

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

von Richard Neidlein<sup>1)</sup>\* und Wolfgang Wirth<sup>2)</sup>

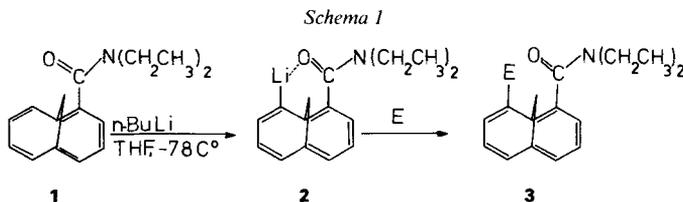
Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg

(12. V. 86)

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

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

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



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

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

<sup>1)</sup> Teilweise vorgetragen von R. Neidlein 1985 und 1986.

<sup>2)</sup> W. Wirth, Dissertation Universität Heidelberg, 1986.

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

E	Produkt	E'	Ausbeute [%]	Schmp. [°C]
CICOCH <sub>3</sub>	<b>3a</b>		64	102
2 CICOCH <sub>3</sub>	<b>3b</b>		58	122–123
	<b>3c</b>		47,5	118
(COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	<b>3d</b>		57	83
CH <sub>3</sub> I	<b>3e</b>		33	34
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiCl	<b>3f</b>		61	74
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NCOCI	<b>3g</b>		55	64
I <sub>2</sub>	<b>3h</b>		48	76
CH <sub>3</sub> -	<b>3i</b>		30	84 (Zers.)
DMF	<b>3k</b>		56	68
CO <sub>2</sub>			51	99

4

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

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

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

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

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

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

5

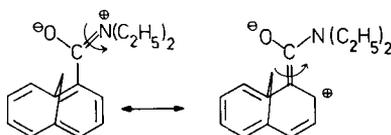
HCl ausfällen, färbt sich aber an der Luft sofort schwarz. Amino-Derivate des Annulens wurden bisher überwiegend durch *Curtius*-Abbau der Säureazide [9] über das Isocyanat gewonnen.

Die Reduktion der Formyl-Verbindung **3k** mittels NaBH<sub>4</sub> führt zum Alkohol **3o**, der durch Erhitzen in Gegenwart von TsOH in das Lacton **5** überführt werden kann (Tab. 2).

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

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

Schema 2



CH<sub>3</sub>-Gruppen erneut zu nun insgesamt 2 Triplettpaaren ungleicher Intensität im Verhältnis von ca. 6:5 auf.

Die Protonen der CH<sub>2</sub>-Gruppen zeigen bezüglich der Dynamik des Moleküls den gleichen Effekt wie die CH<sub>3</sub>-Protonen. Ihr komplexes Aufspaltungsbild rührt aber auch von der Chiralität des 1,6-Methano[10]annulens her, wodurch die CH<sub>2</sub>-Protonen zu diastereotopen Protonen werden. Die maximal möglichen 16 Linien des ABX<sub>3</sub>-Systems wurden aber auch bei 193 K nicht aufgelöst.

