

# Reaktive 3,4-disubstituierte Derivate des 1,6-Methano[10]annulens und ihr Synthesepotential<sup>☆</sup>

Richard Neidlein\* und Günter Schröder

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,  
Im Neuenheimer Feld 364, W-6900 Heidelberg

Eingegangen am 14. Januar 1992

**Key Words:** 1,6-Methano[10]annulenes, 3,4-disubstituted / Cycloheptatriene-1,6-dicarbaldehyde, monoolefination of

## Reactive 3,4-Disubstituted Derivatives of 1,6-Methano[10]annulene and their Synthetic Possibilities

Ethyl 4-bromo-1,6-methano[10]annulene-3-carboxylate (**4**) is synthesized in three steps from cycloheptatriene-1,6-dicarbaldehyde **1**. The key step of this conversion is a highly selective monoolefination of **1**. The synthetic possibilities of **4** are discussed.

Methano-überbrückte Triazinfarbstoffe sind synthetisch leicht zugänglich durch aufeinanderfolgende Kupplungs- und Cyclisierungsreaktionen an substituierten 1,6-Methano[10]annulen.<sup>[1-3]</sup> Neue überbrückte N-Heterocyclen konnten aus 2-Azido-, 2-(Azidovinyl)- und 2-Formyl-1,6-methano[10]annulen und durch Kupplungsreaktionen bzw. Cycloadditionen mit Diazoiumsalzen, Diazoniumbetainen und 1,3-dipolaren Reaktanden erhalten werden.<sup>[4-7]</sup> Darüber hinaus wurden erstmalig Übergangsmetallcarbenkomplexe des 1,6-Methano[10]annulens als mögliche Edukte für Dötz-Reaktionen in guten bis ausgezeichneten Ausbeuten erhalten.<sup>[8]</sup>

In Fortführung dieser Untersuchungen waren einfache, in hohen Ausbeuten verlaufende Synthesen 3,4-disubstituierter 1,6-Methano[10]annulene von besonderem Interesse. Hierbei gilt solchen Derivaten besondere Aufmerksamkeit, welche als Edukte zur Darstellung von heteroanellierte Molekülsystemen, beispielsweise von  $\alpha$ -Pyryliumsalzen, Diazoniumsalzen etc. des 1,6-Methano[10]annulens dienen können. Auch die Erzeugung des 3,4-Didehydro-1,6-methano[10]annulens als außerordentlich reaktive Zwischenstufe zur Anellierung verschiedenster Cyclen ist ein wichtiges Ziel.

3,4-Disubstituierte 1,6-Methano[10]annulene sind bereits beschrieben worden<sup>[9]</sup>, ebenso einige Darstellungsmethoden, wobei diese jeweils gewissen Beschränkungen hinsichtlich möglicher Substituenten, der Ansatzgrößen etc. unterliegen. Vogel et al.<sup>[9a,b,10]</sup> synthetisierten 3,4-disubstituierte 1,6-Methano[10]annulene ausgehend von Cycloheptatriene-1,6-dicarbaldehyd **1**. Als Nachteile erweisen sich eine insgesamt 8 bis 9stufige Synthese und die zu geringen Ausbeuten der letzten drei Stufen von insgesamt nur 38%.

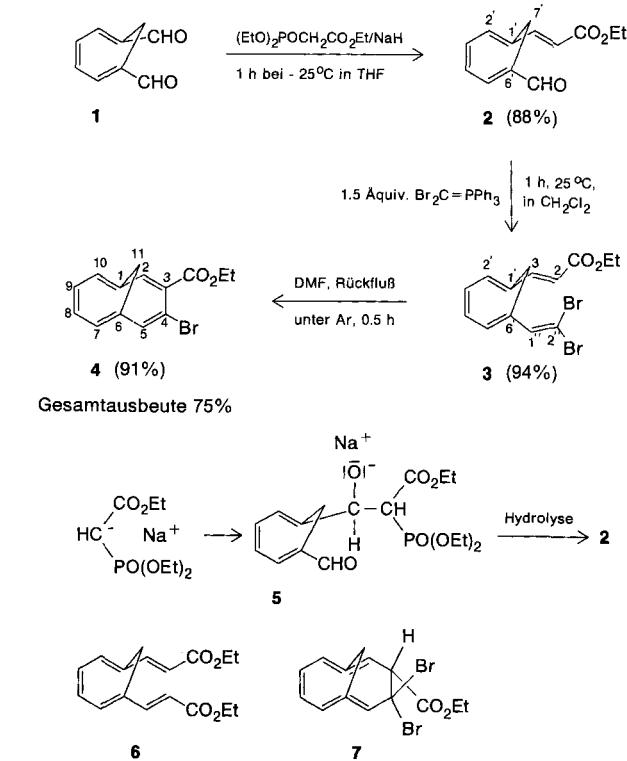
Es ist uns gelungen, durch Wahl bestimmter Substituenten und Reaktionsbedingungen die Ausbeuten der letzten drei Stufen insgesamt zu verdoppeln und den Ester **4** als Edukt zur einfachen Darstellung verschiedenster 3,4-disubstituierter 1,6-Methano[10]annulene einzusetzen.

## Synthese des 4-Brom-1,6-methano[10]annulen-3-carbonsäureesters **4**

Schlüsselschritt der Synthese von **4** aus **1** ist die Monoolefination von **1** (Schema 1), wofür als maximale Ausbeute

58% angegeben werden.<sup>[9c]</sup> Der Grund hierfür dürfte im geringen Reaktivitätsunterschied zwischen monoolefinierter Verbindung und Edukt **1** liegen. Vogel et al.<sup>[9b,11]</sup> hatten bereits versucht, **1** mittels Wittig-Reaktion zu **2** umzusetzen, mußten aber feststellen, daß nur bei sehr hoher Verdünnung (0.6 g **1** in 300 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) eine erträgliche Ausbeute erzielbar war. Wir haben bei der Umsetzung von **1** mit dem Wittig-Reagens [(Ethoxycarbonyl)methylen]triphenylphosphan ähnlich schlechte Ergebnisse erhalten. Der reaktivere (Diethylphosphono)essigsäure-ethylester ergibt bei 0°C oder darüber ebenfalls nur mäßige Ausbeuten an **2**. Wird hingegen die Reaktionstemperatur auf -25°C erniedrigt, so ist eine dramatische Steigerung der Selektivität der Monoolefination festzustellen. Eine weitere Absenkung der Reak-

Schema 1



tionstemperatur scheiterte jedoch an der zu geringen Löslichkeit von **1** in THF. **2** konnte mit 88% Ausbeute isoliert werden und wurde von nur etwa 4–5% des doppelt olefinierten Reaktionsproduktes **6**<sup>[14]</sup> begleitet. Werden nur 0.9 Äquivalente des Natriumsalzes von (Diethylphosphono)essigsäure-ethylester eingesetzt, so reduziert sich die Ausbeute an **2** auf 80%, das aber nicht mehr mit Diolefinierungsprodukt **6**<sup>[12]</sup> verunreinigt ist.

Eine so deutliche Steigerung der Selektivität der Monoolefinierung von **1** dürfte nicht nur in der Ausnutzung der kinetischen Kontrolle dieser Reaktion liegen, sondern hat wohl mechanistische Ursachen. Die für diese Reaktion zu postulierende primäre Additionsverbindung ist das Alkoholat **5** (Schema 1). Während  $\beta$ -Phosphonoalkoholate für gewöhnlich bei Raumtemperatur stabil sind<sup>[13]</sup>, zerfallen sie entsprechend der Horner-Emmons-Reaktion zu einem Olefin, wenn sie – wie **5** – zusätzlich eine funktionelle Gruppe mit –I und –M-Effekt wie z.B. Ester- oder Cyangruppen in  $\beta$ -Position tragen. Bei tiefen Temperaturen sind jedoch auch Alkoholate vom Typ der Verbindung **5** stabil<sup>[14]</sup>. Wenn also bei  $-25^{\circ}\text{C}$  die Zwischenstufe **5** und nicht bereits **2** vorliegt, dann müßte der Reaktivitätsunterschied zwischen **1** und **5** die Selektivität der Monoolefinierung maßgeblich beeinflussen. In **5** dürfte die intakte Aldehydfunktion aber durch die negative Ladung des Bromatoms desaktiviert sein, außerdem sollten sterische Hinderungen des eingeführten voluminösen Restes eine zweite Olefinierung behindern.

Die folgenden Synthesestufen zu **4** sind in Analogie zu bekannten Methoden<sup>[9b,c,15]</sup> durchgeführt worden (Schema 1), wobei die vergleichsweise hohe Ausbeute des letzten Reaktionsschrittes zu erwähnen ist. Dies dürfte auf die geminale Anordnung der beiden Bromatome in **3** zurückzuführen sein, die bei der Eliminierung von Bromwasserstoff auf jeden Fall für eine günstige *trans*-ständige Anordnung<sup>[9b]</sup> von Brom und Wasserstoff in der Zwischenverbindung **7** sorgt.

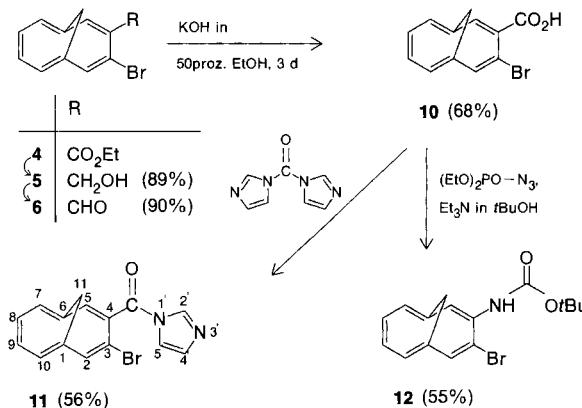
Wenn, was problemlos möglich ist, das Diolefinierungsprodukt aus dem ersten Reaktionsschritt (**1** → **2**) erst bei der Reinigung von **4** entfernt wird, erhält man eine Gesamtausbeute von 75% über alle drei Stufen und kann auf diese Weise innerhalb von 6–7 Tagen aus 14 g (0.1 mol) **1** etwa 20 g **4** synthetisieren.

