

196. Chemische Reaktionen mit *Fischer*-Carben-Komplexen des 1,6-Methano[10]annulens

von Richard Neidlein* und Stephan Gürtler¹⁾

Pharmazeutisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 364,
D-69120 Heidelberg

und Claus Krieger

Max-Planck-Institut für medizinische Forschung, Abteilung Organische Chemie, Jahnstr. 29,
D-69120 Heidelberg

Herrn Kollegen Günther Wilke, Mülheim (Ruhr), zum 70. Geburtstag gewidmet

(8. VIII. 94)

Reactions of *Fischer* Carbene Complexes of 1,6-Methano[10]annulene

The new *Fischer* carbene complexes **7**, **8**, and **10** of 1,6-methano[10]annulene as well as the bis(carbene) complex **15**, were readily available in moderate yields by using the classical *Fischer* method (Schemes 1 and 2). The complexes **5** and **7** reacted easily with several alkynes under benzo-annulation conditions (*Dötz* reaction). Depending on the workup conditions, the new benzoquinones **16** and **17** (Scheme 5), hydroquinones **19** and **20** (Scheme 6), and protected hydroquinones **23–25** (Schemes 6 and 7) were synthesized. Surprisingly, in one run we were able to isolate the air-stable $[\text{Cr}(\eta^6\text{-arene})(\text{CO})_3]$ complex **26** (Scheme 7). The X-ray structure and NMR data of **26** established a remarkable perturbation of the 10π perimeter of the 1,6-methano[10]annulene part in the hydroquinones **19–26**, but no evidence of a σ -homoaromatic 'bis(trinorcaradiene)' system. The first double *Dötz* reaction of **15** with hex-3-yne resulted in the formation of the 'anti'-dibenzo-annulated 1,6-methano[10]annulene **32** (Scheme 8), which does not exist furthermore as a π -homoaromatic system, but as its σ -homoaromatic valence isomer.

Einleitung. – Übergangsmetall-Carben-Komplexe des allgemeinen Struktur-Typs **1** mit Metallen der 6.–8. Nebengruppe und stabilisierenden Heterosubstituenten am elektrophilen Carben-Atom wurden erstmals 1964 von *Fischer* und *Maasböl* hergestellt [1]. Seither sind diese nach ihrem Entdecker benannten *Fischer*-Carben-Komplexe Gegenstand intensiver Untersuchungen und haben in den vergangenen Jahren vielfältige Anwendungen in der präparativen organischen Chemie gefunden [2]. Von grosser Bedeutung sind hierbei thermisch [2e] [2f] [2h] und photochemisch [2g] [2i] induzierte Cycloadditionen als Schlüsselreaktionen in Naturstoff-Synthesen [2g] [2i] [3].

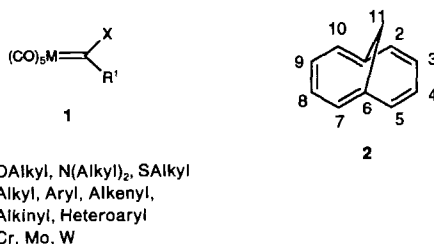
Die Chemie des 1,6-Methano[10]annulens²⁾ (**2**) wurde seit seiner Herstellung durch *Vogel* und Mitarbeiter [4] in den vergangenen drei Jahrzehnten eingehend untersucht [5]. Als bedeutsame Forschungsrichtung hat sich in den letzten Jahren die Untersuchung der

¹⁾ Teil der Dissertation von S. G.

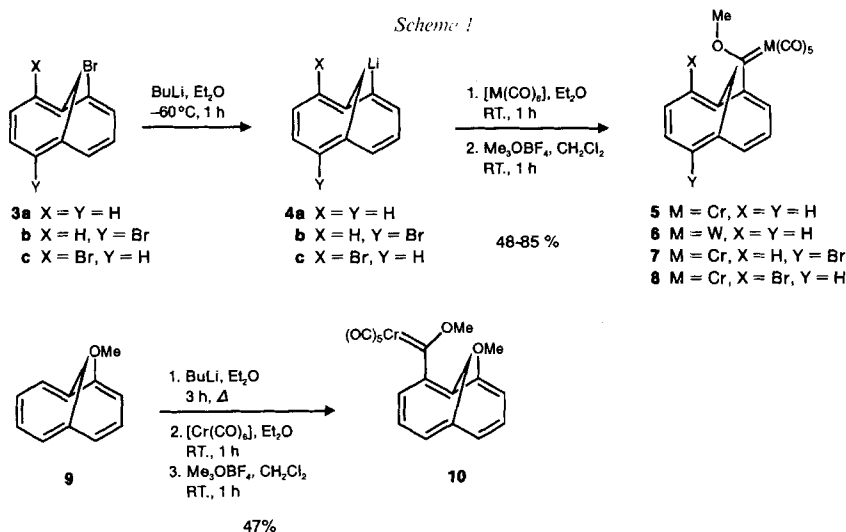
²⁾ Im *Allgem. Teil* wird durchgängig die anschauliche Annulen-Nomenklatur verwendet; systematische Namen werden im *Exper. Teil* angegeben. Die Angabe spektraler Daten bezieht sich durchgängig auf die Bezifferung, die sich aus den Trivialnamen ergibt (s. **2** und unten, *Figur*).

strukturellen Verwandtschaft des 1,6-Methano[10]annulens (**2**) und methano-überbrückter C_{60} -Verbindungen, sogenannter Fulleroide [6], erwiesen [6] [7].

In unserem Arbeitskreis wurden vor kurzem erstmalig *Fischer*-Carben-Komplexe des 1,6-Methano[10]annulens hergestellt [8]. Wir berichten im folgenden über die Synthese weiterer neuer 1,6-methano[10]annulenyl-substituierter Carben-Komplexe und über ihre Cycloadditionen mit Alkinen zu benzo-anellierten Annulenen.

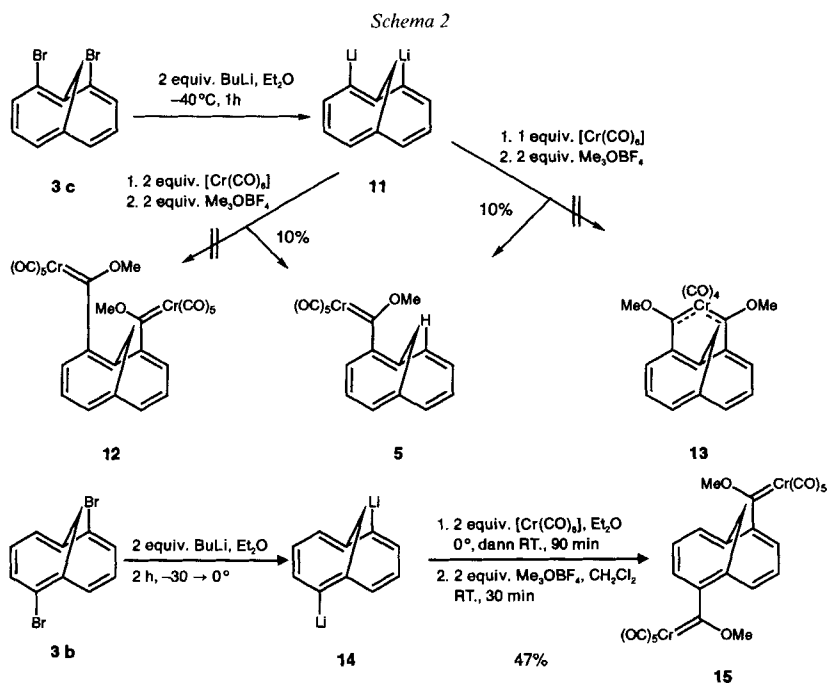


Ergebnisse und Diskussion. – 1. *Carben-Komplexe 7, 8, 10 und 15.* Die beiden neuen, isomeren *Fischer*-Carben-Komplexe **7** und **8** können ebenso wie die bereits bekannten Komplexe **5** und **6** [8] nach der klassischen Methode *Fischers* [1] in 65 bzw. 48% Ausbeute hergestellt werden (*Schema 1*). Zu diesem Zweck werden die leicht zugänglichen Dibromo-1,6-methano[10]annulene **3b** und **3c** [9] mit 1 equiv. BuLi in die entsprechenden Monolithio-1,6-methano[10]annulene **4b** und **4c** übergeführt, welche mit $[Cr(CO)_6]$ und Trimethyloxonium-tetrafluoroborat (Me_3OBF_4) zu **7** und **8** umgesetzt werden. Der 10-Methoxy-annulenyl-Komplex **10** wird durch selektive Lithiierung des 2-Methoxy-1,6-methano[10]annulens (**9**) [10] in 10-Position [11], anschließende Reaktion mit $[Cr(CO)_6]$ und Alkylierung mit *Meerwein*-Salz in 47% Ausbeute erhalten. Die im Vergleich zu Komplex **7** geringeren Ausbeuten an **8** und **10** sind wahrscheinlich auf sterische Effekte



zurückzuführen, welche auch bei der Herstellung anderer 2,10-disubstituierter 1,6-Methano[10]annulene für vergleichbar schlechte Ausbeuten verantwortlich sind [9b]. Aus diesem Grund erscheint es auch nicht verwunderlich, dass uns bislang die Synthese der Bis(carben)-Komplexe **12** und **13** *via* 2,10-Dilithio-1,6-methano[10]annulen (**11**) [9b] nicht gelungen ist; in beiden Fällen wird lediglich der Monokomplex **5** in *ca.* 10% Ausbeute isoliert (*Schema 2*).

Zweikernige Bis(carben)-Komplexe mit einem aromatischen Liganden an den Carben-C-Atomen sind erst seit 1982 bekannt [12]. Der Bis(carben)-Komplex **15** ist ein neuer Vertreter dieser Substanzklasse und kann durch Dilithiierung von 2,7-Dibromo-1,6-methano[10]annulen **3b** ($\rightarrow$ **14**), Umsetzung mit $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ und Alkylierung mit Me_3OBF_4 in 47% Ausbeute hergestellt werden (*Schema 2*).



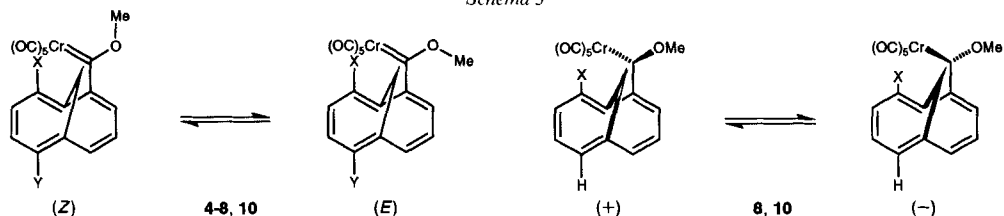
Alle hergestellten 1,6-methano[10]annulenyl-substituierten Fischer-Carben-Komplexe sind rote, kristalline Feststoffe, die in Lösung wenig, in Substanz nur mässig luft- und temperaturempfindlich sind und ohne Zersetzung einige Wochen unter Ar bei -20° aufbewahrt werden können. Ihre spektroskopischen Eigenschaften erlauben eine zweifelsfreie Strukturaufklärung.

Die EI-MS zeigen mit Ausnahme des Bis(carben)-Komplexes **15** neben dem Molekül-Pik die für Pentacarbonyl(carben)-Komplexe charakteristischen Fragment-Ionen $[M - n \text{ CO}]^+$ ($n = 1, 3, 4, 5$) und mit Ausnahme des Wolfram-Komplexes **6** m/z 52 als Basis-Pik für das Cr^+ -Ion [13]. Für **15** findet man im FAB-MS den $[M + 1]^+$ -Ionenpik m/z 661. Die UV/VIS-Spektren zeigen neben starken Absorptionen im UV-Bereich z. T. sehr breite Banden im Sichtbaren zwischen 350 und 400 nm, die auf Liganden-Feld- und Metall-Ligand-charge-transfer-Übergänge zurückzuführen sind [14]. In den IR-Spektren erscheinen erwartungsgemäss maximal vier (C=O)-Valenzschwingungsbanden der Carbonyl-Liganden zwischen 2060 und 1910 cm^{-1} [13b]. Für alle neuen Fischer-Carben-Kom-

plexe **7**, **8**, **10** und **15** finden wir im ^{13}C -NMR das charakteristische Signal des Carben-C-Atoms bei sehr tiefem Feld um 350 ppm³⁾ und je zwei Signale im Intensitäts-Verhältnis von ca. 1:4 für den *trans*-CO- und die vier *cis*-CO-Liganden um 225 und 217 ppm [15]. Das dem Carben-C-Atom benachbarte C(2)-Atom des Annulen-Rings erscheint erwartungsgemäss tieffeld-verschoben um 152 ppm, während das Brücken-C-Atom C(11) bei 35 ppm nachzuweisen ist. Auch die ^1H -NMR-Spektren befinden sich in guter Übereinstimmung mit den vorgeschlagenen Strukturen. Während man für den symmetrischen Bis(carben)-Komplex **15** ein linienarmes ^1H -NMR mit einem *s* für die H-C(11)-Protonen bei $-0,15$ ppm, einem breiten *s* für die MeO-Gruppe zwischen 3,55 und 4,00 ppm und einem *ABC*-System für die aromatischen Protonen erhält, findet man für die Mono-Komplexe **5–8** und **10** stets *2d* bei hohem Feld für die Protonen der Methano-Brücke und Signale mit komplexen Kopplungsmustern für die aromatischen H-Atome.

Die Verbreiterung der MeO-Signale im ^1H -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur ist für die Komplexe **5–7** auf die für *Fischer*-Alkoxycarben-Komplexe bekannte (*E/Z*)-Isomerisierung um die partielle (C(Carben)=O)-Bindung, die bei 25° schnell verläuft und bei Temperaturen unter -40° gewöhnlich 'eingefroren' werden kann, zurückzuführen [13b] [16]. Für die beiden Komplexe **8** und **10**, die am 1,6-Methano[10]annulen-Substituenten in 10-Stellung funktionalisiert sind, kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass neben (*E/Z*)-Isomeren wegen einer möglichen Hinderung der Rotation um die (C(Carben)–C(2))-Bindung auch Atropisomere auftreten (*Schema 3*) [17]. Unsere NMR-Experimente (Tief- und Hochtemperatur-NMR, NOE) geben darüber keinen eindeutigen Aufschluss; bemerkenswert erscheint in diesem Zusammenhang die Beobachtung, dass im ^1H -NMR von **10** in (D_6)Aceton bei 25° ein relativ scharfes *s* des MeO-Substituenten der Carben-Einheit bei erstaunlich hohem Feld (2,76 ppm) erscheint, bei -60° jedoch mindestens ein zusätzliches, weitaus intensitätsärmeres Signal (Intensitätsverhältnis 1:9) bei 4,85 ppm auftaucht. Auch temperaturabhängige ^1H -NMR-Experimente in (D_8)Toluol legen die Vermutung nahe, dass eines der beiden denkbaren Rotationsisomeren von **10** in grossem Überschuss vorliegt. Eine Klärung dieser Problematik durch eine Röntgen-Strukturanalyse war bislang nicht möglich, da noch keine geeigneten Einkristalle erhalten werden konnten.

