

Elektrophile Zweitsubstitution an 1,6-Methano-[10]annulenen — Reaktivität und Orientierung¹⁾

Herbert Klenk²⁾, Wolf-Dieter Stohrer³⁾ und Franz Effenberger*

Institut für Organische Chemie, Biochemie und Isotopenforschung der Universität Stuttgart, D-7000 Stuttgart 80, Pfaffenwaldring 55

Eingegangen am 4. Juli 1975

Die Bromierung von 2-Methoxy- (2), 2-Methyl- (5), 2-Brom- (10) und 2-Methoxycarbonyl-1,6-methano-[10]annulenen (13) mit *N*-Bromsuccinimid führt in Abhängigkeit von ihrer Reaktivität zu 2,5-, 2,7- und 2,10-disubstituierten 1,6-Methano-[10]annulenen 3, 6, 7, 11, 12 und 14. — Die experimentellen Ergebnisse stimmen mit dem Reaktionsablauf über einen intermediären σ -Komplex überein, dessen Stabilität durch den Ersts substituenten in bekannter Weise beeinflusst wird. EH- und CNDO-Rechnungen bestätigen diese Befunde.

Electrophilic Substitution on 1,6-Methano-[10]annulenes — Reactivity and Orientation¹⁾

Dependent on their reactivity, 2-methoxy-, 2-methyl-, 2-bromo-, and 2-methoxycarbonyl-1,6-methano-[10]annulenes 2, 5, 10, and 13 react with *N*-bromosuccinimide to give the 2,5-, 2,7-, and 2,10-disubstituted 1,6-methano-[10]annulenes 3, 6, 7, 11, 12, and 14. — The experimental results are in agreement with the postulated σ -complex mechanism. The substituents in the 2-position influence the stabilisation of the cationic intermediate as expected. EH and CNDO calculations confirm these results.

In der vorstehenden Mitteilung haben wir über Untersuchungen zum Mechanismus der Reaktion von Elektrophilen mit 1,6-Methano-[10]annulenen (1) berichtet¹⁾. Wir haben gefunden, daß bei der Halogenierung von 1 mit Brom in Gegenwart von Chlorid als Konkurrenz-nucleophil neben Brom auch Chlor eingebaut wird, d. h. die Addition von Brom an 1 zu 2,5-Dibrom- und 2,5,7,9-Tetrabrom-1,6-methano-[10]annulenen⁴⁾ erfolgt über einen Zweistufenmechanismus. Bei der Monobromierung von 1 entsteht ausschließlich das 2-Substitutionsprodukt, bei der Nitrierung dagegen erhält man ein Isomerengemisch aus 2- und 3-Nitroverbindung⁴⁾, wobei stets der Anteil an 2-Substitutionsprodukt überwiegt¹⁾. Mit Nitronium-trifluormethansulfonat/Collidin konnten wir die Reaktion so lenken, daß praktisch ausschließlich das 2-Nitroprodukt entstand¹⁾.

Um weiterführende Aussagen über die Reaktionsweise überbrückter 10-Annulene zu erhalten, untersuchten wir nun die elektrophile Bromierung monosubstituierter 1,6-Methano-[10]annulene. Die Beeinflussung von Reaktivität und Orientierung bei der Zweitsubstitution in Abhängigkeit vom Ersts substituenten erlaubt bei Aromaten entscheidende Aussagen über den mechanistischen Verlauf der Reaktion.

¹⁾ 14. Mitteil. zur elektrophilen Aromatensubstitution; 13. Mitteil.: F. Effenberger und H. Klenk, Chem. Ber. 109, 769 (1976), vorstehend.

²⁾ Teil der Dissertation H. Klenk, Univ. Stuttgart 1974.

³⁾ W.-D. Stohrer, Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/M.

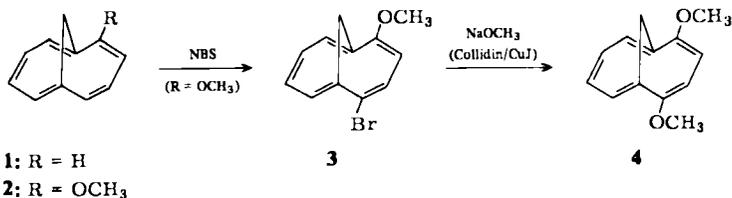
⁴⁾ E. Vogel, Chimia 22, 21 (1968).

