

KONDENSATIONSREAKTIONEN VON 2-FORMYL-1,6-METHANO-[10]ANNULEN

Richard NEIDLEIN* und Ralf WINKLER**

*Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg, B.R.D.*Eingegangen am 8. Juni 1990
Angenommen am 10. Juli 1990*Herrn Kollegen Miroslav Protiva mit dem besten Wünschen sowie herzlichen Grüßen zu seinem 70. Geburtstag gewidmet.*

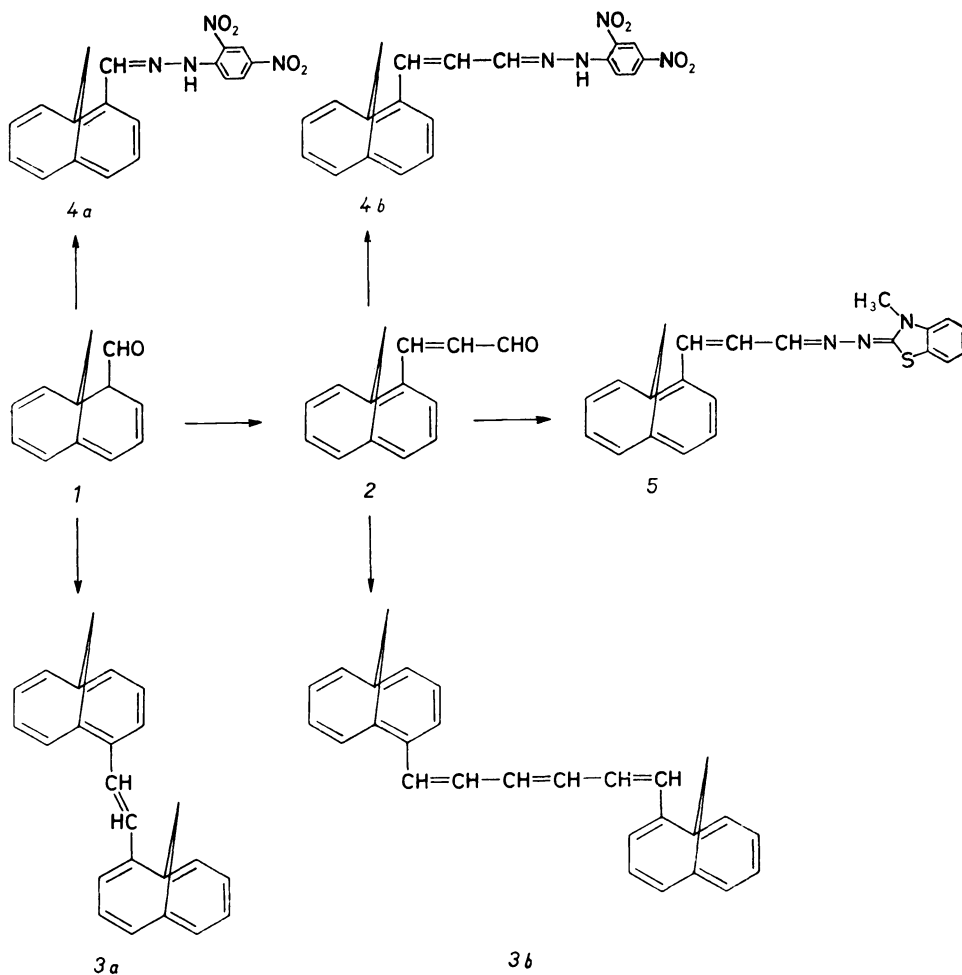
2-Formyl-1,6-methano[10]annulen (1) reagiert mit 1,3-Dioxan-2-yl-methyltriphenylphosphoniumbromid zu 2-(1,6-Methano[10]annulen-2-yl)-propenal (2). Aldehyd 1 reagiert unter TiCl_4 -Zink-Katalyse zu 1,2-Bis-(1,6-methano[10]annulen-2-yl)-ethen 3a, und Vinyloge 2 zu 1,6-Bis-(1,6-methano[10]annulen-2-yl)-hexa-1,3,5-trien 3b. Während sich sowohl 1 als auch 2 in ihre 2,4-Dinitrophenylhydrazone 4a und 4b überführen lassen, gelingt nur im Falle des aliphatischen Aldehydes 2 die Reaktion zum N-Methylbenzthiazolinonhydrazon 5. Aldehyd 1 reagiert jeweils unter Baseneinwirkung mit N-Methyliodiden aromatischer 2-Methyl- und 4-Methyl-Azaheterocyclen zu den Stilbazolderivaten 6a–6f, mit Malonsäuredinitril zu 1,1-Dicyano-2-(1,6-methano[10]annulen-2-yl)-ethen 7, mit Tetraiodmethan zu 1,1-Diiod-2-(1,6-methano[10]annulen-2-yl)-ethen 8 und mit Nitromethan zu 1-(1,6-Methano[10]annulen-2-yl)-2-nitroethen 9.

