

# Neue 1,6-Methano[10]annulen-Derivate mit „parallelen Dreifachbindungen“<sup>☆†‡</sup>

Richard Neidlein\* und Ulrich Kux<sup>†‡</sup>

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

Eingegangen am 14. März 1994

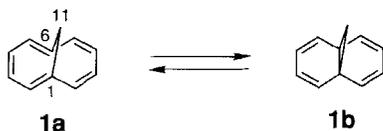
**Key Words:** 1,6-Methano[10]annulenes, ethinyl-substituted / Parallel triple bonds

## New 1,6-Methano[10]annulene Derivatives with "Parallel Triplebonds"<sup>☆†‡</sup>

The *peri*-ethinyl-substituted 1,6-methano[10]annulenes **2–5** were synthesized starting from **1c** or **1d**. Hydrolysis of **4** yielded **6**; compounds **7** and **8** were isolated as undesired

side-products of these syntheses. The interactions between the "parallel triplebonds" were investigated.

Die Chemie des 1,6-Methano[10]annulens **1**, das vor fast dreißig Jahren erstmalig von Vogel et al.<sup>[1]</sup> synthetisiert wurde, ist in jüngster Zeit wieder in den Blickpunkt eines breiteren Interesses gerückt, nachdem man entdeckt hatte, daß bei Cyclopropanierungs-Reaktionen von C<sub>60</sub><sup>[2]</sup> mit Diazoalkanen und Diazoacetaten Strukturen auf der Oberfläche entstehen, die sich formal vom  $\pi$ -homoaromatischen 1,6-Methano[10]annulen (**1a**) oder seinem  $\sigma$ -homoaromatischen Valenzisomeren **1b** mit Bisnorcaradien-Struktur ableiten lassen.



Die Befunde der spektroskopischen Untersuchungen der auf diese Weise erhaltenen Fullerene mit Methanobrücken (Fulleroide) zeigten erstaunliche Übereinstimmung mit jenen der methanoüberbrückten Annulene. Die Chemie der Funktionalisierung der Fullerene beschränkt sich momentan meist noch auf die Darstellung monosubstituierter Derivate, da bei Mehrfachsubstitution Isomergemische entstehen, die sich nur schwer trennen und charakterisieren lassen<sup>[3]</sup>. Ein interessanter neuer Weg zur Synthese ungewöhnlicher Modifikationen des Kohlenstoffs ist der Versuch, aus kleinen Molekülen totalsynthetisch gezielt größere Netzwerke aufzubauen, die (fast) nur aus Kohlenstoff bestehen; auf diesem Wege könnten dann als Fernziel auch C<sub>60</sub> sowie regiospezifisch mehrfachsubstituierte Fullerene-Derivate zugänglich werden. Als hierfür geeignete Ausgangsverbindungen bieten sich mehrfach alkinyle Verbindungen an, aus denen z.B. gemäß Vollhardt et al.<sup>[4]</sup> durch Übergangsmetallkomplex-Katalyse [*n*]Phenylene und gemäß Diederich et al.<sup>[5]</sup> durch oxidative Hay-Kupplung graphitähnliche Strukturen erhalten werden können. Dabei

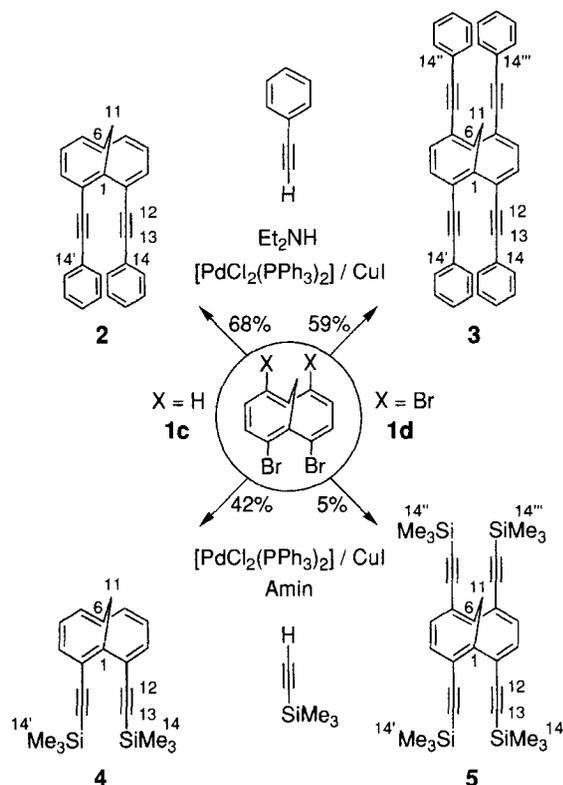
spielen Verbindungen mit „parallelen Dreifachbindungen“<sup>[6]</sup> eine besondere Rolle. Diese wurden schon vor mehr als zwanzig Jahren insbesondere von Sondheimer et al.<sup>[7]</sup> sowie Staab et al.<sup>[8]</sup> intensiv erforscht, wobei die Autoren in ihren Untersuchungen meist von *peri*-1,8-dialkinylierten Naphthalin-Derivaten ausgingen. Nachdem diesem interessanten Forschungsgebiet lange Zeit keine Beachtung mehr geschenkt wurde, beschreiben wir nun die Synthesen der neuen mehrfach alkinyle 1,6-Methano[10]annulen-Derivate **2–8**<sup>[9a]</sup>, die durch Palladium/Kupfer-katalysierte Kupplungs-Reaktionen zugänglich sind. Diese Verbindungen sind geeignet, um aus ihnen durch Übergangsmetallkomplex-Katalyse via Metallacyclus Produkte zu erhalten, die Teilstrukturen der Cyclopropanierungs-Produkte von C<sub>60</sub> entsprechen. Dabei ist es gleichfalls von Interesse, unsere anhand der neuen 1,6-Methano[10]annulen-Derivate erhaltenen Ergebnisse mit jenen der Naphthalin-Chemie<sup>[7,8]</sup> zu vergleichen.

