

Synthesen und Eigenschaften ethinylierter und trimethylsilylethinylierter Molekülsysteme mit 1,6-Methano[10]annulen-Partialstruktur**

Richard Neidlein* und Ralf Winkler [1]

Pharmazeutisch-Chemisches Institut, Universität Heidelberg, D-W-6900 Heidelberg,
Bundesrepublik Deutschland

Syntheses and Properties of Ethynylated and Trimethylsilylethynylated Molecular Systems with the 1,6-Methano[10]annulene Fragment

2-Trimethylsilylethynylated 1,6-methano[10]annulene **1 a** was obtained by reaction of 2-bromo-1,6-methano[10]annulene with trimethylsilylacetylene in the presence of bis-(triphenylphosphin)-Pd (II) chloride and Cu(I) and also by reaction of 1,1-diiodo-2-(1,6-methano[10]annulene-2-yl)-ethene (**2**) with *n*-butyl-lithium followed by hydrolysis. **1 a** reacts with 2*N* NaOH to 2-ethynyl-1,6-methano[10]annulene (**1 b**). 2,7- and 2,10-dibromo-1,6-methano[10]annulene can be substituted to give the trimethylsilylethynylated compounds **3 a–6 a**, which then can be transformed with 2*N* NaOH into the desilylated products **3 b–5 b**.

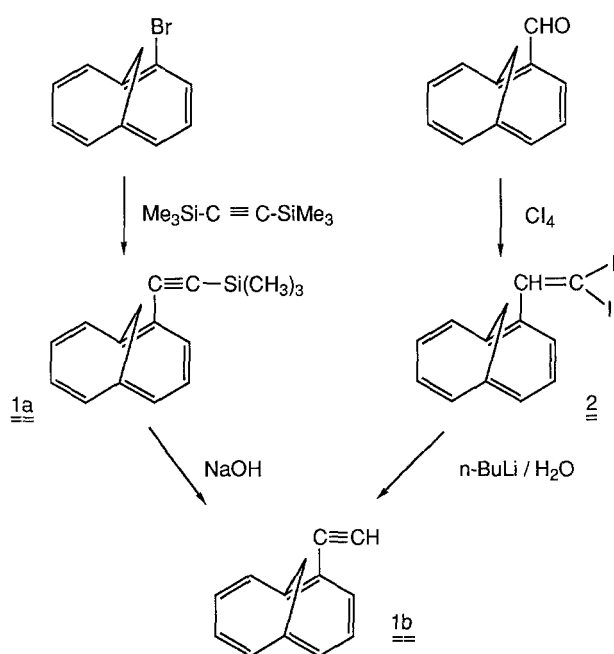
Keywords. 1,6-Methano[10]annulene; 2-Ethynyl-1,6-methano[10]annulene; Trimethylsilylacetylene.

Ergebnisse und Diskussion

Synthese der Verbindungen **1 a–6 a**

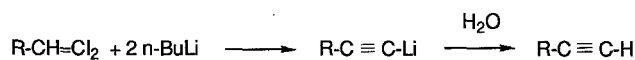
Acetylenische Wasserstoffatome können leicht durch organische Halogenverbindungen, beispielsweise Arylhalogenide [2], in Gegenwart von Bis-(triphenylphosphin)-Palladium-II-chlorid und Cu-I-iodid in Aminen als Lösungsmittel substituiert werden. Die Trimethylsilylgruppe läßt sich durch Behandlung mit verdünnten Alkalilaugen [3] abspalten. Das 2-Trimethylsilylethynyl-1,6-methano[10]annulene **1 a** (Tab. 1) entsteht so in 70% Ausbeute aus 2-Brom-1,6-methano[10]annulene und reagiert mit NaOH zu 2-Ethynyl-1,6-methano[10]annulene **1 b** [4]. **1 b** ist auch auf andere Weise, ausgehend von 1,1-Diiod-1-(1,6-methano[10]annulene-2-yl)ethen (**2**), synthetisch zugänglich. 1,1-Dihalogenmethylenverbindungen sind wichtige Synthesebausteine zur Darstellung von Acetylenen [5]. Während **1 b** bei der Darstellung aus **1 a** in einer Ausbeute von 67% erhalten wird, liefert der Syntheseweg über das Diiodethen **2** nur eine Ausbeute von 28% (Schema 1).

