

## Bicyclo[4.1.1]octa-2,4-dien, -oct-2-en, -oct-3-en und -octan aus Norpinen

Manfred Christl\*, Clemens Herzog<sup>1)</sup> und Rainer Nusser

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 2. Mai 1986

Über einen neuen Syntheseweg für Bicyclo[4.1.1]octa-2,4-dien (1), -oct-3-en (3) und -octan (4) sowie die erstmalige Darstellung von Bicyclo[4.1.1]oct-2-en (2) wird berichtet. Als gemeinsame Vorstufe diente 2,3-Dibrombicyclo[4.1.1]oct-3-en (7), das aus Norpinen (5) durch Addition von Dibromcarben und thermische Umlagerung des entstandenen Tricyclus 6 bereitet wurde.

### Bicyclo[4.1.1]octa-2,4-diene, -oct-2-ene, -oct-3-ene, and -octane from Norpinene

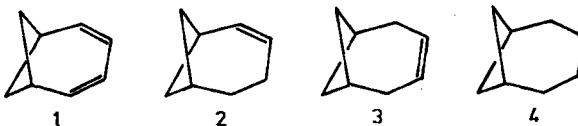
A new route for the synthesis of bicyclo[4.1.1]octa-2,4-diene (1), -oct-3-ene (3), and -octane (4) is described as well as the first preparation of bicyclo[4.1.1]oct-2-ene (2). As common precursor 2,3-dibromobicyclo[4.1.1]oct-3-ene (7) has been utilized, obtained from norpinene (5) by addition of dibromocarbene and subsequent thermal rearrangement of the tricyclic product 6 formed.

Bicyclo[4.1.1]octa-2,4-dien (1) wurde erstmals von Paquette et al.<sup>2)</sup> in 16 Stufen aus Pentraerythrit dargestellt. Die dabei als Zwischenprodukt dienende *cis*-1,3-Cyclobutandicarbonäure erhält man neuerdings bei guter Ausbeute einfacher, nämlich in vier Schritten aus Cyclopentadien über Benzvalen<sup>3)</sup>, *trans,trans*-2,4-Diphenyl-*cis*-1,3-cyclobutandicarbonäure nutzte man anhand der gleichen Methodik zur Bereitung von *exo,anti*-7,8-Diphenylbicyclo[4.1.1]octa-2,4-dien<sup>4)</sup> und durch oxidativen Abbau der Phenylgruppen in einem geeigneten Stadium zur Synthese von Tricyclo[5.5.0.0<sup>2,8</sup>]dodeca-3,5,9,11-tetraen<sup>5)</sup>. Borden et al.<sup>6)</sup> gelangten ausgehend von 2-(Trimethylsiloxy)-1,3-butadien in 11 Stufen zu 1. Sie stellten zunächst den Trimethylsilyl-enoether des Norpinanons her, cyclopropanierten diesen und kamen zur Vier-Kohlenstoff-Brücke durch Ringerweiterung. Mit einer verwandten Reaktionsfolge hatte man schon zuvor Nopinon in deuterierter Derivate von 7,7-Dimethylbicyclo[4.1.1]octa-2,4-dien umgewandelt<sup>7)</sup>. Letztere Verbindung war erstmals aus  $\alpha$ -Pinen erhalten worden<sup>8)</sup>. Eine durch Licht ausgelöste intramolekulare [2 + 2]-Cycloaddition ist der Schlüsselschritt bei der Synthese eines tricyclischen Derivats von 1 durch Gleiter et al.<sup>9)</sup>. Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-on entsteht bei einer photochemischen Umlagerung<sup>10a)</sup> und wurde zur Darstellung von Bicyclo[4.1.1]octa-2,4-dien-7-on verwendet<sup>10b)</sup>.

