

131. Regioselektive Funktionalisierung von *N,N*-Diethyl-1,6-methano[10]annulen-2-carbonsäureamiden

von Richard Neidlein¹⁾* und Wolfgang Wirth²⁾

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

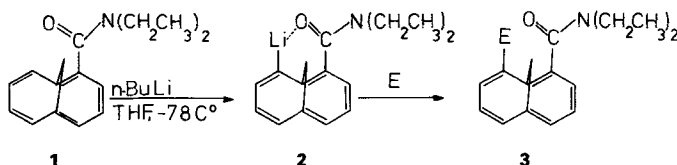
(12.V.86)

Regioselective Functionalisation of *N,N*-Diethyl-1,6-methano[10]annulene-2-carboxamides

Lithiation of *N,N*-diethyl-1,6-methano[10]annulene-2-carboxamide with BuLi followed by quenching with different electrophiles yields 2,10-disubstituted-1,6-methano[10]annulenes.

Die elektrophile Zweitsubstitution des 1,6-Methano[10]annulens führt zu Reaktionsgemischen, die überwiegend 1,5- und 1,7-Disubstitutionsprodukte enthalten. Versuche, die Lithiierungsreaktion [1] durch den Ersts substituenten gezielt zu steuern, führten uns dazu, die dirigierende Wirkung der Carbonsäureamid-Gruppe [2] zur Synthese von 2,10-disubstituierten 1,6-Methano[10]annulenen auszunützen. Die hohen erreichbaren Regioselektivitäten werden den komplexierenden und elektronischen Eigenschaften der Diethylamid-Gruppe zugeschrieben [3].

Schema 1



Die Ausgangsverbindung **1** ist auf konventionellem Wege aus dem 1,6-Methano[10]annulen-2-carbonsäure-chlorid zugänglich [4]. Die Lithiierungsreaktion von **1**, die zu **2** führt, erfolgt mit BuLi in THF in Gegenwart von *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin (TMEDA) bei -78° . Nach der Umsetzung mit dem Elektrophil wurde jeweils nur das in Stellung 10 substituierte Produkt **3** isoliert (Schema 1). Der als Nebenreaktion zu beobachtende Angriff des Li-Reagenzes an der Diethylamid-Gruppe ist so untergeordnet, dass der Einsatz sterisch stärker gehinderter Li-Verbindungen, wie *s*- oder *t*-BuLi keinen Vorteil brachte.

Die Reaktivität des 1,6-Methano[10]annulens steht somit im Gegensatz zum *N,N*-Diethylnaphthalin-1-carbonsäureamid [5], das in Gegenwart von TMEDA ausschliesslich in der 2-Stellung lithiiert wird, d. h. die Erhöhung der Acidität von H-C(2) ist

¹⁾ Teilweise vorgetragen von R. Neidlein 1985 und 1986.

²⁾ W. Wirth, Dissertation Universität Heidelberg, 1986.

Tab. 1. Reaktionen der Li-Verbindung **2** mit Elektrophilen (s. Schema 1)

E	Produkt	E'	Ausbeute [%]	Schmp. [°C]
ClCOCH_3	3a	COCH_3	64	102
2 ClCOCH_3	3b	$\text{CH}_2=\text{COCOCH}_3$	58	122–123
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$	3c	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$	47,5	118
$(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$	3d	$\text{COCOOC}_2\text{H}_5$	57	83
CH_3I	3e	CH_3	33	34
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	3f	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	61	74
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCOCI}$	3g	$\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	55	64
I_2	3h	I	48	76
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}_3$	3i	N_3	30	84 (Zers.)
DMF	3k	CHO	56	68
CO_2			51	99
	4			

reaktionsbestimmend. Die beim 1,6-Methano[10]annulen ermittelten erheblichen Unterschiede der Acidität zwischen H–C(2) und H–C(3) [6] (H–C(3) ist deutlich azider) werden durch den Einfluss der Diethylamid-Gruppe nicht kompensiert, so dass bei **1** das Komplexierungsvermögen der Amid-Gruppe über einen sechsgliedrigen Ring die Regio-selektivität zu bestimmen scheint.

Die tiefrote Lösung der Li-Verbindung **2** wurde nun jeweils bei etwa -78° mit dem Elektrophil versetzt und auf Raumtemperatur erwärmt. Eine Übersicht der durchgeführten Reaktionen gibt Tab. 1.

Die Reaktion ist universell verwendbar, und **1** lässt sich mit einer Vielzahl von Elektrophilen [7] mit recht guten Ausbeuten in die 2,10-disubstituierten 1,6-Methano[10]annulene überführen. Die Umsetzung mit AcCl oder Benzoyl-chlorid liefert **3a** bzw. **3c**, wobei das Enolat von **3a** in Gegenwart von überschüssigem AcCl zum Enolacetat **3b** weiterreagieren kann. Auch Ester, wie z. B. Oxalester, lassen sich als Elektrophile einsetzen (Verbindung **3d**). Nukleophile Substitutionen am gesättigten C- oder Si-Atom sind ebenso möglich wie die Reaktion mit Diethylcarbamyloxy-chlorid oder I_2 , was zu den Verbindungen **3e–h** führt. Die Ausbeuten liegen in den meisten Fällen zwischen 45 und 60%, wobei besonders reaktive Elektrophile höhere Ausbeuten ergaben.

Eine wichtige Funktionalisierung stellt die Reaktion mit *p*-Toluolsulfonsäure-azid [8] zu **3i** dar, dessen Bildung über das primär entstehende Sulfonyltriazonium-Salz erfolgt, das anschließend zu **3i** und dem Sulfonat fragmentiert. Das Azid **3i** ist eine bei Raumtemperatur an der Luft und im Licht instabile Verbindung. Die Kristalle färben sich an der Oberfläche schnell dunkelbraun; beim Erhitzen tritt bei ca. 65° Zersetzung unter Gasentwicklung ein. Durch Reduktion bildet sich das Amin **3l**, das als Base nur bei tiefen Temperaturen einigermassen beständig ist und als *N*-Acetyl-Derivat **3m** charakterisiert wurde (Tab. 2). Das Hydrochlorid von **3l** lässt sich zwar aus wasserfreiem Et_2O mittels

Tab. 2. Reaktionen von 10-substituierten *N,N*-Diethyl-1,6-methano[10]annulen-2-carbonsäureamiden **3**

Ausgangsverb.	Reagenzien, Bedingungen	Produkt	E'	Ausbeute [%]	Schmp. [°C]
3i	NaBH ₄ /Benzol Bu ₄ NCl/H ₂ O	3l	NH ₂ 	78	gelbes Öl
3l	CH ₃ COCl/Et ₃ N Et ₂ O/RT./0,5 h	3m	NHCOCH ₃ 	73	178–180
10-(<i>N,N</i> -Diethylcarbamoyl)-1,6-methano[10]annulen-2-carbonsäure	CH ₂ N ₂ /Et ₂ O RT.	3n	COOCH ₃ 	26	118
3k	NaBH ₄ /Et ₂ O RT.	3o	CH ₂ OH 	89	110
3o	TsOH/Toluol Δ/2 h			51	99
		5			

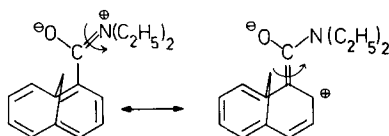
HCl ausfällen, färbt sich aber an der Luft sofort schwarz. Amino-Derivate des Annulens wurden bisher überwiegend durch *Curtius*-Abbau der Säureazide [9] über das Isocyanat gewonnen.