### Reaktionen der Estergruppe

Reaktionen an der Esterfunktion von **4** führen in guten Ausbeuten zu **8**, **9** und **10** (Schema 2). Da die Oxidation des Alkohols **8** mit aktiviertem Mangandioxid nur mäßige Ausbeuten ergab, wurde 1,1,1-Triacetoxy-1,1-dihydro-1,2-benziodoxol-3(1H)-on<sup>[16]</sup> als Oxidationsmittel eingesetzt. Der Aldehyd **9** zeigt eine schwache Fluorescenz. Die lange Reaktionszeit, die zur Hydrolyse des Esters **4** notwendig ist, weist auf eine geringe Reaktivität hin, welche ihre Ursache in der sterischen Hinderung der Carbonylgruppe durch Bromatom und Methanobrücke haben dürfte. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur verbietet sich, weil das Bromatom sonst teilweise durch Alkoholat substituiert wird. Die Reaktionsträgheit macht sich auch im Reaktionsverhalten der Carbonsäure **10** bemerkbar. Versucht man nämlich **10** nach

der Carboxydiimid-Methode<sup>[17]</sup> zum Anilid umzusetzen, so erhält man das Imidazolid **11**, welches nicht mit dem in der Lösung befindlichen Anilin reagiert. Diese Stabilität gegenüber einem nucleophilen Angriff ist sehr ungewöhnlich für Imidazolide<sup>[17]</sup>. Mit Azidophosphonsäure-diethylester läßt sich **10** leicht einem modifizierten Schmidt-Abbau<sup>[18]</sup> zum Carbamat **12** unterwerfen, das jedoch nicht unzersetzt zum Amin hydrolysiert werden konnte.

Schema 2

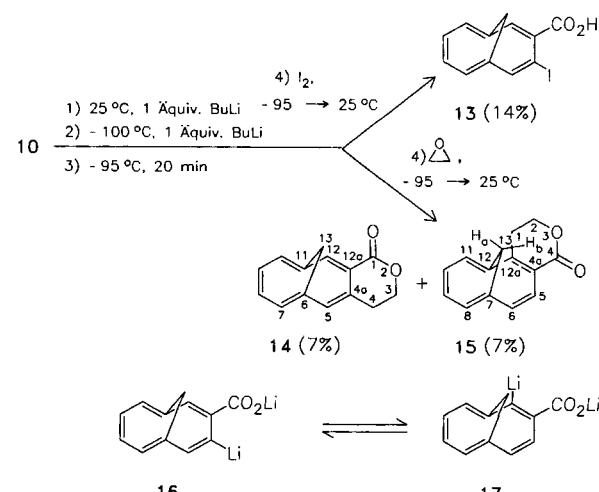


### Substitution des Bromatoms

#### a) Halogen-Metallaustausch

Der Halogen-Metallaustausch an der Carbonsäure **10** wird von vielen Nebenreaktionen begleitet. Metallierung mit 2 Äquivalenten *n*BuLi und anschließende Umsetzung mit Iod führt mit nur 14% Ausbeute zur gewünschten Iodcarbonsäure **13** (Schema 3). Darüber hinaus isoliert man ein nicht auftrennbares, öliges Gemisch von Reaktionsprodukten. Setzt man als Elektrophil statt Iod Ethylenoxid ein, so erhält man je 7% der durch HPLC gut trennbar Lactone **14** und **15**, die nach Einführung einer Doppelbindung und anschließender Alkylierung mit Meerweinsalzen in überbrückte Pyryliumsalze überführbar sein sollten. Das Edukt **10** oder die debromierte Carbonsäure konnten nicht nach-

Schema 3

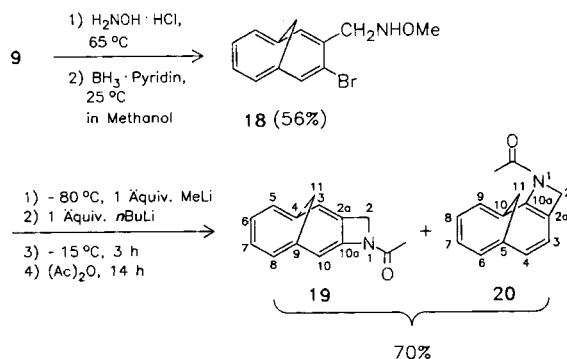


gewiesen werden. Diese Ergebnisse zeigen, daß die Metallierung von **10** mit *n*BuLi vollständig ist und ein Gleichgewicht zwischen den Anionen **16** und **17** vorliegt. Letzteres ist beim Halogen-Metallaustausch im Falle des 3-Brom-1,6-methano[10]annulens<sup>[15a]</sup> nicht aufgetreten. Die Carboxylatgruppe in **16** dürfte also die Prototropie begünstigen.

Die Struktur des unerwarteten Produktes **15** konnte NMR-spektroskopisch geklärt werden. Die Brückenprotonen 15-H beider Lactone zeigen neben einer Doubletaufspaltung durch das jeweils andere Brückenatom  $^2J_{13\text{-H}_a, 13\text{-H}_b}$  jeweils noch eine W-Kopplung zu den zur Methanobrücke  $\alpha$ -ständigen aromatischen Protonen. Während die Brückenprotonen aller anderen Verbindungen eine Triplettaufspaltung zeigen, bildet 13-H<sub>a</sub> von **15** nur eine Doubletaufspaltung aus und kann deshalb nur ein Proton (6-H) in Nachbarstellung zur Brücke tragen. C-12a muß also substituiert sein. Die Struktur von **15** wird außerdem durch eine Doubletaufspaltung für 5-H und 6-H sowie durch das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum bestätigt.

Die Nebenreaktionen konnten auch durch intramolekulare Reaktionsführung nur partiell unterdrückt werden. Zwar erhält man durch Cyclisierung des aus **9** leicht erhältlichen *N*-Methoxyamins **18** 70% Cyclisierungsprodukt (Schema 4) und damit mehr als die dreifache Ausbeute im Vergleich zum entsprechenden Benzoderivat<sup>[19]</sup>, jedoch besteht das Produkt aus einem 1:1-Gemisch der Regioisomeren **19** und **20**. Der Protonenaustausch kann also auch durch intramolekulare Reaktionsführung nicht unterdrückt werden.

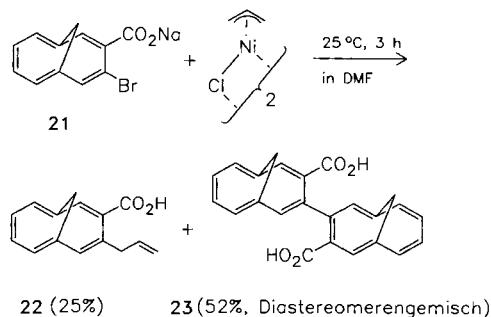
Schema 4



Da die polare Bindung der Organolithiumverbindungen Anlaß zu Umlagerungen und Nebenreaktionen gibt, versuchten wir, mit einem Übergangsmetall eine weniger polare Kohlenstoff-Metallbindung am aromatischen Ring des Annulens zu etablieren. Nach Hegedus et al.<sup>[20]</sup> lassen sich die Natriumalze von *o*-Brombenzoësäuren mit Bis( $\pi$ -allylnickelbromiden) zu *o*-Allylbenzoësäuren umsetzen. Im Falle des Natriumsalzes **21** führte dies zu **22** (Schema 5). Diese Reaktion wurde aber von der Dimerisierung zur Dicarbonsäure **23** begleitet, die als Diastereomerengemisch mit 52% Ausbeute entstand.

Versuche, den Aldehyd **9** mit Titan(0) unter schonenden Bedingungen<sup>[21]</sup> einer McMurry-Reaktion zu unterwerfen, ergaben anstatt des zu erwartenden Olefins neben unlösli-

Schema 5

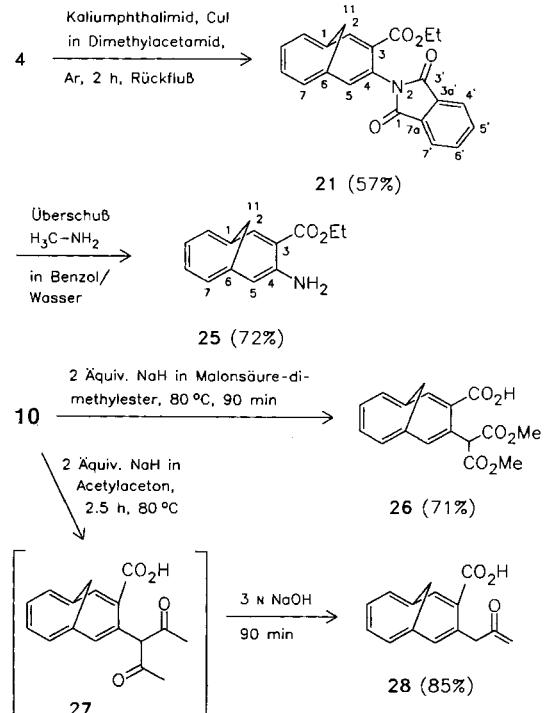


chen Polymeren 30% eines Debromierungsprodukts, nämlich 1,6-Methano[10]annulen-3-carbaldehyd<sup>[9i]</sup>. Das Bromatom in **9** ist unter diesen Reaktionsbedingungen also zumindest ebenso reaktiv gegenüber Übergangsmetallen wie die Aldehydgruppe.

