

31. Synthesen von stellungsisomeren Alkoxyformylderivaten des 1,6-Methano[10]annulens

von Richard Neidlein¹⁾* und Georg Hartz²⁾

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

Herrn Prof. Dr. Dr. *h.c.mult.* Günther Wilke in grosser Dankbarkeit zum 60. Geburtstag gewidmet

(28.IX.84)

Syntheses of Positionisomeric Alkoxyformylderivatives of 1,6-Methano[10]annulenes

Different aldehydes of 1,6-methano[10]annulene – namely **3–6**, **11**, **12**, **15**, and **19** – were synthesized. They can be used as starting materials for synthetic reactions of other new bridged systems; the results of ¹H-NMR- and ¹³C-NMR measurements are included.

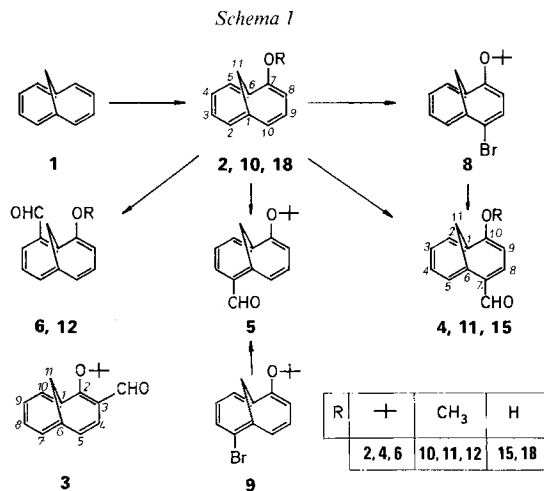
Im Rahmen der Synthese von Chinonmethidderivaten des 1,6-Methano[10]annulens **1** schienen uns formylsubstituierte *tert*-Butyl-äther geeignete Ausgangsprodukte zu sein für weitere Synthesen überbrückter Molekülsysteme, da einerseits die (*t*-Bu)-Gruppe leicht abspaltbar ist, andererseits die Formylgruppe den Aufbau verschiedenartiger Donorkomponenten ermöglicht. Die Ausgangsverbindung 7-(*tert*-Butoxy)-1,6-methano[10]annulen (**2**)³⁾ ist in einer dreistufigen Synthese in guter Ausbeute aus dem aromatischen Grundkörper **1** darstellbar [1].

Die Einführung einer Formylgruppe in **2** durch elektrophile aromatische Substitution, z. B. durch *Vilsmeier*-Synthese, war nicht möglich, da stets gleichzeitig die Ätherbindung gespalten wurde. Erfolgreich hingegen verlief die Umsetzung von lithiierten Alkoxyverbindungen von **1** mit Dimethylformamid (DMF). Zu diesem Zweck wurde **2** mit BuLi und der äquimolaren Menge Tetramethylethyldiamin (TMEDA) in Cyclohexan 3 h bei Raumtemp. gerührt und anschliessend mit DMF versetzt. Entgegen den Erwartungen entstand nicht das 3-Formylderivat **3** – bei der Metallierung von α -Methoxynaphthalin unter diesen Bedingungen war ausschliesslich Lithiierung in β -Stellung eingetreten [2] – sondern in einer Gesamtausbeute von 65% die drei isomeren Aldehyde **4** (22%), **5** (31%) und **6** (47%) (*Schema 1*). Während **4** und **5** als gelbe Kristalle anfielen, wurde **6** nur als Öl isoliert und als 2,4-Dinitrophenylhydrazon **7** charakterisiert.

¹⁾ Teilweise vorgetragen (1984 und 1985) von R. Neidlein an den Departments of Chemistry der Polnischen Akademie der Wissenschaften in Lodz, Warszawa (Warschau), der Institute für Organische Chemie der Universität und Technischen Hochschule Wroclaw (Breslau), am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung Mülheim/Ruhr, am Institut für Organische Chemie der Universität Krakow (Krakau), des Beilstein-Instituts, Frankfurt/Main, der Chemischen Gesellschaften in Basel, Bern, Bochum, Braunschweig, Fribourg/Suisse, und Köln.

²⁾ Teil der Dissertation von Gg. Hartz, Universität Heidelberg 1984.

³⁾ In [1c] wird **2** erstmals beschrieben; es ist jedoch keine Arbeitsvorschrift angegeben. Der *Exper. Teil* enthält eine Vorschrift, die bei 0,5 molarem Ansatz für die Umwandlung des Bromids in den Äther eine Ausbeute von 85% ergibt.



Die Strukturzuordnung der isomeren Aldehyde geschah hauptsächlich aufgrund ^1H - und ^{13}C -NMR Untersuchungen sowie im Falle von **4** und **5** durch Synthese aus den Bromderivaten **8** und **9**.

Während das Substitutionsmuster von **4** aus der Multipllettstruktur der aromatischen Protonen und der Triplettaufspaltung des über dem substituierten Ringteil gelegenen Brückenprotons hervorgeht, die von einer Fernkopplung mit den α -Protonen des Rings (M-Mechanismus) herrührt [3], lassen sich **5** und **6** nur anhand der chemischen Verschiebung von C(1) und C(6) sowie der α -Protonen des Rings unterscheiden, da beide Isomere jeweils zwei ABC- bzw. AMX-Systeme aufweisen. Die Brückenkopfatome C(1) und C(6) in **6** weisen – entsprechend den 1,8-substituierten Naphthalinverbindungen [4] – eine wesentlich grössere Verschiebungsdifferenz (12,6 ppm) als diejenigen von **5** (4,4 ppm) auf. Infolge des Anisotropieeffektes der beiden funktionellen Gruppen sind die α -Protonen von **5** gegenüber **6** deutlich tieffeldverschoben.

Eine Erklärung für die erhaltene Produktverteilung gibt die unterschiedliche Acidität von α - und β -Protonen in **1** [5]. Während die Acidität der β -Protonen von **1** mit der der H-Atome im Naphthalin übereinstimmen⁴⁾, sind die α -Protonen um etwa 2–3 pK-Einheiten acider. Diese durch die besondere Molekülgeometrie hervorgerufene Aciditätssteigerung der α -Protonen übertrifft die durch den induktiven Effekt der Ätherfunktion bewirkte Acidifizierung des β -Protons, so dass die Metallierung deshalb nur in α -Position erfolgen dürfte. Die Bevorzugung der peri-Metallierung, die beim Übergang zu weniger basischen Lösungsmitteln und damit entsprechend höherer Lewis-Säure-Acidität des Metallierungsreagenzes zunimmt (s. Tabelle), dürfte sich aus der zusätzlichen koordinativen Stabilisierung beim Angriff des Alkylolithiumreagenzes durch das O-Atom der Ätherfunktion [6] erklären lassen.