** Wolfgang Kraus, Stuttgart-Hohenheim, mit den besten Wünschen in Freundschaft zum 60. Geburtstag gewidmet



Schema 1

Zur Darstellung von **2** (Tab. 1) wird zunächst Tetraiodmethan mit der doppelt-molaren Menge an Triphenylphosphin [6–7] in wasserfreiem Methylenechlorid $\frac{1}{4}$ h bei 0°C unter Argonatmosphäre zur Reaktion gebracht, ehe 2-Formyl-1,6-methano[10]annulene [8] zugegeben wird. Nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur wird Zinkpulver zugesetzt, um das gebildete $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PI}_2$ zu zerstören, abfiltriert, mit 20proz. Natriumthiosulfat-Lösung gewaschen und **2** aus der eingeeengten organischen Phase durch Zugabe von *n*-Hexan ausgefällt. Das Diiodolefin **2** bildet ockerfarbene Kristalle, welche bei 205°C schmelzen. Diiodolefine sind leicht mit 2 Äquivalenten *n*-Butyllithium in *THF* in die intermediären Lithiumacetylide überzuführen. Die Hydrolyse dieses Intermediats führt zu terminalen Acetylenen (Schema 2).

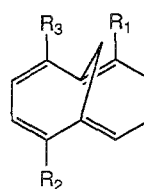


Schema 2

Bei der Darstellung von ethinyl- und bis-ethinyl-substituierten aromatischen Verbindungen eröffnet das Synthesekonzept mit Hilfe von Bis-(triphenylphosphin)-palladium-II-chlorid und Kupfer-I-iodid als Katalysatoren im Hinblick auf Verfahrenstechnik sowie Anwendungsbreite erhebliche Vorteile gegenüber anderen Methoden, die mit Kupferacetyleniden [9–10], Alkylzinkverbindungen [11], und Aryl-Kupfer-Reagentien [12] arbeiten.

1a entsteht aus 2-Brom-1,6-methano[10]annulene und Trimethylsilylacetylen in Diethylamin mittels Cu^{I} / Bis-(triphenylphosphin)- Pd-II-Cl_2 -Katalyse in einer Ausbeute von 70%, **3a** in gleicher Weise aus 2,7-Dibrom-1,6-methano[10]annulene in 66% Ausbeute. Die Reaktion zu **4a** aus 2,10-Dibrom-1,6-methano[10]annulene erfolgt hingegen lediglich in einer Ausbeute von 50%. Dies erklärt sich durch sterische Beeinflussung und verminderte Reaktivität des 2,10-Dibrom-1,6-methano[10]annulens gegenüber dem 2,7-Dibrom-Isomeren.

Tabelle 1. Substitutionsmuster der Verbindungen 1 a – 6 a



Verbin- dung	R^1	R^2	R^3	Schmp. °C
1 a	$C \equiv C-Si(CH_3)_3$	H	H	Öl
1 b	$C \equiv C-H$	H	H	Öl
2	$CH=Cl_2$	H	H	205
3 a	$C \equiv C-Si(CH_3)_3$	Br	H	Öl
3 b	$C \equiv C-H$	Br	H	Öl
4 a	$C \equiv C-Si(CH_3)_3$	H	Br	Öl
4 b	$C \equiv C-H$	H	Br	Öl
5 a	$C \equiv C-Si(CH_3)_3$	$C \equiv C-Si(CH_3)_3$	H	Öl
5 b	$C \equiv C-H$	$C \equiv C-H$	H	Öl
6 a	$C \equiv C-Si(CH_3)_3$	H	$C \equiv C-Si(CH_3)_3$	18

Die Abspaltung der Trimethylsilylgruppen ($-SiMe_3$) von **1 a** – **5 a** gelingt bei Raumtemperatur in Methanol durch Zugabe von 2*N* NaOH und führt zu den ethinylierten Derivaten des 1,6-Methano[10]annulens **1 a** – **5 b**. Die Desilylierung des 2,10-Bis-trimethylsilylethynyl-1,6-methano[10]annulens **6 a** war unter diesen Bedingungen nicht erforderlich, da sich die als Produkt erwartete 2,10-Bis-ethinyl-Verbindung infolge Zersetzung nicht isolieren ließ.