Ausgehend von 2-Formyl-1,6-methano[10]annulen (1) gelingt¹ die Darstellung des "Zimtaldehyd-Analogons" des 1,6-Methano[10]annulens, 2-(1,6-Methano[10]annulen-2-yl)-propenal (2). Das Synthesekonzept für die Darstellung dieses α,β -ungesättigten Aldehyds basiert auf der Wittig-Reaktion². Als Syntheton zur Verlängerung der Kohlenstoffkette dient 1,3-Dioxan-2-yl-methyltriphenylphosphoniumbromid, das leicht aus 2-Brommethyl-1,3-dioxolan³ und Triphenylphosphin herstellbar ist. Aldehyd 1 reagiert bei 80°C (Badtemperatur) mit 1,3-Dioxan-2-yl-methyltriphenylphosphoniumbromid und LiOCH_3 in wasserfreiem Dimethylformamid in einer Ausbeute von 75% zu 2 (Schema 1). Aldehyd 2 zeigt im IR-Spektrum eine für Carbonylverbindungen charakteristische Absorptionsbande bei 1670 cm^{-1} , die Signale der olefinischen Protonen H- α und H- β im ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) erscheinen bei δ 6.89 und δ 7.88.

Die Aldehyde 1 und 2 lassen sich einer McMurry-Reaktion in Gegenwart von TiCl_4/Zn (in THF)⁴ bzw. TiCl_3/Li (in Dimethoxyethan)⁵ unterwerfen, wobei jeweils

** Siehe ref.¹.

der Syntheseweg mit TiCl_4/Zn in wasserfreiem THF zu erheblich höheren Ausbeuten führt. 1,2-Bis-(1,6-methano[10]annulen-2-yl)-ethen (**3a**) und 1,6-Bis-(1,6-methano[10]annulen-2-yl)-hexa-1,3,5-trien (**3b**) sind bei Raumtemperatur stabile, kristalline Verbindungen.



SCHEMA 1

In den in deuteriertem Chloroform aufgenommenen Kernresonanzspektren liegen die Signale der beiden olefinischen Protonen von **3a** im Bereich von δ 7.05, also dicht bei den Resonanzen der aromatischen Protonen des 1,6-Methano[10]annulen-

-Grundgerüsts (δ 7.10–7.79). Diese Tatsache läßt auf das Vorliegen eines *trans*-Stilbens schließen, da bei einem *cis*-Stilben für die olefinischen Wasserstoffatome eine Signallage bei δ 6.50–6.60 zu erwarten wäre. Die UV-Spektren von 3a und 3b weisen das annulentytische Dreibanden-System auf. Die mittlere dieser Banden ist häufig nur als Schulter der kurzwelligsten und intensivsten Bande sichtbar.

Die beiden Aldehyde 1 und 2 lassen sich als 2,4-Dinitrophenylhydrazone 4a und 4b charakterisieren. Beide Dinitrophenylhydrazone fallen als intensiv rot gefärbte Kristalle in hohen Ausbeuten an. Das IR-Spektrum zeigt eine deutliche —C=N— -Bande bei 1 635 (4a) bzw. 1 615 cm^{-1} (4b) sowie die typischen Absorptionsbanden der Nitrogruppen bei \approx 1 320 und 1 520 cm^{-1} .

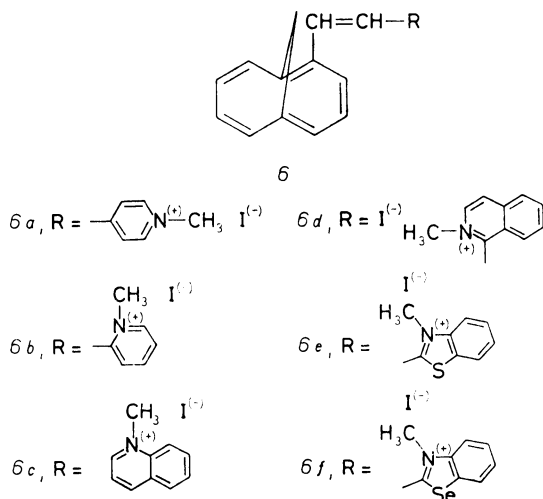
Während die Umsetzung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin eine allgemeine Nachweisreaktion für aromatische und aliphatische Aldehyde darstellt, dient N-Methylbenzthiazolon-2-hydrazon⁶ als empfindliches Reagenz für aliphatische Aldehyde. In ethanolischer Lösung reagiert Aldehyd 2 mit N-Methylbenzthiazolon-2-hydrazon in Gegenwart von geringen Mengen an Eisessig bei 60°C innerhalb 1 h zu Azin 5, der aromatische Aldehyd 1 hingegen setzt sich mit N-Methylbenzthiazolon-2-hydrazon erwartungsgemäß nicht um.

Interessant ist der Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Azin 5 und der Ausgangsverbindungen 2. Im Kernresonanzspektrum (CDCl_3) von Aldehyd 2 erscheint das Singulett der Carbonylbande bei δ 9.74, das Dublett des CH=N- Protons im Benzthiazolonhydrazon 5 bei δ 9.80. Während im Falle des Propenals 2 das Proton H_A (d, δ 7.88) stärker entschirmt ist als das der Carbonylgruppe benachbarte Wasserstoffatom H_B (dd, δ 6.89), ist im Falle von 5 das Wasserstoffatom H_A (d, δ 7.72) stärker abgeschirmt als das in Nachbarschaft zur CH=N- Gruppierung stehende Proton H_B (dd, δ 8.27).

