

Studien an 2,7-verbrückten Troponen

- [4](2,7)-Troponophane -

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Köln

vorgelegt von
Erich Küster
aus Düsseldorf

Köln 1975

Berichterstatter: Prof. Dr. E. Vogel
Prof. Dr. H. Budzikiewicz

Tag der mündlichen Prüfung: 7. Juni 1975

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 1971 bis September 1974 im Institut für Organische Chemie der Universität Köln durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. E. Vogel, danke ich für das Thema dieser Arbeit und für die Anleitung bei ihrer Durchführung.

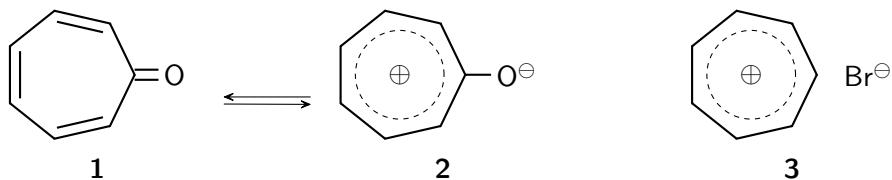
INHALTSVERZEICHNIS

1. EINLEITUNG	1
2. PROBLEMSTELLUNG UND DURCHFÜHRUNG	7
2.1 11-Oxo-1,6-methano-[10]annulen.....	9
2.1.1 11-Amino-1,6-methano-[10]annulen.....	9
2.1.1.1 1,6-Methano-[10]annulen-11-carbon- säurechlorid.....	9
2.1.1.2 1,6-Methano-[10]annulen-11-carbon- säureazid.....	11
2.1.1.3 4-Nitrophenyl-N-[1,6-methano-[10]annulen- 11-yl]carbaminat.....	12
2.1.1.4 1,6-Methano-[10]annulen-11-isocyanat.....	15
2.1.2 11-Hydroxy-1,6-methano-[10]annulen.....	18
2.1.2.1 11-Acetoxy-1,6-methano-[10]annulen.....	19
2.1.2.2 11-Hydroxy-1,6-methano-[10]annulen	20
2.1.2.3 Oxidation des 11-Hydroxy-1,6-methano- [10]annulens.....	21
2.1.3 Spektrale Parameter des 11-Oxo-1,6-methano- [10]annulens.....	26
2.1.4 Spektroskopische Eigenschaften des 11-Oxo- 1,6-methano-[10]annulens in vergleichender Diskussion	31
2.1.4.1 ^{13}C -NMR-Spektren-Vergleich.....	31
2.1.4.2 ^1H -NMR-Spektren-Vergleich.....	32
2.1.4.3 UV-Spektren-Vergleich	34
2.1.4.4 Schlussbetrachtung	36
2.1.5 Chemische Reaktionen des 11-Oxo-1,6-methano- [10]annulens.....	37
2.2 11-Oxobicyclo[4.4.1]undecatetraen-(1,3,5,8)	38
2.2.1 11- <u>endo</u> -Brombicyclo[4.4.1]undecatetraen-(1,3,5,8)	38

2.2.2 11- <u>endo</u> -Acetoxybicyclo[4.4.1]undeca-tetraen-(1, 3, 5 ,8)	40
2.2.3 11- <u>endo</u> -Hydroxybicyclo[4.4.1]undeca-tetraen-(1,3,5,8)	42
2.2.4 11-Oxobicyclo[4.4.1]undecatetraen-[1,3,5,8)	44
2.3 11-Oxobicyclo[4.4.1]undecatrien-(1,3,5)	48
2.3.1 11-Bromtricyclo[4.4.1.0 ^{1,6}]undecaen-3.....	49
2.3.2 11-Brombicyclo[4.4.1]undecatrien-(1,3,5)	51
2.3.3 11- <u>endo</u> -Acetoxybicyclo[4.4.1]undecatrien-(1,3,5) dotfill	53
2.3.4 11- <u>endo</u> -Hydroxybicyclo[4.4.1]undecatrien-(1,3,5)	55
2.3.5 11-Oxobicyclo[4.4.1]undecatrien-(1,3,5)	56
2.4 Diskussion des troponoiden Charakters.....	61
2.5 11-Oxo-1,2-benzo-4,9-methano-[10]annulen	63
2.5.1 11-Oxo-3',6',3,4,9,10-hexahydro-1,2-benzo-4,9-methano-[10]annulen	65
2.5.2 11-Oxo-3,4,9,10-tetrahydro-1,2-benzo-4,9-methano-[10]annulen	67
3. ZUSAMMENFASSUNG	70
4. EXPERIMENTELLER TEIL	72
5. ANHANG: COMPUTERRECHNUNGEN	126
Programme:	
LAOCPL	A 01
MASSE	A 10
PERIMET	A 15
VIOLET	A 20
6. LITERATURVERZEICHNIS	L 01

1. EINLEITUNG

Die Synthese des Tropons (1) [1], der Stammverbindung einer Reihe von Naturstoffen - den Tropolonen [2] - wurde 1951 gleichzeitig von zwei Arbeitsgruppen [3,4] publiziert. Insbesondere auf Grund des hohen Dipolmomentes [5] wurde das Tropon (1) zunächst als Tropyliumoxid (2) mit delokalisiertem Elektronensextett formuliert [3], wozu auch die Wiederentdeckung des seit 1891 bekannten Tropyliumbromids (3) [6] nicht unwesentlich beitrug, das 1954 von W. v. E. Doering [7] als weiteres Beispiel für die Gültigkeit der Hückel'schen Regel herausgestellt wurde.



Der Begriff "Aromat" - historisch bedingt lange Zeit nur auf Benzol, kondensierte Benzolsysteme und analoge Heteroaromaten beschränkt - hatte nämlich durch die in den Jahren 1931 - 38 von E. Hückel entwickelte LCAO-MO-Theorie [8] eine entscheidende Erweiterung erfahren: Danach weisen alle monocyclischen Verbindungen mit sp^2 -hybridisierten Atomen und $4n+2$ - Doppelbindungselektronen ($n = 1, 2, \dots, 6$ [9]) eine "aromatische" Stabilisierung durch Elektronen-Delokalisation im Grundzustand auf, sofern die Geometrie des Perimeters eine ausreichende Überlappung der π -Orbitale gestattet.

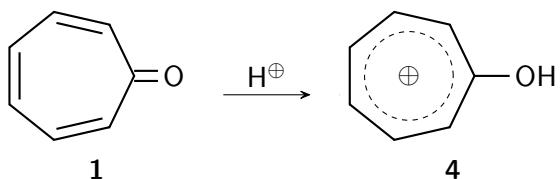
Die empirische Verifizierung dieser theoretischen Voraussagen wurde in der Folgezeit zu einem Prüfstein der modernen präparativen organischen Chemie. In einem Zeitraum von kaum zwei Dekaden wurde die Reihe der "Annulene" [10] bis hin zum 30-gliedrigen Ring komplettiert, wobei sich neben F. Sondheimer et al. [11] besonders die Arbeitskreise um V. Boekelheide [12] und E. Vogel [13] profilerten, die durch Anwendung origineller Synthesekonzepte zu stabilen Annulenen gelangten.

Nur durch subtile physikalische Methoden kann oft die Delokalisierung der Elektronen in diesen Substanzen nachgewiesen werden. Insbesondere das Auftreten einer Tieffeldverschiebung für die peripheren Protonen im ^1H -NMR-Spektrum wird hierfür als Indiz gewertet [14]. Als absolutes Kriterium für "Aromatizität" hält diese Erscheinung nicht immer einer näheren Überprüfung stand, so daß in vielen Fällen bei Vorliegen eines diamagnetischen bzw. paramagnetischen Ringstromes [15] nur von Diatropie bzw. Paratropie [16] gesprochen wird.

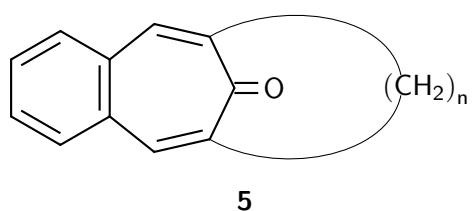
Wird die Konjugation der Doppelbindungen in den $[4n+2]$ Annulen durch eine oder mehrere Carbonylgruppen unterbrochen, so kann sich eine aromatische Struktur nur unter der Voraussetzung ausbilden, daß die C=O - Gruppe so weit polarisiert ist, daß eine Delokalisation der positiven Ladung - man vergleiche Grenzstruktur (2) - in den Annulenring möglich wird. Eine intensive Erforschung dieser "Annulenone" [17] ist folglich ein weiterer Schritt in der Entwicklung, den Begriff "Aromatizität" genauer zu definieren [18].

Im Falle des [7]Annulenons (1) führte die Messung der empirischen Resonanzenergie [19], der diamagnetischen Suszeptibilität [20] und des Dipolmomentes [5] sowie die ungewöhnlich tiefe Lage der Absorptionsfrequenz für die Carbonylfunktion im Infrarotspektrum [21] zu einer Überbewertung der zwitterionischen Struktur (2). Erst durch Vergleich mit relevanten Referenzverbindungen [22] und eine genaue ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchung [23] konnten D. J. Bertelli und Mitarbeiter 1969 nachweisen, daß die kovalente Struktur (1) die Bindungsverhältnisse am besten wiedergibt. Auch Röntgenstrukturanalysen des Tropons [24] und einiger Derivate [25] erbrachten keinerlei Hinweis auf eine signifikante Bindungslängenangleichung.

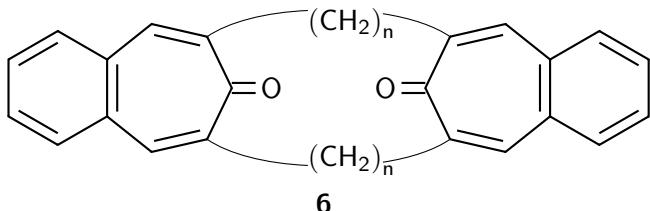
Dennoch können dem [7]Annulenon - wie übrigens allen $[4n+3]$ Annulenonen - gewisse krypto-aromatische Eigenschaften nicht abgespro-



chen werden: Als Ausdruck seiner großen Basizität [26] wird es überaus leicht protoniert und geht in ein aromatisches Hydroxy-[7]annuleniumion (4) über.

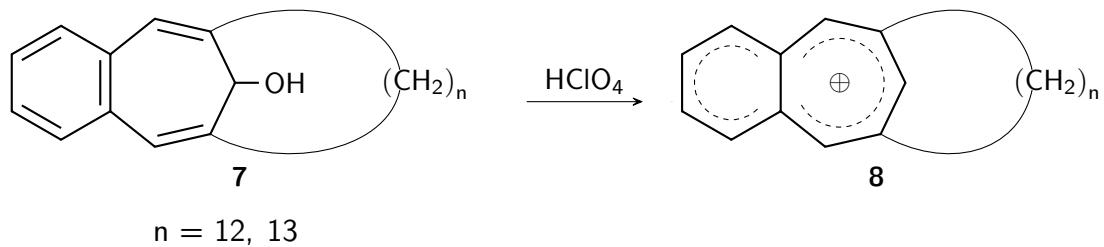


$n = 4 - 10, 12, 13$



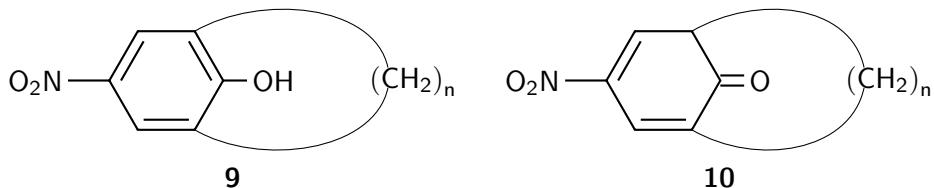
$n = 4 - 10, 12, 13$

Einen interessanten Einblick in die Troponstruktur lieferten 1956 E. Heilbronner und Mitarbeiter [27], die den Einfluss einer Poly-methylenbrücke auf die Molekülgeometrie im Benzotroponsystem untersuchten. Dieselbe Thematik behandeln S. K. Gupta et al. [28] in einer Studie, die zusätzlich die Synthese von Verbindungen des Typs (6) beschreibt. Enthält die Kette nur eine kleine Anzahl von Gliedern ($n = 4$), so werden gespannte Spezies erzeugt, in denen die Carbonylgruppe vom Doppelbindungssystem des Perimeters konjugativ getrennt wird. Dies findet seinen Ausdruck im Infrarotspektrum ($\nu_{\text{C=O}} = 1724 \text{ cm}^{-1}$). Eine sukzessive Verminderung der Abbeugung durch Verlängerung der Kohlenstoffkette führt erst ab etwa $n = 7$ ($\nu_{\text{C=O}} = 1609 \text{ cm}^{-1}$) zu einem marginalen Wert, der im Bereich der Carbonyl-Schwingungsfrequenz des 2,7-Dimethyl-4,5-benzotropons ($\nu_{\text{C=O}} = 1596 \text{ cm}^{-1}$) liegt. Auch $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch lässt sich dieser Trend belegen [28b].



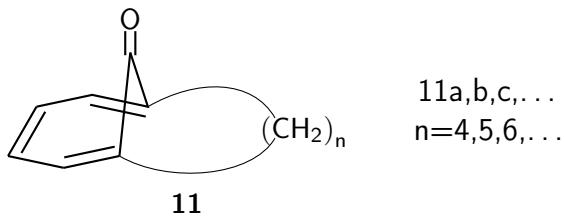
Endgültig wieder eingebnet scheinen die Verbindungen ab $n = 10$ zu sein, da sich dann die Bildung des Tropyliumions realisieren lässt [28b].

Ein Vergleich mit entsprechend überbrückten Benzolderivaten, den "Metacyclophanen" [29,30], erlaubt einige interessante Rückschlüsse.

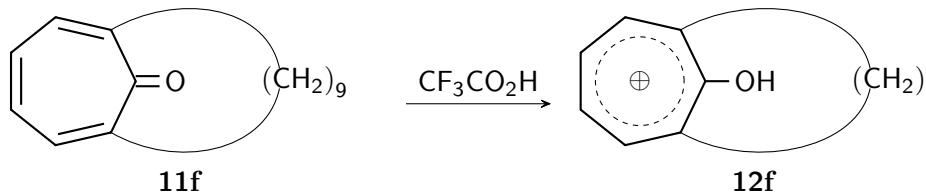


Bereits 1947 synthetisierten V. Prelog et al. [31] eine Reihe von p-Nitrophenolen (9) mit variabler Polymethylenbrücke. Ab $n = 6$ ist das Ultraviolettabsorptionsspektrum jedes dieser Phenole in guter Übereinstimmung mit dem von p-Nitrophenol. Der erste Vertreter dieser Reihe ($n = 5$) liegt seinem Spektrum nach in der tautomeren Keto-Form (10) vor. Das Benzolsystem ist somit in der Lage, eine aromatische Delokalisation der π -Elektronen bei sterischer Beanspruchung bedeutend länger aufrecht zu erhalten als das Benzotropion-Molekül. Allerdings betont dieses empirische Modell in gewisser Weise wiederum nur die exponierte Stellung des Benzols, mit der eigentlich nur sehr wenige nicht-benzoide Aromaten konkurrieren können.

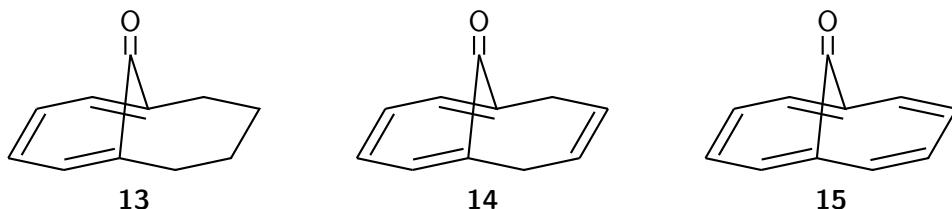
Die oben gemachten Aussagen müssen jedoch durch ähnliche Untersuchungen am Tropon selbst abgesichert werden, da eine Benzoannellierung durchaus im Grundmolekül nicht vorhandene Phänomene vor täuschen kann.



Entsprechende Studien wurden kürzlich von japanischen Arbeitskreisen für $n = 6$ [32] und $n = 9$ [33] publiziert. Unter Bezug auf die latent aromatischen Eigenschaften des Tropons (1) werden Verbindungen des Typs (11) aus Analogiegründen mit einem Recht als $[n](2,7)$ -Troponophane [33a] bezeichnet.

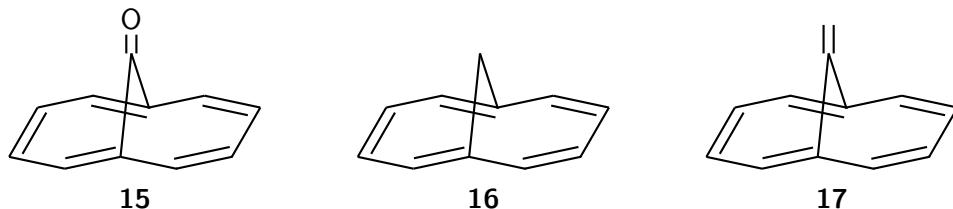


Nach den bisher vorliegenden Ergebnissen trifft das bei den Benzotroponen (5) Gesagte im Prinzip auch auf die $[n](2,7)$ -Troponophane (11) zu. So zeigt die Carbonyl-Schwingungsfrequenz im Infrarotspektrum beim Übergang (11c) \longrightarrow (11f) eine Abnahme um 36 cm^{-1} . Die Bildung eines Hydroxytropyliumions (12f) wurde $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bereits ab $n = 9$ nachgewiesen.

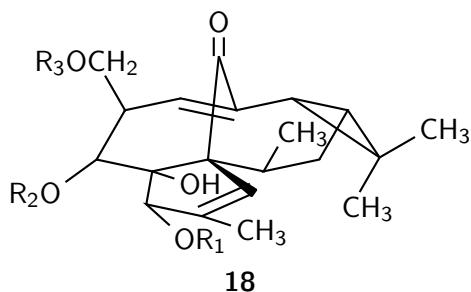


Die vorliegende Arbeit konzentriert sich auf die $[4](2,7)$ -Troponophane, die bezüglich der konformativen Spannung und Starrheit des Kohlenstoffgerüstes zu den Extremfällen gehören dürften. Eine sukzessive Einführung weiterer Doppelbindungen sollte interessante Aspekte zum Cycloheptatrien-Norcaradien-Problem [34] vermitteln,

zumal eine ähnliche Untersuchung an verbrückten Cycloheptatrienen [35] im Arbeitskreis von E. Vogel 1964 zur Entdeckung des 1,6-Methano-[10]annulens (16) geführt hatte [36], eines Moleküls, das in jeder Hinsicht als nicht-benzoïder Aromat angesprochen werden muss.



Das Keton (15) repräsentiert ein weiteres 1,6-Methano-[10]annulen-derivat. Eine nähere spektroskopische Studie sollte Auskunft darüber geben, in wie weit eine signifikante Wechselwirkung der orthogonal verdrillten π -Orbitale der Carbonylfunktion mit der Elektronenwolke des 10π -Systems noch möglich ist. Als Referenzverbindung bietet sich das 11-Methylen-1,6-methano-[10]annulen (17) an, bei dem bereits sichergestellt wurde, daß die beiden Chromophore voneinander separiert sind und sich gegenseitig nicht beeinflussen [37], da die Ultraviolettabsorptionsspektren des Kohlenwasserstoffs (17) und des 1,6-Methano-[10]annulens (16) außerordentlich ähnlich sind.

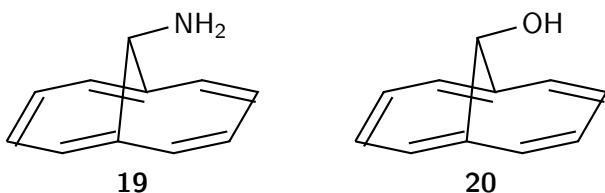


In diesem Zusammenhang ist es von Interesse, daß in einer Reihe von natürlich vorkommenden Substanzen, den Ingenolen [38], die in jüngster Zeit als Inhaltsstoffe von Pflanzen aus der Klasse der Euphorbiaceen isoliert wurden [38,39], das [4](2,7)-Troponophangerüst als Strukturelement inkorporiert ist. Im Hinblick auf die Rolle dieser Verbindungen (18) als Reizstoffe und Cocarzinogene erscheint eine nähere Erforschung auch des Grundsystems als wünschenswert.

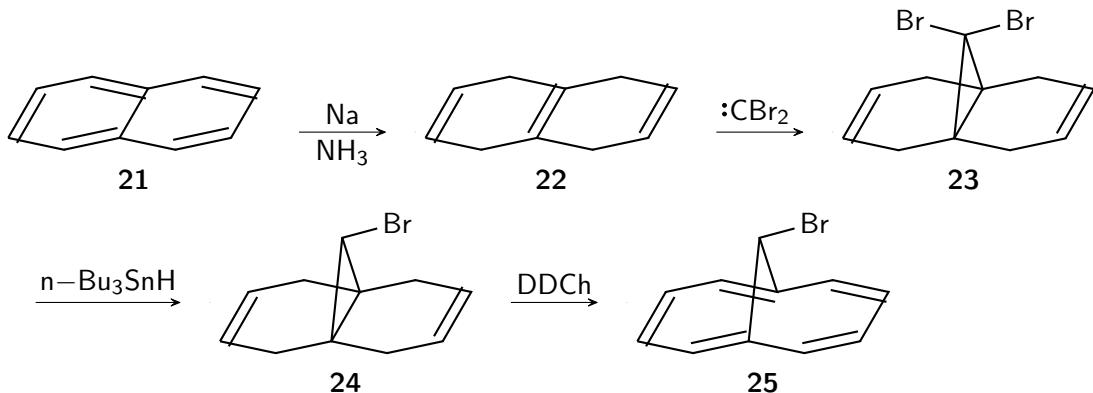
2. PROBLEMSTELLUNG UND DURCHFÜHRUNG

Generell werden zur Darstellung aliphatischer Ketone die entsprechenden Alkohole der Einwirkung oxidierender Reagentien [40] unterworfen. Auch über die Oxidation von Aminen zu Ketonen mit Hilfe spezieller Methoden [41] wurde vereinzelt berichtet.

Geeignete Schlüsselverbindungen auf dem Wege zum 11-Oxo-1,6-methano-[10]annulen (15) stellen somit das 11-Amino-1,6-methano-[10]annulen (19) und das 11-Hydroxy-1,6-methano-[10]annulen (20) dar.



Beide Verbindungen dürften sich durch Umfunktionalisieren aus dem 11-Brom-1,6-methano-[10]annulen (25) [42] synthetisieren lassen, das ausgehend von Naphthalin (21) via Dibromcarbenaddition [43] selektive Enthalogenierung und Dehydrierung mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon (DDCh) [44] in einer Gesamtausbeute von 5 - 10 % d. Th. erhältlich ist.



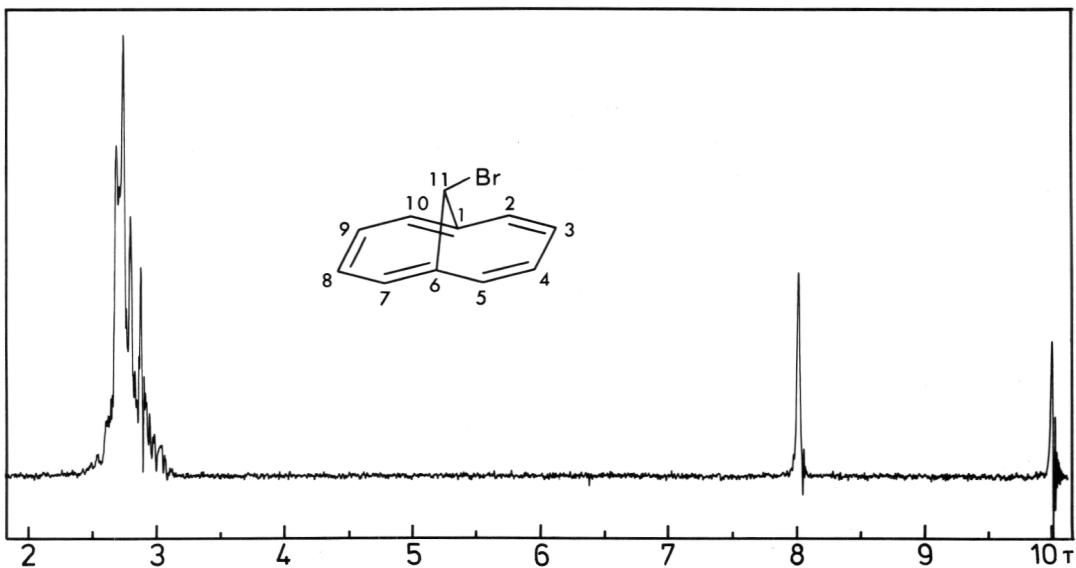
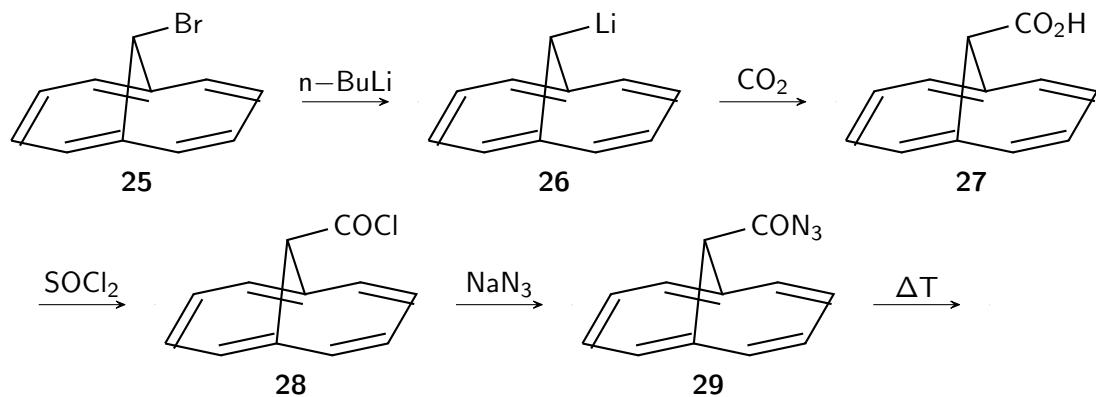
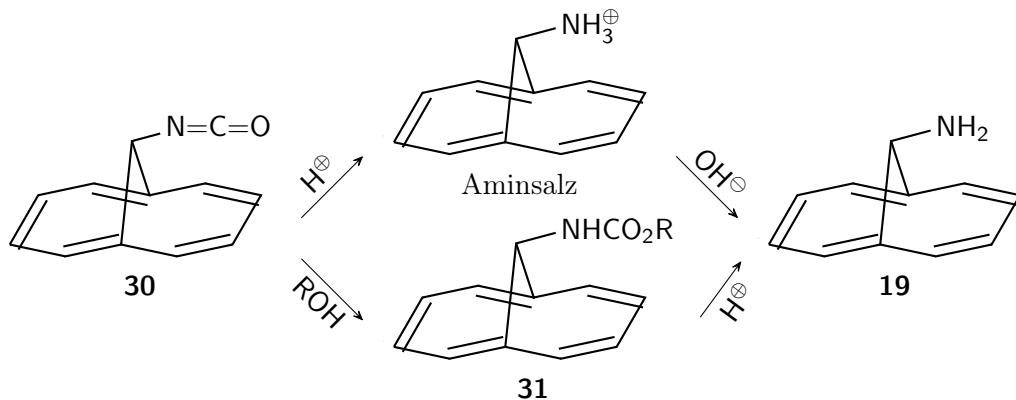


Abb. 1: ^1H -Spektrum des 11-Brom-1,6-methano-[10]annulens (25)
in CCl_4 (60 MHz; TMS als innerer Standard)

Da eine Oxidation des Alkohols (20) nach den enttäuschenden Resultaten von H. Lepper [42] zunächst wenig aussichtsreich erschien, wurde alternativ die Synthese des 11-Amino-1,6-methano-[10]annulens (19) ins Auge gefasst.

Amine lassen sich im allgemeinen sehr leicht aus den um ein Kohlenstoffatom reichereren Carbonsäuren durch spezielle Abbaureaktionen gewinnen [46], von denen der CURTIUS-Abbau [47] - was Übersichtlichkeit des Reaktionsverlaufs und geringen apparativen Aufwand angeht - den anderen Methoden überlegen ist. Damit zeichnet sich folgendes Reaktionsschema ab:





Halogen-Metall-Austausch und Umsetzung des entstehenden Lithium-Organyls (26) mit Kohlendioxid ergibt die Carbonsäure (27), die sich über das Säurechlorid (28) und thermische Umlagerung des Carbonsäureazids (29) in das Isocyanat (30) überführen lassen sollte, aus dem durch alkalische oder saure Hydrolyse das Amin (19) generiert wird.

2.1 11-Oxo-1,6-methano-[10]annulen (15)

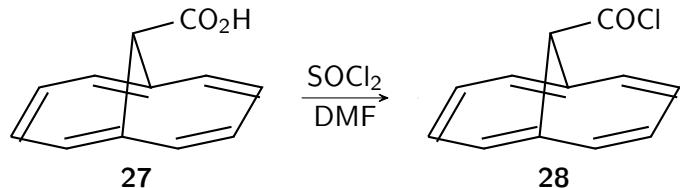
2.1.1 11-Amino-1,6-methano-[10]annulen (19)

2.1.1.1 1,6-Methano-[10]annulen-11-carbonsäurechlorid (28)

Die als Ausgangsverbindung für den CURTIUS-Abbau benötigte Carbonsäure (27) wurde bereits im Jahr 1967 von H. Lepper [42] in 59 %iger Ausbeute präpariert. Durch sorgfältige Ausarbeitung der Vorschrift konnte die Ausbeute auf 71 % gesteigert werden, so daß die gewünschte Verbindung (27) im 10 g - Maßstab zur Verfügung stand.

Zur Synthese von Säurechloriden finden im allgemeinen Thionylchlorid, Oxalylchlorid oder Phosphortrichlorid bei erhöhter Temperatur Anwendung [48]. Möglichst schonende Bedingungen (niedrige Reaktionstemperatur, kurze Reaktionszeit) erreicht man durch die

Benutzung des Thionylchlorid-DMF- [49] oder Thionylchlorid-HMPT-Komplexes [50], mit denen die Carbonsäure (27) innerhalb einer Stunde zum Säurechlorid (28) abreagiert.



Das 1,6-Methano-[10]annulen-11-carbonsäurechlorid (28) bildet gelbe, hydrolyseempfindliche Nadeln vom Fp = 85 - 87°C. Die Verbindung reagiert wie ein aliphatisches Säurechlorid: Umsetzung mit Ammoniak bzw. Alkoholen führt zu Carbonsäureamiden bzw. -estern.

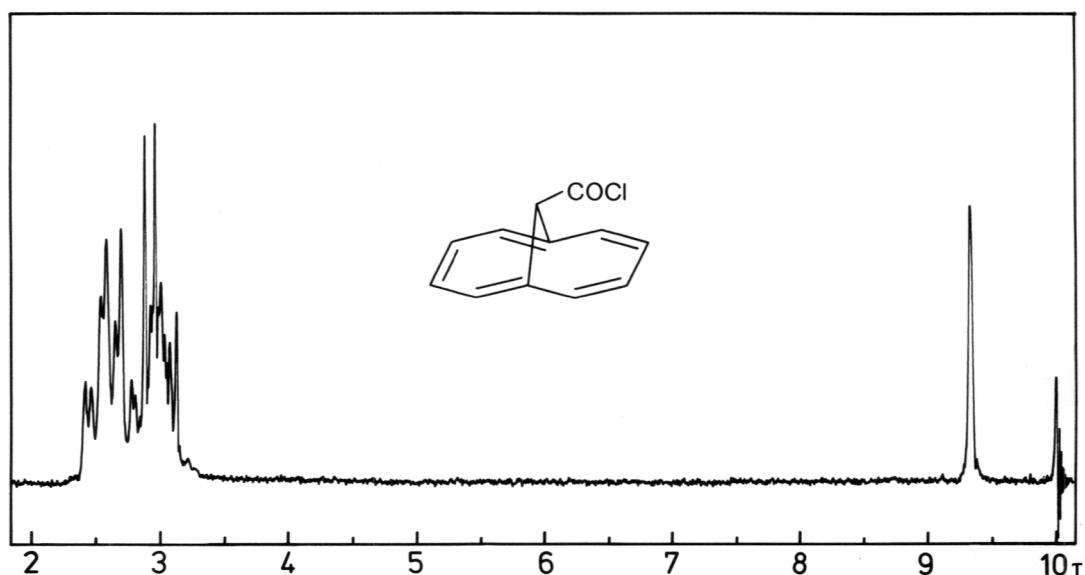
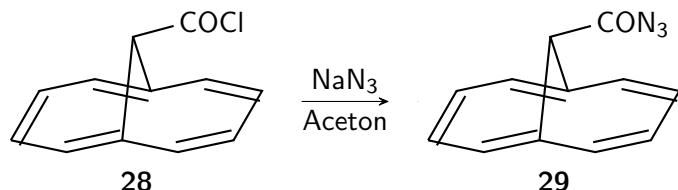


Abb. 2: ¹H-NMR-Spektrum des 1,6-Methano-[10]annulen-11-carbonsäurechlorids (28) in CDCl_3 (60 MHz; TMS als innerer Standard)

Das ¹H-NMR-Spektrum ist außerordentlich ähnlich dem der Säure (27) [42], einzig das Brückenproton H-11 ist um 0.5 ppm nach tieferem Feld verschoben ($\tau = 9.33$). Das UV-Spektrum zeigt das für 1,6-Methano-[10]annulene typische Dreibandensystem.

2.1.1.2 1,6-Methano-[10]annulen-11-carbonsäureazid (29)

Der Austausch des Choratoms in (28) gegen die Azidgruppe gestaltet sich unproblematisch: In acetonischer Lösung reagiert das Säurechlorid (28) bei 0°C fast spontan mit einer wässrigen Natriumazidlösung.



Wässrig-ätherische Aufarbeitung mit anschließender Säulenchromatographie an Aluminiumoxid (Eluens: Methylenchlorid/Pentan) liefert feine gelbe Nadeln, die aus Methylenchlorid/Pentan als gelbe Quader kristallisieren. Einen ersten Hinweis auf das Entstehen des Säureazids (29) gibt das Schmelzverhalten: Oberhalb von 110°C zersetzt sich die Substanz unter starker Stickstoffentwicklung.

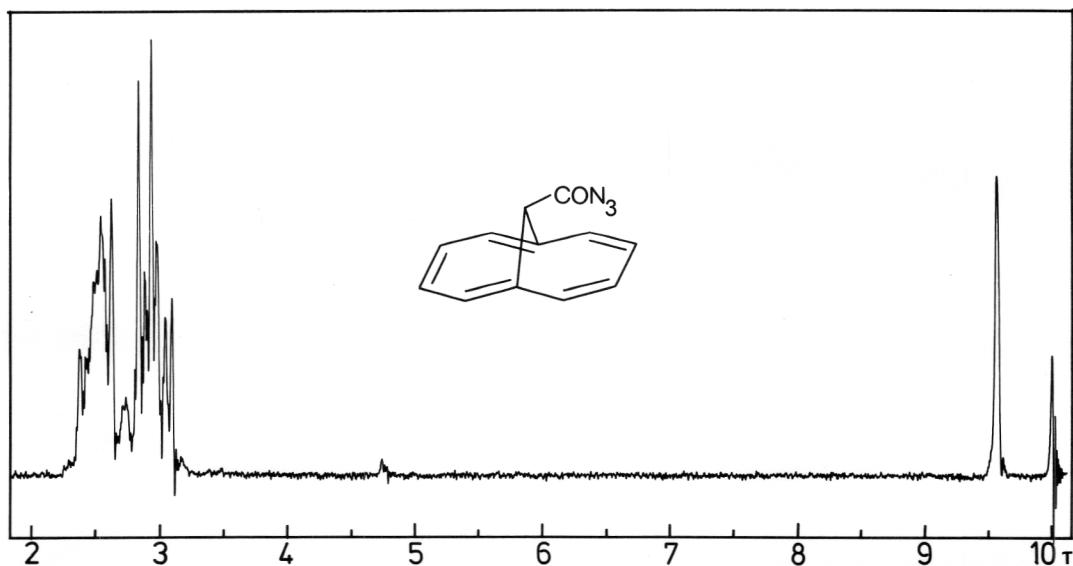


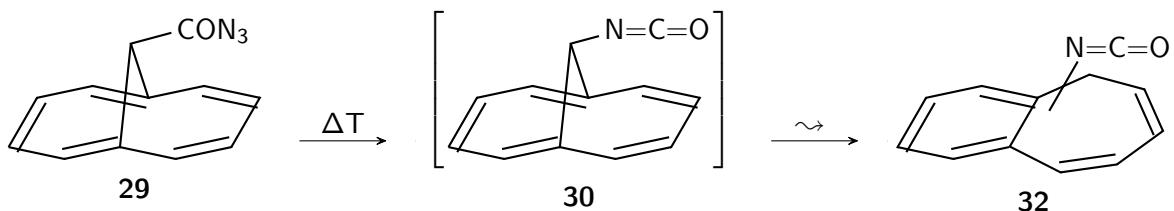
Abb. 3: ¹H-NMR-Spektrum des 1,6-Methano-[10]annulen-11-carbonsäureazids (29) in CD₂Cl₂ (60 MHz; TMS als innerer Standard)

Das ¹H-NMR-Spektrum ist wenig aussagekräftig: Infolge der Pseudo-halogeneigenschaften der Azidgruppe tritt fast keine Änderung

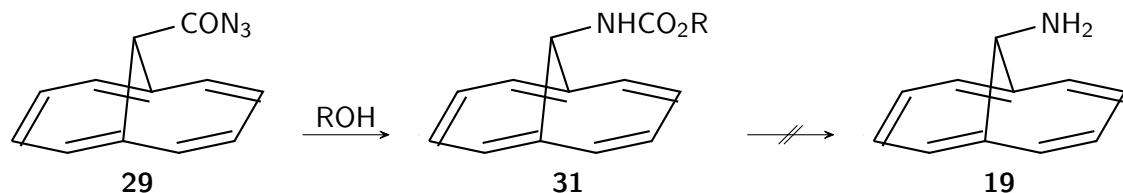
gegenüber dem Säurechlorid (28) auf. Neben einem nur wenig strukturierten Multiplett (2 überlagerte AA'BB'-Systeme der beiden Ringhälften) bei $\tau = 2.25 - 3.32$ erscheint nur noch ein Signal für das Brückenproton bei $\tau = 9.57$ - deutlich höher als im Säurechlorid (28). Zwei Banden hoher Intensität im IR-Spektrum bei 2150 cm^{-1} (asymmetrische Strettschwingung der N=N=N - Einheit) sowie bei 1725 cm^{-1} (C=O - Valenzschwingung) weisen die neue Verbindung nachdrücklich als Carbonsäureazid aus [51]. Das UV-Spektrum entspricht weitgehend dem des Säurechlorids (28).

2.1.1.3 4-Nitrophenyl-N-[1,6-methano-[10]annulen-11-yl]carbaminat (31a)

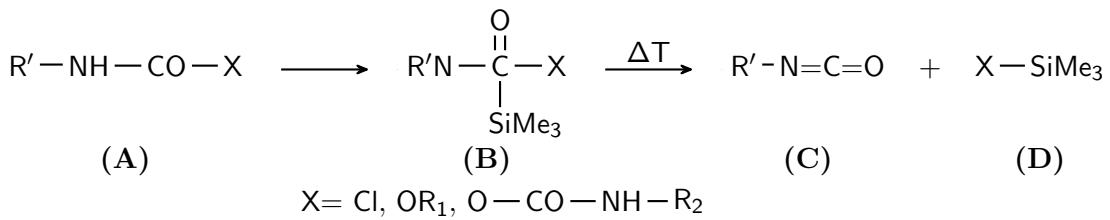
Ersten Versuchen, das Isocyanat (30) durch thermische Einwirkung, etwa durch Erhitzen des Carbonsäureazids (29) in inerten Lösungsmitteln wie Benzol oder Toluol, zu präparieren, war kein Erfolg beschieden. Man isoliert neben wechselnden Mengen Edukt nur das 1,2-Benzocycloheptatrien-(1,4,6)-3-isocyanat (32), das vermutlich in einer Berson-Willcott-Umlagerung [52] aus dem anscheinend thermisch labilen Isocyanat (30) entsteht [45].



Erhitzen des Carbonsäureazids (29) mit Alkoholen führt zwar zu den entsprechenden Carbaminaten (31), eine alkalische Hydrolyse gemäß dem Schema auf Seite 8 f. überstehen auch diese Verbindungen nicht.

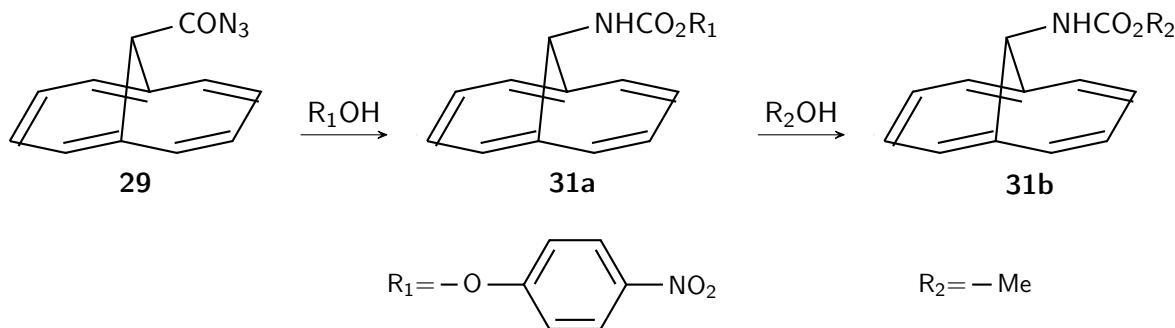


Nach H. R. Kricheldorf et al. [53] sollte man jedoch auf einem Umweg zum Isocyanat (30) gelangen: Sie fanden, daß Carbamidsäurechloride, -anhydride und -ester (A) nach N-Silylierung mit Trimethylchlorsilan/Triäthylamin oder Trimethylsilylacetamid bei thermischer Beanspruchung in die Isocyanate (C) und eine Siliziumverbindung (D) zerfallen.



Bei den Carbaminaten $\text{R}-\text{NH}-\text{CO}_2\text{R}_1$ hängt die Reaktionstemperatur bei gleichbleibendem Rest R von R_1 ab; mit zunehmender Stabilität des Anions R_1^- nimmt sie stark ab. So wird für die 4-Nitrophenylcarbaminate eine Spalttemperatur von -20 - 0°C angegeben. Es lag daher nahe, diese Sequenz auf die Synthese des Isocyanats (30) zu übertragen.

Tatsächlich entsteht durch dreistündiges Erhitzen des Carbonsäureazids (29) mit 4-Nitrophenol in Benzol laut Dünnschichtchromatogramm ($\text{SiO}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$) eine neue, bei 350 nm intensiv blau fluoreszierende Substanz, die nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluens: Methylenechlorid) in Form hellgelber Nadeln vom $\text{Fp} = 143$ - 145°C isoliert wird. Bereits beim Versuch, die Verbindung aus heißem Methanol umzukristallisieren, trat eine "Umesterung" ein. Laut Dünnschichtchromatogramm entsteht neben der Ausgangsverbindung (31a) ein neues Produkt, das als Methyl-N-[1,6-methano-[10]annulen-11-yl]carbaminat (31b) identifiziert wurde.



Das gebildete 4-Nitrophenyl-N-[1,6-methano-[10]annulen-11-yl]carbaminat (31a) scheint somit in der Tat eine sehr reaktive Spezies darzustellen. Die Elementaranalyse macht die Summenformel C₁₈H₁₄N₂O₄ wahrscheinlich, und das ¹H-NMR-Spektrum stützt diesen Strukturvorschlag.

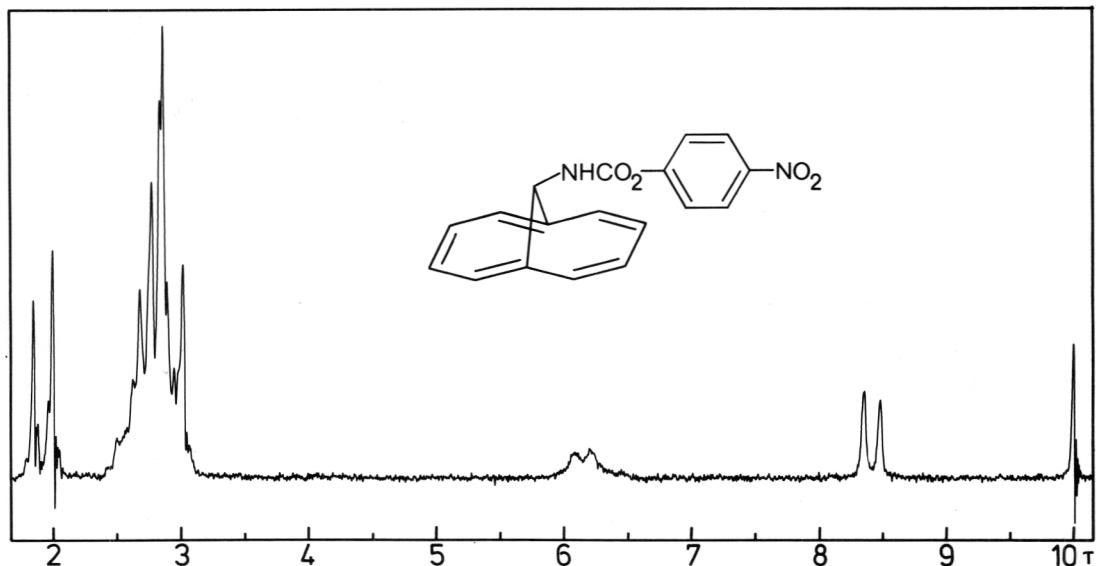


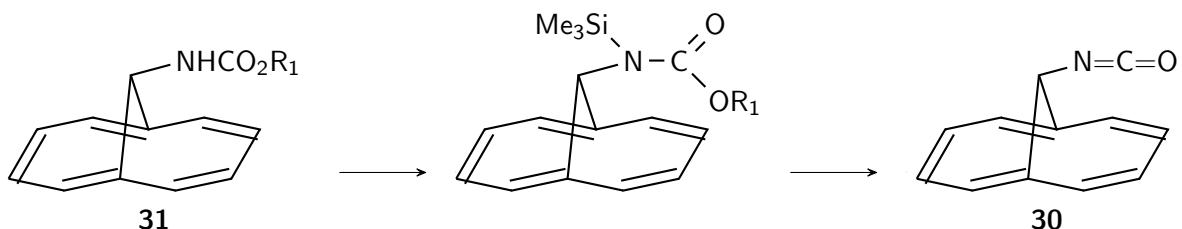
Abb. 4: ¹H-NMR-Spektrum des 4-Nitrophenyl-N-[1,6-methano-[10]annulen-11-yl]carbaminats (31a) in CDCl₃ (60 MHz; TMS als innerer Standard)

Bei $\tau = 1.85$ - 3.18 absorbieren zwölf aromatische Protonen, wobei der A-Teil des AB-Systems für den para-substituierten Benzolring ($\nu_A = 1.94$, $J_{AB} = 16$ Hz) deutlich vom Multiplett der übrigen Protonen separiert ist. Die Perimeterprotonen des Annulenteils geben Anlass zu zwei überlagerten AA'BB'-Systemen, deren Signalstruktur starke Ähnlichkeit mit der des 11-Brom-1,6-methano-[10]annulens (25) (vgl. S. 8) aufweist. Brückenproton H-11 und Amidproton (Dubletts zentriert bei $\tau = 8.43$ bzw. $\tau = 6.16$) bilden ein weiteres AB-System mit $J_{AB} = 13$ Hz. Auch das Amidproton (normale Absorptionslage: 4.0 - 5.0 τ) unterliegt noch dem Ringstromeffekt, wenn auch nicht mehr in dem Maße wie das Brückenproton (normale Lage: 5.9 τ [54]) für eine höhere Position des Amidprotons über dem 10 π -Elektronensystem spricht.

Das UV-Spektrum zeigt neben einem Hauptmaximum bei 256 nm ($\epsilon = 58700$) nicht mehr die für [10]Annulene typische Feinaufspaltung im länger welligen Bereich, sondern nur noch drei Schultern bei 295 (13400), 387 (282) und 397 nm (188).

2.1.1.4 1,6-Methano-[10]annulen-11-isocyanat (30)

Im weiteren Verlauf der Synthese wird eine Lösung des Carbaminats (31a) in Methylenchlorid bei 0°C zunächst mit Triäthylamin als Protonenakzeptor und dann mit Trimethylchlorsilan versetzt. Nach etwa fünf Stunden hat sich fast alles Edukt umgesetzt.



Durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluens: Methylenchlorid) gelangt man in 71 %iger Ausbeute zum 1,6-Methano-[10]annulen-11-isocyanat (30), das aus Äther/Pentan in Form hellgelber, rechteckiger Pinakoide vom $F_p = 64 - 65^\circ\text{C}$ kristallisiert.

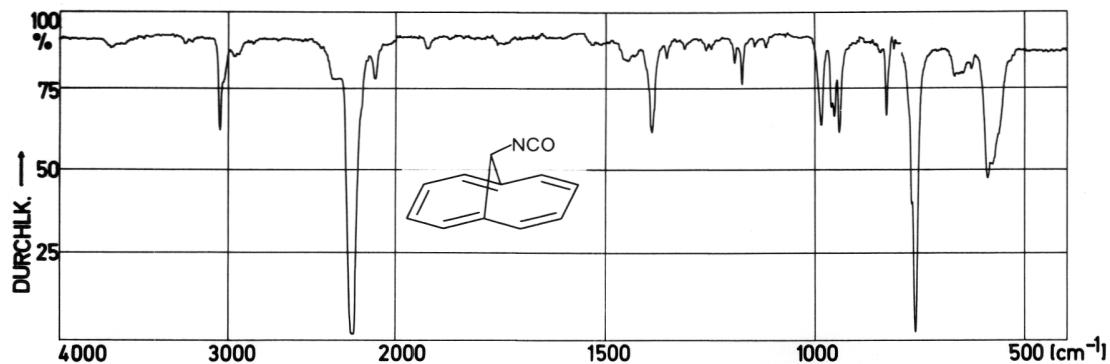


Abb. 5: IR-Spektrum des 1,6-Methano-[10]annulen-11-isocyanats (30) (4000 - 820 cm^{-1} in CCl_4 , 820 - 500 cm^{-1} in CS_2)

Das IR-Spektrum wird beherrscht von der starken Bande bei 2258 cm^{-1} , die die asymmetrische Strettschwingung der Isocyanat-Gruppe repräsentiert.

sentiert. Bei einer kleineren Bande bei 594 cm^{-1} handelt es sich um die "Bending"-Schwingung der funktionellen Gruppe. Auch der [10]Annulenteil lässt sich im IR-Spektrum identifizieren: Die charakteristischen C-H - Valenzschwingungen bei 3042 cm^{-1} (Perimeterprotonen) und 2950 cm^{-1} (Brücke) sowie die "Out-of-Plane"-Schwingung bei 766 cm^{-1} sprechen für die angenommene Struktur.

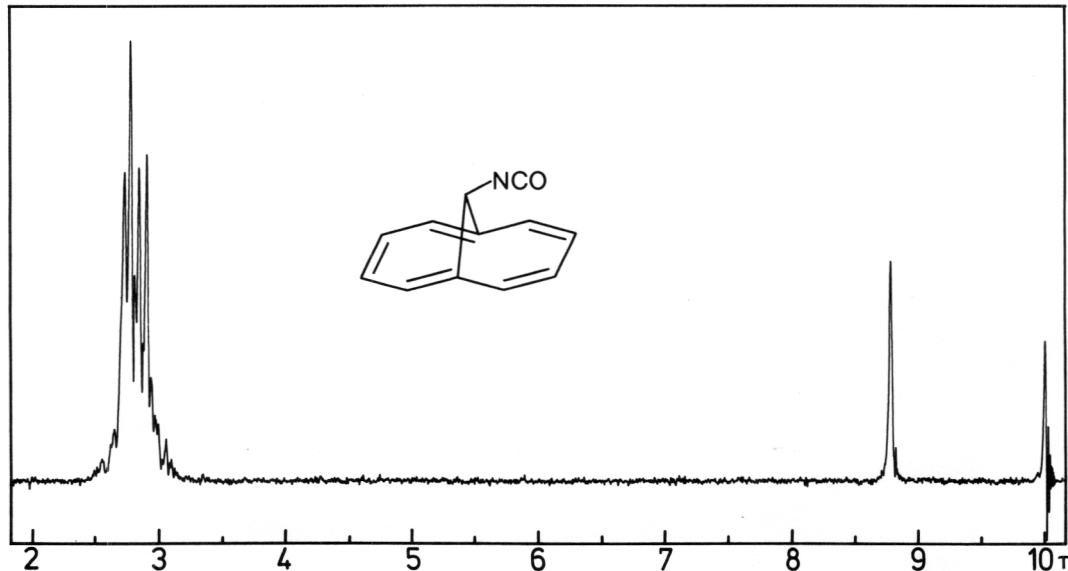
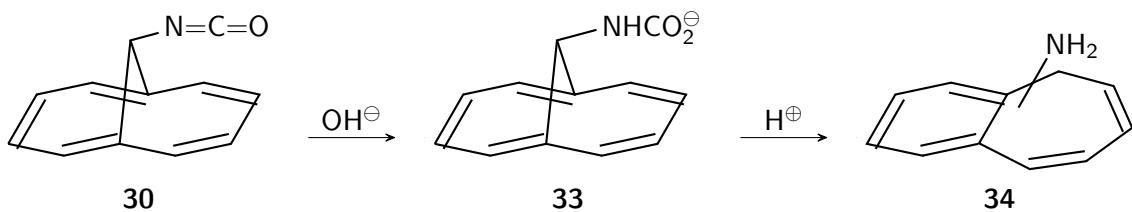


Abb. 6: ^1H -NMR-Spektrum des 1,6-Methano-[10]annulen-11-isocyanats (30) in CCl_4 (60 MHz; TMS als innerer Standard)

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt die für ein brückensubstituiertes [10]Annulen typischen Absorptionen: Ein Multiplett bei $\tau = 2.45$ - 3.22 für die aromatischen Protonen und ein Singulett bei $\tau = 8.79$ für das Wasserstoffatom H-11 sind die einzigen Signale des Spektrums.

Für eine Verseifung des Isocyanats (30) scheiden die sonst üblichen Hydrolysemethoden - starke Mineralsäuren bei erhöhter Temperatur [55] - aus, da das [10]Annulensystem leicht Umlagerungen vom Berson-Willcott-Typ [52] eingeht, besonders wenn durch entsprechende Substituenten an C-11 die Aktivierungsenergie der Umlagerung drastisch herabgesetzt ist [56]. In einem ersten Versuch wurde daher in Anlehnung an eine Vorschrift von W. Schröck [57] eine ätherische Lösung des Isocyanats (30) bei 0°C mit verdünnter

Natronlauge unterschichtet, wobei sich das Natriumsalz der N-[1,6-Methano-[10]annulen-11-yl]carbaminsäure bildet. Nach zweistündigem Rühren wird vorsichtig mit der äquivalenten Menge 2n-Schwefelsäure neutralisiert. Dabei sollte unter Decarboxylierung der Carbaminsäure das Amin (19) entstehen. Es lässt sich auch ein gelbes Öl isolieren, das jedoch laut ^1H -NMR-Spektrum nur aus den Folgeprodukten einer Umlagerung des 11-Amino-1,6-methano-[10]annulens (19) besteht.

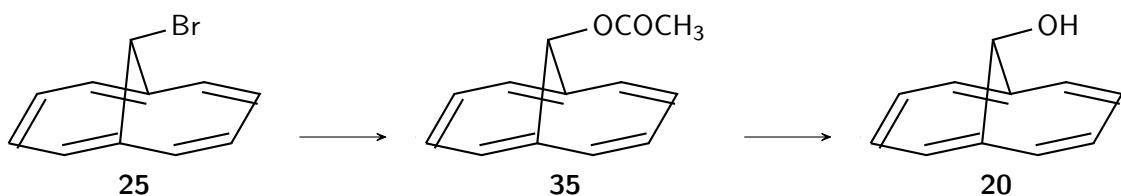


Bei der gesuchten Verbindung (19) handelt es sich wahrscheinlich um eine relativ empfindliche Spezies, die unter Oxidationsbedingungen ebenfalls nicht zum gewünschten Keton (15) abreagieren dürfte. Auf dieser Stufe der Synthese wurden daraufhin weitere Versuche zurückgestellt. Eine erneute Aufnahme der Experimente war nur für den Fall geplant, daß auch die Oxidation des 11-Hydroxy-1,6-methano-[10]annulens (20) nicht zum 11-Oxo-1,6-methano-[10]annulen (15) führen würde.

