

## 146. Herstellung substituierter 1,6-Methano[10]annulene durch Cycloadditionsreaktionen des 1*H*-Cyclopropabenzols

von Richard Neidlein\*, Matthias Kohl<sup>1)</sup> und Walter Kramer

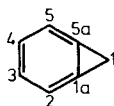
Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg

(20. VII. 89)

### Synthesis of Substituted 1,6-Methano[10]annulenes by Cycloadditions of 1*H*-Cyclopropabenzene

*Diels-Alder* reactions of 1*H*-cyclopropabenzene (**1**) with electron-poor dienes, leading to substituted 1,6-methano[10]annulenes, are described.

Die Reaktivität des 1*H*-Cyclopropabenzols (**1**) wird durch die grosse Spannungsenergie von 68 kcal/mol [1] [2] des Ringsystems bestimmt. Theorie [2] und Experiment [3] stimmen darin überein, dass das HOMO von **1** an der Brücke (C(1a)/C(5a)) und an der (C(3)–C(4))-Bindung grosse *Hückel*-Koeffizienten aufweist. Mit elektronenarmen Dienen [4] reagiert **1** unter Erhalt der Methano-Brücke und ist somit ein interessanter Baustein zur Darstellung methano-überbrückter Annulene. So führen die Umsetzungen von **1** mit  $\alpha$ -Pyron [5a], 1,2,4,5-Tetrazin-3,6-dicarbonsäure-dimethylester [5a,b] und substituierten 1,2,4-Triazinen [5c] zu nicht isolierbaren Zwischenstufen, die unter Abspaltung von CO<sub>2</sub> bzw. N<sub>2</sub> in 1,6-Methano[10]annulen, Tricyclo[4.4.1.0<sup>1,6</sup>]-3,4-diazadeca-2,4,7,9-tetraen-2,5-dicarbonsäure-dimethylester sowie 3,8-Methanoaza[10]annulen-Derivate übergehen. Isolierbare (1:1)-Cycloaddukte erhält man dagegen bei Verwendung der Diene 1,3-Diphenylisobenzofuran [5d], 4,5-Dibromo-*o*-benzochinon [5e] und Butadien [5a].



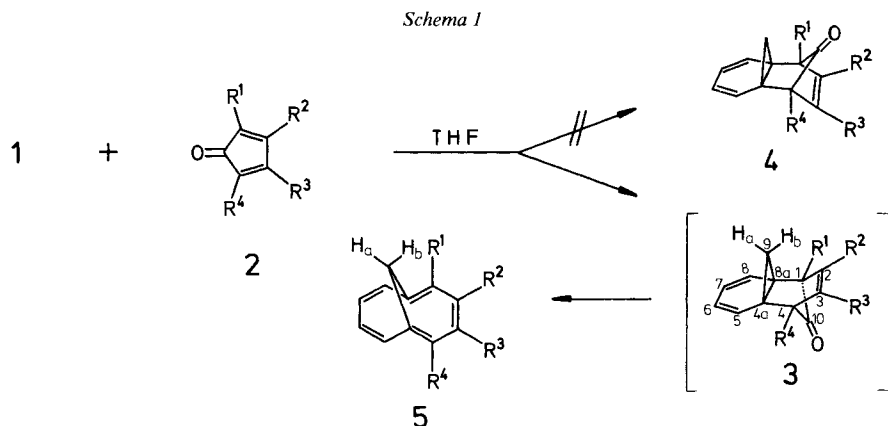
**1**

Ausgehend von 1*H*-Cyclopropabenzol (**1**) beschreiben wir neue Synthesewege zur Darstellung substituierter 1,6-Methano[10]annulen-Derivate und grenzen die dienophilen Eigenschaften von **1** ein.



Im Einklang mit den Berechnungen von *Apeloig* und *Arad* [2] setzt sich **1** mit den reaktiven Dienen Tetracyclon (**2a**), Phencyclon (**2c**) sowie anderen Cyclopentadienonen (**2b**<sup>2)</sup>, **2d-g** entweder in einem symmetrie-erlaubten [ $\pi_s^6 + \pi_s^4$ ]- oder in einem [ $\pi_s^2 + \pi_s^4$ ]-Pro-

<sup>1)</sup> Teil der geplanten Dissertation von *M. K.*

<sup>2)</sup> Herstellung von **2b** ausgehend von 1,3-Diphenylpropan-2-on und 4,4'-Diethylbenzil analog [6]; violette Kristalle, Schmp. 167° (EtOH).



Tab. 1. Reaktionsbedingungen und Ausbeuten der Umsetzungen von 1 mit 2a–g

Edukt	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Reaktions- temp. [°]	Reaktions- zeit	Ausbeute [%]	Pro- dukt
2a	Ph	Ph	Ph	Ph	1. 20 2. 55	6 d 36 h	50	5a <sup>a)</sup>
2b	Ph	<i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Et		Ph	1. 20 2. 55	6 d 36 h	42	5b
2c	Ph			Ph	1. 20 2. 55	6 d 36 h	70	5c
2d	Ph			Ph	55	60 h	7	5d
2e	Et	Ph	Ph	Et	20	15 d	21	5e
2e	Et	Ph	Ph	Et	65	18 h	87	5e
2f	Me	Ph	Ph	Me	65	24 h	76	5f
2g	CO <sub>2</sub> Me	Ph	Ph	CO <sub>2</sub> Me	20	12 h	91	5g

<sup>a)</sup> Wie wir nachträglich erfahren, wurde diese Umsetzung im Arbeitskreis von Prof. E. Vogel bereits früher durchgeführt [7].

zess zu den Cycloaddukten **3a–g** um, die unter CO-Abspaltung und nachfolgender Aromatisierung in guten Ausbeuten 1,6-Methano[10]annulene **5a–g** ergeben (Schema 1 und Tab. 1).

Alle Cyclopentadienone **2a–g** reagieren mit Ausnahme von **2d** in THF schon bei Raumtemperatur mit **1**. Der Versuch, die Primäraddukte **3a–g** bei tiefer Temperatur zu isolieren, gelingt nur im Falle des Ketons **2e**. Der als farbloser Feststoff anfallende, bei tiefen Temperaturen wochenlang beständige Tetracyclus **3e** geht sowohl beim Schmelzen (Schmp. 107–109°) als auch in siedendem THF unter CO-Extrusion in das Annulene **5e** über (Fig.).

