

Nucleophile C–C-Verknüpfungen an 2-Nitro- bzw. 3-Nitro-1,6-methano[10]annulenen

Richard Neidlein* und Gabriele Lautenschläger¹⁾

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

Eingegangen am 23. August 1988 (geringfügig veränderte Fassung am 18. November 1988)

Keywords: 1,6-Methano[10]annulenes, 2- and 3-nitro- / Vicarious nucleophilic substitution

Durch „stellvertretende nucleophile Substitutionen“ („Vicarious nucleophilic substitutions“) an 2- und 3-Nitro-1,6-methano[10]annulenen (**2**, **3**) werden die Verbindungen **4–13** gewonnen. Reaktion mit Natriummethanolat liefert die Ether **16** sowie **17**, oxidative Kupplung in Gegenwart von MnO_2 das Dimere **18** und Meisenheimer-Komplexe unter anschließender Oxidation die Nitromethanderivate **14** und **15**.

Nucleophilic C–C Linkages of 2-Nitro- and 3-Nitro-1,6-methano[10]annulenes

By “vicarious nucleophilic substitutions” of 2- and 3-nitro-1,6-methano[10]annulenes (**2**, **3**) the new compounds **4–13** are obtained. Reactions of **2**, **3** with sodium methoxide lead to the Ethers **16** and **17**, oxidative coupling reactions in the presence of MnO_2 to **18**, and Meisenheimer complexes, followed by oxidation, to the nitromethane derivatives **14** and **15**.

Kürzlich berichteten wir über Synthesen und spektroskopische Eigenschaften Amino-nitro-substituierter 1,6-Methano[10]annulene²⁾ sowie über elektrophile Substitutionsreaktionen an 1,6-Methano[10]annulen-Derivaten³⁾. Kupplungsreaktionen von Diazoniumbetainen und Diazoniumsalzen führten zu neuen heterocyclischen Molekülsystemen^{4–7)}.

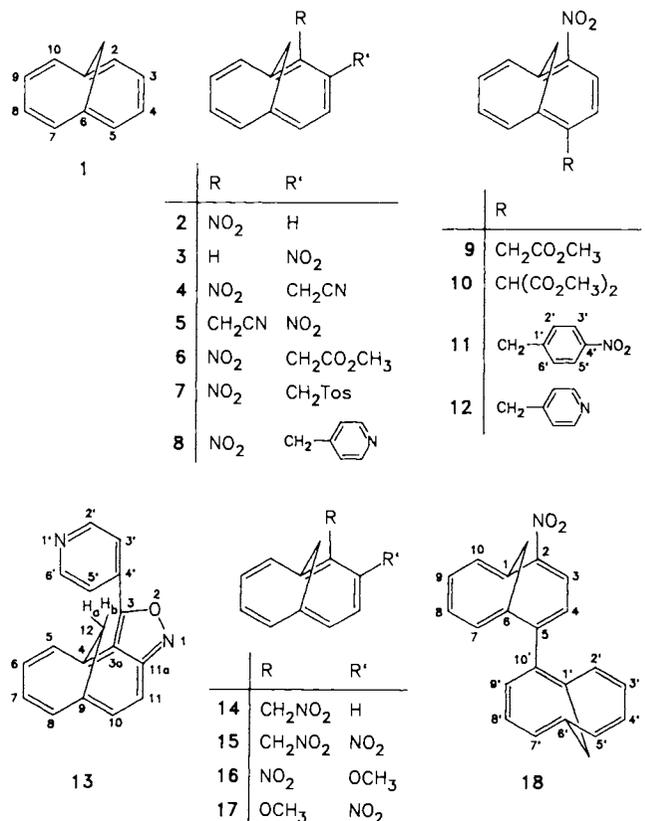
Zur gezielten Funktionalisierung des 1,6-Methano[10]annulens (**1**) wurden nun nucleophile Substitutionen an 2- und 3-Nitro-1,6-methano[10]annulen (**2**, **3**) untersucht. Bereits Vogel und Böll⁸⁾ erhielten beim Erhitzen von 2-Brom-1,6-methano[10]annulen mit $KOtBu$ die stellungsisomeren 2- und 3-*tert*-Butylether des 1,6-Methano[10]annulens im Verhältnis 95:5. Die Darstellung von in den Positionen 2 und 3 substituierten Mononitroderivaten des 1,6-Methano[10]annulens war besonders auch im Hinblick auf ihre potentielle Verwendungsmöglichkeit als Edukte zur Synthese azaheterocyclischer sowie carbocyclischer Derivate von Interesse.

Den Zugang zu solchen neuen Molekülsystemen sollte das Syntheseprinzip der „vicarious nucleophilic substitution“ („stellvertretende nucleophile Substitution“) nach Makosza und Golinski⁹⁾ ermöglichen. Die Autoren verstehen darunter die nucleophile Substitution an nichtfunktionalisierten Ringpositionen eines Nitroaromaten durch das Carbanion einer C-nucleophilen Verbindung, die sowohl über eine carbanionstabilisierende funktionelle Gruppe als auch – stellvertretend für das Hydrid-Ion des Aromaten – über eine gute Abgangsgruppe am aciden Kohlenstoffatom verfügt^{9,10)}.

Die Einführung einer Cyanmethylgruppe in Nachbarstellung zum NO_2 -Substituenten ist nach diesem Syntheseprinzip möglich mit Chloracetonitril und $NaOCH_3$ als Base in wasserfreiem Ethylenglycol-dimethylether (Glyme). Diese Cyanmethylierung einer Mischung von **2** und **3** (**2/3** = 2.4:1 laut ¹H-NMR) wurde unter DC-Kontrolle bei Raumtem-

peratur durchgeführt, und man erhielt ein Gemisch der Isomeren **4** und **5** im Verhältnis 2:1 als viskoses Öl. Durch Hochdruckflüssigkeitschromatographie an einer Nitrilphase konnte daraus eine reine Fraktion des Nitrils **4** abgetrennt werden.

Für solche „stellvertretenden nucleophilen Substitutionen“ verwendeten Makosza und Mitarbeiter^{9–19)} meistens Dimethylsulfoxid (DMSO) als Lösungsmittel. Demgegen-



über bietet das von uns eingesetzte 1,2-Dimethoxyethan (Glyme) vor allem praktische Vorteile. Es läßt sich aufgrund seines deutlich niedrigeren Siedepunkts von 82 °C wesentlich leichter und vollständiger aus dem Reaktionsendprodukt destillativ entfernen; denn DMSO-Rückstände stören die chromatographische Reinigung der Reaktionsprodukte empfindlich.

In analoger Weise wurde aus **2** mit Chloressigsäure-methylester in Gegenwart von NaOCH₃ bei Raumtemperatur in 75proz. Ausbeute **6** als Öl erhalten. Es wurde ausschließlich das *ortho*-Substitutionsprodukt isoliert. Mit Chlormalonsäure-dimethylester in Anwesenheit von NaOCH₃ wurden in 31proz. Ausbeute **10** sowie in 13proz. Ausbeute **9** erhalten, die chromatographisch getrennt wurden. **9** dürfte vermutlich während der wäßrigen Aufarbeitung des Reaktionsansatzes aus **10** durch partielle Hydrolyse und nachfolgende Decarboxylierung entstanden sein. Unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen waren auch die Verbindungen **8** und **11–13** zugänglich. Das intensiv blau fluoreszierende **13** wurde in 8proz. Ausbeute durch rasche Säulenchromatographie isoliert. Bei der Synthese von Oconovin^{20,21} waren unter ähnlichen Bedingungen ebenfalls substituierte Isoxazolabkömmlinge erhalten worden.