α -Stilbazol-methyliodide⁷ entstehen aus Kondensationsreaktionen aromatischer Aldehyde mit 1,2-Dimethylpyridiniumiodid. Um den Aldehyd 1 entsprechend mit methylierten Heterocyclen umzusetzen wurden verschiedene 2-Methyl- und 4-Methyl-Azaheterocyclen zunächst jeweils am Stickstoffatom methyliert und in ihre Methyliodide übergeführt. Versuche, die Stilbazolderivate 6a–6f direkt aus Aldehyd 1 und den nicht N-methylierten Azaheterocyclen zu synthetisieren, führten nicht zum Erfolg. Der Grund hierfür dürfte in der geringeren C-Nukleophilie der Methylgruppe des Heterocyclus gegenüber den zusätzlich am Stickstoffatom methylierten Verbindungen sein. Erst mit diesen aktivierten Methyliodiden kann die basenkatalysierte Kondensationsreaktion mit Aldehyd 1 stattfinden. Die Methyliodide wurden jeweils aus den entsprechenden Heterocyclen durch Reaktion mit Iodmethan in wasserfreiem Isopropanol unter Rückfluß kristallin erhalten und aus Ethanol umkristallisiert⁸.

Diese quartären Stickstoffverbindungen werden mit Aldehyd 1 durch Erhitzen unter Rückfluß in wasserfreiem Ethanol in Gegenwart von Piperidin als Base in

einer Aldolkondensation umgesetzt⁹ (Schema 2); die Reaktionsdauer beträgt 20–24 h. Die Produkte **6a–6f** fallen in Ausbeuten von 54–78% an (Tabelle I).



SCHEMA 2

In der Lage der Resonanzsignale des ^1H -NMR-Spektrums unterscheiden sich **6a–6f** kaum voneinander. Die Dubletts der Methanobrücke (C_{11}) erscheinen im Bereich von δ -0.44 bis -0.18 , das Singulett der Methylgruppe am Stickstoff ($\text{N}-\text{CH}_3$) bei δ 4.15 – 4.27 . Als Lösungsmittel wurde in allen Fällen (Tabelle II) $\text{DMSO}-d_6$ verwendet. Stilbazole **6e–6f** ließen sich nicht massenspektrometrisch vermessen.

TABELLE I

Synthese der Stilbazolderivate **6a–6f**

Verbindung	Heterocyclus	Reaktionszeit	Schmp.	% Ausbeute
6a	4-Methylpyridin	24 h	220°C	65
6b	2-Methylpyridin	24 h	198°C	54
6c	4-Methylchinazolin	22 h	247°C	78
6d	2-Methylchinazolin	24 h	208°C	72
6e	2-Methylbenzothiazol	20 h	200°C	73
6f	2-Methylbenzoselenazol	24 h	203°C	44

Stilbazole **6a** und **6b** fallen als ockerfarbene, **6c–6f** als dunkelrote Kristalle an. Umkristallisation erfolgte jeweils aus wasserfreiem Ethanol.

Das 1,1-Dicyano-2-(1,6-methano[10]annulen-2-yl)-ethen (**7**) entsteht bei der Reaktion von **1** mit Malonsäuredinitril, Titan-IV-chlorid und Pyridin¹⁰ in Dichlormethan in 61% Ausbeute (Schema 3). Das Gelingen der Synthese läßt sich deutlich aus dem IR-Spektrum ablesen. Einerseits verschwindet die Carbonylbande der Ausgangsverbindung **1** (1680 cm^{-1}), andererseits sind die neu eingeführten Nitrilgruppen durch ihre charakteristischen IR-Absorptionen bei 2235 cm^{-1} zu erkennen. Im massenspektrometrischen Zerfallsmuster von **7** fällt der Basepeak mit der Masse m/z : 90 auf ($\text{C}_{15}\text{H}_{10}$), der sich durch Abspaltung von Stickstoff ($M - 28$; $M - \text{N}_2^+$) erklären läßt. Im Massenspektrum des Diiod-Analogons **8** erkennt man im Vergleich zu **7** einen deutlichen $M - \text{I}_2$ -Peak ($M - 254$; 87).

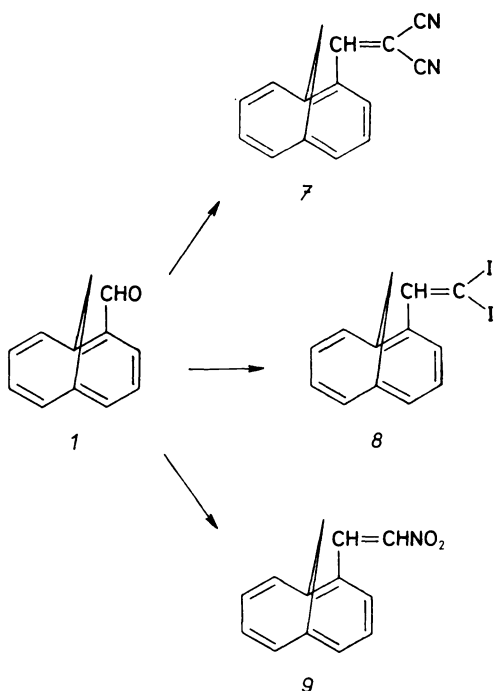
1,1-Dihalogensmethylenverbindungen sind wichtige Synthesebausteine zur Darstellung von Allenen, Acetylenen und α,β -ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren. Die Synthese der 1,1-Diiodalkene gelingt ausgehend von Aldehyden und Triphenylphosphin/Tetraiodmethan; Ketone reagieren hingegen mit diesem Reagenz nicht^{11,12}. Tetraiodmethan wird mit der doppelt-molaren Menge an Triphenylphosphin in wasserfreiem CH_2Cl_2 1/4 h bei 0°C zur Reaktion gebracht, ehe **1** zugegeben wird. Nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur wird Zinkpulver zugesetzt, um das gebildete $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PI}_2$ zu zerstören. Nach Waschen mit 20% Natriumthiosulfatlösung wird die filtrierte Reaktionslösung eingeengt, **8** schließlich durch langsame Zugabe von *n*-Hexan ausgefällt. Das 1,1-Diiod-2-(1,6-methano[10]annulen-2-yl)-ethen (**8**) ist eine ockerfarbene, kristalline Substanz, die bei 205°C schmilzt.