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

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

### Experimenteller Teil

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

*N,N-Diethylbicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-2-carbonsäureamid (1; racemisch).* Zu einer Lsg. von 10 g (49 mmol) Bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-2-carbonsäure-chlorid in 80 ml H<sub>2</sub>O-freiem Et<sub>2</sub>O werden langsam, unter Rühren und Eiskühlung, 8 g (0,11 mol) Et<sub>3</sub>NH in 300 ml Et<sub>2</sub>O getropft. Man entfernt das Kühlbad und rührt noch 1 h bei RT. Die etherische Suspension wird mit H<sub>2</sub>O versetzt und mit verd. HCl angesäuert, dann die wässr. Lsg. mehrmals mit Et<sub>2</sub>O extrahiert und die vereinigten Extrakte getrocknet (MgSO<sub>4</sub>). Das Lsgm. wird abgezogen und der Rückstand aus Hexan/Et<sub>2</sub>O umkristallisiert: 11,3 g (96%), hellgelbe Kristalle. Schmp. 54°. UV/VIS (MeOH): 295 (3,80), 255 (4,68). IR (KBr): 2980, 1635, 1435, 1380, 1280, 1220, 1100, 860, 765, 645, 610, 600, 475, 445. <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): – 0,41 (s, 2 H–C(11)); 0,89 (br. t, CH<sub>3</sub>); 1,27 (br. t, CH<sub>3</sub>); 2,44–3,67 (br. m, 2 CH<sub>2</sub>); 7,04–7,42 (m, H–C(3/4/5/7/8/9/10)). <sup>13</sup>C-NMR (62,89 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 13,02 (q, CH<sub>3</sub>); 14,00 (q, CH<sub>3</sub>); 34,74 (t, C(11)); 39,18 (t, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 43,11 (t, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 110,53 (s, C(6)); 116,54 (s, C(1)); 124,95, 125,83, 126,73, 127,34, 128,10, 128,88, 129,69 (C(3/4/5/7/8/9/10)); 137,66 (s, C(2)); 169,15 (s, CO). MS (100 eV, 50°): 241 (6,9, M<sup>+</sup>), 212 (3,4, (M–C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sup>+</sup>), 169 (22,1), 141 (58,4), 140 (30,2), 139 (34,5), 115 (100), 89 (11,0), 72 (10,0), 63 (12,9), 56 (11,6). Anal. ber. für C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>NO (241,33): C 79,63, H 7,92, N 5,80; gef.: C 79,73, H 7,86, N 5,88.

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

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

$\text{Et}_2\text{NCO}$ ); 197,0 (*s*,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ). MS (100 eV,  $80^\circ$ ): 283 (43,0,  $M^+$ ), 253 (7,2), 240 (85,0, ( $M-\text{CH}_3\text{CO}$ ) $^+$ ), 212 (22,5), 211 (33,75), 183 (61,0, ( $M-\text{CONEt}_2$ ) $^+$ ), 182 (100), 169 (32,6), 168 (19,7), 141 (35,9), 140 (26,6, ( $\text{C}_{11}\text{H}_8$ ) $^+$ ), 139 (39,1), 115 (20,1), 100 (21,8, ( $\text{CONEt}_2$ ) $^+$ ), 72 (39,2), 43 (76,0). Anal. ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_2$  (283,371): C 76,31, H 7,47, N 4,94; gef.: C 75,99, H 7,36, N 4,33.

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

*10-Benzoyl-N,N*-diethylbicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-2-carbonsäureamid (**3c**; *racemisch*). Eine Lsg. von 4,15 mmol **2** in 60 ml THF wird bei  $-78^\circ$  mit 0,7 g (5 mmol) frisch destilliertem Benzoylchlorid versetzt. Man lässt während 16 h auf RT. erwärmen und hydrolysiert anschließend mit verd. HCl. Die Lsg. wird 3mal mit 150 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert und die vereinigten Extrakte werden getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ). Nach SC-Reinigung (Kieselgel,  $\text{AcOEt}/\text{Hexan}$  1:1) und Kristallisation aus  $\text{Et}_2\text{O}/\text{Hexan}$  erhält man reines **3c** (680 mg; 47,5%), gelbe Kristalle. Schmp.  $118^\circ$ . UV/VIS (MeOH): 320 (3,89), 265 (4,30). IR (KBr): 3450, 2990, 2970, 1642 (C=O), 1623 (C=O), 1600, 1453, 1447, 1315, 1285, 1275, 1260, 880, 795, 710, 700, 660.  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $-0,22$  (*d*,  $^3J = 9,75$ ,  $^4J = 0,8$ , H-C(11));  $0,09$  (*d*,  $^3J = 9,75$ ,  $^4J = 1$ , H-C(11));  $1,01$  (*t*,  $^3J = 7,5$ ,  $\text{CH}_3$ );  $1,14$  (*br.*,  $\text{CH}_3$ );  $3,25$  (*q*,  $^3J = 7,5$ ,  $\text{CH}_2$ );  $7,00$  (*t*, H-C(4));  $7,2-7,8$  (*m*, 10 arom. H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (62,89 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 12,33 (*q*,  $\text{CH}_3$ ); 13,74 (*q*,  $\text{CH}_3$ ); 35,33 (*t*,  $\text{CH}_2$ ); 38,94 (*t*, C(11)); 43,16 (*t*,  $\text{CH}_2$ ); 107,84 (*s*, C(6)); 118,26 (*s*, C(1)); 124,4, 127,8, 128,0, 130,6, 131,9, 132,2, 133,3 (*d*, C(3/4/5/7/8/9/2/3/4)); 137,8, 138,8, 140,3, (*s*, C(2/10/11)); 169,6 (*s*,  $\text{Et}_2\text{NCO}$ ); 193,1 (*s*,  $\text{PhCH}_2\text{CO}$ ). MS (100 eV,  $95^\circ$ ): 346 (6,1, ( $M^+ + 1$ ) $^+$ ), 345 (4,6,  $M^+$ ), 316 (24,2), 260 (27,7), 259 (36,8), 246 (46,4), 245 (38,9, ( $M-\text{CONEt}_2$ ) $^+$ ), 244 (74,6), 241 (65,8), 240 (53,4, ( $M-\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ ) $^+$ ), 216 (58,6), 215 (53,8), 140 (40,8), 106 (78,9), 105 (93,1), 77 (100). Anal. ber. für  $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{NO}_2$  (345,442): C 79,97, H 6,71, N 4,05; gef.: C 80,19, H 6,76, N 3,57.