Die Reduktion der Formyl-Verbindung **3k** mittels NaBH₄ führt zum Alkohol **3o**, der durch Erhitzen in Gegenwart von TsOH in das Lacton **5** überführt werden kann (Tab. 2).

Bei der Umsetzung von **2** mit CO₂ entsteht zwar 10-(*N,N*-Diethylcarbamoyl)-1,6-methano[10]annulen-2-carbonsäure, diese spaltet aber schon bei Raumtemperatur Et₂NH ab, so dass sich nur das Carbonsäure-anhydrid **4** in reiner Form erhalten lässt. Setzt man sofort mit CH₂N₂ um, so lässt sich der Methylester **3n** isolieren. Verbindung **4** konnte bereits direkt aus der 1,6-Methano[10]annulen-2,10-dicarbonsäure erhalten werden [9], die leicht das Anhydrid bildet.

Die ¹H-NMR-Spektren der *N,N*-Diethylcarbonsäureamide des 1,6-Methano[10]annulens sind alle von der Temperatur abhängig, eine Folge der Rotationsbehinderung um die (C–N)-Bindung der Diethylamid-Gruppe. Das Spektrum der Ausgangsverbindung **1** zeigt bei Raumtemperatur zwei unscharfe Tripletresonanzen ($\delta = 0,9$ und $1,3$ ppm) der CH₃-Gruppen, die im Spektrum am Koaleszenzpunkt bei $T_c = 38^\circ$ zu einem Signal verschmelzen. Hieraus lässt sich eine freie Aktivierungsenthalpie von $\Delta G^\ddagger = 61$ kJ/mol bei 311 K errechnen. Dieser Wert liegt unter dem des *N,N*-Dimethylnaphthalin-1-Carbonsäureamids, der *ca.* 70 kJ/mol bei $T = 298$ K beträgt [10]. Die geringere Aromatizität erhöht den Doppelbindungscharakter der (Ring-(Carbonyl-C))-Bindung und vermindert damit die Rotationsbarriere um die (C–N)-Bindung. Die Asymmetrie des Systems lässt auch die Beobachtung der zweiten Rotationsbarriere um die (Ring-(Carbonyl-C))-Bindung zu (Schema 2). Bei tieferer Temperatur ($T < 220$ K) spalten die Signale der

Schema 2



CH₃-Gruppen erneut zu nun insgesamt 2 Triplettpaaren ungleicher Intensität im Verhältnis von ca. 6:5 auf.

Die Protonen der CH₂-Gruppen zeigen bezüglich der Dynamik des Moleküls den gleichen Effekt wie die CH₃-Protonen. Ihr komplexes Aufspaltungsbild rührt aber auch von der Chiralität des 1,6-Methano[10]annulens her, wodurch die CH₂-Protonen zu diastereotopen Protonen werden. Die maximal möglichen 16 Linien des ABX₃-Systems wurden aber auch bei 193 K nicht aufgelöst.

Die ¹H-NMR-Spektren 2,10-disubstituierter *N,N*-Diethylcarbonsäureamide sind in den meisten Fällen sehr komplex. Für die Beobachtung ihrer Konformationsumwandlung reichte der beobachtbare Temperaturbereich zum Teil nicht aus, ausserdem kommen Rotationsbehinderungen des zweiten Substituenten hinzu.

Wir danken der BASF AG, dem Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemie – sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die besondere Unterstützung unserer Untersuchungen, den Herren Dr. W. Kramer und G. Beutel sowie Frau G. Jost für die ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren, den Herren Apotheker R. Lörwald, H. Rudy und G. Beutel für die Anfertigung von Massenspektren und Elementaranalysen, der Bayer AG und der Hoechst AG für die Lieferung von Chemikalien.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Lsgm. und Reagenzien wurden nach den üblichen Methoden gereinigt und getrocknet. Schmp.: Reichert-Schmelzpunktmikroskop, nicht korrigiert. SC: Mitteldrucksäulen Ø 120 cm × 2 cm, 2 Torr, Kieselgel der Firma Merck AG, Darmstadt (Korngrösse unter 0,3 mm). ¹H-NMR und ¹³C-NMR: Bruker-WM-250, bei 25°. MS: Varian-MAT-311-A. Elementaranalysen: Heraeus, automatischer C-, H- und N-Analysator.

***N,N*-Diethylbicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-2-carbonsäureamid (1; racemisch).** Zu einer Lsg. von 10 g (49 mmol) Bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-2-carbonsäure-chlorid in 80 ml H₂O-freiem Et₂O werden langsam, unter Rühren und Eiskühlung, 8 g (0,11 mol) Et₃NH in 300 ml Et₂O getropft. Man entfernt das Kühlbad und rührt noch 1 h bei RT. Die etherische Suspension wird mit H₂O versetzt und mit verd. HCl angesäuert, dann die wässr. Lsg. mehrmals mit Et₂O extrahiert und die vereinigten Extrakte getrocknet (MgSO₄). Das Lsgm. wird abgezogen und der Rückstand aus Hexan/Et₂O umkristallisiert: 11,3 g (96%), hellgelbe Kristalle. Schmp. 54°. UV/VIS (MeOH): 295 (3,80), 255 (4,68). IR (KBr): 2980, 1635, 1435, 1380, 1280, 1220, 1100, 860, 765, 645, 610, 600, 475, 445. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): – 0,41 (s, 2 H–C(11)); 0,89 (br. t, CH₃); 1,27 (br. t, CH₃); 2,44–3,67 (br. m, 2 CH₂); 7,04–7,42 (m, H–C(3/4/5/7/8/9/10)). ¹³C-NMR (62,89 MHz, CDCl₃): 13,02 (q, CH₃); 14,00 (q, CH₃); 34,74 (t, C(11)); 39,18 (t, CH₃CH₂); 43,11 (t, CH₃CH₂); 110,53 (s, C(6)); 116,54 (s, C(1)); 124,95, 125,83, 126,73, 127,34, 128,10, 128,88, 129,69 (C(3/4/5/7/8/9/10)); 137,66 (s, C(2)); 169,15 (s, CO). MS (100 eV, 50°): 241 (6,9, M⁺), 212 (3,4, (M–C₂H₅)⁺), 169 (22,1), 141 (58,4), 140 (30,2), 139 (34,5), 115 (100), 89 (11,0), 72 (10,0), 63 (12,9), 56 (11,6). Anal. ber. für C₁₆H₁₉NO (241,33): C 79,63, H 7,92, N 5,80; gef.: C 79,73, H 7,86, N 5,88.