Die Synthese des 1-(1,6-Methano[10]annulen-2-yl)-2-nitroethens (**9**), ausgehend von Aldehyd **1**, Nitromethan und Ethylendiammoniumdiacetat, gelingt bei Raumtemperatur, während bei Verwendung von KOH als Base kein Produkt **9** erhalten wurde. Für Umsetzungen C-nukleophiler Verbindungen mit Carbonylgruppen ist

TABELLE II

¹H-NMR-Daten von **6a–6f** (δ , ppm)

Verbindung	N—CH ₃	Methanobrücke	
6a	4.27	—0.39	—0.26
6b	4.27	—0.43	—0.18
6c	4.25	—0.38	—0.25
6d	4.26	—0.40	—0.26
6e	4.26	—0.39	—0.25
6f	4.15	—0.44	—0.25



SCHEMA 3

Ethylendiammoniumdiacetat ein effektiver und milder Katalysator¹³. Nach Basenzugabe färbt sich die Lösung von 1 in Nitromethan allmählich rot; nach 24 h Reaktionsdauer entfernt man das Lösungsmittel i. Vak., reinigt den Rückstand sc an Silicagel (CH_2Cl_2) und erhält 9 als schwach gelbes Öl. Im IR-Spektrum von 9 dominieren die Valenzschwingungsbanden der Nitrogruppe. Die asymmetrische Valenzschwingung erscheint bei 1510 cm^{-1} , die symmetrische Valenzschwingungsbande bei 1332 cm^{-1} . Im Massenspektrum bildet der Peak der Masse m/z 165 ($\text{C}_{13}\text{H}_9^+$) wie auch beim Diiodethen 8 den Basepeak. Als Primärfragmentierung des Molekülions ist dagegen nicht der Verlust eines NO_2 -Radikals energetisch begünstigt, wie aus den relativ niedrigen Intensitäten der $\text{M} - \text{NO}_2^+$ -Peaks zu erkennen ist. Im Kernresonanzspektrum erscheinen die Signale der beiden olefinischen Protonen des Nitroethens als Dubletts bei δ 7.76 ($\text{H}_b - \text{C}_1$) und δ 8.41 ($\text{H}_a - \text{C}_2$).

EXPERIMENTELLER TEIL

Schmelzpunkte (nicht korrigiert): Schmelzpunktmikroskop der Fa. Reichert, Wien. IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gerät 325. UV/VIS-Spektren: DMR4 der Fa. Carl Zeiss, Oberkochen. ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren: WM 250 (250 MHz für ^1H und 62.89 MHz für ^{13}C) der Fa. Bruker,

Karlsruhe. Massenspektren: MAT 311 A und MAT 44 der Fa. Varian, Bremen. Elementaranalysen: Automatischer C,H,N-Analysator der Fa. Heraeus, Hanau. Die Lösungsmittel und Reagentien wurden nach den üblichen Methoden getrocknet und gereinigt.

3-(Bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-2-yl)-propenal (2)

Zu einer Lösung von 22.71 g (52.94 mmol) 1,3-Dioxan-2-yl-methyltriphenylphosphoniumbromid und 6 g (35.29 mmol) 2-Formyl-1,6-methano[10]annulen 1 in 75 ml Dimethylformamid läßt man binnen 3 h bei 85°C Badtemperatur unter Argonatmosphäre eine Lösung von 2 g (52.94 mmol) LiOCH₃ in 50 ml wasserfreiem Methanol zutropfen. Nach weiteren 12 h Rühren bei gleicher Badtemperatur und Hydrolyse mit 600 ml Wasser wird mit Ether extrahiert. Nach Entfernen des Ethers i. Vak. wird der Rückstand in 50 ml THF aufgenommen, mit 50 ml 10% HCl versetzt, 3 h bei Raumtemperatur gerührt, mit 200 ml Wasser versetzt und mit Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden dreimal mit gesättigter NaHCO₃-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Einengen des Lösungsmittels, wobei Triphenylphosphinoxid auskristallisiert, reinigt man den Rückstand über Silicagel (Petrolether 40/60/Essigsäureethylester 1 : 1): 5.2 g (75%) 2, gelbe Kristalle, Schmp. 17°C. IR (Film): 3 022, 2 958, 1 670 (CHO), 1 610 (C=C), 1 488, 1 254 (Annulen), 1 135, 975 cm⁻¹. ¹H NMR (CDCl₃): -0.33 (d, 1 H, H_a-C₁₁); -0.12 (d, 1 H, H_b-C₁₁); 6.89 (dd, 1 H, H_B); 7.06-7.70 (m, 7 H, aromat. H); 7.88 (d, 1 H, H_A); 9.74 (d, 1 H, CHO). MS (100 eV, 70°C), *m/z* (%): 196 (M⁺, 74), 195 (M - 1⁺, 44), 165 (100), 152 (96). Für C₁₄H₁₂O (196.3) ber.: 85.68% C, 6.16% H; gef.: 85.72% C, 6.13% H.