Bei der Cycloaddition können prinzipiell *endo*- und *exo*-Konfigurationsisomere mit *syn*- (*endo*, **4**) bzw. *anti*-Anordnung (*exo*, **3e**) von C(9) und C(10) entstehen. Die Struktur

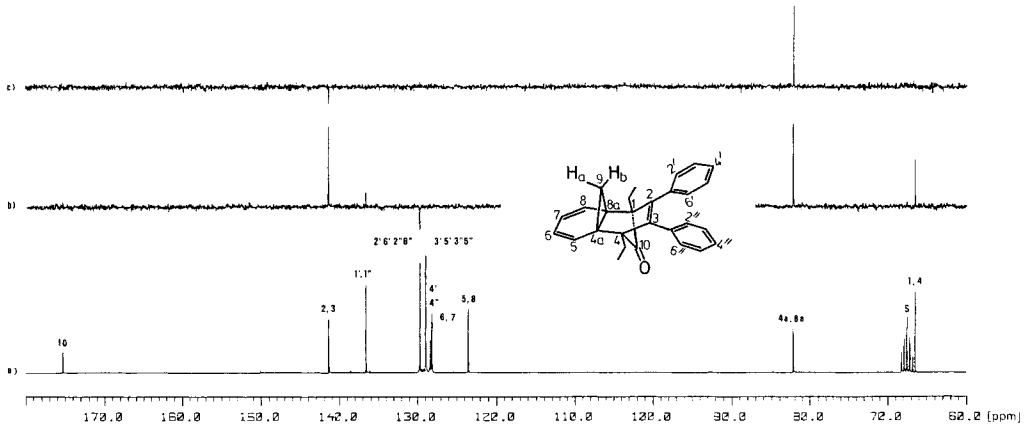


Figure. <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (62,89 MHz) von **3e** in (*D*<sub>8</sub>)/THF (Ausschnitt). a) Grundspektrum; NOE-Differenzspektren nach Einstrahlung von b) H<sub>b</sub>-C(9), c) H<sub>a</sub>-C(9). (S = Solvens).

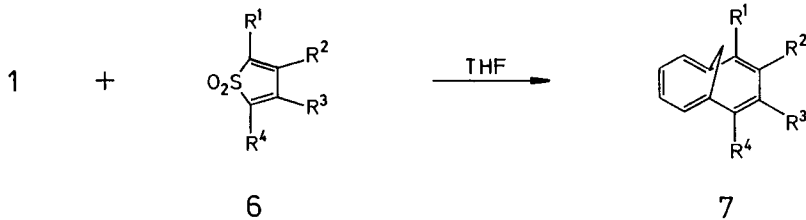
von **3e** wurde mit Hilfe selektiver <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NOE-Differenzspektroskopie geklärt<sup>3)</sup>. Die bei Bestrahlung von H<sub>b</sub>-C(9) zu beobachtenden NOE's (Fig., b) an C(2)/C(3) sowie C(1')/C(1'') deuten auf die räumliche Nähe dieser Atome hin und sprechen für eine Wannenkongformation des Cyclohexen-Rings, welche durch die zu C(9) *anti*-orientierte CO-Gruppe erzwungen wird. Ein indirekter, durch die *o*-Ph-Protonen vermittelter NOE (Spindiffusion) führt zu einer Abnahme der Signalintensität von (C(2')/C(6')/C(2'')/C(6'')). Die Bestrahlung von H<sub>a</sub>-C(9) bewirkt ausser an C(4a)/C(8a) ebenfalls einen – nunmehr negativen – NOE an C(2)/C(3) (quasi-lineare 3-Spin-Systeme, H<sub>a</sub>-C(8), H<sub>b</sub>-C(8), C(2)/C(3) [9]; Fig., c).

Die <sup>13</sup>C-chemische Verschiebung von C(4a)/C(8a), welche zwischen den Werten für typische Norcaradien- und Cycloheptatrien-Systemen liegt (35–45 bzw. 120–130 ppm) [10], deutet auf ein Gleichgewicht zwischen der Cycloheptatrien- und der Norcaradien-Form von **3e** hin, das bei tiefer Temperatur zugunsten des Trien-Strukturanteils verschoben wird (Temperaturabhängigkeit des (C(4a)/C(8a))-Signals; 293 K: δ = 80,1; 173 K: δ = 87,9).

Thiophen-dioxide **6a–d** mit elektronenanziehenden Substituenten reagieren mit **1** in THF zu den Aromaten **7a–d** (Schema 2 und Tab. 2).

Das *in situ* aus 3,4-Dibromotetrahydrothiophen-1,1-dioxid generierte Thiophen-dioxid **6e** (Synthese: a) Pyridin, Et<sub>3</sub>N 70–80°; b) NaOH (fest), THF abs., 0–20°) liefert bei

Schema 2



<sup>3)</sup> Für experimentelle Einzelheiten und Literatur s. z. B. [8].

Tab. 2. Reaktionsbedingungen und Ausbeuten der Umsetzungen von **1** mit **6a–f**

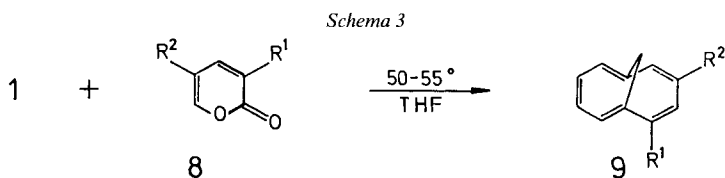
Edukt	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Reaktions- temp. [°]	Reaktions- zeit	Ausbeute [%]	Pro- dukt
<b>6a</b>	Cl	Cl	Cl	Cl	1. 20	20 h	35	<b>7a<sup>a)</sup></b>
					2. 60	5 d		
<b>6b</b>	Br	Br	Br	Br	1. 20	20 h	25	<b>7b</b>
					2. 60	5 d		
<b>6c</b>	Me	Br	Br	Me	1. 20	20 h	5	<b>7c</b>
					2. 60	60 h		
<b>6d</b>	H	Ph	Ph	H	20	20 h	5	<b>7d</b>
					60	5 d		
<b>6e</b>	H	H	H	H	70–80	4 h	0	<b>7e</b>
<b>6e</b>	H	H	H	H	20	40 h	0	<b>7e</b>
<b>6f</b>	Ph	PhCO <sub>2</sub>	PhCO <sub>2</sub>	Ph	20	20 h	0	<b>7f</b>
					60	5 d		

<sup>a)</sup> Verbindung **7a** wurde bereits auf anderem Wege synthetisiert (cf. [7]).