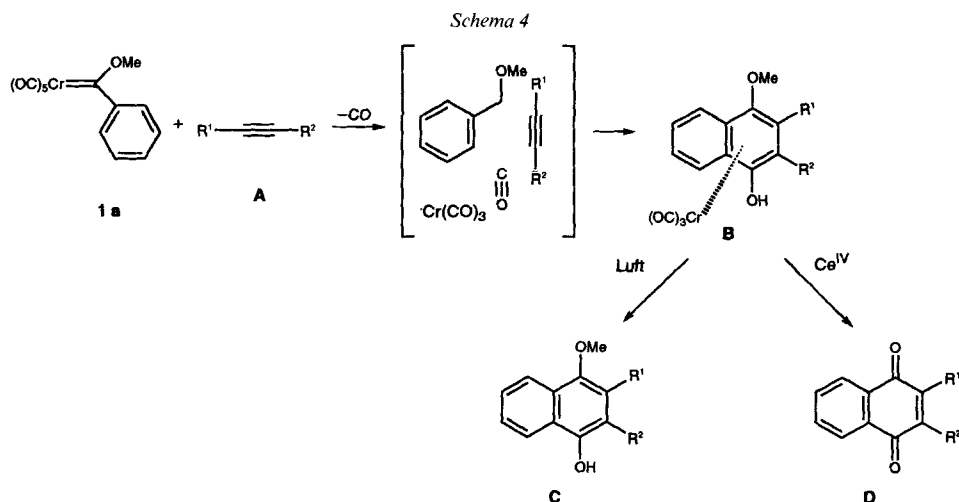
Schema 3



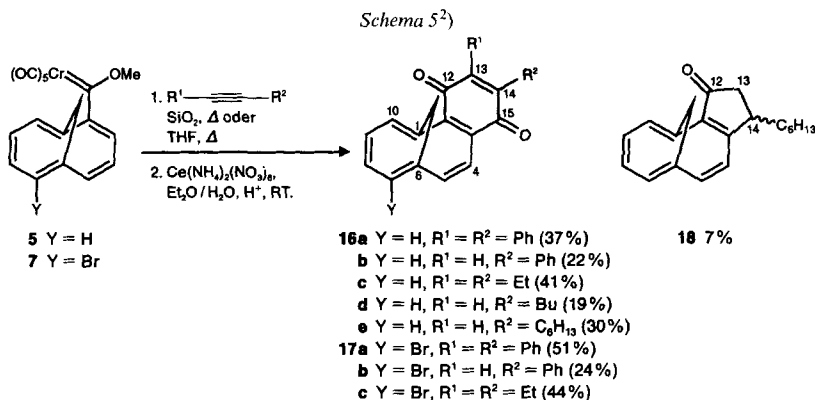
2. *Cycloadditionen der Monocarben-Komplexe 5 und 7 mit Alkinen.* Als präparativ wichtigste thermisch induzierte Reaktion von (Aryl- und Vinylcarben)chrom-Komplexen hat sich die so genannte *Dötz*-Reaktion erwiesen, eine [3 + 2 + 1]-Cycloaddition mit Alkinen **A** unter Insertion eines CO-Liganden aus der Koordinationssphäre des Metalls (*Schema 4*) [2b,c,e,f,h] [18]. Dabei werden in Abhängigkeit von der Aufarbeitungs-

³⁾ Auch für die bereits an anderer Stelle [8] beschriebenen Komplexe **5** und **6** werden im Widerspruch zur ursprünglichen Indizierung im ^{13}C -NMR Carben-C-Atom-Signale bei 354,5 (**5**) bzw. 324,5 ppm (**6**) und jeweils zwei Signale für die CO-Liganden (s. *Exper. Teil*) registriert. Wir bedauern diesen Irrtum und korrigieren ihn hiermit.

methode (η^6 -Aren)tricarbonylchrom-Komplexe **B**, dekomplexierte Phenole **C** oder Benzochinone **D** erhalten. Als Nebenprodukte können unter andern [3 + 2]-Cycloaddukte auftreten, die bevorzugt bei Reaktionen von Wolfram- und Amino-substituierten *Fischer*-Carben-Komplexen mit Alkinen gebildet werden.



Auch die von uns hergestellten 1,6-methano[10]annulenyl-substituierten Carben-Komplexe können mit Alkinen unter Benzanellierung reagieren. So werden die Benzochinone **16b–e** und **17a–c** wie das bereits früher hergestellte **16a** [8] in mässigen Ausbeuten nach Umsetzung der Komplexe **5** und **7** mit phenyl- und alkyl-substituierten Alkinen und anschliessender Oxidation mit Cer(IV)-ammoniumnitrat erhalten (Schema 5). Ein signifikanter Einfluss der Alkin-Konzentration auf die Ausbeute, wie er für *Dötz*-Reaktionen phenyl-substituierter Carben-Komplexe von *Wulff* und Mitarbeitern [19] beschrieben wurde, lässt sich dabei nicht beobachten; so sind beispielsweise die Ausbeuten an **16c** bei Reaktion mit Hex-3-in in 0,1M und 1,0M Konzentration mit 41 bzw. 39% nahezu identisch. Auch die Anwendung der von *Kerr* und Mitarbeitern [20] für die *Dötz*-Reaktion



entwickelten 'Dry-state-adsorption'-Methode, bei der die Reaktionspartner an Kieselgel adsorbiert und auf 60° erwärmt werden, erbringt weder bessere Ausbeuten noch kürzere Reaktionszeiten.

Die Natur des eingesetzten Alkins übt offenbar grossen Einfluss auf die Reaktion mit den Carben-Komplexen **5** und **7** aus. Die symmetrischen Alkine Hex-3-in und Tolan (= 1,1'-(Ethin-1,2-diyl)bis[benzol]) führen in allen Fällen zu besseren Ausbeuten als terminale Alkine. Diese Beobachtung deckt sich mit Ergebnissen von *Dötz*-Reaktionen zwischen **1a** und Hex-3-in bzw. Pent-1-in [19]. Überraschend ist jedoch, dass sich lediglich bei der Umsetzung von Oct-1-in ein [3 + 2]-Cycloaddukt, **18**, isolieren lässt, obschon terminale Alkine in der *Dötz*-Reaktion gewöhnlich hohe Selektivität zur Bildung der [3 + 2 + 1]-Cycloaddukte zeigen [19]. Erfolglos sind Reaktionen von **5** mit funktionalisierten Alkinen, weil diese den Komplex möglicherweise unter Zersetzung angreifen.

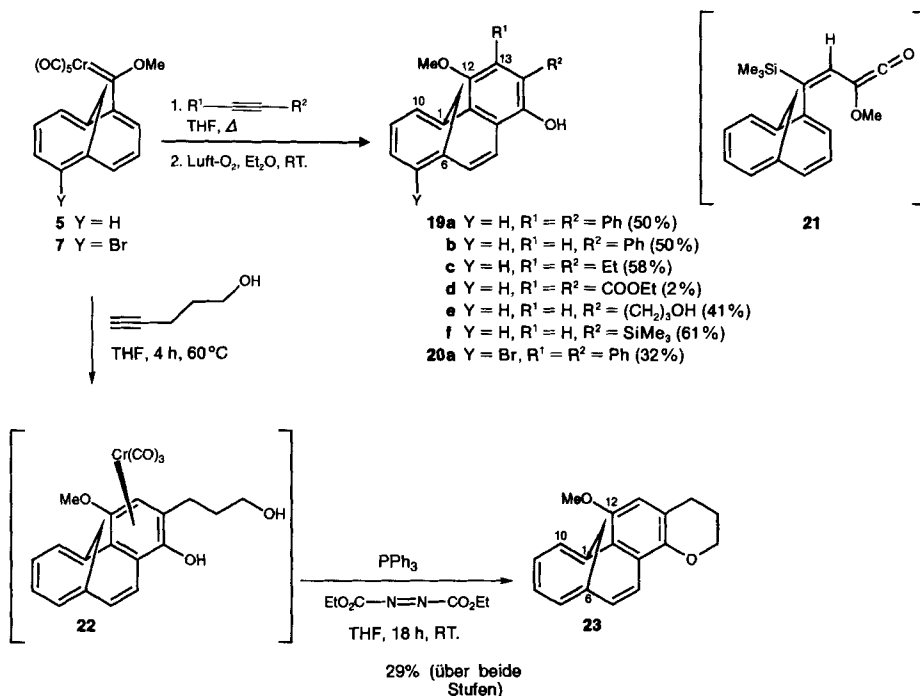
Alle Benzochinone **16** und **17** sind intensiv orangegelbe, luftstabile Verbindungen, die mit Ausnahme von **16e** und **17b** kristallin anfallen. Das Nebenprodukt **18**, dessen relative Konfiguration sich auch durch NOE-Experimente nicht abklären lässt, wird als farbloses Öl isoliert, das sich in Substanz an der Luft schnell braun verfärbt. Sowohl die UV/VIS- als auch die NMR-Spektren belegen, dass die Aromatizität des 1,6-Methano[10]annulen-Perimeters der Benzochinone **16a–e** und **17a–c** nur wenig gestört ist.

Im UV wird die für 1,6-Methano[10]annulene typische intensive Absorption zwischen 254 und 267 nm beobachtet; die langwelligen Banden bei 322–334 und 448–460 nm belegen den benzochinoiden Charakter der anellierten Sechsringe [21]. Im ¹H-NMR absorbieren die beiden Brücken-Protonen aufgrund der Diatropie des Annulen-Perimeters bei hohem Feld zwischen –0,18 und 0,05 ppm [22] und erscheinen als 2d mit einer geminalen ²J-Kopplungskonstanten von 9–10 Hz. Dabei kann das Signal bei tieferem Feld wegen der zusätzlichen Feinaufspaltung zum d, die aus einer 'long-range'-⁴J-Kopplung mit H–C(5²) resultiert [21] [23], dem H_a–C(11) zugeordnet werden, das über die nicht-anellierte Ringseite des 1,6-Methano[10]annulen-Teils ragt. In den Br-substituierten Verbindungen **17a–c** erfährt dieses Proton eine zusätzliche Tieffeld-Verschiebung von ca. Δδ = 0,15 ppm gegenüber den entsprechenden unsubstituierten Chinonen **16a–c**. Die Ring-Protonen des Annulen-Perimeters erscheinen zwischen 7,2 und 8,6 ppm; ihre vicinalen ³J-Kopplungskonstanten liegen zwischen 8,3 und 10 Hz, differieren jedoch innerhalb einer Verbindung nur wenig, was eine ausgeprägte Bindungslängenalternanz ausschliesst. Das isolierte H–C(13²) in den Verbindungen **16b**, **d**, **e** und **17b** absorbiert stets bei höherem Feld als die Annulen-Protonen. Im ¹³C-NMR findet man als charakteristische Signale die Resonanzlinien der Methano-Brücke (35,8–36,3 ppm), der Brückenkopf-C-Atome (C(1) um 110 ppm, C(6) um 116 ppm) und der Carbonyl-C-Atome (zwei Signale bei 186–188 ppm). Auch die IR-Spektren belegen den chinoiden Charakter der Carbonyl-Gruppen mit der starken (C=O)-Valenzschwingungsbande zwischen 1650 und 1635 cm^{–1}. Alle neuen Benzochinone **16** und **17** zeigen im MS einen intensiven Molekül-Pik, die Br-substituierten Verbindungen **17** erwartungsgemäss zwei Isotopen-Piks annähernd gleicher Intensität.

Im Fall der monosubstituierten Benzochinone **16b**, **d**, **e** und **17b** kann kein direkter Beweis für die vorgeschlagene Struktur mit Substitution an C(14²) erbracht werden. Allerdings scheint der Strukturvorschlag aus folgenden Gründen plausibel: 1) Es wird stets nur ein orangegelbes Produkt gebildet und isoliert. 2) Studien zur *Dötz*-Reaktion zeigen, dass terminale Alkine aus sterischen Gründen bevorzugt am terminalen C-Atom mit dem Carben-Atom verknüpft werden [2b–c]. 3) An dem neuen benzanellierten Annulen **24b** kann der spektroskopische Strukturbeweis erbracht werden (s. unten).

Verzichtet man bei der *Dötz*-Reaktion der Komplexe **5** und **7** mit Alkinen auf oxidative Aufarbeitung mit Cer(IV)-ammoniumnitrat und setzt die Lösung des Rohprodukts lediglich Luft-O₂ aus, können anstelle der Benzochinone **16** und **17** die mono-methylierten Hydrochinon-Derivate **19** und **20** erhalten werden (*Schema 6*). Die Ausbeuten sind dabei in der Regel besser als für die entsprechenden Benzochinone; auch können

Hydrochinone mit funktionalisierten Substituenten hergestellt werden (**19d–f**). Der elektronenarme Acetylendicarbonsäure-diethylester reagiert nur in sehr schlechter Ausbeute zu **19d**; dieses Ergebnis deckt sich mit Befunden von *Yamashita* und *Toy* [24], die bei der Umsetzung elektronenarmer Alkine mit *Fischer*-Carben-Komplexen die korrespondierenden *Dötz*-Produkte ebenfalls nur in geringer Ausbeute isolieren konnten.

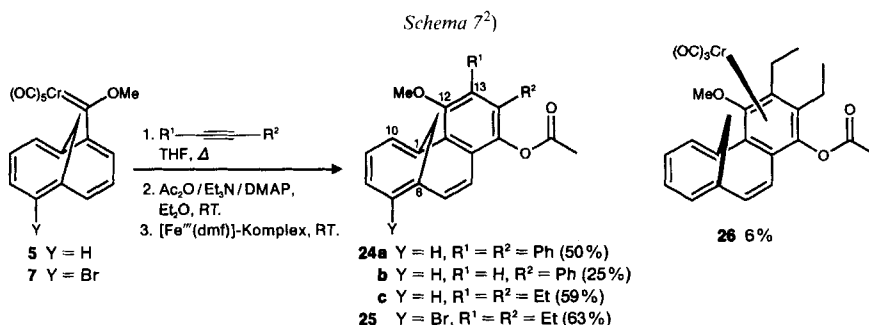
Schema 6²⁾

Wie *Dötz* und Mitarbeiter [25] aufzeigten, können bei der Reaktion sperriger, trimethylsilyl-substituierter Alkine mit **1a** stabile Vinylketene entstehen. Daher erscheint die leichte Umsetzung von (Trimethylsilyl)acetylen mit **5** zum Hydrochinon **19f** in 61% Ausbeute bemerkenswert; wider Erwarten lässt sich dabei das trimethylsilyl-substituierte Vinylketen **21** nicht isolieren. Hydrochinon **19f** und das Br-substituierte Hydrochinon **20** eröffnen ebenso wie der Alkohol **19e** die Möglichkeit weiterer Funktionalisierungen der Hydrochinone. So kann der (nicht isolierte) Tricarbonylchrom-Komplex **22** direkt durch intramolekulare *Mitsunobu*-Reaktion [26] in den Tetracyclus **23** in 29% Gesamtausbeute (nicht optimiert) übergeführt werden [27].

Die Hydrochinone **19** und **20** sind schwach gelbe, kristalline Feststoffe, die in Lösung z.T. oxidationsempfindlich sind, was ihre Charakterisierung erschwert. Aus diesem Grund versuchten wir, Acetyl-Derivate einiger Hydrochinone darzustellen. Die Direkt-Acylierung nach *Yamashita* [3b], bei der der Lösung von Komplex und Alkin mit Beginn der Reaktion Ac_2O und Et_3N zugesetzt werden, um die gebildete phenolische OH-Gruppe *in situ* zu acylieren, misslingt hier jedoch, weil das Amin vermutlich den Komplex unter Zersetzung angreift. Erfolgreich verläuft hingegen die Acylierung nach der von *Dötz* und

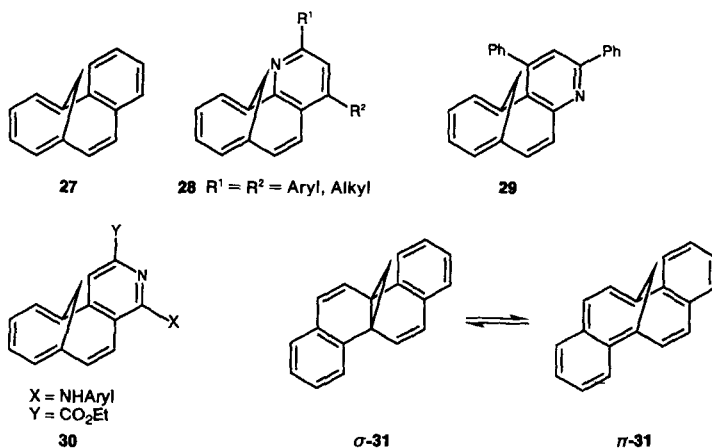
Mitarbeitern beschriebenen Methode [28], bei der Ac_2O , Et_3N und 4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP) der Reaktionslösung nach erfolgter *Dötz*-Reaktion zugesetzt wird; die abschliessende Dekomplexierung erfolgt mit $[\text{Fe}(\text{dmf})_3\text{Cl}_2][\text{FeCl}_4]$ [29] (dmf = Dimethylformamid; *Schema 7*).