Elektrophile Substitutionsreaktionen an monosubstituierten 1,6-Methano-[10]annulenen sind bislang nur wenig untersucht worden. Vogel und Mitarb.^{4,5)} erhielten aus 2-Brom-1,6-methano-[10]annulen mit *N*-Bromsuccinimid die 2,7-Dibromverbindung als Hauptprodukt neben etwas 2,5-Dibrom-1,6-methano-[10]annulen; bei der Nitrierung isolierten sie ein Gemisch aus 2,7- und 2,10-Dinitro-1,6-methano-[10]annulen.

Als Ausgangsprodukte für unsere Untersuchungen wählten wir Verbindungen mit Substituenten 1. Ordnung [2-Methoxy- (2), 2-Methyl- (5) und 2-Brom-1,6-methano-[10]annulen (10)] sowie mit Substituenten 2. Ordnung [1,6-Methano-[10]annulen-2-carbonsäure-methylester (13)]. Als elektrophilen Reaktionspartner setzten wir *N*-Bromsuccinimid (NBS) ein, das sich schon bei den Untersuchungen von Vogel und Mitarb.⁶⁾ als ausgezeichnetes Reagenz für die Bromierung von 1 erwiesen hatte. Es reagiert hierbei nicht radikalisch, wie vergleichende Untersuchungen in Lösungsmitteln verschiedener Polarität, bei verschiedenen Temperaturen und in Anwesenheit von Radikalstartern gezeigt hatten^{5,7)}. Da für die Bromierung ein später Übergangszustand angenommen wird, sollte sich die Bromierung mit NBS zur Abschätzung der σ -Komplexstabilisierung in den monosubstituierten 1,6-Methano-[10]annulenen gut eignen.

Wir führten die Bromierung der 2-substituierten 1,6-Methano-[10]annulene mit NBS in absolutem Methylchlorid bis zur vollständigen Umsetzung der Ausgangsverbindungen bei Temperaturen zwischen 0 und 40°C durch und isolierten die Reaktionsprodukte nach Hydrolyse und Abtrennen des Lösungsmittels chromatographisch über Aluminiumoxid mit Cyclohexan als Laufmittel.

Bei der Bromierung von 2-Methoxy-1,6-methano-[10]annulen (2) fiel das 2-Brom-5-methoxy-1,6-methano-[10]annulen (3) (Tab. 1) als reines Öl an, es ist jedoch so thermolabil, daß wir keine zufriedenstellenden Analysenergebnisse erhielten; das ¹H-NMR-Spektrum bestätigt jedoch das Vorliegen von 3 (Tab. 2). Zur weiteren Struktursicherung setzten wir 3 in Gegenwart von Collidin und Kupfer(I)-jodid mit Natriummethyolat zum 2,5-Dimethoxy-1,6-methano-[10]annulen (4) um, das wir chromatographisch aus dem hierbei entstehenden Gemisch aus 2-Methoxy- (2), 2-Brom-5-methoxy- (3) und 2,5-Dimethoxy-1,6-methano-[10]annulen (4) als ebenfalls thermolabiles Öl abtrennen konnten. Der Strukturbeweis von 4 erfolgte ¹H-NMR-spektroskopisch (Tab. 2).



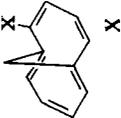
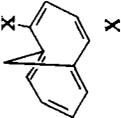
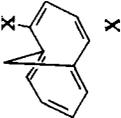
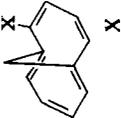
Bei der Bromierung von 2-Methyl-1,6-methano-[10]annulen (5) isolierten wir ein Öl, das nach der Integration der ¹H-NMR-Brückensignale aus den beiden Isomeren 2-Brom-5-methyl- (6) (76%) und 2-Brom-7-methyl-1,6-methano-[10]annulen (7) (24%) bestand

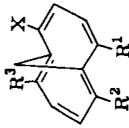
⁵⁾ E. Vogel und W. Klug, persönliche Mitteil.

⁶⁾ E. Vogel und W. A. Böll, *Angew. Chem.* **76**, 784 (1964); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **3**, 642 (1964).

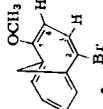
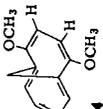
⁷⁾ S. D. Ross, M. Finkelstein und R. C. Peterson, *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 4327 (1958).