Die wesentliche Strukturinformation über **13** liefert das ¹H-NMR-Spektrum: Die auffallende Tieffeld-Lage der Signale der Brückenprotonen zeigt den Verlust des diamagnetischen Ringstroms an (12-H_a: δ = +0.76, 12-H_b: δ = +2.54). Auch die Ringprotonen weisen auf den olefinischen Charakter von **13** hin, ihre Signale sind im Vergleich zu 1,6-Methano[10]annulen (**1**) zu hohem Feld verschoben (**1**: δ = 7.39–7.07, **13**: δ = 6.62–7.28).

Die geminale Kopplungskonstante der Brückenprotonen beträgt 10.3 Hz, demzufolge liegt in **13** ein offenes Cycloheptatriensystem vor. Die vicinale Kopplungskonstante zwischen 10- und 11-H beträgt 11.5 Hz, während für aromatische 1,6-Methano[10]annulen-Derivate üblicherweise ³J-Werte von 8–10 Hz gemessen werden; dies entspricht den Verhältnissen in 2-Amino-3-nitro-1,6-methano[10]annulen²¹, für das aufgrund der olefinischen ³J_{4,5}-Kopplung ebenfalls eine *ortho*-chinoide Struktur vorgeschlagen wurde. Mit Hilfe eines NOE-Experiments konnte die Struktur **13** bewiesen werden: Beim Einstrahlen in das 3'-H/5'-H-Signal des Pyridinstituenten verstärkt sich das Signal von 5-H des Annulens, dessen Zuordnung zuvor durch selektive Entkopplungen gesichert worden war. An 11-H wird kein Effekt beobachtet, so daß eine andere chemische Struktur ausgeschlossen werden kann.

Behandelt man ein Gemisch aus 2- und 3-Nitro-1,6-methano[10]annulen (**2**, **3**) mit einem Überschuß an NaOCH₃ und aktiviertem MnO₂ in trockenem 1,2-Dimethoxyethan, so erhält man die Verbindungen **16** bzw. **17** in Ausbeuten von etwa 50%. Das Oxidationsmittel MnO₂ muß von Reaktionsbeginn an zugegen sein, da sonst die zuerst entstehenden Meisenheimer-Salze^{22,23} sofort unter Abspaltung von Methanol wieder in die Ausgangsverbindungen **2** bzw. **3** zurückgespalten würden. **2**, **3** wurden als Isomerenmisch eingesezt – die isomeren Reaktionsprodukte **16**, **17** konnten chromatographisch gut getrennt werden.

Rührt man eine Lösung von 2-Nitro-1,6-methano[10]annulen (**2**) in wasserfreiem Ethylenglycol-dimethylether mehrere Tage in einer Suspension von NaOCH₃ bei Raumtemperatur, so wird anschließend säulenchromatographisch das oxidative Kupplungsprodukt **18** in einer Ausbeute von etwa 5% isoliert. Setzt man das Isomerenmisch **2/3** in Dimethylsulfoxid in Gegenwart von KOH mit Nitromethan um und oxidiert die Zwischenstufe mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyanbenzochinon (DDQ), so werden als Reaktionsprodukte die Verbindungen **14** (27% Ausb.) sowie **15** (54% Ausb.) isoliert. Sie konnten getrennt und spektroskopisch charakterisiert werden. Die Entstehung von **14** ist durch Substitution der NO₂-Gruppe in **2** erklärbar.

Wir danken der BASF Aktiengesellschaft, dem Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemie sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für besondere Unterstützung unserer Untersuchungen, Herrn Dr. W. Kramer sowie Frau G. Baumann für die Aufnahme der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren, den Herren H. Rudy, P. Weyrich und G. Beutel für die Anfertigung der IR-, UV- und Massenspektren, der Bayer AG und der Hoechst AG für die Lieferung von Chemikalien, der Firma ICN Biomedicals GmbH, Eschwege, für die kostenlose Bereitstellung von Kieselgel.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (nicht korrigiert): Schmelzpunktmikroskop der Fa. Reichert, Wien. – IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gerät 325. – UV/VIS-Spektren: DMR 4 der Fa. Carl Zeiss, Oberkochen. – ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren: HX-90E (90 MHz, ¹H-NMR) und WM 250 (250 MHz für ¹H und 62.89 MHz für ¹³C) der Fa. Bruker, Karlsruhe. – Massenspektren: MAT 311A und MAT 44 der Fa. Varian, Bremen. – Elementaranalysen: Automatischer CHN-Analysator der Fa. Heraeus, Hanau. – Die Lösungsmittel und Reagenzien wurden nach den üblichen Methoden getrocknet und gereinigt. – Säulenchromatographie (SC): Mitteldrucksäulen 80 cm × 1,2 cm, 3 bar, Kieselgel der Fa. Merck, Darmstadt (Korngröße unter 0.063 mm). – Schichtchromatographie: Polygram-Sil-G/UV₂₅₄-Fertigfolien (0,25 mm, Kieselgel mit Fluoreszenzindikator) der Fa. Macherey & Nagel, Düren.

Isomerenmisch von 2-Nitro- und 3-Nitrobicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen (rac-2/rac-3): Die Originalvorschrift nach Lit.²⁴ wurde wie folgt modifiziert: Bei 0 °C werden in eine Lösung von 30 g (211 mmol) Bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen (**1**) in 300 ml frisch dest. Acetanhydrid in kleinen Portionen 35 g (145 mmol) Cu(NO₃)₂ · 3 H₂O eingetragen. Man läßt ca. 12 h im auftauenden Eisbad rühren. Das Acetanhydrid wird i. Vak. abdestilliert, der Rückstand mit 400 ml Eiswasser versetzt und die wäßrige Lösung viermal mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden sorgfältig mit Wasser gewaschen und mit MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das rohe Öl durch SC gereinigt (Normaldruck; d = 6 cm, l = 90 cm; Kieselgel; CH₂Cl₂/n-Hexan 1:2 V/V). Ausb. 27 g (68%) Gemisch der Isomeren **2** und **3**²⁴, gelbes Öl, Isomerenverhältnis **2**:**3** = 2.4:1 (nach ¹H-NMR).

Reindarstellung von rac-2, modifiziert nach Lit.²⁵: Zu 5.0 g (25.5 mmol) Nitronium-trifluormethansulfonat in 100 ml wasserfreiem CH₂Cl₂ läßt man bei 0 °C und unter Stickstoff eine Lösung von 3.2 g (26.4 mmol) 2,4,6-Trimethylpyridin in 50 ml CH₂Cl₂ tropfen und läßt bei Raumtemp. weiterrühren, bis sich das Salz vollständig gelöst hat. Diese Lösung wird unter Stickstoff und Feuchtigkeitsschluß bei 0 °C zu 3.2 g (25 mmol) **1** in 100 ml wasserfreiem

CH_2Cl_2 getropft. Man entfernt das Eisbad und rührt noch 2 h, gießt dann die Lösung auf Eis und extrahiert mehrfach mit CH_2Cl_2 . Die vereinigten Extrakte werden sorgfältig mit Wasser gewaschen und mit MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Rotationsverdampfer eingengt und das rohe Öl durch SC gereinigt ($d = 6$ cm, $l = 90$ cm; Kieselgel; $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$ 1:2 V/V), Ausb. 2.43 g (53%) 2^{24} , gelbes Öl.

rac-2: $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.29$ (d, 1H, 11- H_a , $^2J_{11a,11b} = 10.0$ Hz), -0.20 (d, 1H, 11- H_b), 7.26 (dd, 1H, 4-H), 7.31 (dd, 1H, 8- oder 9-H), 7.44 (dd, 1H, 9- oder 8-H), 7.55 (d, 1H, 7-H), 7.78 (d, 1H, 5-H), 8.30 (d, 1H, 3-H*), 8.33 (d, 1H, 10-H*); * partielle Überlagerung des 3-H- und 10-H-Signals.

rac-3: $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.27$ (d, 1H, 11- H_a oder 11- H_b , $^2J_{11a,11b} = 9.3$ Hz), -0.05 (d, 1H, 11- H_b oder 11- H_a), 7.23–7.19 (symm. m, 12 Linien, 2H, 8-/9-H)**, 7.50 (m, 1H, 7-H)**, 7.65 (m, 2H, 5-H/10-H)**, 8.19 (d, 1H, 4-H, $^3J_{4,5} = 9.7$ Hz), 8.58 (s, 1H, 2-H); ** Teilspektrum höherer Ordnung, ABCD-System mit 7-, 8-, 9-, 10-H.