Die letzten Versuche auf diesem Gebiet datieren von 1967 [42]. Seit diesem Zeitpunkt sind jedoch die Oxidationsmethoden laufend verbessert worden. Besonders durch die Einführung von Dimethylsulfoxid [58] als Oxidationsmittel konnte eine Vielzahl von bis dahin noch nicht bekannten Ketonen bzw. Aldehyden dargestellt werden.

2.1.2 11-Hydroxy-1,6-methano-[1Ü]annulen (20)

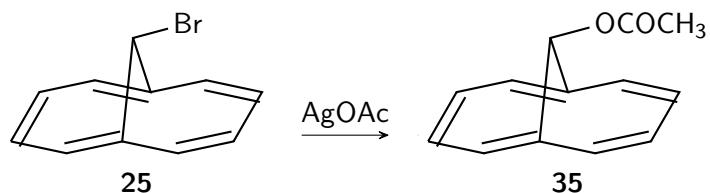
Ausgehend vom 11-Brom-1,6-methano-[10]annulen (25) ist das 11-Hydroxy-1,6-methano-[10]annulen (20) in einer durch Arbeiten von H. Lepper [42] vorgezeichneten, dreistufigen Reaktionsfolge darstellbar.



Wegen der nur geringen Reaktivität des Bromids (25) kann der Alkohol (20) nicht durch direkte Hydrolyse mit Basen synthetisiert werden. Bei Umsetzung des Bromids (25) mit Silberacetat in Eisessig erhält man jedoch in 60 %iger Ausbeute das 11-Acetoxy-1,6-methano-[10]annulen (35). Die Reaktionsträgheit des Bromids (25) dürfte wohl auf die Tatsache zurückzuführen sein, daß die Brücke mit dem Substituenten in die 10 π -Elektronenwolke oberhalb des Perimeters eingebettet ist [13b], wodurch die Annäherung eines Reaktionspartners erheblich behindert wird. Bei der Spaltung des Acetates (35) zum Alkohol (20) ergeben sich weitere Schwierigkeiten: Konventionelle Methoden wie alkalische Verseifung, basenkatalysierte Umesterung in Methanol und Umsetzung mit Lithium-aluminiumhydrid sowie Methylolithium ergeben nur Umlagerungsprodukte des 11-Hydroxy-1,6-methano-[10]annulens (20). Wegen der engen elektronischen Verwandtschaft der Hydroxylgruppe mit der Amingruppierung sind angesichts dieser Befunde die negativen Resultate bei der Hydrolyse des Isocyanats (30) verständlich. Erst eine Behandlung des Acetates (35) mit Methylmagnesiumjodid und anschließende Aufarbeitung mit gesättigter Ammoniumchloridlösung, deren Acidität gerade zur Hydrolyse der Reaktionsmischung - aber nicht mehr zur Umlagerung - ausreicht, führt zum Erfolg.

2.1.2.1 11-Acetoxy-1,6-methano-[10]annulen (35)

Bei kritischer Nacharbeitung der angegebenen Synthesefolge kann die Ausbeute des Schrittes Bromid (25) → Acetat (35) auf 71 - 78 % d.Th. gesteigert werden.



Das Acetat (35) kristallisiert aus Petroläther (40-60) in Form gelber Nadeln vom Fp = 92 - 93°C.

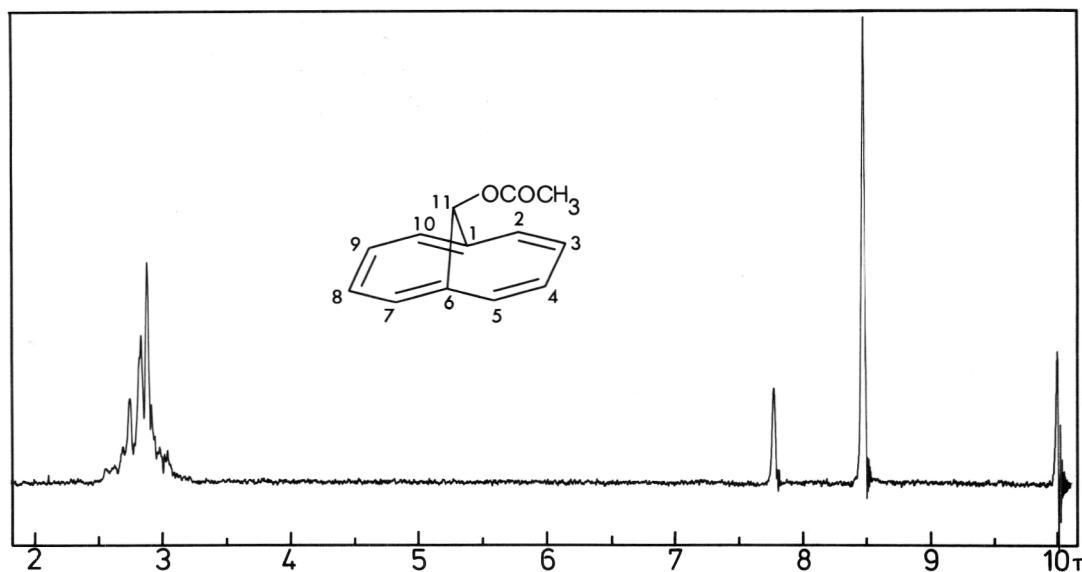
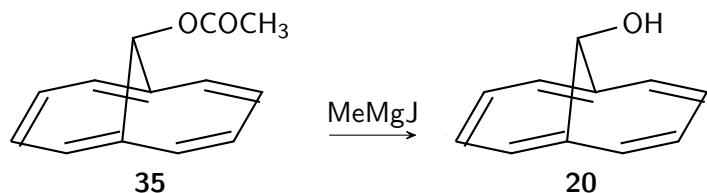


Abb. 7: ^1H -NMR-Spektrum des 11-Acetoxy-1,6-methano-[10]annulen (35) in CCl_4 (60 MHz; TMS als innerer Standard)

Im ^1H -NMR-Spektrum findet sich ein enges Multiplett bei $\tau = 2.63 - 3.28$ für die Annulenprotonen H-1 - H-10 sowie je ein Singulett für das Brückenproton bei $\tau = 7.87$ und die Methylgruppe des Acetatrestes bei $\tau = 8.55$.

2.1.2.2 11-Hydroxy-1,6-methano-[10]annulen (20)

Die Präparierung des Alkohols (20) im Gramm-Maßstab gestaltete sich wider Erwarten problematisch, da sich die Reaktionsvorschrift [42] als nicht reproduzierbar erwies.



Gibt man jedoch nach einer Modifikation von V. Hautenstrauch [59] das Acetat [35] nicht in Lösung *) sondern in fester Form zu der ätherischen GRIGNARD-Verbindung, so isoliert man die gesuchte Verbindung (20) in über 70 %iger Ausbeute als gelbe monokline Prismen

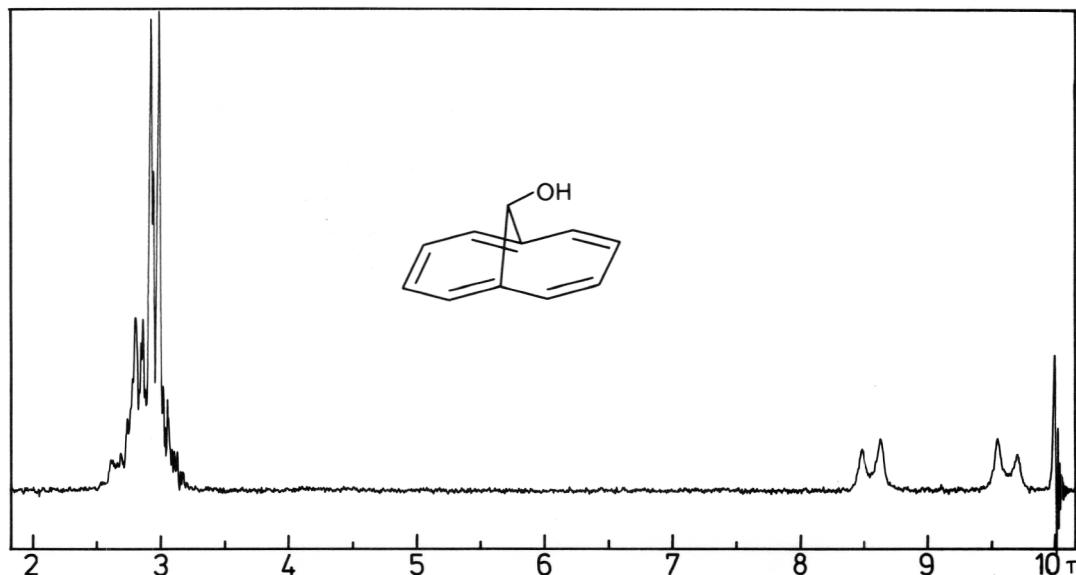


Abb. 8: ^1H -NMR-Spektrum des 11-Hydroxy-1,6-methano-[10]annulens (20) in CDCl_3 (60 MHz; TMS als innerer Standard)

*) Das als Lösungsmittel verwendete THF ist in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar und dürfte daher für einen erhöhten Phasentransfer von Protonen zwischen wässriger und ätherischer Schicht bei der Aufarbeitung verantwortlich sein, wodurch anscheinend unkontrollierte Umlagerungen des Alkohols (20) induziert werden.

mit dem Schmelzpunkt 70 - 71°C. Ausgehend vom Naphthalin wird das 11-Hydroxy-1,6-methano-[10]annulen (20) in einer Gesamtausbeute von 2.5 - 6.0 % d.Th. zugänglich.

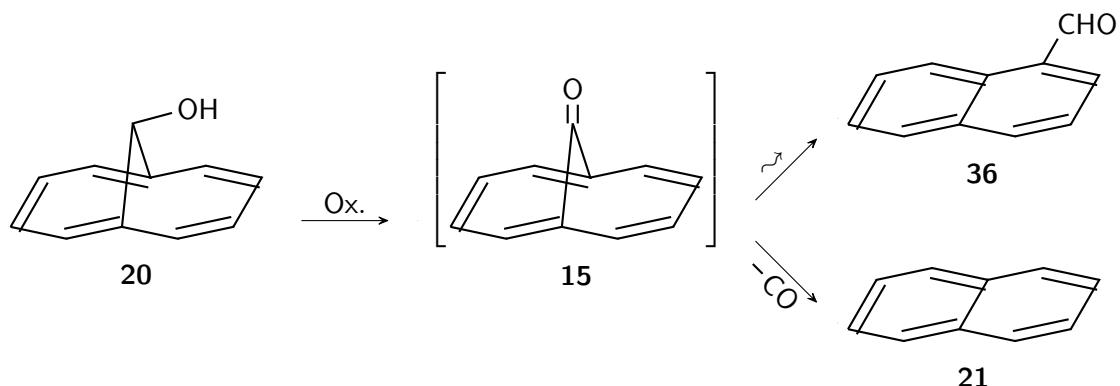
Neben dem für die Annulenprotonen charakteristischen Multiplett bei $\tau = 2.37 - 3.04$ erscheint im ^1H -NMR-Spektrum ein AB-System für Alkohol- und Brückenproton bei $\nu_A = 8.41 \tau$ und $\nu_B = 9.46 \tau$ ($J_{AB} = 9.3$ Hz). Eine Spin-Spin-Kopplung des Systems CH-OH wird nur dann beobachtet, wenn kein schneller intermolekularer Austausch der Hydroxyprotonen über Wasserstoffbrücken erfolgt [60]. Die breite Signalstruktur spricht dafür, daß der Austausch bei diesem Molekül temperaturabhängig ist. Die Temperatur im ^1H -NMR-Spektrometer scheint bereits ziemlich nahe am Koaleszenzpunkt zu liegen, so daß anzunehmen ist, daß bei einer Erhöhung der Temperatur nur noch je ein Singulett für Brücken- bzw. Alkoholproton beobachtbar wird. Bei Zugabe von Essigsäure ändert sich das Spektrum in charakteristischer Weise, da freie Protonen die Austauschreaktion katalysieren: Das Brückenproton absorbiert jetzt als Singulett bei $\tau = 8.55$, während das Alkoholproton unter dem Signal für das Säureproton verborgen ist.

2.1.2.3 Oxidation des 11-Hydroxy-1,6-methano-[10]annulens (20)

Für die Oxidation aliphatischer Alkohole steht in der organischen Chemie ein breites Spektrum an Reagentien zur Auswahl [40]. Erwähnung an dieser Stelle verdienen besonders Chrom-(VI)-oxid in Schwefelsäure (JONES-Reagens [61]) oder Pyridin [62], Mangan-(IV)-oxid [63], Aluminium(III)isopropanolat in Aceton (OPPENHAUER-Oxidation [64] sowie Blei(IV)acetat in Pyridin [65].

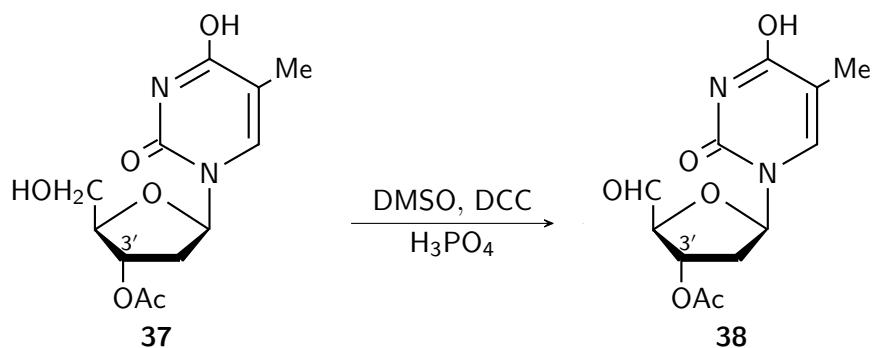
Um möglichst schonende Bedingungen einzuhalten, wurden aus der Fülle der Methoden nur solche ausgewählt, deren Reaktionstemperatur in einem Bereich von 0 - 20°C liegt. Exemplarisch für die angegebenen Oxidationsmittel wurden Dipyridin-chrom(VI)oxid in Methylenchlorid [66], aktives Mangan(IV)oxid in Aceton [63b] und

Blei(IV)acetat in Pyridin [65] eingesetzt. Bei jeder dieser Umsetzungen mit dem Alkohol (20) bestanden die Reaktionsprodukte zu über 90 % aus Naphthalin (21). In wechselnden Mengen konnten daneben noch andere Substanzen nachgewiesen werden, bei denen es sich jedoch in keinem Fall um das gesuchte Keton (15) handelte. Eine Verbindung konnte ^1H -NMR-spektroskopisch als 1-Naphthaldehyd (36) identifiziert werden [42b].



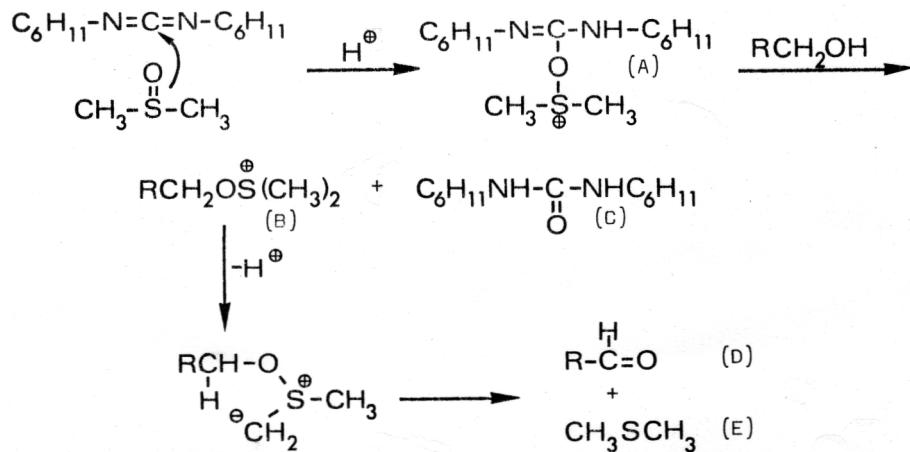
Die isolierten Produkte machen somit das intermediäre Entstehen des 11-Oxo-1,6-methano-[10]annulens (15) wahrscheinlich. Unter den vorgegebenen Reaktionsbedingungen ist diese Verbindung nicht stabil, sondern geht entweder durch Kohlenmonoxidabstraktion in Naphthalin (21) oder durch Umlagerung in 1-Naphthaldehyd (36) bzw. verwandte Produkte über.

Bereits 1963 fanden K. E. Pfitzner und J. G. Moffat [67], daß ein so empfindliches Moleköl wie das 3'-0-Acetylthymidin (37) mit Dimethylsulfoxid (DMSO) in Gegenwart von wasserfreier Phosphorsäure und Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) bei Raumtemperatur zum Aldehyd (38) oxidiert wird.



Nähtere Untersuchungen ergaben, daß die neue Methode allgemein anwendbar für primäre und sekundäre Alkohole ist [68]. Formal wirkt das Dimethylsulfoxid als Sauerstoffüberträger, wohingegen das Carbodiimid unter Säurekatalyse mit dem gebildeten Wasser abreaktiert.

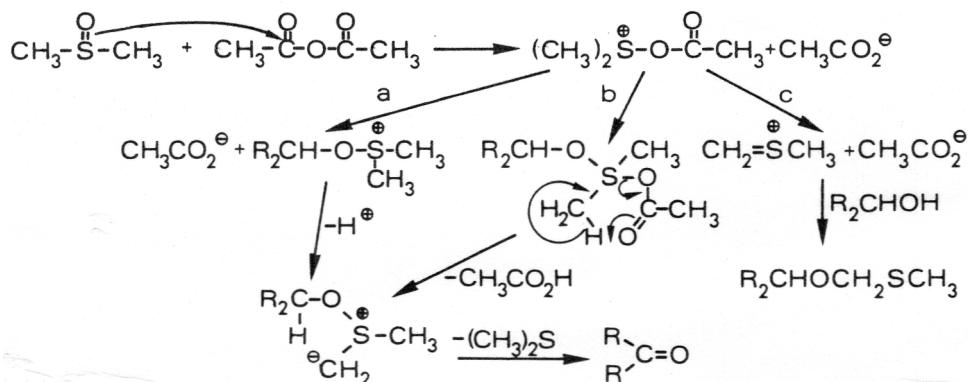
Experimente mit isotopenmarkierten Verbindungen [69] machen folgenden Reaktionsmechanismus wahrscheinlich:



Schema 1: Oxidation eines primären Alkohols mit DMSO/DCC

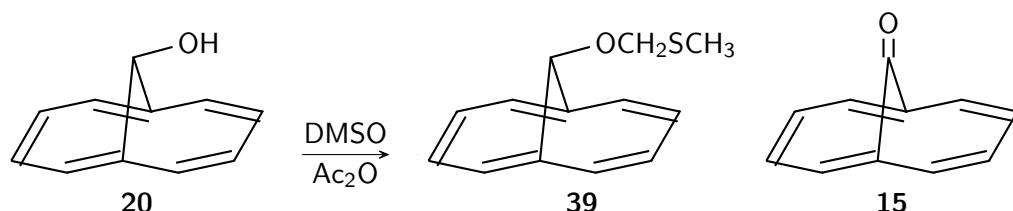
Das zunächst gebildete Addukt (A) reagiert mit dem Alkohol zu einem Alkoxysulfoniumsalz (B) und zu Dicyclohexylharnstoff (C). Unter Verlust eines Protons entsteht aus Verbindung (B) über einen cyclischen Übergangszustand die Carbonylverbindung (D) und Dimethylsulfid (E).

J. D. Albright und L. Goldman ersetzten das Carbodiimid und den Protonendonator durch Essigsäureanhydrid [70]. Mit dieser neuen Kombination gelang es, das labile Alkaloid Yohimbin und andere Indol-Alkaloide in guten Ausbeuten zu den entsprechenden Ketonen zu oxidieren.



Schema 2: Oxidation eines sekundären Alkohols mit DMSO/Acetanhydrid

Die Oxidation verläuft nach einem völlig analogen Mechanismus: Das zunächst gebildete Additionsprodukt reagiert alternativ über Weg a oder b zur Carbonylverbindung ab, es besteht jedoch die Gefahr von Nebenreaktionen, da über Weg c leicht Thiometoxymethyläther entstehen können.



Eine erste Umsetzung des Alkohols (20) mit Dimethylsulfoxid/Essigsäureanhydrid erbrachte sogleich den Beweis für die Wirksamkeit des neuen Reagens. Nach viertägigem Stehen bei Raumtemperatur hatte sich das Edukt (20) vollständig umgesetzt; dünnenschichtchromatographisch ($\text{SiO}_2/\text{CHCl}_3$) ließen sich zwei eng zusammenlaufende Produkte nachweisen, die durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluens: Chloroform) aufgetrennt wurden. Die erste Komponente fiel in 46 %iger Ausbeute als hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 83 - 85°C an.

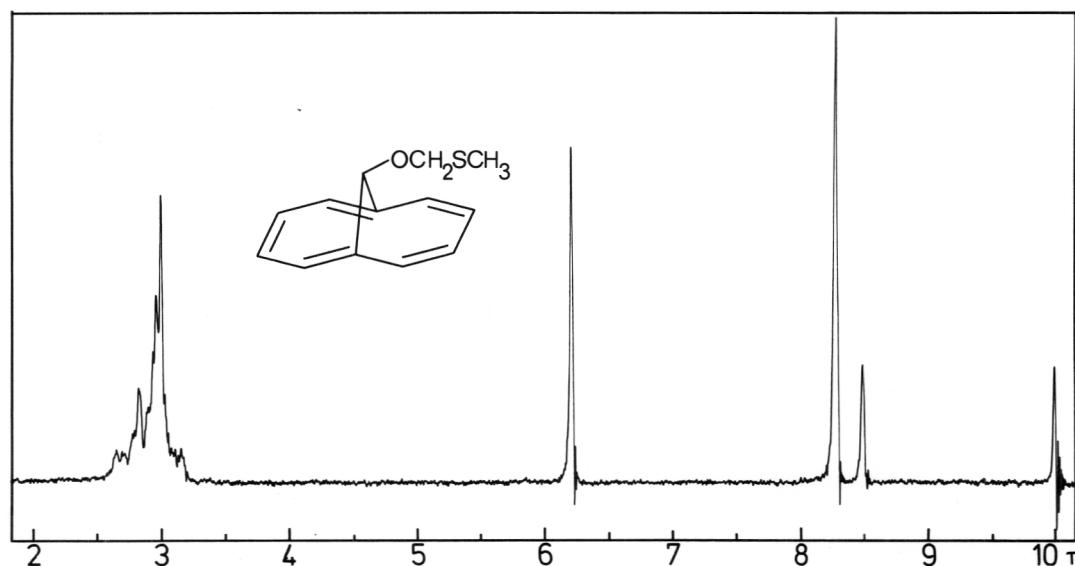


Abb. 9: ¹H-NMR-Spektrum des 11-Thiomethoxymethyl-1,6-methano-[10]annulens (39) in CCl_4 (60 MHz; TMS als innerer Standard)

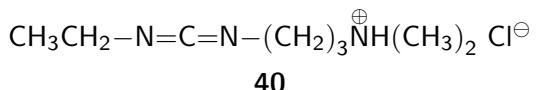
Das ^1H -NMR-Spektrum weist das Molekül als 11-Thiomethoxymethyl-1,6-methano-[10]annulen (39) aus. Die Perimeterprotonen geben das übliche Multiplett bei $\tau = 2.43 - 3.25$, und das Brückenproton H-11 absorbiert bei $\tau = 8.50$, während sich der neue Substituent durch Singulets bei $\tau = 6.20$ (2 Methylenprotonen) sowie bei $\tau = 8.27$ (Methylgruppe) zu erkennen gibt.

Das Auftreten des nach Reaktionsschema 2 zu erwartenden Nebenproduktes (39) lässt für eine Entstehung des Ketons (15) hoffen. Tatsächlich erweist sich die zweite Fraktion als das lang gesuchte 11-Oxo-1,6-methano-[10]annulen (15). Man isoliert gelbgrüne Kristallblättchen mit dem ungewöhnlich hohen Schmelzpunkt von 185 - 186°C, die sich unzersetzt im Hochvakuum sublimieren lassen.

Da die Ausbeute an Keton (15) nur 35 % für das Rohprodukt beträgt, sind zunächst systematische Versuche zur Optimierung der Oxidation erforderlich. Dabei stellt sich heraus, daß die besten Ergebnisse mit einer Vorschrift aus der Steroidchemie [71] erzielt werden, die die Verwendung von DMSO in Gegenwart von Dicyclohexylcarbodiimid und Pyridin-trifluoracetat (PTFA) vorsieht. Nach zweitägiger Reaktionsdauer erhält man in 64 %iger Ausbeute bereits reines Keton (15), das nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol den konstanten Schmelzpunkt von 188 - 189°C aufWeist.

Als ausgesprochen störend bei der wässrig-ätherischen Aufarbeitung erweist sich der Dicyclohexylharnstoff. Wegen seiner Schwerlöslichkeit lässt er sich zwar durch Filtration entfernen, ein nicht geringer Anteil bleibt jedoch in der organischen Phase zurück, was die Reindarstellung des Ketons (15) ungemein erschwert, da er selbst durch Säulenchromatographie nicht abgetrennt wird. J. G. Moffat [72] schlägt in diesem Fall die Verwendung von Diäthylcarbodiimid vor, da dieses einen wasserlöslichen Harnstoff bildet. Ähnlich hinderlich ist auch der große Überschuss an Dicyclohexylcarbodiimid selbst, das allerdings durch Digerieren mit Pentan, in dem das Keton (15) relativ schwer löslich ist, entfernt werden kann. Literaturrecherchen ergaben, daß in der Peptidchemie verwandte Probleme anstehen: Als Kondensationsmittel zum Knüpfen der

Peptidbindungen dienten hier zunächst Diisopropyl- und Dicyclohexylcarbodiimid [73]. Die entsprechenden Harnstoffe besitzen jedoch den Peptiden ähnliche Löslichkeiten, so daß man dazu überging, speziell für diesen Zweck synthetisierte wasserlösliche Carbodiimide [74] einzusetzen. Als besonders wirksam wurde das Äthyl-[3-(dimethylamino)propyl]carbodiimid-hydrochlorid (40) herausgestellt [75].



Die Übertragung dieses etwas exotischen Reagens' auf die Oxidation des Alkohols (20) erbringt exzellente Resultate. Die wässrig-ätherische Aufarbeitung gestaltet sich gänzlich unproblematisch, da die ätherische Schicht nach dreimaligem Ausschütteln mit Wasser nur noch das gewünschte Keton (15) enthält, das nach Abziehen des Lösungsmittels sofort kristallin in praktisch quantitativer Ausbeute anfällt.

In der Kombination DMSO/Äthyl-[3-(dimethylamino)propyl]carbodiimid-hydrochlorid/PTFA steht somit ein effizientes Oxidationsmittel auch für sterisch gehinderte oder labile Alkohole zur Verfügung, das sich durch hohe Selektivität, Anwendbarkeit unter schonenden Bedingungen (Raumtemperatur, Neutralbereich) sowie maximalen Wirkungsgrad auszeichnet.

2.1.3 Spektrale Parameter des 11-Oxo-1,6-methano-[10]annulen (15)

Die spektralen Daten der Verbindung (15) sprechen für ein aromatisches Moleköl, das außerdem eine aliphatische Ketogruppe enthält. So tritt im IR-Spektrum bei 1740 cm^{-1} eine starke Carbonylbande auf. Die hohe Frequenz dieser Schwingung entspricht normalerweise den Werten für Fünfringketone, deutet in diesem Fall also auf einen Bindungswinkel C1-C11-C6 von etwa 108° hin, da ein enger Zusammenhang zwischen IR-Carbonylfrequenz und Ringgröße besteht [76]. Ein Konjugationseinfluß des 10π -Elektronensystems läßt sich anhand dieses Wertes zwar nicht ausschließen, aber auch nicht beweisen, da

dann die Frequenz merklich tiefer liegen müsste. Eine endgültige Klärung dieser Frage wird im folgenden Kapitel versucht. Der C-H - Schwingungsbereich wird bei 3065 cm^{-1} und 3030 cm^{-1} nur von Banden geprägt, die der Gruppierung C=C-H zugeordnet werden müssen.

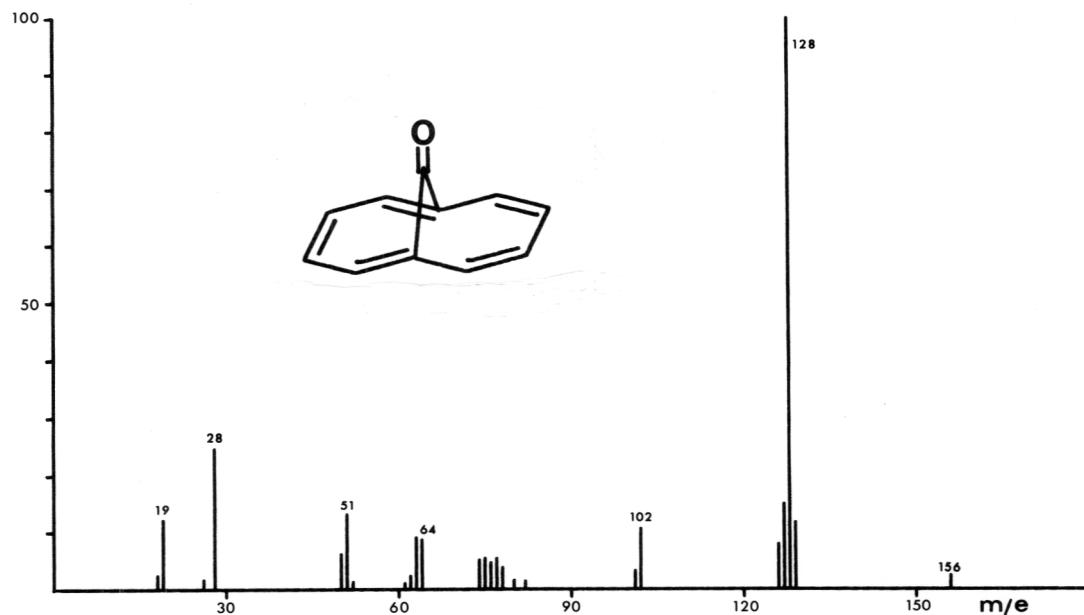


Abb. 10: Massenspektrum des 11-Oxo-1,6-methano-[10]annulens (15) (100 eV)

Das Keton (15) zeigt im Massenspektrum einen für [10]Annulene unüblichen Fragmentierungsverlauf. Während beim 1,6-Methano-[10]annulen (16) der Massenpeak bei $m/e = 141$ (Benzotropyliumion) dominiert [77], wird hier als primärer Zerfallsprozeß die Abspaltung von Kohlenmonoxid favorisiert. Der außergewöhnlich kleine Molekülpeak (rel. Int. 3 %) bei $m/e = 156$ wird überragt durch den Basispeak bei $m/e = 128$ für das Naphthalinradikalkation, dessen weiterer Zerfall [78] das Spektrum bestimmt. Ähnliche Verhältnisse im elektronenstoß-induzierten Zerfall wurden für Tropon [79] und das Benzotropo[n] [80] publiziert. Auch bei den an C-11 dihalogen-substituierten [10]Annulenen sind im Massenspektrum ähnliche Intensitäten für den Peak $m/e = 128$ zu beobachten, da sich diese Verbindungen unter Carbenabspaltung zu Naphthalin stabilisieren [77].

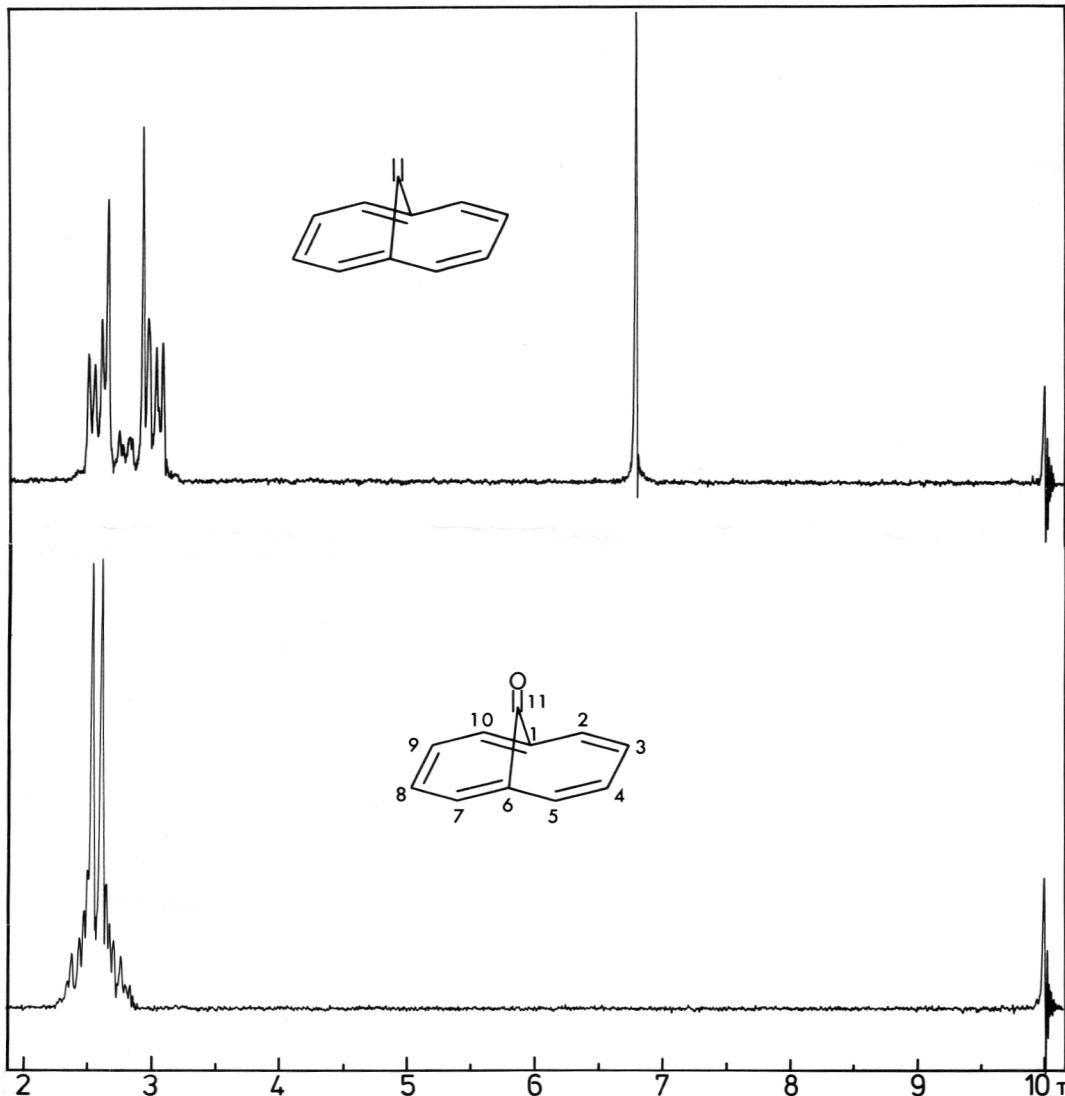


Abb. 11: ^1H -NMR-Spektren des 11-Methylen-1,6-methano-[10]annulens (17) in CCl_4 und des 11-Oxo-1,6-methano-[10]annulens (15) in CDCl_3 (60 MHz; TMS als innerer Standard)

Das ^1H -NMR-Spektrum ist mit der Struktur des Ketons (15) in Einklang. Zentriert bei $\tau = 2.55$ erscheint ein im Vergleich zum 11-Methylen-1,6-methano-[10]annulen (17) sehr enges AA'BB'-System. Eine erneute Aufnahme des Spektrums des 11-Oxo-1,6-methano-[10]annulens in Trifluoressigsäure ergibt keine Änderung des Signalcharakters oder der Absorptionslage, so daß die Bildung eines Kations auszuschließen ist.

War das ^1H -NMR-Spektrum wenig aussagekräftig, so sollte das ^{13}C -NMR-Spektrum einen differenzierteren Einblick in die strukturelle Beschaffenheit des Ketons (15) liefern. Auf Grund der geringen Intensität und der tiefen Absorptionslage ist das Signal bei $\delta = 197.4$ ppm dem an den Sauerstoff gebundenen Brückenkohlenstoff C-11 zuzuweisen. Die Resonanzfrequenz entspricht etwa der

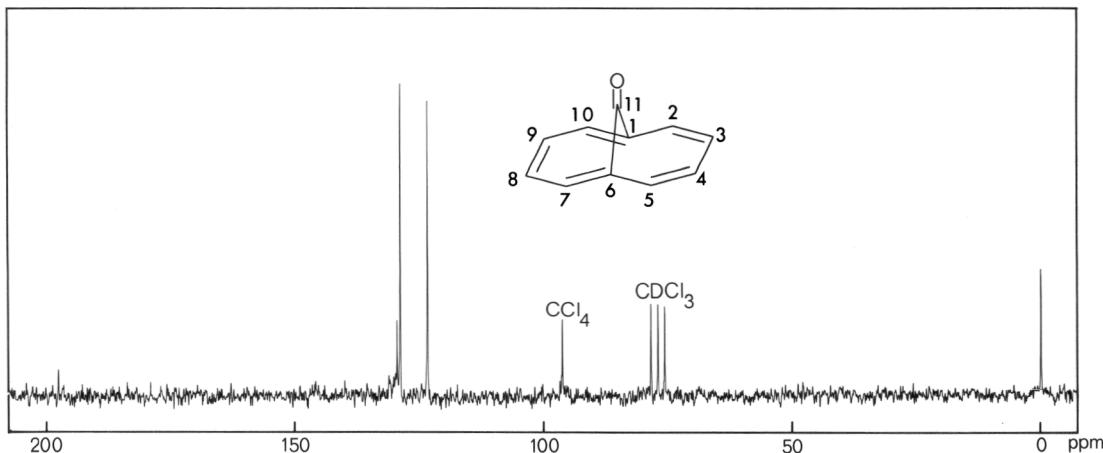


Abb. 12: ^{13}C -NMR-Spektrum des 11-Oxo-1,6-methano-[10]annulens (15) in $\text{CCl}_4/\text{CDCl}_3$ 3:1 (22.63 MHz; rauschentkoppelt; TMS als innerer Standard; Lockfrequenz: ^2H -Resonanz des CDCl_3)

im Cyclohexen-2-on-1 [81]. Erst die zusätzliche Registrierung eines unentkoppelten Spektrums erlaubt die Identifizierung der Perimeterkohlenstoffe. Wie im Falle des 1,6-Methano-[10]annulens (16), bei dem die entsprechenden Resonanzen durch spezifische Deuterierung der α -Stellung zugeordnet werden konnten, beobachtet man analog charakteristische "fingerprints" [82], die ohne große Mühe eine eindeutige Festlegung der Resonanzfrequenzen für die α - bzw. β -Position bei $\delta = 123.3$ sowie 128.7 ppm erlauben. Die Brückenbasisatome C-1 und C-6 absorbieren fast 15 ppm höher als im 1,6-Methano-[10]annulen (16). Mit 129.4 ppm stellt diese Frequenz den höchsten bisher für ein 1,6-Methano-[10]annulen-Derivat gemessenen Wert dar. Er ist vergleichbar mit entsprechenden Absorptionen beim 1,6-Oxido-[10]annulen ($\delta = 131.2$ ppm) und Naphthalin ($\delta = 133.4$ ppm) [83] und spricht damit für eine hohe Einebnung des Kohlenstoffgerüstes.

Diese Schlussfolgerung wird durch die Aufnahme eines ESR-Spektrums noch erhärtet [84]. Nach der Hückel-Molecular-Orbital-Theorie [85]

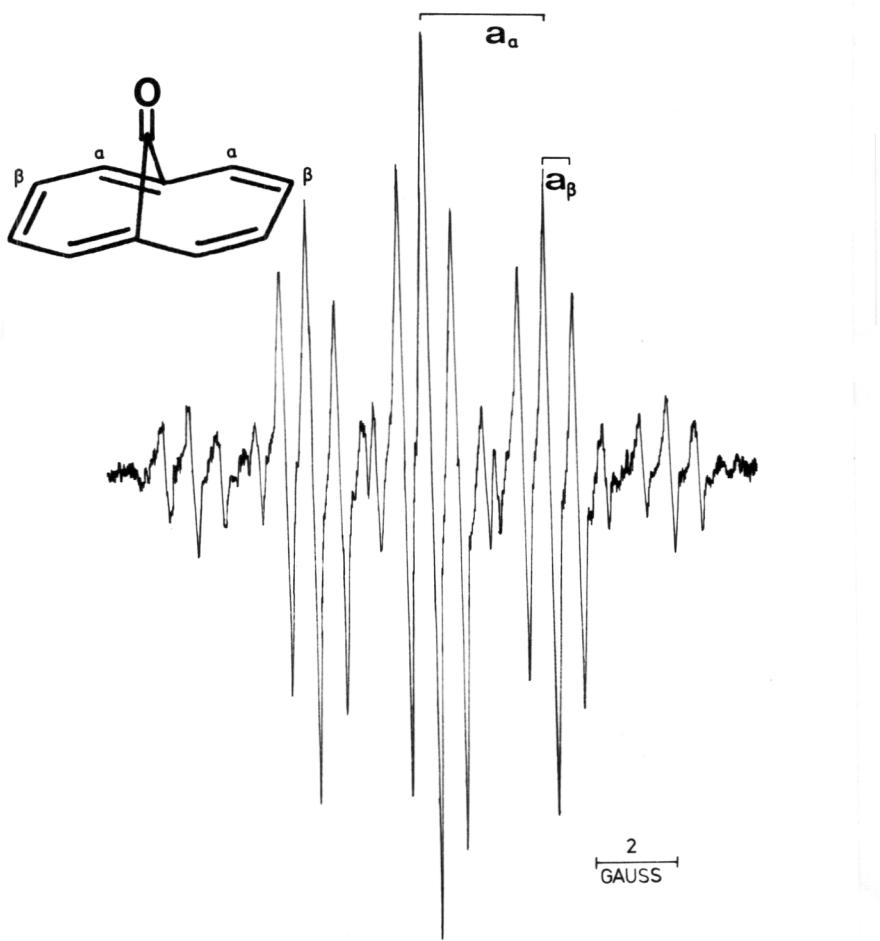


Abb. 13: ESR-Spektrum des 11-Oxo-1,6-methano-[10]annulens (15),
0.002 m in DMF (-60°C; Leitsalz: 0.1 m Tetraäthyl-
ammoniumperchlorat)

lassen sich die Hyperfeinkopplungskonstanten a_μ mit der McConnell'schen Gleichung [86] berechnen:

$$a_\mu = |Q| \rho_\mu$$

In dieser Formel bedeutet ρ_μ die Spinpopulation an den beteiligten Atomen, die Größe Q ist der Elektronen-Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Ort des Kerns proportional. Während $|Q|$ beim Naphthalin dem theoretisch vorhergesagten Wert von 23 Gauss entspricht, wurden für des 1,6-Methano-[10]annulen (16) bzw. das 1,6-Oxido-[10]annulen empirisch nur 10 sowie 13 Gauss ermittelt. Der Proportionalitätsfaktor erweist sich nämlich als abhängig von der Koplanarität des π -Elektronensystems und bietet eine empfindliche Sonde auf

gestörte Orthogonalität zwischen σ - und π -Orbitalen [87]. Mit den gemessenen Kopplungskonstanten $a\alpha = 3.02$ Gauss und $a\beta = 0.69$ Gauss errechnet sich ein $|Q|$ -Wert von etwa 11 Gauss, so daß das Keton (15) bezüglich der Perimetergeometrie eine Mittelstellung zwischen 1,6-Methano- und 1,6-Oxido-[10]annulen einnehmen dürfte.

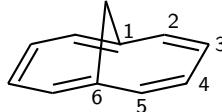
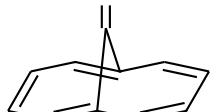
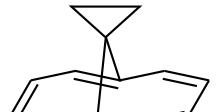
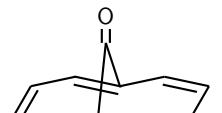
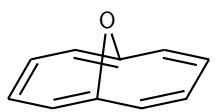
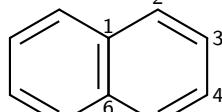
2.1.4 Spektroskopische Eigenschaften des 11-Oxo-1,6-methano-[10]annulens (15) in vergleichender Diskussion

Um weitere Aussagen über die Molekülstruktur des Ketons (15) machen zu können, seien im Folgenden die spektroskopischen Daten denen von ähnlichen [10]Annulenen mit verschiedenen "Brücken" gegenübergestellt.

2.1.4.1 ^{13}C -NMR-Spektren-Vergleich

Anhand von Tabelle 1 (s. S. 32) wird die starke strukturelle Verwandtschaft aller aufgeführten Verbindungen sofort sichtbar. Die Resonanzen für C-2,5 sowie C-3,4 liegen jeweils in vergleichbarer Größenordnung. Einzig in den Absorptionen für die Kohlenstoffatome C-1 und C-6 ist ein deutlicher Trend zu beobachten. Von oben nach unten werden die Resonanzfrequenzen immer weiter nach tieferem Feld verschoben. In dieser Tatsache dokumentiert sich der steigende p-Charakter in den exocyclischen Bindungen an C-11. Hauptsächlich führt jedoch die zunehmende Spreizung des Winkels C1-C11-C6 durch die unterschiedliche Überbrückung zu einer Abstandsvergrößerung zwischen den Brückenbasisatomen, wodurch im Perimeter die Überlappung der π -Orbitale infolge der zunehmenden Aufrichtung der p_z -Orbitale an den Zentren C-1 bzw. C-6 und der damit verbundenen Einebnung verbessert wird. Naphthalin (21) stellt den Extremfall der angeführten Reihe dar, hier stehen sämtliche p_z -Orbitale parallel zueinander. Die Vertauschung der Frequenzen für die α - und β -Position im Keton (15) und Äther (42) scheint ohne tiefere

Tabelle 1: ^{13}C -NMR-Daten einiger ausgewählter [10]Annulene
(22.63 MHz; δ -Werte in ppm; TMS als innerer Standard)

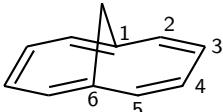
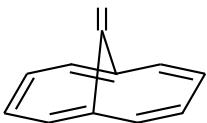
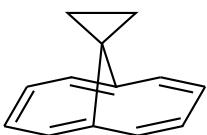
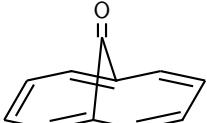
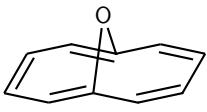
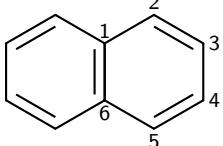
	C-1,6	C-2,5	C-3,4	C-11	Liter.
	(16)	114.6	128.7	128.1	34.8 [88]
	(17)	121.8	(127.1)	(128.7)	137.5 [83]
	(41)	123.2	129.2	126.3	25.3 [88]
	(15)	129.4	123.3	128.7	197.4 [d.A.]
	(42)	131.2	123.4	127.9	-- [83]
	(21)	133.4	127.7	125.7	-- [89]

Bedeutung zu sein, sie ist wohl auf den Anisotrooieeffekt des Sauerstoffatome zurückzuführen.

2.1.4.2 ^1H -NMR-Spektren-Vergleich

Die äußere Gestalt des ^1H -NMR-Spektrums (s. S. 28) deutet schon auf ähnliche Elektronendichte-Verhältnisse wie beim 1,6-Oxido-[10]annulen (42) [90] hin. Beide Verbindungen zeigen im Gegensatz zu den anderen in Tabelle 2 (s. S. 33) aufgeführten Referenzsubstanzen ein sehr enges AA'BB'-System für die aromatischen Protonen. Eine genaue Protonenanalyse wurde anhand von 100 MHz-Spektren durchgeführt. Dazu ermittelte man aus den aufgenommenen Spektren die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten durch direkte Analyse [94] und verfeinerte die Werte iterativ mit Hilfe des Rechenprogramms LAOCOON 3 [95]. Dabei wurden die Fernkopplungen

Tabelle 2: ^1H -NMR-Daten einiger ausgewählter [10]Annulene
(100 MHz; δ -Werte in ppm; J in Hz; $\nu_0\delta$ in Hz)

	$\delta(2,5)$	$\delta(3,4)$	$\nu_0\delta$	$J(23)$	$J(24)$	$J(25)$	$J(34)$	N	Liter.
	(16) 7.27	6.95	32.4	8.97	-0.02	1.46	9.19	8.95	[91]
	(17) 7.42	7.02	40.0	8.97	-0.03	1.26	9.47	8.84	[92]
	(41) 7.48	7.20	28.0	9.20	-0.30	1.50	9.10	8.90	[83]
	(15) 7.54	7.36	18.4	9.18 9.16	-0.01 -0.08	0.72 0.73	9.18 9.17	9.17 9.08	[d.A.]
	(42) 7.46	7.26	20.3	8.77	0.28	1.13	9.28	9.05	[91]
	(21) 7.66	7.30	36.0	8.28	1.24	0.74	6.85	7.59	[93]

zwischen den beiden Ringhälften bewusst vernachlässigt, um die Analyse als einfachen 4-Spin-Fall durchführen zu können. Aus diesem Grund weist das mit dem erhaltenen Parametersatz simulierte *) Spektrum (s. Abb. 14 auf S. 34) nur befriedigende Übereinstimmung mit dem Experiment auf. Die berechneten Größen (mittlerer quadratischer Fehler: 0.1 Hz) können jedoch als repräsentativ für das Spektrum bezeichnet werden; insbesondere der N-Wert von 9.1 Hz weist das Keton (15) eindeutig als [10]Annulen aus. Im Vergleich zu den anderen Verbindungen in Tabelle 2 sind die beiden vicinalen Kopplungskonstanten extrem angeglichen. Dies kann als Indiz für eine sehr weitgehende Bindungslängenangleichung im 11-Oxo-1,6-methano-[10]annulen (15) gewertet werden.

*) Zur Simulation des theoretischen Spektrums diente das Rechenprogramm LAOCPL (s. Kap. "Computerrechnungen").

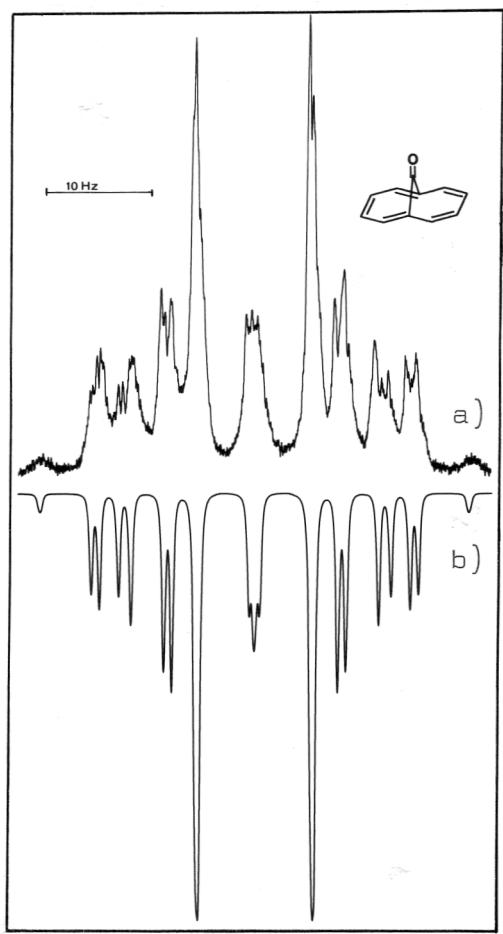


Abb. 14:
Experimentelles a) und theoreti-
sches b) ¹H-NMR-Spektrum der
Perimeterprotonen des
11-Oxo-1,6-methano-[10]annulens
(100 MHz; 100 Hz sweep width)

2.1.4.3 UV-Spektren-Vergleich

Das Keton (15) zeigt im UltraviolettabSORPTIONSSPEKTRUM (s. Abb. 15 auf s. 35) mit $\lambda_{\text{max}} = 252$ ($\epsilon = 74000$), 296 (6700), 352 (75), 364 (105), 372 (149), 381 (198), 389 (206) und 403 nm (216) sowie mit einer Schulter bei $\lambda = 295$ nm [$\epsilon = 157$] den für Aromaten, insbesondere [10]Annulene typischen Habitus. Insgesamt gesehen, weist das Spektrum des 11-Oxo-1,6-methano-[10]annulens (15) eine bemerkenswert gute Übereinstimmung mit den Werten für den Kohlenwasserstoff (16) auf, einzig das kurzwellige Maximum ist um 5 nm hypsochrom verschoben. Die ausgesprochen hohe Extinktion ($\epsilon = 74000$) dieses Maximums und die wie beim 11-Methylen-1,6-methano-[10]annulen (17) besonders gut ausgeprägte Feinstruktur der längstwelligen Bande

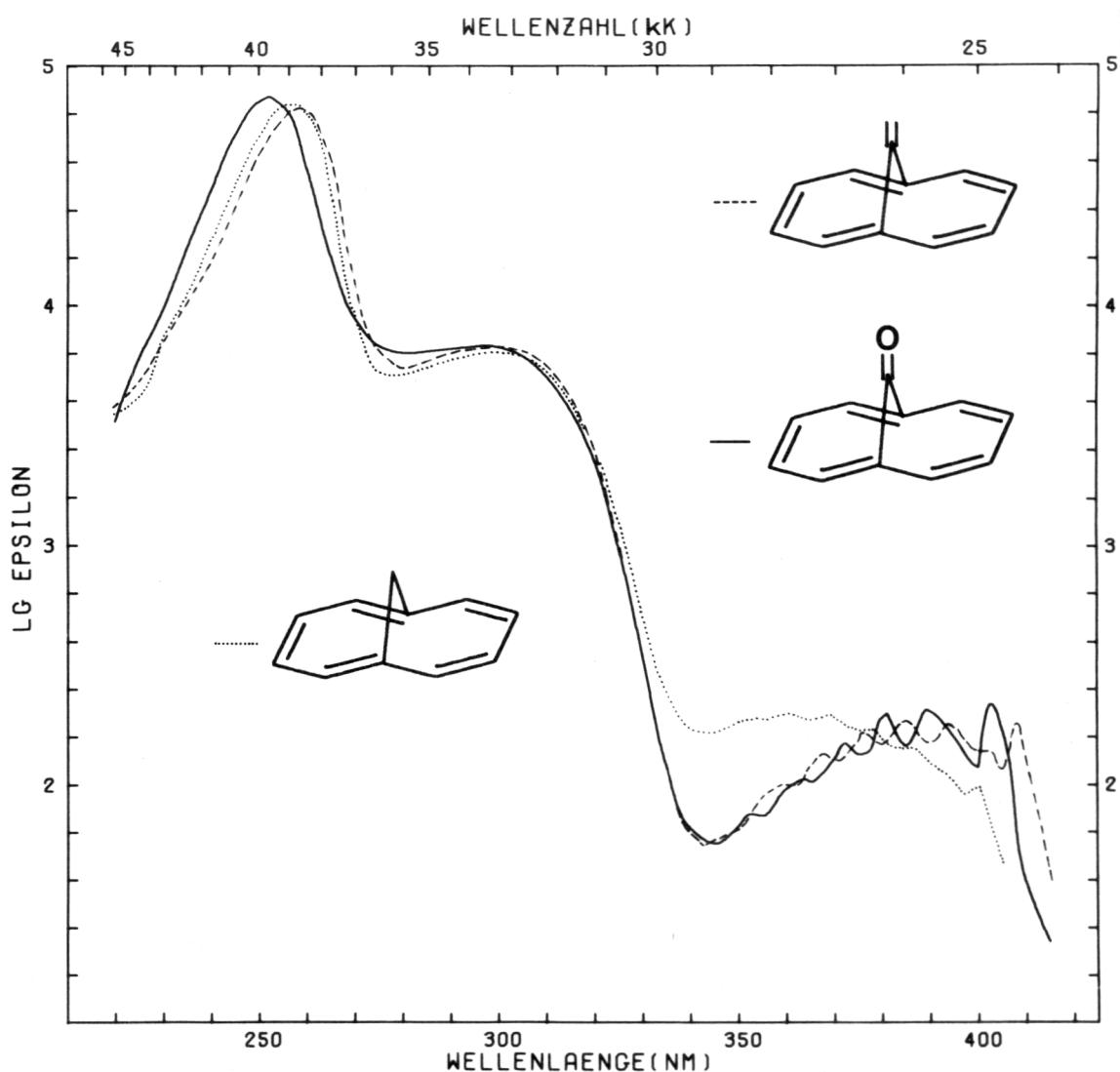


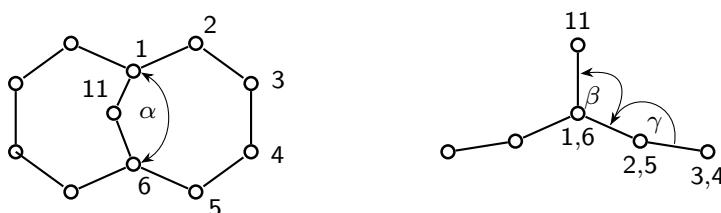
Abb. 15: UV-Spektren des 11-Oxo-1,6-methano-[10]annulens (15), des 11-Methylen-1,6-methano-[10]annulens (17) in Cyclohexan und des 1,6-Methano-[10]annulens (16) in Dioxan

lassen allerdings auf eine höhere Delokalisation der π -Elektronen über den Perimeter schließen. Wegen der großen Ähnlichkeit der UV-Spektren aller drei angesprochenen Verbindungen kann eine signifikante Wechselwirkung zwischen Carbonylgruppe und π -Elektronensystem im Keton (15) mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

2.1.4.4 Schlußbetrachtung

Alle im Vorhergehenden aus den Spektren des Ketons (15) gewonnenen Aussagen werden eindrucksvoll durch die Röntgenstrukturanalyse untermauert. Nach Untersuchungen von S. Ito und Y. Fukazawa [96] sind die Bindungslängen in etwa genauso angeglichen wie im Fall der 1,6-Methano-[10]annulen-2-carbonsäure (43) [97] und des 11,11-Difluor-1,6-methano-[10]annulens (44) [98] (vgl. Tab. 3).