Tab. 1. Bromierung von 2-Methoxy- (2), 2-Methyl- (5), 2-Brom- (10) und 2-Methoxycarbonyl-1,6-methano-[10]annulenen (13) mit *N*-Bromsuccinimid in absolutem Methylenchlorid

Ausgangsverbindung	Reaktions- Temp.	Zeit h	Reaktionsprodukt -1,6-methano-[10]annulenen	X	R ¹	R ²	R ³	Gesamt- ausb. %	proz. Verhält- nis
	0°C	0.25	2-Brom-5-methoxy-	CH ₃ O	Br	H	H	55	100
	0°C und 40°C	0.5	2-Brom-5-methyl- und 2-Brom-7-methyl-	CH ₃	Br	H	H	62	76
	40°C	4	2,5-Dibrom- und 2,7-Dibrom-	Br	H	Br	H	85	24
	40°C	24	10-Brom-2-methoxy- carbonyl-	CO ₂ CH ₃	H	Br	H	78	27
					H	H	Br		73
					H	H	Br		100

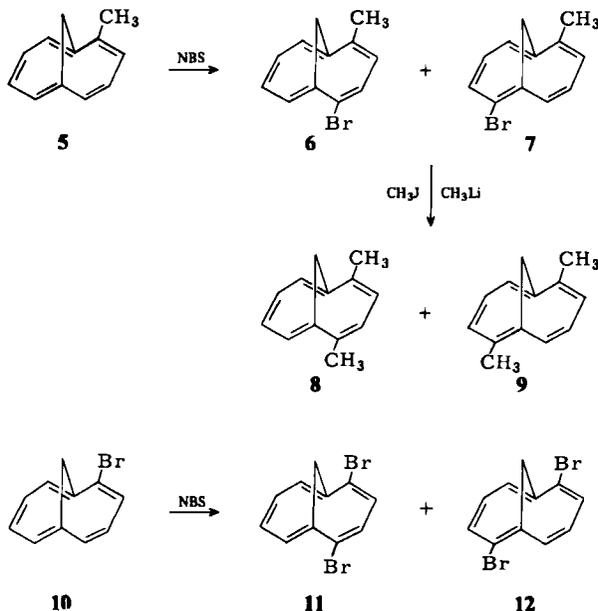


Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (in CDCl_3/TMS)

Verbindung	δ -Werte in ppm	Bemerkungen
	0.2 } d CH_2 -Brückenprotonen, -0.73 } d $J_{\text{AB}} = 10 \text{ Hz}$ 3.73 } (s OCH_3) 6.14 } d 4-H $J_{\text{AB}} = 9.5 \text{ Hz}$ 7.03 } d 3-H 7.0-7.6 (m arom. Protonen)	Tiefeld-Dublett durch Fernkopplung mit α -Protonen stark verbreitert, gehört Protonen über subst. Ringhälfte zu
	0.33 } d CH_2 -Brückenprotonen, -0.98 } d $J_{\text{AB}} = 10 \text{ Hz}$ 3.72 } (s OCH_3) 5.92 (s 3-H und 4-H) 6.9-7.4 (m arom. Protonen)	Tiefeld-Dublett triplettiert
	-0.19 } d CH_2 -Brückenprotonen von 6 , -0.86 } d $J_{\text{AB}} = 9.5 \text{ Hz}$ -0.33 } d CH_2 -Brückenprotonen von 7 , -0.57 } d $J_{\text{AB}} = 9.5 \text{ Hz}$ 2.53 (s CH_3) 6.8-8.0 (m arom. Protonen)	Tiefeld-Dublett triplettiert, $J = 1 \text{ Hz}$ beide Dubletts dublettiert
	-0.25 } d CH_2 -Brückenprotonen von 8 , -0.88 } d $J_{\text{AB}} = 9.5 \text{ Hz}$ -0.6 (s CH_2 -Brückenprotonen von 9) 2.49 (s CH_3) 6.8-7.6 (m arom. Protonen)	Tiefeld-Dublett triplettiert
	-0.31 } d CH_2 -Brückenprotonen -0.5 } d $J_{\text{AB}} = 10 \text{ Hz}$ 3.97 (s CO_2CH_3) 7.05-8.55 (m arom. Protonen)	beide Dubletts aufgespalten (durch Fernkopplung mit α - bzw. α' -Protonen)