### b) Nucleophile Substitutionen des Bromatoms

Nucleophile Substitutionen von Brom am aromatischen Perimeter des 1,6-Methano[10]annulens sind von uns<sup>[22]</sup> und anderen<sup>[9e, 15a]</sup> bereits an einigen Beispielen beschrieben worden. Auf diesem Wege wurden Methoxy-, Cyan- und Phthalimidogruppen eingeführt. Auch im Falle des 4-Brom-1,6-methano[10]annulen-3-carbonsäure-ethylesters (**4**) sind solche Substitutionen möglich. So reagiert **4** mit Kaliumphthalimid unter Kupferiodid-Katalyse in guter Ausbeute zu 4-Phthalimido-1,6-methano[10]annulen-3-carbonsäure-ethylester (**24**), der sich mit Methylamin leicht in den stabilen Aminocarbonsäureester **25** überführen läßt (Schema 6). Nahezu alle anderen bisher beschriebenen primären Amine des 1,6-Methano[10]-annulens waren instabil<sup>[9i, 23]</sup>. Das dürfte an der durch mangelnde Aromatizität des 1,6-Methano[10]an-

Schema 6



nulens begünstigten Amin-Imin-Tautomerie liegen. **25** dürfte durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert werden und stellt ein interessantes Edukt zur Darstellung von Diazoniumsalzen des 1,6-Methano[10]annulens dar. Insbesondere ist **25** möglicherweise ein Vorläufer des bisher unbekannten 3,4-Didehydro-1,6-methano[10]annulens.

Mit Kohlenstoffnucleophilen wie dem Natriumsalz des Malonsäure-dimethylesters<sup>[24]</sup> reagiert **10** in sehr guter Ausbeute zum Malonsäurederivat **26**. Mit dem Natriumsalz des Acetylactons erhält man aus **10** das Diketon **27**, das sich als äußerst hydrolyseempfindlich erwies und nicht in reiner Form isolierbar war<sup>[24]</sup>. Deshalb wurde es *in situ* zum Monoketon **28** abgebaut und als solches charakterisiert. **28** ist eine direkte Vorstufe für das entsprechende  $\alpha$ -Pyron und verwandte Heterocyclen. Sowohl **26** als auch **28** enthalten stets wechselnde Mengen Wasser und sind nicht analysenrein erhältlich, stellen jedoch interessante Edukte für die Heterocyclensynthese dar.

Wir danken der *BASF Aktiengesellschaft*, dem *Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemie* – sowie der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für besondere Unterstützung unserer Untersuchungen, den Damen *G. Baumann, A. Schormann* und *U. Hertle* sowie den Herren *Dr. W. Kramer, Dr. Th. Eichinger* und *Dr. Z. Sui* für ihre Mithilfe bei der Aufnahme der NMR-Spektren, den Herren *H. Rudy, P. Weyrich* und *G. Beutel* für Massenspektren und Elementaranalysen, der *Bayer AG* und der *Hoechst AG* für die Lieferung von Chemikalien sowie der Fa. *ICN-Biomedicals, Eschwege*, für die kostenlose Lieferung von Kieselgel.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (nicht korrigiert): Schmelzpunkt mikroskop der Fa. Reichert, Wien. – UV/Vis: Spektralphotometer DMR 4 der Fa. Carl Zeiss, Oberkochen, Lösungsmittel Acetonitril. – IR: Perkin-Elmer-Gerät 325 (Überlingen). –  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR: WM-250 (250.13 MHz für  $^1\text{H}$  und 62.89 MHz für  $^{13}\text{C}$ ) der Fa. Bruker, Karlsruhe. – MS: MAT 311 A (100 eV) der Fa. Varian (Bremen). – C,H,N-Elementaranalysen: Automatischer Mikroanalysator sowie CHNO-Rapid der Fa. Heraeus, Hanau. – Die Lösungsmittel und Reagenzien wurden nach den üblichen Methoden getrocknet und gereinigt.

**3-(6-Formyl-1,3,5-cycloheptatrien-1-yl)-(E)-2-propensäure-ethylester (2):** Eine Suspension von 3.15 g (0.105 mol) einer 80proz. Suspension von Natriumhydrid in Paraffinöl in 200 ml wasserfreiem THF wird bei  $0^\circ\text{C}$  tropfenweise mit 22.4 g (0.1 mol) (Diethylphosphono)essigsäure-ethylester versetzt und langsam auf  $25^\circ\text{C}$  erwärmt. Nach beendet Wasserstoffentwicklung tropft man die erhaltene Lösung innerhalb von 90 min zu einer auf  $-25^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 14.1 g (0.1 mol) 1,3,5-Cycloheptatrien-1,6-dicarbaldehyd (**1**) in 11 wasserfreiem THF. Danach röhrt man noch 1 h bei  $-20^\circ\text{C}$  und versetzt vorsichtig mit 600 ml gesättigter NaCl-Lösung und 600 ml Diethylester. Man schüttelt dreimal mit je 150 ml Diethylether aus, trocknet mit Natriumsulfat und entfernt das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer. Anschließend wird über eine Säule filtriert (Kieselgel, 12.5  $\times$  7.5 cm, Diethylether/n-Hexan, 1:1) und eingeengt. Es verbleibt ein gelbes Öl, das sich im Hochvakuum zu einer weißen pastösen Masse verfestigt. Das Produkt ist rein genug für die folgende Stufe. Analysenreines **2** erhält man durch Säulenchromatographie (1 g, Kieselgel, Säule 30  $\times$  5 cm,  $\text{Et}_2\text{O}/\text{Petrolether}$  1:2) als weißes luftempfindliches Pulver, das bei  $-20^\circ\text{C}$  einige Tage unverändert gelagert werden kann. Ausb. 19.2 g (88%), Schmp. 54°C. – IR (KBr):  $\nu = 1703 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ , Ester), 1670

( $\text{C}=\text{O}$ , Aldehyd), 1620, 1610 ( $\text{C}=\text{C}$ ). – UV/Vis:  $\lambda_{\max}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 251 nm (4.65), 340 (3.94). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.37$  (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.85 (s, 2H, 7'-H), 4.23 (t, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 6.54 (m, 2H, 3', 4'-H), 6.92 (m, 3H, 2', 5'-H,  $\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{Et}$ ), 7.35 (d, 1H,  $\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{Et}$ ,  $^3J_{\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{Et}} = 7.0 \text{ Hz}$ , 9.53 (s, 1H, CHO). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.23$  (q,  $\text{CH}_3$ ), 23.28 (t, C-7'), 60.45 (t,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 120.3, 130.7, 131.9, 135.8, 141.3, 144.1 (d, C-2', 3', 4', 5',  $\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{Et}$ ), 132.9, 133.2 (s, C-1', -6'), 167.1 (s,  $\text{CO}_2\text{Et}$ ), 191.1 (s, CHO). – MS:  $m/z$  (%) = 218 (83) [ $\text{M}^+$ ], 189 (63) [ $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$ ], 172 (39) [ $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ], 144 (32) [ $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_6\text{O} - \text{CO}$ ], 115 (100) [ $\text{C}_9\text{H}_7^+$ ].

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3$  (218.3) Ber. C 71.54 H 6.47 Gef. C 71.22 H 6.30

**3-[6-(2,2-Dibromvinyl)-1,3,5-cycloheptatrien-1-yl]-(E)-2-propensäure-ethylester (3):** Zu einer auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 48 g (0.145 mol) Tetrabrommethan in 600 ml wasserfreiem Dichlormethan werden 76 g (0.29 mmol) Triphenylphosphan gegeben, wobei sich die Lösung nach kurzer Zeit orange verfärbt. Man röhrt 15 min, gibt eine auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlte Lösung von 18.06 g (82.8 mmol) **2** in 150 ml wasserfreiem Dichlormethan zu, röhrt nochmals 15 min bei  $0^\circ\text{C}$  und fügt weitere 15.2 g (0.06 mol) Triphenylphosphan hinzu. Anschließend wird 1 h bei  $25^\circ\text{C}$  geröhrt, danach unter Eiskühlung mit 150 ml dest. Wasser hydrolysiert. Man schüttelt dreimal mit je 100 ml Wasser aus, trocknet mit Natriumsulfat und engt ein. Es verbleibt ein schwarzes Öl, das säulenchromatographisch gereinigt wird (Kieselgel, Säule 40  $\times$  7.5 cm, Diethylether/n-Hexan 2:3). Gelbes Öl, 28.9 g (94%). – IR (Film):  $\nu = 1710 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1620 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1040 ( $\text{C}-\text{Br}$ ). – UV/Vis:  $\lambda_{\max}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 265 nm (4.54), 347 (3.92). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.33$  (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ),  $^3J_{\text{CH}_2\text{CH}_3} = 7.0 \text{ Hz}$ , 2.71 (s, 2H, 7'-H), 6.45 (q, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 6.10 (d, 1H, 3-H),  $^3J_{2,3} = 15.8 \text{ Hz}$ , 6.50 u. 6.69 (m, 4H, 2', 3', 4', 5'-H), 7.01 (s, 1H, 1"-H), 7.38 (d, 1H, 2-H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.28$  (q,  $\text{CH}_3$ ), 31.38 (t, C-7'), 60.46 (t,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 92.11 (s, C-2'), 118.9, 128.0, 130.9, 132.5, 132.7, 136.9, 145.3 (d, C-2, -3, -2', -3', -4', -5', -1"), 167.1 (s, C-1). – MS:  $m/z$  (%) = 372 (10) [ $\text{M}^+$ ], 343 (31) [ $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$ ], 299 (4,  $\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{Et}$ ), 219 (30) [ $\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 - \text{HBr}$ ], 115 (100) [ $\text{C}_9\text{H}_7^+$ ].

