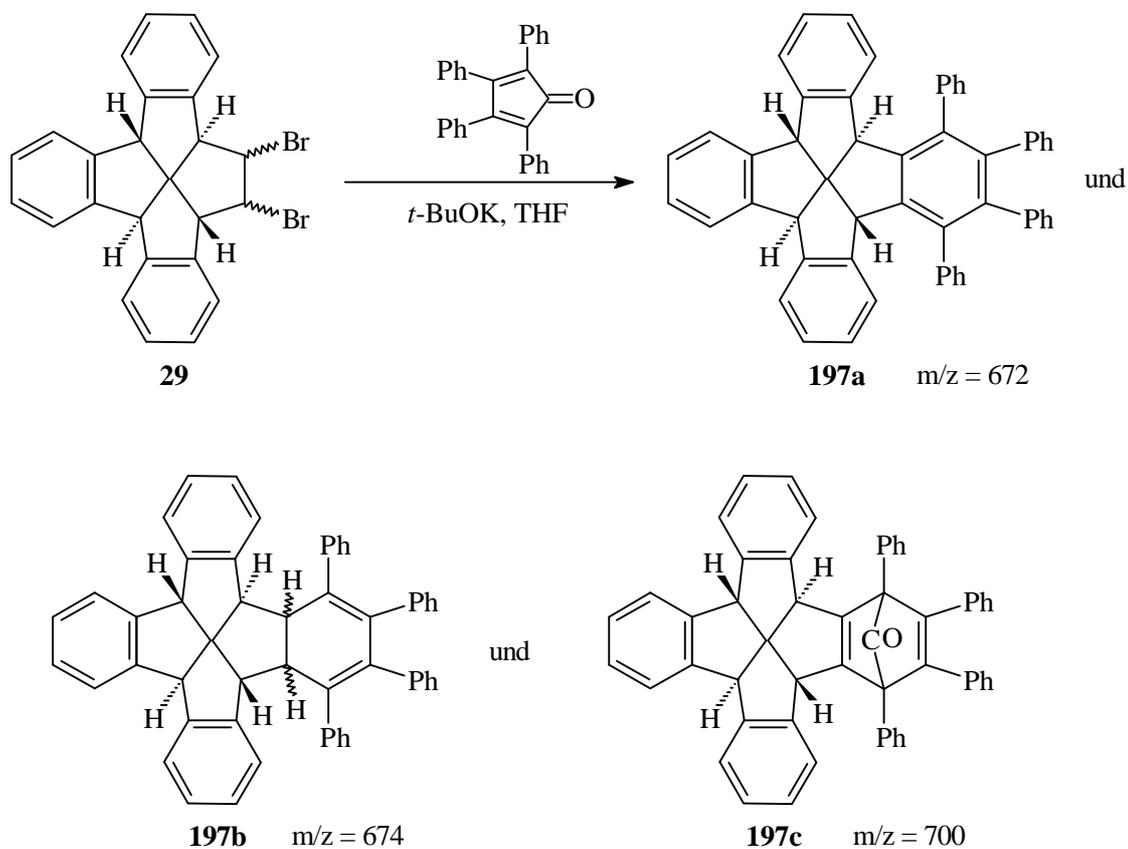
Unerwarteterweise kann das Monobromketon-Olefin **195** jedoch nicht zum Tribromid **196** umgesetzt werden, das eine mittlere Molmasse von $M = 557$ besitzen sollte. Die Reaktion von **195** mit Brom und 2,6-Lutidin in Tetrachlorkohlenstoff bei 20°C und unter Rückfluß führt zu einem Gemisch, in dem ${}^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch kein Produkt identifiziert werden kann. Im Massenspektrum deutet sich anhand der Peaks bei $m/z = 472:474:476$ (1:2:1) nur ein Dibromid unbekannter Struktur an. Das Dibromolefin **193** sollte eine Massenverteilung von $m/z = 474:476:478$ mit einem Intensitätsverhältnis von ca. 1:2:1 aufweisen. Vermutlich ist die sterische Hinderung durch die beiden Benzolringe des Fenestrangerüstes so groß, daß der Angriff des Bromid-Ions nicht mehr erfolgen kann. Aus diesem Grund ist die Erzeugung des Alkins **192** durch Umsetzung von **193**, z.B. mit Magnesium oder *n*-Butyllithium, nicht möglich. Heck-Kupplungen mit dieser Verbindung, deren Produkte sich anschließend z.B. mit DDQ zu einem Benzolring cyclisieren lassen sollten, können deshalb ebenfalls nicht erprobt werden.

Dennoch sind mit den Dibromiden **194** als Edukt, analog zur Diels-Alder-Addition von Furan an **190**,⁹⁷ Cycloadditionsreaktionen möglich. Allerdings führt auch die Reaktion von **194** und Anthracen mit Kalium-*tert*-Butoxid in siedendem wasserfreien

THF/Benzol (1:1) nach einer Reaktionszeit von 7 d nach massenspektrometrischen Untersuchungen nicht zu einem Cycloadditionsprodukt (Schema 63). Das gleiche Ergebnis zeigt die Reaktion von **194** mit 2,5-Diphenyl-3,4-isobenzofuran in wasserfreiem THF unter den gleichen Reaktionsbedingungen.



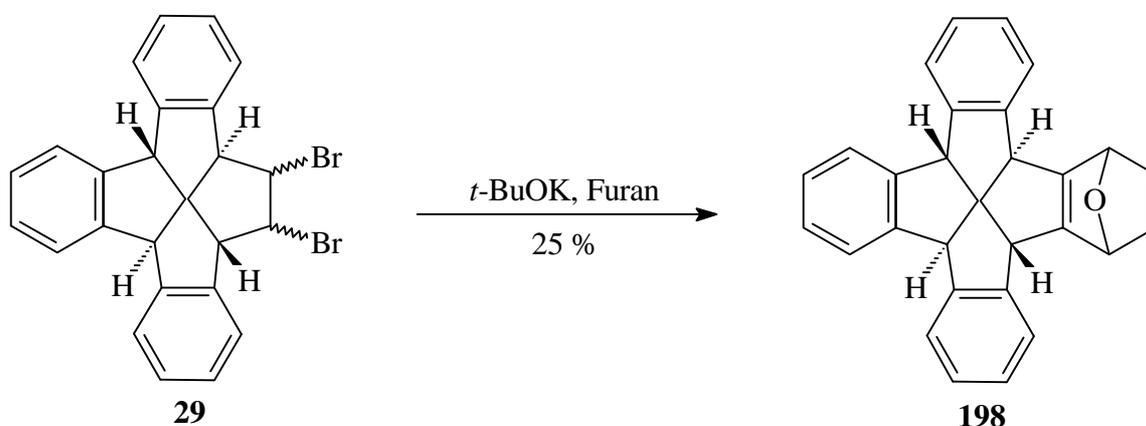
Schema 63



Schema 64

Dagegen können nach 15-stündigem Erhitzen unter Rückfluß des Dibromfenestrans **194** mit Tetracyclon und *t*-BuOK in THF massenspektrometrisch das Cycloadditionsprodukt **197c**, das 1,2,3,4-Tetraphenylfenestrindan **197a** und das 4a,16c-Dihydro-1,2,3,4-tetraphenylfenestrindan **197b** nachgewiesen werden.

Wesentlich besser verläuft die Abfangreaktion des Cyclopentins **192**, wenn das Dien in sehr großem Überschuß eingesetzt werden kann. Das ist bei der Reaktion von **194** mit *t*-BuOK in Furan der Fall. So kann nach einer Reaktionszeit von 3 d das Cycloaddukt **198** in einer Ausbeute von 25% isoliert werden (Schema 65). Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt bei $\delta = 6.52$ und 6.22 deutlich zwei Signale, die den olefinischen Protonen des Oxanorbornadien-Teils zugeordnet werden können. Mit den Signalen bei $\delta = 5.49$ und 5.15 sind – wie für diese C_1 -symmetrische Verbindung zu erwarten – zwei Signale für die oxy-substituierten Brückenkopf-Positionen vorhanden. Das Vorliegen dieser Gruppe wird auch durch die Signale bei $\delta = 85.4$ und 81.5 ppm im ¹³C-NMR-Spektrum bestätigt. Die Molekülmasse von **198** kann massenspektrometrisch nicht nachgewiesen werden. Mit verschiedenen Ionisationsmethoden beobachtet man stets nur das Retro-Diels-Alder-Produkt **192** mit $m/z = 316$.



Schema 65

Eine Cycloaddition des Bromolefins **195** (Schema 65) mit Furan mit anschließender Bromwasserstoffeliminierung kann hier ausgeschlossen werden, da sich bei der dreitägigen Reaktion des Olefins **29** und des elektronenärmeren und damit reaktiveren Bromolefins **195** in siedendem Furan in beiden Fällen ausschließlich das eingesetzte Edukt isolieren läßt. Trotz der übrigen fehlgeschlagenen Versuche ist – unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse – mit der Darstellung des Fenestrans **198** also

der Nachweis gelungen, daß das hochgespannte Fenestrin **192** als Intermediat erzeugt und in einer Diels-Alder-Reaktion abgefangen werden kann.

4.6 Zusammenfassung

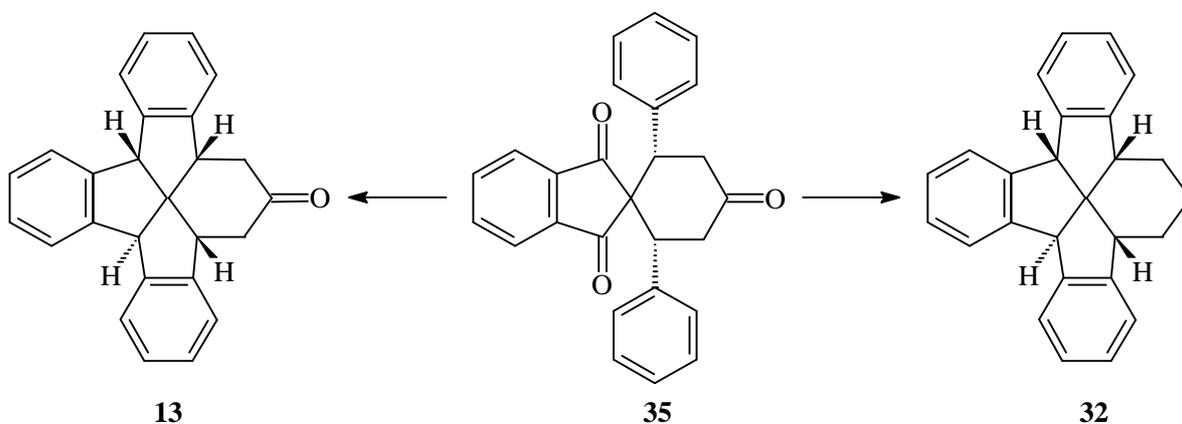
Die Synthesen des all-*cis*-2,3,10,11-Tetramethoxyfenestrinans **142** und des all-*cis*-2,3,6,7,10,11-Hexamethoxyfenestrindans **166** konnten in fast allen Reaktionsstufen analog zur Fenestrindansynthese^{33,34} erfolgreich durchgeführt werden. Die doppelte Michaeladdition des Pentadienons **143** mit den entsprechenden 1,3-Indandionen führt ausschließlich zu den entsprechenden *cis*-Diarylspirotriketonen, welche dann zwangsläufig zu den korrespondierenden *cis,cis,cis,trans*-Fenestrans cyclisiert werden. Daher ist auf der Stufe der *c,c,c,t*-Fenestränktonen **148** und **158** eine basenkatalysierte Epimerisierung zu den all-*cis*-Fenestränktonen **149** und **159** als zusätzlicher Reaktionsschritt erforderlich. Diese *c,c,c,t* → all-*cis*-Isomerisierung wurde in Kapitel 2.2.3 ausführlich diskutiert.

Die Synthese des 2,3,6,7,10,11,14,15-Octamethoxyfenestrindans **140** dagegen konnte mit Hilfe der Diels-Alder-Addition eines entsprechenden Diens nicht realisiert werden. Ein Grund dafür ist die hohe Elektronendichte des Olefins **162**. So zeigen schon Versuche an dem weniger elektronenreichen Dienophil **29**, daß elektronenarme Diene wie das Dimethyl-1,2,4,5-tetrazin-3,6-dicarboxylat **183** oder das Tetrachlorthiophen-1,1-dioxid eine wesentlich größere Tendenz zur Diels-Alder-Adduktbildung zeigen als z.B. das Tetrabromthiophen-1,1-dioxid. Elektronenreichere Diene wie 3,4-Bis-(trimethylsilyl)thiophen-1,1-dioxid, 2,5-Diphenyl-3,4-dibromthiophen-1,1-dioxid, Furan und 3,4-Dimethoxyfuran zeigen keine Reaktion mit **29**. Lediglich die Erzeugung einer sehr reaktiven Zwischenstufe, des Fenestrins **192**, ermöglicht eine Diels-Alder-Reaktion zu **198** mit Furan, weil dieses als Lösungsmittel, d.h. in großem Überschuß, eingesetzt werden kann. Dabei wird das Alkin durch basenkatalysierte Dehydrobromierung mit *t*-BuOK aus dem Dibrom-Fenestrans **194** erzeugt. Eine Kontrollreaktion des hierbei als Zwischenprodukt auftretenden Bromolefins **195** mit Furan zeigt, daß eine Diels-Alder-Reaktion auf dieser Stufe auszuschließen ist.

5 Allgemeine Zusammenfassung

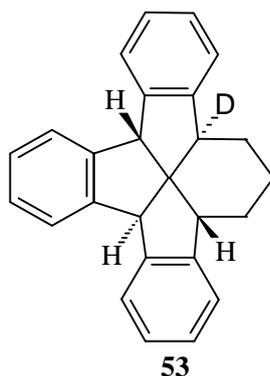
Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die gute Zugänglichkeit, hohe Stabilität und die vielfältigen Substitutionsmöglichkeiten von benzoanellierten Fenestranen für die Darstellung neuer ungewöhnlicher Polycyclen mit [5.5.5.6]- und [5.5.5.5]Fenestran-Kern zu nutzen. Insbesondere wird dabei die Chemie der *cis,cis,cis,trans*-Fenestrane, z.B. des *ccct*-Tribenzo[5.5.5.6]fenestrans **32**, untersucht. Diese im Vergleich zu den all-*cis*-Isomeren stark gespannten Fenestrane weisen stark aufgeweitete C-C-C-Bindungswinkel an der zentralen C(C)₄-Einheit auf. Die gleiche Intention wird bei dem Versuch verfolgt, phenanthro-substituierte Fenestrane als Vorstufen für brückenkopf-ungesättigte [5.5.5.5]Fenestrane zu synthetisieren, die ebenfalls sehr große C-C-C-Bindungswinkel an der zentralen C(C)₄-Einheit besitzen sollten. Im dritten Schwerpunkt dieser Arbeit wird die Darstellung von mehrfach *ortho*-dimethoxy-substituierten Fenestrindanen untersucht. Derartige Dimethoxyfenestrindane sind interessant, weil sie nach oxidativer Spaltung zu Muconsäureester-Derivaten als Ausgangsverbindungen für neuartige Tentakelmoleküle mit [5.5.5.5]-Fenestran-Kern genutzt werden können.

Einer der Vorteile der Benzoanellierung an Fenestrane zeigt sich in der verblüffend leichten Zugänglichkeit der *cis,cis,cis,trans*-[5.5.5.6]Fenestrane **13** und **32**. Das Keton **13** und der Kohlenwasserstoff **32** sind aus dem *cis*-Spirotriketon **35** in drei bzw. vier unabhängigen Stufen und in guten Gesamtausbeuten (80% bzw. 52%) zugänglich.



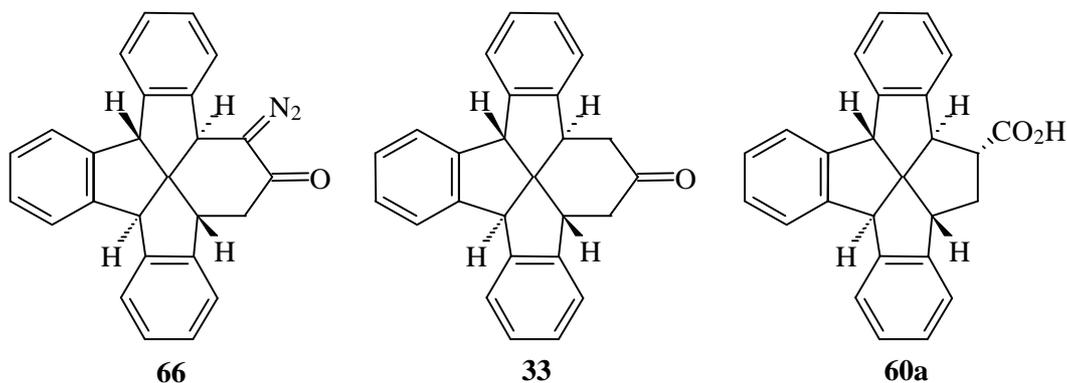
Eine Reihe von Versuchen, die Effizienz der Synthese von **32** zu erhöhen, zeigt einen äußerst überraschenden Effekt. Unter verschiedenen Reaktionsbedingungen

erweist sich hierbei das *cis,cis,cis,trans*-[5.5.5.6]Fenestran-Gerüst in Gegenwart von Basen als äußerst labil. So erhält man bei der Wolff-Kishner-Reduktion des Ketons **13**, bei der Zersetzung des entsprechenden Hydrazons (**36**) mit Kalium-*tert*-butoxid in DMSO und bei der Desulfurierung des entsprechenden Thioketals (**39**) mit Raney-Nickel stets das epimerisierte Produkt, das all-*cis*-[5.5.5.6]Fenestran (**31**). Im Gegensatz dazu wird unter basenfreien Bedingungen, wie der Clemmensen-Reduktion des Ketons **13**, der radikalischen Desulfurierung des Thioketals mit Tri-(*n*-butyl)zinnhydrid und der Zersetzung des von **13** abgeleiteten Tosylats (**42**) mit Lithiumaluminiumhydrid ausschließlich der *cis,cis,cis,trans*-[5.5.5.6]Kohlenwasserstoff **32** erhalten. Diese Befunde und anschließende gezielte basenkatalysierte H/D-Austauschexperimente führen zur Aufklärung des Epimerisierungsmechanismus. So wird bei der Umsetzung von **32** mit Kaliumdeuteroxid bei 180 °C in *O,O*-dideuteriertem Diethylenglykol und einem Umsatz von 50% nur das monodeuterierte und zugleich epimerisierte all-*cis*-[5.5.5.6]Fenestran **53** erhalten. Die Spannung des *ccct*-Fenestrans **32** führt also dazu, daß das *benzylische* Proton an C(7a) acider ist als die beiden *benzhydrylischen* Protonen. Damit erfolgt die Epimerisierung durch einen einfachen Deprotonierungs-/Reprotonierungsmechanismus. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **32** zeigt – im Einklang mit der erhöhten Acidität der C(7a)-H-Bindung – relativ starken sp^2 -Charakter dieser Brückenkopf-Positionen sowie deutlich aufgeweitete C-C-C-Bindungswinkel ($\alpha = 115.8^\circ$ und $\beta = 120.8^\circ$) am zentralen Kohlenstoffatom.

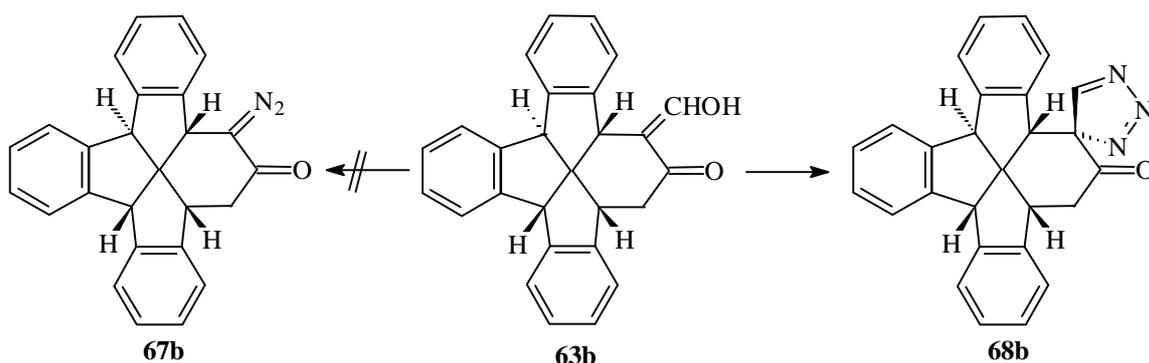


Wegen der Basenempfindlichkeit des *cis,cis,cis,trans*-[5.5.5.6]Fenestran-Gerüsts ist die Ringverengung zu einem *ccct*-[5.5.5.5]Fenestran – wie in der all-*cis*-Reihe etabliert – durch Favorskii-Umlagerung ausgeschlossen. Daher wurden verschiedene alternative Ringverengungsmethoden am all-*cis*-[5.5.5.6]Fenestran-Gerüst getestet. In der Tat liefern in der all-*cis*-Reihe die Photo-Wolff-Umlagerung von **66** und die

Thallium-katalysierte Umlagerung des Ketons **33** die erwartet Fenestran-Säure **60a** in guten Ausbeuten.

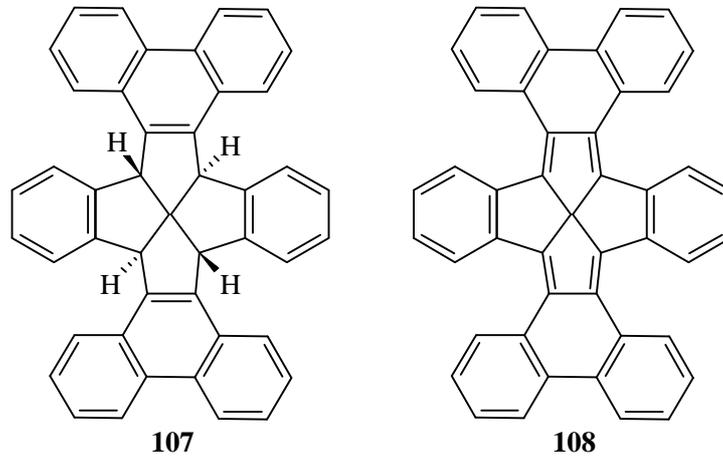


Beide Reaktionswege sind jedoch nicht auf das *cis,cis,cis,trans*-Fenestran-Gerüst übertragbar. So ist bei der Reaktion des *ccct*-[5.5.5.6]Fenestranketons **13** mit Thallium(III)-nitrat unter verschiedenen Reaktionsbedingungen das zu erwartende Produkt massenspektrometrisch nicht nachweisbar. Der Reaktionsweg über die Photo-Wolff-Umlagerung ist schon auf der Stufe des α -Diazoketons (z.B. **67b**) verbaut. So werden bei der Umsetzung der formylierten Derivate von **13**, wie des α -Hydroxymethylenketons **63b**, mit Mesylazid nicht die erwarteten α -Diazoketone (z.B. **67b**), sondern zur großen Überraschung die entsprechenden Spirotriazole (z.B. **68b**) isoliert. Eine plausible Erklärung für das Ausweichen der Reaktion unter Bildung dieses recht labilen Produktes (Zersetzung bei $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ in wenigen Tagen) kann jedoch zur Zeit nicht gegeben werden.

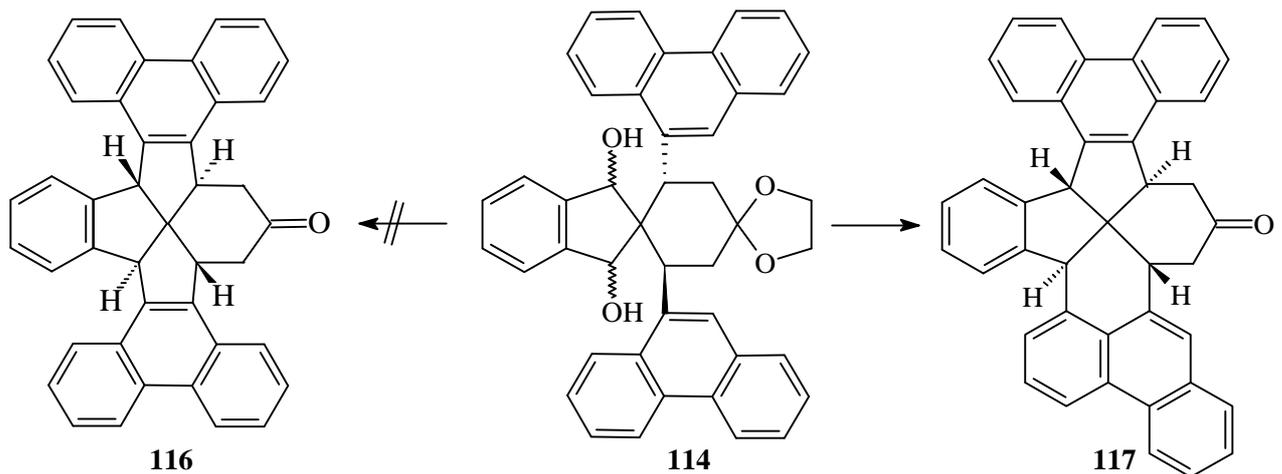


Brückenkopf-ungesättigte Fenestrane sollten am zentralen Kohlenstoff-Atom ähnlich große C-C-C-Bindungswinkel aufweisen wie die verwandten *ccct*-Fenestrane. Daher werden in der vorliegenden Arbeit Wege gesucht, auf denen benzoanellierte Fenestrindane mit ungesättigten Brückenköpfen zugänglich sind. Da im Grundkörper, dem Fenestrindan (**23**), durch Einführung von Brückenkopfdoppelbindungen die

Aromatizität zweier Benzolkerne aufgehoben wird, ist das entsprechende Produkt thermodynamisch sehr ungünstig. Dagegen sollte die Destabilisierung beim Übergang vom phenanthro-anellierten Fenestran **107** zum brückenkopf-unsubstituierten Analogon **108** thermodynamisch erheblich weniger ungünstig sein.



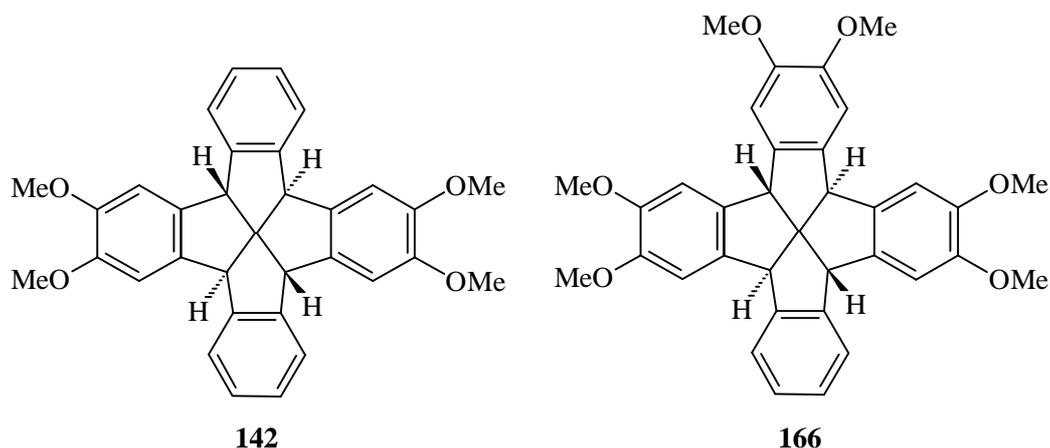
Versuche, das [5.5.5.6]Fenestranketon **116** als wichtige Vorstufe von **107** zu synthetisieren, führen überraschenderweise in die Reihe der [5.5.6.6]Fenestrane. So liefert die Cyclodehydratisierung des auf "klassischem" Wege zugänglichen *trans*-Diphenanthrospiroidiols **114** nicht das all-*cis*-[5.5.5.6]Fenestranketon **116**, sondern das [5.5.6.6]-Isomer **117**.



Ein ähnliches Cyclisierungsverhalten wird auch bei der Cyclodehydratisierung des zu **114** isomere *cis*-Diphenanthrospiroidiols **115** beobachtet. Vermutlich führt auch hier der hohe Raumanspruch der Phenanthrenreste zu diesen ungewöhnlichen [5.5.6.6]-Fenestranketonen und wahrscheinlich sogar zu den entsprechenden [5.6.6.6]-

Isomeren (**121** bzw. **122**). Damit ist jedoch der Syntheseweg zu **107** schon auf einer frühen Synthesestufe versperrt.

Als Grundlage für die Synthese von Tentakelmolekülen auf Fenestrin-Basis werden zwei *ortho*-dimethoxy-substituierte Fenestrindane (**142** und **166**) vorgestellt. Bei diesen Untersuchungen trat zunächst das unerwartete Problem auf, daß anstelle der benötigten *trans*-Diarylspirotriketone nur die *cis*-Isomeren zugänglich sind. Daher liefert die Cyclodehydratisierung nach Reduktion zu den entsprechenden Spirodiolen zwangsläufig die *cis,cis,cis,trans*-[5.5.5.6]Fenestrinketone **148** und **158**. Interessanterweise gelingt hier durch gezielte basenkatalysierte Epimerisierung dieser Ketone die Darstellung der entsprechenden all-*cis*-Isomere **149** bzw. **159**, so daß schließlich die beiden Fenestrindane **142** und **166** in guten Gesamtausbeuten zugänglich sind.



Abschließend läßt sich sagen, daß die Benzoanellierung der Fenestrane sowohl Vorteile als auch Nachteile mit sich bringt. So gelingt ein derart leichter Einstieg in die Chemie der *cis,cis,cis,trans*-Fenestrane wie bei **13** nur mit benzoanellierten Derivaten. Allerdings zeigt sich auch, daß sich die Stabilisierung negativer Ladungen in der benzylichen Position an C(7a) nachteilig auf die Basenstabilität des *cis,cis,cis,trans*-Fenestrin-Gerüsts auswirkt. Aus diesem Grund ist auch eine Ringverengung der *ccct*-[5.5.5.6]Fenestrane zu den *ccct*-[5.5.5.5]Fenestrinen nicht möglich. Vielmehr kommt es hier zum Teil zu sehr überraschenden Ausweichreaktionen. Dagegen ist die gezielte Synthese mehrfach methoxy-substituierter Fenestrindane nur aufgrund der einfachen Zugänglichkeit der benzoanellierten *cis,cis,cis,trans*-[5.5.5.6]Fenestrane und insbesondere ihrer leichten, basenkatalysierten Epimerisierung möglich.

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeine Methoden

Die Schmelzpunkte wurden mit dem *Electrothermal Meltingpoint Apparatus* gemessen. Alle angegebenen Werte sind nicht korrigiert.

Die Infrarotspektren wurden mit dem Spektrophotometer *IR-841* der Firma *Perkin-Elmer* gemessen.

Alle Kernresonanzspektren wurden mit den Spektrometern *Bruker AC 250 P* oder *Bruker DRX 500* gemessen. Als interner Standard wurde beim Gerät *Bruker AC 250 P* Tetramethylsilan (TMS) verwendet. Die Messungen am Gerät *Bruker DRX 500* wurden auf das Lösungsmittel referenziert. Die Zuordnung der Resonanzen wurde durch NOESY und COSY-Messungen (^1H - ^1H und ^1H - ^{13}C) ermöglicht. Bei der Aufnahmen der ^{13}C -NMR-Spektren wurde die Breitbandentkopplung in Kombination mit der DEPT- bzw. APT-Technik verwendet. Die Angaben der Multiplizitäten der Signale bedeuten: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett, dd = Dublett von Dubletts, ddd = Dublett von Dubletts von Dubletts usw.. Für die Angaben der ^{13}C -Spektren gilt: p = primärer, s = sekundärer, t = tertiärer und q = quarternärer Kohlenstoff.

Die Massenspektren und Feinmassenbestimmungen wurden mit dem doppelt fokussierenden Gerät *VG Autospec* der Firma *Fisons* aufgenommen. Als Referenz für die Massenfeinbestimmung wurde PFK verwendet.

Die Elementaranalysen wurden in der Zentralen Analytik der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld mit dem Gerät *Perkin Elmer 240* ausgeführt.

Für die Photoreaktionen wurden Photoreaktoren der Firma *Normag* verwendet.

Die Dünnschichtchromatographie erfolgte auf DC-Alufolien *Kieselgel 60 F₂₅₄* der Firma *Merck*.

Zur Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60, 0.063-0.200 mm der Firmen *Merck* und *Macherey-Nagel* verwendet.

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

Für die Darstellung von "KF/Celite" wurde das Kieselgur *Celite 545* der Firma *Fluka* verwendet.

