

## 167. Nucleophile Addition von Lithiumorganylen an das *N,N*-Diethyl-10-(trimethylsilyl)-1,6-methano[10]annulen-2-carboxamid

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

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

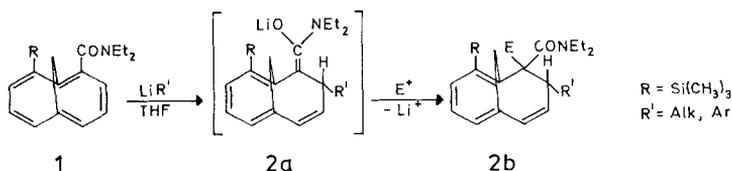
(13.VI.86)

### Nucleophilic Addition of Lithiumorganyles to *N,N*-Diethyl-10-(trimethylsilyl)-1,6-methano[10]annulene-2-carboxamide

Reaction of lithiumorganyles with *N,N*-diethyl-10-(trimethylsilyl)-1,6-methano[10]annulene-2-carboxamide followed by quenching with H<sub>2</sub>O or MeI yields 2,3-dihydro derivatives of 1,6-methano[10]annulene.

In einer vorangegangenen Veröffentlichung [1] berichteten wir über die Eignung des *N,N*-Diethyl-1,6-methano[10]annulene-2-carboxamids zur selektiven Synthese 2,10-disubstituierter 1,6-Methano[10]annulene durch Lithiierung und anschliessende Umsetzung mit einem Elektrophil. Das dort beschriebene *N,N*-Diethyl-10-(trimethylsilyl)-1,6-methano[10]annulene-2-carboxamid **1** bot die Voraussetzung für die erneute Umsetzung mit Lithiumorganylen. Die Möglichkeit einer eventuellen 3-Lithiierung war dabei von besonderem Interesse. Die durchgeführten Untersuchungen zeigten allerdings, dass **1** nicht unter weiterer Lithiierung, sondern unter Addition des Nucleophils R in  $\alpha$ -Stellung zur Carboxamid-Gruppe reagiert (*Schema*).

*Schema*



Die Reaktion verläuft ähnlich einer *Michael*-Addition, wobei sich das primäre Reaktionsprodukt **2a** nach erfolgter Hydrolyse zu dem 2,3-Dihydroannulene-Derivat **2b** tautomerisiert. Verbindungen mit dem 2,3-Dihydroannulene-Grundgerüst kommen auch in der Natur in Form von Sesquiterpenen vor und wurden 1975 erstmals aus dem im Mittelmeer heimischen Schwamm *Pleraplysilla spinifera* isoliert [2]. Die Reaktion ver-

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

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

Table. Umsetzung von **1** mit Lithiumorganyleen

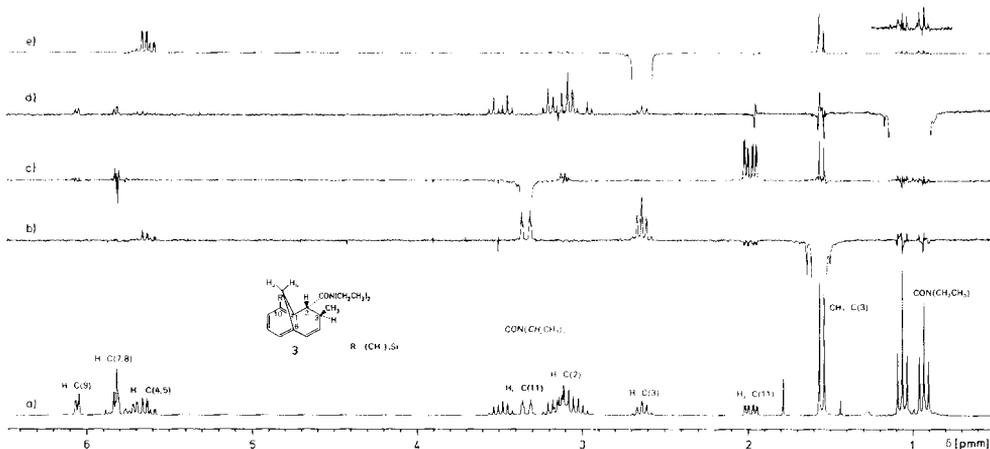
Li-Verb.	Elektrophil	Verb. Nr.	Schmp.	Ausbeute
CH <sub>3</sub> Li	H <sub>2</sub> O	<b>3</b>		71%
BuLi	H <sub>2</sub> O	<b>4</b>	–	81%
<i>s</i> -BuLi	H <sub>2</sub> O	<b>5</b>	–	89%
PhLi	H <sub>2</sub> O	<b>6</b>	78°	60%
<i>t</i> -BuLi	CH <sub>3</sub> I	<b>7</b>	39–41°	67%