Überraschenderweise kann bei der Reaktion von Hex-3-in mit **5** neben dem gewünschten Acetoxy-hydrochinon **24c** auch der luftbeständige Tricarbonylchrom-Komplex **26** in 6% Ausbeute isoliert werden. Offenbar bewirkt die Ac-Schutzgruppe der phenolischen OH-Gruppe eine Stabilisierung des Aren- π -Komplexes, während Tricarbonylchrom-Komplexe ungeschützter Phenole äusserst oxidationsempfindliche Verbindungen sind [30]. Das wird auch durch Untersuchungen von Wulff und Mitarbeitern [31] an trialkylsilyloxy-substituierten Tricarbonyl(hydrochinon)chrom-Komplexen bestätigt.



Die ^1H -NMR-Spektren zeigen, dass der aromatische 10π -Perimeter des 1,6-Methano[10]annulens durch den benzanellierten Ring in allen Hydrochinonen **19**, **20** und **23–26** in seiner Bindungsordnung erheblich gestört wird. Die vicinale Kopplungskonstante der Perimeter-Protonen variiert innerhalb einer Verbindung sehr stark ($^3J_{4,5} = 11,2$ (**23**) und $11,6$ Hz (**26**); $^3J_{9,10} = 6,5$ (**23**) bzw. $6,8$ Hz (**26**)). Das weist auf eine ausgeprägte Bindungslängenalternanz im 1,6-Methano[10]annulen-Perimeter hin, welche aus der Ausbildung eines stabilen aromatischen Sextetts im anellierten Sechsring resultiert. Diese Annahme wird durch die *Röntgen*-Strukturanalyse des Komplexes **26** (s. unten) und der Verbindung **20** [32] bestätigt. Ein weiteres Indiz für die Störung des aromatischen 10π -Systems ist die starke Tieffeld-Verschiebung des 'endo'-Brücken-Protons $\text{H}_b-\text{C}(11)$, die auf eine Minderung der Diatropie im Annulen-Teil zurückzuführen sein dürfte ($\text{H}_b-\text{C}(11)$ des Chinons **16c** bei $-0,17$, der Hydrochinone **19c** und **24c** bei $+1,42$ bzw. $+1,44$ und des Komplexes **26** bei $+2,21$ ppm). Derartige Effekte sind auch von Vogel und Mitarbeitern für das Stammsystem **27** [33] und in jüngster Zeit von Nitta und Mitarbeitern sowie in unserem Arbeitskreis für die pyrido-anellierte Annulene **28** und **29** [34] bzw. **30** [35] beschrieben worden. Dass jedoch die π -Homoaromatizität in den benzanellierten Annulenen **19**, **20** und **23–26** nicht unter Ausbildung des valenztautomeren 'Bis(trinorcaradien)'-Systems aufgehoben ist, zeigen die Verschiebungen der Brückenkopf-C-Atome im ^{13}C -NMR, die im Bereich sp^2 -hybridisierter C-Atome erscheinen (C(1) bei *ca.* 110 und C(6) bei *ca.* 116 ppm) [36]. Die weiteren spektralen Daten befinden sich in guter Übereinstimmung mit den vorgeschlagenen Strukturen.

Für die OH-Gruppe der Hydrochinone **19a–c**, **e**, **f** und **20** findet man relativ scharfe, mittelstarke Absorptionsbanden zwischen 3500 und 3300 cm^{-1} , lediglich **19d** zeigt eine sehr breite, schwache Bande, die sich von 3600 bis

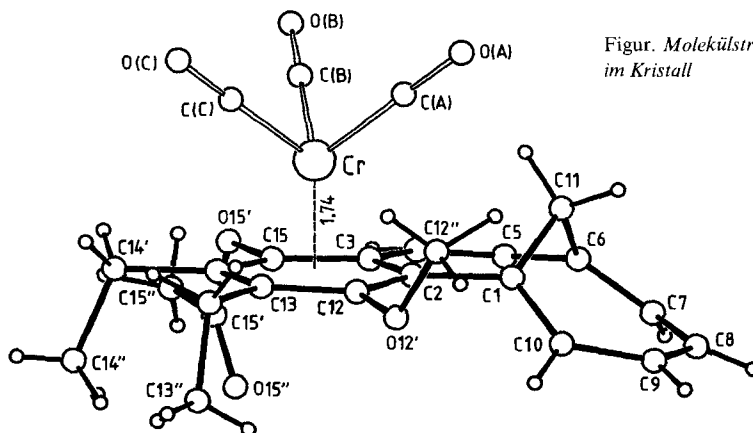


3300 cm^{-1} erstreckt und deren Gestalt auf die Bildung einer H-Brückenbindung zum Carbonyl-O-Atom des benachbarten Esters zurückzuführen ist. Die (C=O)-Valenzschwingung dieser Ester-Gruppe ist mit 1670 cm^{-1} deutlich gegenüber der Absorption der anderen Ester-Gruppe mit 1737 cm^{-1} bathochrom verschoben. Die Ausnahmestellung von **19d** erweist sich auch in der im Vergleich zu den anderen Hydrochinonen starken Tieffeldverschiebung des OH-Signals im ^1H -NMR (12,41 ppm). Die (C=O)-Valenzschwingung der acylierten Hydrochinone **24a-c** und **25** findet man bei 1770–1760 cm^{-1} , im ^{13}C -NMR absorbiert das Carbonyl-C-Atom bei 169,6 ppm. Die Carbonyl-Liganden des Komplexes **26** ergeben eine ^{13}C -NMR-Resonanz bei 233,1 ppm, ihre IR-Valenzschwingungsabsorptionen erscheinen bei 1948, 1893 und 1870 cm^{-1} . Homonukleare NOE-Experimente belegen für **24b** die vorgeschlagene Struktur: Bei Einstrahlung in das Signal der MeO-Gruppe erfährt neben dem Signal des benachbarten H-C(10) auch das s bei 7,09 ppm, das H-C(13) zugeordnet wird, eine Signalverstärkung.

3. Röntgen-Strukturanalyse des Tricarbonylchrom-Komplexes **26**. Die Röntgen-Strukturanalyse des Komplexes **26** (Fig.) zeigt, dass der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Rest 'syn' zur Methano-Brücke orientiert ist. Die Bindungslängen im komplexierten Benzol-Ring variieren zwischen 1,390 (4), C(14)–C(15) und 1,438 (4) Å C(3)–C(15) (Tab.) und entsprechen damit im wesentlichen den (C–C)-Abständen anderer $[\text{Cr}(\eta^6\text{-Aren})(\text{CO})_3]$ -Komplexe [37]. Bemerkenswert erscheinen allerdings die z. T. erheblichen Abweichungen von bis zu 5° der (C–C–C)-Bindungswinkel von dem idealen sp^2 -Bindungswinkel von 120° (Tab.), was offenbar auf sterische Wechselwirkungen der Substituenten zurückzuführen ist; die Bindungsabstände im Acetat-Substituenten an C(15) (C(15)–O(15') = 1,406 (3), O(15')–C(15') = 1,387 (4) und C(15')–O(15'') = 1,177 (4) Å) und seine Orientierung zeigen, dass der Ester nicht in Konjugation mit dem Aromaten tritt.

Der Abstand des Metall-Atoms zum Mittelpunkt des komplexierten Rings entspricht mit 1,737 (1) Å den Daten literaturbekannter $[\text{Cr}(\text{CO})_3]$ -Komplexe [37]; allerdings differieren die einzelnen (Cr–C)-Abstände (2,200 (3)–2,266 (3) Å) stärker als in anderen Verbindungen. Diese Tatsache sowie die geringfügige Abweichung des $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Rests von der idealen gestaffelten Anordnung [37] sind vermutlich auf sterische Wechselwirkungen zwischen der MeO-Gruppe und einem CO-Liganden sowie zwischen den Substituenten des komplexierten Rings zurückzuführen.

Im Annulen-Perimeter ist ausgeprägte Bindungslängenalternanz zu beobachten; die (C–C)-Abstände C(1)–C(10), C(8)–C(9), C(6)–C(7) und C(4)–C(5) sind im Vergleich zum 1,6-Methano[10]annulen (**2**) [38] erheblich verkürzt, die Abstände C(9)–C(10), C(7)–C(8), C(5)–C(6), C(3)–C(4) und insbesondere C(1)–C(2) stark verlängert (Tab.).

Figur. Molekülstruktur von **26** im KristallTabelle. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **26**. Willkürliche Numerierung (s. Fig.).

Abstand		Abstand		Winkel	
C(1)–C(11)	1,481(4)	C(8)–C(9)	1,370(4)	C(2)–C(12)–C(13)	123,2(2)
C(6)–C(11)	1,487(4)	C(9)–C(10)	1,407(4)	C(12)–C(13)–C(14)	118,4(2)
C(1)–C(2)	1,480(3)	C(1)–C(10)	1,360(4)	C(13)–C(14)–C(15)	118,1(2)
C(2)–C(3)	1,434(4)	C(2)–C(12)	1,425(4)	C(14)–C(15)–C(3)	125,3(2)
C(3)–C(4)	1,469(4)	C(12)–C(13)	1,402(4)	C(15)–C(3)–C(2)	115,5(2)
C(4)–C(5)	1,338(4)	C(13)–C(14)	1,427(4)	C(3)–C(2)–C(12)	119,3(2)
C(5)–C(6)	1,437(4)	C(14)–C(15)	1,390(4)		
C(6)–C(7)	1,363(4)	C(3)–C(15)	1,438(4)		
C(7)–C(8)	1,413(4)	Cr–CO _{gem}	1,834(2)		

Dass diese deutliche Alternanz nicht nur auf die Komplexierung des anellierten Sechsrings zurückzuführen ist, beweist die Röntgen-Strukturanalyse des unkomplexierten **20** [32]⁴⁾.

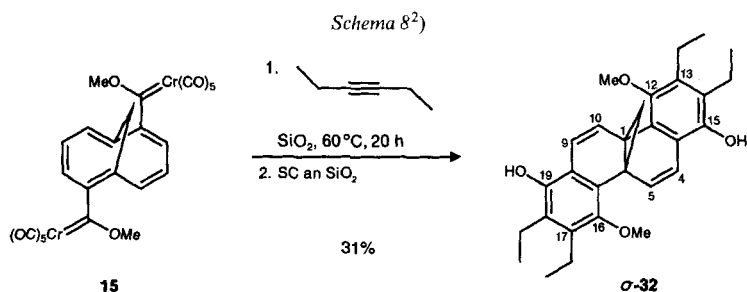
Kristallographische Daten von 'syn'-Tricarbonyl[2-7-η-(4,5-diethyl-3-methoxytricyclo[8.4.1.0^{2,7}]pentadeca-1(14),2(7),3,5,8,10,12-heptaen-6-yl-acetat)]chrom(0) (**26**): C₂₅H₂₄CrO₆, *M_r* 472,46. Aus AcOEt/Hexan kristallisiert **26** in Form orangefarbener Nadeln in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* (No. 61 der 'Internat. Tables') mit *a* = 14,287 (5), *b* = 20,351 (5), *c* = 15,627 (3) Å, *V* = 4543 (4) Å³, *D_{ber.}* = 1,381 g/cm³ für *Z* = 8, *μ*(MoK_α) = 5,266 cm⁻¹, *F₀₀₀* = 1968 e. Grösse des zur Messung verwendeten Kristalls 0,08 × 0,15 × 0,30 mm. Die Intensitätsmessung (Enraf-Nonius-CAD-4- Vierkreis-Diffraktometer, Graphit-monochromatisierte MoK_α-Strahlung, λ = 0,7107 Å, (ω-2θ)-'Scanning'-Technik) lieferte bis (sinθ/λ) = 0,62 Å⁻¹ 4457 unabhängige Reflexe. Auf eine Absorptionskorrektur konnte verzichtet werden. Die Strukturlösung erfolgte nach der Schweratom-Methode (PATTERSON). Die Verfeinerung nach dem 'Full-matrix-least-squares'-Verfahren, welche die Nicht-H-Atome mit anisotropen und die H-Atome mit Isotropen Temperatur-Faktoren einschliesst, konvergierte gegen einen *R*-Wert von 0,037 (*R_w* = 0,041) für 2711 beobachtete Reflexe (*I* ≥ 3,0σ(*I*)). Die maximale Rest-Elektronendichte betrug nach der letzten Verfeinerung Δρ = 0,26 (5) eÅ⁻³).

⁴⁾ Ausgewählte kristallographische Daten von **20**: Raumgruppe *P*1̄ (No. 2 der 'Internat. Tables'); *a* = 6,926(2), *b* = 12,591(3), *c* = 13,664(3) Å, α = 101,47(2), β = 102,77(2), γ = 102,62(2)°; *V* = 1095,1(11) Å³, *Z* = 2, *D_{ber.}* = 1,423 g/cm³; *R* = 0,057 für 1825 beobachtete Reflexe.

⁵⁾ Weitere Einzelheiten (Atomkoordinaten, äquivalente isotrope Temperatur-Faktoren der Nicht-H-Atome, Bindungslängen, Bindungs- und Torsionswinkel) zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 58448, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

4. *Doppelte Dötz-Reaktion des Bis(carben)-Komplexes 15 mit Hex-3-in.* Das 'anti'-dibenzanellierte 1,6-Methano[10]annulen **31** wurde erstmals von Hill und Mitarbeitern [39] 1988 in einer achtfachen Synthese in geringer Gesamtausbeute hergestellt. Es liegt als σ -homoaromatisches 'Bis(trinorcaradien)'-Isomeres σ -**31** vor, in dem beide anellierte Benzol-Ringe ihr aromatisches Sextett ausbilden, was im valenztautomeren, ringoffenen π -**31** nicht möglich wäre.

Unsere positiven Resultate bei der Anwendung der Dötz-Reaktion zur Herstellung neuer benzanellierter 1,6-Methano[10]annulene veranlassten uns, die Umsetzung des Bis(carben)-Komplexes **15** mit 2 equiv. Hex-3-in zu dem neuen dibenzanellierten Annulen **32** zu versuchen. Tatsächlich gelingt diese erste doppelte Dötz-Reaktion zu **32** in 31 % Ausbeute (Schema 8). Die farblose, kristalline Verbindung erweist sich in Lösung als mässig oxidationsempfindlich. Wie NMR-spektroskopische Daten belegen, liegt **32** bei 25° erwartungsgemäss als σ -Homoaromat σ -**32** vor.



Im ^{13}C -NMR erscheinen nur sechs Signale quartärer C-Atome im Bereich aromatischer und olefinischer Absorption, die sämtlich den C-Atomen der anellierten Sechsringe zugeordnet werden können; hingegen erscheint das Signal der beiden Brückenkopf-C-Atome jetzt im Bereich sp^3 -hybridisierter C-Atome, nämlich bei 31,8 ppm. Diese extreme Hochfeldverschiebung der Brückenkopf-C-Atom-Resonanz deckt sich mit den spektralen Daten sowohl des Kohlenwasserstoffes **31** [39] als auch anderer σ -homoaromatischer methano-überbrückter [10] Annulene [36] und methano-überbrückter C_{60} -Verbindungen (Fullerole), die dieselbe C-Partialstruktur wie **31** und **32** enthalten [6] [7].

Auch die Hochfeld-Verschiebung des C(11)-Signals (17,1 ppm) untermauert den Strukturvorschlag für **32**; das H-C(11)-Signal erscheint im ^1H -NMR bei vergleichsweise tiefem Feld (1,20 ppm). Ausserdem sprechen sowohl Hochfeldverschiebung der Ringprotonen (6,75 und 7,15 ppm) als auch die Kopplungskonstante von 10,4 Hz für ihren olefinischen Charakter, wie er für das σ -homoaromatische σ -**32** zu erwarten ist.

5. *Zusammenfassung.* Die vorliegende Arbeit zeigt die Herstellung neuer Fischer-Carben-Komplexe des 1,6-Methano[10]annulens und ihre erfolgreiche Verwendung in der organischen Synthese. Unsere Ergebnisse belegen erneut das bedeutende präparative Potential dieser Klasse von Übergangsmetall-Komplexen. Wir konnten zeigen, dass die Anellierung eines benzolischen Sechsrings an das π -homoaromatische 1,6-Methano[10]annulen die Bindungsverhältnisse des 10π -Perimeters erheblich stört, jedoch nicht die Isomerisierung zum σ -homoaromatischen Valenztautomeren erzwingen kann. Erst die Bis(anellierung) bewirkt die Bildung der σ -homoaromatischen 'Bis(trinorcaradien)'-Struktur im Annulen. Die Verknüpfung der Chemie der Fischer-Carben-Komplexe mit der in den letzten Jahren wieder in den Blickpunkt des Interesses gerückten Chemie des 1,6-Methano[10]annulens (**2**) lässt weitere aufschlussreiche Ergebnisse dieser Forschungsrichtung erwarten.