Mit Ausnahme des Diiodethens **2** (Schmp. 205 °C) und der Verbindung **6 a**, die bei 18 °C schmilzt, handelt es sich bei den beschriebenen Substanzen um Öle, welche erst unterhalb von -10 °C erstarren. Die Substanzen sind bei Aufbewahrung unter Argonatmosphäre bei 25 °C relativ stabil, eine Siedepunktsbestimmung dieser Verbindungen war durch die beim Erwärmen der Öle eintretenden Zersetzungsreaktion nicht möglich (vgl. Tab. 1).

Spektroskopische Eigenschaften der Verbindungen 1 a – 6 a

Das markanteste gemeinsame Merkmal in den IR-Spektren von **1 a** – **6 a** ist die Bande der $C \equiv C$ -Streckenschwingung bei $\approx 2145\text{ cm}^{-1}$. Die durch die Trimethylsilylierung bedingte Disubstitution an der $C \equiv C$ -Dreifachbindung erklärt das Fehlen einer $\equiv C-H$ -Streckenschwingung im Gegensatz zu den desilylierten Derivaten **1 b** – **6 b**.

Anhand der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Tab. 2) läßt sich eindeutig das Substitutionsmuster am Grundgerüst des 1,6-Methano[10]annulens bestimmen. Im Falle der in 2-Stellung monosubstituierten ($C \equiv C-Si-Me_3$) Verbindung **1 a** erscheinen als Signale der beiden Protonen der Methanobrücke (H_a , H_b – C-11) zwei Dubletts bei

Tabelle 2. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Daten der Trimethylsilylethinylierten und ethinylierten Verbindungen **1 a**, **1 b** und **3 a–6 a** (CDCl_3 , δ [ppm])

Verbin- dung	δ Methanobrücke	δ $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	δ CH_3
1 a	-0.43 (d); -0.29 (d)	–	0.31 (s)
1 b	-0.45 (d); -0.32 (d)	3.31 (s)	–
3 a	-0.28 (s)	–	0.28 (s)
3 b	-0.28 (s)	3.49 (s)	–
4 a	-0.38 (dd); -0.36 (dd)	–	0.29 (s)
4 b	-0.38 (dd); -0.36 (dd)	3.52 (s)	–
5 a	-0.28 (s)	–	0.28 (s)
5 b	-0.28 (s)	3.34 (s)	–
6 a	-0.47 (dd); -0.38 (dd)	–	0.29 (s)

$\delta = 0.43$ und -0.29 ppm. Bei **4 a** mit 2,10-Substitutionsmuster erkennt man die Resonanzsignale der Brückenprotonen als Dubletts von Dubletts (dd) bei $\delta = -0.38$ und -0.36 ppm. Im Falle von in 2,7-positiondisubstituiertem **3 a** und **5 a** ergeben die Brückenprotonen an C-11 jeweils ein Singulett bei $\delta = -0.28$ ppm. Das Auftreten eines Singuletts in diesen Fällen läßt sich durch die symmetrische Substitution am Annulengerüst erklären. Die Signale der aromatischen Wasserstoffatome H-5 und H-10 erscheinen bei **3 a** und **5 a** als Dublett bei $\delta = 7.69$ und 7.72 ppm (**3 a**) bzw. bei $\delta = 7.70$ und 7.72 ppm (**5 a**).