***N,N*-Diethyl-10-lithiumbicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-2-carbonsäureamid (1; racemisch).** Eine Lsg. von 1 g (4,15 mmol) **1** in 60 ml H₂O-freiem THF und 2 ml TMEDA wird bei –78° mit 2 ml einer 2,5M Lsg. von BuLi in Hexan versetzt. Man rührt 1 h bei –78° und verwendet die tiefrote Lsg. für die folgenden Umsetzungen.

10-Acetyl-*N,N*-diethylbicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-2-carbonsäureamid (3a; racemisch). Zu einer Lsg. von 4,15 mmol **2** in 60 ml THF tropft man bei –78° langsam 0,4 g (5,1 mmol) frisch destilliertes und HCl-freies AcCl. Man lässt die Lsg. auf RT. erwärmen, gibt 20 ml verd. HCl zu, rührt noch 1 h und extrahiert anschliessend 3mal mit Et₂O. Die vereinigten Extrakte werden getrocknet (MgSO₄) und nach Abziehen des Lsgm. mittels SC gereinigt (Kieselgel, Et₂O/AcOEt 3:1). Die 3. Fraktion wird aus Hexan/Et₂O umkristallisiert: 0,75 g (64%), gelbe Kristalle. Schmp. 102°. UV/VIS (MeOH): 330 (3,88), 260 (4,47). IR (KBr): 2980, 1755, 1625, 1462, 1429, 1380, 1203, 1108, 1024, 880, 860, 800, 776, 640, 606, 600. ¹H-NMR (250 MHz, CD₂Cl₂): 0,32 (dd, ²J = 10,5, ⁴J = 1, H–C(11)); 0,12 (dd, ²J = 10,5, ⁴J = 1, H–C(11)); 1,16 (t, ³J = 7, 2 CH₃); 2,51 (s, CH₃); 3,38 (q, ³J = 7, 2 CH₂); 6,94 (t, ³J(3,4) = 9,5, ³J(4,5) = 10, H–C(4)); 7,09 (br. d, ³J(3,4) = 9,5, H–C(3)); 7,29 (t, ³J(7,8) = 7,5, ³J(8,9) = 9,5, H–C(7)); 7,49 (d, ³J(8,9) = 9, H–C(9)); 7,61 (br. d, ³J(4,5) = 10, H–C(5)). ¹³C-NMR (62,89 MHz, CDCl₃): 12,5 (q, CH₃CO); 13,5 (q, CH₃); 35,1 (t, CH₂); 38,9 (t, C(11)); 43,0 (br. t, CH₂); 107,5 (s, C(1)); 118,5 (s, C(6)); 124,1 (d, C(3)); 128,3 (d, C(4)); 128,4 (d, C(6/7)); 129,8 (dd, C(5)); 134,3 (dd, C(9)); 137,6 (s, C(10)); 170,6 (s,

Et_2NCO); 197,0 (*s*, CH_3CO). MS (100 eV, 80°): 283 (43,0, M^+), 253 (7,2), 240 (85,0, ($M - \text{CH}_3\text{CO}$) $^+$), 212 (22,5), 211 (33,75), 183 (61,0, ($M - \text{CONEt}_2$) $^+$), 182 (100), 169 (32,6), 168 (19,7), 141 (35,9), 140 (26,6, (C_{11}H_8) $^+$), 139 (39,1), 115 (20,1), 100 (21,8, (CONEt_2) $^+$), 72 (39,2), 43 (76,0). Anal. ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_2$ (283,371): C 76,31, H 7,47, N 4,94; gef.: C 75,99, H 7,36, N 4,33.

Essigsäure- $\{1-[10-(N,N\text{-diethylcarbamoyl})\text{bicyclo}[4.4.1]\text{undeca-1}(10),2,4,6,8\text{-pentaen-2-yl}\}\text{vinyl}\}$ ester (3b; racemisch). Eine Lsg. von 4,15 mmol **2** in 60 ml THF wird tropfenweise bei -78° mit 0,8 g (10 mmol) frisch destilliertem und HCl-freiem AcCl versetzt. Man lässt auf RT. erwärmen und rührt über Nacht. Das Lsgm. wird abgezogen und der Rückstand mittels SC gereinigt (Kieselgel, $\text{Et}_2\text{O}/\text{AcOEt}$ 3:1). Kristallisation aus Hexan/ Et_2O liefert **3b** (782 mg; 58%) in Form gelber Kristalle. Schmp. $122\text{--}123^\circ$. UV/VIS (CH_2Cl_2): 330 (3,99), 265 (4,57). IR (KBr): 2980, 2930, 1755 (C=O), 1628 (C=O), 1475, 1460, 1450, 1429, 1370, 1335, 1277, 1220, 1200, 1165, 1020, 968, 880, 859, 800, 605. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $-0,51$ (*dd*, $^2J = 10$, $^4J = 1$, $\text{H-C}(11)$); $-0,01$ (*d*, $^2J = 10$, $\text{H-C}(11)$); $0,34$ (*t*, $^3J = 8,5$, CH_3); $0,78$ (*m*, CH_2); $1,20$ (*t*, $^3J = 8,5$, CH_3); $2,05$ (*m*, CH_2); $3,11$ (*m*, CH_2); $3,70$ (*m*, CH_2); $5,14$ (*d*, $^2J = 2,5$, 1 H, $\text{CH}_2=\text{C}$); $5,35$ (*d*, $^2J = 2,5$, 1 H, $\text{CH}_2=\text{C}$); $6,92$ (*t*, $^3J(8,9) = 9$, $\text{H-C}(8)$); $7,26\text{--}7,40$ (*m*, $\text{H-C}(3/5/8/9)$); $7,55$ (*br. d*, $^3J(7,8) = 9,5$, $\text{H-C}(7)$). MS (60 eV, 110°): 326 (24,6, ($M^+ + 1$) $^+$), 325 (100, M^+), 283 (21,8, ($M - \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$) $^+$), 282 (59,4, ($M - \text{CH}_3\text{CO}$) $^+$), 266 (22,9), 254 (18,2), 240 (15,6, ($M - \text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2$) $^+$), 254 (18,2), 226 (13,4), 212 (13,8), 211 (37,1), 210 (38,2), 209 (20,1), 183 (44,3), 182 (62,8, ($\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}$) $^+$), 169 (25,7), 165 (72,4), 153 (59,3), 152 (54,3), 141 (49,5), 140 (41,0), 139 (55,9), 72 (65,7), 43 (94,4). Anal. ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{NO}_3$ (325,408): C 73,82, H 7,12, N 4,30; gef.: C 73,77, H 7,10, N 3,98.