70–80° ausschliesslich Polymere, während im Fall *b* die Dimerisierung von **6e** mit anschliessender SO<sub>2</sub>-Abspaltung zum 3a,7a-Dihydrobenzothiophen-1,1-dioxid führt. In keinem der beiden Versuche konnte **7e** auch nur in Spuren nachgewiesen werden.

Bereits Ende der sechziger Jahre wurde aus Cyclopropabenzol **1** und einem 10fachen Überschuss an  $\alpha$ -Pyron (Et<sub>2</sub>O, 40 h, 80°) nach GC-Aufarbeitung 1,6-Methano[10]annulen (**7e**) [5a] in 10% Ausbeute erhalten. Der Einbau elektronenanziehender Substituenten am Heterocyclus **8** sollte die Reaktionsgeschwindigkeit so stark erhöhen, dass auch bei niedrigeren Temperaturen eine Reaktion eintritt, um so die bei 80° merkliche radikalische Oligomerisierung von **1** zurückzudrängen.

In Übereinstimmung mit diesen Überlegungen ergeben die Umsetzungen der  $\alpha$ -Pyrone **8a–f** mit einem zweifachen Überschuss an **1** in THF bei 50–55° neben Dimeren des Cyclopropabenzols **1** Verbindungen **9a–f** (Schema 3 und Tab. 3).

Tab. 3. Reaktionsbedingungen und Ausbeuten der Umsetzungen von **1** mit **8a–f**

Edukt	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Reaktionszeit [h]	Ausbeute [%]	Produkt
<b>8a</b>	H	CO <sub>2</sub> Me	80	16	<b>9a</b> [11]
<b>8b</b>	H	CO <sub>2</sub> Et	80	18	<b>9b</b>
<b>8c</b>	Br	CO <sub>2</sub> Me	64	32	<b>9c</b>
<b>8d</b>	Br	CO <sub>2</sub> Et	70	30–35	<b>9d</b>
<b>8e<sup>a)</sup></b>	Cl	CO <sub>2</sub> Et	51	34	<b>9e</b>
<b>8f</b>	H	PhCO	48	5	<b>9f</b>

<sup>a)</sup> Herstellung von **8e** aus 5-oxo-2H-pyran-3-carbonsäure-ethylester und Cl<sub>2</sub> analog [12]; farblose Kristalle, Schmp. 65–67°.

Dass entgegen den Erwartungen **9f** nur in schlechten Ausbeuten – neben schwer trennbaren und charakterisierbaren Oligomeren – zugänglich ist, liegt wahrscheinlich an der hohen Elektrophilie der Keto-Funktion, die zur Öffnung des Drei-Rings führen kann [4].

Der *BASF AG*, dem *Verband der Chemischen Industrie-Fonds der Chemie* sowie der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für besondere Unterstützung unserer Untersuchungen, Frau *G. Baumann* für ihre Mithilfe bei der Aufnahme der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren, den Herren *H. Rudy*, *P. Weyrich* und *G. Beutel* für Massenspektren und Elementaranalysen, der *Bayer AG* und der *Hoechst AG* für die Lieferung von Chemikalien sowie der *Fa. ICN Biomedicals GmbH*, Eschwege, für die kostenlose Lieferung von Kieselgel.

### Experimenteller Teil

*Allgemeines.* Schmp. auf einem *Reichert*-Schmelzpunkt-Mikroskop, Schmelzapparatur nach *Tottoli* der *Fa. Büchi*, Zürich, nicht korrigiert. SC: Säulen gepackt mit Kieselgel der *Fa. ICN Biomedicals GmbH*, Eschwege (Korngrösse: 0,063–0,2 mm). UV/VIS: *Carl-Zeiss DMR 4*. IR: *Perkin-Elmer*-Gerät 325. MS: *Varian MAT-311 A*. Elementaranalysen: *Heraeus*, autom. C-, H- und N-Analysator.  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren: *Bruker WM 250*; chemische Verschiebungen in  $\delta$ -Werten rel. zu TMS als internem Standard; Unterscheidung der  $\text{CH}_2$ -Atome durch *J*-moduliertes Spin-Echo bzw. 'gated decoupling'.  $\text{H}_a$  der Methano-Brücke stets über der unsubstituierten Ring-Hälfte.

*1,4-Diethyl-1,4-dihydro-2,3-diphenyl-1,4:4a,8a-dimethanonaphthalin-10-on (3e).* *2,5-Diethyl-2,3-diphenylcyclopenta-2,4-dienon (2e)* (1,12 g, 3,89 mmol) wird unter  $\text{N}_2$  in 10 ml  $\text{H}_2\text{O}$ -freiem  $\text{Et}_2\text{O}$  gelöst und unter Eiskühlung mit 0,9 g (10 mmol) *1H-Cyclopropabenzol (1)* versetzt. Nach 5 h bei  $0^\circ$  und 15 h bei RT. kühlt man wiederum auf  $0^\circ$  ab, fügt etwas Hexan abs. hinzu und lässt bei  $-30^\circ$  kristallisieren: 0,9 g (61%), farblose Kristalle. Schmp.  $107\text{--}109^\circ$  (Zers.). UV/VIS (MeCN): 252 (4,37), 346 (2,65, sh). IR (KBr): 1759 (C=O).  $^1\text{H}$ -NMR (250, 13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 0,07 (*d*,  $^2J = 8,6$ ,  $\text{H}_a\text{-C}(9)$ ); 0,73 (*t*,  $^3J = 7,4$ , 2  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 2,03 (*q*,  $^3J = 7,4$ , 2  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 3,13 (*d*,  $^2J = 8,6$ ,  $\text{H}_b\text{-C}(9)$ ); 6,55 (*mc*,  $\text{H-C}(5)$ ,  $\text{H-C}(8)$ ); 6,81 (*mc*,  $\text{H-C}(6)$ ,  $\text{H-C}(7)$ ); 7,27 (*mc*, 2 Ph).  $^{13}\text{C}$ -NMR (62,89 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 9,3 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 15,9 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 32,1 (C(9)); 65,8 (C(1), C(4)); 80,1 (C(4a), C(8a)); 122,8 (C(5), C(8)); 127,4 (C(6), C(7)); 127,8 (C(4'), C(4'')); 128,0 (C(3'), C(5'), C(3''), C(5'')); 128,8 (C(2'), C(6'), C(2''), C(6'')); 135,6 (C(1'), C(1'')); 140,4 (C(2), C(3)); 174,9 (C(10))<sup>4</sup>. MS (80 eV): 350 (44, [*M* – CO]<sup>+</sup>), 321 (100, [*M* – COCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>). Anal. ber. für  $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}$  (378,513): C 88,85, H 6,92; gef.: C 88,96, H 7,15.