Das *BASF AG*, der *Bayer AG* und der *Hoechst AG*, dem *Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemie*, sowie der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für besondere Unterstützung unserer Untersuchungen, der *Fa. ICN-Biochemicals* für kostenlose Überlassung von Kieselgel, Frau *U. Hertle*, Frau Dipl.-Chem. *M. Jochheim*, Frau *A. Bryand-Friedrich*, M. Sc., und Herrn Dr. *W. Kramer* für die Aufnahme der NMR-Spektren und den Herren *H. Rudy* und *P. Weyrich* für die Anfertigung der Elementaranalysen und der Massenspektren.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Alle Lsgm. und Reagentien wurden nach den üblichen Methoden gereinigt und getrocknet und die Reaktionen in ausgeheizten Apparaturen unter Ar-Atmosphäre durchgeführt. Folgende Verbindungen wurden nach bekannten Verfahren hergestellt: 2-Bromobicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen (**3a**) [9a], 2,7- und 2,10-Dibromobicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen (**3b** bzw. **3c**) [9b] und 2-Methoxybicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen (**9**) [10]. Säulenchromatographie (SC): Kieselgel der Korngrösse 0,063–0,200 mm (Fa. *ICN Biochemicals*, Eschwege) Flash-Chromatographie (FC): 'flash'-2-Kieselgel der Korngrösse 0,040–0,063 mm (Fa. *Merck*, Darmstadt). DC-Kontrolle: *Polygram-Sil-G/UV₂₅₄*-Fertigfolien (Fa. *Macherey-Nagel*, Düren), Angabe der Lösungsmittelgemische in v/v. Schmp. (nicht korrigiert): Schmelzpunkt-Tisch der Fa. *Reichert*, Wien. UV/VIS-Spektren ($\lambda_{\max}$ (lge) in nm): Spektralphotometer *PE 320* der Fa. *Perkin-Elmer*, Überlingen. IR-Spektren (in cm^{-1}): Spektrometer *PE 1600 FT-IR* und Gitterspektrometer *PE 325* der Fa. *Perkin-Elmer*, Überlingen. ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren (δ in ppm, J in Hz^2): *WM 250* (250 MHz für ^1H und 62,89 MHz für ^{13}C) der Fa. *Bruker*, Karlsruhe, und *XL 300* (300 MHz für ^1H und 75,43 MHz für ^{13}C) der Fa. *Varian*, Bremen. Massenspektren (m/z (rel. %)) (Ionisierungsenergie 70 eV): *MAT 311 A* der Fa. *Varian*, Bremen. C, H, N-Elementaranalysen: Automatischer Mikroanalysator *Foss-Heraeus Vario EL* der Fa. *Heraeus*, Hanau.

Pentacarbonyl[(bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-2-yl)(methoxy)carben]chrom(0) (**5**) [8]. Eine entgaste Lsg. von **3a** in 30 ml Et_2O wird bei -60° tropfenweise mit 4,6 ml (10,5 mmol) 2,29M BuLi in Hexan versetzt, 30 min gerührt und bei -20° zu einer Suspension von 2,20 g (10,0 mmol) $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ in 75 ml Et_2O getropft ($\rightarrow$ braunrot). Nach 1 h Rühren bei 25° und Eindampfen bei 25° /i. v. nimmt man das verbleibende Öl in 50 ml CH_2Cl_2 auf, versetzt portionsweise mit 1,63 g (11,0 mmol) Me_3OBF_4 , rührt die tiefrote Lsg. 30 min, filtriert über *Celite* (Pentan) und reinigt nach Abdestillieren der Lsgm. bei 25° /i. v. mittels SC (Kieselgel, $40 \times 3,5$ cm, Pentan) und Kristallisieren aus Pentan: ziegelrote Kristalle (3,20 g, 85%). R_f 0,42 (AcOEt/Hexan 1:10). Schmp. 70° (Zers.). UV/VIS (Hexan): 252 (4,83), 361 (4,01), 391 (4,02). IR (KBr): 3050w (C–H), 1960w (C–H), 2059s (C=O), 1989m (C=O), 1924s (C=O), 1227m (C–O). ^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3): $-0,34$ (d, $J = 10,1$, H_α –C(11)); $-0,27$ (d, H_β –C(11)); 3,47 (br. s, MeO); 6,84 (d, $J = 9,2$, H–C(3)); 7,02–7,42 (m, 6 arom. H). ^{13}C -NMR (62,89 MHz, CDCl_3): 34,4 (t, C(11)); 65,4 (q, MeO); 103,0 (s, C(1)); 118,5 (s, C(6)); 121,4, 125,6, 126,9, 127,7, 129,2, 130,0 (6d, C(3), C(4), C(5), C(7), C(8), C(9), C(10)); 154,3 (s, C(2)); 216,2 (s, CO, cis); 224,8 (s, CO, trans); 354,5 (s, C=Cr). MS: 376 (4, M^+), 348 (4, $[M - \text{CO}]^+$), 292 (7, $[M - 3 \text{ CO}]^+$), 264 (4, $[M - 4 \text{ CO}]^+$), 236 (37, $[M - 5 \text{ CO}]^+$), 141 (10, $\text{C}_{11}\text{H}_9^+$), 52 (100, $^{52}\text{Cr}^+$). Anal. ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{CrO}_6$ (376,289): C 56,05, H 3,32; gef.: C 56,13, H 3,39.

Pentacarbonyl[(bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-2-yl)(methoxy)carben]wolfram(0) (**6**) [8]. Wie für **5** beschrieben, mit 2,32 g (10,5 mmol) **3a** in 50 ml Et_2O , 5,0 ml (10,5 mmol) 2,1M BuLi in Hexan, 3,52 g (10,0 mmol) $[\text{W}(\text{CO})_6]$ und 1,63 g (11,0 mmol) Me_3OBF_4 . FC 'flash'-Kieselgel, $40 \times 3,5$ cm, Pentan) und Kristallisieren aus Pentan bei -20° ergeben rotbraune Kristalle (2,65 g, 52%). R_f 0,36 (AcOEt/Hexan 1:10). Schmp. 66° (Zers.). UV/VIS (Hexan): 240 (4,94), 280 sh (4,26), 353 (4,07), 380 (4,01). IR (KBr): 3050w (C–H), 2960w (C–H), 2067s (C=O), 1989m (C=O), 1918s (C=O), 1226m (C–O). ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $-0,42$ (d, $J = 9,2$, H_α –C(11)); $-0,28$ (d, H_β –C(11)); 4,45 (br. s, MeO); 7,04–7,50 (m, 7 arom. H). ^{13}C -NMR (75,43 MHz, CDCl_3): 34,8 (t, C(11)); 68,8 (q, MeO); 105,7 (s, C(1)); 118,2 (s, C(6)); 124,5, 126,8, 127,4, 127,8, 127,9, 128,5, 131,6 (7d, C(3), C(4), C(5), C(7), C(8), C(9), C(10)); 157,3 (s, C(2)); 190,6 (s, CO, cis); 203,6 (s, CO, trans); 324,5 (s, C=W). MS: 508 (23, M^+), 480 (18, $[M - \text{CO}]^+$), 424 (19, $[M - 3 \text{ CO}]^+$), 396 (100, $[M - 4 \text{ CO}]^+$), 368 (29, $[M - 5 \text{ CO}]^+$). Anal. ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{W}$ (508,143): C 42,55, H 2,38; gef.: C 42,82, H 2,52.

[(7-Bromobicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-2-yl)(methoxy)carben]pentacarbonylchrom(0) (**7**). Wie für **5** beschrieben mit 3,00 g (10,0 mmol) **3b** in 50 ml Et_2O , 5,0 ml (10,5 mmol) 2,1M BuLi in Hexan bei -25° , 2,18 g (9,90 mmol) $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ und 1,82 g (12,3 mmol) Me_3OBF_4 . FC ('flash'-Kieselgel, $30 \times 4,5$ cm, Pentan) und Kristallisieren aus Pentan ergeben rote Kristalle (2,93 g, 65%). R_f 0,46 (AcOEt/Hexan 1:10). Schmp. 71 – 73° (Zers.). UV/VIS (Hexan): 241 (4,73), 259 (4,77), 377 (4,14). IR (KBr): 3020w (C–H), 2950w (C–H), 2050s (C=O), 1985m (sh, C=O), 1965s (C=O), 1930s (C=O), 1215m (C–O). ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $-0,23$ (dd, $^2J = 9,8$, $^4J = 1,8$, 1 H–C(11)); $-0,14$ (dd, $^4J = 1,0$, 1 H–C(11)); 3,42–3,83 (br. s, MeO); 6,96 (br. d, $J = 10,0$, H–C(3));

7,02–7,07 (*m*, H–C(4), H–C(9)); 7,21 (br. *d*, *J* = 10,2, H–C(8)); 7,33, 7,72 (2 br. *d*, *J* = 7,6, 8,6, H–C(5), H–C(10)). ¹³C-NMR (75,43 MHz, CDCl₃): 33,9 (*t*, C(11)); 65,5 (*q*, MeO); 105,8 (*s*, C(1)); 114,8 (*s*, C(6)); 118,2 (*s*, C(7)); 122,5, 126,9, 127,0, 128,4, 129,4, 131,3 (6*d*, C(3), C(4), C(5), C(8), C(9), C(10)); 154,3 (*s*, C(2)); 215,4 (*s*, CO, *cis*); 223,8 (*s*, CO, *trans*); 352,4 (*s*, C=Cr). MS: 456/454 (4/4, *M*⁺), 426 (7, [*M* – CO]⁺), 370 (18, [*M* – 3 CO]⁺), 342 (16, [*M* – 4 CO]⁺), 314 (32, [*M* – 5 CO]⁺), 52 (100, ⁵²Cr⁺). HR-MS: 453,9144 (ber. 453,9143, bez. auf ⁵²Cr). Anal. ber. für C₁₈H₁₁BrCrO₆ (455,180): C 47,50, H 2,44; gef.: C 48,30, H 2,57.

[(10-Bromobicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-2-yl)(methoxy)carben]pentacarbonylchrom(0) (8). Wie für **5** beschrieben, mit 1,50 g (5,00 mmol) **3c** in 30 ml Et₂O, 2,40 ml (5,04 mmol) 2,1*M* BuLi in Hexan bei –25°, 1,09 g (4,95 mmol) [Cr(CO)₆] und 840 mg (5,68 mmol) Me₃OBf₄. FC ('flash'-Kieselgel, 20 × 3 cm, Pentan) und Kristallisieren aus Pentan ergeben rote Kristalle (1,09 g, 48%). *R*_f 0,44 (AcOEt/Hexan 1:10). Schmp. 92–94° (Zers.). UV/VIS (Hexan): 243 (4,72), 262 (sh, 4,66), 383 (4,04). IR (KBr): 3030*w* (C–H), 2959*w* (C–H), 2064*s* (C=O), 1996*s* (C=O), 1950*s* (sh, C=O), 1917*s* (C=O), 1219*m* (C–O). ¹H-NMR (250 MHz, (D₆)Aceton): –0,22 (*d*, *J* = 10,4, H_a–C(11)); –0,05 (*d*, H_b–C(11)); 3,00–4,00 (br. *s*, MeO); 6,81 (*d*, *J* = 9,7, H–C(3)); 7,18–7,39 (*m*, H–C(4), H–C(8)); 7,44 (*d*, *J* = 10,4, H–C(5)); 7,55–7,72 (*m*, H–C(7), H–C(9)). ¹³C-NMR (62,89 MHz, –60°, (D₆)Aceton): 35,3 (*t*, C(11)); 67,6 (*q*, MeO); 98,9 (*s*, C(1)); 116,2, 123,9 (*s*, C(6), C(10)); 120,9, 128,3, 130,1, 130,4, 131,6, 132,0 (6*d*, C(3), C(4), C(5), C(7), C(8), C(9)); 152,5 (*s*, C(2)); 217,3 (*s*, CO, *cis*); 225,7 (*s*, CO, *trans*); 350,2 (*s*, C=Cr). MS: 456/454 (4/4, *M*⁺), 426 (2, [*M* – CO]⁺), 342 (7, [*M* – 4 CO]⁺), 314 (34, [*M* – 5 CO]⁺), 52 (100, ⁵²Cr⁺). HR-MS: 453,9144 (ber. 453,9143 bez. auf ⁵²Cr). Anal. ber. für C₁₈H₁₁BrCrO₆ (455,180): C 47,50, H 2,44; gef.: C 47,86, H 2,48.

Pentacarbonyl[(methoxy)(10-methoxybicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-penta-2-enyl)carben]chrom(0) (10). Eine desoxygenierte Suspension von 401 mg (2,33 mmol) 2-Methoxybicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen in 4,5 ml Et₂O wird bei 25° mit 1,11 ml (2,33 mmol) 2,1*M* BuLi in Hexan versetzt, 3 h unter Rückfluss erhitzt, auf 25° abgekühlt, mit 10 ml Et₂O verdünnt und mit 440 mg (2,00 mmol) [Cr(CO)₆] versetzt. Nach 2 h bei 25° destilliert man das Lsgm. bei 25°/i. v. ab, nimmt den braunen Rückstand in 30 ml CH₂Cl₂ auf, gibt portionsweise 617 mg (4,17 mmol) Me₃OBf₄ zu, rührt 70 min bei 25°, filtriert über *Celite* (Pentan/CH₂Cl₂ 1:1), entfernt die Lsgm. bei 25°/i. v. und reinigt mittels SC (Kieselgel, 20 × 30 cm, wassergekühlte Säule, Pentan/CH₂Cl₂ 8:1) und Kristallisieren aus Pentan: orangefarbene Kristalle (382 mg, 47%). *R*_f 0,18 (AcOEt/Hexan 1:10). Schmp. 91–93°. UV/VIS (Hexan): 259 (4,77), 362 (4,06), 400 (4,02). IR (KBr): 3030*w* (C–H), 2950*w* (C–H), 2828*w* (OC–H), 2059*s* (C=O), 1984*s* (C=O), 1922*s* (C=O), 1261*m* (C–O), 1227*m* (C–O). ¹H-NMR (250 MHz, –60°, (D₆)Aceton): –0,71, 0,10 (2*d*, *J* = 10,4, 2 H–C(11)); 2,71 (*s*, MeO–C(10)); 3,84 (*s*, MeO–C=Cr); 6,60 (*d*, *J* = 9,7, H–C(9)); 6,78 (*d*, *J* = 9,7, H–C(3)); 7,13, 7,40 (2*t*, *J* = 9,7, H–C(4), H–C(8)); 7,27, 7,52 (2*d*, *J* = 9,7, H–C(5), H–C(7)). ¹³C-NMR (62,89 MHz, –60°, (D₆)Aceton): 32,0 (*t*, C(11)); 57,6 (*q*, MeO–C=Cr); 65,2 (*q*, MeO–C(10)); 92,4 (*s*, C(1)); 105,9 (*d*, C(9)); 119,2, 124,5, 128,2, 128,8, 129,7 (5*d*, C(3), C(4), C(5), C(7), C(8)); 123,7 (*s*, C(6)); 151,3 (*s*, C(2)); 157,4 (*s*, C(10)); 217,2 (*s*, CO, *cis*); 225,6 (*s*, CO, *trans*); 351,9 (*s*, C=Cr). MS: 406 (3, *M*⁺), 378 (1, [*M* – CO]⁺), 350 (3, [*M* – 2 CO]⁺), 322 (7, [*M* – 3 CO]⁺), 294 (7, [*M* – 4 CO]⁺), 266 (25, [*M* – 5 CO]⁺), 52 (100, ⁵²Cr⁺). Anal. ber. für C₁₉H₁₄CrO₇ (406,310): C 56,17, H 3,47; gef. C 56,02, H 3,23.