*Oxalsäure*-(ethyl)[10-(*N,N*-diethylcarbamoylbicyclo[4.4.1]undeca-1(10),2,4,6,8-pentaen-2-yl]ester (**3d**; *racemisch*). Eine Lsg. von 4,15 mmol **2** in 60 ml THF wird bei  $-78^\circ$  mit 0,75 g (5,2 mmol) Oxalsäure-diethylester versetzt. Man lässt die Lsg. während 15 h auf RT. erwärmen und gibt anschließend 50 ml verd. HCl sowie 50 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  zu. Die org. Phase wird abgetrennt und die wässr. Phase 3mal mit  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert. Die vereinigten  $\text{Et}_2\text{O}$ -Extrakte werden getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ) und der Rückstand nach dem Entfernen des Lsgm. chromatographisch gereinigt (Kieselgel,  $\text{AcOEt}/\text{Et}_2\text{O}$  1:1). Fraktion 3 liefert ein gelbes Öl, das in  $\text{Et}_2\text{O}$  gelöst, nach Versetzen mit Hexan kristallines **3d** liefert: 805 mg (57%), gelbe Kristalle. Schmp.  $83^\circ$ . UV/VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 360 (3,92), 280 (4,47), 245 (4,47). IR (KBr): 2980, 2940, 1725 (C=O), 1660 (C=O), 1625 (C=O), 1475, 1425, 1315, 1280, 1260, 1240, 1190, 1165, 1145, 1080, 1015, 960, 850, 800, 755, 610, 435.  $^1\text{NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $-0,21$  (*d*,  $^2J = 10$ , H-C(11));  $0,20$  (*d*,  $^2J = 10$ , H-C(11));  $0,90$  (*br. t*,  $^3J = 7$ ,  $\text{CH}_3$ );  $1,41$  (*t*,  $^3J = 7$ ,  $\text{CH}_3$ );  $2,60$ ,  $3,03$  (*br.* Signale,  $\text{CH}_2$ );  $6,98$  (*t*,  $^3J = 9,5$ , H-C(8));  $7,20-7,42$  (*m*, H-C(4/7/9));  $7,64$  (*d*,  $^3J = 7,5$ , H-C(3));  $7,68$  (*d*,  $^3J = 7,5$ , 1 H, H-C(8));  $7,68$  (*d*,  $^3J = 10$ , H-C(5)). MS (100 eV,  $135^\circ$ ): 341 (14,4,  $M^+$ ), 268 (28,5), 241 (24,7), 240 (100), 197 (24,3), 169 (52,2), 168 (36,5), 141 (67,8), 140 (42,2), 139 (50,7), 119 (48,0), 117 (52,4), 100 (24,9), 72 (30,1). Anal. ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{NO}_4$  (341,394): C 70,36, H 6,79, N 4,10; gef.: C 69,77, H 6,85, N 4,30.