10-Benzoyl-N,N-diethylbicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-2-carbonsäureamid (3c; racemisch). Eine Lsg. von 4,15 mmol **2** in 60 ml THF wird bei -78° mit 0,7 g (5 mmol) frisch destilliertem Benzoylchlorid versetzt. Man lässt während 16 h auf RT. erwärmen und hydrolysiert anschliessend mit verd. HCl. Die Lsg. wird 3mal mit 150 ml Et_2O extrahiert und die vereinigten Extrakte werden getrocknet (MgSO_4). Nach SC-Reinigung (Kieselgel, $\text{AcOEt}/\text{Hexan}$ 1:1) und Kristallisation aus $\text{Et}_2\text{O}/\text{Hexan}$ erhält man reines **3c** (680 mg; 47,5%), gelbe Kristalle. Schmp. 118° . UV/VIS (MeOH): 320 (3,89), 265 (4,30). IR (KBr): 3450, 2990, 2970, 1642 (C=O), 1623 (C=O), 1600, 1453, 1447, 1315, 1285, 1275, 1260, 880, 795, 710, 700, 660. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $-0,22$ (*d*, $^3J = 9,75$, $^4J = 0,8$, $\text{H-C}(11)$); $0,09$ (*d*, $^3J = 9,75$, $^4J = 1$, $\text{H-C}(11)$); $1,01$ (*t*, $^3J = 7,5$, CH_3); $1,14$ (*br.*, CH_3); $3,25$ (*q*, $^3J = 7,5$, CH_2); $7,00$ (*t*, $\text{H-C}(4)$); $7,2\text{--}7,8$ (*m*, 10 arom. H). $^{13}\text{C-NMR}$ (62,89 MHz, CDCl_3): 12,33 (*q*, CH_3); 13,74 (*q*, CH_3); 35,33 (*t*, CH_2); 38,94 (*t*, $\text{C}(11)$); 43,16 (*t*, CH_2); 107,84 (*s*, $\text{C}(6)$); 118,26 (*s*, $\text{C}(1)$); 124,4, 127,8, 128,0, 130,6, 131,9, 132,2, 133,3 (*d*, $\text{C}(3/4/5/7/8/9/2/3/4)$); 137,8, 138,8, 140,3, (*s*, $\text{C}(2/10/1')$); 169,6 (*s*, Et_2NCO); 193,1 (*s*, PhCH_2CO). MS (100 eV, 95°): 346 (6,1, ($M^+ + 1$) $^+$), 345 (4,6, M^+), 316 (24,2), 260 (27,7), 259 (36,8), 246 (46,4), 245 (38,9), ($M - \text{CONEt}_2$) $^+$, 244 (74,6), 241 (65,8), 240 (53,4, ($M - \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$) $^+$), 216 (58,6), 215 (53,8), 140 (40,8), 106 (78,9), 105 (93,1), 77 (100). Anal. ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{NO}_2$ (345,442): C 79,97, H 6,71, N 4,05; gef.: C 80,19, H 6,76, N 3,57.

Oxalsäure-(ethyl)[10-(N,N-diethylcarbamoylbicyclo[4.4.1]undeca-1(10),2,4,6,8-pentaen-2-yl]ester (3d; racemisch). Eine Lsg. von 4,15 mmol **2** in 60 ml THF wird bei -78° mit 0,75 g (5,2 mmol) Oxalsäure-diethylester versetzt. Man lässt die Lsg. während 15 h auf RT. erwärmen und gibt anschliessend 50 ml verd. HCl sowie 50 ml Et_2O zu. Die org. Phase wird abgetrennt und die wässr. Phase 3mal mit Et_2O extrahiert. Die vereinigten Et_2O -Extrakte werden getrocknet (MgSO_4) und der Rückstand nach dem Entfernen des Lsgm. chromatographisch gereinigt (Kieselgel, $\text{AcOEt}/\text{Et}_2\text{O}$ 1:1). Fraktion 3 liefert ein gelbes Öl, das in Et_2O gelöst, nach Versetzen mit Hexan kristallines **3d** liefert: 805 mg (57%), gelbe Kristalle. Schmp. 83° . UV/VIS (CH_2Cl_2): 360 (3,92), 280 (4,47), 245 (4,47). IR (KBr): 2980, 2940, 1725 (C=O), 1660 (C=O), 1625 (C=O), 1475, 1425, 1315, 1280, 1260, 1240, 1190, 1165, 1145, 1080, 1015, 960, 850, 800, 755, 610, 435. ^1NMR (250 MHz, CDCl_3): $-0,21$ (*d*, $^2J = 10$, $\text{H-C}(11)$); $0,20$ (*d*, $^2J = 10$, $\text{H-C}(11)$); $0,90$ (*br. t*, $^3J = 7$, CH_3); $1,41$ (*t*, $^3J = 7$, CH_3); $2,60$, $3,03$ (*br. Signale*, CH_2); $6,98$ (*t*, $^3J = 9,5$, $\text{H-C}(8)$); $7,20\text{--}7,42$ (*m*, $\text{H-C}(4/7/9)$); $7,64$ (*d*, $^3J = 7,5$, $\text{H-C}(3)$); $7,68$ (*d*, $^3J = 7,5$, 1 H, $\text{H-C}(8)$); $7,68$ (*d*, $^3J = 10$, $\text{H-C}(5)$). MS (100 eV, 135°): 341 (14,4, M^+), 268 (28,5), 241 (24,7), 240 (100), 197 (24,3), 169 (52,2), 168 (36,5), 141 (67,8), 140 (42,2), 139 (50,7), 119 (48,0), 117 (52,4), 100 (24,9), 72 (30,1). Anal. ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{NO}_4$ (341,394): C 70,36, H 6,79, N 4,10; gef.: C 69,77, H 6,85, N 4,30.

N,N-Diethyl-10-methylbicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-2-carbonsäureamid (3e; racemisch). Eine Lsg. von 4,15 mmol **2** in 60 ml THF wird bei -78° mit 0,8 g (5,63 mmol) MeI versetzt. Man entfernt das Kühlbad und lässt auf RT. erwärmen. Die hellgelbe Lsg. wird mit verd. HCl versetzt, mehrmals mit Et_2O extrahiert, die vereinigten Extrakte getrocknet (MgSO_4) und nach dem Entfernen des Lsgm. mittels SC gereinigt (Kieselgel, Toluol/ AcOEt 1:5). Das anfallende Öl ist nicht gänzlich frei von **1**. Amid **3e** lässt man langsam aus einer Hexanlsg. auskristallisieren: 350 mg (33%), hellgelbe Kristalle. Schmp. 34° . UV/VIS (MeOH): 310 (3,81), 260 (4,65). IR (KBr): 3450, 2980, 1630 (C=O), 1470, 1425, 1380, 1290, 1220, 1135, 855, 790. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $-0,67$, $-0,59$, $-0,45$, $-0,28$ (*d*, $\text{H-C}(11)$); $0,56$, $1,19$, $1,30$ (*t*, $2\text{CH}_3\text{CH}_2$); $2,10$, $3,29$, $3,52$, $3,68$, $3,90$ (*m*, 2CH_2); $2,50$, $2,53$ (*s*, CH_3); $6,9\text{--}7,5$ (*m*, $\text{H-C}(3/4/5/7/8/9)$). $^{13}\text{C-NMR}$ (62,89 MHz, CDCl_3): 12,3, 13,2, 14,1 (*q*, CH_3CH_2); 20,4, 21,6 (*q*, CH_3); 35,5, 36,2, 39,0, 39,7, 42,1, 43,0 (*t*, CH_2); 110,0 (*s*, $\text{C}(6)$); 119,8, 120,7, (*s*, $\text{C}(1)$); 125,9, 126,5,

126,8, 127,0, 127,5, 127,8, 129,5, 129,9, 130,8 (*d*, C(3/4/5/7/8/9)); 135,8 (*s*, C(10)); 138,8 (*s*, C(2)); 170,7 (*s*, CO). MS (100 eV, 45°): 255 (16,0, M^+), 240 (9,4), 198 (21,7), 183 (46,2), 182 (24,3), 169 (19,0), 155 (58,5, (M -CONEt₂)⁺), 154 (92,5), 73 (100). Anal. ber. für C₁₇H₂₁NO (255, 36): 255, 1624; gef.: 255, 1625 (MS).