*2,3,4,5-Tetraphenylbicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen (5a).* Einer Lsg. von 1,92 g (5 mmol) *2,3,4,5-Tetraphenylcyclopenta-2,4-dienon (2a)* in 40 ml  $\text{H}_2\text{O}$ -freiem THF werden  $\text{N}_2$  0,9 g (10 mmol) **1** hinzugegeben. Man rührt 6 d bei RT., anschliessend 36 h bei  $55^\circ$ , zieht das Lsgm. i. V. ab und reinigt den Rückstand mittels SC (Kieselgel, Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  10:1). Die gelbe Fraktion wird aus Hexan umkristallisiert: 1,12 g (50%), gelbe Kristalle. Schmp.  $162^\circ$  [7]. UV/VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 280 (4,74), 331 (4,00), 396 (2,62, sh).  $^1\text{H}$ -NMR (250,13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 0,21 (*d*,  $^2J = 9,0$ ,  $\text{H}_a\text{-C}(11)$ ); 0,48 (*d*,  $^2J = 9,0$ ,  $\text{H}_b\text{-C}(11)$ ); 6,71–7,13 (24 H).  $^{13}\text{C}$ -NMR (62,89 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 36,7 (C(11)); 115,7 (C(1), C(6)); 124,9, 126,0, 126,3, 126,8, 127,0, 131,0, 131,7, 132,5 (tert. C-Atome); 139,4, 139,4, 141,1, 142,4 (quart. C-Atome). MS (80 eV): 446 (100, *M*<sup>+</sup>). Anal. ber. für  $\text{C}_{35}\text{H}_{26}$  (446,59): C 94,13, H 5,87; gef.: C 94,32, H 6,10.

*3,4-Bis(4-ethylphenyl)-2,5-diphenylbicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen (5b).* Eine Lsg. von 2,2 g (5 mmol) *3,4-Bis(4-ethylphenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dienon (2b)* in 40 ml THF abs. wird unter  $\text{N}_2$  mit 0,9 g (10 mmol) **1** versetzt. Nach 6 d bei RT. und 36 h bei  $55^\circ$  wird das Lsgm. i. V. abgedampft und der Rückstand mittels SC (Kieselgel, Hexan/ $\text{Et}_2\text{O}$  15:1) gereinigt: 1,05 g (42%) **5b**, hellgelbe Kristalle. Schmp.  $167\text{--}169^\circ$  (Hexan). UV/VIS (MeCN): 277 (4,67), 334 (3,98, sh), 421 (2,61, sh).  $^1\text{H}$ -NMR (250,13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 0,2 (*d*,  $^2J = 8,7$ ,  $\text{H}_a\text{-C}(11)$ ); 0,44 (*d*,  $^2J = 8,7$ ,  $\text{H}_b\text{-C}(11)$ ); 0,98 (*t*,  $^3J = 7,6$ , 2  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 2,34 (*q*,  $^3J = 7,6$ , 2  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 6,64 (*mc*, 2  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Et}$ ); 6,92 (*mc*,  $\text{H-C}(8)$ ,  $\text{H-C}(9)$  oder  $\text{H-C}(7)$ ,  $\text{H-C}(10)$ ); 7,12–7,19 (*m*, 2 Ph,  $\text{H-C}(8)$ ,  $\text{H-C}(9)$  oder  $\text{H-C}(7)$ ,  $\text{H-C}(10)$ ).  $^{13}\text{C}$ -NMR (62,89 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 15,5 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 28,3 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 36,8 (C(11)); 116,0 (C(1), C(6)); 125,4, 126,2, 126,6, 126,9, 131,1, 131,7, 132,4 (tert. C-Atome); 139,2, 139,6, 139,7, 140,5, 141,6 (quart. C-Atome). MS (80 eV): 502 (100, *M*<sup>+</sup>). Anal. ber. für  $\text{C}_{39}\text{H}_{34}$  (502,70): C 93,18, H 6,82; gef.: C 93,22, H 7,06.

<sup>4</sup>) Die Zuordnung der  $\text{sp}^2$ -hybridisierten C-Atome basiert auf der Grundlage von selektiven  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Entkoppelungsexperimenten sowie auf der Analyse der Aufspaltungsmuster im gekoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (vgl. [13]).

**9,16-Diphenyl-10,15-methanocyclodeca[1]phenanthren (5c).** Einer Suspension von 1,22 g (3,93 mmol) *1,3-Diphenyl-2-H-cyclopenta[1]phenanthren-2-on (2c)* in 32 ml H<sub>2</sub>O-freiem THF fügt man unter N<sub>2</sub> 0,71 g (7,89 mmol) **1** hinzu, rührt 6 d bei RT. und erhitzt anschliessend 36 h auf 55°. Nach Abdampfen des Lsgm. und SC-Reinigung (Kieselgel, Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 10:2) erhält man **5c**: 1,22 g (70%), zitronengelbe Kristalle. Schmp. 266° (Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). UV/VIS (MeCN): 253 (4,57), 286 (4,41, sh), 307 (4,49), 372 (3,77). <sup>1</sup>H-NMR (250,13 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1,62 (*d*, <sup>2</sup>*J* = 9,8, H<sub>b</sub>-C(17)); 2,03 (*d*, <sup>2</sup>*J* = 9,8, H<sub>a</sub>-C(17)); 6,03 (*mc*, H-C(10), H-C(11)); 7,06–7,25 (*m*, 2 Ph, H-C(3), H-C(6) oder H-C(2), H-C(7)); 7,45 (*mc*, H-C(3), H-C(6) oder H-C(2), H-C(7)); 7,62 (*mc*, H-C(9), H-C(12)); 8,18 (*dd*, <sup>3</sup>*J* = 8,4, <sup>4</sup>*J* = 1,1, H-C(1), H-C(8)); 8,59 (*d*, <sup>3</sup>*J* = 8,1, H-C(4), H-C(5)). <sup>13</sup>C-NMR (62,89 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 36,0 (C(17)); 122,1, 125,5, 126,1, 126,5, 126,8, 128,3, 130,2, 132,7, 133,7 (tert. C-Atome); 130,6, 130,8, 132,3, 133,0, 136,9, 142,2 (quart. C-Atome). MS (80 eV): 444 (100, *M*<sup>+</sup>). Anal. ber. für C<sub>35</sub>H<sub>24</sub>: 444,1871; gef.: 444,1864 (MS). Anal. ber. für C<sub>35</sub>H<sub>24</sub> (444,58): C 94,56, H 5,44; gef.: C 93,97, H 5,59.