Da nicht auszuschliessen war, dass die (*t*-Bu)-Gruppe infolge sterischer Hinderung einen Angriff in 3-Stellung erschwert, wurde auch der Methyläther **10** [7] mit BuLi metalliert. Jedoch auch hierbei wurde kein 3-substituiertes Produkt isoliert. Im Gegensatz zum (2-*tert*-Butyl)äther **2** liess sich der Methyläther **10** nach *Vilsmeier* in mässiger Ausbeute (ca. 38%) zum *p*-substituierten Aldehyd **11** umsetzen.

⁴⁾ Das Verhältnis der Austauschgeschwindigkeitskonstanten für α - und β -Protonen beträgt im Naphthalin nur 1,6.

Tabelle. Metallierung von **2** in verschiedenen Lösungsmitteln

Lösungsmittel	Verhältnis ^{a)}		
	4	5	6
BuLi/TMEDA, Cyclohexan, RT.	22	31	47
BuLi/THF, – 50°	14	20	66
BuLi/Et ₂ O, 35°	7	7	85

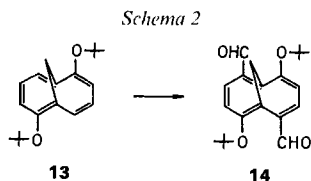
^{a)} Mittels GC bestimmt; GC-Säule: 25 m SE-54, 0,3 mmØ.

Die Metallierung von **2** eröffnete in präparativ nutzbarer Weise nur einen Zugang zum Isomeren **6**, wobei die Ausbeute nach Umsetzung mit BuLi in Et₂O unter Rückfluss (3 h) und nachfolgender Zugabe von DMF 69% (bez. auf DMF) betrug. Die beiden anderen Isomeren **4** und **5** wurden deshalb durch Halogenmetallaustausch und nachfolgende Reaktion mit DMF aus den Bromiden **8** sowie **9** hergestellt.

Nach langwierigen Versuchen zur Bromierung des Äthers **2** ergab das Zutropfen von Br₂ bei –70°C zu einer Lösung von **2** und überschüssigem Et₃N in CH₂Cl₂ und anschließendem langsamen Aufwärmen der Lösung (innerhalb) von 40 h) auf –5°C in 72% Ausbeute den in *p*-Stellung bromierten Äther **8**. Der Eintritt des Substituenten in *p*-Stellung geht aus der chemischen Verschiebung von H–C(3) sowie dem Aufspaltungsmuster der Brückenprotonen im ¹H-NMR-Spektrum hervor.

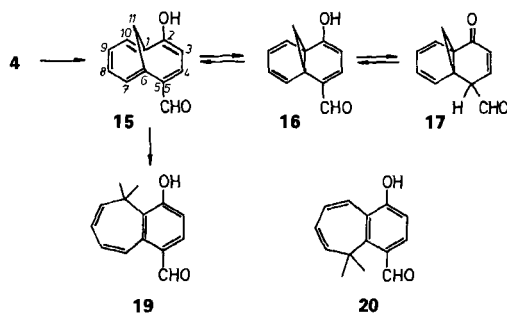
Der Halogen-Metallaustausch in **8** und **9** [8] liess sich mit BuLi in Et₂O bei –60°C durchführen und nach Umsetzung mit DMF bei –10°C gefolgt von Rühren (3 h) konnten **4** (76% Ausbeute) und **5** (80% Ausbeute) isoliert werden.

Der als Ausgangsprodukt für die Synthese von doppelt-donor-akzeptor-substituierten Chinonmethiden interessante Dicarbaldehyd **14** war entsprechend den oben geschilderten Erfahrungen, die eine stark begünstigte peri-Metallierung zeigten, in 50% Ausbeute durch Metallierung mit BuLi in Et₂O unter Rückfluss (4 h) und nachfolgende Zugabe von DMF aus dem in drei Stufen aus dem Grundkörper **1** darstellbaren Diether **13** [9] zugänglich (Schema 2). Die Struktur des Dialdehyds **14** wird durch die in den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren erkennbare C₂-Symmetrie bestätigt. Die Behandlung von **4** mit der halbäquimolaren Menge an TsOH in Benzol unter Rückfluss (8 min) ergab in 92% Ausbeute den Hydroxy-aldehyd **15**. Aldehyd **15** erwies sich als sehr empfindlich gegenüber Säuren, den Adsorbentien bei der SC sowie längerem Erhitzen in Lösungsmitteln. Die aromatische Struktur von **15** wird durch das ¹H-NMR-Spektrum bestätigt. Das ABXY-System der Protonen im unsubstituierten Ringteil sowie das AX-Signal der Brückenprotonen weist nahezu gleiche chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten wie in **4** auf.



Im Gegensatz zum 2-Hydroxy-1,6-methano[10]annulen **18**, das in einem lösungsmittelabhängigen Gleichgewicht mit der **17** entsprechenden Ketoform steht [10] (Schema 3),

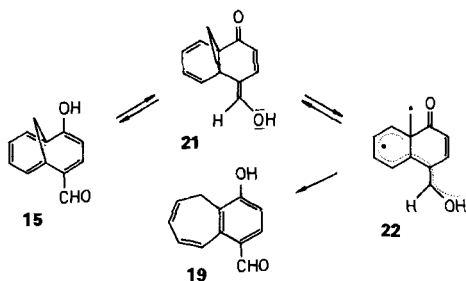
Schema 3



waren bei der Untersuchung von **15** in verschiedenen Lösungsmitteln valenztautomere Strukturen wie **16** oder **17** NMR-spektroskopisch nicht nachzuweisen. Bei Raumtemperatur erfolgt die Umlagerung des Aldehyds **15** zum Benzocycloheptatrien **19**; in säurefreiem CHCl_3 unter Rückfluss (123 h) ergab sich eine Ausbeute von 86%. Die Benzocycloheptatrienstruktur geht eindeutig aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum hervor. Die Unterscheidung zwischen den isomeren Strukturen **19** und **20** war möglich mit Hilfe selektiver Entkopplung der CH_2 -Protonen bei niedriger Einstrahlleistung und Aufnahme eines gekoppelten $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrums. Die so ermittelte $^3J(\text{C-OH}, \text{CH}_2)$ -Kopplungskonstante von ungefähr 5 Hz ist nur mit Struktur **19** zu vereinbaren [11].

Die Umlagerung, die zu **19** führt, wurde von *Berson* und *Wilcott* [12] am Trimethylcycloheptatrien entdeckt. Sie konnten nachweisen, dass Cycloheptatriene vor der Umlagerung eine Norcaradienzwischenstufe durchlaufen. Für die Umlagerung wird eine diradikalische Zwischenstufe diskutiert [13]. Die Regioselektivität der Umlagerung sollte demnach durch die im Diradikal **22** mögliche Delokalisation des Elektrons auf das O-Atom bedingt sein (Schema 4).