Tabelle 3: Röntgenographische Daten der 1,6-Methano-[10]annulen-2-carbonsäure (43), des 11,11-Difluor-1,6-methano-[10]annulens (44) und des 11-Oxo-1,6-methano-[10]annulens (15) (Bindungslängen in Å; Winkel in Grad)



	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C1-C6	α	β	γ	Liter.
(43)	1.40	1.38	1.41	2.257	99.6	108	162	[97]
(44)	1.42	1.41	1.39	2.22	101			[98]
(15)	1.42	1.38	1.39	2.348	106.1	107	167	[96]

Die Diederwinkel im Perimeter von (15) sind so beschaffen, daß das Kohlenstoffgerüst wesentlich flacher ist und geringer abgebeugt erscheint als in den beiden anderen [10]Annulenen, was eine höhere Delokalisation der π -Elektronen zur Folge hat. In dieser Tatsache manifestiert sich der große Winkel C1-C11-C6, der den Abstand C1-C6 auf 2.348 Å aufweitet. Zugleich jedoch ist dieser Winkel mit 106.1° kleiner als in normalen Carbonylverbindungen und nur vergleichbar mit den Werten in Fünfringketonen. Anhand dieser Daten dürfte eine Valenztautomerie Bis-cycloheptatrien \rightleftharpoons Bis-norcaradien, wie sie

kürzlich für verschiedene [10]Annulene nachgewiesen wurde [88], auszuschließen sein. Außerdem verneint die Röntgenstrukturanalyse ausdrücklich eine Konjugation der Carbonylgruppe mit dem delokalisierten Elektronendenzett, da die Kohlenstoff-Sauerstoff-Distanz mit 1.221 Å durchaus mit den Werten für isolierte Ketone in Einklang steht. Auch die Bindungen C1-C11 bzw. C6-C11 sind mit durchschnittlich 1.47 Å typisch für die Länge einer Kohlenstoff-Einfachbindung in einem unkonjugierten C=C-C=O - System [99].

2.1.5 Chemische Reaktionen des 11-Oxo-1,6-methano-[10]annulens (15)

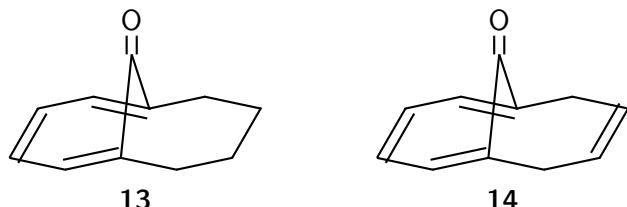
Bei allen bisher unternommenen Reaktionen fällt die große Bereitschaft des Ketons (15) ins Auge, unter Kohlenmonoxidabspaltung in Naphthalin (21) überzugehen, da hierdurch der anscheinend für eine sp^2 -Hybridisierung ungünstige Bindungswinkel C1-C11-C6 beseitigt wird. Weiterhin ist infolge der höheren Einebnung des Annulenteils die Naphthalinstruktur bereits vorgebildet.

Die für Ketone spezifischen Reaktionen, wie Umsetzung mit 2,5-Dinitrophenylhydrazin, mit p-Toluolsulfonylhydrazid oder Ketalisierung mit Orthoameisensäureester, die ansonsten unter Protonenkatalyse stabile Derivate ergeben, führen unweigerlich zu Naphthalin (21) und geringen Mengen nicht identifizierter Nebenprodukte. In diesem Zusammenhang sei nochmals auf die vergeblichen Oxidationsversuche des 11-Hydroxy-1,6-methano-[10]annulens (20) hingewiesen (s. S. 21 f.).

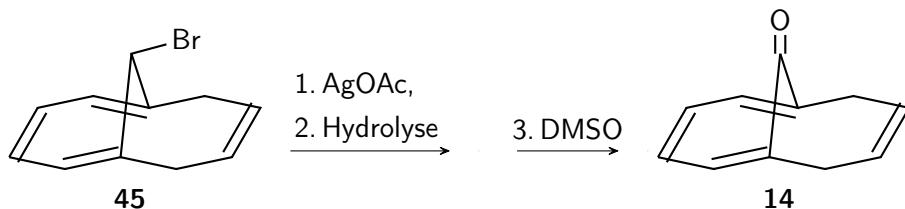
Versuche, eine elektrophile Substitution im Perimeter herbeizuführen, hatten ähnlich negative Ergebnisse: Entweder verhält sich das Keton (15) völlig inert, oder es entstehen neben wechselnden Mengen Edukt (15) substituierte Naphthalinderivate (z.B. bei der Einwirkung von elementarem Brom [100]). Einzig die Umsetzung des Annulenons (15) mit N-Bromsuccinimid in Nitromethan scheint ein Reaktionsprodukt mit unversehrter Annulenstruktur zu geben, dessen nähere Untersuchung jedoch noch aussteht.

2.2 11-Oxobicyclo[4.4.1]undecatetraen-(1,3,5,8) (14)

Die erfolgreiche Synthese des 11-Oxo-1,6-methano-[10]annulens (15) macht auch die Existenz der ähnlich strukturierten Verbindungen (13) und (14) wahrscheinlich.



Es lag daher nahe, die Präparierung dieser [4](2,7)-Troponophane in Angriff zu nehmen, und die Eigenschaften der neuen Verbindungen im Kontrast zur aromatischen Referenzverbindung (15), aus der sie durch sukzessive Entfernung der Doppelbindungen aus einer Ringhälfte entstehen, zu studieren.

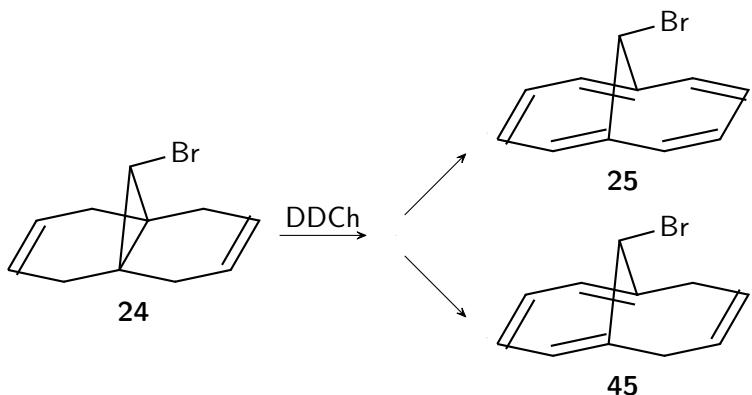


Zur Darstellung der Titelverbindung eignet sich ein analoger Syntheseweg, wie er zum aromatischen Keton (15) führte.

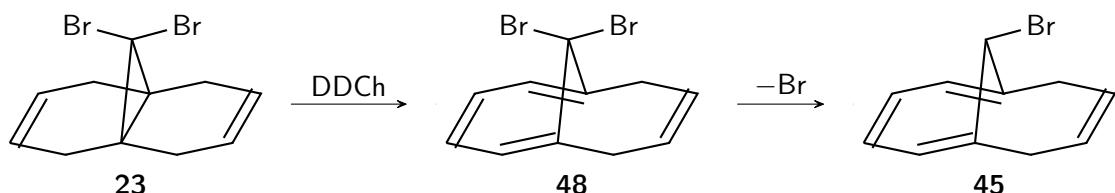
2.2.1 11-endo-Brombicyclo[4.4.1]undecatetraen-(1,3,5,8) (45) *)

Die Gewinnung des endo-Bromids (45) bietet keine Schwierigkeiten, tritt es doch bei der Dehydrierung des 11-Bromtricyclo[4.4.1.0^{1,6}]undecadiens-(3,8) (24) zum 11-Brom-1,6-methano-[10]annulen (25) als Nebenprodukt auf. Beim Umkristallisieren des Reaktionsproduktes

*) Die Bezeichnungen endo- bzw. exo- in dieser Arbeit sind willkürlich gewählt; endo- bezeichnet immer den Substituenten, der sich über der Ringhälfte mit der geringeren Anzahl an Doppelbindungen befindet.



verbleibt des endo-Bromid (45) in der Mutterlauge und kann bis auf etwa 50 % angereichert werden. Eine Reindarstellung des 11-endo-Brombicyclo[4.4.1]undecatetraens-(1,3,5,8) (45) gelingt durch mehrtägige Säulenchromatographie des 50:50 Gemisches an Aluminiumoxid (Eluens: Pentan), wobei das Bromid (45) in Form weißer Nadeln vom Fp = 49 - 51°C anfällt. Aus einem Ansatz von 0.1 Mol 11-Bromtricyclo[4.4.1.0^{1,6}]undecadien-(3,8) (24) erhält man so neben 19.4 g aromatischem Bromid (25) noch 1.3 g endo-Bromid (45), das allerdings auch auf unabhängigem Wege synthetisiert wurde [42]. Da das 11-Brom-1,6-methano-[10]annulen (25) jedoch in relativ großen Mengen benötigt wurde, konnten die für die Synthese des Ketons (14) erforderlichen Quantitäten endo-Bromid (45) bequem dargestellt werden.



Eine rationelle Synthese würde vom 11,11-Dibromtricyclo[4.4.1.0^{1,6}]-undecadien-(3,8) (23) ausgehen und sich die Tatsache zunutze machen, daß 11,11-dihalogensubstituierte Tricycloundecadiene bei der Behandlung mit DDQ nur in einer Ringhälfte dehydriert werden [101]. Die weiteren Umsetzungen erfolgen nach konventionellen Methoden.

Im ¹H-NMR-Spektrum (s. Abb. 16 auf S. 40) gibt der Trienteil (H-2 - H-5) Anlass zu einem AA'XX'-System mit ν_A = 3.22τ und ν_X = 4.03τ. Der N-Wert von 5.5 Hz ist mit der Cycloheptatrienstruktur in Einklang [102]. Die beiden olefinischen Protonen H-8 und H-9 treten

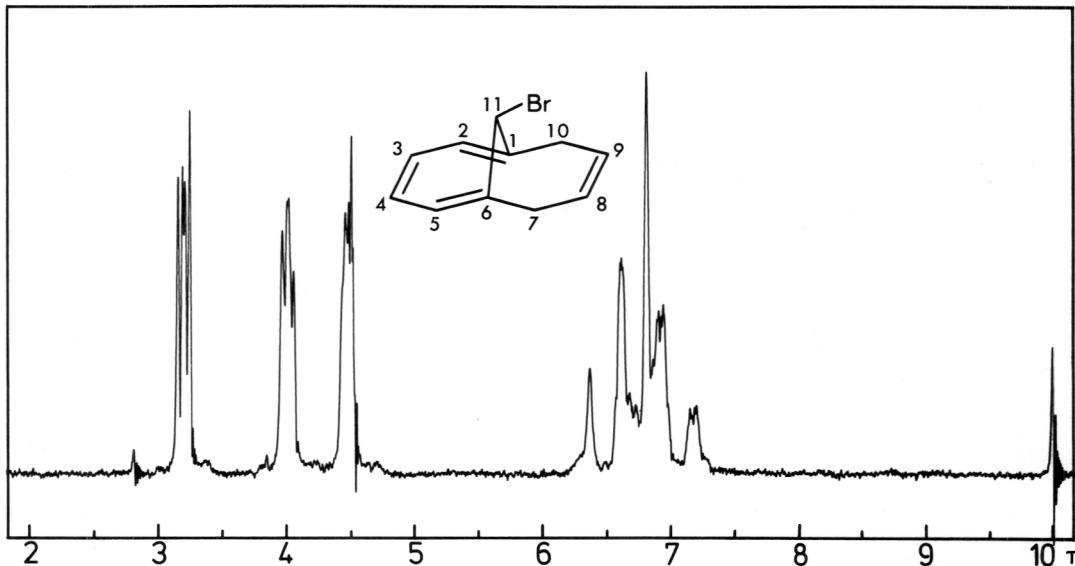


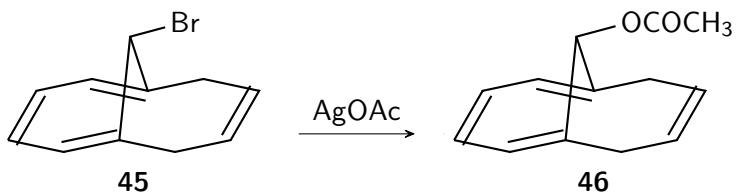
Abb. 16: ^1H -NMR-Spektrum des 11-*endo*-Brombicyclo[4.4.1]undecatetraens-(1,3,5,8) (45) in CDCl_3 (60 MHz; TMS als innerer Standard)

bei $\tau = 4.35$ - 4.73 in Resonanz, während die allylischen Protonen an C-7 bzw. C-10 bei $\tau = 6.22$ - 7.35 als Multiplett mit AB-Charakter absorbieren ($J_{AB} = 14$ Hz). Die *endo*-Stellung des Substituenten folgt aus der hohen Absorptionslage von H-11 bei $\tau = 6.83$, da das Brückenproton oberhalb der π -Bindungen der dreifach ungesättigten Ringhälfte eine Abschirmung erfährt, die den induktiven - entschirmenden - Effekt des benachbarten Bromatoms teilweise kompensiert.

2.2.2 11-*endo*-Acetoxybicyclo[4.4.1]undecatetraen-(1,3,5,8) (46)

Eine Substitution des Bromatoms durch die Acetoxygruppe findet beim Erhitzen des 11-*endo*-Brombicyclo[4.4.1]undecatetraens-(1,3,5,8) (45) mit Silber(I)acetat in Eisessig statt. Diese drastischen Bedingungen führen innerhalb 24 h zum vollständigen Umsatz des Eduktes. Außer 11-*endo*-Acetoxybicyclo[4.4.1]undecatetraen-(1,3,5,8) (46) werden keine weiteren Reaktionsprodukte beobachtet, so daß solvolytische Umlagerungen auszuschließen sind. Überhaupt scheint

das intermediär entstehende Carboniumion an C-11 von den übrigen π -Systemen des Perimeters völlig isoliert zu sein, wie es auch im entsprechenden 1,6-Methano-[10]annuleniumion der Fall ist [42]. Weiterhin ist die π -Elektronendichte über dem Trienteil so groß, daß eine Annäherung des Substituenten nur von der anderen Seite erfolgen kann, weshalb trotz des wahrscheinlichen S_N1-Mechanismus' nur Retention beobachtet wird.



Das 11-endo-Acetoxybicyclo[4.4.1]undecatetraen-(1,3,5,8) (46) wird nach Verdünnen der Reaktionsmischung mit Wasser und Extraktion mit Pentan in Form weißer Kristallnadeln isoliert, die nach Umkristallisieren aus Petroläther einen konstanten Schmelzpunkt von 86 - 87°C aufweisen.

Die angenommene Summenformel C₁₃H₁₄O₂ wird durch die Elementaranalyse bestätigt. Die Anwesenheit einer Estergruppierung im Molekül

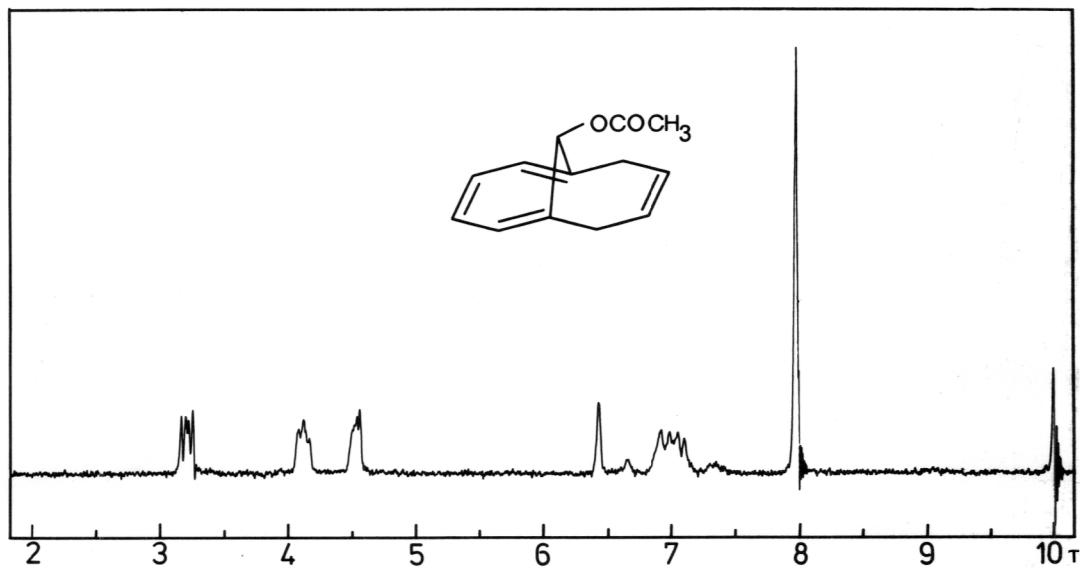


Abb. 17: ¹H-NMR-Spektrum des 11-endo-Acetoxybicyclo[4.4.1]undecatetraens-(1,3,5,8) (46) in CCl₄ (60 MHz; TMS als innerer Standard)

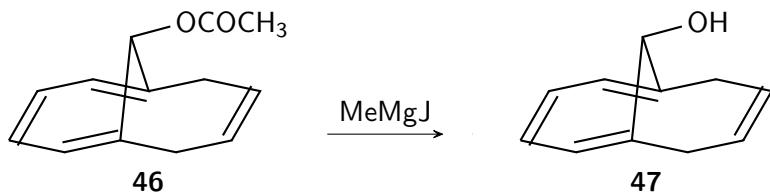
dokumentiert sich überzeugend im IR-Spektrum, das charakteristische Banden hoher Intensität bei 1756 cm^{-1} und 1742 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$) sowie bei 1240 cm^{-1} und 1064 cm^{-1} (ν_{C-O}) zeigt.

Laut 1H -NMR-Spektrum (s. Abb. 17 auf S. 41) hat tatsächlich nur ein Austausch des Brückensubstituenten stattgefunden, da die olefinischen Protonen gegenüber dem Bromderivat (45) an fast identischen Stellen absorbieren. Vier Protonen (H-2 - H-5) bilden ein AA'XX'-System mit $\nu_A = 3.23\tau$ und $\nu_X = 4.15\tau$ ($N = 5.5\text{ Hz}$), während die Protonen der isolierten Doppelbindung bei $\tau = 4.43 - 4.68$ erscheinen. Bedingt durch die Acetatgruppe wird das Brückenproton um 0.4 ppm nach tieferem Feld verschoben ($\tau = 6.45$), und das Multiplett für die allylischen Protonen bei $\tau = 6.57 - 7.45$ rückt enger zusammen. Die Methylprotonen des Acetatrestes geben ein Singulett bei $\tau = 7.99$.

Auch das Elektronenspektrum spricht mit einem Maximum bei 252 nm ($\epsilon = 4400$) für ein intaktes Doppelbindungssystem.

2.2.3 11-endo-Hydroxybicyclo[4.4.1]undecatetraen-(1,3,5,8) (47)

Zur Spaltung des Acetates (46) wird wie beim entsprechenden 1,6-Methano-[10]annulenderivat (35) Methylmagnesiumjodid in Äther eingesetzt. Nach Zugabe des Eduktes (46) in fester Form zur GRIGNARD-Verbindung setzt die Umsetzung - erkenntlich am Ausfallen von Magnesiumsalzen - nach kurzer Induktionsperiode ein. Die übliche wässrig-extraktive Aufarbeitung nach etwa 2 h Reaktionszeit liefert in fast quantitativer Ausbeute weiße Kristalle, die nach Umlösen aus Äther/Hexan als farblose Quader vom $F_p = 126 - 127^\circ\text{C}$ vorliegen.



Alle spektroskopischen Daten sowie die korrekte Elementaranalyse sprechen für einen Reaktionsablauf nach dem formulierten Schema. So weist die breite Valenzschwingung der assoziierten Hydroxyle bei 3390 cm^{-1} im IR-Spektrum das neue Molekül als Alkohol aus.

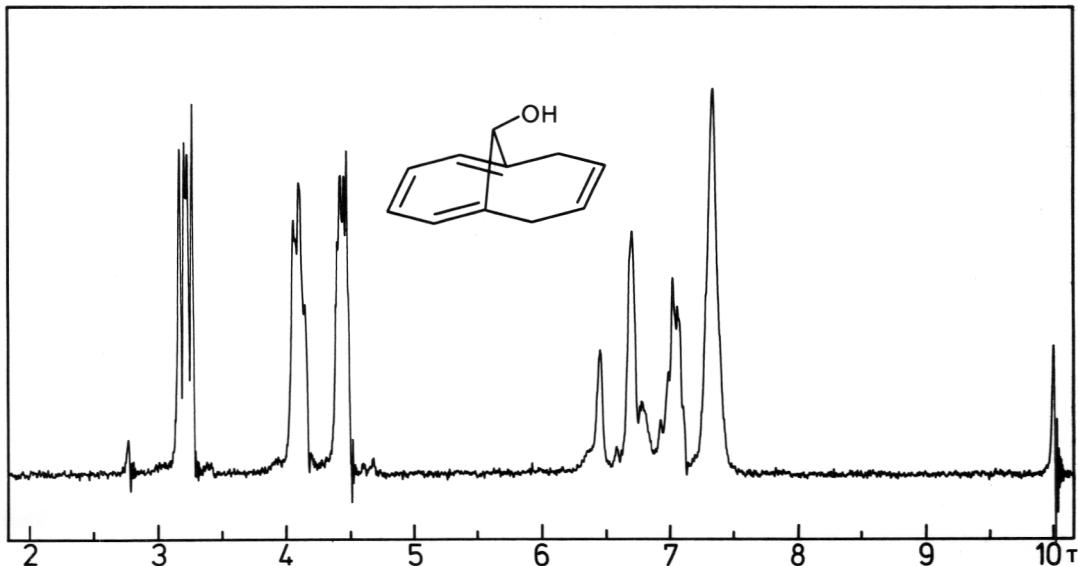


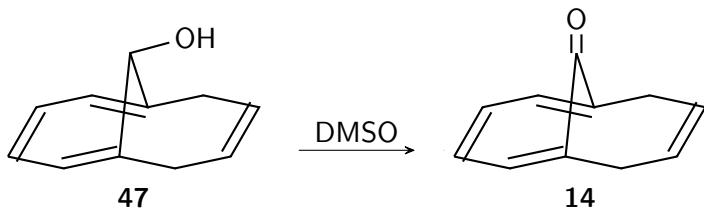
Abb. 18: ^1H -NMR-Spektrum des 11-*endo*-Hydroxybicyclo[4.4.1]undecatetraens-(1,3,5,8) (47) in CDCl_3 (60 MHz; TMS als innerer Standard)

Das ^1H -NMR-Spektrum lässt keinerlei Veränderung der Molekülstruktur erkennen. Unverändert erscheinen das AA'XX'-System für die Trienprotonen bei $\tau = 2.98 - 4.27$ und das Multiplett für H-8 bzw. H-9 bei $\tau = 4.27 - 4.72$. Weiterhin beobachtet man bei $\tau = 7.35$ ein breites Signal, das einer Überlagerung der Absorptionen für Hydroxyl- und Brückenproton entspricht, da man nach Zugabe von D_2O nur noch ein scharfes Singulett an dieser Stelle erhält. Die hohe Resonanzfrequenz für das Proton H-11 stellt wiederum das stärkste Argument für die Beibehaltung der *endo*-Konfiguration des Substituenten dar.

Das UV-Spektrum weist entsprechend der Cycloheptatrienstruktur nur ein kurzwelliges Maximum bei 253 nm von geringer Extinktion ($\epsilon = 3800$) auf.

2.2.4 11-Oxobicyclo[4.4.1]undecatetraen-(1,3,5,8) (14)

Die Oxidation des 11-endo-Hydroxybicyclo[4.4.1]undecatetraens-(1,3,5,8) (47) mit der neuen Kombination DMSO/Äthyl-[3-(dimethylamino)propyl]carbodiimid-hydrochlorid/PTFA (s. S. 26) verläuft problemlos. Das quantitativ anfallende Rohprodukt ergibt nach Umkristallisieren aus Äther/Hexan weiße Kristallnadeln, deren Schmelzpunkt zu 94 - 95.5°C bestimmt wird.



Neben der Elementaranalyse gibt schon das Massenspektrum einige Hinweise zur Strukturaufklärung. Ähnlich dem Fragmentierungsmuster des 11-Oxo-1,6-methano-[10]annulens (15) ist der Molekülpeak bei $m/e = 158$ sehr wenig ausgeprägt (rel. Int. 0.6 %). Im Spektrum dominiert das Signal bei $m/e = 130$ für das Dihydronaphthalin-Radikalkation, das durch Kohlenmonoxidabspaltung aus dem Molekülion entsteht. Sukzessiver Verlust von zwei Wasserstoffradikalien

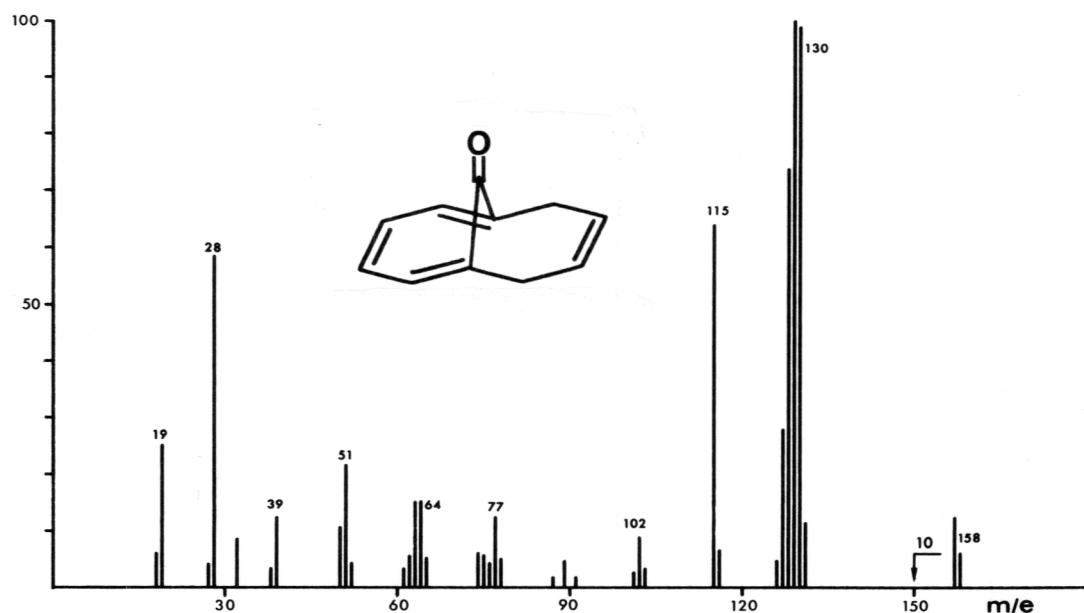
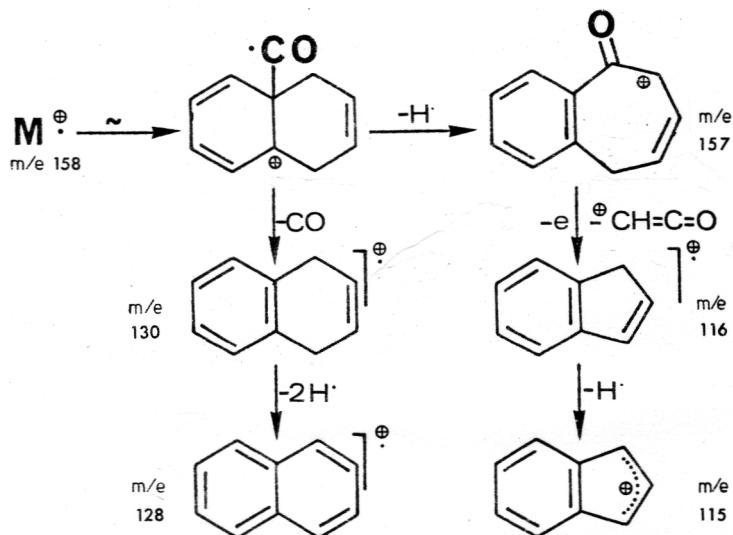


Abb. 19: Massenspektrum des 11-Oxobicyclo[4.4.1]undecatetraen-(1,3,5,8) (14) (100 eV)

lässt Naphthalin entstehen, dessen weitere Zerfallsprodukte sich im Spektrum wiederfinden lassen. Daneben existiert jedoch noch ein weiterer Fragmentierungsgang, erkenntlich am Auftreten des Signals bei $m/e = 115$ (64 %], das dem Indenyliumkation entspricht. Diese Spezies dürfte einer Ketenabspaltung aus einem Dihydrobenztropo-niumion entstammen, das in einem vorgelagerten Reaktionsschritt gemäß Schema 3 generiert wird.



Schema 3: Fragmentierungsverlauf des 11-Oxobicyclo[4.4.1]undecatetraens-(1,3,5,8) (14) im Massenspektrum

Auch das IR-Spektrum lässt sich im Sinne von Struktur (14) interpretieren: Die ausgeprägte Carbonyl-Valenzschwingung absorbiert mit $\nu_{C=O} = 1740 \text{ cm}^{-1}$ im Vergleich zum aromatischen Keton (15) an identischer Stelle, so daß auch ohne das Vorliegen einer Röntgenstrukturanalyse für den Winkel C1-C11-C6 ein Wert von etwa 107° postuliert werden kann.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum (s. Abb. 20 auf S. 46) beobachtet man für die Brückenbasisatome C-1 bzw. C-6 eine Resonanzfrequenz von "nur" 125.6 ppm, etwa 4 ppm niedriger als im aromatischen Keton (15). Ob diese "hohe" Absorptionslage nur auf die Nachbarschaft der beiden sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatome C-7 und C-10, die bei $\delta = 30.96 \text{ ppm}$ in Resonanz treten, oder auf einen noch kleineren Diederwinkel C1-C11-C6 zurückzuführen ist, kann allerdings nicht entschieden werden. Im Vergleich zum Annulenon (15) absorbiert der

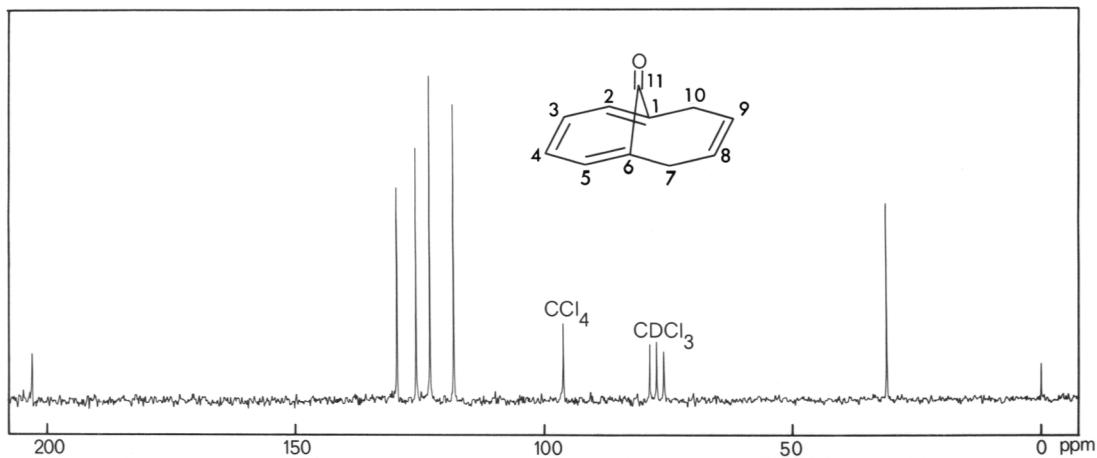
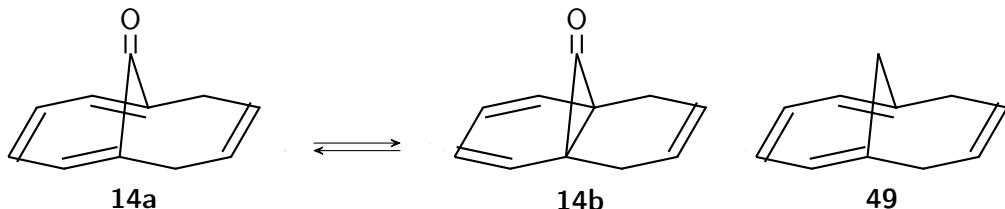


Abb. 20: ^{13}C -NMR-Spektrum des 11-Oxobicyclo[4.4.1]undecatetraens-(1,3,5,8) (14) in $\text{CCl}_4/\text{CDCl}_3$ 3:1 (-30°C; 22.63 MHz; rauschentkoppelt; TMS als innerer Standard; Lockfrequenz: ^2H -Resonanz des CDCl_3)

Carbonylkohlenstoff C-11 um 5.3 ppm höher bei $\delta = 202.7$ ppm, während die übrigen Signale in den für sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffe typischen Bereich fallen (C-3,4: $\delta = 129.4$ ppm; C-2,5: $\delta = 117.9$ ppm; C-8,9: $\delta = 122.8$ ppm *)). Ein Gleichgewicht $(14\text{a}) \rightleftharpoons (14\text{b})$,



wie es für den entsprechenden Kohlenwasserstoff (49) durch die Temperaturabhängigkeit seines ^{13}C -NMR-Spektrums nachgewiesen wurde [83], konnte nicht festgestellt werden, da sich die Erscheinungsform des Spektrums bei Abkühlung von 20°C auf -30°C nicht wesentlich ändert.

Durch das Fehlen eines Brückenprotons vereinfacht sich das ^1H -NMR-Spektrum (s. Abb. 21 auf S. 47) zu vier Signalgruppen, wobei die Protonen der isolierten Doppelbindung und die allylischen Protonen

*) Zwischen den Absorptionslagen für C-2,5 und C-8,9 konnte eindeutig erst nach Messung der Resonanzfrequenz für C-2,5 im 11-Oxo-bicyclo[4.4.1]undecatrien-(1,3,5) (13) unterschieden werden.

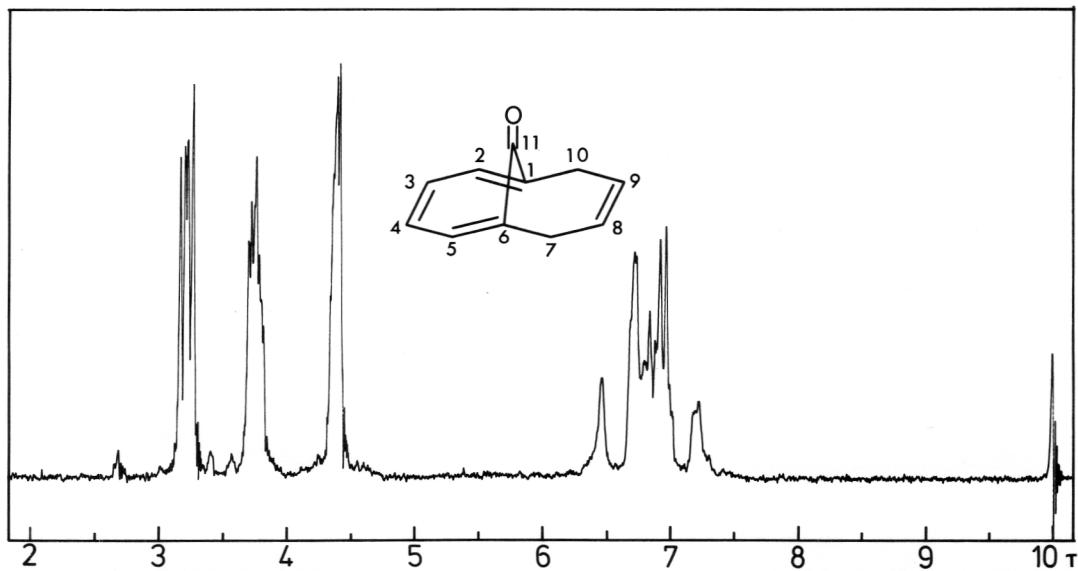


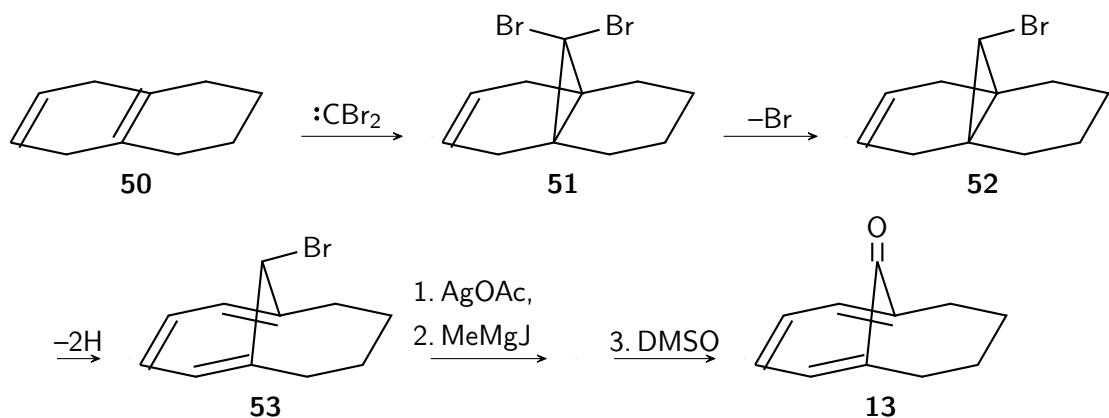
Abb. 21: ^1H -NMR-Spektrum des 11-Oxobicyclo[4.4.1]undecatetraen-(1,3,5,8) (14) in CDCl_3 (60 MHz; TMS als innerer Standardj

gegenüber dem 11-endo-Brombicyclo[4.4.1]undecatetraen-(1,3,5,8) (45) fast identische Aufspaltungsmuster und Absorptionslagen zeigen. Eine genaue Protonenanalyse des AA'XX'-Systems wurde nach Vermessen von 100 MHz - Spektren durchgeführt. Dabei stellte sich heraus, daß die Signale des X-Teils durch Fernkopplung mit der einfach ungesättigten Ringhälfte so stark aufgespalten werden, daß nur der A-Teil angenähert analysiert werden konnte. Daher sind die erhaltenen Parameter mit dem relativ großen Fehler von 0.2 Hz behaftet. Die vicinalen Kopplungskonstanten $J_{23} = 5.7$ Hz sowie $J_{34} = 11.0$ Hz differieren sehr stark, weshalb das Triensystem lokalisierte Doppelbindungen und ausgeprägte Bindungsalternanz aufweisen dürfte. Auch der N-Nert ist mit 5.8 Hz typisch für ein Dycloheptatriensystem. Die Verschiebungsdifferenz der Lamorfrequenzen ν_A und ν_B besitzt mit $\nu_B \delta = 0.54$ ppm einen wesentlich kleineren Wert als in den monosubstituierten Verbindungen, in denen sie generell um 0.9 ppm lag. Diese Erscheinung dürfte eine Folge der sp^2 -Hybridisierung des Brückenkohlenstoffatoms in Verbindung mit einem Anisotropieeffekt des Sauerstoffatoms sein. Aus dieser Tatsache analog zu den Verhältnissen beim 11-Oxo-1,6-methano-[10]annulen (15) eine

weitgehende Einebnung des Cycloheptatriensegmentes ableiten zu wollen, bleibt jedoch Spekulation, obwohl auch das UV-Spektrum zu dieser Hypothese beiträgt. Es weist zwei eng benachbarte Maxima bei 235 nm und 251 nm mit deutlich höherer Extinktion ($\epsilon = 5600$ bzw. 5800) auf.

2.3 11-Oxobicyclo[4.4.1]undecatrien-[1,3,5) (13)

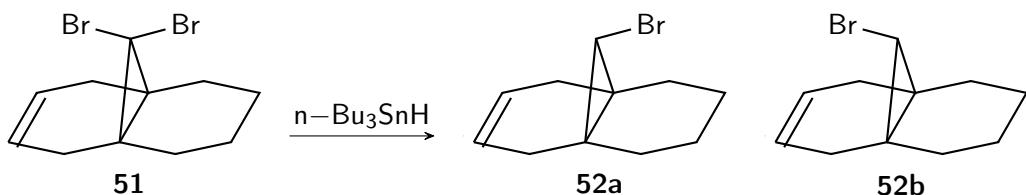
Zur Darstellung der Titelverbindung (13) konnte nicht wie bei der Synthese des 11-Oxobicyclo[4.4.1]undecatetraens-(1,3,5,8) (14) auf eine Verbindung zurückgegriffen werden, die den Perimeter mit den erforderlichen Doppelbindungen bereits vorgebildet enthält. Hier muss ein neues Konzept entwickelt werden, wenn auch die einzelnen Reaktionsschritte durch frühere Arbeiten des hiesigen Arbeitskreises vorgezeichnet sind.



Analog zur Darstellung des aromatischen Ketons (15) beginnt man mit einem Dibromcarbenaddukt (51), aus dem reduktiv ein Bromatom entfernt wird. Die anschließende Einführung weiterer Doppelbindungen mit Hilfe dehydrierender Agentien sollte eine Öffnung des Cyclopropanringes bewirken und zum 11-Brombicyclo[4.4.1]undecatrien-(1,3,5) (53) führen, das in der bekannten Reaktionssequenz in das Keton (13) überführt wird. Die im Zuge der Synthese auftretende Bildung von Stellungsisomeren, mit der wegen der Nichtäquivalenz der beiden Ringhälften gerechnet werden muss, könnte jedoch Komplikationen durch Trennungsprobleme mit sich bringen.

2.3.1 11-Bromtricyclo[4.4.1.0^{1,6}]undecaen-3 (52)

Das benötigte Dibromcarbenaddukt an 1,4-Dihydrotetralin (50), das aus Tetralin durch BIRCH-Reduktion erhalten wird [103], ist in etwa 12 %iger Ausbeute zugänglich [36]. Nach Erhitzen der reinen Substanz (51) mit Tri-n-butylzinnhydrid und nachfolgende fraktionierte Destillation im Hochvakuum resultiert ein farbloses Öl, das laut gaschromatographischer Untersuchung (Säule: Carbowax 20) zwei neue Verbindungen im Verhältnis 3:2 enthält. Durch verlustreiche Säulenchromatographie an Aluminiumoxid (Eluens: Pentan) lässt sich das Gemisch in die Komponenten trennen. Für die weitere Synthese kann das Isomerengemisch eingesetzt werden, ohne daß Ausbeuteverluste zu befürchten sind.



Beide Verbindungen geben identische Elementaranalysen und besitzen fast deckungsgleiche IR-Spektren, wie es im Sinne der obigen Reaktionsgleichung für die erwarteten Isomere (52) zu fordern ist. Anhand der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (s. Abb. 22 auf S. 50) ist eine eindeutige Zuordnung der Isomeren möglich, auch wenn sich nur die Absorptionen für das Brückenproton und die allylischen Protonen an C-2 und C-5 signifikant unterscheiden. Zieht man nämlich noch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des 11,11-Dibromtricyclo[4.4.1.0^{1,6}]undecaens-3 (51) zurate, so ist augenscheinlich das Bromatom über der ungesättigten Ringhälfte für das Singulett der allylischen Protonen verantwortlich. Somit dürfte aber auch in Verbindung (52b) das Bromatom die exo-Konfiguration einnehmen, da dieselbe Erscheinung beobachtet wird. Für das Isomere (52a) steht damit gleichzeitig die endo-Stellung außer Frage, zumal auch das Brückenproton H-11 bei $\tau = 6.72 \pm 0.3$ ppm tiefer in Resonanz tritt als im exo-Isomeren (52b), da es zusätzlich durch den Anisotropiekegel der Doppelbindung in geringem Maße entschirmt wird.

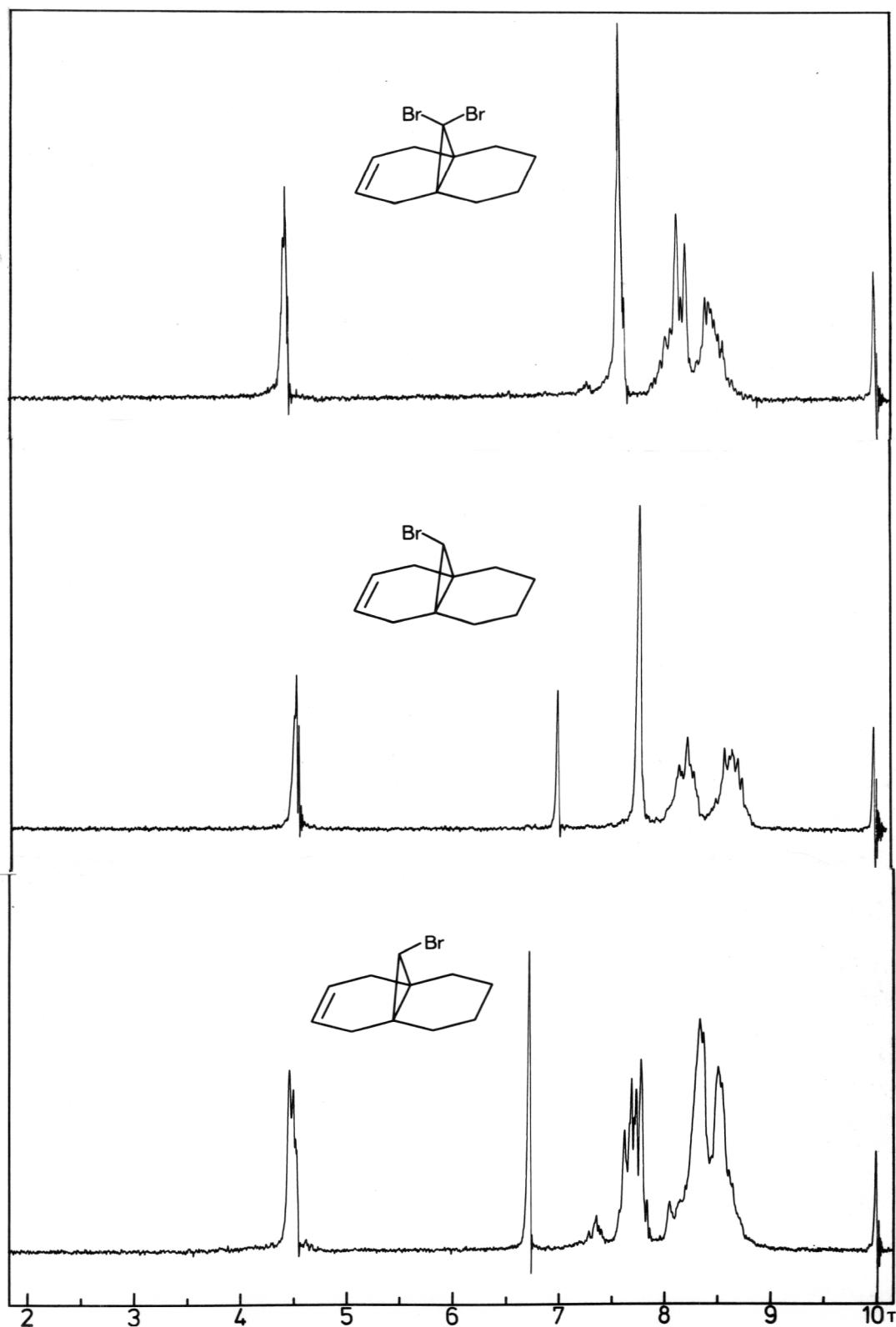
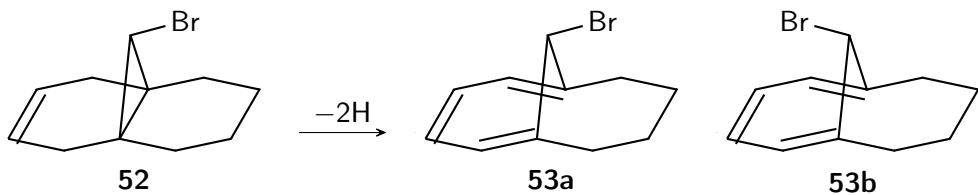


Abb. 22: ^1H -NMR-Spektren des 11,11-Dibromtricyclo[4.4.1.0^{1,6}]undecaens-3 (51), des 11-exo-Bromtricyclo[4.4.1.0^{1,6}]undecaans-3 (52b) und des endo-Bromids (52a) in CCl_4 (60 MHz; TMS als innerer Standard)

Der Strukturbeweis wurde unabhängig auch auf chemischem Wege geführt, indem man beide Isomere (52) getrennt zum 11-Brombicyclo[4.4.1]undecatrien-(1,3,5) (53) dehydrierte, wobei jeweils ein Stellungs isomeres entstand, dessen Molekülaufbau sehr einfach aufgrund der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren festzustellen war (vgl. S. 53).

2.3.2 11-Brombicyclo[4.4.1]undecatrien-(1,3,5) (53)

Die zur Dehydrierung ansonsten generell angewandte Methode - Bromierung und nachfolgende Dehydrobromierung - erscheint aufgrund früherer Erfahrungen [42,104] bei dieser Verbindungsklasse nicht zweckmäßig. Da jedoch ein 1,4-hydriertes Molekülsegment vorliegt, empfiehlt sich der Einsatz von DDCh. Die Umsetzung des Bromidge misches (52) mit diesem Reagens in siedendem Dioxan führt erwartungsgemäß in 70 %iger Ausbeute zu den beiden isomeren 11-Brombicyclo[4.4.1]undecatrienen-(1,3,5) (53), die laut Gaschromatogramm (Säule: Carbowax 20) jetzt im Verhältnis 3:1 vorliegen. Dies lässt den Schluss zu, daß sich das endo-Isomere (53a) infolge einer höheren thermodynamischen Stabilität unter den Reaktionsbedingungen weniger zersetzt.



Völlig identische Resultate erzielt man überraschenderweise durch die Verwendung von Selendioxid in wässriger, gepufferter Dioxan-lösung. Dieses Reagens ist nämlich ebenfalls in der Lage, bei Verbindungen, die das Bicyclo[4.1.0]hepten-3-Fragment enthalten, eine Dehydrierung herbeizuführen [105]. Erstaunlich ist immerhin, daß keinerlei Ketonbildung zu beobachten ist, obwohl Selendioxid unter denselben Reaktionsbedingungen z.B. Cycloheptatrien zu Tropon oxidiert [106].

Für die Synthese erweist es sich als praktisch, eine Isomerentrennung auf dieser Stufe durchzuführen. Dazu wird das nach der Umsetzung anfallende ölige Rohgemisch einer Säulenchromatographie an Aluminiumoxid (Eluens: Pentan) unterworfen. Das als erste Fraktion isolierte farblose Öl vom $K_p = 75 - 77^\circ\text{C}$ bei 0.45 mm Hg erweist sich als 11-endo-Brombicyclo[4.4.1]undecatrien-(1,3,5) (53a), während die Substanz mit dem geringeren R_f -Wert kristallines exo-Isomeres (53b) vom $F_p = 33 - 34^\circ\text{C}$ darstellt.

Die Elementaranalysen sprechen für die gleiche Zusammensetzung der

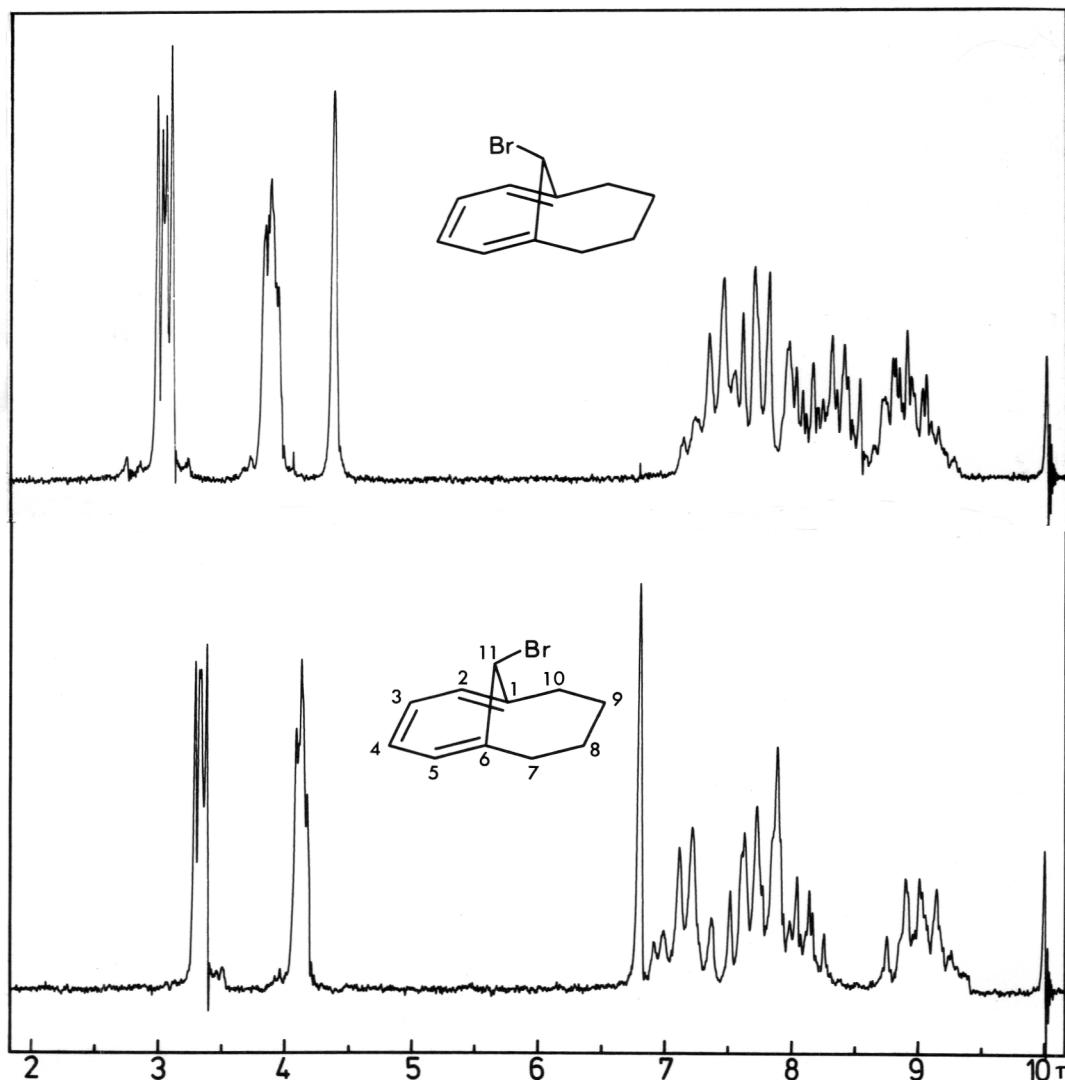


Abb. 23: ^1H -NMR-Spektren des 11-exo-Brombicyclo[4.4.1]undeca-triens-(1,3,5) (53b) in CDCl_3 und des endo-Bromids (53a) in CCl_4 (60 MHz; TMS als innerer Standard)

beiden Isomeren (53); die IR-Spektren sind wegen ihrer Ähnlichkeit für die Strukturzuordnung nur von geringem diagnostischen Wert.

