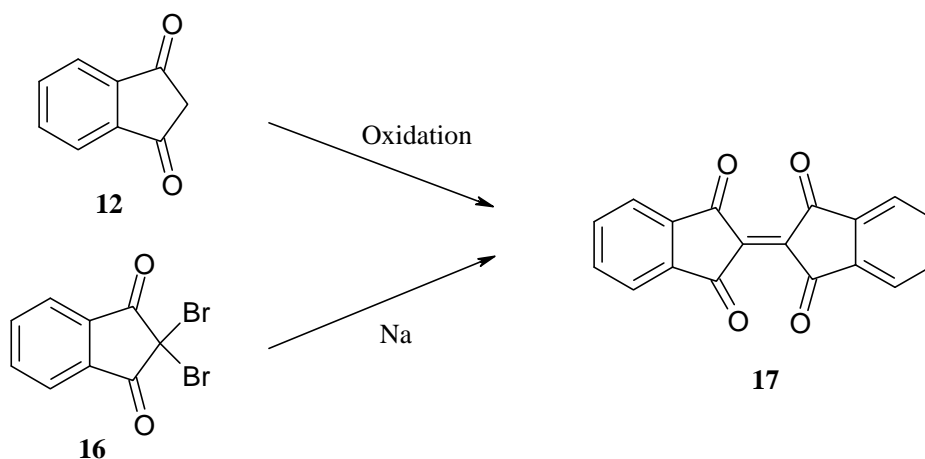


B Allgemeiner Teil

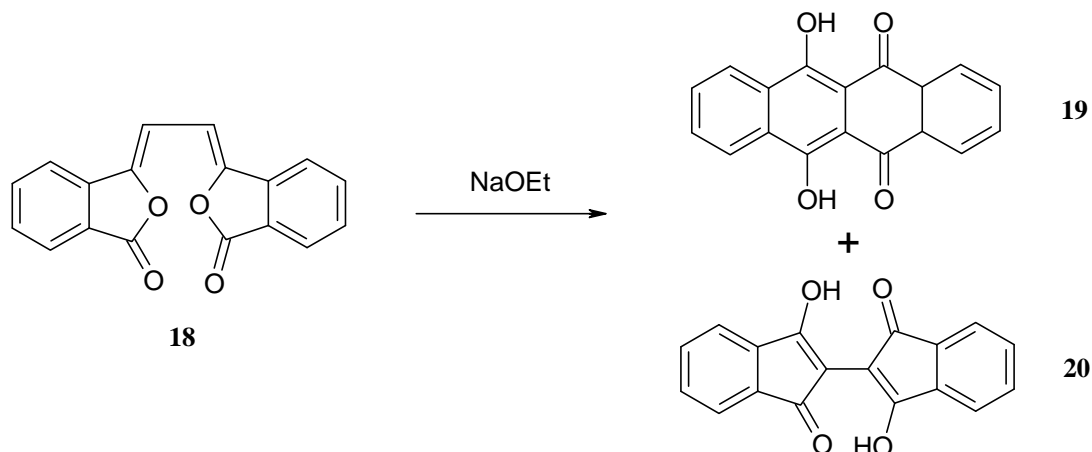
1 Biindane und Biindanylidene

1.1 Literaturübersicht

Bereits im vorigen Jahrhundert hat Kaufmann "Über ein Analogon des Indigos in der Indenreihe, Diphthalyläthen" berichtet ^[68]. Er beschreibt die Bildung eines alizarinroten Körpers durch Oxidation von 1,3-Indandion (**12**), der sich auch bei Einwirkung von Natrium oder molekularem Silber auf 2,2-Dibrom-1,3-indandion (**16**) in Benzol oder Toluol bilden sollte.



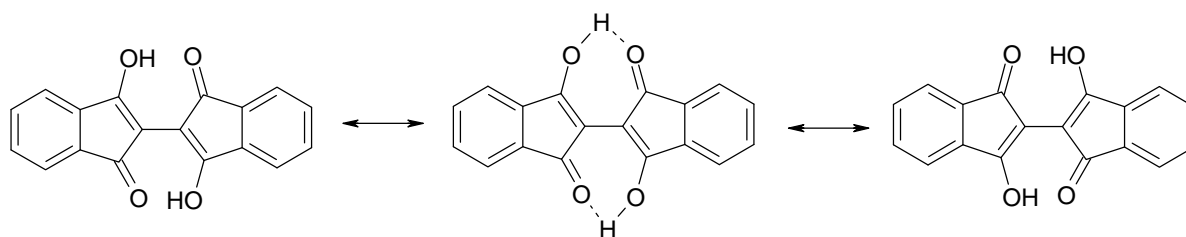
Gabriel und Leupold haben schließlich die von Kaufmann beschriebenen Versuche wiederholt und stellen fest, daß es sich bei dem von Kaufmann beschriebenen roten Körper um das 6,11-Dihydroxy-5,12-naphthacendion (**19**, Isoäthindiphthalid) handelt ^[69]; letzteres war bereits von Nathanson bei der Umlagerung von 1,1,2,2-Bis-(1',1'-phthalyliden)ethan (**18**) ^[70, 71] mit Natriumethylat erhalten worden ^[72]. Da die Summenformel $C_{18}H_{10}O_4$ sowohl auf **17** und **19** zutrifft, konnten erst Gabriel und Leupold beweisen, daß es sich um die irrtümlich als Diphthalyläthen (**17**, Indenigo) beschriebene Verbindung eigentlich um **19** handelte ^[69].



Da sich 6,11-Dihydroxy-5,12-naphthacendion (**19**) auch leicht bei der Einwirkung von schwachen Basen wie Ammoniak oder Natriumacetat auf **20** bildet ^[73], ist also anzunehmen, daß die Umlagerung von **18** in **19** durch die anwesende Base induziert wird. Das Verhältnis der entstandenen Produkte bei der Isomerisierung von **18** in **19** und **20** ist in bemerkenswerter Weise von den Reaktionsbedingungen und den Substituenten am aromatischen Ring abhängig ^[74, 75].

Schließlich hat Voswinckel Anstrengungen unternommen, aus 1,1',3,3'-Tetraoxo-2,2'-biindanyl (**20**, Bisdiketohydrinden) **17** zu synthetisieren, doch auch er konnte das gewünschte 'Indenigo' nicht erhalten ^[76].

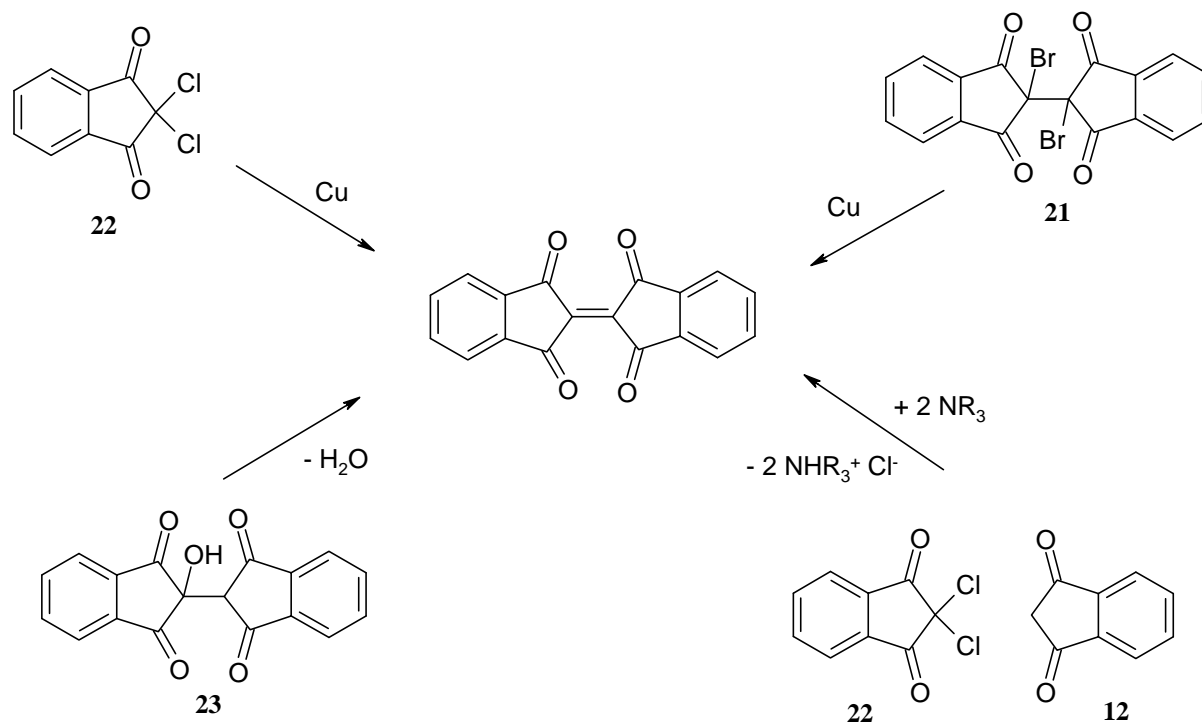
20 ist eine violette Verbindung vom Schmelzpunkt 297 °C (λ_{\max} = 500 nm (lg ϵ = 3.35) in CHCl₃, ^[77]; UV-Daten siehe Lit. ^[77, 78]), die mehreren Untersuchungen zufolge nahezu vollständig in der Dienolform vorliegt ^[77, 79, 80, 81]. Im ¹H-NMR-Spektrum von **20** sind die enolischen Protonen nur sehr schwer detektierbar, da durch die ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindungen das Proton nicht fest an ein einzelnes Sauerstoffatom gebunden ist. Der Übergangszustand läßt sich am besten mit folgenden Formeln beschreiben:



Von der Tetraketoform, welche als solche nicht stabil ist, sind Vertreter wie das 2,2'-Dimethyl-1,1',3,3'-tetraoxo-2,2'-biindanyl ^[71] oder 2,2'-Dibrom-1,1',3,3'-tetraoxo-2,2'-biindanyl (**21**) ^[71] bekannt. Derivate der Dienolform sind violett, solche der Tetraketoform farblos.

Weitere Synthesemöglichkeiten für **20** haben Schönberg und Moubasher durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff oder 50proz. Schwefelsäure auf 1,2,3-Indantrionhydrat (Ninhydrin) gefunden ^[82, 83].

Schönberg und Moubasher berichteten 1949, daß durch Umsetzung von 2,2-Dichlor-1,3-indandion (**22**) mit Kupferpulver **17** gebildet wird ^[83]. Der angegebene Schmelzpunkt von 269-271 °C und das beschriebene Schmelzverhalten lassen vermuten, daß die Autoren **17** wahrscheinlich in Händen hielten, doch haben Russel und Young ^[84] wie auch Beck ^[39] vergeblich versucht, diesen Syntheseweg nachzuvollziehen. Russel und Neugebauer ^[75] haben schließlich durch Umsetzung von 2,2'-Dibrom-1,1',3,3'-tetraoxo-2,2'-biindanyl (**21**) ^[71] mit Kupferpulver einen brauchbaren Syntheseweg für **17** entwickelt. Casini zufolge ist **17** einfach durch Dehydratisierung von 2-Hydroxy-1,1',3,3'-tetraoxo-2,2'-biindanyl (**23**) ^[85] mit Trifluoressigsäureanhydrid/Pyridin oder Schwefelsäure zugänglich ^[77, 86].



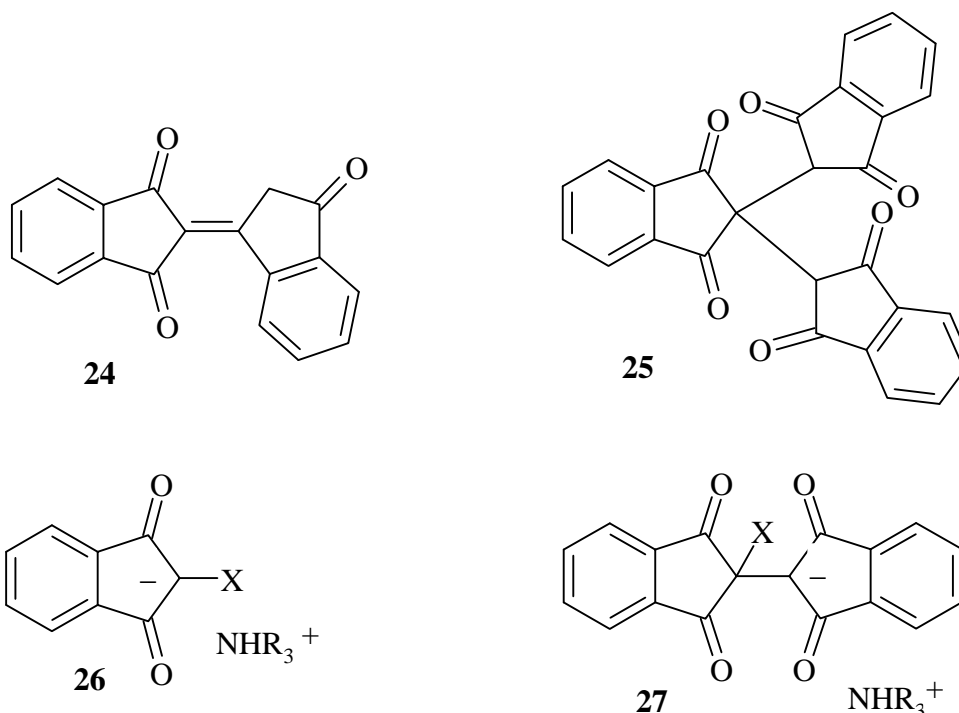
1,1',3,3'-Tetraoxo-2,2'-biindanylidene (**17**) bildet orangegelbe Kristallnadeln mit $\lambda_{\text{max}} = 348 \text{ nm}$ ($\lg \epsilon = 4.16$) in Benzol ^[75, 86] F_2 , die ab $250 \text{ }^\circ\text{C}$ beginnen, unter Zersetzung zu einer orange gefärbten Schmelze zu zerfließen ^[75, 86]. Der Schmelzpunkt von **17** ist nicht scharf, letzte Kristallstrukturen zerfließen ca. $15\text{-}20 \text{ }^\circ\text{C}$ höher. Der große Schmelzbereich mag Ausdruck der sterischen Hinderung der Molekülhälften sein; möglicherweise findet ein Übergang von der pyramidalisierten in die tordierte Form statt (siehe Kapitel 1.3).

1.2 Nachweis von 1,1',3,3'-Tetraoxo-2,2'-biindanylidene (**17**) in einer Reaktion von **12** mit **22**

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß sich **17** bei Einwirkung von tertiären Aminen auf ein Gemisch aus 2,2-Dichlor-1,3-indandion (**22**) und 1,3-Indandion (**12**) bildet. Leider entstehen bei dieser Reaktion eine große Anzahl weiterer Verbindungen unbekannter Struktur, von denen sich **17** praktisch nicht rein abtrennen läßt. Läßt man ein tertiäres Amin langsam zu einer Mischung aus **12** und **22** zutropfen und zwar so, daß sich eine beim Eintropfen bemerkbare tiefrote Färbung gerade nicht zeigt, so kann man **17** im Reaktionsgemisch chromatographisch nicht nachweisen. In diesem Falle überwiegt wohl die Selbstkondensation von 1,3-Indandion unter Bildung von Bindon (**24**), welches ebenfalls chromatographisch nachgewiesen werden konnte. Weitere denkbare Produkte sind z. B. das Dichlorderivat von **24**, sowie Folgeprodukte, die

^{F2} Die Angaben zum Elektronenspektrum von **17** in Literatur ^[75] ($\lambda_{\text{max}} = 384 \text{ nm}$ ($\lg \epsilon = 4.12$) in Benzol) sind anscheinend mit einem Druckfehler behaftet, da UV-Daten für **17** in Literatur ^[86] mit einem Absorptionsmaximum bei 348 nm ($\lg \epsilon = 4.16$) angegeben sind.

aus der Bildung von **24** resultieren. Auch die Bildung von Produkten wie **25** ^[87], **26** und **27** ist denkbar.

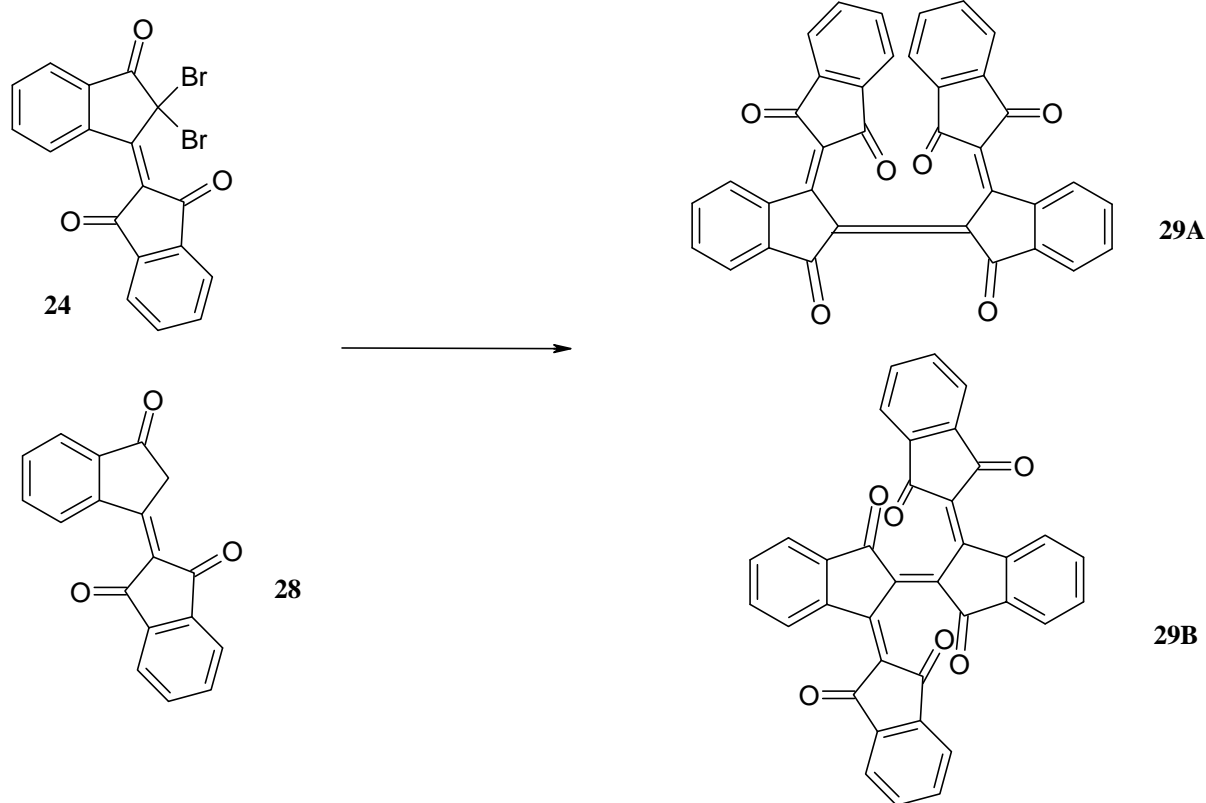


Die Bildung salzartiger Verbindungen des Typs **26** und **27** würde die beobachtete Erscheinung erklären, daß das DC der Reaktionslösung (Laufmittel CHCl_3 .) am Startfleck einen unpolaren, nicht wandernden roten Fleck aufweist.

Läßt man ein tert. Amin (Hünig-Base) aber schnell auf eine Lösung von **12** und **22** einwirken, so tritt sofort eine blutrote Färbung auf und man kann im DC auch wenig 1,1',3,3'-Tetraoxo-2,2'-biindanyliden (**17**) nachweisen. Durch Variation der Versuchsbedingungen konnte keine Verbesserung der Synthese von **17** erzielt werden. Dieses merkwürdige Reaktionsverhalten ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß bei schneller Zugabe des tert.amins sich eine hohe Konzentration des Anions von **12** in der Reaktionsmischung befindet, welches u. a. dann zu **17** reagiert. Bei tropfenweiser Zugabe des Amins ist die Konzentration des Anions von **12** zu klein, so daß die bevorzugte Dimerisierung unter Selbstkondensation zu Bindon stattfindet.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, von weiteren, bereits bekannten dimeren Indanderivaten durch Röntgenstrukturanalyse die Geometrie der zentralen Doppelbindung aufzuklären.

So wurde auch das von Vanags synthetisierte, dimere Bindon (**29**) ^[88, 89] hergestellt, doch gelang es bis jetzt nicht, dieses in zur Kristallstrukturanalyse geeigneten Einkristallen zu erhalten. Die Synthese von **29** erfolgte aus Bindon (**24**) und dem Dibrombindon (**28**) ^[90] durch Zusatz von Basen.



Nach Vanags existiert von **29** ein *cis*- und *trans*-Isomer^[89]. Das *cis*-Isomere **29A** ist in Lösung, grün ($\lambda_{\max} = 700 \text{ nm}$ ^[91]), das *trans*-Isomere **29B** bildet eine violette Lösung ($\lambda_{\max} = 570 \text{ nm}$ ^[91]). Röntgenstrukturen dieser Verbindungen wären zur Feststellung der Molekülstruktur sehr interessant.

1.3 Kristallstrukturanalyse von 1,1',3,3'-Tetraoxo-2,2'-biindanylidin (**17**)

Fast 100 Jahre nach der ersten (irrtümlichen) Veröffentlichung über 1,1',3,3'-Tetraoxo-2,2'-biindanylidin (**17**) konnte nun eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt werden. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhielt man durch langsames Verdunsten innerhalb von 4 Wochen einer Lösung von **17** in Toluol.

17 wurde nach der Methode von Russel und Neugebauer^[75] aus 2,2'-Dibrom-1,1',3,3'-tetraoxo-2,2'-biindanyl (**21**)^[71] mit Kupferpulver hergestellt. Bei Verwendung von nicht aktiviertem Kupferpulver konnte **17** nicht nachgewiesen werden. Die Bildung von **17** erfolgte erst, als das Kupferpulver 60 Stunden in Benzol mit wenig Jod vorbehandelt wurde.

Die Kristallstrukturanalyse von **17** weist eine normale, zentrale Doppelbindung mit 133.9 (3) pm auf und stimmt damit mit dem Standardwert von 133.0 (9)^[92] überein. Die CO-Bindungslängen (zwischen 120.6 und 121.3 pm) in **17** sind gegenüber den Röntgenstrukturwerten anderer, bereits bekannter 1,3-Indandionderivate, wie 2-Nitro-1,3-indandion^[93] (d(C=O) 124.1 pm) bzw. 2-Pivaloyl-1,3-indandion^[94] (d(C=O) 121.9 bzw. 124.4 pm) nur geringfügig kürzer, entsprechen aber denen von 2-(p-Bromphenyl)-1,3-indandion^[95] (d(C=O) 121.1 bzw. 121.5 pm).

Die Struktur von **17** weist insgesamt drei Ebenen auf, Die mittlere Ebene, in der die zentrale Doppelbindung liegt, ist um 15.87° bzw. 17.47° gegen die beiden äußeren Ebenen abgewinkelt, welche jeweils durch den aromatischen Teil und die in ortho-Position stehenden Kohlenstoffatome der Carbonylgruppen gebildet werden. Das Molekül läßt sich als „Treppe mit schiefen Stufen“ verdeutlichen: Die beiden Stufenabsätze – um 8.14° nicht parallel zueinander stehend – sind durch die Doppelbindung voneinander getrennt. In der Seitenansicht auf die zentrale Doppelbindung kann man den stufenförmigen Aufbau gut erkennen (siehe Abbildung 6a).

Aus Abbildung 6b ist ersichtlich, daß neben der Abwinkelung der Molekülhälften auch eine geringe Torsion der Indanmolekülhälften gegeneinander stattfindet. Der Torsionswinkel berechnet sich aus den Kristalldaten zu $\omega = 7.6^\circ$ (Definition siehe Seite 3) [5c, 10]

Als Ergebnis der Kristallstrukturanalyse läßt sich feststellen, daß die Sauerstoffatome der Carbonylgruppen nicht exakt in der Ebene des aromatischen Ringes, sondern jeweils unterhalb bzw. oberhalb dieser Ebene liegen. Durch die Faltung des Fünfringes werden die Sauerstoffatome der Carbonylgruppe aus der Ebene des aromatischen Rings herausgedrückt. Dadurch wird gleichzeitig die sterische Hinderung zu weiteren Sauerstoffatomen verringert. Diese Ergebnisse sind identisch mit den von Khodorovsky *et al.* [96] zeitgleich zu dieser Arbeit veröffentlichten Ergebnisse.^{F3}

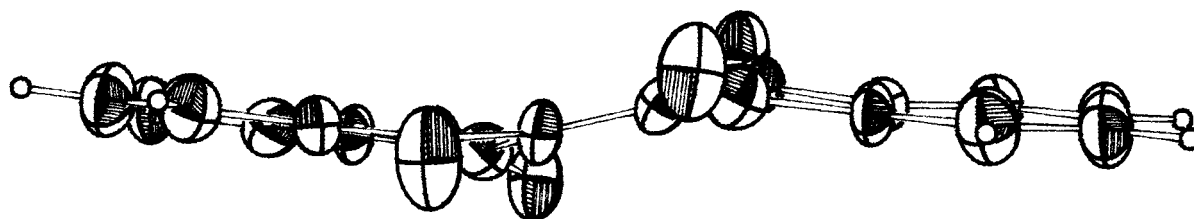


Abbildung 6a Struktur von **17** im Kristall in seitlicher Aufsicht auf die Doppelbindung (ORTEP)

^{F3} Nach Abschluß dieser Arbeit wurde die Röntgenstrukturanalyse an **17** von anderen Autoren zur Publikation eingereicht. Diese Ergebnisse sind publiziert in Lit. [96].