2-Nitrobicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-3-acetonitril (rac-4) und 3-Nitrobicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-acetonitril (rac-5): Zu einer Lösung von 403 mg (5.37 mmol) Chloracetonitril in 125 ml wasserfreiem Ethylenglycol-dimethylether gibt man entweder 1.0 g (5.35 mmol) **2** (Variante A) oder ein Isomerengemisch bestehend aus 706 mg (3.78 mmol) **2** und 294 mg (1.57 mmol) 3-Nitrobicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen (**3**) (Variante B). Man gibt bei 20 °C unter Rühren 738 mg (13.66 mmol) ethanolfreies NaOCH_3 (Merck) zu, wobei sich die Lösung unter kurzzeitiger Wärmetönung weinrot färbt. Unter Argon und Wasserausschluß rührt man noch weitere 4.5 h bei 20 °C. Zur Aufarbeitung werden der Lösung unter Eiskühlung rasch 100 ml pH-4-Hydrogenphthalat-Puffer (Baker) und noch tropfenweise soviel konz. HCl zugesetzt, bis sich die Lösung nach gelborange aufhellt. Die eiskalte Lösung wird dreimal mit je 100 ml CHCl_3 ausgeschüttelt, die vereinigten organischen Phasen werden einmal mit pH-4-Pufferlösung gewaschen und zur Entfernung höhermolekularer Verunreinigungen über eine mit Kieselgel gefüllte Fritte gesaugt. Nach Einengen im Rotationsverdampfer erhält man (nach Variante A) 867 mg (72%) reines **rac-4** bzw. (nach Variante B) das Isomerengemisch aus **rac-4** und **rac-5** als honigfarbenes, viskoses Öl, 848 mg entsprechend 556.3 mg (65%, bez. auf **2**) **4** bzw. 282.7 mg (80% bez. auf **3**) **5** (Verhältnis 4/5 = 2:1, $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmt).

Trennung der Isomeren rac-4/rac-5 durch HPLC: Stationäre Phase: Radial Pak CN, Nitrilphase (10 μ , 5 \times 100 mm; Fa. Waters), Mobile Phase: *n*-Hexan mit 0.05% Acetonitril, Fließgeschwindigkeit 2 ml/min, UV-Detektor bei 250 nm. Geräte: Multiwavelength-Detektor Waters 490; Injektor WISP 710 B; Pumpe Waters 510.

rac-4: IR (Film): 3040 cm^{-1} (=C–H), 2960 (CH_2), 2260 (CN), 1540 st (C=C), 1520 st (NO_2), 1505 st (C=C), 1450 (C–H), 1325 st (NO_2). – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.47$ (d, 1H, 11- H_b , $^2J_{11a,11b} = 9.6$, $^4J_{11b,7} = 1.2$, $^4J_{11b,10} = 1.2$ Hz), -0.06 (d, 1H, 11- H_a , $^4J_{11a,5} = 0.8$ Hz), 4.04 (d, 1H, H_a/H_b von CH_2CN), $^2J_{a,b} = 18.3$ Hz), 4.10 (d, 1H, H_a/H_b von CH_2CN), 7.24 (dd, 1H, 8-H, $^3J_{8,9} = 8.9$ Hz), 7.33 (dd, 1H, 9-H, $^3J_{9,10} = 9.2$ Hz), 7.48 (d, 1H, 4-H), 7.59 (pt*, 1H, 7-H, $^3J_{7,8} = 8.9$ Hz), 7.62 (pt*, 1H, 5-H, $^3J_{5,4} = 8.3$ Hz), 7.86 (d, 1H, 10-H); * Pseudotriplet durch partielle Überlagerung der Dubletts von 5- und 7-H. – UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 248 nm (4.43), 285 sh (4.03), 370 (3.47). – MS (100 eV, 80 °C): m/z (%) = 226 (M, 59.3), 180 (M – NO_2 , 53.2), 140 (M – NO_2 – CH_2CN , 54), 128 (C_{10}H_8 , 59).

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ Ber. 226.0742 Gef. 226.0742 (MS)

rac-5: $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.40$ (d, 1H, 11- H_b , $^2J_{11a,11b} = 11.5$ Hz), $+0.02$ (d, 1H, 11- H_a), 4.00 (d, 1H, H_a/H_b von CH_2CN), 4.10 (d, 1H, H_a/H_b von CH_2CN), 7.23–7.36 (m, 7 Linien, 8-H/9-H*), 7.56 (d, breit, 5-H/7-H), 7.86 (d, 1H, 4-H), 8.14 (d, breit, 1H, 10-H); * Teilspektrum höherer Ordnung, ABCD-System mit 7-, 8-, 9-, 10-H. Die Spektrenbezeichnung bezieht sich auf Isomerengemische unterschiedlichen Anreicherungsgrades an **rac-4/rac-5**, über deren Vergleich die Daten für **rac-5** ermittelt wurden. – MS (100 eV, 80 °C): m/z (%) = 226 (M, 59.3), 180 (M – NO_2 , 53.2), 140 (M – NO_2 – CH_2CN), 128 (C_{10}H_8 , 59).

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ Ber. 226.0742 Gef. 226.0743 (MS)

2-Nitrobicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-3-essigsäure-methylester (rac-6): Zu einer Lösung von 748 mg (4.0 mmol) **2** in 125 ml wasserfreiem Ethylenglycol-dimethylether gibt man nacheinander 543 mg (5.0 mmol) Chloressigsäure-methylester und 540 mg (10 mmol) ethanolfreies NaOCH_3 (Merck). Die Lösung färbt sich unter geringer Wärmetönung sofort weinrot. Man rührt ca. 12 h bei Raumtemp. unter Argon. Zur Aufarbeitung werden unter Kühlung rasch 100 ml pH-4-Hydrogenphthalat-Puffer (Baker) und bis zur Aufhellung der Reaktionslösung wenige Tropfen konz. HCl zugegeben. Die Lösung wird mit CHCl_3 extrahiert, die organische Phase noch einmal mit pH-4-Pufferlösung gewaschen, der Chloroformextrakt zur Entfernung von höhermolekularen Verunreinigungen über eine mit Kieselgel gefüllte Fritte gesaugt und nach Entfernen des Lösungsmittels über eine Mitteldrucksäule ($d = 1.2$ cm, $l = 80$ cm; Kieselgel; *n*-Hexan/ CHCl_3 1:4 V/V) chromatographiert. Man erhält 780 mg (75%) **6** als honiggelbes Öl; $R_f = 0.4$ (*n*-Hexan/ CHCl_3 1:4 V/V). – IR (Film): 3050 cm^{-1} (=C–H), 2990 (CH_2), 2960 (CH_2), 1740 st (C=O), 1545 (C=C), 1520 st (NO_2), 1450 (C–H), 1335 st (NO_2), 1210 st (C–O), 1175 st (C–O). – UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 252 nm (4.48), 284 sh (4.07), 370 (3.52). – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.42$ (d, 1H, 11- H_b , $^2J_{11a,11b} = 9.4$ Hz), -0.18 (d, 1H, 11- H_a), 3.74 (s, 3H, OCH_3), 3.91 (d, 1H, H_a/H_b von $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$, $^2J_{a,b} = 16.9$ Hz), 4.05 (d, 1H, H_a/H_b von $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$), 7.19 (dd, 1H, 9-H, $^3J_{10,9} = 8.7$ Hz), 7.26 (d, 1H, 4-H, $^3J_{4,5} = 8.4$ Hz), 7.28 (dd, 1H, 8-H, $^3J_{8,9} = 8.7$ Hz), 7.54 (d, 2H, 5-H/10-H), 7.82 (d, 1H, 7-H, $^3J_{7,8} = 8.6$ Hz). – MS (100 eV, 150 °C): m/z (%) = 259 (M, 35), 213 (M – NO_2 , 60), 197 (M – $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$, 55), 182 (M – NO_2 – OCH_3 , 90), 141 (M – $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ – NO_2 , 100), 128 (C_{10}H_8 , 55).