Schema 4



Wir danken der *BASF AG*, dem *Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemie* – sowie der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für besondere Unterstützung unserer Untersuchungen, Herrn Prof. Dr. *E. Vogel*, Institut für Organische Chemie, Köln, für wertvolle Diskussionen, den Herren Dr. *W. Kramer* und *G. Beutel* sowie Frau *G. Jost* für die $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren, den Herren Apotheker *R. Lörwald*, *F. Beran* und *H. Rudy* für die Anfertigung und Diskussion von Massenspektren, den Herren *G. Beutel*, *D. Holzmann* und *H. Rudy* für die Elementaranalysen, der *Bayer AG* und der *Hoechst AG* für die Lieferung von Chemikalien.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Lsgm. und Reagenzien wurden nach den üblichen Methoden gereinigt und getrocknet. Schmp.: (Reichert-Schmelzpunkt-Mikroskop und Totoli-Schmelzpunkt-Apparatur, Büchi, Zürich) nicht korrigiert. DC: Polygram Sil G/UV₂₅₄-Fertigfolien (0,25 mm Kieselgel mit Fluoreszenzindikator) der Fa. Macherey & Nagel, Düren, und DC-Mikrokarten SIF₂₅₄ der Fa. Riedel de Haen, Hannover. Säulenchromatographie: Säulen verschiedener Dimensionen, gepackt mit Kieselgel (Merck, Darmstadt; Korngrösse: 0,063–0,2 mm) und neutrales Al₂O₃ verschiedener Aktivitäten (Merck AG, Darmstadt, Woelm, Eschwege, und Macherey & Nagel, Düren). UV/VIS: Carl-Zeiss-DMR 4. IR: Perkin-Elmer-Gerät 325. ¹H-NMR- und ¹³C-NMR: HX 90 E und WM 250 (Bruker-Physik AG, Karlsruhe-Forschheim). MS: Varian-MAT 311 A. Elementaranalysen: Heraeus, automatischer C-, H- und N-Analysator.

7-(tert-Butoxy)-1,6-methano[10]annulen (= 7-(tert-Butoxy)bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen; **2**; *racemisch*). Ein 2-l Dreihalskolben, der 35,3 g (1,47 mol) Mg-Späne enthält, wird 2× unter Ölpumpenvakuum mit dem Bunsenbrenner ausgeheizt und mit Ar belüftet; in diesen Kolben werden 400 ml Et₂O – über LiAlH₄ getrocknet – destilliert. Dazu werden anschliessend 191,2 g (1,02 mol) 1,2-Dibromethan in 800 ml wasserfreiem Et₂O (über LiAlH₄ destilliert) langsam getropft und die Lsg. danach noch 0,5 h zum Rückfluss erhitzt. Ungeachtet der während der Reaktion gebildeten zwei Phasen wird unter Umkehren des Kolbens über ein mit Glaswolle gefülltes Abgangsstück unter Ar die abgekühlte Lsg. in einen Tropftrichter filtriert.

Unterdessen wurden in einen wie oben ausgeheizten und mit Ar gefüllten 4-l Dreihalskolben 1200 ml Et₂O (über LiAlH₄ getrocknet) destilliert; dazu werden 113 g (0,51 mol) 2-Brom-1,6-methano[10]annulen [**1**] gegeben, auf –60° abgekühlt und danach innerhalb von 1 h 256 ml einer 2,1N BuLi-Lsg. in Hexan (0,538 mol) während 30 min zugetropft. Im Verlaufe von 1 h wird die Lsg. auf 0° aufgewärmt und dazu die oben frischbereitete Lsg. von «aktivem» MgBr₂ getropft (45 min). Es muss sorgfältig darauf geachtet werden, dass beim Zutropfen kein Et₂O verdampft (Schutzgas), da sonst das MgBr₂-Ätherat sehr leicht auskristallisieren kann. Nach 1 h Rühren bei 0° werden zur Lsg. 109,3 g (0,562 mol) Perbenzoesäure-(tert-butyl)ester – aufbewahrt über Molekularsieb 4 Å und nicht destilliert – als Lsg. in 400 ml Et₂O (über LiAlH₄ getrocknet) zugetropft (45 min) und 1 h bei 0° nachgerührt. Nach Hydrolyse der Lsg. mit 1,54 l eiskalter 2N HCl wird die wässr. Phase 3× mit 600 ml Et₂O extrahiert. Die vereinigten Et₂O-Phasen werden zur Entfernung der Benzoesäure 4× mit je 1000 ml 2N NaOH extrahiert und 2× mit ges. NaCl-Lsg. neutral gewaschen. Nach Trocknen (MgSO₄) und Einrotieren wird der Rückstand über eine Aluminiumoxidsäule (Akt. III, neutral, 15 cm × 10 cm Ø; CH₂Cl₂/Hexan 1:1) filtriert. Nach Abziehen des Lsgm. i. V. wird das gelbe Öl über eine 20 cm Vigreux-Kolonne destilliert. Das Produkt hat nach der GC-Analyse einen Reinheitsgrad von 96%, der für die weitere Umsetzung zum 7-Brom-10-(tert-butoxy)-1,6-methano[10]annulen (= 7-Brom-10-(tert-butoxy)bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen; **8**) völlig ausreichend ist.

Eine weitergehende Reinigung ist durch SC über Kieselgel mit CH₂Cl₂/Hexan 1:1 möglich: 93,38 g (85%); gelbes Öl. Sdp.: 76–78°/0.01 Torr ([1]: 76–78°/0.01 Torr).