Ausgehend von den aus unsubstituiertem 1,6-Methano[10]annulen leicht zugänglichen 2,10-Dibrom-1,6-Methano[10]annulen (**1c**)<sup>[10]</sup> sowie 2,5,7,10-Tetrabrom-1,6-Methano[10]annulen (**1d**)<sup>[10]</sup> erhielten wir durch modifizierte Heck-Reaktion gemäß der Variante von Hagihara et al.<sup>[11]</sup> mittels Palladium(II)/Kupfer(I)-Katalyse durch Kupplung mit Phenylacetylen die neuen 1,6-Methano[10]annulen-Derivate **2** und **3** bzw. mit (Trimethylsilyl)acetylen (TMSA) **4** und **5** (Schema 1).

Alle Kupplungs-Reaktionen wurden in aminischen Lösungsmitteln unter milden Reaktionsbedingungen mit sehr guten Ausbeuten durchgeführt. Da die gewünschten Produkte jedoch nur sehr schwierig durch mehrfach wiederholte säulenchromatographische Reinigung von unerwünschten Nebenprodukten abzutrennen waren, reduzierten sich die Ausbeuten z.T. erheblich. Die neuen Produkte sind gelbe (**2**, **4**) bzw. orangefarbene (**3**, **5**) an der Luft bei Raumtemperatur stabile Feststoffe, die nach der Aufarbeitung als Öle anfielen und erst nach einiger Zeit erstarrten. Sie fluoreszieren auf der DC-Karte bei 366 nm grün (**2**, **5**),

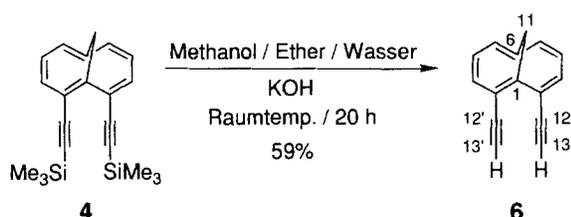
[\*] Teil der Dissertation von U. K. (Lit.<sup>[9c]</sup>). – [†‡] Gegenwärtige Adresse: Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University, Tokyo, Japan.

Schema 1



blau (4) bzw. gelborange (3). Die Fluoreszenz ist bei allen uns bekannten 1,6-Methano[10]annulen-Derivaten zu beobachten, bei denen ein oder mehrere Dreifachbindungen mit dem aromatischen Grundgerüst konjugiert sind. Bei Anwesenheit von selbst drei *peri*-Alkylsubstituenten unterdrückt jedoch bereits ein einziger Bromsubstituent in der noch verbleibenden *peri*-Position die Fluoreszenz vollständig.

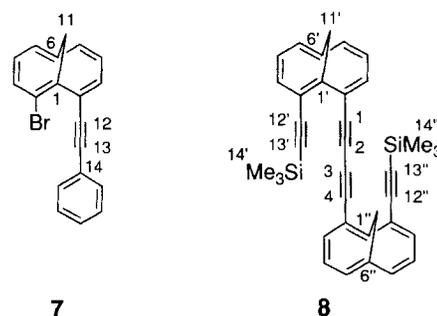
Durch alkalische Hydrolyse in methanolischer Lösung<sup>[12]</sup> kann 4 zu 6 unter milden Reaktionsbedingungen ohne die Entstehung von Nebenprodukten desilyliert werden.



Entfernt man bei der anschließenden Aufarbeitung das Lösungsmittel bei Raumtemperatur im Vakuum, so wird das vorher gelbliche Reaktionsgemisch bei hoher Konzentration schlagartig dunkel, und nach kurzer Zeit flockt ein dunkelbrauner, amorpher Niederschlag aus, der nur noch zu einem geringen Anteil aus 6 besteht. 6 konnte jedoch bei -30 aus einer konzentrierten Hexan-Lösung in Form gelber Nadeln ausgefällt werden; es fluoresziert auf der DC-Karte bei 366 nm blau. Die schon für das 6 entsprechende 1,8-Diethylnaphthalin<sup>[7]</sup> gefundene Instabilität ist im Falle von 6 stärker ausgeprägt: so verfärbt sich 6 bereits nach kurzer Zeit bei Raumtemperatur an der Luft braun, und

beim Erwärmen verwandelt es sich – vermutlich durch Polymerisation – in einen graubraunen Rückstand, weshalb kein Schmelzpunkt bestimmt werden kann.