μ-{C,C'- (Bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-2,7-diyl)bis[(methoxy)carben]}bis(pentacarbonylchrom(0)) (15). Man tropf bei –30° zu einer desoxygenierten Lsg. von 3,00 g (10,0 mmol) **3b** in 150 ml Et₂O 10,5 ml (22,0 mmol) 2,1*M* BuLi in Hexan, rührt 30 min bei –30°, lässt innerhalb 45 min auf –10°, dann rasch auf 0° auftauen, rührt noch 1 h unter Eiskühlung und tropft schliesslich die grüne Lsg. bei 0° zu einer Suspension von 4,36 g (19,8 mmol) [Cr(CO)₆] in 100 ml Et₂O. Nach 15 min erwärmt man auf 25° rührt noch 90 min, entfernt das Lsgm. bei 25°/i. v., nimmt den braunen Rückstand in CH₂Cl₂ (100 ml) auf, versetzt portionsweise mit 3,25 g (22,0 mmol) Me₃OBf₄, rührt die tiefrote Lsg. noch 30 min, filtriert über *Celite*, dampft bei 25°/i. v. ein und reinigt mittels SC (Kieselgel, 30 × 3,5 cm, Pentan/CH₂Cl₂ 4:1) und Kristallisieren aus Pentan CH₂Cl₂ 4:1: dunkelrote Kristalle (2,85 g, 47%). *R*_f 0,18 (AcOEt/Hexan 1:10). Schmp. 155–165° (Zers.). UV/VIS (Hexan): 243 (4,93), 398 (4,34). IR (KBr): 2952*w* (C–H), 2063*s* (C=O), 1997*s* (C=O), 1960*s* (C=O), 1930*s* (C=O), 1677*m* (C=C), 1227*m* (C–O). ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): –0,15 (*s*, 2 H–C(11)); 3,55–4,00 (br. *s*, 2 MeO); 6,90 (*d*, *J* = 9,0 H–C(3), H–C(8)); 7,07 (*d*, *J* = 8,3, H–C(5), H–C(10)); 7,16 (*m*, H–C(4), H–C(9)). ¹³C-NMR (75,43 MHz, CDCl₃): 34,0 (*t*, C(11)); 65,6 (*q*, MeO); 106,8 (*s*, C(1), C(6)); 122,3, 126,6, 128,4 (3*d*, C(3), C(8), C(4), C(9), C(5), C(10)); 152,9 (*s*, C(2), C(7)); 215,3 (*s*, CO, *cis*); 223,7 (*s*, CO, *trans*); 351,9 (*s*, C=Cr). FAB-MS (Nitrobenzylalkohol-Matrix): 611 ([*M* + H]⁺), 610 (*M*⁺). Anal. ber. für C₂₅H₁₄Cr₂O₁₂ (610,367): C 49,20, H 2,31; gef.: C 49,24, H 2,38.

5-Phenyltricyclo[8.4.1.0^{2,7}]pentadeca-1(14),2(7),4,8,10,12-hexaen-3,6-dion (16b). Die Lsg. von **5** und 120 mg (1,17 mmol) Phenylacetylen in 25 ml Et₂O wird mit 11,7 g 'flash'-Kieselgel versetzt (Schlenkkolben). Nach Entfernen des Lsgm. *i. v.* füllt man den Kolben erneut mit Ar, verschliesst und erwärmt das orange Gemisch unter Rühren auf 60° (Ölbad); nach 3,5 h kühlt man das nunmehr hellgelbe Gemisch auf 25° ab, extrahiert mit 150 ml Et₂O, filtriert über *Celite*, engt auf 20 ml ein, versetzt mit einer Lsg. von 3,42 g (6,24 mmol) Cer(IV)-ammonium-

nitrat in 13 ml 0,5% wässr. HNO_3 -Lsg. und rührt 70 min an der Luft. Nach Extraktion mit H_2O (1×50 ml) und wässr. NaCl -Lsg. (2×75 ml) schüttelt man die wässr. Phase mit Et_2O aus (150 ml), vereinigt die org. Phase, trocknet (MgSO_4), dampft ein und reinigt mittels SC (Kieselgel, 30×4 cm, AcOEt/Hexan 1:10) und Kristallisieren aus Et_2O : orange Kristalle (50 mg, 17%). R_f 0,32 (AcOEt/Hexan 1:10). Schmp. 128–130°. UV/VIS (MeCN): 257 (4,57), 326 (4,16), 459 (3,56). IR (KBr): 3045w (C–H), 2955w (C–H), 1653s (C=O), 1636s (C=O). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): –0,12 (d, $J = 9,8$, H_b –C(11)); 0,05 (d, H_a –C(11)); 6,99 (s, H–C(13)); 7,21 (t, $J = 9,0$, H–C(8)); 7,33 (t, $J = 9,3$, H–C(9)); 7,45–7,62 (m, 6 arom. H); 7,70 (br. d, $J = 9,0$, H–C(7)); 8,00 (d, $J = 9,0$, H–C(5)); 8,65 (d, $J = 9,3$, H–C(10)). $^{13}\text{C-NMR}$ (62,89 MHz, CDCl_3): 36,2 (t, C(11)); 114,9 (s, C(1)); 122,3 (s, C(6)); 125,2, 128,3, 128,4, 128,8, 129,4, 129,8, 130,7, 133,4, 134,3, 135,8 (10 d, C(4), C(5), C(7), C(8), C(9), C(10), C(13), C_p , C_o , C_m); 133,6, 134,0 (s, C(2), C(3)); 135,9 (s, $\text{C}_{\text{qu}}^{\text{ar}}$); 146,0 (s, C(14)); 186,7 (s, C(15)); 187,6 (s, C(12)). MS: 298 (100, M^+). HR-MS: 298,0988 ($\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_2^+$, ber. 298,0994).

4,5-Diethyltricyclo[8.4.1.0^{2,7}]pentadeca-1(14),2(7),4,8,10,12-hexaen-3,6-dion (16c). Eine desoxygenierte Lsg. von 272 mg (0,72 mmol) **5** und 95 mg (1,16 mmol) Hex-3-in in 12 ml THF wird 9 h bei 60° (Ölbath) gerührt und dann auf 25° abgekühlt. Nach Entfernen des Lsgm. i. HV. nimmt man den braunen Rückstand in 20 ml Et_2O auf, versetzt mit einer Lsg. von 5,10 g (9,30 mmol) Cer(IV)-ammoniumnitrat in 20 ml 0,5% wässr. HNO_3 -Lsg., rührt 2 h an der Luft, arbeitet wie unter **16b** auf und reinigt mittels SC (Kieselgel, 30×3 cm, AcOEt/Hexan 1:10) und Kristallisieren aus Hexan: orangegelbe Nadelbüschel (82 mg, 41%). R_f 0,46 (AcOEt/Hexan 1:10). Schmp. 86–88°. UV/VIS (MeCN): 254 (4,59), 282 (sh, 4,17), 322 (4,08), 448 (3,52). IR (KBr): 3020w (C–H), 2960m (C–H), 1635s (C=O), 1625s (C=O). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): –0,17 (d, $J = 9,0$, H_b –C(11)); –0,05 (dd, $^2J = 9,0$, $^4J = 0,9$, H_a –C(11)); 1,18, 1,19 (2t, $J = 7,8$, 2 MeCH_2); 2,64, 2,65 (2q, $J = 7,8$, 2 MeCH_2); 7,18 (t, $J = 9,2$, H–C(8)); 7,31 (t, $J = 9,3$, H–C(9)); 7,42 (br. d, $J = 9,2$, H–C(7)); 7,63 (br. d, $J = 9,0$, H–C(5)); 7,90 (d, $J = 9,0$, H–C(4)); 8,65 (d, $J = 9,3$, H–C(10)). $^{13}\text{C-NMR}$ (62,89 MHz, CDCl_3): 13,9, 14,0 (2q, 2 MeCH_2); 20,2, 20,3 (2t, 2 MeCH_2); 36,3 (t, C(11)); 115,1 (s, C(1)); 121,8 (s, C(6)); 124,5, 128,0, 128,1, 130,4, 133,3, 133,7 (6d, C(4), C(5), C(7), C(8), C(9), C(10)); 133,8, 134,6 (2s, C(2), C(3)); 145,7, 148,2 (s, C(13), C(14)); 186,9, 188,0 (2s, C(12), C(15)). MS: 278 (100, M^+). Anal. ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (278,352): C 81,99, H 6,52; gef.: C 82,03, H 6,42.

5-Butyltricyclo[8.4.1.0^{2,7}]pentadeca-1(14),2(7),4,8,10,12-hexaen-3,6-dion (16d). Wie für **16c** beschrieben, mit 292 mg (0,78 mmol) **5**, 115 mg (1,40 mmol) Hex-1-in, 11 ml THF, 3,00 g (5,47 mmol) Cer(IV)-ammoniumnitrat und 20 ml 0,5% wässr. HNO_3 -Lsg. SC (Kieselgel, 25×2 cm, AcOEt/Hexan 1:10) und Kristallisieren aus Hexan ergeben orangegelbe Nadeln (41 mg, 19%). R_f 0,30 (AcOEt/Hexan 1:10). Schmp. 48–51°. UV/VIS (MeCN): 255 (4,64), 283 (sh, 4,12), 324 (4,06), 452 (3,56). IR (KBr): 3040w (C–H), 2950m (C–H), 1648s (C=O), 1622s (C=O). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): –0,19 (d, $J = 9,1$, H_b –C(11)); –0,01 (dd, $^2J = 9,1$, $^4J = 1,0$, H_a –C(11)); 0,95 (t, $J = 7,4$, MeCH_2); 1,35–1,62 (m, $\text{Me(CH}_2)_2\text{CH}_2$); 2,50–2,60 (m, $\text{Me(CH}_2)_2\text{CH}_2$); 6,66 (s, H–C(13)); 7,17 (t, $J = 9,0$, H–C(8)); 7,31 (t, $J = 9,0$, H–C(9)); 7,44 (d, $J = 9,3$, H–C(7)); 7,63 (d, $J = 9,0$, H–C(5)); 7,91 (d, $J = 9,0$, H–C(4)); 8,60 (d, $J = 9,0$, H–C(10)). $^{13}\text{C-NMR}$ (62,89 MHz, CDCl_3): 13,8 (q, Me); 22,5, 29,1, 30,1 (t, $\text{Me(CH}_2)_2$); 36,2 (t, C(11)); 114,8 (s, C(1)); 121,9 (s, C(6)); 124,1, 127,9, 128,0, 130,3, 133,1, 133,8 (6d, C(4), C(5), C(7), C(8), C(9), C(10)); 133,9, 135,2 (2s, C(2), C(3)); 135,1 (d, C(13)); 149,2 (s, C(14)); 186,6, 188,0 (2s, C(12), C(15)). MS: 278 (39, M^+), 249 (64, $[M - \text{Et}]^+$), 236 (100). HR-MS: 278, 1308 (ber. 278,1307). Anal. ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (278,352): C 81,99, H 6,52; gef.: C 82,23, H 6,55.

5-Hexyltricyclo[8.4.1.0^{2,7}]pentadeca-1(14),2(7),4,8,10,12-hexaen-3,6-dion (16e) und 5-Hexyltricyclo[7.4.1.0^{2,6}]tetradeca-1(13),2(6),7,9,11-pentaen-3-on (18). Wie für **16b** beschrieben mit 212 mg **5** und 93 mg (0,84 mmol) Oct-1-in, adsorbiert an 8,4 g 'flash'-Kieselgel (4 h bei 60°) und Oxidation mit 2,46 g (4,48 mmol) Cer(IV)-ammoniumnitrat. FC (Kieselgel, 30×4 cm, AcOEt/Hexane 1:10) ergibt 51 mg (30%) und 20 mg (7%) **18**.

16e: Orangerotes Öl. R_f 0,46 (AcOEt/Hexan 1:10). UV/VIS (MeCN): 256 (4,48), 325 (3,89), 452 (3,41). IR (KBr): 3050w (C–H), 2954m (C–H), 2927m (C–H), 1647s (C=O), 1627s (C=O). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): –0,18 (d, $J = 8,9$, H_b –C(11)); 0,05 (d, H_a –C(11)); 0,81–0,96 (m, $\text{Me(CH}_2)_2$); 1,27–1,63 (m, $\text{Me(CH}_2)_4\text{CH}_2$); 2,48–2,58 (m, $\text{Me(CH}_2)_4\text{CH}_2$); 6,66 (s, H–C(13)); 7,17–7,25 (m, H–C(8)); 7,27–7,36 (m, H–C(9)); 7,46 (br. d, $J = 8,7$, H–C(7)); 7,65 (d, $J = 9,4$, H–C(5)); 7,92 (d, $J = 9,4$, H–C(4)); 8,43 (d, $J = 8,9$, H–C(10)). $^{13}\text{C-NMR}$ (62,89 MHz, CDCl_3): 14,0 (q, Me); 22,5, 27,9, 29,0, 29,4, 31,5 (5t, $\text{Me(CH}_2)_5$); 36,1 (t, C(11)); 121,9 (s, C(6)); 124,8, 127,9, 128,1, 130,4, 133,2, 133,8 (6d, C(4), C(5), C(7), C(8), C(9), C(10)); 133,7, 134,9 (2s, C(2), C(3)); 135,1 (d, C(13)); 149,2 (s, C(14)); 186,6, 188,0 (s, C(12), C(15)). MS: 306 (29, M^+), 263 (64, $[M - \text{Pr}]^+$), 236 (100). HR-MS: 306,1621 ($\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_2^+$, ber. 306,1622).

18: Farbloses Öl. R_f 0,35 (AcOEt/Hexan 1:10). UV/VIS (MeCN): 210 (4,02), 268 (4,29), 336 (3,70), 385 (2,95). IR (KBr): 3050w (C–H), 2926s (C–H), 1695s (C=O). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): –0,31 (d, $J = 9,0$, H_b –C(11)); 0,15 (d, H_a –C(11)); 0,83–0,89 (m, Me); 1,20–1,31 (m, $\text{Me(CH}_2)_4\text{CHH}$); 2,08–2,10 (m, $\text{Me(CH}_2)_4\text{CHH}$); 2,28 (dd, $^2J = 18,6$, $^3J = 3,1$, H_{cis} –C(13)); 2,97 (dd, $^2J = 18,6$, $^3J = 7,3$, H_{trans} –C(13)); 3,47–3,50 (m, H–C(14)); 7,04 (d, $J = 10,1$, H–C(4)); 7,14 (dd, $J = 9,2$, 8,4, H–C(8)); 7,26–7,32 (m, H–C(7), H–C(9)); 7,74 (d, $J = 10$, H–C(5));

8,01 (*d*, *J* = 8,8, H–C(10)). ¹³C-NMR (75,43 MHz, CDCl₃): 14,0 (*q*, Me); 22,4, 27,1, 29,4, 31,6, 34,1 (5*t*, Me(CH₂)₅); 35,6 (*t*, C(11)); 40,5 (*d*, C(14)); 42,9 (*t*, C(13)); 109,0 (*s*, C(1)); 112,3 (*s*, C(6)); 120,5, 126,2, 126,7, 127,8, 129,5, 137,6 (6*d*, C(4), C(5), C(7), C(8), C(9), C(10)); 137,6 (*s*, C(2)); durch NORD-Experiment [40] ermittelt, 160,1 (*s*, C(3)); 204,5 (*s*, C(12)). MS: 280 (89, *M*⁺), 195 (100, [*M* – Hexyl]⁺). HR-MS: 280,1826 (C₂₀H₂₄O⁺, 280,1827).