Bei allen hier beschriebenen trimethylsilylethinylierten Derivaten des 1,6-Methano[10]annulens bildet im Massenspektrum der Peak mit der Molmasse m/z : 73 den Basepeak. Dieser Massenzahl ist das Trimethylsilylfragment $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3, \text{C}_3\text{H}_9\text{Si}]$ zuzuordnen. Mit den Massenspektren von **3 a** (2,7-Substitution) und **4 a** (2,10-Substitution) läßt sich auf Grund der Isotopenverteilung die Anwesenheit jeweils eines Bromatoms im Molekül belegen.

Spektroskopische Eigenschaften der Verbindungen 1 b–5 b

Die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung in den IR-Spektren von **1 b–5 b** erscheint im Bereich von $2145-2100\text{ cm}^{-1}$. Im Gegensatz zu den trimethylsilylethinylierten Verbindungen **1 a–6 a** ist eine zusätzliche Bande für die $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ -Streckenschwingungen im Bereich von $3320-3300\text{ cm}^{-1}$ zu erkennen, die für das 1,6-Methano[10]annulen typische Absorption liegt zwischen $1258-1251\text{ cm}^{-1}$.

Im Falle von **3 b** und **5 b** mit 2,7-Disubstitutionsmuster am Grundgerüst des 1,6-Methano[10]annulens erhält man für die beiden Protonen der Methanobrücke ($\text{H}_a, \text{H}_b - \text{C-11}$) jeweils ein Singulett bei $\delta = -0.28$ ppm (Tab. 2). Im Falle des 2-Ethynyl-1,6-methano[10]annulens **1 b** treten als Resonanzsignale der Wasserstoffatome an C-11 zwei Dubletts bei $\delta = -0.45$ und 0.32 ppm auf. Beim in 2,10-Position substituierten Derivat **4 b** erhält man für die Brückenprotonen zwei Dubletts von Dubletts (dd) bei $\delta = -0.38$ und -0.36 ppm. Als Solvens diente jeweils CDCl_3 . Das Singulett des acetylenischen Protons der $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ -Gruppierung liegt im Bereich von $\delta = 3.31$ bis 3.52 ppm.

Im Massenspektrum von **1b** bildet der $M^+ - 1$ -Peak (m/z : 165) den Basepeak, was auf eine rasche Fragmentierung des Alkin-Wasserstoffs schließen läßt. In den Massenspektren der beiden noch monobromierten Verbindungen **3b** (2,7-Disubstitution) und **4b** (2,10-Disubstitution) findet man erwartungsgemäß neben dem Molpeak bei m/z : 246 einen annähernd gleich großen $M^+ + 2$ -Peak bei m/z : 248, bedingt durch die natürliche Isotopenverteilung von ^{79}Br und ^{81}Br . Den Basepeak im massenspektrometrischen Zerfall von **3b** und **4b** bildet jeweils das $M^+ - \text{Br}$ -Fragment ($M^+ - 79$ bzw. $M^+ + 2 - 81$) bei m/z : 165.

Dank

Wir danken der BASF-Aktiengesellschaft, dem Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemie –, sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für besondere Unterstützung unserer Untersuchungen, Herrn Dr. W. Kramer und Frau G. Baumann für die ^1H -NMR-Spektren, den Herren Dr. T. Constantinescu, P. Weyrich, H. Rudy 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

Schmelzpunkte (nicht korrigiert): Schmelzpunktmikroskop der Fa. Reichert, Wien. IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gerät 325. UV/VIS-Spektren: DMR 4 der Fa. Carl Zeiss, Oberkochen. ^1H -NMR-Spektren: WM 250 (250 Mz) der Fa. Bruker, Karlsruhe. Massenspektren: MAT 311 A und MAT 44 der Fa. Varian, Bremen. Elementaranalyse: Automatischer C,H,N-Analysator der Fa. Heraeus, Hanau. Die Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden getrocknet und gereinigt. Für die Berechnung der mittleren Molmasse der Bromverbindungen **3a**, **b** und **4a**, **b** wurde die Masse des natürlichen Isotopengemisches von Brom verwendet.