Bei Synthesen von 2 wurde auch stets das unerwünschte Monosubstitutionsprodukt 7 erhalten, das sich säulenchromatographisch nur schwierig von 2 abtrennen ließ; die Ausbeute von 7 konnte jedoch durch Optimierung der Reaktionsbedingungen niedrig gehalten werden. 7 ist ein gelbes Öl, das auch nach wochenlanger Lagerung bei -30 nicht erstarrte und auf der DC-Karte bei 366 nm nicht fluoreszierte.



Bei der Darstellung von 4 entstanden jeweils mehrere Nebenprodukte, von denen das Dimerisierungsprodukt 8 als gelber Feststoff (Diastereomerenmischung) erhalten werden konnte, der bei 366 nm auf der DC-Karte stark hellgrün fluoresziert. Das Butadiin-Derivat 8 zeigt im IR-Spektrum die Schwingung der C–C-Dreifachbindung mit einem Trimethylsilyl-Substituenten bei 2142 cm<sup>-1</sup>; die Valenzschwingung der C–C-Dreifachbindung der Butadiin-Einheit ist aufgrund der Symmetrie des Moleküls und der nahezu identischen Substitution nicht zu sehen. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum erscheinen für die vier C-Atome der Butadiin-Einheit zwei Signale bei δ = 81.3 sowie 83.2, und die C-Atome der Dreifachbindungen mit einem Trimethylsilyl-Substituenten sind bei δ = 101.2 sowie bei 103.3 zu sehen. Das Massenspektrum belegt die Abspaltung einer sowie beider Trimethylsilyl-Gruppen; als Basispeak findet man die Trimethylsilyl-Gruppe, was auch bei ähnlichen Verbindungen zu beobachten ist.

Die spektroskopischen Daten der Verbindungen 2–5 werden im folgenden exemplarisch anhand von 2 und 5 erläutert.

Das UV-Spektrum von 2 zeigt Banden bei 243, 271, 310 (sh) sowie 365 nm und läßt sich in guter Näherung additiv aus den Banden der isolierten Chromophore Benzol (243 nm) und 1,6-Methano[10]annulen (271 und 365 nm) zusammensetzen<sup>[13]</sup>. Dies läßt den Schluß zu, daß nur zu einem geringen Anteil eine Delokalisierung der π-Elektronen der beiden aromatischen Systeme Phenyl bzw. 1,6-Methano[10]annulenyl über die Dreifachbindung erfolgt, und dies steht im Einklang mit der Erwartung, daß die beiden Phenylringe aus sterischen Gründen aus der Ebene des 1,6-Methano[10]annulen-Gerüsts herausgedreht sind. Im IR-Spektrum erscheint das Signal der Absorption der C–C-Dreifachbindung bei 2139 cm<sup>-1</sup>.

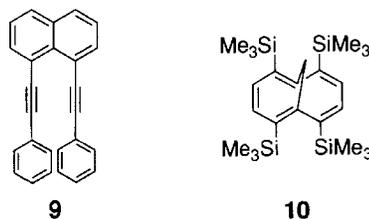
Von besonderem Interesse war es, die gegenseitige Beeinflussung der Dreifachbindungen in 2 zu untersuchen, wor-

über vor allem die NMR-Spektren Auskunft erteilen sollten. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie ist zur Klärung derartiger Fragestellungen die Methode der Wahl, da sich eine Veränderung der Elektronendichte von H-Atomen empfindlich auf den Betrag der chemischen Verschiebung auswirkt. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **2** zeigt für die beiden Brückenprotonen 11a/b-H ein scharfes Singulett bei  $\delta = -0.25$ . Dies läßt auf die postulierte symmetrische Struktur des Moleküls schließen. Die aromatischen H-Atome erscheinen im Bereich von  $\delta = 7.16-7.54$ . Diese Signale lassen sich nicht exakt zuordnen und entsprechen hinsichtlich ihrer Intensität insgesamt 16 Protonen. Die Signallage der aromatischen Protonen von **2** läßt gleichfalls Rückschlüsse auf die Molekülstruktur zu: sie absorbieren – verglichen mit der chemischen Verschiebung der Protonen von Benzol bei  $\delta = 7.26$ <sup>[14]</sup> – im gleichen Bereich; dies ist ein Indiz dafür, daß sich beide Phenylringe in **2** für eine gegenseitige Beeinflussung nicht nahe genug sind. Im Falle von ähnlichen Verbindungen mit mehr oder weniger parallelen Phenylringen spricht die Signallage der aromatischen Protonen eindeutig für eine gegenseitige Beeinflussung, die sich in einer Hochfeldverschiebung durch den abschirmenden Anisotropie-Einfluß des jeweils benachbarten Phenylrings bemerkbar macht. Beispiele hierfür sind 1,8-Diphenylnaphthalin ( $\delta = 6.85$ )<sup>[15]</sup> sowie [2.2]Paracyclophan ( $6.37$ )<sup>[16]</sup>. Die zum Studium dieses Effekts optimale Referenz-Verbindung ist das **2** entsprechende 1,8-Bis(phenylethynyl)-naphthalin (**9**), in dem die Phenylringe als Multipllett bei  $\delta = 7.13$  absorbieren<sup>[17]</sup>.