läuft in den meisten untersuchten Fällen stereochemisch eindeutig, das chirale Annulensystem von **1** kontrolliert den stereochemischen Verlauf der Reaktion. In einer prinzipiell ähnlichen Reaktion liefert oxazolin-substituiertes Naphthalin mit einer chiralen Seiten-Gruppe stereoselektiv Additionsprodukte [3].

Bei der Addition von MeLi, BuLi, *s*-BuLi und anschliessender Hydrolyse → **3**, **4** bzw. **5** wurden keine Hinweise für das Vorliegen von Isomeren gefunden. Ebenso lieferte die Addition von *t*-BuLi und anschliessende Reaktion des Primäradduktes mit MeI nur ein Produkt, nämlich **7**. Lediglich bei der Reaktion mit PhLi trat in Spuren neben **6** ein zweites Isomeres auf. Die Reaktionen sind in der *Tabelle* zusammengefasst. Die Produkte **3**, **4** und **5** fallen in hoher Ausbeute als bei Raumtemperatur farblose, oxidationsempfindliche Öle an. Die Verbindungen **6** und **7** sind relativ beständig und kristallin.

Die Stereochemie der erhaltenen 2,3-Dihydroannulene wurde exemplarisch an **3** und **6** durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie, insbesondere durch NOE-Experimente, geklärt.

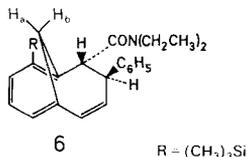
Wie aus *Fig., a* ersichtlich ist, erfährt das der partiell hydrierten Ringhälfte zugewandte Brücken-H-Atom H<sub>b</sub>-C(11) eine deutliche Intensitätszunahme bei Bestrahlung des CH<sub>3</sub>-Dubletts an C(3), was nur mit einer *syn*-Anordnung von H<sub>b</sub>-C(11) und CH<sub>3</sub>-C(3) erklärt werden kann (*Fig., b*). Umgekehrt erhöht sich bei Bestrahlung von H<sub>b</sub>-C(11) infolge dipolarer Wechselwirkung nur die Intensität der CH<sub>3</sub>-Gruppe an C(3) sowie des geminalen Brücken-H-Atoms H<sub>a</sub>-C(11), nicht aber die Intensität des auf der brückenabgewandten Ringseite befindlichen H-C(3) (*Fig., c*).



*Fig. a*) 250 MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **3** (CDCl<sub>3</sub>), *b*) NOE-Differenzspektrum nach Bestrahlung von CH<sub>3</sub>-C(3), *c*) von H<sub>b</sub>-C(11), *d*) von (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NCO, *e*) von H-C(3)

Zur Bestimmung der räumlichen Lage der  $\text{Et}_2\text{NCO}$ -Gruppe wurden alle 6 Linien der Triplets bestrahlt [4]. In dem so erhaltenen NOE-Differenzspektrum zeigen neben olefinischen Protonen aus der  $\text{Me}_3\text{Si}$ -substituierten Ringhälfte – eine Folge der Verdrehung des Moleküls – sowie den direkt benachbarten  $\text{CH}_2$ -Protonen  $\text{H}-\text{C}(3)$  einen eindeutigen NOE-Effekt, während  $\text{H}-\text{C}(3)$  im NOE-Differenzspektrum nicht sichtbar ist. (Fig., d). Im Gegenexperiment – Bestrahlung von  $\text{H}-\text{C}(3)$  – ergeben die  $(\text{CH}_3-\text{C}(3))$ -Protonen sowie das Nachbaratom  $\text{H}-\text{C}(4)$  starke Kern-Overhauser-Effekte, wobei auch die  $\text{CH}_3$ -Protonen der  $\text{Et}_2\text{NCO}$ -Gruppe noch eine schwache (Dipol-Dipol)-Wechselwirkung mit  $\text{H}-\text{C}(3)$  erkennen lassen (Fig., e).