(Tab. 1); eine Trennung des Isomergemisches gelang uns bislang nicht, die Strukturzuordnung erfolgte durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Tab. 2). Bei der Überführung des Gemisches mit Methyljodid/Methylolithium in die entsprechenden 2,5-Dimethyl- (8) und 2,7-Dimethyl-1,6-methano-[10]annulene (9) resultierte ein gelbes Öl, das nach der Integration der $^1\text{H-NMR}$ -Brückensignale zu 73% aus 8 und 27% aus 9 bestand. Die Signale der Brückenprotonen von 9 stimmen mit denen der von Vogel und Mitarb.⁵⁾ auf anderem Wege synthetisierten Verbindung überein.

Das bei der Bromierung von 2-Brom-1,6-methano-[10]annulen (10) erhaltene Gemisch, das nach der Integration der $^1\text{H-NMR}$ -Brückenatome zu 27% aus 2,5-Dibrom- (11) und zu 73% aus 2,7-Dibrom-1,6-methano-[10]annulen (12) bestand (Tab. 1), konnten wir durch fraktionierte Kristallisation aus Äthanol auftrennen. Die kristallinen Verbindungen 11 und 12 stimmen in ihren physikalischen Daten und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrern mit den von Vogel und Mitarb.^{4, 5)} synthetisierten Verbindungen überein.



Die Bromierung von 1,6-Methano-[10]annulen-2-carbonsäure-methylester (13) führte zu einem hellgelben, $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch und gaschromatographisch reinen Öl, das sich nicht unzersetzt destillieren ließ und nicht kristallisierte. Aufgrund der Analysenergebnisse und des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums (Tab. 2) handelt es sich um ein brom-substituiertes 2-Methoxycarbonyl-1,6-methano-[10]annulen, wobei die Stellung des Bromatoms sowohl in der 7- als auch in der 10-Position möglich schien. Die Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid zu 10-Brom-2-hydroxymethyl-1,6-methano-[10]annulen (17), anschließende Metallierung mit Butyllithium und Verkochen mit Paraformaldehyd zu 2,10-Bis(hydroxymethyl)-1,6-methano-[10]annulen (16) erbrachte den Strukturbeweis für das Vorliegen von 10-Brom-1,6-methano-[10]annulen-2-carbonsäure-methylester (14). 16 ist

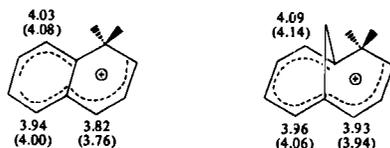
Die Zweitsubstitution wird bevorzugt so stattfinden, daß der intermediär gebildete σ -Komplex durch den Ersts substituenten maximal stabilisiert wird. Im Falle eines Donors als Ersts substituent wird demnach *der* σ -Komplex bei der Zweitsubstitution am stabilsten sein, in dem der Donorsubstituent an der Stelle der größten Koeffizientendichte im LUMO des σ -Komplexes bzw. – damit äquivalent⁸⁾ – an der Stelle der größten positiven Ladung sitzt.

Abb. 1 zeigt, daß dieses LUMO im σ -Komplex des Annulens praktisch das gleiche nodale Aussehen wie das des Naphthalinkomplexes hat, energetisch aber etwas höher liegt.

Die Koeffizientendichten an den zur Diskussion stehenden möglichen Positionen eines Ersts substituenten im σ -Komplex der Zweitsubstitution für diese beiden LUMOs sind nachstehend (ohne Berücksichtigung der für die stabilisierende Wechselwirkung mit dem Donororbital uninteressanten Koeffizienten vorzeichen) zusammengefaßt:



In beiden Fällen nimmt in der Reihe C-4, C-5, C-8 (bei Naphthalin) bzw. C-5, C-7, C-10 (bei Annulenen) die Koeffizientendichte ab. Parallel damit nimmt in dieser Reihenfolge die positive Ladung ab, wie die folgenden CNDO- (ungeklammert) und EH- (geklammert) berechneten Elektronendichten bestätigen:



Ein Donorsubstituent wird deshalb an den Positionen C-10, C-7, C-5 einen zunehmend stabilisierenden Einfluß auf den intermediären σ -Komplex ausüben, wie die EH- und CNDO-Ergebnisse in Tab. 3 für einige donorsubstituierte σ -Komplexe des

Tab. 3. CNDO- und EH-berechnete relative Energien (in eV) einiger donorsubstituierter σ -Komplexe des Annulens

Donor	Methode	 Donor	 Donor	 Donor
NH ₂	EH	0.00	0.17	0.25
	CNDO	0.00	0.38	0.71
OH	EH	0.00	0.12	0.21
	CNDO	0.00	0.19	0.60
F	EH	0.00	0.07	0.16
	CNDO	0.00	0.03	0.31
CH ₃	EH	0.00	0.06	0.07
	CNDO	0.00	0.13	0.29

⁸⁾ Das zur Diskussion stehende π -System in den Komplexen ist das eines alternierenden ungeradzahlig Kohlenwasserstoffs.

Annulens bestätigen, wobei die Stabilitätsdifferenz zwischen den σ -Komplexen mit abnehmender Donorstärke erwartungsgemäß abnimmt.

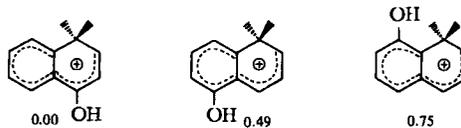
Entsprechend zeigen die akzeptorsubstituierten σ -Komplexe eine den donorsubstituierten σ -Komplexen gerade entgegengesetzte Stabilitätsreihe, wie die EH-Ergebnisse⁹⁾ in Tab. 4 zeigen.

Tab. 4. EH-berechnete relative Energien (in eV) einiger akzeptorsubstituierter σ -Komplexe des Annulens

Akzeptor			
	Akzeptor	Akzeptor	Akzeptor
CN	0.08	0.04	0.00
NO ₂	0.19	0.11	0.00
CHO	0.15	0.07	0.00

Diese Modellrechnungen für die verschiedenen Stabilitäten der intermediären σ -Komplexe spiegeln die gefundene Produktverteilung wider. Damit wird der Reaktionsablauf der elektrophilen Substitution am Annulen über diese produktbestimmenden σ -Komplexe stark gestützt. Bei keinem der berechneten donorsubstituierten σ -Komplexe tritt aber eine Umkehr der relativen Stabilitäten auf, wie die experimentellen Ergebnisse zur Zweitsubstitution des Bromannulens nahelegen könnten.

Aufgrund der energetisch höheren Lage des LUMOs im Annulenkompex, verglichen mit dem im Naphthalinkompex, ist die absolute stabilisierende Wechselwirkung zwischen besetztem Donororbital und unbesetztem LUMO im Naphthalinkompex wegen der geringeren Energiedifferenz¹⁰⁾ größer als im Annulenkompex. Die aus den verschiedenen Koeffizientendichten im LUMO resultierenden Energieunterschiede der verschiedenen donorsubstituierten σ -Komplexe sollten deshalb beim Naphthalin stärker ausgeprägt sein als beim Annulen, wie das folgende CNDO-Ergebnis für die relativen Stabilitäten (in eV) verschiedener OH-substituierter σ -Komplexe des Naphthalins beim Vergleich mit den entsprechenden Werten in Tab. 3 bestätigt:



Dies bedeutet, daß im donorsubstituierten Annulen die Zweitsubstitution mit geringerer Selektivität eintreten sollte als beim entsprechenden Naphthalin.

Eine ähnlich einfache Aussage über die Selektivität der Zweitsubstitution ist für akzeptorsubstituierte Naphthaline und Annulene nicht möglich: Die für die Wechselwirkung

⁹⁾ Bei der CNDO-Methode treten Konvergenzschwierigkeiten auf; die qualitative Übereinstimmung von CNDO- und EH-Ergebnissen in Tab. 3 läßt aber erwarten, daß auch die in Tab. 4 zusammengefaßten EH-Ergebnisse den qualitativen Trend der Stabilitäten richtig wiedergeben – trotz positiv geladener σ -Komplexe.