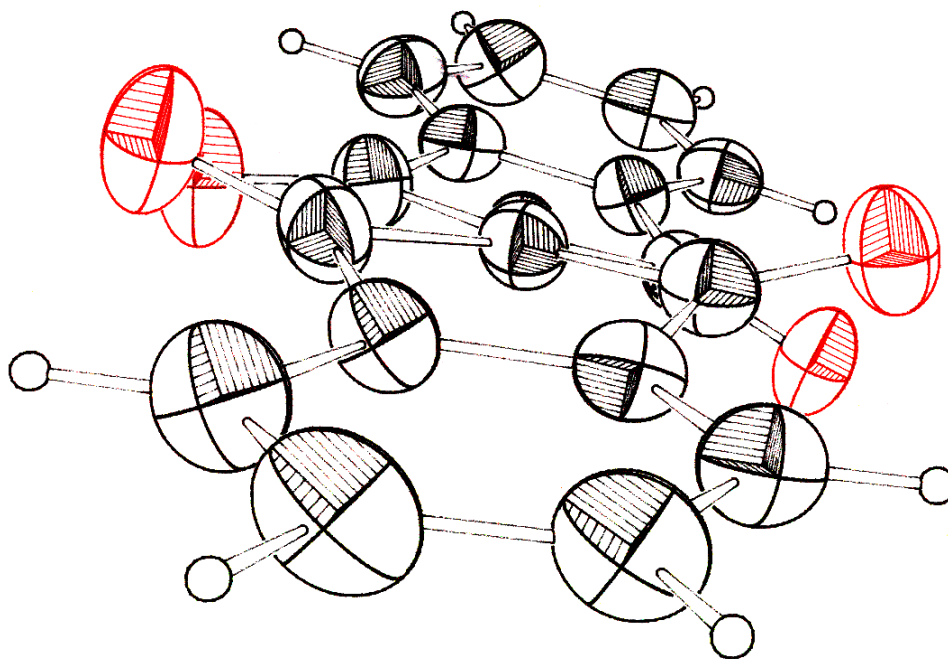


Abbildung 6b Struktur von 17 in schräger Aufsicht auf die zentrale Doppelbindung (ORTEP)

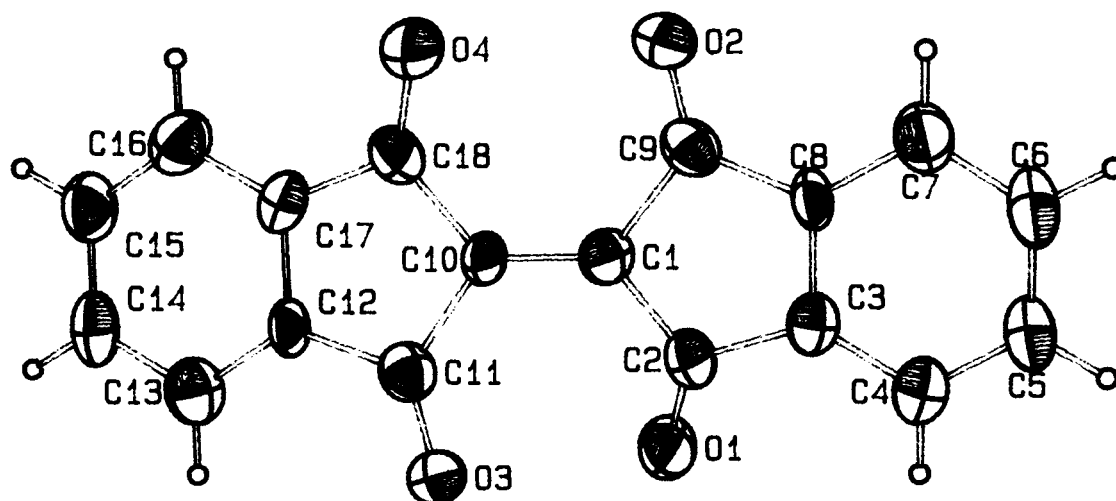


Abbildung 6c Atomnummerierung von 17 (ORTEP)

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel, Torsionswinkel und Interplanarwinkel von 17 (mit Standardabweichungen):

Bindungslängen [pm]: C(1)-C(10) 133.9, (3) C(1)-C(2) 151.3 (3), C(2)-C(3) 147.8 (3), O(1)-C(2) 121.3 (2), C(3)-C(8) 138.3 (3), C(8)-(9) 148.2 (3), C(1)-C(9) 151.6 (3), O(2)-C(9) 120.6 (2), C(10)-C(11) 151.3 (3), C(11)-C(12) 147.9 (3), C(10)-C(18) 151.6 (3), C(12)-C(17) 138.7 (3), C(17)-C(18) 147.8 (3), O(3)-C(11) 120.8 (2), O(4)-C(18) 121.0 (2).

Bindungswinkel [°]: C(2)-C(1)-C(9) 104.5 (1), C(2)-C(1)-C(10) 127.4 (2), C(9)-C(1)-C(10) 128.0 (2), O(1)-C(2)-C(1) 127.1 (2), O(1)-C(2)-C(3) 126.3 (2), C(1)-C(2)-C(3) 106.3 (2), C(2)-C(3)-C(8) 110.1 (2), C(3)-C(8)-C(9) 109.9 (2), O(2)-C(9)-C(1) 127.8 (2), O(2)-C(9)-C(8) 126.1 (2), C(1)-C(9)-

C(8) 106.0 (2), C(1)-C(10)-C(11) 126.2 (2), C(1)-C(10)-C(18) 128.6 (2), C(11)-C(10)-C(18) 105.1 (2).

Torsionswinkel [°]: C(10)-C(1)-C(2)-O(1) 27.17 (0.35), C(10)-C(1)-C(9)-O(2) -25.28 (0.36), C(2)-C(1)-C(10)-C(11) 2.84 (0.34), C(9)-C(1)-C(10)-C(18) 12.48 (0.25), C(1)-C(2)-C(3)-(C8) -10.65 (0.23), C(3)-C(8)-C(9)-C(1) 11.80 (0.23), C(2)-C(3)-C(8)-C(9) -0.75 (0.24), C(11)-C(12)-C(17)-C(18) -1.50 (0.24), C(1)-C(10)-C(11)-O(3) 24.04 (0.35), C(1)-C(10)-C(18)-O(4) -22.29 (0.39), C(10)-C(11)-C(12)-C(17) -9.03 (0.22), C(12)-C(17)-C(18)-C(10) 11.38 (0.23).

Interplanarwinkel [°]: Ebene (1) : Ebene (2) 15.87 ± 0.28 , Ebene (1) : Ebene (3) 17.47 ± 0.30 , Ebene (2) : Ebene (3) 8.14 ± 0.48 .

Definition der Ebenen: Ebene (1): [C(1), C(2), C(9), C(10), C(11), C(18)]

Ebene (2): [C(2), C(3), C(4), C(5), C(6), C(7), C(8), C(9)]

Ebene (3): [C(11), C(12), C(13), C(14), C(15), C(16), C(17), C(18)]

Das von Beck synthetisierte 2,2'-Bi[1,3-bis(dicyanmethylen)indanylidene] (**31**)^[11, 39, 97] soll hier zum Vergleich der Struktur von **17** herangezogen werden. Erstaunlicherweise existiert diese Verbindung in zwei verschiedenen Stereoisomeren. **31** bildet sich aus dem geminalen Dibromid (**30**) und der Methylenverbindung **13** in Form von gelben Kristallen ($\lambda_{\max} = 405 \text{ nm}$ ($\lg \epsilon = 3.95$) in Dichlormethan^[39]):

Das gelbe Isomere A ist der Molekülgeometrie von **17** recht ähnlich, da das Molekül auch eine zentrale Doppelbindung mit annähernd gleicher Länge (134.1 (3) pm) aufweist. Im Gegensatz zu **17** findet bei **31A** eine, allerdings nur sehr schwache, *anti*-Pyramidalisierung ($\Theta = 8^\circ$) der Doppelbindungskohlenstoffatome statt. Analog **17** findet man in **31A** eine Faltung des Fünfringes um 32° , die in **17** allerdings nur etwa die Hälfte beträgt. Mit der Faltung ist in **31A** auch eine Pyramidalisierung um 9° der Fünfringkohlenstoffatome, an denen die Dicyanmethylengruppen sitzen, verbunden.

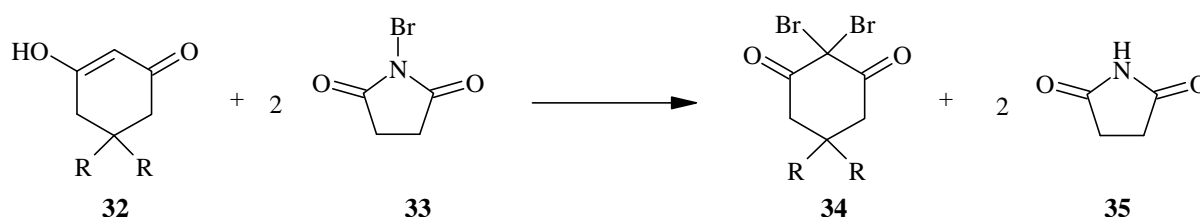
Im Laufe von vier Monaten bildet sich das zweite Isomere **31B** mit ($\lambda_{\max} = 510 \text{ nm}$ (in Acetonitril)^[39] durch Umlagerung. Im zweiten Isomeren findet eine Torsion der Molekülhälften um die zentrale Doppelbindung von 49.9° , damit verbunden ist eine Verlängerung dieser Bindung auf 140.2 pm.

Bei Vergleich der Elektronenspektren von **17** und **31A** zeigt sich eine bathochrome Verschiebung der längstwelligsten Absorptionsbande um 57 nm, auch die Intensität der Bande von **31A** nimmt gegenüber der von **17** leicht ab. Dieses Ergebnis stimmt also mit theoretischen Überlegungen überein.

2 Über dimere Cyclohexan-1,3-dione

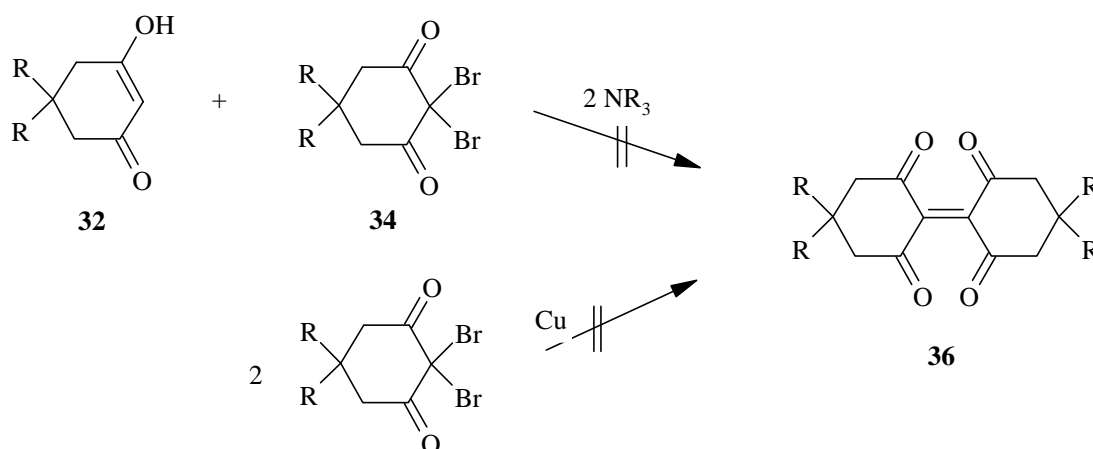
Über dimere 1,3-Cyclohexandionylidene findet man in der Literatur keine Angaben. Dimere mit einer zentralen Einfachbindung sind aber bereits beschrieben. Bekannt ist auch das ungesättigte Dimere des Cyclohexans ^[5a, 98] welches durch seine Boot- bzw. Sesselkonformation einer sterischen Hinderung aus dem Wege gehen kann.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die geminalen Dibromide des Dimedons (**34**, R = CH₃) und Cyclohexan-1,3-dions (**34**, R = H) hergestellt, um diese mit den entsprechenden Methylenverbindungen umsetzen zu können. Die Bromierung des 1,3-Cyclohexandions (**32**, R = H) erfolgte in Anlehnung an die Arbeiten von Nazarov und Zavýalov ^[99] mit N-Bromsuccinimid (**33**) in siedendem Tetrachlorkohlenstoff.

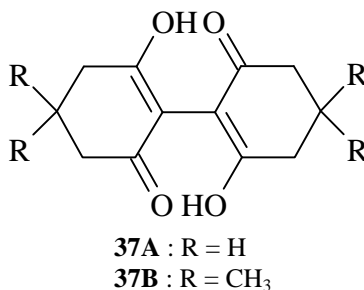


Die in der Literatur angegebene Synthese für das geminale Dibromid des Dimedons (**34**, R = CH₃) durch elementares Brom in Wasser ^[100] wurde nicht durchgeführt. Die Synthese des geminalen Dibromides gelang in gleicher Weise wie bei 1,3-Cyclohexandion mit NBS.

Die Umsetzung der geminalen Dibromide mit den Methylenverbindungen in Acetonitril unter Zusatz eines sterisch anspruchsvollen tert. Amins lieferte allerdings nur leicht rötlich gefärbte Öle, aus denen sich die gewünschten Produkte nicht isolieren ließen. Die Umsetzung der geminalen Dibromide mit Kupferpulver in siedendem Toluol oder Benzol führte zu schwarzen Schlämmen, aus denen keine Produkte isoliert werden konnten.



Als ein Nebenprodukt fand sich bei der Umsetzung des 2,2-Dibrom-1,3-cyclohexandions mit 1,3-Cyclohexandion ein farbloses, kristallines Nebenprodukt mit Schmelzpunkt 251-253 °C, dem die Struktur **37A** zugeordnet werden konnte.

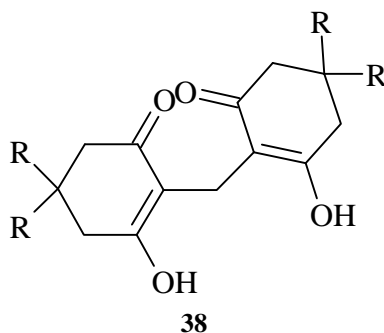


Der Strukturvorschlag für **37A** stützt sich insbesondere auf das ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum dieser Verbindung. Das ¹H-NMR-Spektrum weist zwei Triplets bei $\delta = 2.46$ und 2.50 , sowie ein Quintett bei $\delta = 2.00$ auf. Die Triplets sind den Methylenprotonen in Nachbarschaft zum Carbonyl- bzw. Enolkohlenstoffatom zuzuordnen. Das Quintett lässt sich den mittleren Methylenprotonen zuordnen, wobei auffällt, daß die Kopplung von $^3J = 6.4$ Hz zwar typisch für 3J -Kopplungen am Cyclohexanring ist, diese aber *zufällig zusammenfallen*, da die zur Carbonyl- bzw. Enolgruppe benachbarten Methylenprotonen chemisch nicht in gleicher Umgebung sind. Die beiden Hydroxylprotonen der Enolgruppen konnten nicht zweifelsfrei detektiert werden; es ist nur ein Signal geringer Intensität bei $\delta = 4.89$ zu erkennen, welches aber nicht das gewünschte Integral von zwei Protonen aufweist. Das Fehlen der enolischen Protonen im ¹H-NMR-Spektrum ist *per se* nicht außergewöhnlich, da die rasche Einstellung des Keto-Enol-Gleichgewichts zu berücksichtigen ist, die in Systemen dieser Art stattfindet. **37** sollte analog dem Monomeren **32** vollständig in der Enolform vorliegen; dies war schon Gegenstand mehrerer Untersuchungen ^[101]. Gleiche Beobachtungen wurden auch im ¹H-NMR-Spektrum von **20** gemacht, welches schon von Casini *et al.* ^[77, 86] veröffentlicht wurde. Er schreibt: "The enolic proton was not easily detectable", was auf das bereits bei **20** beschriebene Keto-Enol-Gleichgewicht zurückzuführen sein dürfte.

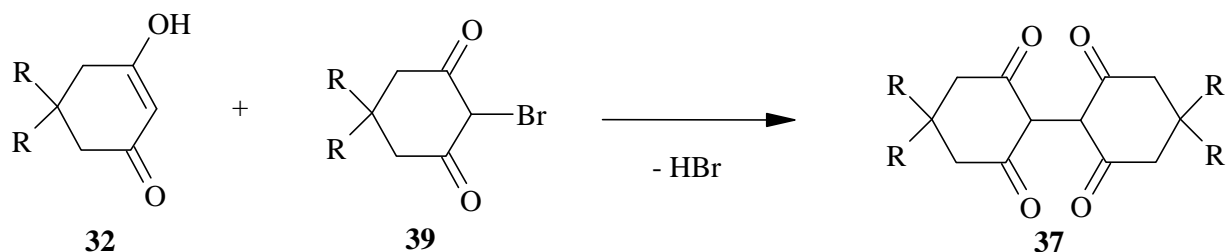
Das ¹³C-NMR-Spektrum von **37A** weist drei Triplets bei $\delta = 19.5$, 26.5 und 36.6 , sowie drei Singulets $\delta = 129.6$, 157.3 und 189.2 auf. Das Singulett bei $\delta = 189.2$ kann eindeutig einer Carbonylfunktion zugeordnet werden, das Singulett bei $\delta = 157.3$ dem C-Atom, an dem die enolische Doppelbindung sitzt und das Signal bei $\delta = 129.6$ dem olefinischen C-Atom, das die beiden Einheiten verknüpft. Die drei Triplets sind den Methylenkohlenstoffatomen zuzuordnen. Der Strukturformelvorschlag für **37A** wird durch eine in der Literatur beschriebene Verbindung, dem Dimeren des Dimedons **37B** [100] gestützt. **37B** weist im ¹H-NMR-Spektrum zwei Singulets bei $\delta = 1.05$ (Methylgruppen) und bei $\delta = 2.24$ (Methylengruppen) auf ^[102]. Bei **37B** ist also für die chemisch nicht äquivalenten Methylengruppen nur ein Signal zu beobachten. Die schnelle Einstellung des Keto-Enol-Gleichgewichtes ist auch bei **37B** für die Äquivalenz der Methylenprotonen im ¹H-NMR-Spektrum verantwortlich.

Verbindung **37A** ist noch nicht beschrieben worden. Erste Literaturangaben ^[103], daß man durch Elektrolyse von **32** in alkalisch-wässrigem Methanol die Produkte **37** erhält, wurden von den gleichen Autoren wenig später dementiert ^[104]. Stattdessen führt die

Elektrolyse von **32** zu den schon länger bekannten Formaldehyd-Kondensationsprodukten **38** des 1,3-Cyclohexandions und Dimedons ^[105].



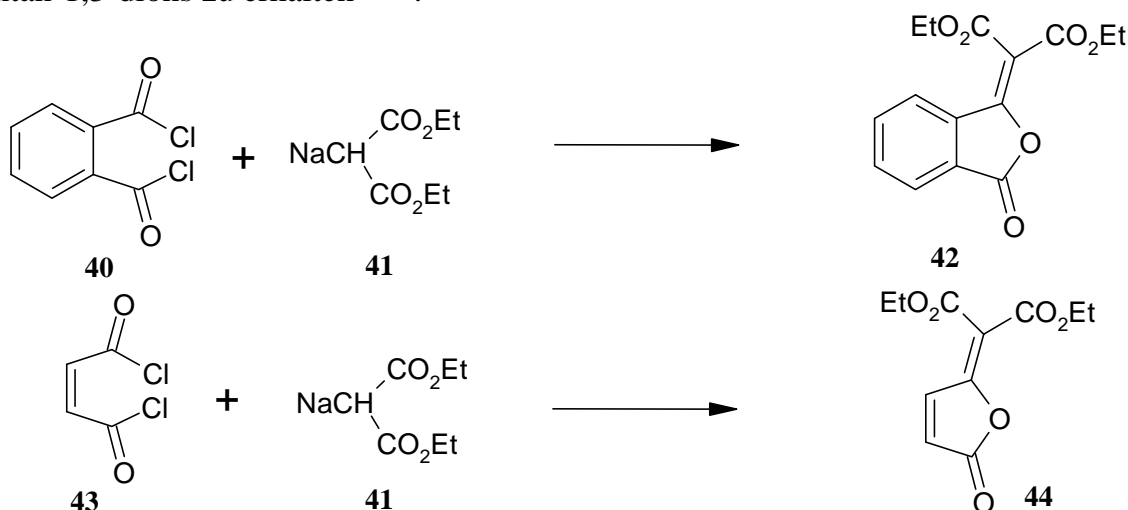
Es wurde vergeblich versucht, die Synthese von **37A** zu wiederholen. Der Grund für die mißlungene Reproduzierbarkeit ist darin zu suchen, daß sich **37A** nicht aus dem geminalen Dibromid gebildet hat, sondern sich die Monobromverbindung **39** mit **32** zu **37A** vereinigt hat. Die Monobromverbindung **39** war wohl nur als Verunreinigung in der Reaktionsmischung vorhanden, da diese als Zwischenprodukt bei der Herstellung der geminalen Dibromide **34** mit N-Bromsuccinimid anzusehen ist. Zudem sind die geminalen Dibromide nicht besonders stabil, sondern zersetzen sich unter Abspaltung von Bromwasserstoff zu den Monobromverbindungen ^[99b]. Diese Vermutung wird auch dadurch gestützt, da **37A** in einer Ausbeute von 1%, also als Nebenprodukt angefallen ist. Leider konnte von **37A** bis jetzt keine Elementaranalyse angefertigt werden, da die zur Verfügung stehende Menge nicht dazu ausreichte. Im Rahmen weiterer Arbeiten auf diesem Gebiet sollte **37A** nochmals gezielt auf dem hier angegebenen Wege synthetisiert werden, um die Richtigkeit des vermuteten Bildungsweges zu überprüfen.



3 Über Cyclopentan-1,3-dione, Cyclopent-4-en-1,3-dione und Kondensationsprodukte

3.1 Literaturübersicht

Erste Versuche des Ringschlusses zu 5-gliedrigen Ringen gehen auf Wislicenus zurück, der versuchte, Phthalsäuredichlorid (**40**) mit Natriummalonester (**41**) zu Derivaten des 1,3-Indandion zu cyclisieren ^[106]. Obwohl der Strukturvorschlag von Wislicenus zugunsten der Struktur des ungesättigten Lactons **42** ausfiel, war lange Zeit die genaue Struktur des tatsächlich erhaltenen Produktes - Phthalylmalonsäurediethylesters (**42**) - unklar, da mit damaligen Methoden die Unterscheidung zwischen **42** und dem isomeren 1,3-Indandion-2,2-dicarbonsäurediethylester nicht bzw. nur sehr schwer gelingen konnte. Andere Autoren haben die von Wislicenus durchgeführten Synthesen auf Bernsteinsäuredichlorid (**43**, Succinylchlorid) übertragen, um Derivate des Cyclopentan-1,3-dions zu erhalten ^[107].



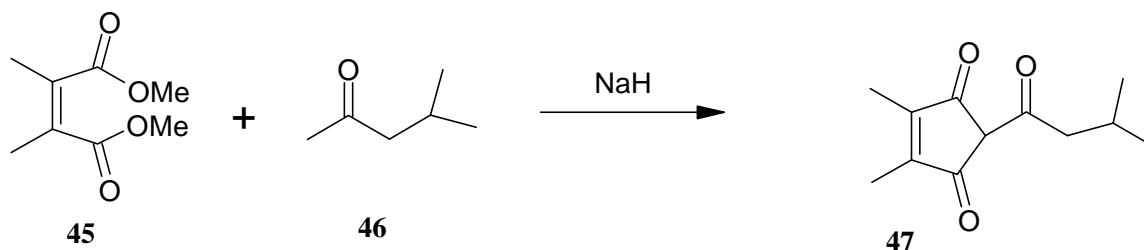
Grundlegenden Arbeiten von Ruggli und Maeder ^[107, 108] bzw. Linstead *et al.* ^[109] ist schließlich das Ergebnis zu verdanken, daß es bei der Reaktion von α,β -ungesättigten 1,4-Dicarbonsäurechloriden mit Malonsäureester nicht zum gewünschten Ringschluß von Carbacyclen kommt, sondern sich die isomeren ungesättigten Enollactone **42** und **44** bilden.

Zum Aufbau von gesättigten oder ungesättigten 5-Ring-1,3-diketonen kommen grundsätzlich folgende Bildungsreaktionen in Betracht:

1) Ringbildung durch doppelte Esterkondensation

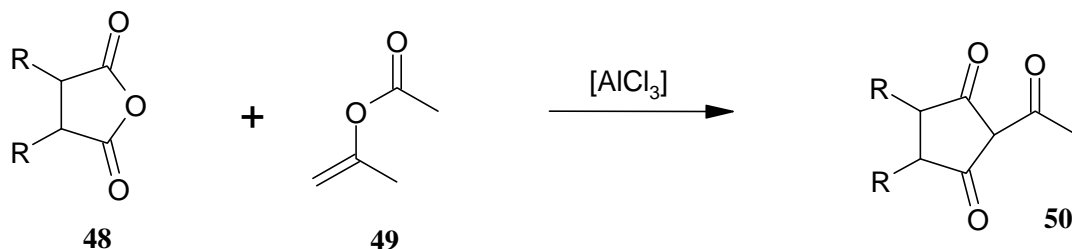


Dieser Syntheseweg ist von Elliot und Jeffs ^[110] zur Synthese von Calythron (**47**) gewählt worden. Diese setzten Dimethylmaleinsäurediester (**45**) ^[111] mit Isobutylmethylketon (**46**) in Anwesenheit von Natriumhydrid als Base um, und konnten **47** in geringer Ausbeute isolieren.