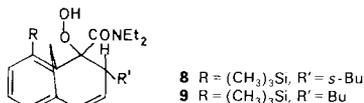
Zum gleichen Ergebnis, nämlich *s-trans*-Konfiguration an der  $(\text{C}(2)-\text{C}(3))$ -Bindung mit *syn*-Anordnung des Aryl-Substituenten bezüglich der Brücke, führten NOE-Untersuchungen an **6**.



Die Dihydroannulene mit dem Bu-Substituenten **4** und dem Bu-Rest **5** ergeben aufgrund zahlreicher magnetisch nicht äquivalenter aliphatischer Protonen unübersichtliche  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren, sodass sich ähnliche Strukturuntersuchungen damit nicht durchführen lassen. Bemerkenswert ist die sehr kleine Kopplungskonstante der Protonen an der hydrierten Doppelbindung, die in der Grössenordnung von 1 Hz liegt. Vertretbar wäre dieser Befund mit der Annahme, dass **3** und **6** in einer Art Twistkonformation vorliegen, worin der Diederwinkel  $\text{H}-\text{C}(3)-\text{C}(2)-\text{H}-\text{C}(2)$  um  $90^\circ$  betragen und  $\text{H}-\text{C}(2)$  eine quasi-äquatoriale Position einnehmen sollte. Die  $\text{Et}_2\text{NCO}$ -Gruppe besäße dann eine quasi-axiale Orientierung, womit zugleich auch verständlich wäre, weshalb für  $\text{H}-\text{C}(2)$  weder bei Bestrahlung von  $\text{H}_b-\text{C}(11)$  noch von  $\text{CH}_3-\text{C}(3)$  ein deutlicher NOE-Effekt beobachtet werden konnte.

Die Cycloheptatrien-Teilstruktur der Verbindungen **3** und **6** wird aus dem Betrag der geminalen Kopplungskonstanten der Brückenprotonen (11,5 Hz (**6**) und 13 Hz (**3**)) abgeleitet. Für eine Norcaradien-Teilstruktur werden deutlich kleinere Kopplungen erwartet [5].

Die beiden öligen Dihydroverbindungen **4** und **5** sind an der Luft instabil und reagieren im Kühlschrank mit  $\text{O}_2$  unter Bildung der Hydroperoxide **8** und **9**. Die Struktur dieser Verbindungen ergibt sich aus deren spektroskopischen Eigenschaften. Die IR-Spektren zeigen breite OH-Schwingungsbanden und die charakteristische Bande der  $(\text{C}-\text{O})$ -Schwingung der Peroxid-Gruppe bei ca.  $1250\text{ cm}^{-1}$  [6]. Das MS liefert nur für **9** einen schwachen Molekularpeak.