10-(tert-Butoxy)-1,6-annulen-7-carbaldehyd (= 10-(tert-Butoxy)bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-7-carbaldehyd; **4**; *racemisch*). Zu einer auf –60° abgekühlten Lsg. von 34,28 g (0.117 mol) **8**) in 600 ml Et₂O (über LiAlH₄ destilliert) werden tropfenweise 66,2 ml einer 2,1N BuLi-Lsg. in Hexan (0,139 mol) gegeben (0,5 h); unter Rühren lässt man die Lsg. innerhalb 1 h auf –10° aufwärmen. Dazu wird bei –10° eine Lsg. von 46 ml (0,60 mol) DMF in 55 ml Et₂O getropft (0,5 h). Die Lsg. wird unter Rühren innerhalb von 3 h auf RT. gebracht und mit 300 ml H₂O hydrolysiert. Die wässr. Phase wird mit Et₂O extrahiert (5 × 100 ml) und die vereinigten org. Phasen mit ges. NaCl-Lsg. (3 × 300 ml) gewaschen, um überschüssiges DMF in die wässr. Phase zu bringen. Nach Trocknen (MgSO₄) und Einrotieren wird aus 25 ml Hexan umkristallisiert (Animpfen, –20°): Rohausb. 24.0 g (85%); 21.4 g (76%); gelbe Kristalle. Schmp.: UV/VIS (CH₂Cl₂): 280 (4,17), 354 (3,75). IR (KBr): 2980, 1675 (C=O), 1490, 1390, 1370, 1260, 1250, 1195, 1145, 1070, 865, 825, 760, 740, 680. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, 32 K): –0,51 (d, AX-Signal, ²J = 9,75, H–C(11)); 0,19 (dt, AX-Signal, ²J = 9,75, ⁴J = 1,1, H–C(11)); 1,44 (s, t-Bu); 6,67 (d, AX-Signal, ³J = 9,81, H–C(9)); 7,20 (dd, A-Teil eines ABXY-Systems der Protonen H–C(2), H–C(5), ³J(2,3) = 8,18, ³J(3,4) = 9,69, H–C(3)); 7,39 (dd, B von ABXY, ³J(4,5) = 8,34, ³J(3,4) = 9,69, H–C(4)); 7,52 (d, AX-Signal, ³J = 9,81, H–C(8)), 7,58 (dt, X von ABXY, ⁴J = 1,1, ³J(2,3) = 8,18, H–C(2)); 8,12 (dt, Y von ABXY, ³J(4,5) = 8,34, H–C(5)); 9,94 (s, CHO). ¹H-NMR (250 MHz, C₆D₆, 32K): –0,62 (d, AX-Signal, ²J = 9,65, H–C(11)); –0,01 (dt, AX-Signal, ²J = 9,65, ⁴J = 1,1, H–C(11)); 1,14 (s, t-Bu); 6,39 (d, AX-Signal, ³J = 9,81, H–C(9)); 6,92 (dd, A-Teil eines ABXY-Systems der Protonen H–C(2), H–C(5), ³J(3,4) = 9,69, ³J(2,3) = 8,21, H–C(3)); 7,05 (d, AX-Signal, ³J = 9,81, H–C(8)); 7,12 (dd, B von ABXY, ³J(3,4) = 9,69, ³J(4,5) = 8,36, H–C(4)); 7,53 (dt, X von ABXY, ³J(2,3) = 8,21, ³J = 1,1, H–C(2)); 8,40 (dt, Y von ABXY, ³J(4,5) = 8,36, H–C(5)); 9,85 (s, CHO). ¹³C-NMR (62,9 MHz, CDCl₃, gated dec.): 29,21 (qsept, t-Bu); 33,03 (tt, ¹J = 144, ³J = 6,2, C(11)); 82,10 (m, (CH₃)₃C); 112,34 (m, C(1) oder C(6)); 114,51 (m, C(1) oder C(6)); 114,09 (d, ¹J = 157,5, C(9)); 126,81 (dd,

$^1J = 159$, C(3) oder C(4)); 130,91 (*dd*, $^1J = 159$, C(3) oder C(4)); 127,36 (*dm*, $^1J = 161$, C(2) oder C(5)); 127,89 (*dm*, $^1J = 164$, C(2) oder C(5)); 134,48 (*dm*, $^2J(\text{C}(7), \text{CHO}) = 25$, C(7)); 138,90 (*d*, $^1J = 154$, C(8)); 161,13 (*m*, C(10)); 190,23 (*dd*, $^1J = 175$, $^3J(\text{CHO}, \text{H}-\text{C}(8)) = 8$, CHO). MS (100 eV): 242 (9, M^+), 187 (13), 186 (100, $M^+ - \text{C}_4\text{H}_8$), 185 (76), 171 (24), 158 (33), 157 (66, 186-CHO), 129 (42). Anal. ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (242,32): C 79,31, H 7,49; gef.: C 79,17, H 7,50.

7-(*tert*-Butoxy)-1,6-methano[10]annulen-2-carbaldehyd (= 7-(*tert*-Butoxy)bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-2-carbaldehyd; **5**; *racemisch*). – *Methode 1* (ausgehend von **2**). Zu einer Lsg. von 2,32 g (20 mmol) TMEDA in 4 ml Cyclohexan (über LiAlH_4 destilliert) werden bei RT. langsam 9,5 ml (20 mmol) einer 2,1N BuLi-Lsg. in Hexan getropft. Ebenfalls bei RT. werden anschliessend 4,28 g (20 mmol) **2** – gelöst in 10 ml Cyclohexan – innerhalb von 10 min zugegeben. Es wird 3 h bei RT. gerührt, dann auf -10° gekühlt und innerhalb von 10 min 7 ml (91 mmol) DMF zugetropft. Unter Aufwärmen auf RT. wird 3 h gerührt, mit 50 ml H_2O hydrolysiert, mit Et_2O extrahiert (3 \times 50 ml) und getrocknet (Na_2SO_4). Nach Filtration über Al_2O_3 (Akt. III, neutral, 4 cm \times 15 cm \varnothing , Hexan/ Et_2O 6:4) und Einrotieren erhält man 3,74 g gelbes Öl, das sich laut GC folgendermassen zusammensetzt: **2** (18,4%), **4** (18,3%), **5** (25%) und 10-(*tert*-Butoxy)-1,6-methano[10]annulen-2-carbaldehyd (= 10-(*tert*-Butoxy)bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-2-carbaldehyd; **6**) (28,3%). Aufgetrennt wird das Gemisch durch SC über neutralem Al_2O_3 (Akt. III, 4 cm \times 100 cm \varnothing , Hexan/ Et_2O 8:2, 2,5 g Rohprodukt aufgetragen), wobei insbesondere die Trennung der 7,10- und 2,7-Isomeren Schwierigkeiten bereitet hat und eine erneute SC notwendig macht. Eluiert wird zuerst der Äther **2**, gefolgt von den Aldehyden **6**, **5** und zuletzt **4**. Das 2,7-Isomere **5** wird aus Pentan umkristallisiert. Die Ausbeute für die drei isomeren Aldehyde **4**, **5** und **6** bezogen auf eingesetzten Äther **2** beträgt 65%.