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_4$ Ber. 259.0844 Gef. 259.0878 (MS)

5-Nitrobicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-2-essigsäure-methylester (rac-9) und 5-Nitrobicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-2-yl)malonsäure-dimethylester (rac-10): In eine Lösung aus 748 mg (4.0 mmol) **2** und 830 mg (5.0 mmol) frisch dest. Chlormalonsäure-dimethylester in 125 ml wasserfreiem Ethylenglycol-dimethylether werden in kleinen Portionen 540 mg (10 mmol) ethanolfreies NaOCH_3 (Merck) unter Rühren eingetragen. Unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit rührt man 12 h bei Raumtemp., fügt anschließend unter Eiskühlung 100 ml pH-4-Hydrogenphthalat-Puffer (Baker) zu und noch tropfenweise soviel konz. HCl, bis sich der Kolbeninhalt aufhellt. Die wäßrige Lösung wird mit CHCl_3 extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen werden einmal mit pH-4-Pufferlösung gewaschen. Der Chloroformextrakt wird im Rotationsverdampfer eingengt und das Rohprodukt über eine Mitteldrucksäule ($d = 1.2$ cm, $l = 80$ cm; Kieselgel; CHCl_3) chromatographiert. Nach einem Vorlauf von nicht umgesetztem **2** erhält man eine Fraktion, die **9** und den restlichen Chlormalonester enthält; danach folgt die Fraktion von **10**. Nach Abdestillieren des CHCl_3 verbleibt **9** als Rückstand. Er wird in Chlormalonsäure-dimethylester gelöst. **9** kristallisiert in der Kälte langsam aus. Zur Reinigung werden **9** und **10** aus Methanol unter Zusatz von Ak-

tivkohle umkristallisiert. Man erhält 136.5 mg (13%) *rac-9*, hellgelbe Kristalle, Schmp. 75°C (Methanol), $R_f = 0.6$ (CHCl₃); 391.5 mg (31%) *rac-10*, hellgelbe Kristalle, Schmp. 132°C (Methanol), $R_f = 0.48$ (CHCl₃).

rac-9: IR (KBr): 3020 cm⁻¹ (=C-H), 2960 (CH₂), 1740 st (C=O), 1440 (C-H), 1310 st (NO₂), 1200 st (C-O), 1180 st (C-O). — UV/VIS (CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 238 nm (4.44), 281 (4.17), 372 (3.89). — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = -0.44$ (d, 1H, 11-H_a, ² $J_{11a,11b} = 10$ Hz), -0.33 (d, 1H, 11-H_b, ⁴ $J_{11b,7,10} = 1.2$ Hz), 3.71 (s, 3H, OCH₃), 3.96 (1H, *H_a/H_b von CH₂CO₂CH₃, ² $J_{a,b} = 15.6$ Hz), 3.99 (1H, *H_a/H_b von CHCO₂CH₃), 7.23 (d, 1H, 3-H, ³ $J_{3,4} = 10.3$ Hz), 7.39 (dd, 1H, 9-H, ³ $J_{8,9} = 9.1$ Hz), 7.52 (dd, 1H, 8-H, ³ $J_{7,8} = 8.8$ Hz), 7.66 (d, 1H, 10-H), 8.27 (d, 1H, 4-H), 8.33 (d, 1H, 7-H); * AB-System höherer Ordnung, δ -Werte berechnet nach Lit.²⁶. — MS (100 eV, 135°C): m/z (%) = 259 (M, 33.8), 242 (M - OH, 26.7), 213 (M - NO₂, 22), 182 (M - NO₂ - OCH₃, 38.6), 141 (C₁₁H₉, 70.7), 128 (C₁₀H₈, 50.3), 59 (CO₂CH₃, 53.3).

C₁₄H₁₃NO₄ (259.3) Ber. C 64.86 H 5.05 N 5.40
Gef. C 65.26 H 5.12 N 5.69

rac-10: IR (KBr): 3020 cm⁻¹ (=C-H), 2965 (CH₂), 1760 st (C=O), 1730 st (C=O), 1505 st (NO₂), 1450 (C-H), 1430 (C-H), 1320 st (NO₂), 1245, 1140 st (C-O). — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = -0.44$ (1H, 11-H_a, ² $J_{11a,11b} = 10.1$ Hz), -0.41 (1H, 11-H_b), 3.68 (s, 3H, OCH₃), 3.83 (s, 3H, OCH₃), 5.26 [s, 1H, CH(CO₂CH₃)₂], 7.41 (dd, 1H, 9-H), 7.47 (d, 1H, 3-H, ³ $J_{3,4} = 10.3$ Hz), 7.55 (dd, 1H, 8-H, ³ $J_{7,8} = 9.3$ Hz), 7.67 (d, 1H, 10-H) ³ $J_{9,10} = 8.7$ Hz), 8.33 (d, 1H, 4-H), 8.37 (d, 1H, 7-H); * AB-System höherer Ordnung, δ -Werte berechnet nach Lit.²⁶. — UV/VIS (CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 238 nm (4.37), 278 (4.19), 368 (3.87). — MS (100 eV, 150°C): m/z (%) = 317 (M, 31.5), 300 (M - OH, 27.9), 271 (M - NO₂, 17), 258 (M - CO₂CH₃, 9.8), 240 (M - NO₂ - OCH₃, 72.7).