#### Verbindungen **9** und **10**

Die im Vergleich zu 1,8-Diphenylnaphthalin „verminderte Abschirmung“ ist sowohl bei **9** als auch bei **2** auf einen vergrößerten Abstand zwischen den Phenylringen zurückzuführen, der auf einer Abstoßung zwischen den Dreifachbindungen beruht. Dies ist im Falle von **9** durch eine Röntgenstrukturanalyse belegt<sup>[18]</sup>, die erkennen läßt, daß die Dreifachbindungen von der linearen Anordnung voneinander weggebogen sind. Schon der Abstand zwischen den beiden dem Naphthalin-Gerüst benachbarten Atomen der Dreifachbindung ist durch Spreizung der Winkel an den *peri*-Positionen C-1 und C-8 vergrößert. Durch Abwinkelung der Dreifachbindungen erreicht bereits der Abstand zwischen den Zentren der Dreifachbindungen annähernd die normale Summe der „van der Waals-Radien“ von  $\pi$ -Bindungen<sup>[19]</sup>. Diese Befunde lassen vermuten, daß die gegenseitige Beeinflussung der Dreifachbindungen beim 1,6-Methano[10]annulen-Derivat **2** größer ist als im Falle des Naphthalin-Derivats **9**, da sich die C-Atome der *peri*-Positionen C-2/10 in **2** durch die gewinkelte Ringstruktur noch näher sind als die entsprechenden Positionen in **9**. Als direkte Folge der daraus resultierenden größeren Abstoßung der Dreifachbindungen sind somit auch die Phenylringe weiter voneinander entfernt und beeinflussen sich, wenn überhaupt, nur noch in geringerem Maße. Dies hat beim Versuch der C–C-Bindungsknüpfung zwischen den Atomen der Dreifachbindung durch metallorganische Komplexverbindungen einen unmittelbaren Einfluß auf das vom Naphthalin-Derivat **9** verschiedene Reaktionsverhalten die-

ser Substanzen, wie wir zeigen konnten<sup>[9c]</sup>. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **2** weist für die Brücke C-11 ein Signal bei  $\delta = 35.5$  und für die C-Atome der beiden Dreifachbindungen C-12/13/12'/13' zwei Signale bei  $\delta = 89.2$  und  $94.9$  auf. Die tertiären aromatischen C-Atome ergeben – entsprechend den Erwartungen für eine symmetrische Struktur – insgesamt 6 Signale, die im Bereich von  $\delta = 127.6-134.3$  erscheinen.



*Struktur von 5:* Die Verbindung kann als ein Derivat des 2,5,7,10-Tetrakis(trimethylsilyl)-1,6-methano[10]annulens (**10**)<sup>[20]</sup> angesehen werden. Im Falle von **5** sind die Trimethylsilylgruppen jedoch jeweils über eine Dreifachbindung an das 1,6-Methano[10]annulen-Gerüst gebunden. Interessant war nun, ob die Trimethylsilyl-Gruppen in **5** ebenso wie in **10** das Molekülgerüst so stark verzerren, daß der aromatische Charakter des 1,6-Methano[10]annulens aufgehoben wird; in diesem Falle läge **5**, wie auch **10**, in einer Cyclopolyolefin-Struktur vor. Zur Klärung dieses Sachverhalts wurden ebenfalls vor allem die NMR-Spektren herangezogen. Das UV-Spektrum von **5** zeigt Banden bei 205, 244, 267 (sh), 315 sowie bei 411 nm; letztere Absorption verursacht die orange Farbe der Substanz. Im IR-Spektrum erscheint die Absorption der Valenzschwingung der C–C-Dreifachbindung bei  $2140\text{ cm}^{-1}$ . Wie für eine symmetrische Struktur auch zu erwarten wäre, treten im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nur 3 Singulets auf: die Brücken-H-Atome 11a/b-H erscheinen bei  $-0.20$ , die insgesamt 36 Protonen der Trimethylsilyl-Gruppen bei  $\delta = 0.27$  und die tertiären H-Atome 3/4/8/9-H bei  $\delta = 7.37$ . Die Signallage der tertiären H-Atome ist typisch für einen Aromaten; auch diejenige der Brückenprotonen bei hohem Feld deutet auf das Vorliegen eines aromatischen Systems hin. Die chemische Verschiebung entspricht in etwa dem für das disubstituierte **4** gefundenen Wert von  $\delta = -0.40$ . In **10** hingegen absorbiert zum Vergleich die Methylenbrücke bei  $\delta = 1.53$ <sup>[20]</sup>. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **5** tritt für die Trimethylsilyl-Gruppen nur ein Signal bei  $\delta = 0.1$  auf, die C-Atome der Dreifachbindungen absorbieren bei  $\delta = 103.2$  bzw.  $103.5$ , und das Brücken-C-Atom C-11 bei einem für aromatische 1,6-Methano[10]annulen-Derivate typischen Wert von  $\delta = 35.8$ . Die tertiären C-Atome C-3/4/8/9 ergeben erwartungsgemäß nur ein Signal ( $\delta = 135.9$ ).