1.2 Synthesen

(4b α ,7a α ,11b α ,15b β)-4b,5,7,7a,11b,15b-Hexahydro-6H-dibenzo[2,3:4,5]pentale- no[1,6-*jk*]fluoren-6-on **13¹⁰⁰**

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 7.47-7.50 (m, 1 H), 7.38-7.41 (m, 1 H), 7.02-7.21 (m, 10 H), 4.58 (s, 1 H), 4.43 (s, 1 H), 4.28 (dd, ³J = 3.5 Hz, ³J = 14.7 Hz, 1 H), 4.28 (dd, ³J = 1.8 Hz, ³J = 5.6 Hz, 1 H), 3.38 (dd, ²J = 15.1 Hz, ³J = 5.6 Hz, 1 H), 2.94 (dd, ²J = 18.6 Hz, ³J = 3.5 Hz, 1 H), 2.70 (dd, ²J = 15.1 Hz, ³J = 1.8 Hz, 1H), 2.27 (dd, ²J = 18.6 Hz, ³J = 14.7 Hz, 1 H).

(4b α ,7a β ,11b α ,15b β)-5,6,7,7a,11b,15b-Hexahydro-4bH-dibenzo[2,3:4,5]pentale- no[1,6-*jk*]fluoren **31³³**

a) Wolff-Kishner-Reduktion des *cis,cis,cis,trans*-[5.5.5.6]Fenestraketons **13**:

140 mg (400 μ mol) **13**, 100 mg fein gepulvertes KOH und 150 μ l Hydrazinhydrat werden in 4 ml Diethylenglykol 3 h lang bei 130 °C gerührt. Anschließend wird die Temperatur langsam auf 180 °C erhöht, wobei flüchtige Reaktionsprodukte abdestilliert werden. Dann wird weitere 2 h lang bei 180 °C gerührt. Die auf 20 °C abgekühlte Mischung wird dann mit Wasser verdünnt und mit 2N HCl angesäuert. Die Lösung wird mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird über Na₂SO₄ getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird aus Diethylether/THF (4:1) umkristallisiert.

Ausbeute: 98 mg (295 μ mol) 74%, farbloser Feststoff.

Schmelzpunkt: 203-207 °C; das ¹H-NMR-Spektrum entspricht den Daten in Lit. 33.

b) Reduktion der *cis,cis,cis,trans*- und *all-cis*-Hydrazone **36** und **37**:

Jeweils 100 mg (287 μ mol) **36** oder **37** werden mit 200 mg *t*-BuOK in 10 ml DMSO 15 h lang bei 20 °C gerührt. Anschließend wird die braune Lösung mit 150 ml Wasser verdünnt, mit 2N HCl angesäuert und mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird über Na₂SO₄ getrocknet, eingeengt und der Rückstand wird aus Diethylether/THF (4:1) umkristallisiert.

Ausbeute: 63 mg (190 μ mol) 66% aus **36**, 77 mg (232 μ mol) 81% aus **37**,

farbloser Feststoff.

Schmelzpunkt: 202-205 °C, das ¹H-NMR-Spektrum entspricht den Daten in Lit. 33.

c) Reduktion des *cis,cis,cis,trans*-Dithiolans **39** mit Raney-Nickel:

Raney-Nickel wird aus 15 g Ni/Al-Legierung frisch hergestellt, mit Wasser neutral gewaschen (pH = 7) und zu einer Lösung aus 580 mg (1.37 mmol) **39** in 100 ml

1,4-Dioxan gegeben. Die Suspension wird 15 h lang unter Rückfluß gerührt, der Katalysator wird anschließend von der heißen Lösung abfiltriert und zwei mal mit jeweils 25 ml heißem 1,4-Dioxan gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden eingeeengt, und der Rückstand wird aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 367 mg (1.10 mmol) 80%, farbloser Feststoff.

Schmelzpunkt: 203-205 °C, das ¹H-NMR-Spektrum entspricht den Daten in Lit. 33.

d) Reduktion des all-*cis*-Dithiolans **40** mit Raney-Nickel:

920 mg (2.17 mmol) **40** werden unter den gleichen Bedingungen wie unter c) beschrieben umgesetzt.

Ausbeute: 632 mg (1.90 mmol) 87%, farbloser Feststoff.

Schmelzpunkt: 204-205 °C, das ¹H-NMR-Spektrum entspricht den Daten in Lit. 33.

e) Reduktion des all-*cis*-Dithiolans **40** mit Tributylzinnhydrid:

Zu einer Lösung aus 130 mg (307 µmol) **40** in 15 ml trockenem Benzol werden 15 mg AIBN und 0.40 ml (1.49 mmol) Tri-*n*-butylzinnhydrid gegeben und 5 h lang unter Rückfluß gerührt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibt ein öliger Rückstand, der nach einigen Stunden kristallisiert. Dazu werden 5 ml Ethanol gegeben und die so entstandene Suspension wird 15 h lang bei 20 °C gerührt, wobei die meisten zinnorganischen Nebenprodukte (z.B. Bis(tributylstannyl)-ethandithiolat und Bis[tri-(*n*-butyl)zinn]sulfide) gelöst werden. Der Feststoff wird abfiltriert und die verbleibenden Verunreinigungen werden mittels Säulenchromatographie (Eluens: *n*-Hexan) entfernt. Das Produkt wird anschließend mit Ethylacetat eluiert.

Ausbeute: 82 mg (262 µmol) 80%, farbloser Feststoff.

Schmelzpunkt: 202-205 °C, das ¹H-NMR-Spektrum entspricht den Daten in Lit. 33.

f) Cyclodehydratisierung des *trans*-Diphenylspirodiols **49**:

300 mg (811 µmol) **49** werden in 40 ml Toluol mit 1.5 g Orthophosphorsäure (85%) 15 h lang unter Wasserabscheidung bei 111 °C gerührt. Die heiße Lösung wird anschließend vorsichtig vom braunen Bodensatz abdekantiert und eingeeengt. Das so erhaltene Rohprodukt wird aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 242 mg (730 µmol) 90%, farbloser Feststoff.

Schmelzpunkt: 204-206 °C, das ¹H-NMR-Spektrum entspricht den Daten in Lit. 33.

**(4b α ,7a α ,11b α ,15b β)-5,6,7,7a,11b,15b-Hexahydro-4b*H*-dibenzo[2,3:4,5]pentale-
no[1,6-*jk*]fluoren **32****

a) Reduktion des *cis,cis,cis,trans*-Tosylates **42**:

Eine Suspension aus 150 mg (3.95 mmol) LiAlH₄ und 0.60 g (1.19 mmol) **42** in 90 ml trockenem THF wird 15 h lang unter Rückfluß gerührt. Die auf 0° C gekühlte Lösung wird vorsichtig mit Ammoniumchloridlösung hydrolysiert und anschließend mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird mit 10%-iger Natriumthiosulfatlösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wird aus *n*-Hexan/Ethylacetat (3:1) umkristallisiert. Es werden 337 mg (ca. 85%) eines farblosen Feststoffes erhalten, der zu 85% das *cis,cis,cis,trans*-[5.5.5.6]Fenestran **32** und zu 15% das Olefin **43a** enthält (¹H-NMR). 260 mg (783 μ mol) dieses Gemisches werden in 50 ml trockenem Ethylacetat/THF (3:2) gelöst und nach Zugabe von 20 mg Palladium/Aktivkohle (10%, Merck) 2 d lang unter Wasserstoff bei Normaldruck geschüttelt. Der Katalysator wird abfiltriert und mit THF gewaschen. Das Filtrat wird eingeeengt, und der so erhaltene ölige Rückstand wird aus Ethanol kristallisiert.

Ausbeute: 217 mg (654 μ mol) 83%, farbloser Feststoff.

Schmelzpunkt: 220-222 °C.

b) Reduktion des *cis,cis,cis,trans*-Dithiolans **39** mit Tributylzinnhydrid:

130 mg (307 μ mol) **39** werden unter den gleichen Reaktionsbedingungen, wie für **31** unter e) beschrieben, reduziert.

Ausbeute: 89 mg (268 μ mol) 87%, farbloser Feststoff.

Schmelzpunkt: 219-221 °C.

c) Cyclodehydratisierung des *cis*-Diphenylspirodiols **50**:

300 mg (811 μ mol) **50** werden in 40 ml Toluol mit 1.5 g Orthophosphorsäure (85%) 15 h lang unter Wasserabscheidung bei 111 °C gerührt. Die heiße Lösung wird anschließend vorsichtig vom braunen Bodensatz abdekantiert und eingeeengt. Das so erhaltene Rohprodukt wird aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 221 mg (665 μ mol) 82%, farbloser Feststoff.

Schmelzpunkt: 222-223 °C.

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3066, 3019, 2955, 2922, 2871, 1938, 1903, 1789, 1701, 1589, 1468, 1453, 1372, 1335, 1312, 1273, 1207, 1188, 1148, 1101, 1090, 1020, 944, 811, 782, 754, 741, 727, 710, 646, 633 cm⁻¹.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 7.41-7.45 (m, 2 H), 7.00-7.20 (m, 10 H), 4.458 (s, 1 H), 4.451 (s, 1 H), 3.81 (s, 1 H), 3.80 (dd, J = 4.5 Hz, 1 H), 2.32-2.37 (m, 1 H), 2.21-2.24 (m, 1 H), 1.68-1.71 (m, 1 H), 1.53-1.59 (m, 2 H), 1.00-1.09 (m, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): δ = 146.6 (q), 146.3 (q), 145.9 (q), 144.8 (q), 144.7 (q), 143.8 (q), 126.9 (t), 126.8 (t), 126.7 (t), 126.6 (t), 126.4 (t), 126.2 (t), 125.1 (t), 124.6 (t), 124.5 (t), 123.2 (t), 122.8 (t), 120.9 (t), 66.8 (q, *centro-C*), 59.7 (t), 56.4 (t), 47.0 (t), 45.3 (t), 28.1 (s), 18.3 (s), 15.4 (s).

MS (70 eV), m/z (%): 334 (100) [$\text{M}^{+\bullet}$], 306 (15), 305 (34), 293 (14), 292 (20), 291 (34), 289 (19), 257 (24), 215 (20).

| | | | |
|--------------------|------------------------------|-----------------|-----------------|
| <u>CH-Analyse:</u> | $\text{C}_{26}\text{H}_{22}$ | ber.: C: 93.37% | H: 6.63% |
| | | gef.: C: 93.26% | H: 6.54% |
| | HRMS: | ber.: 334.1722 | gem.: 334.1722. |

**(4b α ,7a β ,11b α ,15b β)-4b,5,7,7a,11b,15b-Hexahydro-6H-dibenzo[2,3:4,5]pentale-
no[1,6-*jk*]fluorene-6-on **33**³³ durch Epimerisierung von **13****

1.00 g (2.87 mmol) *cis,cis,cis,trans*-[5.5.5.6]Fenestranton **13** werden in 80 ml DMSO mit 5 g *t*-BuOK 15 h lang bei 20 °C gerührt. Die braune Lösung wird anschließend auf 500 ml Wasser gegeben, mit 2N HCl angesäuert und mit Chloroform extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser, ges. NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingengt. Das so erhaltene Rohprodukt (**33**) wird aus Ethanol/THF umkristallisiert.

Ausbeute: 739 mg (2.12 mmol) 74%, farbloser Feststoff.

Schmelzpunkt: 283-285 °C, das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum entspricht den Daten in Lit. 33.

**(4b α ,7a α ,11b α ,15b β)-4b,5,7,7a,11b,15b-Hexahydro-6H-dibenzo[2,3:4,5]pentale-
no[1,6-*jk*]fluoren-6-hydrazon **36****

1.00 g (2.87 mmol) *ccct*-Fenestranton **13** und 180 mg (3.59 mmol) Hydrazinhydrat werden in 70 ml Ethanol 5 Stunden unter Rückfluß gerührt. Das Produkt kristallisiert bei – 15 °C innerhalb von 15 h. Der farblose Feststoff wird abgesaugt, mit wenig Ethanol gewaschen, aus Ethanol umkristallisiert und getrocknet.

Ausbeute: 820 mg (2.27 mmol) 79%, farbloser Feststoff.

Schmelzpunkt: 168-173 °C (Zers.).

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3392, 3069, 3023, 2956, 2892, 1918, 1723, 1702, 1642, 1606, 1473, 1454, 1425, 1381, 1320, 1301, 1230, 1211, 1152, 1123, 1099, 1071, 1021, 972, 943, 905, 807, 757, 710, 647, 618, 609 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz; CDCl_3): δ = 7.46-7.47 (m, 1 H), 7.35-7.36 (m, 1 H), 7.10-7.19 (m, 8 H), 7.03-7.06 (m, 1 H), 4.74 (s_{br} , 2 H, N- H_2), 4.53 (s, 1 H), 4.36 (s, 1 H), 4.08 (dd, 3J = 3.3 Hz, 3J = 14.4 Hz, 1 H), 3.93 (d, 3J = 5.0 Hz, 1 H), 3.27 (dd, 2J = 14.6 Hz, 3J = 5.0 Hz, 1 H), 2.92 (dd, 2J = 16.6 Hz, 3J = 3.3 Hz, 1 H), 2.61 (d, 2J = 14.6 Hz), 2.14 (dd, 2J = 16.6 Hz, 3J = 14.4 Hz, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz; CDCl_3): δ = 151.2 (q), 146.0 (q), 145.7 (q), 144.9 (q), 144.1 (q), 141.6 (q), 127.5 (t), 127.3 (t), 127.0 (t), 126.9 (t), 126.8 (t), 126.5 (t), 125.5 (t), 125.0 (t), 124.5 (t), 123.2 (t), 122.8 (t), 120.9 (t), 67.4 (q, *centro-C*), 59.0 (t), 56.4 (t), 45.9 (t), 45.7 (t), 39.2 (s), 24.0 (s).

MS (70 eV), m/z (%): 362 (100) [M^{*+}], 346 (47), 331 (46), 305 (61), 289 (55).

CHN-Analyse: $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_2$ ber.: C: 86.15% H: 6.12% N: 7.73%
gef.: C: 85.48% H: 6.58% N: 7.45%.
HRMS: ber.: 362.17830 gem.: 362.17828.

**(4b α ,7a β ,11b α ,15b β)-4b,5,7,7a,11b,15b-Hexahydro-6H-benzo[2,3:4,5]pentale-
no[1,6-*jk*]fluoren-6-hydrazon **37****

1.00 g (2.87 mmol) all-*cis*-[5.5.5.6]Fenestranketon **33** und 180 mg (3.59 mmol) Hydrazinhydrat werden in 70 ml Ethanol 5 Stunden unter Rückfluß gerührt. Das Produkt kristallisiert bei $-15\text{ }^\circ\text{C}$ innerhalb von 15 h. Der farblose Feststoff wird abgesaugt, mit wenig Ethanol gewaschen, aus Ethanol umkristallisiert, und getrocknet.

Ausbeute: 730 mg (2.02 mmol) 70%, farbloser Feststoff.

Schmelzpunkt: 337-341 $^\circ\text{C}$ (Zers.).

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3072, 3023, 2881, 1650, 1476, 1457, 1443, 754, 738, 638 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz; CDCl_3): δ = 7.31-7.38 (m, 4 H), 7.17-7.26 (m, 8 H), 5.00 (s_{br} , 2 H, N- H_2), 4.48 (s, 1 H), 4.47 (s, 1 H), 3.58 (t, J = 6.8 Hz, 1 H), 3.49 (t, J = 7.1 Hz, 1 H), 2.57-2.70 (m, 4 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz; CDCl_3): δ = 143.6 (q), 143.1 (q), 142.6 (q), 142.4 (q), 142.2 (q), 141.9 (q), 127.4 (t), 127.2 (t), 126.9 (t), 125.3 (t), 125.2 (t), 124.7 (t), 124.6 (t), 124.3 (t), 123.9 (t), 123.8 (t), 67.0 (q, *centro-C*), 59.8 (t), 59.0 (t), 58.7 (t), 57.9 (t), 37.5 (s), 35.8 (s).

MS (70 eV), m/z (%): 362 (10) [M^{*+}], 346 (91), 332 (98), 305 (78), 303 (89), 291 (100), 290 (75), 289 (86), 215 (41).

Analyse: C₂₆H₂₂N₂

HRMS: ber.: 362.1782 gem.: 362.1790.

(4b α ,7a α ,11b α ,15b β)-4b,5,7,7a,11b,15b-Hexahydro-6*H*-dibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-*jk*]fluoren-6-tosylhydrazon **38**

1.00 g (2.87 mmol) *cis,cis,cis,trans*-[5.5.5.6]Fenestraketone **13** und 670 mg (3.60 mmol) *p*-Toluolsulfonsäurehydrazid werden in 100 ml Ethanol 15 Stunden unter Rückfluß gerührt. Das Produkt kristallisiert bei – 15 °C innerhalb von 3 h. Der farblose Feststoff wird abgesaugt, mit wenig Ethanol gewaschen, aus Ethanol umkristallisiert, und getrocknet.

Ausbeute: 1.16 g (2.57 mmol) 90%, farbloser Feststoff.

Schmelzpunkt: 280-281 °C (Zers.).

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3441, 3199, 3024, 2896, 2327, 1922, 1714, 1677, 1643, 1598, 1474, 1454, 1380, 1322, 1305, 1291, 1242, 1185, 1157, 1122, 1095, 1070, 1041, 1018, 970, 927, 910, 820, 810, 777, 757, 749, 732, 715, 665, 649, 616 cm⁻¹.

¹H-NMR (500 MHz; CDCl₃): δ = 7.51-7.52 (m, 1 H), 7.42-7.44 (m, 1 H), 6.86-7.22 (m, 10 H), 4.48 (s, 1 H), 4.24 (s, 1 H), 4.01 (dd, ³*J* = 3.0 Hz, ³*J* = 14.0 Hz, 1 H), 3.91 (d, ³*J* = 5.0 Hz, 1 H), 3.26 (dd, ²*J* = 14.8 Hz, ³*J* = 5.0 Hz, 1 H), 2.93 (dd, ²*J* = 17.0 Hz, ²*J* = 3.0 Hz, 1 H), 2.70 (d, ²*J* = 14.0 Hz), 2.12 (dd, ²*J* = 17.0 Hz, ³*J* = 14.0 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (125.8 MHz; CDCl₃): δ = 158.3 (q), 146.0 (q), 145.2 (q), 145.0 (q), 144.6 (q), 144.1 (q), 142.6 (q), 141.7 (q), 136.6 (q), 129.3 (t), 126.9 (t), 126.8 (t), 126.7 (t), 126.6 (t), 126.5 (t), 126.4 (t), 125.2 (t), 124.6 (t), 124.3 (t), 123.4 (t), 123.0 (t), 120.9 (t), 65.8 (q, *centro*-C), 58.5 (t), 55.9 (t), 45.5 (t), 45.1 (t), 39.1 (s), 26.0 (s), 21.0 (p).

MS (70 eV), m/z (%): 516 (1) [M^{*+}], 361 (35), 332 (100), 303 (41), 289 (29), 279 (82).

(4b' α ,7a' α ,11b' α ,15b' β)-4b',5',7',7a',11b',15b'-1,3-Dithiolan-2,6'-hexahydro-6'*H*-dibenzo[2',3':4',5']pentaleno[1',6'-*jk*]fluoren **39**

500 mg (1.44 mmol) *cis,cis,cis,trans*-Fenestraketone **36**, 0.50 ml (5.94 mmol) 1,2-Ethandithiol und 0.5 ml Bortrifluoridethyletherat (50% BF₃) werden in 5 ml Eisessig zwei Stunden bei 20 °C gerührt. Anschließend wird abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und aus Ethylacetat umkristallisiert.

Ausbeute: 579 mg (1.37 mmol) 95%, farbloser Feststoff.

Schmelzpunkt: 268-269 °C.

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3071, 3020, 2961, 2938, 2913, 2859, 2313, 1918, 1605, 1484, 1477, 1466, 1455, 1445, 1431, 1278, 1240, 1208, 1160, 1103, 1070, 1052, 1019, 989, 953, 946, 798, 762, 743, 733, 697, 679, 651, 638, 617 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz; CDCl_3): δ = 7.45-7.46 (m, 2 H), 7.23-7.29 (m, 3 H), 7.00-7.15 (m, 7 H), 4.42 (s, 2 H), 4.34 (s, 2 H), 3.89 (d, $^3J = 1.8$ Hz, $^3J = 4.1$ Hz, 1 H), 3.76 (d, $^3J = 2.2$ Hz, $^3J = 13.3$ Hz, 1 H), 3.23-3.29 (m, 2 H), 3.24 (dd, $^2J = 15.0$ Hz, $^3J = 4.1$ Hz, 1 H), 3.06-3.10 (m, 2 H), 2.98 (dd, $^2J = 13.8$ Hz, $^3J = 2.2$ Hz, 1 H), 2.67 (dd, $^2J = 15.0$ Hz, $^3J = 1.8$ Hz, 1 H), 2.26 (dd, $^3J = 13.3$ Hz, $^3J = 13.8$ Hz, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz; CDCl_3): δ = 145.8 (q), 144.9 (q), 144.4 (q), 144.2 (q), 142.3 (q), 127.7 (t), 126.9 (t), 126.79 (t), 126.75 (t), 126.5 (t), 125.5 (t), 124.5 (t), 123.3 (t), 121.0 (t), 67.5 (q), 64.1 (q), 58.3 (t), 57.3 (t), 45.6 (t), 45.4 (t), 44.1 (s), 42.7 (s), 41.6 (s), 36.2 (s).

MS (70 eV), m/z (%): 424 (8) [M^{*+}], 363 (17), 331 (100), 319 (4), 291 (14), 289 (19).

CH-Analyse: $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{S}_2$ ber.: C: 79.20% H: 5.70%

gef.: C: 79.10% H: 5.60%.

HRMS: ber.: 424.1320 gem.: 424.1325.

(4b α ,7a β ,11b α ,15b β)-4b \prime ,5 \prime ,7 \prime ,7a \prime ,11b \prime ,15b \prime -1,3-Dithiolan-2,6 \prime -hexahydro-6 \prime H-dibenzo[2 \prime ,3 \prime :4 \prime ,5 \prime]pentaleno[1 \prime ,6 \prime -jk]fluoren 40

500 mg (1.44 mmol) all-*cis*-Fenestrantonin **33**, 0.50 ml (5.94 mmol) 1,2 Ethandithiol und 0.5 ml Bortrifluoridethyletherat (50% BF_3) werden in 8 ml Eisessig 2 h lang bei 20 °C gerührt. Anschließend wird abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und aus Ethylacetat umkristallisiert.

Ausbeute: 522 mg (1.23 mmol) 85%, farbloser Feststoff.

Schmelzpunkt: 247-249 °C.

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3066, 3021, 2928, 2909, 2884, 2379, 2349, 2335, 1957, 1918, 1618, 1598, 1476, 1457, 1439, 1420, 1276, 1264, 1251, 1200, 1151, 1089, 1067, 1017, 948, 778, 755, 723, 693, 681, 647, 626, 606 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz; CDCl_3): δ = 7.31-7.37 (m, 4 H), 7.16-7.26 (m, 8 H), 4.44 (s, 2 H), 3.25 (s, 4 H), ABX-System: $\delta_A = 2.34$, $\delta_B = 2.51$, $\delta_X = 3.54$ (ABX, $^2J_{AB} = 14.2$ Hz, $^3J_{BX} = 6.2$ Hz, $^3J_{AX} = 7.0$ Hz, 6 H).

^{13}C -NMR (125.8 MHz; CDCl_3): δ = 145.4 (q), 143.4 (q), 142.8 (q), 127.3 (t), 127.2 (t), 126.7 (t), 124.9 (t), 124.6 (t), 124.4 (t), 65.8 (q), 64.8 (q), 59.2 (t), 45.9 (t), 43.3 (s), 38.4 (s).
MS (70 eV), m/z (%): 424 (34) [M^{++}], 363 (29), 331 (100), 319 (11), 291 (23), 290 (23), 289 (22), 215 (10).

CH-Analyse: $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{S}_2$ ber.: C: 79.20% H: 5.70%
 gef.: C: 79.07% H: 5.85%.
 HRMS: ber.: 424.1320 gem.: 424.1325.

**(4b α ,7a α ,11b α ,15b β)-5,6,7,7a,11b,15b-Hexahydro-4bH-dibenzo[2,3:4,5]pentale-
 no[1,6-*jk*]fluoren-6-ol **41****

a) Cyclisierung des *cis*-2,6-Diphenylspiro[cyclohexan-1,2'-indan]-1',3',4-triols:¹⁰⁰

b) Reduktion des *ccct*-Fenestraketons **13**:

1.00 g (2.87 mmol) *cis,cis,cis,trans*-Fenestraketon **13** und 100 mg (2.60 mmol) LiAlH_4 werden in 350 ml trockenem THF 6 h lang unter Rückfluß gerührt. Anschließend werden etwa 300 ml THF abdestilliert und 150 ml Diethylether hinzugefügt; dann wird mit Wasser hydrolysiert, mit 2N HCl angesäuert und mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird mit ges. NaHCO_3 -Lösung gewaschen, getrocknet und eingeengt. Der farblose Feststoff kann ggf. aus Ethanol umkristallisiert werden.

Ausbeute: 1.00 g (2.87 mmol) 99%, farbloser Feststoff.

Schmelzpunkt: 228-240 °C (Zers.).

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3567, 3039, 2941, 2890, 1472, 1453, 1446, 1393, 1158, 1149, 1074, 1035, 1011, 770, 756, 734, 647 cm^{-1} .

^1H -NMR, $^1\text{H}^1\text{H}$ -COSY (250 MHz, CDCl_3); zusätzlich auch $^1\text{H}^1\text{H}$ -NOESY, und $^1\text{H}^{13}\text{C}$ -COSY (500 MHz, 125.8 MHz, CDCl_3): δ = 7.44-7.49 (m, 4 H), 6.99-7.29 (m, 8 H), 4.44 (s, 1 H), 4.40 (s, 1H), 4.27 (ddd, 3J = 4.0 Hz, 3J = 5.5 Hz, 3J = 10.1 Hz, 1 H), 3.84 (d, 3J = 4.1 Hz, 1 H), 3.50 (dd, 3J = 2.6 Hz, 3J = 14.0 Hz, 1 H), 2.95 (ddd, 2J = 13.8 Hz, 3J = 10.1 Hz, 3J = 2.6 Hz, 1 H), 2.56 (ddd, 2J = 15.3 Hz, 3J = 4.1 Hz, 3J = 5.5 Hz, 1 H), 2.28 (d, 2J = 15.3 Hz, 1 H), 1.42 (ddd, 2J = 13.8 Hz, 3J = 4.0 Hz, 3J = 14.0 Hz, 1 H), 0.95 (s_{br} , 1 H, OH).

^{13}C -NMR (125.8 MHz; CDCl_3): δ = 147.4 (q), 145.7 (q), 144.45 (q), 144.41 (q), 144.37 (q), 142.5 (q), 127.7 (t), 127.5 (t), 126.8 (t), 126.7 (t), 126.3 (t), 125.4 (t), 125.2 (t), 124.5 (t), 123.7 (t), 123.3 (t), 120.9 (t), 68.0 (q, *centro*-C), 67.7 (t), 62.7 (s), 62.0 (s), 58.7 (t), 56.8 (t), 46.2 (t), 44.3 (t), 36.8 (s), 31.4 (s), 29.8 (s).

MS (70 eV), m/z (%): 350 (100) [M^{*+}], 332 (43), 306 (15), 305 (23), 304 (18), 303 (28), 302 (16), 292 (30), 291 (59), 290 (21), 289 (31), 255 (17), 228 (17), 215 (24), 145 (25).

CH-Analyse: $C_{26}H_{22}O$ ber.: C: 89.11% H: 6.33%
gef.: C: 89.18% H: 6.55%.

(4b α ,7a α ,11b α ,15b β)-5,6,7,7a,11b,15b-Hexahydro-4b*H*-dibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-*jk*]fluoren-6-tosylat 42

1.00 g (2.86 mmol) *cis,cis,cis,trans*-Fenestranol **41** und 2.30 g (12.00 mmol) *para*-Toluolsulfonsäurechlorid werden in 20 ml trockenem Pyridin 4 d lang bei 20 °C gerührt. Anschließend wird die Lösung auf 250 ml Eiswasser gegeben und mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit 10%-iger HCl-Lösung und ges. NaHCO₃-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird das so erhaltene Rohprodukt aus *n*-Hexan/Ethylacetat (3:1) umkristallisiert.

Ausbeute: 1.17 g (2.32 mmol) 81%, farbloser Feststoff.

Schmelzpunkt: 166-167 °C (Zers.).

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 2979, 2934, 2889, 1741, 1696, 1593, 1583, 1493, 1453, 1375, 1341, 1255, 1145, 1073, 1058, 1035, 876, 765, 755, 698 cm⁻¹.

¹H-NMR (500 MHz; CDCl₃): δ = 7.48-7.49 (m, 2 H), 7.41-7.43 (m, 1 H), 7.34-7.36 (m, 1 H), 7.26-7.27 (m, 2 H), 7.02-7.15 (m, 9 H), 6.97-6.99 (m, 1 H), 5.14-5.27 (m, 1 H), 4.37 (s, 1 H), 4.35 (s, 1 H), 3.79 (d, J = 4.7 Hz, 1 H), 3.43 (d, J = 13.9 Hz, 1 H), 2.76-2.81 (m, 1 H), 2.46-2.53 (m, 1 H), 2.44 (s, 3 H), 2.31 (d, J = 15.9 Hz, 1 H), 1.65-1.72 (dt, J = 6.1 Hz, J = 14.0 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (125.8 MHz; CDCl₃): δ = 145.9 (q), 144.5 (q), 144.1 (q), 141.0 (q), 141.5 (q), 134.5 (q), 129.4 (t), 127.5 (t), 127.2 (t), 127.0 (t), 126.9 (t), 126.7 (t), 126.4 (t), 125.5 (t), 125.4 (t), 124.5 (t), 123.2 (t), 122.9 (t), 120.8 (t), 67.3 (q, *centro*-C), 58.8 (t), 56.8 (t), 45.5 (t), 44.0 (t), 34.2 (s), 27.9 (s), 21.6 (s).

MS (70 eV), m/z (%): 504 (3) [M^{*+}], 334 (100), 332 (51), 304 (10), 303 (19), 302 (15), 291 (15), 230 (17), 229 (20), 228 (91), 215 (35), 172 (24), 91 (45).

CH-Analyse: $C_{33}H_{28}O_3S$ ber.: C: 78.54% H: 5.59%
gef.: C: 78.39% H: 5.74%.

Dehydratisierung des ccct-Fenestranols 41 mit HMPT:

500 mg (1.43 mmol) **41** werden in 25 ml HMPT 18 h lang bei 240 °C gerührt. Anschließend wird die auf 20 °C abgekühlte Lösung mit 120 ml Wasser verdünnt und mit *n*-Hexan/Et₂O (10:1) extrahiert. Die org. Phase wird mit Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird ein Rohprodukt erhalten, in dem die drei isomeren Olefine **43a-c** in einem Verhältnis von 21 : 6 : 2 (¹H-NMR) vorhanden sind. Isomer **a** wird durch Säulenchromatographie (*n*-Hexan/Ethylacetat (50:1)) abgetrennt; **43b** und **43c** werden mittels HPLC (Kieselgel, Cyclohexan) getrennt.

Ausbeute: **43a**: 197 mg (593 μmol) 41%, farbloser Feststoff.

43b: 28 mg (84 μmol) 6%, farbloser Feststoff.

43c: 14 mg (42 μmol) 3%, farbloser Feststoff.

(4b α ,7a α ,11b α ,15b β)-7,7a,11b,15b-Tetrahydro-4b*H*-dibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-*jk*]fluoren 43a

Schmelzpunkt: 222-223 °C.

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3019, 1471, 1453, 768, 745, 727, 698 cm⁻¹.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.45 (d, ³*J* = 7.4 Hz, 1 H), 7.39 (d, ³*J* = 7.3 Hz, 1 H), 7.26 (d, ³*J* = 7.6 Hz, 1 H), 7.05-7.17 (m, 9 H), 5.88 (dd, ³*J* = 1.7 Hz, ³*J* = 9.7 Hz, 1 H), 5.81 (ddd, ³*J* = 2.6 Hz, ³*J* = 3.0 Hz, ³*J* = 9.6 Hz, 1 H), 4.66 (s, 1 H), 4.33 (s, 1 H), 3.87 (dd, ³*J* = 3.3 Hz, ³*J* = 12.6 Hz, 1 H), 2.73 (ddd, ²*J* = 16.4 Hz, ³*J* = 3.0 Hz, ³*J* = 3.3 Hz, 1 H), 2.39 (ddd, ²*J* = 16.4 Hz, ³*J* = 2.4 Hz, ³*J* = 12.6 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 147.0 (q), 146.3 (q), 146.1 (q), 145.1 (q), 145.0 (q), 142.0 (q), 136.0 (t), 127.9 (t), 126.72 (t), 126.67 (t), 126.6 (t), 126.1 (t), 125.7 (t), 124.9 (t), 124.2 (t), 124.0 (t), 122.8 (t), 120.8 (t), 63.7 (q, *centro*-C), 61.3 (t), 55.5 (t), 54.2 (t), 50.6 (t), 23.9 (s).