11-Bromo-4,5-diphenyltricyclo[8.4.1.0^{2,7}]pentadeca-1(14),2(7),4,8,10,12-hexaen-3,6-dion (17a). Wie für **16b** beschrieben, mit 393 mg (0,96 mmol) **7**, 241 mg (1,35 mmol) Diphenylacetylen, adsorbiert an 13,5 g 'flash'-Kieselgel (6 h bei 60°), 3,95 g (7,2 mmol) Cer(IV)-ammoniumnitrat und 17 ml 0,5% HNO₃-Lsg. SC (Kieselgel, 32 × 4 cm, AcOEt/Hexan 1:10) und Kristallisieren aus Et₂O/CH₂Cl₂ ergeben orangefarbene Kristalle (233 mg, 51%). *R*_f 0,44 (AcOEt/Hexan 1:10). Schmp. 188–190°. UV/VIS (MeCN): 267 (4,63), 334 (4,23), 460 (3,55). IR (KBr): 3050*w* (C–H), 1648*s* (C=O), 1610*m* (C=O). ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): –0,11 (*dd*, ²*J* = 9,9, ⁴*J* = 0,9, H_b–C(11)); 0,15 (*dd*, ²*J* = 9,9, ⁴*J* = 1,3, H_a–C(11)); 7,00–7,26 (*m*, 11 arom. H); 7,35 (*d*, *J* = 10,0, H–C(8)); 7,33 (*d*, *J* = 9,1, H–C(4)); 8,08 (*d*, *J* = 9,3, H–C(10)); 8,56 (*d*, *J* = 9,2, H–C(5)). ¹³C-NMR (75,43 MHz, CDCl₃): 35,8 (*t*, C(11)); 117,9, 118,5, 118,6 (3*s*, C(1), C(6), C(7)); 126,1, 127,5, 128,0, 130,9, 131,7, 132,1, 135,8 (7*d*, C(4), C(5), C(8), C(9), C(10), C_p); 127,4, 127,5, 130,2, 130,3 (4*d*, C_o, C_m); 134,0, 134,3 (2*s*, C(2), C(3)); 143,7, 145,9 (2*s*, C(13), C(14), C_{qso}); 186,1, 187,3 (2*s*, C(12), C(15)). MS: 454/452 (74/68, *M*⁺), 373 (79, [*M* – Br]⁺), 139 (100, C₁₁H₇⁺). Anal. ber. für C₂₇H₁₇BrO₂ (453,335): C 71,54, H 3,78; gef.: C 71,27, H 3,48.

11-Bromo-5-phenyltricyclo[8.4.1.0^{2,7}]pentadeca-1(14),2(7),4,8,10,12-hexaen-3,6-dion (17b). Wie für **16b** beschrieben, mit 253 mg (0,56 mmol) **7**, 86 mg (0,84 mmol) Phenylacetylen, adsorbiert an 8,6 g 'flash'-Kieselgel (4 h bei 60°) und 2,45 g (4,48 mmol) Cer(IV)-ammoniumnitrat in 20 ml Aceton. SC (Kieselgel, 20 × 3,5 cm, AcOEt/Hexan 1:10) ergibt orangefarbenes Öl (50 mg, 24%). *R*_f 0,23 (AcOEt/Hexan 1:10). UV/VIS (MeCN): 256 (sh, 4,23), 264 (4,25), 311 (3,87), 461 (3,10). IR (Film): 3056*w* (C–H), 2923*w* (C–H), 1657*s* (C=O), 1643*s* (C=O). ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): –0,11 (*d*, ²*J* = 9,8, H_b–C(11)); 0,20 (*dd*, ²*J* = 9,8, ⁴*J* = 0,9, H_a–C(11)); 6,99 (*s*, H–C(13)); 7,19–7,28 (*m*, 1 arom. H); 7,30–7,70 (*m*, 7 arom. H); 7,72–7,80 (*m*, 1 arom. H); 8,00 (*d*, *J* = 8,3, H–C(4)); 8,08 (*d*, *J* = 8,6, H–C(10)); 8,58 (*d*, *J* = 8,3, H–C(5)). ¹³C-NMR (75,43 MHz, CDCl₃): 35,6 (*t*, C(11)); 117,6, 118,5, 118,7 (3*s*, C(1), C(6), C(7)); 126,6, 129,8, 130,9, 131,7, 133,0, 133,7, 135,7 (7*d*, C(4), C(5), C(8), C(9), C(10), C(13), C_p); 128,3, 129,2 (2*d*, C_o, C_m); 132,9, 133,5, 134,7 (3*s*, C(2), C(3), C_{qso}); 146,0 (*s*, C(14)); 186,0, 187,0 (2*s*, C(12), C(15)). MS: 378/376 (29/25, *M*⁺), 297 (100, [*M* – Br]⁺), 139 (70, C₁₁H₇⁺). HR-MS: 376,0099 (C₂₁H₁₃BrO₂⁺, ber. 376,0099 bez. auf ⁷⁹Br).

11-Bromo-4,5-diethyltricyclo[8.4.1.0^{2,7}]pentadeca-1(14),2(7),4,8,10,12-hexaen-3,6-dion (17c). Wie für **16b** beschrieben, mit 320 mg (0,70 mmol) **7**, 87 mg (1,06 mmol) Hex-3-in, adsorbiert an 11,0 g 'flash'-Kieselgel (5 h bei 60°), 3,07 g (5,60 mmol) Cer(IV)-ammoniumnitrat und 14 ml 0,5% HNO₃-Lsg. SC (Kieselgel, 35 × 4 cm, AcOEt/Hexan 1:10) und Kristallisieren aus AcOEt/Hexan ergeben orangefarbene Nadeln (110 mg, 44%). *R*_f 0,45 (AcOEt/Hexan 1:10). UV/VIS (MeCN): 263 (4,63), 292 (sh, 4,18), 329 (4,14), 456 (3,50). IR (KBr): 2959*w* (C–H), 1641*s* (C=O). ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): –0,16 (*dd*, ²*J* = 9,8, ⁴*J* = 1,2, H_b–C(11)); 0,11 (*dd*, ²*J* = 9,8, ⁴*J* = 1,3, H_a–C(11)); 1,15 (*t*, *J* = 7,5, 2 MeCH₂); 2,62 (*q*, *J* = 7,5, 2 MeCH₂); 7,15–7,24 (*m*, H–C(9)); 7,37 (*d*, *J* = 10,0, H–C(8)); 7,91 (*d*, *J* = 9,7, H–C(4)); 8,02 (*d*, *J* = 9,2, H–C(10)); 8,58 (*d*, *J* = 9,7, H–C(5)). ¹³C-NMR (75,43 MHz, CDCl₃): 14,0, 14,3 (2*q*, 2 MeCH₂); 20,2, 20,3 (*t*, 2 MeCH₂); 35,7 (*t*, C(11)); 117,8, 118,0, 118,4 (3*s*, C(1), C(6), C(7)); 125,9, 130,7, 131,3, 133,0, 135,2 (5*d*, C(4), C(5), C(8), C(9), C(10)); 134,3, 134,5 (2*s*, C(2), C(3)); 145,9, 148,2 (2*s*, C(13), C(14)); 186,2, 187,4 (2*s*, C(12), C(15)). MS: 358/356 (32/36, *M*⁺), 277 (100, [*M* – Br]⁺), 139 (52, C₁₁H₇⁺). Anal. ber. für C₁₉H₁₇BrO₂ (357,247): C 63,88, H 4,80; gef.: C 63,76, H 4,66.

3-Methoxy-4,5-diphenyltricyclo[8.4.1.0^{2,7}]pentadeca-1(14),2(7),3,5,8,10,12-heptaen-6-ol (19a). Eine Lsg. von 376 mg (1,00 mmol) **5** und 321 mg (1,8 mmol) Diphenylacetylen in 15 ml THF wird 16 h bei 65° (Ölbäd) gerührt. Nach Abkühlen auf 25° dampft man bei 25°/i. v. ein, nimmt in 30 ml Et₂O auf, rührt 90 min an der Luft, filtriert über *Celite* und reinigt mittels SC (Kieselgel, 30 × 3 cm, Et₂O/Hexan 1:10) und Kristallisieren aus Hexan: gelbe Nadeln (193 mg, 50%). *R*_f 0,34 (AcOEt/Hexan 1:10). UV/VIS (MeCN): 268 (4,66), 313 (4,33), 342 (sh, 3,99), 388 (sh, 3,63). IR (KBr): 3520*s* (O–H), 3030*w* (C–H), 2940*m* (C–H), 1600*m* (C=C), 1585*m* (C=C), 1515*m* (C=C), 1270*s* (C–O), 750*s* (C(arom.)–H), 695*s* (C(arom.)–H). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): –0,05 (*dd*, ²*J* = 9,2, ⁴*J* = 1,0, H_a–C(11)); 1,47 (*d*, H_b–C(11)); 3,62 (*s*, MeO); 5,43 (*s*, OH); 6,90 (*br. t*, *J* = 6,5, H–C(9)); 6,96 (*d*, *J* = 5,8, H–C(7)); 7,10–7,30 (*m*, 10 arom. H); 7,35–7,45 (*m*, H–C(4), H–C(8)); 7,58 (*d*, *J* = 11,0, H–C(5)); 7,85 (*d*, *J* = 6,2, H–C(10)). ¹³C-NMR (62,89 MHz, CDCl₃): 36,7 (*t*, C(11)); 60,5 (*q*, MeO); 112,2 (*s*, C(1)); 116,9 (*s*, C(6)); 122,8, 123,8 (2*s*, C(13), C(14)); 120,2, 122,3, 125,9, 126,5, 127,4, 127,6, 127,8, 128,0, 128,9, 129,2, 129,7, 130,6, 130,8, 131,8 (14*d*, C(4), C(5), C(7), C(8), C(9), C(10), C_o, C_m, C_p); 132,1, 133,1, 135,1, 137,0 (4*s*, C(2), C(3), C_{qso}); 147,5 (*s*, C(15)); 148,5 (*s*, C(12)). MS: 390 (100, *M*⁺), 375 (65, [*M* – Me]⁺), 359 (8, [*M* – MeO]⁺). Anal. ber. für C₂₈H₂₂O₂ (390,483): C 86,13, H 5,68; gef.: C 86,26, H 5,39.

3-Methoxy-5-phenyltricyclo[8.4.1.0^{2,7}]pentadeca-1(14),2(7),3,5,8,10,12-heptaen-6-ol (19b). Wie für **19a** beschrieben, mit 376 mg (1,00 mmol) **5**, 184 mg (1,80 mmol) Phenylacetylen und 15 ml THF (21 h bei 60°). SC

(Kieselgel, 30 × 3 cm, Hexan/Et₂O 10:1) und Kristallisieren aus Hexan ergeben orangebraunen Feststoff (157 mg, 50%). *R_f* 0,40 (AcOEt/Hexan 1:10). Schmp. 141–143°. UV/VIS (MeCN): 268 (4,63), 323 (4,31), 379 (sh, 3,71). IR (KBr): 3540s (O–H), 3030w (C–H), 2960w (C–H), 1605s (br., C=C), 1535m (C=C), 1500m (C=C), 1272s (C–O). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): –0,12 (br. *d*, *J* = 8,6, H_a–C(11)); 1,32 (*d*, H_b–C(11)); 4,09 (*s*, MeO); 5,55 (*s*, OH); 6,95–7,05 (*m*, H–C(7), H–C(13)); 7,20–7,70 (*m*, 9 arom. H); 7,75–7,90 (*m*, H–C(10)). ¹³C-NMR (62,89 MHz, CDCl₃): 36,9 (*t*, C(11)); 56,4 (*q*, MeO); 109,6 (*d*, C(13)); 111,7 (*s*, C(1)); 117,1 (*s*, C(6)); 120,3, 122,3, 126,8, 127,4, 127,8, 128,0, 129,5, 129,6, 130,0 (9*d*, C(4), C(5), C(7), C(8), C(9), C(10), C_p, C_o, C_m); 122,9, 124,1, 128,1 (3*s*, C(2), C(3), C(14)); 137,6 (*s*, C_{pm}); 144,9 (*s*, C(15)); 150,5 (*s*, C(12)). MS: 314 (100, *M*⁺), 299 (53, [*M* – Me]⁺), 283 (25, [*M* – MeO]⁺). HR-MS: 314,1307 (C₂₂H₁₈O₂⁺, ber. 314,1307).

4,5-Diethyl-3-methoxytricyclo[8.4.1.0^{2,7}]pentadeca-1(14),2(7),3,5,8,10,12-heptaen-6-ol (19c). Wie für **19a** beschrieben, mit 376 mg (1,00 mmol) **5**, 148 mg (1,80 mmol) Hex-3-in und 20 ml THF (20 h bei 60°). SC (Kieselgel, 27 × 2 cm, AcOEt/Hexan 1:10) und Kristallisieren aus Hexan ergeben hellgelbe Nadeln (170 mg, 58%). *R_f* 0,30 (AcOEt/Hexan 1:10). Schmp. 132–135°. UV/VIS (MeCN): 264 (4,55), 307 (4,21), 337 (*s*, 3,83). IR (KBr): 3370s (br., O–H), 3030w (C–H), 2940m (C–H), 1277m (C–O). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): –0,10 (br. *d*, *J* = 8,3, H_a–C(11)); 1,20–1,26 (*m*, 2 CH₃); 1,42 (br. *d*, H_b–C(11)); 2,70–2,90 (*m*, 2 MeCH₂); 4,04 (*s*, MeO); 5,10 (*s*, OH); 6,85–6,95 (*m*, H–C(9)); 7,05–7,35 (*m*, H–C(4), H–C(5), H–C(7), H–C(8)); 7,75–7,85 (*m*, H–C(10)). ¹³C-NMR (62,89 MHz, CDCl₃): 13,6, 14,2 (2*q*, 2 MeCH₂); 20,1, 20,3 (*t*, 2 MeCH₂); 35,6 (*t*, C(11)); 61,2 (*q*, MeO); 105,2 (*s*, C(1)); 112,4 (*s*, C(6)); 120,4, 133,8, 134,6, 140,6 (4*s*, C(2), C(3), C(13), C(14)); 124,7, 127,5, 127,6, 128,3, 130,6, 131,0 (6*d*, C(4), C(5), C(7), C(8), C(9), C(10)); 143,0 (*s*, C(15)); 152,1 (*s*, C(12)). MS: 294 (76, *M*⁺), 279 (100, [*M* – Me]⁺), 263 (14, [*M* – MeO]⁺). HR-MS: 294,1620 (C₂₀H₂₂O₂⁺, ber. 294,1620).

Diethyl-6-hydroxy-3-methoxytricyclo[8.4.1.0^{2,7}]pentadeca-1(14),2(7),3,5,8,10,12-heptaen-4,5-dicarboxylat (19d). Wie für **19a** beschrieben, mit 376 mg, (1,00 mmol) **5**, 357 mg (2,10 mmol) Acetylendicarbonsäure-diethylester und 25 ml THF (17 h bei 60°; 3 h Luftoxidation). Zweimalige SC (Kieselgel, 20 × 2 cm, AcOEt/Hexan 1:10) und Kristallisieren aus Hexan ergeben gelbe Kristalle (8 mg, 2%). *R_f* 0,16 (AcOEt/Hexan 1:10). Schmp. 119–120°. UV/VIS (MeCN): 261 (sh, 4,46), 280 (4,65), 328 (4,26), 399 (3,86). IR (KBr): 3600–3300w (br., O–H), 3000w (C–H), 2960w (C–H), 1737s (C=O), 1670s (C=O), 1262s (C–O). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): –0,10 (*d*, *J* = 8,7, H_a–C(11)); 1,14 (*d*, H_b–C(11)); 1,30–1,50 (*m*, 2 Me); 4,17 (*s*, MeO); 4,40–4,60 (*m*, 2 MeCH₂); 7,07 (br. *d*, *J* = 6,9, H–C(9)); 7,20–7,47 (*m*, H–C(4), H–C(7), H–C(8)); 7,76 (*d*, *J* = 9,5, H–C(11)); 7,90 (br. *d*, *J* = 6,9, H–C(10)); 12,41 (*s*, OH). ¹³C-NMR (62,89 MHz, CDCl₃): 13,9, 14,2 (2*q*, MeCH₂); 35,6 (*t*, C(11)); 61,5, 62,3 (*t*, 2 MeCH₂); 62,4 (*q*, MeO); 103,6 (*s*, C(13), C(14)); 109,9 (*s*, C(1)); 117,2 (*s*, C(6)); 119,7, 123,4, 126,3, 127,5, 129,0, 131,2 (6*d*, C(4), C(5), C(7), C(8), C(9), C(10)); 125,7, 127,3 (2*s*, C(2), C(3)); 147,0 (*s*, C(15)); 159,1 (*s*, C(12)); 167,6, 169,7 (2*s*, C=O). MS: 382 (38, *M*⁺), 337 (15, [*M* – EtO]⁺), 307 (100). HR-MS: 382,1415 (C₂₂H₂₂O₆⁺, ber. 382,1417).