Diese spektroskopischen Daten belegen eindeutig, daß **5** als ein aromatisches 1,6-Methano[10]annulen-Derivat vorliegt. Im Vergleich zu **10** sind sich die Trimethylsilyl-Gruppen in **5** offensichtlich nicht nahe genug, um durch gegenseitige Abstoßung die Ringstruktur zu verzerren und somit die Aromatizität aufzuheben; die Dreifachbindungen in **5** wirken somit wie eine „molekulare Feder“.

Der *BASF-Aktiengesellschaft*, der *Bayer AG* und der *Hoechst AG*, dem *Verband der Chemischen Industrie*, *Fonds der Chemie* sowie der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für besondere Unterstützung unserer Untersuchungen, Frau *U. Hertle* und Herrn Dr. *W. Kramer* für die Aufnahme der NMR-Spektren, den Herren *H. Rudy* und *P. Weyrich* für die Anfertigung der Massenspektren und Elementaranalysen sowie Herrn *K. Fritz* für die Mithilfe bei den Synthesen einiger Verbindungen. *U. K.* dankt der *Ciba-Geigy Foundation (Japan) for the Promotion of Science* für ein Stipendium.

## Experimenteller Teil

Säulenchromatographie: Kieselgel (Korngröße 0.063–0.2 mm), Merck. – Dünnschichtchromatogramme: Polygram Sil G/UV<sub>254</sub>-Fertigfolien (0.25 mm Kieselgel mit Fluoreszenzindikator), Macherey & Nagel. – Schmelzpunkte (nicht korrigiert): Schmelzpunkt-Mikroskop der Fa. Reichert (Wien). – UV: Spektralphotometer DMR 4, Carl Zeiss (Oberkochen). – IR: Gitterspektrometer 325, Perkin-Elmer. – MS: MAT-311 A (70 eV), Varian. – <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR: WM-250, Bruker, TMS interner Standard (250.13 MHz für <sup>1</sup>H und 62.89 MHz für <sup>13</sup>C). – Elementaranalysen: automatischer C-, H- und N-Analysator, Heraeus. – Alle verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden gereinigt und getrocknet. Die Experimente wurden in zuvor ausgeheizten, dreimal evakuierten sowie anschließend mit trockenem Argon als Schutzgas gefüllten Apparaturen durchgeführt.

*2-Brom-10-(phenylethynyl)bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen (7)* und *2,10-Bis(phenylethynyl)bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen (2)*: Durch eine Lösung von 3.0 g (10 mmol) 2,10-Dibrom-1,6-methano[10]annulen (**1c**), 80 mg (0.40 mmol) Kupfer(I)-iodid und 280 mg (0.4 mmol) Bis(triphenylphosphan)palladium(II)-chlorid in 90 ml Diethylamin wird zur vollständigen Entfernung von Sauerstoff mittels einer Pasteur-Pipette ca. 15 min Argon geleitet. Danach werden über ein Septum mit einer Spritze 2.55 g (25 mmol) Phenylacetylen zugegeben, und die Lösung wird bei Raumtemp. unter Argon gerührt. Nach 9 d werden zur Vervollständigung der Reaktion 102 mg (1.0 mmol) Phenylacetylen, 19 mg (0.10 mmol) Kupfer(I)-iodid und 70 mg (0.10 mmol) Bis(triphenylphosphan)palladium(II)-chlorid zugegeben. Es wird 2 d auf 75°C erhitzt und zum Schluß noch 2 d bei Raumtemp. gerührt. Nach insgesamt 13 d wird der entstandene Niederschlag abfiltriert, sorgfältig mit Ether gewaschen, das Filtrat im Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet. Zum Rückstand werden 150 ml Dichlormethan und 50 ml 5proz. Salzsäure gegeben. Es wird gut durchgeschüttelt und nach erfolgter Phasentrennung die organische Phase noch zweimal mit je 50 ml Wasser gewaschen. Nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat wird mit Celite versetzt, im Rotationsverdampfer eingengt und säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, 25 × 3.5 cm, Hexan).