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{N}_2$  Ber. 371.9361 Gef. 371.9353 (MS)

**4-Brom-1,6-methano[10]annulen-3-carbonsäure-ethylester (4):** Eine Lösung von 28.9 g (77.4 mmol) **3** in 400 ml wasserfreiem Dimethylformamid wird 30 min unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand über eine kurze Säule gereinigt (Kieselgel, 15  $\times$  7.5 cm, Diethylether/n-Hexan 1:2). Man erhält 20.7 g Rohprodukt, das durch nochmalige Säulenchromatographie bzw. durch Destillation weiter gereinigt werden kann. Gelbes Öl, das im Kühlschrank nach einigen Tagen kristallisiert, 20.7 g (90%), Schmp. 50°C, Sdp. 120°C/10<sup>-3</sup> mbar. – IR (Film):  $\nu = 1728 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1077 ( $\text{C}-\text{Br}$ ). – UV/Vis:  $\lambda_{\max}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 263 nm (4.74), 306 (3.73). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -0.26$  (d, 1H, 11-H<sub>a</sub>),  $^3J_{11a,11b} = 9.1$ ,  $^4J_{2(5,7,10),11} = 1.1 \text{ Hz}$ , –0.08 (d, 1H, 11-H<sub>b</sub>), 1.43 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ),  $^3J_{\text{CH}_2\text{CH}_3} = 6.9 \text{ Hz}$ , 4.43 (q, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 7.06 (m, 2H, 8-, 9-H), 7.41 (m, 2H, 7-, 10-H), 7.61 (bs, 1H, 5-H), 7.73 (bs, 1H, 2-H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.16$  (q,  $\text{CH}_3$ ), 34.47 (t, C-11), 61.93 (t,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 112.4 (s, C-6), 115.1 (s, C-1), 116.3 (s, C-3), 127.1 (d, C-8), 128.0 (d, C-9), 129.4 (d, C-10), 130.0 (d, C-7), 130.8 (d, C-2), 131.8 (d, C-5), 133.4 (s, C-4), 169.8 (s, C=O). – MS:  $m/z$  (%) = 292 (27) [ $\text{M}^+$ ], 263 (14) [ $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$ ], 247 (49) [ $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ ], 219 (75) [ $\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ], 189 (44) [ $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{Br}$ ], 139 (100) [ $\text{C}_{11}\text{H}_7^+$ ;  $\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{Et} - \text{HBr}$ ].

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{BrO}_2$  (293.2) Ber. C 57.36 H 4.47

Gef. C 57.33 H 4.47

**3-Brom-4-(hydroxymethyl)-1,6-methano[10]annulen (8):** Zu einer Lösung von 615 mg (2.1 mmol) **4** in 20 ml wasserfreiem THF wer-

den bei  $-60^{\circ}\text{C}$  8 ml (8 mmol) einer 1 M Lösung von Diisobutyl-aluminiumhydrid in THF gegeben, innerhalb von 1 h wird auf  $25^{\circ}\text{C}$  erwärmt und noch 3 h nachgerührt. Anschließend hydrolysiert man unter Eiskühlung mit 30 ml 50proz. Salzsäure, schüttelt dreimal mit je 20 ml Diethylether aus, trocknet und engt ein. Farbloser Feststoff, 471 mg (90%), Schmp.  $97^{\circ}\text{C}$  (Hexan). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3350 - 3060 \text{ cm}^{-1}$  (OH), 1038 (C—Br). — UV/Vis:  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 263 nm (4.68), 306 (sh, 3.65). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -0.35$  [d, 1H, 11-H<sub>a</sub>,  $^3J_{11a,11b} = 9.0$ ,  $^4J_{2(5,7,10,11)} = 1.1 \text{ Hz}$ ],  $-0.11$  (d, 1H, 11-H<sub>b</sub>), 2.34 (bs, 1H, OH), 4.92 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 7.01 (m, 2H, 8-, 9-H), 7.37 (m, 2H, 7-, 10-H), 7.58 (s, 1H, 2-H), 7.68 (s, 1H, 5-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 34.94$  (t, C-11), 68.54 (t,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 112.2, 114.2 (s, C-1, -6), 120.2 (s, C-3), 126.6, 127.1, 129.0, 129.7, 129.8, 131.8 (d, C-2, -5, -7, -8, -9, -10), 136.7 (s, C-4). — MS:  $m/z$  (%) = 250 (20) [ $\text{M}^+$ ], 219 (54) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_2=\text{OH}^+$ ], 171 (51) [ $\text{M}^+ - \text{Br}$ ], 141 (100) [ $\text{C}_{11}\text{H}_7^+$ ], 128 (98).

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{BrO}$  (251.1) Ber. C 57.40 H 4.42 Gef. C 57.39 H 4.33

**4-Brom-1,6-methano[10]annulen-3-carbaldehyd (9):** Eine Lösung von 3.71 g (14.8 mmol) **8** in 100 ml wasserfreiem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird mit 8.6 g (20 mmol) 1,1,1-Triacetoxy-1,1-dihydro-1,2-benziodoxol-3(1H)-on<sup>[16]</sup> versetzt, 5 h gerührt und zur Trockne eingeengt. Man gibt den Rückstand auf eine Säule (Kieselgel, 20  $\times$  3 cm, Diethylether/n-Hexan 1:3) und spült das Produkt herunter. Aus n-Hexan gelbes Pulver, 3.33 g (90%), Schmp.  $65^{\circ}\text{C}$ . — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1675 \text{ cm}^{-1}$  (C=O). — UV/Vis:  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 235 nm (sh, 4.01), 252 (sh, 4.22), 278 (4.63), 324 (3.80). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -0.14$  [d, 1H, 11-H<sub>a</sub>,  $^3J_{11a,11b} = 8.8$ ,  $^4J_{2(5,7,10,11)} = 1.1 \text{ Hz}$ ], 0.14 (d, 1H, 11-H<sub>b</sub>), 7.08 (m, 2H, 8-, 9-H), 7.40, 7.53 (m, 1H, 7-, 10-H), 7.72 (bs, 1H, 5-H), 8.14 (bs, 1H, 2-H), 10.64 (s, 1H, CHO). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 35.13$  (t, C-11), 114.4, 117.7 (s, C-1, -6), 122.5 (s, C-4), 127.1, 128.9, 129.1, 131.1, 132.5, 133.8 (d, C-2, -5, -7, -8, -9, -10), 192.5 (d, CHO). — MS:  $m/z$  (%) = 248 (29) [ $\text{M}^+$ ], 219 (34) [ $\text{M}^+ - \text{CHO}$ ], 169 (26) [ $\text{M}^+ - \text{Br}$ ], 141 (83) [ $\text{C}_{11}\text{H}_7^+$ ], 140 (80), 139 (100) [ $\text{C}_{11}\text{H}_7^+$ ].

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{BrO}$  (249.1) Ber. C 57.86 H 3.64 Gef. C 57.67 H 3.62

**4-Brom-1,6-methano[10]annulen-3-carbonsäure (10):** 5.51 g (18.8 mmol) **4** werden mit einer Lösung von 5.6 g (100 mmol) KOH in 140 ml Ethanol und 70 ml Wasser 4 d gerührt. Die Reaktionslösung wird mit Natriumchlorid gesättigt und zweimal mit je 30 ml Diethylether ausgeschüttelt. Danach wird die wässrige Lösung mit 5proz. Salzsäure angesäuert und viermal mit je 30 ml Diethylether extrahiert. Die organischen Extrakte werden nach Trocknen mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  zur Trockne eingedampft. Aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelbes Pulver, 3.47 g (70%), Schmp.  $182^{\circ}\text{C}$ . — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3620 - 3300 \text{ u}$ , 3150—2360  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CO}_2\text{H}$ ), 1690 (C=O). — UV/Vis:  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 262 nm (4.76), 304 (3.74). —  $^1\text{H-NMR}$  ([ $\text{D}_6$ ]DMSO):  $\delta = -0.39$  (d, 1H, 11-H<sub>a</sub>,  $^3J_{11a,11b} = 8.9 \text{ Hz}$ ),  $-0.16$  (d, 1H, 11-H<sub>b</sub>), 7.12 (m, 2H, 8-, 9-H), 7.58 (m, 2H, 7-, 10-H), 7.76, 7.81 (s, 2H, 2-H, 5-H), 13.25 (bs, 1H,  $\text{CO}_2\text{H}$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ([ $\text{D}_6$ ]DMSO):  $\delta = 34.30$  (t, C-11), 112.2 (s, C-6), 114.2 (s, C-1), 115.0 (s, C-4), 127.1, 127.8, 129.6, 130.2, 131.4 (d, C-2, -5, -7, -8, -9, -10), 134.2 (s, C-3), 170.3 (s,  $\text{CO}_2\text{H}$ ). — MS:  $m/z$  (%) = 264 (33) [ $\text{M}^+$ ], 247 (10) [ $\text{M}^+ - \text{OH}$ ], 219 (36) [ $\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{H}$ ], 185 (51) [ $\text{M}^+ - \text{Br}$ ], 139 (100) [ $\text{C}_{11}\text{H}_7^+$ ],  $\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{H} - \text{HBr}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{BrO}_2$  (265.1) Ber. C 54.37 H 3.42 Gef. C 54.15 H 3.38