Wir danken der BASF AG, dem Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemie – sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für besondere Unterstützung unserer Untersuchungen, Herrn G. Beutel sowie Frau G. Jost für die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren, den Herren Apotheker R. Lörwald, F. Beran und H. Rudy für die Anfertigung von Massenspektren, den Herren G. Beutel und D. Holzmann für die Elementaranalysen sowie 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. Säulenchromatographie (SC): Mitteldrucksäulen 120 cm × 2 cm, 0,2 bar, Kieselgel der Firma Merck AG, Darmstadt (Korngrösse unter 0,063 mm). <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR: Bruker WM 250 mit Aspect 2000 und pulse-programmer, bei 25°. Vor Messung der NOE-Differenzspektren wurde N<sub>2</sub> durch die Probe geleitet. Es wurden alternierend jeweils 8 'on'- und 8 'off'-Resonanzspektren zu 16 scans aufgenommen (Fig., b,c. Fig., d: 3 × 40 scans, Fig., e: 12 × 40 scans je 'on'- bzw. 'off-resonance file'). 4 'Dummy-scans' zu Beginn einer jeden Messung dienen zur Einstellung des 'steady-state'. 'Relaxationsdelay': 1 s, Einstrahlungszeit: 3 s, Entkopplerleistung: ca. 45 dB (Fig., e: 42 dB) unter 0,2 W, Spektrenbreite: 2118 Hz bei 16k Datenpunkten, Aquisitionszeit: 3,867 s. Subtraktion der Interferogramme von 'on'- und 'off-resonance file' ergab nach Fourier-Transformation das NOE-Differenzspektrum. MS: Varian MAT 311 A. Elementaranalysen: W. C. Heraeus, automatischer CHN-Analysator EH 301.

*N, N-Diethyl-3-methyl-10-(trimethylsilyl)bicyclo[4.4.1]undeca-4,6,8,10-tetraen-2-carboxamid (rac-3).* Eine Lsg. von 0,5 g (1,6 mmol) **1** in 50 ml THF wird bei -78° mit 1,3 ml (1,95 mmol) 1,5M CH<sub>3</sub>Li in Hexan versetzt. Man lässt auf RT. erwärmen und hydrolysiert anschliessend mit H<sub>2</sub>O. Die Emulsion wird mehrmals mit Et<sub>2</sub>O extrahiert, und die vereinigten Extrakte werden getrocknet (MgSO<sub>4</sub>). Man reinigt mittels SC (Kieselgel, Hexan/Et<sub>2</sub>O 5:1) und erhält **3** als farbloses Öl: 373 mg (71%). UV/VIS (CH<sub>3</sub>OH): 320 (3,29), 270 (4,07). IR (KBr, Film): 2970, 1625, 1463, 1440, 1380, 1370, 1288, 1250, 1165, 980, 845, 725. <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0,12 (s, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si); 0,93 (t, <sup>3</sup>J = 7,5 CH<sub>3</sub>); 1,07 (t, <sup>3</sup>J = 7,5, CH<sub>3</sub>); 1,54 (d, <sup>3</sup>J = 7,5, CH<sub>3</sub>); 1,98 (ddd, <sup>2</sup>J = 13, <sup>4</sup>J(2,11a) = 5, <sup>4</sup>J(7,11a) = 0,9, H<sub>a</sub>-C(11)); 2,72 (m, <sup>3</sup>J(3,4) = 6, <sup>3</sup>J = 7,5, H-C(3)); 3,12 (m, H-C(2)); 2,92 3,22 (m, CH<sub>2</sub>); 3,32 (br. d, <sup>2</sup>J = 13, H<sub>b</sub>-C(11)); 3,48 (m, CH<sub>2</sub>); 5,61 (ddd, <sup>3</sup>J(4,5) = 12, <sup>3</sup>J(3,4) = 6, H-C(4)); 5,72 (m, <sup>3</sup>J(4,5) = 12, H-C(5)); 5,79–5,88 (m, H-C(7), H-C(8)); 6,50 (m, H-C(9)). MS (100 eV, 53°): 329 (14,3 M<sup>+</sup>), 314 (22,6 (M-CH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>), 256 (7,0), 155 (8,0), 75 (21,0), 73 (100 (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si<sup>+</sup>), 59 (10,8). HR-MS: 329,2175 (C<sub>20</sub>H<sub>31</sub>NOSi, ber. 329,2175).