Methode 2 (ausgehend von 2-Brom-7-(*tert*-butoxy)-1,6-methano[10]annulen (= 2-Brom-7-(*tert*-butoxy)-bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen; **9**)). Eine Lsg. von 820 mg (2,80 mmol) **9** [8] in 15 ml Et_2O (über LiAlH_4 destilliert) wird bei -65° mit 1,6 ml einer 2,1N BuLi-Lsg. in Hexan tropfenweise versetzt, 30 min bei dieser Temp. gerührt und innerhalb von 20 min auf -10° erwärmt. Bei -10° wird dann eine Lsg. von 1,08 ml (14,1 mmol) DMF in 4 ml Et_2O zugegeben (10 min). Unter Erwärmen auf RT. wird 3 h gerührt, unter Eiskühlung hydrolysiert (30 ml H_2O), die wässrige Phase mit Et_2O extrahiert (4 \times 30 ml) und die org. Phase getrocknet (MgSO_4). Das nach dem Einrotieren verbleibende Öl wird über neutralem Al_2O_3 (Akt. III, 30 cm \times 2 cm \varnothing , Hexan/ CH_2Cl_2 3:2) chromatographiert. 543 mg (80%). Schmp.: $52-53^\circ$; gelbe Kristalle. UV/VIS (CH_2Cl_2): 261 (4,39), 288 (4,24), 368 (3,91). IR (KBr): 3040, 2970, 2720, 1665 (C=O), 1475, 1450, 1360, 1230, 1150, 1050, 870, 780, 760. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $-0,51$ (*d*, *AX*-Signal, $^2J = 9,7$, H-C(11)); $-0,10$ (*d*, *AX*-Signal, $^2J = 9,7$, H-C(11)); 1,39 (*s*, *t*-Bu); 6,87 (*d*, *A*-Teil eines *AMX*-Systems der Protonen H-C(8), H-C(10), $^3J(8,9) = 10,2$, H-C(8)); 7,13-7,29 (*m*, H-C(4), H-C(9)); 7,74 (*d*, *A*-Teil eines *AMX*-Systems der Protonen H-C(3), H-C(5), $^3J(3,4) = 9,4$, H-C(3)); 7,92 (leicht verbreitertes *d*, $^3J = 8,8$, H-C(5) oder H-C(10)); 8,03 (leicht verbreitertes *d*, $^3J = 8,9$, H-C(5) oder H-C(10)); 10,11 (*s*, CHO). $^{13}\text{C-NMR}$ (62,9 MHz, CDCl_3): 29,21 (*q*, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$); 33,36 (*dd*, C(11)); 81,35 (*s*, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$); 113,50 (*s*, C(6)); 117,85 (*s*, C(1)); 120,14 (*dd*, C(8)); 124,44 (*d*, C(4) oder C(9)); 125,95 (*dd*, C(10)); 131,41 (*d*, C(4) oder C(9)); 135,56 (*dd*); 135,88 (*dd*); 136,55 (*s*, C(2)); 154,02 (*s*, C(7)); 190,52 (*d*, CHO). MS (100 eV, 45°): 242 (10, M^+), 187 (10), 186 (74, $M^+ - \text{C}_4\text{H}_8$), 185 (22), 159 (13), 158 (100), 157 (94, $M^+ - \text{C}_4\text{H}_8 - \text{CHO}$), 141 (15), 129 (62), 128 (87). Anal. ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (242,32): C 79,31, H 7,49; gef.: C 79,48, H 7,68.

6 (Racemisch). Eine Lösung von 10 g (46,7 mmol) **2** in 50 ml Et_2O (über LiAlH_4 destilliert) wird in einem zuvor ausgeheizten und mit Ar gespülten Kolben innerhalb von 15 min mit 23,4 ml einer 2,1N BuLi-Lsg. in Hexan (49,1 mmol) bei RT. versetzt. Die Lsg. wird 3 h unter Rückfluss erhitzt, nach Abkühlen auf 0° werden 18,7 ml (243 mmol) DMF innerhalb von 15 min zugetropft. Sodann lässt man die Lsg. weitere 2 h unter Aufwärmen auf RT. rühren, gibt 150 ml H_2O zu und extrahiert mit Et_2O (5 \times 60 ml). Die Et_2O -Phase wird mit halbgas. NaCl-Lösung (3 \times 100 ml) gewaschen und getrocknet (Na_2SO_4). Zur weiteren Reinigung wird über neutralem Al_2O_3 (Akt. III, 50 cm \times 6 cm \varnothing , Et_2O /Hexan 15:85) chromatographiert. Dunkelgelbes, nichtdestillierbares Öl, das sich bei RT. langsam zersetzt: 7,76 g (69%). UV/VIS (CH_2Cl_2): 260 (4,32), 290 (4,28), 354 (3,76). IR (Film): 2990, 1670 (C=O), 1455, 1370, 1260, 1235, 1150, 1100, 1050, 865, 845, 795, 770. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $-0,54$ (*dd*, *AB*-Signal, $^2J = 9,7$, $^4J = 1,0$, H-C(11)); $-0,19$ (*dd*, *AB*-Signal, $^2J = 9,7$, $^4J = 1,0$, H-C(11)); 1,19 (*s*, *t*-Bu); 7,03 (*d*, $^3J(8,9) = 10,0$, H-C(9)); 7,17 (*dd*, $^3J = 10,0$, $^3J = 8,4$, H-C(8)); 7,22-7,34 (*m*, H-C(4), H-C(7)); 7,61 (leicht verbreitertes *d*, $^3J = 8,6$, H-C(5)); 7,99 (*d*, $^3J(3,4) = 9,7$, H-C(3)); 10,89 (*d*, $J = 0,7$, CHO). $^{13}\text{C-NMR}$ (62,9 MHz, CDCl_3): 28,98 (*q*, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$); 33,00 (*dd*, C(11)); 82,02 (*s*, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 109,91 (*s*, C(1)); 122,47 (*dd* und *s*, C(6), C(9)); 126,20 (*dd*, C(5) oder C(7)); 126,81 (*d*, C(4) oder C(8)); 127,69 (*dd*, C(5) oder C(7)); 128,60 (*d*, C(4) oder C(8)); 133,87 (*d*, C(3)); 137,94 (*s*, C(2)); 153,29 (*s*, C(10)); 191,62 (*d*, CHO). MS (100 eV, 15°): 242 (7, M^+), 187 (13), 186 (88, $M^+ - \text{C}_4\text{H}_8$), 185 (25), 158 (29), 157 (100, $M^+ - \text{C}_4\text{H}_8 - \text{CHO}$), 141 (15), 140 (15), 139 (14), 129 (64), 128 (58). Anal. ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (242,32): 242,1307; gef.: 242,1305.