¹⁰⁾ Für die dafür geltenden Regeln der Störungstheorie siehe: E. Heilbronner und H. Bock: Das HMO-Modell und seine Anwendung, Verlag Chemie GmbH., Weinheim/Bergstraße 1968.

mit dem Akzeptororbital entscheidenden beiden nahezu entarteten höchsten besetzten Orbitale haben in den beiden σ -Komplexen – im Gegensatz zum LUMO – zu unterschiedliche nodale Eigenschaften (vgl. Abb. 1), als daß es zulässig wäre, für das Abschätzen der unterschiedlichen Wechselwirkungen mit dem Akzeptororbital nur die unterschiedlichen energetischen Lagen dieser Orbitale als Kriterium zu wählen. Vergleichende Aussagen zur Selektivität bei der Zweitsubstitution akzeptorsubstituierter Annulene und Naphthaline können wohl nur auf der Basis von SCF-Rechnungen für die jeweils interessierenden Systeme einigermaßen zuverlässig gemacht werden.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Apparative Ausrüstung s. l. c.¹⁾ (vorstehend).

2-Methoxy-1,6-methano-[10]annulen (2): Zu der Lösung von 2.42 g (105 mmol) frisch geschnittenem Natrium in 25 ml Methanol gibt man 15 ml Collidin, danach 3.33 g (17.2 mmol) Kupfer(I)-jodid und schließlich 7.7 g (35 mmol) 2-Brom-1,6-methano-[10]annulen (10) zusammen mit 35 ml Collidin und erhitzt 18 h unter kräftigem Rühren und Rückfluß. Nach dem Abkühlen wird das braune Reaktionsgemisch in 25 ml konz. Salzsäure und 80 g zerstoßenes Eis gegeben, die organische Phase wird abgetrennt und die wäßr. Phase mehrmals mit Cyclohexan gewaschen; die vereinigten organischen Phasen werden eingeengt, mit wäßr. Sodalösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels und Abziehen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wird der Rückstand i. Vak. destilliert. Ausb. 5.3 g (88%), Sdp. 77–79°C/0.05 Torr.

Allgemeines zum Aufarbeiten der Bromierungsprodukte: Nach Reaktionsabbruch durch Hydrolyse wird die organische Phase abgetrennt und die wäßr. Phase mit Methylchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, das Trockenmittel abfiltriert, aus dem Filtrat das Methylchlorid abgedampft, der Rückstand über 15 cm Aluminiumoxid mit Cyclohexan als Laufmittel filtriert und aus dem Eluat das Cyclohexan abdestilliert (im Rotationsverdampfer).

2-Brom-5-methoxy-1,6-methano-[10]annulen (3): Zu der Lösung von 0.43 g (2.5 mmol) **2** in 20 ml absol. Methylchlorid gibt man unter Rühren bei 0°C 0.45 g (2.5 mmol) *N*-Bromsuccinimid (NBS), rührt 15 min bei 0°C, versetzt mit 30 ml Wasser und arbeitet auf. Ausb. 0.35 g (55%) gaschromatographisch reines Öl. ¹H-NMR-Spektrum s. Tab. 2.

2,5-Dimethoxy-1,6-methano-[10]annulen (4): Zu der Lösung von 0.1 g (4.2 mmol) frisch geschnittenem Natrium in 2 ml Methanol gibt man 1 ml Collidin, danach 0.12 g (0.6 mmol) Kupfer(I)-jodid und schließlich 0.3 g (1.2 mmol) **3** zusammen mit 3 ml Collidin und erhitzt 18 h unter kräftigem Rühren und Rückfluß. Nach dem Abkühlen gibt man das Reaktionsgemisch in 3 ml konz. Salzsäure und 10 g zerstoßenes Eis, filtriert über Glaswolle, trennt die organische Phase ab, wäscht die wäßr. Phase mit tiefsiedendem Petroläther und trocknet die vereinigten organischen Phasen nach Waschen mit verd. wäßr. Sodalösung über Magnesiumsulfat. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels und Einengen wird der Rückstand über 30 cm Aluminiumoxid mit Cyclohexan als Laufmittel chromatographiert. Die letzte Fraktion wird aufgefangen, Ausb. 0.03 g (12%) **4**. ¹H-NMR-Spektrum s. Tab. 2.