**7,14-Diphenyl-8,13-methanocyclodeca[*a*]acenaphthylen (5d).** Verbindung **2d** (1,78 g, 5 mmol) wird in 40 ml H<sub>2</sub>O-freiem THF suspendiert und unter N<sub>2</sub> mit 0,9 g (10 mmol) **1** versetzt. Nach 60 h bei 55° lässt man auf RT. abkühlen, saugt nicht umgesetztes **2d** (1,35 g) ab, entfernt das Lsgm. i. V. und reinigt mittels SC (Kieselgel, Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 10:2): 145 mg (7%) **5d**, orange Kristalle. Schmp. 260° (Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). UV/VIS (MeCN): 260 (4,54), 302 (4,46), 347 (4,56), 472 (3,69). <sup>1</sup>H-NMR (250,13 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0,01 (*d*, <sup>2</sup>*J* = 9,3, H<sub>a</sub>-C(15)); 0,56 (*d*, <sup>2</sup>*J* = 9,3, H<sub>b</sub>-C(15)); 6,74 (*d*, *J* = 7,1, 2 H); 6,96 (*mc*, 2 H); 7,06 (*mc*, H-C(10), H-C(11)); 7,21–7,27 (*m*, 4 H); 7,37 (*mc*, H-C(9), H-C(12)); 7,48 (*dt*, *J* = 7,5, 1,2, 2 H); 7,61 (*d*, *J* = 8,2, 2 H); 7,71 (*m*, 2 H); 8,30 (*m*, 2 H). MS (80 eV): 418 (100, *M*<sup>+</sup>). Anal. ber. für C<sub>33</sub>H<sub>22</sub>: 418,1722; gef.: 418, 1723 (MS). Anal. ber. für C<sub>33</sub>H<sub>22</sub> (418, 539): C 94,70, H 5,30; gef.: C 93,94, H 5,55.

**2,5-Diethyl-3,4-diphenylbicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen (5e).** Zu einer Lsg. von 3,17 g (11 mmol) *2,5-Diethyl-3,4-diphenylcyclopenta-2,4-dienon (2e)* in 20 ml H<sub>2</sub>O-freiem THF gibt man unter N<sub>2</sub> bei 65° 1,98 g (22 mmol) **1**. Nach 18 h bei dieser Temp. wird das Lsgm. entfernt und der Rückstand mittels SC (Kieselgel, Hexan) gereinigt. Kristallisation aus Hexan liefert **5e** (3,35 g; 87%) als hellgelbe Kristalle. Schmp. 120°. UV/VIS (MeCN): 274 (4,67), 318 (3,85), 395 (2,40, sh). <sup>1</sup>H-NMR (250,13 MHz, CDCl<sub>3</sub>): -0,29 (*d*, <sup>2</sup>*J* = 8,7, H<sub>a</sub>-C(11)); 0,24 (*d*, <sup>2</sup>*J* = 8,7, H<sub>b</sub>-C(11)); 1,06 (*t*, <sup>3</sup>*J* = 7,5, 2CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 2,63 (*mc*, <sup>3</sup>*J* = 7,5, 2CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 6,98 (*mc*, 2 Ph); 7,15 (*mc*, H-C(8), H-C(9)); 7,62 (*mc*, H-C(7), H-C(10)). <sup>13</sup>C-NMR (62,89 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 17,2 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 24,3 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 37,0 (C(11)); 113,0 (C(1), C(6)); 125,3, 126,5, 126,6, 127,1, 131,4 (tert. C-Atome); 139,0, 140,5, 143,3 (quart. C-Atome). MS (80 eV): 350 (36, *M*<sup>+</sup>), 321 (100, [M - C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>). Anal. ber. für C<sub>27</sub>H<sub>26</sub> (350,505): C 92,52, H 7,48; gef.: C 92,38, H 7,61.

**2,5-Dimethyl-3,4-diphenylbicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen (5f).** Eine Lsg. von 1,7 g (6,54 mmol) *2,5-Dimethyl-3,4-diphenylcyclopenta-2,4-dienon (2f)* steht im Gleichgewicht mit dem Dimeren in 20 ml H<sub>2</sub>O-freiem THF wird bei 65° unter N<sub>2</sub> mit 1,18 g (13,1 mmol) **1** versetzt und 24 h bei dieser Temp. gerührt. Nach Abdampfen des Lsgm. i. V. und Reinigung des Rückstandes mittels SC (Kieselgel, Hexan/Et<sub>2</sub>O 20:1) isoliert man 1,6 g (76%) **5f** als hellgelbe Kristalle. Schmp. 118° (Hexan). UV/VIS (MeCN): 270 (4,63), 318 (3,79), 365 (2,32, sh). <sup>1</sup>H-NMR (250,13 MHz, CDCl<sub>3</sub>): -0,36 (*d*, <sup>2</sup>*J* = 8,8, H<sub>a</sub>-C(11)); 0,25 (*d*, <sup>2</sup>*J* = 8,8, H<sub>b</sub>-C(11)); 2,24 (*s*, 2 CH<sub>3</sub>); 6,89–7,08 (*m*, 2 Ph); 7,19 (*mc*, H-C(8), H-C(9)); 7,62 (*mc*, H-C(7), H-C(10)). <sup>13</sup>C-NMR (62,89 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 18,2 (CH<sub>3</sub>); 36,5 (C(11)); 114,5 (C(1), C(6)); 125,3, 126,4, 126,8, 127,2, 131,1 (tert. C-Atome); 132,2, 140,8, 140,1 (quart. C-Atome). MS (80 eV): 322 (100, *M*<sup>+</sup>), 307 (98 [M - CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>). Anal. ber. für C<sub>25</sub>H<sub>22</sub> (322,449): C 93,12, H 6,88; gef.: C 93,36, H 6,98.