3-(6-Hydroxy-3-methoxytricyclo[8.4.1.0^{2,7}]pentadeca-1(14),2(7),3,5,8,10,12-heptaen-5-yl)propan-1-ol (19e). Wie für **19a**, mit 376 mg (1,00 mmol) **5**, 252 mg (3,00 mmol) Pent-4-in-1-ol und 20 ml THF (17 h bei 60°). SC (Kieselgel, 30 × 2 cm, AcOEt/Hexan 1:1) und Kristallisieren aus Et₂O/Hexan ergeben gelbe Kristalle (121 mg, 41%). *R_f* 0,28 (AcOEt/Hexan 1:1). Schmp. 143–145°. UV/VIS (MeCN): 262 (4,58), 282 (sh, 4,16), 313 (4,22), 374 (3,61). IR (KBr): 3360–3320s (br., O–H), 3200–3120m (br., O–H), 3025w (C–H), 2940m (C–H), 1220s (C–O). ¹H-NMR (250 MHz, (D₆)Aceton): –0,32 (*dd*, ²*J* = 9,0, ⁴*J* = 0,9, H_a–C(11)); 1,13 (*d*, H_b–C(11)); 1,81–2,01 (*m*, CH₂CH₂CH₂OH); 2,82–2,98 (*m*, CH₂(CH₂)₂OH); 3,52–3,69 (*m*, (CH₂)₂CH₂OH); 4,04 (*s*, MeO); 6,91–6,95 (*m*, H–C(7)); 7,04 (*s*, H–C(13)); 7,14–7,24 (*m*, H–C(4), H–C(8), H–C(9), OH–C(15)); 7,66 (*d*, *J* = 11,0, H–C(5)); 7,70–7,75 (*m*, H–C(10)). ¹³C-NMR (62,89 MHz, (D₆)Aceton): 27,1, 33,2, 60,7 (3*t*, (CH₂)₃OH); 37,8 (*t*, C(11)); 56,6 (*q*, MeO); 111,7 (*d*, C(13)); 112,8 (*s*, C(1)); 117,3 (*s*, C(6)); 122,3, 122,7, 127,0, 127,7, 128,0, 129,4 (6*d*, C(4), C(5), C(7), C(8), C(9), C(10)); 124,7, 126,4, 127,3 (3*s*, C(2), C(3), C(14)); 148,4 (*s*, C(15)); 151,3 (*s*, C(12)). MS: 296 (100, *M*⁺). HR-MS: 296,1414 (C₁₉H₂₀O₃⁺, ber. 296,1413).

3-Methoxy-5-(trimethylsilyl)tricyclo[8.4.1.0^{2,7}]pentadeca-1(14),2(7),3,5,8,10,12-heptaen-6-ol (19f). Wie für **19a**, mit 418 mg (1,11 mmol) **5**, 218 mg (2,22 mmol) (Trimethylsilyl)acetylen und 10 ml THF (6 h bei 50°; 1 h Luftoxidation). SC (Kieselgel, 25 × 25 cm, AcOEt/Hexan 1:10) und Kristallisieren aus Hexan ergeben gelbe Kristalle (210 mg, 61%). *R_f* 0,38 (AcOEt/Hexan 1:10). Schmp. 114–115°. UV/VIS (MeCN): 220 (sh, 4,14), 265 (4,62), 316 (4,21), 380 (3,60). IR (KBr): 3333m (O–H), 3019w (C–H), 2943m (C–H), 1355s (SiMe₃), 1343s (SiMe₃), 1242m (C–O). ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): –0,21 (*d*, *J* = 9,5, H_a–C(11)); 0,41 (*s*, SiMe₃); 1,18 (*d*, H_b–C(11)); 4,07 (*s*, MeO); 5,10 (*s*, OH); 6,94–6,96 (*m*, H–C(7)); 7,05 (*s*, H–C(13)); 7,20–7,25 (*m*, H–C(4), H–C(5), H–C(8), H–C(9)); 7,76–7,77 (*m*, H–C(10)). ¹³C-NMR (75,43 MHz, (D₆)Aceton): 0,3 (*q*, SiMe₃); 38,4 (*t*, C(11)); 57,3 (*q*, MeO); 113,5 (*s*, C(1)); 115,4 (*d*, C(13)); 118,4 (*s*, C(6)); 121,9, 123,6, 127,7, 128,5, 128,8, 130,5 (6*d*, C(4), C(5), C(7), C(8), C(9), C(10)); 124,4, 127,2, 130,7 (3*s*, C(2), C(3), C(14)); 152,2 (*s*, C(15)); 155,8 (*s*, C(12)). MS: 310 (45, *M*⁺), 295 (12, [*M* – Me]⁺), 279 (100, [*M* – MeO]⁺), 73 (31, [SiMe₃]⁺). HR-MS: 310,1388 (C₁₉H₂₂O₂Si⁺, ber. 310,1389).

11-Bromo-3-methoxy-4,5-diphenyltricyclo[8.4.1.0^{2,7}]pentadeca-1(14),2(7),3,5,8,10,12-heptaen-6-ol (20). Wie für **19a** beschrieben, mit 774 mg (1,70 mmol) **7**, 706 mg (3,40 mmol) Diphenylacetylen und 10 ml THF (4 h bei 60°; 15 h Luftoxidation). Zweimaliger SC (Kieselgel, 40 × 35 cm, AcOEt/Hexan 1:20) und Kristallisieren aus Et₂O ergeben gelbe Nadeln (260 mg, 32%). *R_f* 0,44 (AcOEt/Hexan 1:10). Schmp. 191–193°. UV/VIS (MeCN): 272 (4,61), 323 (4,38). IR (KBr): 3508s (O–H), 3019w (C–H), 2922m (C–H), 1272s (C–O), 751s (C(arom.)–H), 701s (C(arom.)–H). ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 0,24 (dd, ²*J* = 10,2, ⁴*J* = 1,0, H_a–C(11)); 1,54 (dd, ⁴*J* = 0,8, H_b–C(11)); 3,54 (s, MeO); 5,45 (s, OH); 6,88 (d, *J* = 7,3, H–C(8)); 7,10–7,48 (m, 12 arom. H); 7,71 (d, *J* = 11,5, H–C(5)); 7,77 (d, *J* = 6,9, H–C(10)). ¹³C-NMR (75,43 MHz, CDCl₃): 36,6 (t, C(11)); 60,7 (q, MeO); 112,6, 114,9, 116,9 (3s, C(1), C(6), C(7)); 120,3, 122,6, 125,3, 126,7, 127,5, 127,55, 127,6, 128,1, 129,0, 129,4, 129,5, 130,4, 130,6, 131,1, 131,8 (15d, C(4), C(5), C(8), C(9), C(10), C_o, C_m, C_p); 123,9, 124,9 (2s, C(13), C(14)); 131,7, 131,8, 134,8, 136,8 (4s, C(2), C(3), C_{ph}so); 147,9 (s, C(15)); 148,5 (s, C(12)). MS: 470/468 (58/58, *M*⁺), 389 (100, [*M* – Br]⁺). HR-MS: 468,0726 (C₂₈H₂₁BrO₂⁺, ber. 468,0725).

3-Methoxy-9-oxatetracyclo[12.4.1.0^{2,7}.1^{1,10}]nonadeca-1(18),2(11),3,5(10),12,14,16-heptaen (= 2,3-Dihydro-13-methoxy-1H-7,12-methanocyclodeca[1',2':5,6]benzo[1,2-b]pyran; 23). Eine desoxygenierte Lsg. von 1,88 g (5,00 mmol) **5** und 841 mg (10,0 mmol) Pent-4-in-1-ol wird in 10 ml THF 4 h bei 60° (Ölbad) gerührt. Nach Abkühlen auf 25° setzt man 1,31 g (5,00 mmol) PPh₃, dann tropfenweise 871 mg (5,00 mmol) Azodicarbonsäurediethylester zu, rührt 18 h bei 25°, entfernt das Lsgm. i. HV., nimmt in CH₂Cl₂ auf, filtriert über *Celite* und reinigt mittels SC (Kieselgel, 40 × 4,5 cm, AcOEt/Hexan 1:10). Die vorlaufende gelbe Mischfraktion wird erneut mittels SC gereinigt (Kieselgel, 25 × 4,5 cm). Nach Eindampfen suspendiert man den gelblichen Rückstand in wenig Pentan und versetzt mit Et₂O, wobei **23** gelöst und nach Abdestillieren der Lsgm. i. v. sowie Umkristallisieren aus Pentan/Et₂O als gelbliche Kristalle erhalten wird (407 mg, 29%). *R_f* 0,62 (AcOEt/Hexan 1:10). Schmp. 152–154°. UV/VIS (MeCN): 203 (sh, 4,35), 220 (sh, 4,11), 264 (4,57), 284 (sh, 4,12), 319 (4,14), 372 (sh, 3,63). IR (KBr): 3050w (C–H), 2943m (C–H), 2850w (MeO), 1221s (C–O). ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): –0,24 (dd, ²*J* = 9,2, ⁴*J* = 1,0, H_a–C(11)); 1,14 (d, H_b–C(11)); 2,00–2,13 (m, CH₂CH₂CH₂O); 2,87–2,94 (m, CH₂(CH₂)₂O); 4,02 (s, MeO); 4,20–4,41 (m, (CH₂)₂CH₂O); 6,75 (s, H–C(13)); 6,93 (d, *J* = 6,5, H–C(7)); 7,19–7,27 (m, H–C(4), H–C(8), H–C(9)); 7,53 (d, *J* = 11,2, H–C(5)); 7,75 (d, *J* = 6,5, H–C(10)). ¹³C-NMR (62,89 MHz, CDCl₃): 22,6, 25,6, 66,9 (t, (CH₂)₃O); 37,0 (t, C(11)); 56,3 (q, MeO); 109,5 (d, C(13)); 111,8 (s, C(1)); 117,0, 117,2 (2s, C(6), C(14)); 120,0, 122,2, 126,4, 127,3, 127,5, 129,5 (6d, C(4), C(5), C(7), C(8), C(9), C(10)); 125,1, 126,8 (2s, C(2), C(3)); 147,2, 150,1 (2s, C(12), C(15)). MS: 278 (100, *M*⁺), 263 (67, [*M* – Me]⁺). HR-MS: 278,1308 (C₁₉H₁₈O₂⁺, ber. 278,1307).

3-Methoxy-4,5-diphenyltricyclo[8.4.1.0^{2,7}]pentadeca-1(14),2(7),3,5,8,10,12-heptaen-6-yl-acetat (24a). Eine desoxygenierte Lsg. von 371 mg (0,99 mmol) **5** und 357 mg (2,00 mmol) Diphenylacetylen in 10 ml THF wird 4 h bei 60° (Ölbad) gerührt, auf 25° abgekühlt, mit 202 mg (2,00 mmol) Et₃N, 184 mg (1,80 mmol) Ac₂O sowie 5 mg (0,04 mmol) DMAP versetzt und 17 h gerührt. Danach gibt man 1,63 g (3,00 mmol) [Fe(dmf)₃Cl₂][FeCl₄] zu, verdünnt mit 10 ml Et₂O, rührt 7 h an der Luft, entfernt die Lsgm. i. HV., nimmt in CH₂Cl₂/Et₂O auf, filtriert über *Celite* und reinigt mittels SC (Kieselgel, 25 × 3,5 cm, AcOEt/Hexan 1:10). Gelbliche Kristalle aus AcOEt/Hexan (215 mg, 50%). *R_f* 0,28 (AcOEt/Hexan 1:10). Schmp. 143–145°. UV/VIS (MeCN): 274 (4,74), 300 (sh, 4,37), 320 (sh, 4,22). IR (KBr): 3060w (C–H), 2950w (C–H), 1763s (C=O), 1602w (C=C), 1585w (C=C), 1500w (C=C), 1200s (C–O). ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): –0,04 (d, *J* = 8,8, H_a–C(11)); 1,44 (d, H_b–C(11)); 1,98 (br. s, MeCO); 3,66 (s, MeO); 6,74–6,90 (m, 1 arom. H); 6,92–7,05 (m, 2 arom. H); 7,10–7,42 (m, 12 arom. H); 7,87 (d, *J* = 6,4, H–C(10)). ¹³C-NMR (75,43 MHz, CDCl₃): 20,5 (q, MeCO); 36,6 (t, C(11)); 60,4 (q, MeO); 111,7 (s, C(1)); 116,2 (s, C(6)); 118,7, 122,4, 125,9, 126,4, 126,45, 126,5, 127,2, 127,25, 127,3, 127,8, 127,9, 128,0, 129,8, 130,8, 131,3 (15d, C(4), C(5), C(7), C(8), C(9), C(10), C_o, C_p, C_m); 127,7, 133,6 (2s, C(2), C(3)); 132,0, 132,4 (2s, C(13), C(14)); 136,3, 136,4 (2s, C_{ph}so); 143,4 (s, C(15)); 152,6 (s, C(12)); 169,5 (s, C=O). MS: 432 (23, *M*⁺), 390 (100, [*M* – CH₂CO]⁺), 375 (66). HR-MS: 432,1727 (C₃₀H₂₄O₃⁺, ber. 432,1729).

3-Methoxy-5-phenyltricyclo[8.4.1.0^{2,7}]pentadeca-1(14),2(7),3,5,8,10,12-heptaen-6-yl-acetat (24b). Wie für **24a** beschrieben, mit 365 mg (0,97 mmol) **5**, 190 mg (1,86 mmol) Phenylacetylen, 5 ml THF (5 h bei 60°), 205 mg (2,03 mmol) Et₃N, 182 mg (1,78 mmol) Ac₂O, 5 mg (0,04 mmol) DMAP (4 h bei 25°), 1,93 g (3,50 mmol) [Fe(dmf)₃Cl₂][FeCl₄] und 20 ml Et₂O (16 h). Filtrieren über *Celite*, SC (Kieselgel, 32 × 4 cm, AcOEt/Hexan 1:4) und Kristallisieren aus AcOEt/Hexan ergeben gelbliche Kristalle (85 mg, 25%). *R_f* 0,33 (AcOEt/Hexan 1:4). Schmp. 157–159°. UV/VIS (MeCN): 272 (4,67), 311 (4,39), 378 (sh, 3,35). IR (KBr): 3030w (C–H), 2950w (C–H), 1770s (C=O), 1600w (C=C), 1535w (C=C), 1500w (C=C), 1205s (C–O). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): –0,13 (d, *J* = 9,5, H_a–C(11)); 1,24 (d, H_b–C(11)); 2,13 (br. s, MeCO); 4,12 (s, MeO); 6,98–7,02 (m, 1 arom. H); 7,09 (s, H–C(13)); 7,29–7,64 (m, 9 arom. H); 7,90–7,93 (m, H–C(10)). ¹³C-NMR (75,43 MHz, CDCl₃): 20,8 (q, MeCO); 36,8 (t, C(11)); 56,2 (q, MeO); 109,4 (s, C(13)); 111,4 (s, C(1)); 116,4 (s, C(6)); 118,9, 122,6, 127,5, 127,8, 128,3, 129,1, 131,6 (7d, C(4), C(5), C(7), C(8), C(9), C(10), C_o, C_m, C_p); 127,7, 128,7 (2s, C(2), C(3)); 131,4 (s, C(14)); 138,6

(s, C_{750}); 140,2 (s, C(15)); 154,4 (s, C(12)); 169,6 (s, C=O). MS: 356 (22, M^+), 314 (100, $[M - CH_2CO]^+$), 299 (35). HR-MS: 356,1411 ($C_{24}H_{20}O_3^+$, ber. 356,1410).

4,5-Diethyl-3-methoxytricyclo[8.4.1.0^{2,7}]pentadeca-1(14),2(7),3,5,8,10,12-heptaen-6-yl-acetat (24c) und 'syn'-Tricarbonyl[2-7-η-(4,5-diethyl-3-methoxytricyclo[8.4.1.0^{2,7}]pentadeca-1(14),2(7),3,5,8,10,12-heptaen-6-yl-acetat)]chrom(0) (26). Wie für **24a** beschrieben, mit 438 mg (1,16 mmol) **5**, 175 mg (2,11 mmol) Hex-3-in, 10 ml THF (5 h bei 60°), 239 mg (2,36 mmol) Et_3N , 217 mg (2,13 mmol) Ac_2O 6 mg (0,05 mmol) DMAP (2 h bei 25°), 1,93 g, (3,50 mmol) $[Fe(dmf)_3Cl_2][FeCl_4]$ und 20 ml Et_2O (14 h). Filtrieren über *Celite* und SC (Kieselgel, 32 × 4 cm, AcOEt/Hexan 1:10, dann 1:1) ergeben 231 mg (59%) **24c** und 31 mg (6%) **26**.