2-Methyl-1,6-methano-[10]annulen (5): Zu der Lösung von 4.42 g (19.99 mmol) 2-Brom-1,6-methano-[10]annulen (**10**) in 40 ml absol. Äther gibt man 4.4 g (30.9 mmol) Methyljodid, läßt dann bei 0°C unter Reinstickstoff und Rühren 20 ml (ca. 40 mmol) ätherische Methylolithium-Lösung zutropfen, rührt noch 1 h bei Raumtemp., gibt 50 ml Wasser zu, trennt die organische Phase ab und extrahiert die wäbr. Phase mit 100 ml Äther. Nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat, Abfiltrieren des Trockenmittels und Abziehen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wird der Rückstand destilliert, Ausb. 2.7 g (87%), Sdp. 50°C/0.008 Torr, Lit.¹¹⁾ Sdp. 60°C/0.03 Torr.

¹H-NMR in CCl₄ (TMS als int. Standard): $\delta = -0.37$ und -0.71 (CH₂-Brückenprotonen, d, J_{AB} = 9 Hz), 2.48 (CH₃, s) und 6.7–7.55 ppm (7 arom. Protonen, m).

2-Brom-5-methyl- (6) und 2-Brom-7-methyl-1,6-methano-[10]annulen (7): Zu der Lösung von 0.39 g (2.5 mmol) **5** in 20 ml absol. Methylenchlorid gibt man bei 0°C 0.45 g (2.5 mmol) NBS, erhitzt 30 min unter Rühren und Rückfluß, gibt nach dem Abkühlen 30 ml Wasser zu und arbeitet auf. Ausb. 0.36 g (62%) Gemisch aus 76% **6** und 24% **7** (durch Integration der ¹H-NMR-Brückensignale bestimmt). ¹H-NMR-Spektrum s. Tab. 2.

2,5-Dimethyl- (8) und 2,7-Dimethyl-1,6-methano-[10]annulen (9): Zu der Lösung von 0.36 g (1.53 mmol) des vorstehenden Gemisches **6** + **7** in 20 ml absol. Äther gibt man 0.22 g (1.55 mmol) Methyljodid, läßt dann bei 0°C unter Reinstickstoff und Rühren ca. 2 ml (4 mmol) ätherische Methylolithium-Lösung zutropfen, rührt noch 1 h bei Raumtemp., gibt 50 ml Wasser zu und arbeitet wie unter **3** beschrieben auf. Der Rückstand nach Abziehen des Äthers wird jedoch über 15 cm Aluminiumoxid mit Cyclohexan als Laufmittel filtriert. Nach Entfernen des Cyclohexans im Rotationsverdampfer Ausb. 0.18 g (69%) gelbes Öl, das nach der Integration der ¹H-NMR-Brückensignale zu 73% aus **8** und zu 27% aus **9** besteht. ¹H-NMR-Spektrum s. Tab. 2.

2-Brom-1,6-methano-[10]annulen (10): Die Lösung von 14.2 g (100 mmol) 1,6-Methano-[10]annulen (**1**) in 100 ml absol. Methylenchlorid wird mit 18.4 g (103 mmol) NBS 1 h unter Rückfluß erhitzt, nach dem Abkühlen mit 100 ml Wasser versetzt und aufgearbeitet. Das Cyclohexanuelat wird über eine 15-cm-Vigreux-Kolonnen fraktioniert. Ausb. 18.1 g (82%), Sdp. 85–87°C/0.005 Torr, Lit.⁶⁾ Sdp. 87–88°C/0.05 Torr.

2,5-Dibrom- (11) und 2,7-Dibrom-1,6-methano-[10]annulen (12): Die Lösung von 2.2 g (9.95 mmol) **10** in 50 ml absol. Methylenchlorid wird mit 1.86 g (10.4 mmol) NBS 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen gibt man 50 ml Wasser zu und arbeitet auf. Ausb. 2.55 g (85%) Gemisch an 27% **11** und 73% **12** (durch Integration der ¹H-NMR-Brückensignale bestimmt). Das Gemisch wurde zweimal aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 1.3 g (43%) **12**, Schmp. 85°C, Lit.¹¹⁾ Schmp. 85–86°C. Die Mutterlauge aus der ersten Umkristallisation wurde eingedampft, der Rückstand zweimal aus Äthanol umkristallisiert, Ausb. 0.15 g (5%) **11**, Schmp. 50°C, Lit.¹¹⁾ Schmp. 50.5 bis 51°C.

