

Synthese und Solvolyse cyclischer Dieninyl-triflate

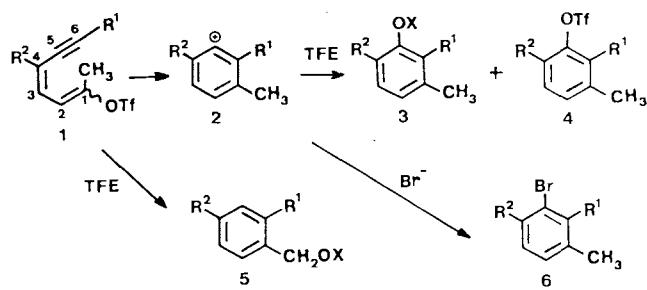
Michael Hanack* und Robert Rieth

Institut für Organische Chemie, Lehrstuhl für Organische Chemie II,
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

Eingegangen am 7. April 1987

Die cyclischen Enin-ketone **7a** und **7b** werden dargestellt und in die entsprechenden cyclischen Dieninyl-triflate **8a**–**c** übergeführt. Die homologen Triflate **8a** und **8b** solvolyseren sowohl in Trifluorethanol als auch in Ethanol unter praktisch quantitativer Umlagerung über die intermediären Arylkationen **9a** bzw. **9b** zu den Arylethern **26a**, **b** bzw. **28a**, **b** und unter innerer Ionenauspaar-Rückkehr zu den Aryl triflates **27a**, **b**. Nach Zusatz von Bromid-Ionen werden auch die Arylbromide **30a**, **b** erhalten.

Dieninyl-triflate **1** solvolyseren in geeigneten Lösungsmitteln wie Trifluorethanol (TFE) unter Beteiligung der Dreifachbindung überwiegend über Phenylkationen **2** als reaktive Zwischenstufen^{1–3)} zu den substituierten Aromaten **3**–**6**.



Der Nachweis der Phenylether **3** und der Triflate **4** bei den Solvolysen in absolutem TFE sowie die durch Lithiumbromid-Zusatz erhaltenen Bromide **6** waren ein Indiz für die intermediäre Bildung der Phenylkationen **2**. Die Benzylether **5** werden über einen Additions-Eliminierungs-Mechanismus gebildet¹⁾.

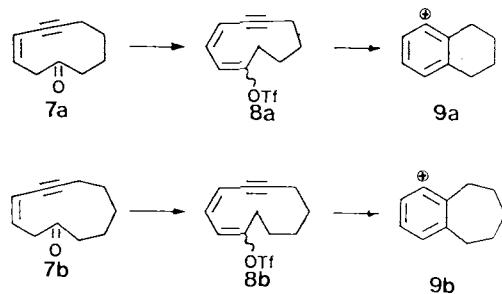
Die Dieninyl-triflate **1** müssen folgende stereochemische Voraussetzungen erfüllen, um bei Solvolysereaktionen bevorzugt über ein Phenylkation als Zwischenstufe zu reagieren: (Z)-Konfiguration an der C-3/C-4- und (E)-Konfiguration an der C-1/C-2-Doppelbindung, d.h. die Triflatgruppe muß die *anti*-Position zur Dreifachbindung einnehmen. Um diese Voraussetzungen leichter zu erfüllen, schien es sinnvoll, auch cyclische Dieninyl-triflate geeigneter Struktur zu solvolyseren.

Wir berichten hier über die Synthese und Solvolyse von 1,3-Cyclodecadien-5-in-1-yl- (**8a**) und 1,3-Cycloundecadien-5-in-1-yl-triflat (**8b**). Es sollte geprüft werden, ob **8a** und **8b** bei der Solvolyse im Vergleich zu acyclischen Dieninyl-triflaten **1** leichter und gegebenenfalls quantitativ unter Betei-

Synthesis and Solvolysis of Cyclic Dienynyl Triflates

The cyclic enyne ketones **7a** and **7b** are prepared and converted into the corresponding cyclic dienynyl triflates **8a**–**c**. The homologous triflates **8a** and **8b** solvolyse in trifluoroethanol as well as in ethanol with practically quantitative rearrangement via the intermediate aryl cations **9a** and **9b** to form the aryl ethers **26a**, **b** and **28a**, **b**, resp., and also with internal ion pair return to the aryl triflates **27a**, **b**. The aryl bromides **30a**, **b** are obtained by the addition of bromide ions.

ligung der Dreifachbindung über die entsprechenden Arylkationen **9a** und **9b** zu bicyclischen aromatischen Produkten reagieren. Dazu mußte zunächst ein Syntheseweg für die Ketone **7a** und **7b** entwickelt werden, woraus die Triflate **8a** und **8b** gewonnen werden sollten.



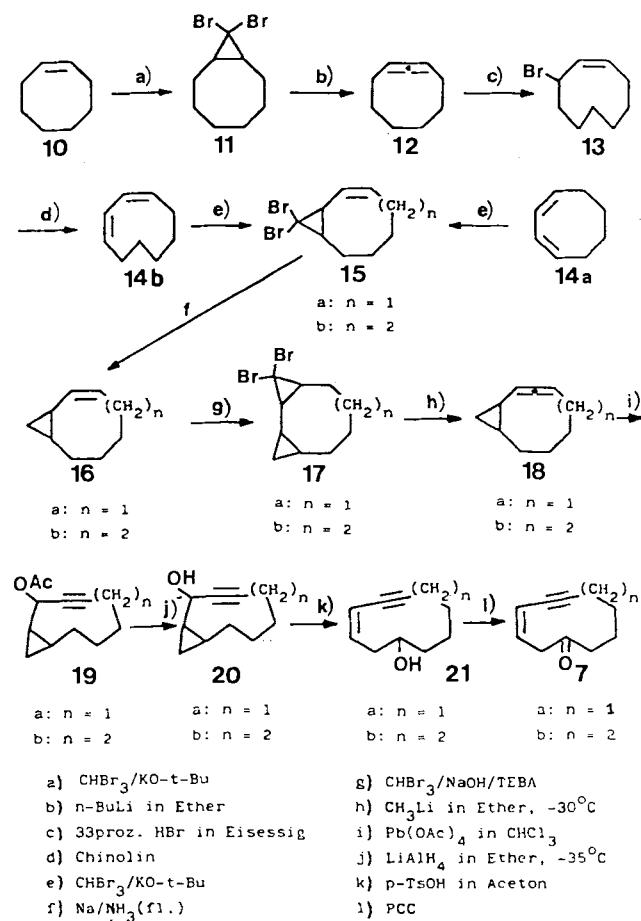
Synthese der Ketone **7a** und **7b**

Die Synthese der cyclischen Enin-ketone **7a**⁴⁾ und **7b** erfolgte ausgehend von den 1,3-Dienen **14a** und **14b** auf dem in Schema 1 angegebenen Weg (Einzelheiten s. Exp. Teil).

1,3-Cyclononadien (**14b**)⁵⁾ wurde aus Cycloocten (**10**) über die Zwischenstufen **11**⁶⁾, **12**⁷⁾ und **13**⁸⁾ erhalten (Schema 1). Die bicyclischen Allene **18** reagieren in Chloroform mit der äquimolekularen Menge Blei(IV)-acetat in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen zu einem Gemisch aus *exo*- und *endo*-2-Acetoxy-cycloalkin **19a**⁴⁾ bzw. **19b**. Der Cyclopropanring in **18** begünstigt den elektrophilen Angriff des Oxidationsmittels an der benachbarten Doppelbindung; die Reaktion verläuft daher regiospezifisch. Umgelagerte Produkte wurden nicht gefunden.

Die Acetoxyverbindungen **19a**, **b** lassen sich unterhalb -35°C mit LiAlH_4 in Ether unter Erhalt der Dreifachbindung zu den entsprechenden Alkoholen **20a** bzw. **20b** spalten. Die Cyclopropylcarbinole **20** werden mit *p*-Toluolsulfonsäure glatt in 3-Cyclodecen-5-in-1-ol (**21a**) bzw. 3-Cycloundecen-5-in-1-ol (**21b**) umgelagert. Die Homoallylalkohole **21** werden schließlich zu 3-Cyclodecen-5-in-1-on (**7a**) bzw.