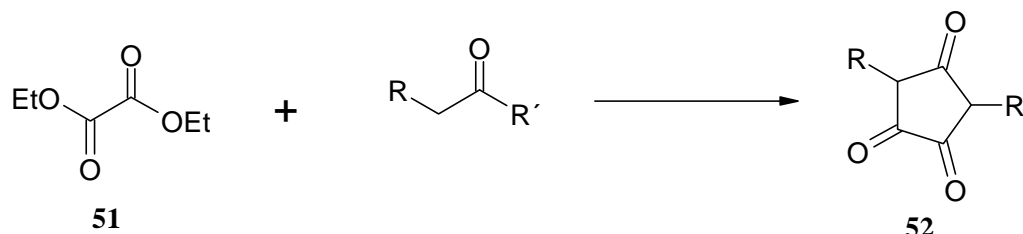
Birch und Murray ^[110, 112] haben die Kondensation von **45** oder Dimethylmaleinsäureanhydrid mit Ketonen in Anwesenheit von Natriumethylat, Natriumamid oder Bortrifluorid durchgeführt, konnten aber die Bildung ähnlicher 5-Ringstrukturen nicht nachweisen. Durch doppelte Esterkondensation mit Essigester an dem benzoannelierten Analogon - dem Phthalsäurediester - erhält man mit Natrium ^[113, 114] oder Natriumhydrid ^[115] in guten Ausbeuten Derivate des 1,3-Indandions.

2) Ringbildung durch Lewis-Säure-vermittelte Acylierung von Isopropenylacetat (Methylvinylacetat, **49**) durch Säurechloride oder -anhydride

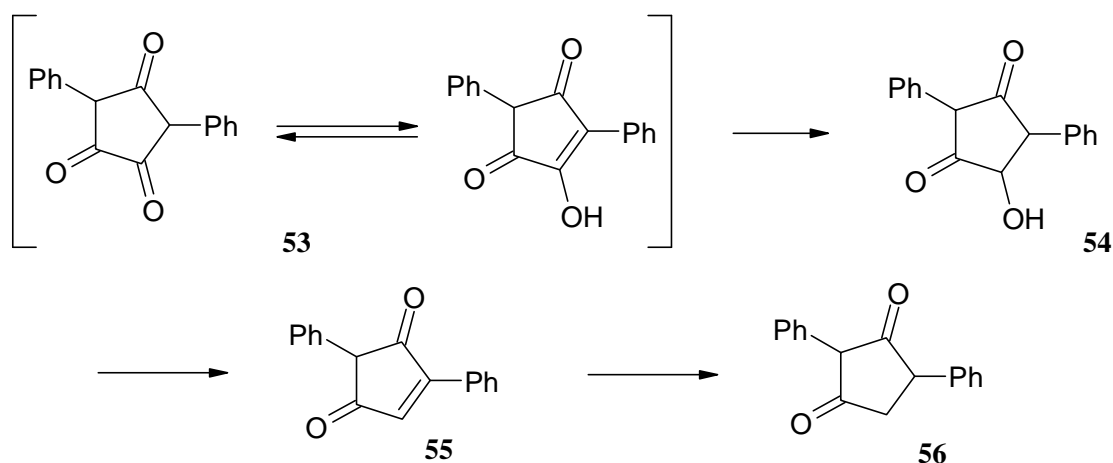


Diese Methode ist von Nilson und Merenyi ^[116] nach erfolglosen Versuchen von Sieglitz und Horn ^[117] entwickelt worden. Unter Verwendung von Bernsteinsäureanhydrid (**48**, R = H), Bernsteinsäuredichlorid (**43**) und Maleinsäureanhydriden wurde diese Cyclisierungsreaktion beschrieben. Bei Verwendung der gesättigten Säurederivate wurde 2-Acylcyclopentan-1,3-dion (**50**, R = H) in ca. 40 % Ausbeute erhalten, während bei Verwendung substituierter Maleinsäurederivate die Ausbeute auf ca. 10 % absinkt ^[118]. Bei der anschließenden hydrolytischen Spaltung der 2-Acylverbindungen lassen sich die gewünschten 1,3-Diketone allerdings gar nicht (bei Anwendung auf ungesättigte 5-Ringderivate) oder nur in minimalen Ausbeuten (0.2 – 10 %, bei Anwendung der gesättigten 5-Ringderivate) isolieren ^[118, 119].

3) Bildung eines 1,2,4-Cyclopentantrions (52) aus Oxalsäurediester (51) und einem Keton mit anschließender Umwandlung einer der vincinalen Carbonylfunktionen in eine Methylengruppe

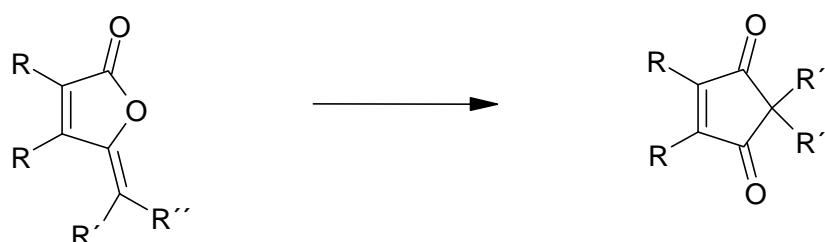


Die Synthese der Cyclopentan-1,2,4-trione **52** ist schon lange bekannt. Claisen und Evans ^[120] erhielten so aus Dibenzylketon und Oxalsäurediethylester (**51**) in Gegenwart von Natriummethylat 1,3-Diphenylcyclopentan-2,4,5-trion (**53**), welches durch Ruggli und Schmidlin ^[121] durch katalytische Hydrierung in das entsprechende Hydroxyderivat **54** reduziert wurde. Die Dehydratisierung von **54** führt zu 2,4-Diphenylcyclopent-4-en-1,3-dion (**55**) und dessen katalytische Reduktion zu 2,4-Diphenylcyclopentan-1,3-dion (**56**):

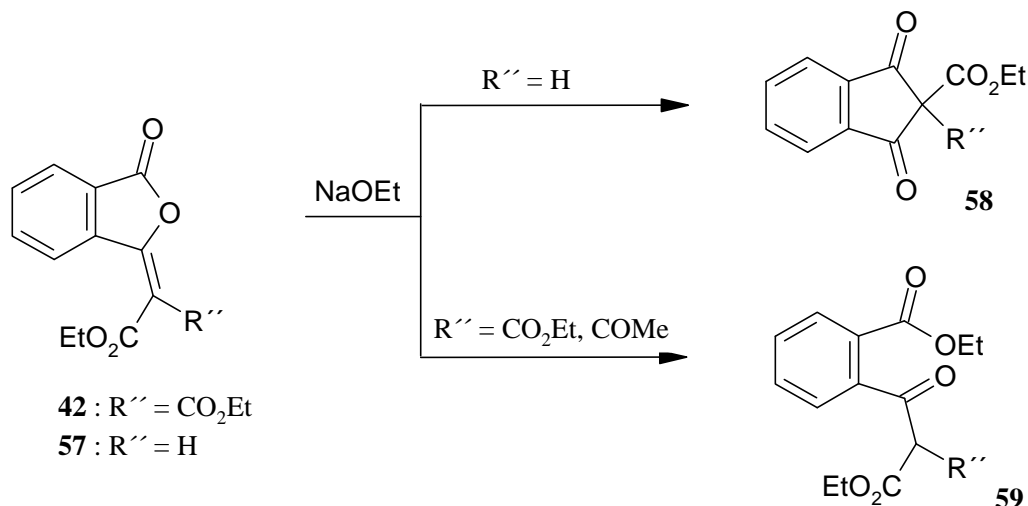


Von Vandewalle *et al.* ^[122] wurden schließlich die schon vorher bekannten 3-Alkylcyclopentan-1,2,4-trione ^[123] zur Synthese von 3-alkyl- und 3,4-dialkyl-substituierten Cyclopentan-1,3-dionen verwendet. Auf diesem Syntheseweg sind 3,4-dialkyl- und 3,4-diaryl substituierte ^[124] Cyclopenten-1,3-dione und Cyclopentan-1,3-dione in guten Ausbeuten zugänglich.

4) Umlagerung eines ungesättigten Lactons in ein isomeres 5-Ring-1,3-diketon



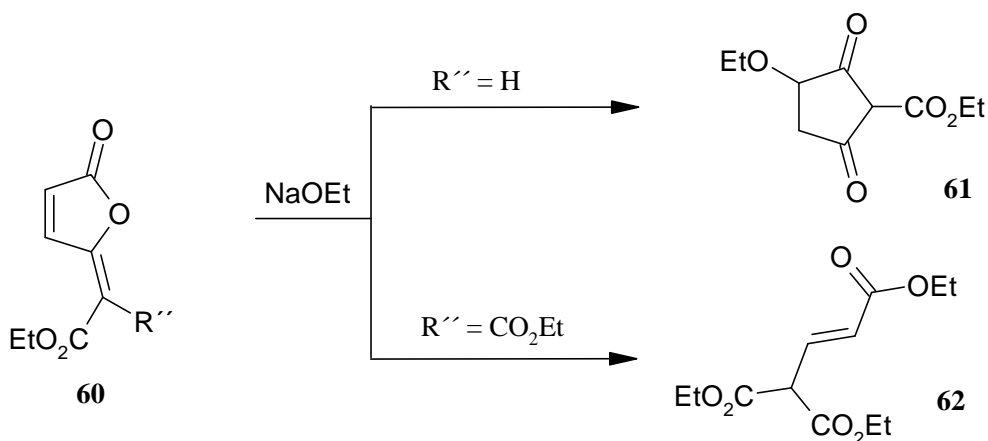
Die Umlagerung von ungesättigten Lactonen mit Natriumalkoholat ist bei den benzoannelierten Derivaten, den Phthalylessigsäurederivaten **42** oder **57**, $R = (\text{CH})_4$, $R' = \text{CO}_2\text{Et}$, $R'' = \text{H}$, bereits seit dem letzten Jahrhundert bekannt und führt bei $R'' = \text{H}$ in guten Ausbeuten zu Derivaten **58** des 1,3-Indandions ^[125]:



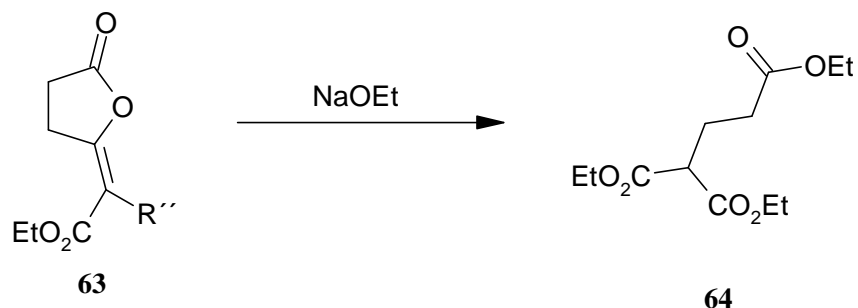
Ist $\text{R}'' = \text{CO}_2\text{Et}$ oder COMe , so führt die Behandlung mit Natriumethylat zu den offenkettigen Säureestern **59** ^[106, 126]. Wird **42** mit Säure behandelt, so läßt sich in relativ geringen Ausbeuten auch 1,3-Indandion erhalten ^[126, 127]. Die Umlagerung der nicht benzoannelierten Lactone kann zu Cyclopent-4-en-1,3-dionen führen, wenn mindestens eine Gruppe R ein Alkyl- oder Arylrest ^[114a, 122c, 128, 129] ist. Gleichzeitig muß R'' ein Wasserstoffatom sein.

Ist diese Bedingung nicht erfüllt, so entstehen ausschließlich die offenkettigen Produkte, wie dies an den folgenden Beispielen ersichtlich wird.

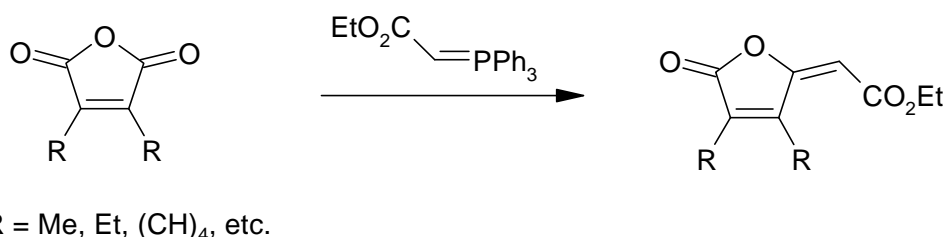
Bei der Umlagerung des Lactons **60**, $\text{R}'' = \text{CO}_2\text{Et}$, haben Linstead *et al.* ausschließlich den offenkettigen Triester **62** gefunden ^[109e, 130b]. Massy-Westropp *et al.* fanden bei entsprechender Reaktion des Lactons **60**, $\text{R}'' = \text{H}$, mit Natriumalkoholat nur das cyclische Ethanoladdukt **61** ^[130d].



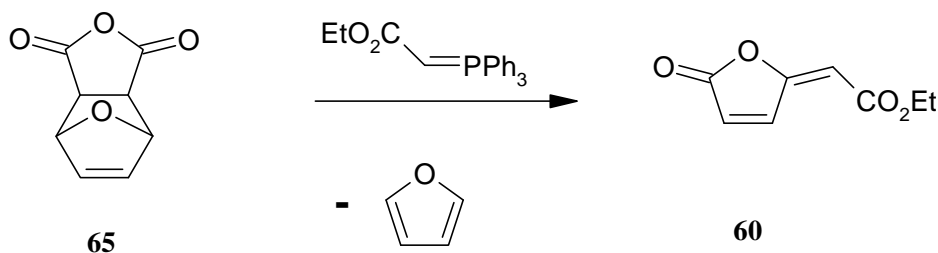
Die Umlagerung der im Ring gesättigten Lactone **63**, $R'' = \text{H}, \text{CO}_2\text{Et}$, führt immer zu den offenkettigen Ketosäureestern **64** ^[109c, 109d]. Umgekehrt scheiterten Versuche, **64** zu den entsprechenden Lactonen zu cyclisieren ^[109e, 130b].



Die Synthese von ungesättigten Lactonen wie **60** war früher eine synthetische Herausforderung und diese Verbindungen waren nur in geringen Ausbeuten erhältlich. Schließlich ist Chopard, Hudson und Searle 1965 erstmals durch eine Wittig-Reaktion die Synthese von Phthalylessigsäureestern aus Phthalsäureanhydrid mit einem entsprechenden stabilisierten Phosphorylid in nahezu quantitativer Ausbeute gelungen ^[131]. Die Synthese von ungesättigten, exocyclischen Enollactonen gelingt auch mit entsprechenden Säureamiden und kann auch auf Bernsteinsäure- bzw. auf alkylsubstituierte Maleinsäureanhydride (bzw. -amide) übertragen werden ^[132, 133, 134].

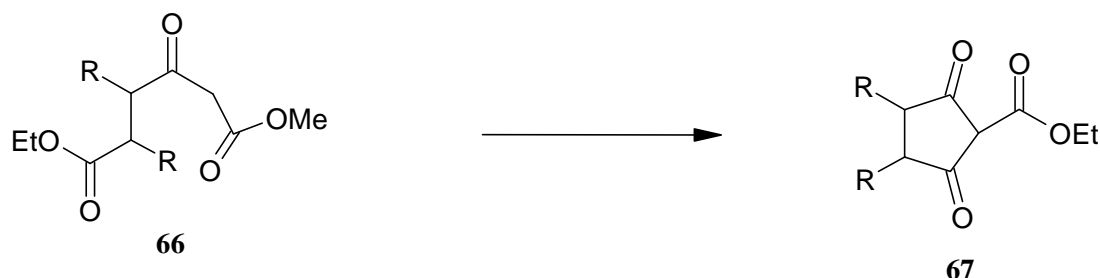


Die Synthese des ungesättigten cyclischen Enollactons **60** direkt aus Maleinsäureanhydrid durch Umsetzung mit einem stabilisierten Phosphorylid gelingt jedoch nicht. In diesem Fall erhält man nur dunkle, polymere Produkte unbekannter Struktur ^[130a, 130b]. Das ungesättigte Enollacton **60** kann jedoch in recht guten Ausbeuten aus dem Diels-Alder-Addukt von Furan an Maleinsäureanhydrid durch eine Wittig-Reaktion erhalten werden. Während der Reaktion von **65** mit dem stabilisierten Phosphorylid in siedendem Chloroform tritt gleichzeitig eine retro-Diels-Alder-Reaktion ein, die in ca. 50 % Ausbeute zum ungesättigten Enollacton **60** führt ^[130a, 130b, 130e].



Inzwischen sind mehrere Arbeiten zur Synthese ungesättigter Enollactone unter Anwendung stabilisierter Phosphorylide bekannt geworden. Besonders die Synthese von natürlich vorkommenden Enollactonen und isomeren Cyclopent-4-en-1,3-dionderivaten ist damit recht einfach geworden und öffnet ein breites Anwendungsfeld [130g, 130h, 134, 135]. Als Naturprodukte mit auffallenden biologischen und z.T. interessanten pharmakologischen Eigenschaften haben diese Stoffklassen beachtliches Interesse in Forschung und Entwicklung geweckt.

5) Intramolekulare Kondensation eines 3-Oxohexandicarbonsäurediesters zu cyclischen 1,3-Diketonen



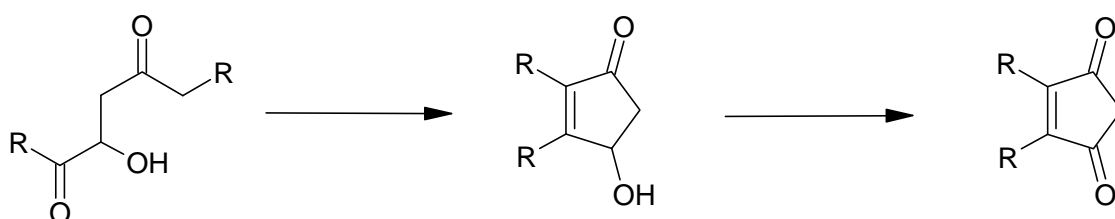
Ruggli und Maeder [108a] haben diesen Syntheseweg ausgehend von 3-Oxohexan-1,6-dicarbonsäureethylmethylester (**66**, β -Keto adipinsäuremethylethylester) in Erwägung, gezogen, doch konnte kein cyclisches 1,3-Diketon nachgewiesen werden. Richter [136] berichtete über die Synthese von **67**, doch hat sich durch die Arbeit anderer Autoren [137] das zuvor beschriebene Produkt nicht als **67** erwiesen. Von den gleichen Autoren wird die erfolgreiche Bildung von 1,3-Cyclopentandion in 7.5 % Ausbeute berichtet, welches durch intramolekulare Claisen-Esterkondensation des Ethylenketals dieses Methylethylesters mit anschließender Esterhydrolyse und Decarboxylierung erhalten wurde [137].

3-Oxohexan-1,6-dicarbonsäurediethylester selbst läßt sich in Analogie dieser Reaktion nicht zu den entsprechenden Cyclopentanderivaten cyclisieren [130a, 138].

Bekannt ist auch die Claisen-Esterkondensation von 4-Oxo-3,5-diphenylpentansäureester zu 2,4-Diphenylcyclopentan-1,3-dion [128, 129, 136]. Diese Kondensationen gelingen vor allem mit β,δ -disubstituierten Lävulinsäureestern (4-Oxopentansäureestern).

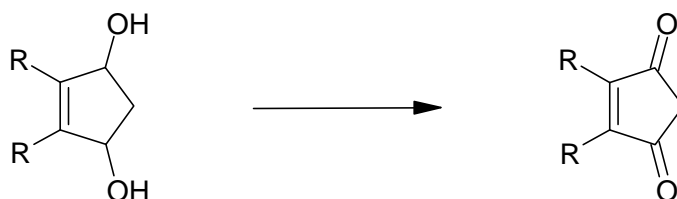
1975 schließlich haben Sraga und Hrcnciar durch Cyclisierung von 4-Oxopentansäureethylester eine Synthese zu 1,3-Cyclopentandion (**68**) beschrieben [139a].

6) Cyclisierung eines 3-Hydroxy-1,4-diketons zu einem 4,5-dialkylsubstituierten 3-Hydroxycyclopent-4-en-1-on und dessen anschließender Oxidation zu einem 1,3-Diketon



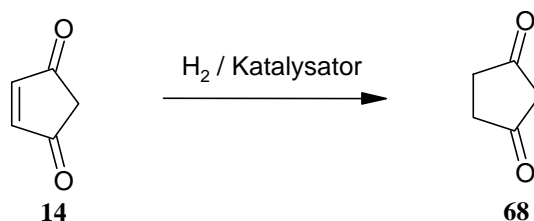
In der Literatur sind in dieser Reaktionsequenz meist nur solche Arbeiten zu finden, die der Synthese von Naturprodukten galten, wie Allethrolon^[140] und Prostaglandinen.

7) Oxidation eines 1,3-Cyclopentendiols zu den entsprechenden ungesättigten 1,3-Diketonen

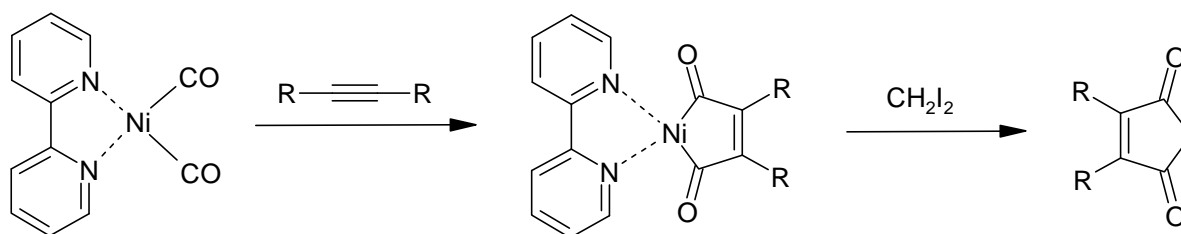


Cyclopent-4-en-1,3-dion (**14**) ist durch Arbeiten von DePuy *et al.* zugänglich geworden^[141, 142]. **14** und seine 4,5-dialkylierten Derivate sind als Strukturgerüst in vielen natürlich vorkommenden und biologisch aktiven Verbindungen enthalten, wie z. B. den Prostaglandinen. Aufgrund ihrer physiologischen Wirkungen im menschlichen Körper kommt dieser Verbindungsklasse eine hohe pharmakologisch und medizinische Bedeutung zu.

Auch 1,3-Cyclopentandion (**68**) ist als häufiges Strukturelement in Naturprodukten anzutreffen. **68** kann in guter Ausbeute durch katalytische Hydrierung des entsprechenden ungesättigten 1,3-Dions hergestellt werden^[139b], kann aber auch recht einfach anderweitig erhalten werden^[143].



8) Synthese von 3,4-disubstituierten Cyclopent-4-en-1,3-dionen aus substituierten Alkinen unter Anwendung von Nickelkomplexen

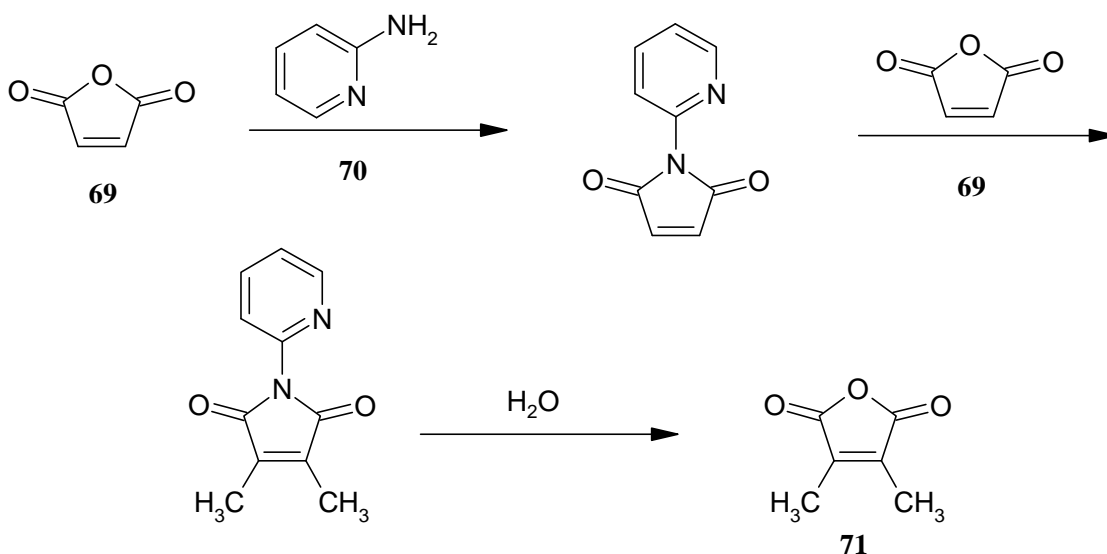


Dieser Syntheseweg führt in guten Ausbeuten zu 3,4-diaryl- und 3,4-dialkyl-substituierten Cyclopenten-1,3-dionen^[144], ist aber wegen der hohen Giftigkeit und schweren Zugänglichkeit des Nickelorganischen Komplexes in dieser Arbeit zur Synthese von Cyclopenten-1,3-dionen nicht in Betracht gezogen worden.