MS (70 eV), *m/z* (%): 332 (M⁺, 100) [M⁺], 317 (11), 304 (16), 303 (25), 302 (13), 289 (13).

Analyse: C₂₆H₂₀

HRMS: ber.: 332.1565 gem.: 322.1565.

(4b α ,11b α ,15b β)-5,6,11b,15b-Tetrahydro-4b*H*-dibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-*jk*]fluoren 43b

Schmelzpunkt: 232 °C.

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 2935, 1479, 1466, 751, 734, 645 cm⁻¹.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 7.52 (d, 3J = 6.9 Hz, 1 H), 7.46-7.48 (m, 1 H), 7.42-7.44 (m, 1 H), 7.12-7.25 (m, 9 H), 6.32 (dd, 3J = 3.2 Hz, 3J = 8.1 Hz, 1 H), 4.57 (s, 1 H), 4.49 (s, 1 H), 3.78 (d, 3J = 3.4 Hz, 1 H), 2.20 (dd, 2J = 12.6 Hz, 3J = 3.8 Hz, 1 H), 2.02 (ddd, 2J = 12.3 Hz, 3J = 3.5 Hz, 3J = 8.1 Hz, 1 H), 1.81 (dddd, 2J = 12.3 Hz, 3J = 3.2 Hz, 3J = 3.8 Hz, 3J = 12.6 Hz, 1 H), 1.72 (dd, 2J = 12.6 Hz, 3J = 3.4 Hz, 3J = 3.5 Hz, 3J = 12.6 Hz, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): δ = 145.8 (q), 145.6 (q), 145.1 (q), 144.9 (q), 144.1 (q), 144.0 (q), 140.3 (q), 127.8 (t), 127.3 (t), 127.1 (t), 127.0 (t), 124.9 (t), 124.3 (t), 124.2 (t), 124.0 (t), 121.9 (t), 120.2 (t), 65.7 (q, *centro-C*), 63.1 (t), 60.1 (t), 46.4 (t), 28.7 (s), 20.8 (s).

MS (70 eV), m/z (%): 332 (100) [M^{*+}], 317 (12), 303 (25), 302 (15), 291 (14), 289 (16).

CH-Analyse: $\text{C}_{26}\text{H}_{20}$ ber.: C: 93.94% H: 6.06%
gef.: C: 93.59% H: 6.27%.

(4b α ,7a α ,11b α ,15b β)-5,7a,11b,15b-Tetrahydro-4bH-dibenzo[2,3:4,5]pentaleno-[1,6-*jk*]fluoren 43c

Schmelzpunkt: 202 °C.

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3027, 1474, 1454, 769, 757, 738, 714 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 7.40-7.42 (m, 2 H), 7.27-7.29 (m, 1 H), 7.13-7.23 (m, 9 H), 6.12 (d, 3J = 9.7 Hz, 1 H), 5.85 (ddd, 3J = 2.5 Hz, 3J = 5.6 Hz, 3J = 10.0 Hz, 1 H), 4.51 (s, 1 H), 4.36 (s, 1 H), 3.76 (s, 1 H), 3.25 (dd, 3J = 6.9 Hz, 3J = 7.5 Hz, 1 H), 2.51 (ddd, 2J = 18.2 Hz, 3J = 5.6 Hz, 3J = 6.9 Hz, 1 H), 2.10 (ddd, 2J = 18.2 Hz, 3J = 2.5 Hz, 3J = 7.5 Hz, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): δ = 148.0 (q), 146.3 (q), 143.8 (q), 143.7 (q), 142.6 (q), 142.5 (q), 127.6 (t), 127.2 (t), 127.1 (t), 127.0 (t), 126.9 (t), 126.8 (t), 125.5 (t), 124.8 (t), 124.7 (t), 124.6 (t), 124.3 (t), 124.1 (t), 123.4 (t), 65.7 (q, *centro-C*), 60.3 (t), 59.3 (t), 45.3 (t), 42.1 (t), 29.2 (s).

MS (70 eV), m/z (%): 332 (100) [M^{*+}], 317 (14), 303 (23), 302 (12), 291 (15), 289 (15).

Analyse: $\text{C}_{26}\text{H}_{20}$
HRMS: ber.: 332.1565 gem.: 322.1573.

cis-2,6-Diphenylspiro[cyclohexan-1,2'-indan]-1',3'-dion-4-tosylhydrazon 46

2.00 g (5.26 mmol) *trans*- oder *cis*-Trion **34** bzw. **35** und 1.17 g (6.31 mmol) *para*-Toluolsulfonsäurehydrazid werden in 40 ml Ethanol 3 h lang unter Rückfluß gerührt. Anschließend wird 15 h lang auf $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt, filtriert, mit wenig Ethanol gewaschen und getrocknet.

Ausbeuten:

a) aus dem *trans*-Spirotriketon **34** unter Epimerisierung: 2.52 g (5.05 mmol), 96%.

b) aus dem *cis*-Spirotriketon **35**: 2.23 g (4.62 mmol), 88%, farbloser Feststoff.

Schmelzpunkt: 145-148 $^{\circ}\text{C}$ (Zers.).

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3038, 1740, 1698, 1596, 1336, 1257, 1166, 699 cm^{-1} .

MS (70 eV), m/z (%): 548 (3) [M^{*+}], 393 (54), 364 (60), 273 (85), 235 (100), 159 (32), 156 (28), 139 (30), 131 (23), 129 (87), 117 (68), 115 (43), 92 (80).

trans-2,6-Diphenylspiro[cyclohexan-1,2'-indan]-1',3'-dion 47

4.00 g (10.5 mmol) *trans*-2,6-Diphenylspiro[cyclohexan-1,2-indan]-1',3',4-trion **34**,⁴¹ 2.68 g (14.4 mmol) *para*-Toluolsulfonsäurehydrazid, 2.43 g (46.0 mmol) Natriumcyanoborhydrid und 192 mg *p*-Toluolsulfonsäure werden in 64 ml DMF/Sulfolan (1:1) 2.5 h lang bei 110 $^{\circ}\text{C}$ gerührt. Anschließend wird die Lösung unter starkem Rühren in 800 ml Wasser gegeben. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und in 200 ml Dichlormethan aufgenommen. Die organische Phase wird abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und eingengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch (Eluens: *n*-Hexan/Ethylacetat (3:1)) gereinigt.

Ausbeute: 1.24 g (3.39 mmol) 32%, farbloser Feststoff.

Schmelzpunkt: 169-170 $^{\circ}\text{C}$.

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 2947, 1732, 1697, 1258, 760, 700 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz; CDCl_3): δ = 7.42-7.51 (AA'BB', 4 H), 6.97-7.02 (m, 8 H), 6.92-6.95 (m, 2 H), 3.64 (dd, $^3J = 2.9\text{ Hz}$, $^3J = 12.6$, 2 H), 2.62-2.71 (m, 2 H), 2.04-2.10 (m, 2 H), 1.90-1.96 (m, 2 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz; CDCl_3): δ = 203.8 (q, C=O), 142.1 (q), 140.6 (q), 134.8 (t), 128.5 (t), 127.8 (t), 126.5 (t), 121.1 (t), 62.9 (q, *centro*-C), 44.7 (t), 23.6 (s), 21.0 (s).

MS (70 eV), m/z (%): 366 (79) [M^{*+}], 338 (8), 275 (94), 249 (30), 236 (85), 235 (100), 233 (29), 220 (34), 219 (23), 147 (30), 129 (46), 117 (24), 115 (30), 105 (23), 104 (54), 91 (75), 77 (27), 76 (22).

| | | | |
|--------------------|--|-----------------|-----------------|
| <u>CH-Analyse:</u> | C ₂₆ H ₂₂ O ₂ | ber.: C: 85.22% | H: 6.05% |
| | | gef.: C: 85.05% | H: 6.06%. |
| | HRMS: | ber.: 366.1620 | gem.: 366.1636. |

***cis*-2,6-Diphenylspiro[cyclohexan-1,2'-indan]-1',3'-dion 48**

a) Reduktion des Tosylhydrazons 46 mit Catecholboran:

1.60 g (3.30 mmol) Tosylhydrazon **46** werden in 40 ml trockenem CHCl₃ auf 0 °C gekühlt. Unter Argon werden 8.0 ml einer 1 M Lösung von Catecholboran in THF hinzugetropft. Dann wird 5 h lang bei 20 °C gerührt. Nach Zugabe von 2.18 g (16.0 mmol) Natriumacetat-Trihydrat wird 2 h lang unter Rückfluß gerührt. Die Lösung wird über Nacht bei 20 °C stehen gelassen, anschließend mit Wasser, NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen, eingeeengt und aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 0.88 g (2.40 mmol) 73%, farbloser Feststoff.

Schmelzpunkt: 198-199 °C.

b) Reduktion des Tosylhydrazons 46 mit Natriumborhydrid:

200 mg (413 µmol) Tosylhydrazon **46** werden in 20 ml Methanol suspendiert. Anschließend werden 0.5 g NaBH₄ in kleinen Portionen hinzugefügt und 15 h lang unter Rückfluß gerührt. Die Suspension wird dann mit 30 ml Wasser verdünnt und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit NaHSO₄-Lösung und Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wird aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 82 mg (224 µmol) 54%, farbloser Feststoff.

Schmelzpunkt: 197-199 °C.

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 2926, 1698, 1254, 766, 701 cm⁻¹.

¹H-NMR (500 MHz; CDCl₃): δ = 7.50-7.51 (m, 1 H), 7.31-7.39 (m, 3 H), 6.99-7.00 (m, 4 H), 6.92-6.95 (m, 4 H), 6.85-6.88 (m, 2 H), 3.34 (dd, ³J = 3.3 Hz, ³J = 13.2 Hz, 2 H), 2.75 (ddd, J = 13.2 Hz, J = 13.3 Hz, J = 13.4 Hz, 1 H), 2.74 (ddd, J = 13.0 Hz, J = J = 13.2 Hz, 1 H), 2.21 (ddd, J = J = 3.3 Hz, J = 13.4 Hz, 1 H), 1.84 (dddd, J = J = 3.3 Hz, J = 3.5 Hz, J = 13.4 Hz, 2 H), 1.76 (ddd, J = J = 3.5 Hz, J = 13.0 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (125.8 MHz; CDCl₃): δ = 203.9 (q, C=O), 203.8 (q, C=O), 142.9 (q), 141.8 (q), 140.5 (q), 134.7 (t), 134.5 (t), 128.4 (t), 127.9 (t), 126.7 (t), 121.9 (t), 121.7 (t), 63.3 (q, *centro*-C), 49.5 (t), 27.3 (s), 26.3 (s).

MS (70 eV), m/z (%): 366 (65) [M^{*+}], 275 (100), 249 (29), 236 (88), 235 (96), 232 (30), 220 (27), 219 (21), 129 (36), 115 (26), 105 (22), 104 (46), 91 (58), 77 (23).

CH-Analyse: $C_{26}H_{22}O_2$ ber.: C: 85.22% H: 6.05%
gef.: C: 85.00% H: 6.50%.

HRMS: ber.: 366.1620 gem.: 366.1636.

***trans*-2,6-Diphenylspiro[cyclohexan-1,2'-indan]-1',3'-diol 49**

Eine Lösung von 720 mg (1.97 mmol) *trans*-Dion **47** in 15 ml trockenem THF wird in eine Suspension von 0.30 g $LiAlH_4$ in 20 ml trockenem THF getropft und 18 h lang unter Rückfluß gerührt. Anschließend wird die Lösung auf ca. 15 ml eingeeengt, mit 15 ml Diethylether verdünnt und mit Wasser hydrolysiert. Der weiße Niederschlag wird mit 2N HCl aufgelöst. Anschließend wird mit Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. $NaHCO_3$ -Lösung und Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingeeengt. Man erhält 725 mg (1.96 mmol) 99% farbloses Pulver, welches aus *n*-Hexan/Ethylacetat (3:1) kristallisiert wird.

Ausbeute: 700 mg (1.89 mmol) 96%, farblose Kristalle.

Schmelzpunkt: 164-165 °C.

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3538, 3434, 3030, 2924, 2826, 1599, 1493, 1467, 1450, 1392, 1244, 1208, 1175, 1114, 1064, 1050, 1028, 1015, 772, 759, 707, 696, cm^{-1} .

1H -NMR (500 MHz; $CDCl_3$): δ = 7.38-7.40 (m, 4 H), 7.08-7.10 (m, 4 H), 7.03-7.04 (m, 2 H), 6.89 (s_{br} , 4 H), 5.30 (s, 2 H), 3.81-3.84 (m, 2 H), 2.08-2.14 (m, 2 H), 1.98-2.04 (m, 4 H), 1.21 (s_{br} , 2H, OH).

^{13}C -NMR (125.8 MHz; $CDCl_3$): δ = 144.3 (q), 142.9 (q), 130.3 (t), 128.0 (t), 127.9 (t), 126.1 (t), 123.6 (t), 78.2 (t), 57.2 (q, *centro*-C), 42.5 (t), 29.5 (s), 21.3 (s).

MS (70 eV), m/z (%): 370 (3) [M^{*+}], 352 (88), 334 (17), 237 (52), 233 (30), 221 (25), 147 (100), 131 (30), 118 (36), 117 (54), 115 (25), 105 (29), 104 (21), 91 (91), 77 (22).

CH-Analyse: $C_{26}H_{26}O_2$ ber.: C: 84.29% H: 7.07%
gef.: C: 84.12% H: 7.05%.

HRMS: ber.: 370.1933 gem.: 370.1934.

***cis*-2,6-Diphenylspiro[cyclohexan-1,2'-indan]-1',3'-diol 50**

Eine Lösung von 880 mg (2.40 mmol) *cis*-Dion **48** in 20 ml trockenem THF werden in eine Suspension von 0.4 g LiAlH₄ in 20 ml trockenem THF getropft und 24 h lang unter Rückfluß gerührt. Anschließend wird die Lösung auf ca. 15 ml eingengt, mit 15 ml Diethylether verdünnt und hydrolysiert. Der weiße Niederschlag wird mit 2N HCl aufgelöst. Anschließend wird mit Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, eingengt und aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 471 mg (1.27 mmol), 53%, farbloser Feststoff.

Schmelzpunkt: 204-205 °C.

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3564, 3443, 3031, 2929, 2857, 1600, 1491, 1453, 1314, 1184, 1101, 1028, 1010, 9759, 747, 700 cm⁻¹.

¹H-NMR (500 MHz; CDCl₃): δ = 7.52-7.54 (m, 2 H), 7.19-7.22 (m, 2 H), 7.08-7.13 (m, 2 H), 6.95-6.97 (m, 1 H), 6.87-6.90 (m, 3 H), 6.73-6.84 (m, 4 H), 5.64 (s, 1 H), 5.52 (s, 1 H), 3.27 (dd, ³J = 3.0 Hz, ³J = 13.5 Hz, 1 H), 3.25 (dd, ³J = 1.7 Hz, ³J = 13.0 Hz, 1 H), 2.69 (dddd, J = 4.0 Hz, J = J = 13.4 Hz, J = 13.5 Hz, 1 H), 2.33 (dddd, J = 4.2 Hz, J = 13.0 Hz, J = J = 13.2 Hz, 1 H), 2.07-2.12 (m, 2 H), 1.79 (d, J = 14.2 Hz, 1 H), 1.68-1.77 (m, 1 H).

¹³C-NMR (125.8 MHz; CDCl₃): δ = 144.6 (q), 144.4 (q), 143.6 (q), 141.8 (q), 131.0 (t), 128.9 (t), 128.7 (t), 127.73 (t), 127.68 (t), 127.4 (t), 126.1 (t), 126.1 (t), 125.7 (t), 124.5 (t), 121.8 (t), 78.2 (t), 78.0 (t), 58.4 (q, *centro*-C), 51.0 (t), 49.7 (t), 31.3 (s), 28.8 (s), 27.6 (s).

MS (70 eV), *m/z* (%): 370 (1) [M⁺], 352 (74), 334 (4), 237 (58), 221 (21), 147 (100), 131 (21), 117 (37), 105 (24), 91 (62).

Analyse: C₂₆H₂₆O₂

HRMS: ber.: 370.1933 gem.: 370.1926.

(4b α ,7a β ,11b α ,15b β)-11b,15b-Dideutero-5,6,7,7a,11b,15b-hexahydro-4b*H*-di-benzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-*jk*]fluoren 51

20 mg (57.5 μ mol) all-*cis*-Keton **31** und 100 mg (1.04 mmol) *t*-BuOK werden in 3 ml DMSO-*d*₆ 24 h lang bei 20 °C unter Argon gerührt. Anschließend wird die Lösung auf 50 ml Wasser gegeben und mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, und das so erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Eluens: *n*-Hexan/Ethylacetat (3:1))

gereinigt. Man erhält 18 mg (53 μmol , 88%) des dideutierten Produktes **51** in Form eines farblosen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.32\text{-}7.38$ (AA'BB', 4 H), 7.16-7.21 (m, 8 H), 3.17 (t, $J = 6.5$ Hz, 2 H), 1.87-1.91 (m, 2 H), 1.71-1.74 (m, 2 H), 1.44-1.46 (m, 2 H).

MS (70 eV), m/z (%): 336 (M^+ , 100) [M^{*+}], 337 (55), 338 (13).

Deuterierungsgrad laut $^1\text{H-NMR} > 95\%$.

(4b α ,7a β ,11b α ,15b β)-7a,11b,15b-Trideutero-5,6,7,7a,11b,15b-hexahydro-4b*H*-dibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-*jk*]fluoren **52**

Reaktionsdurchführung wie unter **51**, jedoch mit 20 mg (60 μmol) **32** als Edukt. Man erhält 18 mg (53 μmol , 88%) des trideutierten Produktes **52** in Form eines farblosen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.32\text{-}7.37$ (AA'BB', 4 H), 7.15-7.22 (m, 8 H), 3.17 (t, $J = 6.5$ Hz, 1 H), 1.85-1.90 (m, 2 H), 1.69-1.73 (m, 2 H), 1.43-1.46 (m, 2 H).

MS (70 eV), m/z (%): 337 (M^+ , 100) [M^{*+}], 338 (42), 339 (8).

Deuterierungsgrad laut $^1\text{H-NMR} > 95\%$.

(4b α ,7a β ,11b α ,15b β)-7a-Deutero-5,6,7,7a,11b,15b-hexahydro-4b*H*-dibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-*jk*]fluoren **53**

20 mg (60 μmol) **32** und 100 mg (1.75 mmol) Kaliumdeuteroxid werden in 4 ml [$\text{O},\text{O-D}_2$]Diethylenglykol 3 h lang bei 180 °C unter Argon gerührt. Die auf 20 °C abgekühlte Mischung wird dann mit Wasser verdünnt und mit 2N HCl angesäuert. Die Lösung wird mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch (Eluens: *n*-Hexan/Ethylacetat (3:1)) gereinigt. Man erhält 19 mg eines Gemisches aus **32** und monodeutiertem Produkt.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.32\text{-}7.37$ (AA'BB', 4 H), 7.15-7.22 (m, 8 H), 4.37 (s, 2 H), 3.17 (t, $J = 6.5$ Hz, 1 H), 1.85-1.90 (m, 2 H), 1.69-1.73 (m, 2 H), 1.43-1.46 (m, 2 H); zusätzlicher Signalsatz für **32** im Verhältnis 1.4 : 1.2.

(3b α ,6a α ,9b α ,13b β)-2,8,9b,13b-Tetradeutero-4,5,6,6a,9b,13b-hexahydro-3b*H*-benzo[2',3']thieno[2'',3'':4',5']pentaleno[1',6':3,4]indeno[2,1-*b*]thiophen **55**

30 mg (87 μmol) (3b α ,6a β ,9b β ,13b β)-4,5,6,6a,9b,13b-hexahydro-3b*H*-benzo[2',3']-thieno[2'',3'':4',5']pentaleno[1',6':3,4]indeno[2,1-*b*]thiophen **54**^{10d} und 150 mg (1.56

mmol) *t*-BuOK werden in 4 ml DMSO-*d*₆ 24 h lang bei 20 °C unter Argon gerührt. Anschließend wird die Lösung auf 75 ml Wasser gegeben und mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, und das so erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Eluens: *n*-Hexan/Ethylacetat (3:1)) gereinigt. So werden 23 mg (66 µmol, 76%) **55** in Form eines farblosen Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.32-7.34 (m, 1 H), 7.18-7.20 (m, 1 H), 7.09-7.14 (m, 2 H), 6.72 (s, 1 H), 6.63 (s, 1 H), 3.80 (dd, ³J = 4.9 Hz, ³J = 14.2 Hz, 1 H), 3.69 (d, ³J = 4.3 Hz, 1 H), 2.13-2.27 (m, 2 H), 1.64-1.74 (m, 1 H), 1.51-1.59 (m, 2 H), 1.11-1.19 (m, 1 H).

(4b α ,7a α ,11b α ,15b β)-5,7-Dibrom-4b,5,7,7a,11b,15b-hexahydro-6*H*-dibenzo-[2,3:4,5]pentaleno[1,6-*jk*]fluoren-6-on **56**

Zu einer Suspension von 500 mg (1.44 mmol) *ccct*-Fenestranton **13** in 50 ml Eisessig wird unter Rühren innerhalb von 15 h lang bei 20 °C eine Lösung aus 461 mg (2.88 mmol) Brom in 50 ml Eisessig getropft. Anschließend wird die Reaktionslösung auf 300 ml Wasser gegeben. Der ausgefallene farblose Feststoff wird abgesaugt, getrocknet und aus Ethylacetat umkristallisiert.

Ausbeute: 688 mg (1.35 mmol) 94%, farbloser Feststoff.

Schmelzpunkt: 196-198 °C (Zers.).

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3071, 3013, 1728, 1470, 1225, 1158, 1110, 786, 762, 682 cm⁻¹.

¹H-NMR (500 MHz; CDCl₃): δ = 7.87 (d, ³J = 7.5 Hz, 1 H), 7.48 (d, ³J = 7.5 Hz, 1 H), 7.39 (d, ³J = 7.5 Hz, 1 H), 7.00-7.20 (m, 9 H), 5.87 (d, ³J = 14.2 Hz, 1 H), 4.73 (s, 2 H), 4.50 (d, ³J = 14.2 Hz, 1 H), 4.49 (s, 1 H), 4.30 (s, 1 H).

¹³C-NMR (125.8 MHz; CDCl₃): δ = 197.8 (q, C=O), 144.7 (q), 144.3 (q), 143.7 (q), 143.3 (q), 141.7 (q), 139.6 (q), 129.4 (t), 128.4 (t), 127.5 (t), 127.42 (t), 127.40 (t), 126.6 (t), 125.7 (t), 124.6 (t), 123.6 (t), 123.3 (t), 123.1 (t), 67.6 (q, *centro*-C), 59.5 (t), 57.2 (t), 51.2 (t), 50.1 (t), 47.7 (t), 45.7 (t).

MS (70 eV), *m/z* (%): 508 (40) [M⁺], 507 (24), 506 (78), 505 (15), 504 (42), 428 (20), 427 (61), 426 (27), 425 (60), 347 (17), 346 (52), 345 (80), 317 (100), 315 (57), 305 (79), 304 (48), 303 (92), 302 (81), 289 (38), 215 (33), 151 (43).

CH-Analyse: C₂₆H₁₈Br₂O ber.: C: 61.69% H: 3.58%
gef.: C: 61.63% H: 3.83%.

(4b α ,6a β ,10b α ,14b β)-4b,5,6,6a,10b,14b-Hexahydrodibenzo[a,f]benzo[2,3]pentaleno[1,6-cd]pentalen-5 β -carbonsäure 60a

a) Durch Photo-Wolff-Umlagerung von 66:

515 mg (1.38 mmol) Diazoketon **66** werden in THF/Wasser (2:1) gelöst und bei 20 °C unter Argon 3 h lang bestrahlt (Hg-Hochdrucklampe: HANAU-TQ-150; DC-Kontrolle, Eluens: CH₂Cl₂). Anschließend wird die Lösung auf Peroxide getestet. Ist der Test negativ, so wird eingeeengt und aus *n*-Hexan/Ethylacetat kristallisiert. Ist der Peroxid-Test positiv, so wird die wässrige Lösung mit Kaliumiodid-Lösung geschüttelt. Die nun Peroxid-freie Lösung wird mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wird aus *n*-Hexan/Ethylacetat umkristallisiert.

Ausbeute: 360 mg (0.99 mmol), 72%, farbloser Feststoff.

Schmelzpunkt: 238-242 °C.

b) Durch Thallium(III)nitrat assistierte Umlagerung von 33:

200 mg (575 μ mol) **33** und 383 mg (863 μ mol) Thallium(III)nitrat-Trihydrat werden in 15 ml Dichlormethan 5 d lang bei 20 °C gerührt. Anschließend wird über Kieselgur (Celite 545) filtriert, mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird ein leicht verunreinigtes Produkt erhalten, welches sich nicht weiter reinigen läßt.

Ausbeute: 165 mg (453 μ mol), 79%, farbloser Feststoff.

Schmelzpunkt: 220-225 °C.

c) Durch Verseifung des Methylesters 60b:

Zu einer Lösung von 50 mg (132 μ mol) Methylester **60b** in 2 ml THF, werden 2.5 ml konz. NaOH gegeben. Diese Mischung wird 8 h lang unter Rückfluß gerührt, anschließend mit Wasser verdünnt, mit 2N HCl angesäuert und mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird über Na₂SO₄ getrocknet und eingeeengt.

Ausbeute: 45 mg (124 μ mol), 94%, farbloser Feststoff.

Schmelzpunkt: 237-240 °C.

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3430, 3072, 3025, 2878, 1693, 1477, 1453, 1432, 1274, 1241, 1216, 1153, 1102, 1025, 945, 753, 641 cm⁻¹.

¹H-NMR (500 MHz; CDCl₃) und NOESY-Spektrum (250 MHz): δ = 7.41-7.44 (m, 4 H), 7.32-7.34 (m, 1 H), 7.16-7.26 (m, 7 H), 4.77 (s, 1 H), 4.69 (s, 1 H), 4.03 (d, ³J = 9,3 Hz, 1 H, 12a), 3.49 (dd, ³J = 7.9 Hz, ³J = 10.3 Hz, 1 H, 14a), 2.94 (ddd, ³J = 6.6

Hz, $^3J = 9.2$ Hz, $^3J = 12.6$ Hz, 1 H, 13 β), 2.76 (ddd, $^2J = 12.7$ Hz, $^3J = 6.6$ Hz, $^3J = 7.6$ Hz, 1 H, 14 α), 1.99 (ddd, $^2J = 12.7$ Hz, $^3J = 10.4$ Hz, $^3J = 12.6$ Hz, 1 H, 14 β).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz; CDCl_3): $\delta = 179.8$ (q), 145.6 (q), 144.6 (q), 144.2 (q), 144.1 (q), 144.0 (q), 143.9 (q), 127.8 (t), 127.5 (t), 127.4 (t), 125.0 (t), 124.5 (t), 124.34 (t), 124.28 (t), 73.4 (q, *centro-C*), 61.8 (t), 59.4 (t), 56.3 (t), 41.0 (s).

MS (70 eV), m/z (%): 364 (53) [M^{*+}], 318 (100), 303 (34), 302 (16), 292 (38), 291 (29), 290 (17), 289 (30), 276 (9), 215 (14), 202 (11), 159 (11), 145 (16).

CH-Analyse: $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_2$ ber.: C: 85.69% H: 5.53%
gef.: C: 85.47% H: 5.67%.

(4b α ,6a β ,10b α ,14b β)-4b,5,6,6a,10b,14b-Hexahydrodibenzo[*a,f*]benzo[2,3]pentaleno[1,6-*cd*]pentalen-5 β -carbonsäuremethylester 60b

Eine Lösung von 1.00 g (2.87 mmol) **33** wird in 50 ml Dichlormethan und 1.92 g (4.31 mmol) Thallium(III)nitrat-Trihydrat 6 d lang bei 20 °C gerührt. Anschließend wird über Kieselgur (Celite 545) filtriert, mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingengt. Der Rückstand wird in 70 ml Methanol aufgenommen, mit 2 ml konz. H_2SO_4 versetzt und 3 h lang bei 65 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand wird aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 0.73 g (1.93 mmol), 67%, farbloser Feststoff.

Schmelzpunkt: 192-194 °C.

IR (KBr): $\bar{\nu} = 3069, 2952, 1729, 1474, 1261, 1187, 1166, 763, 756, 745, 645 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz; CDCl_3): $\delta = 7.41$ -7.44 (m, 4 H), 7.15-7.26 (m, 6 H), 4.77 (s, 1 H), 7.68 (s, 1 H), 4.00 (d, $^3J = 9.4$ Hz, 1 H), 3.77 (dd, $^3J = 7.3$ Hz, $^3J = 10.2$ Hz, 1 H), 2.89 (ddd, $^3J = 6.8$ Hz, $^3J = 9.4$ Hz, $^3J = 12.8$ Hz, 1 H), 2.72 (ddd, $^2J = 12.6$ Hz, $^3J = 6.8$ Hz, $^3J = 7.3$ Hz, 1 H), 1.95 (ddd, $^2J = 12.6$ Hz, $^3J = 10.2$ Hz, $^3J = 12.8$ Hz, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz; CDCl_3): $\delta = 174.9$ (q), 145.7 (q), 144.6 (q), 144.2 (q), 144.1 (q), 143.9 (q), 127.8 (t), 127.5 (t), 127.4 (t), 127.3 (t), 124.8 (t), 124.33 (t), 124.26 (t), 73.2 (q, *centro-C*), 61.82 (t), 61.76 (t), 59.6 (t), 56.2 (t), 54.5 (t), 51.8 (t), 41.0 (s).

MS (70 eV), m/z (%): 378 (13) [M^{*+}], 318 (100), 303 (37), 302 (13), 292 (10), 291 (13), 290 (10), 289 (17), 151 (10).

Analyse: $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}_2$
HRMS: ber.: 378.1620 gem.: 378.1615.

(4b α ,8b β ,13 α)-Methyl-2-(14-methylen-4b,8b,13,14-tetrahydroindiindo[1,2-a:2,1-b]inden-13-yl)-acetat **61**

Zu 518 mg (1.15 mmol) Bleitetraacetat in 30 ml trockenem Benzol wird eine Suspension aus 400 mg (1.15 mmol) all-*cis*-Fenestranton **33** und 852 mg (6.00 mmol) BF₃·Et₂O in 10 ml trockenem Methanol gegeben und 72 h lang bei 20 °C gerührt. Anschließend wird die Mischung auf 50 ml Wasser gegeben und mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird mit ges. NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt. Man erhält 21 mg **61** in Form eines farblosen Feststoffes und 300 mg Edukt.

Ausbeute: 21 mg (55.5 μ mol), 4.8%; (19%; bezogen auf umgesetztes Edukt).

Schmelzpunkt: 162-166 °C.

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3038, 1744, 1476, 1172, 1158, 765, 757, 747, 741 cm⁻¹.

¹H-NMR (500 MHz; CDCl₃): δ = 7.51 (d, J = 7.5 Hz, 1 H), 7.42-7.45 (m, 2 H), 7.29-7.34 (m, 2 H), 7.12-7.25 (m, 9 H), 5.66 (s, 1 H), 5.10 (s, 1 H), 4.76 (s, 1 H), 4.52 (s, 1 H), ABX-System δ_x = 3.88, δ_B = 2.86, δ_A = 2.58 ($J_{AX} = J_{BX} = 7.6$ Hz, $J_{AB} = 16.2$ Hz, 3 H), 3.53 (s, 3 H).

¹³C-NMR (125.8 MHz; CDCl₃): δ = 172.9 (q), 151.2 (q), 145.6 (q), 144.5 (q), 144.1 (q), 143.1 (q), 143.0 (q), 140.8 (q), 129.1 (t), 127.7 (t), 127.4 (t), 127.3 (t), 124.9 (t), 124.8 (t), 124.5 (t), 124.4 (t), 124.3 (t), 120.9 (t), 70.1 (q, *centro*-C), 62.5 (t), 60.4 (t), 51.4 (t), 47.7 (t), 38.9 (s).

MS (70 eV), m/z (%): 378 (62) [M⁺], 319 (26), 318 (26), 317 (12), 304 (100), 303 (89), 302 (51), 290 (26), 289 (51), 215 (13), 151 (18).

Analyse: C₂₇H₂₂O₂

HRMS: ber.: 378.1620 gem.: 378.1624.