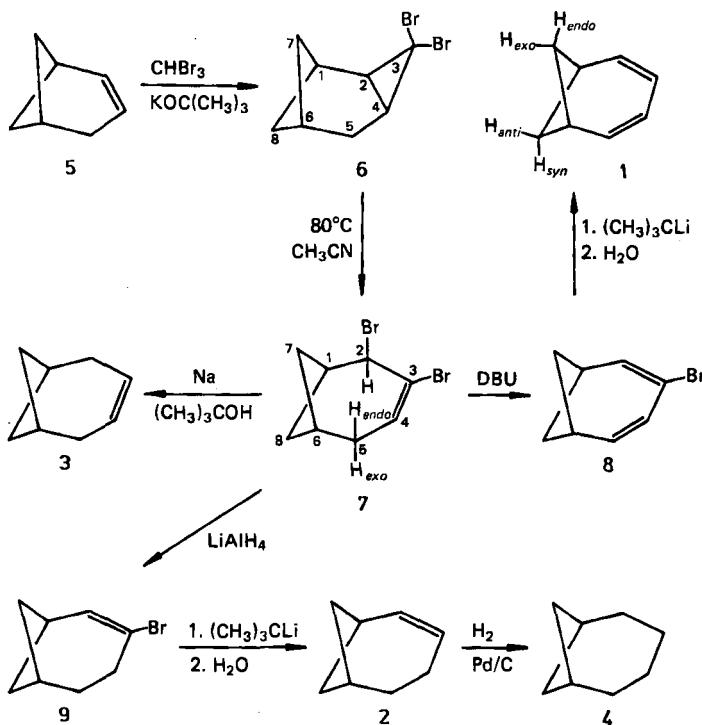
Als erstes Derivat von 1 war wohl die 3-Brom-2,7,7-trimethyl-Verbindung durch Addition von Dibromcarben an  $\alpha$ -Pinen und thermolytische Ringerweiterung des gebildeten Tricyclus aufgebaut worden<sup>11)</sup>. Mit Hilfe dieses Verfahrens hatten wir *exo,syn*-7,8-Dibrombicyclo[4.1.1]octa-2,4-dien, die Vorstufe für Octavalen, gewonnen<sup>12)</sup>. Wir berichten jetzt über

die Anwendung dieses Verfahrens auf die Darstellung von **1** und seinen Hydrolderivaten **2–4**, was die Leistungsfähigkeit unserer Synthese von Norpinen (**5**)<sup>13</sup> unter Beweis stellt.

Hauptmotiv für diese Studie war ein besonderer Hochfeldeffekt im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum eines 7,8-überbrückten **1**-Derivats, den Sander und Gleiter<sup>14</sup> am Homoallylsignal der in der Briefumschlag-Konformation fixierten 1,3-Cycloheptadien-Einheit beobachtet hatten. Obwohl die <sup>13</sup>C-chemischen Verschiebungen von **1**, **2** und **4** schon bekannt waren<sup>2</sup>, erwies sich die erneute Darstellung als notwendig, da wegen des Fehlens off-resonance-entkoppelter und protonengekoppelter Spektren die spezifische Zuordnung der Absorptionen von C-1,6 und C-7,8 noch ausstand.



Norpinen (**5**) ergab mit Dibromcarben das Dibromtricyclooctan **6** mit 51% Ausbeute. In Acetonitril ging **6** bei 80°C in das Dibrombicycloocten **7** über (89%). Das denkbare Isomere von **7** mit umgelagerter Dibromallyl-Einheit wurde nicht beobachtet. In Anlehnung an bekannte Reduktionen von Dichlorallylgruppen<sup>15,16a</sup> behandelten wir **7** mit Natrium/*tert*-Butylalkohol und erhielten das gewünschte



Tab. 1.  $^1\text{H-NMR}$ -Parameter von Bicyclo[4.1.1]octan-Derivaten  
A. Chemische Verschiebungen ( $\delta$ -Werte)