C₁₆H₁₅NO₆ (317.3) Ber. C 60.57 H 4.77 N 4.41
Gef. C 60.46 H 4.88 N 4.57

2-Nitro-3-(tosylmethyl)bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen (rac-7): Einer Lösung von 748 mg (4.0 mmol) **2** und 1002 mg (5.0 mmol) Chlormethyl-tosyl-sulfon^{10,27} in 125 ml wasserfreiem Ethylenglycol-dimethylether werden 540 mg (10 mmol) ethanolfreies NaOCH₃ (Merck) zugesetzt, wobei sich die Lösung unter kurzzeitiger Wärmetönung weinrot färbt. Unter Argon und Feuchtigkeitsschluss wird 3 h bei 20°C gerührt, anschließend werden unter Eiskühlung rasch 100 ml pH-4-Hydrogenphthalat-Puffer (Baker) und 1–2 ml konz. HCl bis zur Aufhellung des Ansatzes nach gelb-orange zugegeben. Man extrahiert die Lösung mit CHCl₃ und wäscht die vereinigten organischen Phasen einmal mit pH-4-Pufferlösung. Der Chloroformextrakt wird im Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand über eine Mitteldrucksäule ($d = 1.2$ cm, $l = 80$ cm; Kieselgel; CHCl₃) chromatographiert. Man erhält 536 mg (40%) *rac-7*, gelbes Öl, $R_f = 0.35$ (CHCl₃). — UV/VIS (CH₂Cl₂): λ_{\max} (lg ϵ) = 255 nm (4.45), 289 sh (4.12), 395 (3.47). — IR (Film): 3060 cm⁻¹ (=C-H), 2960 (CH₂), 1600 (C=C), 1520 st (NO₂), 1450 (C-H), 1320 st (NO₂), 1305 st (SO₂), 1150 st (SO₂). — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = -0.60$ (d, 1H, 11-H_b, ² $J_{11a,11b} = 9.6$, ⁴ $J_{11b,7} = 1.2$, ⁴ $J_{11b,10} = 1.2$ Hz), -0.11 (d, 1H, 11-H_a, ⁴ $J_{11a,5} = 0.9$ Hz), 2.43 (s, 3H, CH₃), 4.52 (d, 1H, H_a/H_b von CH₂Tos, ² $J_{Ha,Hb} = 14.3$ Hz), 5.02 (d, 1H, H_a/H_b von CH₂Tos), 7.12–7.25 (m, 5 Linien, 8-H/9-H), 7.30 (d, 3H, 4-, 3-, 5-H), 7.47 (d, 1H, 5-H, ³ $J_{4,5} = 8.3$ Hz), 7.54 (d, 1H, 7-H, ³ $J_{7,8} = 8.0$ Hz), 7.68 (d, 2H, 2-H/6-H), 7.72 (d, 1H, 10-H). — ¹³C-NMR (62.89 MHz, CDCl₃): $\delta = 21.72$ (q, CH₃); 32.91 (t, CH₂ Methanobrücke); 62.91 (t, CH₂Tos); 107.34 (s, C-1); 121.34, 122.63 (s, C-Aromat); 128.50, 128.71, 129.64, 129.96, 130.57, 131.02, 132.23, 132.83 (d, C-Atomat); 135.20, 145.27, 145.71 (s, C-

Aromat). — MS (100 eV, 190°C): m/z (%) = 355 (M, 3.7), 309 (M - NO₂, 4.2), 200 (M - Tos, 69), 155 (Tos, 35.1), 141 (M - NO₂ - CH₂Tos, 5), 128 (C₁₀H₈, 40.9).

C₁₉H₁₇NO₄S Ber. 355.0878 Gef. 355.0878 (MS)

2-Nitro-5-(4-nitrobenzyl)bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen (rac-11): Zu einer Lösung von 748 mg (4.0 mmol) **2** in 125 ml wasserfreiem Ethylenglycol-dimethylether gibt man nacheinander 855 mg (5.0 mmol) 4-Nitrobenzylchlorid und 540 mg (10 mmol) ethanolfreies NaOCH₃ (Merck). Unter Stickstoff und Feuchtigkeitsschluss wird die Lösung 12 h gerührt und dann mit verd. HCl unter Eiskühlung neutralisiert (pH 6). Die wäßrige Lösung wird mit CHCl₃ extrahiert und das im Rotationsverdampfer erhaltene Rohprodukt über eine Mitteldrucksäule ($d = 1.2$ cm, $l = 80$ cm; Kieselgel; *n*-Hexan/CHCl₃ 1:3 V/V) chromatographiert. Man erhält eine Produktfraktion, bestehend aus *rac-11* und 4,4'-Dinitrostilben. Das Elutionsmittel wird i. Vak. entfernt und das zurückbleibende Öl bei 0°C mit CHCl₃ versetzt. 4,4'-Dinitrostilben fällt quantitativ aus und wird abgesaugt, die Mutterlauge enthält *rac-11*. Nach Einengen im Rotationsverdampfer wird der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert. Man erhält 237 mg (18%) **11**, gelbe Kristalle, Schmp. 102–103°C (Ethanol), $R_f = 0.6$ (*n*-Hexan/CHCl₃ 1:3 V/V), und 507 mg (75%, bez. auf 4-Nitrobenzylchlorid) 4,4'-Dinitrostilben; Schmp. 271°C (*cis/trans*-Isomerengemisch), $R_f = 0.58$ (*n*-Hexan/CHCl₃ 1:3 V/V), grüne Fluoreszenz bei 366 nm.

rac-11: IR (KBr): 1610 cm⁻¹ (C=C), 1600 (C=C), 1520 st (NO₂), 1500 st (NO₂), 1450 (C-H), 1345 st (NO₂), 1330 st (NO₂), 1270 st, 1110. — UV/VIS (CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 238 nm (4.41), 271 (4.32), 370 (3.95). — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = -0.44$ (d, 1H, 11-H_a, ² $J_{11a,11b} = 10$ Hz), -0.29 (d, 1H, 11-H_b, ⁴ $J_{11b,7,10} = 1.2$ Hz), 4.44 (s, 2H, CH₂C₆H₄NO₂), 7.14 (d, 1H, 4-H, ³ $J_{3,4} = 10.2$ Hz), 7.26 (d breit, 2H, 2-H/6-H C₆H₄NO₂), 7.36 (dd, 1H, 8-H), 7.53 (dd, 1H, 9-H, ³ $J_{9,10} = 8.9$ Hz), 7.57 (d, 1H, 7-H), 8.14 (d breit, 2H, 3-H/5-H C₆H₄NO₂), 8.26 (d, 1H, 3-H), 8.35 (d, 1H, 10-H). — MS (100 eV, 190°C): m/z (%) = 322 (M, 50.8), 305 (M - OH, 43.3), 277 (M + 1 - NO₂, 49.4), 230 [M - 2NO₂, 49.6], 186 (M - CH₂C₆H₄NO₂, 100), 140 (C₁₁H₈, 70.3), 136 (CH₂C₆H₄NO₂, 21.8), 128 (C₁₀H₈, 50.6).

C₁₈H₁₄N₂O₄ (322.3) Ber. C 67.08 H 4.38 N 8.69
Gef. C 67.13 H 4.39 N 8.71

4-[(2-Nitrobicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-3-yl)methyl]pyridin (rac-8) und *4-[(5-Nitrobicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-2-yl)methyl]pyridin (rac-12)*: Eine Mischung aus 978 mg (6.0 mmol) 4-(Chlormethyl)pyridin-hydrochlorid (Merck) und 324 mg (6.0 mmol) ethanolfreiem NaOCH₃ (Merck) wird in wasserfreiem CH₂Cl₂ 30 min bei 20°C gerührt. Anschließend wird das methanolhaltige Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wird in einer Lösung aus 1.0 g (5.35 mmol) **2** in 125 ml wasserfreiem Ethylenglycol-dimethylether aufgenommen, die Suspension mit 648 mg (12 mmol) NaOCH₃ versetzt und 30 h unter Feuchtigkeitsschluss und unter Stickstoff bei Raumtemp. gerührt. Unter Eiskühlung wird mit verd. HCl neutralisiert (pH 6), dann mit CHCl₃ mehrfach extrahiert; der Chloroformextrakt wird im Rotationsverdampfer eingengt und das Rohprodukt über eine kurze Kieselgelsäule in zwei Schritten chromatographiert: Mit Diethylether als Laufmittel wird ein Vorlauf an bräunlichen Verunreinigungen abgetrennt, die isomeren Produkte **8** und **12** verbleiben am Start. Nun eluiert man mit Essigester und erhält in einer einzigen Fraktion das Isomerengemisch **8/12**. Die Trennung der Isomeren erfolgt mittels präparativer Schichtchromatographie an Kieselgel mit Diethylether als Laufmittel; *rac-8* wird unter Stickstoff aus Ethanol umkristallisiert: 267.7 mg, gelbe Blättchen, Schmp. 130°C (Ethanol), $R_f = 0.31$ (Ether); 654.4 mg **12**, gelbes Öl, $R_f = 0.36$ (Ether).