(4b α ,7a β ,11b α ,15b β)-6-Hydroxy-5,7a,11b,15b-tetrahydro-4bH-dibenzo-[2,3:4,5]-pentaleno[1,6-*jk*]fluoren-7-carbaldehyd **62**

Eine Lösung von 1.00 g (2.87 mmol) all-*cis*-Fenestranton **33** und 1.72 g (28.7 mmol) Ameisensäuremethylester in 120 ml trockenem DMF wird bei 0 °C unter Argon in eine Suspension aus 0.20 g (8.33 mmol) Natriumhydrid und 0.2 ml Methanol in 50 ml trockenem DMF getropft. Anschließend wird 1 h lang bei 20 °C gerührt (DC-Kontrolle; Eluens: CH₂Cl₂). Das Rohprodukt fällt nach Zugabe von 300 ml Wasser und Ansäuern mit HCl aus. Es wird abfiltriert, mit viel Wasser gewaschen und über

Na₂SO₄ getrocknet. Analysenreines Produkt wird durch Umkristallisation aus Ethylacetat erhalten.

Ausbeute: 0.76 g (2.02 mmol), 70%, farbloser Feststoff.

Schmelzpunkt: 277-278 °C.

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3412, 3071, 3042, 3022, 2881, 1636, 1578, 1474, 1456, 1406, 1373, 1321, 1243, 1209, 1177, 1121, 999, 978, 939, 893, 755, 725, 701, 646, 635 cm⁻¹.

¹H-NMR (500 MHz; CDCl₃): δ = 14.64 (s, 1 H, OH), 8.91 (s, 1 H, CHO), 7.44-7.49 (m, 2 H), 7.17-7.30 (m, 9 H), 7.08-7.09 (m, 1 H), 4.56 (s, 1 H), 4.35 (s, 1 H), 4.16 (s, 1 H), ABX-System: δ_A = 2.45, δ_B = 2.88, δ_X = 3.50 (ABX, ²J_{AB} = 19.4 Hz, ³J_{BX} = 8.6 Hz, ³J_{AX} = 7.8 Hz, 3 H).

¹³C-NMR (125.8 MHz; CDCl₃): δ = 187.1 (t, CHO), 184.9 (q, C=COH), 146.6 (q), 145.5 (q), 143.8 (q), 142.2 (q), 142.0 (q), 141.7 (q), 127.6 (t), 127.55 (t), 127.49 (t), 125.6 (t), 125.2 (t), 124.7 (t), 124.6 (t), 124.0 (t), 123.7 (t), 108.4 (q), 66.5 (q, *centro*-C), 60.9 (t), 57.7 (t), 44.1 (t), 41.9 (t), 36.4 (s).

MS (70 eV), *m/z* (%): 376 (100) [M⁺], 358 (17), 347 (20), 330 (12), 329 (11), 315 (16), 305 (23), 304 (10), 303 (23), 302 (16), 291 (14), 290 (26), 289 (19), 215 (10).

CH-Analyse: C₂₇H₂₀O₂ ber.: C: 86.15% H: 5.35%
gef.: C: 86.15% H: 5.53%.

(4b α ,7a α ,11b β ,15b α)-6-Hydroxy-5,7a,11b,15b-tetrahydro-4b*H*-dibenzo[2,3:4,5]-pentaleno[1,6-*jk*]fluoren-5-carbaldehyd 63a und

(4b α ,7a α ,11b β ,15b α)-7-Hydroxymethylen-4b,5,7,7a,11b,15b-hexahydro-6*H*-dibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-*jk*]fluoren-6-on 63b

Eine Lösung von 1.00 g (2.87 mmol) *ccct*-Fenestranton **13** und 1.72 g (28.70 mmol) Ameisensäuremethylester in 120 ml trockenem DMF wird bei 0 °C unter Argon in eine Suspension aus 0.20 g (8.33 mmol) Natriumhydrid und 0.2 ml Methanol in 50 ml trockenem DMF getropft. Anschließend wird 1 h lang bei 20 °C gerührt (DC-Kontrolle; Eluens: CH₂Cl₂). Das Rohprodukt fällt nach Zugabe von 300 ml Wasser und Ansäuern mit HCl aus. Es wird abfiltriert, mit viel Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Ethylacetat kann das Isomer **63b** isoliert werden. Isomer **63a** wird in Gegenwart von **63b** analysiert.

Ausbeute: 0.94 g (2.51 mmol) 87%, farbloser Feststoff (Isomerengemisch).

Schmelzpunkt: 318-321°C (Isomer **63b**).

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3432, 3070, 3022, 2907, 2860, 1655, 1579, 1466, 1457, 1433, 1396, 1253, 1175, 1108, 1070, 769, 760, 740 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz; CDCl_3): **63a:** δ = 12.83 (s_{br} , 1 H), 9.47 (s_{br} , 1 H), 7.57-7.59 (m, 1 H), 7.44-7.47 (m, 1 H), 7.32-7.35 (m, 1 H), 7.05-7.19 (m, 9 H), 4.65 (s, 1 H), 4.54 (s, 1 H), 4.32 (s, 1 H), 4.08 (dd, 3J = 1.7 Hz, 3J = 6.5 Hz, 1 H), 3.31 (dd, 2J = 14.4 Hz, 3J = 6.5 Hz, 1 H), 2.68 (dd, 2J = 14.4 Hz, 3J = 1.7 Hz, 1 H).

63b: δ = 12.91 (d, 3J = 11.3 Hz, 1 H, CHOH), 7.44-7.47 (m, 2 H), 7.39 (d, 3J = 7.5 Hz, 1 H), 7.05-7.19 (m, 8 H), 6.99 (d, 3J = 6.9 Hz, 1 H), 6.94 (d, 3J = 6.9 Hz, 1 H), 4.51 (s, 1 H), 4.43 (s, 1 H), 4.27 (s, 1 H), 3.79 (dd, 3J = 2.0 Hz, 3J = 14.4 Hz, 1 H), 2.93 (dd, 2J = 16.1 Hz, 3J = 2.0 Hz, 1 H), 2.40 (dd, 2J = 16.1 Hz, 3J = 14.4 Hz, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz; CDCl_3): **63a:** δ = 205.9 (q, $\text{C}=\text{COH}$), 158.3 (t, CHO), 145.5 (q), 145.4 (q), 144.8 (q), 144.0 (q), 143.6 (q), 140.5 (q), 127.8 (t), 127.5 (t), 127.4 (t), 126.7 (t), 126.0 (t), 124.8 (t), 123.3 (t), 123.2 (t), 122.9 (t), 115.5 (q), 111.0 (q), 68.3 (q, *centro-C*), 58.2 (t), 58.0 (t), 48.6 (t), 46.1 (t), 46.0 (s), 34.8 (t).

63b: δ = 205.6 (q, $\text{C}=\text{O}$), 162.4 (t, CHOH), 145.5 (q), 145.4 (q), 144.8 (q), 144.0 (q), 143.6 (q), 140.5 (q), 127.7 (t), 127.6 (t), 127.2 (t), 127.1 (t), 127.0 (t), 126.6 (t), 126.1 (t), 125.7 (t), 124.5 (t), 123.2 (t), 123.1 (t), 120.8 (t), 117.7 (q), 68.4 (q, *centro-C*), 58.5 (t), 56.4 (t), 49.4 (t), 47.8 (t), 36.4 (s).

MS (70 eV), m/z (%): **a:** 376 (100) [M^{++}], 347 (38), 315 (16), 306 (32), 305 (50), 304 (21), 303 (36), 302 (28), 291 (36), 290 (32), 289 (34), 215 (16), 144 (19).

b: 376 (53) [M^{++}], 348 (35), 320 (49), 319 (36), 318 (36), 306 (92), 305 (100), 303 (86), 291 (68), 290 (61), 289 (76), 276 (44), 144 (53).

(4b α ,7a β ,11b α ,15b β)-7-Diazo-4b,5,7,7a,11b,15b-hexahydro-6H-dibenzo[2,3:4,5]-pentaleno[1,6-*jk*]fluoren-6-on **66**

1.00 g (2.67 mmol) **62** werden in 100 ml Dichlormethan suspendiert und auf 0 °C gekühlt. Nach der Zugabe von 0.82 g (5.34 mmol) DBU erhält man eine klare Lösung, zu der bei 0 °C unter Argon 0.63 g (3.2 mmol) eine Lösung von *p*-Toluolsulfonylazid¹⁰¹ in 2 ml Dichlormethan getropft wird. Diese Lösung wird 2 h lang bei 20 °C gerührt (DC-Kontrolle; Eluens: CH_2Cl_2). Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Chromatographie (Eluens: CH_2Cl_2) des erhalten braunen, öligen Rohproduktes liefert das Produkt **66** in Form eines gelben Feststoffes, der ca. 2-3 Monate lang bei 0 °C im Dunkeln gelagert werden kann.

Ausbeute: 0.75 g (2.00 mmol), 75%, gelber Feststoff.

Schmelzpunkt: 222-225 °C (Zers.).

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3024, 2931, 2084 (R₂C=N=N), 1624 (C=O), 1474, 1458, 1334, 1270, 1229, 1164, 1118, 1019, 939, 756, 709, 694, 640 cm⁻¹.

¹H-NMR (500 MHz; CDCl₃): δ = 7.17-7.43 (m, 12 H), 4.573 (s, 1 H), 4.570 (s, 1 H), 4.50 (s, 1 H), ABX-System: δ_A = 2.65, δ_B = 2.90, δ_X = 3.68 (ABX, ²J_{AB} = 17.9 Hz, ³J_{BX} = 7.9 Hz, ³J_{AX} = 6.7 Hz, 3 H).

¹³C-NMR (125.8 MHz; CDCl₃): δ = 191.9 (q, C=O), 145.5 (q), 142.4 (q), 141.9 (q), 141.4 (q), 128.6 (t), 127.75 (t), 127.70 (t), 125.4 (t), 125.2 (t), 124.8 (t), 124.5 (t), 124.1 (t), 123.3 (t), 66.6 (q), 66.3 (q), 59.8 (t), 59.1 (t), 43.6 (t), 41.8 (t), 39.4 (s).

MS (70 eV), m/z (%): 374 (100) [M⁺], 359 (10), 348 (14), 347 (9), 346 (28), 331 (11), 330 (22), 329 (26), 328 (10), 327 (11), 318 (12), 317 (19), 316 (25), 315 (35), 313 (21), 303 (24), 302 (27), 291 (15), 290 (15), 289 (21), 157 (20).

Analyse: C₂₆H₁₈N₂O

HRMS: ber.: 374.1419 gem.: 374.1485.

Reaktion von 63 mit Mesylazid

1.00 g (2,66 mmol) **63** werden in 80 ml Dichlormethan suspendiert und auf 0 °C gekühlt. Nach Zugabe von 1.01 g (6.65 mmol) DBU wird eine klare Lösung erhalten. Anschließend wird langsam eine Lösung von 1.61 g (13.3 mmol) Methansulfonylazid¹⁰² in 4 ml Dichlormethan zugetropft. Die so erhaltene Lösung wird 15 h lang bei 20 °C gerührt und dann mit 10%-iger HCl-Lösung, mit 10%-iger NaOH-Lösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch (Eluens: CHCl₃) gereinigt.

Es werden zwei Produkte erhalten: **68a**: R_f: 0.29; **68b**: R_f: 0.19.

Spiro[(4*H*-1,2,3-triazol)-4,5'-((4*b*' α ,7*a*' α ,11*b*' β ,15*b*' α)-5',6',7',7*a*',11*b*',15*b*'-Hexahydro-4*b*'*H*-dibenzo[2',3':4',5']pentaleno[1',6'-*jk*]fluoren)] **68a**

Ausbeute: 209 mg (521 μ mol) 20%.

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3034, 2971, 2918, 2111, 1696, 1610, 1240, 1214, 1180, 1129, 772, 750, 632 cm⁻¹.

¹H-NMR (500 MHz; CDCl₃): δ = 7.54 (d, ³J = 7.5 Hz, 1 H), 7.48 (d, ³J = 7.5 Hz, 1 H), 7.39 (dd, ³J = 6.6 Hz, ⁴J = 2.0 Hz, 1 H), 7.28 (d, J = 1.7 Hz, 1 H), 7.13-7.21 (m, 6 H), 7.06-7.11 (m, 3 H), 4.79 (s, 1 H), 4.56 (s, 1 H), 4.49 (s, 1 H), 4.01 (dd, ³J = 1.9 Hz, ³J

= 6.3 Hz, 1 H), 3.39 (dd, $^2J = 15.5$ Hz, $^3J = 6.3$ Hz, 1 H), 2.76 (dd, $^2J = 15.5$ Hz, $^3J = 1.9$ Hz, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz; CDCl_3): $\delta = 199.9$ (q, C=O), 145.2 (q), 144.5 (q), 144.4 (q), 144.3 (q), 144.0 (q), 138.4 (q), 133.5 (t), 127.9 (t), 127.6 (t), 127.2 (t), 127.1 (t), 127.0 (t), 126.8 (q), 126.3 (t), 126.1 (t), 125.1 (t), 124.9 (t), 124.4 (t), 123.3 (t), 123.2 (t), 68.0 (q, *centro-C*), 58.63 (t), 58.61 (t), 51.5 (t), 45.5 (s), 44.9 (t).

MS (70 eV), m/z (%): 373 (100) [(M-N₂)⁺], 345 (20), 330 (24), 303 (38), 302 (31), 291(22), 290 (24), 289 (25), 151 (21).

MS (ESI, $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (1:1) + Ameisensäure), m/z : 402 [(M+H)⁺].

| | | |
|-----------------|--|---|
| <u>Analyse:</u> | $\text{C}_{27}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}$ | ber. für $\text{C}_{27}\text{H}_{19}\text{NO}$: 373.1467 |
| | HRMS: | gem.: 373.1468. |

Spiro[(4*H*-1,2,3-triazol)-4,7*a'*-((4*b'* α ,7*a'* α ,11*b'* β ,15*b'* α)-5',6',7',7*a'*,11*b'*,15*b'*-Hexahydro-4*b'*-*H*-dibenzo[2',3':4',5']pentaleno[1',6'-*jk*]fluoren)] 68b

Ausbeute: 394 mg (983 μmol) 37%.

IR (KBr): $\bar{\nu} = 3070, 3021, 2908, 2117, 1689, 1573, 1232, 1199, 758, 751, 743$ cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz; CDCl_3): $\delta = 7.48$ (d, $^3J = 7.5$ Hz, 1 H), 7.37 (d, $^3J = 7.3$ Hz, 1 H), 7.28 (s, 1 H, =CH-N), 7.14-7.20 (m, 2 H), 7.05-7.14 (m, 6 H), 7.00-7.04 (m, 2 H), 4.93 (s, 1 H), 4.55 (s, 1 H), 4.46 (s, 1 H), 3.83 (dd, $^3J = 2.4$ Hz, $^3J = 15.0$ Hz, 1 H), 2.94 (dd, $^2J = 17.3$ Hz, $^3J = 2.4$ Hz, 1 H), 2.35 (dd, $^2J = 17.3$ Hz, $^3J = 15.0$ Hz, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz; CDCl_3): $\delta = 200.5$ (q, C=O), 145.3 (q), 144.7 (q), 143.94 (q), 143.88 (q), 143.5 (q), 140.5 (q), 133.4 (t), 132.2 (q), 127.9 (t), 127.8 (t), 127.2 (t), 127.1 (t), 127.0 (t), 126.6 (t), 125.6 (t), 125.5 (t), 124.5 (t), 123.3 (t), 123.1 (t), 120.9 (t), 67.8 (q, *centro-C*), 58.9 (t), 56.3 (t), 48.5 (t), 46.1 (t), 37.0 (s).

MS (70 eV), m/z (%): 373 (100) [(M-N₂)⁺], 345 (6), 330 (6), 318 (17), 303 (27), 302 (22), 291(38), 290 (26), 289 (22), 151 (20).

MS (ESI, $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (1:1) + Ameisensäure), m/z : 402 [(M+H)⁺].

| | | |
|-----------------|--|---|
| <u>Analyse:</u> | $\text{C}_{27}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}$ | ber. für $\text{C}_{27}\text{H}_{19}\text{NO}$: 373.1467 |
| | HRMS: | gem.: 373.1465. |

(4b α ,6a β ,10b α ,14b β)-N⁵,N⁶-Dimethyl-4b,5,6,6a,10b,14b-hexahydrodibenzo[a,f]dibenzo[2,3]-pentaleno[1,6-cd]-5 α -carboxamid **75a und**

(4b α ,6a β ,10b α ,14b β)-N⁵,N⁶-Dimethyl-4b,5,6,6a,10b,14b-hexahydrodibenzo[a,f]dibenzo[2,3]-pentaleno[1,6-cd]-5 β -carboxamid **75b**

40 mg (107 μ mol) Diazoketon **66** werden in 3 ml Dimethylamin bei -18 °C 5 h lang mit einer Quecksilberhochdrucklampe (HANAU TQ-150) bestrahlt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und das so erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch (*n*-Hexan/Ethylacetat (3:1)) gereinigt.

Es wird ein Isomerengemisch aus 5 α - und 5 β -Isomer in einem Verhältnis von ca. 3:1 erhalten, daß nicht getrennt werden kann. Die ¹H-NMR-Signale im aromatischen Bereich lassen sich jedoch nicht den einzelnen Isomeren zuordnen.

Ausbeute: 30 mg (77 μ mol) 72%, farbloser Feststoff.

¹H-NMR (500 MHz; CDCl₃): **75a** und **75b**: δ = 7.36-7.51 (m, 4 H), 7.09-7.23 (m, 8 H)

75a: δ = 4.80 (s, 1 H), 4.71 (s, 1 H), 4.25 (d, ³J = 9.4 Hz, 1 H), 3.81 (dd, ³J = 7.6 Hz, ³J = 10.5 Hz, 1 H), 3.06 (ddd, ³J = 6.3 Hz, ³J = 9.4 Hz, ³J = 12.6 Hz, 1 H), 2.99 (s, 3 H), 2.93 (s, 3 H), 2.63 (ddd, ²J = 12.6 Hz, ³J = 6.3 Hz, ³J = 7.6 Hz, 1 H), 1.87 (ddd, ²J = 12.6 Hz, ³J = 10.5 Hz, ³J = 12.6 Hz, 1 H).

75b: δ = 4.97 (s, 1 H), 4.65 (s, 1 H), 4.27 (dd, ³J = 6.9 Hz, ³J = 7.7 Hz, 1 H), 3.99 (d, ³J = 9.2 Hz, 1 H), 3.72 (ddd, ³J = 3.6 Hz, ³J = 7.2 Hz, ³J = 9.2 Hz, 1 H), 3.02 (s, 3 H), 2.82 (ddd, ²J = 12.9 Hz, ³J = 3.6 Hz, ³J = 7.7 Hz, 1 H), 2.63 (s, 3 H), 1.94 (ddd, ²J = 12.9 Hz, ³J = 6.9 Hz, ³J = 7.2 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (125.8 MHz; CDCl₃): **75a** und **75b**: δ = 173.8 (q), 173.2 (q), 145.7 (q), 145.2 (q), 144.5 (q), 144.2 (q), 144.13 (q), 144.07 (q), 144.0 (q), 145.7 (q), 127.7 (t), 127.74 (t), 127.67 (t), 127.52 (t), 127.47 (t), 127.4 (t), 127.3 (t), 127.2 (t), 127.1 (t), 124.52 (t), 124.46 (t), 124.4 (t), 124.34 (t), 124.29 (t), 124.24 (t), 124.18 (t), 124.0 (t), 68.1 (q, *centro*-C), 66.5 (q, *centro*-C), 63.0 (t), 62.3 (t), 62.1 (t), 61.9 (t), 61.1 (t), 60.1 (t), 58.7 (t), 56.8 (t), 56.7 (t), 52.4 (t), 48.1 (p), 46.4 (p), 43.2 (s), 41.2 (s), 39.7 (s), 37.4 (p), 35.9 (p), 29.7 (s).

MS (70 eV), *m/z* (%): 391 (100) [M⁺], 348 (27), 319 (36), 318 (44), 304 (25), 303 (41), 291 (30), 289 (31), 149 (50), 72 (24), 71 (26), 57 (43), 43 (35).

(4b α ,6a β ,10b α ,14b β)-4b,6a,10b,14b-Tetrahydrodibenzo[a,f]benzo[2,3]pentaleno-[1,6-cd]pentalen 76³³

Eine Suspension von 20 mg (54.9 μ mol) Säure **59**, 125 mg (282 μ mol) Pb(OAc)₄ und 14 mg (70 μ mol) Cu(OAc)₂ werden in 30 ml trockenem Benzol 8 h lang im Dunkeln bei 20 °C gerührt. Anschließend wird 15 h lang unter Rückfluß gerührt. Aus der auf 20 °C abgekühlte Suspension werden die ausgefallenen Metallsalzen mittels Filtration entfernt; das Filtrat wird auf ca. 30 ml Wasser gegeben und mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit einer ges. NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wird mittels Säulenchromatographie (Eluens: CH₂Cl₂) gereinigt.

Ausbeute: 7 mg (22 μ mol), 40%, farbloser Feststoff.

¹H-NMR (500 MHz; CDCl₃): δ = 7.49-7.54 (m, 4 H), 7.22-7.25 (m, 8 H), 5.99 (s, 2 H), 4.80 (s, 2 H), 4.40 (s, 2 H); dies entspricht den in Lit. 33 angegebenen Daten.

(5 α ,5a β ,6 α ,10b β)-2-(6-Phenyl-5,5a,6,10b-tetrahydroindeno[1,2-a]inden-5-yl)-benzoesäure 95

Zu einer Lösung aus 1.50 g (3.75 mmol) **97** in 120 ml trockenem Benzol werden 10.0 ml Ethylaluminiumdichlorid (10.0 mmol; 1.0M Lösung in *n*-Hexan) getropft. Anschließend wird 4 h lang unter Rückfluß gerührt. Die auf 20 °C abgekühlte Lösung wird auf 250 ml 20%-ige Schwefelsäure gegeben, die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Phase wird mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch (Eluens: *n*-Hexan/Ethylacetat (1:1); R_f: 0.5) gereinigt.

Ausbeute: 1.21 g (3.01 mmol) 80%, farbloser Feststoff.

Schmelzpunkt: 110 °C (Zers., -H₂O), 126-128 °C (klare Schmelze).

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3640, 3447, 1691, 1682, 1677, 1450, 1077, 746, 697 cm⁻¹.

¹H-NMR (500 MHz; CDCl₃): δ = 7.87 (dd, ³J = 8.0 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 1 H), 7.56 (d, ³J = 7.5 Hz, 1 H), 7.48 (d, ³J = 7.4 Hz, 1 H), 7.40 (ddd, ³J = ³J = 7.6 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1 H), 7.25-7.30 (m, 2 H), 7.20-7.23 (m, 3 H), 7.11 (d, ³J = 7.4 Hz, 1 H), 7.03 (dd, ³J = ³J = 7.4 Hz, 1 H), 6.96-6.98 (m, 3 H), 6.54 (d, ³J = 7.5 Hz, 1 H), 6.50-6.52 (m, 2 H), 5.75 (d, ³J = 8.5 Hz, 1 H, CHAr₂), 4.89 (d, ³J = 7.8 Hz, 1 H), 4.11 (ddd, ³J = 7.4 Hz, ³J = 7.8 Hz, ³J = 8.5 Hz, 1 H), 3.93 (d, ³J = 7.4 Hz, 1 H).

¹H-NMR (500 MHz; DMSO-d₆): δ = 12.70 (s, 1H), 7.73 (dd, ³J = 8.0 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 1 H), 7.64 (d, ³J = 7.6 Hz, 1 H), 7.55 (d, ³J = 7.4 Hz, 1 H), 7.36 (ddd, ³J = ³J = 7.5 Hz, ⁴J

= 1.5 Hz, 1 H), 7.25-7.31 (m, 2 H), 7.19-7.24 (m, 2 H), 7.00-7.04 (m, 5 H), 6.92 (d, $^3J = 7.6$ Hz, 1 H), 6.50-6.52 (m, 2 H), 6.43 (d, $^3J = 7.5$ Hz, 1 H), 5.67 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 1 H, CHAr₂), 4.90 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 1 H), 3.94 (ddd, $^3J = 7.4$ Hz, $^3J = 7.9$ Hz, $^3J = 8.7$ Hz, 1 H), 3.84 (d, $^3J = 7.4$ Hz, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz; CDCl₃): $\delta = 172.4$ (q, C=O), 147.1 (q), 144.8 (q), 144.7 (q), 144.4 (q), 144.3 (q), 144.2 (q), 132.3 (t), 131.4 (t), 130.3 (t), 129.5 (q), 128.1 (t), 127.8 (t), 127.2 (t), 127.1 (t), 127.0 (t), 126.9 (t), 126.5 (t), 126.1 (t), 125.7 (t), 125.0 (t), 124.6 (t), 123.7 (t), 58.1 (t), 54.8 (t), 52.5 (t), 49.7 (t).

MS (70 eV), m/z (%): 402 (100) [M⁺], 384 (75), 383 (19), 307 (21), 306 (43), 279 (29), 278 (25), 277 (23), 276 (23), 268 (23), 267 (87), 265 (25), 191 (30), 167 (46), 153 (32).

Analyse: C₂₉H₂₂O₂

HRMS: ber.: 402.1620 gem.: 402.1615.

Spiro[(2-benzofuran-1(3*H*)-imin)-3,6'-((5' β ,5a' α ,10b' α)-5'-phenyl-5',5a',6',10b'-tetrahydroindeno[1',2'-a]inden)] 96

Zu einer auf -100 °C gekühlten Lösung von 4.50 g (24.79 mmol) *ortho*-Brombenzonnitril in 150 ml trockenem THF werden langsam 15.5 ml *n*-Butyllithium (24.80 mmol; 1.6M-Lösung in *n*-Hexan) getropft. Es wird weitere 30 min lang gerührt, wobei die Temperatur auf -78 °C steigen darf. Dann wird eine Lösung aus 2.50 g (8.40 mmol) (4b α ,9a α)-9a,10-Dihydro-10 α -phenylindeno[1,2-*a*]indan-9-on **94**^{69,76} in 50 ml trockenem THF innerhalb einer Stunde bei -78 °C zugetropft und weitere 4 h lang bei -78 °C gerührt. Anschließend lässt man die Temperatur langsam auf 20 °C steigen. Die Lösung wird dann mit Wasser hydrolysiert, und die wässrige Phase wird mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet und eingeeengt. Das so erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Eluens: *n*-Hexan/Ethylacetat (1:1), R_f: 0.25) gereinigt.

Ausbeute: 2.53 g (6.34 mmol) 75%, farbloser Feststoff.

Schmelzpunkt: 114-116 °C.

IR (KBr): $\bar{\nu} = 3030, 1680, 1467, 1338, 1302, 1027, 747, 700$ cm⁻¹.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz; CDCl₃): $\delta = 7.93$ (dd, $^3J = 6.9$ Hz, $^4J = 1.9$ Hz, 1 H), 7.60 (dd, $^3J = 8.5$ Hz, 1 H), 7.59 (dd, $^3J = 8.5$ Hz, 1 H), 7.48 (ddd, $^3J = 7.2$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz, 1 H), 7.45 (ddd, $^3J = 7.3$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz, 1 H), 7.38 (ddd, $^3J = 7.5$ Hz, $^4J = 1.1$ Hz, 1 H), 7.31 (dd, $^3J = 7.5$ Hz, 1 H), 7.11-7.26 (m, 8 H), 6.96 (dd, $^3J = 8.5$ Hz, 1 H).

8.4 Hz, 1 H), 5.12 (d, $^3J = 7.4$ Hz, 1 H), 4.69 (d, $^3J = 5.4$ Hz, 1 H), 3.67 (dd, $^3J = 5.4$ Hz, $^3J = 7.4$ Hz, 1 H).

^{13}C -NMR (125.8 MHz; CDCl_3): $\delta = 166.9$ (q, C=NH), 150.6 (q), 146.0 (q), 144.9 (q), 143.6 (q), 142.9 (q), 141.7 (q), 132.7 (t), 129.9 (t), 128.9 (t), 128.4 (t), 128.3 (t), 128.2 (t), 128.0 (t), 127.7 (t), 127.3 (t), 126.3 (t), 125.5 (t), 124.8 (t), 124.2 (t), 123.8 (t), 123.6 (t), 121.3 (t), 96.5 (q, *spiro*-C), 64.7 (t), 53.6 (t), 51.3 (t).

MS (70 eV), m/z (%): 399 (49) [M^{+}], 382 (100), 353 (26), 304 (12).

Analyse: $\text{C}_{29}\text{H}_{21}\text{NO}$

HRMS: ber.: 399.1623 gem.: 399.1624.

Spiro[(2-benzofuran-1(3*H*)-on)-3,6'-((5' β ,5a' α ,10b' α)-5'-phenyl-5',5a',6',10b'-tetrahydroindeno[1',2'-a]inden)] 97

500 mg (1.25 mmol) **96** werden in einer Mischung aus 45 ml THF und 20 ml 20%-iger Schwefelsäure 65 h lang bei 20 °C gerührt. Anschließend wird die Lösung in ges. NaHCO_3 -Lösung gegeben und mit Diethylether extrahiert. Das Lösungsmittel wird nach Trocknung über Na_2SO_4 abdestilliert. Der Rückstand wird aus THF/Diethylether umkristallisiert.

Ausbeute: 460 mg (1.15 mmol) 92%, farbloser Feststoff.

Schmelzpunkt: 223-224 °C.

IR (KBr): $\bar{\nu} = 3031, 1765, 1285, 1244, 1088, 749, 699 \text{ cm}^{-1}$.

^1H -NMR (500 MHz; CDCl_3): $\delta = 7.88$ (d, $^3J = 7.7$ Hz, 1 H), 7.56 (ddd, $^3J = ^3J = 7.5$ Hz, $^4J = 1.1$ Hz, 1 H), 7.55 (dd, $^3J = 7.7$ Hz, $^4J = 0.7$ Hz, 1 H), 7.47 (ddd, $^3J = ^3J = 7.5$ Hz, $^4J = 0.7$ Hz, 1 H), 7.37 (ddd, $^3J = ^3J = 7.5$ Hz, $^4J = 1.1$ Hz, 1 H), 7.31 (ddd, $^3J = 7.4$ Hz, $^3J = 7.5$ Hz, $^4J = 0.9$ Hz, 1 H), 7.25 (dd, $^3J = 7.3$ Hz, $^3J = 7.5$ Hz, 2 H), 7.15-7.21 (m, 6 H), 6.96 (dd, $^3J = 7.3$ Hz, $^3J = 7.6$ Hz, 1 H), 5.16 (d, $^3J = 7.4$ Hz, 1 H), 4.75 (d, $^3J = 6.3$ Hz, 1 H), 3.67 (dd, $^3J = 6.3$ Hz, $^3J = 7.4$ Hz, 1 H).

^{13}C -NMR (125.8 MHz; CDCl_3): $\delta = 169.8$ (q, C=O), 153.7 (q), 145.9 (q), 144.8 (q), 143.4 (q), 142.8 (q), 140.5 (q), 134.7 (t), 130.1 (t), 129.2 (t), 128.5 (t), 128.1 (t), 127.9 (t), 127.4 (t), 126.4 (t), 125.7 (t), 125.5 (t), 125.0 (t), 124.5 (t), 123.0 (t), 123.5 (t), 121.4 (t), 94.5 (q, *spiro*-C), 64.1 (t), 53.9 (t), 51.8 (t).

MS (70 eV), m/z (%): 400 (41) [M^{+}], 382 (100), 353 (24), 305 (14).

CH-Analyse: $\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{O}_2$

ber.: C: 86.98% H: 5.03%.

gef.: C: 87.03% H: 4.99%.

cis-2,6-Di(9-phenanthryl)-spiro[cyclohexan-1,2'-indan]-1',3',4-trion 109

Eine Lösung von 1.00 g (2.30 mmol) **110** und 365 mg (2.50 mmol) 1,3-Indandion in 200 ml Eisessig wird 96 h lang unter Rückfluß gerührt, wobei alle 24 h lang je 50 mg 1,3-Indandion (2.05 mmol) hinzugefügt werden. Anschließend wird das Lösungsmittel abdestilliert. Das Produkt wird mittels Säulenchromatographie (Eluens: CH₂Cl₂) und Kristallisation aus Ethylacetat gereinigt.

Ausbeute: 630 mg (1.08 mmol) 47%, farbloser Feststoff.

Schmelzpunkt: 284-285 °C.

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3063, 1735, 1702, 1596, 1450, 1411, 1251, 1042, 902, 749, 722 cm⁻¹.

¹H-NMR (500 MHz; CDCl₃): δ = 8.52-8.54 (m, 2 H), 8.40-8.43 (m, 4 H), 7.70-7.73 (m, 2 H), 7.58-7.67 (m, 7 H), 7.46-7.49 (m, 2 H), 7.41-7.44 (m, 2 H), 7.17-7.20 (m, 1 H), 6.96-6.98 (m, 1 H), 6.77 (d, ³J = 7.6 Hz, 1H), 5.03 (dd, ³J = 3.4 Hz, ³J = 14.0 Hz, 2 H), 4.13 (dd, ²J = 14.5 Hz, ³J = 14.0 Hz, 2 H), 2.85 (dd, ²J = 14.5 Hz, ³J = 3.4 Hz, 2 H).