Nr.	1-H	2-H	3-H	4-H	5-H	6-H	7-H <sub>endo</sub>	7-H <sub>exo</sub>	8-H <sub>anti</sub>	8-H <sub>syn</sub>
1 <sup>a)</sup>	2.96	6.22	5.87	5.87	6.22	2.96	1.24	2.43	2.43	1.24
	m	m	m	m	m	m	m	m	m	m
1 <sup>b)</sup>	2.72	6.15	5.89	5.89	6.15	2.72	1.30	2.18	2.18	1.30
2 <sup>a)</sup>	2.70	6.02	5.69	2.45	1.87 „t“dd <sup>e)</sup>	2.62	1.62	2.41	2.41	1.62
	qdq	ddt			tqt		m	m	m	m
3 <sup>b)</sup>	2.44	2.19	5.61	5.61	2.19	2.44	1.46	2.25	2.25	1.46
	m	br.s	br.s	br.s	m	m	m	m	m	m
4 <sup>a,d)</sup>	2.47	1.55	1.70	1.70	1.55	2.47	1.44	2.25	2.25	1.44
	m	m	m	m	m	m	m	m	m	m
6 <sup>a)</sup>	2.74	2.20	—	1.87 <sup>e)</sup>	2.18	2.38	1.61	2.06	2.06	1.22
	≈qui	dd		≈td	quid	dd	dt	dt	dt	t
7 <sup>b,f)</sup>	2.53	4.72	—	5.82 <sup>g)</sup>	1.96	1.59	2.08	1.71	0.96	
	tdt	br.d		br.ddd	m	m	dtq	dt	dttd	
8 <sup>a)</sup>	2.96	6.60	—	6.05	6.16	2.91	1.31	2.43	2.43	1.31
	m	br.d		ddd	br.d	m	m	m	m	m
9 <sup>a)</sup>	2.65	6.45	—	2.97	1.95	2.62	1.69	2.42	2.42	1.69
	m	dt		„t“d <sup>e)</sup>	m	m	m	m	m	m

<sup>a)</sup> Lösungsmittel  $\text{CDCl}_3$ . — <sup>b)</sup> Lösungsmittel  $\text{C}_6\text{D}_6$ . — <sup>c)</sup>  $^o$ , „t“ = pseudo t (Linienabstand 6.5 Hz) des AA'XX'-Subspektrums von 4-H<sub>2</sub> und 5-H<sub>2</sub>. — <sup>d)</sup> In  $\text{C}_6\text{D}_6$  weichen die chemischen Verschiebungen um maximal 0.04 ppm nach höherem Feld ab. — <sup>e)</sup> 1.85 (≈ dt, 5-H<sub>endo</sub>), 2.26 (ddd, 5-H<sub>exo</sub>). — <sup>f)</sup> Die Zuordnung ist durch Entkopplungsexperimente im 400-MHz-Spektrum gesichert. — <sup>g)</sup> 1.58 (ddt, 5-H<sub>exo</sub>), 1.66 (dt, 5-H<sub>endo</sub>).

Tab. 1 (Fortsetzung) B. Kopplungskonstanten (Hz)

Nr.	$J_{1,2}$	$J_{1,6}$	$J_{1,7endo}^{\text{a)}$	$J_{1,7exo}^{\text{b)}$	$J_{2,4}$	$J_{2,7exo}$	$J_{5,6}$	$J_{7,9}^{\text{c)}$	$J_{7endo,8anti}^{\text{d)}$	$J_{7endo,8syn}$
1 <sup>e)</sup>	0	0	1.0	7.3	1.1	0.7	0	9.4	0.6	6.9
2 <sup>b)</sup>	7.9	4.5	1.0	7.5	1.8	0.5	4.5	10.0	0.8	6.5
3	0	0	1.0	8.5	0	0	0	10.3	0.9	5.4
4	0	0	1.5	8.3	0	0	0	10.8	1.0	6.0
6 <sup>j)</sup>	5.6	4.1	0	6.5 <sup>i)</sup>	11.0	0	0	10.4 <sup>j)</sup>	0	9.0
7 <sup>j)</sup>	5.1	3.3	1.7 <sup>j)</sup>	8.5 <sup>j)</sup>	0.5	1.0	0	11.9 <sup>j)</sup>	0	5.6
8 <sup>k)</sup>	8.8	4.1	1.0	7.5	0.8	0.7	8.2	9.8	0.7	7.0
9	8.5	4.5	1.0	7.9	1.3	0	4.3	10.3	0.8	6.6