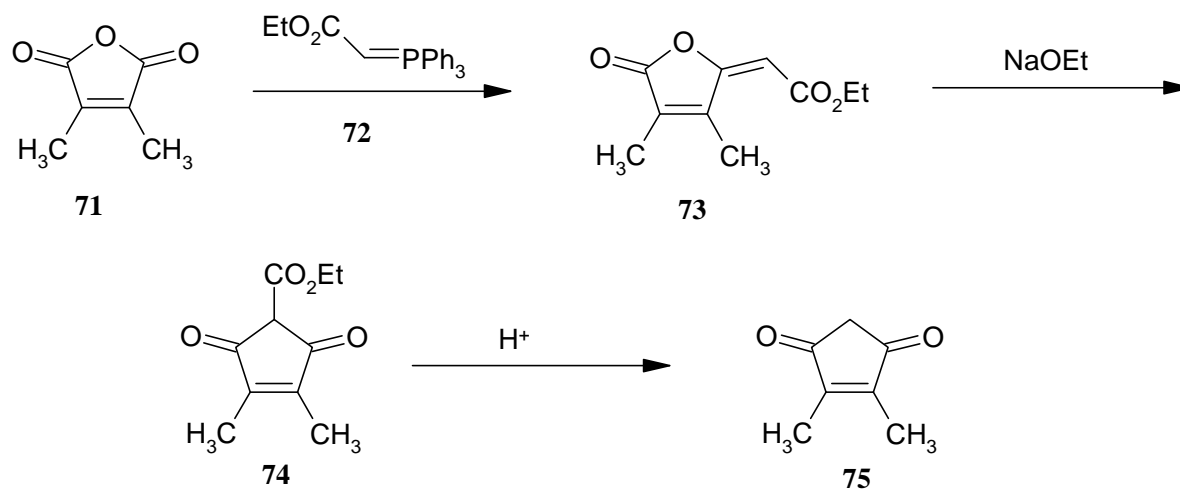
3.2 Herstellung der verwendeten Cyclopent-4-en-1,3-dione

Es wurden Cyclopent-4-en-1,3-dion (**14**) und das 3,4-dimethylsubstituierte Derivat **75** hergestellt. Für die Synthese von **75** wurde Dimethylmaleinsäureanhydrid (**71**, Pyrocinchonsäureanhydrid) benötigt.

71 erhält man in einer bemerkenswert einfachen Eintopf-Reaktion aus Maleinsäureanhydrid (**69**) und 2-Aminopyridin (**70**) in siedendem Eisessig ^[145]. Der recht komplexe Reaktionsverlauf konnte aufgeklärt werden ^[145b].



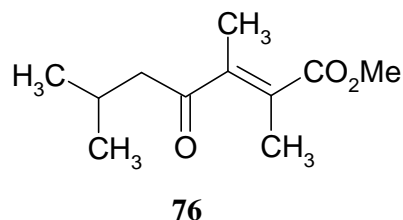
Andere Synthesewege für **71** mit schlechteren Ausbeuten sind ebenfalls bekannt ^[144, 146]. Wird **71** mit dem stabilisierten Phosphorylid **72** umgesetzt, so erhält man das ungesättigte Enollacton **73**, aus dem sich durch Umlagerung mit Natriumalkoholat und anschließender Verseifung des cyclischen Esters **74** 3,4-Dimethylcyclopent-4-en-1,3-dion (**75**) in ca. 65 % Ausbeute isolieren läßt ^[130a-d, 135a, 135b].



Das Phosphorylid **72** erhält man leicht durch Umsetzung von Bromessigsäureethylester mit Triphenylphosphin und anschließender Bromwasserstoffabspaltung mit kalter verdünnter Natronlauge ^[147].

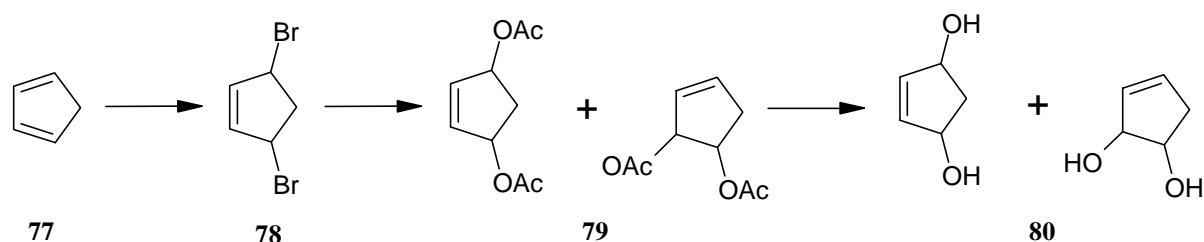
Das als Zwischenprodukt als farbloses Öl anfallende ungesättigte Enollacton **73** kann einfach durch präparative Säulenchromatographie in das (E)- bzw. (Z)-Isomere aufgetrennt werden, doch für eine Weiterverarbeitung zu **75** ist diese Auftrennung nicht notwendig. Das Isomerenverhältnis von (E)- zu (Z)-Isomeren bei **73** beträgt ca. 5 : 3 ^[130a].

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurde noch ein anderer Syntheseweg zu **75** versucht, da ähnliche Reaktionen schon bekannt waren ^[110, 112]. Hierzu wurde **71** mit Ethanol verestert ^[111] und der durch Destillation gereinigte 3,4-Dimethylmaleinsäurediethylester mit Natriumhydrid und Essigester umgesetzt. Die Reaktionsmasse färbte sich nach einiger Zeit gelbbraun, nach Ansäuerung und Extraktion erhielt man ein gelbliches Öl, welches der Destillation unterworfen wurde. Der zu erwartende cyclische Ester **74** sollte, sofern er sich gebildet hatte, bei etwa 120 °C (ca. 10 mm) destillieren, doch selbst bei 210 °C konnte kein Destillat gewonnen werden; stattdessen führte die hohe Temperatur zur Verkohlung des Öls. Die gelbe Farbe des Öl und seine Farbvertiefung bei Zugabe von Base ist nicht allein eine Eigenart cyclischer 1,3-Diketone, sondern auch der von Enollactonen bzw. deren offenkettigen Derivaten. Elliott und Jeffs kondensierten Isobutylmethylketon (**46**) mit Dimethylmaleinsäuredimethylester (**45**) in Gegenwart von Natriumhydrid und isolierten als Hauptprodukt den acyclischen Ester **76** ^[110].

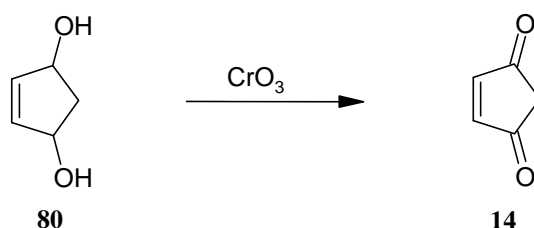


Es ist anzunehmen, daß sich bei der durchgeführten Reaktion Produkte analog zu **76** gebildet haben.

Innerhalb dieser Arbeit wurde auch Cyclopent-4-en-1,3-dion (**14**) synthetisiert, da kommerzielle Ware sehr teuer ist. Im ersten Schritt der vierstufige Synthese wird frisch destilliertes Cyclopentadien (**77**) bei etwa -40 °C bromiert ^[148, 149]. In weiteren Schritten wird 1,4-Dibromcyclopenten (**78**) mit Kaliumacetat in das 1,4-Diacetoxyderivat **79** übergeführt und dieses schließlich hydrolysiert ^[148]. Bei der nucleophilen Substitution mit Acetat und der anschließenden Hydrolyse erhält man ein Gemisch **80** aus 1,4- und 1,2-Cyclopentendiolen, die aber zur Weiterverarbeitung nicht destillativ getrennt werden mußten. Ein ähnliches Produktgemisch erhält man aus **79** bzw. **80** unter Phasentransfer-Bedingungen ^[150].



Stereochemisch einheitliches *cis*-Cyclopent-4-en-1,3-diol erhält man über den Umweg der Photooxygenierung von Cyclopentadien ^[151]. Andere Synthesewege zu **80**, wie die Epoxidierung von Cyclopentadien mit konzentrierten Lösungen von Peressigsäure ^[152] oder mit Wasserstoffperoxid in Anwesenheit von Osmiumtetroxyd ^[153], die weniger zeit- und arbeitsintensiv sind, wurden wegen der Gefährlichkeit konzentrierter Peressigsäurelösungen nicht in Betracht gezogen. Die Oxidation des Diolgemisches **80** erfolgte in einer Mischung aus Wasser und Dichlormethan mit Chromtrioxid ^[154]. Die Abänderung der Reaktionsbedingungen führt zu geringeren Ausbeuten ^[155, 156, 157]. Dabei wird das 1,2-Diol zu offenkettigen, wasserlöslichen Verbindungen oxidiert, während das 1,4-Diol das gewünschte Produkt liefert.



Die Anwendung anderer Oxidationsmittel bringt keine Verbesserungen der Synthese für **14** ^[156, 157]. **14** bildet gelbliche Kristalle vom Schmelzpunkt 36-37 °C ^[141], während **75** leicht gelbliche Kristalle vom Schmelzpunkt 45-47 °C ^[130d] bildet.

Tabelle 1 Elektronenspektren von Cyclopenten-1,3-dionen			
R'	R''	λ_{max} [nm] (lg ϵ)	
		Neutrales 1,3-Diketon	Anion des 1,3-Diketons
H	H	222 (4.16), 322 (1.30), 367 (1.30) [141, 142]	
H	CH ₃	236 (3.95) in Methanol ^[123c]	
CH ₃	CH ₃	244 (4.14) in Ethanol	246 (4.15), 468 (2.58) in 1 NaOH
CH ₃	n-Pentyl ^[123a]	243 in Methanol	
(CH ₃) ₄			217 (4.20), 247 (4.50), 256 (4.48), 423 (3.35) in 1 NaOH
Ph	Ph	232 (4.30), 328 (4.05) in Ethanol [125]	275 (4.33) in EtOH / NaOH ^[137]

14 weist eine schwache, strukturierte Bande bei 322 nm und 367 nm auf, die den anderen Derivaten fehlt (siehe Tabelle 1). Die schwachen Banden bei 322 und 367 nm sind für die gelbliche Farbe der Kristalle von **14** verantwortlich; sie ist auf einen verbotenen $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang zurückzuführen. Die starken Banden im Bereich um 220 - 250 nm rühren von $n \rightarrow \pi^*$ -Übergängen her, die erwartungsgemäß auch viel intensiver sind. Die rote Farbe der Anionen der Cyclopenten-1,3-dione in basischen Lösungen ist beim Anion von 4,5-Dimethylcyclopent-4-en-1,3-dion auf die schwache, sehr breite Bande mit Maximum bei 468 nm zurückzuführen, die bei 1,3-Indandion bei 423 nm liegt.

Wie sich bei Kondensationsreaktionen mit **14** bzw. **75** (Kapitel 3.3) herausstellte, ist die Verwendung von **14** zwar möglich, doch sind die Ausbeuten generell sehr gering. Da die Kondensationen vorteilhaft in Basischen durchgeführt werden sollten, ist als Nebenreaktion die sehr leicht erfolgende Selbstaddition von Cyclopenten-1,3-dion an das Michael-System zu erwarten gewesen die zu braunen, polymeren Produkten führt.

Es sprechen mehrere Gründe für die Verwendung des dimethylsubstituierten Derivats für die zu beabsichtigten Kondensationsreaktionen.

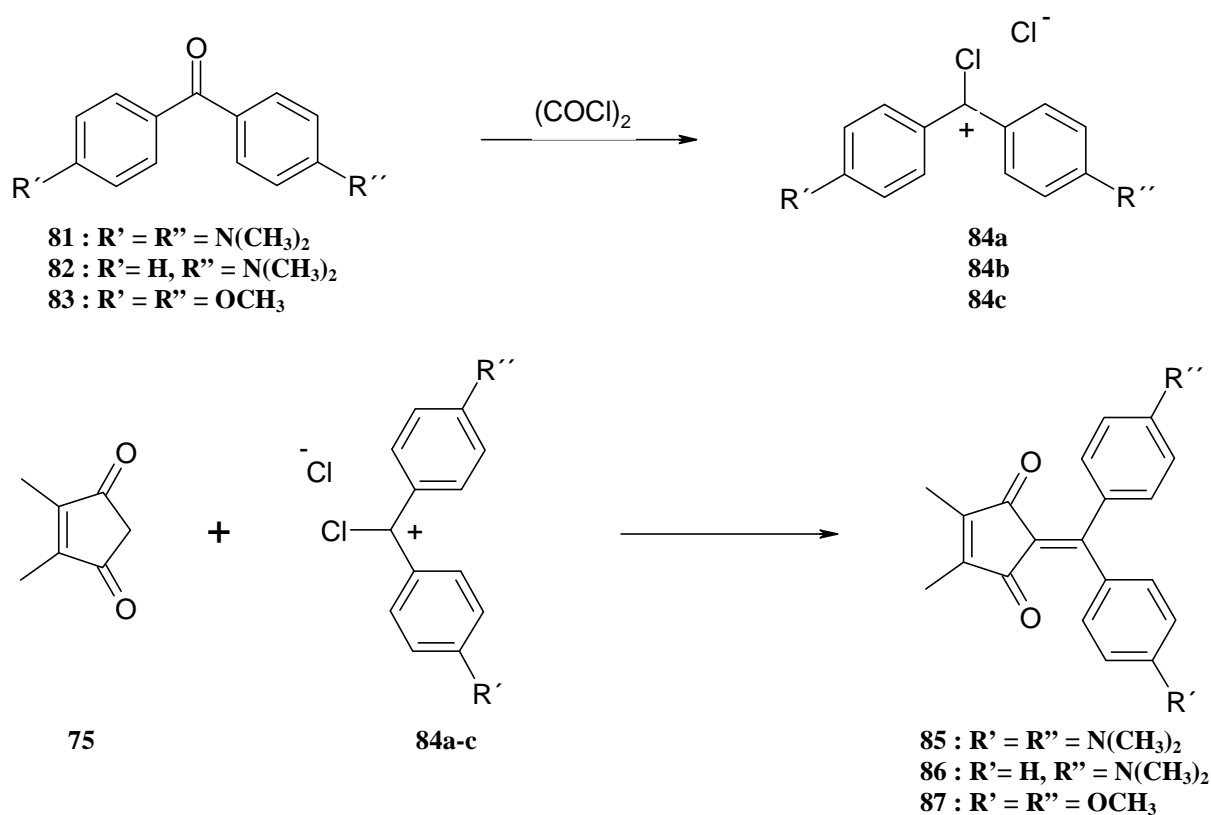
- Die Addition an das Michael-System wird aus sterischen Gründen stark reduziert sein. Diese Eigenschaft war für die Synthese der neuen Verbindungen von großem Vorteil, da so geringere Mengen an Edukten verbraucht wurden und die Ausbeuten höher sind.
- Als Folge des ersten Punktes ist das methylsubstituierte Derivat in seinen Anwendungseigenschaften sowohl für thermische als auch Umsetzungen im Basischen geeigneter und deutlich besser haltbar.
- Die elektronischen Eigenschaften der Kondensationsprodukte von **75** sollten sich im Vergleich zu den Daten des unsubstituierten Cyclopenten-1,3-dions nicht bzw. nur unwesentlich ändern, da Alkylsubstituenten keine π -Elektronen zum chromophoren System beisteuern.
- Die Synthese von **75** ist im Vergleich zu **14** weniger zeit- und arbeitsintensiv. Das gleiche gilt auch für die Synthese von **75** über das entsprechende cyclische 1,2,4-Triketon nach der Methode von Vandewalle^[123c].
- Auch der preisliche Unterschied ist in Betracht zu ziehen, wenn man bedenkt, daß Dimethylmaleinsäureanhydrid bei eigener Synthese in großen Mengen und in guten Ausbeuten aus sehr preisgünstigen Edukten hergestellt werden kann.

3.3 Phenyl- und Diphenylethylene von 4,5-Dimethylcyclopent-4-en-1,3-dion (75), 1,3-Indandion (12) und 1,3-Bis(dicyanmethylen)indan (13)

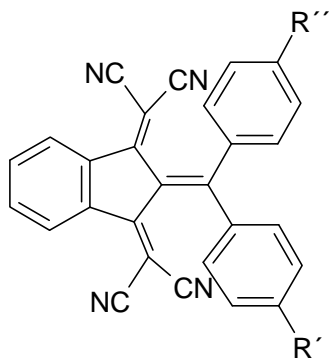
Von Beck wurden im Rahmen seiner Dissertation mehrere Verbindungen durch Kondensation von 1,3-Bis(dicyanmethylen)indan (**13**) mit verschiedenen Chromophoren wie z. B. Michlers Hydrolblau synthetisiert ^[39].

Da Ketone sich - im Gegensatz zu Aldehyden - aufgrund ihrer stark verringerten Elektrophilie nicht ohne weiteres mit CH-aciden Verbindungen umsetzen, ist es erforderlich, die Carbonylfunktion zu aktivieren. Hierzu eignet sich die Umwandlung der Carbonyl- in eine Ketiminfunktion oder auch in geminale Dichloride. Die geminalen Dichloride lassen sich aus den Ketonen leicht durch Umsetzung mit Thionylchlorid, Phosphorpentachlorid, Phosgen oder auch Oxalylchlorid erhalten. In Oxalylchlorid fand sich eine schnelle und bequeme Methode, Ketone zu chlorieren ^[158].

Es wurde 4,4'-Bis(dimethylamino)benzophenon (**81**, Michlers Keton) und 4-Dimethylaminobenzophenon (**82**) mit Oxalylchlorid in Acetonitril zu den geminalen Dichloriden **84a**, **84b** chloriert und diese in situ mit 4,5-Dimethylcyclopent-4-en-1,3-dion (**75**) unter Zusatz von N-Ethyldiisopropylamin (Hünig-Base) kondensiert. 4,4'-Dimethoxybenzophenon (**83**) ließ sich mit Oxalylchlorid nicht umsetzen. Um das entsprechende Dichlordiphenylmethan **84c** zu erhalten, wurde **83** mit Thionylchlorid 8 Stunden unter Rückfluß erhitzt:

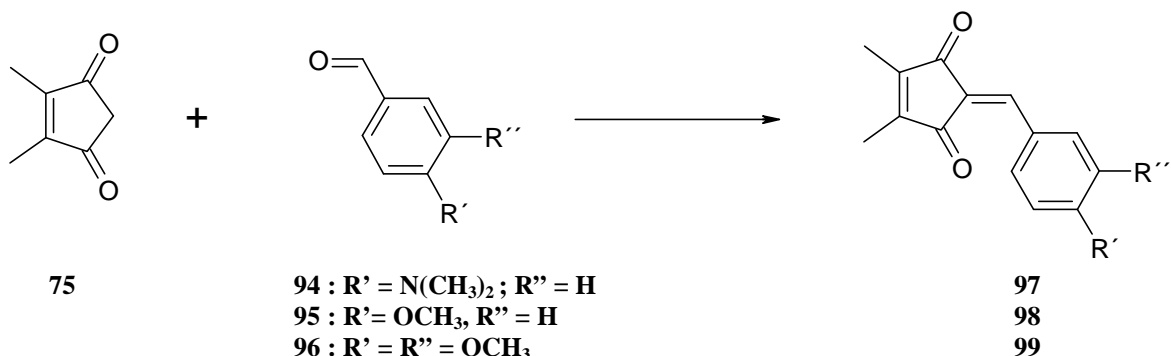


Die Verbindungen **85** bis **87** sind neue Verbindungen, die Lösungen mit intensiven gelben bis orangen Farbtönen ergeben.



- 91** : $R' = R'' = N(CH_3)_2$
92 : $R' = H, R'' = N(CH_3)_2$
93 : $R' = R'' = OCH_3$

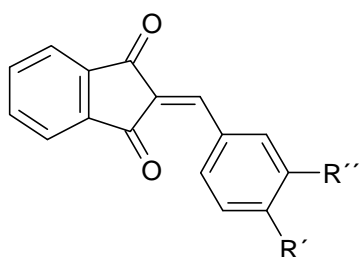
4,5-Dimethylcyclopent-4-en-1,3-dion (**75**) wurde mit 4-Dimethylaminobenzaldehyd (**94**), Anisaldehyd (**95**, 4-Methoxybenzaldehyd) und 3,4-Dimethoxybenzaldehyd (**96**) zu den neuen Phenylethylenen **97** bis **99** in Eisessig/Piperidin kondensiert.



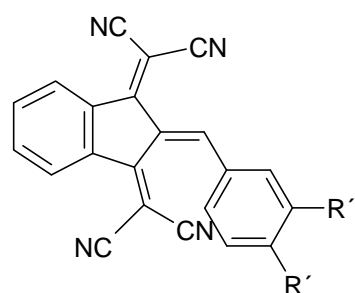
Von den Kondensationsprodukten des Cyclopent-4-en-1,3-dions (**14**) mit den Aldehyden **95** bis **96** sind in der Literatur nur sehr wenige Angaben zu finden. Das Kondensationsprodukt mit Benzaldehyd ist bereits durch die Arbeiten von DePuy und Zaweski^[142c] bekannt. Die Kondensationsprodukte zwischen **14** und **94** bzw. **95** sind Bestandteil einer Patentschrift des Eastman-Kodak-Konzerns^[161], das die Wirksamkeit der Kondensationsprodukte gegen Bandwürmer bei Haustieren zum Schutz beansprucht. Das Kondensationsprodukt von **14** mit p-Hydroxybenzophenon bzw. **96** ist ebenfalls in einem Patent beschrieben worden^[162]. Die para-substituierten und 3,4-disubstituierten hydroxy-, methoxy und 3,4-gemischt substituierten Phenylethylene von **12** und **14** zeigen starke anti-Tumor Aktivitäten, was Bestandteil einer Untersuchung japanischer Autoren war^[163]. Kondensation von **14** mit substituierten Benzaldehyden nach der Piperidin-Eisessig-Methode scheiterten an der hohen Basenempfindlichkeit von **14**. Die bekannten Synthesemethoden werden im sauren Medium mit Schwefelsäure oder Salzsäure ausgeführt. Die Kondensationsprodukte **98** und **99** weisen wahrscheinlich ähnliche pharmakologische Eigenschaften auf, zumal auch Derivate des 3,4-dimethylsubstituierten Cyclopent-4-en-1,3-dion in einigen Naturprodukten wie z. B. Calythron (**47**) zu finden ist.

Die Kondensationsprodukte von 1,3-Indandion mit diesen Aldehyden sind ebenfalls schon beschrieben worden. Soweit die NMR-Spektren von **100** bis **102** noch nicht bekannt waren, wurden diese Verbindungen nochmals synthetisiert und NMR-spektroskopisch charakterisiert.

p-Dimethylaminobenzyliden-1,3-indandion (**100**) kristallisiert in verschiedenen Kristallstrukturen. Beim Umkristallisieren des Produkts aus Acetonitril fielen beim Erkalten lange Nadeln aus, die sich in Lösung nach 12 Stunden in rote Quader mit blauem Oberflächenglanz umgewandelt hatten. Es handelt sich hier um die bereits von Magomedova *et al.* ^[164] gemachte Beobachtung zum Polymorphismus von **100**. Die drei Modifikationen sind röntgenographisch untersucht worden (α -Modifikation ^[165], β -Modifikation ^[166]; γ -Modifikation ^[167]).



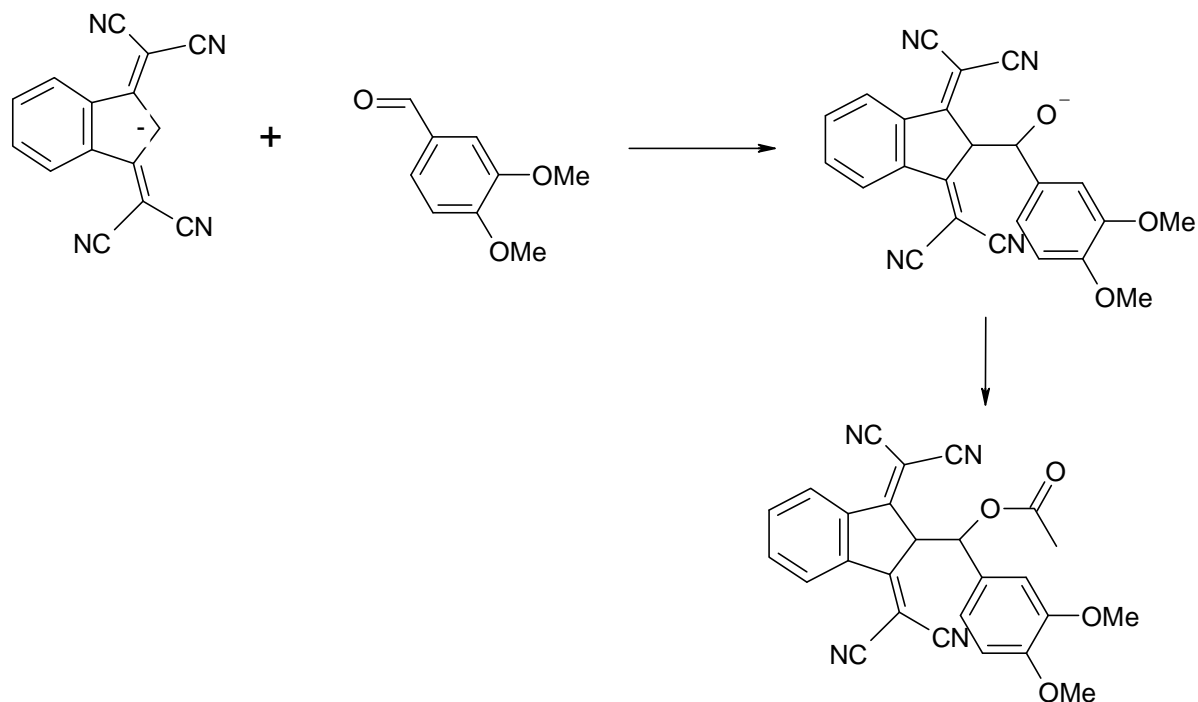
100 : $R' = N(CH_3)_2$; $R'' = H$
101 : $R' = OCH_3$, $R'' = H$
102 : $R' = R'' = OCH_3$



103 : $R' = N(CH_3)_2$; $R'' = H$
104 : $R' = OCH_3$, $R'' = H$
105 : $R' = R'' = OCH_3$

Die Benzylidenderivate des 1,3-Bis(dicyanmethylen)indans waren überwiegend schon bekannt, doch sind deren Elektronenspektren unvollständig oder nicht bekannt. So wurde **13** mit Anisaldehyd (**95**) und 3,4-Dimethoxybenzaldehyd (**96**) kondensiert.