**3-Brom-4-(1-imidazolylcarbonyl)-1,6-methano[10]annulen (11):** Eine Lösung von 265 mg (1 mmol) **10** in 15 ml wasserfreiem THF wird mit 162.2 mg (1 mmol) *N,N'*-Carbonyldiimidazol und nach 2stdg. Rühren mit 100 mg (1.07 mmol) Anilin versetzt. Anschließend wird 24 h gerührt, mit 25 ml 5proz. Schwefelsäure angesäuert und dreimal mit Diethylether ausgeschüttelt. Die organische Phase wird durch Ausschütteln mit 30 ml einer gesättigten  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung

neutralisiert, getrocknet, eingeengt und säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, 15  $\times$  3 cm, Diethylether/n-Hexan 1:1). Ausb. 192 mg (61%), Schmp.  $72^{\circ}\text{C}$ . — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1720 \text{ cm}^{-1}$  (C=O). — UV/Vis:  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 262 nm (4.65), 325 (3.54). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -0.22$  [d, 1H, 11-H<sub>a</sub>,  $^3J_{11a,11b} = 9.2$ ,  $^4J_{2(5,7,10,11)} = 1.1 \text{ Hz}$ ], 0.05 (d, 1H, 11-H<sub>b</sub>), 7.13, 7.40 (m, 2H, 14-H, 15-H), 7.17 (m, 2H, 8-, 9-H), 7.47 (m, 2H, 7-, 10-H), 7.68, 7.70 (s, 2H, 2-, 5-H), 7.84 (s, 1H, 13-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 34.74$  (t, C-11), 112.7, 115.2, 115.8 (s, C-1, -3, -6), 117.0, 128.0, 128.7, 129.6, 130.1, 131.2, 132.2, 137.9 (d, C-2, -5, -7, -8, -9, -10, -2', -4', -5'), 132.5 (s, C-4), 166.7 (s, C=O). — MS:  $m/z$  (%) = 314 (5) [ $\text{M}^+$ ], 247 (58) [ $\text{M}^+ - \text{Imidazolyl}$ ], 235 (26) [ $\text{M}^+ - \text{Br}$ ], 219 (32) [ $\text{M}^+ - \text{Imidazolyl} - \text{CO}$ ], 140 (100) [ $\text{C}_{11}\text{H}_7^+$ ], 139 (71) [ $\text{C}_{11}\text{H}_7^+$ ].

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{BrN}_2\text{O}$  (315.2) Ber. C 57.17 H 3.52 N 8.89  
Gef. C 56.99 H 3.67 N 8.77

**3-Brom-4-[(tert-butoxycarbonyl)amino]-1,6-methano[10]annulen (12):** 201 mg (0.76 mmol) **10** werden zu einer Lösung von 480 mg (2.5 mmol) Azidophosphonsäure-diethylester und 102 mg (1 mmol) Triethylamin in 5 ml *tert*-Butylalkohol gegeben. Es wird 9 h unter Rückfluß erhitzt und auf Raumtemp. abgekühlt. Man gießt die Reaktionslösung auf 30 ml einer 5proz. Citronensäure-Lösung und schüttelt mit gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung sowie gesättigter NaCl-Lösung aus. Nach Trocknen und Eindampfen reinigt man säulenchromatographisch (Kieselgel, 20  $\times$  2.5 cm, Essigester (n-Hexan 1:10). Gelbes Pulver, 141 mg (55%), Schmp.  $99^{\circ}\text{C}$  (Hexan). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3620 - 3430 \text{ u}$ , 3425  $\text{cm}^{-1}$  (N—H), 1735 (C=O). — UV/Vis:  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 270 nm (4.67), 308 (sh, 3.81). —  $^1\text{H-NMR}$  ([ $\text{D}_6$ ]Aceton):  $\delta = -0.35$  [d, 1H, 11-H<sub>a</sub>,  $^3J_{11a,11b} = 8.9$ ,  $^4J_{2(5,7,10,11)} = 1.1 \text{ Hz}$ ], 0.04 (d, 1H, 11-H<sub>b</sub>), 1.55 (s, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 6.96 (m, 2H, 8-, 9-H), 7.46 (m, 2H, 7-, 10-H), 7.54, 7.57 (bs, 2H, 2-, 5-H), 7.77 (bs, 1H, NH). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ([ $\text{D}_6$ ]Aceton):  $\delta = 28.46$  (q,  $\text{CH}_3$ ), 35.78 (t, C-11), 80.80 [s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 114.5, 116.1 (s, C-1, -6), 114.8 (s, C-3), 126.1, 127.4, 127.7, 130.3, 130.7, 131.3 (d, C-2, -5, -7, -8, -9, -10), 133.1 (s, C-4), 154.4 (s, C=O). — MS:  $m/z$  (%) = 335 (2) [ $\text{M}^+$ ], 279 (7) [ $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8$ ], 235 (7) [ $\text{M}^+ - \text{CO}_2t\text{Bu}$ ], 200 (16) [ $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8 - \text{Br}$ ], 182 (15) [ $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9\text{O} - \text{Br}$ ], 156 (29) [ $\text{M}^+ - \text{CO}_2 - \text{C}_4\text{H}_8 - \text{Br}$ ].

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{BrNO}_2$  (336.2) Ber. C 57.16 H 5.40 N 4.17  
Gef. C 57.17 H 5.39 N 4.04

**4-Iod-1,6-methano[10]annulen-3-carbonsäure (13):** 795 mg (3 mmol) **10** in 50 ml wasserfreiem THF werden bei  $25^{\circ}\text{C}$  tropfenweise mit 1.88 ml (3 mmol) *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan (15proz. 1.6 M) versetzt, auf  $-100^{\circ}\text{C}$  gekühlt und nochmals mit derselben Menge *n*-Butyllithium versetzt. Nach 20 min. Rühren bei  $-95^{\circ}\text{C}$  wird die Reaktionslösung mit 838 mg (3.3 mmol) Iod versetzt, innerhalb von 30 min auf  $25^{\circ}\text{C}$  erwärmt, vorsichtig in 50 ml 2 N NaOH gegossen und mit  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  entfärbt. Man schüttelt zweimal mit je 20 ml Diethylether aus, säuert mit 5proz. Salzsäure an und schüttelt das Produkt dreimal mit je 20 ml Diethylether aus. Nach Trocknen und Eindampfen der organischen Phase löst man den ölichen Rückstand in 4 ml Diethylether und fällt mit 25 ml Hexan die Nebenprodukte aus. Die überstehende Lösung wird dekantiert und zur Fällung des Reaktionsprodukts mit weiteren 50 ml Hexan versetzt. Gelbes Pulver, 130 mg (14%), Schmp.  $187^{\circ}\text{C}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3650 - 3300 \text{ u}$ , 3150—2300  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CO}_2\text{H}$ ), 1693 (C=O). — UV/Vis:  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 263 nm (4.71), 322 (sh, 3.66). —  $^1\text{H-NMR}$  ([ $\text{D}_6$ ]DMSO):  $\delta = -0.41$  (d, 1H, 11-H<sub>a</sub>,  $^3J_{11a,11b} = 8.6 \text{ Hz}$ ),  $-0.16$  (d, 1H, 11-H<sub>b</sub>), 7.08 (m, 2H, 8-, 9-H), 7.53 (m, 2H, 7-, 10-H), 7.71 (s, 1H, 5-H), 7.96 (s, 1H, 2-H), 13.21 (bs, 1H,  $\text{CO}_2\text{H}$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 34.28$  (t, C-11), 89.97 (s, C-4), 112.2 (s, C-6), 115.8 (s, C-1), 126.9, 127.4, 129.0, 129.1, 130.1 (d, C-2, -7, -8, -9, -10), 137.4 (s, C-3), 138.1 (d, C-5), 171.5 (s,  $\text{CO}_2\text{H}$ ). —

MS:  $m/z$  (%) = 312 (100) [ $M^+$ ], 295 (16) [ $M^+ - OH$ ], 267 (39) [ $M^+ - CO_2H$ ], 185 (61) [ $M^+ - I$ ], 139 (92) [ $C_{11}H_7^+$ ].

$C_{12}H_9IO_2$  (312.1) Ber. C 46.18 H 2.91 Gef. C 46.04 H 3.03

**3,4-Dihydro-6,11-methano-1*H*-cyclodeca[*c*]pyran-1-on (14) und 1,2-Dihydro-7,12-methano-4*H*-cyclodeca[*c*]pyran-4-on (15):** Aus 265 mg (1 mmol) **10**, zweimal 0.625 ml (1 mmol) *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan (15proz., 1.6 M) und 0.5 ml Ethylenoxid analog zur Darstellung von **13**. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionslösung in 5proz. HCl gegossen, 1 h gerührt, dreimal mit Diethylether ausgeschüttelt und säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, 25 × 3 cm, Diethylether/*n*-Hexan 8:1 bis 3:1; Gradientenelution). Man erhält die Produkte im Gemisch 1:1 als gelbes Öl, das durch HPLC in seine Bestandteile ausgetrennt wird (Lichrosorb RP 18, 5  $\mu$ , 25 × 2 cm, Acetonitril/Wasser 1:1). **14**: gelbes Pulver, 5 mg (7%), Schmp. 187°C; **15**: gelbes Öl, 15 mg (7%).