Fraktion 1: **7**, gelbes Öl, 470 mg (15%). – IR (Film):  $\tilde{\nu} = 2210 \text{ cm}^{-1}$  (C≡C), 1070 (C–Br). – UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 230 nm (4.29), 248 (4.24), 285 (4.58), 357 (4.31), 361 (4.30). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -0.37$  (d, <sup>2</sup>J<sub>11a,11b</sub> = 10.0 Hz, 1 H, 11a-H),  $-0.26$  (d, 1 H, 11b-H), 7.10 (m, 2H), 7.36 (m, 6H), 7.55 (m, 3H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 35.2$  (t, C-11), 89.8, 96.2 (s, C-12/13), 110.4 (s, C-1), 117.6, 122.1 (s, C-6/10), 123.9, 124.1 (s, C-2/14), 128.1 (d), 128.3 (d), 128.4 (d, 2 Signale übereinander), 128.5 (d), 129.0 (d), 130.2 (d), 131.2 (d), 132.3 (d), 134.8 (d). – MS (110°C), *m/z* (%): 322 (13) [M<sup>+</sup>, <sup>81</sup>Br], 320 (14) [M<sup>+</sup>, <sup>79</sup>Br], 241 (78) [M<sup>+</sup> – <sup>81</sup>Br], 239 (100). – C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>Br: ber. 320.0201 (<sup>79</sup>Br), gef. 320.0201 (<sup>79</sup>Br) (MS).

Elution mit Ether/Hexan (1:100) liefert Fraktion 2: Bicyclus **2**, gelber Feststoff, 1830 mg (54%), Schmp. 86–87°C. – IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 2139 \text{ cm}^{-1}$  (C≡C). – UV (Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 243 nm (4.47), 271 (4.61), 310 (4.22, sh), 365 (4.40). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -0.25$  (s, 2H, 11-H), 7.16 (m, 8H), 7.33 (m, 4H), 7.42 (m, 2H), 7.54 (m, 2H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 35.5$  (t, C-11), 89.2, 94.9 (s, C≡C), 115.0, 120.9, 122.8, 123.6 (s, C-1/2/6/10/14/14'), 127.6 (d), 127.9 (d), 128.0 (d), 129.5 (d), 131.6 (d), 134.3 (d). – MS (134°C), *m/z* (%): 342 (100) [M<sup>+</sup>], 265 (45) [M<sup>+</sup> – Ph]. – C<sub>27</sub>H<sub>18</sub> (342.1): ber. C 94.70, H 5.30; gef. C 94.30, H 5.36. – ber. 342.1409, gef. 342.1409 (MS).

*2,5,7,10-Tetrakis(phenylethynyl)bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen (3)*: Durch eine Lösung von 916 mg (2.0 mmol) 2,5,7,10-Tetrabrom-1,6-methano[10]annulen (**1d**), 20 mg (0.10 mmol) Kupfer(I)-iodid und 70 mg (0.10 mmol) Bis(triphenylphosphan)palladium(II)-chlorid in 20 ml Diethylamin wird zur vollständigen Entfernung von Sauerstoff mittels einer Pasteur-Pipette ca. 15 min Argon geleitet. Danach werden über ein Septum mit einer Spritze 1021 mg (10 mmol) Phenylacetylen zugegeben, und die Lösung wird bei Raumtemp. unter Argon gerührt. Nach 5 d wird 2 h auf 75°C erhitzt, filtriert, der Filtrerrückstand mit 30 ml Ether gewaschen, das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet. Er wird vollständig in 40 ml Dichlormethan gelöst und die Lösung mit 20 ml 5proz. Salzsäure gewaschen. Nach erfolgter Phasentrennung wird die organische Phase zweimal mit je 20 ml Wasser gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet, unter Zusatz von Celite im Rotationsverdampfer eingengt und säulenchromatographisch gereinigt [Kieselgel, 30 × 3.5 cm, Hexan/Dichlormethan (4:1)], 630 mg (59%) rotgelber Feststoff, der in 40 ml Ether gelöst wird; nach Zugabe von 80 ml Pentan wird bei –30°C abgestellt. Dünne orangefarbene Nadeln, Schmp. 133–134°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2200 \text{ cm}^{-1}$  (C≡C). – UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 205 nm (4.39), 244 (4.50), 267 (4.21, sh), 315 (4.60), 411 (4.49). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.07$  (s, 2H, 11-H), 7.09–7.27 (m, 12H, Ph), 7.35 (m, 8H, Ph), 7.57 (s, 4H, 3/4/8/9-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 36.0$  (t, C-11), 88.7, 97.1 (s, C≡C), 121.1 (s, C-1/6), 123.2, 123.3 (s, C-2/5/7/10/14/14'/14''/14'''), 128.0 (d), 128.1 (d), 131.7 (d), 134.7 (d). – MS (220°C), *m/z* (%): 542 (93) [M<sup>+</sup>], 465 (86) [M<sup>+</sup> – Ph], 463 (100).