104 war vorher noch nicht beschrieben worden; **105** wurde bereits von Gudriniece ^[60] und **103** von Griffith ^[61] synthetisiert. Zur Herstellung von **104** und **105** wurde **13** mit dem jeweiligen Aldehyd in Acetanhydrid in Anlehnung an die Vorschrift von Griffith ^[61] umgesetzt. Die Umsetzung der Reaktionskomponenten in Ethanol scheiterte an der hohen Empfindlichkeit der Kondensationsprodukte **104** und **105** gegenüber nucleophilen Lösungsmitteln. Dies wird auch daraus ersichtlich, daß sich **104** und **105** beim Umkristallisieren aus Ethanol zersetzen. Während die Umsetzung von **13** mit Anisaldehyd (**95**) zu dem gewünschten Kondensationsprodukt **104** führte, konnte **105** unter den genannten Reaktionsbedingungen nicht erhalten werden, da sich **106** bildete. Für die Bildung von **106** kann der folgende Mechanismus angegeben werden. Aus **13** und **95** entsteht zunächst ein Addukt, das durch überschüssiges Acetanhydrid am Sauerstoff acyliert wird.



106 ist sehr empfindlich gegenüber Wasser oder Ethanol. Bei Berührung mit wenigen Tropfen Wasser färbt sich das gelbe Produkt unter Zersetzung sofort blau; Lagerung an der Luft bewirkt oberflächliche Blaufärbung. Beim Umkristallisieren aus Eisessig färbt sich die Lösung tief rot, was auf die Bildung von **105** zurückzuführen ist; beim Abkühlen allerdings fällt **106** wieder als feinkristalliner gelber Niederschlag aus. Löst man **106** in Chloroform, so bildet sich eine gelbe Lösung, die sich innerhalb weniger Tage blutrot färbt, was auf die Bildung von **105** unter Essigsäureabspaltung zurückzuführen ist. Die genannten Erscheinungen lassen sich durch Aufnahme von ^1H und ^{13}C -Spektren eindeutig klären. Die Messung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren muß gleich nach Ansetzen der Lösungen von **106** erfolgen, da andernfalls ein Gemisch aus **105** und **106** im Spektrum zu sehen ist, was die eindeutige Zuordnung der Signale unmöglich macht. Verwendet man die angesetzte Lösung etwa zwei Wochen später nochmals zur Aufnahme von NMR-Spektren, so sind die Signale von **105** erkennbar.

In Tabelle 2 sind die ^{13}C -NMR-Signale von **105** und **106** aufgelistet. Die Nummerierung erfolgt gemäß nachfolgendem Schema:

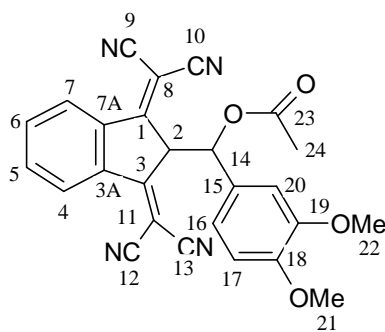
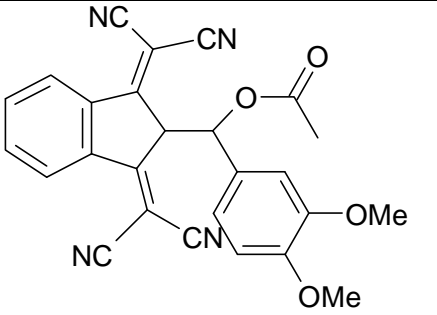
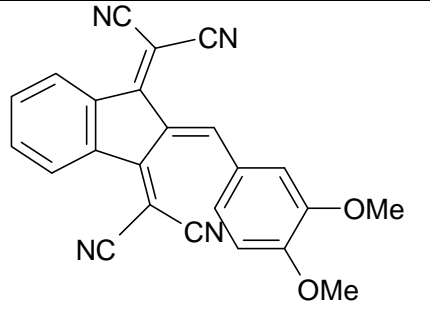


Tabelle 2		
¹³ C-NMR-Spektren von 106 und 107		
Nummerierung gemäß Seite 41		
Kohlenstoffatom		
	106	105
chemische Verschiebung δ gegen TMS		
C-1, 3	165.59 und 165.86	160.58 und 161.47
C-2	59.65	112.12
C-3A, 7A	139.71 und 140.06	136.70 und 138.11
C-4, 7	126.09	126.25 und 126.41
C-5, 6	135.65 und 135.66	134.91 und 135.11
C-8, 11	80.24 und 80.63	77.30 und 72.13
C-9, 10, 12, 13	111.20, 111.50, 111.64, 112.01	112.96, 113.06, 113.21
C-14	76.00	145.00
C-15	126.21	129.65
C-16	111.12	113.00
C-17	149.45	150.08
C-18	150.31	153.51
C-19	109.64	111.81
C-20	119.53	125.44
C-21, 22	56.02 und 56.07	56.23 und 56.30
C-23	168.83	
C-24	20.81	

Besonders fällt die Änderung der chemischen Verschiebung der Signale der Kohlenstoffatome 2 und 14 auf, die bei **106** im Bereich von olefinischen C-Atomen liegen. Die Verschiebungen der Signale der C-Atome 23 und 24, die in **106** den Acylkohlenstoffatomen zugeordnet werden können, ändern sich bei **105** auf die bekannten Werte für Essigsäure von $\delta = 20.61$ (Methylgruppe) und $\delta = 176.48$ (Carboxylgruppe). Mit der Ausbildung der Doppelbindung in **105** beobachtet man für alle Kohlenstoffatome des Donorteils eine Tieffeldverschiebung der Signale, da durch die Konjugation zum Akzepterteil die Elektronendichte im Donorteil verringert wird. Im ¹H-NMR-Spektrum von **106** erkennt man zwei Dupletts bei $\delta = 4.82$ und 6.63 mit einer Kopplungskonstanten $^3J = 5$ Hz und dem Integralverhältnis 1:1 für jeweils ein Proton, die den beiden Protonen an der Einfachbindung C-(2-14) zugeordnet werden können.

Die aromatischen Protonen an C-16, C-17 und C-20 fallen mit ihrer Lage so zusammen, daß sie ein kompliziertes Multiplett zwischen $\delta = 6.62$ und 6.70 ergeben. Unter Berücksichtigung der Integralstufen erweist sich dieses Multiplett als ein Doppelduplett

bei $\delta = 6.63$ ($^3J = 8.1$ Hz und $^4J = 1.8$ Hz) und als zwei Dupletts bei $\delta = 6.67$ ($^4J = 1.8$ Hz) und $\delta = 6.69$ ($^3J = 8.1$ Hz).

Bei der Umwandlung von **106** in **105** erfährt das Doppelduplett des Protons an C-16 eine Tieffeldverschiebung von 6.63 zu 7.22 ppm. Das Proton an C-14 dagegen wandelt sich beim Übergang von **106** zu **105** von einem Duplett bei $\delta = 6.21$ in ein Singulett bei $\delta = 8.60$ um.

Von **106** wurde eine Differenz-Thermoanalyse angefertigt. Daß es sich bei **106** tatsächlich um ein Addukt von Essigsäure an die zentrale Doppelbindung handelt, wird dadurch bewiesen, daß bei 118 °C (dem Siedepunkt von Eisessig) keine Verdampfungsenthalpie zu beobachten ist. Bei 198 °C zeigt sich ein endothermer Vorgang, der dem Schmelzvorgang von **106** zuzuordnen ist. Der Schmelzvorgang ist von dem exothermen Prozeß der Abspaltung von Essigsäure überlagert, so daß die Kurve zu einem Maximum hochschnellt. Unter dem Mikroskopheiztisch beobachtet man bei 198 °C das Schmelzen der gelben Kristalle von **106**. Aus der anfangs gebildeten orangeroten Schmelze scheiden sich schnell Nadeln von **105** aus, die bei 242 °C unter Zersetzung schmelzen. In der Kurve der Differenz-Thermoanalyse ist dieser zweite Schmelzpunkt ebenfalls zu beobachten. Durch Verdunsten des Lösungsmittels einer länger gelagerten Lösung von **106** in Chloroform, erhält man rote Kristalle von **105**, die erwartungsgemäß bei 198 °C keinen Schmelzvorgang zeigen und mit dem Schmelzpunkt von 242 °C übereinstimmen. Das Elektronenspektrum von **106** weist das längstwellige Absorptionsmaximum bei 388 nm auf, während bei **105** eine weitere Bande bei 485 nm zu erkennen ist. Dieser Befund ist mit den Strukturvorschlag für **106** in Übereinstimmung, da bei **106** keine Konjugation zu dem Donorteil des Moleküls besteht.

3.3.1 ^{13}C -NMR-Spektren der Phenyl- und Diphenylethylene

^{13}C -NMR-Verschiebungen sind ein Maß für die Elektronendichten an den jeweiligen Kohlenstoffatomen. Die Differenz der chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome an der zentralen Doppelbindung ist ein Maß für die Polarisierung dieser Bindung. Die Bindungspolarisation wird beeinflusst durch die π -Akzeptoreigenschaften im Molekülteil mit den Carbonyl- bzw. Dicyanmethylengruppen und die Donoreigenschaften der substituierten Aromaten.

Nummerierungen bei den Phenylethylenen:

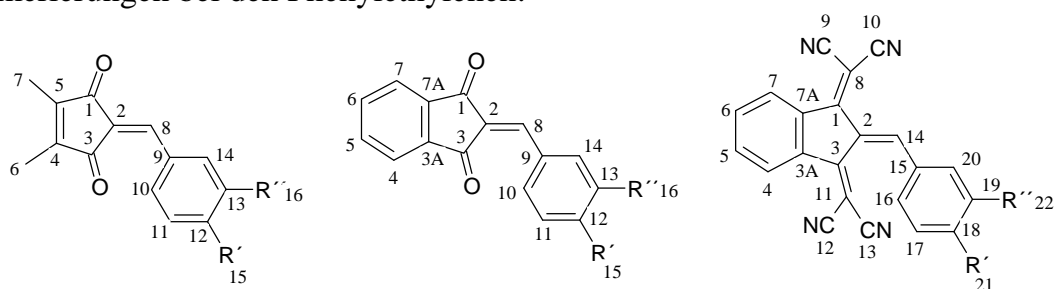
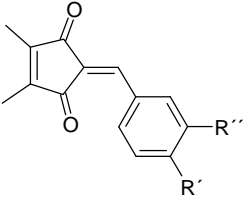
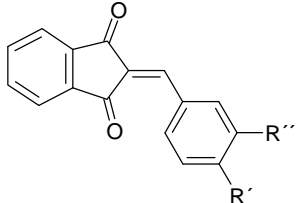
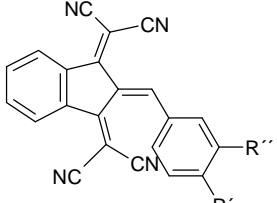


Tabelle 3					
^{13}C -NMR-Spektren der Phenylethylene 97 bis 105 ^{F4)}					
Kohlenstoffatom				R'	R''
C-2	119.40	123.00	123.9	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	H
C-8 / C-14	141.25	147.42	146.7		
$\Delta\delta$	21.85	24.42	22.8		
	(97)	(100)	(103)		
C-2	122.65	126.61	112.20	OCH_3	H
C-8 / C-14	140.44	146.84	144.78		
$\Delta\delta$	17.79	20.45	32.58		
	(98)	(101)	(104)		
C-2	122.55	126.44	112.12	OCH_3	OCH_3
C-8 / C-14	140.97	147.32	145.00		
$\Delta\delta$	18.42	20.88	32.88		
	(99)	(102)	(105)		

Bei den Phenylethylenen **100**, **101** ^[168] bzw. **102** sind die Signale der Kohlenstoffatome 2 gegenüber **97**, **98** bzw. **99** um etwa 4 ppm tieffeldverschoben. In **104** bzw. **105** kann man eine starke Hochfeldverschiebung der Signale am Kohlenstoffatom C-2 beobachten, was auf die stärkeren Akzeptoreigenschaften der Dicyanmethylengruppen zurückzuführen ist.

^{F4)} Die ^{13}C -NMR-Spektren von **100** und **101** waren bereits bekannt ^[168].

Aus Tabelle 4 wird die Differenz der chemischen Verschiebungen $\Delta\delta$ der Signale für die Doppelbindungskohlenstoffatome von Diphenylethylenen ersichtlich. Die Dimethylaminogruppe bewirkt eine stärkere Polarisierung der Doppelbindung als die Methoxygruppe, was man z. B. am abnehmenden Donorcharakter des Arylsubstituenten in der Reihe **85-86-87** ablesen kann.

Aus den Werten für $\Delta\delta$ wird die zunehmende Polarisierung der zentralen Doppelbindung erkennbar. Diese ist bei **85** bis **87** am wenigsten ausgeprägt, während **91** bis **93** aufgrund der stärkeren Akzeptoreigenschaften der Dicyanmethylengruppen die stärkste Polarisierung der zentralen Doppelbindung aufweisen.

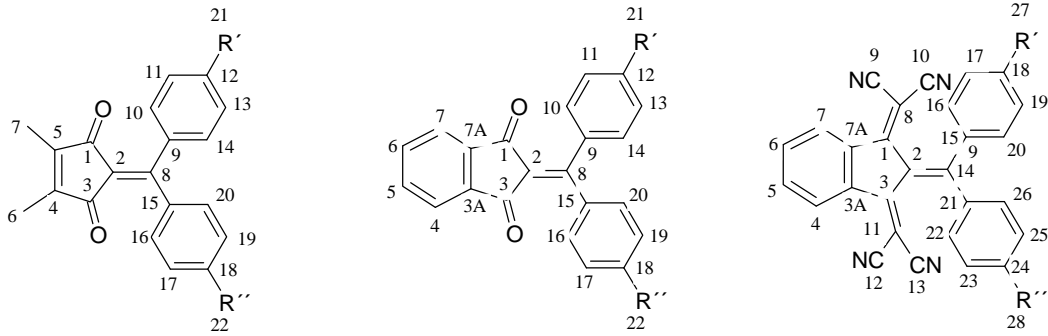
Tabelle 4					
¹³ C-NMR-Spektren der Diphenylethylene 85 bis 93 ^{F5}					
Kohlenstoffatom				R'	R''
C-2 C-8 / C-14 $\Delta\delta$	117.08 160.98 43.90 (85)	120.62 168.17 47.55 (88)	114.54 170.66 56.21 (91)	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂
C-2 C-8 / C-14 $\Delta\delta$	119.63 159.62 39.99 (86)	123.41 166.84 43.43 (89)	116.98 172.32 55.34 (92)	N(CH ₃) ₂	H
C-2 C-8 / C-14 $\Delta\delta$	120.85 158.72 37.87 (87)	125.01 166.14 41.13 (90)	121.60 174.89 53.29 (93)	OCH ₃	OCH ₃

Wie aus Tabelle 4 hervorgeht, erhöht sich die chemische Verschiebung der Signale am Kohlenstoffatom C-8 bzw. C-14 in der Reihe **85-88-91** stetig. $\Delta\delta$ ist bei den Diphenylethylenen größer als bei den Phenylethylenen. Es findet sich, ebenso wie bei den Phenylethylenen, bei **91** bis **93** der größte Unterschied in den chemischen Verschiebungen der Signale der Doppelbindungskohlenstoffatome. Die Bindungspolarisation ist bei den Diphenylethylenen stärker ausgeprägt als bei den Phenylethylenen, da einerseits die sterische Hinderung der Molekülhälften größer ist und andererseits durch die Einführung eines zweiten Donors eine zusätzliche Polarisierung der zentralen Doppelbindung bewirkt wird. Sowohl bei den Phenyl- als auch den Diphenylderivaten kann man für die chemischen Verschiebungen der Signale der Kohlenstoffatome der Akzeptoren eine Hochfeldverschiebung beobachten, dagegen eine Tieffeldverschiebung für die der

^{F5} Die ¹³C-NMR-Daten für **91**, **92** und **93** sind Literatur^[39] entnommen.

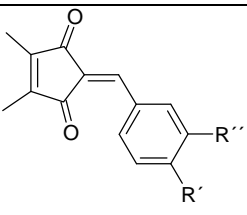
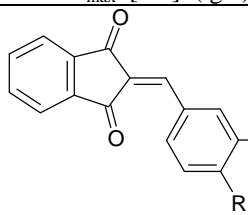
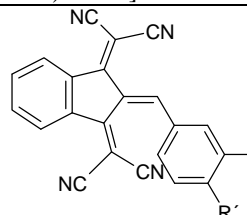
Donorseite. Dies ist mit der Erniedrigung der Elektronendichte (Entschirmung) im Donorteil und mit einer Erhöhung der Elektronendichte im Akzeptorteil gleichzusetzen.

Nummerierungen bei den Diphenylethylenen:



3.3.2 Elektronenspektren von Phenyl- und Diphenylethylenen

Die Elektronenspektren der Benzylidenderivate **97**, **98** und **99** des 4,5-Dimethylcyclopent-4-en-1,3-dions waren noch nicht bekannt. Von den Elektronenspektren der Benzylidenderivate **103**, **104** und **105** des 1,3-Bis(dicyanomethylen)indans findet man Angaben nur für **103** ^[61, 169]. Von den Elektronenspektren der Benzylidenderivate **100** ^[170, 171], **102** ^[170, 171] und **103** ^[172] des 1,3-Indandions waren in der Literatur ebenfalls bereits Werte zu finden.

Tabelle 5				
Elektronenspektren der Phenylethylene 97 bis 105 ^{F6}				
λ_{\max} [nm] (lg ϵ) [l/(mol cm) x 10 ⁻⁵] in Chloroform				
			R'	R''
435 (4.65) (97)	482 (4.86) (100)	607 (4.52) ^{[61] *, **} (103)	N(CH ₃) ₂	H
355 (4.46) (98)	386 (4.56) (101)	460 (4.20) (104)	OCH ₃	H
371 (4.42) (99)	418 (4.50) (102)	485 (4.05) (105)	OCH ₃	OCH ₃
* gemessen in Methylenechlorid				
** In Lit. ^[169] wird λ_{\max} mit 605 nm in CHCl ₃ angegeben.				

In der Reihenfolge **97-100-103** stellt man eine bathochrome Verschiebung des längstwelligen Absorptionsmaximums fest (siehe Tabelle 5). Den größten Unterschied findet man zwischen **100** und **103** (125 nm), während zwischen **101** und **104** nur ein Unterschied von 74 nm und zwischen **102** und **105** von 67 nm zu beobachten ist. Dies ist einerseits auf die Vergrößerung des π -Elektronensystems zurückzuführen, andererseits bewirkt die stärkere Verdrillung in **103** bis **105** eine zusätzliche bathochrome Verschiebung.

Zwischen **97** und **100** (bzw. **98** und **101**) fällt die bathochrome Verschiebung geringer aus. Daran ist vor allem der Einfluß der π -Elektronen des annelierten aromatischen

^{F6} Da die literaturbekannten Elektronenspektren für **100** ^[62, 170, 171], **101** ^[170, 171] und **102** ^[172] in weitaus polaren Lösungsmitteln gemessen wurden, beruhen die hier verwendeten Daten ausschließlich auf eigenen Messungen in Chloroform.

Rings zu erkennen. Eine zusätzliche bathochrome Verschiebung durch eine zusätzliche Verdrillung zwischen den Einheiten sollte hier nicht auftreten, da die Torsion etwa gleich groß sein dürfte.

Der isoelektronische Ersatz der Methingruppe bei Phenylethylenen durch ein Stickstoffatom führt zu einer starken bathochromen Verschiebung, wie aus Tabelle 6 ersichtlich.

Dies ist durch die Farbgeln für alternierende Polymethine erklärbar, wonach die Einführung eines Donors in ungestörten Positionen zu einer bathochromen Verschiebung führt ^[173]. Ebenso ist eine Röntgenstrukturanalyse von **103B** veröffentlicht worden ^[174].

Tabelle 6		
Elektronenspektren von 100 und 103 ^{F7}		
λ_{\max} [nm] (lg ϵ) [l/(mol cm) x 10 ⁻⁵] in Chloroform		
		X
482 (4.86) (100)	607 (4.52) ^{[61] *, **} (103A)	CH
558 (4.42) ^{*** [175]}	755 (4.41) ^{[61] *} (103B)	N
* Lösungsmittel Methylenchlorid ** In Lit. ^[169] wird λ_{\max} mit 605 nm in CHCl ₃ angegeben *** Lösungsmittel Methanol		

In Tabelle 7 finden sich die Elektronenspektren von Diphenylethylenen. Auch bei den Diphenylethylenen ist eine bathochrome Verschiebung in der Reihenfolge **85-88-91** erkennbar, die zwischen **88** und **91** (188 nm) bzw. **90** und **93** (237 nm) am stärksten ausfällt.

Neben der Vergrößerung des π -Elektronensystems und Einführung eines stärkeren Akzeptors ist ein nicht unerheblicher Anteil an der bathochromen Verschiebung auf die stärkere Verdrillung von **91** bzw. **93** gegenüber **88** bzw. **90** zurückzuführen.

Gegenüber den Phenylethylenen in Tabelle 5 sollte die Einführung eines zweiten Donors keine bathochrome Verschiebung, sondern nur eine Extinktionserhöhung bewirken. Aus Tabelle 7 ist aber keine Intensitätserhöhung, sondern sogar eine Erniedrigung

^{F7} Die angegebenen Werte für λ_{\max} der Elektronenspektren für **103** sind der Literatur entnommen.

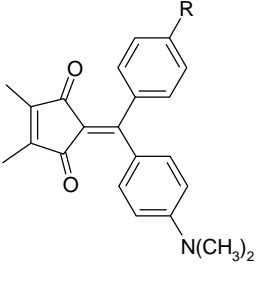
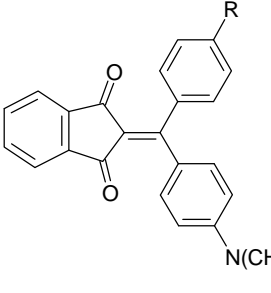
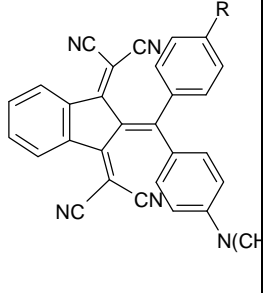
ersichtlich. Da die Diphenylethylene sterisch anspruchsvoller sind als die Phenylethylene, bewirkt die stärkere Torsion vor allem eine zusätzliche bathochrome Verschiebung des längstwelligsten Absorptionsmaximums bei gleichzeitig verminderter Intensität der Bande. Erwartungsgemäß fällt die bathochrome Verschiebung bei den am stärksten sterisch gehinderten Diphenylethylenen **91** und **93** am größten aus.

Tabelle 7			
Elektronenspektren der Diphenylethylene			
λ_{\max} [nm] (lg ϵ) [l/(mol cm) x 10 ⁻⁵] in Chloroform			
			R
451 (4.56) (85)	515 (4.75) (88)	703 (4.16) ^[39] (91)	N(CH ₃) ₂
353 (4.29) 400 (3.70) sh (87)	449 (4.12) (90)	686 (4.00) ^[39] (93)	OCH ₃

Der Einfluß der Torsion der Molekülhälften auf das längstwellige Absorptionsmaximum wird besonders aus den Elektronenspektren deutlich, die in Tabelle 8 aufgeführt sind. Die Diphenylethylene **86**, **89** und **92** absorbieren deutlich längerwellig als die Phenylethylene **97**, **100** und **103**.

Tabelle 8			
Elektronenspektren unterschiedlich substituierter Ethylene			
λ_{\max} [nm] (lg ϵ) [l/(mol cm) x 10 ⁻⁵] in Chloroform			
			R
435 (4.65) (97)	482 (4.86) (100)	609 (4.52) ^[61] (103)	H
458 (4.31) (86)	516 (4.52) (89)	757 (4.42) ^[39] (92)	Ph

Tabelle 9 enthält die Elektronenspektren einiger p-Dimethylamino- und p,p'-Bis(dimethylamino)diphenylethylene. Es wird deutlich, daß der Ersatz einer der beiden Dimethylaminogruppen in **85**, **88** oder **91** gegen ein Wasserstoffatom zu einer geringen bathochromen Verschiebung führt. Zwischen **91** und **92** ist der Unterschied am größten.