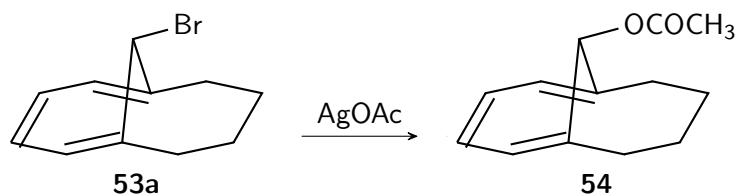
In den ^1H -NMR-Soektren (e. Abb. 23 auf s. 52) geben die olefinischen Protonen H-2 - H-5 jeweils Anlass zu einem AA'XX'-System zentriert bei $\tau = 3.6$, während die Protonen des gesättigten Ringteils bei $\tau = 6.7$ - 9.4 als komplexes Multiplett erscheinen. Trotz der weitgehenden Übereinstimmung unterscheiden sich die Spektren in einem wichtigen Detail, der Absorptionslage des Brückenprotons H-11, die in einem Bereich von 2.4 ppm variiert. Infolge der sterischen und elektronischen Besonderheiten der Moleküle lässt sich aus dieser Shiftdifferenz die exakte Struktur der Isomeren (53) ableiten. Das Brückenproton liegt nämlich im 11-endo-Brombicyclo[4.4.1]undecatrien-(1,3,5) (53a) über der π -Elektronenwolke des Trienteils in Richtung der pz-Drbitale und wird infolgedessen stark abgeschirmt ($\tau = 6.78$), während im exo-Isomeren (53b) der entschirmende Effekt des Bromatoms ungehindert einwirken kann, so daß die Absorption bei tiefem Feld ($\tau = 4.40$) eintritt. Bei bekannter Molekülgeometrie lassen sich die Isomeren (53) auch anhand des N-Wertes charakterisieren, der im endo-Isomeren (53a) wie im 11-endo-Brombicyclo[4.4.1]undecatetraen-(1,3,5,8) [45] bei 5.5 Hz liegt, wohingegen er im exo-Isomeren (53b) mit 6.5 Hz deutlich größer ist.

Signifikante Unterschiede lassen sich auch in den Elektronenspektren feststellen: Wie beim analogen Tetraen (45) weist das endo-Isomere (53a) nur eine Schulter bei 253 nm ($\epsilon = 5500$) auf. Das 11-exo-Brombicyclo[4.4.1]undecatrien-(1,3,5) (53b) zeigt dagegen ein Maximum bei 234 nm mit der hohen Extinktion von 13300 sowie zwei Schultern bei 262 nm ($\epsilon = 5800$) und 305 nm ($\epsilon = 500$).

2.3.3 11-endo-Acetoxybicyclo[4.4.1]undecatrien-(1,3,5) (54)

Zur Präparierung des 11-endo-Acetoxybicyclo[4.4.1]undecatriens-(1,3,5) (54) geht man von reinem endo-Bromid (53a) aus, das durch Säulenchromatographie durchaus im 20 g - Maßstab zu erhalten ist.

Ein Einsatz des rohen Isomerengemisches (53) erweist sich als wenig zweckmäßig, da wegen des zusätzlichen Auftretens von Zersetzungprodukten der labileren *exo*-Isomeren die Ausbeute an Acetat (54) unnötig erniedrigt wird. Außerdem erfolgt der Brom-Acetat-Austausch mit Silber(I)acetat in siedendem Eisessig aus denselben Gründen wie beim Tetraen (46) mit 100 %iger Retention (vgl. S. 40 f.), so daß bei Verwendung von isomerenreinem Edukt (53a) komplizierte Reinigungsmethoden entfallen. Das Reaktionsgemisch wird nach Filtration mit Wasser/Pentan aufgearbeitet, wobei nach Umkristallisieren aus Petroläther das 11-*endo*-Acetoxybicyclo[4.4.1]undecatrien-(1,3,5) (54) in Form weißer Nadeln vom $F_p = 55 - 56^\circ\text{C}$ anfällt.



Elementaranalyse und IR-Spektrum entsprechen den Erwartungen. Die Präsenz der Acetatgruppe lässt sich anhand der intensiven Banden für die Carbonylvalenz bei 1752 cm^{-1} und der Schwingung bei $\tilde{\nu}_{\text{C}-\text{O}} = 1236 \text{ cm}^{-1}$ nachweisen.

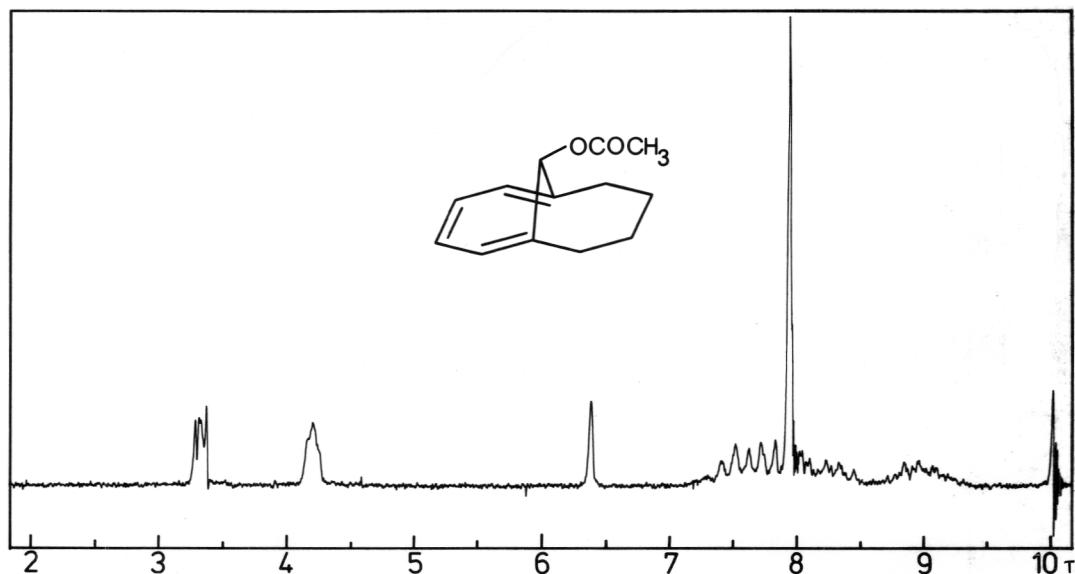


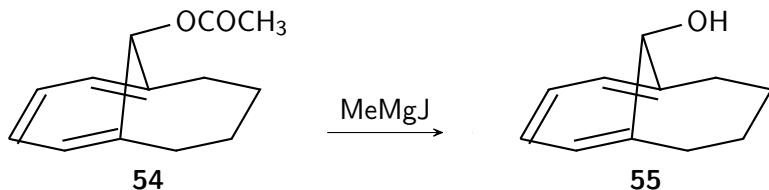
Abb. 24: ^1H -NMR-Spektrum des 11-*endo*-Acetoxybicyclo[4.4.1]undeca-triens-(1,3,5) (54) in $(\text{CCl}_4$ (60 MHz; TMS als innerer Standard)

Der Erhalt der endo-Konfiguration folgt aus der hohen Absorptionslage des Brückenprotons bei $\tau = 6.38$ und dem niedrigen N-Wert von 5.5 Hz. Weitere Signalgruppen im ^1H -NMR-Spektrum (s. Abb. 24 auf S. 54) sind das AA'XX'-System für die Trienprotonen H-2 - H-5 bei $\nu_A = 3.32\tau$ bzw. $\nu_X = 4.20\tau$ und das komplexe Multiplett der acyclischen Protonen an C-7 - C-10 im Bereich von $\tau = 7.1 - 9.4$. Die Methylgruppe des Substituenten tritt als scharfes Singulett bei $\tau = 7.93$ in Resonanz.

Auch das UV-Spektrum gibt die endo-Struktur mit einem Maximum bei 252 nm ($\epsilon = 5500$) befriedigend wieder.

2.3.4 11-endo-Hydroxybicyclo[4.4.1]undecatrien-(1,3,5) (55)

Die Umsetzung des 11-endo-Acetoxybicyclo[4.4.1]undecatriens-(1,3,5) (54) mit Methylmagnesiumjodid in Äther ergibt erwartungsgemäß das 11-endo-Hydroxybicyclo[4.4.1]undecatrien-(1,3,5) (55) in 46 %iger Ausbeute. Verlustreiches Umkristallisieren aus Äther/Hexan führt zu rhombischen, temperaturlabilen Kristallen mit dem Schmelzpunkt 72 - 73°C.



Der Austausch der funktionellen Gruppe lässt sich im IR-Spektrum mit der breiten Bande bei $\tilde{\nu}_{\text{O-H}} = 3265 \text{ cm}^{-1}$ (Valenzschwingung der Wasserstoffbrücken) und dem Signal bei $\tilde{\nu}_{\text{C-O}} = 1076 \text{ cm}^{-1}$ belegen.

Der Habitus des ^1H -NMR-Spektrums (s. Abb. 25 auf S. 56) hat sich gegenüber dem 11-endo-Brombicyclo[4.4.1]undecatrien-(1,3,5) (53) nur unwesentlich geändert, zeigt aber weiterhin die Effekte der endo-Substitution sehr deutlich. So tritt das Proton H-11 mit $\tau = 7.25$ bei hohem Feld in Resonanz. Das Singulett bei $\tau = 7.35$ muss wegen der charakteristischen Austauschphänomene bei Zusatz von

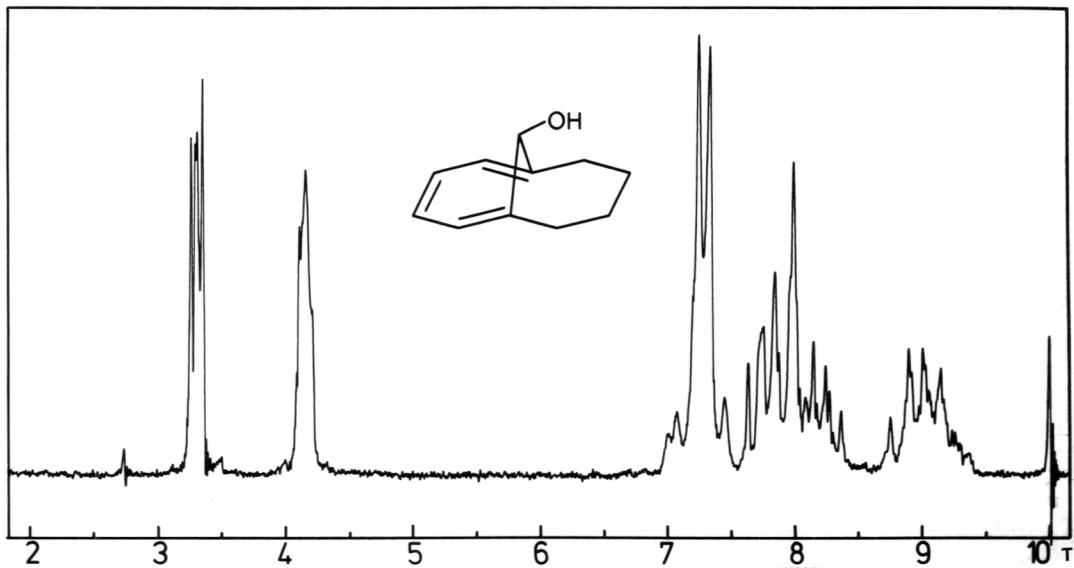


Abb. 25: ^1H -NMR-Spektrum des 11-endo-Hydroxybicyclo[4.4.1]undecatriens-(1,3,5) (55) in CDCl_3 (60 MHz; TMS als innerer Standard)

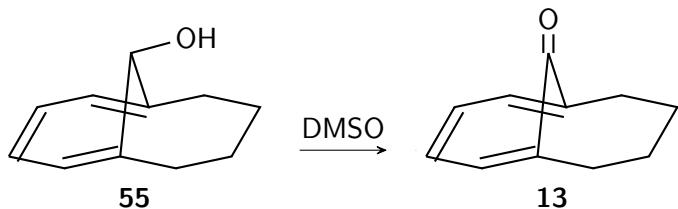
schwerem Wasser dem Alkoholproton zugeschrieben werden.

Das Maximum im UV-Spektrum bei $\lambda_{\max} = 255 \text{ nm}$ ($\epsilon = 5200$) hat sich im Vergleich zum endo-Acetat (54) nur geringfügig bathochrom verschoben. Dies ist ein weiteres Indiz für die Unversehrtheit des Chromophors.

2.3.5 11-Oxobicyclo[4.4.1]undecatrien-(1,3,5) (13)

Auch bei diesem etwas labilen Alkohol (55) bewährt sich die Oxidation mit $\text{DMSO}/\text{Äthyl-[3-(dimethylamino)propyl]carbodiimid-hydrochlorid/PTFA}$ vorzüglich. Verfolgt man die Umsetzung dünnenschichtchromatographisch, so stellt man eine gegenüber dem Tetraen-Alkohol (47) merklich beschleunigte Reaktionsgeschwindigkeit fest, da anscheinend die nunmehr völlig gesättigte Ringhälfte die Annäherung des Reaktanden sterisch weniger behindert. Wässrig-ätherische Aufarbeitung nach 24-stündiger Reaktion liefert das Rohprodukt in 90 - 100 %iger Ausbeute als weiße Kristalle, die nach dem Umkri-

stallisieren als Nadeln mit dem Schmelzpunkt 63 - 65°C vorliegen.



Die Elementaranalyse sichert die Summenformel C₁₁H₁₂O. Mithin muss ein Keton vorliegen, da im Infrarotspektrum die starke Bande der Carbonylschwingung bei $\tilde{\nu}_{C=O} = 1729 \text{ cm}^{-1}$ dominiert. Dieser Wert ist um 11 cm^{-1} niedriger als in den beiden anderen Ketonen (14) und (15), so daß der Winkel C1-C11-C6 aufgeweitet sein muss.

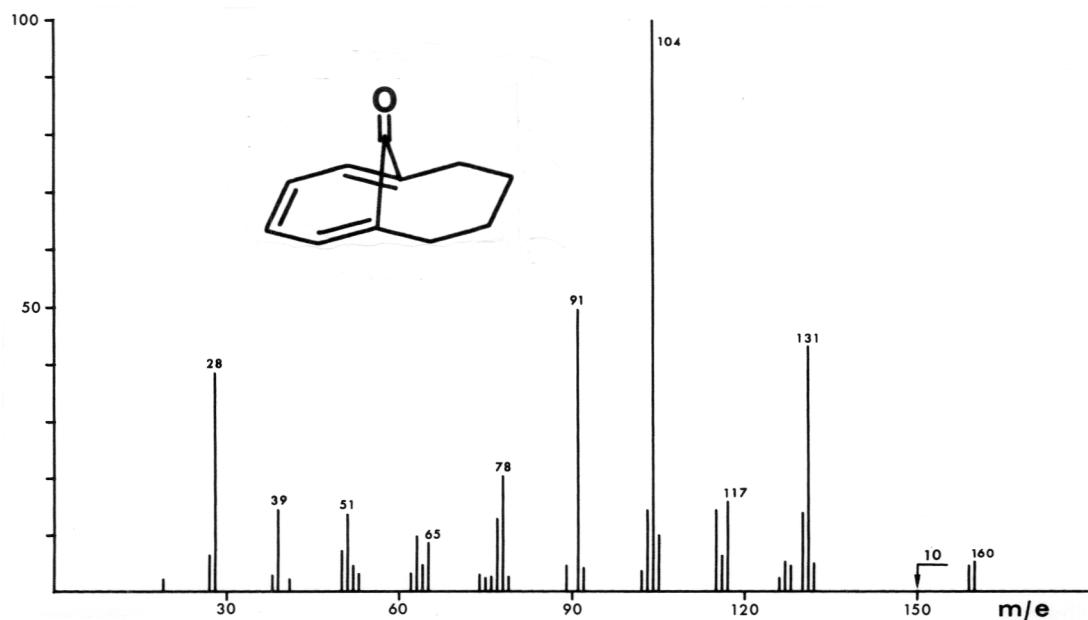
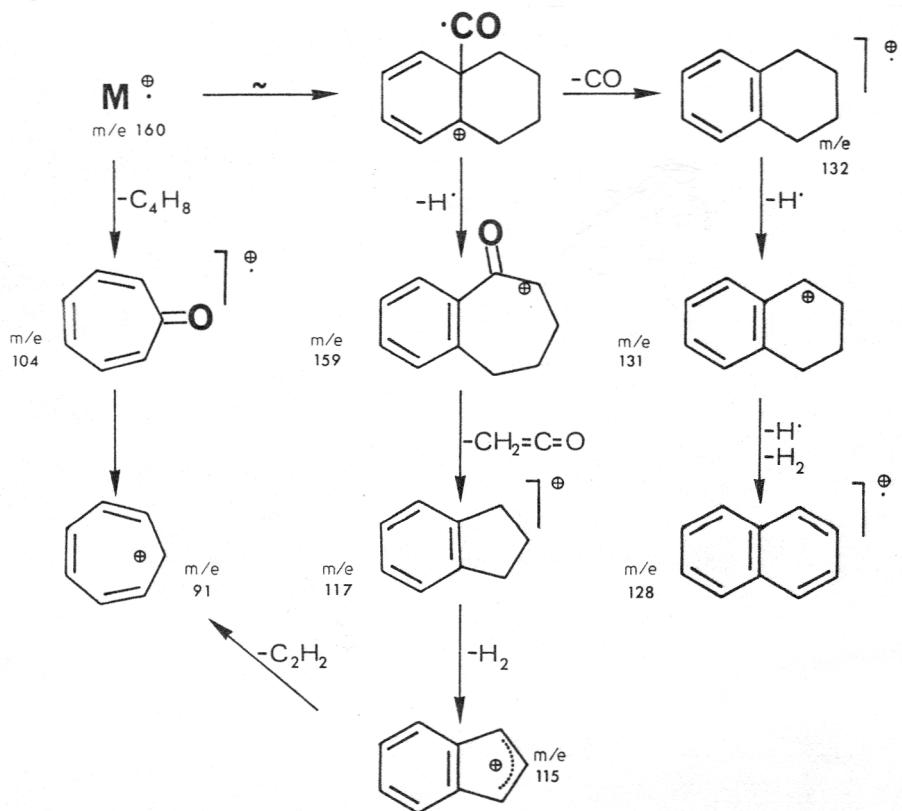


Abb. 26: Massenspektrum des 11-Oxobicyclo[4.4.1]undeca-triens-(1,3,5) (13) (100 eV)

Erwartungsgemäß zeigt das Massenspektrum nur einen unscheinbaren Molekülpeak bei $m/e = 160$ (rel. Int. 0.5 %). In dem komplizierten Fragmentierungsmuster lassen sich drei Hauptzerfallswege erkennen.

Die Abspaltung von Kohlenmonoxid verläuft erstaunlicherweise nur in untergeordnetem Maße, erkenntlich an einem Signal mittlerer Intensität für ein Tetralinkation bei $m/e = 131$ (43 %). Auch der zusätzliche, für das "Tetraen-Keton" (14) diskutierte Fragmentierungsgang, der vom Molekülion durch Ketenabspaltung zum Indenyl-



Schema 4: Fragmentierungsverlauf des 11-Oxobicyclo[4.4.1]undecatriens-(1,3,5) (13) im Massenspektrum

kation bei m/e = 115 (15 %) führt, ist ohne größere Bedeutung. Favorisiert ist vielmehr die Bildung von Tropon (Basispeak bei m/e = 104), das durch die einmalige Abspaltung der gesamten Tetramethylenbrücke entsteht.

Symmetrie- und strukturbedingt zeigt das ¹H-NMR-Spektrum (s. Abb. 27 auf S. 59) nur zwei Signalgruppen für die Perimeterprotonen. So treten die Wasserstoffatome H-2 - H-5 als AA'XX'-System bei $\tau = 3.12 - 4.05$ in Resonanz. Der A-Teil des Protonensystems absorbiert dabei mit $\nu_A = 3.33\tau$ an gewohnter Stelle, während die Absorptionslage des X-Teils abhängig von der Brückensubstitution variiert und jetzt bei $\nu_X = 3.83\tau$ liegt. Verglichen mit dem 11-Oxo-bicyclo[4.4.1]undecatetraen-(1,3,5,8) (14) ist die Shiftdifferenz mit $\nu_0\delta = 0.5$ ppm weiter gesunken, so daß sich mit der zusätzlichen Information aus dem IR-Spektrum über die Aufweitung des Brückendiederwinkels eine höhere Planarität des "Troponsegmentes"

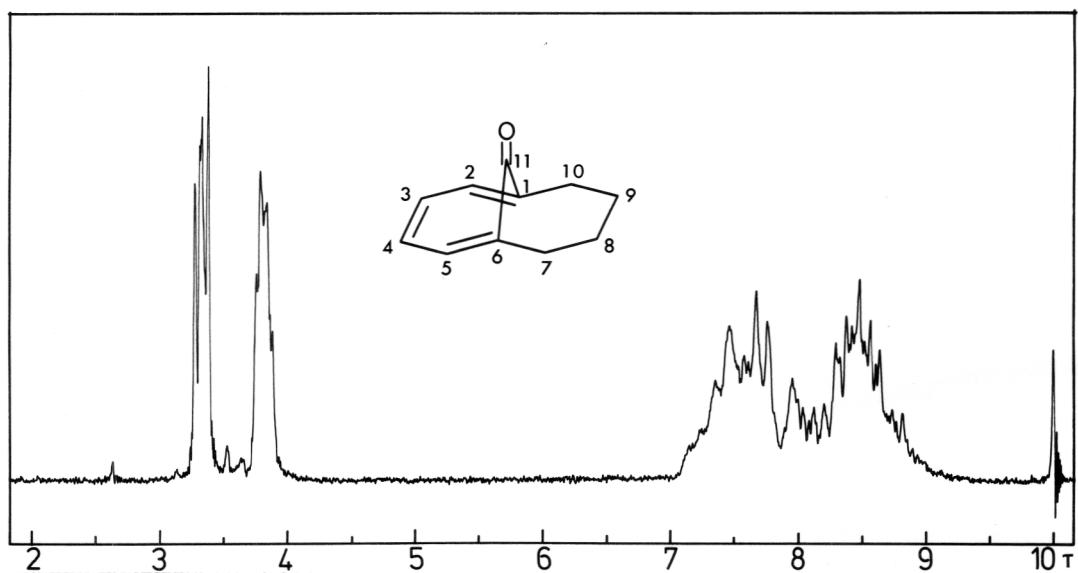


Abb. 27: ^1H -NMR-Spektrum des 11-Oxobicyclo[4.4.1]undecatriens-
(1,3,5) (13) in CDCl_3 (60 MHz; TMS als innerer Standard)

postulieren lässt, obwohl ohne Frage die Abwinkelung der Brücke weiter besteht. Das in den endo-Isomeren meist dreifach unterteilte Multiplett der alicyclischen Protonen an C-7 - C-10 ist hier nur einfach separiert und erscheint bei $\tau = 7.05 - 9.17$.

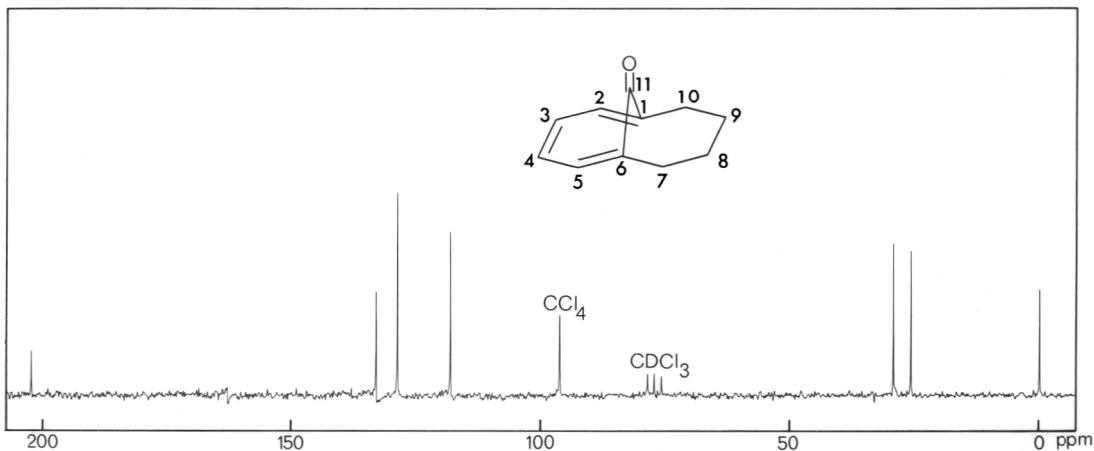


Abb. 28: ^{13}C -NMR-Spektrum des 11-Oxobicyclo[4.4.1]undecatriens-
(1,3,5) (13) in $\text{CCl}_4/\text{CDCl}_3$ 3:1 (22.63 MHz; rauschent-
koppelt; TMS als innerer Standard; Lockfrequenz: ^2H -
Resonanz des CDCl_3)

Mit 202.1 ppm tritt der Brückenkohlenstoff C-11 im ^{13}C -NMR-Spektrum (s. Abb. 28 auf S. 59) an fast identischer Stelle wie im 11-Oxo-bicyclo[4.4.1]undecatetraen-(1,3,5,8) (14) in Resonanz. Auch die übrigen wegen des Vorliegens einer Spiegelebene im Molekül auf fünf reduzierten Signale für die Perimeterkohlenstoffe erscheinen mit Ausnahme der Absorptionen für die Brückenzentrale C-1 bzw. C-6 an den nach dem ^{13}C -NMR-Spektrum des "Treen-Ketons" (14) zu erwartenden Stellen (C-3,4: $\delta = 128.7$ ppm; C-2,5: $\delta = 118.0$ ppm; C-7,10: $\delta = 29.2$ ppm; C-8,9: $\delta = 25.7$ ppm). Die Tieffeldverschiebung von C-1,6 nach $\delta = 133.0$ ppm ($\Delta = 7.4$ ppm) lässt sich zwanglos mit einer höheren sp^2 -Hybridisierung der Brückenzentrale und dem damit verbundenen höheren Abstand C1-C6 erklären. Überhaupt scheint die ^{13}C -kernmagnetische Resonanz empfindlich auf eine zu- oder abnehmende Verdrillung der p_z -Orbitale in diesen überbrückten Doppelbindungssystemen zu reagieren.

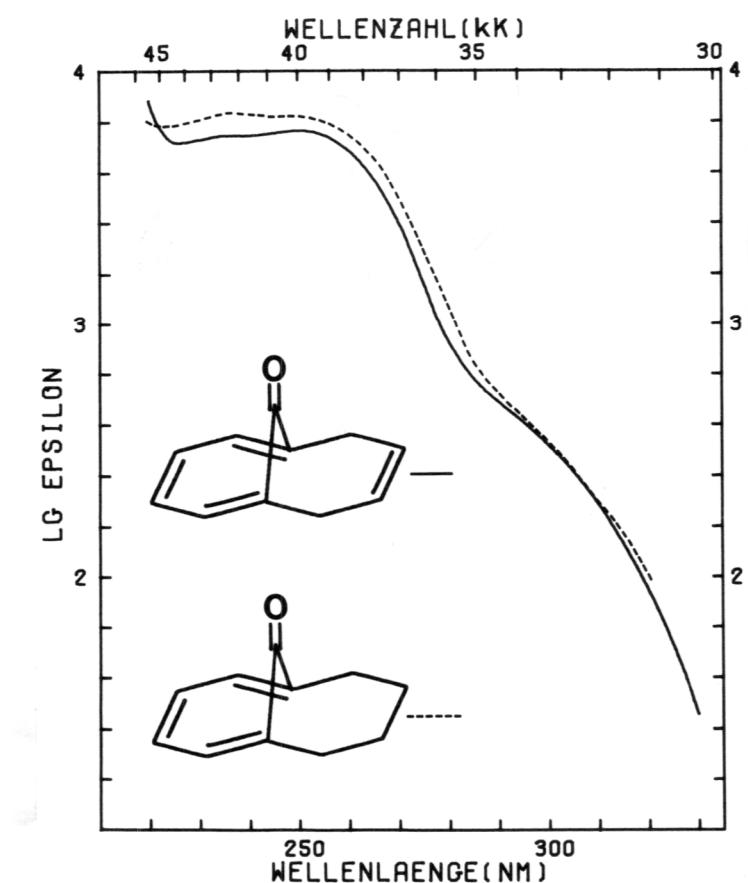


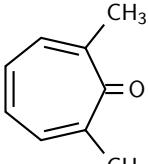
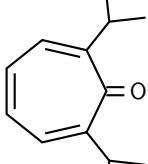
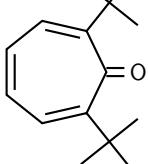
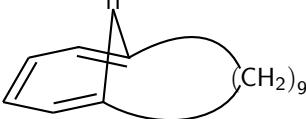
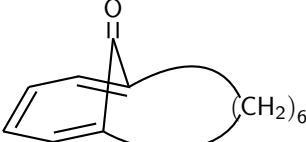
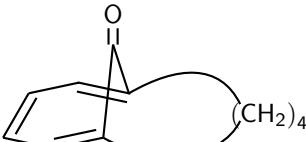
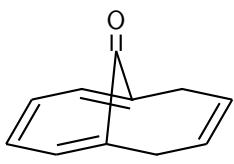
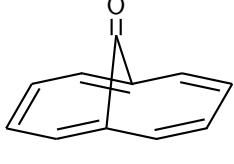
Abb. 29:
UV-Spektren des
11-Oxobicyclo-[4.4.1]undecatetra-
ens-(1,3,5,8) (14)
und des 11-Oxobicyclo-[4.4.1]undecatriens-
(1,3,5) (13) in Cyclo-
hexan

Das Elektronenspektrum des 11-Oxobicyclo[4.4.1]undecatriens-(1,3,5) (13) ist mit zwei Maxima bei 237 und 247 nm fast deckungsgleich mit dem des 11-Oxobicyclo[4.4.1]undecatetraens-(1,3,5,8) (14). Wegen der höheren Extinktionswerte ($\epsilon = 6800$ bzw. 6600) dürfte in diesem Molekül eine bessere Überlappung der π -Orbitale des Trien-systems existieren.

2.4 Diskussion des troponoiden Charakters

Beim Vergleich der IR-Spektren von 2,7-disubstituierten Troponen stellt man eine deutliche Diskrepanz in den Carbonylschwingungsfrequenzen fest. Es fällt auf, daß die verbrückten Tropone, die [n](2,7)-Troponophane (11), bei den niederen Gliedern der Reihe höhere Werte für die Carbonylbande zeigen als die "offenen" Verbindungen. Schließt man nämlich die Lücke zwischen der 2- und 7-Stellung im Tropon (1) durch mehrere Methylengruppen ($n \geq 4$), so wird die vorherige Planarität des Tropongerüstes aufgehoben, da das Molekül abhängig von der Größe der Brücke durch mehr oder weniger große Abwinkelung der Carbonylgruppe der übergroßen Ring-Spannung auszuweichen sucht, wobei jedoch der für eine sp^2 -Hybridisierung an C-11 zufordernde Winkel C1-C11-C6 erheblich verkleinert und verbunden damit die IR-Frequenz $\nu_{C=O}$ erhöht wird (vgl. Tab. 4). Infolge der dadurch gehinderten oder völlig unterbundenen Wechselwirkung von Doppelbindungs- und Carbonylsystem gehen einige oder alle der für Tropone typischen Eigenschaften verloren. So zeigt das nonamethylenüberbrückte Tropon (11f) noch normale IR-Eigenschaften und wird in Trifluoressigsäure protoniert. Allerdings weist das UV-Spektrum für das kurzwellige Maximum eine gegenüber dem 2,7-Dimethyltropon (56) bereits erniedrigte Extinktion auf. Bei den erstmals präparierten Ketonen (13), (14) und (15) ist die Basizität überhaupt nicht mehr ausgeprägt, da eine Registrierung der 1H -NMR-Spektren in Trifluoressigsäure keinerlei Veränderung zu den Aufnahmen in aprotischen Lösungsmitteln zeigt. Bei dem durch Einführung eines Butadien-Segmentes in das Troponmolekül entstehen-

Tabelle 4: C=O - Valenz- und C=C - Stretschwingsfrequenzen im IR-Spektrum (in cm^{-1}) sowie kurzwelliges Maximum (in nm) und Extinktion (in $\text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) im Elektronenspektrum einiger 2,7-dialkylsubstituierter Tropone

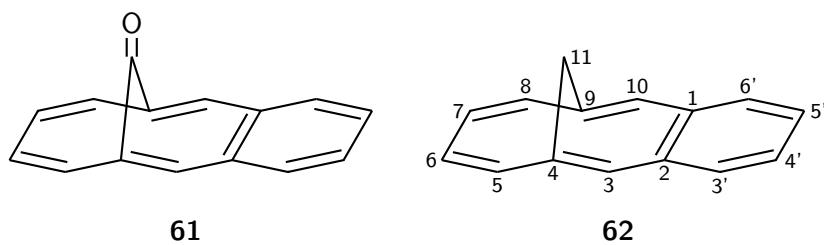
	$\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$	$\tilde{\nu}_{\text{C=C}}$	$\lambda_{\text{max}} (\epsilon)$	Liter.
	(56)	1620	1600 1570	234 (30500) [107]
	(57)		1571	238 (17800) [108]
	(58)	1635	1610 1590	237 (15000) [107]
	(11f)	1620	1575	239 (20400) [33]
	(11c)	1656		[32]
	(11a)	1729	1602	237 (6800) [d.A.]
	(14)	1740	1632 1598	235 (5600) [d.A.]
	(15)	1740		252 (74000) [d.A.]

den Keton (15) handelt es sich darüber hinaus laut UV-Spektrum um einen typischen Vertreter der [10]Annulenreihe, der weder die für Tropone noch für Ketone typischen Reaktionsmechanismen zeigt. Die beiden anderen Ketone (13) und (14) verhalten sich dem gegenüber

wie sterisch gehinderte aliphatische Ketone, die sich z.B. in die Ketale umwandeln lassen. Die geringen Extinktionswerte der kurzwelligen Bande im UV-Spektrum sprechen weiterhin dafür, daß die Konjugation zwischen dem Carbonylchromophor und dem Doppelbindungs system zusammengebrochen ist; es liegt nur ein mäßig konjugiertes Trien vor. Durch eine Tetramethylenbrücke wird die troponoide Struktur somit völlig zerstört, so daß die Verbindungen (13) und (14) nur unter Vorbehalt als [4](2,7)-Troponophane bezeichnet werden dürfen; für das 11-Oxo-1,6-methano-[10]annulen (15) ist dieser Ausdruck unangebracht.

2.5 11-Oxo-1,2-benzo-4,9-methano-[10]annulen (61) [109a] *)

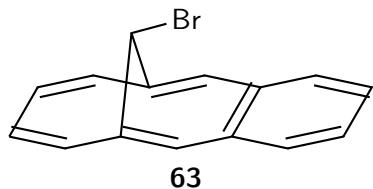
Die kürzlich gelungene Synthese des 1,2-Benzo-4,9-methano-[10]annulens (62) [109b] lenkte die Aufmerksamkeit auf das entsprechende Ketoderivat (61).



Von seiner Darstellung konnte man weitere klärende Aspekte zum Phänomen der Benzoannelierung [110] erwarten. Anneliert man nämlich einem Annulen mit delokalisiertem π -Elektronensystem einen Benzolring, so sollte die Delokalisation in einem Ringteil aufgehoben werden. Infolge der höheren Stabilität des Elektronensextetts im Benzolkern ist somit eine merkliche Bindungsfixierung im Annulenteil vorherzusagen. Dieser Effekt wird auch allgemein beobachtet [111] und tritt ebenfalls - $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachweisbar - im 1,2-Benzo-4,9-methano-[10]annulen (62) auf. Analog zum nicht anneilierten aromatischen Keton (15) sollte die entsprechende Benzoverbin-

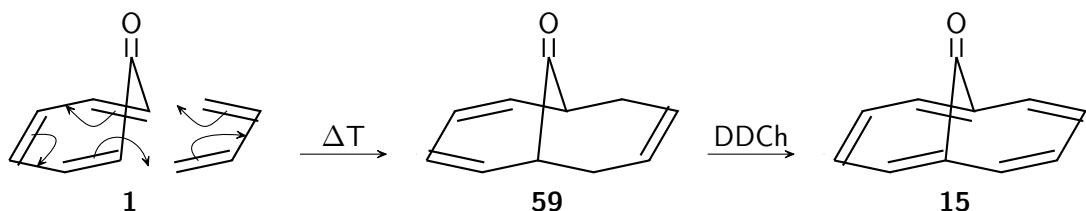
*) Die Bezeichnung der Kohlenstoffatome erfolgte nach der IUPAC-Regel Nummer A 23.5 von 1957 [113].

dung (61) stärker eingebnet sein und dadurch eine höhere Elektronendelokalisation bedingen, so daß der Einfluss der Annelierung zumindest geschwächt würde. A priori ist auch eine Störung des Benzolsystems selbst nicht auszuschließen.



Nach dem bewährten Syntheseprinzip müsste eine Präparierung des 11-Oxo-1,2-benzo-4,9-methano-[10]annulens (61) vom 11-Brom-1,2-benzo-4,9-methano-[10]annulen (63) ausgehen, das jedoch in einer vielstufigen Reaktionsfolge nur in einer Gesamtausbeute von 0.05 % (bezogen auf 1,4,5,8,9,10-Hexahydroanthracen) zugänglich ist.

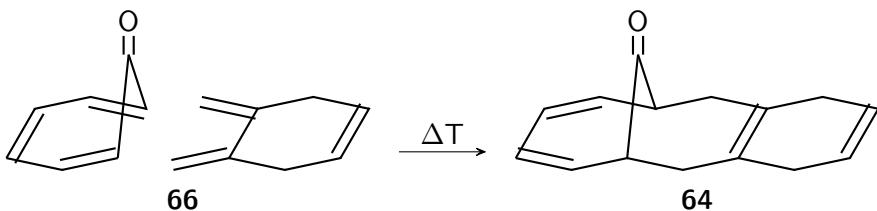
Während der Durchführung dieser Arbeit wurde von S. Ito et al. [112] ein alternativer Weg zum 11-Oxo-1,6-methano-[10]annulen (15) publiziert. Die Autoren fanden, daß Tropon (1) thermisch 1,3-Butadien im Sinne einer [6 + 4]-Cycloaddition addiert.



Das gebildete 11-Oxobicyclo[4.4.1]undecatrien-(2,4,8) (59) kann in geringer Ausbeute (unter 10 % d.Th.) in das aromatische Keton (15) durch Dehydrierung mit DDCh überführt werden. Die Synthese kann nur wegen der Kürze der Reaktionsschritte als effizient bezeichnet werden, da die Gesamtausbeute (7 % d.Th. bezogen auf Tropon) nur unwesentlich höher liegt als die auf konventionellem Wege - allerdings über sieben Stufen - erzielte Ausbeute (5 % d.Th. bezogen auf Naphthalin). Übertragung dieses Schemas auf die Darstellung des 11-Oxo-1,2-benzo-4,9-methano-[10]annulens (61) bedeutet Addition eines Sechsringes mit zwei vicinalen, exocyclischen Methylengruppen an Tropon (1). Hierfür käme insbesondere o-Xylylen infrage.

2.5.1 11-Oxo-3',6',3,4,9,10-hexahydro-1,2-benzo-4,9-methano-[10]annulen (64)

Statt o-Xylylen stand durch Synthesevorhaben des hiesigen Arbeitskreises [109b,122] das gleichermaßen geeignete 1,6-Dimethylcyclohexen-3 (66) zur Verfügung, das in vierfachem Überschub bei 120°C mit Tropon (1) zur Reaktion gebracht wurde. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluens: Methylenchlorid) fallen neben dem Dimeren des 1,6-Dimethylcyclohexens-3 als zweite Fraktion farblose Kristalle vom Fp = 41 - 42.5°C an.



Die Molekülstruktur entspricht nach Elementaranalyse und IR-Spektrum (intensive Bande bei $\tilde{\nu}_{\text{C=O}} = 1702 \text{ cm}^{-1}$) der eines Ketons.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (s. Abb. 30 auf S. 66) erlaubt eine eindeutige Identifizierung der Verbindung. Die charakteristischen Signale für das konjugierte Diensystem bei $\tau = 3.95 - 4.73$ und die tertiären Protonen an C-4 bzw. C-9 (Pseudoquartett bei $\tau = 6.50$) entsprechen genau dem Spektrum des nicht anneliierten Ketons (59). Weiterhin erscheinen die olefinischen Protonen H-4' bzw. H-5' erwartungsgemäß als Singulett bei $\tau = 4.39$, während die zugehörigen Allyle des 1,4-dihydrierten Benzolringes bei $\tau = 7.37$ absorbieren. Die restlichen Protonen geben ein zunächst nicht deutbares Multiplett, dessen Habitus sich jedoch mit Hilfe der Verschiebungs-Reagens-Technik [113] klären ließ. Dabei werden der Probenlösung paramagnetische Seltenerdchelate als "Shiftreagentien" zugesetzt, die zwei unbesetzte Koordinationslücken durch Komplexierung mit einsamen Elektronenpaaren von funktionellen Gruppen des Moleküls aufzufüllen vermögen. In einem derartigen Komplex herrscht zusätzlich zum äusseren angelegten Magnetfeld ein durch den Paramagnetismus des Chelations hervorgerufenes konstantes Feld, dessen Einfluss auf die einzelnen Protonen von deren Entfernung und Winkel zum Zentralion

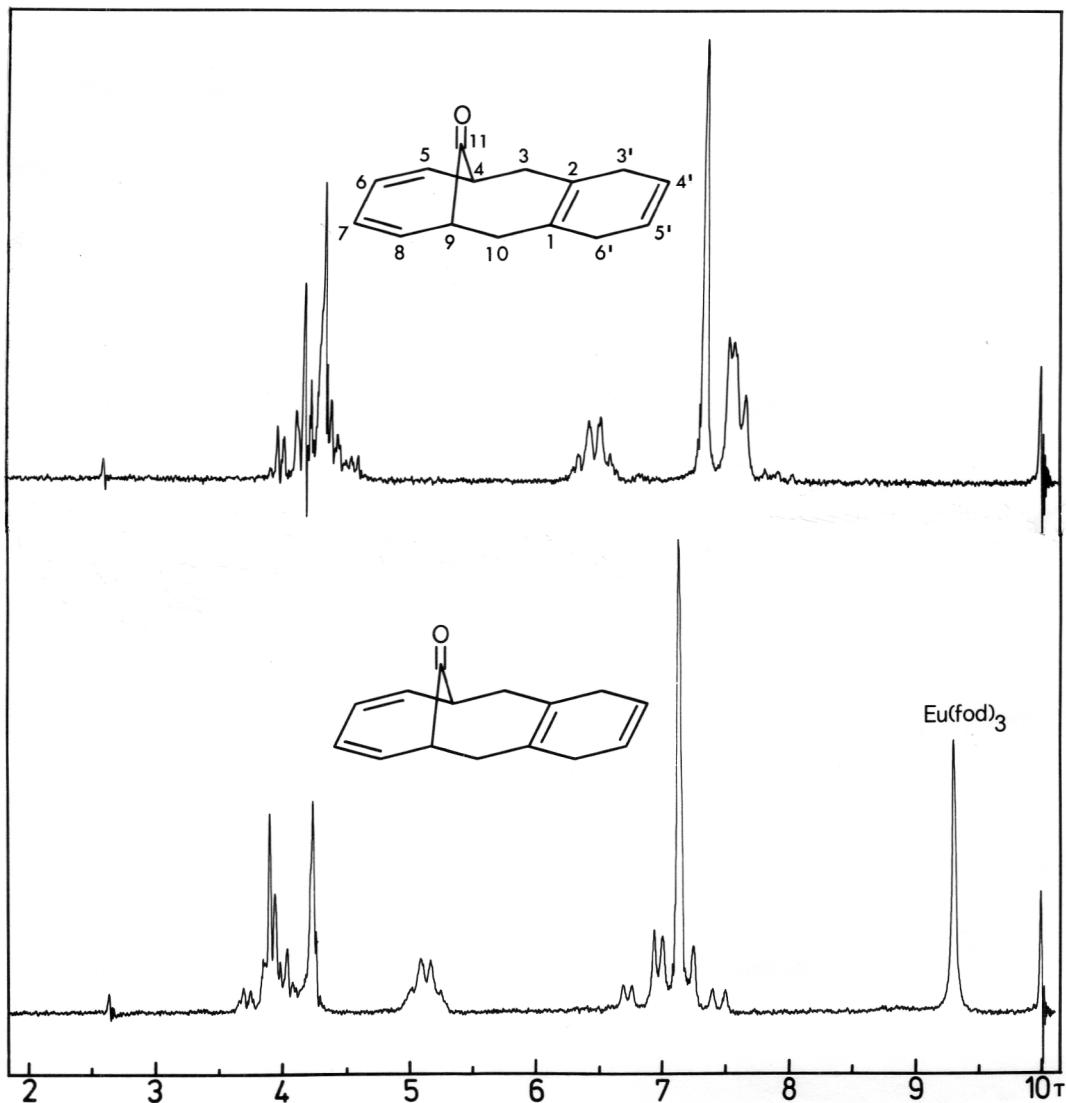


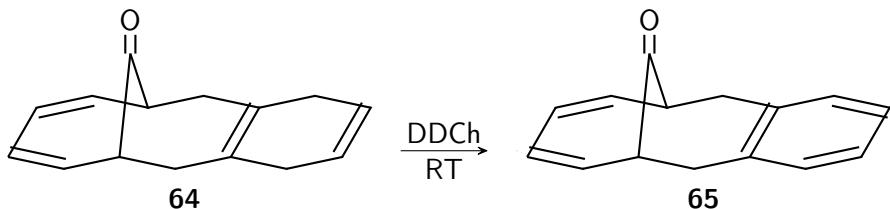
Abb. 30: ^1H -NMR-Spektrum des 11-Oxo-3',6',3,4,9,10-hexahydro-1,2-benzo-4,9-methano-[10]annulens (64) in CDCl_3 , einmal ohne und einmal mit Zusatz von Tris-1,1,1,2,2,3,3-heptafluor-7,7-dimethyloctadionato-(4,6)-europium (60 MHz; TMS als innerer Standard)

abhängt. Die dadurch bedingte unterschiedliche Verschiebung erlaubt oft eine Analyse des Spektrums nach erster Ordnung. Bei Verwendung von Tris-1,1,1,2,2,3,3-heptafluor-7,7-dimethyloctadionato-(4,6)-europium resultiert eine Verschiebung nach tieferem Feld, so daß die Nachbarschaft der Protonen H-4 bzw. H-9 zur Carbonylgruppe zwangsläufig aus ihrer hohen Shiftrate folgt. Auch das Multiplett des Dienystems ist jetzt deutlich vom Singulett der olefinischen Protonen

H-4' bzw. H-5' separiert. Das Multiplett schließlich für die allylischen Protonen an C-3 bzw. C-10 besteht aus zwei überlagerten AB-Systemen mit der Kopplungskonstante $J_{AB} = 14.5$ Hz.

2.5.2 11-Oxo-3,4,9,10-tetrahydro-1,2-benzo-4,9-methano-[10]annulen (65)

Bereits bei Raumtemperatur wird das 1,4-Cyclohexadien-Segment des 11-Oxo-3',6',3,4,9,10-hexahydro-1,2-benzo-4,9-methano-[10]annulens (64) bei Zugabe von DDCh dehydriert - erkenntlich am sofortigen Ausfall des zugehörigen Hydrochinons. Nach "Filtration" über eine kurze Säule (Aluminiumoxid; Eluens: Methylenchlorid) erhält man in praktisch quantitativer Ausbeute weiße Kristalle vom $F_p = 74 - 75^\circ\text{C}$.



Die Carbonylgruppe dokumentiert sich unverändert deutlich im IR-Spektrum durch die starke Bande bei 1690 cm^{-1} , während sich das typische Muster der Out-of-Plane-Schwingungen des ortho-disubstituierten Benzolringes bei 750 cm^{-1} identifizieren lässt.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum präsentiert sich fast völlig unverändert. Als neue Signalgruppe tritt ein enges AA'BB'-System für die Benzolprotonen zentriert bei $\tau = 2.94$ in Erscheinung, was einen Reaktionsablauf in der gewünschten Weise wahrscheinlich macht. Zusatz von Eu(fod)_3 zu der Probe erlaubt die Bestimmung der Kopplungskonstante der beiden überlagerten AB-Systeme bei $\tau = 6.65 - 7.25$ zu $J_{AB} = 14.5$ Hz, so daß die Ähnlichkeit der Verbindung mit dem Keton (64) als gesichert gelten darf.

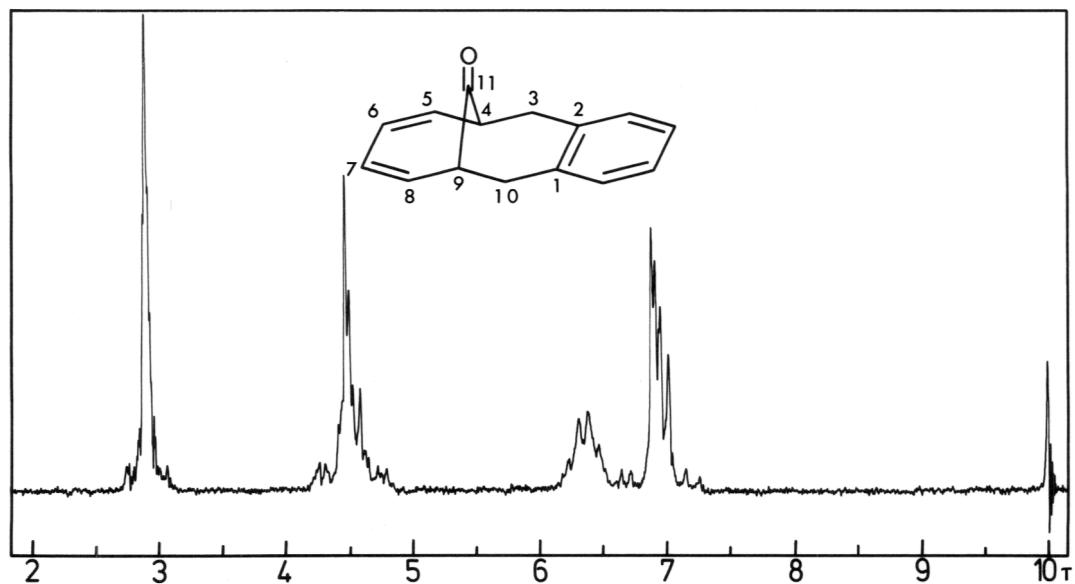


Abb. 31: ^1H -NMR-Spektrum des 11-Oxo-3,4,9,10-tetrahydro-1,2-benzo-4,9-methano-[10]annulens (66) in CDCl_3 (60 MHz; TMS als innerer Standard).

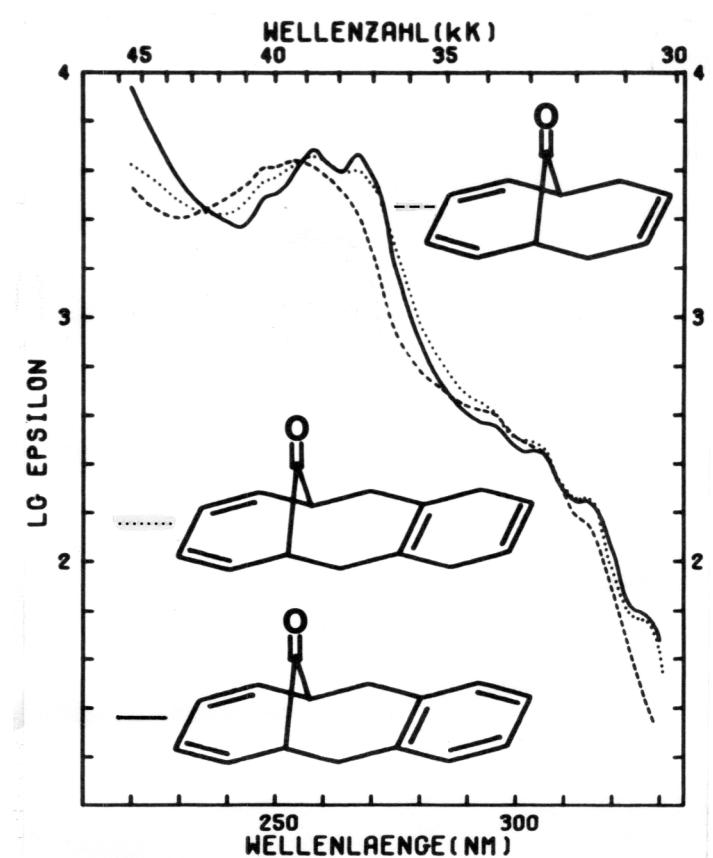
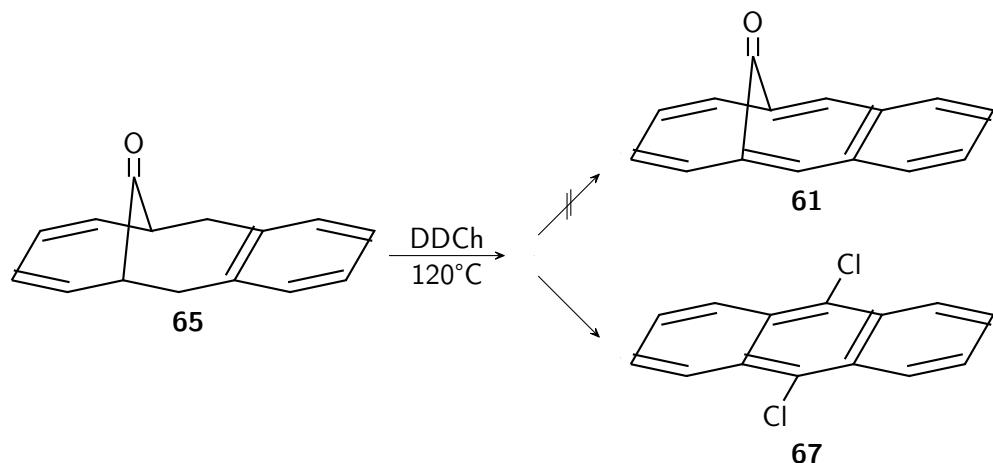


Abb. 32:
UV-Spektren des 11-Oxo-bicyclo[4.4.1]undecatriens (59) und der Ketone (64) bzw. (65) in Cyclohexan

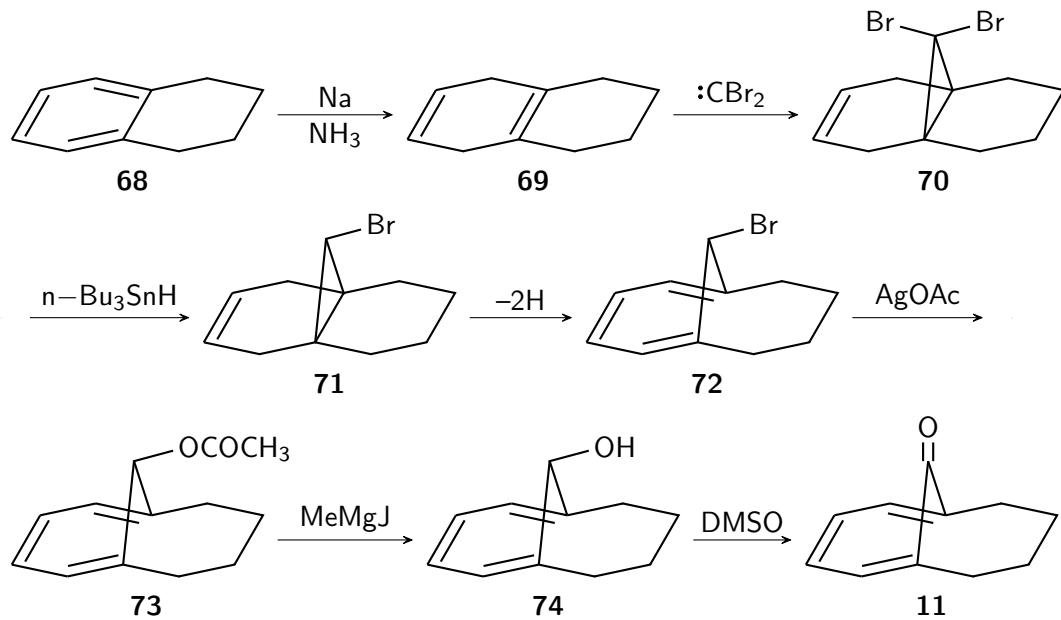
Die Elektronenspektren der beiden Ketone (64) und (65) (s. Abb. 32 auf S. 68) betonen die Verwandtschaft zum 11-Oxo-bicyclo[4.4.1]undecatrien-(2,4,8) (69) weiter, da die Kurven fast deckungsgleich verlaufen. Im Unterschied zu den anderen Verbindungen weist das 11-Oxo-3,4,9,10-tetrahydro-1,2-benzo-4,9-methano-[10]annulen (65) etwas ausgeprägtere Maxima und einen strukturierteren Kurvenverlauf auf.