*N,N*-Diethyl-10-methylbicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-2-carbonsäureamid (**3e**; *racemisch*). Eine Lsg. von 4,15 mmol **2** in 60 ml THF wird bei  $-78^\circ$  mit 0,8 g (5,63 mmol) MeI versetzt. Man entfernt das Kühlbad und lässt auf RT. erwärmen. Die hellgelbe Lsg. wird mit verd. HCl versetzt, mehrmals mit  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert, die vereinigten Extrakte getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ) und nach dem Entfernen des Lsgm. mittels SC gereinigt (Kieselgel, Toluol/ $\text{AcOEt}$  1:5). Das anfallende Öl ist nicht gänzlich frei von **1**. Amid **3e** lässt man langsam aus einer Hexanlsg. auskristallisieren: 350 mg (33%), hellgelbe Kristalle. Schmp.  $34^\circ$ . UV/VIS (MeOH): 310 (3,81), 260 (4,65). IR (KBr): 3450, 2980, 1630 (C=O), 1470, 1425, 1380, 1290, 1220, 1135, 855, 790.  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $-0,67$ ,  $-0,59$ ,  $-0,45$ ,  $-0,28$  (*d*, H-C(11));  $0,56$ ,  $1,19$ ,  $1,30$  (*t*,  $2\text{CH}_3\text{CH}_2$ );  $2,10$ ,  $3,29$ ,  $3,52$ ,  $3,68$ ,  $3,90$  (*m*,  $2\text{CH}_2$ );  $2,50$ ,  $2,53$  (*s*,  $\text{CH}_3$ );  $6,9-7,5$  (*m*, H-C(3/4/5/7/8/9)).  $^{13}\text{C-NMR}$  (62,89 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 12,3, 13,2, 14,1 (*q*,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 20,4, 21,6 (*q*,  $\text{CH}_3$ ); 35,5, 36,2, 39,0, 39,7, 42,1, 43,0 (*t*,  $\text{CH}_2$ ); 110,0 (*s*, C(6)); 119,8, 120,7, (*s*, C(1)); 125,9, 126,5,

126,8, 127,0, 127,5, 127,8, 129,5, 129,9, 130,8 (*d*, C(3/4/5/7/8/9)); 135,8 (*s*, C(10)); 138,8 (*s*, C(2)); 170,7 (*s*, CO). MS (100 eV, 45°): 255 (16,0,  $M^+$ ), 240 (9,4), 198 (21,7), 183 (46,2), 182 (24,3), 169 (19,0), 155 (58,5, ( $M$ -CONEt<sub>2</sub>)<sup>+</sup>), 154 (92,5), 73 (100). Anal. ber. für C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>NO (255, 36): 255, 1624; gef.: 255, 1625 (MS).

*N,N*-Diethyl-10-(trimethylsilyl)bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-2-carbonsäureamid (**3f**; *racemisch*). Eine Lsg. von 20,75 mmol **2** in 300 ml THF wird bei -78° mit 2,7 g (25 mmol) Me<sub>3</sub>SiCl versetzt. Man entfernt das Kühlbad und erwärmt bis zum Verschwinden der Rotfärbung. Die Lsg. wird mit H<sub>2</sub>O versetzt und die entstandene Emulsion 3mal mit 250 ml Et<sub>2</sub>O extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden getrocknet (MgSO<sub>4</sub>) und der Rückstand nach dem Entfernen der Lsgm. mittels SC gereinigt (Kieselgel, Hexan/Et<sub>2</sub>O 1:1). Fraktion 2 liefert ein langsam kristallisierendes gelbes Öl, Umkristallisation aus Hexan ergibt reines **3f** (4,0 g; 61%), fahlgelbe Kristalle. Schmp. 74°. UV/VIS (MeOH): 310 (3,89), 260 (4,60). IR (KBr): 2990, 2970, 2940, 2900, 1620 (C=O), 1475, 1450, 1420, 1380, 1325, 1280, 1250, 1240, 1105, 1045, 848, 770, 750, 633, 620. <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, 25°, CDCl<sub>3</sub>): -0,39 (br. *d*, H-C(11)); 0,18 (br., H-C(11)); 0,39 (*s*, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si); 1,15 (*t*, CH<sub>3</sub>); 0-4 (br., CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>); 7,62 (br. *t*, H-C(8)); 7,05-7,35 (*m*, H-C(3/4/5/7/8/9)). MS (100 eV, 78°): 313 (13,9,  $M^+$ ), 298 (54,4, ( $M$ -CH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>), 240 (20,4, ( $M$ -CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si<sup>+</sup>), 169 (18,2), 140 (19,2), 73 (100, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si<sup>+</sup>). Anal. ber. für C<sub>19</sub>H<sub>27</sub>NOSi (313, 517): C 72,79, H 8,68, N 4,47; gef.: C 72,92, H 8,58, N 4,24.