Tabelle 9			
Elektronenspektren p,p'-disubstituierter Diphenylethylene			
λ_{\max} [nm] ($\lg \epsilon$) [$l/(\text{mol cm}) \times 10^{-5}$] in Chloroform			
			R
451 (4.56) (85)	515 (4.75) (88)	703 (4.16) (91)	N(CH ₃) ₂
458 (4.31) (86)	516 (4.52) (89)	757 (4.42) ^[39] (92)	H

3.3.3 Röntgenstrukturanalyse von 4,5-Dimethylcyclopent-4-en-2-[bis(4'-dimethylaminophenyl)methyliden]-1,3-dion (85)

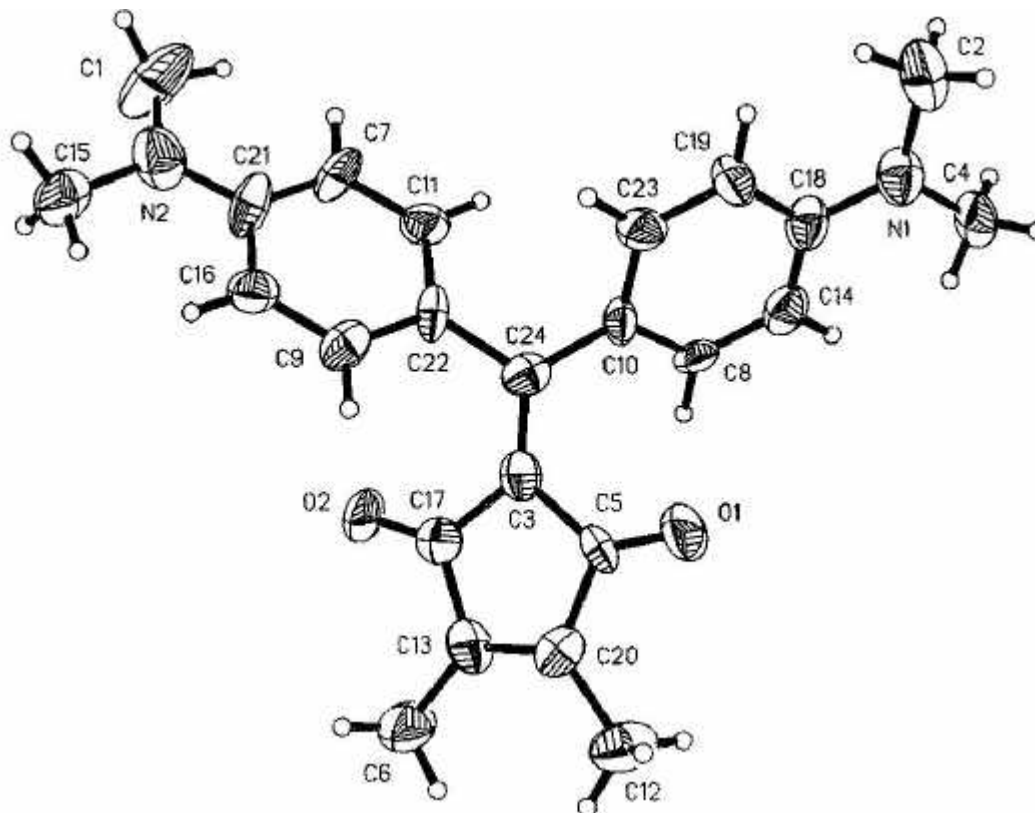


Abbildung 7 Struktur von 119 im Kristall (ORTEP)

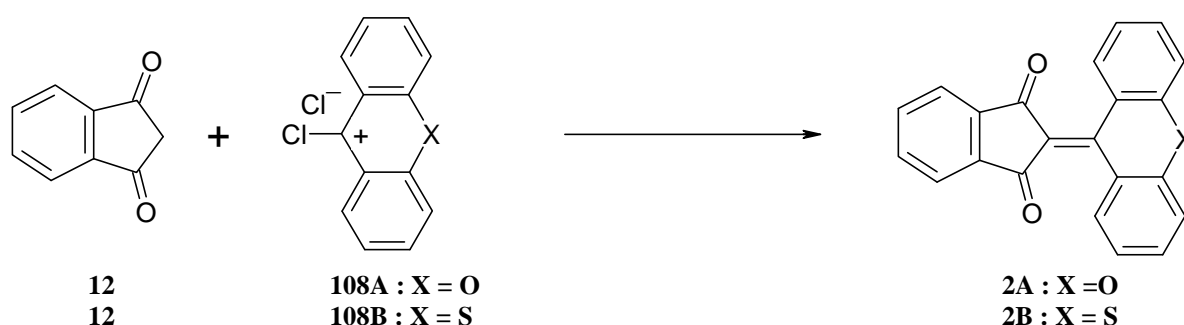
Bindungslängen und -winkel:

Bindungslängen [pm]: N(2)-C(21) 137.7 (16), N(2)-C(15) 145.3 (22), N(2)-C(1) 145.3 (21), N(1)-C(18) 138.5 (16), N(1)-C(4) 144.1 (17), N(1)-C(2) 148.1 (19), C(24)-C(22) 150.0 (15), C(24)-C(10) 144.9 (20), C(24)-C(3) 135.5 (21), O(2)-C(17) 121.7 (13), C(23)-C(19) 135.6 (24), C(23)-C(10) 140.4 (19), C(22)-C(11) 140.9 (21), C(22)-C(9) 141.2 (22), C(21)-C(16) 142.8 (23), C(21)-C(7) 138.3 (25), O(1)-C(5) 121.9 (15), C(20)-C(13) 130.8 (17), C(20)-C(12) 151.9 (17), C(20)-C(5) 148.4 (22), C(19)-C(18) 137.3 (22), C(18)-C(14) 140.2 (22), C(17)-C(13) 149.1 (20), C(17)-C(3) 151.2 (19), C(16)-C(9) 138.1 (16), C(14)-C(8) 138.9 (23), C(13)-C(6) 149.8 (20), C(11)-C(7) 135.8 (16), C(10)-C(8) 139.6 (18), C(5)-C(3) 147.5 (17).

Bindungswinkel [°]: C(21)-N(2)-C(15) 120.5 (13), C(21)-N(2)-C(1) 119.4 (14), C(18)-N(2)-C(1) 119.4 (10), C(18)-N(1)-C(4) 122.7 (12), C(18)-N(1)-C(2) 120.0 (11), C(4)-N(1)-C(2) 117.3 (12), C(22)-C(24)-C(10) 116.7 (12), C(22)-C(24)-C(3) 120.4 (12), C(10)-C(24)-C(3) 123.0 (10), C(19)-C(23)-C(10) 123.2 (12), C(24)-C(22)-C(11) 123.2 (13), C(24)-C(22)-C(9) 119.8 (13), C(11)-C(22)-C(9) 117.1 (10), N(2)-C(21)-C(16) 118.8 (15), N(2)-C(21)-C(7) 122.3 (14), C(16)-C(21)-C(7) 118.9 (11), C(13)-C(20)-C(12) 127.9 (14), C(13)-C(20)-C(5) 111.5 (12), C(12)-C(20)-C(5) 120.6 (11), C(23)-C(19)-C(18) 120.6 (14), N(1)-C(18)-C(19) 120.6 (14), N(1)-C(18)-C(14) 120.0 (14), C(19)-C(18)-C(14) 119.3 (16), O(2)-C(17)-C(13) 124.2 (13), O(2)-C(17)-C(3) 128.5 (13), C(13)-C(17)-C(3) 107.3 (10), C(21)-C(16)-C(9) 118.0 (14), C(18)-C(14)-C(8) 118.6 (14), C(20)-C(13)-C(17) 109.6 (13), C(20)-C(13)-C(6) 129.8 (13), C(17)-C(13)-C(6) 120.4 (10), C(22)-C(11)-C(7) 120.8 (14), C(24)-C(10)-C(23) 124.8 (12), C(24)-C(10)-C(8) 120.2 (12), C(23)-C(10)-C(8) 115.0 (13), C(22)-C(9)-C(16) 122.7 (14), C(14)-C(8)-C(10) 123.1 (12), C(21)-C(7)-C(11) 122.2 (14), O(1)-C(5)-C(20) 123.6 (12), O(1)-C(5)-C(3) 128.7 (14), C(20)-C(5)-C(3) 107.7 (11), C(24)-C(3)-C(17) 129.1 (10), C(24)-C(3)-C(5) 127.0 (12), C(17)-C(3)-C(5) 103.9 (12).

3.4 Xanthylidene

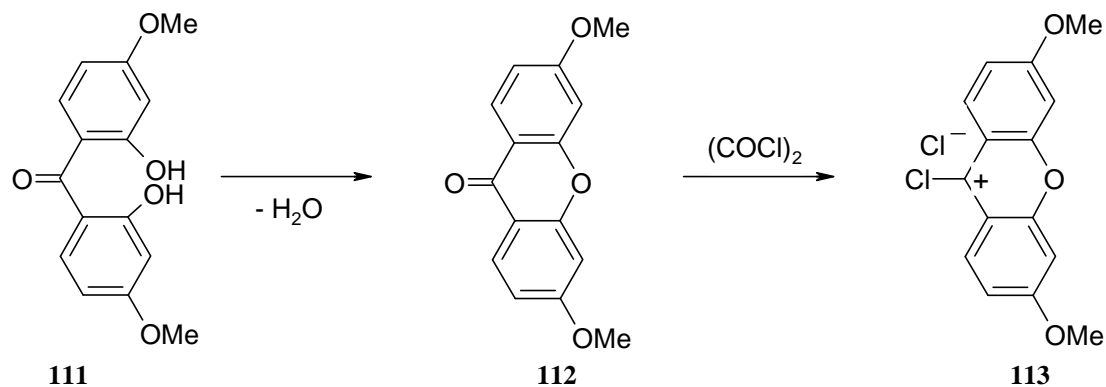
Schönberg *et al.* haben 1953 die Synthese von Indan-2-(9'-Xanthyriden)-1,3-dion (**2A**) und Indan-2-(9'-thioxanthyriden)-1,3-dion (**2B**) veröffentlicht ^[23]. Die Xanthone (**107A**) bzw. Thioxanthon (**107B**) wurden durch mehrstündiges Erhitzen mit Thionylchlorid in die reaktiven 9-Chlorxanthylium-chloride **108** übergeführt und diese mit 1,3-Indandion kondensiert. Da bisherige Autoren keine Elektronenspektren und NMR-Daten angegeben hatten, wurde **2** zu Vergleichszwecken nochmals synthetisiert.



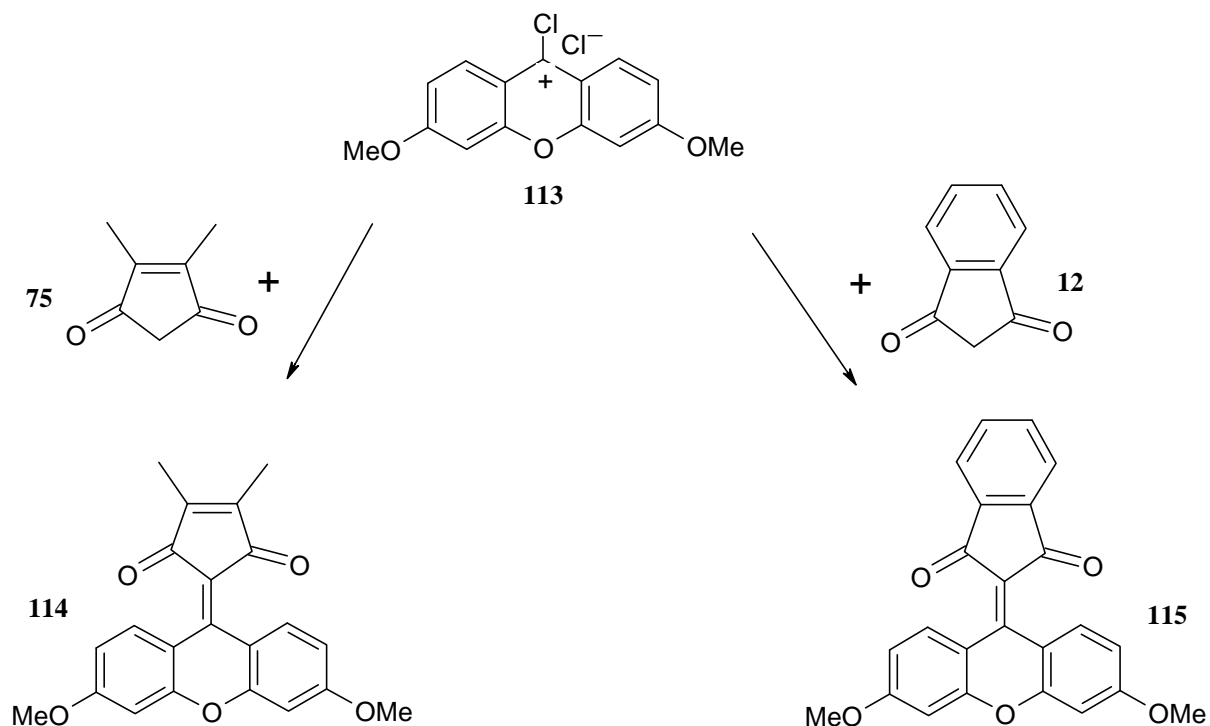
Durch Umsetzung der 9-Chlorxanthylium-hexachlorphosphate **109** mit 4,5-Dimethylcyclopent-4-en-1,3dion (**75**) erhält man **110**. Die 9-Chlorxanthyliumhexachlorphosphate **109** wiederum gewinnt man durch Umsetzung der Ketone **107** mit 2 Äquivalenten Phosphorpentachlorid in Phosphorylchlorid in Anlehnung an die Vorschrift von Fanghänel ^[176].



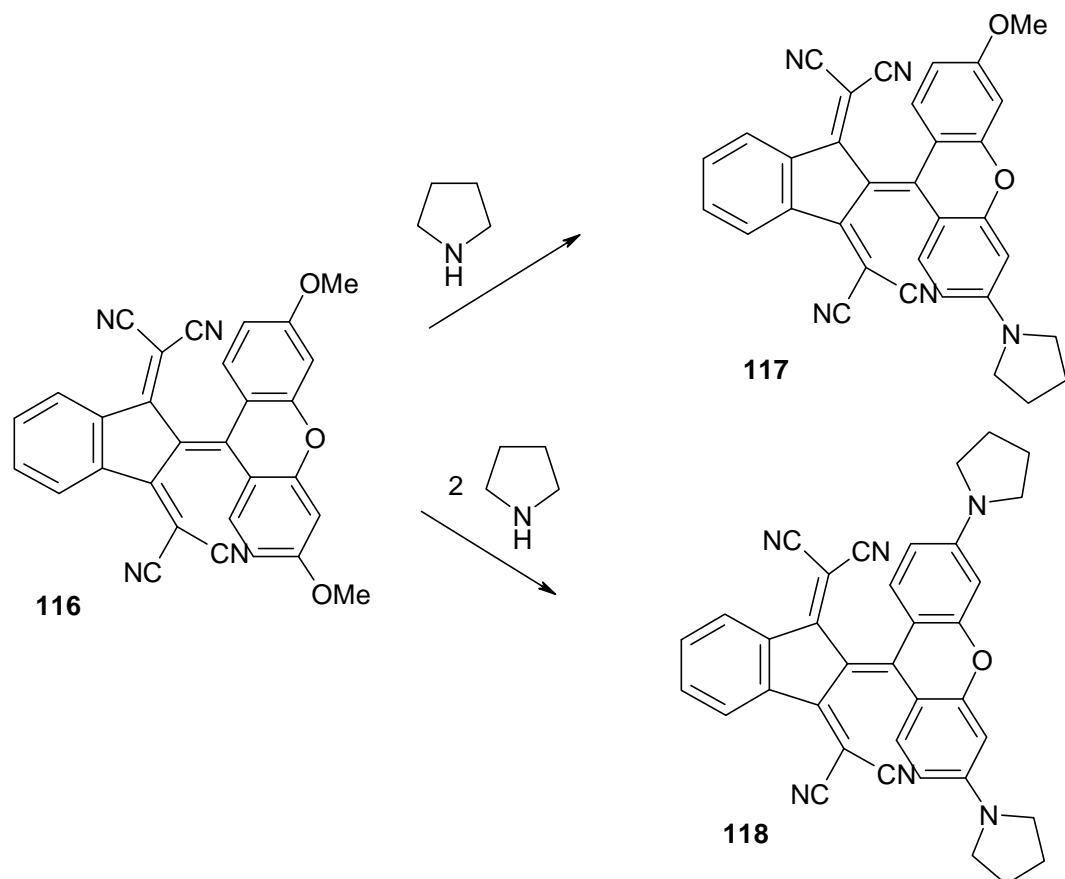
3,6-Dimethoxyxanthon (**112**) erhält man aus dem käuflichen 2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenon (**111**) durch Wasserabspaltung im Autoklaven bei 230 °C ^[177]. **113** wiederum gewinnt man quantitativ durch Umsetzung von 3,6-Dimethoxyxanthon (**112**) mit Oxalylchlorid.



Weitere Xanthenderivate **114** und **115** wurden durch Umsetzung von 9-Chlor-3,6-dimethoxyxanthylum-chlorid (**113**) mit **75** bzw. **12** durch Zusatz von N-Ethyl-diisopropylamin (Hünig-Base) synthetisiert.

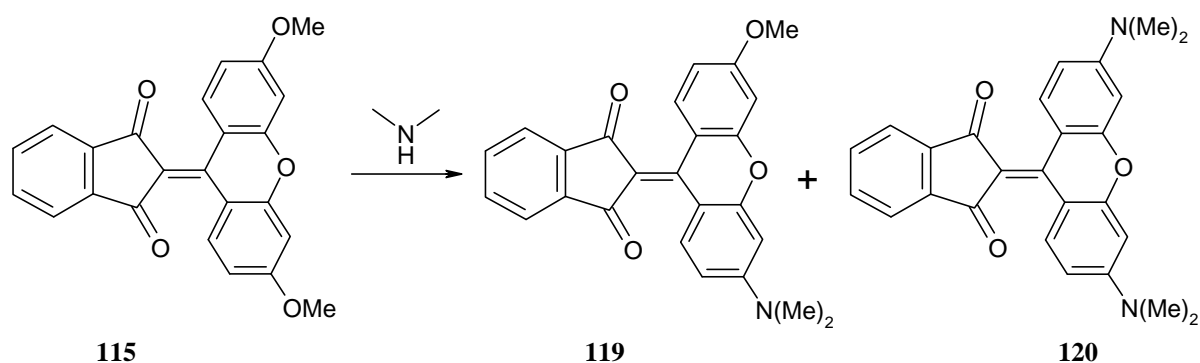


Von Beck ^[39] wurde **116** durch Kondensation von **13** mit **113** hergestellt. Die beiden Methoxygruppen in **116** lassen sich nacheinander leicht durch nucleophile aromatische Substitution mit sekundären Aminen austauschen. Beck erhielt so mit Pyrrolidin die Derivate **117** und **118**.



Bei Behandlung von **114** mit Dimethylamin war erst nach mehrstündigem Erhitzen mit Dimethylamin ein kleiner weiterer roter Punkt im DC zu erkennen; auf eine Isolierung von Produkten wurde deshalb verzichtet.

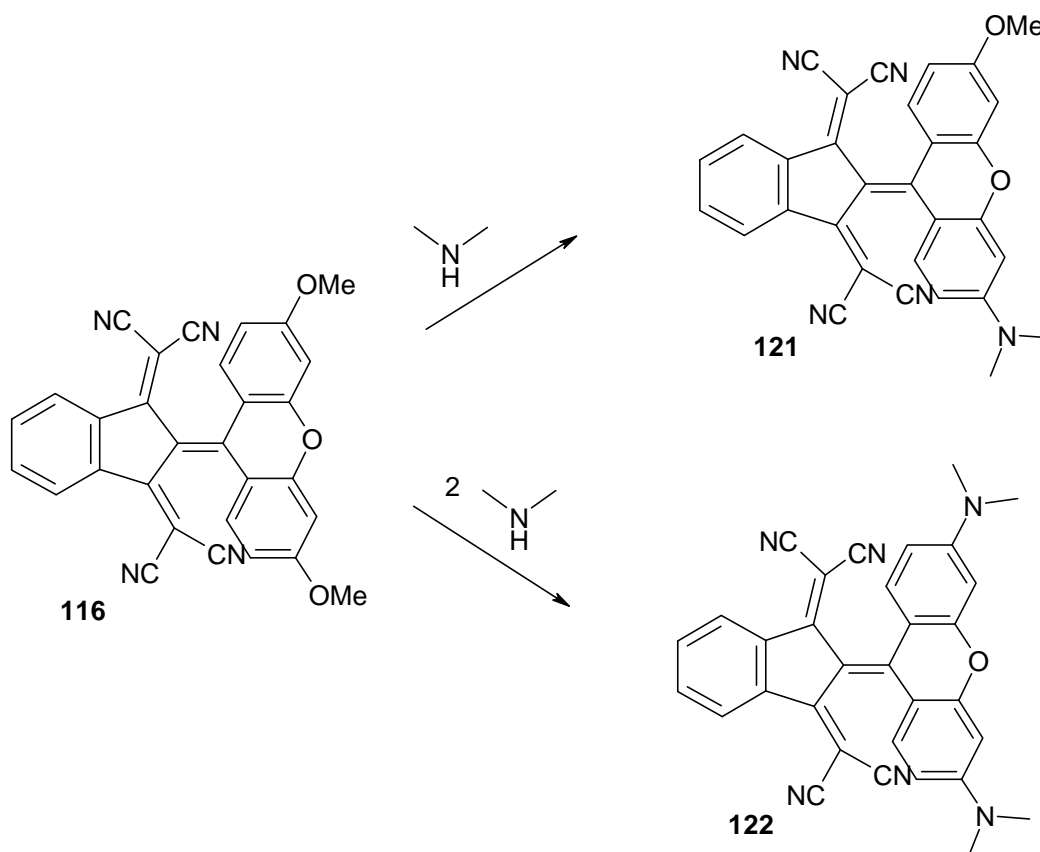
Dagegen führte die Umsetzung von **115** mit einem Überschuß von Dimethylamin bei Raumtemperatur langsam zu einem Gemisch von Monosubstitutionsprodukt **119**, wenig Disubstitutionsprodukt **120** und unverändertem **115**.



119 ließ sich von **120** durch präparative Säulenchromatographie an Kieselgel abtrennen. Größere Mengen an **120** wurden durch mehrstündiges Erhitzen von **119** mit Dimethylamin erhalten.

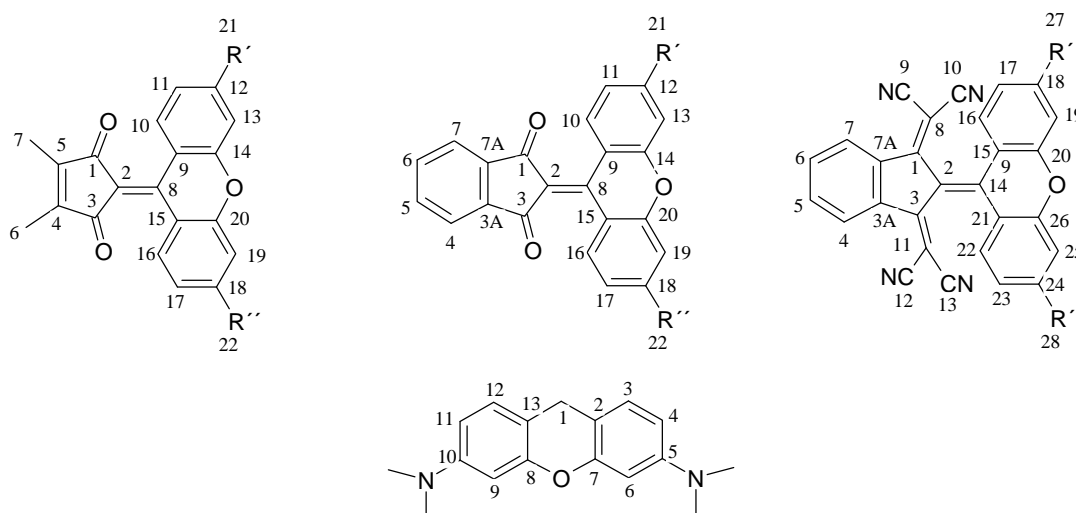
Beim Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren von **114**, **115**, **119** und **120** an den von Beck erhaltenen Verbindungen **116**, **117** und **118** fiel auf, daß Beck ein Fehler bei der Zuordnung der ^{13}C -Signale unterlaufen ist^[39].

Um dennoch zu den hier synthetisierten Verbindungen **114**, **115**, **119** und **120** einen exakten Vergleich zu haben, wurde **116** nochmals hergestellt und auch die nucleophile aromatische Substitution durchgeführt, allerdings unter Anwendung von Dimethylamin. Auf diese Weise wurden die Verbindungen **121** und **122** erhalten. Im Experimentellen Teil sind die korrigierten Daten vollständig angegeben.



3.4.1 ^{13}C -NMR-Spektren der Xanthylidene

In Tabelle 10 sind die wichtigsten ^{13}C -NMR-Daten der 3,6-Dimethoxyxanthylidene **114**, **115**, **116** und der 3,6-Bis(dimethylamino)xanthylidene **120** und **122** zusammengestellt (Atomnummerierung gemäß folgenden Schema).