Schema 1

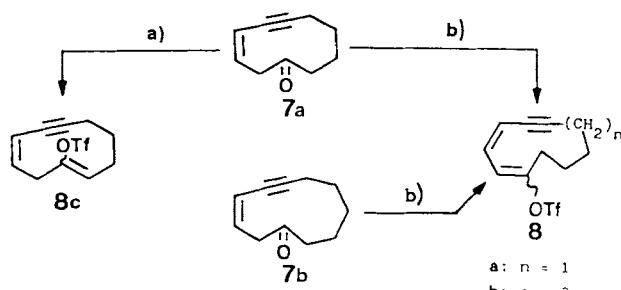


3-Cycloundecen-5-in-1-on (7b) oxidiert. Bei Verwendung von Pyridinium-chlorochromat (PCC) in Dichlormethan treten keine Nebenreaktionen auf.

Synthese der Triflate

Die Triflate **8a**⁹⁾, **8b** und **8c**⁹⁾ wurden aus den Eninketonen **7a**, **7b** mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid bzw. Bis(trifluormethansulfonsäure)anilid in Gegenwart verschiedener Basen dargestellt. Der Reaktionsverlauf wurde dabei entscheidend vom Reagenz und von der eingesetzten Base bestimmt (Schema 2).

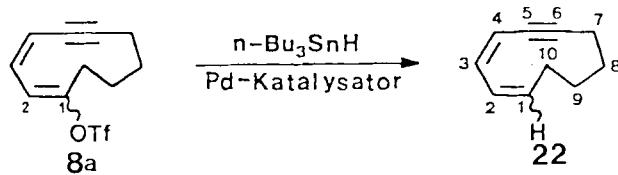
Schema 2



a) $\text{Tf}_2\text{O}/\text{TEA}$, 2,6-Di-tert-butyl-4-methylpyridin, Pyridin or Na_2CO_3 in CH_2Cl_2 , -78°C
b) $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{Tf})_2/\text{KH}$ oder LDA in DME, -78°C

Nach der Standardmethode a)¹⁰⁾ erfährt das Keton **7a** *O*-Acylierung der Carbonylgruppe, das dadurch gebildete Oxonium-Ion stabilisiert sich durch Protonen-Eliminierung, und es entsteht das Triflat **8c** mit isolierter Doppelbindung. Die Triflate **8a**, **b** erhält man durch Umsetzung von **7a**, **b** mit Kaliumhydrid oder Lithium-diisopropylamid (LDA) und Bis(trifluormethansulfonsäure)anilid (Methode b). Dabei werden aus den Ketonen **7a**, **b** zunächst Enolat-Anionen mit konjugierter Doppelbindung erhalten, die nucleophil mit Bis(trifluormethansulfonsäure)anilid reagieren⁴⁾.

Zur Ermittlung der relativen Lage der Triflatgruppe zur Dreifachbindung wurde das Triflat **8a** mit Tetrakis(triphenylphosphoran)palladium(0)/Lithiumchlorid/Tributylzinnhydrid¹¹⁾ stereospezifisch zu 1,3-Cyclodecadien-5-in (**22**) reduziert.



Die Konfiguration des Dienins **22** wurde mit der aus ¹H-NMR-Doppelresonanzexperimenten erhaltenen ³ $J_{\text{H},\text{H}}$ -Kopplungskonstanten zwischen den vinylischen Protonen bestimmt (³ $J_{2,1} = 12.4$, ³ $J_{3,4} = 11.3$ Hz). Danach besitzt **22** (Z)/(Z)-Konfiguration und das Triflat **8a** (E)-Konfiguration an der C-1/C-2-Doppelbindung. **8a** erfüllt somit die für eine Beteiligung der Dreifachbindung bei Solvolysreaktionen notwendige Bedingung.

Solvolyse und Diskussion der Ergebnisse

Die Triflate **8a** und **8b** wurden unter den in Tab. 1 bzw. 2 aufgeführten Bedingungen solvolysiert. Im Gegensatz zu den bisher untersuchten Dieninyl-triflaten **1**¹⁻³⁾, welche für eine quantitative Umsetzung Solvolysetemperaturen von 120°C und eine Reaktionsdauer von 3–5 Tagen benötigen, solvolysieren die cyclischen Dienyltriflate **8a**, **b** in den verwendeten Lösungsmitteln bereits bei 50°C innerhalb von 3 Tagen vollständig.

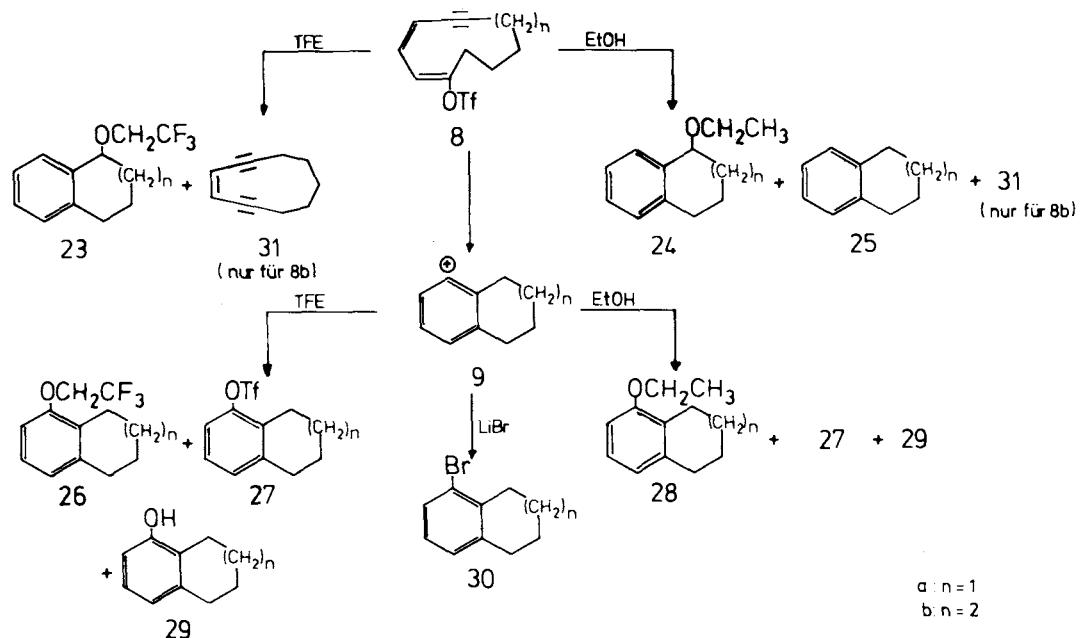
Die Identifizierung der Reaktionsprodukte erfolgte gas-chromatographisch mit Hilfe authentischer Vergleichssubstanzen und durch GC/MS-Kopplung.

Bei der Solvolysen der Triflate **8a** und **8b** unter verschiedenen Bedingungen entstehen die in Schema 3 bzw. Tab. 1 und Tab. 2 aufgeführten Produkte; sie unterscheiden sich für beide Triflate nicht grundlegend.

Bei beiden Triflaten **8** erfolgte sowohl in TFE als auch in Ethanol nahezu quantitative Umlagerung zu den bicyclischen aromatischen Verbindungen **26–30** (Tab. 1, 2).