¹³C-NMR (125.8 MHz; CDCl₃): δ = 208.5 (q, C=O), 205.0 (q, C=O), 200.6 (q, C=O), 143.4 (q), 141.5 (q), 135.2 (t), 134.9 (q), 133.1 (q), 130.5 (q), 129.6 (q), 128.3 (t), 126.9 (t), 126.8 (t), 126.5 (t), 126.3 (t), 124.3 (t), 122.9 (t), 122.4 (t), 122.1 (t), 121.5 (t), 61.4 (q, *centro*-C), 45.4 (s), 42.4 (t).

MS (70 eV), m/z (%): 580 (30) [M⁺], 434 (15), 337 (55), 335 (23), 334 (66), 319 (26), 305 (21), 289 (21), 277 (20), 276 (26), 246 (30), 231 (37), 204 (100), 203 (96), 202 (66), 191 (38), 146 (20), 104 (20), 87 (42).

| | | | |
|--------------------|--|-----------------|-----------|
| <u>CH-Analyse:</u> | C ₄₂ H ₂₈ O ₃ | ber.: C: 86.87% | H: 4.86% |
| | | gef.: C: 86.87% | H: 5.16%. |

(E,E)-1,5-Di(9-phenanthryl)-1,4-pentadien-3-on 110

4.80 g (23.30 mmol) Phenanthren-9-carbaldehyd und 0.70 g (12.07 mmol) Aceton werden in 600 ml Ethanol gelöst, mit 4.80 g KOH in 10 ml Wasser versetzt und anschließend 15 h lang bei 20 °C gerührt. Der ausgefallene gelbe Feststoff wird abfiltriert, mit Wasser und wenig Ethanol gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 4.86 g (11.20 mmol) 96%, gelber Feststoff.

Schmelzpunkt: 234-237 °C (EtOH).

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3048, 1664, 1625, 1584, 1493, 1451, 1392, 1327, 1265, 1243, 1118, 1100, 1051, 989, 950, 899, 880, 760, 742, 722 cm⁻¹.

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz; CDCl_3): δ = 8.74-8.76 (m, 2 H), 8.67-8.69 (m, 2 H), 8.66 (d, 3J = 15.6 Hz, 2 H), 8.32 (d, 3J = 7.7 Hz, 2 H), 8.14 (s, 2 H), 7.98 (d, 3J = 7.7 Hz, 2 H), 7.68-7.77 (m, 6 H), 7.61-7.64 (m, 2 H), 7.35 (d, 3J = 15.6 Hz, 2 H).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz; THF-d_8): δ = 8.86 (d, 3J = 7.5 Hz, 2 H), 8.78 (d, 3J = 8.2 Hz, 2 H), 8.70 (d, 3J = 15.7 Hz, 2 H), 8.39 (d, 3J = 7.5 Hz, 2 H), 8.31 (s, 2 H), 8.01 (d, 3J = 7.5 Hz, 2 H), 7.67-7.75 (m, 5 H), 7.60-7.66 (m, 3 H), 7.53 (d, 3J = 15.7 Hz, 2 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz; THF-d_8): δ = 188.2 (q, C=O), 140.7 (q), 132.5 (q), 132.4 (q), 132.2 (q), 131.6 (q), 131.4 (q), 130.1 (t), 129.8 (t), 128.5 (t), 127.9 (t), 127.8 (t), 127.7 (t), 127.3 (t), 125.2 (t), 124.2 (t), 123.6 (t).

MS (70 eV), m/z (%): 434 (99) [M^{++}], 406 (11), 405 (11), 389 (8), 256 (17), 241 (14), 231 (55), 228 (34), 217 (26), 216 (17), 215 (24), 202 (100), 191 (61), 178 (25).

Analyse: $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}$

HRMS: ber.: 434.1671 gem.: 434.1661.

***trans*-2,6-Di(9-phenanthryl)-spiro[cyclohexan-1,2'-indan]-1',3',4-trion 111**

Zu einer Natriummethanolatlösung aus 1.20 g Natrium und 250 ml trockenem Methanol werden 1.50 g (3.46 mmol) **110** und 0.75 g (5.14 mmol) 1,3-Indandion gegeben. Diese Suspension wird 24 h lang unter Rückfluß gerührt, dann auf 0 °C gekühlt, in 100 ml HCl gegeben, mit 300 ml Wasser verdünnt und mit CHCl_3 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingeengt. Das so erhaltene Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie (Eluens: CH_2Cl_2) gereinigt. Man erhält 1.40 g (2.41 mmol) Trion als *trans/cis*-Gemisch (ca. 20 : 1). Isomerenreines *trans*-Trion erhält man durch mehrmalige Umkristallisation aus Ethylacetat/Ethanol.

Ausbeute: 1.40 g (2.41 mmol) 70%, farbloser Feststoff.

Schmelzpunkt: 237-238 °C.

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3055, 2976, 2906, 1736, 1725, 1702, 1597, 1450, 1350, 1256, 1183, 908, 900, 774, 766, 754, 744, 724, 712, 703 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz; CDCl_3): δ = 8.38-8.46 (m, 4 H), 7.82-7.88 (m, 4 H), 7.77 (s, 2 H), 7.47-7.55 (m, 4 H), 7.33-7.44 (m, 4 H), 7.25 (AA'BB', 2 H), 7.15 (AA'BB', 2 H), 5.04 (dd, 3J = 4.1 Hz, 3J = 11.4 Hz, 2 H), 3.90 (dd, 2J = 16.5 Hz, 3J = 11.5 Hz, 2 H), 3.13 (dd, 2J = 16.6 Hz, 3J = 4.1 Hz, 2 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz; CDCl_3): δ = 210.4 (q, C=O), 202.0 (q, C=O), 141.6 (q), 135.2 (t), 133.1 (q), 130.9 (q), 130.4 (q), 130.1 (q), 129.6 (q), 128.7 (t), 128.5 (t), 127.0 (t),

126.8 (t), 126.7 (t), 126.54 (t), 126.46 (t), 126.2 (t), 123.9 (t), 123.1 (t), 122.5 (t), 122.2 (t), 60.5 (q, *centro-C*), 44.0 (s), 37.6 (t).

MS (70 eV), *m/z* (%): 580 (4) [M^{*+}], 405 (12), 334 (86), 305 (23), 276 (24), 246 (45), 231 (44), 203 (100), 202 (76), 191 (11), 104 (32), 101 (18).

CH-Analyse: $C_{42}H_{28}O_3$ ber.: C: 86.87% H: 4.86%
gef.: C: 86.87% H: 5.21%.

***cis*-3',5'-Di(9-phenanthryl)dispiro[1,3-dioxolan-2,1'-cyclohexan-4',2''-indan]-1'',3''-dion 112**

2.90 g (5.00 mmol) *cis*-Trion **109**, 0.35 g (5.50 mmol) 1,2-Ethandiol und 20 mg *p*-TsOH werden in 350 ml Dichlormethan am Wasserabscheider 15 h lang unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird die Lösung mit $NaHCO_3$ -Lösung und Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingengt.

Ausbeute: 2.63 g (4.22 mmol) 85%, farbloser Feststoff.

Schmelzpunkt: 291-292 °C.

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3066, 2934, 2877, 1735, 1698, 1597, 1450, 1356, 1327, 1257, 1163, 1146, 1090, 1062, 1043, 945, 905, 764, 747, 724, 709 cm^{-1} .

1H -NMR (500 MHz; $CDCl_3$): δ = 8.51-8.55 (m, 4 H), 8.41-8.42 (m, 2 H), 7.70-7.73 (m, 2 H), 7.53-7.60 (m, 7 H), 7.39-7.47 (m, 4 H), 7.11 (dd, $^3J = ^3J = 7.4$ Hz, 1 H), 6.94 (dd, $^3J = ^3J = 7.4$ Hz), 6.76 (d, $^3J = 7.7$ Hz), 5.03 (dd, $^3J = 3.0$ Hz, $^3J = 13.4$ Hz, 2 H), 4.05-4.13 (m, 4 H), 3.38 (dd, $^2J = 14.8$ Hz, $^3J = 13.4$ Hz, 2 H), 2.11 (dd, $^2J = 14.8$ Hz, $^3J = 3.0$ Hz, 2 H).

^{13}C -NMR (125.8 MHz; $CDCl_3$): δ = 204.8 (q, C=O), 202.1 (q, C=O), 143.3 (q), 141.4 (q), 134.7 (t), 134.6 (q), 134.3 (t), 130.8 (q), 130.5 (q), 130.1 (q), 129.4 (t), 128.4 (q), 126.6 (t), 126.5 (t), 126.4 (t), 126.3 (t), 126.2 (t), 124.9 (t), 122.7 (t), 122.0 (t), 121.2 (t), 108.7 (q, *spiro-C*), 64.8 (s), 64.7 (s), 61.5 (q, *centro-C*), 40.6 (t), 38.6 (s).

MS (70 eV), *m/z* (%): 664 (26) [M^{*+}], 334 (100), 276 (10), 275 (17), 204 (12), 203 (18), 202 (14).

CH-Analyse: $C_{44}H_{32}O_4$ ber.: C: 84.59% H: 5.16%
gef.: C: 84.42% H: 5.24%.

***trans*-3',5'-Di(9-phenanthryl)dispiro[1,3-dioxolan-2,1'-cyclohexan-4',2''-indan]-1'',3''-dion 113**

a) 775 mg (1.34 mmol) *trans*-Trion **111**, 100 mg (1.61 mmol) 1,2-Ethandiol und 5 mg *p*-TsOH werden in Dichlormethan am Wasserabscheider 15 h lang unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird die Lösung mit NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingeengt.

Ausbeute: 807 mg (1.29 mmol) 96%, farbloser Feststoff.

b) Zu einer Natriummethanolat-Lösung, hergestellt aus 0.60 g Natrium und 150 ml trockenem Methanol, werden 0.60 g (1.38 mmol) **110** und 0.22 g (1.50 mmol) 1,3-Indandion gegeben. Die Suspension wird 15 h lang unter Rückfluß gerührt, auf 0 °C gekühlt, in 50 ml wäßrige HCl gegeben, mit 200 ml Wasser verdünnt und mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird in 60 ml CH₂Cl₂ aufgenommen und mit 0.20 g (3.23 mmol) 1,2-Ethandiol und 20 mg *p*-Toluolsulfonsäure versetzt. Anschließend wird die Lösung 24 h lang am Wasserabscheider unter Rückfluß erhitzt. Die auf Raumtemperatur abgekühlte Lösung wird mit ges. NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingeengt. Nach Kristallisation aus Dichlormethan erhält man 280 mg isomerenreines *trans*-Dion.

Ausbeute: 280 mg (0.45 mmol) 33%, farbloser Feststoff.

Schmelzpunkt: 334-336 °C.

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3056, 2942, 2888, 1738, 1703, 1597, 1451, 1362, 1321, 1272, 1241, 1192, 1160, 1118, 1103, 1051, 1034, 945, 907, 898, 769, 742, 724, 711, 700 cm⁻¹.

¹H-NMR (500 MHz; CDCl₃): δ = 8.39-8.43 (m, 4 H), 8.23-8.25 (m, 2 H), 7.85-7.87 (m, 2 H), 7.78 (s, 2 H), 7.49-7.53 (m, 6 H), 7.41-7.44 (m, 2 H), 6.91 (AA'BB', 4 H), 4.92 (dd, ³J = 1.6 Hz, ³J = 13.7 Hz, 2 H), 4.13-4.14 (m, 2 H), 3.93-3.94 (m, 2 H), 3.63 (dd, ²J = 14.0 Hz, ³J = 13.7 Hz, 2 H), 2.29 (dd, ²J = 14.0 Hz, ³J = 1.6 Hz, 2 H).

¹³C-NMR (125.8 MHz; CDCl₃): δ = 203.3 (q, C=O), 141.6 (q), 135.3 (t), 134.4 (t), 133.5 (q), 131.0 (q), 130.1 (t), 129.6 (t), 129.2 (q), 128.7 (t), 127.0 (t), 126.7 (t), 125.9 (t), 124.7 (t), 122.2 (t), 121.7 (t), 110.7 (q, *spiro*-C), 64.3 (s), 62.6 (q, *centro*-C), 38.6 (s), 37.1 (t).

MS (70 eV), *m/z* (%): 624 (11) [M⁺], 334 (100), 275 (14), 276 (14), 203 (19) 202 (18).

CH-Analyse: C₄₄H₃₂O₄ ber.: C: 84.59% H: 5.16%
gef.: C: 84.59% H: 5.25%.

***trans*-3',5'-Di(9-phenanthryl)dispiro[1,3-dioxolan-2,1'-cyclohexan-4',2''-indan]-1'',3''-diol 114**

Eine Suspension von 0.80 g (1.28 mmol) *trans*-Dion **113** in 200 ml trockenem THF wird in eine Suspension aus 200 mg LiAlH₄ und 100 ml trockenem THF getropft und anschließend 15 h lang unter Rückfluß gerührt. Die auf Raumtemperatur abgekühlte Lösung wird mit Eiswasser hydrolysiert und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wird aus Dichlormethan umkristallisiert.

Ausbeute: 373 mg (0.59 mmol) 46%, farbloser Feststoff.

Schmelzpunkt: 336-339 °C.

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3580, 3433, 3021, 2932, 2891, 1495, 1450, 1432, 1388, 1363, 1337, 1318, 1257, 1188, 1162, 1151, 1104, 1084, 1049, 1021, 945, 889, 747, 722 cm⁻¹.

¹H-NMR (500 MHz; THF-d₈): δ = 8.76 (dd, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 2 H), 8.63 (dd, ³J = 5.0 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1 H), 8.62 (d, ³J = 9.6 Hz, 1 H), 8.58 (d, ³J = 8.2 Hz, 2 H), 8.52 (s, 2 H), 7.87-7.90 (m, 2 H), 7.71 (dd, ³J = 6.8 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1 H), 7.70 (dd, ³J = 6.8 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1 H), 7.61 (dd, ³J = 6.8 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1 H), 7.60 (dd, ³J = 6.8 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 1 H), 7.52-7.56 (m, 4 H), 6.20 (d, ³J = 5.5 Hz, 1 H), 6.18 (d, ³J = 5.5 Hz, 1 H), 5.50 (d, ³J = 5.4 Hz, 2 H), 5.12 (dd, ³J = 6.1 Hz, ³J = 7.1 Hz, 2 H), 4.27 (s_{br}, 2 H), 3.64-3.67 (m, 2 H), 3.52-3.59 (m, 4 H), 3.11 (s_{br}, 2 H), 2.47-2.53 (s, 2 H).

¹³C-NMR (125.8 MHz; THF-d₈): δ = 145.0 (q), 138.7 (q), 132.4 (q), 132.0 (q), 131.1 (q), 129.4 (q), 128.7 (t), 128.6 (t), 126.1 (t), 126.0 (t), 125.6 (t), 125.3 (t), 124.1 (t), 123.4 (t), 122.2 (t), 121.8 (t), 110.1 (q, *spiro*-C), 63.9 (q, *centro*-C), 61.9 (s), 61.0 (s), 40.6 (t), 38.8 (s), 30.2 (s).

MS (70 eV), m/z (%): 628 (5) [M⁺⁺], 610 (7), 592 (7), 566 (4), 548 (8), 337 (55), 320 (34), 319 (45), 318 (30), 317 (22), 316 (19), 315 (19), 303 (36), 302 (35), 292 (18), 291 (21), 290 (21), 289 (25), 277 (34), 276 (15), 275 (21), 231 (23), 230 (11), 229 (23), 228 (10), 204 (35), 203 (54), 202 (38), 191 (62), 178 (26), 87 (39).

***cis*-3',5'-Di(9-phenanthryl)dispiro[1,3-dioxolan-2,1'-cyclohexan-4',2''-indan]-1'',3''-diol 115**

Eine Lösung von 500 mg (0.80 mmol) *cis*-Dion 110 ml trockenem THF wird in eine Suspension aus 20 ml trockenem THF und 55 mg (1.47 mmol) Lithiumaluminiumhydrid getropft. Dieses Gemisch wird 20 h lang unter Rückfluß gerührt. Anschließend werden 100 ml THF abdestilliert. Zu der auf Raumtemperatur abgekühlten Lösung

werden 50 ml Diethylether gegeben, anschließend wird mit Wasser hydrolysiert und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet und eingengt.

Ausbeute: 496 mg (0.79 mmol) 99%, farbloser Feststoff.

Schmelzpunkt: 339-341 °C.

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3580, 3433, 2932, 1450, 1256, 1151, 1103, 1083, 1047, 945, 747, 722 cm⁻¹.

¹H-NMR (500 MHz; DMSO-d₆): δ = 8.72-8.74 (m, 4 H), 8.63-8.64 (m, 1 H), 8.58 (d, ³J = 8.0 Hz, 1 H), 8.08 (s, 1 H), 7.91 (s, 1 H), 7.77-7.79 (m, 2 H), 7.71-7.74 (m, 1 H), 7.59-7.65 (m, 2 H), 7.44-7.55 (m, 5 H), 7.17 (d, ³J = 7.5 Hz, 1 H), 6.48 (dd, ³J = ³J = 7.5 Hz, 1 H), 6.44 (d, ³J = 6.3 Hz, 1 H), 6.28 (d, ³J = 6.4 Hz, 1 H), 6.14 (dd, ³J = ³J = 7.4 Hz, 1 H), 5.85 (d, ³J = 7.4 Hz, 1 H), 4.87 (d, ³J = 5.0 Hz, 1 H), 4.73 (d, ³J = 11.6 Hz, 1 H), 4.54 (d, ³J = 13.3 Hz, 1 H), 4.11 (d, ³J = 5.0 Hz, 1 H), 3.91-3.96 (m, 2 H), 3.85-3.88 (m, 2 H), 3.51 (dd, ²J = 11.8 Hz, ³J = 11.6, 1 H), 3.09 (dd, ²J = 11.8 Hz, ³J = 13.3 Hz, 1 H), 1.79 (d, ²J = 11.8 Hz, 2 H).

¹H-NMR (500 MHz; THF-d₈): δ = 8.86 (d, ³J = 8.4 Hz, 1 H), 8.79 (d, ³J = 8.2 Hz, 1 H), 8.69 (d, ³J = 7.6 Hz, 1 H), 8.65 (d, ³J = 7.5 Hz, 1 H), 8.55 (d, ³J = 8.1 Hz, 1 H), 8.26 (s, 1 H), 7.74 (s, 1 H), 7.70 (ddd, ³J = ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1 H), 7.65 (ddd, ³J = 7.4 Hz, ³J = 8.8 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, 3 H), 7.57 (dd, ³J = 8.0, ³J = 8.2 Hz, 1 H), 7.54 (dd, ³J = ³J = 7.1 Hz, 1 H), 7.38-7.47 (m, 4 H), 7.15 (d, ³J = 7.5 Hz, 1 H), 6.45 (dd, ³J = 7.3 Hz, ³J = 7.5 Hz, 1 H), 6.45 (dd, ³J = ³J = 7.4 Hz, 1 H), 6.14 (dd, ³J = ³J = 7.4 Hz, 1 H), 5.93 (d, ³J = 7.4 Hz, 1 H), 4.95 (d, ³J = 6.9 Hz, 1 H), 4.86 (dd, ³J = 3.1 Hz, ³J = 13.6 Hz, 1 H), 4.84 (d, ³J = 7.3 Hz, 1 H), 4.69 (dd, ³J = 2.8 Hz, ³J = 13.2 Hz, 1 H), 3.90-3.99 (m, 4H), 3.56 (dd, ²J = 13.0 Hz, ³J = 13.2 Hz, 1 H), 3.12 (dd, ²J = 13.7 Hz, ³J = 13.6 Hz, 1 H), 3.01 (d, ³J = 6.9 Hz, 1 H), 2.02 (ddd, ²J = 13.0 Hz, ³J = 2.8 Hz, ⁴J = 2.9 Hz, 1 H), 1.95 (ddd, ²J = 13.7 Hz, ³J = 3.1 Hz, ⁴J = 2.9 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (125.8 MHz; DMSO-d₆): δ = 146.2 (q), 142.9 (q), 140.9 (q), 137.2 (q), 131.6 (q), 131.1 (q), 130.7 (t), 129.7 (q), 128.5 (q), 128.3 (q), 128.1 (t), 127.9 (t), 126.8 (t), 126.3 (t), 126.1 (t), 126.0 (t), 125.9 (t), 125.8 (t), 125.7 (t), 125.3 (t), 124.1 (t), 122.2 (t), 122.1 (t), 121.9 (t), 108.4 (q, *spiro*-C), 78.5 (t), 75.9 (t), 63.9 (s), 63.8 (s), 59.0 (q, *centro*-C), 43.5 (t), 42.4 (s), 41.0 (s), 40.6 (t).

¹³C-NMR (125.8 MHz; THF-d₈): δ = 146.8 (q), 144.8 (q), 140.9 (q), 139.0 (q), 133.6 (q), 133.1 (q), 132.6 (q), 132.3 (q), 132.2 (t), 131.3 (q), 131.1 (q), 130.1 (q), 129.3 (t), 128.8 (t), 127.9 (t), 126.8 (t), 126.7 (t), 126.5 (t), 126.3 (t), 126.2 (t), 125.9 (t), 125.8 (t), 125.7 (t), 123.7 (t), 123.4 (t), 123.3 (t), 122.9 (t), 122.8 (t), 122.7 (t), 109.9 (q,

spiro-C), 79.8 (t), 77.9 (t), 65.24 (s), 65.19 (s), 61.0 (q, *centro-C*), 44.5 (t), 43.1 (s), 42.1 (s), 41.5 (t).

MS (70 eV), *m/z* (%): 628 (4) [M^{+}], 610 (18), 592 (32), 566 (7), 548 (47), 337 (100), 320 (50), 319 (81), 318 (53), 317 (31), 316 (32), 315 (29), 303 (63), 302 (62), 291 (25), 290 (21), 289 (34), 277 (50), 275 (25), 231 (52), 229 (26), 204 (58), 203 (88), 202 (60), 191 (83), 178 (34), 87 (89).

CH-Analyse: $C_{44}H_{36}O_4$ ber.: C: 84.05% H: 5.77%
 gef.: C: 83.81% H: 5.91%.

(8c α ,11a β ,19b α ,23b β)- und (8c β ,11a α ,19b β ,23b α)-8c,9,11,11a,19b,23b-Hexahydro-10*H*-benzo[4,5]phenanthro-[9',10':2,3]pentaleno[1,6-*de*]naphtho[1,2,3-*k*]anthracen-10-on 117

Eine Lösung von 312 mg (497 μ mol) *trans*-Diol **114** und 100 mg *p*-Toluolsulfonsäure in 50 ml Toluol wird 3 h lang unter Rückfluß erhitzt. Dann wird 1 ml Orthophosphorsäure hinzugegeben und weitere 60 h lang erhitzt. Die organische Phase wird anschließend vom anorganischen Rest abdekantiert, mit Wasser, ges. NaHCO₃-Lösung und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand wird säulenchromatographisch (Eluens: CHCl₃) gereinigt.

Ausbeute: 201 mg (367 μ mol) 74%, farbloser Feststoff.

Schmelzpunkt: 341-345 °C.

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3067, 2889, 1715, 1597, 1474, 1448, 1272, 1207, 753 cm⁻¹.

¹H-NMR (500 MHz; CDCl₃): δ = 8.73 (dd, ⁴*J* = 2.5 Hz, ³*J* = 8.2 Hz, 2 H), 8.60 (dd, ³*J* = 8.2 Hz, ³*J* = 8.6 Hz, 2 H), 8.17 (d, ³*J* = 8.0 Hz, 1 H), 7.75 (dd, ³*J* \approx ³*J* = 7.9 Hz, 2H), 7.71 (d, ³*J* = 7.3 Hz, 1 H), 7.65 (dd, ³*J* \approx ³*J* = 7.8 Hz, 2H), 7.56-7.62 (m, 3 H), 7.53-7.56 (m, 2 H), 7.46-7.52 (m, 1 H), 7.51 (s, 1 H), 7.15 (d, ³*J* = 7.6 Hz, 1 H), 7.11 (dd, ³*J* \approx ³*J* = 7.5 Hz, 1 H), 6.96 (dd, ³*J* \approx ³*J* = 7.4 Hz, 1 H), 5.26 (s, 1 H), 4.90 (s, 1 H), 4.13 (dd, ³*J* = ³*J* = 8.6 Hz, 1 H), 3.90 (dd, ³*J* = ³*J* = 7.6 Hz, 1 H), 3.46 (dd, ²*J* = 15.0 Hz, ³*J* = 8.6 Hz, 1 H), 2.86 (dd, ²*J* = 15.0 Hz, ³*J* = 8.6 Hz, 1 H), 2.81 (d, ³*J* = 7.6 Hz, 2 H).

¹³C-NMR (125.8 MHz; CDCl₃): δ = 211.2 (q, C=O), 145.6 (q), 142.5 (q), 139.1 (q), 137.0 (q), 135.7 (q), 134.0 (q), 131.6 (q), 131.2 (q), 131.1 (q), 131.0 (q), 129.7 (q), 129.1 (q), 128.2 (t), 127.8 (t), 127.5 (t), 127.4 (t), 126.9 (t), 126.8 (t), 126.5 (t), 126.3 (t), 126.1 (t), 125.7 (t), 124.9 (t), 124.8 (t), 124.7 (t), 123.6 (t), 123.3 (t), 122.7 (t), 121.4 (t), 58.8 (q, *centro-C*), 57.7 (t), 51.4 (t), 48.1 (t), 44.1 (s), 43.6 (s), 38.6 (t).

MS (70 eV), m/z (%): 548 (91) [M^{*+}], 302 (54), 121 (62), 91 (100).

Analyse: $C_{42}H_{28}O$

HRMS: ber.: 548.2140 gem.: 548.2136.

(8c α ,11a α ,19b β ,23b α)-8c,9,11,11a,19b,23b-Hexahydro-10*H*-benzo[4,5]phenanthro[9',10':2,3]pentaleno[1,6-*de*]naphto[1,2,3-*kl*]anthracen-10-on 120 oder

(8c α ,11a α ,19b α ,23b β)-8c,9,11,11a,19b,23b-Hexahydro-10*H*-benzo[4,5]phenanthro[9',10':2,3]pentaleno[1,6-*de*]naphto[1,2,3-*kl*]anthracen-10-on 121 oder

(8b α ,11a α ,19b α ,23b β)-8b,9,11,11a,19b,23b-Hexahydro-10*H*-benzo[1,2]phenanthro[*kl*-5,6,7]indeno [3,4-*de*]naphto[1,2,3-*kl*]anthracen-10-on 122

740 mg (1.18 mmol) *cis*-Diol und 2 ml Orthophosphorsäure (85%-ig) werden in 75 ml Toluol 15 h lang unter Rückfluß erhitzt. Die organische Phase wird anschließend vom anorganischen Rest abdekantiert und über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand wird säulenchromatographisch (Eluens: $CHCl_3$) oder durch Kristallisation aus THF/Ethanol gereinigt.

Ausbeute: 432 mg (0,79 mmol) 67%, farbloser Feststoff.

Schmelzpunkt: > 360 °C.

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3072, 2887, 1713, 1453, 772, 753, 731 cm^{-1} .

1H -NMR (500 MHz; $CDCl_3$): δ = 8.61 (dd, 3J = 8.2 Hz, 4J = 1.2 Hz, 1 H), 8.59 (dd, 3J = 6.3 Hz, 4J = 3.3 Hz, 1 H), 8.52 (dd, 3J = 7.8 Hz, 4J = 1.7 Hz, 1 H), 8.42 (d, 3J = 8.1 Hz, 1 H), 8.01 (dd, 3J = 7.9 Hz, 4J = 1.6 Hz, 1 H), 7.75-7.80 (m, 3 H), 7.48-7.60 (m, 8 H), 7.33 (d, J = 1.8 Hz, 1 H), 6.96 (dd, 3J = 7.4 Hz, 3J = 7.5 Hz, 1 H), 6.72 (d, 3J = 7.7 Hz, 1 H), 6.67 (dd, 3J = 7.4 Hz, 4J = 1.2 Hz, 1 H), 5.23 (s, 1 H), 5.11 (s, 1 H), 4.45 (dd, 3J = 2.5 Hz, 3J = 5.0 Hz, 1 H), 4.04 (ddd, 3J = 3.1 Hz, 3J = 14.1 Hz, J = 1.8 Hz, 1 H), 3.60 (dd, 2J = 15.7 Hz, 3J = 2.5 Hz, 1 H), 3.48 (dd, 2J = 15.7 Hz, 3J = 5.0 Hz, 1 H), 2.97 (dd, 2J = 18.2 Hz, 3J = 3.1 Hz, 1 H), 2.44 (dd, 2J = 18.2 Hz, 3J = 14.1 Hz, 1 H).

^{13}C -NMR (125.8 MHz; $CDCl_3$): δ = 210.0 (q, C=O), 145.7 (q), 144.5 (q), 141.3 (q), 138.7 (q), 135.7 (q), 133.6 (q), 131.7 (q), 131.5 (q), 131.0 (q), 130.4 (q), 128.7 (q), 128.4 (q), 128.3 (t), 128.2 (q), 127.6 (t), 127.3 (t), 127.1 (t), 127.0 (t), 126.9 (t), 126.8 (t), 126.5 (t), 125.9 (t), 125.8 (t), 125.1 (t), 124.5 (t), 124.1 (t), 123.7 (t), 123.4 (t), 122.8 (t), 121.4 (t), 120.7 (t), 56.4 (t), 56.3 (q, *centro*-C), 54.5 (t), 50.1 (t), 41.4 (s), 39.5 (t), 37.7 (s).

MS (70 eV), m/z (%): 548 (100) [M^{*+}], 491 (23), 302 (33), 191 (34).

| | | | |
|--------------------|-----------------------------------|-----------------|-----------|
| <u>CH-Analyse:</u> | C ₄₂ H ₂₈ O | ber.: C: 91.94% | H: 5.14% |
| | 548.67 | gef.: C: 91.83% | H: 5.38%. |

2,2-Di(9-phenanthryl)-1,3-indandion 123

2.00 g (7.38 mmol) 9-(Bromethyl)phenanthren¹⁰³ und 2.51 g KF/Celite werden nacheinander in eine Lösung aus 0.36 g (2.46 mmol) 1,3-Indandion und 60 ml Acetonitril gegeben. Die tiefrote Lösung wird anschließend 15 h lang unter Rückfluß gerührt, wobei die Farbe nach gelb umschlägt. Die auf 20 °C abgekühlte Lösung wird filtriert und mit wenig Acetonitril gewaschen. DC-reines Produkt (1.02 g; 1,94 mmol, 79%) wird aus dem abfiltrierten KF/Celite durch Extrahieren mit heißem Acetonitril gewonnen. Mittels Säulenchromatographie (Eluens: CHCl₃) können weitere 0.24 g Produkt, und 0.46 g 9-(Brommethyl)phenanthren aus der Mutterlauge isoliert werden.

Ausbeute: 1.26 g (2,40 mmol) 98%.

Schmelzpunkt: 241-243 °C.

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3063, 1736, 1702, 1243, 804, 745, 732, 717 cm⁻¹.

¹H-NMR (500 MHz; CDCl₃): δ = 8.51 (d, ³J = 8.2 Hz, 2 H), 8.44 (d, ³J = 8.1 Hz, 2 H), 8.34 (d, ³J = 8.2 Hz, 2 H), 7.64-7.69 (m, 4 H), 7.54-7.57 (m, 2 H), 7.55 (s, 2 H), 7.43-7.50 (m, 4 H), 7.27 (AA'BB', 2 H), 7.12 (AA'BB', 2 H), 3.99 (s, 4 H).

¹³C-NMR (125.8 MHz; CDCl₃): δ = 203.3 (q, C=O), 142.3 (q), 134.8 (t), 131.0 (q), 130.7 (q), 130.40 (q), 129.8 (t), 129.7 (q), 128.3 (t), 126.40 (q), 126.36 (t), 126.33 (t), 126.2 (t), 125.6 (t), 122.7 (t), 61.7 (q), 37.5 (s).

MS (70 eV), m/z (%): 526 (32) [M⁺], 335 (14), 334 (18), 191 (100).

Analyse: C₃₉H₂₆O₂

HRMS: ber.: 526.1933 gem.: 526.1948.

trans-2,2-Di(9-phenanthryl)-1,3-indandiol 124

Eine Lösung von 0.95 g (1.79 mmol) **123** in 50 ml trockenem THF wird langsam in eine Suspension aus 165 mg (4.34 mmol) LiAlH₄ und 20 ml trockenem THF getropft. Anschließend wird 1 h lang unter Rückfluß gerührt. Die auf 20 °C abgekühlte Lösung wird vorsichtig mit Wasser hydrolysiert, mit 2N H₂SO₄ angesäuert und mit Diethylether extrahiert. Die org. Phase wird mit NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingeeengt. Das so erhaltene Produkt ist DC-rein und kann für die folgenden Reaktionen ohne weitere Reinigung verwendet werden.