Nucleophile C–C-Verknüpfungen an 2-Nitro- bzw. 3-Nitro-1,6-methano[10]annulenen

rac-8: UV/VIS (CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 254 nm (4.45), 280 (3.92), 370 (3.29). – IR (KBr): 3050 cm⁻¹ (=C–H), 2950 (CH₂), 1515 st (NO₂), 1500 st (C=C), 1450 (C–H), 1420 (C–H), 1350 st (NO₂), 825, 795. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = –0.42 (d, 1H, 11-H_b), –0.20 (d, 1H, 11-H_a), 4.16 (d, 1H, H_a/H_b von CH₂Py, ²J_{a,b} = 15.9 Hz), 4.30 (d, 1H, H_a/H_b von CH₂Py), 7.12–7.17 (m, 3H, 4-H/3-H, 5-H Py), 7.22–7.32 (m, 2H, 8-H/9-H), 7.52 (d, 2H, 5-H/10-H), 7.69 (d, 1H, 7-H, ³J_{7,8} = 8.8 Hz), 8.52 (s, 2H, 2-H/6-H Py). – MS (100 eV, 180°C): *m/z* (%) = 278 (M, 33.6), 261 (M – OH, 55.9), 232 (M – NO₂, 75), 186 (M – CH₂Py, 38.3), 141 (C₁₁H₉, 85.1), 128 (C₁₀H₈, 72.5), 92 (CH₂Py, 30.4).

C₁₇H₁₄N₂O₂ (278.3) Ber. C 73.37 H 5.07 N 10.07
Gef. C 73.15 H 5.15 N 10.02

rac-12: IR (Film): 3050 cm⁻¹ (=C–H), 2995 (CH₂), 2960 (CH₂), 1600 st (C=C), 1505 st (NO₂), 1450 (C–H), 1420 st (C–H), 1320 st (NO₂). – UV/VIS (CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 239 nm (4.25), 280 (4.02), 371 (3.73). – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = –0.44 (d, 1H, 11-H_a, ²J_{11a,11b} = 10 Hz), –0.29 (d, 1H, 11-H_b), 4.33 (s, 2H, CH₂Py), 7.00 (d breit, 2H, 3-, 5-H Py), 7.14 (d, 1H, 3-H, ³J_{3,4} = 10.2 Hz), 7.35 (dd, 1H, 9-H, ³J_{9,10} = 8.6 Hz), 7.52 (dd, 1H, 8-H, ³J_{7,8} = 8.9 Hz), 7.56 (d, 1H, 10-H), 8.27 (d, 1H, 4-H), 8.36 (d, 1H, 7-H), 8.50 (d breit, 2H, 2-H/6-H Py). – MS (100 eV, 150°C): *m/z* (%) = 278 (M, 54.7), 261 (M – OH, 47.6), 232 (M – NO₂, 66), 186 (M – CH₂Py, 76.6), 140 (C₁₁H₈, 69.6), 128 (C₁₀H₈, 69.3), 92 (CH₂Py, 52.2).

C₁₇H₁₄N₂O₂ Ber. 278.1069 Gef. 278.1071 (MS)

3-(4-Pyridinyl)-4,9-methanocyclodeca[*c*]isoxazol (rac-13): Eine Mischung aus 978 mg (6.0 mmol) 4-(Chlormethyl)pyridin-hydrochlorid (Merck) und 324 mg (6.0 mmol) ethanolfreiem NaOCH₃ (Merck) wird in wasserfreiem CH₂Cl₂ 30 min bei 20°C gerührt. Anschließend wird das methanolhaltige Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand in einer Lösung aus 748 mg (4.0 mmol) **2** und 312 mg (1.66 mmol) **3** in 125 ml wasserfreiem Ethylenglycol-dimethylether aufgenommen. Unter Feuchtigkeitsausschluss sowie unter Stickstoff wird bei Raumtemp. gerührt. Der Ansatz wird unter Eiskühlung mit verd. HCl neutralisiert, mit CHCl₃ mehrfach extrahiert, die vereinigten Chloroformextrakte werden im Rotationsverdampfer eingeeengt, und das Rohprodukt wird über eine kurze Kieselgelsäule mit Diethylether als Laufmittel chromatographiert. Nach einem Vorlauf an bräunlichen Verunreinigungen erhält man ein nahezu farbloses, bei 366 nm blau fluoreszierendes Eluat, das **rac-13** enthält; nach Entfernen des Lösungsmittels wird **rac-13** unter Stickstoff aus Ethanol umkristallisiert. Man erhält 3.4 mg (7.9%, bez. auf **3**), farblose Blättchen, Schmp. 176°C (Ethanol), *R_f* = 0.56 (Ether), blaue Fluoreszenz bei 366 nm. – IR (KBr): 3200 cm⁻¹ (=C–H), 2940 (CH₂), 1600 st (C=C), 1580 st (C=C), 1555, 1500, 1450 (C–H), 1420 st, 1410 st, 1365, 1335, 995, 830 st, 800, 780 st, 760, 700. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.76 (d, 1H, 12-H_a, ⁴J_{12a,10} = 0.5 Hz), 2.54 (d, 1H, 12-H_b, ²J_{12b,12a} = 10.3 Hz), 6.62 (d, 1H, 8-H, ³J_{7,8} = 5.1 Hz), 6.74 (d, 1H, 11-H, ³J_{10,11} = 11.5 Hz), 6.89 (d, 1H, 5-H, ³J_{5,6} = 5.1 Hz), 7.05–7.17 (symm. m, 8 Linien*, 2H, 6-H/7-H), 7.28 (d, 1H, 10-H), 8.18 (d, 2H, 3-H/5-H Py), 8.82 (d, 2H, 2-H/6-H Py): * Teilspektrum höherer Ordnung, ABCD-System mit 8-, 7-, 6-, 5-H. – UV/VIS (CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 221 nm (4.39), 240 sh (4.22), 282 (4.17), 328 (3.83). – MS (100 eV, 140°C): *m/z* (%) = 261 (M + 1, 17.7), 260 (M, 100), 243 (M – OH, 9.6), 231.0924 (C₁₆H₁₁N₂, 29.1)*, 204.0816 (C₁₅H₁₀N, 8.5)*, 78 (C₆H₄N, 55.4); * Peakmatching.

C₁₇H₁₂N₂O (260.3) Ber. C 78.44 H 4.65 N 10.76
Gef. C 78.19 H 4.53 N 10.42
Ber. 260.0950 Gef. 260.0956 (MS)

2-(Nitromethyl)bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen (rac-14) und 3-Nitro-2-(nitromethyl)bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen (rac-15): Eine Lösung von 748 mg (4.0 mmol) **2**, 312 mg (1.66 mmol) **3** und 400 mg (6.56 mmol) Nitromethan in 4 ml DMSO wird bei 10°C zu einer Suspension von 561 mg (10.0 mmol) pulverisiertem KOH in 20 ml DMSO getropft. Das Kühlbad wird entfernt, es wird noch 30 min nachgerührt, der Ansatz auf Eis gegossen, 1.0 g (16.7 mmol) Eisessig zugegeben und mit CH₂Cl₂ mehrfach extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden mit Wasser gewaschen und mit MgSO₄ getrocknet. Nach Versetzen mit 2.0 g 2,3-Dichlor-5,6-dicyanbenzochinon (DDQ) (Aldrich) wird 4 h unter Rückfluß erhitzt, anschließend das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand über eine mit Kieselgel gefüllte Fritte filtriert (Laufmittel CHCl₃); das Filtrat wird im Rotationsverdampfer eingeeengt und das Rohprodukt durch Mitteldrucksäulenchromatographie aufgetrennt (*d* = 1.2 cm, *l* = 80 cm; Kieselgel Cyclohexan/CHCl₃ 1:2.2 V/V). Man erhält 217 mg (27%, bez. auf **2**) **14**, fahlgelbes Öl, *R_f* = 0.63 (CHCl₃); 221 mg (54%, bez. auf **3**) **15**, gelbes Öl, *R_f* = 0.50 (CHCl₃).

rac-14: UV/VIS (CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 255 nm (3.86), 310 sh (3.0). – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = –0.37 bis –0.47 (m, 2H, 11-H_a/11-H_b*), 5.72 (s, 2H, CH₂NO₂), 7.10–7.29 (m, 4H, 3-, 5-, 8-, 9-H), 7.48 (d breit, 1H, 7-H, ³J_{7,8} = 8.0 Hz), 7.55 (d, 1H, 4-H, ³J_{3,4} = 8.9 Hz), 7.66 (d breit, 1H, 10-H, ³J_{9,10} = 8.0 Hz): * Teilspektrum höherer Ordnung. – MS (100 eV, 80°C): *m/z* (%) = 201 (M, 9.5), 155 (M – NO₂, 100), 141 (C₁₁H₉, 15.5).