**3,4-Diphenylbicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-2,5-dicarbon säure-dimethylester (5g).** *5-Oxo-2,3-diphenylcyclopentadien-1,4-dicarbon säure-dimethylesters (2g)*; 1 g, 2,87 mmol) in 25 ml H<sub>2</sub>O-freiem THF wird unter N<sub>2</sub> mit 0,51 g (5,66 mmol) **1** versetzt und 12 h bei RT. gerührt. Nach Abdampfen des Lsg. i. V. und SC-Reinigung (Kieselgel, Hexan/Et<sub>2</sub>O 3:2) isoliert man **5g**: 1,07 g (91%), hellgelbe Kristalle. Schmp. 146° (Et<sub>2</sub>O/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). UV/VIS (MeCN): 266 (4,63), 324 (3,81, sh), 390 (2,46, sh). IR (KBr): 1723 (C=O). <sup>1</sup>H-NMR (250,13 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0,02 (*d*, <sup>2</sup>*J* = 9,0, H<sub>b</sub>-C(11)); 0,16 (*d*, <sup>2</sup>*J* = 9,0, H<sub>a</sub>-C(11)); 4,52 (*s*, 2 CH<sub>3</sub>); 7,04 (*mc*, 2 Ph); 7,18 (*mc*, H-C(8), H-C(9)); 7,59 (*mc*, H-C(7), H-C(10)). <sup>13</sup>C-NMR (62,89 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 35,6 (C(11)); 52,1 (CH<sub>3</sub>); 112,9 (C(1), C(6)); 126,4, 126,8, 128,6, 129,4, 131,1 (tert. C-Atome); 134,3, 139,8, 140,6, 167,6 (quart. C-Atome). MS (80 eV): 410 (45, *M*<sup>+</sup>), 319 (100, [M - (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> + HOCH<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>). Anal. ber. für C<sub>27</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> (410,468): C 79,01, H 5,40; gef.: C 79,07, H 5,57.

**2,3,4,5-Tetrachlorobicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen (7a).** Eine Lsg. von 1,27 g (5 mmol) *2,3,4,5-Tetrachlorothiophen-1,1-dioxid (6a)* in 15 ml H<sub>2</sub>O-freiem THF wird unter N<sub>2</sub> mit 0,9 g (10 mmol) **1** versetzt. Man rührt 20 h bei RT. und erhitzt anschliessend 5 d auf 60°. Das Lsgm. wird i. V. entfernt und der Rückstand mittels SC (Kieselgel, Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 10:1) gereinigt: 0,49 g (35%) **7a** als gelbe Kristalle. Schmp. 98° (Hexan). UV/VIS (MeCN): 248 (4,08, sh), 288 (4,64), 340 (3,68). <sup>1</sup>H-NMR (250,13 MHz, CDCl<sub>3</sub>): -0,06 (*dt*, <sup>2</sup>*J* = 10,7, <sup>4</sup>*J* = 1,4, H<sub>b</sub>-C(11)); 0,13 (*d*, <sup>2</sup>*J* = 10,7, H<sub>a</sub>-C(11)); 7,14 (*mc*, H-C(8), H-C(9)); 7,70 (*mc*, H-C(7), H-C(10)). <sup>13</sup>C-NMR

(62,89 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 33,3 (C(11)); 114,5 (C(1), C(6)); 125,3, 132,5 (quart. C-Atome); 130,2, 131,1 (tert. C-Atome). MS (80 eV): 284/282/280/278 (31,9,  $M^+$ ), 247/245/243 (100,  $[M - \text{Cl}]^+$ ). Anal. ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{Cl}_4$  (279,980): C 47,19, H 2,16; gef.: C 47,15, H 2,30.

*2,3,4,5-Tetrabromobicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen (7b)*. *2,3,4,5-Tetrabromothiophen-1,1-dioxid (6b)*; 2,29 g, 5 mmol) und 0,9 g (10 mmol) **1** werden analog der Darstellung von **7a** umgesetzt: 573 mg (25%) **7b** als dunkelgelbe Kristalle. Schmp. 136–137° (Hexan). UV/VIS (MeCN): 232 (4,08, sh), 260 (4,34), 305 (4,39), 360 (3,54), 427 (2,60, sh).  $^1\text{H-NMR}$  (250,13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 0,13 (*dt*,  $^2J = 10,5$ ,  $^4J = 1,5$ ,  $\text{H}_b\text{-C}(11)$ ); 0,69 (*d*,  $^2J = 10,5$ ,  $\text{H}_a\text{-C}(11)$ ); 7,04 (*mc*,  $\text{H-C}(8)$ ,  $\text{H-C}(9)$ ); 7,55 (*mc*,  $\text{H-C}(7)$ ,  $\text{H-C}(10)$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (62,89 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 35,1 (C(11)); 115,6 (C(2), C(5)); 120,0 (C(1), C(6)); Zuordnung: positiver NOE bei Bestrahlung von  $\text{H}_a\text{-C}(11)$ ; 130,1 (C(3), C(4)); 129,8, 134,0 (tert. C-Atome). MS (80 eV): 462/460/458/456/454 (9,  $M^+$ ), 138 (100,  $[M - 4\text{Br}]^+$ ). Anal. ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{Br}_4$  (457,785): C 28,86, H 1,32; gef.: C 28,65, H 1,53.

*3,4-Dibromo-2,5-dimethylbicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen (7c)*. *3,4-Dibromo-2,5-dimethylthiophen-1,1-dioxid (6c)*; 1,51 g, 5 mmol) und 0,9 g (10 mmol) **1** werden analog der Darstellung von **7a** umgesetzt. Nach SC-Reinigung (Kieselgel, Hexan) erhält man 82 mg (5%) **7c**. Hellgelbe Kristalle. Schmp. 84° (Hexan). UV/VIS (MeCN): 249 (4,47), 284 (4,61), 338 (3,65), 416 (2,48, sh).  $^1\text{H-NMR}$  (250,13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): -0,32 (*d*,  $^2J = 9,6$ ,  $\text{H}_b\text{-C}(11)$ ); -0,12 (*d*,  $^2J = 9,6$ ,  $\text{H}_a\text{-C}(11)$ ); 2,63 (*s*, 2  $\text{CH}_3$ ); 7,04 (*m*,  $\text{H-C}(8)$ ,  $\text{H-C}(9)$ ); 7,54 (*m*,  $\text{H-C}(7)$ ,  $\text{H-C}(10)$ ). MS (80 eV): 330/338/326 (13,  $M^+$ ), 249/247 (98,  $[M - \text{Br}]^+$ ). Anal. ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{Br}_2$  (328,047): C 47,60, H 3,69; gef.: 47,34, H 3,80.

