

Synthese eines 1.6-methano-[10]-annulen-homologen β -Carotins

Richard Neidlein^{*)}^{**)1)} und Hartmut Zeiner²⁾

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universitäten Karlsruhe (TH) und Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg
Eingegangen am 14. Juli 1980

Kürzlich berichteten wir¹⁻³⁾ über die Synthese eines homologen Tetrathiafulvalens mit zentraler Bicyclo(4.4.1)undeca-1-(10),3,3,8-tetraen-2,7-diylidengruppe im Zusammenhang mit Bemühungen um Chemie, Physik und Pharmakologie unkonventioneller neuer Molekülsysteme.

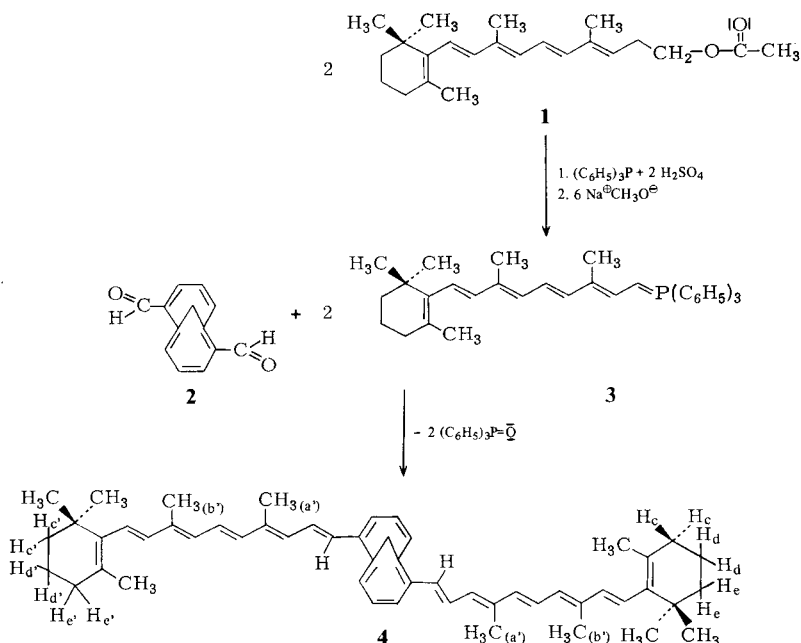
Es war uns gelungen²⁻⁶⁾, den Bicyclo-(4.4.1)-undecan-dialdehyd (**2**) über ein entsprechendes S,S,-Acetal in ein Tetrathiafulvalen überzuführen; Tetra-thiafulvalene und Tetra-selenafulvalene sind ausgezeichnete molekulare Elektronendonatoren zur Bildung entsprechender „charge-transfer-Komplexe“.

Wurde hingegen der Dialdehyd **2** nach *Pommer-Wittig*⁷⁾ in einem Eintopfverfahren mit 2 Mol des Vitamin-A-ylids **3**-zugänglich aus Vitamin-A-acetat (**1**)-in Methanol als Lösungsmittel umgesetzt, so konnte nach Zersetzung der Reaktionslösung und entsprechender Aufarbeitung der Kohlenwasserstoff **4** in Form dunkelroter, sehr beständiger Kristalle isoliert werden, der ein 1.6-methano-[10]-annulenhomologes β -Carotin darstellt.

Im ¹H-NMR-Spektrum von **4** liegen die beiden Protonen der -CH₂-Brücke bei -0.01 ppm (s), bei 1.04 die geminalen CH₃-Gruppen (s), die beiden an der Doppelbindung des Cyclohexenrings gebundenen CH₃-Gruppen bei 1.72 ppm (s); im Bereich 1.43–1.57 ist ein Multipllett für die Protonen H_d, H_d, H_e, H_e bei 1.98 ppm ein Singulett für die 6 Protonen der beiden CH₃-Gruppen (s, H_b, H_b), bei 2.05 ein Singulett für die anderen 6 Protonen der 2 CH₃-Gruppen (s, H_a, H_a), bei 2,22 für H_c, H_c und im Bereich von 6.16–7.58 ppm ein Multipllett für die übrigen 16 olefinischen Protonen der beiden Ketten sowie 6 aromatischen Protonen des 1.6-Methano-[10]-annulen-teils des Moleküls. – Demnächst werden wir an anderer Stelle über weitere neue Molekülsysteme berichten. –

Der BASF AG, dem Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemie – sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung unserer Untersuchungen. Herrn Dr. A. Hotzel und Herrn F. Beran für Diskussionen und Anfertigung von Massenspektren, den Herren Dipl.-Chem. W. Kramer, G. Schäfer und G. Beutel für die ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren, Frau B. Weingärtner und Herrn D. Holzmann für die Elementaranalysen, der Bayer AG und der Hoechst AG für die Lieferung von Chemikalien.

^{**) Meinem lieben Freund Hans Suschitzky, Department of Chemistry and Applied Chemistry der Universität Salford, in Verehrung und Dankbarkeit zum 65. Geburtstag gewidmet.}



Experimenteller Teil

Schmp.: nicht korr.; Schmelzpunktapparat nach Dr. Tottoli der Fa. Büchi, Zürich, und Schmelzpunkt-mikroskop der Fa. Reichert, Wien. – *MS*: Varian MAT 311 A. – *¹H-NMR-Spektren*: Bruker HX 90 E und teilweise T-60-A; TMS als int. Stand. – *IR-Spektren*: Perkin-Elmer 325. – *UV-Spektren*: DMR 10 der Fa. Zeiss, Oberkochen. – Die *Elementaranalysen* wurden mit dem C,H,N-Analysator der Fa. Heraeus ausgeführt.

