

bringt man den pH-Wert auf 10. Die organischen Produkte werden mit Äther extrahiert, der Extrakt wird mit Wasser gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und eingedampft. Bei der Reinigung des Rückstandes (620 mg) durch Gas-Flüssigkeits-Chromatographie (S. E. 30 3%; 3.0 m, 160°C) erhält man 400 mg (50%) weißes, kristallines Diol (3); IR (CCl_4): 3400, 1050 cm^{-1} ; NMR (CCl_4): $\tau = 7.25$ (2H/kompliziert), 6.60 (2H/S); m/e = 152 ($M - 18^+$).

500 mg (3) (2.9 mmol) werden in 20 ml trockenem Pyridin gelöst und nach und nach mit der stöchiometrischen Menge p-Toluolsulfonylchlorid versetzt. Die Mischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zusatz von 20 ml Wasser wird das Tosylat (5) wie üblich mit Äther extrahiert; Ausbeute 70%; IR (CCl_4): 1600, 1180–1170, 3600, 3400 cm^{-1} ; NMR (CCl_4): $\tau = 2.5$ (4H/M), 6.10 (2H/S), 6.7 (1H/breit), 7.6 (3H/S).

1.32 g (5) (4.0 mmol) werden in 40 ml trockenem Tetrahydrofuran in Gegenwart von 400 mg (4.0 mmol) $CaCO_3$ und einer katalytischen Menge $LiClO_4$ 72 Std. bei 60°C gerührt. Die Lösung wird mit Wasser gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und eingedampft. Der Rückstand (300 mg) wird auf eine Al_2O_3 -Säule (Merck, Aktivitätsstufe II–III) gegeben und mit Pentan eluiert. Man erhält 200 mg des Bicyclooctanons (7), Fp (Semicarbazone) = 142–143°C, Ausbeute 50%; IR (CCl_4): 1715 cm^{-1} ; NMR (CCl_4): $\tau = 2.2$ (5H/breit) und 3.5 (4H/M); m/e = 152 (M^+).

Eingegangen am 16. Mai 1972 [Z 654a]

[1] A. N. Vereschagin, S. G. Vul'fson, N. I. Gubkina u. B. A. Arbuzov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1970, 2467; J. Hatem u. B. Waegell, Tetrahedron Lett. 1971, 2069; D. Joulain u. F. Rouessac, C. R. Acad. Sci. Paris 273, 561 (1971).

[2] C. D. Gutsche u. R. Redmore: Carbocyclic Ring Expansion Reactions. Academic Press, New York 1968.

[3] Y. Chretien-Bessiere, C. R. Acad. Sci. Paris 255, 943 (1962); A. J. Baretta, C. W. Jefford u. B. Waegell, Bull. Soc. Chim. Fr. 1970, 3985.

[4] Y. Bessiere-Chretien u. B. Meklati, Bull. Soc. Chim. Fr. 1971, 2591.

[5] E. J. Corey, J. Amer. Chem. Soc. 83, 1251 (1961); 86, 478 (1964).

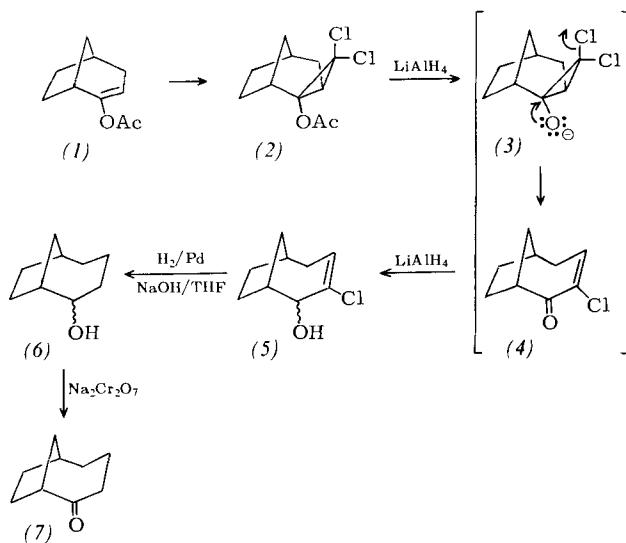
[6] J. M. Coxon, E. Dansted, M. P. Hartshorn u. K. E. Richards, Tetrahedron 24, 1193 (1968).