<sup>a)</sup>  $J_{1,7endo} = J_{1,8syn} = J_{5,7endo} = J_{5,8syn} = J_{1,8anti} = J_{6,7exo} = J_{6,8syn}$ ; wenn nicht anders angegeben. — <sup>b)</sup>  $J_{1,7endo,8anti} = J_{7exo,8syn}$ , wenn nicht anders angegeben. — <sup>c)</sup>  $J_{1,7endo,8syn} = J_{7exo,8syn}$ , wenn nicht anders angegeben. — <sup>d)</sup>  $J_{1,7endo,8anti} = J_{1,7endo,8syn}$ , wenn nicht anders angegeben. — <sup>e)</sup>  $J_{2,3} = 11.0$ ,  $J_{3,4} = 5.1$  Hz. — <sup>f)</sup> Nicht aufge löst. — <sup>g)</sup>  $J_{1,8anti} = J_{6,8anti} = 5.4$ ,  $J_{1,5exo} = 1.9$ ,  $J_{4,5exo} = 9.8$ ,  $J_{5,5} = 14.5$ ,  $J_{7endo,6} = 1.5$ ,  $J_{7exo,6} = 4.0$ ,  $J_{8endo,6} = 2.0$ ,  $J_{8exo} = 8.9$  Hz. — <sup>h)</sup>  $J_{2,5endo} = 2.0$ ,  $J_{2,5exo} = 1.3$ ,  $J_{5endo} = 3.6$ ,  $J_{4,5exo} = 5.2$ ,  $J_{5,6} = 1.0$ ,  $J_{5,5} = 19.5$ ,  $J_{7endo,6} = 3.5$ ,  $J_{7exo,6} = 4.0$ ,  $J_{8endo,6} = 1.0$ ,  $J_{8exo} = 8.1$ ,  $J_{7exo,8syn} = 1.0$  Hz. — <sup>i)</sup>  $J_{5,7exo} = 0.7$ ,  $J_{4,6} = 11.6$ ,  $J_{4,6} = 1.8$  Hz.

Tab. 2.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Chemische Verschiebungen ( $\delta$ -Werte) und  $^{13}\text{C}-\text{H}$ -Kopplungskonstanten über eine Bindung (jeweils zweite Zeile, in Hz) von Bicyclo[4.1.1]octan-Derivaten in  $\text{CDCl}_3$ 

Nr.	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8
<b>6</b>	33.64 <sup>a)</sup>	35.94	42.59	24.95	27.30	32.16 <sup>a)</sup>	35.79 <sup>b)</sup>	27.91 <sup>b)</sup>
	d 150	d 166	s	d 167	t 128	d 146	t 140	t 138
<b>7<sup>c)</sup></b>	40.30	63.33	122.57	133.08	36.91	30.51	27.24 <sup>d)</sup>	30.21
	d 146	d 158	s	d 160	t 127	d 142	t 138	t 136
<b>8</b>	35.64 <sup>a)</sup>	140.10 <sup>e)</sup>	117.73	129.21	138.95 <sup>e)</sup>	34.76 <sup>a)</sup>	21.43	21.43
<b>9</b>	33.79 <sup>a)</sup>	137.25	123.11	d	d	t	t	t
	d 140	d 160	s	37.68 <sup>f)</sup>	31.54 <sup>f)</sup>	35.64 <sup>a)</sup>	33.79	33.79
				t 129	t 126	d ≈ 140	t 135	t 135

<sup>a,e)</sup> Die Signale sind austauschbar. — <sup>b)</sup> Diese Zuordnung erfolgte versuchsweise in Analogie zu 8,8-Dibromtetracyclo[5.1.0.2<sup>4</sup>.0<sup>3,5</sup>]octan<sup>20)</sup>. — <sup>c)</sup> Lösungsmittel  $\text{C}_6\text{D}_6$ . — <sup>d)</sup> C-7 steht cis zu 2-Br; diese Zuordnung stützt sich auf den normalen  $\gamma$ -gauche-Effekt eines Bromsubstituenten. — <sup>e)</sup> Diese Zuordnung beruht auf dem Vergleich mit dem Spektrum von **2** unter der Voraussetzung des normalen Substituenteneffekts eines vinylständigen Bromatoms.

3, wenn auch nur mit 3% Ausbeute. Da die Substanzmenge für die NMR-Spektroskopie ausreichte, verzichteten wir auf die Erschließung eines ergiebigeren Wegs. Möglichkeiten dafür entnehme man der Arbeit mit der Synthese von Tricyclo[5.1.0.0<sup>2,8</sup>]oct-4-en<sup>16b</sup>.