*3-Butyl-N, N-diethyl-10-(trimethylsilyl)bicyclo[4.4.1]undeca-4,6,8,10-tetraen-2-carboxamid (rac-4).* Eine Lsg. von 500 mg (1,6 mmol) **1** in 50 ml THF wird mit 0,5 ml N, N, N', N'-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) versetzt. Die auf -78° gekühlte Lsg. wird mit 0,75 ml 2,5M (1,88 mmol) BuLi in Hexan versetzt und 2 h auf -40° erwärmt. Man gibt 5 ml verd. HCl-Lsg. zu und extrahiert anschliessend mehrmals mit Et<sub>2</sub>O. Die vereinigten Extrakte werden getrocknet (MgSO<sub>4</sub>) und nach dem Entfernen des Lsgm. mittels SC gereinigt (Kieselgel, Hexan/Et<sub>2</sub>O 5:1). Fraktion 1 liefert **4** als schwach gelbliches Öl: 480 mg (81%). UV/VIS (CH<sub>3</sub>OH): 270 (4,20). IR (KBr, Film): 2960, 1625, 1460, 1430, 1385, 1250, 1115, 840, 765, 720, 620. <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0,12 (s, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si); 0,93, 0,94, 1,17 (3t, 3 CH<sub>3</sub>); 1,25–1,55, 1,88–2,15, 2,95–3,20, 2,35–3,52 (4m, CH<sub>2</sub>); 1,97 (d, <sup>2</sup>J = 12, H<sub>a</sub>-C(11)); 2,47 (m, H-C(3)); 3,38 (br. d, <sup>2</sup>J = 12, H<sub>b</sub>-C(11)); 5,67–5,89 (m, H-C(4), H-C(5), H-C(7), H-C(8)); 6,03 (d, H-C(9)). MS (100 eV, 65°): 371 (30,1, M<sup>+</sup>), 356 (55,3), 298 (15,5), 140 (7,7), 86 (49,1), 85 (51,6), 84 (79,4), 83 (80,1), 73 (100), 72 (38,1). HR-MS: 371,2645 (C<sub>23</sub>H<sub>37</sub>NOSi, ber. 371,2645).

*3-Butyl-N, N-diethyl-2-hydroperoxy-10-(trimethylsilyl)bicyclo[4.4.1]undeca-4,6,8,10-tetraen-2-carboxamid (rac-8).* Bei 4° (Kühlschrank) wurden 215 mg (0,58 mmol) **4** 2 Wochen unter Luftzutritt aufbewahrt, wobei **8** langsam auskristallisierte. 230 mg (99%) weisse Kristalle. Schmp. 122–123°. UV/VIS (CH<sub>3</sub>OH): 280 (3,88). IR (KBr): 3320, 2950, 2930, 1595, 1460, 1440, 1405, 1380, 1362, 1320, 1290, 1248, 1220, 1160, 1105, 1065, 981, 945, 840, 795, 770, 750, 720, 690, 665, 620. <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0,15 (s, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si); 0,87–0,98 (m, 2 CH<sub>3</sub>); (t, <sup>3</sup>J = 7,5, CH<sub>3</sub>); 1,35, 1,48, 1,85, 2,09, 2,95–3,20, 3,50 (m, CH<sub>2</sub>); 2,61 (m, <sup>3</sup>J(3,4) = 6, H-C(3)); 2,72 (dd, <sup>4</sup>J(5,11a) = 3, <sup>2</sup>J = 12, H<sub>a</sub>-C(11)); 3,30 (dd, <sup>4</sup>J(7,11b) = 2, <sup>2</sup>J = 12, H<sub>b</sub>-C(11)); 5,56 (dd, <sup>4</sup>J(7,11b) = 2, <sup>3</sup>J(7,8) = 12, H-C(7)); 5,68 (dd, <sup>4</sup>J(5,11a) = 3, <sup>2</sup>J(4,5) = 11, H-C(5)); 5,86–6,00 (m, H-C(8), H-C(9)); 6,07 (dd, <sup>3</sup>J(3,4) = 6, <sup>3</sup>J(4,5) = 11, H-C(4)); 8,18 (s, OH). <sup>13</sup>C-NMR (62,89 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0,83 (q, CH<sub>3</sub>Si); 13,24, 14,82, 15,06 (3q, CH<sub>3</sub>); 23,62, 32,12, 34,92, 37,93, 38,13, 41,82, (6t, CH<sub>2</sub>); 43,69 (d, C(3)); 85,05 (s, C(2)); 128,05, 132,14, 132,53, 132,92, 137,55 (C(4), C(5), C(7), C(8), C(9)); 155,02 (s, C(10)); 171,75 (s, C = O). MS (100 eV, 110°): 403 (1,25, M<sup>+</sup>), 386 ((M-OH)<sup>+</sup>, 100), 370 ((M-OOH)<sup>+</sup>, 12,1), 298 (6,85), 100 (25,3), 73 (56,4). HR-MS: 386,2514 (C<sub>23</sub>H<sub>36</sub>NO<sub>2</sub>Si<sup>+</sup>, ber. 386,2515).