Diese sind charakteristisch für die intermediente Bildung der Arylkationen **9a** bzw. **9b** und entstehen aus den Dieninyl-triflaten **8** durch Cyclisierungsreaktion unter Beteiligung der Dreifachbindung bei der Ablösung der Triflatgruppe. Durch nucleophile Substitution des Lösungsmittels entstehen aus den Arylkationen **9** die Produkte **26a**, **b** und **29a**, **b**. Als einziges nicht cyclisiertes Produkt wurde bei der

Schema 3



Tab. 1. Solvolyse des Triflates **8a** in verschiedenen Lösungsmitteln, Na_2CO_3 als Puffer, 3 Tage bei 50 °C

| Produkte (%) ^{a)} | Solvans | | | | | TFE/LiBr |
|---|---------|------|------|------|------|----------|
| | TFE | | | EtOH | | |
| | 100% | 75% | 50% | 100% | 50% | |
| <chem>O=C(F)(C(F)(F)c1ccc2ccccc2c1)c3ccccc3</chem> 26a | 72.9 | 71.9 | 61.6 | - | - | 40.8 |
| <chem>O=C(F)(C(F)(F)c1ccc2ccccc2c1)c3ccccc3</chem> 27a | 13.9 | 4.5 | 2.8 | 1.6 | - | 5.3 |
| <chem>Oc1ccc2ccccc2c1</chem> 29a | - | 1.6 | 12.1 | - | 36.6 | 15.5 |
| <chem>O=C(F)(C(F)(F)c1ccc2ccccc2c1)c3ccccc3</chem> 23a | 0.4 | - | - | - | - | - |
| <chem>O=C(F)(C(F)(F)c1ccc2ccccc2c1)c3ccccc3</chem> 28a | - | - | - | 80.7 | 42.8 | - |
| <chem>O=C(F)(C(F)(F)c1ccc2ccccc2c1)c3ccccc3</chem> 24a | - | - | - | 1.5 | 2.1 | - |
| <chem>Oc1ccc2ccccc2c1</chem> 25a | - | - | - | 15.2 | 11.6 | - |
| <chem>Oc1ccc2ccccc2c1</chem> 30a | - | - | - | - | - | 15.7 |

Tab. 2. Solvolysen des Triflates **8b** in unterschiedlichen Lösungsmitteln, Na_2CO_3 als Puffer, 3 Tage bei 50 °C

| Produkte (%) ^{a)} | Solvans | | | | | TFE/LiBr |
|--|---------|------|----------|------|------|----------|
| | TFE | EtOH | TFE/EtOH | | | |
| | 100% | 75% | 50% | 100% | 50% | |
| <chem>O=C(F)(C)C1=CC=C2C=C1C=C2</chem> 26b | 69.6 | 44.7 | 38.3 | - | - | 33.5 |
| <chem>O=[N+]([O-])C1=CC=C2C=C1C=C2</chem> 27b | 12.8 | 5.3 | 2.2 | 0.7 | - | 4.1 |
| <chem>Oc1ccccc2c1C=C2</chem> 29b | - | 18.9 | 32.1 | - | 36.0 | 20.4 |
| <chem>CC(=O)C1=CC=C2C=C1C=C2</chem> 23b | 0.8 | - | - | - | - | - |
| <chem>OCC(C)C1=CC=C2C=C1C=C2</chem> 28b | - | - | - | 61.9 | 33.0 | - |
| <chem>CCOC(=O)C1=CC=C2C=C1C=C2</chem> 24b | - | - | - | 6.9 | 3.5 | - |
| <chem>C1=CC=C2C=C1C=C2</chem> 25b | - | - | - | 12.7 | 7.8 | - |
| <chem>C1=CC=C2C=C1C=C2</chem> 31 | 6.2 | 6.9 | 5.6 | 11.4 | 9.3 | 9.1 |
| <chem>BrC1=CC=C2C=C1C=C2</chem> 30b | - | - | - | - | - | 15.4 |

^{a)} Prozentangaben gaschromatographisch bestimmt mit 2-Bromtoluol als internem Standard; Durchschnittswerte aus 2–4 Messungen.

^{a)} Prozentangaben gaschromatographisch bestimmt mit 2-Bromtoluol als internem Standard; Durchschnittswerte aus 2–4 Messungen.

Solvolyse von **8b** in geringer Menge das durch Eliminierung entstehende Cycloendiin **31** gefunden (Tab. 2).

Die aromatischen Produkte werden praktisch quantitativ nicht nur in TFE und wäßrigem TFE, Lösungsmitteln mit hoher Ionisierungsstärke und niedriger Nucleophilie, erhalten. Auch in Ethanol, einem Lösungsmittel hoher Nucleophilie und geringerer Ionisierungsstärke, tritt eine fast vollständige Umlagerung von **8** unter Bildung der aromatischen Produkte ein. Dies steht im Gegensatz zu den Ergebnissen bei den Solvolysen der acyclischen Dienyl-triflate **1**. Diese reagieren in TFE unter Zusatz verschiedener Basen maximal bis zu 30% unter Bildung aromatischer Produkte, in absolutem Ethanol als Solvolysemedium tritt so gut wie keine Cyclisierung, sondern nur Eliminierung unter Bildung von Endiinen ein. Die in **8a** und **8b** besonders günstige räumliche Lage der Dreifachbindung zur sich ablösenden Triflatgruppe sowie die im Vergleich zu **1** höhere Grundzustandenergie der Triflate **8** begünstigt auch in dem stark nucleophilen Ethanol eine Beteiligung der Dreifachbindung und damit Cyclisierungsreaktionen unter Bildung der Arylkationen **9** gegenüber Konkurrenzreaktionen wie z.B. der Eliminierung oder einer direkten nucleophilen Substitution der Triflatgruppe durch das Lösungsmittel. Auf der Stufe der Arylkationen **9** ist auch eine Ionenpaar-Rückkehr des Triflat-Anions (CF_3SO_3^-) möglich, wodurch die umgelagerten Aryl triflate **27a, b** entstehen. Die intermediären Arylkationen **9** können durch ein zusätzliches Nucleophil abgefangen werden. Bei den Solvolysen von **8a, b** in TFE unter Zusatz von Lithiumbromid findet man ca. 16% der erwarteten Arylbromide **30**.

Die Bildung der Ether **23a, b** bzw. **24a, b** erfolgt nicht über die Arylkationen-Zwischenstufen **9**, sondern nach einem Additions-Eliminierungs-Mechanismus^{1,2)}. Entsprechende Benzylether wurden bereits bei früher durchgeföhrten Solvolysen der acyclischen Dieniny-triflate **1** gefunden^{1,2)}.

Bei den Ethanolysen von **8a** und **8b** entstehen bis zu 15% Tetrahydronaphthalin **25a** bzw. Tetrahydrobenzocyclohepten **25b**. Wie schon früher gezeigt wurde¹²⁾, werden gespannte Cycloalkine mit Ethanol durch synchrone Übertragung von Wasserstoffatomen zum entsprechenden Alken reduziert. Wendet man diese Reaktion entsprechend auf die cyclischen Dieniny-triflate an, so entstehen aus **8a, b** zunächst cyclische Trienyl-triflate, welche unter anchimerer Beteiligung der Doppelbindung cyclisieren und durch anschließende Protonen-Eliminierung **25a** bzw. **25b** ergeben.

Tab. 3. Kinetische Daten der Solvolysen der Triflate **8a** und **8b** in 80proz. aq. TFE

| Triflat | Temp. [°C] | $k^a)$ [s ⁻¹] | $t_{1/2}$ [min] | ΔH^* [kJ/mol] |
|-----------|------------|---------------------------|-----------------|-----------------------|
| 8a | 50.1 | 13.32×10^{-4} | 8.67 | 53.6 |
| | 70.5 | 4.56×10^{-3} | 2.53 | |
| 8b | 50.1 | 7.51×10^{-4} | 15.38 | 58.3 |
| | 70.5 | 2.93×10^{-3} | 3.94 | |

^{a)} Mittelwerte aus 3–5 Messungen bei jeweils gleicher Temperatur, bestimmt nach dem Auswertungsverfahren von Guggenheim.

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Triflate **8a, b** in 80proz. wäßrigem TFE wurden durch potentiometrische Titration bei 50 und 70°C bestimmt.