2-Trimethylsilylethinyl-bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen (**1a**)

Zu einer Lösung von 2.21 g (10 mmol) 2-Brom-1,6-methano[10]annulen und 1.18 g (12 mmol) Trimethylsilylacetylen in 50 ml Diethylamin gibt man unter Argonatmosphäre 140 mg (0.2 mmol) Bis-(triphenylphosphin)-palladium-II-chlorid sowie 10 mg (0.1 mmol) Kupfer-I-iodid, rührt 7 h bei Raumtemperatur, verdünnt mit 30 ml Petrolether 40/60, filtriert über wenig neutrales Al_2O_3 (Aktivitätsstufe I) und entfernt das Lösungsmittel i. Vak.. Nach sc Reinigung (Silicagel; Petrolether 40/60) erhält man 1.65 g (70%) hellgelbes Öl **1a**. IR (Film): 2980 cm^{-1} , $2145\text{ (C}\equiv\text{C)}$, 1251 (Annulen) , 1188 , 855 , 753 . ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = -0.43$ (d, 1 H, $\text{H}_a - \text{C}_{11}$), -0.29 (d, 1 H, $\text{H}_b - \text{C}_{11}$), 0.31 (s, 9 H, CH_3), $6.90 - 7.42$ (m, 6 H, arom. H), 7.77 (d, 1 H, H_{10}). UV (CH_3CN): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 264 nm (4.25), 326 (3.28). MS (100 eV, 110°C): m/z (%) = $238\text{ (M}^+, 34)$, 223 (68) , $73\text{ [(CH}_3)_3\text{Si, 100]}$. $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{Si}$ (238.4). Ber. 238.1178; gef. 238.1183.

2-Ethinyl-bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen (**1b**)

Methode A. 475 mg (2 mmol) **1a** in 40 ml Methanol wird bei Raumtemperatur mit 3 ml 2N NaOH versetzt, 2 h gerührt, 80 ml Wasser zugegeben und bis zur Farblosigkeit der wäßrigen Phase mit CHCl_3 extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phase über MgSO_4 sicc. rotiert man das Chloroform ab und reinigt den Rückstand sc mit Petrolether 40/60 / Essigsäureethylester 1:1 an Silicagel: 215 mg (67%) gelbes Öl **1b**.

Methode B. Zu einer Lösung von 0.84 g (2 mmol) **2** in 25 ml THF gibt man bei -78°C unter Argon 1.2 ml einer 2.5N *n*-Butyllithiumlösung (3 mmol) in *n*-Hexan, rührt 1 h bei -78°C und nach Erwärmen

auf Raumtemperatur 1 h bei 25 °C. Nach Zusatz von Wasser extrahiert man mit CHCl₃. Nach Trocknen der organischen Phase über MgSO₄ sicc. und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. reinigt man den Rückstand sc an Silicagel (Petrolether 40/60 / Essigsäureethylester 1:1): 90 mg (28%) gelbes Öl **1 b**. IR (Film): 3305 cm⁻¹, 2100 (C≡C), 1254 (Annulen), 770. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = -0.45 (d, 1 H, H_a-C₁₁), -0.32 (d, 1 H, H_b-C₁₁), 3.31 (s, 1 H, C≡C-H), 6.99–7.44 (m, 6 H, arom. H), 7.78 (d, 1 H, H₁₀). MS (100 eV, 60 °C): *m/z* (%) = 166 (*M*⁺, 52), 165 (*M*⁺ - 1, 100). C₁₃H₁₀ (166.2). Ber. 166.0783; gef. 166.0783.