*N,N,N'*-Tetraethylbicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-2,10-bis(carbonsäureamid) (**3g**). Eine Lsg. von 4,15 mmol **2** in 60 ml THF wird bei -78° mit 0,7 g (5,2 mmol) Diethylcarbonylchlorid versetzt. Man entfernt das Kühlbad und erwärmt mit dem Fön bis zur deutlichen Aufhellung der Lsg. Diese wird nun mit verd. NaOH versetzt, 1 h gerührt und anschliessend mit verd. HCl angesäuert. Die Emulsion wird 3mal mit Et<sub>2</sub>O extrahiert und die vereinigten Extrakte werden getrocknet (MgSO<sub>4</sub>). Nach dem Abziehen der Lsgm. wird mittels SC gereinigt (Kieselgel, AcOEt). Als 2. Fraktion erhält man ein gelbes Öl, das in siedendem Hexan/Et<sub>2</sub>O gelöst wird, woraus langsam Verbindung **3g** in Form von Nadeln auskristallisiert: 780 mg (55%), gelbe Kristalle. Schmp. 64°. UV/VIS (MeOH): 315 (3,96), 265 (4,49). IR (KBr): 2985, 2940, 1610 (C=O), 1420, 1380, 1310, 1280, 1265, 1220, 1155, 1145, 1100, 1080, 1070, 1045, 855, 790, 775, 750, 740, 640, 615, 435, 235. <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): -0,37 (*s*, 2 H-C(11)); 1,24 (*t*, <sup>3</sup>*J* = 7, CH<sub>3</sub>); 0,8-4,5 (br., CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>); 7,19 (*m*, H-C(2/3/8/9)); 7,50 (*m*, H-C(5/7)). <sup>13</sup>C-NMR (62,89 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 12,0 (*q*, CH<sub>3</sub>); 13,7 (br., CH<sub>3</sub>); 35,3 (*t*, CH<sub>2</sub>); 39,7 (*t*, C(11)); 44,0 (*t*, CH<sub>2</sub>); 105,8 (*s*, C(6)); 119,6 (*s*, C(1)); 126,8, 127,5, 129,6 (*d*, C(3/4/5/7/8/9)); 138,0 (br. *s*, C(2/10)); 168,8 (*s*, CO). MS (100 eV, 50°): 340 (44,8,  $M^+$ ), 268 (28,0), 267 (30,5), 240 (73,8), 169 (32,1), 141 (39,6), 140 (37,6), 139 (32,6), 100 (43,7), 72 (100). Anal. ber. für C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (340,47): C 74,08, H 8,29, N 8,23; gef.: C 74,29, H 8,28, N 8,35.