Die Umwandlungen von **7** in **1**, **2** und **4** haben bewährte Reaktionsfolgen zum Vorbild<sup>12,16</sup>. So eliminierten wir Bromwasserstoff aus **7** mit Hilfe von 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) und kamen mit 53% Ausbeute zu 3-Brombicyclo[4.1.1]octa-2,4-dien (**8**), aus dem durch aufeinanderfolgende Einwirkung von *tert*-Butyllithium und Wasser bei –78 °C der Kohlenwasserstoff **1** (26%) hervorging. Die Reduktion von **7** mit LiAlH<sub>4</sub> erbrachte unter Allylumlagerung die Monobromverbindung **9** (69%), die analog zu **8→1** in unsubstituiertes Bicyclo[4.1.1]oct-2-en (**2**) übergeführt wurde (43%). Den gesättigten Kohlenwasserstoff **4** erhielten wir aus **2** durch katalytische Hydrierung (64%).

Unser Weg zu **1** beginnt mit Cyclopentadien, umfaßt zehn Stufen und liefert eine Gesamtausbeute von ca. 1%. Er ist damit erheblich kürzer und ergiebiger als der von *Paquette et al.*<sup>2</sup>) erreicht jedoch die Effizienz desjenigen von *Borden et al.*<sup>6</sup> (elf Stufen, 3.9%) nicht. Allerdings wurden die beiden letzten Schritte unserer Sequenz nur einmal ausgeführt, weshalb die zugehörigen Ausbeuten (53%, 26%) verbesserungsfähig sein sollten. Der Vorteil der vorgestellten Route über Norpinen besteht darin, daß **1–4** aus einer gemeinsamen Vorstufe, nämlich **7**, erhältlich sind.

Die Identität von **1**, **3** und **4** folgt aus dem Vergleich der NMR-Spektren mit den publizierten Daten<sup>2</sup>). Auch die Strukturen der neuen Verbindungen **2** und **6–9** leiten sich zweifelsfrei aus den <sup>1</sup>H- (Tab. 1) und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren (Tab. 2) ab.

Da **7** nicht symmetrisch ist, wurden seine 400-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Signale nach erster Ordnung interpretiert. Dagegen verursachen 7-, 8-H<sub>2</sub> von **1–4** sowie **8** und **9** AA'XX'-Spektren mit weiteren Aufspaltungen, die von 1-, 6-H und zum Teil auch von 2-, 5-H stammen. Die Kopplungskonstanten (Tab. 1B) wurden daher durch Analyse der AA'XX'-Spektren<sup>17</sup>) ermittelt; *J*<sub>7,7</sub>, *J*<sub>7endo,8anti</sub> und *J*<sub>7endo,8syn</sub> haben das gleiche, wahrscheinlich das negative Vorzeichen. Beim Vergleich mit Norpinenen<sup>13</sup>) fällt auf, daß die geminale Kopplung *J*<sub>7,7</sub> von 8.1–9.5 auf 9.4–11.9 Hz vergrößert und die Fernkopplung zwischen den pseudoäquatorialen Protonen am Vierring (*J*<sub>6endo,7syn</sub> bzw. *J*<sub>7endo,8syn</sub>) von 8.0–8.6 auf 5.4–7.0 Hz verkleinert ist. Anders als die entsprechenden Werte bei den Norpinenen und beim Norpinan-Derivat **6** sind die Fernkopplung *J*<sub>7endo,8anti</sub> (0.6–1.0 Hz) und die vicinale Kopplung von 7-H<sub>endo</sub>, 8-H<sub>syn</sub> mit 1-, 6-H (1.0–1.7 Hz) aufgelöst. Zur Ermittlung der Wechselwirkungen zwischen 2-H, 3-H, 4-H und 5-H von **1** (Tab. 1B) wurde das 1-, 6-H-Signal entkoppelt und das resultierende AA'XX'-Spektrum analysiert<sup>17</sup>); *J*<sub>2,3</sub>, *J*<sub>2,4</sub>, *J*<sub>2,5</sub> und *J*<sub>3,4</sub> haben das gleiche, wahrscheinlich das positive Vorzeichen. Die Zuordnung der Signale von **7** stützt sich auf Entkopplungsexperimente, wobei sich die für Homoallylkopplungen (*J*<sub>2,5</sub>) bekannte Relation *J*<sub>trans</sub> > *J*<sub>cis</sub><sup>18</sup>) ergab.