1,1-Diiodid-2-(bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-2-yl)-ethen (2)

Zu einer Suspension von 10.5 g (40 mmol) Triphenylphosphin und 10.4 g (20 mmol) Cl₄ in 150 ml wasserfreiem CH₂Cl₂ wird bei 0 °C 1.7 g (10 mmol) 2-Formyl-1,6-methano[10]annulen gegeben, 3 h bei Raumtemperatur gerührt und portionsweise 1.3 g (20 mmol) Zinkpulver zugesetzt. Nach 15 min filtriert man die Reaktionslösung, wäscht das Filtrat mit 200 ml 20proz. Na₂S₂O₃-Lösung, trocknet die organische Phase über Na₂SO₄ sicc. und engt i. Vak. auf 10–15 ml ein. Nach Ausfällen mit *n*-Hexan 2.4 g (58%) **2**, ockerfarbene Kristalle (aus *n*-Hexan), Schmp. 205 °C. IR (KBr): 2910 cm⁻¹, 1590, 1440, 1110, 742. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = -0.25 (d, 1 H, H_a-C₁₁), -0.25 (d, 1 H, H_b-C₁₁), 7.10–7.90 (m, 7 H, arom. H), 8.32 (s, 1 H, H_A). UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 220 nm (4.34), 238 (4.13). MS (100 eV, 90 °C): *m/z* (%) = 420 (*M*⁺, 17), 278 (38), 277 (66), 166 (87), 165 (100). C₁₃H₁₀I₂ (420.0). Ber. C 37.17, H 2.40; gef. C 37.21, H 2.44.

2-Brom,7-trimethylsilylethinyl-bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen (3 a)

Zu einer Lösung von 3 g (10 mmol) 2,7-Dibrom-1,6-methano[10]annulen und 1.18 g (12 mmol) Trimethylsilylacetylen in 30 ml Diethylamin gibt man unter Argon 0.14 g (0.2 mmol) Bis-(triphenylphosphin)-palladium-II-chlorid und 10 mg (0.1 mmol) Kupfer-I-iodid analog zu **1 a**; 2.03 g (66%) hellgelbes Öl **3 a**. IR (Film): 2980 cm⁻¹, 2145 (C≡C), 1400, 1252 (Annulen), 1185, 860, 760. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = -0.28 (s, 2 H, H_{a,b}-C₁₁), 0.28 (s, 9 H, CH₃), 7.03–7.49 (m, 4 H, arom. H), 7.69 (d, 1 H, H_{5,10}), 7.72 (d, 1 H, H_{5,10}). MS (100 eV, 60 °C): *m/z* (%) = 318 (*M*⁺ + 2, 25), 316 (*M*⁺, 25), 221 (78), 219 (76), 139 (87), 73 [(CH₃)₃Si, 100]. C₁₆H₁₇BrSi (317.3). Ber. 316.0296; gef. 316.0307.

2-Brom,7-ethinyl-bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen (3 b)

Eine Lösung von 2.3 g (7.26 mmol) **3 a** in 40 ml Methanol wird mit 2 ml 2*N* NaOH versetzt, 2 h bei Raumtemperatur gerührt, mit 120 ml Wasser verdünnt und mehrmals mit CHCl₃ extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phasen über MgSO₄ sicc. und Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand sc an Silicagel (Petrolether 40/60 / Essigsäureethylester 1:1) gereinigt: 1.44 g (81%) hellgelbes Öl **3 b**. IR (Film): 3320 cm⁻¹, 2980, 2142 (C≡C), 1254 (Annulen), 853, 760. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = -0.28 (s, 2 H, H_{a,b}-C₁₁), 3.49 (C≡C-H), 7.04–7.50 (m, 4 H, arom. H), 7.70 (d, 1 H, H_{5,10}), 7.74 (d, 1 H, H_{5,10}). MS (100 eV, 70 °C): *m/z* (%) = 246 (*M*⁺ + 2, 15), 244 (*M*⁺, 15), 165 (100). C₁₃H₉Br (245.1). Ber. 243.9888; gef. 243.9891.