*N,N*-Diethyl-10-iodbicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-2-carbonsäureamid (**3h**; *racemisch*). Eine Lsg. von 4,15 mmol **2** in 60 ml THF wird bei -78° mit 1,5 g (5,9 mmol) I<sub>2</sub> versetzt. Man lässt auf RT. erwärmen und gibt 20 ml einer gesättigten K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Lsg. hinzu. Die hellgelbe Lsg. wird 3mal mit Et<sub>2</sub>O extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden mit verd. NaOH ausgeschüttelt und anschliessend getrocknet (MgSO<sub>4</sub>). Nach dem Abziehen der Lsgm. wird SC gereinigt (Kieselgel, Et<sub>2</sub>O). Man erhält ein gelbes Öl, das durch Kristallisation aus Et<sub>2</sub>O die reine Verbindung **3h** ergibt: 730 mg (48%), gelbe Kristalle. Schmp. 76°. UV/VIS (MeOH): 390 (2,93), 320 (3,88), 255 (4,50). IR (KBr): 2980, 1620 (C=O), 1432, 1380, 1365, 1280, 1260, 1220, 1150, 1100, 1080, 1010, 890, 860, 795, 625, 430. <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): -0,38 (*d*, <sup>2</sup>*J* = 10, H-C(11)); -0,31 (*s*, H-C(11)); -0,21 (*d*, <sup>2</sup>*J* = 10, H-C(11)); 0,68 (*t*, <sup>3</sup>*J* = 7,5, CH<sub>3</sub>); 1,34 (*m*, CH<sub>3</sub>); 1,58, 2,29, 3,6, 3,94, (*m*, CH<sub>2</sub>); 6,85 (*m*, H-C(8)); 7,21 (*m*, H-C(4/7)); 7,45 (2 br. Signale, H-C(3/5)); 7,69 (*d*, <sup>3</sup>*J* = 10, H-C(9)). <sup>13</sup>C-NMR (62,89 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 12,5, 12,9, 13,8 (*q*, CH<sub>3</sub>); 35,6, 36,1 (*t*, C(11)); 39,7, 40,1, 43,4, 43,7 (*t*, CH<sub>2</sub>); 89,0, 89,7 (*s*, C(10)); 108,5, 108,9 (*s*, C(6)); 120,9, 121,3 (*s*, C(1)); 127,8, 128,6, 129,2, 131,0, 138,9, 139,3 (*d*, C(3/4/5/7/8/9)); 139,0 (*s*, C(2)); 169,1 (*s*, C=O). MS (100 eV, 120°): 376 (1,6,  $M^+$ ), 254 (15,2), 241 (48,9), 240 (51,4), 183 (14,3), 170 (27,2), 169 (37,7), 140 (100), 128 (40,1), 127 (35,7), 115 (37,8), 100 (18,7), 72 (23,7). Anal. ber. für C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>INO (367,32): C 52,32, H 4,94, N 3,81; gef.: C 52,72, H 5,09, N 3,45.

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

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

10-Amino-N,N-diethylbicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-2-carbonsäureamid (**3i**; racemisch). Eine Lsg. von 420 mg (1,49 mmol) **3i** in 40 ml Benzol wird mit 0,5 g (13 mmol)  $NaBH_4$ , 0,5 g (1,8 mmol)  $Bu_4NCl$  und 40 ml  $H_2O$  versetzt und unter  $N_2$  16 h unter Rückfluss erhitzt. Die abgekühlte Lsg. wird mit verd.  $HCl$ /Eismischung angesäuert und 1mal mit  $Et_2O$  ausgeschüttelt. Die wässr. Phase wird bis zur alkalischen Reaktion mit verd.  $NaOH$  versetzt und 3mal mit  $Et_2O$  extrahiert. Die  $Et_2O$ -Phase wird 2mal mit wenig  $H_2O$  gewaschen und anschliessend getrocknet ( $MgSO_4$ ). Nach Abziehen des Lsgm. erhält man 305 mg eines gelben Öls von **3i**, das sich nur unter erheblichem Verlust mittels  $SC$  reinigen lässt (Kieselgel,  $AcOEt$ ): ca. 300 mg (78%), dunkelgelbes, luftempfindliches Öl. UV/VIS ( $MeOH$ ): 420 (3,18), 360 (3,65), 280 (4,14), 250 (4,38). IR (KBr, Film): 3450, 3350, 3220 ( $NH_2$ ); 2980, 2940, 1600 ( $C=O$ ), 1500, 1480, 1460, 1440, 1380, 1365, 1310, 1285, 1270, 1185, 860, 790, 630.  $^1H$ -NMR (250 MHz,  $CDCl_3$ ): -0,75 (dd,  $^2J = 9,5$ ,  $^4J = 1$ ,  $H-C(11)$ ); 0,13 (br. d,  $^2J = 9,5$ ,  $H-C(11)$ ); 0,68 (br.,  $CH_3$ ); 1,21 (t,  $^3J = 7,5$ ,  $CH_3$ ); 1,65, 2,3, 3,4 (br.,  $CH_2$ ); 3,6 (m,  $CH_2$ ); 4,6 (br.,  $NH_2$ ); 6,34 (br. d,  $^3J(7,8) = 9$ ,  $H-C(7)$ ); 6,87 (t,  $^3J(7,8) = ^3J(8,9) = 9$ ,  $H-C(8)$ ); 7,02 (d,  $H-C(3/9)$ ); 7,25 (t,  $^3J(4,5) = 8,5$ ,  $H-C(4)$ ); 7,38 (br. d,  $^3J(4,5) = 8,5$ ,  $H-C(5)$ ). MS (100 eV,  $95^\circ$ ): 256 (5,4,  $M^+$ ), 198 (2,2), 183 (8,4), 182 (8,5), 154 (24,2), 72 (42,7), 57 (100). Anal. ber. für  $C_{16}H_{20}N_2O$  (256,35): 256, 1576; gef.: C 256, 1576 (MS).