*3,4-Diphenylbicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen (7d)*. *3,4-Diphenylthiophen-1,1-dioxid (6d)*; 1,29 g, 5 mmol) und 0,9 g (10 mmol) **1** werden analog der Darstellung von **7a** umgesetzt. Der Rückstand wird an Kieselgel (Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  4:1.5) chromatographiert, die erhaltene gelbe Fraktion mittels SC (Kieselgel, Cyclohexan) gereinigt: 74 mg (5%) **7d**, hellgelbe Kristalle. Schmp. 131° (Hexan). UV/VIS (MeCN): 267 (4,60), 310 (3,85, sh).  $^1\text{H-NMR}$  (250,13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 0,02 (*br. s*, 2  $\text{H-C}(11)$ ); 7,05 (*mc*,  $\text{H-C}(8)$ ,  $\text{H-C}(9)$ ); 7,12 (*mc*, 2 Ph); 7,43 (*s*,  $\text{H-C}(2)$ ,  $\text{H-C}(5)$ ); 7,47 (*mc*,  $\text{H-C}(7)$ ,  $\text{H-C}(10)$ ). MS (80 eV): 294 (100,  $M^+$ ). Anal. ber. für  $\text{C}_{23}\text{H}_{18}$  (294,395): C 93,84, H 6,16; gef.: C 93,82, H 6,24.

*Bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-3-carbonsäure-methylester (9a)*; racemisch). *2-Oxo-2H-pyran-5-carbonsäure-methylester (8a)*; 0,77 g, 5 mmol) in 12 ml  $\text{H}_2\text{O}$ -freiem THF wird bei RT. unter  $\text{N}_2$  mit 0,9 g (10 mmol) **1** versetzt und anschliessend 80 h auf 50–55° erhitzt. Das Lsgm. wird i. V. abgezogen und der Rückstand mittels SC (Kieselgel, Hexan/ $\text{Et}_2\text{O}$  2:1) gereinigt. Die eluierte hellgelbe Fraktion wird erneut chromatographiert (Kieselgel, Hexan/ $\text{Et}_2\text{O}$  10:1) und der Rückstand aus Hexan kristallisiert: 0,16 g (16%), hellgelbe Kristalle. Schmp. 35–36° [11].

*Bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-3-carbonsäure-ethylester (9b)*; racemisch). *2-Oxo-2H-pyran-5-carbonsäure-ethylester (8b)*; 1,95 g, 11,6 mmol) in 25 ml  $\text{H}_2\text{O}$ -freiem THF und 2,05 g (22,8 mmol) **1** werden analog der Darstellung von **9a** umgesetzt. Nach SC-Reinigung (Kieselgel, Hexan/ $\text{Et}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  10:1:1.5) und folgender Kugelrohr-Destillation ( $100\text{--}105^\circ/10^{-3}$  Torr) isoliert man 0,45 g (18%) **9b** als hellgelbes Öl. UV/VIS (MeCN): 260 (4,68), 307 (3,85), 396 (2,61, sh). IR (Film): 1711 (C=O).  $^1\text{H-NMR}$  (250,13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): -0,30 (*dt*,  $^2J = 8,9$ ,  $^4J = 1,0$ ,  $\text{H-C}(11)$ ); -0,22 (*dt*,  $^2J = 8,9$ ,  $^4J = 1,0$ ,  $\text{H-C}(11)$ ); 1,42 (*t*,  $^3J = 7,2$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 4,41 (*q*,  $^3J = 7,2$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 7,11 (*mc*,  $\text{H-C}(8)$ ,  $\text{H-C}(9)$ ); 7,41–7,54 ( $\text{H-C}(5)$ ,  $\text{H-C}(7)$ ,  $\text{H-C}(10)$ ); 7,93 (*d*,  $^3J = 9,3$ ,  $\text{H-C}(4)$ ); 8,03 (*br. s*,  $\text{H-C}(2)$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (62,89 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 14,4 ( $\text{CH}_3$ ); 34,9 (C(11)); 61,2 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 113,3 (C(1)); 118,5 (C(6)); 126,4, 126,7, 127,5, 128,7, 129,2, 130,1, 132,4 (tert. C-Atome); 168,6 (CO); (C(3) verdeckt). MS (80 eV): 214 (28,  $M^+$ ), 141 (100,  $[M - \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]^+$ ). Anal. ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2$ : 214,0994; gef.: C 214,0994 (MS).

*5-Bromobicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-3-carbonsäure-methylester (9c)*; racemisch). *3-Bromo-2-oxo-2H-pyran-5-carbonsäure-methylester (8c)*; 1,15 g, 5 mmol) in 12 ml  $\text{H}_2\text{O}$ -freiem THF und 0,9 g (10 mmol) **1** werden analog **9a** umgesetzt. Nach SC-Reinigung (Kieselgel, Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  3:1) erhält man 0,44 g (32%) **9c** als hellgelbes Öl. UV/VIS (MeCN): 237 (4,05), 268 (4,56), 320 (3,78), 412 (2,51 sh). IR (Film): 1720 (C=O).  $^1\text{H-NMR}$  (250,13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): -0,26 (*dd*,  $^2J = 9,7$ ,  $^4J = 0,7$ ,  $\text{H}_a\text{-C}(11)$ ); -0,19 (*dt*,  $^2J = 9,7$ ,  $^4J = 0,95$ ,  $\text{H}_b\text{-C}(11)$ ); 3,95 (*s*,  $\text{CH}_3$ ); 7,25 (*mc*,  $\text{H-C}(8)$ ,  $\text{H-C}(9)$ ); 7,44 (*mc*,  $\text{H-C}(7)$  oder  $\text{H-C}(10)$ ); 7,73 (*mc*,  $\text{H-C}(7)$  oder  $\text{H-C}(10)$ ); 8,10 (*s*,  $\text{H-C}(4)$ ); 8,29 (*br. s*,  $\text{H-C}(2)$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (62,89 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 34,1 (C(11)); 52,6 ( $\text{CH}_3$ ); 114,4, 116,3, 117,9, 128,4 (quart. C-Atome); 128,2, 128,8, 129,2, 130,2, 130,4, 132,5 (tert. C-Atome); 167,8 (C=O). MS (80 eV): 280/278 (43,  $M^+$ ), 199 (87,  $[M - \text{Br}]^+$ ), 139 (100,  $\text{C}_{11}\text{H}_7$ ). Anal. ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Br}$ : 277,9942; gef.: C 277,9942 (MS).