Ausbeute: 0.94 g (1,77 mmol) 99%.

Schmelzpunkt: 177-178 °C.

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3575, 3430, 3054, 2941, 1449, 1426, 1174, 999, 747, 726 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz; CDCl_3): δ = 8.72 (d, 3J = 8.3 Hz, 2 H), 8.64 (d, 3J = 8.2 Hz, 2 H), 8.01 (d, 3J = 8.2 Hz, 2 H), 7.92 (s, 2 H), 7.76 (d, 3J = 7.2 Hz, 2 H), 7.59-7.64 (m, 4 H), 7.54-7.57 (m, 2 H), 7.44-7.47 (m, 2 H), 7.11(AA'BB', 4 H), 5.30 (s, 2 H), 3.70 (AB, 2J = 15.0 Hz, 2 H), 3.66 (AB, 2J = 15.0 Hz, 2 H), 1.47 (s_{br} , 2 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz; CDCl_3): δ = 143.1 (q), 133.7 (q), 132.4 (q), 131.4 (q), 130.7 (q), 129.6 (q), 129.4 (t), 128.5 (t), 126.6 (t), 126.4 (t), 126.3 (t), 126.2 (t), 125.1 (t), 124.5 (t), 123.2 (t), 122.4 (t), 78.8 (t), 57.4(q), 32.2 (s).

MS (70 eV), m/z (%): 530 (4) [M^{*+}], 512 (3), 494 (3), 338 (14), 321 (31), 320 (14), 303 (20), 302 (21), 192 (100), 191 (93), 147 (34).

Analyse: $\text{C}_{39}\text{H}_{30}\text{O}_2$

HRMS: ber.: 530.2246 gem.: 530.2244.

3b,7b-Dihydro-16H,17H-benzo[de]phenanthreno[1',10':5,6,7]fluoreno[8a,9-b]anthracen 127

a) 300 mg (566 μmol) **124** und 100 mg *p*-Toluolsulfonsäure werden in 35 ml Toluol 90 min lang unter Rückfluß gerührt. Anschließend wird die Lösung mit ges. NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch (Eluens: CHCl_3) gereinigt. Man erhält 139 mg (281 μmol ; 50%) **127** (R_f = 0.69) in Form eines farblosen Feststoffes.

b) 500 mg (943 μmol) **124** werden in 75 ml Toluol mit 2 ml Orthophosphorsäure (85-%ig) versetzt und 96 Stunden unter Wasserabscheidung unter Rückfluß gerührt. Anschließend wird die Lösung mit NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingeeengt. Nach Kristallisation aus Toluol erhält man das Produkt in Form eines farblosen Feststoffes. (Die Reaktionszeit kann durch Zugabe von 1-3 mol% *p*-Toluolsulfonsäure verringert werden !)

Ausbeute: 430 g (870 mmol) 92%, farbloser Feststoff.

Schmelzpunkt: 308-310 °C.

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3076, 2913, 1596, 1455, 1034, 761, 750 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz; CDCl_3): δ = 8.61-8.65 (m, 4 H), 7.71 (d, 3J = 7.5 Hz, 1 H), 7.51-7.66 (m, 11 H), 7.38 (s_{br} , 2 H), 7.14-7.16 (m, 4 H), 4.55 (s, 2 H), 3.26 (d, 2J = 15.7 Hz, 2 H), 3.13 (d, 2J = 15.7 Hz, 2 H).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz; 30 °C, DMSO- d_6): δ = 8.74-8.79 (m, 4 H), 7.81 (d, 3J = 6.8 Hz, 2 H), 7.68-7.74 (m, 4 H), 7.54-7.63 (m, 6 H), 7.22-7.24 (m, 1 H), 7.15-7.17 (m, 3 H), 4.54 (s_{br.}, 2 H), 3.26 (AB, 2J = 15.7 Hz, 2 H), 3.06 (AB, 2J = 15.7 Hz, 2 H).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz; 120 °C, DMSO- d_6): δ = 8.70-8.74 (m, 4 H), 7.80 (d, 3J = 7.3 Hz, 2 H), 7.68-7.73 (m, 4 H), 7.56-7.63 (m, 4 H), 7.52 (s, 2 H), 7.17-7.23 (m, 4 H), 4.58 (s, 2 H), 3.27 (AB, 2J = 15.7 Hz, 2 H), 3.14 (AB, 2J = 15.7 Hz, 2 H).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz; 30 °C, THF- d_8): δ = 8.67-8.71 (m, 4 H), 7.62-7.73 (m, 6 H), 7.50-7.55 (m, 6 H), 7.17-7.19 (m, 2 H), 7.12-7.13 (m, 4 H), 3.58 (s, 2 H), 3.21 (AB, 4 H).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz; -80 °C, THF- d_8): δ = 8.88 (dd, $^3J \approx ^3J$ = 7.8 Hz, 2 H), 8.83 (d, 3J = 8.4 Hz, 1 H), 8.74 (d, 3J = 8.4 Hz, 1 H), 7.99 (dd, 3J = 6.3 Hz, 3J = 7.3 Hz, 2 H), 7.92 (d, 3J = 7.5 Hz, 1 H), 7.59-7.74 (m, 6 H), 7.53 (d, 3J = 7.3 Hz, 2 H), 7.26-7.29 (m, 1 H), 7.24 (d, 3J = 7.4 Hz, 2 H), 7.18 (d, 3J = 7.4 Hz, 2 H), 7.13-7.15 (m, 1 H), 7.08 (dd, $^3J \approx ^3J$ = 7.4 Hz, 1 H), 6.91 (dd, 3J = 7.4 Hz, 1 H), 4.68 (s, 1 H), 4.45 (s, 1 H), 3.25 (AB, 2 H), 3.12 (AB, 2 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz; CDCl_3): δ = 145.7 (q), 134.3 (q), 131.8 (q), 131.5 (q), 130.4 (q), 129.6 (q), 129.0 (t), 128.2 (t), 127.7 (t), 127.0 (t), 126.7 (t), 126.5 (t), 125.8 (t), 125.3 (t), 122.7 (t), 121.2 (t), 51.9 (br., t), 45.8 (q), 38.6 (breit, s).

MS (70 eV), m/z (%): 494 (100) [M^{*+}], 479 (17), 315 (11), 303 (69), 302 (83), 279 (17), 239 (13), 238 (13), 215 (14), 191 (17).

CH-Analyse: $\text{C}_{39}\text{H}_{26}$ ber.: C: 94.70% H: 5.30%
gef.: C: 95.09% H: 5.48%.

(4b α ,8b β ,12b α ,16b β)-2,3,10,11-Tetramethoxy-4b,8b,12b,16b-hexahydrodibenzo-[a,f]dibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-cd]pentalen 142

400 mg (17.4 mmol) Natrium werden in kleinen Stücken in eine unter Rückfluß siedende Lösung aus 10 ml trockenem THF und 1.5 ml *tert*-Butanol gegeben. Zu diesem Gemisch wird langsam eine Lösung von 80 mg (128 μmol) **152** in 4 ml trockenem THF getropft. Anschließend wird 15 h lang unter Rückfluß gerührt. Die auf 20 °C abgekühlte Lösung wird dann vom überschüssigem Natrium abdekantiert, mit Wasser verdünnt, mit 2N H_2SO_4 angesäuert und mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wird aus Diethylether umkristallisiert.

Ausbeute: 55 mg (113 μmol) 88%, farbloser Feststoff.

Schmelzpunkt: 256-258 °C.

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 2946, 2839, 1501, 1466, 1334, 1308, 1265, 1231, 1217, 1191, 1097, 735 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz; CDCl_3): δ = 7.49 (AA'BB', 4 H), 7.27 (AA'BB', 4 H), 6.99 (s, 4 H), 4.80 (s, 4 H), 3.90 (s, 12 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz; CDCl_3): δ = 149.3 (q), 144.2 (q), 135.7 (q), 127.6 (t), 124.4 (t), 107.3 (t), 73.4 (q, *centro-C*), 61.9 (t), 56.2 (p).

MS (70 eV), m/z (%): 488 (100) [M^{*+}], 473 (9), 458 (7), 457 (11), 244 (11).

CH-Analyse: $\text{C}_{33}\text{H}_{28}\text{O}_4$

HRMS: ber.: 488.1988 gem.: 488.1987.

cis*-2,6-Di(3,4-dimethoxyphenyl)spiro[cyclohexan-1,2'-indan]-1',3',4-trion **145*

Zu einer Natriummethylatlösung aus 15.00 g (0.65 mol) Natrium und 1500 ml trockenem Methanol werden 10.4 g (71.2 mmol) Indan-1,3-dion und 21.0 g (59.3 mmol) 1,5-Di(3,4-dimethoxyphenyl)-1,4-pentadien-3-on **143**⁸¹ gegeben und 17 h lang unter Rückfluß gerührt. Die auf 20 °C abgekühlte Mischung wird anschließend auf 6 l Wasser gegeben, mit 2N HCl angesäuert (Gelbfärbung), mit Dichlormethan extrahiert, über Na_2SO_4 getrocknet und eingeengt. Man erhält 28.8 g Rohprodukt, das für die folgende Reaktion ohne weitere Reinigung eingesetzt werden kann.

Aus 850 mg (1.60 mmol) dieses Rohproduktes können 320 mg (0.64 mmol, 40%) **145** säulenchromatographisch (Eluens: Chloroform/ Ethylacetat (15:1)) isoliert werden.

Schmelzpunkt: 172-174 °C.

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 2935, 2840, 1716, 1698, 1518, 1248, 1160, 1146, 1024 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz; C_6D_6): δ = 7.43 (dd, $^3J = 7.6$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz, 1 H), 7.20 (dd, $^3J = 7.6$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz, 1 H), 6.64 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 1 H), 6.63 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 1 H), 6.62 (s, 1 H), 6.61 (s, 1 H), 6.58 (ddd, $^3J = 7.5$ Hz, $^3J = 7.6$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz, 1 H), 6.46 (ddd, $^3J = 7.5$ Hz, $^3J = 7.6$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz, 1 H), 6.17 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 2 H), 3.89 (dd, $^2J = 14.3$ Hz, $^3J = 14.4$ Hz, 2 H), 3.72 (dd, $^3J = 4.0$ Hz, $^3J = 14.4$ Hz, 2 H), 3.39 (s, 6 H), 3.05 (s, 6 H), 2.84 (dd, $^2J = 14.3$ Hz, $^3J = 4.0$ Hz, 2 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz; C_6D_6): δ = 206.2 (q, C=O), 204.4 (q, C=O), 202.3 (q, C=O), 149.4 (q), 149.2 (q), 143.3 (q), 142.6 (q), 135.1 (t), 134.9 (t), 130.7 (q), 128.3 (t), 122.2 (t), 121.6 (t), 120.7 (t), 112.6 (t), 111.6 (t), 62.3 (q), 55.4 (p), 55.0 (p), 48.8 (t), 44.3 (s).

MS (70 eV), m/z (%): 500 (59) [M^{*+}], 336 (18), 308 (15), 294 (25), 206 (16), 191 (15), 164 (100), 91 (7).

Diese Mischung wird 15 h lang unter Rückfluß gerührt. Anschließend werden ca. 320 ml THF abdestilliert, und die verbleibende Lösung wird auf 0 °C abgekühlt. Nach Zugabe von 200 ml Diethylether wird vorsichtig mit Wasser hydrolysiert. Die organische Phase wird abgetrennt, und die wäßrige Lösung wird mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet und eingeeengt. Man erhält ein Isomerengemisch, das ohne Trennung in der folgenden Stufe eingesetzt werden kann.

Ausbeute: 16.00 g (29.20 mmol) 99%, farbloser Feststoff.

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3455, 2938, 2840, 1514, 1463, 1264, 1142, 1027 cm⁻¹.

¹H-NMR (500 MHz; C₆D₆): Aus dem Spektrum des Isomerengemisches läßt sich kein einzelnes Isomer zweifelsfrei isolieren. Anhand der relativ übersichtlichen Signale für die Methoxyprotonen läßt sich jedoch ein Isomerenverhältnis von **147a** : **147b** = 2 : 1 bestimmen.

147a: δ = 3.75 (s, 3 H), 3.70 (s, 3 H), 3.57 (s, 3 H), 3.562 (s, 3 H); **147b:** δ = 3.74 (s, 3 H), 3.69 (s, 3 H), 3.58 (s, 3 H), 3.559 (s, 3 H).

¹³C-NMR (125.8 MHz; C₆D₆): Aus dem Spektrum des Isomerengemisches läßt sich kein einzelnes Isomer zweifelsfrei erkennen. Da jedoch keine Signale bei $\delta > 150$ vorhanden sind, ist eine vollständige Reduktion der Carbonylgruppen belegbar.

MS (70 eV), m/z (%): 548 (22) [M⁺], 530 (4) [(M-H₂O)⁺], 512 (4) [(M-2·H₂O)⁺], 468 (4), 297 (100), 280 (30), 237 (20), 151 (58), 87 (43).

(4b α ,7a α ,11b α ,15 β)-2,3,9,10-Tetramethoxy-4b,5,7,7a,11b,15b-hexahydro-6H-dibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-jk]fluoren-6-on 148

Zu einer Lösung von 15.5 g (28.3 mmol) Diol **147** in 750 ml Toluol werden 10 ml Orthophosphorsäure (85%) getropft. Anschließend wird 4 h lang unter Rückfluß gerührt. Das auf 20 °C abgekühlte Reaktionsgemisch wird anschließend vom anorganischen Rest abdekantiert und eingeeengt. Das so erhaltene gelbe Rohprodukt wird aus Tetrahydrofuran/Ethanol (7:1) und aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 6.45 g (13.78 mmol) 49%, farbloser Feststoff.

Schmelzpunkt: 258-262 °C.

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 2957, 2907, 1714, 1702, 1503, 1465, 1309, 1219, 1096 cm⁻¹.

¹H-NMR (500 MHz; CDCl₃): δ = 7.44 (dd, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 1 H), 7.16 (ddd, ³J = ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 1 H), 7.12 (d, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 1 H), 7.07 (ddd, ³J = ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 1 H), 6.86 (s, 1 H), 6.63 (s, 1 H), 6.55 (s, 1 H), 6.54 (s, 1 H),

4.50 (s, 1 H), 4.39 (s, 1 H), 4.22 (dd, $^3J = 3.6$ Hz, $^3J = 14.7$ Hz, 1 H), 3.96 (dd, $^3J = 5.2$ Hz, $^3J = 1.0$ Hz, 1 H), 3.88 (s, 3 H), 3.84 (s, 3 H), 3.79 (s, 3 H), 3.74 (s, 3 H), 3.32 (dd, $^2J = 14.8$ Hz, $^3J = 5.2$ Hz, 1 H), 2.88 (dd, $^2J = 18.6$ Hz, $^3J = 3.6$ Hz, 1 H), 2.65 (dd, $^2J = 14.8$ Hz, $^3J = 1.0$ Hz, 1 H), 2.29 (dd, $^2J = 18.6$ Hz, $^3J = 14.7$ Hz, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz; C_6D_6): $\delta = 211.4$ (q, C=O), 149.3 (q), 149.2 (q), 148.4 (q), 148.3 (q), 145.8 (q), 144.1 (q), 136.6 (q), 136.4 (q), 135.3 (q), 132.9 (q), 127.0 (t), 126.9 (t), 124.2 (t), 123.0 (t), 109.1 (t), 107.3 (t), 105.9 (t), 104.8 (t), 67.8 (q, *centro-C*), 58.6 (t), 56.8 (t), 56.1 (p), 56.0 (p), 55.9 (p), 46.9 (s), 46.8 (t), 44.5 (t), 38.0 (s).

MS (70 eV), m/z (%): 468 (100) [M^{*+}], 425 (23), 411 (19), 410 (14), 395 (10), 379 (15).

CH-Analyse: $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{O}_5$ ber.: C: 76.90% H: 6.02%
gef.: C: 76.07% H: 6.08%

(4b α ,7a β ,11b α ,15 β)-2,3,9,10-Tetramethoxy-4b,5,7,7a,11b,15b-hexahydro-6H-dibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-*jk*]fluoren-6-on 149

Zu einer Lösung von 6.20 g (13.3 mmol) *ccct*-Keton **148** in 200 ml trockenem DMSO werden 5.00 g (44.6 mmol) Kalium-*tert*-butylat gegeben. Anschließend wird 15 h lang bei 20 °C gerührt. Dieses Reaktionsgemisch wird dann in 450 ml Wasser gegeben, mit 2N HCl angesäuert und mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird dreimal mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingengt. Das Produkt wird aus dem zurückbleibenden braunen Öl säulenchromatographisch (Eluens: Chloroform/Ethylacetat (5:1)) isoliert. Analysenreines Produkt kann anschließend durch zweimalige Umkristallisation aus THF/Ethanol (1:2) gewonnen werden.

Ausbeute: 1.90 g (4.06 mmol) 31%, farbloser Feststoff.

Schmelzpunkt: 249-250 °C.

IR (KBr): $\bar{\nu} = 3001, 2959, 2935, 2868, 2835, 1707, 1503, 1462, 1329, 1281, 1259, 1218, 1105, 1092$ cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz; CDCl_3): $\delta = 7.34$ (AA'BB', 2 H), 7.21 (AA'BB', 2 H), 6.87 (s, 2 H), 6.68 (s, 2 H), 4.47 (s, 2 H), 3.86 (s, 6 H), 3.83 (s, 6 H), ABX-System: $\delta_A = 2.61$, $\delta_B = 2.77$, $\delta_X = 3.70$ (ABX, $^2J_{AB} = 13.6$ Hz, $^3J_{BX} = ^3J_{AX} = 7.2$ Hz, $^4J_{AA'} = 1.5$ Hz, 6 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz; CDCl_3): $\delta = 210.7$ (q, C=O), 149.03 (q), 148.95 (q), 143.00 (q), 136.9 (q), 133.7 (q), 127.5 (q), 124.5 (q), 108.2 (t), 106.7 (t), 67.3 (q, *centro-C*), 58.8 (t), 56.10 (p), 56.07 (p), 48.2 (t), 43.5 (s).

MS (70 eV), m/z (%): 468 (100) [M^{*+}], 425 (6), 411 (12), 395 (5), 379 (4), 276 (8), 262 (8).

CH-Analyse: C₃₀H₂₈O₅ ber.: C: 76.90% H: 6.02%
 gef.: C: 76.34% H: 6.20%.

(4b α ,7a β ,11b α ,15 β)-5 β ,7 α -Dibrom-2,3,9,10-tetramethoxy-4b,5,7,7a,11b,15b-hexahydro-6*H*-dibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-*jk*]fluoren-6-on 150

Zu einer Suspension von 1.80 g (3.85 mmol) all-*cis*-Fenestrantonin **149** in 35 ml Eisessig wird unter Rühren innerhalb von 20 Stunden bei 20 °C eine Lösung aus 1.23 g (7.70 mmol) Brom in 50 ml Eisessig getropft. Anschließend wird die Reaktionslösung auf 500 ml Wasser gegeben, wobei ein leicht brauner Feststoff ausfällt. Dieser wird abgesaugt und getrocknet. Analysenreines Produkt wird durch säulenchromatographische Reinigung (Eluens: Chloroform) des Rohproduktes erhalten.

Ausbeute: 1.83 g (2.93 mmol) 76%, brauner Feststoff.

¹H-NMR (500 MHz; CDCl₃): δ = 7.31-7.33 (AA'BB', 2 H), 7.22-7.23 (AA'BB', 2 H), 6.93 (s, 2 H), 6.85 (s, 2 H), 5.34 (d, ³J = 6.7 Hz, 2 H), 4.73 (s, 2 H), 3.97 (d, ³J = 6.7 Hz, 2 H), 3.87 (s, 6 H), 3.86 (s, 6 H).

¹³C-NMR (125.8 MHz; CDCl₃): δ = 196.0 (q, C=O), 150.0 (q), 148.8 (q), 142.2 (q), 134.0 (q), 133.3 (t), 127.8 (t), 124.4 (t), 108.1 (t), 108.0 (t), 69.4 (q, *centro*-C), 59.9 (t), 56.22 (t), 56.15 (p), 56.09 (p), 51.8 (t).

MS (70 eV), *m/z* (%): 628/627/626/625/624 (50/31/100/18/53) [M⁺], 546 (33), 466 (98), 465 (59), 423 (33), 276 (30), 275 (69), 263 (32), 138 (32).

(4b α ,6a β ,10b α ,14b β)-2,3,8,9-Tetramethoxy-4b,6a,10b,14b-tetrahydrodibenzo[*a,f*]benzo[2,3]pentaleno[1,6-*cd*]pentalen 151

Eine Suspension von 3.95 g (5.76 mmol) Dibromid **150** und 6.00 g (107 mmol) gepulvertes Kaliumhydroxid in 180 ml trockenem THF wird 15 h lang unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf 600 ml Wasser gegeben, mit 2N H₂SO₄ angesäuert und mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Der braune ölige Rückstand wird aus *n*-Hexan/Ethylacetat kristallisiert. Man erhält 1.65 g (3.04 mmol) braunen Feststoff, der mit 8.75 g (138 mmol) Kupferpulver (Merck) in 125 ml frisch destilliertem Chinolin 15 h lang bei 200 °C gerührt wird. Anschließend wird das Lösungsmittel abdestilliert, und der verbliebene Rückstand wird in 2N HCl aufgenommen und mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 2N HCl und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und

eingengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch (Eluens: Chloroform/-Ethylacetat (5:1)) gereinigt und aus *n*-Hexan/Ethylacetat (3:1) umkristallisiert.

Ausbeute: 445 mg (0.89 mmol) 29%.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz; CDCl_3): δ = 7.48-7.50 (AA'BB', 2 H), 7.25-7.26 (AA'BB', 2 H), 7.03 (s, 2 H), 6.74 (s, 2 H), 6.00 (s, 2 H), 4.74 (s, 2 H), 4.34 (s, 2 H), 3.92 (s, 6 H), 3.86 (s, 6 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz; CDCl_3): δ = 149.1 (q), 148.9 (q), 144.3 (q), 135.7 (q), 135.3 (q), 132.3 (t), 127.4 (t), 124.2 (t), 107.4 (t), 107.2 (t), 71.3 (q, *centro*-C), 64.6 (t), 62.5 (t), 56.1 (p), 56.0 (p).

MS (70 eV), m/z (%): 438 (100) [M^{*+}], 436 (11), 423 (10).

CH-Analyse: $\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{O}_4$

HRMS: ber.: 438.1831 gem.: 438.1833.

(4b α ,4c α ,8a α ,8b β ,12b α ,16b β)-5,6,7,8-Tetrachlor-2,3,10,11-tetramethoxy-4a,4b,8a,8b,12b,16b-hexahydrodibenzo[*a,f*]dibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-*cd*]pentalen 152

120 mg (274 μmol) Olefin **151** werden mit 85 mg (337 μmol) Tetrachlorthiophen-1,1-dioxid in 1 ml Toluol 15 h lang bei 120 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird eingengt und säulenchromatographisch (Eluens: CHCl_3) gereinigt.

Ausbeute: 85 mg (136 μmol) 50%, farbloser Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz; CDCl_3): δ = 7.44-7.48 (m, 2 H), 7.26-7.28 (m, 2 H), 7.01 (s, 1 H), 7.00 (s, 1 H), 6.74 (s, 1 H), 6.60 (s, 1 H), 4.71 (s, 1 H), 4.66 (s, 1 H), 4.40 (d, 3J = 1.9 Hz, 1 H), 3.96 (d, 3J = 8.8 Hz, 1 H), 3.94 (s, 3 H), 3.93 (s, 3 H), 3.87 (s, 3 H), 3.83 (s, 3 H), 3.66 (dd, 3J = 1.9 Hz, 3J = 10.7 Hz, 1 H), 3.65 (dd, 3J = 8.8 Hz, 3J = 10.7 Hz, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz; CDCl_3): δ = 149.6 (q), 149.3 (q), 148.7 (q), 143.7 (q), 143.4 (q), 135.7 (q), 135.5 (q), 134.8 (q), 132.6 (q), 132.4 (q), 130.0 (q), 127.7 (t), 127.6 (t), 125.3 (q), 124.6 (q), 124.5 (t), 124.4 (t), 107.5 (t), 107.1 (t), 106.8 (t), 71.9 (q, *centro*-C), 64.0 (t), 62.1 (t), 61.7 (t), 61.6 (t), 56.12 (p), 56.08 (p), 55.98 (p), 55.91 (p), 51.8 (t), 50.8 (t).

MS (70 eV), m/z (%): 631 (1), 630 (4), 629 (3), 628 (8), 627 (3), 626 (8) [M^{*+}], 597 (6), 596 (12), 595 (36), 594 (40), 593 (100), 592 (50), 591 (98), 556 (4), 412 (100).

***cis*-5',6'-Dimethoxy-2,6-di(3,4-dimethoxyphenyl)spiro[cyclohexan-1,2'-indan]-1',3',4-trion 155**

Zu einer Natriummethylatlösung aus 15.0 g (0.65 mol) Natrium und 1500 ml trockenem Methanol werden 11.3 g (54.9 mmol) 5,6-Dimethoxyindan-1,3-dion **153**^{79,82} und 19.5 g (55.0 mmol) 1,5-Di(3,4-dimethoxyphenyl)-1,4-pentadien-3-on **143**⁸¹ gegeben und 2.5 h lang unter Rückfluß gerührt. Die auf 20 °C abgekühlte Mischung wird anschließend auf 6 l Wasser gegeben, mit 2N HCl angesäuert (Gelbfärbung), mit Dichlormethan extrahiert, über Na₂SO₄ getrocknet und eingeengt. Man erhält 30.0 g (53.6 mmol, 98%) **155** als gelben Schaum mit einer Reinheit von >90% (¹H-NMR), das für die folgende Reaktion ohne weitere Reinigung weiter eingesetzt werden kann. Analysenreines Produkt erhält man durch säulenchromatographische Reinigung (Eluens: Chloroform/ Ethylacetat (5:1)) als farblosen Feststoff.

Schmelzpunkt: 125 °C.

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3040, 2941, 2838, 1727, 1715, 1687, 1578, 1517, 1465, 1304, 1245, 1144, 1117, 1026 cm⁻¹.

¹H-NMR (500 MHz; C₆D₆): δ = 6.96 (s, 1 H), 6.80 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 2.5 Hz, 2 H), 6.77 (d, ⁴J = 2.5 Hz, 2 H), 6.64 (s, 1 H), 6.28 (d, ³J = 8.2 Hz, 2 H), 4.02 (dd, ²J = 14.4 Hz, ³J = 14.4 Hz, 2 H), 3.81 (dd, ³J = 3.8 Hz, ³J = 14.4 Hz, 2 H), 3.46 (s, 6 H), 3.08 (s, 6 H), 2.88 (s, 3 H), 2.84 (dd, ²J = 14.4 Hz, ³J = 3.8 Hz, 2 H), 2.63 (s, 3 H).

¹³C-NMR (125.8 MHz; C₆D₆): δ = 206.5 (q, C=O), 203.1 (q, C=O), 200.9 (q, C=O), 156.1 (q), 156.0 (q), 149.5 (q), 149.2 (q), 138.6 (q), 138.0 (q), 120.8 (t), 113.1 (t), 111.8 (q), 103.0 (t), 102.2 (t), 62.3 (q), 55.6 (p), 55.2 (p), 55.0 (p), 54.9 (p), 49.0 (t), 44.8 (s).

MS (70 eV), *m/z* (%): 560 (100) [M⁺], 396 (46), 368 (30), 354 (83), (206 (54), 175 (32), 164 (59).

CH-Analyse: C₃₂H₃₂O₉ ber.: C: 68.57% H: 5.71%

gef.: C: 67.70% H: 5.95%.

HRMS: ber.: 560.2046 gem.: 560.2036.

***cis*-5'',6''-Dimethoxy-3',5'-di(3,4-dimethoxyphenyl)dispiro[1,3-dioxolan-2,1'-cyclohexan-4',2''-indan]-1'',3''-dion 156**

Eine Lösung aus 3.45 g (6.15 mmol) Trion **155**, 0.51 g (8.22 mmol) 1,2-Ethandiol und 100 mg (0.58 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure in 350 ml Dichlormethan wird 15 h lang am Wasserabscheider unter Rückfluß gerührt. Die auf 20 °C abgekühlte Lösung wird anschließend mit NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet

und eingeengt. Analysenreines Produkt erhält man durch säulenchromatographische Reinigung (Eluens: CHCl_3 / Ethylacetat (5:1)) als farblosen Feststoff.

Ausbeute: 3.30 g (5.46 mmol) 89%, farbloser Feststoff.

Schmelzpunkt: 131 °C.

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3040, 2936, 2839, 1728, 1686, 1580, 1517, 1464, 1336, 1305, 1265, 1143, 1112, 1026 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz; C_6D_6): δ = 6.99 (s, 4 H), 6.95 (s, 1 H), 6.74 (s, 1 H), 6.62 (s, 1 H), 6.30 (s, 1 H), 4.34 (dd, $^3J = 3.1$ Hz, $^3J = 13.8$ Hz, 2 H), 3.67 (dd, $^2J = ^3J = 13.8$ Hz, 2 H), 3.66 (d, $^3J = 5.0$ Hz, 2 H), 3.64 (d, $^3J = 5.0$ Hz, 2 H), 3.44 (s, 6 H), 3.08 (s, 6 H), 2.86 (s, 3 H), 2.70 (s, 3 H), 2.29 (dd, $^2J = 13.8$ Hz, $^3J = 13.8$ Hz, 2 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz; C_6D_6): δ = 203.3 (q, C=O), 202.4 (q, C=O), 155.9 (q), 155.7 (q), 149.5 (q), 149.0 (q), 138.7 (q), 138.0 (q), 133.0 (q), 121.1 (t), 113.3 (t), 111.8 (t), 109.2 (q), 102.8 (t), 102.3 (t), 64.7 (s), 64.6 (s), 62.8 (q), 55.5 (p), 55.1 (p), 55.0 (p), 54.9 (p), 47.3 (t), 38.3 (s).

MS (70 eV), m/z (%): 604 (35) [M^{++}], 354 (100), 235 (15).

CH-Analyse: $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{O}_{10}$ ber.: C: 67.54% H: 6.00%
gef.: C: 67.37% H: 5.96%.

cis-5'',6''-Dimethoxy-3',5'-di(3,4-dimethoxyphenyl)dispiro[1,3-dioxolan-2,1'-cyclohexan-4',2''-indan]-1'',3''-diol 157

Zu einer Suspension von 0.31 g (8.17 mmol) LiAlH_4 in 120 ml trockenem THF wird eine Lösung von 3.30 g (5.46 mmol) Dion **156** in 70 ml trockenem THF getropft. Diese Mischung wird 5 h lang unter Rückfluß gerührt. Anschließend werden ca. 140 ml THF abdestilliert, und die verbleibende Lösung auf 0 °C abgekühlt. Nach Zugabe von 70 ml Diethylether wird vorsichtig mit Wasser hydrolysiert. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Lösung wird mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und eingeengt. Man erhält ein Gemisch aus vier Isomeren, das jedoch ohne Trennung in der folgenden Stufe eingesetzt werden kann.

Ausbeute: 3.04 g (4.99 mmol) 91%, farbloser Feststoff.

Schmelzpunkt: 147 °C.

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3517, 3040, 2937, 2838, 1513, 1466, 1263, 1138, 1109, 1084 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz; C_6D_6): In dem Spektrum des Isomerengemisches läßt sich kein einzelnes Isomer zweifelsfrei identifizieren. Anhand der relativ übersichtlichen

Signale im aromatischen Bereich und der CHOH-Signale läßt sich jedoch ein Isomerenverhältnis von **157A** : **157B** : **157C** : **157D** von ca. 1 : 2 : 1.5 : 1.5 bestimmen.

157A: $\delta = 7.27, 6.58, 6.56, 6.53, 6.52, 6.41, 6.18, 6.16$ (jeweils 1H), 5.73 (d, $^3J = 9.4$ Hz, 2 H); **157B**: $\delta = 7.37, 7.31, 7.25, 7.16, 6.49, 6.44, 6.41, 6.30$ (jeweils 1H), 5.48-5.52 (m, 2H); **157C**, **157D**: $\delta = 7.25$ (2 H), 7.12 (1 H), 7.04 (2 H), 6.99 (2 H), 6.97 (1 H), 6.85 (1 H), 6.65 (1 H), 6.63 (1 H), 6.32 (2 H), 6.26 (1 H), 6.24 (1 H), 5.48-5.52 (m, 2H), 5.13 (d, $^3J = 9.4$ Hz, 2 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz; C_6D_6): Auch im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum des Isomerengemisches läßt sich kein einzelnes Isomer zweifelsfrei identifizieren. Da jedoch keine Signale bei $\delta > 155$ vorhanden sind, muß eine vollständige Reduktion der Carbonylgruppen erfolgt sein.