Wie aus Tab. 3 hervorgeht, solvolysiert das 10-Ring-Triflat **8a** als Folge der höheren Ringspannung 1.6- bzw. 1.8mal schneller als das 11-Ring-Triflat **8b**. Mit den nur sehr langsam solvolysierenden acyclischen Dieniny-triflaten **1** ist ein quantitativer Vergleich nicht möglich, da von den Triflaten **1** keine kinetischen Daten vorliegen.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer 398. – ¹H-NMR-Spektren (TMS interner Standard): Varian EM 360, Bruker WH 90, HFX 90. – ¹³C-NMR-Spektren (CDCl₃ interner Standard): Bruker WP 80, WH 90. – GC/MS-Kopplung: Carlo-Erba FTV 2900/Varian MAT 112 S. – Analytische Gaschromatographie: Carlo-Erba FTV 2150 A mit FID, Duranglas-WCOT-Kapillarsäulen mit Trennphasen: Silicon SE 30, SE 52, UCC W982, Trägergas Stickstoff, Integrator Hewlett-Packard 3390 A. – Präparative Gaschromatographie: Hewlett-Packard 5720 A mit Splitsystem, FID, Glassäulen mit 4 mm Durchmesser, Trägermaterial: Chromosorb P AW 80/100, belegt mit UCC W982, Silicon SE 30, Trägergas Stickstoff. – Mitteldrucksäulenchromatographie: Pumpe CIG Duramat, Latex-Glassäulen, Länge 58 cm, Durchmesser 12.7 und 25.4 mm, mit Kieselgel 60 (0.015–0.040 mm und 0.040–0.063 mm) sowie Lobar-Fertigsäulen LiChroprep Si 60 (Korngröße 0.040–0.063 mm); Größe (240-10), (310-25), Detektor ISCO UA 5 (254 nm). – Kinetik: Metrohm Combi-Titrator 3D. – C,H-Analyse: Carlo-Erba Elemental Analyzer 1105.

Vorstufen und Vergleichsverbindungen

Nach Literaturvorschriften wurden synthetisiert: 3-Cyclodecen-5-in-1-on (**7a**)⁴⁾, 9,9-Dibrombicyclo[6.1.0]nonan (**11**)⁶, 1,2-Cyclonadien (**12**)⁷, (Z)-3-Brom-1-cyclononen (**13**)⁸, (1Z,3Z)-1,3-Cyclononadien (**14b**)⁵, 10,10-Dibrombicyclo[7.1.0]dec-2-en (**15b**)⁹, 5-Brom-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (**30a**)¹³, 6,7,8,9-Tetrahydro-5H-benzocyclohepten (**25b**)¹⁴, 5-Ethoxy-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (**28a**)¹⁵.

Nach Analogvorschriften wurden synthetisiert:

Bicyclo[7.1.0]dec-2-en (**16b**) analog zu Bicyclo[6.1.0]non-2-en (**16a**)⁴⁾ durch Umsetzung von Dibromcarben-Addukt **15b** mit Natrium in flüssigem Ammoniak: Ausb. 56%, Sdp. 61–63°C/10 Torr. – IR (Film): 3060 cm⁻¹ (w, C–H-Cyclopropan), 3000 (m, C–H-Cyclopropan), 2980 (m), 2920 (s), 2850 (s), 1640 (w, C=C), 1450 (m), 1440 (m), 1090 (w), 1030 (m), 970 (w), 840 (m), 785 (s), 740 (m). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = –0.19 bis –0.03 (m, 1H, 10-H), 0.43–0.88 (m, 4H, 1,9,10-H), 0.94–1.94 (m, 8H, 5,6,7,8-H), 1.97–2.85 (m, 2H, 4-H), 5.29–5.43 (td, ³J_{3,2} = 10.12 Hz, 1H, 3-H), 5.48–5.66 (md, ³J_{2,3} = 9.97 Hz, 1H, 2-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 134.94 (C-2), 129.69 (C-3), 32.48, 28.89, 27.62, 26.80 (C-4,5,6,7,8), 20.86 (C-1), 14.83 (C-9), 11.68 (C-10). – GC/MS (70 eV): m/z (%) = 136 (6, M⁺), 121 (18), 108 (10), 107 (18), 95 (38), 93 (42), 81 (28), 80 (30), 79 (86), 67 (100), 54 (31).

C₁₀H₁₆ (136.2) Ber. C 88.17 H 11.83
Gef. C 87.92 H 11.65

3,3-Dibromtricyclo[8.1.0.0^{2,4}]undecan (**17b**): Analog zu 3,3-Dibromtricyclo[7.1.0.0^{2,4}]decen (**17a**)⁴⁾ durch Umsetzung von **16b** mit Dibromcarben: Ausb. 53%, Sdp. 85–89°C/0.024 Torr. – IR (Film): 3060 cm⁻¹ (w, C–H-Cyclopropan), 2990 (m, C–H-Cyclo-

propan), 2930 (s), 2850 (s), 1470 (m), 1445 (m), 785 (s), 760 (w), 745 (w). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.67\text{--}0.86$ (m, 1H, 11-H), 1.11–2.38 (m, 15H, 1- bis 11-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 37.23$ (C-3), 34.97 (C-2), 30.39 (C-4), 27.42, 26.47, 25.85, 24.96, 24.60, 24.02 (C-1,5,6,7,8,9,10), 17.14 (C-11). — GC/MS (70 eV): m/z (%) = 310, 308, 306 (4, 8, 4, M^+ , Br_2 -Muster), 229, 227 (6, 6, M – Br), 148 (8, M – Br_2), 147 (38), 119 (28), 105 (39), 91 (100), 81 (38), 79 (58), 77 (32), 67 (67), 55 (28).

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{Br}_2$ (308.1) Ber. C 42.89 H 5.24 Br 51.87
Gef. C 43.02 H 5.35 Br 51.69

Bicyclo[8.1.0]undeca-2,3-dien (18b): Analog zu Bicyclo[7.1.0]-deca-2,3-dien (18a)⁴⁾ durch Umsetzung von 17b mit Methylolithium in Ether um –30°C: Ausb. 79%, Sdp. 49°C/2 Torr. — IR (Film): 3050 cm^{-1} (m, C – H-Cyclopropan), 2985 (m, C – H-Cyclopropan), 2920 (vs), 2850 (s), 1960 (w, as-C=C=C), 1685 (m), 1600 (m), 1575 (w), 1505 (m), 1460 (s), 1445 (s), 1260 (w), 1165 (w), 1025 (m, sym-C=C=C), 870 (w), 855 (w), 835 (m, C=C=C-Def.), 780 (s), 750 (m). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -0.14\text{--}0.01$ (m, 1H, 11-H), 0.54–0.94 (m, 3H, 1,10,11-H), 1.03–2.28 (m, 10H, 5,6,7,8,9-H), 4.83–4.92 (m, 1H, 4-H), 5.09–5.24 (m, 1H, 2-H). — GC/MS (70 eV): m/z (%) = 148 (3, M^+), 133 (14), 119 (18), 105 (46), 91 (94), 79 (100), 66 (19), 53 (11), 51 (11).