10- (tert-Butoxy)-1,6-methano[10]annulen-2-carbaldehyd-(2,4-dinitrophenyl)hydranon (7; racemisch). Zu einer Lsg. von 0,6 g (3,0 mmol) 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 3 ml 96% H₂SO₄ gibt man unter Rühren nacheinander 4,5 ml H₂O und 15 ml 95% EtOH zu. Nach Zugabe von 300 mg (1,24 mmol) **6** in 1,5 ml EtOH wird 15 min gerührt, der Niederschlag abgesaugt und aus AcOEt umkristallisiert. 260 mg (50%); rot-violette Kristalle. Schmp. 158°. UV/VIS (CH₂Cl₂): 262 (4,44), 413 (4,46). IR (KBr): 3300, 3120, 2990, 1620, 1595, 1510, 1420, 1365, 1340, 1265, 1155, 1140, 805, 745. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): -0,43 (d, AB-Signal, ²J = 9,9, H-C(11)); -0,18 (d, AB-Signal, ²J = 9,9, H-C(11)); 1,22 (s, t-Bu); 6,97 (d, ³J(8,9) = 10,0, H-C(9)); 7,10–7,18 (m, H-C(4) oder H-C(8)); 7,25–7,33 (m, H-C(4) oder H-C(8) und H-C(5) oder H-C(7)); 7,51 (br. d, ³J = 8,4, H-C(5) oder H-C(7)); 8,07 (d, ³J(3,4) = 9,8, H-C(3)); 8,10 (d, ³J(5',6') = 9,7, H-C(6')); 8,34 (dd, ³J(5',6') = 9,7, ⁴J(3',5') = 2,4, H-C(5')); 9,15 (d, ⁴J = 2,4, H-C(3')); 9,23 (s, CH=N); 11,40 (s, NH). ¹³C-NMR (62,9 MHz, CDCl₃): 29,10 (q, (CH₃)₃C); 33,17 (dd, C(11)); 81,93 (s, (CH₃)₃C); 109,34 (s, C(1)); 116,82 (d, C(9)); 121,26 (d); 123,61 (d und s, 2C, C(6)); 125,42 (d); 126,04 (d); 127,90 (d); 128,61 (d); 129,23 (s, C(2')); 129,95 (d); 131,10 (d); 132,90 (s, C(2)); 137,93 (C(4')); 144,78 (s, C(1')); 149,12 (d, CH=N); 153,81 (s, C(10)). MS (100 eV, 230°): 422 (3, M⁺), 366 (4, M⁺ - C₄H₈), 332 (5), 331 (10), 285 (6), 184 (23), 183 (10), 155 (20), 154 (25). Anal. ber. für C₂₂H₂₂N₄O₅ (422,45): C 62,55, H 5,25, N 13,26; gef.: C 62,48, H 5,48, N 13,52.

10-methoxy-1,6-methano[10]annulen-2-carbaldehyd (= 10-Methoxybicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-2-carbaldehyd; **12**; racemisch). a) Durch Umsetzung von **10** mit BuLi/Hexan-Lsg. in Et₂O und DMF. Eine Lsg. von 1,11 g (6,45 mmol) 7-Methoxy-1,6-methano[10]annulen (= 7-Methoxybicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen; **10**) in 7 ml Et₂O (über LiAlH₄ destilliert) wird in einem ausgeheizten und mit Ar gespülten Kolben bei RT. mit 2,76 ml (5,80 mmol) einer 2,1N BuLi/Hexan-Lsg. versetzt. Nach 3 h Erhitzen unter Rückfluss wird die Lsg. auf 0° gekühlt und eine Lsg. von 2,5 ml (32,5 mmol) DMF in 3 ml Et₂O zugetropft. Unter Erwärmen auf RT. wird 2 h gerührt, 10 ml H₂O zugegeben und mit Et₂O extrahiert (3 × 10 ml). Die getrocknete (NaSO₄) org. Phase wird abgedampft und über neutralem Al₂O₃ (Akt. III, 40 cm × 3,5 cm Ø, CH₂Cl₂/Hexan 4:6), chromatographiert, der Rückstand aus Hexan umkristallisiert. Rohausbeute: 750 mg (58%); Ausb. 565 mg (44%).

b) Durch Umsetzung von **10** mit BuLi/Hexan-Lsg. in Cyclohexan/TMEDA und DMF. Verbindung **10** (344 mg; 2 mmol) in 1 ml Cyclohexan (über LiAlH₄ destilliert) werden zu einer Lsg. von 0,4 ml Cyclohexan, 0,3 ml (2 mmol) TMEDA und 0,95 ml BuLi/Hexan (2 mmol) bei RT. zugetropft. Nach 2 h Rühren bei RT. wird auf 10° gekühlt und 0,8 ml (10,4 mmol) DMF in 1 ml Cyclohexan zugegeben. Die schwarze Lsg. wird nach 2 h Rühren bei RT. durch H₂O-Zugabe (5 ml), Extraktion mit CH₂Cl₂ (2 × 10 ml) und Trocknen (Na₂SO₄) aufgearbeitet. DC und ¹H-NMR zeigen 2 Produkte: 2,10-disubstituiertes Produkt **12** (75%) und ein im weiteren nicht näher untersuchtes Trisubstitutionsprodukt mit 2 Aldehydprotonen (25%). SC-Trennung über neutralem Aluminiumoxid (Akt. III, 50 cm × 2 cm Ø, CH₂Cl₂/Hexan 1:1) ergibt als erste Fraktion **12**, 175 mg (44%). Schmp.: 86°; gelbe Kristalle. UV/VIS (CH₂Cl₂): 260 (4,35), 298 (4,29), 357 (3,74), 420 (3,13 sh). IR (KBr): 1665 (C=O), 1500, 1460, 1410, 1270, 1240, 1195, 1170, 1120, 995, 795, 785. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): -0,75 (d, AX-Signal, ²J = 9,8, H-C(11)); 0,00 (d, AX-Signal, ²J = 9,8, H-C(11)); 3,86 (s, CH₃O); 6,68 (d, ³J(3,4) = 9,6, H-C(3)); 7,13 (m, H-C(4) oder H-C(8)); 7,23 (br. d, H-C(5) oder H-C(7)); 7,36 (m, H-C(4) oder H-C(8)); 7,54 (br. d, ³J = 8,2, H-C(5) oder H-C(7)); 8,04 (d, ³J = 9,9, H-C(9)); 10,82 (d, J = 0,6, CHO). ¹³C-NMR (62,9 MHz, CDCl₃): 33,20 (dd, C(11)); 57,85 (q, CH₃O); 105,23 (s, C(1)); 109,78 (d, C(3)); 122,25 (s, C(6)); 124,51 (d); 127,06 (d); 127,87 (d); 129,23 (d); 132,34 (d, C(9)); 137,43 (s, C(10)); 158,55 (s, C(2)); 192,16 (d, CHO). MS (100 eV, 65°): 200 (81, M⁺), 171 (65, M⁺ - CHO), 157 (22), 156 (18), 155 (16), 141 (52), 140 (29), 139 (34), 129 (59), 128 (100). Anal. ber. für C₁₃H₁₂O₂ (200,24): C 77,98, H 6,04; gef.: C 77,98, H 6,18.