10-(Acetylamino)-N,N-diethylbicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-2-carbonsäureamid (**3m**; racemisch). Man löst 100 mg (0,4 mmol) von **3i** in 20 ml  $Et_2O$  und versetzt mit 1 ml  $Et_3N$ . Zu dieser Lsg. gibt man tropfenweise 0,2 g (1,3 mmol)  $AcCl$  in 20 ml  $Et_2O$ . Man belässt 30 min bei RT. und schüttet die Lsg. anschliessend auf Eis. Die  $Et_2O$ -Phase wird nacheinander mit verd.  $NaOH$ , verd.  $HCl$ ,  $H_2O$  gewaschen und getrocknet ( $MgSO_4$ ). Das Lsgm. wird eingengt und der Rückstand mittels präp.  $DC$  gereinigt (Kieselgel,  $AcOEt$ ). Anschliessende Kristallisation aus  $Et_2O$ /Hexan liefert kristallines **3m** 85 mg (73%), gelbe Kristalle. Schmp. 178–180°. UV/VIS ( $MeOH$ ): 450 (2,82), 265 (3,64). IR (KBr): 3280, 3260, 3230 ( $N-H$ ); 2970, 1685, 1615 ( $C=O$ ); 1575, 1550, 1500, 1390, 1365, 1280, 1220, 1090, 795.  $^1H$ -NMR (250 MHz,  $D_6$ Aceton): -0,71 (d,  $^2J = 9$ ,  $H-C(11)$ ); -0,23 (dd,  $^2J = 9$ ,  $H-C(11)$ ); 0,17 (br.,  $CH_3$ ); 1,20 (t,  $^3J = 7$ ,  $CH_3$ ); 2,87 (s,  $CH_3$ ); 3,32, 3,68 (m,  $CH_2$ ); 7,10 (t,  $^3J(3,4) = 9,5$ ,  $^3J(4,5) = 9$ ,  $H-C(4)$ ); 7,12 (d,  $^3J = 9,5$ ,  $H-C(9)$ ); 7,32 (d,  $^3J = 9,5$ ,  $H-C(3)$ ); 7,34 (t,  $^3J(8,9) = 9,5$ ,  $^3J(7,8) = 8,5$ ,  $H-C(8)$ ); 7,44 (d,  $^3J = 9$ ,  $H-C(5)$ ); 7,55 (d,  $^3J = 8,5$ ,  $H-C(7)$ ); 9,05 (br. s,  $NH$ ). MS (100 eV,  $126^\circ$ ): 298 (14,4,  $M^+$ ), 225 (56,7), 197 (89,6), 183 (44,9), 182 (47,8), 155 (100), 127 (48,7), 72 (28,5). Anal. ber. für  $C_{16}H_{22}N_2O_2$  (296,37): 298, 1681; gef.: 298, 1682 (MS).

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

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

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

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

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

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

#### LITERATURVERZEICHNIS

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