Unter verschiedenen Reaktionsbedingungen konnte eine Dehydrierung des Ketons (65) mit DDCh, das sich bei der Stammverbindung (15) bewährt hatte, nicht erzielt werden. Wurde eine Reaktion beobachtet, so bestand das einzige isolierbare Reaktionsprodukt aus 9,10-Dichloranthracen (massenspektrometrisch nachgewiesen), das aus dem intermediär entstehenden Anthracen durch Chlorierung mit überschüssigem DDCh entsteht. Es ist zu vermuten, daß durch die Benzoannelierung der Abstand C-1 zu C-2 weiter verkürzt wird, so daß den Brückenbasisatomen C-4 bzw. C-9 ein kleiner Abstand aufgezwungen und ein kleiner Winkel C4-C11-C9 induziert wird, dem das Molekül durch Fragmentierung in Kohlenmonoxid und Anthracen ausweicht. Weiterhin lässt sich anscheinend eine Entfernung der tertiären Protonen H-4 bzw. H-9 nur unter so drastischen Bedingungen realisieren, daß Folgeprodukte unvermeidlich sind. Mit dieser Annahme erscheint auch die geringe Ausbeute von 8 % d.Th. bei der Dehydrierung des Ketons (59) zum 11-Oxo-1,6-methano-[10]annulen (15) plausibel.

3. ZUSAMMENFASSUNG

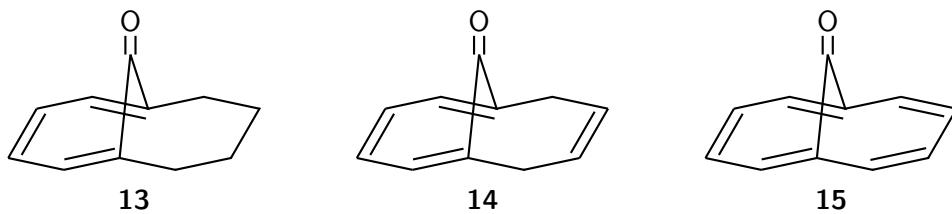
In der vorliegenden Arbeit wurde ein allgemein gültiges Konzept zur Präparierung von [n](2,7)-Troponophanen (11) ausgearbeitet:



Ausgehend von den entsprechenden ortho-disubstituierten Benzolsystemen (68) gelangt man über das BIRCH-Produkt (69) durch Dibromcarbenaddition zu Verbindungen des Typs (70), die selektiv mit Tri-n-butylzinnhydrid enthalogeniert werden. Dehydrierung der entstehenden Monobromide (71) mit DDCh oder Selendioxid in Dioxan führt zu 2,7-überbrückten 1-Bromcycloheptatrienen (72), die in der Sequenz Bromid (72) → Acetat (73) → Alkohol (74) umfunktionalisiert werden.

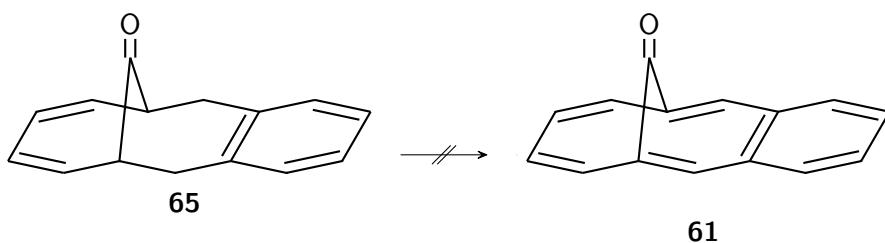
Zur Oxidation der Alkohole (74) wird eine neue Kombination bestehend aus Dimethylsulfoxid, Äthyl-[3-(dimethylamino)propyl]carbodiimid-hydrochlorid und Pyridintrifluoracetat als Katalysator eingesetzt, die eine Gewinnung der Ketone (11) unter schonendsten Bedingungen in praktisch quantitativer Ausbeute erlaubt.

Im Rahmen dieses Syntheseschemas wurden das 11-Oxo-1,6-methano-[10]annulen (15), das 11-Oxobicyclo[4.4.1]undecatetraen-(1,3,5,8) (14) und das 11-Oxobicyclo[4.4.1]undecatrien-(1,3,5) (13) dargestellt und auf ihre Eigenschaften untersucht.



Dabei stellt sich heraus, daß bedingt durch die extreme Abwinkelung der Carbonylgruppe die Konjugation zwischen C=O - und Doppelbindungssystem verloren gegangen ist, so daß diesen Verbindungen ein troponoider Charakter völlig fehlt.

Das Keton (15) stellt darüberhinaus ein 1,6-Methano-[10]Annulen-Derivat mit ungewöhnlichen Eigenschaften dar: Einerseits dürfte es nach den spektroskopischen Befunden das Extremum in der [10]Annulenreihe bilden, was Planarität des Perimeters, Bindungslängenangleichung und Delokalisation der π -Elektronen angeht, andererseits aber zeigt es keine der für [10]Annulene typischen Reaktionen. Auch der Ketoncharakter ist nicht ausgeprägt. Wird das Molekül reaktiv beansprucht, so fragmentiert es - als Ausdruck des für eine sp^2 -Hybridisierung ungewöhnlich kleinen Brückendiederwinkels - in Kohlenmonoxid und Naphthalin.



Über eine Cycloaddition von 1,6-Dimethylenecyclohexen-3 (66) an Tropon (1) gelang zwar die Darstellung des 11-Oxo-3,4,9,10-tetrahydro-1,2-benzo-4,9-methano-[10]annulens (65), eine weitergehende Dehydrierung des Moleküls zum 11-Oxo-1,2-benzo-4,9-methano-[10]annulen (61) konnte nicht verwirklicht werden.

4. EXPERIMENTELLER TEIL

Die angegebenen Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert.
Schmelzpunkte wurden im offenen Röhrchen bestimmt.

II Chromatographie

- a) Verwendete Säulen und Füllmaterialien für die präparative Chromatographie:

Säule Nr.	Art	Länge [cm]	Φ_i [cm]	Füllma- terial	Füllung [g]
1	Quarz	50	3.0	A	180
2	Quarz	50	3.0	B	100
3	Quarz	120	2.5	A	350
4	Quarz	120	2.5	B	170
5	Glas	150	3.0	A	800
6	Glas	14	5.0	A	300
7	Glas	14	5.0	B	150
8	Glas	25	7.5	A	600

Füllmaterial: A Aluminiumoxid (neutral, standardisiert nach Brockmann) der Fa. E. Merck AG, Darmstadt

B Kieselgel (Korngröße 0.05 - 0.20 mm) der Fa. E. Merck AG, Darmstadt

Bei Verwendung von Quarzsäulen wurden die verwendeten Füllmaterialien zusätzlich mit 1 Gew. % Leuchtpigment "ZS Super" der Fa. Riedel - De Haen AG, Seelze/Hannover, als Sensibilisator ver- setzt. Die Laufmittel sind jeweils im Text angegeben.

- b) Langwierige Trennungen wurden mit dem Fraktionssammler "Radirac" (Fraction Collector 3402B und 3403B) mit UV-Anzeiger "Uvicord 4701A" und Schreiber 6520H der Fa. LKB-Produkter AB, Stockholm, durchgeführt.
- c) Zur analytischen Dünnschichtchromatographie dienten DC-AluFolien Aluminiumoxid F 254 Merck neutral (Fa. E. Merck AG) und DC-Alu-

folien SiF Kieselgel (Fa. Riedel - De Haen AG), jeweils mit Fluoreszenzindikator versehen, verwandt. Die Laufmittel - es wurde ohne Kammersättigung gearbeitet - sind im Text angegeben. Die Lage der chromatographierten Substanzen wurde, soweit sie nicht durch ihre Eigenfarbe erkennbar waren, durch Löschen der UV-Fluoreszenz bei 254 nm, durch Eigenfluoreszenz bei 350 nm oder durch Reaktion mit Jod in einer Jodatmosphäre sichtbar gemacht.

d) Verwendete Säulen und Füllmaterialien für die analytische Gaschromatographie

Säule	Länge [m]	Φ_i [mm]	Belegung	Trägermaterial
A	1.5	4.5	20 % Reoplex 400	Kieselgur 0.1-0.2
B	1.5	4.5	20 % Carbowax 20	Kieselgur 0.1-0.2

Es wurde mit dem Fraktometer 810 der Fa. F + M Scientific Corporation, Avondale (USA) mit Helium als Trägergas gearbeitet. In allen Fällen wurden die gleichen Versuchsbedingungen eingehalten: Gasgeschwindigkeit (60 ml/min), Temperatur der Säule (60 - 200°C), Aufheizgeschwindigkeit 8°C/min), des Detektors (180°C) und des Kollektors (160°C).

III

Bei luftempfindlichen Substanzen wurde unter Schutzgasatmosphäre gearbeitet. Dazu wurde die Reaktionsapparatur mehrfach evakuiert und jeweils mit trockenem Argon belüftet. Die eingesetzten Lösungsmittel wurden absolutiert und durch Sättigen mit Argon vom Sauerstoff befreit. Beim Filtrieren, Umlöten, etc. wurde die Schutzgasatmosphäre durch Überleiten eines starken Argonstromes aufrecht erhalten.

IV Spektroskopie

Die Spektren der beschriebenen Verbindungen wurden mit folgenden Geräten registriert:

- a) ^1H -NMR-Spektren: Varian A-60-D - und Varian HA-100 - Spektrometer

Die Resonanzlagen (in ppm, τ -Skala, internes TMS) wurden - wenn nicht anders im Text angegeben - den 60 MHz-Spektren (500 Hz sweep width) entnommen und die Kopplungskonstanten in der Regel aus gespreizten Spektren (100 Hz sweep width) nach erster Ordnung abgelesen.

Zur Aufnahme der 100 MHz-Spektren dienten entgaste und abgeschmolzene Proben. Die Kalibrierung wurde durch direkte Messung des Abstandes vom Locksignal durchgeführt.

- b) ^{13}C -NMR-Spektren: Bruker HX-90 - Spektrometer mit einer BC-FFT Einheit und einem 12 K Nicolet 1083 Computer

Die Spektren wurden mit Hilfe der Fourier-Transform-Technik an Substanzen mit natürlichem ^{13}C -Gehalt mit simultaner ^1H -Breitbandentkopplung bei 22.63 MHz Meßfrequenz vermessen. Als Lockfrequenz diente die ^2H -Resonanz von internen Deuteriumverbindungen. Die Resonanzlagen (in ppm, δ -Skala) beziehen sich auf internes TMS. Die Proben wurden unentgast in Meßrörchen von 10 mm Durchmesser vermessen.

- c) IR-Spektren: Perkin Elmer 125 Infrarot-Gitter-Spektrometer

Die Kalibrierung der Spektren erfolgte durch drei Eichmarken bei 666.7 cm^{-1} , 1617.0 cm^{-1} und 3746.0 cm^{-1} . Zur Aufnahme in Lösung wurde CCl_4 (oberhalb von 800 cm^{-1}) bzw. CS_2 (unterhalb von 800 cm^{-1}) verwandt. Die Konzentration betrug 2 - 3 mg Substanz in 200 mg KBr bzw. CsJ. Zur Aufnahme in Lösung dienten ca. 10 %ige Lösungen.

- d) UV-Spektren: Cary 14 der Applied Physics Corporation

Die Werte der UV-Spektren beziehen sich auf Doppelbestimmungen, deren Extinktionswerte für die Maxima nicht mehr als 3 % voneinander differierten. Der Ablesefehler der Bandenlagen beträgt für Maxima +/- 1 nm, für Schultern je nach Gestalt bis zu 12 nm.

- e) Massenspektren: CH-4 der Atlas Meß- und Analysentechnik, Krupp AG; Varian MAT 111 und Varian MAT 731

Die Aufnahme erfolgte bei Festsubstanzen im Direkteinlass. eV-Angaben siehe Text.

Mein Dank für die Registrierung der Spektren gilt Frau U. Baumann (60 MHz-¹H-NMR-Spektren), Frau E. Kirch (IR-Spektren), Herrn Dr. K. Müllen (ESR-Spektren), Herrn Dr. G. Roth und Frau M. Soos (Massenspektren) sowie Frau E. Schulz (UV-Spektren), Herrn Dr. H. Schmickler und Herrn Dipl. Chem. R. Wehner (100 MHz-¹H- und ¹³C-NMR-Spektren).

Für Überlassung wertvoller Substanz danke ich Herrn Dipl. Chem. D. Beermann und Herrn cand. chem. H. Fischer. Herrn Dr. W. Klug als Leiter des Technikums des Organisch-Chemischen Institutes sei stellvertretend für die Bereitstellung größerer Mengen Isotetralin und 1,4-Dihydrotetralin gedankt.

Für anregende Diskussionen habe ich zu danken Herrn Dr. U. H. Brinker, Herrn Dr. K. Müllen, Herrn Dr. H. Schmickler und Herrn Dr. J. Sombroek.

Den Herren Dipl. Chem. W. Bornatsch, Dipl. Chem. B. Hünten, Dipl. Chem. J. Wassen und Dipl. Chem. R. Zellerhoff gilt mein Dank für wertvolle Ratschläge, kollegiale Zusammenarbeit und freundschaftliche Arbeitsatmosphäre.

4.1 1,4,5,8-Tetrahydronaphthalin (Isotetralin) (22) [114,115]

Eine Lösung von 128.0 g (1.0 Mol) Naphthalin in 500 ml Äther und 400 ml (7.0 Mol) Äthanol wird unter Rühren bei -78°C in etwa 3 l flüssigen Ammoniak gegeben, so daß eine weiße Suspension entsteht. Man fügt 69.0 g (3.0 Tom) klein geschnittenes Natrium in 10 g - Portionen zu, wobei man jeweils bis zur Entfärbung wartet. Gegen Ende der Zugabe wird das Gemisch tiefblau und dickflüssig. Man wartet ab, bis die Lösung sich wieder gut röhren lässt und gibt dann 59.0 g (2.5 Tom) Natrium ziemlich schnell zu. Nach 5 h Nachröhren gießt man den Inhalt des Kolbens in ein großes Kunststoffgefäß (kein PVC !) und lässt den Ammoniak über Nacht verdampfen. Unter Argon hydrolysiert man mit 2 l Eiswasser und filtriert über mit einem Filterpapier abgedeckte Glaswolle ab. Umkristallisieren aus ca. 1 l Methanol ergibt 90.0 - 110.0 g (68 - 83 % d.Th.) Isotetralin vom Fp = 53 - 55°C.

4.2 11,11-Dibromtricyclo[4.4.1.0^{1,6}]undecadien-(3,8) (23) *)

Man löst 132.0 g (1.0 Mol) 1,4,5,8-Tetrahydronaphthalin (22) in 1 l abs. Äther und gibt bei 0°C 150.0 g (ca. 1.3 Mol) fein gemörsertes Kalium-t-butanolat (technisch) hinzu. Innerhalb 3 h werden bei einer Innentemperatur von -10° bis -15°C 252.0 g (1,0 Mol) Bromoform zugetropft. Nach einstündigem Nachröhren versetzt man mit 1 l Wasser, trennt die Ätherschicht ab und schüttelt mit 3 x 300 ml Äther aus. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat zieht man den Äther am Rotationsverdampfer ab und destilliert den braunen ölichen Rückstand im Ölpumpenvakuum mit einer Luftbrücke. Die bei 60 - 110°C/ 0.1 mm Hg übergehende Fraktion besteht zum größten Teil aus Iso-

*) Die entstehenden Dibromcarbenaddukte sind haut- und augenreizend. Es empfiehlt sich daher, alle Operationen im Abzug vorzunehmen und beim Ausschütteln Gummihandschuhe zu tragen. Außerdem sollte die Destillationsapparatur im heißen Zustand nur mit Argon belüftet werden, da sonst unter Umständen autokatalytische Zersetzung eintreten kann.

tetralin, das nach Umkristallisieren aus 150 ml Methanol (Ausbeute ca. 40 g) wieder eingesetzt werden kann. Die bei 110 - 130°C und 0.1 mm Hg übergehenden Dibromcarbenaddukte werden in 60 - 70 ml Äthylacetat in der Hitze gelöst. Die bei Raumtemperatur ausfallenden Kristalle werden nochmals aus 300 - 400 ml Äthanol umkristallisiert. Man erhält 40 - 60 g (13 - 20 % d.Th.) weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 123°C.

4.3 11-Bromtricyclo[4.4.1.0^{1,6}]undecadien-(3,8) (24)

Tri-n-butylzinnhydrid [116] *)

Unter Stickstoff werden 325.0 g (1.0 Mol) Tri-n-butylzinnchlorid (technisch) im Verlauf von 2 h zu 40.0 g (1.05 Mol) Lithiumalanat in 2 l abs. Äther getropft, wonach man 2 h am Rückfluß erhitzt. Danach hydrolysiert man bei -15°C Innentemperatur nacheinander mit 40 ml Wasser, 32 ml 20 %iger wässriger Natronlauge und weiteren 200 ml Wasser. Man nutzt vom ausgefallenen Aluminiumhydroxid-Niederschlag ab und wäscht diesen mit 3 x 300 ml Äther. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat zieht man den Äther bei Raumtemperatur über eine kurze VIGREUX-Kolonne im Wasserstrahlvakuum ab. Der hinterbleibende Rückstand (260 - 280 g) ergibt nach Destillation im Ölpumpenvakuum bei 70 - 74°C und 0.1 mm Hg 230.0 - 250.0 g (79 - 86 % d.Th.) farbloses Tri-n-butylzinnhydrid.

Bei Raumtemperatur gibt man 152.0 g (0.5 Mol) Dibromcarbenaddukt (23) und 146.0 g (0.5 Mol) Tri-n-butylzinnhydrid zusammen. Nach Abklingen der leicht exothermen Reaktion erhitzt man unter Wasserstrahlvakuum allmählich auf 130°C, wobei man 5 h belässt. Die anschließende fraktionierte Destillation unter Ölpumpenvakuum liefert nach einem kleinen Vorlauf bei 70 - 85°C und 0.2 mm Hg etwa 100.0 g

*) Wegen der extremen Giftigkeit der Organo-Zinnverbindungen sollten alle Operationen im Abzug ausgeführt werden. Das erhaltene Produkt ist unter Argon - gekühlt auf -20°C - längere Zeit beständig.

farbloses Öl, das in manchen Fällen bereits in der Vorlage erstarrt. Man löst in 200 ml warmen Methanol und versetzt bei ca. 30°C mit Impfkristallen. Beim Erkalten kristallisieren 75 - 90 g (0.033 - 0.04 Mol = 67 - 80 % d.Th.) weiße Kristallblättchen mit dem Schmelzpunkt 50°C aus.

4.4 11-Brom-1,5-methano-[10]annulen (25)

2,3-Dicyan-1,4-hydrochinon [117] *)

In einem 4 l Dreihalskolben erhitzt man 132.0 g (1.2 Mol) 1,4-Benzochinon in 2 l Wasser und 440 ml 5 n Schwefelsäure (136 ml konz. Schwefelsäure auf 1 l auffüllen) auf 85 - 90°C. Man entfernt die Heizung und gibt unter Rühren 216.0 g (3.2 Mol) Kaliumcyanid in 400 ml Wasser so zu, daß die Mischung gerade bis zum Rückflußkühler schäumt. Nach beendeter Zugabe gibt man weitere 460 ml 5 n Schwefelsäure - so schnell es die Reaktion erlaubt - zu und gießt sofort auf 5 l Eiswasser. Der sich abscheidende braunschwarze Niederschlag wird abgenutscht und aus 1.5 l Wasser unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert. Bei Raumtemperatur scheiden sich 34.0 g (0.212 Mol = 35 % d.Th. bezogen auf umgewandeltes 1,4-Benzochinon) braune Kristallblättchen ab.

2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon [118] **)

In einem 5 l Becherglas mit Porzellanrührer und Innenthermometer gibt man zu 700 ml Wasser von 20°C 700 ml konz. Salzsäure, wobei sich die Lösung auf 38 - 40°C erwärmt. Man fügt 100.0 g (0.625 Mol) 2,3-Dicyan-1,4-hydrochinon und 3 ml rauchende Salpetersäure hinzu.

*) Der bei dieser Reaktion frei werdende Cyanwasserstoff erfordert wegen seiner extremen Gefährlichkeit (MAK-Wert: 10 ppm [119] im Kontakt mit der Haut) besonders sorgfältige Schutzmaßnahmen. Alle Arbeiten müssen in einem Abzug mit Gasmaske vorgenommen werden.

**) Wegen der auftretenden Stickoxide müssen die folgenden Operationen im Abzug vorgenommen werden.

Danach werden 200.0 g (ca. 2.0 Mol) 65 %ige Salpetersäure bei 35 +/- 3°C langsam zugegeben. Nach den ersten Tropfen sollte sich die Mischung rotbraun verfärbten und zu schäumen anfangen. Man stoppt die Säurezugabe jeweils und wartet, bis der Schaum unter Ausstoßen nitroser Gase in sich zusammengesunken ist. Das letzte Viertel der Säuremenge kann relativ schnell zugegeben werden. Man röhrt 1 h bei +/- 3°C nach und nuschts ab, wobei man mit 500 ml Tetrachlorkohlenstoff (nicht Wasser) nachwäscht. Nach Trocknen über Phosphorpentoxid im Hochvakuum wird der gelbbraune Rückstand (90 - 100 g) mit 250 - 300 ml Benzol gekocht und heiß filtriert. Beim Erkalten kristallisieren rote Nadeln aus, die beim Trocknen im Hochvakuum zu 70.0 - 80.0 g (0.3 - 0.35 Mol = 49 - 56 % d.Th.) gelbem Pulver zerfallen.

Dehydrierung mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon [45]
Eine Mischung von 22.5 g (0.1 Mol) 11-Bromtricyclo[4.4.1.0^{1,6}]-undecadien-(3,8) (24) und 68.1 g (0.3 Mol) DDCh in 200 ml abs. Dioxan wird 3 h am Rückfluß gekocht. Man lässt abkühlen und zieht das Dioxan am Rotationsverdampfer ab (Wasserbad unter 40°C). Den noch etwas feuchten Rückstand gibt man auf mit Pentan aufgeschlämmtes Aluminiumoxid, das sich in einem 500 ml - Tropftrichter mit Druckausgleich befindet. Der Tropftrichter wird unten mit einem 500 ml Pentan enthaltenden Rundkolben und oben mit einem Rückflußkübler versehen. Bringt man das Pentan im Kolben zum Sieden, so steigt der Dampf durch das Druckausgleichsrohr nach oben, kondensiert am Rückflußkübler und fließt durch das Extraktionsgut wieder in den Kolben zurück. Den Hahn des Tropftrichters stellt man dabei zweckmäßigerverweise so ein, daß die Säule immer gerade mit Lösungsmittel bedeckt ist. Nach etwa 10 h entfernt man das Pentan im Vakuum und kristallisiert den gelben Rückstand (ca. 21 g) aus 400 ml Methanol um. Man erhält 15.0 g (0.068 Mol = 68 % d.Th.) gelbe Nadeln vom Fp = 121 - 122°C. Durch Eindampfen der Mutterlauge im Vakuum und Umkristallisieren des Rückstandes aus 100 ml Methanol lassen sich weitere 3.0 g (0.014 Mol; Gesamtausbeute: 81.5 % d.Th.) Bromid (25) mit Fp = 119 - 121°C gewinnen.

Dehydrierung mit Selendioxid

22.5 g (0.1 Mol) Bromid (24) werden mit 44.5 g (0.4 Mol) Selen-dioxid, 16.2 g (0.12 Mol) Kaliumdihydrogenphosphat, 600 ml Dioxan und 100 ml Wasser 12 h lang gekocht. Man zieht das Dioxan zum größten Teil am Rotationsverdampfer ab, verdünnt mit 100 ml Wasser und schüttelt mit 3 x 200 ml Äther aus. Nach Trocknen über Magnesium-sulfat wird der Äther abgezogen und der halbkristalline Rückstand auf 90 g Aluminiumoxid neutral nach Brockmann aufgezogen, wonach man wie oben extrahiert. Der nach Abziehen des Pentans hinterblei-bende Rückstand stellt bereits reines Bromid (25) dar (8.0 g; 0.036 Mol = 36 % d.Th.; Fp = 115 - 117°C). Umkristallisieren aus 160 ml Methanol liefert 5.7 g (0.026 Mol = 26 % d.Th.) Substanz vom Fp = 118 - 119°C.

4.5 1,6-Methano-[10]annulen-11-carbonsäure (27)

In einer Argonatmosphäre tropft man unter Rühren bei -78°C zu 40 ml (1.86 n = 0.07 Mol) n-Butyllithium in n-Hexan [120] eine Lösung von 11.0 g (0.05 Mol) 11-Brom-1,6-methano-[10]annulen (25) in 100 ml abs. THF, wobei die Lösung eine tiefrote Farbe annimmt. Nach 10 min Nachröhren gießt man auf mit 100 ml abs. Äther bedecktes festes Kohlendioxid (Schäumen, die Lösung wird hellgelb), lässt unter Rüh-ren auftauen, versetzt mit mehr Äther und extrahiert mit 3 x 100 ml 10 %iger wässriger Natronlauge. Die alkalischen Auszüge werden bis zu einem pH-Wert von 2 mit 10 %iger Schwefelsäure (ca. 450 ml) unter Eiskühlung angesäuert, und der ausfallende gelbe Niederschlag nach Filtration über Phosphorpentoxid im Hochvakuum getrocknet (ca. 9 g). Man löst in 200 ml heißem Äthylacetat, filtriert und engt die klare Lösung noch etwas ein. Beim Erkalten (-20°C) resultieren 6.6 g (0.035 Mol = 71 % d.Th.) grüngelbe Rhomben vom Fp = 235 - 238°C.

4.6 1,6-Methano-[10]annulen-11-carbonsäurechlorid (28)

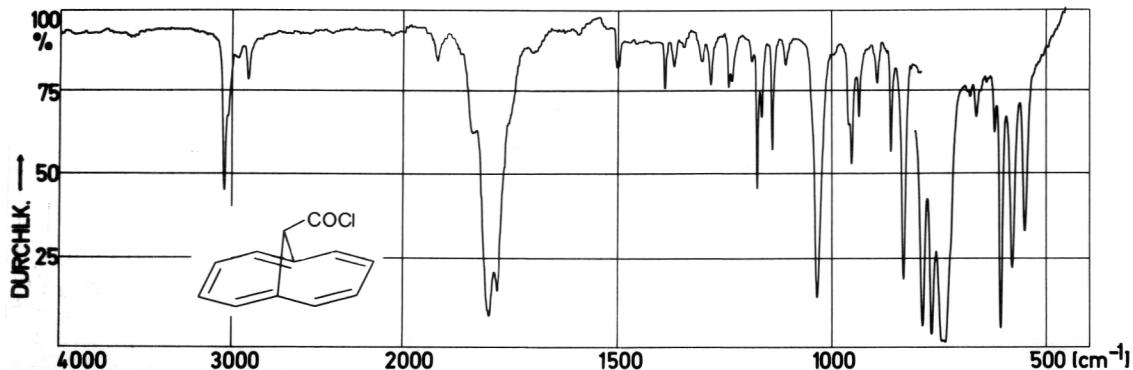
5.5 g (0.03 Mol) Carbonsäure (27) und 7.2 g (0.06 Mol) Thionylchlorid *) werden mit 8 Tropfen Dimethylformamid und 15 ml abs. Äther 1 h am Rückfluss gekocht, wobei eine klare gelbe Lösung entsteht. Man zieht alle flüchtigen Bestandteile ab, zuletzt im Hochvakuum, und löst den gelben Rückstand (6.1 g) unter leichtem Erwärmen in 170 ml Pentan/Äther 9:1. Durch Ausfrieren bei -78°C erhält man 5.6 - 5.7 g (0.027 - 0.028 Mol = 91 - 93 % d.Th.) feine gelbe Nadeln vom Fp = 85 - 86.5°C.

0.3 g Säurechlorid (28) werden in 3 ml Äther gelöst und mit 8 ml Pentan versetzt. Bei -20°C erhält man 0.25 g (83 % Ausbeute) hellgelb-grüne Nadeln vom Fp = 86 - 87°C.

Elementaranalyse

C12H9ClO	ber. C	70.42	H	4.43	Cl	17.32
204.658	gef.	70.46		4.42		17.38

IR-Spektrum (4000-820 cm⁻¹ in CCl₄, 820-500 cm⁻¹ in CS₂)



-
- *) destilliert 1. mit Chinolin, 2. mit Leinöl; Kp = 77°C

UV-Spektrum (in Dioxan)

$\lambda_{\text{max}} = 256$ ($\epsilon = 52000$), 295 (5700), 374 (270, Sch.), 383 (350),
392 (390) und 402 nm (290)

^1H -NMR-Spektrum (in CCl_4/TMS) s. Abb. 2 auf S. 10

τ [ppm]

2.25 - 3.35 2 überlagerte AA'BB'-5ysteme 8 Annulenprotonen
9.33 Singulett 1 Brückenproton

4.7 1,6-Methano-[10]annulen-11-carbonsäureazid (29)

Aktives Natriumazid [121]

In einem Mörser werden 20.0 g (0.3 Mol) Natriumazid und 1 ml Hydrazinhydrat innig miteinander verrieben und 12 h stehen gelassen. Man löst in 40 ml warmen Wasser und gibt die filtrierte Lösung unter Rühren in 0.5 - 1 l dest. Aceton. Man saugt ab, wäscht mit dest. Aceton und ebs. Äther und trocknet 15 min im Hochvakuum. Es resultieren 15.0 - 17.0 g (75 - 85 % d.Th.) eines feinen weißen Pulvers.

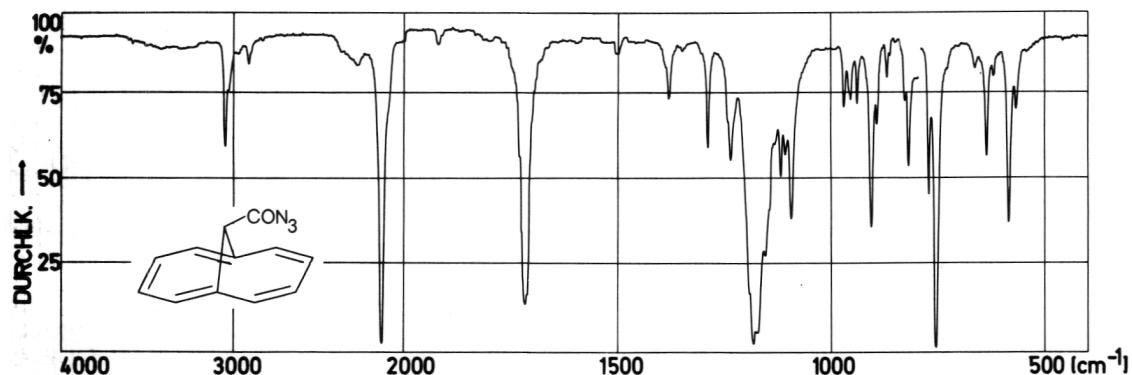
Eine Lösung von 4.1 g (0.02 Mol) Carbonsäurechlorid (2B) in 40 ml abs. Aceton wird auf 0°C gekühlt (Methanol/Trockeneis), wonach man 2.0 g (0.03 Mol) aktives Natriumazid in 8 ml Wasser so zutropft, daß die Temperatur unter 0°C bleibt. Man röhrt 15 min Bei 0°C nach, gießt in 25 ml Eiswasser und extrahiert mit 2 x 50 ml Methylenchlorid. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel abgezogen und der hellgelbe Rückstand (4.2 g) an Säule 1 mit Methylenchlorid chromatographiert. Nach dem Abziehen des Eluens erhält man 4.0 g (0.019 Mol = 95 % d.Th.) hellgelbe Nadeln mit dem Zersetzungspunkt 111 - 115°C.

0.3 g Säureazid (29) werden in 2 ml Methylenchlorid gelöst und mit 2 ml Pentan versetzt. Bei -20°C erhält man 0.22 g (73 % Ausbeute) gelbe Quader vom Zersetzungspunkt 112 - 115°C.

Elementaranalyse

C12H9N3O	ber.	C 68.24	H 4.30	N 19.89
211.225	gef.	67,92	4,23	

IR-Spektrum (4000-820 cm⁻¹ in CCl₄, 820-500 cm⁻¹ in CS₂)



3060 cm⁻¹ =C-H Valenzschwingung

2920 cm⁻¹ -C-H Valenzschwingung

2150 cm⁻¹ -N3 Asymmetrische Strettschwingung

1725 cm⁻¹ -C=O Valenzschwingung

764 cm⁻¹ =C-H Out-of-Plane-Schwingung

UV-Spektrum (in Dioxan)

$\lambda_{\text{max}} = 256$ ($\epsilon = 54800$), 297 (6100), 374 (270, Sch.), 384 (330),
393 (370) und 403 nm (270)

¹H-NMR-Spektrum (in CD₂Cl₂/TM5) s. Abb. 3 auf S. 11

τ [ppm]

2.25 - 3.32 2 überlagerte AA'BB'-Systeme 8 Annulenprotonen

9.57 Singulett 1 Brückenproton

4.8 4-Nitrophenyl-N-[1,6-methano-[10]annulen-11-yl]carbaminat (31a)

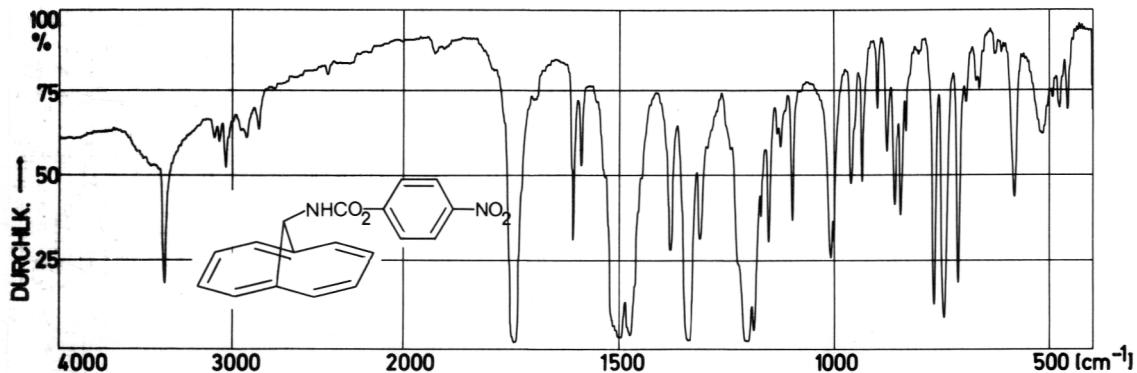
Man erhitzt 3.2 g (0.015 Mol) Carbonsäureazid (29) mit 4.2 g (0.03 Mol) 4-Nitrophenol in 20 ml Benzol auf 70 - 80°C, wobei sich die zunächst klare gelbe Lösung unter Gasentwicklung braun Färbt. Nach 15 min erhöht man die Temperatur auf 80 - 90°C. Nach 2.5 h lässt man abkühlen, gibt die Lösung, aus der unter Umständen schon 4-Nitrophenol auskristallisiert, auf Säule 2 und eluiert mit Methylenchlorid. Der Rückstand nach Abziehen des Lösungsmittels (3.6 g) wird in wenig Methylenchlorid aufgenommen und erneut chromatographiert (Säule 4; Eluens: Methylenchlorid). Nach Abziehen des Lösungsmittels hinterbleiben 3.4 g (0.011 Mol = 70 % d.Th.) hellgelbes Kristallpulver vom $F_p = 143 - 145^\circ\text{C}$, das für weitere Reaktionen so eingesetzt werden kann.

0.3 g Carbaminat (31a) werden in 1.5 ml Chloroform gelöst und mit 1 ml Pentan versetzt. Bei -20°C kristallisieren 0.2 g (67 % Ausbeute) feine hellgelbe Nadeln vom $F_p = 144 - 145^\circ\text{C}$ aus.

Elementaranalyse

C18H14N2O4	ber.	C 67.08	H 4.38	N 8.69
322.323	gef.	66.98	4.29	8.58

IR-Spektrum (in Kaliumbromid)



3410 cm^{-1} -N-H Valenzschwingung

3115 cm^{-1}

3090 cm^{-1}

3055 cm ⁻¹	=C-H	Valenzschwingung
2935 cm ⁻¹	-C-H	Valenzschwingung
1752 cm ⁻¹	-C=O	Valenzschwingung
1214 cm ⁻¹	-C-O	Valenzschwingung
780 cm ⁻¹	=C-H	Out-of-Plane-Schwingung

UV-Spektrum (in Dioxan)

$\lambda_{\text{max}} = 256$ ($\epsilon = 58700$), 295 (13400, Sch.), 887 (282, Sch.)
und 397 nm (188, Sch.)

¹H-NMR-Spektrum (in CDCl₃/TMS) s. Abb. 4 auf S. 14

τ [ppm]

1.85 - 3.18	AB-System der 4 Benzolprotonen	12 aromatische Protonen
	$\nu_A = 1.94 \tau$	
	$\nu_B = 2.94 \tau$	
	J _{AB} 5 Hz	
2.42 - 3.18	2 AA'BB'-Systeme der 8 Annulenprotonen, überlagert vom B-Teil der Benzolprotonen	
6.16	Dublett (J = 13 Hz)	1 Amidproton
8.43	Dublett (J = 1a Hz)	1 Brückenproton

4.9 1,6-Methano-[10]annulen-11-isocyanat (30)

Man löst 0.644 g (0.002 Mol) 4-Nitrophenylcarbaminat (31a) in 10 ml Methylenchlorid und gibt bei 0°C zunächst 0.245 g (0.0024 Mol) Triäthylamin zu. Danach werden 0.26 g (0.0024 Mol) Trimethylchlorsilan in 4 ml Methylenchlorid tropfenweise zugefügt. Man röhrt 5 h bei Raumtemperatur und zieht das Lösungsmittel bis auf einen kleinen Rest am Rotationsverdampfer ab. Der Rückstand wird mit Methylenchlorid an Säule 2 chromatographiert, wobei man die bei 350 nm

hellblau fluoreszierende Substanz auffängt. Nach Abziehen des Methylenchlorids verbleiben 0.26 g (0.0014 Mol = 71 % d.Th.) hellgelbe Kristalle vom Fp = 63 - 64°C. Umkristallisieren aus 4 ml Äther und 2 ml Pentan ergibt 0.18 g (0.001 Mol = 50 % d.Th.) gelbe Kristallplatten vom Fp = 64 - 65°C.

Elementaranalyse

C12H9NO	ber.	C	78.67	H	4.95	N	7.65
183.212	gef.		78.50		5.11		7.70

IR-Spektrum s. Abb. 5 auf S. 15

3042 cm ⁻¹	=C-H	Valenzschwingung
2950 cm ⁻¹	-C-H	Valenzschwingung
2258 cm ⁻¹	-N=C=O	Asymmetrische Streckschwingung
766 cm ⁻¹	=C-H	Out-of-Plane-Schwingung
594 cm ⁻¹	-N=C=O	Bending-Schwingung

UV-Spektrum (in Dioxan)

λ_{max} = 255 (s = 61800), 297 (5750), 381 (300), 390 (320) und 400 nm (225, Sch.)

¹H-NMR-Spektrum (in CCl₄/TMS) s. Abb. 6 auf S. 16

τ [ppm]		
2.45 - 3.22	2 enge AA'BB'-Systeme	8 Annulenprotonen
8.79	Singulett	1 Brückenproton

4.10 11-Acetoxy-1,6-methano-[10]annulen (35) [42]

Man erhitzt 11.0 g (0.05 Mol) 11-Brom-1,6-methano-[10]annulen (25) und 12.5 g (0.075 Mol) Silber(I)acetat in 600 ml Eisessig 24 h unter Rückfluss. Nach dem Abkühlen filtriert man von den ausgeschiedenen Silbersalzen ab und gibt auf 1.2 l Wasser. Der Filterinhalt wird sorgfältig mit 600 ml Pentan gewaschen, das dann zum Ausschütteln der wässrigen Phase dient. Nach Abtrennen der organischen Phase wird mit weiteren 4 x 400 ml Pentan ausgeschüttelt und mit 5 %iger Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutral gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Abziehen des Lösungsmittels hinterbleiben 7.8 - 9.0 g gelber Rückstand, der aus 150 - 180 ml Petroläther (40-70) umkristallisiert wird. Man erhält 7.1 - 7.8 g (0.036 - 0.039 Mol = 71 - 78 % d.Th.) gelbe Kristallnadeln vom Fp = 92 - 93°C.

4.11 11-Hydroxy-1,5-methano-[10]annulen (20) [42,59]

Unter Argon tropft man zu 4.4 g (0.18 Mol) Magnesiumspänen eine Lösung von 25.5 g (0.18 Mol) Methyljodid*) in 300 ml Äther. Zunächst lässt man schnell zutropfen, wenn dann jedoch die Reaktion angesprungen ist, tropft man so zu, daß die Mischung eben am Rückflußkühler siedet. Nach beendeter Zugabe wird 5 min nachgerührt und auf 0°C abgekühlt. Innerhalb von 10 min werden 6.0 g (0.03 Mol) Acetat (35) in fester Form zugegeben. Man röhrt 1 h bei 0°C - dabei fallen Magnesiumsalze aus - und eine weitere Stunde bei Raumtemperatur. Es wird in Eiswasser gekühlt und tropfenweise mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung versetzt. Nach Zersetzung der überschüssigen GRIGNARD-Verbindung kann der Rest der Ammoniumchloridlösung (insgesamt 180 ml) schnell zugegeben werden. Man gießt in 200 ml Äther, trennt die Phasen und wäscht die ätherische Phase mit 100 ml gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung und 100 ml Wasser. Nach

*) Über Quecksilber mit Kolonne destilliert; Kp = 42.5°C

Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der verbleibende hellgelbe Rückstand (4.8 g) in 30 ml Äther gelöst und mit 30 ml Pentan versetzt. Nach Zugabe eines Impfkristalls kristallisieren bei -20°C 3.4 g (0.022 Mol = 72 % d.Th.) monokline Prismen vom Fp = 70 - 71°C.

4.12 Oxidation des 11-Hydroxy-1,6-methano-[10]annulens (20) *)

mit Chrom(VI)oxid/Pyridin in Methylenchlorid [66]

Unter Eiskühlung werden zu 0.95 g (0.012 Mol) Pyridin in 15 ml abs. Methylenchlorid 0.6 g (0.006 Mol) gepulvertes Chrom(VI)oxid gegeben. Nach 15 min Nachröhren gibt man zu der burgunderroten Lösung 0.158 g (0.001 Mol) Alkohol (20) in 1 ml Methylenchlorid, wobei sofort ein schwarzer Niederschlag ausfällt, von dem nach 15 min Röhren abdekantiert wird. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen, der Rückstand mit 20 ml Äther aufgenommen und mit 5 %iger Natronlauge, 5%iger Salzsäure und Wasser (jeweils 10 ml) gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wird der Äther abgezogen. Der Rückstand (0.08 g = 63 % d.Th.) besteht laut Gaschromatogramm (Säule A) zu über 95 % aus Naphthalin.

mit Blei(IV)acetat in Pyridin [65]

Unter Eiskühlung gibt man zu 5 ml Pyridin und 0.158 g (0.001 Mol) Alkohol (20) 0.443 g (0.001 Mol) Blei(IV)acetat. Nach 1 h Röhren gießt man die braune Lösung in 20 ml Wasser und extrahiert mit 2 x 10 ml Äther. Nach Waschen mit jeweils 10 ml 5%iger Salzsäure und Wasser trocknet man über Magnesiumsulfat und zieht das Lösungsmittel ab. Der Rückstand (0.11 g = 85 % d.Th.) besteht laut Gaschromatogramm (Säule A) zu über 95 % aus Naphthalin.

*) Versuche mit ähnlichen Oxidationsmitteln wurden bereits von H. Lepper [42] beschrieben.

mit aktivem Mangan(IV)oxid in Aceton [63]

Zu einer Lösung von 0.158 g (0.001 Mol) Alkohol (20) in 12 ml abs. Aceton gibt man unter Eiskühlung 1.7 g (0.02 Mol) aktives Mangan(IV)oxid. Man lässt 1 d bei Raumtemperatur röhren, filtriert und engt das Filtrat ein. Der Rückstand (0.09 g = 70 % d.Th.) besteht laut Gaschromatogramm (Säule A) zu über 90 % aus Naphthalin.

4.13 11-Oxo-1,6-methano-[10]annulen (15)

Oxidation mit Dimethylsulfoxid und Acetanhydrid

Zu einer Lösung von 0.158 g (0.001 Mol) Alkohol (20) in 3 ml DMSO *) gibt man 2 ml Acetanhydrid und lässt vier Tage bei Raumtemperatur röhren. Man gießt in 20 ml Wasser, extrahiert mit 2 x 10 ml Äther, wäscht mit 2 x 5 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und 10 ml Wasser. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Abziehen des Äthers hinterbleiben 0.8 g gelbes Öl, aus dem beim Stehenlassen gelbe Kristalle ausfallen. Man chromatographiert an Säule 4 mit Chloroform, wobei zwei Fraktionen eluiert werden:

1) Thiomethoxymethyl-[1,6-methano-[10]annulen-11-yl]äther (39):

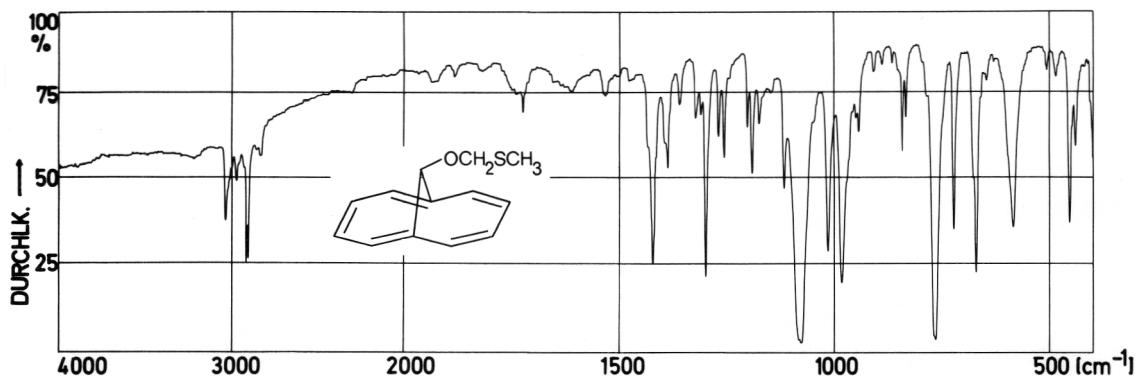
Man isoliert 0.1 g (0.0005 Mol = 46 % d.Th.) hellgelbe Kristalle, die beim Umkristallisieren aus 3 ml n-Hexan 0.05 g (0.0002 Mol = 28 % d.Th.) hellgelbe Nadeln vom Fp = 81 - 83°C ergeben. Abermaliges Umkristallisieren führt zur Schmelzpunktskonstanz bei 83 - 85°C.

Elementaranalyse

C13H14OS	ber.	C	71.52	H	6.46	S	14.69
218.32	gef.		71.86		6.40		14.36

*) Zur Reinigung des käuflichen DMSO gibt man etwa 1 l auf einen mit Aluminiumoxid Woelm basisch Akt. II gefüllten 500 ml Tropftrichter (25 cm lang; $\Phi_1 = 7.5$ cm) und lässt die Flüssigkeit langsam durchsickern, wobei sich die Säulenfüllung zunächst stark erwärmt. Wenn sich die Säule abgekühlt hat, besitzt das auslaufende DMSO die benötigte Qualität.

IR-Spektrum (in Kaliumbromid)



3045 cm ⁻¹	=C-H	Valenzschwingung
2080 cm ⁻¹	-C-H	Valenzschwingung
2030 cm ⁻¹	O-C-H	Valenzschwingung
2020 cm ⁻¹		
1429 cm ⁻¹	-CH ₂ -	Deformationsschwingung
1392 cm ⁻¹	-CH ₃	Deformationsschwingung
1084 cm ⁻¹	-C-O	Valenzschwingung
778 cm ⁻¹	=C-H	Out-of-Plane-Schwingung

UV-Spektrum (in Cyclohexan)

$\lambda_{\text{max}} = 256$ ($\epsilon = 54800$), 294 (5800), 380 (220), 389 (240)
und 399 nm (175)

¹H-NMR-Spektrum (in CCl₄/TMS) s. Abb. 9 auf S. 24

τ [ppm]		
2.43 - 3.25	2 AA'BB'-Systeme	8 Annulanprotonen
6.20	Singulett	2 Methylenprotonen
8.27	Singulett	3 Methylprotonen
8.50	Singulett	1 Brückenproton

2) 11-Oxo-1,6-methano-[10]annulen (15)

Es werden 0.7 g gelbes Öl, aus dem sich Kristalle abscheiden, erhalten. Man digeriert mit 3 x 3 ml eiskaltem Pentan, wobei 0.055 g (0.0004 Mol = 35 % d.Th.) 11-Oxo-1,6-methano-[10]annulen (15) als gelbgrüne Kristallblättchen vom Fp = 185 - 186°C resultieren.

Oxidation mit Dimethylsulfoxid und Dicyclohexylcarbodiimid

Pyridintrifluoracetet (PTFA)

Zu einer Lösung von 11.4 g (0.1 Mol) Trifluoressigsäure in 100 ml abs. Äther tropft man unter Eiskühlung und Rühren eine Lösung von 7.9 g (0.1 Mol) abs. Pyridin in 100 ml Äther. Nach Verdünnen mit 200 ml abs. Pentan wird abgenutscht, mit Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Man erhält 18.0 g (93 % d.Th.) eines weißen hygrokopischen Kristallpulvers.

Zu einer Mischung von 2.0 g (0.01 Mol) PTFA, 12.4 g (0.05 Mol) DCC, 50 ml DMSO und 50 ml abs. Benzol gibt man 3.2 g (0.02 Mol) Alkohol (20) in fester Form. Man fügt jeweils nach 5 h, 20 h, 30 h und 40 h Reaktionszeit 0.1 g (0.0005 Mol) PTFA zu. Dünnenschichtchromatographisch können nach 48 h nur noch geringe Mengen Edukt (20) nachgewiesen werden. Man verdünnt die nun gelbbraune, intensiv nach Dimethylsulfid riechende Reaktionsmischung, aus der sich Dicyclohexylharnstoff abgeschieden hat, mit 150 ml Äther, filtriert, wäscht das Filter mit 2 x 50 ml Äther und verdünnt mit weiteren 200 ml Äther, worauf mit 3 x 100 ml Wasser gewaschen wird. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Abziehen des Äthers im Vakuum hinterbleiben etwa 10 g öliger, halbkristalliner Rückstand, der mit 100 ml eiskaltem Pentan digeriert wird. Man saugt ab und kocht den festen Filterinhalt (2.7 g) mit 250 ml warmen Äther und filtriert vom Un gelösten. Bei -20°C kristallisieren 2.0 g (0.013 Mol = 54 % d.Th.) hellgelb-grüne Nadeln vom Fp = 185 - 186°C aus.

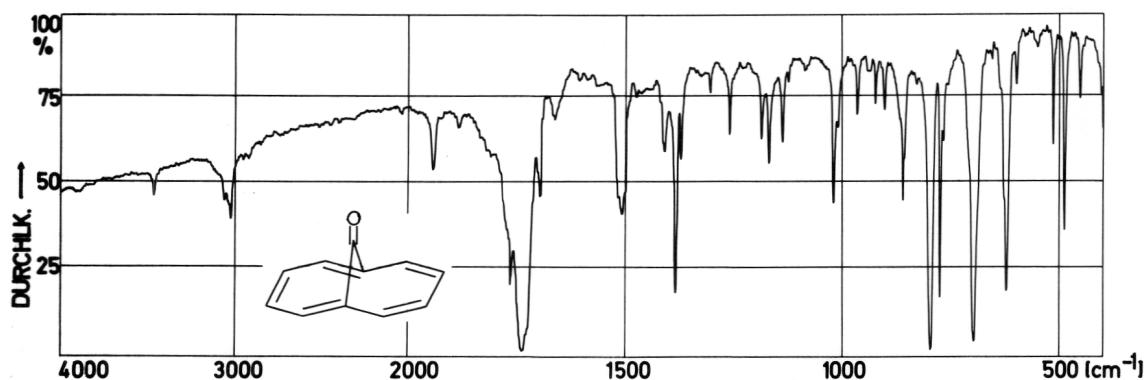
Oxidation mit Dimethylsulfoxid und Äthyl-[3-(dimethylamino)propyl]-carbodiimid-hydrochlorid

Unter Rühren gibt man 25 ml Benzol, 1.0 g (0.005 Mol) PTFA, 5.7 g (0.08 Mol) Äthyl-[3-(dimethylamino)propyl]carbodiimid-hydrochlorid [75] und 2e ml DMSO zusammen und fügt 1.6 g (0.01 Mol) Alkohol (20) in fester Form zu. Innerhalb von 10 min klärt sich die schaumige Suspension unter leichter Wärmeentwicklung zu einer hellgelben Lösung. Jeweils nach 5 h, 20 h, 30 h und 40 h versetzt man mit 0.05 g (0.00025 Mol) PTFA. Nach 40 h Rühren verdünnt man mit 100 ml Äther und gießt auf 100 ml Wasser. Man trennt die Phasen und extrahiert das Wasser nochmals mit 50 ml Äther. Die Ätherphase wird mit 4 x 50 ml Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum ergibt 1.6 g gelben, festen Rückstand, der in 100 ml Äther gelöst wird. Beim Abkühlen auf -20°C resultieren 1.2 g (0.008 Mol = 77 % d.Th.) hellgelb-grüne Kristallnadeln vom Fp = 186 - 188°C. ' Umkristallisieren von 0.3 g Keton (15) aus 7 ml Methanol führt zu 0.22 g (73 % Ausbeute) hellgelb-grüner Kristallblättchen vom Fp = 188 - 189°C.

Elementaranalyse

C11H8O	ber. C	84.59	H	5.16
156.186		84.36		5.44

IR-Spektrum (in Caesiumjodid)



3065 cm ⁻¹	=C-H	Valenzschwingung
3030 cm ⁻¹		
1740 cm ⁻¹	-C=O	Valenzschwingung
1510 cm ⁻¹	-C=C-	
780 cm ⁻¹	=C-H	Out-of-Plane-Schwingung

UV-Spektrum (in Cyclohexan)

$\lambda_{\text{max}} = 252$ ($\epsilon = 74000$), 296 (6700), 352 (75), 364 (105), 372 (149),
381 (198), 389 (206), 295 (157, Sch.) und 403 nm (216)

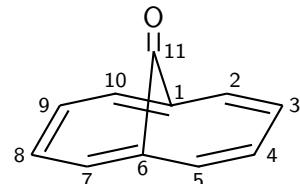
¹H-NMR-Spektrum (in CDCl₃/TMS, 60 MHz) s. Abb. 11 auf S. 28
 τ [ppm]

2.27 - 2.90 AA'BB'-System 8 Annulenprotonen

¹H-NMR-Spektrum (in CD₂Cl₂, TMS als Lock, 100 MHz)

Die exakten Parameter der Protonenanalyse des 11-Oxo-1,6-methano-[10]annulens (35) sind in Tabelle 2 auf S. 33 aufgeführt.

¹³C-NMR-Spektrum (in CCl₄/CDCl₃/TMS) s. Abb. 12 auf S. 29



$\delta = 129.4$	C-1, C-6
$\delta = 123.3$	C-2, C-5, C-7, C-10
$\delta = 123.7$	C-3, C-4, C-8, C-9
$\delta = 197.4$	C-11

Massenspektrum (100 eV) s. Abb. 10 auf S. 27

m/e	156	(3 %)	M+
	128	(100 %)	M+ - CO
	127	(15 %)	M+ - CO - H

Alternativsynthese nach S. Ito [112]

11-Oxobicyclo[4.4.1]undecatrien-(2,4,8) (59)

In einer 100 ml - Ampulle kondensiert man ca. 30 ml (~0.4 Mol) Butadien-(1,3) bei -78°C und gibt 0.2 g 1,4-Hydrochinon, 5.3 g (0.05 Mol) Tropon [106] und 30 ml Xylol zu, wonach man 12 h bei 130°C erhitzt. Nach dem Abkühlen spült man die gelbe homogene Lösung mit Methylenechlorid in einen Kolben und zieht alle flüchtigen Bestandteile im Wasserstrahlvakuum ab. Der Rückstand wird im Hochvakuum destilliert, wobei 7.0 g (0.044 Mol = 87 % d.Th.) Cycloadditionsprodukt (59) vom Kp = 58 - 62°C bei 0.15 mm Hg als schwach grünliche Flüssigkeit übergehen. Für die nachfolgende Dehydrierung ist diese Substanz rein genug. Eine weitergehende Säuberung erfolgt durch Ketalisierung und anschließende Ketalspaltung.