8 (Racemisch). Eine Lsg. von 35 g (163,6 mmol) **2** und 66,08 g (653 mmol) Et₃N in 700 ml CH₂Cl₂ (über P₂O₅ destilliert) wird auf -70° gekühlt. Zu dieser Lsg. werden bei -70° innerhalb 1 h 45,76 g (286 mmol) Br₂ in 560 ml CH₂Cl₂ getropft, innerhalb von 40 h (15 l Dewar) lässt man die Lsg. langsam auf -5° erwärmen und hydrolysiert dann mit 800 ml H₂O. Die org. Phase wird 3× mit halbges. NaCl-Lsg. gewaschen, die vereinigten wässr. Phasen werden 2× mit 200 ml CH₂Cl₂ extrahiert und nach nochmaligem Waschen der vereinigten CH₂Cl₂-Phasen mit 300 ml halbges. NaCl-Lsg. wird getrocknet (MgSO₄). Nach Abdampfen des CH₂Cl₂ wird über Kieselgel (25 cm × 6 cm Ø) mit CH₂Cl₂/Hexan 3:7 chromatographiert und die noch nicht ganz saubere Hauptfraktion der Elution aus wenig EtOH umkristallisiert. Bei RT. aufbewahrt, zersetzen sich die Kristalle innerhalb von einigen Tagen unter Schwarzfärbung. Bei -20° sind sie über Monate unzersetzt haltbar. 34,3 g (72%); gelbe Kristalle. Schmp.: 55–56°. UV/VIS (CH₂Cl₂): 260 (4,55), 326 (3,82), 390 (2,43). IR (KBr): 2980, 1450, 1390, 1365, 1260, 1240, 1150, 855, 810, 750, 720, 680. ¹H-NMR (250 MHz, C₆H₆): -0,72 (d, AX-Signal, ²J = 10,2, H-C(11)); -0,16 (dt, AX-Signal, ²J = 10,2, ⁴J = 1,2, H-C(11)); 1,16 (s, t-Bu); 6,44 (d, AX-Signal, ³J = 10,3, H-C(8)); 6,93–7,03 (m, H-C(3), H-C(4)); 7,08 (d, AX-Signal, ³J = 10,3, H-C(9)); 7,58 (d, H-C(2) oder H-C(5)); 7,60 (d, H-C(2) oder H-C(5)). ¹³C-NMR (62,9 MHz, CDCl₃): 29,24 (q, C(CH₃)₃); 32,18 (dd, C(11)); 80,97 (s, C(CH₃)₃); 113,52 (s, C(1) oder C(6)); 114,35 (s, C(1) oder C(6)); 114,40 (s, C(10)); 120,57 (d, C(8)); 127,66 (d); 128,5 (d); 128,7 (d); 129,51 (d);

129,41 (*d*, C(9)); 153,49 (*s*, C(7)). MS (100 eV): 294 (10, $M^+ + 1$), 292 (10, $M^+ - 1$), 238 (87, ($M^+ + 1$) - C₄H₈), 236 (88, ($M^+ - 1$) - C₄H₈), 158 (75), 157 (100, 238/236 - Br), 129 (98), 128 (87), 127 (32). Anal. ber. für C₁₅H₁₇BrO (293,21): C 61,45, H 5,84, Br 27,25; gef.: C 61,54, H 5,95, Br 27,41.

10-Methoxy-1,6-methan[10]annulen-7-carbaldehyd (= *10-Methoxybicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-7-carbaldehyd*; **11**; *racemisch*). Eine Mischung von 1 g (5,81 mmol) **10** und 1,18 g (8,7 mmol) *N*-Methylformanilid wird unter Eiskühlung mit 1,34 g (8,7 mmol) POCl₃ versetzt, 3 h wird bei RT. gerührt und anschliessend 45 min bei 50°. Man gibt 20 ml eisgekühltes H₂O zur Mischung und stellt durch Zusatz von 5*N* NaOH einen pH-Wert 6 ein. Man äthert aus (3 × 20 ml), wäscht mit wässr. NaHCO₃-Lsg. (2 × 20 ml), und trocknet (Na₂SO₄). Nach Entfernen des Lsgm. wird über eine Al₂O₃-Säule (neutral, Akt. III, 120 cm × 2 cm Ø, Hexan/CH₂Cl₂ 1:1) chromatographiert, der Rückstand (755 mg, 65%) aus Pentan umkristallisiert. 435 mg (38%); gelbe Kristalle. Schmp. 61°. UV/VIS (CH₂Cl₂): 280 (4,45), 352 (4,07). IR (KBr): 2960, 1665 (C=O), 1490, 1440, 1260, 1200, 1145, 1080, 980, 850, 820, 800, 765, 740, 650. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): -0,52 (*d*, *AX*-Signal, ²*J* = 9,9, H-C(11)); 0,51 (*d*, *AX*-Signal, ²*J* = 9,9, H-C(11)); 3,92 (*s*, CH₃O); 6,30 (*d*, *AX*-Signal, ³*J* = 9,7, H-C(9)); 7,22 (*dd*, *A*-Teil eines *ABXY*-Systems der Protonen H-C(2), H-C(5), ³*J*(3,4) = 9,9, ³*J*(2,3) = 7,8, H-C(3)); 7,42 (*dd*, *B*-Teil des *ABXY*-Systems, ³*J*(3,4) = 9,9, ³*J*(4,5) = 8,0, H-C(4)); 7,49 (*d*, *AX*-Signal, ³*J* = 9,7, H-C(8)); 7,57 (*br. d*, ³*J* = 7,8, H-C(2)); 8,01 (*br. d*, ³*J* = 8,0, H-C(5)); 9,86 (*s*, CHO). MS (100 eV, 40°): 200 (19, M^+), 171 (20), 157 (13), 141 (18), 139 (15), 129 (47), 128 (100), 127 (42), 115 (25), 102 (25). Anal. ber. für C₁₃H₁₂O₂ (200,24): C 77,98, H 6,04; gef.: C 77,46, H 6,02.