*3-(sec-Butyl)-N, N-diethyl-10-(trimethylsilyl)bicyclo[4.4.1]undeca-4,6,8,10-tetraen-2-carboxamid (rac-5).* Eine Lsg. von 700 mg (2,24 mmol) **1** in 50 ml THF wird mit 0,7 ml TMEDA versetzt. Bei -78° gibt man 1,76 ml 1,4M (2,46 mmol) Suspension von sec-BuLi in Hexan hinzu. Man rührt 2 h bei dieser Temp. und versetzt darauf mit 10 ml verd. HCl-Lsg., extrahiert mehrmals mit Et<sub>2</sub>O und trocknet die vereinigten Extrakte (MgSO<sub>4</sub>). SC-Reinigung (Kieselgel, Hexan/CHCl<sub>3</sub> 3:1) liefert **5** als schwach gelbliches Öl (die Aufarbeitung der O<sub>2</sub>-empfindlichen Substanz sollte möglichst schnell erfolgen): 738 mg (89%). UV/VIS (CH<sub>3</sub>OH): 270 (3,86). IR (KBr): 1970, 1625, 1455, 1425, 1380, 1275, 1245, 1160, 840. <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0,14 (s, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si); 0,85–1,1 (m, 4 CH<sub>3</sub>); 1,15–1,35, 2,02–2,26, 2,98–3,26, 3,35–3,52 (4m, CH, CH<sub>2</sub>); 1,95 (ddd, <sup>2</sup>J = 12, <sup>4</sup>J(2,11a) = 4,5, <sup>4</sup>J(7,11a) = 0,9, H<sub>a</sub>-C(11));

3,45 (*d*,  $^2J = 12$ ,  $H_b-C(11)$ ); 5,62 (*m*,  $H-C(4)$ ,  $H-C(5)$ ,  $H-C(7)$ ,  $H-C(8)$ ); 6,02 (*d*,  $^3J = 6,5$ ,  $H-C(9)$ ). MS (100 eV, 80°): 371 (80,1,  $M^+$ ), 356 (100, ( $M-CH_3$ )<sup>+</sup>), 314 (35,3), 141 (8,3), 100 (10,5), 86 (30,3), 84 (47,3), 73 (85,6), 49 (59,5). HR-MS: 371,2645 (C<sub>23</sub>H<sub>37</sub>NOSi, gef. 371,2645).

3-(*sec-Butyl*)-N, N-diethyl-2-hydroperoxy-10-(trimethylsilyl)bicyclo[4.4.1]undeca-4, 6, 8, 10-tetraen-2-carboxamid (*rac-9*). Im Kühlschranks werden 95 mg (0,26 mmol) **5** mehrere Wochen unter Luftzutritt aufbewahrt, wobei **9** langsam auskristallisiert: 103 mg (100%) weisse Kristalle. Schmp. 126°. UV/VIS (CH<sub>3</sub>OH): 270 (3,96), 320 (2,90), 450 (2,44). IR (KBr): 3340, 2960, 1610, 1464, 1445, 1435, 1385, 1365, 1350, 1320, 1295, 1280, 1250, 1225, 1163, 1070, 1030, 990, 975, 950, 935, 845, 750, 715, 620. <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0,16 (*s*, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si); 0,85–1,09 (*m*, 4 CH<sub>3</sub>); 1,22–1,44, 1,95–2,21, 2,95–3,22, 3,38–3,55 (*4m*, CH<sub>2</sub>, *s*-CH); 2,39 (*m*,  $H-C(3)$ ); 2,72 (*dd*,  $^2J = 11,5$ ,  $^4J(11b, 7) = 2,5$ ,  $H_a-C(11)$ ); 3,42 (*dd*,  $^2J = 11,5$ ,  $^4J(11a, 5) = 1,5$ ,  $H_a-C(11)$ ); 5,49 (*dd*,  $^4J(7, 11b) = 2,5$ ,  $^3J(7, 8) = 12$ ,  $H-C(7)$ ); 5,66 (*dd*,  $^3J(4, 5) = 11,5$ ,  $^4J(5, 11b) = 1,5$ ,  $H-C(5)$ ); 5,86–5,98 (*m*,  $H-C(8)$ ,  $H-C(9)$ ); 6,12 (*dd*,  $^3J(4, 5) = 11,5$ ,  $^3J(3, 4) = 7,5$ ,  $H-C(4)$ ). MS (100 eV, 80°): 403 (1,65,  $M^+$ ), 386 (100, ( $M-OH$ )<sup>+</sup>), 372 (14,5), 330 (12,2), 314 (13,4), 298 (10,3), 100 (26,4), 73 (77,8), 49 (19,8). HR-MS: 386,2525 (C<sub>23</sub>H<sub>37</sub>NO<sub>3</sub>Si, ber. 386,2515).