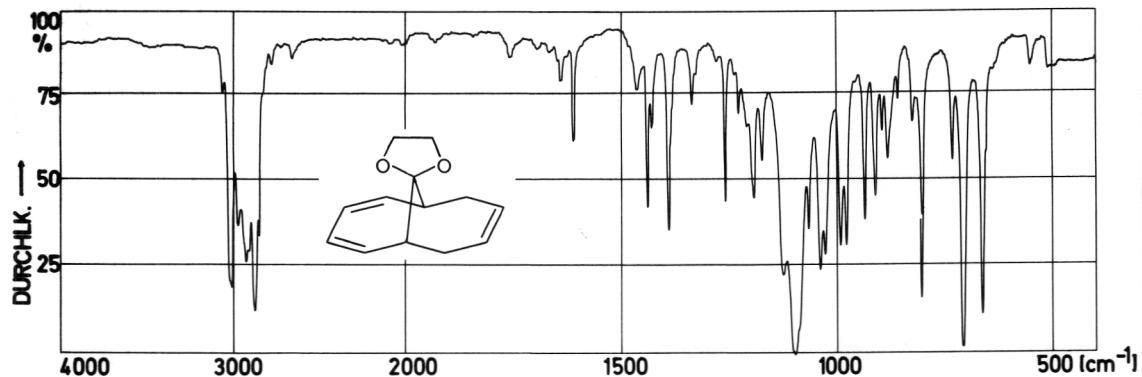
11-Oxobicyclo[4.4.1]undecatrien-(2,4,8)-äthylenketal (60)

Man erhitzt 1.6 g (0.01 Mol) Keton (59) mit etwas p-Toluolsulfonsäure, 2 ml Benzol und 0.75 g (0.012 Mol) Äthylenglykol 14 h am Wasserabscheider. Nach dem Abkühlen nimmt man die rotbraune Lösung mit 10 ml Äther auf, wäscht mit 10 ml Wasser, schüttelt die wässrige Phase nochmals mit 10 ml Äther aus und wäscht dann die ätherischen Phasen mit 10 ml 5 %iger Natronlauge sowie 10 ml Wasser. Nach dem Trocknen über Kaliumcarbonat und Abziehen des Lösungsmittels hinterbleiben 2.1 g grünlicher kristalliner Rückstand, der im Hochvakuum bei 82 - 88°C und 0.1 mm Hg destilliert wird. Das übergehende farblose Öl (1.6 g) wird in 2 ml Methanol unter Erwärmen gelöst und mit 3 ml Hexan versetzt. Bei 5°C kristallisieren allmählich 1.1 g (0.005 Mol = 54 % d.Th.) farblose, rhombische Platten vom Fp = 75 - 76°C. Zweimaliges Umkristallisieren einer kleinen Probe aus Methanol/Hexan führt zur Schmelzpunktskonstanz bei 77 - 78°C.

Elementaranalyse

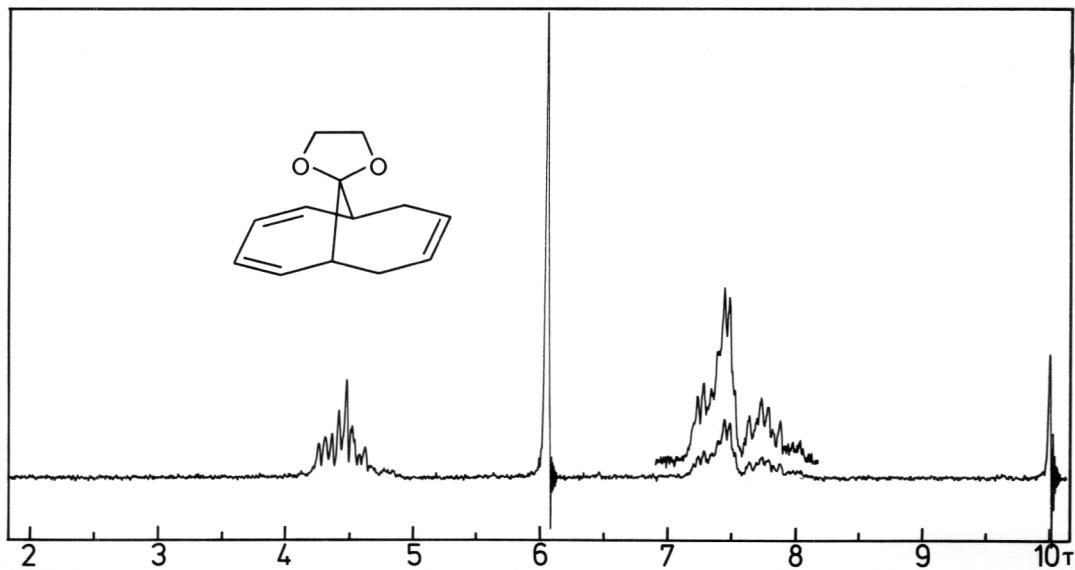
C13H16O2	ber.	C 76.44	H 7.90
204.271	gef.	76.28	8.00

IR-Spektrum ($4000\text{-}820\text{ cm}^{-1}$ in CCl_4 , $820\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ in CS_2)



3020 cm^{-1}	=C-H	Valenzschwingung
2985 cm^{-1}	-C-H	Valenzschwingung
2940 cm^{-1}		
2890 cm^{-1}		
1646 cm^{-1}	-C=C-	
1616 cm^{-1}		
1448 cm^{-1}	-CH ₂ -	Deformationsschwingung
1400 cm^{-1}		
1108 cm^{-1}	-C-O	Valenzschwingung

¹H-NMR-Spektrum (in CDCl_3/TMS)



τ [ppm]		
4.13 - 4.92	Multiplett	6 olefinische Protonen
6.06	Singulett	4 Ketalprotonen
7.13 - 8.15	Multiplett	6 allylische Protonen

UV-Spektrum (in Cyclohexan)

$\lambda_{\text{max}} = 241$ ($\epsilon = 4300$, Sch.), 247 (6400), 256 (7450)
und 267 nm (4800)

11-Oxobicyclo[4.4.1]undecatrien-(2,4,5) (59) durch Spaltung
des 11-Oxobicyclo[4.4.1]undecatrien-(2,4,8)-äthylenketals (60)

In 10 ml THF werden 1.0 g (0.005 Mol) Ketal (50) gelöst. Man versetzt mit 10 ml 3 n Perchlorsäure (4.4 g 70 %ige Perchlorsäure mit Wasser auf 10 ml auffüllen) und röhrt 1 h bei 40 - 60°C. Nach Verdünnen mit 20 ml Äther gießt man in 40 ml mit Natriumhydrogencarbonat und Natriumchlorid gesättigtes Wasser, trennt die Phasen und extrahiert mit 5 x 10 ml Äther. Die organische Phase wird mit 2 x 10 ml Wasser gewaschen und nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat am Rotationsverdampfer abgezogen. Das hinterbleibende Öl (0.8 g) wird destilliert ($K_p = 59 - 60^\circ\text{C}$ bei 0.15 mm Hg), wobei 0.7 g (0.004 Mol = 57 % d.Th.) Keton (59) als schwach gelbe Flüssigkeit resultiert.

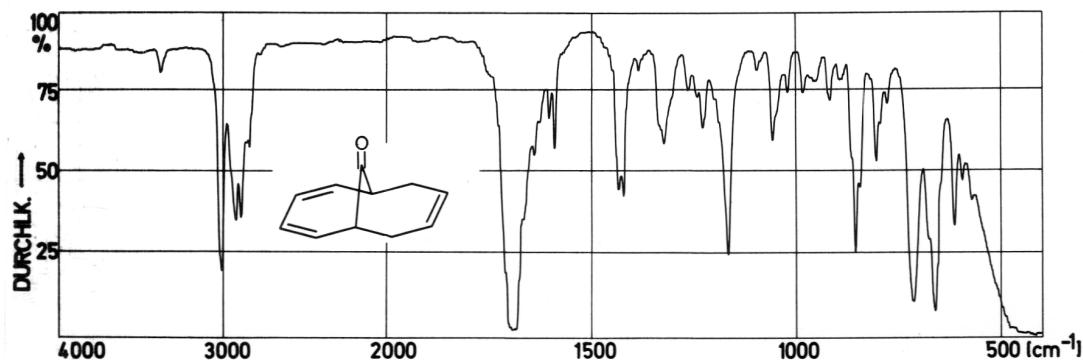
Elementaranalyse

C11H12O	ber.	C 82.46	H 7.55
160.218	gef.	82.01	7.18

UV-Spektrum (in Cyclohexan)

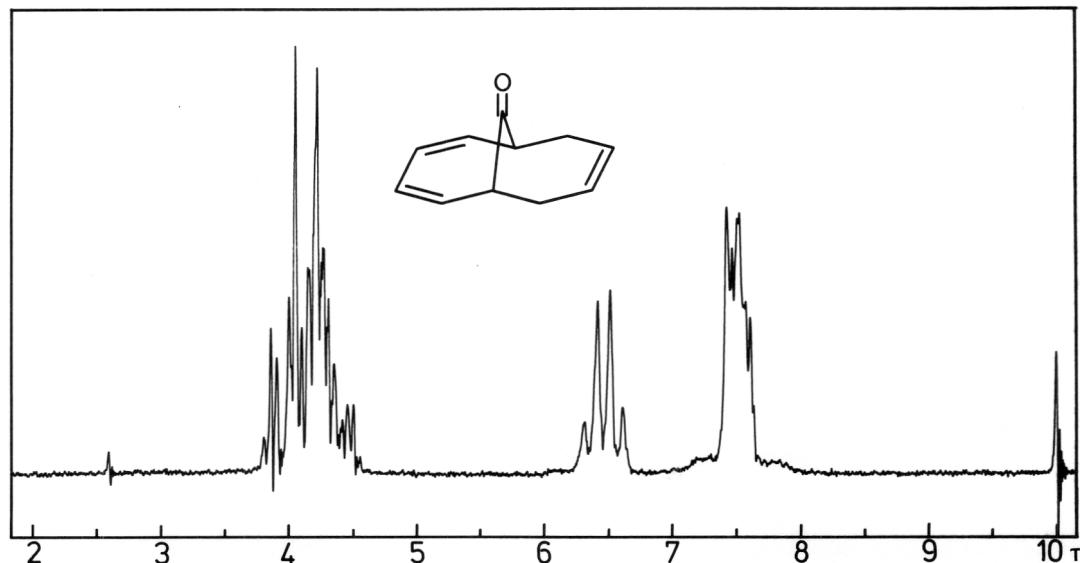
$\lambda_{\text{max}} = 247$ ($\epsilon = 4100$, Sch.), 255 (4400), 265 (3100, Sch.),
293 (420, Sch.), 303 (310, Sch.) und 315 nm (144, Sch.)

IR-Spektrum (Flüssigkeitsfilm)



3025 cm^{-1}	=C-H Valenzschwingung
2940 cm^{-1}	-C-H Valenzschwingung
2907 cm^{-1}	
1699 cm^{-1}	-C=O Valenzschwingung
1598 cm^{-1}	-C=C-
1444 cm^{-1}	-CH ₂ - Deformationsschwingung
1432 cm^{-1}	
726 cm^{-1}	=C-H

¹H-NMR-Spektrum (in CDCl_3/TMS)



τ [ppm]		
3.78 - 4.60	Multiplett	6 olefinische Protonen
6.48	Quartett	2 tertiäre Protonen
7.08 - 7.98	Multiplett	4 allylische Protonen

Dehydrierung des 11-Oxobicyclo[4.4.1]undecatriens-(2,4,8) (59)

In einer 100 ml Ampulle werden 1.6 g (0.01 Mol) Cycloadditionsprodukt (59) mit 6.8 g (0.03 Mol) DDCh und 50 ml Benzol 24 h auf 120°C erhitzt. Nach dem Abkühlen gibt man den gesamten Ampulleninhalt auf Säule 6 und eluiert mit Methylenchlorid. Durch Abziehen des Eluens erhält man 0.2 g gelben, kristallinen Rückstand, der an Säule 2 weiter aufgetrennt wird. Mit Methylenchlorid eluiert man als Hauptfraktion 0.13 g (0.0008 Mol = 8 % d.Th.) aromatisches Keton (15) vom Fp = 183 - 184°C.

4.14 11-endo-Brombicyclo[4.4.1]undecatetraen-(1,3,5,8) (45)

Die gesammelten Mutterlaugen von fünf Dehydrierungsansätzen des 11-Bromtricyclo[4.4.1.0^{1,6}]undecadiens-(3,8) (24) mit DDCh werden im Vakuum eingeengt, und der Rückstand (15 - 16 g) mit Methylenchlorid auf 40 - 60 g Aluminiumoxid neutral nach Brockmann aufgezogen und auf Säule 5 gegeben. Man eluiert mit Pentan, wobei zum Auffangen der Fraktionen ein automatischer Fraktionssammler verwendet wird. Man isoliert zwei Komponenten:

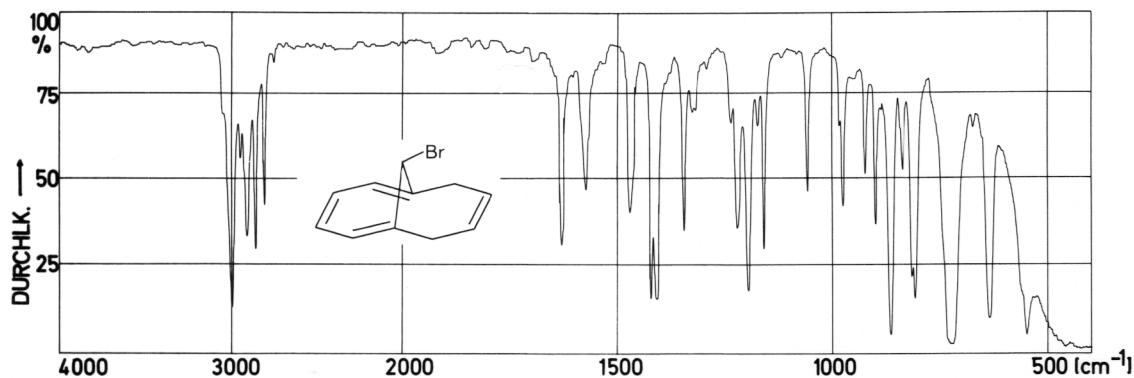
1) 11-endo-Brombicyclo[4.4.1]undecatetraen-(1,3,5,8) (45)

Man erhält 8.0 g Substanz, die nach Umkristallisieren aus 40 ml Methanol in Form weißer Kristallnadeln (5.3 g; 0.024 Mol = 5 % d.Th.) vom Fp = 49°C anfallen. Aus der Mutterlauge werden noch 1.3 g (0.006 Mol; Gesamtausbeute: 6 % d.Th.) Bromid (45) vom Fp = 48 - 49°C gewonnen.

UV-Spektrum (in Cyclohexan)

$\lambda_{\text{max}} = 253 \text{ nm}$ ($e = 4000$, Sch.)

IR-Spektrum (Schmelze)



3020 cm^{-1} =C-H Valenzschwingung

2935 cm^{-1} -C-H Valenzschwingung

2880 cm^{-1}

2830 cm^{-1}

1640 cm^{-1} -C=C-

1586 cm^{-1}

1482 cm^{-1} -CH₂- Deformationsschwingung

1434 cm^{-1}

1420 cm^{-1}

652 cm^{-1} -C-Br

¹H-NMR-Spektrum (in CDCl_3/TMS) s. Abb. 16 auf S. 40

τ [ppm]

3.02 - 4.30 AA'XX'-System

4 olefinische Protonen

$$\nu_A = 3.22\tau$$

$$\nu_B = 4.03\tau$$

$$N = 5.5 \text{ Hz}$$

4.35 - 4.73 Multiplett

2 olefinische Protonen

6.83 Singulett

1 Brückenproton

6.22 - 7.35 Multiplett mit AB-Charakter; $J_{AB} = 14 \text{ Hz}$

2) 11-Brom-1,6-methano-[10]annulen (25)

Es fallen 7.0 g (0.03 Mol = 6 % d.Th.) Bromid (25) an.

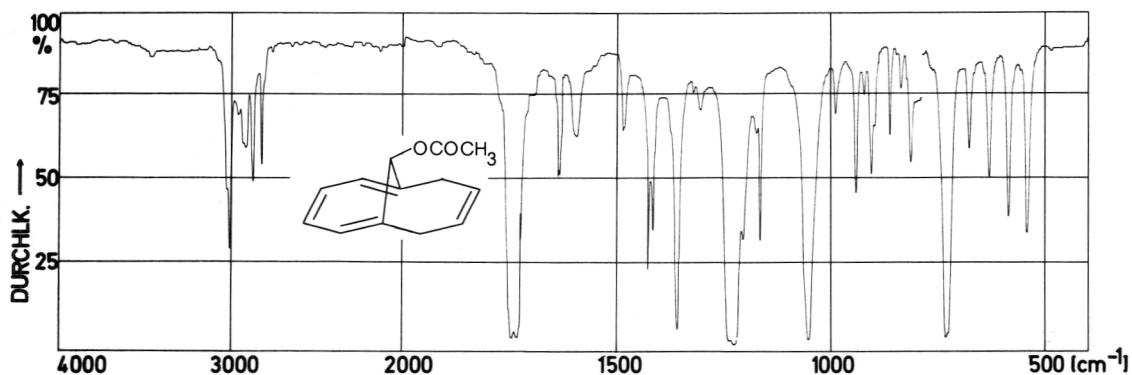
4.15 11-endo-Acetoxybicyclo[4.4.1]undecatetraen-(1,3,5,8) (46)

Unter Rückfluss werden 5.7 g (0.03 Mol) Tetraenbromid (45) in 300 ml Eisessig mit 7.5 g (0.045 Mol) Silber(I)acetat für 24 h erhitzt. Man lässt abkühlen und gießt nach Filtration in 600 ml Wasser. Das zur Extraktion verwendete Pentan (5 x 200 ml) wird vorher jeweils dazu benutzt, die abfiltrierten Silbersalze auszuwaschen. Nach Waschen mit 5 %iger Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel abgezogen und der weiße kristalline Rückstand (5.4 g) aus 50 ml Petroläther (40-60) umkristallisiert, wobei 3.8 g (0.019 Mol = 63 % d.Th.) Kristallnadeln vom $F_p = 85 - 86^\circ\text{C}$ resultieren. 0.45 g Acetat (46) werden aus 5 ml Petroläther umkristallisiert. Das anfallende Produkt (0.3 g = 67 % Ausbeute) schmilzt bei 85 - 87°C. Durch nochmaliges Umkristallisieren wird Schmelzpunktskonstanz bei 86 - 87°C erreicht.

Elementaranalyse

C₁₃H₁₄O₂ ber. C 77.20 H 6.98
202.255 gef. 77.06 7.06

IR-Spektrum (4000-520 cm⁻¹ in CCl₄, 520-500 cm⁻¹ in CS₂)



8030 cm⁻¹ =C-H Valenzschwingung
2940 cm⁻¹ -C-H Valenzschwingung
2595 cm⁻¹
2840 cm⁻¹

1756 cm⁻¹ -C=O Valenzschwingung
1742 cm⁻¹
1646 cm⁻¹ -C=C-
1606 cm⁻¹
1438 cm⁻¹ -CH₂- Deformationsschwingung
1240 cm⁻¹ -C-O Valenzschwingung
1064 cm⁻¹
750 cm⁻¹ =C-H

UV-Spektrum (in Cyclohexan)

$\lambda_{\text{max}} = 252 \text{ nm}$ ($s = 4400$)

¹H-NMR-Spektrum (in CCl₄/TMS) s. Abb. 17 auf S. 41

τ [ppm]

3.08 - 4.27	AA'XX'-System	4 Trienprotonen
	$\nu_A = 3.23\tau$	
	$\nu_X = 4.15\tau$	
	N = 5.5 Hz	
4.43 - 4.68	Multiplett	2 olefinische Protonen
6.45	Singulett	1 Brückenproton
6.57 - 7.45	Multiplett mit AB-Charakter	4 allylische Protonen
7.99	Singulett	3 Methylprotonen

4.46 11-endo-Hydroxybicyclo[4.4.1]undecatetraen-(1,3,5,8) (47)

Man bereitet aus 2.9 g (0.12 Mol) Magnesium, 17.0 g (0.12 Mol) Methyljodid und 200 ml abs. Äther die GRIGNARD-Verbindung. Bei 0°C gibt man innerhalb 10 min 4.0 g (0.02 Mol) Acetat (46) in fester Form zu und röhrt 1 h bei 0°C sowie 1 h bei Raumtemperatur, wobei Magnesiumsalze ausfallen. Man kühlt in Eiswasser und versetzt tropfenweise mit gesättigter Ammoniumchloridlösung. Nach Zersetzung der überschüssigen GRIGNARD-Verbindung kann der Rest der Lösung (insgesamt 120 ml) schnell zugegeben werden. Nach Zugabe von 120 ml

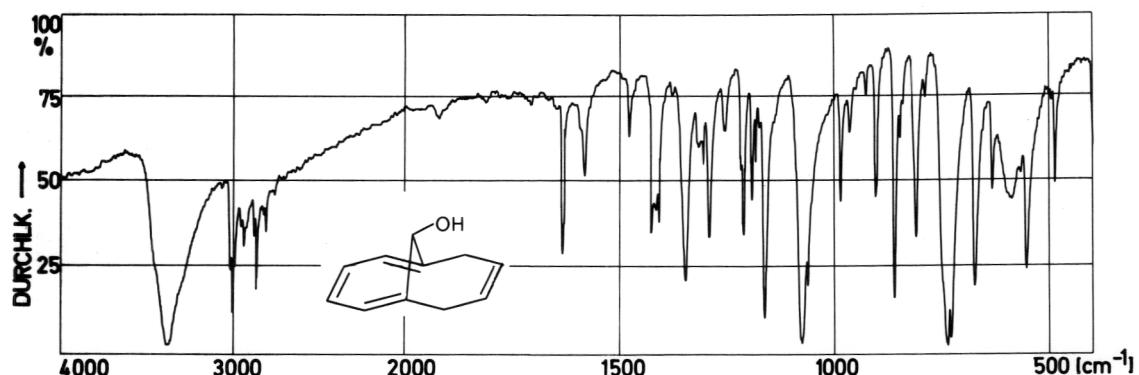
Äther trennt man die Phasen und wäscht mit 60 ml Ammoniumchloridlösung und 60 ml Wasser. Entfernung des Lösungsmittels nach Trocknen über Magnesiumsulfat ergibt 3.2 g weißen Rückstand, der in 50 ml Äther gelöst und mit 40 ml Hexan versetzt wird. Beim Abkühlen auf -20°C scheiden sich 2.2 g (0.014 Mal = 69 % d.Th.) quaderförmige Kristalle vom Fp = 124 - 127°C ab.

Umkristallisieren von 0.3 g Alkohol (47) aus 4 ml Äther und 3 ml Hexan führt zu 0.18 g (60 % Ausbeute) Kristallen mit Fp = 126 - 127°C.

Elementaranalyse

C11H12O ber.	C 82.46	H 7.55
160.218 gef.	82.06	7.76

IR-Spektrum (in Kaliumbromid)



- 3390 cm^{-1} -O-H Valenzschwingung
3020 cm^{-1} =C-H Valenzschwingung
2955 cm^{-1} -C-H Valenzschwingung
2880 cm^{-1}
1640 cm^{-1} -C=C-
1592 cm^{-1}
1490 cm^{-1} -CH₂- Deformationsschwingung
1436 cm^{-1}
1418 cm^{-1}
1084 cm^{-1} -C-O Valenzschwingung
748 cm^{-1} =C-H

UV-Spektrum (in Cyclohexan)

$\lambda_{\text{max}} = 253 \text{ nm}$ ($\epsilon = 3800$)

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (in $\text{CDCl}_3/\text{TM5}$) s. Abb. 18 auf S. 43

τ [ppm]

2.98 - 4.27 AA'XX'-System 4 Trienprotonen

$$\nu_A = 3.23\tau$$

$$\nu_X = 4.10\tau$$

$$N = 5.5 \text{ Hz}$$

4.27 - 4.72 Multiplett 2 olefinische Protonen

6.28 - 7.52 Multiplett mit AB-Charakter 4 allylische Protonen

7.35 Singulett (breit) 1 Brückenproton und
1 Alkoholproton

4.17 11-Oxobicyclo[4.4.1]undecatetraen-(1,3,5,8) (14)

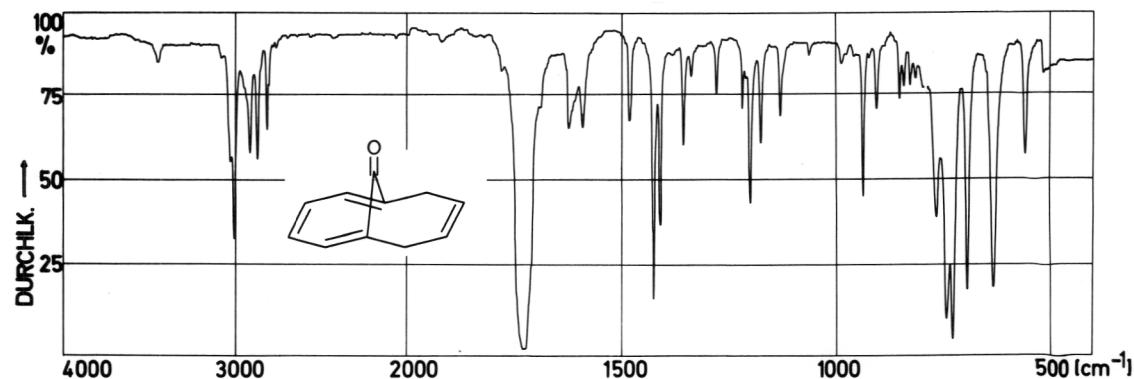
Zu einer Mischung von 25 ml Benzol, 1.0 g (0.005 Mol) PTFA, 5.7 g (0.03 Mol) Äthyl-[3-(dimethylamino)propyl]carbodiimid-hydrochlorid und 25 ml DMSO fügt man 1.6 g (0.01 Mol) Alkohol (47) in fester Form zu. Unter leichter Wärmeentwicklung klärt sich die schaumige Suspension zu einer hellgelben Lösung. Man lässt 36 h bei Raumtemperatur röhren, wobei man jeweils nach 5 h, 15 h und 30 h 0.05 g (0.00025 Mol) PTFA zusetzt. Nach Zugabe von je 100 ml Äther und Wasser trennt man die Phasen und extrahiert mit weiteren 100 ml Äther. Man wäscht mit 4 x 50 ml Wasser, trocknet über Magnesiumsulfat und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Der resultierende weiße kristalline Rückstand (1.6 g) wird in 15 ml Äther gelöst, filtriert und mit 10 ml Hexan versetzt. Bei -20°C kristallisieren 1.1 g (0.007 Mol = 70 % d.Th.) weiße Kristallblättchen vom Fp = 93 - 95°C.

Umkristallisieren von 0.2 g Keton (14) ergibt 0.14 g (70 % Ausbeute) Kristalle mit Fp = 94 - 95.5°C.

Elementaranalyse

C₁₁H₁₀O ber. C 83.52 H 6.37
158.202 gef. 84.02 6.41

IR-Spektrum (4000-820 cm⁻¹ in CCl₄, 820-500 cm⁻¹ in CS₂)



3020 cm⁻¹ =C-H Valenzschwingung
2925 cm⁻¹ -C-H Valenzschwingung
2880 cm⁻¹
2830 cm⁻¹
1740 cm⁻¹ -C=O Valenzschwingung
1632 cm⁻¹ -C=C-
1598 cm⁻¹
1492 cm⁻¹ -CH₂- Deformationsschwingung
1436 cm⁻¹
1420 cm⁻¹

UV-Spektrum (in Cyclohexan) s. Abb. 29 auf S. 60

$\lambda_{\text{max}} = 235$ ($\epsilon = 5600$) und 251 nm (5800)

¹H-NMR-Spektrum (in CDCl₃/TMS, 60 MHz) s. Abb. 21 auf S. 47

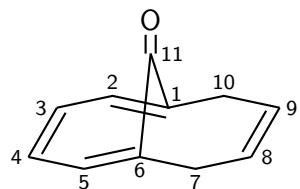
τ [ppm]

3.00 - 4.02 AA'XX'-System 4 Trienprotonen
 $\nu_A = 3.23\tau$
 $\nu_X = 3.77\tau$ Lock
 $N = 6.0$ Hz

τ [ppm]

4.12 - 4.73	Multiplett	2 olefinische Protonen
6.32 - 7.48	Multiplett mit AB-Charakter	4 allylische Protonen

^1H -NMR-Spektrum (in CD_2Cl_2 , TMS als Lock, 100 MHz)



Chemische Verschiebungen: $\delta(2,5) = 6.769$
 $\delta(3,4) = 6.228$

Kopplungskonstanten: $J(2,3) = 5.73 \text{ Hz}$
 $J(2,4) = 0.02 \text{ Hz}$
 $J(2,5) = -0.67 \text{ Hz}$
 $J(3,4) = 11.02 \text{ Hz}$

^{13}C -NMR-Spektrum (in $\text{CCl}_4/\text{CDCl}_3/\text{TMS}$) s. Abb. 20 auf S. 46

$\delta = 125.6$	C-1, C-5
$\delta = 117.9$	C-2, C-5
$\delta = 129.4$	C-3, C-4
$\delta = 30.96$	C-7, C-10
$\delta = 122.8$	C-8, C-9
$\delta = 202.7$	C-11

Massenspektrum (100 eV) s. Abb. 19 auf S. 44

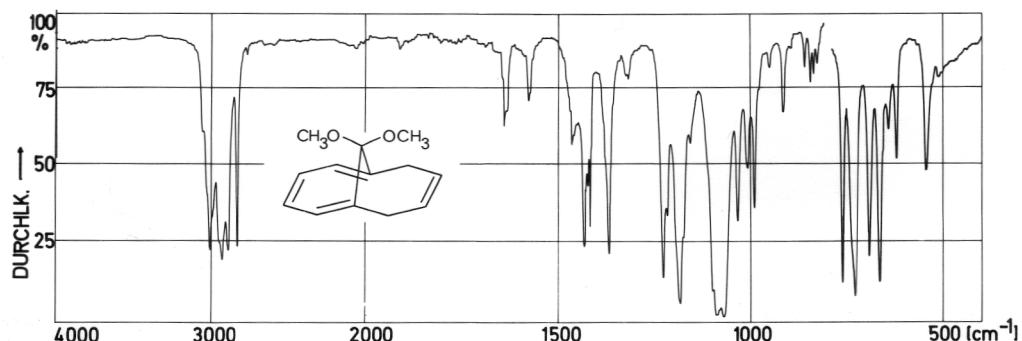
m/e	158	(0.6 %)	M^+
	157	(1.3 %)	$\text{M}^+ - \text{H}$
	131	(11.6 %)	
	130	(98.9 %)	$\text{M}^+ - \text{CO}$
	129	(100.0 %)	$\text{M}^+ - \text{CO} - \text{H}$
	128	(73.7 %)	$\text{M}^+ - \text{CO} - 2 \text{ H}$
	116	(6.7 %)	$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CO}$
	115	(63.9 %)	$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CO} - \text{H}$

11,11-Dimethoxybicyclo[4.4.1]undecatetraen-(1,3,5,8) (14a)

Man löst 0.8 g (0.005 Mol) 11-Oxobicyclo[4.4.1]undecatetraen-(1,3,5,8) (14a) in 10 ml abs. Methanol und versetzt mit 1.1 g (0.01 Mol) Orthoameisensäuremethylester und einer Spatelspitze p-Toluolsulfonsäure. Nach dreitägigem Stehen gibt man festes Natriumhydrogencarbonat zu, verdünnt mit 25 ml Wasser und extrahiert mit 2 x 20 ml Äther. Nach Waschen der organischen Phase mit 2 x 10 ml Wasser wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand (0.9 g) wird an Säule 2 (Eluens: Methylchlorid) chromatographiert, wobei man 0.8 g farbloses Öl isoliert, das in 5 ml Pentan gelöst wird. Beim Abkühlen auf -20°C erhält man 0.6 g (0.003 Mol = 59 % d.Th.) weiße Kristalle vom Fp = 64 - 66°C.

Umlösen von 0.2 g Ketal (14a) aus 1 ml Pentan ergibt 0.15 g (75 % Wiedergewinnung) weiße Kristalle vom Fp = 66 - 68°C. Weiteres Umkristallisieren führt zur Schmelzpunktskonstanz bei 68 - 69°C.

IR-Spektrum (4000-820 cm⁻¹ in CCl₄, 820-500 cm⁻¹ in CS₂)



3075 cm⁻¹ =C-H Valenzschwingung

3030 cm⁻¹

2950 cm⁻¹ -C-H Valenzschwingung

2915 cm⁻¹

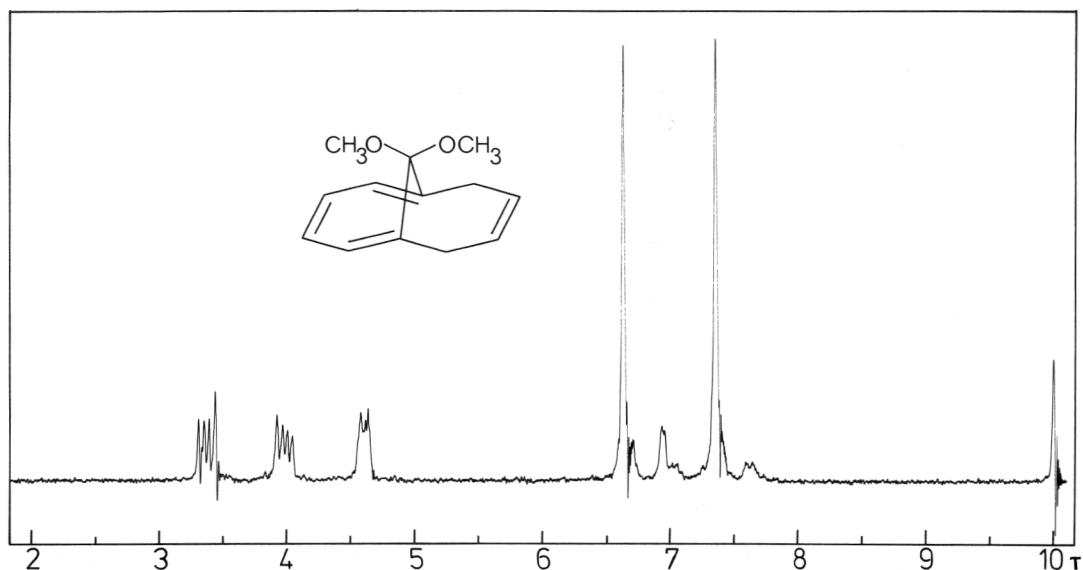
2850 cm⁻¹ -OCH₃ Valenzschwingung

1647 cm⁻¹ -C=C- Streckschwingung

1582 cm⁻¹

1470 cm⁻¹ -CH₂- Deformationsschwingung
1439 cm⁻¹
1373 cm⁻¹ -CH₃ Symm. Deformationsschwingung
1095 cm⁻¹ -C-O Valenzschwingung
1075 cm⁻¹
739 cm⁻¹ Out-of-Plane-Schwingung

¹H-NMR-Spektrum (in CCl₄/TMS)



τ [ppm]	
3.25 - 4.08	AA'XX'-System
$\nu_A = 3.36\tau$	4 olefinische Protonen
$\nu_X = 3.98\tau$	
N = 7.5 Hz	
4.50 - 4.70	Multiplett
	2 olefinische Protonen
6.62 - 7.73	Multiplett mit AB-Charakter
	4 allylische Protonen
$J_{AB} = 15$ Hz	
6.65	Singulett
7.35	Singulett
	3 Methylprotonen
	3 Methylprotonen über dem Trienteil

4.18 1,4,5,6,7,8-Hexahydronaphthalin (50) [103]

Eine Lösung von 132.0 g (1.0 Mol) Tetralin in 500 ml Äther und 233 ml (184 g = 4.0 Mol) Äthanol lässt man unter Rühren bei -78°C in 1 l kondensierten Ammoniak laufen und fügt 69.0 g (3.0 Tom) Natrium in kleinen Stücken zu. Nach 5 h Nachröhren hebt man den Drehalskolben aus dem Kühlbad und lässt den Ammoniak über Nacht verdampfen. Man hydrolysiert unter Schutzgas und Eiskühlung mit 1 l Eiswasser, trennt die organische Phase ab, extrahiert mit 200 ml Äther und trocknet über Magnesiumsulfat. Destillation des Rückstandes (128 g) nach Abziehen des Lösungsmittels bei 85 - 86°C und 16 mm Hg liefert 125.0 g einer farblosen Flüssigkeit, die laut Gaschromatogramm (Säule A) zu 85 % aus 1,4-Dihydrotetralin (50) besteht (79 % d.Th. Ausbeute).

4.19 11,11-Dibromtricyclo[4.4.1.0^{1,6}]undecen-3 [35]

Zu 158.0 g 85 %igem (1.0 Mol) 1,4-Dihydrotetralin (50) in 500 ml Äther gibt man 150 g (ca. 1.3 Mol) Kalium-t-butanolat und tropft innerhalb 2 - 3 h bei -15° bis -10°C 252.0 g (1.0 Mol) Bromoform zu. Nach 1 h Nachröhren hydrolysiert man mit 500 ml Wasser, trennt die ätherische Phase ab und extrahiert mit 2 x 100 ml Äther. Trocknen über Magnesiumsulfat und Abziehen des Äthers liefert ein braunes Öl, das im Hochvakuum destilliert wird. Nach einem Vorlauf, der hauptsächlich aus unumgesetztem 1,4-Dihydrotetralin und Tetralin besteht, geht bei 115 - 120°C und 0.2 mm Hg eine farblose Flüssigkeit (ca. 120 g) über, die in 70 ml Äthylacetat gelöst und auf -60°C gekühlt wird. Die sich abscheidenden Kristalle (40 g) werden aus 250 - 300 ml Methanol (Wasserbad unter 40°C) umkristallisiert, wobei man 36.0 g (12 % d.Th.) weiße Kristallnadeln vom Fp = 44°C erhält.

4.20 11-Bromtricyclo[4.4.1.0^{1,6}]undecaen-3 (52)

Unter Eiskühlung gibt man 61.0 g (0.2 Mol) Dibromcarbenaddukt (51) und 58.0 g (0.2 Mol) Tri-n-butylzinnhydrid zusammen und erhitzt nach Abklingen der exothermen Reaktion unter Wasserstrahlvakuum auf 120 - 130°C. Nach 5 h wird im Hochvakuum destilliert, wobei nach einem kleinen Vorlauf (ca. 1.6 g) bei 60 - 78°C und 0.1 mm Hg 42.0 g (0.19 Mol = 92 % d.Th.) Bromidgemisch (52) als farbloses Öl übergehen, das laut ¹H-NMR-Spektrum aus den beiden Isomeren im Verhältnis 3:2 besteht.

Die Trennung der Isomeren erfolgt durch verlustreiche Säulenchromatographie:

2.0 g Bromidgemisch (52) werden auf Säule 3 gegeben und mit Pentan eluiert, wobei Fraktionen zu etwa 20 ml genommen werden. Nach einem Vorlauf von etwa 150 ml Pentan lässt sich erstmals dünn-schichtchromatographisch (Al_2O_3 /Pantan, Jodkammer) Substanz nachweisen. Man fängt jetzt noch etwa 10 Fraktionen auf, die jeweils dünn-schichtchromatographisch geprüft werden. Fraktionen gleichen Inhalts werden vereinigt: Man erhält so neben einer großen Mischfraktion zwei Fraktionen, die jeweils nur ein Isomeres enthalten.

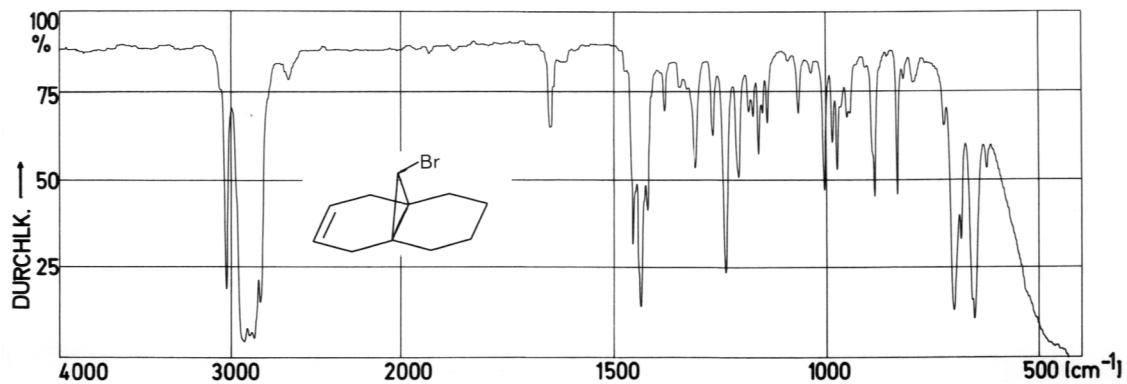
1) 11-endo-Bromtricyclo[4.4.1.0^{1,6}]undecaen-3 (52a)

Man erhält 0.5 g (25 % Ausbeute) farbloses Öl.

Elementaranalyse

C₁₁H₁₅Br ber. C 58.17 H 6.66 Br 35.18
227.146 gef. 58.23 6.48 35.42

IR-Spektrum (Flüssigkeitsfilm)



3040 cm^{-1} =C-H Valenzschwingung

2935 cm^{-1} -C-H Valenzschwingung

2905 cm^{-1}

2880 cm^{-1}

2840 cm^{-1}

1654 cm^{-1} -C=C- Streckschwingung

1464 cm^{-1} -CH₂- Deformationsschwingung

1446 cm^{-1}

1430 cm^{-1}

664 cm^{-1} -C-Br

¹H-NMR-Spektrum (in CCl₄/TMS) s. Abb. 22 auf S. 50

τ [ppm]

4.25 - 4.73	Multiplett	2 alefinische Protonen
6.72	Singulett	1 Brückenproton
7.23 - 8.15	Multiplett (AB-System)	4 allylische Protonen
8.15 - 8.98	Multiplett	8 alicyclische Protonen

2) 11-exo-Bromtricyclo[4.4.1.0^{1,6}]undecaen-3 (52b)

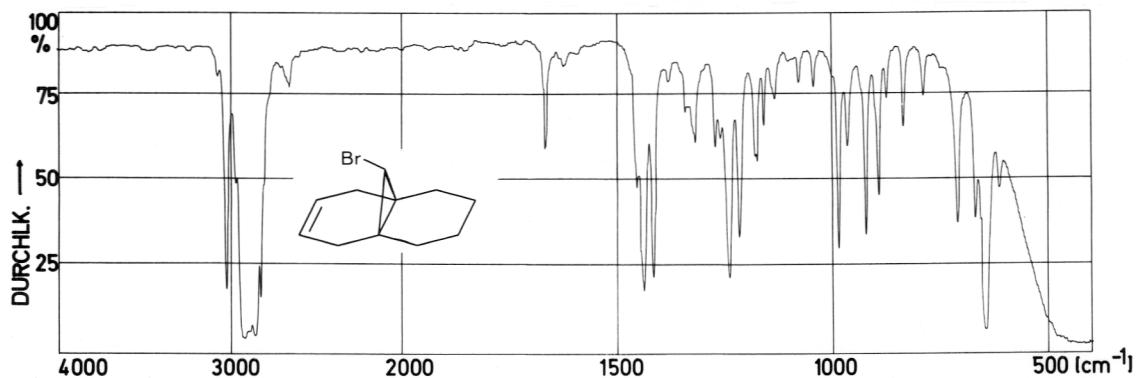
Es werden 0.1 g (5 % Ausbeute) farbloses Öl isoliert.

Elementaranalyse

C₁₁H₁₅Br ber. C 58.17 H 6.66 Br 35.18

227.146 geF. 58.15 6.52 35.32

IR-Spektrum (Flüssigkeitsfilm)



3040 cm^{-1} =C-H Valenzschwingung

2935 cm^{-1} -C-H Valenzschwingung

2900 cm^{-1}

2870 cm^{-1}

2840 cm^{-1}

1676 cm^{-1} -C=C- Streckschwingung

1464 cm^{-1} -CH₂- Deformationsschwingung

1448 cm^{-1}

1426 cm^{-1}

655 cm^{-1} -C-Br

¹H-NMR-Spektrum (in CCl₄/TMS) 5. Abb. 22 auf S. 50

τ [ppm]		
4,33 - 4,72	Multiplett	2 olefinische Protonen
7,02	Singulett	1 Brückenproton
7,80	Singulett (AB-System)	4 allylische Protonen
7,93 - 8,90	Multiplett	8 alicyclische Protonen

4.21 11-Brombicyclo[4.4.1]undecatrien-(1,3,5) (53)

Dehydrierung mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon

Man erhitzt 22.7 g (0.1 Mol) rohes Bromidgemisch (52) und 34.0 g (0.15 Mol) DDCh in 150 ml Dioxan für 3 h auf 120°C. Man filtriert über Säule 8 mit Pentan und erhält nach dem Abziehen des Lösungsmittels 19.0 g braunes Öl, das laut ¹H-NMR-Spektrum die beiden Isomeren im Verhältnis 3:1 enthält. Die Substanz wird mit Methylenchlorid auf 50 g Aluminiumoxid neutral nach Brockmann aufgezogen und anschließend an Säule 3 mit Pentan chromatographiert. Man eluiert zwei Fraktionen:

1) 11.0 g (0.049 Mol = 49 % d.Th.) 11-endo-Brombicyclo[4.4.1]undecatrien-(1,3,5) (53a) als farbloses Öl.

2) 4.4 g (0.02 Mol = 20 % d.Th.) 11-exo-Brombicyclo[4.4.1]undecatrien-(1,3,5) (53b) als weiße Kristalle.

Dehydrierung mit Selendioxid

In 300 ml Dioxan und 30 ml Wasser werden 22.7 g (0.1 Mol) rohes Bromidgemisch (52) mit 22.2 g (0.2 Mol) Selendioxid und 8.1 g (0.06 Mol) Kaliumdihydrogenphosphat für 5 h zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit 500 ml Äther und filtriert vom ausgeschiedenen Selen ab. Nach Zugabe von 1 l Wasser trennt man die Phasen und extrahiert mit 2 x 200 ml Äther. Trocknen über Magnesiumsulfat und Abziehen des Äthers im Vakuum ergeben ca. 25 g braunrotes Öl, das an Säule 3 nach Aufziehen auf 60 g Aluminiumoxid neutral nach Brockmann mit Pentan chromatographiert wird.

Es resultieren zwei Fraktionen:

1) 11-endo-Brombicyclo[4.4.1]undecatrien-(1,3,5) (53a)

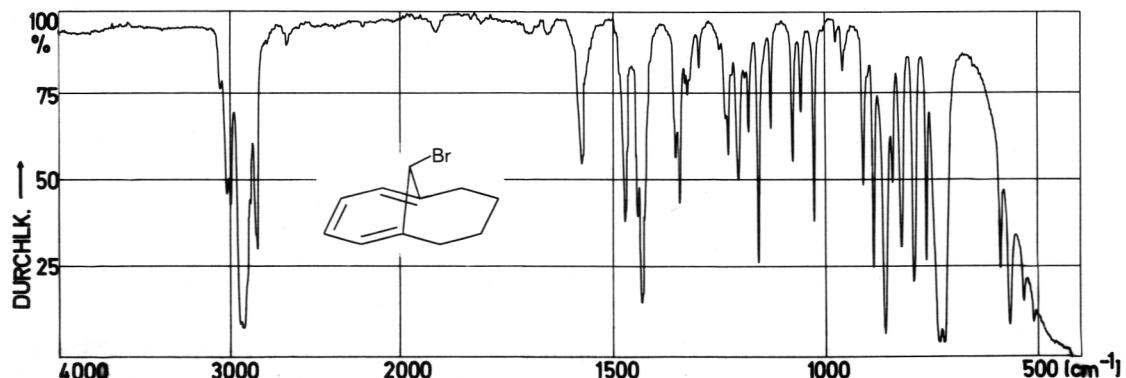
Man erhält 10.0 g (0.044 Mol = 45 % d.Th.) farbloses Öl.

Zur Charakterisierung wird 1.0 g Bromid (53a) bei 75 - 77°C und 0.15 mm Hg destilliert (0.9 g = 90 % Ausbeute).

Elementaranalyse

C₁₁H₁₃Br ber. C 58.69 H 5.82 Br 35.49
225.130 gef. 58.68 5.85 35.47

IR-Spektrum (Flüssigkeitsfilm)



3035 cm^{-1} =C-H Valenzschwingung

3010 cm^{-1}

2930 cm^{-1} -C-H Valenzschwingung

2855 cm^{-1}

1581 cm^{-1} -C=C- Strettschwingung

1480 cm^{-1} -CH₂- Deformationsschwingung

742 cm^{-1} =C-H

730 cm^{-1}

UV-Spektrum (in Cyclohexan)

$\lambda_{\text{max}} = 253 \text{ nm}$ ($\epsilon = 5500$)

¹H-NMR-Spektrum (in CCl₄/TMS] s. Abb. 23 auf S. 52

τ [ppm]

3.08 - 4.33 AA'XX'-System 4 olefinische Protonen

$$\nu_A = 3.33\tau$$

$$\nu_B = 4.13\tau$$

$$N = 5.5 \text{ Hz}$$

6.78 Singulett 1 Brückenproton

6.87 - 8.57 Multiplett 6 alicyclische Protonen

8.62 - 9.43 Multiplett 2 alicyclische Protonen

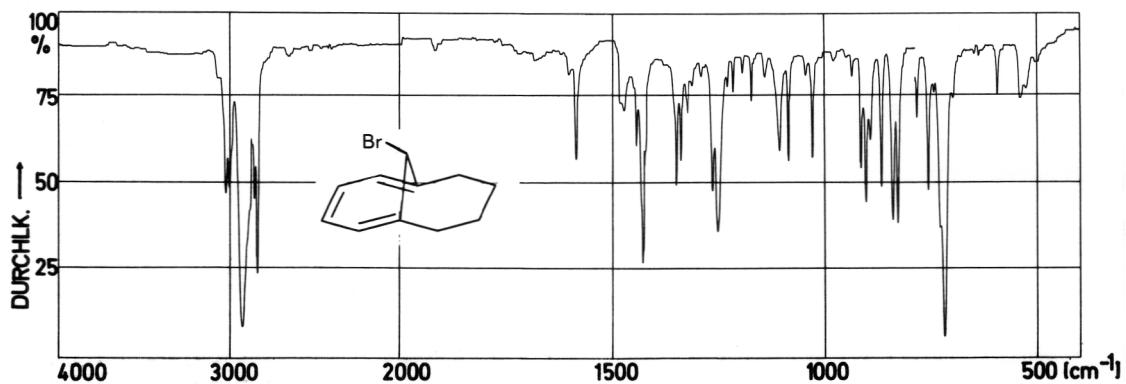
2) 11-exo-Brombicyclo[4.4.1]undecatrien-(1,3,5) (53b)

Es werden 4.5 g (0.02 Mol = 20 % d.Th.) weiße Kristalle isoliert. Zur Reinigung löst man in 35 ml Methanol und lässt bei -20°C auskristallisieren, wobei 3.0 g (0.013 Mol = 13 % d.Th.) weiße Kristallnadeln vom Fp = 33 - 34°C anfallen.

Elementaranalyse

C₁₁H₁₃Br ber. C 58.69 H 5.82 Br 35.49
225.130 gef. 58.70 5.86 35.43

IR-Spektrum (4000-820 cm⁻¹ in CCl₄, 820-500 cm⁻¹ in CS₂)



3045 cm⁻¹ =C-H Valenzschwingung

3025 cm⁻¹

2957 cm⁻¹ -C-H Valenzschwingung

2860 cm⁻¹

1598 cm⁻¹ -C=C- Strettschwingung

1442 cm⁻¹ -CH₂- Deformationsschwingung

735 cm⁻¹ =C-H

UV-Spektrum (in Cyclohexan)

$\lambda_{\text{max}} = 234$ ($\epsilon = 13300$), 262 (5800, Sch.) und 305 nm (600, Sch.)

¹H-NMR-Spektrum (in CDCl₃/TMS) s. Abb. 23 auf S. 52

τ [ppm]

2.85 - 4.17 AA'XX'-System 4 olefinische Protonen

$$\nu_A = 3.08\tau$$

$$\nu_B = 3.92\tau$$

$$N = 6.5 \text{ Hz}$$

4.40 Singulett 1 Brückenproton

6.67 - 9.35 Multiplett 8 alicyclische Protonen

4.22 11-endo-Acetoxybicyclo[4.4.1]undecatrien-(1,3,5) (54)

9.0 g (0.04 Mol) endo-Bromid (53a) werden in 400 ml Eisessig mit 10.0 g (0.06 Mol) Silber(I)acetat 24 h bei 120°C gerührt. Man lässt abkühlen und filtriert die ausgeschiedenen Silbersalze ab, wobei man jeweils mit dem zum Ausschütteln bestimmten Pentan nachwäscht. Die Essiglösung wird mit 800 ml Wasser verdünnt und mit 4 x 300 ml Pentan extrahiert. Die Pentanlösung wird mit 2 x 300 ml 5 %iger Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der feste Rückstand (7.7 g) wird in 40 ml Petroläther (40-60) bei Raumtemperatur gelöst. Bei -20°C kristallisiert 5.4 g (0.026 Mol = 66 % d.Th.) weiße Kristallnadeln vom Fp = 54 - 55°C.

Umkristallisieren von 0.2 g Acetat (54) aus 1 ml Petroläther führt zu 0.15 g (75 % Ausbeute) Substanz mit konstantem Schmelzpunkt bei 55 - 56°C.

Elementaranalyse

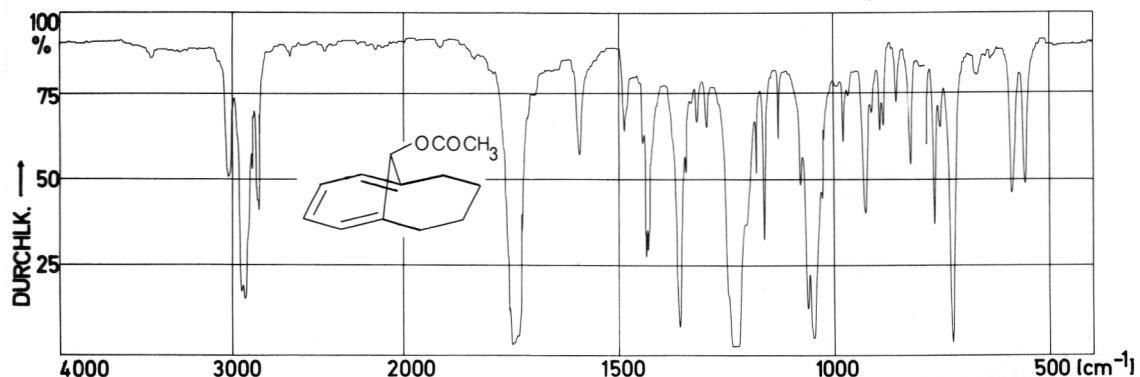
C₁₃H₁₆O₂ ber. C 76.44 H 7.90

204.271 gef. 76.19 7.90

UV-Spektrum (in Cyclohexan)

$\lambda_{\max} = 252 \text{ nm } (\epsilon = 5500)$

IR-Spektrum (4000-820 cm⁻¹ in CCl₄, 820-500 cm⁻¹ in CS₂)



3030 cm ⁻¹	=C-H	Valenzschwingung
2935 cm ⁻¹	-C-H	Valenzschwingung
2835 cm ⁻¹		
1752 cm ⁻¹	-C=O	Valenzschwingung
1598 cm ⁻¹	-C=C-	Streckschwingung
1444 cm ⁻¹	-CH ₂ -	Deformationsschwingung
1440 cm ⁻¹		
1366 cm ⁻¹	O-CO-CH ₃	
1236 cm ⁻¹	-C-O	Valenzschwingung
738 cm ⁻¹	=C-H	

¹H-NMR-Spektrum (in CCl₄/TMS) s. Abb. 24 auf S. 54

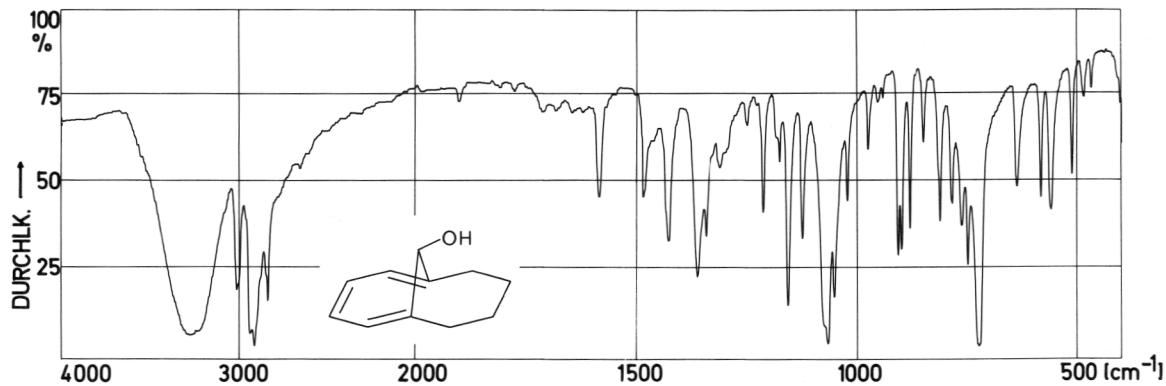
τ [ppm]		
3.22 - 4.37	AA'XX'-System	4 olefinische Protonen
	$\nu_A = 3.32\tau$	
	$\nu_X = 4.20\tau$	
	N = 5.5 Hz	
6.38	Singulett	1 Brückenproton
7.93	Singulett	3 Methylprotanen
7.13 - 9.35	Multiplett	8 alicyclische Protonen

4.23 11-endo-Hydroxybicyclo[4.4.1]undecatrien-(1,3,5) (55)

Aus 2.9 g (0.12 Mol) Magnesiumspänen, 17.0 g (0.12 Mol) Methyljodid und 200 ml Äther bereitet man die GRIGNARD-Verbindung, wonach man bei 0°C innerhalb 10 min 4.1 g (0.02 Mol) Acetat (54) zugibt. Nach 10 min entfernt man das Eisbad und lässt 2 h bei Raumtemperatur röhren, wobei Magnesiumsalze ausfallen. Es wird auf 0°C gekühlt und tropfenweise mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung versetzt, bis die überschüssige GRIGNARD-Verbindung zerstellt ist. Danach kann der Rest der Ammoniumchlorid-Lösung (insgesamt 120 ml) schnell zugegeben werden. Man gibt 120 ml Äther zu und trennt die wässrige Phase ab. Die Ätherlösung wird mit 60 ml Ammoniumchlorid-Lösung sowie 60 ml Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum ergibt 3.4 g weißen festen Rückstand, der bei Raumtemperatur in 5 ml Äther aufgenommen und mit 5 ml Hexan versetzt wird. Durch kurzes Frieren auf - 78°C werden Impfkristalle erzeugt, danach lässt man bei -20°C auskristallisieren. Es resultieren 1.5 g (0.009 Mol = 46 % d.Th.) rhombische weiße Kristalle vom Schmelzpunkt 68 - 72°C.