*5-Bromobicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-3-carbonsäure-ethylester (9d)*; racemisch). *3-Bromo-2-oxo-2H-pyran-5-carbonsäure-ethylester (8d)*; 1,25 g, 5,1 mmol) in 12 ml  $\text{H}_2\text{O}$ -freiem THF und 0,9 g (10 mmol) **1** werden analog der Darstellung von **9a** umgesetzt. Nach SC-Reinigung (Kieselgel, Hexan/ $\text{Et}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  40:3:3) und folgender Kugelrohr-Destillation ( $125\text{--}130^\circ/10^{-3}$  Torr) erhält man 0,52 g (35%) **9d** als gelbes Öl.

5-Chlorobicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-3-carbonsäure-ethylester (**9e**; racemisch). 3-Chloro-2-oxo-2H-pyran-5-carbonsäure-ethylester (**8e**; 0,87 g, 4,3 mmol) in 10 ml H<sub>2</sub>O-freiem THF und 0,78 g (8,7 mmol) **1** werden analog **8a** zur Reaktion gebracht. Nach Chromatographie des Rückstandes (Kieselgel, Hexan/Et<sub>2</sub>O/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 10:1:1) und anschliessender Kugelrohr-Destillation (120–125°/10<sup>-3</sup> Torr) erhält man 0,36 g (34%) **9e** als gelbes Öl. UV/VIS (MeCN): 267 (4,51), 320 (3,64), 414 (2,57, sh), 426 (2,28, sh). IR (Film): 1715 (C=O). <sup>1</sup>H-NMR (250,13 MHz, CDCl<sub>3</sub>): -0,31 (*dd*, <sup>2</sup>*J* = 9,8, <sup>4</sup>*J* = 0,9, H<sub>a</sub>-C(11)); -0,14 (*dt*, <sup>2</sup>*J* = 9, 8, <sup>4</sup>*J* = 1,2, H<sub>b</sub>-C(11)); 1,43 (*t*, <sup>3</sup>*J* = 7,1, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 4,42 (*q*, <sup>3</sup>*J* = 7,1, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 7,30 (*mc*, H-C(8), H-C(9)); 7,53 (*mc*, H-C(7) oder H-C(10)); 7,76 (*mc*, H-C(7) oder H-C(10)); 7,95 (*s*, H-C(4)); 8,29 (*br. s*, H-C(2)). <sup>13</sup>C-NMR (62,89 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 14,4 (CH<sub>3</sub>); 33,7 (C(11)); 61,6 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 113,0, 116,4, 129,2, 129,5 (quart. C-Atome); 126,4, 128,1, 128,8, 129,1, 130,0, 132,4 (tert. C-Atome); 167,5 (CO). MS (80 eV): 250/248 (49, M<sup>+</sup>), 177/175 (100, [M - CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>). Anal. ber. für C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>Cl: 248,0608; gef.: 248,0606 (MS).

(Bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-3-yl)-phenyl-ke-ton (**9f**; racemisch). (2-Oxo-2H-pyran-5-yl)-phenyl-ke-ton (**8f**; 1 g, 5 mmol) in 10 ml H<sub>2</sub>O-freiem THF und 0,9 g (10 mmol) **1** werden analog **8a** zur Reaktion gebracht. Nach SC-Reinigung (Kieselgel, Hexan/Et<sub>2</sub>O/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 8:2:2) isoliert man 60 mg (5%) **9f** als hellgelbe Kristalle. Schmp. 90–92° (Hexan). UV/VIS (MeCN): 248 (4,52), 271 (4,61), 320 (3,98), 385 (2, 88, sh), 419 (2,60, sh). IR (KBr): 1648 (C=O). <sup>1</sup>H-NMR (250,13 MHz, CDCl<sub>3</sub>): -0,12 (*mc*, 2 H-C(11)); 7,14 (*mc*, H-C(8), H-C(9)); 7,46–7,63 (*m*, H-C(5), H-C(7), H-C(10), H-C(3'), H-C(4'), H-C(5')); 7,72 (*d*, <sup>2</sup>*J* = 9,3, H-C(4)); 7,84 (*mc*, H-C(2'), H-C(6')); 7,97 (*br. s*, H-C(2)). <sup>13</sup>C-NMR (62,89 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 35,2 (C(11)); 113,6 (C(1)); 118,9 (C(6)); 126,7, 127,3, 127,6, 128,2, 128,8, 129,3, 130,1, 130,2, 132,0, 133,9 (tert. C-Atome); 135,1 (quart. C-Atom); 198,4 (CO); (ein quart. C-Atom verdeckt). MS (80 eV): 246 (36, M<sup>+</sup>), 141 (32, C<sub>11</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>), 105 (100, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO<sup>+</sup>). Anal. ber. für C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O: (246,308): C 87,78, H 5,73; gef.: C 88,01, H 6,03.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] L. E. Billups, W. Y. Chow, N. H. Leawell, E. S. Lewis, J. L. Margrave, R. L. Sass, J. J. Shiegh, P. G. Werness, J. L. Wood, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *95*, 7878.
- [2] Y. Apeloig, D. Arad, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3241.
- [3] F. Brogli, E. Giovannini, E. Heilbronner, R. Schurter, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 961.
- [4] B. Halton, *Chem. Rev.* **1973**, *73*, 113; B. Halton, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1980**, *19*, 349; W. E. Billups, *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 245; W. E. Billups, W. A. Rodin, M. M. Haley, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 1305.
- [5] a) S. Korte, Dissertation, Universität Köln, 1968; b) R. Neidlein, L. Tadesse, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 249; c) J. C. Martin, J. M. Muchowski, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1040; M. L. Maddox, J. C. Martin, J. M. Muchowski, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 7; d) U. D. Brinker, H. Wuster, G. Maas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, *26*, 577; e) E. Vogel, J. Ippen, V. Buch, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 592; *ibid. Int. Ed.* **1975**, *14*, 564.
- [6] B. Eistert, A. Langbein, *Liebigs Ann. Chem.* **1964**, *678*, 88.
- [7] J. Ippen, Diplomarbeit, Universität Köln, 1972.
- [8] R. Neidlein, W. Kramer, H. Ullrich, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 898.
- [9] J. H. Noggle, R. E. Schirmer, 'The Nuclear Overhauser Effect', Academic Press, New York, 1971.
- [10] K. Hannemann, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 273; *ibid. Int. Ed.* **1988**, *27*, 284 und dort weitere Literaturzitate.
- [11] E. Vogel, J. Sombrock, *Tetrahedron Lett.* **1974**, *17*, 1627.
- [12] H. v. Rechmann, W. M. Mills, *Chem. Ber.* **1904**, *37*, 3829.
- [13] H. Günther, H. Schmickler, G. Jikeli, *J. Magn. Reson.* **1973**, *11*, 344.