N,N-Diethyl-10-(trimethylsilyl)bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-2-carbonsäureamid (3f; racemisch). Eine Lsg. von 20,75 mmol **2** in 300 ml THF wird bei –78° mit 2,7 g (25 mmol) Me₃SiCl versetzt. Man entfernt das Kühlbäd und erwärmt bis zum Verschwinden der Rotfärbung. Die Lsg. wird mit H₂O versetzt und die entstandene Emulsion 3mal mit 250 ml Et₂O extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden getrocknet (MgSO₄) und der Rückstand nach dem Entfernen der Lsgm. mittels SC gereinigt (Kieselgel, Hexan/Et₂O 1:1). Fraktion 2 liefert ein langsam kristallisierendes gelbes Öl, Umkristallisation aus Hexan ergibt reines **3f** (4,0 g; 61%), fahlgelbe Kristalle. Schmp. 74°. UV/VIS (MeOH): 310 (3,89), 260 (4,60). IR (KBr): 2990, 2970, 2940, 2900, 1620 (C=O), 1475, 1450, 1420, 1380, 1325, 1280, 1250, 1240, 1105, 1045, 848, 770, 750, 633, 620. ¹H-NMR (250 MHz, 25°, CDCl₃): –0,39 (br. *d*, H–C(11)); 0,18 (br., H–C(11)); 0,39 (*s*, (CH₃)₃Si); 1,15 (*t*, CH₃); 0–4 (br., CH₂, CH₃); 7,62 (br. *t*, H–C(8)); 7,05–7,35 (*m*, H–C(3/4/5/7/8/9)). MS (100 eV, 78°): 313 (13,9, M^+), 298 (54,4, (M –CH₃)⁺), 240 (20,4, (M –(CH₃)₃Si)⁺), 169 (18,2), 140 (19,2), 73 (100, (CH₃)₃Si⁺). Anal. ber. für C₁₉H₂₇NOSi (313, 517): C 72,79, H 8,68, N 4,47; gef.: C 72,92, H 8,58, N 4,24.

N,N,N'-Tetraethylbicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-2,10-bis(carbonsäureamid) (3g). Eine Lsg. von 4,15 mmol **2** in 60 ml THF wird bei –78° mit 0,7 g (5,2 mmol) Diethylcarbamoyl-chlorid versetzt. Man entfernt das Kühlbäd und erwärmt mit dem Fön bis zur deutlichen Aufhellung der Lsg. Diese wird nun mit verd. NaOH versetzt, 1 h gerührt und anschliessend mit verd. HCl angesäuert. Die Emulsion wird 3mal mit Et₂O extrahiert und die vereinigten Extrakte werden getrocknet (MgSO₄). Nach dem Abziehen der Lsgm. wird mittels SC gereinigt (Kieselgel, AcOEt). Als 2. Fraktion erhält man ein gelbes Öl, das in siedendem Hexan/Et₂O gelöst wird, woraus langsam Verbindung **3g** in Form von Nadeln auskristallisiert: 780 mg (55%), gelbe Kristalle. Schmp. 64°. UV/VIS (MeOH): 315 (3,96), 265 (4,49). IR (KBr): 2985, 2940, 1610 (C=O), 1420, 1380, 1310, 1280, 1265, 1220, 1155, 1145, 1100, 1080, 1070, 1045, 855, 790, 775, 750, 740, 640, 615, 435, 235. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): –0,37 (*s*, 2 H–C(11)); 1,24 (*t*, ³*J* = 7, CH₃); 0,8–4,5 (br., CH₂, CH₃); 7,19 (*m*, H–C(2/3/8/9)); 7,50 (*m*, H–C(5/7)). ¹³C-NMR (62,89 MHz, CDCl₃): 12,0 (*q*, CH₃); 13,7 (br., CH₃); 35,3 (*t*, CH₂); 39,7 (*t*, C(11)); 44,0 (*t*, CH₂); 105,8 (*s*, C(6)); 119,6 (*s*, C(1)); 126,8, 127,5, 129,6 (*d*, C(3/4/5/7/8/9)); 138,0 (br. *s*, C(2/10)); 168,8 (*s*, CO). MS (100 eV, 50°): 340 (44,8, M^+), 268 (28,0), 267 (30,5), 240 (73,8), 169 (32,1), 141 (39,6), 140 (37,6), 139 (32,6), 100 (43,7), 72 (100). Anal. ber. für C₂₁H₂₈N₂O₂ (340,47): C 74,08, H 8,29, N 8,23; gef.: C 74,29, H 8,28, N 8,35.

N,N-Diethyl-10-iodbicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-2-carbonsäureamid (3h; racemisch). Eine Lsg. von 4,15 mmol **2** in 60 ml THF wird bei –78° mit 1,5 g (5,9 mmol) I₂ versetzt. Man lässt auf RT. erwärmen und gibt 20 ml einer gesättigten K₂S₂O₅-Lsg. hinzu. Die hellgelbe Lsg. wird 3mal mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden mit verd. NaOH ausgeschüttelt und anschliessend getrocknet (MgSO₄). Nach dem Abziehen der Lsgm. wird SC gereinigt (Kieselgel, Et₂O). Man erhält ein gelbes Öl, das durch Kristallisation aus Et₂O die reine Verbindung **3h** ergibt: 730 mg (48%), gelbe Kristalle. Schmp. 76°. UV/VIS (MeOH): 390 (2,93), 320 (3,88), 255 (4,50). IR (KBr): 2980, 1620 (C=O), 1432, 1380, 1365, 1280, 1260, 1220, 1150, 1100, 1080, 1010, 890, 860, 795, 625, 430. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): –0,38 (*d*, ²*J* = 10, H–C(11)); –0,31 (*s*, H–C(11)); –0,21 (*d*, ²*J* = 10, H–C(11)); 0,68 (*t*, ³*J* = 7,5, CH₃); 1,34 (*m*, CH₃); 1,58, 2,29, 3,6, 3,94, (*m*, CH₂); 6,85 (*m*, H–C(8)); 7,21 (*m*, H–C(4/7)); 7,45 (2 br. Signale, H–C(3/5)); 7,69 (*d*, ³*J* = 10, H–C(9)). ¹³C-NMR (62,89 MHz, CDCl₃): 12,5, 12,9, 13,8 (*q*, CH₃); 35,6, 36,1 (*t*, C(11)); 39,7, 40,1, 43,4, 43,7 (*t*, CH₂); 89,0, 89,7 (*s*, C(10)); 108,5, 108,9 (*s*, C(6)); 120,9, 121,3 (*s*, C(1)); 127,8, 128,6, 129,2, 131,0, 138,9, 139,3 (*d*, C(3/4/5/7/8/9)); 139,0 (*s*, C(2)); 169,1 (*s*, C=O). MS (100 eV, 120°): 376 (1,6, M^+), 254 (15,2), 241 (48,9), 240 (51,4), 183 (14,3), 170 (27,2), 169 (37,7), 140 (100), 128 (40,1), 127 (35,7), 115 (37,8), 100 (18,7), 72 (23,7). Anal. ber. für C₁₆H₁₈INO (367,32): C 52,32, H 4,94, N 3,81; gef.: C 52,72, H 5,09, N 3,45.