Verlustreiches dreimaliges Umkristallisieren aus Äther/Hexan führt zur Schmelzpunktskonstanz bei 72 - 73°C.

IR-Spektrum (in Kaliumbromid)



3265 cm^{-1} -C-H Valenzschwingung

3020 cm^{-1} =C-H Valenzschwingung

2925 cm⁻¹ -C-H Valenzschwingung
2850 cm⁻¹
1592 cm⁻¹ -C=C- Streckschwingung
1492 cm⁻¹ -CH₂- Deformationsschwingung
1436 cm⁻¹
1076 cm⁻¹ -C-O Valenzschwingung
736 cm⁻¹ =C-H

UV-Spektrum (in Cyclohexan)

$\lambda_{\text{max}} = 255 \text{ nm } (\epsilon = 5200)$

¹H-NMR-Spektrum (in CDCl₃/TMS) s. Abb. 25 auf S. 56

τ [ppm]		
3.08 - 4.42	AA'XX'-System	4 olefinische Protonen
	$\nu_A = 3.32 \tau$	
	$\nu_X = 4.17 \tau$	
	N = 5.5 Hz	
7.25	Singulett	1 Brückenproton
7.35	Singulett	1 Alkoholproton
6.95 - 7.55	Multiplett	2 alicyclische Protonen
7.55 - 8.57	Multiplett	4 alicyclische Protonen
8.62 - 9.43	Multiplett	2 alicyclische Protonen

4.24 11-Oxobicyclo[4.4.1]undecatrien-(1,3,5) (13)

Man löst 1.0 g (0.005 Mol) PTFA und 5.7 g (0.03 M51) Äthyl-[3-(dimethylamino)propyl]carbodiimid-hydrochlorid in 25 ml Benzol und 25 ml DMSO und fügt 1.6 g (0.01 Mol) Alkohol (55) hinzu. Die schaumige Suspension klärt sich innerhalb 10 min unter leichter Wärmeentwicklung zu einer hellgelben Lösung, die nach 24 h Rühren dunkelgelb geworden ist und intensiv nach Dimethylsulfid riecht. Dünnschichtchromatographisch (SiO₂/CH₂Cl₂) ist zu diesem Zeitpunkt kein Edukt (55) mehr festzustellen. Man verdünnt mit 100 ml Äther

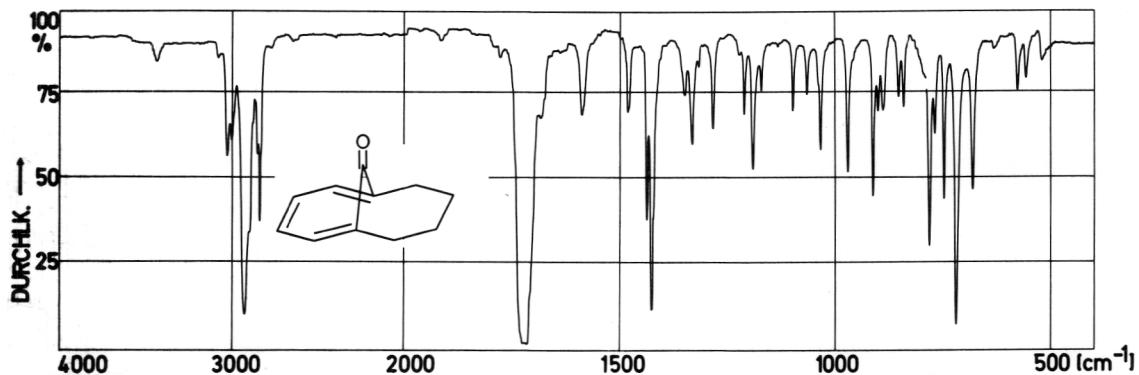
und 100 ml Wasser. Nach Trennen der Phasen wird nochmals mit 50 ml Äther extrahiert. Man wäscht die organische Phase mit 4 x 50 ml Wasser, trocknet über Magnesiumsulfat und zieht das Lösungsmittel im Vakuum ab. Das hinterbleibende weiße Kristallpulver (1.5 g) wird in 8 ml Äther gelöst, filtriert und mit 2 ml Hexen versetzt. Bei -20°C kristallisieren 1.2 g (0.0075 Mol = 75 % d.Th.) farblose Nadeln vom Fp = 62.5 - 64°C.

0.2 g Keton (13) werden aus 1 ml Äther und wenig Hexan umkristallisiert, wobei 0.15 g (75 % Ausbeute) Kristalle vom konstanten Fp = 63 - 65°C resultieren.

Elementaranalyse

C₁₁H₁₂O ber. C 82.46 H 7.55
160.218 gef. 82.29 7.70

IR-Spektrum (4000-820 cm⁻¹ in CCl₄, 820-500 cm in CS₂)



3050 cm⁻¹ =C-H Valenzschwingung

3025 cm⁻¹

2945 cm⁻¹ -C-H Valenzschwingung

2862 cm⁻¹

1729 cm⁻¹ -C=O Valenzschwingung

1602 cm⁻¹ -C=C- Stretschwringung

1454 cm⁻¹ -CH₂- Deformationsschwingung

1440 cm⁻¹

740 cm⁻¹ =C-H

UV-Spektrum (in Cyclohexan) s. Abb. 29 auf S. 50

$\lambda_{\text{max}} = 237$ ($\epsilon = 6800$) und 247 nm (6600)

^1H -NMR-Spektrum (in CDCl_3/TMS) 5. Abb. 27 auf S. 59

τ [ppm]

3.12 - 4.05 AA'XX'-System 4 olefinische Protonen

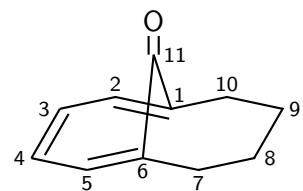
$\nu_A = 3.33 \tau$

$\nu_X = 3.83 \tau$

$N = 6.0 \text{ Hz}$

7.05 - 9.17 Multiplett 8 alicyclische Protonen

^{13}C -NMR-Spektrum (in $\text{CCl}_4/\text{CDCl}_3/\text{TMS}$) s. Abb. 28 auf S. 59



$\delta = 133.0$ C-1, C-6

$\delta = 118.0$ C-2, C-5

$\delta = 128.7$ C-3, C-4

$\delta = 29.23$ C-7, C-10

$\delta = 25.73$ C-8, C-9

$\delta = 202.1$ C-11

Massenspektrum (100 eV) s. Abb. 26 auf S. 57

m/e

160	(0.5 %)	M^+
159	(0.5 %)	$\text{M}^+ - \text{H}$
132	(5.0 %)	$\text{M}^+ - \text{CO}$
131	(43.3 %)	$\text{M}^+ - \text{CO} - \text{H}$
130	(14.1 %)	$\text{M}^+ - \text{CO} - \text{H}_2$
128	(4.6 %)	$\text{M}^+ - \text{CO} - 2 \text{H}_2$
117	(16.1 %)	$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CO} - \text{H}$
115	(14.6 %)	$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{COO} - \text{H}_2 - \text{H}$
104	(100.0 %)	$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8$

4.25 11-Oxo-3',6',3,4,9,10-hexahydro-1,2-benzo-4,9-methano-[10]annulen (64)

3,6-Dihydrophtalylalkohol [122]

Man kocht 26.6 g (0.7 Mol) Lithiumalanat in 600 ml abs. THF für 30 min, kühlt auf 0°C und lässt unter Argon innerhalb 3 - 5 h 117.7 g (0.6 Mol) 3,6-Dihydrophtalsäuredimethylester in 1 l abs. THF zu-tropfen. Es wird über Nacht bei Raumtemperatur nachgerührt, wonach bei -20°C mit 50 ml (2.8 Mol) Wasser hydrolysiert wird. Der Aluminiumhydroxid-Niederschlag wird abgesaugt, in 1 l gesättigter Seig-nettesalz-Lösung aufgenommen und mit 2 x 400 ml Äther extrahiert. Die organische Phase wird mit dem Filtrat vereinigt, über Magnesium-sulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rück-stand (ca. 60 g) wird im Hochvakuum bei 110 - 130°C und 0.2 mm Hg destilliert, wobei 44.2 g (0.32 Mol = 52.5 % d.Th.) fast farbloses viskoses Öl resultieren.

3,6-Dihydrophtalylbromid *)

Unter Erwärmen werden 30.8 g (0.22 Mol) Dihydrophtalylalkohol in 300 ml abs. Äther gelöst und mit 11.6 g (0.15 Mol) Pyridin versetzt. In einer Argonatmosphäre wird bei 0°C unter Rühren eine Lösung von 40.8 g (0.15 Mol) frisch destilliertem Phosphortribromid ($K_p = 51^\circ\text{C}$ bei 12 mm Hg) in 50 ml abs. Äther zugetropft. Man röhrt 1 h bei 0°C und 12 h bei Raumtemperatur, gießt die Reaktionsmischung in 250 ml argongesättigtes Eiswasser und extrahiert mit 3 x 50 ml argonge-sättigtem Äther. Man wäscht mit 2 x 50 ml eiskalter, argongesättig-ter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und 3 x 50 ml Eiswasser. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Abziehen des Lösungsmittels hin-terbleiben 31.6 g (0.12 Mol = 54 % d.Th.) schwach gelbe Kristalle.

*) Das entstehende 3,6-Dihydrophtalylbromid ist haut- und augen-reizend. Alle Operationen sollten daher im Abzug vorgenommen werden. Beim Ausschütteln empfiehlt es sich, Gummihandschuhe zu tragen.

1,6-Dimethylcyclohexen-3

Innerhalb von 2 - 3 h tropft man unter Eiskühlen und Argondurchleiten zu einer Suspension von 59.0 g (0.9 Mol) Zinkpulver in 300 ml abs. DMF eine Lösung von 31.6 g (0.12 Mol) Dihydropthalylbromid in 190 ml abs. DMF und lässt noch 3 h bei Raumtemperatur nachröhren, wonach laut Dünnschichtchromatogramm (SiO₂/Pantan) kein Edukt mehr nachzuweisen ist. Man nutsche ab, wäscht das Filter mit 50 ml DMF und 50 ml Pentan und gießt das Filtrat in 250 ml Eiswasser und 200 ml Pentan (jeweils argongesättigt). Man extrahiert die wässrige Phase mit 3 x 60 ml Pentan und wäscht die vereinigten organischen Phasen mit 4 x 60 ml Wasser. Trocknen über Magnesiumsulfat und Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer (Wasserbad unter 20°C) ergibt 9.0 g (0.005 Mol = 71 % d.Th.) Farbloses 01.

Cycloaddition des 1,6-Dimethylcyclohexens-3 an Tropon

In einer 50 ml Ampulle werden 2.3 g (0.021 Mol) Tropon (1) mit 15 ml Xylol, 9.0 g (0.085 Mol) 1,6-Dimethylcyclohexen-3 und 0.1 g Hydrochinon 15 h auf 130°C erhitzt. Nach dem Abkühlen spült man die gelbe Lösung in einen Kolben und zieht alle flüchtigen Bestandteile bis zu einer Badtemperatur von 70°C am Rotationsverdampfer ab. Der braune, ölige Rückstand (ca. 12 g) wird an Säule 4 mit Methylenchlorid chromatographiert, wobei im wesentlichen zwei Fraktionen isoliert werden:

1) Dimeres des 1,6-Dimethylcyclohexens-3

Nach Abziehen des Eluens erhält man 4.0 g (0.019 Mol = 44 % d.Th.) Farbloses 01.

2) 11-Oxo-3',6',3,4,9,10-hexahydro-1,2-benzo-4,9-methano-

[10]annulen (64)

Man eluiert 5.4 g fast farbloses Öl, das teilweise durchkristallisiert. Man löst den Kristallbrei in 12 ml Äther, filtriert, versetzt mit 5 ml Pentan und kühlt auf -20°C, wobei 3.3 g (0.015 Mol = 18 % d.Th.; 74 % d.Th. bezogen auf Tropon)

farblose Kristalle vom Fp = 38 - 42°C anfallen. Umkristallieren aus 5 ml Äther und 3 ml Pentan führt zu 2.6 g (0.012 Mol = 14 % d.Th.; 58 % d.Th. bezogen auf Tropon) Keton (64) vom Fp = 40 - 42.5°C.

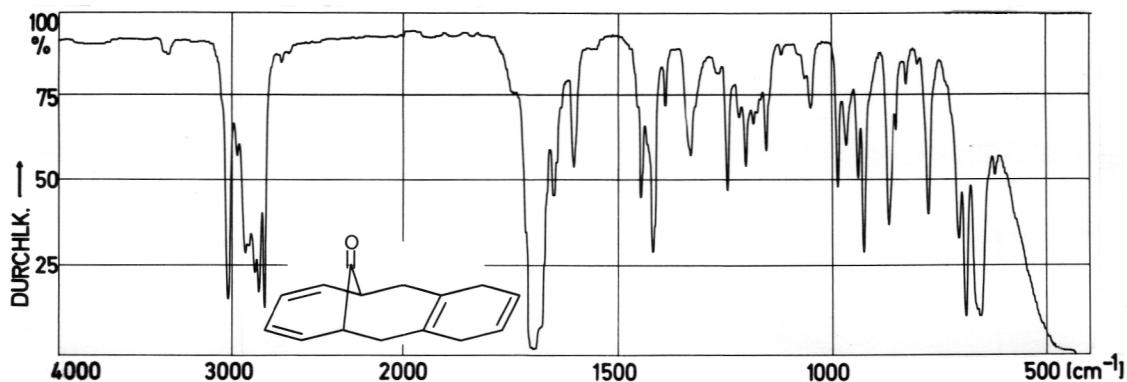
Umlösen einer kleinen Substanzprobe (Äther/Pentan; 79 % Wiedergewinnung) ergibt Schmelzpunktskonstanz bei 41 - 42.5°C.

Elementaranalyse

C₁₅H₁₆O ber. C 84.87 H 7.60

212.294 gef. 84.90 7.51

IR-Spektrum (Schmelze)



3030 cm⁻¹ =C-H Valenzschwingung

2960 cm⁻¹ -C-H Valenzschwingung

2875 cm⁻¹

2850 cm⁻¹

2820 cm⁻¹

1702 cm⁻¹ -C=O Valenzschwingung

1654 cm⁻¹ -C=C- Stretschwung

1608 cm⁻¹

1452 cm⁻¹ -CH₂- Deformationsschwingung

1424 cm⁻¹

UV-Spektrum (in Cyclohexan)

$\lambda_{\text{max}}^{\text{max}} = 247$ ($\epsilon = 3600$, Sch.), 258 (4600), 267 (4000), 294 (440, Sch.), 303 (314, Sch.), 315 (183) und 327 nm (60, Sch.)

¹H-NMR-Spektrum (in CDCl₃/TMS)

τ [ppm]

3.95 - 4.73	Multiplett	4 olefinische Protonen
4.39	Singulett	2 olefinische Protonen an C-4' bzw. C-5'
6.50	Pseudoquartett (breit)	2 tertiäre Protonen
7.20 - 8.00	2 überlagerte AB-Systeme $J_{AB} = 14.5$ Hz	4 allylische Protonen an C-3 bzw. C-10
7.37	Singulett	2 allylische Protonen an C-3' bzw. C-6'

4.26 11-Oxo-3,4,9,10-tetrahydro-1,2-benzo-4,9-methano-[10]annulen (65)

In 25 ml Benzol werden 2.1 g (0.01 Mol) Hexahydroketon (64) unter Eiskühlung mit 2.5 g (0.011 Mol) DDCh versetzt. Innerhalb kurzer Zeit (1 min) fällt aus der sich zunächst rot färbenden Lösung ein weißer Niederschlag aus. Nach 3 h Nachröhren gibt man die Reaktionsmischung auf Säule 1 und eluiert mit Methylenechlorid. Aus dem Eluat isoliert man 2.1 g (0.01 Mol = 100 % d.Th.) weiße Kristalle, die in 10 ml Äther gelöst, filtriert und mit 3 ml Pentan versetzt werden. Bei -20°C kristallisieren 1.6 g (0.008 Mol = 76 % d.Th.) Keton (65) vom Fp = 74 - 75°C aus.

Elementaranalyse

C15H14O	ber.	C 85.68	H 6.71
210.278	gef.	85.44	6.60

UV-Spektrum (in Cyclohexan)

$\lambda_{\text{max}} = 246$ ($\epsilon = 3100$, Sch.), 256 (4900), 267 (4700), 293 (370, Sch.), 304 (285), 315 (177) und 326 nm (63, Sch.)

5. ANHANG: COMPUTERRECHNUNGEN

Einige der bei der Anfertigung dieser Arbeit auftretenden Probleme wurden mit Hilfe der Computer CDC 7200 und CDC 7600 des hiesigen Rechenzentrums der Universität Köln gelöst. Es handelt sich hierbei insbesondere um die Auswertung - die Digitalisierung - und das Auszeichnen der von den einzelnen Verbindungen aufgenommenen Spektren, deren Bearbeitung "von Hand" sonst erhebliche Zeit beansprucht hätte.

Die im folgenden abgedruckten Programme sind ausnahmslos in der Programmiersprache FORTRAN IV (formula translation) abgefasst, die speziell auf die Bedürfnisse mathematisch-naturwissenschaftlicher Arbeitsweise zugeschnitten ist. Nähere Einzelheiten zu den Programmen - insbesondere das Ablochen der Datenkarten - sind jeweils zu Beginn jeder Programmliste in den Kommentarkarten beschrieben. Es handelt sich bei allen Programmen um sogenannte "Plotprogramme", d.h. die vom Computer errechneten Daten werden mit Hilfe spezieller gespeicherter Unterprogramme auf ein Magnetband geschrieben, das als "software" für einen Datenplotter dient, der dann die Zeichnung anfertigt.

Die Wirkungsweise der Programme sei nur kurz angedeutet:

1) LAOCPL (s. A 1 - A 9):

Das abgedruckte Programm stellt eine modifizierte Version eines bereits von H. Meisenheimer erstellten Programms YNMR dar. Es dient zur Simulation von NMR-Spektren, nachdem die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten - etwa mit Hilfe des Rechenprogramms LAOC2 - bekannt sind. Zur Veranschaulichung diene Abb. 14 auf S. 34.

2) MASSE (s. A 10 - A 14):

Zur Verdeutlichung des oben Gesagten ist der gesamte Programm-"Output" abgedruckt. Zunächst wird vom Computer die Programm-liste ausgegeben, der sich die Auswertung (s. S. A 13) anschließt. Auf S. A 14 findet sich das sogenannte "dayfile", das

dem Benutzer nähere Informationen über den "Lauf" seines Programmes liefert. Links wird die Zeit abgedruckt, zu der der Computer die einzelnen Schritte, die rechts spezifiziert sind, abarbeitet. Alle Angaben rechts, die mit einem Bindestrich beginnen, stellen die Befehle dar, die der Benutzer vor den eigentlichen Programmkarten auf "Steuerkarten" eingeben muß. Die gesamte benötigte Rechenzeit (2.034 sec!) wird in der vorletzten Zeile angegeben. Nach Beendigung des Rechenvorganges wird ein Massenspektrum ausgezeichnet. Die Darstellung des Spektrums für das gewählte Beispiel findet sich auf S. 27.

3) PERIMET (s. A 15 - A 19):

Mit Hilfe dieses Programms wurden die in dieser Arbeit abgebildeten Formeln mit Annulenperimeter - jedoch ohne Substituenten - gezeichnet.

4) VIOLET (s. A 20 - A 28):

Dieses Programm produziert ein Ultraviolettabsorptionsspektrum, das bei Eingabe der Wellenlänge in nm und der Extinktion den Logarithmus der Extinktion in Abhängigkeit wahlweise von der Wellenlänge (in nm) oder der Wellenzahl (in cm^{-1}) in Form der an die Datenpunkte best angepassten Kurve graphisch darstellt. Ein entsprechendes Spektrums ist z.B. auf B. 35 abgebildet.

```
PROGRAM LAOCPL (INPUT,OUTPUT,TAPE5=INPUT,TAPE6=OUTPUT)
! PROGRAMMLISTE
! FORTRAN IV PROGRAMM ZUR SIMULATION VON NMR-SPEKTREN, DEREN SIGNALE
! (FREQUENZEN UND INTENSITAETEN) MIT HILFE DES UNTERPROGRAMMS *LAOCOON*
! BERECHNET WERDEN.
! AUTOR: H.MEISENHEINER, INST.ORG.CHEM., KOELN 1972
! BEARBEITER: E.KUESTER, INST.ORG.CHEM., KOELN FEBRUAR 1975
! LAUFFAEHIG AUF COMPUTERN DER CYBER-SERIE - CDC 7200 UND 7600
! 1. DATENKARTE: NPLOT, FARBE, BREITE, INA FORMAT (#12)
    NPLOT = ANZAHL DER PLOTTLAEUFE
    FARBE = KODEZAHL FUER SCHREIBERBREITE (4=SCHHARZ)
    BREITE = KODEZAHL FUER SCHREIBERBREITE (5=TUSCHE 0.5 MM)
    INA = SCHRITTWEITE (0 FNTSPRICH 0.01 MM)
! 2. DATENKARTE: FRE1, FRE2, SCALE, PEEK, WHAL FORMAT (5F10.0)
    FRE1 = UNTERE FREQUENZ IN HZ, FRE2 = OBERE FREQUENZ IN HZ
    SCALE = MASSSTABSFATOR (SPREIZUNG IN HZ/50.)
    PEEK = MAXIMALE SIGNALHOEHE IN CM (HOECHSTENS 22.0 CM)
! 3. UND WEITERE DATENKARTEN: FORMAT (5F10.0)
    WIE 2. DATENKARTE: DIE ANZAHL RICHTET SICH NACH DER MENGE DER
    PLOTTLAEUFE (NPLOT) UND BETRAEGT MAXIMAL 10.
    ES FOLGEN DIE DATENKARTEN FUER DAS LAOCOON-UNTERPROGRAMM, DIE
    EINZELNEN BEISPIELE WERDEN DURCH EINE LEERKARTE GETRENNT.
!
    INTEGER BREITE,FARBE
    PUT VARIABLES IN SECOND LEVEL STORAGE OF CDC MACHINE
    LEVEL2,NAME,ISO,W,A,B,VA,NO,LL,NP,FZ,E,IDEN,J1,J2,Z,VB,MOB,KNTRL
    LEVEL2,AMP,F,FRE1,FRE2,LCT,PEEK,SCALE,WHAL,X,XLANG,Y
    COMMON/LAOC1/NAME(15),ISO(6),W(6),A(6,6),B(6,6),VA(20,20),NO(7),&
    LL(7),NP(64),FZ(64,6),E(64),IDEN(792),J1(792),J2(792)
    COMMON/LAOC2/Z(20,20),VB(20,20),MOB,KNTRL
    COMMON/LAOC3/F(792),AMP(792),LCT
    COMMON/PLOTT/X(8000),Y(8000),FRE1(10),FRE2(10),WHAL(10),PEEK(10),&
    SCALE(10),XLANG(10)
    DATA B/36*0./,PLAENGE/15./
    READ (5,1) NPLOT,FARBE,BREITE,INA
1 FORMAT (4I2)
    IF (FARBE.EQ.3) FARBE=4
    DO 3 I=1,NPLOT
        READ(5,2)FRE1(I),FRE2(I),SCALE(I),PEEK(I),WHAL(I)
2 FORMAT(5F10.0)
3 CONTINUE
    DO 111 I=1,NPLOT
        XLANG(I) = (FRE2(I)-FRE1(I))/SCALE(I) + 5.
111 PLAENGE = PLAENGE + XLANG(I)
    IZ=1
    CALL PSTART (PLAENGE,FARBE,BREITE,2)
    CALL PLOT (3.,3.,-3)
25 CALL LAOCOON
    NLM=LCT-1
    LCTT=LCT+1
    F(LCTT)=FRE2(IZ)+10.*WHAL(IZ)
    AMP(LCTT)=0.
    INL=1
    CLIMIT=5.*WHAL(IZ)
```

```
IF(INA)7,8,9
7 STEP=0.05*SCALE(IZ)
GO TO 10
8 STEP=0.01*SCALE(IZ)
GO TO 10
9 STEP=0.02*SCALE(IZ)
10 DO 11 I=INL,LCTT
K=I
IF(F(I)-FRE1(IZ)+CLIMIT-0.01)11,12,12
11 CONTINUE
12 INL=K
KT=K
Y(1)=0.
CENT=FRE1(IZ)
N=1
14 DIS=CENT-F(KT)
DISA=ABS(DIS)
IF((CLIMIT-DISA).LT.0.)GO TO 340
IF ((STEP-DISA).LE.0.) GO TO 224
IF(DIS)13,224,224
13 CENT=F(KT)
DISA=0.
224 FAC=(DISA+DISA)/WHAL(IZ)
FAC=2./ (2.+(FAC+1.)*FAC*FAC)
Y(N)=Y(N)+FAC*AMP(KT)
KT=KT+1
IF(KT-LCT)14,14,15
15 X(N)=CENT
N=N+1
Y(N)=0.
CENT=CENT+STEP
KT=K
320 IF(CENT-FRE2(IZ))14,14,560
340 IF(DIS)16,99,17
17 KT=KT+1
K=K+1
IF(KT-LCTT)14,14,560
16 IF(KT-1)99,18,19
18 X(N)=F(1)-CLIMIT
CENT=F(KT)-CLIMIT+0.01
N=N+1
Y(N)=0.
GO TO 14
19 KL=KT-1
IF(CENT-F(KL)-CLIMIT)15,15,20
20 X(N)=CENT
Y(N)=0.
N=N+1
X(N)=F(KT)-CLIMIT
Y(N)=0.
CENT=F(KT)-CLIMIT*0.01
N=N+1
```

```
Y(N)=0.  
K=KT  
GO TO 320  
560 WRITE (6,50) IZ,FRE1(IZ),FRE2(IZ),SCALE(IZ),WHAL(IZ),N  
50 FORMAT (1H0//23X,12HPLOTT NUMMER,I3//23X,5HFRE1=,F8.3/23X,5HFRE2=&  
,F8.3/23X,13HSKALENFAKTOR=,F8.3/23X,16HHALBWERTSBREITE=,F5.3/23X,&  
29HAUSGEFUEHRTE ZEICHENSCHRITTE=,I5)  
N1=N-1  
YMAX=Y(1)  
DO 21 I=2,N1  
IF(YMAX.LT.Y(I))YMAX=Y(I)  
21 CONTINUE  
YTMAX= 1./YMAX  
TSCALE=1./SCALE(IZ)  
DO 22 I=1,N1  
X(I)=(X(I)-FRE1(IZ))*TSCALE  
Y(I)= Y(I)*PEEK(IZ)*YTMAX  
22 CONTINUE  
K = N1-1  
DO 30 I=1,K  
X1 = X(I)  
Y1 = Y(I)  
30 CALL PLOT (X1,Y1,2)  
IF (IZ-NPLOT) 24, 26, 26  
24 ANFANG = XLANG(IZ)  
CALL PLOT(ANFANG,0.,-3)  
IZ = IZ + 1  
GO TO 25  
26 CALL PEND  
99 STOP  
END
```

```
SUBROUTINE LAOCOON  
! INST.ORG.CHEM., KOELN  
! DIESES PROGRAMM ERLAUBT DIE QUANTENMECHANISCHE ANALYSE VON MEHR-  
! SPINSYSTEMEN IN DER KERNRESONANZSPEKTROSKOPIE. ES BERECHNET ZU  
! EINZUGEBENDEN PARAMETERSATZ DIE THEORETISCH MOEGLICHEN  
! LINIEN.  
! S.CASTELLANO U. A.A.BOTHNER-BY, J.CHEM.PHYS. 41,3863 (1964)  
!  
! PUT VARIABLES IN SECOND LEVEL STORAGE OF CDC MACHINE  
! LEVEL2,NAME,ISO,W,A,R,VA,NO,LL,NP,FZ,E,IDEN,J1,J2,X,VB,MOB,KNTRL,&  
! F,AMP,LCT  
COMMON/LAOC1/NAME(15),ISO(6),W(6),A(6,6),B(6,6),VA(20,20),NO(7),&  
LL(7),NP(64),FZ(64,6),E(64),IDEN(792),J1(792),J2(792)  
COMMON/LAOC2/X(20,20),VB(20,20),MOB,KNTRL  
COMMON/LAOC3/F(792),AMP(792),LCT  
8005 NNO = 0  
! READ INPUT DATA  
10 READ (5,5000) NC,NN,NANE  
IF (NC) 8050, 8042  
9999 WRITE (6,4958)  
8042 RETURN  
8050 READ (5,5001) FR1,FR2,AMIN
```

```
8060 READ (5,5002) (ISO(I),I=1,6)
8070 READ (5,5001) (W(I),I=1,6)
!     STORE OFF-DIAGONAL ELEMENTS
8080 NNH = NN - 1
8090 DO 8339 J=1,NNH
      JP = J + 1
      READ (5,5001) (A(J,K),K=JP,NN)
      DO 8339 K=JP,NN
      IF (ISO(J)-ISO(K)) 8335, 8337
8335 A(K,J) = 0.
      B(K,J) = 0.
      GO TO 8339
8337 A(K,J)=0.5*A(J,K)
      B(K,J)=0.5*B(J,K)
8339 CONTINUE
!     STORE MATRIX ORDERS,NO,AND INITIAL SUBSCRIPTS FOR EACH MATRIX
9350 IF (NN-NNO) 9351, 535, 9351
9351 NNO = NN
8351 NO(1) = 1
8352 LL(1) = 1
8353 DO 8357 J=1,NN
8354 JP = J + 1
      JD = NN + 1 - J
      NO(JP) = NO(J)*JD/J
8357 LL(JP) = LL(J)+NO(J)
!     STORE BINARY FUNCTIONS IN ORDER
      NNP = NN + 1
      MAX = 2**NN
      MAXM = MAX - 1
      NP(1) = 0
      DO 8371 J=1,MAXM
      ISUM = 1
      DO 8368 M=1,NN
      MEX2 = 2**M
      IZ = 2*J/MEX2 - 2*(J/MEX2)
8368 ISUM = ISUM + IZ
      K = LL(ISUM)
      NP(K) = J
8371 LL(ISUM) = LL(ISUM) + 1
      DO 8373 J=2,NNP
8373 LL(J) = LL(J)-NO(J)
!     STORE Z'COMPONENTS OF NUCLEAR SPINS IN FUNCTIONS, NP
      DO 8379 K=1,MAX
      N = NP(K)
      DO 8379 M=1,NN
      MEX2 = 2**M
      FZ(K,M) = 2*(N/MEX2) - 2*N/MEX2
8379 FZ(K,M) = FZ(K,M) + 0.5
!     WRITE INPUT DATA
535 WRITE (6,1002) NO,NAME,NN,FR1,FR2,AMIN
      DO 1535 K=1,NN
      WRITE (6,1003) ISO(K),K,W(K)
1535 CONTINUE
```

```
NNM = NN-1
DO 1536 J=1,NNM
JP = J + 1
DO 1536 K=JP,NN
WRITE (6,1004) J,K,A(J,K)
1536 CONTINUE
!      COMPUTE 1*1 MATRIX ELEMENT
380 X(1,1)=0.
381 DO 382 J=1,NN
382 X(1,1)=X(1,1)+W(J)
383 X(1,1)=X(1,1)/2.
384 DO 387 J=1,NNM
385 JP=J+1
386 DO 387 K=JP,NN
387 X(1,1)=X(1,1)+.25*A(J,K)+.5*B(J,K)
      J=1
388 VB(1,1)=1.
391 NA=1
392 NB=2
393 LINE=0
394 LCT=0
!      COMPILE ALLOW*VB=VA
841 MOA=NO(NA)
842 MOB=NO(NB)
1842 DO 1844 JA=1,MOA
1843 DO 1844 JB=1,MOB
1844 VA(JA,JB)=0.
843 DO 857 JB=1,MOB
844 NPB=JB+LL(NB)-1
845 DO 857 JA=1,MOA
846 NPA=JA+LL(NA)-1
847 NDIF=NP(NPB)-NP(NPA)
848 DO 851 M=1,NN
849 MEX2=(2**M)/2
850 IF(NDIF-MEX2) 851,855,851
851 CONTINUE
1852 GO TO 857
855 DO 856 JC=1,MOA
856 VA(JC,JB)=VA(JC,JB)+VB(JA,JC)
857 CONTINUE
858 DO 859 J=1,MOA
859 E(J)=X(J,J)
!      ASSEMBLE HAMILTONIAN MATRIX
520 DO 600 J=1,MOB
525 DO 600 K=J,MOB
530 JL=LL(NB)+J-1
      KL=LL(NB)+K-1
540 IF(J-K) 545,575,545
545 KINV=0
550 DO 567 M=1,NN
555 P=FZ(JL,M)*FZ(KL,M)
560 IF(P) 561,567,567
561 KINV=KINV+1
```

```
562 IF(KINV-1) 567,563,565
563 MA=M
564 GO TO 567
565 IF(KINV-2) 567,566,572
566 MB=M
567 CONTINUE
      X(J,K)=A(MB,MA)-B(MB,MA)
570 X(K,J)=X(J,K)
571 GO TO 600
572 X(J,K)=0.
573 X(K,J)=0.
574 GO TO 600
575 X(J,J)=0.
576 DO 577 M=1,NN
577 X(J,J)=X(J,J)+FZ(JL,M)*W(M)
578 DO 581 M=1,NNM
579 MP=M+1
580 DO 581 N=MP,NN
581 X(J,J)=X(J,J)+FZ(JL,M)*FZ(JL,N)*(A(M,N)+2.*B(M,N))
600 CONTINUE
601 KNTREL=0
      CALL DEMETER
!     COMPILE INTENSITIES
900 DO 917 KA=1,MOA
901 DO 917 KB=1,MOB
902 S=0.
903 LINE=LINE+1
904 DO 905 KD=1,MOB
905 S=S+VA(KA,KD)*VB(KD,KB)
906 S=S*S
907 IF(S-AMIN) 917,917,908
908 FR=E(KA)-X(KB,KB)
911 IF(FR-FR1) 917,912,912
912 IF(FR2-FR) 917,1913,1913
1913 LCT=LCT+1
913 F(LCT)=FR
914 AMP(LCT)=S
915 IDEN(LCT)=LINE
      J1(LCT)=KA
      J2(LCT)=KB
917 CONTINUE
920 NA=NA+1
921 NB=NB+1
      IF (NB-NN-1) 841, 841, 928
928 WRITE (6,1005)
929 DO 930 L=1,LCT
930 WRITE (6,1007) J1(L),J2(L),IDEN(L),F(L),AMP(L)
!     ORDER LINES IN STORAGE
      LCTM = LCT-1
931 DO 948 J=1,LCTM
1931 NOTE=0
932 FSM=F(J)
933 DO 937 K=J,LCT
```

```
934 IF(FSM=F(K)) 937,937,935
935 FSM=F(K)
936 NOTE=K
937 CONTINUE
938 IF(NOTE) 10,948,939
939 FSAVE=F(J)
940 ASAVE=AMP(J)
941 IDENS=IDEN(J)
    JS1=J1(J)
    JS2=J2(J)
942 F(J)=F(NOTE)
943 AMP(J)=AMP(NOTE)
944 IDEN(J)=IDEN(NOTE)
    J1(J)=J1(NOTE)
    J2(J)=J2(NOTE)
945 F(NOTE)=FSAVE
946 AMP(NOTE)=ASAVE
947 IDEN(NOTE)=IDENS
    J1(NOTE)=JS1
    J2(NOTE)=JS2
948 CONTINUE
!
!      OUTPUT LINES
        WRITE (6,1006)
960 DO 962 L=1,LCT
        WRITE (6,1007) J1(L),J2(L),IDEN(L),F(L),AMP(L)
962 CONTINUE
        GOTO 10
1002 FORMAT (1H1//21X,11HLAOCOON III//21X,4HFALL,I4,15A4//21X,4HNN =,&
I2,2X,"FREQUENZBEREICH",2F10.3,2X,"KLEINSTE INTENSITAET",F8.5///&
21X,12HEINGABEDATEN//)
1003 FORMAT (21X,I1,9X,2HW(,I1,F9.3)
1004 FORMAT (31X,2HA(,I1,1H,,I1,2H)=,F9.3)
1005 FORMAT (1H1,21X,44HLINIENFREQUENZEN (LINIENNUMMERN AUFSTEIGEND)//&
23X,2HJ1,6X,2HJ2,6X,5HLINIE,6X,8HFREQUENZ,7X,11HINTENSITAET/)
1006 FORMAT (1H1,21X,26HGEORDNETE LINIENFREQUENZEN//23X,2HJ1,6X,2HJ2,&
6X,5HLINIE,6X,8HFREQUENZ,7X,11HINTENSITAET/)
1007 FORMAT (22X,I3,5X,I3,7X,I3,2F15.3)
4958 FORMAT (21X,13HFALSCHE DATEN)
5000 FORMAT (2I3,15A4)
5001 FORMAT (7F10.3)
5002 FORMAT (7I1)
        END SUBROUTINE LAOCOON
```

```
SUBROUTINE DEMETER
! PUT VARIABLES IN SECOND LEVEL STORAGE OF CDC MACHINE
! LEVEL2,X,E,N,KNTRL
COMMON/LAOC2/X(20,20),E(20,20),N,KNTRL
ABSF(Y)=ABS(Y)
SQRTF(Y)=SQR(Y)
NSQP=3*N*N/2
ITER=0
IF(N-1) 87,2,3
2 E(1,1)=1.
GO TO 87
3 IF(KNTRL) 7,9,7
! ENTER E MATRIX
9 DO 11 I=1,N
DO 10 J=1,N
10 E(I,J)=0.0
11 CONTINUE
DO 12 K=1,N
12 E(K,K)=1.
! FIND LARGEST OFF-DIAGONAL ELEMENT
7 ITER=ITER+1
21 K=1
L=2
22 BIGX=ABSF(X(2,1))
DO 26 J=3,N
JM1=J-1
DO 25 I=1,JM1
DIFR=BIGX-ABSF(X(I,J))
IF(DIFR)23,25,25
23 BIGX=ABSF(X(I,J))
K=I
L=J
25 CONTINUE
26 CONTINUE
IF (BIGX-0.00001) 76,76,27
! COMPUTE ROTATION
27 TS=X(K,L)*X(K,L)
28 DEL=X(K,K)-X(L,L)
R=SQRTF(ABSF(DEL*DEL+4.*TS))
A=SQRTF(ABSF((R+DEL)/(2.*P)))
IF(.707-A)30,30,29
29 B=0.-A
A=SQRTF(1.-B*B)
GO TO 32
30 B=-SQRTF(1.-A*A)
32 IF(DEL/X(K,L))33,60,60
33 B=0.-B
! ORTHOGONAL ROTATION OF MATRIX
60 DO 65 J=1,N
IF(K-J)61,65,61
61 IF(L-J)62,65,62
62 X(K,J)=A*X(J,K)-B*X(J,L)
X(L,J)=B*X(J,K)+A*X(J,L)
65 CONTINUE
```

```
DO 70 J=1,N
67 X(J,K)=X(K,J)
  X(J,L)=X(L,J)
70 CONTINUE
  D=X(K,K)+X(L,L)
  X(K,K)=A*A*X(K,K)+B*B*X(L,L)-2.*A*B*X(K,L)
  X(L,L)=D-X(K,K)
  X(L,K)=0.
  X(K,L)=0.
!     ENTER ROTATION IN EIGENVECTOR MATRIX
71 DO 75 J=1,N
  F1=E(J,K)
  E(J,K) = A*F1-B*E(J,L)
75 E(J,L) = B*F1+A*E(J,L)
  IF(ITER-NSQP)7,90,90
90 ITER=0
  WRITE(6,91)
91 FORMAT(26H TOUGH MATRIX, SKIPPED OUT)
  GO TO 87
76 BIGR=0.00004
  NMI=N-1
  DO 86 I=1,NMI
    IPI=I+1
    DO 86 J=IPI,N
      IF(X(I,J))77,86,77
77 DEL=X(I,I)-X(J,J)
      IF(DEL)79,86,79
79 ROT=ABSF(X(I,J)/DEL)
      IF(ROT-BIGR)86,86,78
78 BIGR=ROT
  K=I
  L=J
86 CONTINUE
  IF(BIGR.GT..00005) GO TO 27
87 RETURN
END SUBROUTINE DEMETER
```

```
PROGRAM MASSE(INPUT,OUTPUT,TAPE1=INPUT,TAPE2=OUTPUT)
PROGRAMMLISTE *MASSENSPEKTRUM*
FORTRAN IV PROGRAMM ZUR AUSWERTUNG UND ZUM AUSZEICHNEN VON MASSEN-
SPEKTREN
1. DATENKARTE           FORMAT (3F5.3,I1,2I2,6A10)
   ANF,FAKTX,FAKTY,KONTROL,FARBE,BREITE,TITEL
   ANF = ANFANGSWERT DER MASSENZAHLEN
   FAKTX = FAKTOR FUER DIE X-ACHSE (MEISTENS 0.10)
   FAKTY = FAKTOR FUER DIE Y-ACHSE (MEISTENS'0.15)
   KONTROL = 1 WERTETABELLE UND PLOTTEN
   KONTROL = 2 NUR PLOTTEN
   KONTROL = 3 NUR WERTETABELLE
   FARBE = KODEZAHL FUER SCHREIBERFARBE (4=SCHWARZ)
   BREITE = KODEZAHL FUER SCHREIBERBREITE (5=TUSCHE 0.5 MM)
   TITEL = NAME DER VERBINDUNG
2. DATENKARTE           FORMAT (F3.0,F7.2)
   AMAT(1,1),AMAT(2,1)
   IN DEN ERSTEN 3 SPALTEN STEHT RECHTSBUENDIG DIE MASSENZAHL,
   DANN FOLGT DIE INTENSITAET DES PEAKS (IN BELIEBIGER EINHEIT)
3. UND WEITERE DATENKARTEN FORMAT (F3.0F7.2)
WEIE 2. DATENKARTE
ES KANN JEWIELS NUR EIN BEISPIEL GERECHNET WERDEN.
AUTOREN: H.BRODWOLF UND E.KUESTER, INST.ORG.CHEM., KOELN 1975
LAUFFAEHIG AUF COMPUTERN DER CYBER-SERIE: CDC 7200 UND 7600

INTEGER FARBE,BREITE
! LEVEL2,AMAT,BMAT,M,Y
DIMENSION TITEL(6)
COMMON/SPEKTRA/AMAT(2,50),BMAT(2,50),M(59),Y(50)
COMMON/PLOTT/ANF,BREITE,FARBE,FAKTX,FAKTY,KOUNT,TITEL
DATA BMAT/100*10000./
READ (1,100) ANF,FAKTX,FAKTY,KONTROL,FARBE,BREITE,TITEL
100 FORMAT (3F5.3o119212y6A10)
   KONTROL = MAX0(1,MIN0(KONTROL,3))
   DO 10 J=1,50
   READ (1,200) (AMAT(I,J),I=1,2)
200 FORMAT (F3.0,F7.2)
   IF (EOF(1)) 1, 10
10 KOUNT = J
1 XMIN = 10000.
   YMAX = 0.
   DO 40 K=1,KOUNT
   DO 20 I=1,KOUNT
   XMIN = AMIN1(XMIN,AMAT(1,I))
   YMAX = AMAX1(YMAX,AMAT(2,I))
20 CONTINUE
   BMAT(1,K) = XMIN
   DO 30 L=1,KOUNT
   IF (AMAT(1,L)-BMAT(1,K)) 30, 2
2 BMAT(2,K) = AMAT(2,L)
   AMAT(1,L) = 10000.
   XMIN = 10000.
   AMAT(2,L) = 0.
```

```
30 CONTINUE
40 CONTINUE
    GO TO (3,4,3) KONTROL
!
! AUSGABE DER DATEN
3 WRITE (2,300) TITEL
300 FORMAT (1H1/1H0/T30,6A10/1H0,T40,'AUSHERTUNG DES MASSENSPEKTRUMS'&
/1H0,T45,'M/E',T51,'I',T55,'REL. INT.'/1X,T43,8('-'),'+',16('-'))
DO 50 K=1,KOUNT
Y1K) = BMAT(2,K)/YMAX*100.
M(K) - IFIX(BMAT(1,K))
!
! IN N STEHEN OIE MASSENZAHLEN, IN Y DIE RELATIVEN INTENSITAETEN
50 WRITE (2,400) M(K),Y(K)
400 FORMAT (1X,T45,I3,T51,'I',T55,F7.2,' %')
JANF = IFIX(ANF)
IF (JANF.GT.M(1)) GO TO 5
GO TO (4,4,6) KONTROL
4 CALL RUBENS
GO TO 6
5 WRITE (2,500) JANF
500 FORMAT (11X,'EIN(IG)E MASSENZAHL(EN) SIND KLEINER ALS DER EINGELE&
SENE ANFANGSWERT',I3/11X,'BITTE ABAENDERN.')
6 STOP
END

SUBROUTINE RUBENS
INTEGER FARBE,BREITE
!
LEVELZ,AMAT,BMAT,M,Y
DIMENSION TITEL(6)
COMMON/SPEKTRA/AMAT(2,50),BMAT(2,50),M(50),Y(50)
COMMON/PLOTT/ANF,BREITE,FARBE,FAKTX,FAKTY,KOUNT,TITEL
!
ANFERTIGEN DER ZEICHNUNG
XACHSE (M(KOUNT)-MOD(M(KOUNT),30)-ANF+30.)*FAKTX
YACHSE = 100.*FAKTY
PLAENGE = XACHSE+10.
IF (YACHSE-25.) 1, 1, 3
!
AUFRUF DER PLOTTROUTINEN
1 CALL PSTART (PLAENGE,FARBE,REITE,2)
CALL PLOT (0.,1.5,-3)
CALL SYMBOL (2.,0.,0.63,TITEL,90.,38)
CALL PLOT (4.,0.,-3)
!
ZEICHNEN DES ACHSENKREUZES
CALL PLOT (XACHSE,0.,2)
CALL STRICH1 (FAKTX,XACHSE,-0.2,ANF)
CALL PLOT (0.,0.,3)
CALL PLOT (0.,YACHSE,2)
CALL STRICH2 (FAKTY,YACHSE,-0.2)
!
ZEICHNEN DER MASSENPEAKS
M5 = M(KOUNT) - 5
DO 60 I=1,KOUNT
X1 = (M(I)-ANF)*FAKTX
Y1 = Y(I)*FAKTY
IF (Y1.LT.0.2.AND.M(I).GE.M5) Y1 = Y1*10.
```

```
Y1 = Y1 - 0.01
CALL PLOT (X1,0.01,3)
60 CALL PLOT (X1,Y1,2)
CALL PEND
2 RETURN
3 CALL REMARK (38H***DIE Y-ACHSE IST GROESSER ALS 25.***)
RETURN
END SUBROUTINE RUBENS

SUBROUTINE STRICH1 (FAKTOR,ALAENGE,SLAENGE,ANF)
DO 10 I=1,30
FI = FLOAT(I)
ZAHL = FI*30.
X = (ZAHL-ANF)*FAKTOR
IF (X.LT.1.5) GO TO 10
IF (X-ALAENGE) 1, 2, 2
CALL PLOT (X,0.,3)
CALL PLOT (X,SLAENGE,2)
PUNKT = X - 0.28
IF (ZAHL.GE.100.) PUNKT = X - 0.42
CALL NUMBER (PUNKT,-0.6,0.28,ZAHL,0.,-1)
10 CONTINUE
2 CALL SYMBOL (0.35,-0.6,0.35,3HM/E,0.,3)
RETURN
END SUBROUTINE STRICH1

SUBROUTINE STRICH2 (FAKTOR,ALAENGE,SLAENGE)
DO 10 I=1,10
FI = FLOAT(I)
ZAHL = FI*30.
Y = ZAHL*FAKTOR
CALL PLOT (0.,Y,3)
CALL PLOT (SLAENGE,Y,2)
IF (AMOD(ZAHL,50.).NE.0.) GO TO 10
X = 0.8
IF (ZAHL.GE.100.) X = -1.1
PUNKT = Y - 0.14
CALL NUMBER (X,PUNKT,0.28,ZAHL,0.,-1)
10 CONTINUE
PUNKT = 100.*FAKTOR - 0.5
CALL SYMBOL (-0.52,PUNKT,0.28,22,0.,-1)
RETURN
END SUBROUTINE STRICH2
```

11-OXO-1,6-METHANO-(10)ANNULEN

AUSWERTUNG DES MASSENSPEKTRUMS

M/E	I	REL. INT.
18	I	2.68 %
19	I	12.32 %
26	I	1.96 %
28	I	24.82 %
50	I	6.34 %
51	I	13.30 %
52	I	1.52 %
61	I	1.25 %
62	I	2.50 %
63	I	9.20 %
64	I	8.84 %
74	I	5.36 %
75	I	5.63 %
76	I	4.82 %
77	I	5.63 %
78	I	4.02 %
80	I	1.79 %
82	I	1.70 %
101	I	3.39 %
102	I	10.80 %
126	I	8.04 %
127	I	15.18 %
128	I	100.00 %
129	I	11.96 %
156	I	2.68 %

HH.MM.SS CPU SECOND ORIGIN

18.15.53* CCP.IAB. UNI KOELN SCOPE3.4.1 STATION452 LEV 373
18.17.54 00000.006 JOB. -A1006,T20,CP70.
18.17.54 00000.007 JOB. -ACCOUNT(A1006,CHOGUSMO,X,KUESTER,3296)
18.17.54 00000.887 JOB. -STAGE(TAPE3,POST,HD,NT,N,ST=CCP,VSN=200030)
18.17.54 00000.008 LOD. -FTN.
18.18.11 00000.418 USR. .402 CP SECONDS COMPILATION TIME
18.18.12 00000.422 JOB. -ATTACH(PLOTP,PLOTP,MR=1)
18.18.13 00000.427 SYS. PF254 - CYCLE 3 ATTACHED
18.18.13 00000.427 JOB. -LDSET(LIB=PLOTP)
18.13.14 00000.431 LOD. -LG0(PL=800)
18.18.17 00000.557 SYS. LD610 - FLS REQUIRED TO LOAD - 0010477 OU.COG
18.18.18 00000.558 SYS. LD603 - EXECUTION INITIATED OS.EXP
18.18.18 00000.558 USR. FORTRAN LIBRARY 373 07/15/74

18.18.18 00000.577 USR. RLOT, FARRE = SCHWARZ
18.18.18 00000.577 USR. PLOT, BREITE = 0000000000000005
18.18.18 00000.578 USR. PLOT, LAENGE = 0000000000000037

18.18.18 00000.578 USR. STOP
18.18.24 00001.013 USR. .454 CP SECONDS EXECUTION TIME
18.18.24 00001.013 USR. -RETURN(PLGTP)
18.18.24 00001.014 LOD. -ATTACH(COPILOT,COPILOT,MR=1)
18.18.26 00001.023 JOB. PF254 - CYCLE 2 ATTACHED
18.18.26 00001.028 SYS. -COPILOT.
18.18.26 00001.028 LOD. PAUSE. \$COPILOT% PLOT-ENDE *****
18.18.37 00002.020 SYS. GO.
18.19.53 CCP. JM261 - STAGE NT OUT LFN=TAPE3 VSN=200030
18.19.54 00002.021 CCP. NT20 BLOCKS WRITTEN- 00000243
18.21.38 CCP. JH513 - WORDS WRITTEN- 211367
18.21.40 00002.029 SYS. RM770 - MAXIMUM ACTIVE FILES 5
18.21.40 00002.029 SYS. RM771 - OPEN/CLOSE CALLS 21
18.21.40 00002.029 SYS. RM772 - DATA TRANSFER CALLS 2.498
18.21.40 00002.038 SYS. RM773 - CONTROL/POSITIONING CALLS 30
18.21.40 00002.038 SYS. RM774 - BM DATA TRANSFER CALLS 1.306
18.21.40 00002.038 SYS. RM775 - BM CONTROL/POSITIONING CALLS 74
18.21.40 00002.038 SYS. RM776 - QUEUE MANAGER CALLS 129
18.21.40 00002.038 SYS. RM777 - RECALL CALLS 82
18.21.40 00002.031 SYS. SCM 13.606 KWS
18.21.40 00002.031 SYS. LCM 0.298 KWS
18.21.40 00002.031 SYS. I/O 0.183 MW
18.21.40 00002.031 SYS. RMS 0.189 MWS
18.21.40 00002.032 SYS. USER 1.344 SEC
18.21.40 00002.032 SYS. JOB 2.034 SEC
18.21.40 00002.032 SYS. SC050 - 000126 SC/LC SWAPS

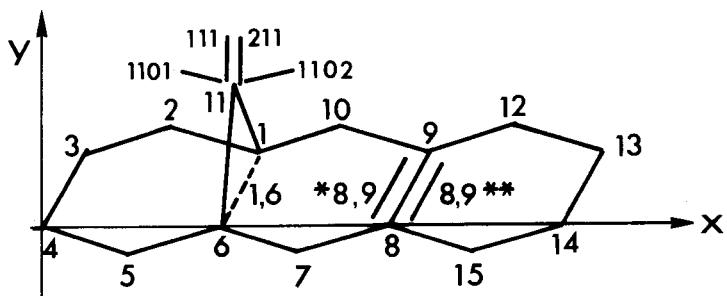
PROGRAM PERIMET (INPUT.OUTPUT.TAPE1=INPUT,TAPE2=OUTPUT)
PROGRAHMLISTE *PERIMETER*
FORTRAN IV PROGRAMM ZUM AUSZEICHNEN CHEMISCHER STRUKTUPFORNELN
VON CYCLISCHEN VERBINDUNGFN. EINGEGEBEN WERDEN DIE KARTESISCHEN
KOORDINATEN DER ECKPUNKTE DES RINGSYSTEMS.
DIE FORMELN WERDEN SPALTENNEISE GEZEICHNET, IN EINER SPALTE STEHT
IMMER DIESELBE FORMELART.
1. DATENKARTE FORMAT (2I2,3F5.0)
FARBE,BREITE,PLAENGE,XLAENGE,YHOEHE
FARBE = KODEZAHL FUER SCHREIBERFARBE (4=SCHWARZ)
BREITE = KODEZAHL FUER SCHREIBERBREITE (5=TUSCHE 0.5 MM)
PLAENGE = LAENGE DER ZFICHNUNG UEBER ALLES
XLAENGE = LAENGE DER FORMEL FUER FAKT = 1. IN RICHTUNG DER X-ACHSE
YHOEHE = HOEHE DER FORMEL FUER FAKT = 1. IN RICHTUNG DER Y-ACHSE
2. DATENKARTE FORMAT (2I2,F6.2,7A10)
FLAG,JANZAHL,FAKT,SYSNAM
FLAG = 1 ZEICHNEN OHNE ZUSAETZLICHE BINDUNGEN
FLAG = 2 ZEICHNEN MIT ZUSAETZLICHEN BINDUNGEN
FLAG = 3 WIE FLAG = 1, ES WIRD JEDOCH UEBER DIE GESAMTE PLOTT-
LAENGE IMMER DIESELBE FORMEL GEZEICHNET
FLAG = 4 WIE FLAG = 2. WEITERES SIEHE FLAG = 3
JANZAHL: DIESE GROESSE NUSS ANGEGBEN WERDEN. WENN EINE FORMEL
IN MEHR ALS EINER SPALTE GEZEICHNET WERDEN SOLL, UND WENN FLAG=1
BZW. FLAG=2 IST. MAN GIBT DANN DIE GEWUENSCHTE SPALTENZAHL AN.
FAKT = MASSTABSAKTOAR
SYSNAM = NAME DES SYSTEMS
3. DATENKARTE FORMAT (2I2,2F5.0)
NUMMER,XNERT,YWERT
NUMMER = NUMMER DES ATDMS
XWERT = X-KODRINATE DES ATOMS
YWERT = Y-KOORDINATE
4. UND WEITERE DATENKARTEN FORMAT (I2.2F5.2)
WIE 3. DATENKARTE, NUMMER = 99 BEENDET DAS EINLESEN DER KOORDI-
NATEN FUER DIE ECKPUNKTE
NAECHSTE DATENKARTEN: FORMAT (I4,4F5.2)
KNTRL,X8INDA,YBINDA,XBINDE,YBINDE
AUF EINER DATENKARTE STEHEN JEWELS DIE NUNHERN DER BEIDEN ATOME,
DIE DURCH DIE BINDUNG VERKNUEPFT WERDEN. SOWIE
XBINDA = X-KOORDINATE DES ANFANGSPUNKTES DER BINDUNG
YBINDA = Y-KOORDINATE
XBINDE = X-KOORDINATE DES ENDPUNKTES DER BINDUNG
YBINDE = Y-KOORDINATE
EINGABE VON 9999 BEENDET DAS EINLESEN DER KOORDINATEN FUER DIE
ZUSAETZLICHEN BINDUNGEN
BEI FLAG=1 BZW. FLAG=2 FOLGEN JETZT WEITERE DATENSAETZE.
DAS BEISPIEL MIT DEM GROESSTEN WERT FUER FAKT MUSS AN 1. STELLE
STEHEN.
AUTOR: E.KUESTER, INST.ORG.CHEM., KDELN DEZEMBER 1974
LAUFFAEHIG AUF COMPUTEPN DER CYBER-SERIE CDC 7200 UND 7600
LEICHT MODIFIZIERT FUER FORTRAN90 JANUAR 2014