2-Acetoxybicyclo[8.1.0]undec-3-in (19b): Analog zu 2-Acetoxybicyclo[7.1.0]dec-3-in (19a)⁴⁾ durch Umsetzung von 18b mit $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ in CHCl_3 : Ausb. 55%, Sdp. 66°C/0.011 Torr. — IR (Film): 3060 cm^{-1} (w, C – H-Cyclopropan), 2980 (m, C – H-Cyclopropan), 2920 (s), 2850 (s), 2220 (w, C≡C), 1740 (vs, C=O), 1450 (s), 1440 (s), 1365 (s), 1325 (m), 1230 (vs, C – O), 1170 (m), 1135 (w), 1015 (s), 980 (s), 960 (m), 910 (w), 770 (w), 730 (m). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.23\text{--}0.34$ (m, 1H, 11-H), 0.64–1.34 (m, 3H, 1,10,11-H), 1.58–1.82 (m, 8H, 6,7,8,9-H), 1.99–2.29 (m, 2H, 5-H), 2.05 (s, 3H, CH_3), 5.13–5.26 (td, $^3J_{2,1} = 6.46$, $^5J_{2,5} = 2.6$ Hz, 1H, 2-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 169.82$ (C=O), 90.96 (C-3), 80.55 (C-4), 66.34 (C-2), 28.97, 26.31, 26.03, 24.60 (C-6,7,8,9), 20.91 (CH_3), 19.87 (C-1), 18.44 (C-5), 16.18 (C-10), 12.28 (C-11). — GC/MS (70 eV): m/z (%) = 206 (1, M^+), 191 (1, M – CH_3), 165 (10), 163 (10, M – COCH_3), 147 (16, M – OCOCH_3), 132 (24), 122 (30), 118 (46), 108 (19), 106 (25), 92 (44), 79 (34), 67 (15), 55 (11), 43 (100, COCH_3^+).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (206.3) Ber. C 76.69 H 8.79
Gef. C 76.41 H 8.67

Bicyclo[8.1.0]undec-3-in-2-ol (20b): Analog zu Bicyclo[7.1.0]dec-3-in-2-ol (20a)⁴⁾ durch Umsetzung von 19b mit LiAlH_4 in Ether um –35°C: Ausb. 82%, Sdp. 58°C/0.01 Torr. — IR (Film): 3350 cm^{-1} (br, OH), 3060 (w, C – H-Cyclopropan), 2980 (s, C – H-Cyclopropan), 2920 (vs), 2850 (s), 2220 (w, C≡C), 1450 (s), 1440 (s), 1320 (w, OH), 1150 (m), 1130 (w), 1020 (s, C – O), 835 (w), 730 (m). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.11\text{--}0.26$ (m, 1H, 11-H), 0.51–1.34 (m, 3H, 1,10,11-H), 1.56–1.79 (m, 8H, 6,7,8,9-H), 2.02–2.13 (m, 3H, 5-H, OH), 4.24, 4.30 (d, $^3J_{2,1} = 5.57$ Hz, 1H, 2-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 89.92$ (C-3), 83.84 (C-4), 64.96 (C-2), 29.21, 26.59, 26.36, 24.89 (C-6,7,8,9), 23.07 (C-1), 18.63 (C-5), 16.36 (C-10), 12.15 (C-11). — GC/MS (70 eV): m/z (%) = 164 (M^+ , fehlt), 163 (1), 149 (5), 135 (11, M – COH), 131 (10), 121 (24), 107 (39), 105 (22), 95 (36), 93 (42), 91 (63), 79 (100), 67 (61), 55 (46), 53 (32), 51 (16), 41 (66).

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}$ (164.2) Ber. C 80.44 H 12.21
Gef. C 79.72 H 11.81

3-Cycloundecen-5-in-1-ol (21b): Analog zu 3-Cyclodecen-5-in-1-ol (21a)⁴⁾ durch Umsetzung von 20b mit $p\text{-TsOH}$ in Aceton: Ausb. 75%, Sdp. 61°C/0.01 Torr. — IR (Film): 3360 cm^{-1} (br, OH), 3020 (m), 2920 (vs), 2850 (s), 2210 (w, C≡C), 1700 (br, C=C), 1610 (w, C=C), 1450 (s), 1440 (w), 1320 (w, OH), 1080 (m), 1020 (s, C – O),

1000 (s), 960 (m), 910 (m), 850 (w). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.52\text{--}1.63$ (m, 8H, 8,9,10,11-H), 2.13–2.76 (m, 4H, 2,7-H), 2.27 (s, 1H, OH), 3.87–3.98 (m, 1H, 1-H), 5.44, 5.46, 5.49 und 5.56, 5.58, 5.61 (td, $^3J_{4,3} = 10.56$, $^4J_{4,2} = 2.34$ Hz, 1H, 4-H), 5.88, 5.97, 6.06 und 6.00, 6.09, 6.17 (td, $^3J_{3,4} = 10.56$, $^3J_{3,2} = 7.92$ Hz, 1H, 3-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 139.15$ (C-3), 113.86 (C-4), 97.76 (C-6), 80.96 (C-5), 73.35 (C-1), 33.62 (C-2), 33.48 (C-11), 27.35, 25.21, 21.49 (C-8,9,10), 18.48 (C-7). — GC/MS (70 eV): m/z (%) = 164 (3, M^+), 149 (11), 135 (4, M – COH), 121 (18), 108 (28), 107 (40), 91 (38), 80 (100), 79 (86), 77 (50), 67 (24), 65 (16), 55 (18), 51 (16).

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}$ (164.2) Ber. C 80.44 H 12.21
Gef. C 79.77 H 12.13

3-Cycloundecen-5-in-1-on (7b): Analog zu 3-Cyclodecen-5-in-1-on (7a)⁴⁾ durch Oxidation von 21b mit Pyridinium-chlorochromat: Ausb. 70%. — IR (Film): 3030 cm^{-1} (m), 2930 (s), 2860 (s), 2220 (w, C≡C), 1710 (vs, C=O), 1670 (w, C=C), 1600 (w, C=C), 1450 (m), 1430 (m), 1410 (m), 1380 (w), 1365 (w), 1325 (m), 1250 (w), 1215 (w), 1110 (w), 1025 (m), 880 (w), 810 (w). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.23\text{--}1.96$ (m, 6H, 8,9,10-H), 2.32–2.38 (m, 2H, 7-H), 2.51–2.65 (m, 2H, 11-H), 3.26, 3.34 (d, $^3J_{2,3} = 7.04$ Hz, 2H, 2-H), 5.51–5.55 und 5.62–5.66 (quint/d, $^3J_{4,3} = 10.56$, $^5J_{4,7} = 4.42$, $^4J_{4,2} = 0.88$ Hz, 1H, 4-H), 5.91–6.06 und 6.02–6.17 (td, $^3J_{3,4} = 10.27$, $^3J_{3,2} = 7.04$ Hz, 1H, 3-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 210.37$ (C-1), 135.63 (C-3), 113.85 (C-4), 98.12 (C-6), 80.25 (C-5), 42.23 (C-2), 41.71 (C-11), 24.85, 24.20, 23.08 (C-8,9,10), 18.62 (C-7). — GC/MS (70 eV): m/z (%) = 162 (68, M^+), 147 (3), 134 (5, M – CO), 133 (15, M – COH), 119 (28), 105 (40), 91 (100), 78 (62), 65 (19), 52 (24).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$ (162.2) Ber. C 81.44 H 8.70
Gef. C 81.26 H 8.56

(5,6,7,8-Tetrahydro-1-naphthyl)-(2,2,2-trifluorethyl)-ether (26a): Analog zu (2,5-Dimethylphenyl)-(2,2,2-trifluorethyl)-ether¹⁾ aus 5,6,7,8-Tetrahydro-1-naphthylamin durch Nitrosierung in Gegenwart von Trifluorethanol: Reinigung durch Mitteldrucksäulenchromatographie [SiO_2 , Petrolether (30–50°C), 3.0 bar]. — IR (Film): 3070 cm^{-1} (w, ar-C – H), 3030 (w, ar-C – H), 2930 (s), 2860 (m), 1655 (w, ar-C – C), 1610 (w, ar-C – C), 1585 (m, ar-C – C), 1445 (s), 1440 (m), 1340 (m), 1290 (s), 1240 (s, ar-C – O – C), 1165 (vs, C – F), 1120 (s), 975 (s), 790 (w). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.70\text{--}1.92$ (m, 4H, 6,7-H), 2.61–2.76 (m, 4H, 5,8-H), 4.18–4.45 (q, $^3J_{\text{CH},\text{F}} = 8.22$ Hz, 2H, CH_2), 6.54–7.15 (m, 3H, 2,3,4-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 155.26$ (C-1), 139.34, 126.91 (C-4a,8a), 125.72, 123.27 (C-3,4), 108.32 (C-2), 142.26, 129.79, 117.41, 105.03 (q, $^1J_{\text{C},\text{F}} = 278.1$, CF_3), 68.29, 66.73, 65.17, 63.60 (q, $^2J_{\text{CH},\text{F}} = 35.36$ Hz, CH_2), 29.55, 22.63 (C-5,6,7,8). — GC/MS (70 eV): m/z (%) = 230 (85, M^+), 202 (82), 189 (15), 147 (16, M – CH_2CF_3), 131 (100, M – OCH_2CF_3), 115 (37), 104 (36), 91 (50), 78 (7), 77 (12), 65 (18), 51 (17).