Bezüglich der chemischen Verschiebungen von 7-, 8-H<sub>2</sub> weisen die Diene **1** und **8** die größte Differenz zwischen den Signalen auf, was hauptsächlich auf den Hochfeldwert von 7-H<sub>endo</sub>, 8-H<sub>syn</sub> zurückzuführen ist. Dieses Phänomen hat möglicherweise die gleiche Ursache wie der besondere Hochfeldeffekt, der sich in den <sup>13</sup>C-NMR-Signalen von C-7,8 in **1** und **8** manifestiert, und der in der nachstehenden Arbeit<sup>19</sup>) diskutiert wird. Dort sind auch die <sup>13</sup>C-

NMR-Daten von **1–4** zusammengestellt, während Tab. 2 die Daten der bromsubstituierten Verbindungen **6–9** enthält.

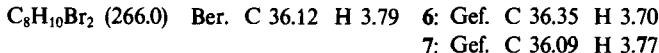
Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für eine Sachbeihilfe.

## Experimenteller Teil

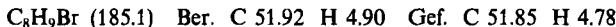
Geräte: Lit.<sup>12b)</sup>.

**3,3-Dibromtricyclo[4.1.1.0<sup>2,4</sup>]octan (6):** Unter Stickstoff wurden 1.83 g (19.4 mmol) **5**<sup>13)</sup> in 51.0 g Petroleumbenzin (60–70°C) bei –15°C mit 8.77 g (78.3 mmol) Kalium-*tert*-butoxid versetzt. Unter Röhren tropfte man bei –15 bis –10°C 10.1 g (3.58 ml, 39.9 mmol) Bromoform während 10 min zu, ließ dann im Eisbad austauen (1 h), hydrolysierte, trennte die Phasen, extrahierte die wäßrige Phase dreimal mit je 20 ml Ether, trocknete die vereinigten organischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und engte i. Vak. ein. Aus dem Rückstand destillierten bei 42–45°C/0.02 Torr 2.66 g (51%) **6** als farblose Flüssigkeit. – MS (70 eV): *m/z* = 268, 266, 264 (1.3, 2.6, 1.3%, M<sup>+</sup>), 105 (99), 79 (100). – NMR: Tab. 1, 2.

**2,3-Dibrombicyclo[4.1.1]oct-3-en (7):** 3.98 g (15.0 mmol) **6** wurden in 25 ml Acetonitril 3 d auf 80°C erhitzt. Nach Einengen i. Vak. destillierten aus dem Rückstand bei 51–53°C/10<sup>–3</sup> Torr 3.54 g (89%) **7** als farblose Flüssigkeit. – IR (Film): 1633 cm<sup>–1</sup> (C=C, schwach). – MS (70 eV): *m/z* = 268, 266, 264 (6, 12, 6%, M<sup>+</sup>), 105 (100), 79 (90), 77 (90). – NMR: Tab. 1, 2.



**3-Brombicyclo[4.1.1]octa-2,4-dien (8):** Man ließ die Lösung von 1.30 g (4.89 mmol) **7** und 2.97 g (19.5 mmol) 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) in 10 ml Benzol 5 d bei 22°C stehen, versetzte dann mit 20 ml Wasser, trennte die Phasen und extrahierte die wäßrige Phase zweimal mit je 20 ml Benzol. Die vereinigten Benzolphasen wurden zweimal mit je 20 ml 2 N HCl gewaschen, mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung neutralisiert und mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Einengen i. Vak. destillierten bei 60–65°C (Bad)/2 Torr 480 mg (53%) **8** als farbloses Öl aus dem Rückstand. – IR (Film): 1613 cm<sup>–1</sup> (C=C). – MS (70 eV): *m/z* = 186, 184 (13, 13%, M<sup>+</sup>), 105 (100), 79 (46), 77 (56). – NMR: Tab. 1, 2.



**Bicyclo[4.1.1]octa-2,4-dien (1):** Unter Stickstoff und Röhren tropfte man zu 353 mg (1.91 mmol) **8** in 5 ml absol. Ether bei –78°C innerhalb von 15 min 2.86 mmol (2.29 ml, 1.25 N in Pentan) *tert*-Butyllithium. Es entstand eine rote Lösung. Man ließ 1 h weiterröhren, gab bei –78°C Wasser zu, bis die Rottfärbung verschwand, ließ austauen, trennte die Phasen, extrahierte die wäßrige Phase zweimal mit je 5 ml Ether, trocknete die vereinigten Etherphasen mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und destillierte den Ether über eine 20-cm-Vigreuxkolonne (Bad bis 50°C) ab. Flüchtige Bestandteile des Rückstands wurden bei 10<sup>–2</sup> Torr verdampft und in einer auf –78°C gekühlten Vorlage kondensiert. Mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie (Säule 6 m, 5% NaOH und 20% Carbowax 20 M auf Chromosorb P, 90°C) isolierte man aus dem Kondensat 52.0 mg (26%) **1** als farblose Flüssigkeit. Die NMR-Spektren stimmen mit den Literaturangaben<sup>2)</sup> überein. – <sup>1</sup>H-NMR: Tab. 1. – <sup>13</sup>C-NMR: Lit.<sup>19)</sup>.