**14:** IR (Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 1700 cm<sup>-1</sup> (C=O). — UV/Vis:  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 265 nm (4.59), 312 (3.60). — <sup>1</sup>H-NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = -0.25 [d, 1H, 13-H<sub>a</sub>, <sup>3</sup>*J*<sub>13a,13b</sub> = 9.0, <sup>4</sup>*J*<sub>5(7,10,12),13</sub> = 1.1 Hz], 0.03 [d, 1H, 13-H<sub>b</sub>], 3.22 (m, 2H, 3-H), 4.53 (m, 2H, 4-H), 7.08 (m, 2H, 8-, 9-H), 7.27 (bs, 1H, 5-H), 7.42, 7.54 (m, 1H, 7-, 10-H), 8.39 (bs, 1H, 12-H). — <sup>13</sup>C-NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 31.36 (t, C-4), 35.10 (t, C-13), 66.74 (t, C-3), 113.1, 118.3 (s, C-6, -11), 123.1 (s, C-4a), 126.4, 127.3, 128.0, 129.0, 130.7, 134.8 (d, C-5, -7, -8, -9, -10, -12), 136.1 (s, C-12a), 165.4 (s, C=O). — MS:  $m/z$  (%) = 212 (98) [ $M^+$ ], 194 (5) [ $M^+ - H_2O$ ], 182 (41) [ $M^+ - CH_2O$ ], 167 (60) [ $M^+ - CHO_2$ ], 153 (100) [ $M^+ - C_2H_3O_2$ ], 139 (23) [ $C_{11}H_7^+$ ].

$C_{14}H_{12}O_2$  (212.2) Ber. C 79.23 H 5.70 Gef. C 79.27 H 5.88

**15:** IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1710 cm<sup>-1</sup> (C=O). — UV/Vis:  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 265 nm (4.66), 320 (3.77). — <sup>1</sup>H-NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = -0.38 (dd, 1H, 13-H<sub>a</sub>, <sup>3</sup>*J*<sub>13a,13b</sub> = 9.2, <sup>4</sup>*J*<sub>6,13a</sub> = 1.3 Hz), 0.03 (d, 1H, 13-H<sub>b</sub>), 3.19 u. 3.58 (m, 2H, 2-H), 4.31 u. 4.66 (m, 2H, 1-H), 7.25 (m, 2H, 9-, 10-H), 7.39–7.64 (m, 3H, 6-, 8-, 11-H), 7.85 (d, 1H, 5-H, <sup>3</sup>*J*<sub>5,6</sub> = 9.2 Hz). — <sup>13</sup>C-NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 31.36 (t, C-1), 35.10 (t, C-13), 66.74 (t, C-2), 110.5, 119.4, 123.2 (s, C-7, -12, -12a), 127.2, 127.3, 127.4, 127.9, 128.3, 128.9 (d, C-5, -6, -8, -9, -10, -11), 142.4 (s, C-4a), 168.1 (d, C=O). — MS:  $m/z$  (%) = 212 (100) [ $M^+$ ], 194 (4) [ $M^+ - H_2O$ ], 182 (18) [ $M^+ - CH_2O$ ], 167 (53) [ $M^+ - CHO_2$ ], 153 (83) [ $M^+ - C_2H_3O_2$ ], 139 (14) [ $C_{11}H_7^+$ ].

$C_{14}H_{12}O_2$  Ber. 212.0838 Gef. 212.0838 (MS)

**3-Brom-4-*f*-(methoxamino)methyl-1,6-methano[10]annulen (18):** Eine Lösung von 2.49 g (10 mmol) **9** in 18 ml wasserfreiem Methanol wird mit 1.85 g (22 mol) *O*-Methylhydroxylamin-hydrochlorid versetzt, 24 h unter Rückfluß erhitzt, auf 0°C gekühlt und mit 4.0 g (43 mmol) Boran-Pyridin-Komplex versetzt. Dann werden innerhalb von 30 min 40 ml 10proz. HCl zugetropft, wobei ein weißer Feststoff ausfällt. Danach wird die Reaktionslösung 5 h gerührt, mit Kaliumcarbonat basisch gestellt, sodann fünfmal mit je 20 ml Diethylether ausgeschüttelt und das Produkt durch fünfmaliges Ausschütteln der organischen Phase mit 5proz. HCl extrahiert. Die wäßrige Phase wird wieder mit Kaliumcarbonat basisch gestellt und erneut fünfmal mit Diethylether extrahiert. Nach Trocknen und Eindampfen der etherischen Lösung reinigt man säulenchromatographisch (Kieselgel, 20 × 3 cm, Essigester/*n*-Hexan 1:20). Gelbes Öl, 1.54 g (55.5%), Sdp. 120°C/10<sup>-3</sup> mbar. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3310–3190 cm<sup>-1</sup> (N—H), 2950 (C—H). — UV/Vis:  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 203 nm (sh, 3.80), 263 (4.70), 305 (sh, 3.69). — <sup>1</sup>H-NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = -0.38 (d, 1H, 11-H<sub>a</sub>, <sup>3</sup>*J*<sub>11a,11b</sub> = 8.8 Hz), -0.08 (d, 1H, 11-H<sub>b</sub>), 3.60 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.25 (d, 1H, CH<sub>a</sub>H<sub>b</sub>NHOMe, <sup>3</sup>*J*<sub>CH<sub>a</sub>H<sub>b</sub></sub> = 8.8 Hz), 4.51 (d, 1H, CH<sub>a</sub>H<sub>b</sub>NHOMe), 6.05 (bs, 1H, NH), 6.99 (m, 2H, 8-, 9-H), 7.38 (m, 2H, 7-, 10-H), 7.46, 7.64 (s, 1H, 2-, 5-H). — <sup>13</sup>C-NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 34.85 (t, C-11), 59.35 (t, C-12), 61.59 (q, OCH<sub>3</sub>), 112.7,

114.2 (s, C-1, -6), 126.4, 127.0, 129.1, 129.8, 131.0, 131.3 (d, C-2, -5, -7, -8, -9, -10), 121.8 (s, C-3), 133.2 (s, C-4). — MS:  $m/z$  (%) = 279 (6) [ $M^+$ ], 248 (2) [ $M - OCH_3$ ], 233 (41) [ $M^+ - NHOCH_3$ ], 154 (100) [ $C_{12}H_{10}^+$ ;  $M - NHOCH_3 - Br$ ], 139 (18) [ $C_{11}H_7^+$ ].

$C_{13}H_{14}BrNO$  (280.2) Ber. C 55.73 H 5.04 N 5.00  
Gef. C 55.91 H 5.08 N 4.97

**1-Acetyl-1,2-dihydro-4,9-methanocyclodec[b]azet (19) und 1-Acetyl-1,2-dihydro-5,10-methanocyclodec[b]azet (20):** Eine Lösung von 966 mg (3.45 mmol) **18** in 7 ml Toluol und 3 ml Hexan wird zu 2.2 ml (3.45 mmol) einer auf -78°C gekühlten 1.6 M Lösung von Methylolithium in Diethylether getropft. Dann werden 2.2 ml (3.45 mmol) einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan auf einmal zugegeben. Es wird zunächst 30 min bei -78°C und dann 3 h bei -20°C gerührt. Anschließend gibt man nacheinander 0.15 ml Wasser, 10.2 g Acetanhydrid und 8.67 g Pyridin hinzu und röhrt 18 h bei 20°C. Man versetzt mit 50 ml Diethylether und schüttelt dreimal mit 5proz. HCl, dreimal mit 10proz. NaOH und dreimal mit gesättigter NaCl-Lösung aus. Nach Trocknen befreit man vom Lösungsmittel und reinigt säulenchromatographisch (Kieselgel, 25 × 3 cm, Essigester/*n*-Hexan, 1:1). Gelbe Kristalle, 512 mg (70%), Schmp. 53°C (Essigester/*n*-Hexan). — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1660 cm<sup>-1</sup> (C=O). — UV/Vis:  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 260 nm (4.71). — <sup>1</sup>H-NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = -0.90, -0.82, -0.30, -0.23 (d, 2H, 11-H), 2.01, 2.28 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.50, 4.60, 4.78, 4.82 (d, 2H, CH<sub>2</sub>N), 6.95–7.72 (m, 6H, aromat. H). — MS:  $m/z$  (%) = 211 (100) [ $M^+$ ], 196 (14) [ $M^+ - CH_3$ ], 168 (66) [ $M^+ - CH_3CO$ ], 154 (7) [ $C_{12}H_{10}^+$ ;  $M - CH_3CON$ ], 141 (56) [ $C_{11}H_9^+$ ], 139 (14) [ $C_{11}H_7^+$ ].

$C_{15}H_{14}O_2$  (226.3) Ber. C 79.60 H 6.20 N 6.63  
Gef. C 79.43 H 6.26 N 6.68

**4-Allyl-1,6-methano[10]annulen-3-carbonsäure (22) und 3,3'-Bi(1,6-methano[10]annulen)-4,4'-dicarbonsäure (23):** Zu 1.33 g (5 mmol) **10** in 20 ml wasserfreiem THF und 0.25 ml wasserfreiem 2-Propanol werden tropfenweise 5 ml (5 mmol) einer 1 M Natriumbis(trimethylsilyl)amid-Lösung in THF gegeben. Das Natrium-Salz von **10** wird sodann durch Zugabe von 40 ml Diethylether ausgefällt und nach 10 min abfiltriert. Nach Trocknen bei 110°C im Ölumpenvakuum erhält man ein ockerfarbenes Pulver. **21** 1.06 g (74%). Eine Lösung von 1.06 g (3.68 mmol) **21** in 20 ml wasserfreiem DMF wird unter strengem Sauerstoffausschluß unter Argon mit 1.91 g (7.06 mmol) Bis( $\pi$ -allylnickelchlorid) versetzt und 2.5 h bei 25°C gerührt. Der Ansatz wird in 150 ml 5proz. HCl gegossen, viermal mit je 30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ausgeschüttelt, die organische Phase getrocknet, vom Lösungsmittel befreit und säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, 3 × 25 cm, Essigester/*n*-Hexan/Ameisensäure 10:8:1). Fraktion 1 (**22**): 205 mg (25%), Schmp. 129°C; Fraktion 2 (**23**): 357 mg (52%), Schmp. 231°C.