Schema 1 Atomnummerierung der Xanthyliden-Verbindungen

Zur Vereinfachung ist in Tabelle 10 für den Xanthenteil von **114**, **115**, **116**, **120** und **121** die Numerierung von **123** übernommen.

Tabelle 10						
^{13}C -NMR-Spektren der Xanthylidene 114 , 115 , 116 , 120 und 122 ;						
Numerierung des Xanthenmolekülteils gemäß 123						
	114	115	116	120	122	123 ^[178]
2	113.4	114.78	103.52	112.53	103.94	--
Nr. des Xanthenmolekülteils gemäß 123						
1	148.26	157.95	163.37	154.82	155.21	146.1
2, 13	114.56	115.33	121.06	113.58	116.77	113.6
3, 12	134.08	132.80	131.34	135.22	131.85	133.1
4, 11	111.65	114.37	120.49	111.09	114.10	114.3
5, 10	164.17	166.48	170.75	157.38	147.32	157.2
6, 9	99.69	99.27	100.31	95.42	97.11	95.9
7, 8	155.37	156.53	158.49	156.00	157.17	157.0

Wie aus Tabelle 10 ersichtlich, sind die chemischen Verschiebungen der Signale der Doppelbindungskohlenstoffatome in **114** und **115** etwa gleich groß, nur bei **116** und **122** ist eine deutliche Hochfeldverschiebung für C-2 zu beobachten. Die chemischen Verschiebungen der Signale der Doppelbindungskohlenstoffatome unterliegen den gleichen Einflüssen wie bei den Diphenylethylenen.

Aus Tabelle 10 ist weiter ersichtlich, daß die Differenz $\Delta\delta$ zwischen den Signalen der Kohlenstoffatome der Doppelbindung in der Reihe **114** (34.86 ppm) über **115** (43.19 ppm) nach **116** (59.82 ppm) zunimmt, da durch den stärkeren Akzeptor eine stärkere Polarisierung der Doppelbindung erfolgt. Beim Ersatz der Methoxygruppen durch Dimethylaminogruppen erfahren besonders die Signale der C-Atome 5 und 10 eine Hochfeldverschiebung, die sich in abgeschwächter Form ebenfalls auf die Lage der Signale der restlichen C-Atome des Xanthenmolekülteils auswirkt. Beck^[39] hat versehentlich die Signale der Kohlenstoffatome 3, 4, 6 und 7 des Xanthenteils miteinander vertauscht. Der vorgenommene Tausch kann nicht richtig sein, da die Signale der Kohlenstoffatome 6 und 9 jeweils am meisten hochfeldverschoben erscheinen müssen. Diese Hochfeldverschiebung (95.9 ppm) für 6 bzw. 9 ist in Übereinstimmung mit Inkrementrechnungen und Literaturbeispielen für donor meta-disubstituierte Aromaten, wie sie in der Literatur^[179, 180] an Vergleichsverbindungen auch korrekt angegeben sind. Beck dagegen hat den Kohlenstoffatomen 6 und 9 eine starke Tieffeldverschiebung (133.1 ppm) zugeordnet. Die Literaturangaben^[178] der Zuordnung der ¹³C-NMR-Signale in **123** ("Pyronin Y") sind korrekt angegeben, die Beck aber falsch übernommen hat. Die richtige Zuordnung ist in Tabelle 10 wiedergegeben.

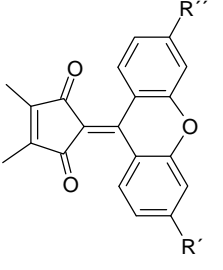
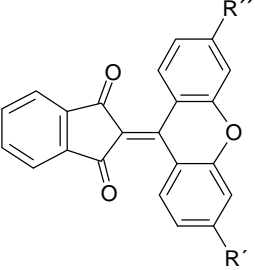
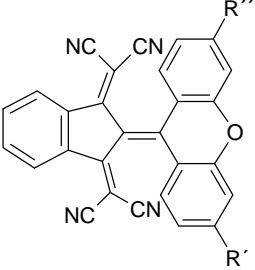
In Tabelle 11 sind die ¹³C-NMR-Daten der Verbindungen **2A/B** und **110A/B** zusammengestellt.

Tabelle 11				
¹³ C-NMR-Spektren der Xanthylidene 2 und 110				
	110A	2A	110B	2B
1,3	192.81	189.54	192.06	188.65
2	117.98	121.97	119.55	123.71
8	143.91	154.82	148.17	153.82
9, 15	120.75	121.18	130.90	131.07
10, 16	132.24	135.00	131.01	131.33
11, 17	121.88	123.24	126.36	126.41
12, 18	131.41	132.78	129.31	128.90
13, 19	116.30	117.23	124.50	124.54
14, 20	153.55	153.70	134.35	134.20

Die Differenz $\Delta\delta$ der Signale für die Atome der zentralen Doppelbindung ist im Vergleich zu denen der 3,6-disubstituierten Xanthyliiden-Derivate deutlich geringer, da das unsubstituierte Xanthenmolekülteil einen schwächeren Donor darstellt. Durch die Einführung der Substituenten in Position 3 und 6 wird die Donoreigenschaft des Xanthenteils erheblich erhöht. Dies führt zu einer stärkeren Polarisierung der zentralen Doppelbindung, so daß die beiden Molekülhälften in **114** bis **116** stärker tordiert sind als dies bei **2A** und **110A** der Fall ist. Die im Teil 3.4.3 diskutierten Röntgenstrukturanalysen von Vertretern der Xantheme sind in Übereinstimmung mit den hier angesprochenen Bindungsverhältnissen.

3.4.2 Elektronenspektren der Xanthyldene

Bei den Xanthyldenen ist eine bathochrome Verschiebung in der Reihe **114-115-116** zu beobachten (Tabelle 12). Die starke bathochrome Verschiebung von **116** gegenüber **115** ist nicht zuletzt auch auf die stärkere Torsion in den Verbindungen **116**, **121** und **122** gegenüber **115**, **119** und **120** zurückzuführen.

Tabelle 12				
Elektronenspektren der Xanthyldene				
λ_{\max} [nm] ($\lg \epsilon$) [l/(mol cm) x 10 ⁻⁵] in Chloroform				
			R'	R''
--	528 (4.20), sh (120)	610 (4.54) (122)	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂
--	558 (4.50) (119)	715 (3.55) (121)	OCH ₃	N(CH ₃) ₂
493 (3.93) (114)	543 (4.28) (115)	772 (3.60) ^[39] (116)	OCH ₃	OCH ₃
338 (4.08) (110A)	443 (3.90) * (2A)	621 (4.03), sh ** ^[39] (124)	H	H
* vergleiche Hinweis F1 auf Seite 5 ** gemessen in DMF				

Durch die Einführung von Donorsubstituenten in Position 3 und 6 des Xanthenmolekülteils tritt gegenüber dem unsubstituierten Derivaten ebenfalls eine bathochrome Verschiebung auf. Aus Tabelle 12 ist ersichtlich, daß **115** und **116** bei längeren Wellenlängen als **122** und **120** absorbieren. Dies ist auf den ersten Blick nicht verständlich, da die Einführung eines stärkeren Donors zu einer bathochromen Verschiebung führen sollte, wie man es bei den entsprechenden Diphenylderivaten auch beobachtet. Die hypsochrome Verschiebung ist dadurch erklärbar, daß **120** bzw. **122** im Grundzustand erheblich stärker polarisiert vorliegen, als **115** bzw. **116**. Das HOMO des polaren Grundzustandes von **120** und **122** sollte demnach energetisch unter dem HOMO des weniger polaren Grundzustandes von **115** und **116** liegen (siehe Abbildung 8).

Eine elektronische Anregung sollte in **115** bzw. **116** einen polareren angeregten Zustand bewirken, während in **120** bzw. **122** die elektronische Anregung einen unpolaren angeregten Zustand bewirkt. Da ein stärkerer polarer Zustand in den Xanthylienen energetisch bevorzugt ist, werden zur elektronischen Anregung in **115** und **116** Lichtquanten höherer Energie benötigt. Als Folge davon absorbieren **115** und **116** bei kürzeren Wellenlängen.

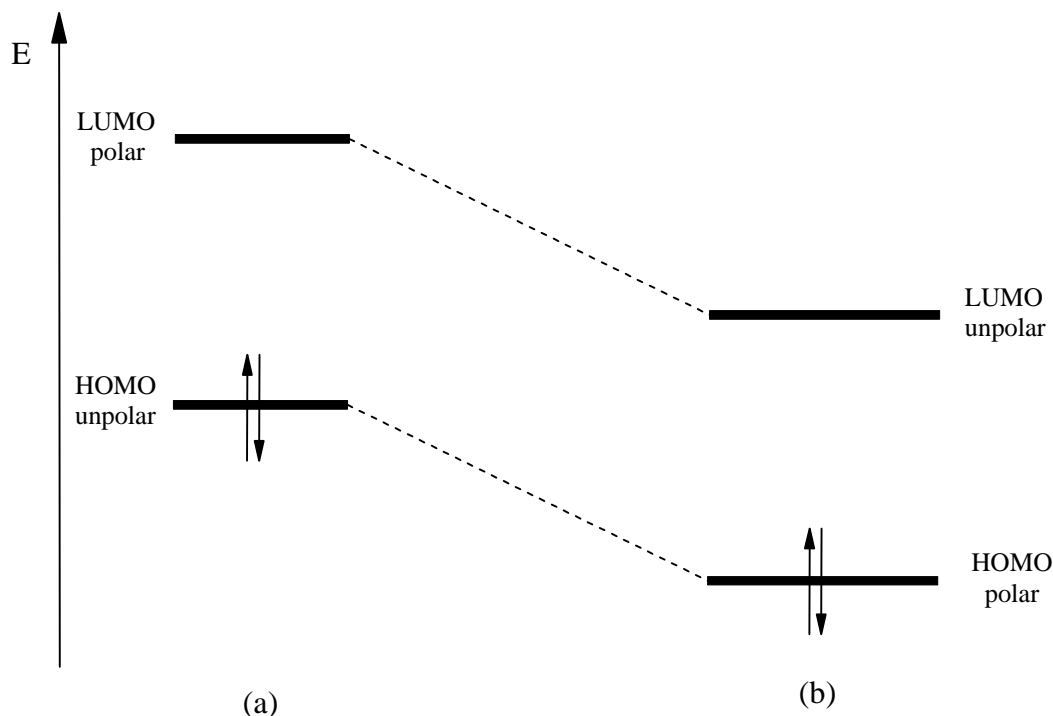
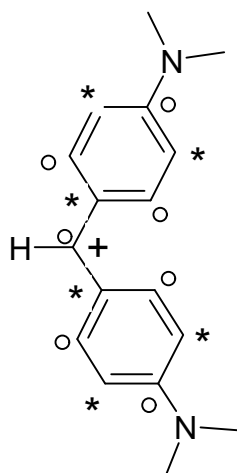
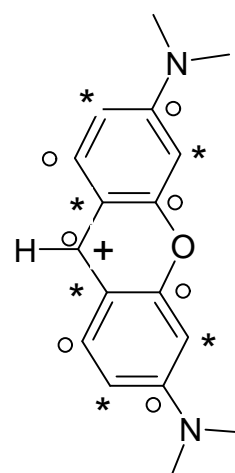


Abbildung 8 Schematische Darstellung der energetischen Lage von HOMO und LUMO
(a) in **115** und **116**, (b) in **120** und **122**

Gestützt werden diese Annahmen dadurch, daß die hypsochrome Verschiebung von **122** gegenüber **116** stärker ausfällt, als bei dem weniger stark tordierten **120** gegenüber **115**. **119** dagegen absorbiert gemäß der Theorie längerwellig als **115**, während **121** gegenüber **116** eine deutliche hypsochrome Verschiebung aufweist (siehe Tabelle 12). Daraus wird ersichtlich, daß die sterische Hinderung der eigentliche Grund für dieses Phänomen ist. Durch PPP-Rechnungen ist die energetische Lage von HOMO und LUMO nur unzureichend berechenbar, da die genauen Bindungsverhältnisse nicht bekannt sind. Auch kann der energetische Unterschied zwischen HOMO und LUMO nicht exakt berechnet werden. Die Xanthyliene kann man als sauerstoffüberbrückte Diphenylethylene betrachten. Durch die Einführung des Sauerstoffatoms wird das Gerüst der Diphenylethylene planar. Nach der Störungstheorie von Dewar^[173b] muß ein Elektronendonator als Substituent an einem ungestörten Zentrum zu einem hypsochromen Effekt führen, da das LUMO stärker als das HOMO angehoben wird und der Grenzorbitalabstand insgesamt vergrößert wird, wie nachstehend dargestellt.



Michlers Hydroblau
 $\lambda_{\max} = 614 \text{ nm (5.18)}$ ^[181]

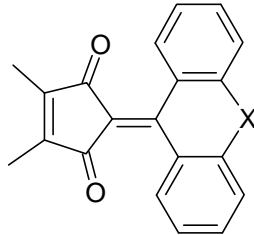
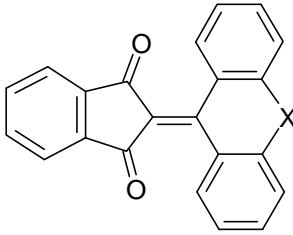
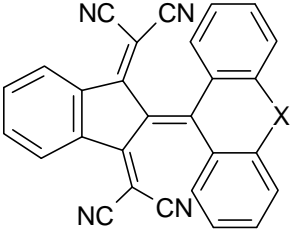


Pyronin Y
 $\lambda_{\max} = 549 \text{ nm (5.06)}$ ^[178]

Tabelle 13						
Elektronenspektren der Diphenylethylene und Xanthyliene						
λ_{\max} [nm] (lg ϵ) [1/(mol cm) x 10 ⁻⁵] in Chloroform						
Diphenylethylen ohne X	Xanthylieden X = O	Diphenylethylen ohne X	Xanthylieden X = O	Diphenylethylen ohne X	Xanthylieden X = O	R
451 (4.56)	--	515 (4.75)	528 (4.20)	703 (4.17)	772 (3.60)	N(CH ₃) ₂
(85)		(88)	(120)	(91)	(116)	
400 (3.70), sh	493 (3.93)	449 (4.12)	543 (4.28)	686 (4.00)	528 (4.20)	OCH ₃
(87)	(114)	(90)	(115)	(93)	(120)	

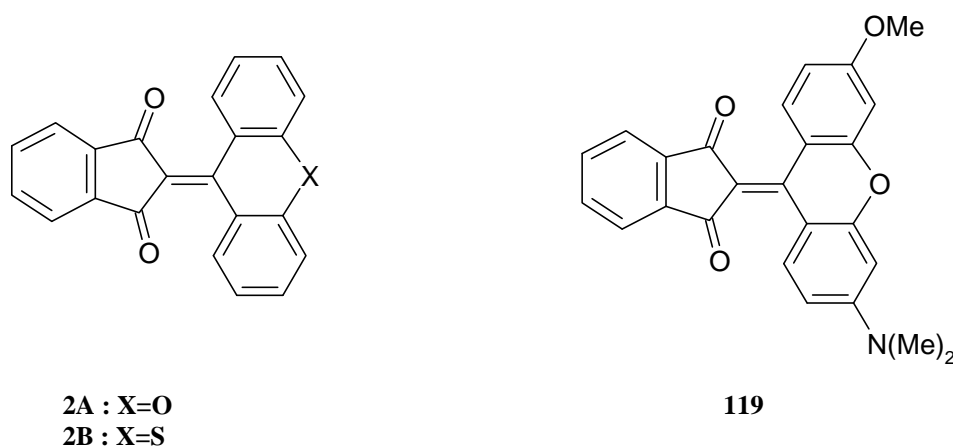
Aus Tabelle 13 erkennt man, daß bei fast allen Verbindungspaaren das Xanthylieden entsprechend der Theorie bei längeren Wellenlängen absorbiert als das Diphenylethylen. Nur bei **122** findet man eine hypsochrome Verschiebung gegenüber **91**. Die Erklärung findet sich in den obigen Überlegungen zum Polarisationszustand der Verbindungen. Das planare Gerüst der Xanthenmolekülhälften führt aufgrund größerer sterischer Hinderung zu einer stärkeren bathochromen Verschiebung als es die Diphenylethylene bewirken können. Die Diphenylethylene können einer sterischen Hinderung durch Drehung der einzelnen aromatischen Ringe besser aus dem Wege gehen als das planare Xanthengerüst.

Aus Tabelle 14 kann man den Einfluß des Schwefelatoms ermessen. Da Schwefel ein stärkerer Donor als Sauerstoff ist, absorbieren die 10-Oxoderivate **2A** und **110A** kürzerwellig als die 10-Thioxanthylidene **2B** und **110B**. Nur **124** absorbiert bei längeren Wellenlängen als **125**, was auf den Einfluß der stärkeren sterischen Hinderung in **124** und **125** gegenüber **2A** und **2B** zurückzuführen ist.

Tabelle 14			
Vergleich der Elektronenspektren von Diphenylethylenen mit Xanthylidenen *			
λ_{\max} [nm] ($\lg \epsilon$) [$l/(\text{mol cm}) \times 10^{-5}$] in Chloroform			
			X
388 (4.56) (110A)	443 (3.90) (2A)	621 (4.03), sh ** (124)	O
408 (3.75) (110B)	536 (3.98) (2B)	595 (4.09) ** (125)	S
* vergleiche Hinweis in Fußnote F1 auf Seite 5 ** gemessen in DMF			

3.4.3 Röntgenstrukturanalysen

Schönberg *et al.* haben 1983 eine Röntgenstrukturanalyse von **2A** veröffentlicht ^[24]. Die zentrale Doppelbindung in **2A** ist auf 140.5 pm geweitet, was auf eine starke Beteiligung der betainischen Grenzstruktur am Grundzustand schließen läßt. Die beiden Molekülhälften sind nach Schönbergs Ergebnissen um $\omega = 47.2^\circ$ gegeneinander tordiert. Neuesten Untersuchungen zufolge ^[25] beträgt der Torsionswinkel in **2A** aber nur $\omega = 41.5^\circ$ (siehe Fußnote F1, Seite 5).



2-(9'-Thioxanthyliden)-1,3-indandion **2B** dagegen existiert in einer tordierten Form (42.5°), einer tordiert-pyramidalisierten ($\omega = 44.1^\circ$; $\Theta_{\text{dih}} = 11.1^\circ$) und in einer rein pyramidalisierten Form ($\Theta_{\text{dih}} = 53.5^\circ$). Die pyramidalisierte Form von **2B** unterscheidet sich von der tordierten in der Farbe der Kristalle. In Lösung zeigen beide Formen aber das gleiche Elektronenspektrum ^{F11}. Diese Erscheinung konnte bestätigt werden. **2B** zeigt unter einem Mikroskopheiztisch ab ca. 225°C eine gewisse Sublimation der rotbraunen Kristalle und am oberen Objektträgerglas scheiden sich sowohl gelbe als auch orange Kristalle ab, die ca. 10°C höher zu schmelzen beginnen.

Im Rahmen dieser Diplomarbeit konnte von dem 3,6-donorsubstituierten Xanthenderivat **119** eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt werden (siehe Abbildung 8). Die beiden Molekülhälften in **119** sind um den Winkel 49.2° gegeneinander tordiert, jede der 4 Molekülhälften für sich ist aber planar. Der Einfluß der beiden Donorsubstituenten in 3- und 6-Stellung läßt sich daraus gut erkennen. Die Substituenten bewirken eine höhere Beteiligung einer dipolaren Grenzstruktur am Grundzustand, so daß der betainische Charakter der Doppelbindung stärker ausgeprägt ist.

Die zentrale Doppelbindung ist bei **119** (C(1)-C(10) 144.4 pm) um 4 pm länger als in **2A**. Man muß eigentlich mehr von einer Einfachbindung mit Doppelbindungscharakter als von einer Doppelbindung mit Einfachbindungscharakter sprechen. Dies ist ein weiterer Beweis dafür, daß der betainische Charakter der zentralen Doppelbindung bei **119** stärker ausgeprägt ist als bei **2A**.

^{F11} bezüglich der Literaturangaben zum Elektronenspektrum von **2B** vgl. Fußnote F1 auf Seite 5.

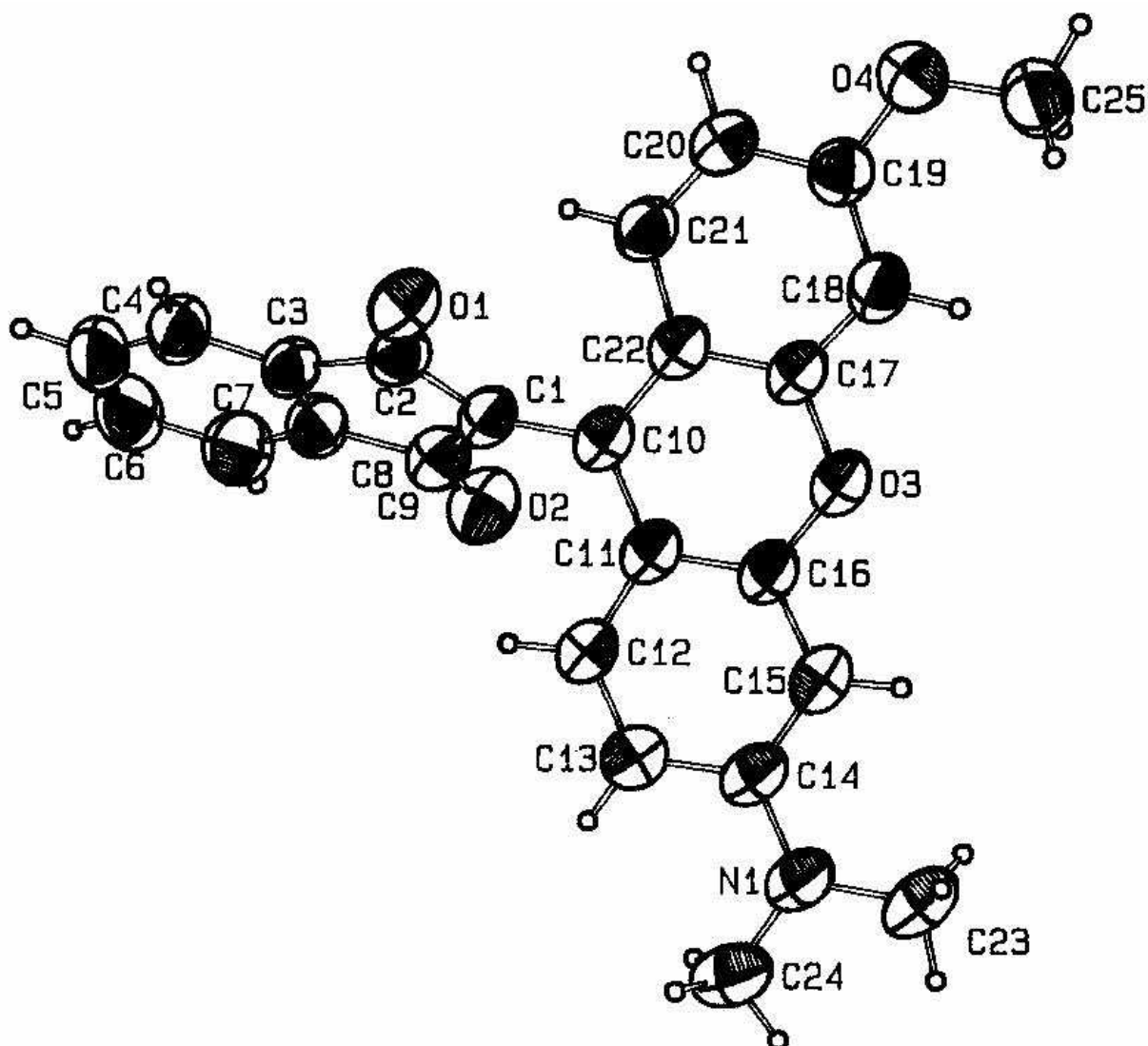


Abbildung 9 Struktur von 119 im Kristall (ORTEP)

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel, Torsionswinkel und Interplanarwinkel:

Bindungslängen [pm]: C(1)-C(10) 144.4 (3), C(1)-C(2) 143.5, C(1)-C(9) 143.7 (4), C(2)-C(3) 149.3 (4); C(8)-C(9) 150.5 (4), O(1)-C(2) 123.8 (3), O(2)-C(9) 123.5, C(10)-C(11) 142.2 (3), C(11)-C(12) 141.1 (4), C(12)-C(13) 135.8 (3), C(13)-C(14) 142.3 (4), C(14)-C(15) 139.7 (4), C(15)-C(16) 137.9 (3), C(11)-C(16) 140.8 (3), O(3)-C(16) 136.7 (3), O(3)-C(17) 136.3 (3), C(17)-C(18) 137.8 (4), C(17)-C(22) 140.2 (3), C(18)-C(19) 138.6, C(19)-C(20) 139.6 (4), C(20)-C(21) 135.8 (4), C(21)-C(22) 141.7 (3), C(10)-C(22) 143.0 (3), N(1)-C(14) 135.6 (3), N(1)-C(23) 145.3 (4), N(1)-C(24) 143.6 (4), O(4)-C(19) 135.9 (3), O(4)-C(25) 141.1 (3).

Bindungswinkel [°]: C(1)-C(2)-C(3) 107.5 (3), C(1)-C(9)-C(8) 107.0 (2), C(2)-C(1)-C(9) 108.6 (2), O(1)-C(2)-C(1) 129.4 (2), O(1)-C(2)-C(3) 123.0 (2), O(2)-C(9)-C(1) 128.9 (2), O(2)-C(9)-C(8) 124.0 (3), C(2)-C(1)-C(10) 126.6 (2), C(9)-C(1)-C(10) 124.7 (2), C(1)-C(10)-C(11) 120.9 (2), C(1)-C(10)-C(22) 122.2 (2), C(11)-C(10)-C(22) 116.9 (2).