C₁₂H₁₁NO₂ (201.225) Ber. 201.0790 Gef. 201.0799 (MS)

rac-15: UV/VIS (CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 247 nm (4.40), 283 (4.30), 351 (3.76). – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = –0.37 (d, 1H, 11-H_b, ²J_{11a,11b} = 9.7, ⁴J_{11b,7,10} = 1.2 Hz), –0.18 (d, 1H, 11-H_a, ⁴J_{11a,5} = 1.0 Hz), 5.74 (d, 1H, H_a/H_b von CH₂NO₂, ²J_{a,b} = 15.2 Hz), 5.98 (d, 1H, H_a/H_b von CH₂NO₂), 7.20–7.35 (symm. m, 9 Linien, 2H, 8-H/9-H*), 7.62 (d verbreitert, 2H, 5-H/7-H), 7.81 (d, 1H, 10-H, ³J_{10,9} = 9.4 Hz), 8.27 (d, 1H, 4-H, ³J_{4,5} = 9.3 Hz): * Teilspektrum höherer Ordnung, ABCD-System mit 7-, 8-, 9-, 10-H. – IR (Film): 3050 cm⁻¹ (=C–H), 2970 (CH₂), 2930 (CH₂), 1565 st (NO₂), 1540 (NO₂), 1440 (C–H), 1370 (NO₂), 1330 st (NO₂). – MS (100 eV, 120°C): *m/z* (%) = 246 (M, 11.4), 200 (M – NO₂, 65.8), 141 (C₁₁H₉, 100), 128 (C₁₀H₈, 31.5).

C₁₂H₁₀N₂O₄ Ber. 246.0640 Gef. 246.0652 (MS)

3-Methoxy-2-nitrobicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen (rac-16) und 2-Methoxy-3-nitrobicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen (rac-17): Zur Lösung von 1.0 g eines Isomerengemisches aus 706 mg (3.78 mmol) **2** und 294 mg (1.57 mmol) **3** in 60 ml wasserfreiem Ethylenglycol-dimethylether gibt man 648 mg (12 mmol) ethanolfreies NaOCH₃ (Merck) und rührt 10 min bei Raumtemp. In kleinen Portionen werden 7.0 g (80.46 mmol) aktiv. Mangandioxid²⁸⁾ zugesetzt, wobei sich die Reaktionslösung erwärmt. Unter DC-Kontrolle rührt man bei 30–40°C solange, bis **2** bzw. **3** nicht mehr vorhanden sind. Die Reaktionszeit beträgt je nach Aktivität des Mangandioxids 10–20 h (**2/3**: *R_f* = 0.85 in *n*-Hexan/Essigester 3:1 V/V). Das Mangandioxid wird abgesaugt, durch Aufschlännen in warmem Ethylenglycol gewaschen, Haupt- und Waschlösung vereinigt, mit 80 ml CH₂Cl₂ versetzt und mit ges. KCl-Lösung ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit MgSO₄ getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Rotavapor verbleibt ein orangebraunes viskoses Öl, das durch SC aufgetrennt wird (*d* = 2.5 cm, *l* = 80 cm, Aluminiumoxid neutral, Aktivitätsstufe 1; *n*-Hexan/Essigester 3:1 V/V). Man erhält reine Fraktionen an **16** und **17**, nach Entfernen des Elutionsmittels und Umkristallisieren aus Ethanol 385 mg (47%, bez. auf **2**) **16**, orange Nadeln, Schmp. 57°C (EtOH), *R_f* = 0.66 (*n*-Hexan/Essigsäure-me-

thylester 3:1); 187.6 mg (55%, bez. auf **3**) **17**, orange Nadeln, Schmp. 73–74°C (EtOH), $R_f = 0.81$ (*n*-Hexan 3:1).

rac-**16**: IR (KBr): 3015 cm^{-1} (=C–H), 2985 (CH_2), 2940 (CH_2), 2840 (CH_3), 1590 (C=C), 1545 (C=C), 1530 (C=C), 1500 st (NO_2), 1460 (C–H), 1390, 1330 st (NO_2), 1300, 1260, 1245 st (–C–O), 1190, 1065 (=C–O). – UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 260 nm (4.48), 290 sh (4.08), 380 sh (3.48), 430 (3.28). – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.40$ (d, 1H, 11- H_b , $^2J_{11a,11b} = 9.7$, $^4J_{11b,7/10} = 1.2$ Hz), -0.06 (d, 1H, 11- H_a), 4.04 (s, 3H, OCH_3), 7.04 (pt*, 1H, 8-H, $^3J_{8,9} = 9.1$ Hz), 7.09 (d, 1H, 4-H**, $^3J_{3,4} = 9.0$ Hz), 7.23 (pt, 1H, 9-H), 7.51 (d verbreitert, 2H, 5-H/7-H), 7.75 (d, 1H, 10-H, $^3J_{10,9} = 9.9$ Hz); * Pseudotriplett (dd); ** teilweise von 8-H überlagert. – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.89 MHz, CDCl_3): $\delta = 33.59$ (t, CH_2 , Methanobrücke), 58.59 (q, OCH_2), 108.08 (s, C-1), 114.98 (d, C-4), 118.69 (s, C-6), 126.72, 128.19 (d, C-Aromat), 128.93 (s, C-2), 130.78, 131.58, 133.45 (d, C-Aromat), 154.31 (s, C-3). – MS (100 eV, 80°C): m/z (%) = 217 (M, 13.3), 200 (M – OH, 1.9), 171 (M – NO_2 , 9.7), 156 (M – NO_2 – CH_3 , 23.7), 128 (C_{10}H_8 , 100).

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_3$ (217.2) Ber. C 66.35 H 5.10 N 6.45
Gef. C 66.18 H 5.18 N 6.22
Ber. 217.0739 Gef. 217.0740 (MS)

rac-**17**: IR (KBr): 2970 cm^{-1} (CH_2), 2950 (CH_2), 1565 (C=C), 1530 st ($\text{NO}_2/\text{C}=\text{C}$), 1500 (C=C), 1450 (C–H), 1380 (CH_3), 1335 st (NO_2), 1250 (=C–O), 1220, 1200, 1135, 1120, 1080, 980, 860, 835, 800, 780, 730 st. – UV/VIS (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 253 nm (4.46), 276 sh (4.26), 340 sh (3.62), 410 (3.30). – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.44$ (d, 1H, 11- H_a , $^2J_{11a,11b} = 10.2$, $^4J_{11a,5} = 1.0$ Hz), -0.11 (d, 1H, 11- H_b), 4.40 (s, 3H, OCH_3), 7.34–7.22 (m, 2H, 8-H/9-H*, überlagert von 5-H), 7.31 (d, 1H, 5-H), 7.48 (d, 1H, 7-H), 7.65 (d, 1H, 4-H, $^3J_{4,5} = 9.5$ Hz), 7.77 (d, 1H, 10-H). – MS (100 eV, 40°C): m/z (%) = 217 (M, 56.7), 200 (M – OH, 12.8), 170 (M – HNO_2 , 33.1), 156 (M – NO_2 – CH_3 , 30.3), 140 (C_{11}H_8 , 45.6), 128 (C_{10}H_8 , 100); * Teilspektrum höherer Ordnung, ABCD-System mit 7-, 8-, 9-, 10-H.