**22:** IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3200–2100 cm<sup>-1</sup> (CO<sub>2</sub>H), 1680 (C=O), 1641 (C=C). — UV/Vis:  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 260 nm (4.71), 300 (sh, 3.81), 320 (sh, 3.61). — <sup>1</sup>H-NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = -0.21, 0.00 (d, 2H, 11-H<sub>a</sub>, <sup>3</sup>*J*<sub>11a,11b</sub> = 8.7 Hz), 3.85 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 5.07 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 6.08 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 7.02 (m, 2H, 8-, 9-H), 7.20 (bs, 1H, 5-H), 7.41 (m, 2H, 7-, 10-H), 8.10 (bs, 1H, 2-H). — <sup>13</sup>C-NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 35.00 (t, C-11), 40.96 (t, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 110.3, 116.6 (s, C-1, -6), 115.7 (t, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 126.1, 127.1, 129.3, 129.5, 129.6, 132.7, 138.4 (d, C-2, -5, -7, -8, -9, -10, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 128.7 (s, C-4), 136.7 (s, C-3), 176.8 (s, C=O). — MS:  $m/z$  (%) = 226 (100) [ $M^+$ ], 185 (55) [ $M - C_3H_5$ ], 181 (83) [ $M^+ - CO_2H$ ], 165 (80), 141 (28) [ $C_{11}H_9^+$ ], 139 (13) [ $C_{11}H_7^+$ ].

$C_{15}H_{14}O_2$  (226.3) Ber. C 79.62 H 6.24 Gef. C 79.71 H 6.18

**23:** IR (KBr): 3320–2360 cm<sup>-1</sup> (CO<sub>2</sub>H), 1691 (C=O). — UV/Vis:  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 205 nm (4.28), 269 (4.86), 314 (sh, 4.24). — <sup>1</sup>H-NMR ( $[D_6]DMSO$ ):  $\delta$  = -0.17 (d, 1H, 11-H<sub>a</sub>, <sup>3</sup>*J*<sub>11a,11b</sub> = 8.8 Hz),

–0.06 (d, 1 H, 11-H<sub>b</sub>), 6.98 (m, 2 H, 8-, 9-H), 7.00 (bs, 1 H, 2-H), 7.40 (m, 1 H, 7- oder 10-H), 7.62 (m, 1 H, 7- oder 10-H), 8.10 (bs, 1 H, 5-H), 10.82 (bs, 1 H, CO<sub>2</sub>H). — <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 33.38 (t, C-11), 110.9, 113.6 (s, C-6, -1), 126.1, 126.8, 127.2, 130.0, 130.1, 130.2 (d, C-2, -5, -7, -8, -9, -10), 133.6 (s, C-4), 141.8 (s, C-3), 171.9 (s, C=O). — MS: *m/z* (%) = 370 (0.6) [M<sup>+</sup>], 352 (0.6) [M<sup>+</sup> – H<sub>2</sub>O], 308 (100) [M<sup>+</sup> – CO<sub>2</sub>H – OH], 280 (18) [M<sup>+</sup> – 2CO<sub>2</sub>H], 265 (84) [M<sup>+</sup> – 2CO<sub>2</sub>H – CH<sub>3</sub>], 139 (52) [C<sub>11</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>].

C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> (370.4) Ber. C 77.82 H 4.90 Gef. C 77.81 H 4.92

*4-Phthalimido-1,6-methano[10]annulen-3-carbonsäure-ethylester* (24): Eine Lösung von 586 mg (2 mmol) 4, 392 mg (2.1 mmol) Kaliumphthalimid und 1.14 g (6 mmol) Kupfer(I)-iodid in 15 ml wasserfreiem, frisch destilliertem Dimethylacetamid wird 24 h unter Argon und Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird der Ansatz in 150 ml 4 N HCl gegossen, viermal mit je 30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert und nach Trocknen sowie Einengen säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, 3 × 17 cm, Essigester/n-Hexan 1:2). Hellelbes Pulver, 3.09 g (57%), Schmp. 211°C. — IR (KBr): ν = 1794 cm<sup>-1</sup> (Amid I), 1772 (Amid I), 1727 (C=O), 1709 (Amid II), 1704 (Amid II). — UV/Vis: λ<sub>max</sub> (lg ε) = 213 nm (4.54), 240 (sh, 4.45), 263 (4.78), 300 (sh, 3.93). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = –0.01 (d, 1 H, 11-H<sub>a</sub>, <sup>3</sup>J<sub>11a,11b</sub> = 8.8 Hz), 0.10 (d, 1 H, 11-H<sub>b</sub>), 1.12 (t, 3 H, CH<sub>3</sub>), 4.18 (q, 2 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.11 (m, 2 H, 8-, 9-H), 7.29 (bs, 1 H, 5-H), 7.45 (m, 1 H, 7-H), 7.55 (m, 1 H, 10-H), 7.79 (m, 2 H, 5-, 6'-H), 7.90, 8.01 (m, 1 H, 4', 7'-H), 8.40 (bs, 1 H, 2-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.92 (q, CH<sub>3</sub>), 34.68 (t, C-11), 61.47 (t, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 112.7, 114.0 (s, C-1, C-6), 123.6, 123.7, 127.2, 127.8, 129.8, 130.0, 130.8, 134.1, 134.2, 134.3 (d, C-2, -5, -7, -8, -9, -10, -4', -5', -6', -7'), 125.7, 127.0, 132.1, 132.2 (s, C-3, -4, -3a', -7a'), 167.8, 168.0, 168.8 (s, C-1', -3', CO<sub>2</sub>Et). — MS: *m/z* (%) = 359 (40) [M<sup>+</sup>], 314 (33) [M<sup>+</sup> – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O], 286 (100) [M<sup>+</sup> – CO<sub>2</sub>Et], 139 (8) [C<sub>11</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>].

C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>4</sub> (359.4) Ber. C 73.54 H 4.77 N 3.90  
Gef. C 73.50 H 4.80 N 4.06

*4-Amino-1,6-methano[10]annulen-3-carbonsäure-ethylester* (25): Eine Suspension von 1.01 g (2.80 mmol) 24 in 40 ml Toluol wird mit 40 ml 40proz. Methylamin-Lösung übergossen und 4 h kräftig gerührt. Man extrahiert viermal mit Toluol, trocknet und befreit vom Lösungsmittel. Aus Hexan bei –78°C orangefarbenes Pulver, 475 mg (74%), Schmp. 82°C. — IR (KBr): ν = 3495 cm<sup>-1</sup> (N–H), 3385 (N–H), 1674 (C=O). — UV/Vis: λ<sub>max</sub> (lg ε) = 207 nm (3.87), 263 (4.37), 286 (4.52), 323 (sh, 3.75), 429 (3.39). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.25 (d, 1 H, 11-H<sub>a</sub>, <sup>3</sup>J<sub>11a,11b</sub> = 9.2 Hz), 0.74 (d, 1 H, 11-H<sub>b</sub>), 1.41 (t, 3 H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub></sub> = 7.1 Hz), 4.35 (q, 2 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 6.42 (bs, 1 H, 5-H), 6.47 (bs, 2 H, NH<sub>2</sub>), 6.53 (m, 1 H, 9-H), 6.70 (m, 1 H, 8-H), 7.27 (m, 1 H, 7-H), 7.33 (m, 1 H, 10-H), 7.50 (bs, 1 H, 2-H). — <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton): δ = 14.64 (q, CH<sub>3</sub>), 36.77 (t, C-11), 60.77 (t, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 71.18 (s, C-4), 107.0 (s, C-6), 113.2 (d, C-5), 115.0 (s, C-1), 123.8, 128.2, 130.2, 130.6, 133.1 (d, C-2, -7, -8, -9, -10), 128.0 (s, C-3), 170.9 (s, C=O). — MS: *m/z* (%) = 229 (84) [M<sup>+</sup>], 200 (13) [M<sup>+</sup> – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>], 183 (71) [M<sup>+</sup> – C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O], 156 (100) [M<sup>+</sup> – CO<sub>2</sub>Et], 139 (5) [C<sub>11</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>].

C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub> (229.3) Ber. C 73.34 H 6.59 N 6.11  
Gef. C 73.08 H 6.69 N 6.19

*4-[Bis(methoxycarbonyl)methyl]-1,6-methano[10]annulen-3-carbonsäure* (26): Eine Lösung von 249 mg (0.94 mmol) 10 und 8 mg (0.056 mmol) Kupfer(I)-bromid in 2 ml wasserfreiem Malonsäuredimethylester wird unter Argon mit 58 mg (2.4 mmol) Natriumhydrid versetzt. Nach 90 min. Rühren bei 80°C wird abgekühlt, auf 150 ml Wasser gegossen und die wäßrige Phase viermal mit je 3 ml Diethylether ausgeschüttelt, filtriert und mit 5proz. HCl angesäuert (pH < 1). Abschließend wird das Reaktionsprodukt dreimal mit 30 ml Diethylether extrahiert, der Extrakt getrocknet, vom Lö-

sungsmittel befreit und säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, 15 × 2 cm, *n*-Hexan/Essigester/HCO<sub>2</sub>H 100:40:1). Aus Benzol/Hexan gelbes Pulver, 182 mg (71%), Schmp. 132°C. — IR (KBr): ν = 3240–2340 cm<sup>-1</sup> (CO<sub>2</sub>H), 1755 (C=O), 1738 (C=O), 1670 (C=O). — UV/Vis: λ<sub>max</sub> (lg ε) = 268 nm (4.60), 303 (3.81), 388 (2.80). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = –0.40 (d, 1 H, 11-H<sub>a</sub>, <sup>3</sup>J<sub>11a,11b</sub> = 8.5 Hz), –0.07 (d, 1 H, 11-H<sub>b</sub>), 3.62, 3.74 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 5.67 [s, 1 H, CH(CO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>], 7.05 (m, 2 H, 8-, 9-H), 7.30 (bs, 1 H, 2-H), 7.57 (m, 2 H, 7-, 10-H), 8.05 (bs, 1 H, 5-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 34.26 (t, C-11), 52.53, 52.63 (q, CH<sub>3</sub>), 55.76 [d, CH(CO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>], 111.0, 113.4 (s, C-1, -6), 126.4, 127.0, 128.8, 129.7, 129.8, 131.5 (d, C-2, -5, -7, -8, -9, -10), 128.5 (s, C-3), 129.2 (s, C-4), 168.6, 169.3, 170.9 (s, C=O). — MS: *m/z* (%) = 316 (7) [M<sup>+</sup>], 284 (35) [M<sup>+</sup> – CH<sub>4</sub>O], 266 (2) [M – CH<sub>4</sub>O – H<sub>2</sub>O], 252 (100) [M<sup>+</sup> – 2CH<sub>4</sub>O], 239 (10) [M<sup>+</sup> – CH<sub>4</sub>O – CO<sub>2</sub>H], 197 (74) [M – 2CO<sub>2</sub>Me – H], 139 (10) [C<sub>11</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>].