INTEGER BREITE,FARBE,FLAG
DIMENSION SYSNAM(7)
DIMENSION XBINDA(10),YBINDA(10),XBINDE(10),YBINDE(10)

```
DIMENSION AXBIND(10),AYBIND(10),EXBIND(10),EYBIND(10)
DIMENSION XWERT(50),YWERT(50),FELDX(50),FELDY(50)
DATA M/0/,N/1/,X/1./,Y/2./
!
! EINLESEN DER ALLGEMEINEN DATEN
READ (1,1000) FARBE,BREITE,PLAENGE,XLAENGE,YHOEHE
1000 FORMAT (2I2,3F5.0)
 1 READ (1,100) FLAG,JANZAHL,FAKT,SYSNAM
100 FORMAT(2I2,F6.2,7A10)
  IF (EOF(1)) 2,4
 2 CALL PEND
 3 STOP
 4 IF (FAKT) 6,5
 5 CALL REMARK (40HMASSSTABSAKTOR=0, RECHNUNG ABGEBROCHEN.)
    GO TO (3,2) N
!
! EINLESEN DER KOORDINATEN FUER DIE ECKPUNKTE
 6 DO 10 I=1,50
    READ (1,102) NUMMER,XWERT(I),YWERT(I)
102 FORMAT (I2,2F5.2)
  IF (NUMMER.EQ.99) GO TO 7
10 KOUNT1 = I
!
! MODIFIZIEREN DER EINGEGEBENEN KOORDINATEN
 7 DO 20 J=1,KOUNT1
    FELDX(J) = XWERT(J)*FAKT
20 FELDY(J) = YWERT(J)*FAKT
    FLAG = MAX0(1,MIN0(FLAG,4))
    GO TO (11,8,11,8) FLAG
!
! EINLESEN DER ANFANGS- UND ENDKODRINATEN ZUSAETZLICH EINZUFUEHRENDER
! BINDUNGEN
 8 DO 30 J=1,10
    READ (1,103) KNTRL,XBINDA(J),YBINDA(J),XBINDE(J),YBINDE(J)
103 FORMAT (I4,4F5.2)
  IF (KNTRL.EQ.9999) GO TO 9
30 KOUNT2 = J
!
! MODIFIZIEREN DER KOORDINATEN
 9 DO 40 K=1,KOUNT2
    AXBIND(K) = XBINDA(K)*FAKT
    AYBIND(K) = YBINDA(K)*FAKT
    EXBIND(K) = XBINDE(K)*FAKT
    EYBIND(K) = YBINDE(K)*FAKT
40 CONTINUE
11 LIMIT = IFIX(YHOEHE*FAKT + 0.9)
    LIMIT = 25/LIMIT
    ENDE = (XLAENGE + 0.5)*FAKT
    KOUNT3 = 0
    IF (N.GT.1) GO TO 12
    N = N+1
    MENDE = IFIX(XLAENGE/ENDE)
    CALL PSTART (PLAENGE,FARBE,BREITE,2)
12 DO 70 L=1,LIMIT
    CALL PLOT (X,Y,-3)
    CALL PLOT (FELDX(1),FELDY(1),3)
    DO 50 K=2,KOUNT1
      CALL PLOT (FELDX(K),FELDY(K),2)
50 CONTINUE
```

```
GO TO (14,13,14,13) FLAG
13 DO 60 K=1,KOUNT2
    CALL PLOT (AX8IND(K),AYBIND(K),3)
    CALL PLOT (EX8IND(K),EYBIND(K),2)
60 CONTINUE
14 X = 0.
    Y = YHOEHE*FAKT
70 CONTINUE
    M = M+1
    IF (M-MENDE) 16,15
15 CALL REMARK (15H***PLOTTENDE***)
    GO TO 2
16 X = ENDE
    Y = YHOEHE*FAKT*(1-LIMIT)
    KOUNT3 = KOUNT3 + 1
    IF (KOUNT3-JANZahl) 12,17,17
17 GO TO (1,1,12,12) FLAG
END
```

Tabelle der Koordinaten für PERIMET



1) Koordinaten der Kohlenstoffe

	X	Y
1	2.80	1.00
2	1.70	1.30
3	0.50	1.00
4	0.00	0.00
5	1.10	-0.30
6	2.30	0.00
7	3.40	-0.30
8	4.60	0.00
9	5.10	1.00
10	4.00	1.30
11	2.50	1.90
12	6.30	1.30
13	7.40	1.00
14	6.90	0.00
15	5.70	-0.30

2) Koordinaten von zusätzlichen Einfachbindungen

	xA	yA	xE	yE	
1	6	2.00	1.00	2.30	0.00
8	9	4.60	0.00	5.10	1.00
1101		1.90	2.20	2.50	1.90
1102		2.50	1.90	3.10	2.20
111		2.40	1.80	2.40	2.30
211		2.60	1.80	2.60	2.30

3) Koordinaten von zusätzlichen Doppelbindungen

xA yA xE yE

1	2	2.70	0.82	1.65	1.11	
1	3	1.62	1.08	0.70	0.85	
3	4	0.65	0.80	0.30	0.10	
4	5	0.25	0.11	1.10	-0.12	
5	6	1.10	-0.08	2.15	0.18	
6	7	2.55	0.11	3.40	-0.12	
7	8	3.40	-0.08	4.45	0.18	
8	9	4.45	0.15	4.85	0.95	*
910	4	4.85	0.87	4.00	1.10	
110	3	3.00	0.85	3.92	1.08	
8	9	4.90	0.10	5.25	0.80	**
912	5	3.30	0.85	6.22	1.08	
1213	6	6.30	1.10	7.15	0.87	
1314	7	7.15	0.95	6.75	0.15	
1415	8	6.75	0.18	5.70	-0.08	
15	8	5.70	-0.12	4.85	0.11	

Beispiel:

11-Oxo-1,6-methano-[10]annulen (15)

Benötigt werden die Koordinaten der Punkte 1, 11, 6, 5, 4, 3, 2, 1, 10, 9, 8, 7, 6. Sie werden auf Datenkarten abgelochtt und in dieser Reihenfolge eingegeben. Eine Karte mit 99 schließt den Datensatz ab. Es folgen Datenkarten mit den Koordinaten der zusätzlichen Bindungen, und zwar 1,2; 3,4; 5,6; 7,8; 9,10; 111; 211. Eine Datenkarte mit 9999 schließt die Eingabekarten ab.

```
PROGRAM VIOLET (INPUT,OUTPUT,TAPE1=INPUT,TAPE2=OUTPUT)
C PROGRAMMLISTE *VIOLET* "
C FORTRAN IV PROGRAMM ZUR AUSWERTUNG VON ULTRAVIOLETTABSORPTIONS-
C SPEKTREN
C AUTOREN: E.KUESTER, J.WASSEN, INST.ORG.CHEM., KOELN MAI 1974
C 1. DATENKARTE: FORMAT (5I2,I4,2F5.3)
C   KONTROLLZAHL KNTRL, KODEZAHL FUER TUSCHEFARBE (4=SCHHARZ),
C   KODEZAHL FUER SCHREIBERBREITE (5=TUSCHE 0.5 MM, 0=KUGELSCHREIBER),
C   KODEZAHL FUER DURCHSCHNITTLICHE LAENGE EINES SPEKTRUMS (1=10.0CM),
C   ANZAHL DER DATENSAETZE, ANFANGSWERT FUER DIE NANOMETERSKALA
C   ANFANGS- UND ENDNERT FUER DIE LG EPSILON SKALA.
C   KNTRL=1: WERTETABELLE + AUSURUCK DES SPEKTRUMS (NANOMETER)
C   KNTRL=2: WERTETABELLE + AUSDRUCK DES SPEKTRUMS (NANOHETER +
C     WELLENZAHLEN)
C   KNTRL=3: WERTETABELLE + AUSPLOTTEN (NANOMETER)
C   KNTRL=4: WERTETABELLE + AUSPLOTTEN (NANOMETER + WELLENZAHLEN)
C   KNTRL=5: NUR WERTETABELLE
C 2. DATENKARTE: FORMAT (2(F5.3,1X),F8.4,6A10)
C   EINWAAGEN IN MG, MOLEKULARGEWICHT, TITEL
C 3. UND WEITERE DATENKARTEN: FORMAT (I1,A1,F5.3,A1,F5.3)
C   LETZTE ZIFFER DES NANOMETERWERTES, KENNBUCHSTABE DER 1. ABGELE-
C   SENEN KURVE, ZUGEHOERIGE EXTINKTION, EVTL. KENNBUCHSTABE DER
C   2. KURVE (WENN GLEICH, FREILASSEN), EXTINKTION DER 2. KURVE
C   DIE NANOMETERWERTE MUessen MINDESTENS ALLE 18 EINHEITEN ABGELESEN
C   WERDEN, SIE DUERFEN NICHT UNGEORDNET SEIN
C   NACH JEDEM BEISPIEL FOLGT EINE LEERKARTE
C   LAUFFAEHIG AUF COMPUTERN DER CYBER-SERIE: CDC 7288 UND 7608
!23456789!123456789!123456789!123456789!123456789!123456789!12
!      LEVEL 2,COUNT,EPSI,PEPSI,PROZ,EXT,KURVE,NM,KZAHL,LEPSI,WZAHL,ZEILE
      INTEGER A,ANFANG,B,BLANK,BREITE,COUNT,FARBE
      REAL KONZ(2),LEPSI(200),MG
      DIMENSION EINWAG(2)
      COMMON/X/COUNT,EPSI(200),PEPSI(2,200),PROZ(200),EXT(2,200),&
      KURVE(2,200)
      COMMON/Y/NM(200),KZAHL(200)
      COMMON/Z/LEPSI,WZAHL(200),ZEILE(100)
      COMMON/PLOTT/AMAX,AMIN,BREITE,FARBE,JANZahl,KNTRL,PLANG,TITEL(6)
      DATA A/1HA/,B/1HB/,BLANK/1H /
      READ (1,99) KNTRL,FARBE,BREITE,NUM,JANZahl,ANFANG,AMAX,AMIN
99 FORMAT (5I2,I4,2F5,3)
      KNTRL = MAX0(1,MIN0(KNTRL,5))
C      NO BALLPEN WISHED
      IF (NUM.EQ.0) NUM = 5
      IF (JANZahl.EQ.0) JANZahl = 1
      IF (ANFANG.EQ.0) ANFANG = 220
      ANFANG = ANFANG - 10
      IF (AMAX.EQ.0.) AMAX = 5.
      IF (AMOD(AMIN,0.2).NE.0.) AMIN = FLOAT(IFIX(AMIN*10.)/2*2)/10.
      PLAENGE = 10. * NUM
      PLANG = JANZahl*PLAENGE
1 READ (1,100) EINWAG, HG, TITEL
100 FORMAT (2(F5.3,1X),F8.4,6A10)
      IF (EOF(1).NE.0) STOP
      IF (EINWAG(2).EQ.0.) EINWAG(2) = EINWAG(1)
```

```
      WRITE (2,101) TITEL
101 FORMAT (1H1///41X,6A10//1X,T21,*NM*,T35,*1/CM*,T46,*EPSILON1*,T59,&
           *EPSILON2*,T71,*MITTELWERT*,T86,*PROZENT*,T97,*LG EPSILON*)
           COUNT = 0
2 COUNT = COUNT + 1
      READ (1,102) KZAHL(COUNT), KURVE(1,COUNT), EXT(1,COUNT), KURVE(2,COUNT),
           EXT(2,COUNT)
102 FORMAT (I1,A1,F5.3,A1,F5.3)
      IF (KURVE(1,COUNT).EQ.BLANK) GO TO 3
      IF (KURVE(2,COUNT).EQ.BLANK) KURVE(2,COUNT) = KURVE(1,COUNT)
      IF (EXT(2,COUNT).EQ.0.) EXT(2,COUNT) = EXT(1,COUNT)
      GO TO 2
3 COUNT = COUNT - 1
      DO 20 I=1,2
      KONZ(I) = 0.001*EINWAG(I)/MG
      DO 10 J=1,COUNT
      FAKTOR = 1.
      IF (KURVE(I,J).EQ.A) FAKTOR = 0.01
      IF (KURVE(I,J).EQ.B) FAKTOR = 0.1
      10 PEPSI(I,J) = EXT(I,J)*FAKTOR/KONZ(I)
      20 CONTINUE
      CALL DUNJA
      J = ANFANG
      KOUNT = COUNT + 1
      DO 30 I=1,COUNT
      J10 = J/10*10
      IF (KZAHL(I)) 5,4
4 J = J10 + 10
      GO TO 6
5 J = J10 + KZAHL(I)
6 NM(I) = J
      K = KOUNT - I
      WZAHL(K) = 1.E7/NM(I)
      IF (EPSI(I)-1.) 7, 7, 8
7 LEPSI(I) = 0.
      GO TO 9
8 LEPSI(I) = ALOG10(EPSI(I))
9 WRITE (2,104) NM(I),WZAHL(K),PEPSI(1,I),PEPSI(2,I),EPSI(I),PROZ(I)&
           ,LEPSI(I)
104 FORMAT (1X,T21,I3,T34,F6.0,T47,F6.0,T60,F6.0,T73,F6.0,T86,F6.2,&
           T99,F6.4)
30 CONTINUE
      CALL MAXINA
      GO TO (12,11,13,13,1) KNTRL
11 CALL SYBIL1
12 CALL SYBIL2
      GO TO 1
13 CALL SYBIL3
      GO TO 1
      END
```

```
SUBROUTINE DUNJA
! LEVEL2, ZAEHLER, MAXEPS, PEPSI, PROZ
INTEGER ZAEHLER
REAL MAXEPS(200)
COMMON/X/ZAEHLER, MAXEPS, POPSI(2,200), PROZ(2,200)
DO 10 I=1,ZAEHLER
MAXEPS(I) = AMAX1(POPSI(1,I),POPSI(2,I))
PROZ(I) = POPSI(1,I) - POPSI(2,I)
IF (PROZ(I)) 1, 10
1 PROZ(I) = PROZ(I)/MAXEPS(I)*100.
2 MAXEPS(I) = 0.5*POPSI(1,I) + 0.5*POPSI(2,I)
10 CONTINUE
RETURN
END SUBROUTINE DUNJA

SUBROUTINE HAXIHA
! LEVEL 2,ZAEHLER,EPSILON,NANO,WZAHL
INTEGER ZAEHLER
COMMON/X/ZAEHLER, EPSILON(200)
COMMON/Y/NANO(200),WZAHL(200)
DATA FMT/9H(1H0///)/
WRITE (2,FMT)
J = 0
IMAX = ZAEHLER - 1
DO 10 I=2,IMAX
IF (EPSILON(I)-EPSILON(I-1)) 10, 10, 1
1 IF (EPSILON(I)-EPSILON(I+1)) 10, 10, 2
2 J = J + 1
WRITE(2,100) J, NANO(I), EPSILON(I)
100 FORMAT (1X,T25,"DAS ",I2, ". MAXIMUM LIEGT BEI ",I3,&
" NM /EXTINKTIONSKOEFFIZIENT EPSILON = ",F6.0)
10 CONTINUE
RETURN
END SUBROUTINE MAXIMA
! PAGE BREAK, NEXT 27
SUBROUTINE SYBILI
! LEVEL 2,ZAEHLER,ZEILE,PEPSI,KAISER,DRUCK,LOPSI,WZAHL
DIMENSION FMT(2),TITEL(6)
INTEGER DIFF,DRUCK(200),VOSCHUB,ZAEHLER
REAL LEPSI(200),LOPSI(200)
COMMON/X/ZAEHLER,LEPSI,KAISER(200),DRUCK
COMMON/Z/LOPSI,WZAHL(200),ZEILE(100)
DATA BLANK/1H /,STERN/1H*/ ,TITEL/10HGRAPHISCHE,10H DARSTELLU,10HN&
G DES UV-,10HSPEKTRUMS,,10HKAIser-SKA,2HLA/,FMT/8H(1X,T31,,H*I*)/
DATA ZEILE/100*1H /
WRITE(2,100) TITEL
100 FORMAT(1H1///1X,T31,6A10//1X,T10,"1/CM",T19,"LG EPSILON",T40,&
"0.5",T50,"1.0",T60,"1.5",T70,"2.0",T80,"2.5",T90,"3.5",T100,&
"3.5",T110,"4.0",T120,"4.5",T130,"5.0"/1X,T31,"+",10(9("-"),"+"))
KOUNT=ZAEHLER+1
DO 10 I=1,ZAEHLER
```

```
K=KOUNT-I
LEPSI(K)=LOPSI(I)
KAISER(I)=IFIX(WZAHL(I))
ICM=KAISER(I)/1000*1000
DIFF=KAISER(I)-ICM
KAISER(I)=ICM+1000
IF(DIFF.LT.750) KAISER(I)=ICM+500
IF(DIFF.LT.250) KAISER(I)=ICM
10 CONTINUE
    DRUCK(1) = KAISER(1)
    L = 0
    DO 50 I=1,ZAEHLER
    K = 0
    FINDEX = LEPSI(I)/0.05
    IF (FINDEX.GT.100.4) FINDEX = FINDEX - 100.
    INDEX = IFIX(FINDEX)
    DIF = FINDEX - FLOAT(INDEX)
    IF (DIF-0.5) 2, 1, 1
    1 INDEX = INDEX+1
    2 IF (I-1) 3, 6
    3 VOSCHUB = KAISER(I) - KAISER(I-1)
        IF (VOSCHU3-500) 4, 5, 5
    4 KAISER(I) = KAISER(I-1)
        GO TO 50
    5 VOSCHUB = VOSCHUB/500
    6 K = K + 1
        L = L + 1
        WRITE (2,FMT)
        IF (L-1) 7, 19
    7 DRUCK(L) = DRUCK(L-1) + 500
        DRUCK(L+1) = DRUCK(L) + 500
        IF (L-2) 8, 18
    8 1F (MOD(DRUCK(L+1),1000) 99, 9
    9 LZAHLD = DRUCK(L+1)/1000
        IF (MOD(LZAHLD,5)) 99, 12
99 IF (MOD(DRUCK(L-1),1000)) 14, 11
11 LZAHLD = DRUCK(L-1)/1000
        IF (MOD(LZAHLD,5)) 14, 12
        DO 20 J=10,90,10
        IF (K.EQ.VOSCHUB.AND.J.EQ.INDEX) 20, 13
13 ZEILE(J) = 1H!
        ZEILE(J-2) = BLANK
        ZEILE(J+2) = BLANK
20 CONTINUE
    WRITE (2,101) ZEILE
101 FORMAT (1H+,T32,100A1)
    14 IF (MOD(DRUCK(L),1000)) 18, 15
    15 LZAHLD = DRUCK(L)/1000
        IF (MOD(LZAHLD,5)) 18, 16
    16 DO 30 J=10,90,10
        ZEILE(J) = 1H+
        IF (K.EQ.VOSCHUB.AND.J.EQ.INDEX) ZEILE(J) = BLANK
        ZEILE(J+2) = 1H-
```

```
IF (K.EQ.VOSCHUB.AND.(J+2).EQ.INDEX) ZEILE(J+2) = BLANK
ZEILE(J-2) = 1H-
IF (K.EQ.VOSCHUB.AND.(J-2).EQ.INDEX) ZEILE(J-2) = BLANK
30 CONTINUE
WRITE (2,101) ZEILE
18 IF (K-VOSCHUB) 6, 19, 19
19 IF (INDEX-1) 21, 98
98 WRITE (2,102) WZAHL(I),LEPSI(I),STERN
102 FORMAT (1H+,T10,F6.0,T21,F6.4,T31,A1)
      GO TO 50
21 DO 40 J=10,90,10
40 ZEILE(J-2) = ZEILE(J) = ZEILE(J+2) = BLANK
      ZEILE(INDEX) = STERN
      WRITE(2,103) WZAHL(I),LEPSI(I),ZEILE
103 FORMAT (1H+,T10,F6.0,T21,F6.4,T32,100A1)
      ZEILE(INDEX) = BLANK
50 CONTINUE
WRITE (2,104)
104 FORMAT (///1H0,T88,"COPYRIGHT BY E.KUESTER AND J.WASSEN, &
KOELN 1974")
RETURN
END SUBROUTINE SYBIL1

SUBROUTINE SYBIL2
!     LEVEL 2.ZAEHLER,ZEILE,NANO,KENNZ,LOPSI,WZAHL
     INTEGER ZAEHLER
     REAL LOPSI(200),NORMALF
     DIMENSION FORM(2),TITEL(6),VARFOR(4)
     COMMON/X/ZAEHLER
     COMMON/Y/NANO(200),KENNZ(200)
     COMMON/Z/LOPSI,NZAHL(200),ZEILE(100)
     DATA BLANK/1H /,STERN/1H/,TITEL/10HGRAPHISCHE,10H DARSTELLU,10HNG&
      DES UV-,10HSPEKTRUMS,,10HNANOMETER-,5HSKALA/,FORM/8H(1X,T31,,4H*I&*&),VARFOR(1)/10H(1X,T11,I3/,VARFOR(2)/10H,T21,F6.4//,VARFOR(3)/10&HT31,"I",T3/,NORMALF/8H2,100A1)/,SONDERF/5H1,A1)/
     DATA ZEILE/100*1H /
     WRITE (2,100) TITEL
100 FORMAT (1H///1X,T31,6A10//1X,T11,"NM",T19,"LG EPSILON",T40,"0.5"&
      ,T50.*1.0*,T60,*1.5*,T70,*2.0*,T80,*2.5*,T90,*3.0*,T100,*3.5*,&
      T110,*4.0*,T120,*4.5*,T130,*5.0*/1X,T31,***,10(9(**-**),***) )
     VARFOR(4) = NORMALF
     DO 50 I=1,ZAEHLER
     IF (KENNZ(I)) 1, 2
1 IF (KENNZ(I)-5) 50, 2, 50
2 FINDEX = LOPSI(I)/0.05
     IF (FINDEX.GT.100.4) FINDEX = FINDEX - 100.
     IF (FINDEX-0.5) 3, 6, 6
3 VARFOR(4) = SONDERF
     IF (I-1) 4, 5
4 IF (J.EQ.5.AND.KENNZ(I).EG.0) WRITE (2,FORM)
5 WRITE (2,VARFOR) NANO(I), LOPSI(I), STERN
     VARFOR(4) = NORMALF
```

```
GO TO 50
INDEX = IFIX(FINDEX)
A = FINDEX - FLOAT(INDEX)
IF (A-0.5) 8, 7, 7
7 INDEX = INDEX + 1
8 ZEILE(INDEX) = STERN
IF (I-1) 9, 10
9 IF (J.EQ.5.AND.KENNZ(I).EG.0) WRITE (2,FORM)
10 WRITE (2,VARFOR) NANO(I), LOPSI(I), ZEILE
    J = KENNZ(I) + 5
    IF (MOD(NANO(I),50)) 13, 11
11 DO 20 K=2,98,2
    IF (K-INDEX) 12, 20
12 ZEILE(K) = 1H-
    IF (MOD(K,20).EQ.0) ZEILE(K) = 1H+
20 CONTINUE
    ZEILE(INDEX) = BLANK
    WRITE (2,101) ZEILE
101 FORMAT (1H+,T32,100A1)
    GO TO 16
13 IF (MOD(NANO(I),10)) 16, 14
14 DO 30 K=1,99
    ZEILE(K) = BLANK
    IF (K-INDEX) 15, 30
15 IF (MOD(K,20).EQ.0) ZEILE(K) = 1H!
30 CONTINUE
    WRITE (2,102) ZEILE
102 FORMAT (1H+,T32,100A1)
16 DO 40 K=1,100
40 ZEILE(K) = BLANK
50 CONTINUE
    WRITE (2,103)
103 FORMAT (//////1H0,T88,"COPYRIGHT BY E.KUESTER AND J.WASSEN, &
    KOELN 1974")
    RETURN
END SUBROUTINE SYBIL2
```

```
SUBROUTINE SYBIL3
! LEVEL 2, COUNT,LEPSI,XWERT,YWERT,NANO,KENNZ,LOPSI,WZAHL
INTEGER BREITE,COUNT,CP1,CP2,FARBE
REAL LEPSI(200),LOPSI(200)
COMMON/X/COUNT,LEPSI,XWERT(202),YWERT(202)
COMMON/Y/NANO(200),KENNZ(200)
COMMON/Z/LOPSI,WZAHL(200)
COMMON/PLOTT/AMAX,AMIN,BREITE,FARBE,ANZAHL,KNTRL,PLANG,TITEL(6)
DATA IDEV/2/,INC/1/,INTEQ/0/,J/0/,LINTYP/0/
CP1 = COUNT + 1
CP2 = COUNT + 2
DO 10 I=1,COUNT
XWERT(I) = FLOAT(NANO(I))
K = CP1 - I
IF (LOPSI(I)-AMIN-0.1) 1, 1, 2
1 CP1 = I
CP2 = I + 1
GO TO 3
2 LEPSI(K) = LOPSI(I)
10 YWERT(I) = LOPSI(I)
3 COUNT = CP1 - 1
J = J + 1
IF (J-1) 5, 4
4 CALL PSTART (PLANG,FARBE,BREITE,IDEV)
CALL PLOT (0.,1.,-3)
5 CALL SYMBOL (2.,0.,0.63,TITEL,90.,38)
CALL PLOT (4.,0.,-3)
BEGINX = XWERT(1)-10.
XWERT(CP1) = BEGINX
XWERT(CP2) = 10.
IACHSE = (NANO(COUNT)-NANO(1)+15)/10
XACHSE = FLOAT(IACHSE) + 0.5
CALL PLOT (XACHSE,0.,2)
CALL STRICH1 (16HWELLENLAENGE(NM),16,XACHSE,0.2,BEGINX,10.)
BEGINY = AMIN
YWERT(CP1) = BEGINY
YWERT(CP2) = 0.2
IF (YACHSE.GT.25.) GO TO 7
CALL PLOT (0.,YACHSE,2)
CALL STRICH2 (10HLG EPSILON,10,YACHSE,0.2,BEGINY,0.2)
NPTS = -COUNT
CALL FLINE (XWERT,YWERT,NPTS,INC,LINTYP,INTEQ)
CALL PLOT (0.,YACHSE,-3)
CALL PLOT (XACHSE,0.,2)
CALL STRICH3 (14HWELLENZAHL( K),14,XACHSE,-0.2,BEGINX,10.,1000.,&
1.E7)
CALL PLOT (0.,-YACHSE,-2)
CALL STRICH2 (10HLG EPSILON,10,YACHSE,-0.2,BEGINY,0.2)
IF (KNTRL-3) 6, 8
6 DO 20 L=1,COUNT
XWERT(L) = WZAHL(L)
20 YWERT(L) = LEPSI(L)
```

```
KAISER1 = IFIX(WZAHL(1))/1000*1000
KAISER2 = IFIX(WZAHL(COUNT))/1000*1000 + 1000
IACHSE = (KAISER2 - KAISER1)/1000
XACHSE = FLOAT(IACHSE)
BEGINX = FLOAT(KAISER1)
CALL PLOT (4.,0.,-3)
CALL PLOT (XACHSE,0.,2)
CALL STRICH1 (14HWELLENZAHL( K ),1A,XACHSE,0.2,BEGINX,1000.)
CALL PLOT (0.,YACHSE,2)
CALL STRICH2 (10HLG EPSILON,10,YACHSE,0.2,BEGINY,0.2)
XWERT(CP1) = BEGINX
XWERT(CP2) = 1000.
CALL FLINE (XWERT,YWERT,NPTS,INC,LINTYP,INTEQ)
CALL PLOT (0.,YACHSE,-2)
CALL PLOT (XACHSE,0.,2)
CALL STRICH3 (16HWELLENLAENGE(NM),16,XACHSE,-0.2,BEGINX,1000.,&
10.,1.E7)
CALL PLOT (0.,-YACHSE,-2)
CALL STRICH2 (10HLG EPSILON,10,YACHSE,-0.2,BEGINY,0.2)
GO TO 8
7 WRITE (2,100) YACHSE,J
100 FORMAT (11X,*DER WERT*,F6.1,* FUER DIE Y-ACHSE IST ZU GROSS*/&
11X,"PLOTT NR.",I3," ABGEBROCHEN")
8 IF (J-JANZAHL) 11, 9, 9
9 CALL PEND
11 RETURN
END SUBROUTINE SYBIL3

SUBROUTINE STRICH1 (TITEL,NUM,ALAENGE,SLAENGE,BEGINN,DIF)
DIMENSION TITEL(2)
LAENGE = IFIX(ALAENGE)
DO 10 I=1,LAENGE
X = FLOAT(I)
CALL PLOT (X,0.,3)
CALL PLOT (X,SLAENGE,2)
ZAHL = BEGINN + I*DIF
PUNKT = ZAHL/DIF
IF (DIF.GE.1000.) ZAHL = PUNKT
IF (AMOD(PUNKT,5.).NE.0.) GO TO 10
PUNKT = X - 0.28
CALL NUMBER (PUNKT,-0.5,0.28,ZAHL,0.,-1)
10 CONTINUE
PUNKT = ALAENGE/2. - NUM/2.*0.35
CALL SYMBOL (PUNKT,-1.,0.35,TITEL,0.,NUM)
CALL PLOT (0.,0.,3)
RETURN
END SUBROUTINE STRICH1
```

```
SUBROUTINE STRICH2 (TITEL,NUM,ALAENGE,SLAENGE,BEGINN,DIF)
DIMENSION TITEL(2)
LAENGE = IFIX(ALAENGE)
DO 10 I=1,LAENGE
Y = FLOAT(I)
CALL PLOT (0.,Y,3)
CALL PLOT (SLAENGE,Y,2)
ZAHL = BEGINN + I*DIF
IF (AMOD(ZAHL,5.*DIF).NE.0.) GO TO 10
PUNKT = Y - 0.14
SLANG = -0.48
IF (ZAHL.GE.10.) SLANG = -0.76
IF (SLAENGE.LT.0.) SLANG = 0.2
CALL NUMBER (SLANG,PUNKT,0.28,ZAHL,0.,-1)
10 CONTINUE
PUNKT = ALAENGE/2. - NUM/2.*0.35
SLANG = -0.8
IF (SLAENGE.LT.0.) SLANG = -SLANG + 0.35
CALL SYMBOL (SLANG,PUNKT,0.35,TITEL,90.,NUM)
CALL PLOT (0.,0.,3)
RETURN
END SUBROUTINE STRICH2

SUBROUTINE STRICH3 (TITEL,NUM,ALAENGE,SLAENGE,BEGINN,DIF1,DIF2,&
RMODUL)
DIMENSION TITEL(2)
ANFANG = RMODUL-BEGINN
ANFANG = IFIX(ANFANG)/IFIX(DIF2)*DIF2
I = 0
1 I = I +1
ZAHL = ANFANG - I*DIF2
PUNKT = RMODUL/ZAHL
PUNKT = (PUNKT-BEGINN)/DIF1
IF (PUNKT - ALAENGE) 2, 3, 3
2 CALL PLOT (PUNKT,0.,3)
CALL PLOT (PUNKT,SLAENGE,2)
IF (AMOD(ZAHL/DIF2,5.).NE.0.) GO TO 1
PUNKT = PUNKT - 0.28
IF (PUNKT.LE.0.) GO TO 1
IF (DIF2.GE.1000.) ZAHL = ZAHL/DIF2
GO TO 1
3 PUNKT = ALAENGE/2. - NUM/2.*0.35
CALL SYMBOL (PUNKT,0.65,0.35,TITEL,0.,NUM)
CALL PLOT (ALAENGE,0.,-3)
RETURN
END SUBROUTINE STRICH3
```

6. Literaturverzeichnis

- 1 a) P.C.Pausson, Chem.Rev. 55, 9 (1955)
b) F.Pietra, Chem.Rev. 73, 293 (1973)
- 2 a) M.J.S.Dewar, Nature 155, 790 (1950)
b) T.Nozoe in L.Zechmeister "Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe", Bd. 13, Springer, Wien 1956, p. 232
- 3) W.v.E.Doering u. F.L.Detert, J.Amer.Chem.Soc. 73, 876 (1951)
- 4) H.J.Dauben Jr. u. H.J.Ringold, J.Amer.Chem.Soc. 73, 876 [1951)
- 5 a) Giacomo u. C.F.Smyth, J.Amer.Chem.Soc. 74, 4411 (1952)
b) Y.Kurita, S.Seto, T.Nozoe u. M.Kubo,
Bull.Chem.Soc.Jap. 26, 272 (1953)
c) R.A.Creswell, J.Mol.Spectroscopy 51, 111 (1974)
- 6) G.Merling, Ber.dtsch.chem.Ges. 24, 3108 (1891)
- 7) W.v.E.Doering u. L.H.Knox, J.Amer.Chem.Soc. 25, 3203 (1954)
- 8 a) E.Hückel, Z.Physik 29, 204 (1931)
b) E.Hückel, Z.Elektrochem. 43, 752 (1937)
c) E.Hückel,"Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen", Verlag Chemie, Berlin 1938
- 9 a) H.C.Longuet-Higgins u. L.Salem, Proc.Roy.Soc. (London) A251, 172 (1959); ibid. A257, 445 (1960)
b) C.A.Coulson u. W.T.Dixon, Tetrahedron 17, 215 (1962)
c) M.J.S.Dewar u. G.J.Gleicher, J.Amer.Chem.Soc. 87, 685 (1965)
d) M.J.S.Dewar,"The Molecular Orbital Theory For Organic Chemistry", McGraw-Hill, New York 1969, p. 191
- 10) Zur Nomenklatur der Annulene siehe
F.Sondheimer u. R.Wolovsky, J.Amer.Chem.Soc. 84, 260 (1962)
- 11) Monocyclische Annulene
 - a) F.Sondheimer, I.C.Calder, J.A.Elix, Y.Gaoni, P.J.Garratt, K.Grohmann, G.diMaio, J.Mayer, M.V.Sargent u. R.Wolovsky in "Aromaticity", Special Publication No. 21, The Chemical Society, London 1957, p. 75
 - b) F.Sondheimer, Proc.Robert A.Welch Found.Conf.Chem.Res. 12, 125 (1968)
 - c) F.Sondheimer, Acc.Chem.Res. 5, 81 (1972)

- 12 a) V.Boekelheide, Proc.Robert A.Welch Found.Conf.Chem.Res. 12, 83 (1955)
b) R.H.Mitchell u. V.Boekelheide, J.Amer.Chem.Soc. 92, 3510 (1970)
c) V.Boekelheide u. T.A.Hylton, J.Amer.Chem.Soc. 92, 3669 (1970)
d) H.Blaschke, C.E.Ramey, I.Calder u. V.Boekelheide, J.Amer.Chem.Soc. 92, 3675 (1970)
e) V.Boekelheide u. W.Pepperdine, d.Amer.Chem.Soc. 92, 3684 (1970)
f) R.H.Mitchell u. V.Boekelheide, Chem.Commun. 1970, 1555
g) V.Boekelheide u. R.H.Mitchell in "Aromaticity, Pseudo-Aromaticity and Anti-Aromaticity", The Jerusalem Symposia on Quantum Chemistry and Biochemistry III, The Israel Academy of Sciences and Humanities, Jerusalem 1971
- 13 a) E.Vogel in "Aromaticity", Special Publication No. 21, The Chemical Society, London 1967, p. 113
b) E.Vogel, Chimia 22, 21 (1968)
c) E.Vogel, Proc.Robert A.Welch Found.Conf.Chem.Res. 12, 215 (1968)
d) E.Vogel, Pure Appl.Chem. 20, 237 (1969)
e) E.Vogel, Pure Appl.Chem. 28, 355 (1971)
- 14) R.C.Haddon, V.R.Haddon u. L.M.Jackman, Fortschr.chem.Forsch. 16, 103; Springer, Berlin 1971
- 15 a) J.A.Elvidge u. L.M.Jackman, J.Chem.Soc. 1961, 859
b) J.A.Pople u. K.G.Untch, J.Amer.Chem.Soc. 88, 4811 (1966)
c) F.Baer, H.Kuhn u. W.Regel, Z.Naturforsch. 22a, 103 (1967)
- 16) P.J.Garratt, N.E.Rowland u. F.Sondheimer, Tetrahedron 27, 3157 (1971)
- 17) G.M.Pilling u. F.Sondheimer, J.Amer.Chem.Soc. 90, 5610 (1968)
- 18) A.J.Jones, Rev.Pure Appl.Chem. 18, 253 (1968)
- 19) R.B.Turner in "Theoretical Organic Chemistry, The Kekulé Symposium", Butterworths, London, p. 69
- 20) H.J.Dauben Jr., J.D.Wilson u. J.L.Laity, J.Amer.Chem.Soc. 90, 811 (1968)
- 21 a) H.Götz, E.Heilbronner, A.R.Katritzky u. R.A.Jones, Helv.chim.Acta 47, 387 (1961)
b) A.Krebs u. B.Schrader, Liebigs Ann.Chem. 709, 46 (1967)
- 22) D.J.Bertelli u. T.G.Andrews, J.Amer.Chem.Soc. 91, 5280 (1969)

- 23) D.J.Bertelli, T.G.Andrews u. P.O.Crews,
J.Amer.Chem.Soc. 91, 5286 (1969)
- 24) M.J.Barrow, O.S.Mills u. G.Fillippini, Chem.Commun. 1973, 66
- 25 a) 2-Chlortropon:
D.J.Watkin u. T.A.Harmor, J.Chem.Soc. (B) 1971, 2167
b) 3-Azidotropon:
D.W.J.Cruickshank, G.Fillippini u. O.S.Mills,
Chem.Commun. 1972, 101
c) Tropolon:
H.Shimanouchi u. Y.Sasada, Acta Cryst. B 29, 81 (1973)
- 26) H.Hosoya u. S.Nagakura, Bull.Chem.Soc.Japan 39, 1414 (1966)
- 27) E.Kloster-Jensen, N.Tarköy, A.Eschenmoser u. E.Heilbronner,
Helv.chim.Acta 39, 786 (1956)
- 28 a) R.E.Harmon, R.Suder u. S.K.Gupta, Chem.Commun. 1969, 1170
b) R.E.Harmon, R.Suder u. S.K.Gupta,
J.Chem.Soc.Perkin 1, 1746 (1972)
c) R.Guilard, P.Fournari u. M.Fontesse,
Bull.Soc.Chim.France 1972, 4349
- 29) Zur Nomenklatur der Metacyclophane siehe
F.Vögtle U. P.Neumann, Tetrahedron Lett. 1969, 5329 u.
Tetrahedron 26, 5847 (1970)
- 30) Übersichtsartikel
a) R.W.Griffin Jr., Chem.Rev. 63, 45 (1963)
b) B.H.Smith in "Bridged Aromatic Compounds", Academic Press,
New York 1964
c) D.J.Cram u. J.M.Cram, Acc.Chem.Res. 4, 204 (1971)
d) T.Sato, Nippon Kagaku Zasshi 92, 277 (1971)
e) F.Vögtle u. P.Neumann, Angew.Chem. 84, 75 (1972)
f) F.Vögtle u. P.Neumann, Synthesis 1973, 85
- 31 a) V.Prelog u. K.Wiesner, Helv.chim.Acta 30, 1465 (1947)
b) V.Prelog, K.Wiesner, W.Ingold u. O.Häfliger,
Helv.chim.Acta 31, 1325 (1948)
c) V.Prelog, D.Häfliger u. K.Wiesner,
Helv.chim.Acta 31, 877 (1948)
d) Zusammenfassung
V.Prelog, J.Chem.Soc. 1950, 420
- 32) S.Hirano, T.Hiyama u. H.Nozaki, Tetrahedron Lett. 1973, 1331

- 33 a) T.Hiyama, Y.Ozaki u. H.Nozaki, Chem.Lett. 1972, 963
b) R.Noyori, S.Makino u. H.Takaya, Tetrahedron Lett. 1973, 1745
c) T.Hiyama, Y.Ozaki u. H.Nozaki, Tetrahedron 30, 2661 (1974)
- 34) Übersichtsartikel
a) E.Vogel, Angew.Chem. 74, 829 (1962)
b) G.Maier, Angew.Chem. 79, 446 (1967)
- 35) E.Vogel, W.Wiedemann, H.D.Roth, J.Eimer u. H.Günther, Liebigs Ann.Chem. 759, 1 (1972)
- 36) E.Vogel u. H.D.Roth, Angew.Chem. 76, 145 (1964)
- 37 a) F.Weyres, Dissertation Köln 1966
b) E.Vogel, F.Weyres, H.Lepper u. V.Rautenstrauch, Angew.Chem. 78, 754 (1966)
- 38 a) E.Hecker, Cancer Res. 28, 2338 (1968)
b) W.Adolf, H.J.Opferkuch u. E.Hecker, Fette,Seifen,Anstrichmittel 70, 850 (1968)
c) K.Zechmeister, F.Brandl, W.Hoppe, E.Hecker, H.J.Opferkuch u. W.Adolf, Tetrahedron Lett. 1970, 4057
- 39 a) D.Uemura, H.Ohwaki u. Y.Hirata, Tetrahedron Lett. 1974, 2527
b) D.Uemura u. Y.Hirata, Tetrahedron Lett. 1974, 2529
- 40) Übersichtsartikel
K.B.Wiberg in "Oxidation in Organic Chemistry", Academic Press, New York 1965
- 41 a) Mangan(IV)oxid
A.N.Wilson u. S.A.Harris, J.Amer.Chem.Soc. 73, 4693 (1951)
b) Kaliumpermanganat
S.S.Rawalay u. H.Shechter, J.Org.Chem. 32, 3129 (1967)
c) Kaliumferrat(VI)
R.J.Audette, J.W.Quail u. P.J.Smith, Tetrahedron Lett. 1971, 279
- 42 a) H.Lepper, Dissertation Köln 1967
b) E.Vogel, F.Weyres, H.Lepper u. V.Rautenstrauch, Angew.Chem. 78, 754 (1966)
- 43) H.D.Roth, Dissertation Köln 1965
- 44) Übersichtsartikel
a) D.Walker u. J.D.Hiebert, Chem.Rev. 67, 153 (1967)

- 44 b) E.A.Braude, L.M.Jackman, R.P.Linstead u. G.Lowe,
J.Chem.Soc. 1961, 3123 ff.
- 45) E.Küster, Diplomarbeit Köln 1971
- 46) Eine Zusammenfassung findet sieh bei
C.Naegeli u. G.Stefanovitsch, Helv.chim.Acta 11, 609 (1928)
- 47 a) P.A.S.Smith in Org.React. Bd. 3, J.Wiley and Sons,
New York 1946, p. 337 ff.
b) F.Möller in Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie",
Bd. 11/1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1957, p. 862 ff.
- 48) "Organikum", VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften,
Berlin 1967, p. 409
- 49) H.H.Bosshard, R.Mory, M.Schmid u. H.Zollinger,
Helv.chim.Acta 42, 1653 (1959)
- 50) J.F.Normant, J.P.Foulon u. H.Deshayes,
Compt.rend.Serie C269, 1325 (1969)
- 51) Die Zuordnung der Frequenzen in den IR-Spektren erfolgte nach
a) L.J.Bellamy in "The Infra-red Spectra of Complex Molecules",
Methuen, London 1962
b) CRC Handbook of Chemistry and Physics 48th Edition, CRC-
Press, Cleveland 1967, p. F 159 ff.
- 52 a) J.A.Berson u. M.R.Willcott III, J.Amer.Chem.Soc. 87, 2752 (1965)
b) J.A.Berson u. M.H.Willcott III, J.Amer.Chem.Soc. 88, 2494 (1966)
c) J.A.Berson, Acc.Chem.Res. 1, 17 (1968)
d) H.E.Zimmerman u. W.Eberbach, J.Amer.Chem.Soc. 95, 3970 (1973)
- 53) G.Greber u. H.R.Kricheldorf, Angew.Chem. 80, 1028 (1968)
- 54) D.H.Williams u. I.Fleming in "Spektroskopische Methoden in
der organischen Chemie", Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1968,
p. 128 f.
- 55) C.Naegeli, L.Grüntuch u. P.Lendorff,
Helv.chim.Acta 12, 227 (1929)
- 56 a) G.Jabs, Dissertation Köln 1971
b) D.Oppelt, Dissertation Köln 1973
c) U.H.Brinker, Dissertation Köln 1973, p. 74
- 57) W.Schröck, Dissertation Köln 1967

- 58) L.F.Fieser u. M.Fieser in "Reagents for Organic Synthesis", J.Wiley and Sons, New York 1967
a) Bd. 1, p. 303 ff.
b) Bd. 2, p. 160 ff.
c) Bd. 3, p. 121 ff.
- 59) V.Rautenstrauch, unveröffentliche Versuche
- 60) H.Günther in "NMR-Spektroskopie", Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973, p. 241 f.
- 61 a) K.Bowden, I.M.Heilbron, E.R.H.Jones u. B.C.L.Weedon, J.Chem.Soc. 1946, 39
b) P.Bladon, J.M.Fabian, H.B.Henbest, H.P.Koch u. B.W.Wood, J.Chem.Soc. 1951, 2402
c) A.Bowers, T.G.Halsall, E.R.H.Jones u. A.J.Lemin, J.Chem.Soc. 1953, 2555
- 62 a) G.I.Poos, G.E.Arth, R.E.Beyler u. L.H.Sarett, J.Amer.Chem.Soc. 75, 422 (1953)
b) R.H.Cornforth, J.W.Cornforth u. B.Popjak, Tetrahedron 18, 1351 (1962)
- 63 a) S.Ball, T.W.Goodwin, L.H.Sarett, Biochem.J. 42, 516 (1948)
b) R.M.Everns, Quart.Rev. 13, 61 (1959)
c) I.T.Harrison, Proc.Chem.Soc. 1964, 110
- 64) Übersichtsartikel
C.Djerassi in Org.React. Bd. 6, J.Wiley and Sons, New York 1961, p. 207
- 65) R.E.Partch, J.Org.Chem. 30, 2498 (1965)
- 66) R.Ratcliffe u. R.Rodehorst, J.Org.Chem. 35, 4000 (1970)
- 67) K.E.Pfitzner u. J.G.Moffatt, J.Amer.Chem.Soc. 85, 3027 (1963)
- 68 a) K.E.Pfitzner u. J.G.Moffatt, J.Amer.Chem.Soc. 87, 5661 (1965)
b) K.E.Pfitzner u. J.G.Moffatt, J.Amer.Chem.Soc. 87, 5670 (1965)
- 69) A.H.Fenselau u. J.G.Moffatt, J.Amer.Chem.Soc. 88, 1762 (1966)
- 70 a) J.D.Albright u. L.Goldman, J.Org.Chem. 30, 1107 (1965)
b) J.D.Albright u. L.Goldman, J.Amer.Chem.Soc. 87, 4214 (1965)
c) J.D.Albright u. L.Goldman, J.Amer.Chem.Soc. 89, 2416 (1967)
- 71) J.B.Jones u. D.C.Wigfield, Canad.J.Chem. 44, 2517 (1966)

- 72) G.H.Jones u. J.G.Moffatt, unveröffentliche Versuche,
zitiert in Fußnote 13) von A.F.Cook u. J.B.Moffat,
J.Amer.Chem.Soc. 89, 2697 (1967)
- 73) M.Goodman u. G.W.Kenes, Adv. in Protein Chem. 12, 488 (1957)
- 74 a) J.C.Sheehan u. J.J.Hlarka, J.Org.Chem. 21, 439 (1956)
b) J.C.Sheehan, P.A.Cruickshank u. G.L.Boshart,
J.Org.Chem. 26, 2525 (1961)
- 75) J.C.Sheehan u. P.A.Cruickshank, Org.Synth. 48, 83 (1968)
- 76) J.O.Halford, J.Chem.Phys. 24, 830 (1956)
- 77) G.Roth, Dissertation Köln 1973
- 78) R.T.Aplin u. S.Sate, Chem.Commun. 1967, 140
- 79) J.M.Wilson, M.Ohashi, H.Budzikiewicz, C.Djerassi, S.Ito u.
T.Nozoe, Tetrahedron 19, 2247 (1963)
- 80) J.H.Beynon, G.R.Lester u. A.E.Williams,
J.Chem.Phys. 63, 1861 (1959)
- 81) J.B.Stothers in "Carbon-13 NMR-Spectroscopy", Academic Press,
New York 1972
- 82) H.Günther, H.Schwickler u. G.Jikeli,
J.Magn.Res. 11, 344 (1973)
- 83) H.Schmiokler, Dissertation Köln 1974
- 84) Messungen von K.Müllen
- 85) E.Heilbronner u. H.Bock in "Das HMO-Modell und seine Anwendung", Bd. 1, Verlag Chemie, Weinheim 1968, p. 267 ff.
- 86) H.M.McConnell, J.Chem.Phys. 24, 632 (1956)
- 87) F.Gerson, E.Heilbronner, W.A.Böll u. E.Vogel,
Helv.chim.Acta 48, 1494 (1965)
- 88) H.Günther, H.Schwickler, W.Bremser, F.Straube u. E.Vogel,
Angew.Chem. 85, 585 (1973)
- 89) A.J.Jones u. D.M.Grant, Chem.Commun. 1968, 1670
- 90) E.Vogel, M.Biskup, W.Pretzer u. W.A.Böll,
Angew.Chem. 76, 785 (1964)
- 91) H.Günther, Z.Naturforsch. 20b, 948 (1965)

- 92) H.Günther, H.-H.Hinrichs, Tetrahedron 24, 7033 (1968)
- 93) J.B.Pawliczek u. H.Günther, Tetrahedron 26, 1755 (1970)
- 94 a) B.Dischler u. W.Maier, Z.Naturforsch. 16a, 318 (1961)
b) B.Dischler u. G.Englert, Z.Naturforsch. 16a, 1180 (1961)
- 95 a) S.Castellano u. A.A.Bothner-By, J.Chem.Phys. 41, 3863 (1964)
b) A.A.Bothner-By u. S.Castellano in D.F.Detar, "Computer
Programs For Chemistry", Bd. 1, W.A.Benjamin, New York 1968
- 96) S.Ito u. Y.Fukazawa, Tetrahedron Lett. 1974, 1045 (1974)
- 97) M.Dobler u. J.D.Dunitz, Helv.chim.Acta 48, 1429 (1965)
- 98) C.M.Gramaccioli u. M.Simonetta, Acta Cryst. B27, 2231 (1971)
- 99) International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. 3,
Kynoch Press, Birmingham 1962, p. 276
- 100) Gleiche Ergebnisse wurden auch von anderer Seite mitgeteilt
a) S.Ito, persönliche Mitteilung
b) U.H.Brinker, persönliche Mitteilung
- 101) P.H.Nelson u. K.G.Untch, Tetrahedron Lett. 1969, 4475
- 102 a) H.Günther u. H.-H.Hinrichs, Tetrahedron Lett. 1966, 787
b) H.Günther u. H.-H.Hinrichs, Liebigs Ann.Chem. 706, 1 (1967)
- 103) W.Hückel u. U.Wörffel, Chem.Ber. 69, 2098 (1956)
- 104) W.Sturm, Dissertation Köln 1969
- 105 a) J.Reisdorff, Dissertation Köln 1970
b) J.Sombroek, unveröffentlichte Versuche
- 106) Ph.Radlick, J.Org.Chem. 29, 960 (1964)
- 107) G.L.Closs u. L.E.Closs, J.Amer.Chem.Soc. 83, 599 (1961)
- 108) R.Noyori, S.Makino u. H.Takaya,
J.Amer.Chem.Soc. 93, 1272 (1971)
- 109 a) Die Versuche zur Darstellung des 11-Oxo-1,2-benzo-4,9-methano-[10]annulens (61) wurden zusammen mit R.Schäfer unternommen.
b) R.Schäfer, Dissertation Köln 1974
- 110) D.Cremer u. H.Günther, Liebigs Ann.Chem. 763, 87 (1972)
- 111) R.T.Weavers u. F.Sondheimer, Angew.Chem. 86, 167 (1974)

- 111 b) M.Iyoda u. M.Nakagawa, Tetrahedron Lett. 1972, 3161
c) H.Günther, H.Schwickler, H.Königshofen, K.Recker u.
E.Vogel, Angew.Chem. 85, 261 (1973)
- 112) S.Ito, H.Ohtani, S.Narita u. H.Honma,
Tetrahedron Lett. 1972, 2223
- 113) Übersichtsartikel
a) R.V.Ammon u. R.D.Fischer, Angew.Chem. 84, 737 (1972)
b) J.-P.Begue, Bull.Soc.Chim.Franoe 1972, 2072
c) B.C.Mayo, Chem.Soc.Rev. 2, 49 (1973)
d) R.E.Sievers, "Nuclear Magnetic Resonance Shift Reagents",
Academic Press, New York 1973
- 114 a) A.J.Birch, A.R.Murray u. H.Smith,
J.Chem.Soc. 1951, 1947
b) W.Hückel u. H.Schlee, Chem.Ber. 88, 346 (1955)
- 115) Zur Darstellung von Isotetralin im Technikums-Maßstab siehe
W.Klug, Dissertation Köln 1972
W.Söhngen, Dissertation Köln 1972
- 116 a) H.G.Kuivila, Acc.Chem.Res. 1, 289 (1968)
b) H.G.Kuivila, Synthesis 1970, 499
- 117 a) E.Helferich, Ber.dtsch.chem.Ges. 54, 155 (1921)
b) E.Helferich u. H.G.Bodenbender,
Ber.dtsch.chem.Ges. 56, 1112 (1923)
- 118) D.Walker u. Th.Waugh, J.Org.Chem. 30, 3240 (1965)
- 119) CRC-Handbook of Chemistry and Physics 54th Edition, CRC-
Press, Cleveland 1973, p. D 89
- 120 a) U.Schöllkopf in Houben-Weyl, "Methoden der organischen
Chemie", Bd. 13/1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1970, p. 136
b) J.A.Beal, W.G.Koch, G.E.Tomasi, E.Hermansen u. P.Fleetwood,
J.Org.Chem. 24, 2036 (1959)
- 121) J.Nelles, Ber.dtsch.chem.Ges. 65, 1345 (1932)
- 122) J.Keil, Dissertation Köln 1969
- 123) CRC Handbook of Chemistry and Physics 48th Edition, CRC-
Press, Cleveland 1967, p. C 17

LEBENSLAUF

Name: Erich Friedrich Hermann Küster

Geburtsdatum: 15. August 1947

Geburtsort: Düsseldorf

Eltern: Bürovorsteher Friedrich Küster und
Ehefrau Hildegard, geb. Bergermann

Bildungsweg:

1954 Kath. Volksschule in Düsseldorf

1958 Staatl. Görres-Gymnasium in Düsseldorf

1966 Abitur dortselbst (altsprachl. Zweig)

1966 (WS) Beginn des Chemie-Studiums an der
Universität zu Köln

1969 (SS) Diplom-Chemiker-Vorexamen

1970 (SS) Diplom-Chemiker-Hauptexamen

1970 - 71 Diplomarbeit - Leitung: Prof. Dr. E. Vogel

1971 - 75 Dissertation - Leitung: Prof. Dr. E. Vogel