Torsionswinkel [°]: C(10)-C(1)-C(2)-O(1) 2.53 (0.43), C(10)-C(1)-C(9)-O(2) -7.98 (0.44), C(2)-C(1)-C(10)-C(22) -51.20 (0.37), C(2)-C(1)-C(10)-C(11) 128.96 (0.27), C(9)-C(1)-C(10)-C(11) -46.79 (0.36), C(9)-C(1)-C(10)-C(22) 133.05 (0.27).

Interplanarwinkel [°]: Ebene 1 : Ebene 2: 49.24 ± 0.10 (Ebene 1 = Indandionenteil, Ebene 2 = Xanthenteil).

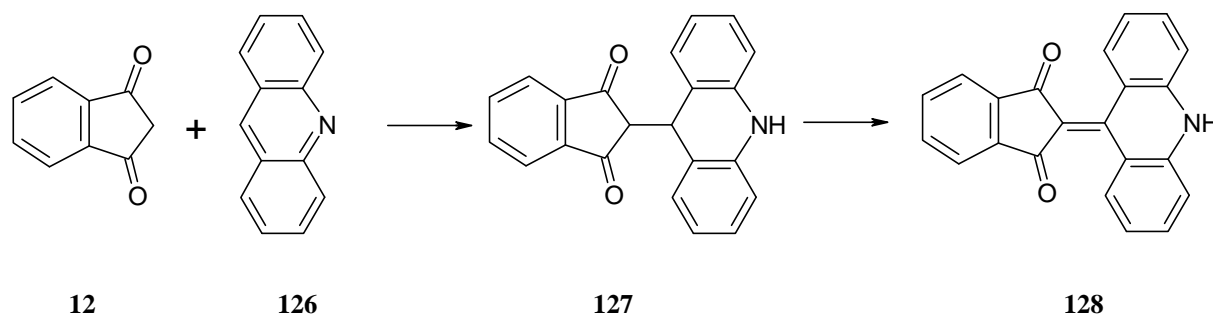
Erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang das Schmelzverhalten von 2-(3',6'-Dimethoxy-9'-thioxanthyliden)-1,3-indandion (**115**). Nach der im Experimentellen Teil angegebenen Vorschrift erhält man rotbraune Kristallnadeln, die bei 267-268 °C eine rote Schmelze geben. Läßt man die Schmelze abkühlen, so scheiden sich daraus nicht mehr die rotbraunen Nadeln, sondern beige bis grünbraune Rauten aus. Es ist daher anzunehmen, daß Verbindung **115** ein weiterer Vertreter von Molekülen ist, die sowohl in pyramidalisierter als auch in tordierter Form auftreten können. Leider konnte wegen Zeitmangel bis jetzt aus der Schmelze noch kein geeigneter Kristall erhalten werden, um diese Vermutung zu untermauern.

Auch Beck konnte durch Kondensation aktivierter Ketone mit 1,3-Bis(dicyanmethylen)indan (**13**) verschiedene Xanthylienderivate herstellen ^[39]. Bei diesen Xanthyliiden-Derivaten ist durch die sterisch anspruchsvolleren Dicyanmethylen-gruppierungen eine noch stärkere Verdrillung der beiden Molekülhälften um die zentrale Doppelbindung zu erwarten. Die Dicyanmethylen-gruppen sind zudem stärkerere Akzeptoren als die Carbonylfunktionen in 1,3-Indandion (**12**), wodurch eine stärkere Polarisierung der zentralen Doppelbindung bewirkt wird und die Molekülhälften stärker gegeneinander tordiert sind. In der Röntgenstruktur von **118** fand sich ein Torsionswinkel von 69.2 °, die zentrale Doppelbindung ist stark auf 147.9 pm geweitet und liegt eher im Bereich einer C-C-Einfachbindung ^[39].

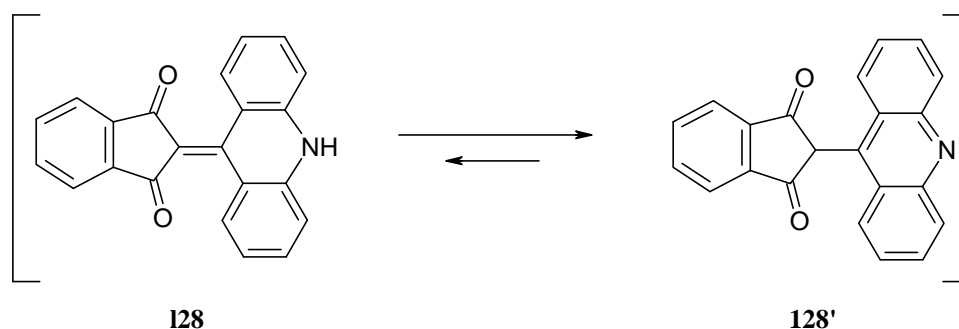
3.5 Versuch der Kondensation von **12**, **13** und **75** mit Acridinen

Sowohl Kröhnke als auch Dimroth und Crigee haben durch Addition methylenaktiver Verbindungen an N-Acridiniumsalse Kondensationsprodukte erhalten ^[182, 183].

Die Umsetzung von 1,3-Dionen mit Acridin (**126**) führt zu 9-substituierten Acridanen **127**, die leicht zu Methylenacridinen **128** dehydriert werden können ^[184].



128 unterliegt einem tautomeren Gleichgewicht.

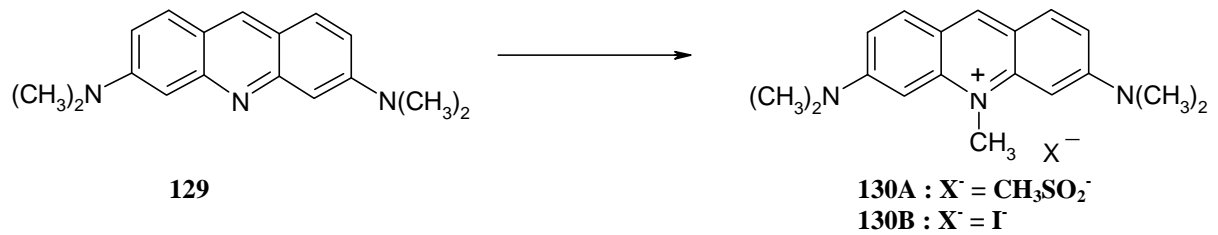


Es wurde vergeblich versucht, 1,3-Bis(dicyanmethyl)indan (**13**) mit Acridin zu kondensieren. Möglicherweise ist die starke sterische Abschirmung der methylenaktiven CH₂-Position in **13** dafür verantwortlich. Die Reaktion von **126** mit Cyclopent-4-en-1,3-dion dagegen führt wie die mit **12** zu den gewünschten Produkten ^[182, 183].

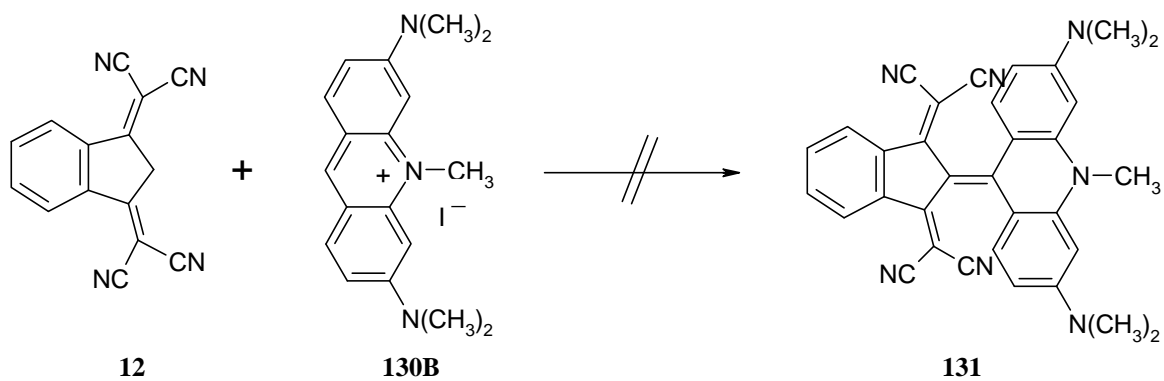
Ebenso wurde versucht, an 3,6-Bis(dimethylamino)-10-methylacridiniumjodid (**130**) eine Addition methylenaktiver Verbindungen zu erreichen.

Reaktionen von 10-Methylacridiniumjodid mit methylenaktiven Verbindungen führen zu den gewünschten Produkten ^[182, 183].

Zu diesem Zweck wurde Acridin-Orange (**129**, 3,6-Bis(dimethylamino)acridin) nach den Angaben von Ullman ^[185] mit Dimethylsulfat methyliert und das erhaltene methylschwefelsaure Salz **130A** mit Kaliumjodid in das N-Methyl-3,6-bis(dimethylamino)-acridinium-iodid (**130B**) übergeführt.



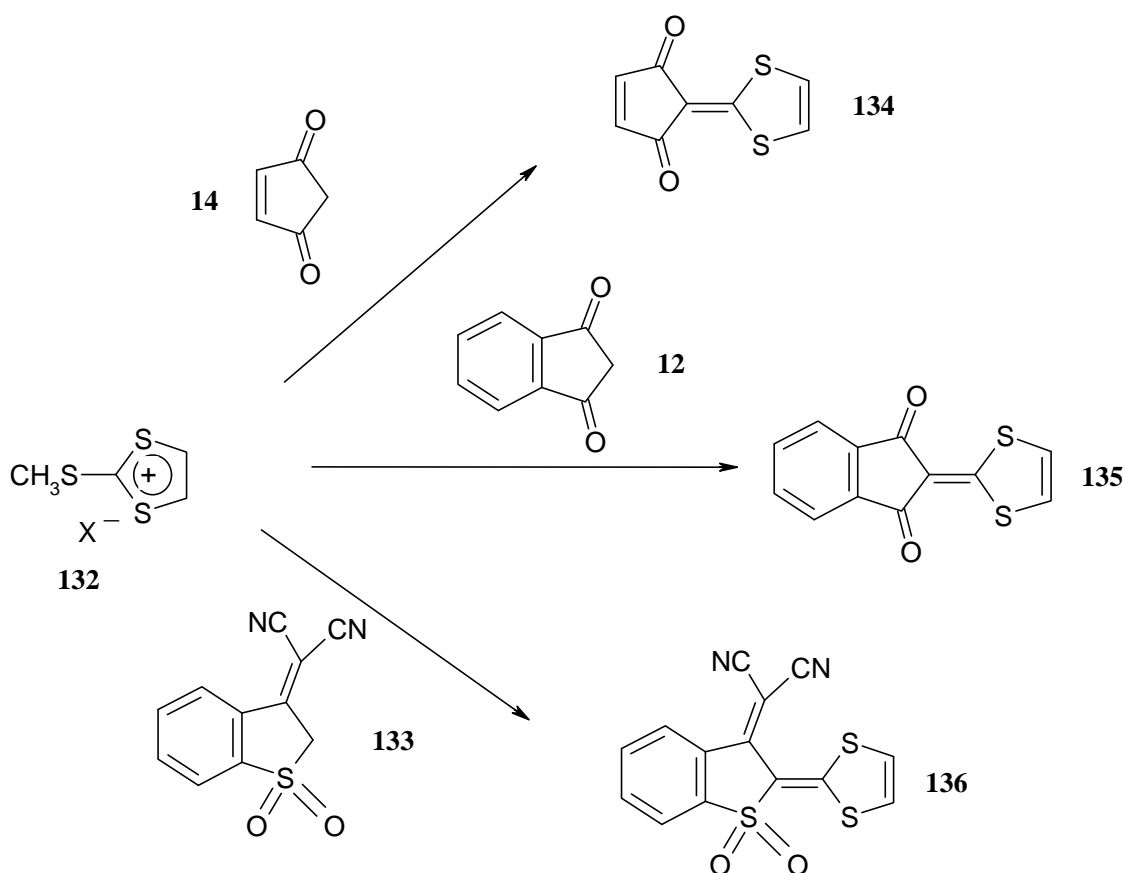
Bei der anschließenden Umsetzung von **12** mit **130B** in siedendem Methanol konnte im DC außer unveränderten Edukten kein Produkt nachgewiesen werden. Auch das Hinzufügen wenig methanolischer Kalilauge zur Bildung der Anionen von **12** bewirkte keine Umsetzung zu **131**.



3.6 Kondensation von 75 mit 1,3-Dithioliumsalzen

Gompper *et al.* konnten durch Kondensation von 1,3-Dithioliumsalzen **129** mit CH-aciden Verbindungen zahlreiche Keten-S,S-acetale herstellen ^[186]. Andere Autoren haben **12** und **14** zur Kondensation mit 1,3-Dithioliumsalzen verwendet ^[187, 188].

Kellner kondensierte 2-(2,3-Dihydro-1,1-dioxo-benzo[b]thien-3-yliden)propandinitril (**133**) mit **132** ^[189]. Beck konnte das sterisch anspruchsvollere **13** nicht mit 1,3-Dithioliumsalzen zur Reaktion bringen, stattdessen setzte er die reaktiveren 2-Chlor-dithioliumsalze ^[190] mit **13** um ^[39].



Im Rahmen dieser Arbeit wurde **75** mit dem Dithioliumsalz **137** kondensiert. Die Kondensation mit weiteren 1,3-Dithioliumsalzen wie **139** und **140** wurden ebenfalls durchgeführt, doch konnten die erhaltenen Verbindungen bis zum Abgabetermin dieser Arbeit noch nicht vollständig analytisch charakterisiert werden.

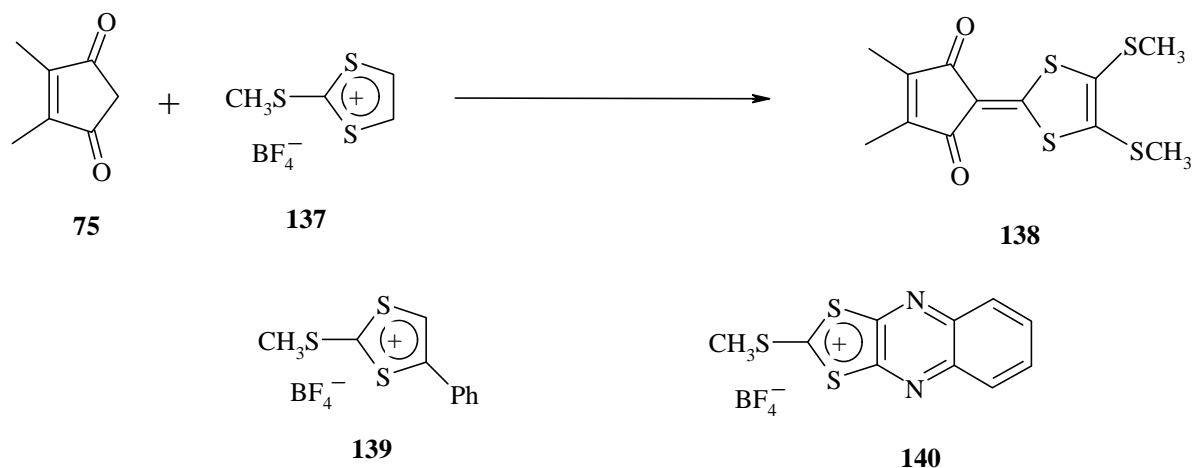


Tabelle 15					
Elektronenspektren einiger Keten-S,S-acetale					
λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$) [$l/(\text{mol cm}) \times 10^{-5}$] in Chloroform					
			R'	R''	
R	380 (4.39) ^[187]	411 (4.59) ^[187]	448 * ^[39]	H	H
H	(141)	(143)	(147)		
H	378 (4.53) ^[187]	411 (4.79) ^[187]	450 * ^[39]	$(\text{CH})_4$	
H	(142)	(144)	(148)		
CH_3	395 (4.28)	431 (4.48) ^[39]	482 (4.30) ^[39]	SCH_3	SCH_3
CH_3	(138)	(145)	(149)		
--	--	423 (4.72) ^[188]	464 * ^[39]	H	Ph
--	--	(146)	(150)		
* qualitativ					

Auch bei den in Tabelle 15 aufgeführten Verbindungen ist eine bathochrome Verschiebung von **147** gegen **143** und **141** erkennbar. **147** bis **150** zeigen Solvatochromie, bei **143** bis **146** dagegen findet sich nur eine sehr schwache Solvatochromie ^[39].

3.7 Versuche zur Einführung der Dicyanmethylen­gruppen in **14** bzw. **75**

Eine Möglichkeit der Einführung von Dicyanmethylen­gruppen besteht in der Umsetzung eines Ketons mit Malodinitril in Anwesenheit von schwachen Basen wie Ammonium- oder Natriumacetat.

Setzt man **14** oder **75** mit Malodinitril und Ammoniumacetat in Ethanol (analog der Vorschrift von Griffith zur Herstellung von **13** ^[61]) um, so kann man eine Grünfärbung der entstandenen Lösung beobachten. Die Grünfärbung resultiert aus der entstandenen Mischfarbe von unumgesetztem gelben Edukt und entstandenen blauem Produkt. Erhitzen der Lösung ist nicht erforderlich, da die beobachtete Farberscheinung sich auch bei Raumtemperatur einstellt. Wird die Lösung erhitzt, so findet man sehr schnell eine größere Menge von Polymeren, welche sich im DC durch ihre braune Farbe und Immobilität auszeichnen.

Die Isolierung des blauen Produkts gestaltet sich äußerst schwierig. Versucht man es mit der Säulenchromatographie, so läuft eine schöne himmelblaue Schicht, die langsam verblaßt und eine grünlich-graue Färbung annimmt und schließlich auf der Säule hängenbleibt.

Säuert man das Reaktionsgemisch mit verdünnten Mineralsäuren an, so verschwindet die grüne Farbe der Lösung sofort und im DC läßt sich kein weiteres Produkt erkennen. Stellt man die Reaktionslösung wieder alkalisch, so tritt keine erneute Färbung auf, was ein Zeichen für die erfolgte Zersetzung ist. Wenn das gewünschte Produkt stabil wäre, so müßte auf Zusatz von Säuren oder Basen das Farbenspiel beliebig oft wiederholbar sein.

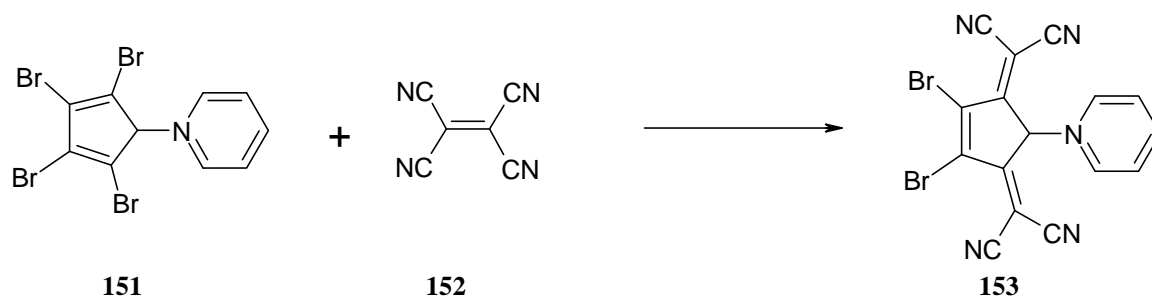
Es wurde auch versucht, in **14** bzw. **75** die Dicyanmethylen­gruppen über die von Lehnert ^[191] entwickelte und von Hünig verbesserte Methode der Einführung von CH-aciden Verbindungen mit Hilfe von Titan(IV)-chlorid zum gewünschten Produkt zu kommen. Versetzt man eine Lösung von **14** bzw. **75** nach den Angaben von Aumüller und Hünig ^[192] mit zwei Äquivalenten Titan(IV)-chlorid, so entsteht eine gelbe Suspension des Komplexes von Titan(IV)-chlorid an das 1,3-Diketon. Bei Zugabe einer Lösung von Malodinitril in Pyridin erfolgt aber sofort eine Schwarzfärbung der Lösung. Das DC dieser Lösung zeigt innerhalb der ersten Minute einen blauen Fleck, der wenig später aber nicht mehr nachweisbar ist.

Die beobachteten Farberscheinungen sind typisch für cyclische 1,3-Diketone ähnlicher Struktur. Die Beobachtung der genannten Farberscheinungen ist schon länger bekannt ^[193], doch wurden erst durch Ruggli und Maeder ^[107] ernsthafte Bemühungen unternommen, diese blauen Produkte an ähnlichen Systemen zu charakterisieren. Die genaue Identität der blauen Produkte konnten aber Ruggli und Maeder auch nicht bestimmen.

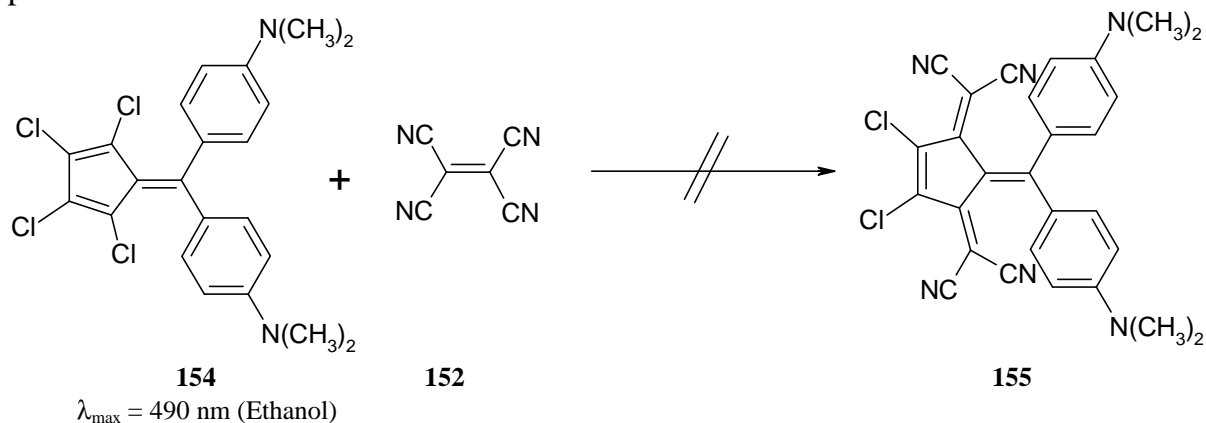
Daneben wurde versucht, **14** mit Phosphorpentasulfid in das 1,3-Dithion überzuführen, was aber wegen der hohen Empfindlichkeit von **14** scheiterte.

Ebenso konnten **14** bzw. **75** nicht am Sauerstoffatom mit Triethyloxoniumtetrafluoroborat alkyliert werden, was auch schon von anderen Autoren vergeblich versucht wurde ^[157].

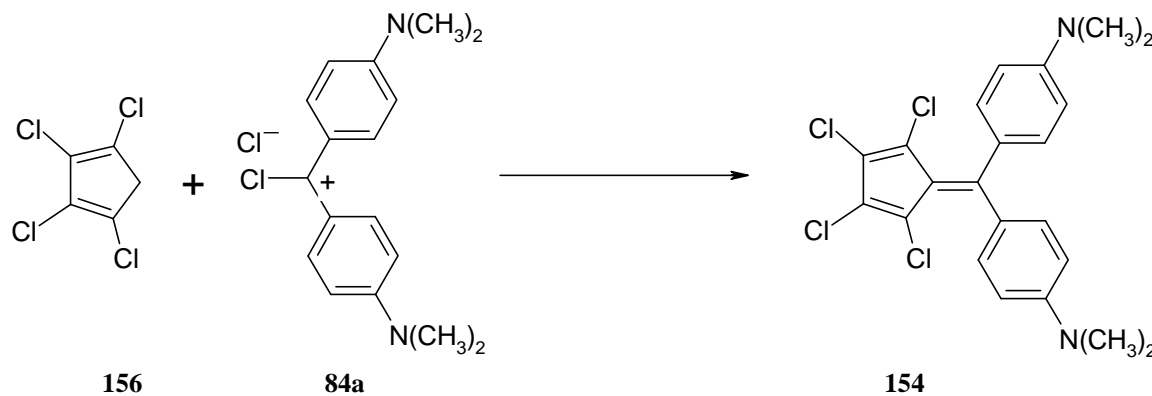
Da anscheinend der Grundkörper **15** (vgl. Seite 11) sehr instabil ist, wurde ein Versuch unternommen, auf einem ungewöhnlichen Weg zu substituierten Derivaten von **15** zu gelangen. Von Figalar ^[65] und Geßner ^[66, 67] ist bekannt, daß die Umsetzung von Ferrocen mit Brom in Pyridin zu dem Cyclopentadienid **151** führt, das durch Umsetzung mit Tetracyanoethylen (**152**) in **153** umgewandelt werden kann.



Die Struktur von **153** ist durch Röntgenstrukturanalyse gesichert. Prinzbach berichtet über ungewöhnliche Produkte bei der Umsetzung von Fulvalenen mit **152** ^[194]. Es lag nahe, durch Reaktion von **154** mit **152** die Möglichkeit der Bildung von **155** zu überprüfen.



Leider führte diese Umsetzung nach den Bedingungen von Geßner ^[67] nicht zu **155**.



154 erhält man durch Umsetzung von Tetrachlorcyclopentadien **156** ^[195] mit **84a** ^[196]. In dieser Arbeit wurde **154** hergestellt.