10-Hydroxy-1,6-methan[10]annulen-7-carbaldehyd (= *10-Hydroxybicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-7-carbaldehyd*; **15**; *racemisch*). Eine Lsg. von 1,5 g (6,2 mmol) **4** in 150 ml wasserfreiem Benzol wird in einem ausgeheizten und mit Ar gespülten Kolben bei RT. mit 600 mg (3,16 mmol) TsOH versetzt. Der Kolben wird sofort anschliessend in ein vorgeheiztes Ölbad (110°) eingetaucht. Nach 8 min (DC-Kontrolle empfiehlt sich) wird das Ölbad entfernt, mit Eiskühlung auf RT. gebracht und 150 ml CH₂Cl₂ zugesetzt. Ein zu langes Erhitzen unter Rückfluss muss auf jeden Fall vermieden werden, da sonst schwer abtrennbare Nebenprodukte entstehen. Bei der angegebenen Zeit bleibt noch etwas Edukt unumgesetzt, das aber leicht entfernt werden kann. Die org. Phase wird mit H₂O gewaschen (3 × 100 ml), das Waschwasser mit CH₂Cl₂ (1 × 50 ml) extrahiert und die vereinigten org. Phasen getrocknet (Na₂SO₄). Nach Entfernen des Lsgm. wird mit 15 ml HCCl₃ digeriert (das Produkt löst sich kaum in CHCl₃, das Edukt dagegen sehr gut), abgesaugt und aus AcOEt umkristallisiert. Rohausbeute: 1,07 g (92%); Ausb. 696 mg (60%); gelbe Blättchen. Schmp. 157–158° (ab 142° Rotfärbung). UV/VIS (CH₂Cl₂): 273 (4,42), 348 (4,00). IR (KBr): 3360–2500 (O–H), 1615 (C=O), 1490, 1410, 1260, 1225, 1190, 1165, 820, 810, 780, 740, 675, 650, 630. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): -0,52 (*d*, *AX*-Signal, ²*J* = 10,0, H-C(11)); 0,36 (*d*, *AX*-Signal, ²*J* = 10,0, H-C(11)); 6,44 (*d*, *AX*-Signal, ³*J* = 9,6, H-C(9)); 7,25 (*dd*, *A*-Teil eines *ABXY*-Systems der Protonen H-C(2), H-C(5), ³*J*(3,4) = 9,8, ³*J*(2,3) = 8,0, H-C(3)); 7,45 (*dd*, *B*-Teil eines *ABXY*-Systems, ³*J*(3,4) = 9,8, ³*J*(4,5) = 8,1, H-C(4)); 7,46 (*d*, *AX*-Signal, ³*J* = 9,6, H-C(9)); 7,62 (*dt*, *X*-Teil des *ABXY*-Systems, ³*J* = 8,0, *J* = 1,3, H-C(2)); 8,12 (*dt*, *Y*-Teil des *ABXY*-Systems, ³*J* = 8,1, *J* = 1,3, H-C(5)); 9,88 (*s*, CHO). ¹³C-NMR (62,9 MHz, (D₆)DMSO): 32,19 (*dd* C(11)); 106,35 (*s*, C(1)); 107,06 (*d*, C(9)); 114,14 (*s*, C(6)); 126,14 (*d*); 126,19 (*d*); 126,55 (*d*); 130,78 (*d*); 131,56 (*s*, C(7)); 141,31 (*d*, C(8)), 163,99 (*s*, C(10)); 189,61 (*d*, CHO). MS (100 eV, 100°): 186 (100, M^+), 185 (57), 158 (23), 157 (73, $M^+ - \text{CHO}$), 129 (66), 128 (72), 127 (35), 115 (34), 77 (29). Anal. ber. für C₁₂H₁₀O₂ (186,21): C 77,40, H 5,41; gef.: C 77,23, H 5,27.

4-Hydroxy-5,5-dimethyl-5H-benzocyclohepten (**19**; *racemisch*). Eine Suspension von 1,323 g (7,11 mmol) **15** in 1000 ml CHCl₃ (von CaCl₂ destilliert, über Al₂O₃ basisch Akt. I filtriert) wird 123 h unter Rückfluss erhitzt. Die Lsg. entfärbt sich, und auf dem DC ist die Entstehung nur eines, gegenüber dem Edukt geringfügig unpolaren Produkts zu sehen. Das Lsgm. wird abgedampft, der Rückstand über Kieselgel (50 cm × 2,5 cm Ø, CH₂Cl₂/Aceton 97:3), chromatographiert. Umkristallisation aus wenig CHCl₃. Rohausbeute: 1,14 g (86%). Ausb. 875 mg (66%); farblose Kristalle. Schmp. 134–135°. UV/VIS (CH₂Cl₂): 261 (4,00), 303 (4,09). IR (Nujol): 3460–3000 (O–H), 1660 (C=O), 1545, 1460, 1380, 1295, 1240, 1225, 1030, 825, 715, 645. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): 3,05 (*d*, ³*J*(5,6) = 6,9, CH₃-C(5)); 5,92 (*dt*, ³*J*(5,6) = 6,9, H-C(6)); 6,20 (*dd*, ³*J*(6,7) = 9,5, ³*J*(7,8) = 5,0, H-C(7)); 6,79 (*dd*, ³*J*(7,8) = 5,0, ³*J*(8,9) = 11,9, H-C(8)); 6,97 (*d*, *AX*-Signal, ³*J* = 8,3, H-C(3)); 7,64 (*d*, *AX*-Signal, ³*J* = 8,3, H-C(2)); 8,06 (*d*, ³*J*(8,9) = 11,9, H-C(9)); 10,18 (*s*, CHO). ¹³C-NMR (62,9 MHz, (D₆)Aceton): 25,69 (C(5)); 115,26 (C(3)); 126,35 (C(1)); 126,68 (C(4a)); 127,59 (C(7)); 129,24 (C(6)); 130,70 (C(9)); 132,18 (C(8)); 134,08 (C(2)); 138,91 (C(9a)); 158,49 (C(4)); 192,19 (CHO). MS (100 eV, 70°): 186 (100, M^+), 185 (57), 171 (17), 158 (21), 157 (42), 129 (27), 128 (34), 127 (19), 115 (17). Anal. ber. für C₁₂H₁₀O₂ (186,21): C 77,40, H 5,41; gef.: C 77,30, H 5,27.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) E. Vogel, H. D. Roth, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 145; *ibid. Int. Ed.* **1964**, *3*, 228; b) E. Vogel, W. A. Böll, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 784; *ibid. Int. Ed.* **1964**, *3*, 642; c) W. A. Böll, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 755; *ibid. Int. Ed.* **1966**, *5*, 734.
- [2] D. A. Shirley, C. F. Cheng, *J. Organomet. Chem.* **1969**, *20*, 251.
- [3] M. Barfield, *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 3825.
- [4] a) N. K. Wilson, R. D. Zehr, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 1768; b) D. H. Hunter, J. B. Stothers, *Can. J. Chem.* **1973**, *51*, 2884.
- [5] W. A. Böll, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 2595.
- [6] H. W. Gschwend, H. R. Rodriguez, *Org. React.* **1979**, *26*, 1.
- [7] H. Klenk, W. D. Stohrer, F. Effenberger, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 777.
- [8] P. Wülknitz, Dissertation Universität Heidelberg, **1984**.
- [9] E. Vogel, E. Lohmar, W. A. Böll, B. Söhngen, K. Müllen, H. Günther, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 401; *ibid. Int. Ed.* **1971**, *10*, 398.
- [10] E. Vogel, W. Schröck, W. A. Böll, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 753; *ibid. Int. Ed.* **1966**, *5*, 732.
- [11] J. L. Marshall, 'Carbon-Carbon and Carbon-Proton NMR-Couplings', Verlag Chemie International, Florida, 1983, S. 42 f.
- [12] J. A. Berson, M. R. Wilcott, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 2494.
- [13] F. Klärner, S. Yaslak, M. Wette, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 1168.