1,2-Bis-(bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-2-yl)-ethen (3a)

Zu einer Lösung von 1.24 g (6.57 mmol) TiCl₄ in 50 ml THF (über LiAlH₄ destilliert) gibt man unter Eiskühlung und Argonatmosphäre portionsweise 0.88 g (13.5 mmol) Zinkstaub, wodurch sich die Lösung infolge Ti-II-Salzbildung schwarz färbt; Zugabe von 1 ml Pyridin, danach eine Lösung von 1 g (5.88 mmol) 2-Formyl-1,6-methano[10]-annulen 1 in 10 ml wasserfreiem THF. Nach 20 min Erhitzen unter Rückfluß läßt man langsam 50 ml 10% K₂CO₃-Lösung zutropfen und extrahiert mit Ether. Das Filtrat wird mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer eingedampft. Der Rückstand wird in wenig Dimethoxyethan aufgenommen, 3a durch Zugabe von n-Pentan ausgefällt: 0.76 g (83%) 3a, ockerfarbene Kristalle, Schmp. 147°C. IR (KBr): 2 943, 1 252 (Annulen), 1 120, 760 cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃): -0.41 (d, 2 H, H_a-C₁₁, H_a-C₁₁); -0.36 (d, 2 H, H_b-C₁₁, H_b-C₁₁); 7.05 (d, 2 H, olef. H); 7.10-7.79 (m, 14 H, aromat. H). UV (CH₃CN), λ_{max} (lg ε): 241 (4.38), 279 (4.26), 386 (4.09). MS (100 eV, 120°C), *m/z* (%): 309 (M + 1⁺, 25), 308 (M⁺, 96), 165 (100). Für C₂₄H₂₀ (308.4) ber.: 93.46% C, 6.54% H; gef.: 93.49% C, 6.44% H.

1,6-Bis-(bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-2-yl)-hexa-1,3,5-trien (3b)

Zu einer Lösung von 1.27 g (6.72 mmol) TiCl₄ in 80 ml THF (über LiAlH₄ destilliert) gibt man unter Eiskühlung und Argonatmosphäre portionsweise 0.9 g (13.76 mmol) Zinkstaub und anschließend eine Lösung von 1.18 g (6 mmol) 2 in 25 ml wasserfreiem THF analog zu 3a: 1.13 g (52%) 3b, orangegelbe Kristalle, Schmp. 325°C (Zers.). IR (KBr): 3 440, 2 960, 1 260 (Annulen), 819, 762 cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃): -0.42 (d, 2 H, H_a-C₁₁, H_a-C₁₁); -0.38 (d, 2 H, H_b-C₁₁, H_b-C₁₁); 6.64 (m, 6 H, olef. H); 6.97-7.69 (m, 14 H, aromat. H). UV (CH₃CN), λ_{max} (lg ε): 246 (4.56), 294 (4.35), 423 (4.52). MS (100 eV, 165°C): 361 (M + 1⁺, 31), 360 (M⁺, 100), 165 (96). Für C₂₈H₂₄ (360.5) ber.: 93.29% C, 6.71% H; gef.: 93.30% C, 6.59% H.

Bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-2-al-2',4'-dinitrophenylhydrazon (4a)

Zu einer Lösung von 0.6 g (3 mmol) 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 3 ml 96% H_2SO_4 gibt man unter Rühren nacheinander 4,5 ml Wasser und 15 ml 95% Ethanol zu, sowie 0.2 g (1.2 mmol) 2-Formyl-1,6-methano[10]annulen 1 in 2 ml Ethanol. Der Niederschlag wird abgesaugt und aus Essigsäureethylester umkristallisiert: 0.39 g (93%) 4a, rote Kristalle, Schmp. 228°C. IR (KBr): 1 635 ($\text{C}=\text{N}$), 1 520 (NO_2), 1 330 (NO_2), 1 259 cm^{-1} (Annulen). $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6): -0.43 (d, 1 H, H_a-C_{11}); -0.18 (d, 1 H, H_b-C_{11}); 7.18–7.70 (m, 7 H, arom. H); 8.13 (dd, 1 H, H_6); 8.47 (dd, 1 H, H_5); 8.91 (s, 1 H, H_3); 9.12 (d, 1 H, $\text{CH}=\text{N}$); 11.40 (s, 1 H, $\text{N}-\text{H}$). UV (CH_3CN), λ_{max} (lg ϵ): 225 (4.41), 250 (4.46), 411 (4.44). MS (100 eV, 240°C), m/z (%): 350 (M^+ , 22), 168 (100), 167 (75). Für $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$ (350.3) ber.: 61.71% C, 4.03% H, 15.99% N; gef.: 61.83% C, 3.95% H, 15.97% N.

3-(Bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-2-yl)-propenal-2',4'-dinitrophenylhydrazon (4b)

Aus 0.6 g (3 mmol) 2,4-Dinitrophenylhydrazin und 235 mg 2 analog zu 4a: 0.37 g (82%) 4b, rote Kristalle (aus Essigsäureethylester), Schmp. 179°C. IR (KBr): 1 615 ($\text{C}=\text{N}$), 1 518 (NO_2), 1 310 (NO_2) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): -0.33 (d, 1 H, H_a-C_{11}); -0.12 (d, 1 H, H_b-C_{11}); 6.91 (dd, 1 H, H_B); 7.03–7.70 (m, 7 H, arom. H); 7.89 (d, 1 H, H_A); 8.03 (d, 1 H, H_6); 8.36 (d, 1 H, H_5); 9.18 (s, 1 H, H_3); 9.77 (d, 1 H, $\text{CH}=\text{N}$); 11.30 (s, 1 H, $\text{N}-\text{H}$). UV (CH_3CN), λ_{max} (lg ϵ): 214 (4.18), 232 (4.28), 256 (4.24), 416 (4.36). MS (100 eV, 230°C), m/z (%): 376 (M^+ , 22), 64 (100). Für $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4$ (376.4) ber.: 63.83% C, 4.29% H, 14.89% N; gef.: 63.79% C, 4.19% H, 14.85% N.