MS (70 eV), m/z (%): 608 (67) [M^{++}], 590 (47) [($\text{M-H}_2\text{O}$) $^{++}$], 572 (64) [($\text{M-2 H}_2\text{O}$) $^{++}$], 527 (40), 357 (100), 354 (52), 340 (65), 237 (63), 151 (73).

(4b α ,7a α ,11b α ,15 β)-2,3,9,10,13,14-Hexamethoxy-4b,5,7,7a,11b,15b-hexahydro-6H-dibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-jk]fluoren-6-on 158

Zu einer Lösung von 2.85 g (4.68 mmol) Diol **157** in 350 ml Toluol werden 3 ml Orthophosphorsäure (85%) getropft. Anschließend wird 5 h lang bei 111 °C gerührt. Das auf 20 °C abgekühlte Reaktionsgemisch wird dann vom anorganischen Rest abdekantiert und eingengt. Das so erhaltene gelbe Rohprodukt wird aus Tetrahydrofuran/Ethanol (7:1) und aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 1.44 g (2.72 mmol) 58%, farbloser Feststoff.

Schmelzpunkt: 264 °C.

IR (KBr): $\bar{\nu} = 3000, 2907, 2836, 1713, 1606, 1503, 1465, 1309, 1261, 1243, 1219, 1184, 1096 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz; C_6D_6): $\delta = 6.94$ (s, 1 H), 6.74 (s, 1 H), 6.62 (s, 2 H), 6.58 (s, 1 H), 6.42 (s, 1 H), 4.29 (s, 1 H), 4.24 (s, 1 H), 3.84 (dd, $^3J = 3.4$ Hz, $^3J = 14.7$ Hz, 1 H), 3.63 (d, $^3J = 5.8$ Hz, 1 H), 3.56 (s, 3 H), 3.54 (s, 3 H), 3.41 (s, 3 H), 3.39 (s, 3 H), 3.34 (s, 3 H), 3.33 (s, 3 H), 2.89 (dd, $^2J = 15.1$ Hz, $^3J = 5.8$ Hz, 1 H), 2.70 (dd, $^2J = 18.1$ Hz, $^3J = 3.4$ Hz, 1 H), 2.56 (d, $^2J = 15.1$ Hz, 1 H), 2.27 (dd, $^2J = 18.1$ Hz, $^3J = 14.7$ Hz, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz; C_6D_6): $\delta = 208.8$ (q, C=O), 150.6 (q), 150.4 (q), 149.9 (q), 149.8 (q), 149.7 (q), 138.9 (q), 137.5 (q), 137.3 (q), 136.1 (q), 133.8 (q), 110.8 (t), 109.3 (t),

108.6 (t), 108.1 (q), 106.9 (t), 106.5 (t), 68.9 (q, *centro*-C), 58.9 (t), 57.2 (t), 56.5 (p), 56.2 (p), 56.0 (p), 55.8 (p), 55.7 (p), 47.0 (t), 46.8 (s), 44.9 (t), 38.1 (s).

MS (70 eV), m/z (%): 528 (100) [M^{*+}], 485 (14), 471 (14).

CH-Analyse: $C_{32}H_{32}O_7$ ber.: C: 72.71% H: 6.10%
gef.: C: 72.20% H: 6.15%.

(4b α ,7a β ,11b α ,15 β)-2,3,9,10,13,14-Hexamethoxy-4b,5,7,7a,11b,15b-hexahydro-6H-dibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-*jk*]fluoren-6-on 159

3.38 g (6.40 mmol) *ccct*-Fenestranton **158** werden mit 2.80 g (25.0 mmol) *t*-BuOK in 80 ml trockenem DMSO 15 h lang bei 20 °C gerührt. Anschließend wird die braune Lösung in 600 ml Wasser gegeben und mit 2N HCl angesäuert, wobei ein gelber Feststoff ausfällt. Dieser wird mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und eingengt. Das so erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Eluens: Chloroform/Ethylacetat (5:1)) gereinigt.

Ausbeute: 1.88 g (3.56 mmol) 56%, farbloser Feststoff.

Schmelzpunkt: 220 °C.

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3030, 2940, 2836, 1708, 1606, 1499, 1465, 1330, 1282, 1219, 1090 cm^{-1} .

1H -NMR (500 MHz; $CDCl_3$): δ = 6.84 (s, 2 H), 6.83 (s, 2 H), 6.69 (s, 2 H), 4.39 (s, 2 H), 3.87 (s, 6 H), 3.85 (s, 6 H), 3.84 (s, 6 H), ABX-System: δ_A = 2.60, δ_B = 2.76, δ_X = 3.71 (ABX, $^2J_{AB}$ = 12.5 Hz, $^3J_{BX}$ = $^3J_{AX}$ = 7.6 Hz, $^4J_{AA'}$ = 1.0 Hz, 6 H).

^{13}C -NMR (125.8 MHz; $CDCl_3$): δ = 208.8 (q, C=O), 149.1 (q), 137.1 (q), 134.9 (q), 133.9 (q), 108.3 (t), 107.8 (t), 106.8 (t), 68.0 (q, *centro*-C), 58.8 (t), 56.2 (p), 56.1 (p), 48.2 (t), 43.6 (s).

MS (70 eV), m/z (%): 528 (100) [M^{*+}], 471 (11), 446 (11).

CH-Analyse: $C_{32}H_{32}O_7$ ber.: C: 72.71% H: 6.10%
gef.: C: 72.42 % H: 6.08 %.

(4b α ,7a β ,11b α ,15 β)-5,7-Dibrom-2,3,9,10,13,14-hexamethoxy-4b,5,7,7a,11b,15b-hexahydro-6H-dibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-*jk*]fluoren-6-on 160

Zu einer Suspension von 4.28 g (8.11 mmol) *all-cis*-Fenestranton **159** in 75 ml Eisessig wird unter Rühren innerhalb von 15 h bei 20 °C eine Lösung aus 2.60 g (16.2 mmol) Brom in 50 ml Eisessig getropft. Anschließend wird die Reaktionslösung auf 300 ml Wasser gegeben, wobei ein leicht brauner Feststoff ausfällt. Dieser wird abgesaugt, getrocknet und aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 4.03 g (5.87 mmol) 72%, schwach brauner Feststoff.

Schmelzpunkt: 249-251 °C (Zers.).

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3000, 2954, 2898, 1732, 1606, 1501, 1462, 1332, 1308, 1274, 1214, 1094, 1081 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz; CDCl_3): δ = 6.93 (s, 2 H), 6.83 (s, 2 H), 6.81 (s, 2 H), 5.33 (d, 3J = 6.5 Hz, 2 H), 4.66 (s, 2 H), 3.97 (d, 3J = 6.5 Hz, 2 H), 3.88 (s, 6 H), 3.87 (s, 6 H), 3.85 (s, 6 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz; CDCl_3): δ = 196.0 (q, C=O), 149.9 (q), 149.3 (q), 148.8 (q), 108.2 (t), 107.9 (t), 107.6 (t), 70.0 (q, *centro-C*), 59.8 (t), 56.2 (p), 56.1 (p), 51.9 (t).

MS (70 eV), m/z (%): 686 (52) [M^{*+}], 529 (50), 528 (68), 527 (64), 526 (100).

CH-Analyse: $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{Br}_2\text{O}_7$ ber.: C: 56.00% H: 4.41%
gef.: C: 56.01% H: 4.35%.

(4b α ,6a β ,10b α ,14b β)-2,3,8,9,12,13-Hexamethoxy-4b,6a,10b,14b-tetrahydrodibenzo[a,f]benzo[2,3]pentaleno[1,6-cd]pentalen-5-carbonsäure **161**

2.00 g (35.6 mmol) fein gepulvertes Kaliumhydroxid und 1.20 g (1.75 mmol) Dibromfenestran **160** werden in 60 ml trockenem THF unter Argon 15 h lang unter Rückfluß gerührt. Die braune Reaktionslösung wird anschließend auf 200 ml Wasser gegeben und mit 2N H_2SO_4 angesäuert. Anschließend wird mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingeeengt. Das so erhaltene Rohprodukt kann durch Umkristallisation aus Ethylacetat oder Ethylacetat/Ethanol oder mittels Säulenchromatographie (Eluens: Chloroform/Ethylacetat (5:1)) gereinigt werden.

Ausbeute: 0.75 g (1.38 mmol) 79%, farbloser Feststoff.

Schmelzpunkt: 161 °C.

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3400, 2938, 2834, 1713, 1607, 1499, 1464, 1319, 1262, 1219, 1188, 1084, 1024 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz; CDCl_3): δ = 7.07 (s, 1 H), 6.97 (s, 1 H), 6.96 (s, 1 H), 6.95 (s, 1 H), 6.93 (s, 1 H), 6.77 (s, 1 H), 4.71 (s, 1 H), 4.68 (s, 1 H), 4.63 (s, 1 H), 4.47 (s, 1 H), 3.91 (s, 3 H), 3.90 (s, 3 H), 3.88 (s, 3 H), 3.87 (s, 3 H), 3.86 (s, 3 H), 3.83 (s, 3 H).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz; C_6D_6): δ = 7.69 (s, 1 H), 7.07-7.08 (m, 1 H), 6.97 (s, 1 H), 6.94 (s, 1 H), 6.89 (s, 1 H), 6.88 (s, 1 H), 6.49 (s, 1 H), 4.82 (s, 1 H), 4.65 (s, 1 H), 4.57-4.58 (m, 1 H), 4.24 (s, 1 H), 3.60 (s, 3 H), 3.55 (s, 3 H), 3.54 (s, 3 H), 3.53 (s, 3 H), 3.50 (s, 3 H), 3.45 (s, 3 H).

^{13}C -NMR (125.8 MHz; CDCl_3): δ = 169.2 (q), 149.4 (q), 149.3 (q), 149.1 (q), 147.2 (q), 136.7 (q), 135.9 (q), 135.6 (q), 135.5 (q), 134.5 (q), 133.2 (q), 109.3 (t), 107.5 (t), 107.4 (t), 107.3 (q), 106.9 (t), 72.7 (q, *centro*-C), 68.0 (t), 63.6 (t), 62.6 (t), 62.2 (t), 56.3 (p), 56.2 (p), 56.1 (p), 56.0 (p).

MS (70 eV), m/z (%): 542 (100) [M^{*+}], 528 (9), 511 (4), 497 (8), 271 (4).

Analyse: $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{O}_8$

HRMS: ber.: 542.1941 gem.: 542.1942.

(4b α ,6a β ,10b α ,14b β)-2,3,8,9,12,13-Hexamethoxy-4b,6a,10b,14b-tetrahydrodibenzo[a,f]benzo[2,3]pentaleno[1,6-cd]pentalen 162

Eine Lösung aus 0.94 g (1.73 mmol) Säure **161** wird mit 5.00 g (78.8 mmol) Kupferpulver (Merck) in 70 ml frisch destilliertem Chinolin 15 h lang bei 200 °C gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel abdestilliert und der verbleibende Rückstand wird in 2N HCl aufgenommen. Diese Lösung wird mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit wäßriger HCl und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch (Eluens: Chloroform/Ethylacetat (5:1)) gereinigt und aus *n*-Hexan/Ethylacetat (3:1) umkristallisiert.

Ausbeute: 0.27 g (0.54 mmol) 32%, farbloser Feststoff.

Schmelzpunkt: 225-227 °C.

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3002, 2938, 2857, 2834, 1604, 1503, 1466, 1342, 1333, 1300, 1278, 1264, 1228, 1217, 1190, 1113, 1095, 862 cm^{-1} .

^1H -NMR (500 MHz; CDCl_3): δ = 6.97 (s, 2 H), 6.96 (s, 2 H), 6.67 (s, 2 H), 5.99 (s, 2 H), 4.72 (s, 2 H), 4.36 (s, 2 H), 3.54 (s, 12 H), 3.49 (s, 6 H).

^{13}C -NMR (125.8 MHz; CDCl_3): δ = 150.8 (q), 150.6 (q), 137.2 (q), 136.7 (q), 136.6 (q), 133.0 (t), 109.6 (t), 109.4 (t), 109.1 (t), 73.2 (q, *centro*-C), 65.1 (t), 63.1 (t), 56.4 (p), 56.2 (p).

MS (70 eV), m/z (%): 498 (2) [M^{*+}], 446 (100), 168 (10), 141 (10), 115 (10), 77 (21).

CH-Analyse: $\text{C}_{31}\text{H}_{30}\text{O}_6$

HRMS: ber.: 498.2042 gem.: 498.2057.

(4b α ,7a β ,11b α ,15b β)-2,3,9,10,13,14-Hexamethoxy-5,6,7,7a,11b,15b-hexahydro-4bH-dibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-jk]fluoren 163

Eine Lösung aus 0.27 g (0.54 mmol) Olefin **162** in 50 ml trockenem Ethanol und 50 ml trockenem Ethylacetat wird mit 0.10 g Palladium/Kohle (10%) versetzt und 2 h lang bei 20 °C mit Wasserstoff geschüttelt. Anschließend wird der Katalysator durch Filtration über Kieselgel entfernt, und die verbleibende klare Lösung wird eingeeengt.

Ausbeute: 0.27 g (0.54 mmol) 100%, farbloser Feststoff.

Schmelzpunkt: 194 °C.

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3003, 2953, 2891, 2863, 1605, 1502, 14652 1337, 1291, 1260, 1221, 1185, 1110, 1087 cm⁻¹.

¹H-NMR (500 MHz; CDCl₃): δ = 6.90 (s, 2 H), 6.88 (s, 2 H), 6.69 (s, 2 H), 4.53 (s, 2 H), 3.87 (s, 6 H), 3.85 (s, 6 H), 3.83 (s, 6 H), 3.59 (dd, ³J = ³J \approx 8.0 Hz, 2 H), 2.39-2.41 (m, 2 H), 1.56-1.58 (m, 2 H).

¹³C-NMR (125.8 MHz; CDCl₃): δ = 149.0 (q), 148.9 (q), 148.7 (q), 138.6 (q), 136.5 (q), 135.7 (q), 107.5 (t), 107.4 (t), 107.1 (t), 75.7 (q, *centro*-C), 61.9 (t), 57.3 (t), 56.2 (p), 56.1 (p), 56.0 (p), 37.4 (s).

MS (70 eV), m/z (%): 500 (100) [M⁺], 485 (13), 469 (10), 250 (6).

CH-Analyse: C₃₁H₃₂O₆ ber.: C: 74.38% H: 6.44%
gef.: C: 73.90% H: 6.86%.

(4b α ,4c α ,8a α ,8b β ,12b α ,16b β)-5,6,7,8-Tetrachlor-2,3,10,11,14,15-hexamethoxy-4a,4b,8a,8b,12b,16b-hexahydrodibenzo[a,f]dibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-cd]-pentalen 165

100 mg (201 μ mol) Olefin **162** werden mit 63 mg (250 μ mol) Tetrachlorthiophen-1,1-dioxid in 0.8 ml Toluol 15 h lang bei 120 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird eingeeengt und säulenchromatographisch (Eluens: CHCl₃) gereinigt.

Ausbeute: 107 mg (156 μ mol) 78%, farbloser Feststoff.

Schmelzpunkt: 189-190 °C.

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 2999, 2938, 2834, 1609, 1503, 1463, 1334, 1301, 1271, 1213, 1190, 1104, 1087, 1027 cm⁻¹.

¹H-NMR (500 MHz; CDCl₃): δ = 6.97 (s, 1 H), 6.95 (s, 1 H), 6.93 (s, 1 H), 6.92 (s, 1 H), 6.74 (s, 1 H), 6.60 (s, 1 H), 4.63 (s, 1 H), 4.58 (s, 1 H), 4.39 (d, ³J = 1.9 Hz, 1 H), 3.96 (d, ³J = 8.7 Hz, 1 H), 3.93 (s, 3 H), 3.92 (s, 3 H), 3.89 (s, 3 H), 3.88 (s, 3 H), 3.86

(s, 3 H), 3.83 (s, 3 H), 3.65 (dd, $^3J = 1.9$ Hz, $^3J = 10.7$ Hz, 1 H), 3.65 (dd, $^3J = 8.7$ Hz, $^3J = 10.7$ Hz, 1 H).

^{13}C -NMR (125.8 MHz; CDCl_3): $\delta = 149.7$ (q), 149.6 (q), 149.4 (q), 149.3 (q), 148.8 (q), 135.9 (q), 135.7 (q), 135.6 (q), 135.2 (q), 135.0 (q), 132.6 (q), 130.0 (q), 125.3 (q), 124.7 (q), 107.7 (t), 107.5 (t), 107.2 (t), 107.0 (t), 106.9 (t), 72.8 (q, *centro-C*), 63.7 (t), 62.0 (t), 61.5 (t), 61.4 (t), 56.32 (p), 56.26 (p), 56.21 (p), 56.12 (p), 56.05 (p), 56.01 (p), 51.8 (t), 50.8 (t).

MS (70 eV), m/z (%): 688 (7) [M^{*+}], 657 (5), 656 (10), 655 (31), 654 (32), 653 (83), 652 (37), 651 (81), 650 (8), 472 (100), 457 (19), 441 (11), 236 (11), 236 (28).

CH-Analyse: $\text{C}_{35}\text{H}_{30}\text{Cl}_4\text{O}_6$ ber.: C: 61.06% H: 4.39%
gef.: C: 60.92% H: 4.44%.

**(4b α ,8b β ,12b α ,16b β)-2,3,10,11,14,15-Hexamethoxy-4b,8b,12b,16b-hexahydrodi-
benzo[*a,f*]dibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-*cd*]pentalen 166**

400 mg (17.4 mmol) Natrium werden in kleinen Stücken in eine unter Rückfluß siedende Lösung aus 10 ml trockenem THF und 1.5 ml *tert*-Butanol gegeben. Zu diesem Gemisch wird langsam eine Lösung von 60 mg (87.2 μmol) **165** in 4 ml trockenem THF getropft. Anschließend wird 15 h lang unter Rückfluß erhitzt. Die auf 20 °C abgekühlte Lösung wird dann vom überschüssigem Natrium abdekantiert, mit Wasser verdünnt, mit 2N H_2SO_4 angesäuert und mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird aus THF/Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 47 mg (85.8 μmol) 98%, farbloser Feststoff.

Schmelzpunkt: 239-241 °C.

IR (KBr): $\bar{\nu} = 3001, 2947, 2838, 1501, 1467, 1333, 1310, 1268, 1219, 1192, 1089$ cm^{-1} .

^1H -NMR (500 MHz; CDCl_3): $\delta = 7.49$ (AA'BB', 2 H), 7.27 (AA'BB', 2 H), 7.00 (s, 2 H), 6.97 (s, 2 H), 6.96 (s, 2 H), 4.80 (s, 2 H), 4.73 (s, 2 H), 3.902 (s, 6 H), 3.898 (s, 6 H), 3.894 (s, 6 H).

^{13}C -NMR (125.8 MHz; CDCl_3): $\delta = 149.31$ (q), 149.28 (q), 149.22 (q), 144.2 (q), 136.0 (q), 135.84 (q), 135.82 (q), 127.6 (t), 124.4 (t), 107.5 (t), 107.4 (t), 107.3 (t), 74.2 (q, *centro-C*), 61.83 (t), 61.75 (t), 56.2 (p), 56.1 (p).

MS (70 eV), m/z (%): 548 (100) [M^{*+}], 533 (11), 518 (13), 274 (10).

Analyse: $\text{C}_{35}\text{H}_{32}\text{O}_6$
HRMS: ber. 548.2199: gem.: 548.2194.

(4b α ,8b β ,12b α ,16b β)-1,4-Diphenyl-4b,8b,12b,16b-tetrahydrobenzo[5,6]dibenzo-[2',3':4',5']pentaleno[1',6':3,4]pentalenp[1,2-d]pyridazin **182**

Eine Lösung von 100 mg (314 μ mol) **29** und 75 mg (321 μ mol) 3,6-Diphenyl-1,2,4,5-tetrazin wird in 15 ml Xylol 10 d lang unter Rückfluß gerührt. Die Reaktionslösung wurde anschließend massenspektrometrisch untersucht.

MS (70 eV), m/z (%): 522 (100) [M^{+}], 415 (8), 339 (5), 302 (6), 291 (22), 290 (7), 289 (13), 206 (6), 203 (6), 202 (9).

Dimethyl-(4b α ,8b β ,12b α ,16b β)-2,4a,4b,8b,12b,16b-hexahydro[5,6]dibenzo-[2',3':4',5']-pentaleno[1',6':3,4]pentaleno[1,2-d]pyridazin-1,4-dicarboxylat **184**

Aufgrund der hohen Oxidationsempfindlichkeit kann das Dihydro-Derivat **184** (*n*-Hexan/Ethylacetat (3:1); R_f : 0.34) der unter **185** beschriebenen Diels-Alder-Reaktion säulenchromatographisch nicht vom vollständig oxidiertem Reaktionsprodukt **185** (R_f , 0.25) getrennt werden. Deshalb läßt sich **184** nur in Gegenwart von **185** identifizieren.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz; CDCl_3): δ = 8.04 (s, 1 H), 7.44-7.56 (m, 4 H), 7.19-7.36 (m, 7 H), 6.86 (d, 3J = 7.7 Hz, 1 H), 4.99 (s, 1 H), 4.92 (s, 1 H), 4.70 (s, 1 H). 4.34 (d, 3J = 7.9 Hz, 1 H), 4.18 (d, 3J = 7.9 Hz, 1 H), 3.90 (s, 3 H), 3.85 (s, 3 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz; CDCl_3): δ = 165.8 (q), 161.4 (q), 145.3 (q), 145.2 (q), 143.7 (q), 143.6 (q), 142.1 (q), 141.7 (q), 131.1 (t), 131.0 (t), 128.2 (t), 127.9 (t), 127.8 (t), 127.7 (t), 126.0 (t), 124.7 (t), 124.3 (t), 121.0 (t), 66.7 (q, *centro-C*), 62.7 (t), 61.2 (t), 60.4 (t), 60.1 (t), 53.5 (p), 52.6 (p).

Dimethyl-(4b α ,8b β ,12b α ,16b β)-4b,8b,12b,16b-tetrahydrobenzo[5,6]dibenzo-[2',3':4',5']pentaleno[1',6':3,4]pentaleno[1,2-d]pyridazin-1,4-dicarboxylat **185**

Eine Lösung von 1.00 g (3.14 mmol) Olefin und 0.75 g (3.79 mmol) Dimethyl-1,2,4,5-tetrazin-3,6-dicarboxylat **183**⁹³ in 80 ml Chloroform wird 3 d lang bei 20 °C gerührt. Anschließend werden 0.70 g (3.08 mmol) DDQ und 80 ml Chloroform hinzugegeben. Diese Suspension wird weitere 3 h lang bei 20 °C gerührt (DC-Kontrolle). Das Produkt wird nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels säulenchromatographisch (CHCl_3/EE (5:1)) gereinigt (R_f : 0.39).

Ausbeute: 1.51 g (3.11 mmol) 99%, leicht gelber Feststoff.

Schmelzpunkt: 281-285 °C (Zers.).

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 2958, 1733, 1439, 1276, 1264, 1235, 1151, 759, 665 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz; CDCl_3): δ = 7.49-7.53 (m, 4 H), 7.28-7.34 (m, 6 H), 7.21-7.23 (m, 2 H), 5.60 (s, 2 H), 4.89 (s, 2 H), 4.14 (s, 6 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz; CDCl_3): δ = 165.5 (q), 150.8 (q), 147.1 (q), 144.1 (q), 143.0 (q), 140.9 (q), 128.7 (t), 128.1 (t), 128.0 (t), 125.9 (t), 125.0 (t), 124.6 (t), 71.8 (q, *centro-C*), 61.1 (t), 60.0 (t), 53.5 (p).

MS (70 eV), m/z (%): 486 (100) [M^{++}], 429 (16), 398 (11), 368 (14), 367 (33), 340 (19), 339 (25).

Analyse: $\text{C}_{31}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$
 HRMS: ber.: 486.1579 gem.: 486.1572.

Dimethyl-(3b α ,7b β ,11b α ,15b β)-3b,7b,11b,15b-tetrahydro-2H-benzo[5,6]dibenzo-[2',3':4',5']-pentaleno[1',6':3,4]pentaleno[1,2-c]pyrrol-1,3-dicarboxylat 186

Zu einer Lösung von 600 mg (1.23 mmol) Pyridazin **185** in 250 ml Eisessig werden 750 mg Zinkstaub gegeben. Die Suspension wird 15 h lang bei 20 °C gerührt, dann wird nochmals 750 mg Zinkstaub hinzugegeben und weitere 24 h lang bei 20 °C gerührt. Anschließend wird die Suspension mit wässriger Ammoniaklösung basisch gemacht, mit Chloroform/2-Propanol (1:1) extrahiert, über Na_2SO_4 getrocknet und eingengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch (Eluens: CHCl_3 /Ethylacetat (5:1); R_f : 0.56) gereinigt.

Ausbeute: 298 mg (0.63 mmol) 51%, leicht gelber Feststoff.

Schmelzpunkt: 286-289 °C.

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3288, 2883, 1727, 1702, 1470, 1455, 1437, 1286, 1270, 1118, 750 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz; CDCl_3): δ = 9.53 (s_{br}, 1 H), 7.72-7.74 (m, 2 H), 7.47-7.50 (m, 4 H), 7.21-7.27 (m, 6 H), 4.94 (s, 2 H), 4.90 (s, 2 H), 3.93 (s, 6 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz; CDCl_3): δ = 160.4 (q), 144.1 (q), 143.8 (q), 143.4 (q), 138.0 (q), 127.7 (t), 127.6 (t), 127.5 (t), 126.5 (t), 124.6 (t), 124.3 (t), 117.9 (q), 80.3 (q, *centro-C*), 61.3 (t), 56.2 (t), 51.8 (p).

MS (70 eV), m/z (%): 486 (100) [M^{++}], 429 (16), 398 (11), 368 (14), 367 (33), 340 (19), 339 (25).

CH-Analyse: $\text{C}_{31}\text{H}_{23}\text{NO}_4$ ber.: C: 78.62% H: 4.90% N: 2.96%
 gef.: C: 77.44% H: 5.21% N: 2.88%.
 HRMS: ber.: 473.1627 gem.: 473.1611.

**(4b α ,6a β ,10b α ,14b β)-5,6-Dibrom-4b,5,6,6a,10b,14b-hexahydrodibenzo-
[a,f]benzo[2,3]pentaleno[1,6-cd]pentalen 194**

1.00 g (3.14 mmol) **29** werden in 100 ml Tetrachlormethan gelöst, mit 10 Tropfen 2,6-Lutidin (ca. 1.0 mmol) versetzt und auf 0 °C gekühlt. Zu dieser Lösung werden innerhalb von 5 min 27.6 ml (4.71 mmol) einer 0.17-molaren Lösung von Brom in CCl₄ getropft. Anschließend wird 4 h lang bei 0 °C gerührt. Überschüssiges Brom wird durch Waschen mit Natriumdisulfit-Lösung, ges. NaHCO₃-Lösung und Wasser entfernt. Die organische Phase wird mit Na₂SO₄ getrocknet und eingeeengt. Das so erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Chloroform/*n*-Hexan (3:2)) gereinigt. Dabei lassen sich zwei Isomere (**194a**: R_f = 0.17; **194b**: R_f = 0.12) isolieren, deren Verhältnis von der Zutropfgeschwindigkeit der Brom-Lösung abhängig ist. (Bei dieser Reaktionsführung wird ein Isomerengemisch mit **194a** : **194b** > 9 : 1 erhalten).

Ausbeute: 1.38 g (2.89 mmol) 92%, farbloser Feststoff.

a) (4b α ,5 β ,6 α ,6a β ,10b α ,14b β)-5,6-Dibrom-4b,5,6,6a,10b,14b-hexahydrodibenzo[a,f]benzo[2,3]pentaleno[1,6-cd]pentalen 194a

Schmelzpunkt: 243-245 °C (Zers.).

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3070, 3027, 2944, 2910, 2882, 1476, 1457, 1306, 1183, 1154, 1023, 781, 748, 643 cm⁻¹.

¹H-NMR (500 MHz; CDCl₃): δ = 7.58 (d, ³J = 7.4 Hz, 2 H), 7.51 (d, ³J = 7.6 Hz, 2 H), 7.46-7.48 (AA'BB', 2 H), 7.35 (dd, ³J = 7.4 Hz, ³J = 7.6 Hz, 2 H), 7.29 (dd, ³J = 7.4 Hz, ³J = 7.6 Hz, 2 H), 7.22-7.24 (AA'BB', 2 H), 4.81 (s, 2 H), 4.08-4.09 (AA'BB', 2 H), 3.98-4.00 (AA'BB', 2 H).

¹³C-NMR (125.8 MHz; CDCl₃): δ = 143.0 (q), 143.3 (q), 141.7 (q), 128.7 (t), 127.75 (t), 127.7 (t), 124.6 (t), 124.4 (t), 124.2 (t), 69.9 (q, *centro*-C), 63.3 (t), 62.4 (t), 61.7 (t).

MS (70 eV), *m/z* (%): 480 (20) [M⁺], 478 (38), 476 (19), 399 (59), 397 (59), 317 (100), 316 (19), 315 (36), 303 (43), 302 (36), 289 (25), 239 (20), 151 (18).

CH-Analyse: C₂₅H₁₈Br₂ ber.: C: 62.79% H: 3.79%
gef.: C: 62.64% H: 4.10%.

b) (4b α ,5 α ,6 β ,6a β ,10b α ,14b β)-5,6-Dibromo-4b,5,6,6a,10b,14b-hexahydrodi-benzo[a,f]benzo[2,3]pentaleno[1,6-cd]pentalen 194b

Schmelzpunkt: 226-230 °C (Zers.).

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3072, 3028, 2929, 2882, 1481, 1456, 1249, 1158, 1152, 959, 874, 786, 754, 742, 648, 611 cm⁻¹.

¹H-NMR (500 MHz; CDCl₃): δ = 7.47-7.50 (AA'BB', 2 H), 7.48 (d, ³J = 7.4 Hz, 2 H), 7.31 (dd, ³J = 7.4 Hz, ³J = 7.5 Hz, 2 H), 7.25 (dd, ³J = 7.4 Hz, ³J = 7.5 Hz, 2 H), 7.20-7.22 (AA'BB', 2 H), 7.15 (d, ³J = 7.5 Hz, 2 H), 5.23 (d, ³J = 4.9 Hz, 2 H), 4.87 (s, 2 H), 4.66 (d, ³J = 4.9 Hz, 2 H).

¹³C-NMR (125.8 MHz; CDCl₃): δ = 146.6 (q), 143.8 (q), 142.4 (q), 128.5 (t), 127.6 (t), 127.2 (t), 124.9 (t), 124.0 (t), 123.7 (t), 70.2 (q, *centro*-C), 65.4 (t), 63.8 (t), 61.1 (t).

MS (70 eV), *m/z* (%): 480 (13) [M⁺], 478 (26), 476 (13), 399 (51), 397 (51), 317 (100), 316 (32), 315 (40), 303 (40), 302 (38), 289 (23), 239 (16), 151 (18).

CH-Analyse: C₂₅H₁₈Br₂ ber.: C: 62.79% H: 3.79%
gef.: C: 62.72% H: 4.09%.

(4b α ,6a β ,10b α ,14b β)-5-Brom-4b,6a,10b,14b-tetrahydro[a,f]benzo[2,3]pentaleno[1,6-cd]pentalen 195

Eine Lösung von 140 mg (293 μ mol) Dibromid **194** und 90 mg (810 μ mol) *t*-BuOK, in 15 ml trockenem THF wird 4 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Lösung mit 2N HCl angesäuert und mit Chloroform extrahiert. Nach Trocknung der organischen Phase mit Na₂SO₄ wird das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wird säulenchromatographisch (*n*-Hexan/Chloroform (3:1)) gereinigt.

Ausbeute: 60 mg (151 μ mol) 52%, farbloser Feststoff.

Schmelzpunkt: 185-188 °C (Zers.).

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3070, 3025, 2875, 1617, 1478, 1455, 1308, 1099, 1024, 882, 815, 754, 726, 704, 651, 642, 621 cm⁻¹.

¹H-NMR (250 MHz; CDCl₃): δ = 7.61-7.64 (m, 1 H), 7.43-7.57 (m, 4 H), 7.18-7.34 (m, 7 H), 6.11 (dd, ³J = J \approx 2.4 Hz, 1 H), 4.83 (s, 2 H), 4.43 (dd, J = J \approx 2.4 Hz, 1 H), 4.30 (dd, ³J = J \approx 2.4 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (62.9 MHz; CDCl₃): δ = 144.2 (q), 143.8 (q), 143.64 (q), 143.60 (q), 142.5 (q), 141.2 (q), 132.3 (t), 128.2 (t), 127.8 (t), 127.74 (t), 127.72 (t), 127.67 (t), 127.3 (t), 125.5 (t), 124.8 (t), 124.7 (t), 124.45 (t), 124.43 (t), 124.39 (t), 124.0 (t), 70.5 (q, *centro*-C), 67.6 (t), 63.3 (t), 62.6 (t), 62.5 (t).