2-Brom,10-trimethylsilylethinal-bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen (4 a)

Zu einer Lösung von 6 g (20 mmol) 2,10-Dibrom-1,6-methano[10]annulen und 2.36 g (24 mmol) Trimethylsilylacetylen in 80 ml Diethylamin gibt man unter Argonatmosphäre 0.28 g (0.4 mmol) Bis-(triphenylphosphin)-palladium-II-chlorid und 20 mg (0.2 mmol) Kupfer-I-iodid analog **1 a**: 3.17 g (50%) gelbes Öl **4 a**. IR (Film): 2960 cm⁻¹, 2145 (C≡C), 1251 (Annulen), 858, 845, 780, 760. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = -0.38 (dd, 1 H, H_a-C₁₁), -0.36 (dd, 1 H, H_b-C₁₁), 0.29 (s, 9 H, CH₃), 7.00–7.17 (m, 2 H, H₄, H₈), 7.41–7.57 (m, 4 H, H₃, H₅, H₇, H₉). MS (100 eV, 65 °C): *m/z* (%) = 318 (*M*⁺ + 2, 37), 316 (*M*⁺, 34), 303 (40), 301 (38), 164 (68), 73 [(CH₃)₃Si, 100]. C₁₆H₁₇BrSi (317.0). Ber. 316.0296; gef. 316.0302.

2-Brom,10-ethinyl-bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen (4b)

Eine Lösung von 0.27 g **4a** in 30 ml Methanol wird nach Zugabe von 1 ml 2N NaOH 1 h bei Raumtemperatur gerührt, mit 100 ml Wasser versetzt und mit CHCl₃ extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phase über MgSO₄ sicc. und Entfernen des Chloroforms i. Vak. reinigt man den Rückstand sc an Silicagel (Petrolether 40/60 / Essigsäureethylester 1 : 1): 0.15 g (71%) hellgelbes Öl **4b**. IR (Film): 3028 cm⁻¹, 2970, 2145 (C≡C), 1251 (Annulen), 842, 788, 760. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = -0.38 (dd, 1 H, H_a-C₁₁), -0.36 (dd, 1 H, H_b-C₁₁), 3.52 (s, 1 H, C≡C-H), 7.02-7.19 (m, 2 H, H₄, H₈), 7.43-7.57 (m, 4 H, H₃, H₅, H₇, H₉). MS (100 eV, 60 °C): *m/z* (%) = 246 (*M*⁺ + 2, 13), 244 (*M*⁺, 14), 165 (100). C₁₃H₉Br (245.1). Ber. 243.9894; gef. 243.9892.

2,7-Bis-trimethylsilylethynyl-bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen (5a)

Zu einer Lösung von 1.69 g (5.3 mmol) **3a** und 0.63 g (6.4 mmol) Trimethylsilylacetylen in 40 ml Diethylamin gibt man unter Argonatmosphäre 75 mg Bis-(triphenylphosphin)-palladium-II-chlorid (0.11 mmol) und 5 mg Kupfer-I-iodid (0.05 mmol) analog **1a**: 0.96 g (54%) gelbes Öl **5a**. IR (Film): 3300 cm⁻¹, 2970, 2140 (C≡C), 1450, 1267, 1254 (Annulen), 1185, 770, 740. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = -0.28 (s, 2 H, H_{a,b}-C₁₁), 0.28 (s, 18 H, CH₃), 7.05-7.47 (m, 4 H, arom. H), 7.70 (d, 1 H, H_{5,10}), 7.72 (d, 1 H, H_{5,10}). MS (100 eV, 140 °C): *m/z* (%) = 334 (*M*⁺, 21), 319 (*M*⁺-CH₃, 28), 73 [(CH₃)₃Si, 100]. C₂₁H₂₆Si₂ (334.6). Ber. 334.1593; gef. 334.1588.

2,7-Bis-ethinyl-bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen (5b)