3-(Bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-2'-yl)-propenal-N-methyl-benzthiazolonhydrazon (5)

Zu einer Lösung von 0.43 g (2 mmol) N-Methylbenzthiazolonhydrazon-hydrochlorid in 80 ml 99% Ethanol werden 3 ml Eisessig und eine Lösung von 0.39 g (2 mmol) 2 in 10 ml 99% Ethanol gegeben und 1 h bei 60°C belassen. Nach Zusatz von 120 ml Wasser bei Raumtemperatur extrahiert man mit Ether, trocknet über Na_2SO_4 und entfernt das Lösungsmittel i. Vak.. Danach Reinigung über Silicagel (Petrolether 40/60): 0.36 g (50%) 5, orangefarbene Kristalle, Schmp. 144°C. IR (KBr): 2 975, 1 610 ($\text{C}=\text{N}$), 1 585, 1 540, 1 532, 742 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): -0.42 (d, 1 H, H_a-C_{11}); -0.38 (d, 1 H, H_b-C_{11}); 6.98–7.48 (m, 11 H, arom. H); 7.72 (d, 1 H, H_A); 8.27 (dd, 1 H, H_B); 9.80 (d, 1 H, $\text{CH}=\text{N}$). UV (CH_3CN), λ_{max} (lg ϵ): 229 (4.53), 278 (4.37), 405 (4.53). MS (100 eV, 170°C), m/z (%): 359 ($\text{M} + 2^+$, 5), 358 ($\text{M} + 1^+$, 17), 357 (M^+ , 81), 178 (100), 165 (93). Für $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{S}$ (357.5) ber.: 73.92% C, 5.36% H, 11.76% N; gef.: 73.65% C, 5.16% H, 11.47% N.

4-[(Bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-2-yl)vinyl]-1-methylpyridiniumiodid (6a)

Eine Lösung von 1.37 g (5.88 mmol) 1,4-Dimethylpyridiniumiodid, 1 g (5.88 mmol) 2-Formyl-1,6-methano[10]annulen 1 und 1 ml Piperidin in 50 ml Ethanol (p.a.) wird 24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach langsamen Abkühlen Kristallisation: 1.45 g (65%) ockerfarbendes 6a (aus Ethanol), Schmp. 220°C. IR (KBr): 2 975, 1 945, 1 605, 1 260 cm^{-1} (Annulen). $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6): -0.39 (d, 1 H, H_a-C_{11}); -0.26 (d, 1 H, H_b-C_{11}); 4.27 (s, 3 H, $\text{N}-\text{CH}_3$); 7.19–8.04 (m, 11 H, 9 arom., 2 olef. H); 8.33 (d, 1 H, H_2 , H_x); 8.85 (d, 1 H, H_2 , H_5). UV (CH_3CN), λ_{max} (lg ϵ): 250 (4.69). MS (100 eV, 350°C), m/z (%): 260 (M^+ , 4), 245 ($\text{M} - \text{CH}_3^+$, 3), 84 (100). Für $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{NI}$ (387.3) ber.: 58.93% C, 4.69% H, 3.62% N; gef.: 59.01% C, 4.70% H, 3.67% N.

2-[(Bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-2-yl)vinyl]-1-methylpyridiniumiodid (6b)

Aus 1·37 g (5·88 mmol) 1,2-Dimethylpyridiniumiodid, 1 g (5·88 mmol) 2-Formyl-1,6-methano[10]annulen 1 und 1 ml Piperidin in 50 ml Ethanol analog 6a; 1·23 g (54%) 6b, ockerfarbene Kristalle (aus Ethanol), Schmp. 198°C. IR (KBr): 2 980, 1 640, 1 605, 1 255 cm^{-1} (Annulen). $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): $-0\cdot43$ (d, 1 H, $\text{H}_a\text{—C}_{11}$); $-0\cdot18$ (d, 1 H, $\text{H}_b\text{—C}_{11}$); $4\cdot27$ (s, 3 H, N—CH_3); $7\cdot19\text{—}8\cdot34$ (m, 12 H, 10 arom. H, 2 olef. H); $8\cdot85$ (d, 1 H, H_6). UV (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ): 253 (4·67). MS (100 eV, 330°C), m/z (%): 260 (M^+ , 9), 245 (M—CH_3^+ , 13), 84 (100). Für $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{NI}$ (387·3) ber.: 58·93% C, 4·69% H, 3·62% N; gef.: 58·91% C, 4·70% H, 3·60% N.