*2,10-Bis(trimethylsilyl)ethynylbicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen (4)<sup>[9a]</sup>* und *1,4-Bis{10-(trimethylsilyl)ethynylbicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-2-yl}butadiin (8)*: Durch eine Lösung von 300 mg (1.0 mmol) 2,10-Dibrom-1,6-methano[10]annulen (**1c**), 4 mg (0.02 mmol) Kupfer(I)-iodid und 28 mg (0.04 mmol) Bis(triphenylphosphan)palladium(II)-chlorid in 5 ml Diethylamin wird zur vollständigen Entfernung von Sauerstoff mittels einer Pasteur-Pipette ca. 15 min Argon geleitet. Danach werden über ein Septum mit einer Spritze 250 mg (2.5 mmol) (Trimethylsilyl)acetylen zugegeben, und die Lösung wird bei Raumtemp. unter Argon gerührt. Nach 10.5 h werden 5 ml Wasser zugegeben, es wird viermal mit je 20 ml Hexan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden mit Natriumsulfat getrocknet, mit Celite versetzt und im Rotationsverdampfer eingengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, 29 × 2 cm, Hexan).

Fraktion 1: **4<sup>[9a]</sup>**, gelber, teils fester Rückstand; Umkristallisation aus Methanol. Dunkelgelbe Nadeln, 138 mg (42%), Schmp. 76°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2149 \text{ cm}^{-1}$  (C≡C), 1250 (Si–CH<sub>3</sub>, s), 1246 (Si–CH<sub>3</sub>, s). – UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 219 nm (4.23), 232 (4.18), 285 (4.46), 350 (4.18). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -0.40$  (s, 2H, 11-H), 0.26 (s, 18H, SiMe<sub>3</sub>), 7.08 (m, 2H, 4/8-H), 7.38 (m, 2H, 3/9- oder 5/7-H), 7.48 (m, 2H, 3/9- oder 5/7-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.2$  (q, SiMe<sub>3</sub>), 35.3 (t, C-11), 100.5, 104.4 (s, C-12/13/12'/13'), 114.0, 121.1, 122.5 (s, C-1/6/2/10), 127.4, 129.7, 136.2

(d, C-3/4/5/7/8/9). – MS (70°C), *m/z* (%): 334 (15) [M<sup>+</sup>], 261 (7) [M<sup>+</sup> – SiMe<sub>3</sub>], 73 (100) [SiMe<sub>3</sub><sup>+</sup>].

Elution mit Ether/Hexan (1:10) liefert Fraktion 2: Gelbroter, teils fester Rückstand. Erhitzen unter Rückfluß in Hexan; der unlösliche Rückstand ist Butadiin **8**. Gelber Feststoff, 1.5 mg (1%), Schmp. 152–154°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2142 cm<sup>-1</sup> (C≡C–SiMe<sub>3</sub>), 1248 (Si–CH<sub>3</sub>). – UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 228 nm (4.54), 272 (4.53), 305 (4.35, sh), 379 (4.34). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = –0.43 (m, 4H, 11'/11''-H), 0.21 (s, 18H, SiMe<sub>3</sub>), 7.03 (m, 4H, 4'/8'/4''/8''-H), 7.34 (m, 4H, 3'/9'/3''/9''-H), 7.41 (m, 4H, 5'/7'/5''/7''-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.1 (q, SiMe<sub>3</sub>), 35.4 (t, C-11'/11''), 81.3, 83.2 (s, C-1/2/3/4), 101.2, 103.3 (s, C-12'/13'/12''/13''), 115.6, 120.7, 121.7, 122.7 (s, C-1'/6'/1''/6''/2'/10'/2''/10''), 127.3 (d), 127.7 (d), 129.6 (d), 130.3 (d), 135.2 (d), 135.4 (d). – MS (193°C), *m/z* (%): 522 (6) [M<sup>+</sup>], 449 (7) [M<sup>+</sup> – SiMe<sub>3</sub>], 376 (5) [M<sup>+</sup> – 2 SiMe<sub>3</sub>], 73 (100) [SiMe<sub>3</sub><sup>+</sup>]. – C<sub>36</sub>H<sub>34</sub>Si<sub>2</sub>: ber. 522.2199, gef. 522.2199 (MS).