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{O}$ (203.2) Ber. C 62.62 H 5.69 F 24.74
Gef. C 62.46 H 5.77 F 24.27

(1,2,3,4-Tetrahydro-1-naphthyl)-(2,2,2-trifluorethyl)-ether (23a) und (6,7,8,9-Tetrahydro-5H-benzocyclohepten-5-yl)-(2,2,2-trifluorethyl)-ether (23b): Analog zu (4-Methylbenzyl)-(2,2,2-trifluorethyl)-ether¹⁾ aus 1-Chlor-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin bzw. 5-Chlor-6,7,8,9-tetrahydro-5H-benzocyclohepten durch Umsetzung mit Natrium-trifluorethanolat: Reinigung durch Mitteldrucksäulenchromatographie [SiO_2 , Petrolether (30–50°C), 3.0 bar]. 23a wird zusätzlich durch präparative GC (P AW 80/100 auf Silicon SE 30) gereinigt.

23a: IR (Film): 3060 cm^{-1} (m, ar-C – H), 3020 (s, ar-C – H), 2960 (s), 2930 (vs), 1640 (w, ar-C – C), 1605 (m, ar-C – C), 1580 (w, ar-C – C), 1490 (s), 1450 (s), 1430 (s), 1405 (m), 1350 (s), 1340 (s), 1275 (vs), 1155 (vs, C – F), 1115 (vs, C – O – C), 1060 (m), 1005 (m), 965 (s), 850 (m). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , 60 MHz): $\delta = 1.66\text{--}2.20$ (m, 4H,

3,4-H), 2.56–2.96 (m, 2H, 2-H), 3.55–4.00 (q, $^3J_{\text{CH},\text{F}} = 8.4$ Hz, 2H, CH_2), 4.49 (m, 1H, 1-H), 6.83–7.26 (m, 4H, 5,6,7,8-H). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 137.71, 135.03$ (C-4a,8a), 129.19, 129.06, 128.04, 125.91 (C-5,6,7,8), 161.23, 145.60, 130.42, 114.53 (q, $^1J_{\text{C},\text{F}} = 341.9$ Hz, CF_3), 77.18 (C-1), 67.83, 66.33, 64.83, 63.34 (q, $^2J_{\text{CH}_2,\text{F}} = 33.9$ Hz, CH_2), 28.85, 27.88, 18.50 (C-2,3,4). — GC/MS (70 eV): m/z (%) = 230 (13, M^+), 203 (18), 202 (16), 188 (8), 132 (83), 131 (100, $\text{M} - \text{OCH}_2\text{CF}_3$), 116 (17), 91 (50), 78 (9), 65 (11), 64 (10), 51 (14).

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{O}$ (203.2) Ber. C 62.62 H 5.69 F 24.74
Gef. C 62.29 H 5.20 F 24.27

23b: IR (Film): 3060 cm^{-1} (w, ar-C–H), 3010 (w, ar-C–H), 2950 (s), 2920 (vs), 1600 (w, ar-C–C), 1590 (m, ar-C–C), 1450 (s), 1445 (w), 1430 (m), 1410 (w), 1370 (w), 1275 (vs), 1160 (vs, C–F), 1120 (vs, C–O–C), 1100 (m), 980 (s), 965 (s). — ^{1}H -NMR (CCl_4 , 60 MHz): $\delta = 1.45$ –2.30 (m, 6H, 7,8,9-H), 2.36–3.26 (m, 2H, 6-H), 3.36–3.85 (q, $^3J_{\text{CH}_2,\text{F}} = 8.6$ Hz, 2H, CH_2), 4.36–4.58 (m, 1H, 5-H), 6.88–7.20 (m, 4H, 1,2,3,4-H). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 142.43$, 139.75 (C-4a,9a), 130.08, 127.98, 127.58, 125.98 (C-1,2,3,4), 83.94 (C-5), 68.69, 66.99, 65.28, 63.57 (q, $^2J_{\text{CH}_2,\text{F}} = 34.3$ Hz, CH_2), 35.35, 33.42, 27.96, 26.26 (C-6,7,8,9). — GC/MS (70 eV): m/z (%) = 244 (7, M^+), 215 (11), 189 (4), 145 (38, $\text{M} - \text{OCH}_2\text{CF}_3$), 144 (100, $\text{M} - \text{HOCH}_2\text{CF}_3$), 129 (64), 116 (24), 91 (53), 77 (11), 65 (11), 51 (10).

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{F}_3\text{O}$ (244.6) Ber. C 63.93 H 6.19 F 23.33
Gef. C 63.72 H 5.98 F 23.75

1-Ethoxy-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (24a) und 5-Ethoxy-6,7,8,9-tetrahydro-5H-benzocyclohepten (24b): Analog zu Ethyl-(4-methylbenzyl)-ether¹⁾ aus 1-Chlor-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin bzw. 5-Chlor-6,7,8,9-tetrahydro-5H-benzocyclohepten durch Umsetzung mit Natrium-trifluorethanolat. Reinigung durch präparative GC (P AW 80/100 auf UCC W982).

24a: IR (Film): 3060 cm^{-1} (w, ar-C–H), 3010 (w, ar-C–H), 2970 (m), 2830 (s), 2860 (m), 1605 (w, ar-C–C), 1580 (w, ar-C–C), 1490 (m, ar-C–C), 1450 (m), 1440 (m), 1390 (w), 1365 (w), 1340 (w), 1205 (w), 1150 (w), 1120 (m, C–O–C), 1085 (s, C–O–C). — ^{1}H -NMR (CCl_4 , 60 MHz): $\delta = 1.17$ (t, $^3J_{\text{CH}_2,\text{CH}_3} = 6.40$ Hz, 3H, CH_3), 1.68–2.10 (m, 4H, 3,4-H), 2.50–2.96 (m, 2H, 2-H), 3.26–3.68 (q, $^3J_{\text{CH}_2,\text{CH}_3} = 6.40$ Hz, 2H, CH_2), 4.06–4.36 (m, 1H, 1-H), 6.80–7.30 (m, 4H, 5,6,7,8-H). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 137.44, 137.14$ (C-4a,8a), 129.12, 128.86, 127.30, 125.68 (C-5,6,7,8), 75.23 (C-1), 63.78 (CH_2), 29.12, 28.16, 18.96 (C-2,3,4), 15.69 (CH_3). — GC/MS (70 eV): m/z (%) = 176 (6, M^+), 147 (8, $\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5$), 131 (100, $\text{M} - \text{OCH}_2\text{CH}_3$), 120 (12), 116 (14), 106 (9), 92 (26), 78 (4), 77 (4), 64 (4), 57 (4).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}$ (176.3) Ber. C 81.77 H 9.15
Gef. C 81.56 H 9.27

24b: IR (Film): 3060 cm^{-1} (w, ar-C–H), 3010 (w, ar-C–H), 2970 (m), 2920 (vs), 2850 (s), 1600 (w, ar-C–C), 1490 (m, ar-C–C), 1480 (w, ar-C–C), 1450 (s), 1440 (s), 1395 (w), 1370 (m), 1345 (w), 1275 (w), 1210 (w), 1150 (m), 1120 (s, C–O–C), 1105 (s), 1085 (vs), 1060 (s), 990 (w), 930 (w). — ^{1}H -NMR (CCl_4 , 60 MHz): $\delta = 1.05$ –1.30 (t, $^3J_{\text{CH}_3,\text{CH}_2} = 6.40$ Hz, 3H, CH_3), 1.46–2.02 (m, 6H, 7,8,9-H), 2.32–3.04 (m, 2H, 6-H), 3.31–3.53 (q, $^3J_{\text{CH}_2,\text{CH}_3} = 6.60$ Hz, 2H, CH_2), 4.17–4.40 (m, 1H, 5-H), 6.87–7.20 (m, 4H, 1,2,3,4-H). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 142.42, 141.80$ (C-4a,9a), 129.57, 127.00, 126.50, 125.81, (C-1,2,3,4), 81.72 (C-5), 64.26 (CH_2), 35.47, 34.22, 28.01, 27.27 (C-6,7,8,9), 15.44 (CH_3). — GC/MS (70 eV): m/z (%) = 190 (M^+ , fehlt), 161 (12, $\text{M} - \text{CH}_2\text{CH}_3$), 145 (37, $\text{M} - \text{OCH}_2\text{CH}_3$), 144 (100), 133 (14), 129 (74), 128 (15), 117 (30), 116 (26), 105 (14), 91 (68), 79 (3), 77 (12), 65 (14), 51 (6).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}$ (190.3) Ber. C 82.06 H 9.54
Gef. C 81.63 H 9.08