**Bicyclo[4.1.1]oct-3-en (3):** Unter Röhren tropfte man innerhalb von 30 min die Lösung von 1.90 g (7.14 mmol) **7** und 2.12 g (28.6 mmol) *tert*-Butylalkohol in 80 ml Ether zu 656 mg

(28.6 mmol) Natrium in 100 ml siedendem Ether. Danach erhitzte man 3 d unter Rückfluß, hydrolysierte, trennte die Phasen, extrahierte die wäßrige Phase zweimal mit je 10 ml n-Pentan, wusch die vereinigten organischen Phasen sechsmal mit je 50 ml Wasser, trocknete sie mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , versetzte sie mit Natriumhydrid (ca. 4 g, 80proz. in Paraffinöl), bis keine Gasentwicklung mehr auftrat, destillierte das Solvens über eine 20-cm-Vigreuxkolonne (Bad bis 50°C) ab, verdampfte die flüchtigen Anteile des Rückstands bei  $10^{-2}$  Torr und kondensierte sie in einer auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Vorlage. Mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie (Säule wie bei 1) isolierte man aus dem Kondensat 25 mg (3%) 3 als farblose Flüssigkeit. Die NMR-Spektren stimmen mit den Literaturangaben<sup>2)</sup> überein. —  $^1\text{H-NMR}$ : Tab. 1. —  $^{13}\text{C-NMR}$ : Lit.<sup>19).</sup>

**3-Brombicyclo[4.1.1]oct-2-en (9):** Man versetzte 1.30 g (4.89 mmol) 7 in 20 ml Ether bei  $20^\circ\text{C}$  mit 280 mg (7.36 mmol) Lithiumaluminiumhydrid und rührte 24 h. Danach kochte man 3 h unter Rückfluß, hydrolysierte unter Eiskühlung und versetzte mit 30 ml 2 N HCl, wodurch sich zwei homogene Phasen bildeten. Man trennte diese, extrahierte die wäßrige Phase fünfmal mit je 5 ml Ether, neutralisierte die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung, trocknete sie mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und engte i. Vak. ein. Aus dem Rückstand destillierten bei  $60-65^\circ\text{C}$  (Bad)/2 Torr 635 mg (69%) 9 als farblose Flüssigkeit. — IR (Film):  $1640 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}$ ). — MS (70 eV):  $m/z = 188, 186$  (9, 10%,  $\text{M}^+$ ), 79 (100), 66 (92), 65 (90); exakte Masse: Ber. 188.0021, Gef. 188.0020. — NMR: Tab. 1, 2.

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{Br}$  (187.1) Ber. C 51.35 H 5.92 Gef. C 50.37 H 6.11

**Bicyclo[4.1.1]oct-2-en (2):** Aus 820 mg (4.38 mmol) 9 erhielt man gemäß der für die Umwandlung 8→1 angegebenen Vorschrift (der Brom-Lithium-Austausch verursachte hier keine Rotsfärbung) nach der präparativen Gaschromatographie 205 mg (43%) 2 als farblose Flüssigkeit. — IR (Film):  $1648 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}$ ). — MS (70 eV):  $m/z = 108$  (9%,  $\text{M}^+$ ), 93 (38), 80 (41), 79 (74), 67 (100), 66 (48), 41 (50), 39 (44); exakte Masse: Ber. 108.0938, Gef. 108.0937. —  $^1\text{H-NMR}$ : Tab. 1. —  $^{13}\text{C-NMR}$ : Lit.<sup>19).</sup>