3-Phenyl-10-(trimethylsilyl)bicyclo[4.4.1]undeca-4, 6, 8, 10-tetraen-2-carboxamid (*rac-6*). Eine Lsg. von 500 mg (1,6 mmol) **1** in 50 ml THF wird bei –78° mit 0,75 ml (1,88 mmol) 2,5M in Hexan versetzt. Man rührt 2 h bei dieser Temp., hydrolysiert dann mit verd. HCl-Lsg., extrahiert mehrmals mit Et<sub>2</sub>O und trocknet die vereinigten Extrakte (MgSO<sub>4</sub>). SC-Reinigung (Kieselgel, Hexan/Et<sub>2</sub>O 4:1) liefert **6** (1. Fraktion) als kristallines Produkt: 374 mg (60%) gelbe Kristalle. Schmp. 78°. UV/VIS (CH<sub>3</sub>OH): 260 (3,75). IR (KBr): 2970, 2950, 1610, 1493, 1455, 1447, 1425, 1380, 1283, 1247, 1223, 1160, 835, 760, 750, 700, 625. <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0,13 (*s*, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si); 1,02 (*t*,  $^3J = 7,5$ , CH<sub>3</sub>); 1,12 (*t*,  $^3J = 7,5$ , CH<sub>3</sub>); 1,71 (*ddd*,  $^2J = 11,5$ ,  $^4J(11a, 2) = 3,5$ ,  $^4J(11a, 5) = 1$ ,  $H_a-C(11)$ ); 2,98 (*d*,  $^2J(11a, 5) = 1$ ,  $H_a-C(11)$ ); 2,98 (*d*,  $^2J = 11,5$ ,  $H_b-C(11)$ ); 3,12 (*m*,  $^3J(2, 11a) = 3,5$ ,  $H-C(2)$ ); 3,10–3,35 (*m*, CH<sub>2</sub>); 3,59 (*m*, 1H, CH<sub>2</sub>); 3,99 (*d*,  $^3J(3, 4) = 8,5$ ,  $H-C(3)$ ); 5,87–5,95 (*m*,  $H-C(5)$ ,  $H-C(7)$ ); 6,03–6,13 (*m*,  $H-C(4)$ ,  $H-C(8)$ ,  $H-C(9)$ ); 7,15–7,35 (*m*, 3 arom. H); 7,81 (*d*,  $^3J = 7,5$  2 arom. 2-H). <sup>13</sup>C-NMR (62,89 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0,64 (*q*, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si); 13,19, 15,06, (2*q*, CH<sub>3</sub>); 34,79 (*dd*, C(11)); 38,52, 42,35 (*t*, CH<sub>2</sub>); 40,81 (*d*, C(2)); 45,67 (*d*, C(3)); 125,34, 126,46, 128,54, 128,60, 129,28, 133,23, 133,87, 136,52, (8*d*, C(4), C(5), C(7), C(8), C(9), C(2'), C(3'), C(4')); 133,88, 140,13, 144,02, 151,86, (*s*, C(1), C(6), C(10), C(1')); 172,34 (*s*, C=O). MS (100 eV, 115°): 391 (1,2,  $M^+$ ), 314 (15,6), 215 (2,9), 202 (3,6), 169 (2,6), 141 (3,5), 100 (10,9), 77 (3,5), 73 (100). HR-MS: 391,2331 (C<sub>25</sub>H<sub>33</sub>NOSi, gef. 391,2330).