10-Azido-N,N-diethylbicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-2-carbonsäureamid (3i; racemisch). Eine Lsg. von 4,15 mmol **2** in 50 ml THF wird bei –78° mit 1,0 g (5,1 mmol) TsN₃ versetzt. Die Lsg. färbt sich tief dunkelgrün und wird während 2,5 h auf 0° aufgetaut. Anschliessend versetzt man mit einer ges. Na₄P₂O₇-Lsg. und rührt bei RT. weitere 15 h. Die dunkelbraune Lsg. wird 3mal mit Et₂O extrahiert und anschliessend werden die vereinigten Extrakte getrocknet (MgSO₄). Man reinigt den braunen Rückstand mittels SC (Kieselgel, Hexan/AcOEt 1:1) und erhält eine intensiv gelbe Fraktion, die **3i** als braunes Öl liefert. Dieses kristallisiert aus Hexan/Et₂O (–30°) unter N₂ langsam aus: 350 mg (30%), gelbe Kristalle, bei RT. allmähliche Zersetzung. Schmp. 84° (Zers.). UV/VIS (MeOH): 320 (3,30), 240 (4,05), 210 (4,19). IR (KBr): 2980, 2108 (N₃), 1625 (C=O), 1475, 1435, 1380, 1285, 1225, 860, 800, 775, 635, 625. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): –0,57 (*d*, ²*J* = 9,75, H–C(11)); –0,51 (*d*, ²*J* = 9,4, H–C(11)); –0,32 (*d*, ²*J* = 9,4, H–C(11)); –0,20 (*d*, ²*J* = 9,75, H–C(11)); 0,58 (*t*, ³*J* = 7,5, CH₃); 1,2–1,4 (*m*, CH₃); 2,2, 3,18, 3,48, 3,65, 3,89 (*m*, CH₂); 6,9–7,5 (*m*, H–C(3/4/5/7/8/9)). ¹³C-NMR (62,89 MHz, CDCl₃): 11,87, 12,62, 12,96, 13,93 (*q*, CH₃); 32,89, 33,39 (*dd*, C(11)); 38,65, 39,64, 41,41, 43,88 (*t*, CH₂); 101,1, 101,79 (*s*, C(6)); 116,24, 117,20 (*d*, C(9)); 121,5, 121,99 (*s*, C(1)); 126,58, 127,35, 127,62, 128,10, 128,22, 129,79 (*d*,

C(3/4/5/7/8/9)); 136,77, 137,49 (s, C(2)); 169,19 (s, CO). MS: unzersetzt nicht möglich. Anal. ber. für $C_{16}H_{18}NO_4$ (282,35): C 68,06, H 6,43, N 19,84; gef.: C 68,52, H 6,40, N 20,28.

10-Amino-N,N-diethylbicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-2-carbonsäureamid (**3l**; *racemisch*). Eine Lsg. von 420 mg (1,49 mmol) **3i** in 40 ml Benzol wird mit 0,5 g (13 mmol) $NaBH_4$, 0,5 g (1,8 mmol) Bu_4NCl und 40 ml H_2O versetzt und unter N_2 16 h unter Rückfluss erhitzt. Die abgekühlte Lsg. wird mit verd. HCl /Eismischung angesäuert und 1mal mit Et_2O ausgeschüttelt. Die wässr. Phase wird bis zur alkalischen Reaktion mit verd. $NaOH$ versetzt und 3mal mit Et_2O extrahiert. Die Et_2O -Phase wird 2mal mit wenig H_2O gewaschen und anschliessend getrocknet ($MgSO_4$). Nach Abziehen des Lsgm. erhält man 305 mg eines gelben Öls von **3l**, das sich nur unter erheblichem Verlust mittels SC reinigen lässt (Kieselgel, $AcOEt$): ca. 300 mg (78%), dunkelgelbes, luftempfindliches Öl. UV/VIS (MeOH): 420 (3,18), 360 (3,65), 280 (4,14), 250 (4,38). IR (KBr, Film): 3450, 3350, 3220 (NH_2); 2980, 2940, 1600 ($C=O$), 1500, 1480, 1460, 1440, 1380, 1365, 1310, 1285, 1270, 1185, 860, 790, 630. 1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): -0,75 (*dd*, $^2J = 9,5$, $^4J = 1$, $H-C(11)$); 0,13 (*br. d*, $^2J = 9,5$, $H-C(11)$); 0,68 (*br.*, CH_3); 1,21 (*t*, $^3J = 7,5$, CH_3); 1,65, 2,3, 3,4 (*br.*, CH_2); 3,6 (*m*, CH_2); 4,6 (*br.*, NH_2); 6,34 (*br. d*, $^3J(7,8) = 9$, $H-C(7)$); 6,87 (*t*, $^3J(7,8) = ^3J(8,9) = 9$, $H-C(8)$); 7,02 (*d*, $H-C(3/9)$); 7,25 (*t*, $^3J(4,5) = 8,5$, $H-C(4)$); 7,38 (*br. d*, $^3J(4,5) = 8,5$, $H-C(5)$). MS (100 eV, 95°): 256 (5,4, M^+), 198 (2,2), 183 (8,4), 154 (24,2), 72 (42,7), 57 (100). Anal. ber. für $C_{16}H_{20}N_2O$ (256,35): 256, 1576; gef.: C 256, 1576 (MS).