(5,6,7,8-Tetrahydro-1-naphthyl)-triflat (27a): Analog zu 2,5-Dimethylphenyl-triflat¹⁾ aus 5,6,7,8-Tetrahydro-1-naphthol und Trifluormethansulfonsäureanhydrid. Reinigung durch Mitteldrucksäulenchromatographie [SiO_2 , Petrolether (30–50°C), 3.5 bar]. — IR (Film): 3070 cm^{-1} (w, ar-C–H), 3030 (w, ar-C–H), 2940 (s), 2890 (w), 2870 (m), 1615 (w, ar-C–H), 1575 (m, ar-C–H), 1455 (s), 1420 (vs, SO_3), 1335 (w), 1250 (s), 1210 (vs, CF_3), 1180 (w), 1155 (s, SO_3), 1140 (s), 1085 (w), 1065 (m), 1010 (s, C–O), 970 (s), 920 (m), 905 (s), 870 (m), 820 (s), 785 (s), 760 (m). — ^{1}H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.73$ –1.88 (m, 4H, 6,7-H), 2.72–2.87 (m, 4H, 5,8-H), 6.96–7.17 (m, 3H, 2,3,4-H). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 148.46$ (C-1), 140.66, 130.19 (C-4a,8a), 129.06, 126.38, 118.08 (C-2,3,4), 142.57, 126.70, 110.76, 94.88 (q, $^1J_{\text{C},\text{F}} = 320.4$ Hz, CF_3), 29.27, 23.46, 22.67, 22.10 (C-5,6,7,8). — GC/MS (70 eV): m/z (%) = 280 (40, M^+), 147 (100, $\text{M} - \text{SO}_2\text{CF}_3$), 131 (29, $\text{M} - \text{OSO}_2\text{CF}_3$), 119 (24), 107 (18), 91 (66), 78 (5), 77 (10), 69 (16), 65 (13), 55 (6), 51 (11).

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{F}_3\text{O}_3\text{S}$ (280.3) Ber. C 47.14 H 3.96 F 20.34
Gef. C 46.95 H 3.97 F 20.24

Synthese der Triflate 8a–c: Die Darstellung wurde in ausgeheizten, mehrmals evakuierten und mit trockenem N_2 belüfteten Reaktionsgefäßen unter einem leichten N_2 -Druck und in absol. Lösungsmitteln durchgeführt.

Allgemeine Vorschrift: Zu 30.4 mg (0.75 mmol) Kaliumhydrid in 5 ml 1,2-Dimethoxyethan werden bei –15°C 0.50 mmol **7a** bzw. **7b**, gelöst in 3 ml 1,2-Dimethoxyethan, getropft. Man läßt innerhalb von 30 min auf –5°C erwärmen; die anfangs hellgelbe Lösung färbt sich dabei unter Wasserstoffentwicklung rot (Anionbildung). Nun wird auf –78°C abgekühlt und eine Lösung von 179 mg (0.5 mmol) Bis(trifluormethansulfonsäure)anilid in 5 ml 1,2-Dimethoxyethan zugetropft. Man läßt innerhalb von 2 h auf –50°C erwärmen, entfernt dann, nach vollständigem Umsatz des Ausgangsketons (GC-Kontrolle), das Kältebad und entfernt bei Raumtemp. das Lösungsmittel i. Vak. über einen Absaugbügel fast vollständig. Zum Rückstand gibt man 5 ml Petrolether (30–50°C), läßt 10 min röhren und pipettiert die hellgelbe Petroletherphase vom Rückstand ab. Dies wird dreimal wiederholt. Die vereinigten Petroletherextrakte werden i. Vak. auf ca. 5 ml eingeengt, und das Rohprodukt wird schnell über eine kurze Kieselgelsäule (50 × 1.5 cm) mit Petrolether (30–50°C) vorgereinigt. Die so erhaltenen klaren, von unlöslichen Feststoffen befreite Lösung wird anschließend durch Mitteldrucksäulenchromatographie [SiO_2 , Petrolether (30–50°C), 4 bar] gereinigt. Man erhält die Triflate **8a** bzw. **8b** als farblose Lösungen von charakteristischem Geruch und hoher Reinheit (> 95%). Ausb. 30%.

8a: Zu 0.34 g (3.36 mmol) Diisopropylamin in 10 ml 1,2-Dimethoxyethan werden bei –78°C unter Röhren innerhalb 10 min 1.9 ml (3.04 mmol) einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan getropft. Man entfernt das Kältebad und läßt bei 0°C 30 min röhren. Zu dieser Lösung von 0.295 g (2.75 mmol) Lithium-diisopropylamid gibt man bei –78°C 0.37 g (2.5 mmol) **7a**, gelöst in 5 ml 1,2-Dimethoxyethan. Nach 2 h Röhren bei –78°C tropft man eine Lösung von 0.95 g (2.67 mmol) Bis(trifluormethansulfonsäure)anilid in 5 ml 1,2-Dimethoxyethan zu und läßt über Nacht auf Raumtemp. erwärmen (GC-Kontrolle). Aufarbeitung und Reinigung wie oben beschrieben. Man isoliert als Hauptfraktion Triflat **8a**.

1,8-Cyclodecadien-6-in-1-yl-triflat (8c)

a) Zu 0.25 g (1.68 mmol) **7a** in 12 ml Dichlormethan gibt man bei –78°C 0.17 g (1.68 mmol) Triethylamin. Anschließend werden 0.28 ml (1.68 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid, gelöst in 4 ml Dichlormethan, langsam zugetropft. Man läßt über Nacht erwärmen; die anfangs hellgelbe Lösung färbt sich dabei dunkel-

braun. Sobald das Ausgangsketon dünnenschichtchromatographisch nicht mehr nachweisbar ist, engt man die Lösung i. Vak. über einen Absaugbügel ein und gibt wenig Petrolether (30–50°C) zu. Zum Abtrennen von ausgefallenen Pyridiniumsalzen und polymeren Rückständen wird die Lösung schnell über eine kurze Kieselgelsäule (50 × 1.5 cm) mit Petrolether (30–50°C) eluiert. Die auf diese Weise erhaltene hellgelbe Lösung des Rohprodukts wird an Kieselgel mit Petrolether (30–50°C) chromatographiert (Mitteldrucksäule, 4.0 bar). Ausb. ca. 70 mg (15%) Triflat **8c**.

b) Zu 296.4 mg (2.0 mmol) **7a** in 15 ml Dichlormethan und 2.2 mmol Pufferbase (0.45 g 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylpyridin, 0.17 g Pyridin oder 0.23 g Natriumcarbonat) in 10 ml Dichlormethan werden bei –78°C 0.37 ml (2.0 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid getropft. Man lässt über Nacht erwärmen, wobei sich die Lösung dunkelgelb bis schwarz färbt. Der Natriumcarbonat-Ansatz wird noch 4 Tage bei Raumtemp. gerührt (DC-Kontrolle); die übrigen Ansätze werden unmittelbar aufgearbeitet. Aufarbeitung und Reinigung wie unter a). Man isoliert jedesmal Triflat **8c**.