MS (70 eV), m/z (%): 398 (15) [M^{*+}], 396 (15), 317 (100), 316 (16), 315 (31), 302 (13), 239 (10), 158 (15), 157 (19), 85 (64), 83 (99).

CH-Analyse: $C_{25}H_{17}Br$ ber.: C: 75.58% H: 4.31%
 gef.: C: 75.28% H: 4.56%.

Versuche zur Darstellung von (4b α ,6a β ,10b α ,14b β)-5,5,6-Tribrom-4b,5,6,6a,-10b,14b-hexahydrodibenzo[a,f]benzo[2,3]pentaleno[1,6-cd]pentalen **196**

294 mg (0.74 mmol) Bromolefin **195** werden unter den gleichen Bedingungen wie zur Bildung von **194** aus **29** umgesetzt. Anschließend wird weitere 15 h lang bei 20 °C gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei **194**. (**196**: $m/z = 557$).

1H -NMR (500MHz; $CDCl_3$): unübersichtlich

MS (70 eV), m/z (%): 521 (2), 508 (3), 506 (3), 477 (7), 476 (27), 475 (14), 474 (53), 472 (27), 427 (20), 425 (15), 395 (100), 393 (98), 347 (67), 318 (43), 313 (32), 302 (33), 300 (27), 289 (76), 287 (38), 276 (22).

Reaktion von 187 mit Anthracen und 1,3-Diphenylisobenzofuran

a) 100 mg (209 μ mol) Dibromid **194** und 1,00 g (5.61 mmol) Anthracen werden 7 d lang in 15 ml trockenem THF/Benzol (1:1) mit 500 mg (4.46 mmol) Kalium-*tert*-Butoxid unter Rückfluß gerührt.

b) 100 mg (209 μ mol) Dibromid **194** und 135 mg (500 μ mol) 1,3-Diphenylisobenzofuran werden 7 d lang in 3 ml trockenem THF mit 500 mg (4.46 mmol) *t*-BuOK unter Rückfluß gerührt.

In beiden Fällen können die erwarteten Addukte mit $m/z = 496$ bzw. $m/z = 496$ massenspektrometrisch nicht nachgewiesen werden.

Reaktion von 194 mit 2,3,4,5-Tetraphenyl-2,4-cyclopentadien-1-on (Tetracyclon)

100 mg (209 μ mol) Dibromid **194** und 200 mg (538 μ mol) Tetracyclon werden 15 h lang in 25 ml trockenem THF mit 500 mg (4.46 mmol) *t*-BuOK unter Rückfluß gerührt.

MS (70 eV), m/z (%): 700 (0.1), 672 (5), 674 (0.01), 386 (100), 372 (70).

a) m/z 672: (4b α ,8b β ,12b α ,16b β)-1,2,3,4-Tetraphenyl-4b,8b,12b,16b-tetrahydrodibenzo[a,f]dibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-cd]pentalen **197a**.

b) m/z 674: (4b α ,8b β ,12b α ,16b β)-1,2,3,4-Tetraphenyl-4a,4b,8b,12b,16b,16c-hexahydrodibenzo[a,f]dibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-cd]pentalen **197b**.

c) m/z 700: (1 α ,8 β ,15 α ,22 β)-3,4,5,6-Tetraphenylnonacyclo[13.13.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{8,29}.0^{9,14}.0^{16,21}.0^{22,29}.0^{23,28}]triaconta-2(7),4,9,11,13,16,18,20,23,25,27-undecaen-30-on **197c**.

30-Oxanonacyclo[13.13.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{8,29}.0^{9,14}.0^{16,21}.0^{22,29}.0^{23,28}]triaconta-2(7),4,9,11,13,16,18,20,23,25,27-undecaen 198

Zu einer Lösung von 100 mg (209 μ mol) Dibromid **194** in 20 ml frisch destilliertem, trockenem Furan wird eine Lösung von Kalium-*tert*-Butoxid (100 mg; 893 μ mol) in trockenem *t*-BuOH/THF getropft. Es wird 72 h lang bei 20 °C gerührt, dann wird das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand wird mit 2N HCl versetzt und mit Chloroform extrahiert. Die org. Phase wird über Na₂SO₄ getrocknet und eingeeengt. Der so erhaltene Feststoff wird säulenchromatographisch (Eluens: CHCl₃) gereinigt. Man erhält 52 mg Edukt (**194**) (R_f = 0.62) und 20 mg Furanaddukt (R_f = 0.24).

Ausbeute: 20 mg (53 μ mol) 53%, bezogen auf umgesetztes Edukt.

¹H-NMR (500 MHz; CDCl₃): δ = 7.57-7.59 (m, 1 H), 7.51-7.53 (m, 1 H), 7.45-7.47 (m, 1 H), 7.40-7.42 (m, 1 H), 7.33-7.36 (m, 1 H), 7.19-7.25 (m, 3 H), 7.14-7.17 (m, 4 H), 6.52 (dd, ³ J = 1.5 Hz, ³ J = 5.5 Hz, 1 H), 6.22 (dd, ³ J = 1.5 Hz, ³ J = 5.5 Hz, 1 H), 5.49 (d, ⁵ J = 1.6 Hz, 1 H), 5.15 (dd, ³ J = 5.5 Hz, ⁵ J = 1.2 Hz, 1 H), 5.06 (d, ⁵ J = 1.2 Hz, 1 H), 4.68 (s, 1 H), 4.48 (s, 1 H), 3.64 (dd, ³ J = 5.5 Hz, ⁵ J = 1.5 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (125.8 MHz; CDCl₃): δ = 156.5 (q), 148.8 (q), 148.2 (q), 145.7 (q), 144.0 (q), 143.7 (q), 136.8 (t), 135.4 (q), 133.0 (t), 128.4 (t), 127.9 (t), 127.3 (t), 125.3 (t), 124.5 (t), 124.1 (t), 123.7 (t), 121.8 (t), 119.6 (t), 85.4 (t), 81.5 (t), 71.4 (t), 65.1 (q, *centro*-C), 62.4 (t), 54.5 (t).

MS (70 eV), m/z (%): 316 (100) [(M-Furan)⁺], 315 (62), 314 (12), 313 (28), 289 (13), 157 (16), 156 (21).

6.3 Anhang

Tabelle 2: Crystal data and structure refinement for 32

| | | |
|-----------------------------------|---|-----------------------------|
| Identification code | K701 | |
| Empirical formula | $C_{26}H_{22}$ | |
| Formula weight | 334.44 | |
| Temperature | 203(2) K | |
| Wavelength | 0.71073 Å | |
| Crystal system | Monoclinic | |
| Space group | P2(1)/c | |
| Unit cell dimensions | a = 9.066(1) Å | $\alpha = 90^\circ$. |
| | b = 19.600(2) Å | $\beta = 102.79(2)^\circ$. |
| | c = 9.930(3) Å | $\gamma = 90^\circ$. |
| Volume | 1720.7(6) Å ³ | |
| Z | 4 | |
| Density (calculated) | 1.291 Mg/m ³ | |
| Absorption coefficient | 0.073 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 712 | |
| Crystal size | 0.23 x 0.60 x 0.25 mm ³ | |
| Theta range for data collection | 2.08 to 26.99°. | |
| Index ranges | -1 ≤ h ≤ 11, -25 ≤ k ≤ 1, -12 ≤ l ≤ 12 | |
| Reflections collected | 4718 | |
| Independent reflections | 3755 [R(int) = 0.0154] | |
| Completeness to theta = 26.99° | 99.9 % | |
| Absorption correction | None | |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Data / restraints / parameters | 3755 / 0 / 236 | |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.056 | |
| Final R indices [I > 2σ(I)] | R1 = 0.0451, wR2 = 0.1070 | |
| R indices (all data) | R1 = 0.0764, wR2 = 0.1334 | |
| Extinction coefficient | 0.0159(18) | |
| Largest diff. peak and hole | 0.253 and -0.181 e.Å ⁻³ | |

Tabelle 3: Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for k701.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^i tensor.

| | x | y | z | U(eq) |
|-------|----------|---------|----------|-------|
| C(1) | -176(2) | 1671(1) | 1915(2) | 27(1) |
| C(2) | 387(2) | 1124(1) | 3064(2) | 32(1) |
| C(3) | 1872(2) | 868(1) | 2806(2) | 31(1) |
| C(4) | 2809(2) | 369(1) | 3545(2) | 39(1) |
| C(5) | 4055(2) | 149(1) | 3071(2) | 43(1) |
| C(6) | 4372(2) | 422(1) | 1884(2) | 41(1) |
| C(7) | 3450(2) | 921(1) | 1146(2) | 35(1) |
| C(8) | 2191(2) | 1141(1) | 1614(2) | 30(1) |
| C(9) | 1070(2) | 1692(1) | 1028(2) | 27(1) |
| C(10) | 1780(2) | 2394(1) | 1273(2) | 28(1) |
| C(11) | 2997(2) | 2652(1) | 799(2) | 35(1) |
| C(12) | 3506(2) | 3307(1) | 1177(2) | 40(1) |
| C(13) | 2796(2) | 3702(1) | 1996(2) | 39(1) |
| C(14) | 1563(2) | 3452(1) | 2456(2) | 34(1) |
| C(15) | 1063(2) | 2790(1) | 2094(2) | 28(1) |
| C(16) | -349(2) | 2438(1) | 2302(2) | 27(1) |
| C(17) | -1667(2) | 2679(1) | 1159(2) | 30(1) |
| C(18) | -2119(2) | 3341(1) | 781(2) | 40(1) |
| C(19) | -3273(2) | 3444(1) | -376(2) | 48(1) |
| C(20) | -3953(2) | 2903(1) | -1156(2) | 49(1) |
| C(21) | -3520(2) | 2237(1) | -776(2) | 42(1) |
| C(22) | -2376(2) | 2130(1) | 393(2) | 32(1) |
| C(23) | -1781(2) | 1484(1) | 1117(2) | 30(1) |
| C(24) | -1877(2) | 805(1) | 380(2) | 39(1) |
| C(25) | -1149(2) | 252(1) | 1420(2) | 44(1) |
| C(26) | -718(2) | 509(1) | 2916(2) | 40(1) |

Tabelle 4: Bond lengths [Å] and angles [°] for k701.

| | |
|-------------|----------|
| C(1)-C(23) | 1.539(2) |
| C(1)-C(2) | 1.566(2) |
| C(1)-C(16) | 1.568(2) |
| C(1)-C(9) | 1.579(2) |
| C(2)-C(3) | 1.511(2) |
| C(2)-C(26) | 1.555(3) |
| C(3)-C(8) | 1.387(3) |
| C(3)-C(4) | 1.394(2) |
| C(4)-C(5) | 1.384(3) |
| C(5)-C(6) | 1.381(3) |
| C(6)-C(7) | 1.387(3) |
| C(7)-C(8) | 1.392(2) |
| C(8)-C(9) | 1.509(2) |
| C(9)-C(10) | 1.516(2) |
| C(10)-C(15) | 1.386(2) |
| C(10)-C(11) | 1.387(2) |
| C(11)-C(12) | 1.388(3) |
| C(12)-C(13) | 1.381(3) |
| C(13)-C(14) | 1.387(3) |
| C(14)-C(15) | 1.394(2) |
| C(15)-C(16) | 1.508(2) |
| C(16)-C(17) | 1.528(2) |
| C(17)-C(18) | 1.387(2) |
| C(17)-C(22) | 1.390(2) |
| C(18)-C(19) | 1.387(3) |
| C(19)-C(20) | 1.375(3) |
| C(20)-C(21) | 1.392(3) |
| C(21)-C(22) | 1.391(3) |
| C(22)-C(23) | 1.497(2) |
| C(23)-C(24) | 1.511(2) |
| C(24)-C(25) | 1.541(3) |
| C(25)-C(26) | 1.535(3) |

| | | | |
|-------------------|------------|-------------------|------------|
| C(23)-C(1)-C(2) | 109.23(14) | C(13)-C(12)-C(11) | 120.50(17) |
| C(23)-C(1)-C(16) | 102.73(13) | C(12)-C(13)-C(14) | 120.68(18) |
| C(2)-C(1)-C(16) | 120.79(13) | C(13)-C(14)-C(15) | 118.90(17) |
| C(23)-C(1)-C(9) | 115.52(13) | C(10)-C(15)-C(14) | 120.28(16) |
| C(2)-C(1)-C(9) | 105.44(13) | C(10)-C(15)-C(16) | 110.31(14) |
| C(16)-C(1)-C(9) | 103.58(13) | C(14)-C(15)-C(16) | 128.83(16) |
| C(3)-C(2)-C(26) | 107.82(14) | C(15)-C(16)-C(17) | 107.77(13) |
| C(3)-C(2)-C(1) | 105.23(14) | C(15)-C(16)-C(1) | 105.69(13) |
| C(26)-C(2)-C(1) | 111.32(14) | C(17)-C(16)-C(1) | 102.58(13) |
| C(8)-C(3)-C(4) | 120.11(17) | C(18)-C(17)-C(22) | 120.18(17) |
| C(8)-C(3)-C(2) | 112.26(15) | C(18)-C(17)-C(16) | 128.64(17) |
| C(4)-C(3)-C(2) | 127.35(17) | C(22)-C(17)-C(16) | 111.02(15) |
| C(5)-C(4)-C(3) | 119.20(18) | C(17)-C(18)-C(19) | 118.9(2) |
| C(6)-C(5)-C(4) | 120.59(18) | C(20)-C(19)-C(18) | 121.07(19) |
| C(5)-C(6)-C(7) | 120.62(18) | C(19)-C(20)-C(21) | 120.42(19) |
| C(6)-C(7)-C(8) | 118.99(18) | C(22)-C(21)-C(20) | 118.74(19) |
| C(3)-C(8)-C(7) | 120.48(17) | C(17)-C(22)-C(21) | 120.62(18) |
| C(3)-C(8)-C(9) | 110.78(15) | C(17)-C(22)-C(23) | 108.53(15) |
| C(7)-C(8)-C(9) | 128.67(16) | C(21)-C(22)-C(23) | 130.65(17) |
| C(8)-C(9)-C(10) | 111.24(14) | C(22)-C(23)-C(24) | 122.38(15) |
| C(8)-C(9)-C(1) | 105.69(13) | C(22)-C(23)-C(1) | 104.13(13) |
| C(10)-C(9)-C(1) | 105.33(13) | C(24)-C(23)-C(1) | 113.95(15) |
| C(15)-C(10)-C(11) | 120.49(16) | C(23)-C(24)-C(25) | 108.90(15) |
| C(15)-C(10)-C(9) | 111.40(14) | C(26)-C(25)-C(24) | 113.43(16) |
| C(11)-C(10)-C(9) | 128.10(16) | C(25)-C(26)-C(2) | 111.48(15) |
| C(10)-C(11)-C(12) | 119.13(17) | | |

7 Literaturverzeichnis

- 1 a) J. H. van't Hoff, *Arch. Neerl. Sci. Exactes Nat.* **1874**, 9, 445-454.
b) J. A. Le Bell, *Bull. Chim. Soc. Fr.* **1874**, 22, 337-347.
- 2 a) R. Hoffmann, R. W. Alder, C. F. Wilcox Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 4992-4993.
b) R. Hoffmann, *Pure Appl. Chem.* **1971**, 28, 181-194.
- 3 z.B.: a) J. D. Watts, J. G. Stamper, *Tetrahedron* **1987**, 43, 1019-1026.
b) W. Uhl, M. Layh, W. Massa, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1511-1516.
c) M. S. Gordon, M. W. Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7486-7492.
d) E. E. Bolton, W. D. Laidig, P. v. R. Schleyer, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9602-9612.
- 4 M.-B. Krogh-Jespersen, J. Chandrasekhar, E.-U. Würthwein, J. B. Collins, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 2263-2268.
- 5 D. M. Golden, R. Walsh, S. W. Benson, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 4053-4057.
- 6 F. A. Cotton, M. Millar, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 7886-7891.
- 7 S. Harder, J. Boersma, L. Brandsma, A. v. Heteren, J. A. Kanters, W. Bauer, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 7802-7806.
- 8 S. L. Buchwald, E. A. Lucas, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 397-398.
- 9 a) J. Schottek, G. Erker, R. Fröhlich, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 551-558.
b) D Röttger, G. Erker, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 840-856.
c) G. Erker, *Comments Inorg. Chem.* **1992**, 13, 111-131.
- 10 a) W. C. Agosta in *The Chemistry of Alkanes and Cycloalkanes* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, **1992**, S. 927-962.
b) W. Luef, R. Keese in *Advances in Strain in Organic Chemistry, Vol. 3* (Hrsg.: B. Halton), JAI Press, Greenwich, CT, **1993**, S. 229-267.
c) M. Thommen, R. Keese, *Synlett* **1997**, 231-240.
d) D. Kuck in *Advances in Theoretically Interesting Molecules, Vol. 4*, JAI Press, Greenwich, CT, **1998**, S. 81-155.
e) M. P. McGrath, L. Radom, H. F. Schaefer III, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 4847-4850.

- f) D. Kuck in *Quasicrystals, Networks, and Molecules of Fivefold Symmetry*, I. Hargittai, Editor, VCH, New York, **1990**, 289-307.
- 11 D. R. Rasmussen, L. Radom, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3052-3054.
- 12 Übersichtsartikel über Fenestranchemie: a) siehe Lit. 10.
b) K. Krohn, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1987**, *35*, 264-266.
c) A. K. Gupta, X. Fu, J. P. Snyder, J. M. Cook, *Tetrahedron*, **1991**, *47*, 3665-3710.
d) H.-U.-Reissig und K.Krohn in *Organic Synthesis Highlights* (Hrsg.: J. Mulzem, H.-J. Altenbach, M. Braun, K. Krohn, H.-U. Reissig), VCH, Weinheim, **1991**, S. 121-125 und S. 371-377.
e) B. R. Venepalli, W. C. Agosta, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 399-410.
f) D. Kuck in *Quasicrystals, Networks, and Molecules of Fivefold Symmetry*, I. Hargittai, Editor, VCH, New York, **1990**, 289-307.
- 13 V. B. Rao, C. F. George, S. Wolff, W. C. Agosta, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5732-5739.
- 14 B. Ding, R. Keese, H. Stoeckli-Evans, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 387-388.
- 15 a) A. Pfenninger, A. Roesele, R. Keese, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 493-507.
b) W. Luef, R. Keese, *Helv. Chim. Acta* **1987**, *70*, 543-553.
c) D. Hirschi, W. Luef, P. Gerber, R. Keese, *Helv. Chim. Acta* **1992**, *75*, 1897-1908.
- 16 a) P. A. Grieco, E. B. Brandes, S. McCann, J. D. Clark, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 5849-5851.
b) P. A. Grieco, J. D. Clark, C. T. Jagoe, *J Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5488-5489.
- 17 a) P. Gerber, R. Keese, *Tetrahedron Lett.*, **1992**, *33*, 3987-3988.
b) R. Keese, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 307-309.
- 18 a) P. A. Wender, T. M. Dore, M. A. deLong, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 7687-7690.
b) P. A. Wender, M. A. deLong, F. C. Wireko, *Acta Cryst. C* **1997**, *53*, 954-956.
- 19 R. E. Corbett, C. M. Couldwell, D. R. Lauren, R. T. Weavers, *J. Chem. Soc. Perkin 1* **1979**, 1791-1794.
- 20 J. Wang, R. Guidetti-Grept, R. Keese, H. Stoeckli-Evans, *Helv. Chim. Acta* **1997**, *80*, 1169-1175.

- 21 V. Georgian, M. Salzmann, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 4315-4317.
- 22 V. B. Rao, S. Wolff, W. C. Agosta, *Tetrahedron*, **1986**, *42*, 1549-1553.
- 23 J. D. Cox, G. Pilcher in *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, London, **1979**, S. 590.
- 24 a) D. Kuck, A. Schuster, R. A. Krause, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3472-3475.
b) D. Kuck, A. Schuster, D. Gestmann, F. Posteher, H. Pitzkow, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 58-67.
- 25 a) L. A. Paquette, *Top. Curr. Chem.* **1979**, *79*, 41-165.
b) L. A. Paquette, *Top. Curr. Chem.* **1984**, *119*.
c) L. A. Paquette, A. M. Doherty in *Polyquinane Chemistry – Syntheses and Reactions* (Reactivity and Structure – Concepts in Organic Chemistry, Vol. 26) Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, **1987**.
- 26 R. W. Weber, J. M. Cook, *Can. J. Chem.* **1978**, *56*, 189-192.
- 27 a) M. Luyten, R. Keese, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 358-359.
b) M. Luyten, R. Keese, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 2242-2245.
- 28 D. Kuck in *Topics in Current Chemistry*, Vol. 196, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, **1998**.
- 29 D. Kuck, A. Schuster, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1222-1224.
- 30 D. Gestmann, H. Pritzkow, D. Kuck, *Liebigs Ann.* **1996**, 1349-1359.
- 31 J. Tellenbröcker, D. Kuck, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1000-1004.
- 32 J. Tellenbröcker, Dissertation, Universität Bielefeld, **1999**.
- 33 D. Kuck, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 409-425.
- 34 D. Kuck, H. Bögge, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 8107-8109.
- 35 J. Brunvoll, R. Guidetti-Grept, I. Hargittai, R. Keese, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 2838-2846.
- 36 D. J. Cram, M. R. V. Sahyun, G. R. Knox, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *85*, 1734-1735.
- 37 M. Fischer, Z. Pelah, D. H. Williams, C. Djerassi, *Chem. Ber.* **1965**, *98*, 3236-3250.
- 38 G. W. Kabalka, D. T. C. Yang, J. D. Baker, Jr., *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 574-575.
- 39 a) C. G. Gutierrez, R. A. Stringham, T. Nitasaka, K. G. Glasscock, *J. Org. Chem.*, **1980**, *45*, 3393-3395.

- b) W. P. Neumann, *Synthesis*, **1987**, 665-683.
- 40 W. Ten Hoeve, H. Wynberg, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 2925-2930.
- 41 W. Ten Hoeve, H. Wynberg, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 1508-1514.
- 42 R. O. Hutchins, C. A. Milewski, B. E. Maryanoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3662-3668.
- 43 a) F. G. Bordwell, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 456-463.
b) R. W. Taft, F. G. Bordwell, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 463-469.
- 44 B. Bredenkötter, *Diplomarbeit*, Universität Bielefeld **1996**.
- 45 a) L. Wolff, *Liebigs Ann.* **1912**, *394*, 23-59.
b) H. Meier, K.-P. Zeller, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 52-63.
- 46 a) V. R. Venepalli, C. F. George, S. Wolff, W. C. Agosta, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5732-5739.
b) S. Wolff, V. R. Venepalli, C. F. George, W. C. Agosta, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6785-6790.
c) W. G. Dauben, D. M. Walker, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 711-714.
- 47 H. M. C. Ferraz, F. Silva Jr., *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 1899-1902.
- 48 A. McKillop, J. D. Hunt, E. C. Taylor, *J. Org. Chem.* **1972**, *32*, 3381-3382.
- 49 a) E. C. Taylor, C.-S. Chiang, A. McKillop, J. F. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6750-6752.
b) J. Irwin, J. B. Jones, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 2176-2177.
- 50 F. M. Nongrum, B. Myrboh, *Synthesis* **1987**, 845-846.
- 51 F. Methew, B. Myrboh, *Synth. Commun.* **1996**, *26*, 1097-1101.
- 52 a) G. B. Payne, C. W. Smith, *J. Org. Chem.* **1957**, *22*, 1680-1682.
b) W. Dittmann, W. Kirchhof, W. Stumpf, *Liebigs Ann.* **1965**, *681*, 30-32.
c) J. Salaun, B. Garnier, J. M. Conia, *Tetrahedron* **1974**, *30*, 1423-1426.
- 53 R. A. Wohl, *Helv. Chim. Acta* **1973**, *56*, 1826-1828.
- 54 Ausgewählte Übersichtsartikel:
a) B. Eistert, M. Regitz, G. Heck, H. Schwall, in Houben-Weyl-Müller: *Methoden der Organischen Chemie*, 4. Aufl., Thieme, Stuttgart 1968, Bd. 10/4 S. 473ff.
b) M. Regitz, in W. Foerst, *Neuere Methoden der Präparativen Organischen Chemie*, 1. Aufl., Bd. VI, S. 76ff., Verlag Chemie, Weinheim 1970.
c) M. Regitz, in *Diazoalkane*, 1. Aufl., S. 163, Thieme, Stuttgart 1977.

- d) M. Regitz u. G. Maas, in *Diazo Compounds, Properties and Synthesis*, 1. Aufl., S. 326, Academic Press, Inc., Orlando, San Diego, New York, Austin, Boston, London, Sidney, Tokyo, Toronto 1986.
- e) T. Ye, M. A. McKervey, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1091-1160.
- 55 H. Balli, R. Löw, V. Müller, H. Rempfler, A. Sezen-Gezgin, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 97-103.
- 56 D. F. Taber, R. E. Ruckle Jr., M. J. Hennessy, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 4077-4078.
- 57 B. W. Metcalf, K. Jund, J. P. Burkhart, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 15-18.
- 58 R. L. Danheiser, R. F. Miller, R. G. Brisbois, S. Z. Park, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1959-1964.
- 59 a) S. F. Martin, D. R. Moore, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 4459-4462.
- 60 Z. Arnold, A. Holý, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **1963**, *28*, 869-881.
- 61 a) M. Regitz, W. Anschütz, A. Liedhegener *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 3734-3743.
b) M. Regitz, W. Anschütz, *Liebigs Ann.* **1969**, *730*, 194-196.
c) M. Regitz, W. Anschütz, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 2216-2229.
- 62 C. O'Brien, *Chem. Rev.* **1964**, *64*, 81-89.
- 63 M. S. Gibson, R. W. Bradshaw, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 986-996.
- 64 N. Blazevic, D. Kolbah, B. Belin, V. Sunjic, F. Kafjez, *Synthesis* **1979**, 161-176.
- 65 Y. H. Kim, Y. J. Park, K. Kim, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 2833-2836.
- 66 J. D. Bacha, J. K. Kochi, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 2215-226.
- 67 M. Luyten, R. Keese, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 2242-2245.
- 68 M. Luyten, R. Keese, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 1687-1691.
- 69 D. Kuck, E. Neumann, A. Schuster, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 151-164.
- 70 W. E. Parham, Y. A. Sayed, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 2051-2053.
- 71 W. E. Parham, L. D. Jones, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 1187-1191.
- 72 H. Reinheckel, G. Sonnek, F. Falk, *J. Prakt. Chem.* **1974**, *316*, 215-222.
- 73 a) F. Effenberger, E. Sohn, G. Epple, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 1195-1208.
b) B. Hulin, M. Koreeda, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 207-209.
- 74 F. Effenberger, G. Götz, P. Bäuerle, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 941-950.
- 75 W. Y. Lee, C. H. Park, Y. D. Kim, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4074-4079.

- 76 W. Baker, J. F. W. McOmie, S. D. Parfitt, D. A. M. Watkins, *J. Chem. Soc.* **1957**, 4026-4037.
- 77 a) M. Seifert, *Dissertation*, Universität Bielefeld **1991**.
b) M. Seifert, D. Kuck, *Tetrahedron* **1996**, 52, 13167-13180.
- 78 P. R. R. Costa, S. Pinhergio, C. C. Lopes, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 4155-4158.
- 79 M. Harig, *Diplomarbeit*, Universität Bielefeld **1998**.
- 80 M. Harig, *Dissertation*, Universität Bielefeld, in Bearbeitung.
- 81 S. Wattanasin, W. S. Murphy, *Synthesis* **1980**, 8, 647-650.
- 82 a) P. Dallemage, J. C. Pilo, S. Rault, M. Robba, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1993**, 130, 121-124.
b) Y. Nagao, W.-S. Lee, K. Kim, *Chem. Lett.* **1994**, 2, 389-392.
- 83 M. S. Raasch, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 856-867.
- 84 a) J. Nierle, *Diplomarbeit*, Universität Bielefeld **1995**.
b) W. Grimme, K. Pohl, J. Wortmann, D. Frowein, *Liebigs Ann.* **1996**, 1905-1916.
c) W. Grimme, J. Gossel, J. Lex, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 479-481.
- 85 J. Nakayama, Y. Sugihara, *Top. Curr. Chem.* **1999**, 205, 131-195.
- 86 A. R. M. O'Donovan, M. K. Shepherd, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 4425-4428.
- 87 J. Nierle, *Dissertation*, Universität Bielefeld **1998**.
- 88 R. H. Eastman, R. M. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, 71, 4089-4094.
- 89 E. McDonald, A. Suksamrarn, R. D. Wylie, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1979**, 1893-1900.
- 90 K. E. Schulte, J. Reisch, L. Hörner, *Chem. Ber.* **1962**, 95, 1943-1954.
- 91 J. L. Melles, H. J. Backer, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1953**, 72, 314-328.
- 92 a) K. E. Schulte, H. Walker, L. Rolf, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 8, 4819-4821.
b) T. H. Barton, R. G. Zirka, *J. Org. Chem.* **1970**, 35, 1729-1733.
- 93 D. L. Boger, R. S. Coleman, J. S. Panek, F. X. Huber, J. Sauer, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 5377-5379.
- 94 a) B. Halton, S. G. G. Russel, *Austr. J. Chem.* **1991**, 44, 555-565.
b) A. de Meijere, B. König, *Helv. Chim. Acta* **1992**, 75, 901-906.

- 95 a) N. J. Bach, E. C. Kornfeld, N. D. Jones, M. O. Chaney, D. E. Dorman, J. W. Paschal, J. A. Clemens, E. B. Smalstig, *J. Med. Chem.* **1980**, *23*, 481-491.
b) D. L. Boger, R. S. Coleman, J. S. Panek, D. Yohannes, *J. Org. Chem.*, **1984**, *49*, 4405-4409.
- 96 V. S. Iyer, M. Wehmeier, J. D. Brand, M. A. Keegstra, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1676-1679.
- 97 a) B. König, J. Heinze, K. Meerholz, A. de Meijere, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1350-1351.
b) A. de Meijere, B. König, *Synlett* **1997**, 1221-1232.
- 98 J. C. Gilbert, S. Kirschner in *Advances in Theoretically Interesting Molecules*, Vol. 4, JAI Press, Greenwich, CT, **1998**, S. 203-244.
- 99 a) G. Wittig, A. Krebs, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 3260-3275.
b) G. Wittig, R. Pohlke, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 3276-3286.
- 100 B. Bredenkötter, U. Flörke, D. Kuck, in Vorbereitung.
- 101 L. F. Tietze in T. Eicher, *Reaktionen und Synthesen im organisch-chemischen Praktikum*, 1. Aufl., S.236, Thieme Verlag, Stuttgart **1981**.
- 102 a) D. F. Taber, R. E. Ruckle Jr., M. J. Hennessy, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 4077-4078.
b) R. L. Danheiser, R. F. Miller, R. G. Brisbois, S. Z. Park, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1959-1964.
- 103 J. B. Lambert, D. M. Fabricius, J. A. Hoard, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 1480-1485.

*“...eins aber weiß ich:
das ich blind war und jetzt sehen kann.“*

Joh 9,25

Lebenslauf

Name: Björn Bredenkötter
Anschrift: Mindener Str. 153
32257 Bünde

Geburtsdatum: 05.09.1969
Geburtsort: Herford
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulausbildung:

1976 – 1980 Grundschole in Bünde
1980 – 1989 Gymnasium in Bünde
Abschluß: Abitur

Wehrdienst:

6/1989 – 8/1990 Grundwehrdienst bei der Luftwaffe

Studium:

10/1990 Beginn des Chemiestudiums an der Universität Bielefeld
11/1995 Beginn der Diplomarbeit im Fachbereich Organische Chemie unter der Anleitung von Prof. Dr. H.-F. Grützmacher und Dr. D. Kuck mit dem Thema: "Synthesen und Eigenschaften heteroaromatisch anellierter Fenestrane"
09/1996 Diplom

Promotionsstudium:

11/1996 – 07/2000 Universität Bielefeld unter Anleitung von Priv.-Doz. D. Kuck über das Thema: "Untersuchungen zur Chemie gespannter benzoanellierter Fenestrane"

Berufliche Tätigkeit:

10/1996 – 05/2000 Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität Bielefeld.

Meine akademischen Lehrer waren:

Brockmann, Dehmlow, Diemann, Dorf Müller, Frey, Grützmacher, Jutzi, Knoche, Kuck, Müller, Neuert, Neumann, Steidl, Tschesche, Weber.