10-(Acetylamino)-N,N-diethylbicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-2-carbonsäureamid (**3m**; *racemisch*). Man löst 100 mg (0,4 mmol) von **3l** in 20 ml Et_2O und versetzt mit 1 ml Et_3N . Zu dieser Lsg. gibt man tropfenweise 0,2 g (1,3 mmol) $AcCl$ in 20 ml Et_2O . Man belässt 30 min bei RT. und schüttet die Lsg. anschliessend auf Eis. Die Et_2O -Phase wird nacheinander mit verd. $NaOH$, verd. HCl , H_2O gewaschen und getrocknet ($MgSO_4$). Das Lsgm. wird eingengt und der Rückstand mittels präp. DC gereinigt (Kieselgel, $AcOEt$). Anschliessende Kristallisation aus Et_2O /Hexan liefert kristallines **3m** 85 mg (73%), gelbe Kristalle. Schmp. $178-180^\circ$. UV/VIS (MeOH): 450 (2,82), 265 (3,64). IR (KBr): 3280, 3260, 3230 ($N-H$); 2970, 1685, 1615 ($C=O$); 1575, 1550, 1500, 1390, 1365, 1280, 1220, 1090, 795. 1H -NMR (250 MHz, $(D_6)Aceton$): -0,71 (*d*, $^2J = 9$, $H-C(11)$); -0,23 (*dd*, $^2J = 9$, $H-C(11)$); 0,17 (*br.*, CH_3); 1,20 (*t*, $^3J = 7$, CH_3); 2,87 (*s*, CH_3); 3,32, 3,68 (*m*, CH_2); 7,10 (*t*, $^3J(3,4) = 9,5$, $^3J(4,5) = 9$, $H-C(4)$); 7,12 (*d*, $^3J = 9,5$, $H-C(9)$); 7,32 (*d*, $^3J = 9,5$, $H-C(3)$); 7,34 (*t*, $^3J(8,9) = 9,5$, $^3J(7,8) = 8,5$, $H-C(8)$); 7,44 (*d*, $^3J = 9$, $H-C(5)$); 7,55 (*d*, $^3J = 8,5$, $H-C(7)$); 9,05 (*br. s*, NH). MS (100 eV, 126°): 298 (14,4, M^+), 225 (56,7), 197 (89,6), 183 (44,9), 182 (47,8), 155 (100), 127 (48,7), 72 (28,5). Anal. ber. für $C_{18}H_{22}N_2O_2$ (296,37): 298, 1681; gef.: 298, 1682 (MS).

N,N-Diethyl-10-formylbicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-2-carbonsäureamid (**3k**; *racemisch*). Verbindung **2** (4,15 mmol) in 60 ml THF wird bei -78° mit 0,5 g DMF (6,8 mmol) versetzt. Die Lsg. lässt man innerhalb etwa 15 h auf RT. erwärmen, hydrolysiert anschliessend mit verd. HCl , trennt die wässr. Phase ab und extrahiert diese mehrmals mit Et_2O . Die vereinigten Extrakte werden getrocknet ($MgSO_4$) und nach dem Abziehen des Lsgm. wird mittels SC gereinigt (Kieselgel, Et_2O / $AcOEt$ 3:1). Die 3. Fraktion liefert ein hellgelbes Öl, aus dem nach Versetzen mit Hexan/ Et_2O 1:1 hellgelbe Kristalle ausfallen: 625 mg (56%). Schmp. 68° . UV/VIS (MeOH): 345 (3,91), 255 (4,33), 235 (4,24). IR (KBr): 2980, 2940, 2880, 1675, 1625, 1485, 1430, 1380, 1365, 1350, 1315, 1285, 1264, 1239, 1220, 1162, 1143, 1126, 850, 800, 773, 620. 1H -NMR (250 MHz, $(D_6)DMSO$): -0,43 (*d*, $^2J(11a,11b) = 9,4$, $H-C(11)$); -0,13 (*d*, $^2J(11a,11b) = 9,4$, $H-C(11)$); 1,08 (*t*, $^3J(CH_2,CH_3) = 6,9$, 2 CH_3); 3,47 (*m*, 2 CH_2); 7,19 (*t*, $^3J(7,8) = ^3J(8,9) = 9$, $H-C(8)$); 7,26 (*d*, $^3J(4,5) = 10$, $H-C(5)$); 7,40 (*t*, $^3J(4,5) = 10$, $^3J(3,4) = 9$, $H-C(4)$); 7,62 (*d*, $^3J(7,8) = 8$, $H-C(7)$); 7,82 (*d*, $^3J(4,5) = 9$, $H-C(5)$); 7,91 (*d*, $^3J(8,9) = 9,5$, $H-C(9)$). ^{13}C -NMR (62,89 MHz, $CDCl_3$): 12,4 (*q*, CH_3); 13,3 (*br. q*, CH_3); 35,4 (*t*, CH_2); 39,1 (*t*, $C(11)$); 42,4 (*br.*, CH_2); 108,1 (*s*, $C(1)$); 119,5 (*s*, $C(6)$); 124,8, 128,5, 128,9, 129,2, 136,7 (*d*, $C(3/4/5/7/8/9)$); 137,1 (*s*, $C(10)$); 169,6 (*s*, Et_2NCO); 188,3 (*d*, CHO). MS (100 eV, 100°): 269 (10,3, M^+), 241 (15,4), 240 (67,2, ($M-CHO$) $^+$), 212 (10,0), 198 (13,1), 197 (14,7), 183 (20,3), 169 (62,4), 168 (45,8), 155 (15,1), 142 (18,1), 141 (100), 140 (52,8), 139 (58,0), 115 (93,7), 100 (18,6, (Et_2NCO) $^+$), 72 (37). Anal. ber. für $C_{17}H_{19}NO_2$ (269,35): C 75,81, H 7,05, N 5,20; gef.: C 75,62, H 7,10, N 5,26.

N,N-Diethyl-10-(hydroxymethyl)bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-2-carbonsäureamid (**3o**; *racemisch*). Eine Lsg. von 800 mg (2,97 mmol) **3k** in 50 ml H_2O -freiem Et_2O wird mit 0,15 g (3,9 mmol) $NaBH_4$ versetzt. Die Suspension wird 30 min bei RT. gerührt, anschliessend unter Eiskühlung zunächst mit $MeOH$, dann mit H_2O hydrolysiert. Die wässr. Phase wird mit verd. HCl angesäuert und mehrmals mit Et_2O extrahiert. Die vereinigten Et_2O -Phasen werden getrocknet ($MgSO_4$). Das Lsgm. wird anschliessend abgezogen und der gelbe ölige Rückstand aus Hexan/ Et_2O umkristallisiert: 723 mg (89,7%), hellgelbe Kristalle. Schmp. 110° . UV/VIS (MeOH): 310 (3,85), 260 (4,72). IR (NaCl): 3410, 2980, 2950, 2880, 1620, 1430, 1385, 1365, 1350, 1315, 1290, 1220, 1132, 1100, 1085, 1045, 1013, 940, 860, 793, 764, 628. 1H -NMR (250 MHz, 293 K, $CDCl_3$): -0,58 (*d*, $^2J(11a,11b) = 9,0$, $H-C(11)$); -0,5 - 0,1 (2 *br. Banden*, $H-C(11)$); 0,6 - 5,0 (mehrere *br. Banden* der aliphatischen Protonen, OH); 7,0 - 7,5 (*br. m*, $H-C(3/4/5/7/8/9)$). MS (100 eV, 90°): 270 (8,3, ($M+1$)), 271 (42,2, M^+), 253 (12,0), 240 (226), 224

(12,5), 199 (12,5), 197 (16,0), 183 (28,9), 182 (14,2), 181 (16,5), 170 (31,1), 169 (44,3), 168 (16,1), 155 (26,5), 154 (57,7), 153 (59,8), 152 (43,7), 142 (22,1), 141 (93,0), 140 (30,1), 139 (41,9), 128 (63,6), 127 (35,2), 115 (88,2), 100 (30,3), 72 (51,0), 64 (34,9), 62 (100). Anal. ber. für $C_{17}H_{21}NO_2$ (271,36): C 75,25, H 7,74, N 5,16; gef.: C 75,08, H 7,89, N 5,40.