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub> Ber. 316.0947 Gef. 316.0948 (MS)

*4-Acetyl-1,6-methano[10]annulen-3-carbonsäure* (28): Aus 122 mg (0.46 mmol) 10, 4 mg (28 μmol) Kupfer(I)-bromid und 30 mg (1.2 mmol) NaH (80% in Paraffin) in 2 ml wasserfreiem Acetylacetan analog zur Darstellung von 26. Vor dem Aufarbeiten wird noch mit 20 ml 3 N NaOH versetzt und 3 h gerührt. Es wird wiederum säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, 15 × 2 cm, *n*-Hexan/Essigester/HCO<sub>2</sub>H 120:20:1). Aus Benzol/Hexan hellgelbes Pulver, 95 mg (85%), Schmp. 135°C. — IR (KBr): ν = 3240–2340 cm<sup>-1</sup> (CO<sub>2</sub>H), 1710 (C=O), 1680 (C=O). — UV/Vis: λ<sub>max</sub> (lg ε) = 268 nm (4.64), 314 (3.78). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = –0.19 (m, 1 H, 11-H<sub>a</sub>), –0.02 (d, 1 H, 11-H<sub>b</sub>, <sup>3</sup>J<sub>11a,11b</sub> = 9.8 Hz), 1.77 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 3.27, 3.49 (d, 2 H, CH<sub>2</sub>CO, <sup>3</sup>J<sub>CH<sub>2</sub>CO</sub> = 15.6 Hz), 4.43 (bs, 1 H, CO<sub>2</sub>H), 7.05 (m, 2 H, 7-, 8-H), 7.27 (bs, 1 H, 2-H), 7.40, 7.52 (m, 1 H, 10-, 7-H), 8.24 (bs, 1 H, 2-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 27.92 (q, CH<sub>3</sub>), 34.52 (t, CH<sub>2</sub>CO), 35.05 (t, C-11), 112.8, 122.2 (s, C-1, -6), 126.5, 128.1, 128.8, 129.8, 130.7, 134.4 (d, C-2, -5, -7, -8, -9, -10), 125.9, 132.7 (s, C-3, -4), 167.6 (s, CO<sub>2</sub>H), 204.9 (COCH<sub>3</sub>). — MS: *m/z* (%) = 242 (7) [M<sup>+</sup>], 224 (17) [M<sup>+</sup> – H<sub>2</sub>O], 199 (13) [M<sup>+</sup> – H<sub>3</sub>CCO], 182 (59) [M<sup>+</sup> – H<sub>3</sub>CO – OH], 154 (85) [M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>CO – CO<sub>2</sub>H], 139 (9) [C<sub>11</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>], 43 (100).

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> Ber. 242.0943 Gef. 242.0942 (MS)

\* Herr Professor Ulrich Schöllkopf zum 65. Geburtstag gewidmet.

[1] <sup>[1a]</sup> R. Neidlein, U. Jäschke, A. Gieren, G. Weber, T. Hübner, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 356–358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 346–347. — <sup>[1b]</sup> U. Jäschke, Dissertation, Universität Heidelberg, **1986**.

[2] R. Neidlein, U. Jäschke, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 1359–1361.

[3] R. Neidlein, U. Jäschke, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 1861–1863.

[4] H. Suschitzky, W. Kramer, R. Neidlein, P. Rosyk, Th. Bohn, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1991**, 923–927.

[5] R. Neidlein, A. A. Johmann, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1991**, 46, 111–116.

[6] R. Neidlein, A. A. Johmann, *Monatsh. Chem.* **1991**, 122, 215–227.

[7] R. Neidlein, Y. Lu, W. Kramer, *Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.)* **1991**, 324, 529–531.

[8] R. Neidlein, P. Rosyk, *Synthesis* **1991**, 123–125.

[9] <sup>[9a]</sup> E. Vogel, *Pure Appl. Chem.* **1982**, 54, 1015–1039. — <sup>[9b]</sup> W. Püttmann, Dissertation, Universität Köln, **1980**. — <sup>[9c]</sup> W. Dutchatsch, Dissertation, Universität Köln, **1982**. — <sup>[9d]</sup> E. Vogel, J. Ippen, V. Buch, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 592–593; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 566–597. — <sup>[9e]</sup> V. Buch, Dissertation, Universität Köln, **1973**. — <sup>[9f]</sup> R. Neidlein, M. Kohl, W. Kramer, *Helv. Chim. Acta* **1989**, 72, 1311–1318. — <sup>[9g]</sup> J. Sombroek, Dissertation, Universität Köln, **1974**. — <sup>[9h]</sup> O. Tillman, Dissertation, Universität Köln, **1978**. — <sup>[9i]</sup> E. Vogel, J. Sombroek, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 1627–1630. — <sup>[9j]</sup> R. Schäfer, Dissertation, Universität Köln, **1974**. — <sup>[9k]</sup> V. Ullrich, Dissertation, Universität Köln, **1974**.

- tation, Universität Heidelberg, **1986**. — <sup>[19]</sup> L. Tadesse, Dissertation, Universität Heidelberg, **1986**.
- <sup>[10]</sup> E. Vogel, H. M. Deger, J. Soembrek, J. Palm, A. Wagner, J. Lex, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 43–45; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 41–43.
- <sup>[11]</sup> E. Vogel, B. Glinka, unveröffentlichte Ergebnisse; B. Glinka, Diplomarbeit, Universität Köln, **1980**.
- <sup>[12]</sup> H. M. Deger, Dissertation, Universität Köln, **1978**.
- <sup>[13]</sup> J. Boutagy, R. Thomas, *Chem. Rev.* **1974**, *74*, 87–99.
- <sup>[14]</sup> G. Lefèvre, J. Seyden-Penne, *Chem. Commun.* **1970**, 1308–1309.
- <sup>[15]</sup> K. A. Kingensmith, W. Püttmann, E. Vogel, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3375–3380.
- <sup>[16]</sup> D. B. Dess, J. C. Martin, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4155–4156.
- <sup>[17]</sup> H. A. Staab, M. Lücking, F. H. Dürr, *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 1275–1283.
- <sup>[18]</sup> K. Ninomiya, T. Shioiri, S. Yamada, *Tetrahedron* **1974**, *30*, 2151–2157.
- <sup>[19]</sup> P. Beak, G. W. Selling, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 5574–5580.
- <sup>[20]</sup> D. E. Korte, L. S. Hegedus, R. K. Wirth, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1329–1340.
- <sup>[21]</sup> R. Csuk, B. I. Gläzner, A. Fürstner, *Adv. Organomet. Chem.* **1988**, *28*, 85–137.
- <sup>[22]</sup> Siehe hierzu z. B. Lit. <sup>[9e, 15a]</sup>. — <sup>[22a]</sup> Y. Lu, Dissertation, Universität Heidelberg, **1990**. — <sup>[22b]</sup> W. Klug, Dissertation, Universität Köln, **1972**.
- <sup>[23]</sup> <sup>[23a]</sup> E. Vogel, W. Schröck, W. A. Böll, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 753–754; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 732–733. — <sup>[23b]</sup> R. Neidlein, W. Wirth, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 1263–1270. — <sup>[23c]</sup> R. Neidlein, G. Lautenschläger, *Chem.-Ztg.* **1988**, *112*, 143–144.
- <sup>[24]</sup> A. Bruggink, A. McKillop, *Tetrahedron* **1975**, *31*, 2607–2619.

[14/92]

## CAS-Registry-Nummern

- 1:** 28172-94-3 / **2:** 142797-62-4 / **3:** 142797-63-5 / **4:** 142797-64-6 / **8:** 142797-65-7 / **9:** 142797-66-8 / **10:** 142797-67-9 / **11:** 142797-68-0 / **12:** 142797-69-1 / **13:** 142797-70-4 / **14:** 142797-71-5 / **15:** 142797-72-6 / **18:** 142797-73-7 / **19:** 142797-74-8 / **20:** 142797-75-9 / **21:** 142797-76-0 / **22:** 142797-77-1 / **23** (Isomer 1): 142797-78-2 / **23** (Isomer 2): 142864-84-4 / **24:** 142797-79-3 / **25:** 142797-80-6 / **26:** 142797-81-7 / **28:** 142797-82-8 / (Diethylphosphono)essigsäure-ethylester: 867-13-0