**Bicyclo[4.1.1]octan (4):** 165 mg (1.53 mmol) 2 wurden in 20 ml Ether in Gegenwart von 100 mg Pd/Aktivkohle 6 h unter Wasserstoff (1 bar) gerührt. Man filtrierte die Reaktionslösung durch Kieselgel (5 g, 10 ml Pentan als Laufmittel) und arbeitete dann wie bei 1 auf. Durch präparative Gaschromatographie erhielt man 107 mg (64%) 4 als farblosen, bei ca.  $20^\circ\text{C}$  schmelzenden Feststoff. Die NMR-Spektren stimmen mit den Literaturangaben<sup>2)</sup> überein. —  $^1\text{H-NMR}$ : Tab. 1. —  $^{13}\text{C-NMR}$ : Lit.<sup>19).</sup>

#### CAS-Registry-Nummern

1: 61885-53-8 / 2: 16544-26-6 / 3: 61885-54-9 / 4: 7078-34-4 / 5: 7095-82-1 / 6: 103149-67-3 / 7: 103149-68-4 / 8: 103149-69-5 / 9: 103149-70-8

<sup>1)</sup> Aus der Dissertation C. Herzog, Univ. Würzburg 1986.

<sup>2)</sup> R. Gleiter, P. Bischof, W. E. Volz und L. A. Paquette, J. Am. Chem. Soc. **99**, 8 (1977).

<sup>3)</sup> H. Leininger, F. Lanzendorfer und M. Christl, Chem. Ber. **116**, 669 (1983).

<sup>4)</sup> K. L. Chasey, L. A. Paquette und J. F. Blount, J. Org. Chem. **47**, 5262 (1982).

<sup>5)</sup> L. A. Paquette, J. Dressel und K. L. Chasey, J. Am. Chem. Soc. **108**, 512 (1986).

<sup>6)</sup> T.-K. Yin, J. G. Lee und W. T. Borden, J. Org. Chem. **50**, 531 (1985).

<sup>7)</sup> A. R. Browne, A. F. Drake, F. R. Kearney, S. F. Mason und L. A. Paquette, J. Am. Chem. Soc. **105**, 6123 (1983).

<sup>8)</sup> S. D. Young und W. T. Borden, Tetrahedron Lett. **1976**, 4019.

<sup>9)</sup> R. Gleiter, W. Sander, H. Irngartinger und A. Lenz, Tetrahedron Lett. **23**, 2647 (1982).

- <sup>10)</sup> <sup>10a)</sup> W. F. Erman und H. C. Kretschmar, J. Am. Chem. Soc. **89**, 3842 (1967); U. H. Brinker und L. König, Chem. Ber. **116**, 894 (1983). — <sup>10b)</sup> L. König und U. H. Brinker, Chem. Ber. **119**, 383 (1986).
- <sup>11)</sup> J. Hatem und B. Waegell, Tetrahedron Lett. **1971**, 2069; G. Mehta und S. C. Narang, Indian J. Chem. **10**, 1057 (1972).
- <sup>12)</sup> <sup>12a)</sup> M. Christl und R. Lang, J. Am. Chem. Soc. **104**, 4494 (1982). — <sup>12b)</sup> M. Christl, R. Lang und C. Herzog, Tetrahedron **42**, 1585 (1986).
- <sup>13)</sup> C. Herzog, R. Lang, D. Brückner, P. Kemmer und M. Christl, Chem. Ber. **119**, 3027 (1986).
- <sup>14)</sup> W. Sander und R. Gleiter, Chem. Ber. **118**, 2548 (1985).
- <sup>15)</sup> R. P. Johnson, A. Exarchou, C. W. Jefford und R. C. Hahn, J. Org. Chem. **42**, 3758 (1977).
- <sup>16)</sup> <sup>16a)</sup> M. Christl, C. Herzog, D. Brückner und R. Lang, Chem. Ber. **119**, 141 (1986). — <sup>16b)</sup> M. Christl, C. Herzog und P. Kemmer, Chem. Ber. **119**, 3045 (1986), voranstehend.
- <sup>17)</sup> H. Günther, NMR-Spektroskopie, 2. Aufl., Thieme, Stuttgart 1983.
- <sup>18)</sup> M. Barfield und S. Sternhell, J. Am. Chem. Soc. **94**, 1905 (1972).
- <sup>19)</sup> M. Christl und C. Herzog, Chem. Ber. **119**, 3067 (1986), nachstehend.
- <sup>20)</sup> M. Christl und W. Buchner, Org. Magn. Reson. **11**, 461 (1978).

[89/86]