Reduktive Fragmentierung von 3,3-Dihalogen-tricyclo[4.2.1.0^{2,4}]non-2-ylacetaten; ein neuer Weg in die Bicyclo[4.2.1]nonan-Reihe^[1]

Von Wolfgang Kraus, Walter Rothenwörner, Horst Sadlo und Gerhard Klein^{[*}

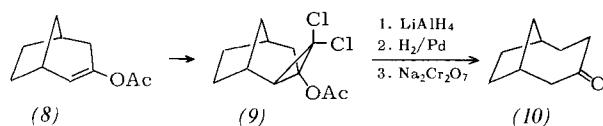
Bicyclo[3.2.1]oct-2-en-2-ylacetat (1), Kp = 86°C, welches aus Bicyclo[3.2.1]octan-2-on mit Isopropenylacetat in 87-proz. Ausbeute zugänglich ist, reagiert nicht mit Dihalogen-carbenen, wenn man diese mit Kalium-tert.-butanolat aus Trihalogenmethanen oder aus Natrium-trihalogenacetaten erzeugt^[2]. Die Umsetzung von (1) mit Chloroform und 50-proz. wäßriger Natronlauge unter Zusatz katalytischer Mengen Triäthylbenzylammoniumchlorid nach Mąkosza^[3] liefert dagegen 3,3-Dichlor-exo-tricyclo[4.2.1.0^{2,4}]non-2-ylacetat (2), Kp = 96°C/0.5 Torr, in 67-proz. Ausbeute.

Mit LiAlH₄ in Äther^[4] erhält man aus (2) über das Alkoxy-Anion (3) und das Keton (4) durch reduktive Fragmentierung ein Gemisch der exo-endo-isomeren Allyl-Alkohole (5) (91% Ausbeute). Die Hydrierung von (5) mit Palla-



dium/Kohle in Tetrahydrofuran und wäßriger Natronlauge liefert die gesättigten Alkohole (6) (93% Ausbeute), die sich zu reinem Bicyclo[4.2.1]nonan-2-on (7), Fp = 92–93°C (92% Ausbeute), oxidieren lassen. Damit ist dieses Keton, welches bisher nur auf relativ langwierigem Wege durch Cyclisierung von *cis*-4-(3-Cyan-cyclopentyl)butyronitril^[5–7] oder 5-Tosyloxymethylcyclooctanon^[10] rein dargestellt werden konnte, auf einfache Weise zugänglich geworden.

Analog lässt sich das aus Bicyclo[3.2.1]octan-3-on mit Isopropenylacetat in 93-proz. Ausbeute erhältliche Bicyclo[3.2.1]oct-2-en-3-ylacetat (8), Kp = 84°C/10 Torr, über 3,3-Dichlor-exo-tricyclo[4.2.1.0^{2,4}]non-3-ylacetat (9) (Ausbeute 58%, Fp = 62°C) durch reduktive Fragmentierung mit anschließender Hydrierung und Oxidation in Bicyclo[4.2.1]nonan-3-on (10) (Ausbeute 62%, Fp = 117–118°C) überführen.



Die IR-Spektren von (7) und (10) sind mit den Spektren authentischer Proben^[2, 5, 11] identisch.

Eingegangen am 19. Mai 1972 [Z 654b]

[1] Teil eines Vortrags anlässlich der Chemiedozententagung, April 1972 in Heidelberg. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[2] W. Rothenwörner, Dissertation, Universität Tübingen 1967.

[3] M. Mąkosza u. M. Wawrzyniewicz, Tetrahedron Lett. 1969, 4659.

[4] R. C. DeSelms, Tetrahedron Lett. 1966, 1965.

[5] M. Hartmann, Z. Chem. 4, 457 (1964).

[6] M. Hartmann, Liebigs Ann. Chem. 724, 103 (1969).

[7] Die Ringerweiterung von Bicyclo[3.2.1]octan-2-on mit Diazo-methan [8] ergibt Bicyclo[4.2.1]nonan-2-on nur als schwer trennbares Gemisch mit Bicyclo[4.2.1]nonan-3-on und den höheren Homologen [2, 9].

[8] E. Müller, M. Bauer u. W. Rundel, Liebigs Ann. Chem. 654, 92 (1962).

[9] Vgl. N. A. Belikowa, M. Ordubadi, L. A. Koslowa u. A. F. Plate, Zh. Org. Khim. 7, 1880 (1971); G. Fachinetti, F. Pietra u. A. Marsili, Tetrahedron Lett. 1971, 393.

[10] K. H. Baggaley, J. R. Dixon, J. M. Evans u. S. H. Graham, Tetrahedron 23, 299 (1967).

[11] M. Hanack, W. Kraus, W. Rothenwörner, W. Kaiser u. G. Wentrup, Liebigs Ann. Chem. 703, 44 (1967).