4-[(Bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-2-yl)vinyl]-1-methylchinoliniumiodid (6c)

Eine Lösung von 1·68 g (5·88 mmol) 1,4-Dimethylchinoliniumiodid, 1 g (5·88 mmol) 2-Formyl-1,6-methano[10]annulen 1 und 1 ml Piperidin in 50 ml Ethanol analog 6a; 1·84 g (72%) 6c, dunkelrote Kristalle (aus Ethanol), Schmp. 247°C. IR (KBr): 2 945, 1 640, 1 610, 1 252 cm^{-1} (Annulen). $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): $-0\cdot40$ (d, 1 H, $\text{H}_a\text{—C}_{11}$); $-0\cdot26$ (d, 1 H, $\text{H}_b\text{—C}_{11}$); $4\cdot26$ (s, 3 H, N—CH_3); $7\cdot19\text{—}8\cdot38$ (m, 14 H, 12 arom. H, 2 olef. H); $8\cdot86$ (d, 1 H, H_2). UV (CH_3CN), λ_{max} (lg ϵ): 236 (4·72). MS (100 eV, 240°C), m/z (%): 310 (M^+ , 3), 295 (M—CH_3^+ , 3), 142 (100). Für $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{NI}$ (437·3) ber.: 63·17% C, 4·61% H, 3·20% N; gef.: 63·17% C, 4·64% H, 3·21% N.

2-[(Bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-2-yl)vinyl]-1-methyl-chinoliniumiodid (6d)

Eine Lösung von 1·68 g (5·88 mmol) 1,2-Dimethylchinoliniumiodid, 1 g (5·88 mmol) 2-Formyl-1,6-methano[10]annulen 1 und 1 ml Piperidin in 50 ml Ethanol analog 6a; 1·99 g (78%) 6d, dunkelrote Kristalle (aus Ethanol), Schmp. 208°C. IR (KBr): 2 940, 1 670, 1 600, 1 251 cm^{-1} (Annulen). $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): $-0\cdot38$ (d, 1 H, $\text{H}_a\text{—C}_{11}$); $-0\cdot25$ (d, 1 H, $\text{H}_b\text{—C}_{11}$); $4\cdot25$ (s, 3 H, N—CH_3); $7\cdot20\text{—}8\cdot38$ (m, 15 H, 13 arom. H, 2 olef. H). UV (CH_3CN), λ_{max} (lg ϵ): 250 (4·99), 468 (4·69). MS (100 eV, 280°C), m/z (%): 310 (M^+ , 10), 295 (M—CH_3^+ , 27), 142 (100). Für $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{NI}$ (437·3) ber.: 63·17% C, 4·61% H, 3·20% N; gef.: 63·25% C, 4·64% H, 3·25% N.

2-[(Bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-2-yl)vinyl]-N-methylbenzothiazoliumiodid (6e)

Eine Lösung von 1·7 g (5·88 mmol) 2,3-Dimethylbenzothiazoliumiodid, 1 g (5·88 mmol) 2-Formyl-1,6-methano[10]annulen 1 und 1 ml Piperidin in 50 ml Ethanol analog 6a; 1·9 g (73%) 6e, dunkelrote Kristalle (aus Ethanol), Schmp. 200°C. IR (KBr): 2 930, 1 665, 1 475, 1 255 cm^{-1} , (Annulen). $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): $-0\cdot39$ (d, 1 H, $\text{H}_a\text{—C}_{11}$); $-0\cdot25$ (d, 1 H, $\text{H}_b\text{—C}_{11}$); $4\cdot26$ (s, 3 H, N—CH_3); $7\cdot20\text{—}8\cdot41$ (m, 13 H, 11 arom. H, 2 olef. H). UV (CH_3CN), λ_{max} (lg ϵ): 257 (4·74). Für $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{INS}$ (443·3) ber.: 56·89% C, 4·09% H, 3·16% N; gef.: 57·01% C, 4·05% H, 3·03% N.

2-[(Bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-2-yl)vinyl]-N-methylbenzoselenazoliumiodid (6f)

Eine Lösung von 2·88 g (5·88 mmol) 2,3-Dimethylbenzoselenazoliumiodid, 1 g (5·88 mmol) 2-Formyl-1,6-methano[10]annulen 1 und 1 ml Piperidin in 50 ml Ethanol analog 6a; 1·3 g (44%) 6f, dunkelrote Kristalle (aus Ethanol), Schmp. 203°C. IR (KBr): 2 945, 1 670, 1 470, 1 255 cm^{-1} (Annulen). $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): $-0\cdot44$ (d, 1 H, $\text{H}_a\text{—C}_{11}$); $-0\cdot25$ (d, 1 H,

H_b-C_{11}); -0.25 (d, 1 H, H_b-C_{11}); 4.15 (s, 3 H, $N-CH_3$); $7.19-8.37$ (m, 13 H, 11 arom. H, 2 olef. H). UV (CH_3CN), λ_{max} (lg ϵ): 250 (4.70). Für $C_{21}H_{18}INSe$ (490.2) ber.: 51.45% C, 3.70% H, 2.86% N; gef.: 51.49% C, 3.69% H, 2.90% N.

1,1-Dicyano-2-(bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-2-yl)-ethen (7)

Zu einer Lösung von 1 g (5.88 mmol) 2-Formyl-1,6-methano[10]annulen 1 und 1.06 g (16.09 mmol) Malonsäuredinitril in 40 ml CH_2Cl_2 gibt man unter intensivem Rühren und Eisbadkühlung langsam 3.4 ml $TiCl_4$. Nach allmählicher Zugabe von 10 ml Pyridin und 5 h Rühren bei Raumtemperatur versetzt man mit 10% HCl und extrahiert mit CH_2Cl_2 . Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. reinigt man den Rückstand an Silicagel (Ether): 0.78 g (61%) 7, orangegelbes Öl, Schmp. $15^\circ C$. IR (KBr): 2980, 2235 (CN), 1565, 1260 (Annulen), 829 cm^{-1} . ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): 35.5 (C_{11}); 115 (C_1, C_6); 119 (CN); 126–131 (C_2-C_5, C_8-C_{10}); 136.8 (C_{12}); 154.4 (C_{13}). UV (CH_2Cl_2), λ_{max} (lg ϵ): 245 (4.11), 312 (3.96), 414 (4.18). MS (100 eV, $100^\circ C$), m/z (%): 218 (M^+ , 64), 217 ($M-1^+$, 54), 191 (36), 190 (100). Für $C_{15}H_{10}N_2$ (218.3) ber.: 82.55% C, 4.62% H, 12.84% N; gef.: 82.55% C, 4.65% H, 12.65% N.