24c: Gelbliche Plättchen aus AcOEt/Hexan. R_f 0,24 (AcOEt/Hexan 1:10). Schmp. 119–121°. UV/VIS (MeCN): 269 (4,65), 287 (sh, 4,21), 334 (sh, 3,96). IR (KBr): 3040 w (C–H), 2975 m (C–H), 1760 s (C=O). 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): –0,07 (br. d, $J = 9,5$, H_a –C(11)); 1,13–1,31 (m , 2 $MeCH_2$); 1,44 (d , H_b –C(11)); 2,46 (s , MeCO); 2,50–2,92 (m , 2 $MeCH_2$); 4,10 (s , MeO); 6,80–6,95 (m , 1 arom. H); 7,10–7,27 (m , 4 arom. H); 7,78–7,80 (m , H–C(10)). ^{13}C -NMR (75,43 MHz, $CDCl_3$): 14,6, 15,7 (2 q , $MeCH_2$); 20,4, 21,0 (2 t , $MeCH_2$); 20,9 (q , MeCO); 36,4 (t , C(11)); 60,9 (q , MeO); 111,9 (s , C(1)); 115,3 (s , C(6)); 118,7, 122,1, 125,0, 127,4, 127,7, 130,1 (6 d , C(4), C(5), C(7), C(8), C(9), C(10)); 126,1, 132,0, 134,6, 134,7 (4 s , C(2), C(3), C(13), C(14)); 143,9 (s , C(15)); 153,2 (s , C(12)); 169,7 (s , C=O). MS: 336 (46, M^+), 294 (100, $[M - CH_2CO]^+$), 279 (71). Anal. ber. für $C_{22}H_{24}O_3$ (336,431): C 78,54, H 7,19; gef.: C 78,57, H 7,15.

26 Orangegelbe Nadeln aus AcOEt/Hexan. R_f 0,10 (AcOEt/Hexan 1:10). Schmp. 158–163° (Zers.). UV/VIS (MeCN): 217 (4,50), 263 (4,43), 304 (sh, 3,89), 373 (3,83), 460 (sh, 3,32). IR (KBr): 3021 w (C–H), 2940 w (C–H), 1948 s (C=O), 1893 s (C=O), 1870 s (C=O), 1773 m (C=O). 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): 0,33 (dd , $^2J = 10,1$, $^4J = 1,0$, H_a –C(11)); 1,22, 1,28 (2 d , $J = 7,6$, 2 $MeCH_2$); 2,21 (d , H_b –C(11)); 2,30–2,56, 2,61–2,84 (2 m , 2 $MeCH_2$); 2,43 (s , MeCO); 4,10 (s , MeO); 6,40 (d , $J = 11,6$, H–C(4)); 6,77 (d , $J = 6,1$, H–C(7)); 7,14 (dd , $J = 10,3$, 6,8, H–C(9)); 7,20–7,30 (m , H–C(5), H–C(8)); 7,48 (d , $J = 6,8$, H–C(10)). ^{13}C -NMR (75,43 MHz, $CDCl_3$): 14,8, 16,0 (2 q , $MeCH_2$); 20,7 (q , MeCO); 21,1, 21,9 (2 t , $MeCH_2$); 37,2 (t , C(11)); 66,5 (q , MeO); 93,6, 102,4, 107,5, 109,9, 111,4, 111,5, 117,9, 133,9 (8 s , C(1), C(2), C(3), C(6), C(12), C(13), C(14), C(15)); 118,0, 122,4, 125,6, 127,4, 130,5, 133,6 (6 d , C(4), C(5), C(7), C(8), C(9), C(10)); 169,6 (s , MeCO); 233,1 (s , Cr(CO) $_3$). MS: 470 (20, M^+), 416 (20, $[M - 2 CO]^+$), 388 (98, $[M - 3 CO]^+$), 52 (100, $^{52}Cr^+$). Anal. ber. für $C_{25}H_{24}CrO_6$ (472,098): C 63,56, H 5,12; gef.: C 63,75, H 5,09.

11-Bromo-4,5-diethyl-3-methoxytricyclo[8.4.1.0^{2,7}]pentadeca-1(14),2(7),3,5,8,10,12-heptaen-6-yl-acetat (25). Wie für **24a** beschrieben, mit 388 mg (0,85 mmol) **7**, 131 mg (1,60 mmol) Hex-3-in, 4 ml THF (5 h bei 60°), 172 mg (1,70 mmol) Et_3N , 163 mg (1,59 mmol) Ac_2O , 11 mg (0,08 mmol) DMAP (4 h bei 25°), 1,39 g (2,56 mmol) $[Fe(dmf)_3Cl_2][FeCl_4]$ und 15 ml Et_2O (15 h). Filtrieren über *Celite*, SC (Kieselgel, 35 × 3,5 cm, AcOEt/Hexan 1:8) und Kristallisieren aus Et_2O ergeben gelbe Kristalle (222 mg, 63%). R_f 0,40 (AcOEt/Hexan 1:10). Schmp. 128–130°. UV/VIS (MeCN): 273 (4,56), 284 (sh, 4,53), 307 (4,30), 328 (sh, 4,01). IR (KBr): 2967 w (C–H), 1760 s (C=O), 1208 m (C–O). 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): 0,19 (dd , $^2J = 10,3$, $^4J = 0,9$, H_a –C(11)); 1,12–1,25 (m , 2 $MeCH_2$); 1,49 (d , H_b –C(11)); 2,46 (s , MeCO); 2,43–2,56, 2,76–2,88 (2 m , 2 $MeCH_2$); 4,02 (s , MeO); 6,99–7,13 (m , 2 arom. H); 7,22–7,27 (m , 1 arom. H); 7,31 (d , $J = 11,7$, H–C(5)); 7,72 (d , $J = 6,4$, H–C(10)). ^{13}C -NMR (75,43 MHz, $CDCl_3$): 14,5, 15,6 (2 q , $MeCH_2$); 20,5, 21,0 (t , $MeCH_2$); 20,9 (q , MeCO); 36,0 (t , C(11)); 61,0 (q , MeO); 112,4, 113,8, 116,5 (3 s , C(1), C(6), C(7)); 121,0, 124,3, 129,3, 130,8, 130,85 (5 d , C(4), C(5), C(8), C(9), C(10)); 126,4, 129,4, 132,9, 135,7 (4 s , C(2), C(3), C(13), C(14)); 144,2 (s , C(15)); 153,2 (s , C=O); 169,7 (s , C=O). MS: 416/414 (26/28 M^+), 372 (97, $[M - CH_2CO]^+$), 293 (100, $[M - CH_2CO - Br]^+$), 278 (67). Anal. ber. für $C_{22}H_{23}BrO_3$ (415,327): C 63,62, H 5,58; gef.: C 63,76, H 5,51.

2,3,8,9-Tetraethyl-4,10-dimethoxy-4b,10b-methanochrysen-1,7-diol (32). Ein Gemisch von 623 mg (1,02 mmol) **15** und 835 mg (10,2 mmol) Hex-3-in in 40 ml Et_2O wird mit 16,0 g 'flash'-Kieselgel versetzt. Nach Entfernen des Lsgm. bei i. v. füllt man den Kolben mit Ar, verschliesst und erwärmt 6 h unter Rühren auf 60° (Ölbäd). Nach Abkühlen auf 25° setzt man weitere 380 mg (4,63 mmol) Hex-3-in zu, erwärmt erneut auf 60°, kühlt nach 14 h auf 25° ab, extrahiert mit Et_2O und CH_2Cl_2 , filtriert über *Celite* und reinigt mittels SC (Kieselgel, 40 × 3,5 cm, AcOEt/Hexan 1:2): farblose Kristalle (140 mg, 31%). R_f 0,30 (AcOEt/Hexan 1:4). Schmp. 243–247° (Zers.). UV/VIS (MeCN): 229 (4,73), 252 (sh, 4,42), 274 (4,05), 304 (4,07), 315 (4,16), 326 (4,14). IR (KBr): 3347 m (br., O–H), 2962 m (C–H), 1259 s (C–O). 1H -NMR (300 MHz, (D_6)Aceton): 1,10–1,20 (m , 4 $MeCH_2$, C–CH $_2$ –C); 2,68, 2,75 (m , 4 $MeCH_2$); 3,88 (s , 2 MeO); 6,75 (d , $J = 10,4$, H–C(5), H–C(10)); 7,15 (d , $J = 10,4$, H–C(4), H–C(9)); 7,21 (s , 2 OH). ^{13}C -NMR (75,43 MHz, (D_6)Aceton): 14,9, 16,2 (2 q , $MeCH_2$); 17,1 (t , C(11)); 20,3, 20,7 (2 t , $MeCH_2$); 31,8 (s , C(1), C(6)); 60,5 (q , MeO); 117,3 (d , C(5), C(10)); 129,0 (d , C(4), C(9)); 118,0, 118,4, 129,1, 136,3 (4 s , C(2), C(3), C(7), C(8), C(13), C(14), C(17), C(18)); 147,6 (s , C(15), C(19)); 151,0 (s , C(12), C(16)). MS: 446 (100, M^+). HR-MS: 446,2456 ($C_{29}H_{34}O_4^+$, ber. 446,2457).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 645; *ibid. Int. Ed.* **1964**, *3*, 580; E. O. Fischer, A. Maasböl, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2445; R. Aumann, E. O. Fischer, *ibid.* **1968**, *101*, 954.
- [2] a) E. O. Fischer, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 651; b) K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, U. Schubert, K. Weiss, 'Transition Metal Carbene Complexes', Ed. D. Seyferth, Verlag Chemie, Weinheim–Deerfield, Florida–Basel, 1983; c) K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 573; *ibid. Int. Ed.* **1984**, *23*, 587; d) R. Aumann, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1512; *ibid. Int. Ed.* **1988**, *27*, 1456; e) K. H. Dötz, *Nouv. J. Chim.* **1990**, *14*, 433; f) W. D. Wulff, in 'Comprehensive Organic Synthesis', Ed. B. M. Trost und I. Fleming, Pergamon, Oxford, 1991, Vol. 5, S. 1065; g) M. A. Schwindt, J. R. Miller, L. S. Hegedus, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *413*, 143; h) H.-G. Schmalz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 311; *ibid. Int. Ed.* **1994**, *33*, 303; i) H.-G. Schmalz, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1994**, *42*, 608.
- [3] a) M. F. Semmelhack, J. J. Bozell, L. Keller, T. Sato, E. J. Spiess, W. D. Wulff, A. Zask, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 5803; b) A. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5823; c) W. D. Wulff, P.-C. Tang, K.-S. Chan, C. J. S. McCallum, D. C. Yang, S. R. Gilbertson, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 5813; d) K. H. Dötz, M. Popall, *ibid.* **1985**, *41*, 5797; e) K. H. Dötz, I. Pruskil, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *209*, C4; f) K. H. Dötz, I. Pruskil, J. Mühlemeier, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1278; g) K. H. Dötz, W. Kuhn, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 750; *ibid. Int. Ed.* **1983**, *22*, 732; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 1045; h) D. M. Gordon, S. J. Danishefsky, G. K. Schulte, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 7052.
- [4] E. Vogel, H. D. Roth, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 145; *ibid. Int. Ed.* **1964**, *3*, 228; E. Vogel, W. Klug, *Org. Synth.* **1974**, *54*, 11.
- [5] E. Vogel, H. Günther, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 429; *ibid. Int. Ed.* **1967**, *6*, 385; E. Vogel, *Chimia* **1968**, *22*, 21; *Pure Appl. Chem.* **1969**, *20*, 237; *ibid.* **1971**, *28*, 355; *Chimia* **1979**, *33*, 57; *Isr. J. Chem.* **1980**, *20*, 215; *Pure Appl. Chem.* **1982**, *54*, 1015; *ibid.* **1993**, *65*, 143.
- [6] F. Wudl, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 157.
- [7] T. Suzuki, Q. Li, K. C. Khemani, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7300; L. Isaacs, A. Wehrsigg, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *105*, 1189; A. Skiebe, A. Hirsch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 335.
- [8] P. J. Rosyk, Dissertation, Universität Heidelberg, 1990; R. Neidlein, P. J. Rosyk, W. Kramer, H. Suschitzky, *Synthesis* **1991**, 123.
- [9] a) E. Vogel, W. A. Böll, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 784; *ibid. Int. Ed.* **1964**, *3*, 642; b) W. Klug, Dissertation, Universität Köln, 1972.
- [10] H. Klenk, W.-D. Stohrer, F. Effenberger, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 777.
- [11] G. Hartz, Dissertation, Universität Heidelberg, 1984.
- [12] E. O. Fischer, W. Röhl, N. H. Tran Huy, K. Ackermann, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2951.
- [13] a) J. Müller, J. A. Connor, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 1148; b) E. O. Fischer, C. G. Kreiter, H. J. Kollmeier, J. Müller, R. D. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *28*, 237.
- [14] H. C. Foley, L. M. Strubinger, T. S. Targos, G. L. Geoffroy, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3064; A. Hafner, L. S. Hegedus, G. de Weck, B. Hawkins, K. H. Dötz, *ibid.* **1988**, *110*, 8413.
- [15] C. G. Kreiter, V. Formacek, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 155; *ibid. Int. Ed.* **1972**, *11*, 141.
- [16] C. G. Kreiter, E. O. Fischer, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 780; *ibid. Int. Ed.* **1969**, *8*, 761.
- [17] H. Brunner, J. Doppelberger, E. O. Fischer, M. Lappus, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *112*, 65.
- [18] K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 672; *ibid. Int. Ed.* **1975**, *14*, 644.
- [19] M. E. Bos, W. D. Wulff, R. A. Miller, S. Chamberlin, T. A. Brandvold, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9293.
- [20] J. P. A. Harrity, W. J. Kerr, D. Middlemiss, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 2995; J. P. A. Harrity, W. J. Kerr, D. Middlemiss, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 5565.
- [21] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, 'Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie', 3. Aufl., Thieme, Stuttgart–New York, 1987.
- [22] H. Günther, *Z. Naturforsch., B* **1965**, *20*, 948.
- [23] J. M. Barfield, *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 3825.
- [24] A. Yamashita, A. Toy, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 3471.
- [25] K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 1021; *ibid. Int. Ed.* **1979**, *18*, 954; K. H. Dötz, B. Fugen-Köster, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 1449.
- [26] O. Mitsunobu, *Synthesis* **1981**, 1.
- [27] J. D. King, P. Quayle, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 7759.
- [28] K. H. Dötz, D. B. Grotjahn, K. Harms, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1425; *ibid. Int. Ed.* **1989**, *28*, 1384; D. B. Grotjahn, F. E. K. Kroll, T. Schäfer, K. Harms, K. H. Dötz, *Organometallics* **1992**, *11*, 298.

- [29] S. Tobinga, E. Kotani, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 309.
- [30] B. Nicholls, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* **1959**, 551.
- [31] S. Chamberlin, E. D. Wulff, B. Bax, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 5531.
- [32] R. Neidlein, S. Gürtler, C. Krieger, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [33] S. Tanimoto, R. Schäfer, J. Ippen, E. Vogel, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 643; *ibid. Int. Ed.* **1976**, *15*, 613; R. Schäfer, Dissertation, Universität Köln, 1974.
- [34] N. Kanomata, H. Kawaji, M. Nitta, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 618.
- [35] T. Bohn, W. Kramer, R. Neidlein, H. Suschitzky, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1994**, 947.
- [36] H. Günther, H. Schmickler, W. Bremser, F. A. Straube, E. Vogel, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 585; *ibid. Int. Ed.* **1973**, *12*, 570.
- [37] E. L. Muetterties, J. R. Bleeke, E. J. Wucherer, T. A. Albright, *Chem. Rev.* **1982**, *82*, 499.
- [38] R. Bianchi, T. Pilati, M. Simonetta, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1980**, *36*, 3146.
- [39] R. K. Hill, C. G. Giberson, J. V. Silverton, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 497.
- [40] H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie, Thieme, Stuttgart, New York, 1984.