2.7-Bis-[10-(2.6.6-trimethyl-cyclohexen-1-yl)-4.8-dimethyl-deca-1.3.5.7.9-pentaen-yl] bicyclo(4.4.1)undeca-1.3.5.7.9-pentaen- bzw. 1.6-methano-[10]-annulen (4)

Zu einer Suspension von 3.15 g (12 mmol) Triphenylphosphin in 30 ml wasserfreiem Methanol gibt man unter Rühren 1.18 g (12 mmol) konz. Schwefelsäure. Nach 30 min werden auf einmal 3.28 g (10 mmol) Retinylacetat (Vitamin-A-acetat; Gehalt: 2.8 Mill. IE/g) zugefügt; das entstandene Reaktionsgemisch wird bei Raumtemp. 20 h bis zur klaren Lösung gerührt.

Zu dieser Lösung läßt man bei 10° gleichzeitig innerhalb einer h eine Lösung von 0.99 g (5 mmol) des Dialdehyds 2³ in 10 ml wasserfreiem Methanol und 15.6 ml. (31.2 mmol) einer 2 N-methanol. NaOCH₃ tropfen. Das dunkelrote Reaktionsgemisch wird noch 12 h bei Raumtemp. und 1 h bei 40° gerührt, anschließend mit 40 ml Wasser und 40 ml Tetrachlormethan versetzt; die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und eingeeengt. Nach sc Reinigung über Al₂O₃ (Aktivitätsstufe III, neutral/CCl₄) und Einengen der tief dunkelrot gefärbten Eluatfraktion erhält

man ein hochviskoses Öl, welches in wenig Methanol suspendiert und bei -20° zur Kristallisation gebracht wird; dunkelrote Kristalle. – Schmp. $174-175^{\circ}$ (Chloroform/Methanol: 1/1); Ausb. 2.12 g (60 %). – Am besten sollte die Reaktion unter Inertgas ausgeführt werden.

IR (KBr): 1595 (C=C), 2840, 2870, 2920, 2950, 3010 cm^{-1} (C-H). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = -0.01 (s, 2H, $-\text{CH}_2\text{-Brücke}$), 1.04 (s, 12H, geminale $\text{CH}_3\text{-}$), $1.43-1.57$ (m, 8H, $\text{H}_d, \text{H}_d, \text{H}_e, \text{H}_e, -\text{CH}_2\text{-}$), 1.72 (s, 6H, ringständige $\text{CH}_3\text{-Gruppe}$ in Cyclohexen-ring), 1.98 (s, 6H, H_b, H_b), 2.05 (s, 6H, H_a, H_a), 2.22 (mc, 2H, H_c, H_c), $6.16-7.58$ (m, 22 H, 16 olefin. und 6 aromat. H). – UV (CH_2Cl_2) λ_{max} (lg ϵ) = 248 (4.31), 300 (4.38), 347 (4.57), 410 (4.54), 448 (4.62; sh), 470 (4.65), 526 nm (4.47). – MS (100 eV) m/e (%) = 511 (0.69, M-192), 449 (0.82, M-254). – $\text{C}_{53}\text{H}_{66}$ (703.1) Ber. C 90.5 H 9.46 Gef. C 90.3 H 9.41.

Literatur

- 1 Nach Vorträgen von R. Neidlein 1980 an den Departments of Chemistry der Universitäten Berkeley/Calif., Cambridge (Mass., Harvard-Universität), Cambridge (England), East-Anglia/Norwich, Erlangen (Inst. für Angewandte Chemie), Houston/Texas, Imperial Chemical Industries Ltd., Manchester, London (University College und Chelsea College), Manchester (Inst. of Science and Technology), Oxford (England), Salford und Tübingen.
- 2 Geplante Dissertation. H. Zeiner, Heidelberg 1980.
- 3 R. Neidlein und H. Zeiner, *Angew. Chem.* 92, 199 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19, 204 (1980).
- 4 E. Vogel, W.A. Böll und E. Lohmar, *Angew. Chem.* 83, 403 (1971); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10, 399 (1971).
- 5 E. Vogel und W.A. Böll, *Angew. Chem.* 76, 784 (1964); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3, 642 (1964); E. Vogel, W.A. Böll und M. Biskup, *Tetrahedron Lett.* 1966, 1569.
- 6 W.A. Böll, *Angew. Chem.* 78, 755 (1966); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5, 744 (1966) sowie E. Vogel in: *Aromaticity*, Spec. Publ. Chem. Soc. Nr. 21, S. 113, London 1967.
- 7 H. Pommer, *Angew. Chem.* 72, 811 (1960). [KPh 188]

Cyclohexenon-Derivate als Zwischenprodukte bei der Acylpyron-Benzol-Umlagerung¹⁾

Fritz Eiden* und Hans Peter Leister

Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität München, Sophienstraße 10, 8000 München 2.

Eingegangen am 11. August 1980

Beim Erhitzen von 2,6-Dimethyl-4-pyronen mit Acyl- oder Carbonsäureestergruppen in 3- und 5-Stellung (z.B. **1a** und **1b**) mit sec. Aminen entstehen – häufig in guten Ausbeuten – Benzol-Derivate^{2,3)}.