3-Oxatricyclo[7.3.2^{1,9,0},5¹³]tetradeca-1(13),5,7,9,11-pentaen-2-on (5; racemisch). Eine Lsg. von 0,2 g (0,74 mmol) von **3o** in 60 ml Toluol wird mit 200 mg (1,2 mmol) TsOH versetzt. Man erhitzt 2 h unter Rückfluss und wäscht nach dem Abkühlen die Toluolphase mit 5% Na_2CO_3 -Lsg. Nach dem Trocknen ($MgSO_4$) und Abziehen des Lsgm. wird mittels SC gereinigt (Kieselgel, Hexan). Kristallisation aus Hexan/ Et_2O liefert **5**: 140 mg (95%), gelbe Kristalle. Schmp. 53°. UV/VIS (MeOH): 310 (3,80), 265 (4,49). IR (KBr): 1715 (C=O), 1495, 1450, 1385, 1360, 1275, 1240, 1200, 1135, 1085, 965, 775, 760, 625. 1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): $-0,08$ (d , $^2J = 9$, H-C(14)); $-0,02$ (dd , $^2J = 9$, $^4J = 1$, H-C(14)); $5,06$ (d , $^2J = 15$, H-C(4)); $5,77$ (d , $^2J = 15$, H-C(4)); $6,96$ (d , $^3J = 9,5$, H-C(6)); $7,18$ (t , $^3J(11,12) = 9,5$, $^3J(10,11) = 9,5$, H-C(11)); $7,29$ (t , $^3J(6,7) = 9,5$, $^3J(7,8) = 9$, H-C(7)); $7,42$ (d , $^3J = 9$, H-C(8)); $7,68$ (d , $^3J = 9,5$, H-C(10)); $7,90$ (d , $^3J = 9,5$, H-C(12)). MS (100 eV, 180°): 198 (57,4, M^+), 169 (83,9), 168 (38,6), 154 (45,5), 153 (46,4), 141 (100), 140 (79,6), 139 (63,8), 115 (82,2). Anal. ber. für $C_{13}H_{10}O_2$ (198,22): 198,0681; 198,0681 (MS).

Bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-2,10-dicarbonsäure-anhydrid (4). In eine auf -78° gekühlte Lsg. von 4,15 mol **2** in 60 ml THF wird ein starker Strom von trockenem CO_2 geleitet. Nach Bildung des ersten Niederschlags des Carbonsäure-Salzes leitet man noch weitere 15 min CO_2 ein; anschliessend wird mit 50 ml verd. NaOH versetzt und 2mal mit Et_2O gewaschen. Die alkalische Lsg. wird mit verd. HCl angesäuert und die ausgefallene Carbonsäure mehrmals mit Et_2O ausgeschüttelt. Die vereinigten Et_2O -Extrakte werden getrocknet ($MgSO_4$) und das Lsgm. anschliessend abgezogen. Der Rückstand enthält 10-(N,N-Diethylcarbamoyle)bicyclo[4.4.1]undeca-1(10),2,4,6,8-pentaen-2-carbonsäure, die in 50 ml MeCN gelöst und 1 h zum Sieden erhitzt wird. Nach Entfernen des MeCN wird das verbleibende Öl mittels SC (Kieselgel, Hexan/ Et_2O 1:1) gereinigt. Die erste Fraktion wird aus $CHCl_3$ umkristallisiert: 448 mg (51%), gelbe Kristalle. Schmp. 99° [9].

10-(N,N-Diethylcarbamoyle)bicyclo[4.4.1]undeca-1(10),2,4,6,8-pentaen-2-carbonsäure-methylester (3n; racemisch). Eine frisch bereitete Lsg. von 420 mg (10 mmol) CH_2N_2 in 75 ml Et_2O wird auf den nach obiger Vorschrift erhaltenen Carbonsäure-Rückstand, gelöst in 50 ml MeOH, gegossen und bei RT. 10 min gerührt. Das Lsgm. wird anschliessend abgezogen und der Rückstand mittels SC (Kieselgel, $AcOEt/Et_2O$ 3:1) aufgearbeitet: 320 mg (26%), gelbe Kristalle. Schmp. 118°. UV/VIS (MeOH): 330 (3,87), 265 (4,46). IR (KBr): 3022, 2980, 2955, 2880, 1710, 1625, 1515, 1485, 1470, 1435, 1384, 1365, 1320, 1290, 1255, 1230, 1175, 1167, 1100, 1060, 1040, 945, 850, 810, 800, 760, 750, 740, 718, 650, 615, 555, 450. 1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): $-3,4$ (d , $^2J = 10,3$, H-C(11)); $0,06$ (d , $^2J = 10,3$, H-C(11)); $0,87$ (br. t , CH_3); $1,19$ (t , $^3J = 7,5$, CH_3); $3,25$ – $3,7$ (br. m , CH_2); $3,9$ (s , CH_3); $6,95$ (t , $^3J(4,5) = 10$, H-C(4)); $7,25$ – $7,45$ (m , H-C(3/8/9)); $7,62$ (d , $^3J(4,5) = 10$, H-C(5)); $7,84$ (d , $^3J(7,8) = 9$, H-C(7)). MS (100 eV, 110°): 299 (27,8, M^+), 240 (100), 227 (36,9), 213 (19,0), 199 (47,9), 169 (18,8), 139 (30,6), 100 (30,0), 72 (27,2). Anal. ber. für $C_{18}H_{21}NO_3$ (299,37): C 72,21, H 7,07, N 4,68; gef.: C 71,53, H 7,09, N 4,73.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. Hartz, Dissertation Heidelberg, 1984.
- [2] V. Snieckus, *Heterocycles* **1980**, 14, 1649.
- [3] S. O. de Silva, M. Watanabe, V. Snieckus, *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 4802.
- [4] E. Vogel, W. Schröck, W. A. Böll, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 753; *ibid. Int. Ed.* **1966**, 5, 8.
- [5] M. Iwao, J. N. Reed, V. Snieckus, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 5531.
- [6] W. A. Böll, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 21, 2595.
- [7] H. W. Gschwend, H. R. Rodriguez, *Org. React.* **1979**, 26, 1.
- [8] P. Spagnolo, P. Zanirato, *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 3177.
- [9] E. Vogel, M. Biskup, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 1569.
- [10] M. Oki, 'Methods in Stereochemical Analysis', Verlag Chemie, Weinheim, 1984, Bd. 4.