1,1-Diiod-2-(bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-2-yl)-ethen (8)

Zu einer auf $0^\circ C$ gekühlten Suspension von 10.5 g (40 mmol) Triphenylphosphin und 10.4 g (20 mmol) Cl_4 in 150 ml wasserfreiem CH_2Cl_2 wird 1.7 g 2-Formyl-1,6-methano[10]annulen 1 gegeben, 3 h bei Raumtemperatur gerührt und 1.3 g (20 mmol) Zinkpulver portionsweise zugegeben. Nach 15 min wird abfiltriert, das Filtrat mit 200 ml 20% $Na_2S_2O_3$ -Lösung gewaschen und die organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Einengen des Lösungsmittels i. Vak. auf 10–15 ml wird durch langsame Zugabe von n-Hexan ausgefällt: 2.4 g (58%) 8, ockerfarbene Kristalle (aus n-Hexan), Schmp. $205^\circ C$. IR (KBr): 2910, 1590, 1440, 1110, 742 cm^{-1} . 1H -NMR ($CDCl_3$): -0.25 (d, 1 H, H_a-C_{11}); -0.25 (d, 1 H, H_b-C_{11}); $7.10-7.90$ (m, 7 H, arom. H); 8.32 (s, 1 H, $H-C_{12}$). UV (CH_3CN), λ_{max} (lg ϵ): 220 (4.34), 238 (4.13). MS (100 eV, $90^\circ C$), m/z (%): 420 (M^+ , 17), 278 (38), 277 (66), 166 (87), 165 (100). Für $C_{13}H_{10}I_2$ (420.0) ber.: 37.17% C, 2.40% H; gef.: 37.21% C, 2.44% H.

1-(Bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-2-yl)-2-nitroethen (9)

Eine Lösung von 1.7 g (10 mmol) 2-Formyl-1,6-methano[10]annulen 1, 0.61 g (10 mmol) Nitromethan und 50 mg (0.28 mmol) Ethylendiammoniumdiacetat wird 24 h bei $25^\circ C$ gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand über Silicagel (CH_2Cl_2) gereinigt: 0.86 g (50%) 9, schwach gelbes Öl. IR (Film): 2990, 2832, 1510 (NO_2), 1332 (NO_2), 1255 cm^{-1} (Annulen). 1H -NMR ($CDCl_3$): -0.28 (d, 1 H, H_a-C_{11}); -0.11 (d, 1 H, H_b-C_{11}); 7.10 to 7.69 (m, 7 H, arom. H); 7.76 (d, 1 H, H_b); 8.41 (d, 1 H, H_a). MS (100 eV, $116^\circ C$), m/z (%): 214 ($M+1^+$, 4), 213 (M^+ , 25), 167 ($M-NO_2^+$, 37), 165 (100). Für $C_{13}H_{11}NO_2$ (213.2) ber.: 73.23% C, 5.20% H, 6.57% N; gef.: 73.19% C, 5.15% H, 6.58% N.

Wir danken der BASF Aktiengesellschaft, dem Verband der Chemischen Industrie — Fonds der Chemie sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für besondere Unterstützung unserer Untersuchungen, Herrn Dr. W. Kramer und Frau G. Baumann für die 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren, den Herren Dr. T. Constantinescu, P. Weyrich, H. Rudy und G. Beutel für Massenspektren und Elementaranalysen, der Bayer AG und der Hoechst AG für die Lieferung von Chemikalien, der Firma ICN — Biomedicals, Eschwege, für die kostenlose Lieferung von Kiesels gel.

LITERATUR

1. Winkler R.: *Dissertation*. Universität Heidelberg, Heidelberg 1990.
2. Cresp T. M., Sargent M. V., Vogel P.: J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1974, 37.
3. Brederbeck H., Gompper R., Bangert R., Herlinger H.: Chem. Ber. 97, 827 (1964).
4. Lenoir D.: *Synthesis* 1977, 553.
5. McMurry J. E., Fleming M. P., Kees K. L., Krepski L. R.: J. Org. Chem. 43, 3255 (1978).
6. Besthorn E.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43, 1524 (1910).
7. Phillips A. P.: J. Org. Chem. 12, 333 (1947).
8. Minch M. J., Sadiq Shah S.: J. Chem. Educ. 54, 709 (1977).
9. Hünig S., Rosenthal O.: Liebigs Ann. Chem. 592, 161 (1955).
10. Ong B. S., Keoshkerian B.: J. Org. Chem. 49, 5003 (1984).
11. Gaviña F., Luis S., Ferrer P., Costero A. M., Marco J. A.: J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1985, 296.
12. Gaviña F., Luis S., Ferrer P., Costero A. M., Marco J. A.: J. Chem. Res., Synop. 9, 330 (1986).
13. Tietze L. F., von Kiedrowski G.: Tetrahedron Lett. 1981, 219.