Eine Lösung von 1 g (3 mmol) **5a** in 50 ml Methanol wird nach Zugabe von 5 ml 2N NaOH 2 h bei Raumtemperatur gerührt, mit 100 ml Wasser verdünnt und bis zur Farblosigkeit der Wasserphase mit Ether extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phasen über Na₂SO₄ sicc. und Abrotieren des Ethers reinigt man den Rückstand sc an Silicagel (Petrolether 40/60 / Essigsäureethylester 1:1): 0.34 g (60%) gelbliches Öl **5b**. IR (Film): 3300 cm⁻¹, 3024, 2970, 2100 (C≡C), 1450, 1258 (Annulen), 1185, 770, 742. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = -0.28 (s, 2 H, H_{a,b}-C₁₁), 3.34 s, 2 H, C≡C-H, 7.04-7.45 (m, 4 H, arom. H), 7.70 (d, 1 H, H_{5,10}), 7.73 (d, 1 H, H_{5,10}). MS (100 eV, 100 °C): *m/z* (%) = 190 (*M*⁺, 11), 189 (*M*⁺-1, 20), 57 (100). C₁₅H₁₀ (190.2). Ber. 190.0783; gef. 190.0781.

2,10-Bis-trimethylsilylethynyl-bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen (6a)

0.3 g Bis-(triphenylphosphin)-palladium-II-chlorid (0.43 mmol) und 22 mg Kupfer-I-iodid (0.22 mmol) werden unter Argonatmosphäre zu einer Lösung von 3.25 g (10.8 mmol) 2,10-Dibrom-1,6-methano[10]annulen und 2.7 g (27.5 mmol) Trimethylsilylacetylen in 40 ml Diethylamin gegeben. Nach 18 h Rühren bei Raumtemperatur versetzt man mit 50 ml Wasser, extrahiert mit CHCl₃ und reinigt nach Entfernen des Lösungsmittels den Rückstand sc an Silicagel (*n*-Hexan). Dabei erhält man zwei Hauptfraktionen: Zunächst eine stark gelbgefärbte Fraktion aus monotrimethylsilylethynyliertem Produkt **4a**, anschließend schwach gelb gefärbtes **6a**: 1.16 g (35%) **6a**, hellgelbe Kristalle, Schmp. 18 °C. IR (KBr): 2975 cm⁻¹, 2415 (C≡C), 1250 (Annulen), 850, 788. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = -0.47 (d, 1 H, H_a-C₁₁), -0.38 (d, 1 H, H_b-C₁₁), 0.29 (s, 18 H, CH₃), 7.11 (dd, 2 H, H₄, H₈, zwei d, die sich zu einem t überlagern), 7.40 (d, 2 H, H₃, H₉), 7.50 (d, 2 H, H₅, H₇). MS (100 eV, 70 °C): *m/z* (%) = 334 (*M*⁺, 8) 73 [(CH₃)₃Si, 100]. C₂₁H₂₆Si₂ (334.6). Ber. 334.1593; gef. 334.1590.

Literatur

- [1] Winkler R. (1990) Dissertation. Universität Heidelberg
- [2] Sonogashira K., Tohda Y., Hagihara N. (1975) Tetrahedron Lett.: 4467
- [3] Eaborn C., Walton D. R. M. (1965) J. Organomet. Chem. 4: 217
- [4] Takahashi S., Kuroyama Y., Sonogashira K., Hagihara N. (1980) Synthesis: 627

- [5] Corey E. J., Fuchs P. L. (1972) *Tetrahedron Lett.*: 3769
- [6] Gaviña F., Luis S., Ferrer P., Costero A. M., Marco J. A. (1985) *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*: 296
- [7] Gaviña F., Luis S., Ferrer P., Costero A. M., Marco J. A. (1986) *J. Chem. Res. (S)* **9**: 330
- [8] Jones W., Labar R. A., Brinker U., Gebert P. H. (1977) *J. Am. Chem. Soc.* **99**: 6379
- [9] Atkinson R. E., Curtis R. F., Jones D. M., Taylor J. A. (1969) *J. Chem. Soc. C*: 2173
- [10] Kiely J. S., Boudjouk P., Nelson L. L. (1977) *J. Org. Chem.* **42**: 2626
- [11] King A. O., Negishi E., Villani Jr. F. J., Silveira Jr. A. (1978) *J. Org. Chem.* **43**: 358
- [12] Oliver R., Walton D. R. M. (1972) *Tetrahedron Lett.*: 5209

Eingegangen 14. Juli 1990. Angenommen 5. September 1990.