**2,5,7,10-Tetrakis[(trimethylsilyl)ethynyl]bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen (5)**: Zu einer Lösung von 458 mg (1.0 mmol) **2,5,7,10-Tetrabrom-1,6-methano[10]annulen (1d)**, 38 mg (0.20 mmol) Kupfer(I)-iodid und 281 mg (0.40 mmol) Bis(triphenylphosphan)palladium(II)-chlorid in einem Gemisch aus 30 ml Triethylamin und 20 ml Piperidin werden über ein Septum mit einer Spritze 491 mg (5.0 mmol) (Trimethylsilyl)acetylen gegeben. Die Lösung wird bei Raumtemp. unter Argon gerührt. Nach 67 h werden die flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Zum Rückstand werden insgesamt 110 ml Wasser, 190 ml Ether sowie 10 ml konz. Salzsäure gegeben, es wird dreimal mit je 100 ml Ether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet, mit Celite versetzt und im Rotationsverdampfer eingeeengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, 45 × 3.5 cm, Hexan). Umkristallisation aus Methanol. Orangefarbene Kristalle, 23 mg (5%), Schmp. 115–116°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2140 cm<sup>-1</sup> (C≡C), 1249 (Si–CH<sub>3</sub>, s). – UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 205 nm (4.39), 244 (4.50), 267 (4.21, sh), 315 (4.60), 411 (4.49). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = –0.20 (s, 2H, 11-H), 0.27 (s, 36H, SiMe<sub>3</sub>), 7.37 (s, 4H, 3/4/8/9-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.1 (q, SiMe<sub>3</sub>), 35.8 (t, C-11), 103.2, 103.5 (s, C≡C), 120.4 (s, C-1/6), 123.0 (s, C-2/5/7/10), 135.9 (d). – MS (159°C), *m/z* (%): 526 (25) [M<sup>+</sup>], 511 (2) [M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>], 453 (3) [M<sup>+</sup> – SiMe<sub>3</sub>], 438 (2) [M<sup>+</sup> – SiMe<sub>3</sub> – CH<sub>3</sub>], 73 (100) [SiMe<sub>3</sub>].

**2,10-Diethynylbicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen (6)**: Durch eine Lösung von 85 mg (0.25 mmol) **4** und 28 mg (0.5 mmol) fein gepulvertem Kaliumhydroxid in einem Gemisch aus 5 ml Methanol, 5 ml Ether und 0.5 ml Wasser wird zur vollständigen Entfernung von Sauerstoff mittels einer Pasteur-Pipette ca. 10 min Argon geleitet. Dann wird 20 h bei Raumtemp. unter Argon gerührt, mit

10 ml Wasser versetzt und viermal mit jeweils 10 ml Hexan extrahiert. Nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen mit Natriumsulfat wird im Ölpumpenvakuum bei Raumtemp. auf ca. 5 ml eingeeengt und bei –30°C abgestellt. 28 mg (59%) gelbe Nadeln, die schnell braun werden; das Produkt zersetzt sich beim Erhitzen und zeigt keinen Schmelzpunkt. – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3280 cm<sup>-1</sup> (C≡C–H, s), 2090 (C≡C). – UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 203 nm (4.09), 221 (4.13), 281 (4.59), 341 (4.09). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = –0.38 (s, 2H, 11-H), 3.39 (s, 2H, 13/13'-H), 7.15 (m, 2H), 7.49 (m, 4H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 35.3 (t, C-11), 82.8 (s, C-12/12'), 83.1 (d, C-13/13'), 114.7, 120.4, 121.5 (s, C-1/2/6/10), 127.5 (d), 130.1 (d), 135.1 (d). – MS (57°C), *m/z* (%): 190 (45) [M<sup>+</sup>], 189 (100) [M<sup>+</sup> – 1].

\* Herrn Professor Gerhard Fritz zum 75. Geburtstag gewidmet.

- [1] E. Vogel, H. D. Roth, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 145; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 228.  
 [2] [2a] T. Suzuki, Q. Li, K. C. Khemani, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7300. – [2b] L. Isaacs, A. Wehrsig, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 1231.  
 [3] A. Hirsch, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1189; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1138.  
 [4] R. Diercks, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 268; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 266.  
 [5] J. Anthony, C. B. Knobler, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 437; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 406.  
 [6] Parallel ist hierbei nicht im streng mathematischen Sinne zu verstehen.  
 [7] [7a] R. H. Mitchell, F. Sondheimer, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 1397. – [7b] *Tetrahedron* **1970**, *26*, 2141.  
 [8] J. Ipaktschi, H. A. Staab, *Tetrahedron Lett.* **1967**, *45*, 4403.  
 [9] [9a] **4** wurde bereits in unserem Arbeitskreis synthetisiert [9b], konnte nun aber erstmals als Feststoff erhalten und vollständig charakterisiert werden [9c]. – [9b] R. Winkler, Dissertation, Universität Heidelberg, **1990**. – [9c] U. Kux, Dissertation, Universität Heidelberg, **1993**.  
 [10] W. Klug, Dissertation, Universität Köln, **1972**.  
 [11] S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis* **1980**, 627.  
 [12] Die Synthese von **6** auf diesem Wege wurde bereits erfolglos versucht [9b].  
 [13] *UV-Atlas Organischer Verbindungen*, Butterworths, Verlag Chemie, **1966**.  
 [14] M. Hesse, H. Maier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, 2. Auflage, Georg Thieme Verlag, **1984**.  
 [15] H. O. House, R. W. Magin, H. W. Thompson, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 2403.  
 [16] D. J. Cram, C. K. Dalton, G. R. Knox, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1088.  
 [17] B. Bossenbroek, H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7111.  
 [18] A. E. Jungk, Dissertation, Universität Heidelberg, **1970**.  
 [19] H. A. Staab, J. Ipaktschi, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 1170.  
 [20] R. Neidlein, W. Wirth, A. Gieren, V. Lamm, T. Hübner, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 580; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 587.

[101/94]