3-(*tert-Butyl*)-N, N-diethyl-2-methyl-10-(trimethylsilyl)bicyclo[4.4.1]undeca-4, 6, 8, 10-tetraen-2-carboxamid (*rac-7*). Eine Lsg. von 500 mg (1,6 mmol) **1** in 50 ml THF wird bei –78° mit 1,3 ml (1,95 mmol) 1,5M *t*-BuLi in Hexan versetzt. Man rührt 1 h bei dieser Temp. und versetzt dann mit 0,3 g (2,1 mmol) CH<sub>3</sub>I. Man lässt auf RT erwärmen und hydrolysiert mit verd. HCl-Lsg. Mehrmalige Extraktion mit Et<sub>2</sub>O, Trocknen (MgSO<sub>4</sub>) und SC-Reinigung (Kieselgel, Hexan/Et<sub>2</sub>O 4:1) lieferten **7** als langsam kristallisierendes Öl: 415 mg (67%) weisse Kristalle. Schmp. 39–41°. UV/VIS (CH<sub>3</sub>OH): 318 (3,99), 260 (4,67). IR (KBr, Film): 2955, 1625, 1480, 1455, 1420, 1365, 1275, 1243, 1156, 890, 840, 765, 750. <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0,17 (*s*, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si); 0,96 (*t*,  $^3J = 7$ , CH<sub>3</sub>); 1,02 (*t*,  $^3J = 7$ , CH<sub>3</sub>); 1,117 (*s*, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C); 1,124 (*s*, CH<sub>3</sub>); 1,98 (*dd*,  $^2J = 12,5$ ,  $^4J(11a, 5) = 1,5$ ,  $H_a-C(11)$ ); 2,45 (*d*,  $^3J(3, 4) = 4,5$ ,  $H-C(3)$ ); 2,97–3,22 (*m*, CH<sub>2</sub>); 3,26 (*dd*,  $^2J = 12,5$ ,  $^4J(11b, 7) = 2$ ,  $H_b-C(11)$ ); 3,35–3,51 (*m*, 1H, CH<sub>2</sub>); 5,48 (*dd*,  $^3J(6, 7) = 12$ ,  $^4J(7, 11b) = 2$ ,  $H-C(7)$ ); 5,58–5,70 (*m*,  $H-C(4)$ ,  $H-C(5)$ ,  $H-C(8)$ ); 5,89 (*d*,  $^3J(8, 9) = 6$ ,  $H-C(9)$ ). MS (100 eV, 55°): 385 (8,5,  $M^+$ ), 350 (8,6), 329 (15,5), 315 (24,0), 299 (6,2), 141 (6,1), 100 (9,5), 73 (100), 57 (24,5). HR-MS: 385,2800 (C<sub>24</sub>H<sub>39</sub>NOSi, ber. 385,2801).

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. Neidlein, W. Wirth, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 1263.
- [2] G. Cimino, S. De Stefano, L. Minale, E. Trivellone, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *43*, 3727; G. Cimino, S. de Stefano, L. Minale, E. Trivellone, *Experientia* **1978**, *34*, 1425.
- [3] B. A. Barner, A. I. Meyers, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1866.
- [4] D. Neuhaus, *J. Magn. Reson.* **1983**, *53*, 109; R. C. Cookson, Ph. J. Dudfield, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1986**, 405.
- [5] D. J. Patel, M. E. H. Howden, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3218.
- [6] R. G. J. Miller, H. A. Willis, H. J. Hediger, IRSCOT-Infrared Structural Correlation Tables, Heyden & Son Ltd., London, 1969.