1,6-Methano-[10]annulen-2-carbonsäure-methylester (13): Die Lösung von 5.58 g (29.9 mmol) 1,6-Methano-[10]annulen-2-carbonsäure¹¹⁾ in 150 ml Äther wird bei 0°C mit überschüss. ätherischer Diazomethanlösung versetzt. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung wird noch 15 min gerührt, der Überschuß an Diazomethan durch Zutropfen von Eisessig zerstört, mit Wasser gewaschen, die ätherische Lösung über Magnesiumsulfat getrocknet und nach Abfiltrieren des Trockenmittels im Rotationsverdampfer eingedampft. Der Rückstand wird an 15 cm Aluminiumoxid mit Methylenchlorid/Cyclohexan (20/80) filtriert und das Eluat fraktioniert destilliert. Ausb. 5.58 g (93%), Sdp. 95–97°C/0.001 Torr, Lit.¹¹⁾ Sdp. 117°C/0.01 Torr.

¹H-NMR in CCl₄ (TMS als int. Standard): $\delta = -0.42$ und -0.58 (CH₂-Brückenprotonen, d, J_{AB} = 9.5 Hz), 3.88 (CO₂CH₃, s) und 6.9–8.45 ppm (7 arom. Protonen, m).

¹¹⁾ Dissertation W. Klug, Univ. Köln 1972.

10-Brom-1,6-methano-[10]annulen-2-carbonsäure-methylester (14): 0.5 g (2.5 mmol) 13 in 20 ml absol. Methylenchlorid und 0.45 g (2.5 mmol) NBS werden 24 h unter Rühren und Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen gibt man 30 ml Wasser zu und arbeitet auf. Ausb. 0.54 g (78%) gelbes Öl.

$C_{13}H_{11}BrO_2$ (279.1) Ber. C 55.93 H 3.97 Br 28.63 Gef. C 56.18 H 3.99 Br 28.86

10-Brom-2-hydroxymethyl-1,6-methano-[10]annulen (17): Zu der Aufschlämmung von 0.095 g (2.5 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 20 ml absol. Äther läßt man bei Raumtemp. 0.95 g (3.4 mmol) 14 in 5 ml absol. Äther so zutropfen, daß die gelbe Lösung des Esters in der Reaktionsmischung durch die Reaktion fast völlig entfärbt wird. Nach Abkühlen auf 0°C wird mit Wasser vorsichtig hydrolysiert, mit stark verd. wäßr. Schwefelsäure angesäuert und die wäßr. Phase mit Äther extrahiert. Nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat, Abfiltrieren des Trockenmittels und Abdampfen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wird der Rückstand über 15 cm Kieselgel mit Methylenchlorid als Laufmittel chromatographiert. Die letzte Fraktion wird aufgefangen, das schwach gelbe Öl wurde eingeeengt. Ausb. 0.46 g (54%).

1H -NMR in CCl_4 (TMS als int. Standard): $\delta = 0.52$ (CH_2 -Brückenprotonen, s), 4.63 ($-CH_2OH$, breites s), 3.58 ($-CH_2OH$, flache Absorptionsbande), 6.95–7.8 ppm (7 arom. Protonen, m).

2,10-Bis(hydroxymethyl)-1,6-methano-[10]annulen (16): Zu der Lösung von 0.375 g (1.5 mmol) 17 in 20 ml absol. Äther läßt man bei $-20^\circ C$ unter Reinstickstoff 3 ml einer Lösung von n-Butyllithium (ca. 6.5 mmol) in Hexan zutropfen, läßt unter Rühren auf 0°C kommen, gibt 0.3 g Paraformaldehyd (entsprechend 10 mmol monomerem Aldehyd) zu, erhitzt 1 h unter Rückfluß, hydrolysiert nach dem Abkühlen mit 20 ml Wasser, extrahiert die wäßr. Phase mehrmals mit wenig Äther und trocknet die organischen Phasen über Magnesiumsulfat. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels wird im Rotationsverdampfer eingeeengt, der Rückstand an 15 cm Kieselgel mit insgesamt 400 ml Methylenchlorid eluiert und anschließend das Reaktionsprodukt mit Äther eluiert. Nach Einengen des ätherischen Eluats und Umkristallisieren des Rückstandes aus wenig Benzol Ausb. 0.07 g (23%) 16, helle Kristalle, Schmp. 118–120°C, Lit.¹¹⁾ Schmp. 120–122°C.

[302/75]