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_3$ (217.2) Ber. C 66.35 H 5.10 N 6.45
Gef. C 65.89 H 5.17 N 6.78

5,5'-Dinitro-2,2'-bibicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen (*meso*-**18**): Eine Suspension von 706 mg (3.78 mmol) **2** und 2.0 g (37.2 mmol) enthanolfreiem NaOCH_3 (Merck) in 60 ml wasserfreiem Ethylenglycol-dimethylether wird 6 d bei 25°C unter Feuchtigkeitsausschluß gerührt. Man gießt auf Eis, neutralisiert mit konz. HCl und extrahiert mehrmals mit CHCl_3 . Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. KCl-Lösung gewaschen, mit MgSO_4 getrocknet, das Lösungsmittel wird im Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand durch SD gereinigt (Kieselgel; CHCl_3 ; $d = 2.5$ cm, $l = 50$ cm). Im Vorlauf wird nicht umgesetztes **2** zurückgewonnen, die sich anschließende orange Zone fängt man auf und reinigt weiter mittels PS-Chromatographie an Kieselgel mit Cyclohexan/Diethylether (9:1 V/V) als Laufmittel. Nach zweimaliger Plattenentwicklung wird eine orangefluoreszierende Zone ($R_f = 0.38$) ausgekratzt und mit Essigester im Ultraschallbad eluiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man *meso*-**18** als oranges Öl, 39.3 mg (5.6%, verunreinigt), gelbe Fluoreszenz bei 366 nm. – IR (Film): 3060 cm^{-1} (=C–H) 2960 (CH_2), 1570 (C=C), 1540 (C=C),

1495 st (NO_2), 1450 (C–H), 1395 (C–H), 1315 st (NO_2). – UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 236 nm (4.57), 255 sh (4.44), 310 sh (4.31), 404 (4.15). – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.25$ (d, 1H, 11- $\text{H}_a/11'$ - H_a , $^2J_{11a,11b} = 17.6$ Hz), -0.18 (d, 1H, 11- $\text{H}_b/11'$ - H_b , $^4J_{11b,7/10} = 1.1$ Hz), 7.08 (d, 1H, 10-H/10'-H, $^3J_{10,9} = 9.2$ Hz), 7.29 (m, 2H, 3-H/3'-H und 9-H/9'-H), 7.54 (pt*, 1H, 8-H/8'-H, $^3J_{8,9} = 9.3$ Hz), 8.36 (d, 1H, 4-H/4'-H, $^3J_{3,4} = 10.3$ Hz), 8.47 (d, 1H, 7H/7'-H, $^3J_{7,8} = 8.5$ Hz); * Pseudotriplett (eigentlich dd). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.89 MHz, CDCl_3): $\delta = 34.45$ (t, CH_2 , Methanobrücke), 109.05, 119.05 (s, C-1/6), 124.48 (d, C-Aromat), 128.84, 129.25, 129.42 (C-Aromat), 129.93, 131.29, 132.40 (C-Aromat), 147.84 (C-5/5'). – MS (100 eV, 225°C): m/z (%) = 373 (M + 1, 24.9), 372 (M, 100), 355 (M – OH, 17.8), 326 (M – NO_2 , 12.6), 280 [M – 2 NO_2 , 73.2].

CAS-Registry-Nummern

1: 2443-46-1 / (\pm)-**2**: 118372-00-2 / (\pm)-**3**: 118372-01-3 / (\pm)-**4**: 118684-43-8 / (\pm)-**5**: 118684-44-9 / (\pm)-**6**: 118684-45-0 / (\pm)-**7**: 118684-46-1 / (\pm)-**8**: 118684-47-2 / (\pm)-**9**: 118684-48-3 / (\pm)-**10**: 118684-49-4 / (\pm)-**11**: 118684-50-7 / (\pm)-**12**: 118684-51-8 / (\pm)-**13**: 118684-52-9 / (\pm)-**14**: 118684-53-0 / (\pm)-**15**: 118684-54-1 / (\pm)-**16**: 118684-55-2 / (\pm)-**17**: 118684-56-3 / (\pm)-**18**: 118684-57-4 / (Z)-[(4)- $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_2$]: 619-93-2 / (E)-[(4)- $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_2$]: 736-31-2

- ¹ G. Lautenschläger, *Dissertation*, Univ. Heidelberg, 1988.
- ² R. Neidlein, G. Lautenschläger, *Chem.-Ztg.* **112** (1988) 143.
- ³ R. Neidlein, G. Lautenschläger, *Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.)* **321** (1988) 931.
- ⁴ R. Neidlein, U. Jäschke, A. Gieren, G. Weber, Th. Hübner, *Angew. Chem.* **97** (1985) 356; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 346.
- ⁵ R. Neidlein, C.-M. Radke, E. Hädicke, A. Gieren, *Chem. Ber.* **116** (1983) 2881.
- ⁶ R. Neidlein, U. Jäschke, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1359.
- ⁷ R. Neidlein, U. Jäschke, *Chem. Ber.* **121** (1988) 260.
- ⁸ E. Vogel, W. A. Böll, *Angew. Chem.* **78** (1966) 755; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5** (1966) 733.
- ⁹ M. Makosza, J. Golinski, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 3495.
- ¹⁰ M. Makosza, J. Golinski, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 1488.
- ¹¹ M. Makosza, S. Ludwiczak, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 4562.
- ¹² M. Makosza, K. Wojcicichowski, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 4791.
- ¹³ M. Makosza, J. Winiarski, *Chem. Lett.* **1984**, 1623.
- ¹⁴ M. Makosza, J. Golinski, D. Dziejowska-Baran, J. Baran, *Chem. Lett.* **1984**, 1619.
- ¹⁵ M. Makosza, S. Ludwiczak, *Synthesis* **1986**, 50.
- ¹⁶ M. Makosza, T. Glinka, *J. Org. Chem.* **48** (1983) 3861.
- ¹⁷ M. Makosza, B. Chilinska, B. Mudryk, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 8.
- ¹⁸ M. Makosza, A. Kinowski, W. Danikiewicz, B. Mudryk, *Liebigs Ann. Chem.* **1986**, 69.
- ¹⁹ M. Makosza, J. Winiarski, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 1495.
- ²⁰ M. P. Cava, M. V. Lakshimikantham, *J. Org. Chem.* **35** (1970) 1867.
- ²¹ A. D. Mease, M. J. Strauss, I. Hormann, J. Andrews, R. M. Keefer, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 1797.
- ²² J. Meisenheimer, *Liebigs Ann. Chem.* **323** (1902) 205.
- ²³ M. J. Strauss, *Chem. Rev.* **70** (1970) 668.
- ²⁴ W. Klug, *Dissertation*, Univ. Köln, 1972.
- ²⁵ F. Effenberger, H. Klenk, *Chem. Ber.* **109** (1976) 769.
- ²⁶ M. Hesse, H. Meier, B. Zeeb, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1984.
- ²⁷ F. C. Withmore, F. H. Hamilton, *Org. Synth., Coll. Vol.* **1** (1956) 492.
- ²⁸ A. J. Fatiati, *Synthesis* **1976**, 65.

[233/88]