Spektroskopische Daten der Triflate **8a–c**

1,3-Cyclodecadien-5-in-1-yl-triflat (8a): IR (Film): 2940 cm^{-1} (m), 2870 (w), 2220 (w, C≡C), 1660 (m, C=C), 1445 (m), 1415 (vs, SO₃), 1250 (s), 1240 (s), 1215 (vs, CF₃), 1145 (s, SO₃), 1075 (m), 995 (s), 930 (s). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.60–2.15 (m, 4H, 8,9-H), 2.33–2.44 (m, 2H, 10-H), 2.69–2.83 (m, 2H, 7-H), 5.47, 5.59 (d, ³J_{4,3} = 10.9 Hz, 1H, 4-H), 5.93, 5.99 (d, ³J_{2,3} = 5.8 Hz, 1H, 2-H), 6.08, 6.14 und 6.20, 6.26 (dd, ³J_{3,4} = 10.9, ³J_{3,2} = 5.6 Hz, 1H, 3-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 152.07 (C-1), 131.84 (C-2), 118.38 (C-3), 112.56 (C-4), 139.90, 125.56, 111.44, 97.50 (q, ¹J_{C,F} = 319.5 Hz, CF₃), 104.68 (C-6), 83.58 (C-5), 30.97 (C-10), 26.50, 26.04 (C-8,9), 20.27 (C-7). – GC/MS (70 eV): *m/z* (%) = 280 (5, M⁺), 147 (66, M – SO₂CF₃), 131 (22, M – OSO₂CF₃), 119 (24, M – COSO₂CF₃), 115 (20), 107 (14), 91 (100), 77 (37), 65 (24), 55 (22), 51 (41).

1,3-Cycloundecadien-5-in-1-yl-triflat (8b): IR (Film): 3020 cm^{-1} (w), 2930 (s), 2850 (w), 2280 (w, C≡C), 2205 (m, C≡C), 1660 (m, C=C), 1595 (w), 1450 (m), 1410 (vs, SO₃), 1340 (w), 1240 (s), 1205 (vs, CF₃), 1135 (s, SO₃), 1110 (m), 980 (m), 965 (s), 905 (m), 870 (s). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.30–2.06 (m, 6H, 8,9,10-H), 2.22–2.37 (m, 2H, 11-H), 2.53–2.70 (m, 2H, 7-H), 5.54–6.05 (m, 3H, 2,3,4-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 153.90 (C-1), 129.45 (C-2), 116.76 (C-3), 112.75 (C-4), 138.9* (125.5), 112.1, 98.2* (q, ¹J_{C,F} = 305.0 Hz, CF₃), 102.20 (C-6), 81.03 (C-5), 30.99 (C-11), 26.04, 25.84, 25.32 (C-8,9,10), 18.77 (C-7); *nicht gesichert, da Intensität sehr schwach. – GC/MS (70 eV): *m/z* (%) = 294 (M⁺, fehlt), 161 (22, M – SO₂CF₃), 145 (9, M – OSO₂CF₃), 144 (14), 133 (14, M – COSO₂CF₃), 129 (34), 117 (35), 105 (64), 91 (100), 79 (32), 77 (39), 69 (25), 67 (24), 63 (20), 55 (34), 51 (20). – GC/MS (CI, CH₄): *m/z* (%) = 295 (24, [M + H]⁺), 293 (3), 253 (4), 239 (9), 181 (6), 175 (6), 161 (7), 147 (32), 145 (100), 131 (3), 119 (8), 117 (16), 115 (4), 105 (12).

1,8-Cyclodecadien-6-in-1-yl-triflat (8c): IR (Film): 2940 cm^{-1} (s), 2920 (s), 2840 (s), 2220 (w, C≡C), 1670 (w, C=C), 1460 (m), 1410 (m, SO₃), 1360 (w), 1245 (m), 1230 (w), 1205 (s, CF₃), 1135 (s, SO₃), 1085 (m), 1070 (w), 985 (w), 970 (w). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.78–2.02 (m, 2H, 4-H), 2.27–2.45 (m, 2H, 3-H), 2.69–2.82 (m, 2H, 5-H), 3.22, 3.24 (d, ³J_{10,9} = 1.76 Hz, 2H, 10-H), 5.87–5.98 (m, 1H, 2-H), 6.06–6.16 (m, 1H, 8-H), 6.41–6.48 (m, 1H, 9-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 142.82, 129.03, 114.67, 101.18 (q, ¹J_{C,F} = 314.0 Hz, CF₃)*, 142.33 (C-1), 136.15 (C-2), 130.15 (C-9), 128.32 (C-8), 96.15 (C-6)*, 85.74 (C-7)*, 40.78 (C-10), 34.45 (C-3), 29.62 (C-4), 21.73 (C-5); *nicht gesichert, da Intensität sehr schwach. – GC/MS (70 eV): *m/z* (%) = 280 (28, M⁺), 147 (100, M – SO₂CF₃), 131 (27, M – OSO₂CF₃), 119 (20, M – COSO₂CF₃), 115 (19), 107 (16), 91 (71), 77 (9), 69 (16), 65 (12), 55 (7), 51 (16).

1,3-Cyclodecadien-5-in (22): Zu 124 mg (2.92 mmol) getrocknetem Lithiumchlorid gibt man 7 mg (0.0061 mmol) Tetrakis(triphenylphosphoran)palladium(0) und 2 ml Tetrahydrofuran. Nach 15 min Rühren bei Raumtemp. wird auf –15°C abgekühlt und eine Lösung von 110 mg (0.39 mmol) **8a** in 1 ml Tetrahydrofuran zugeropft. Man lässt 10 min bei dieser Temp. rühren und gibt dann mit einer Spritze 80 mg (0.275 mmol) *n*-Tributylzinnhydrid zu. Nach Erwärmen auf Raumtemp. lässt man noch 5 h rühren, bis vollständiger Umsatz erreicht ist (GC-Kontrolle). Man gibt dann 20 ml Petrolether (30–50°C) zu, wäscht die organische Phase einmal mit 20 ml gesätt. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und dreimal mit Wasser und trocknet mit Magnesiumsulfat. Nach Einengen chromatographiert man das Rohprodukt an einer mit Kieselgel belegten präparativen Schichtchromatographie-Platte mit Petrolether (30–50°C). – IR (Film): 3000 cm^{-1} (m), 2950 (w), 2920 (s), 2850 (w), 2210 (w, C≡C), 1630 (w, C=C), 1600 (w, C=C), 1575 (w), 1460 (m), 1440 (m), 1380 (w), 1350 (w), 1335 (w), 1260 (w), 1140 (w), 1080 (w), 1110 (m). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.51–1.96 (m, 4H, 8,9-H), 2.18–2.38 (m, 4H, 7,10-H), 5.28–5.63 (m, 2H, 1,4-H), 5.72–5.91 (dd, ³J_{2,1} = 12.42, ³J_{2,3} = 4.55 Hz, 1H, 2-H), 6.23–6.40 (dd, ³J_{3,4} = 11.30, ³J_{3,2} = 4.55 Hz, 1H, 3-H). – GC/MS (70 eV): *m/z* (%) = 132 (20, M⁺), 118 (37), 116 (38), 104 (100), 92 (91), 79 (30), 65 (16), 51 (20).

Solvolyse

Durchführung und Identifizierung der Produkte: 10 μl des jeweiligen Triflates in 1 ml Lösungsmittel werden mit 100 mg getrocknetem Natriumcarbonat unter N₂ bei 25–50°C 3–6 Tage solvolytiert (Zusatz von 5 μl Bromtoluol als interner Standard). Die qualitative und quantitative Produktzusammensetzung wurde nach vollständigem Umsatz gaschromatographisch ermittelt. Dazu wurden die Solvolyselösungen vorher über wenig Kieselgel mit Petrolether (30–50°C) gereinigt. Die so erhaltene klare und von Natriumcarbonat abgetrennte Lösung wird eingeengt und zur Produktaufklärung direkt auf Glaskapillarsäulen, belegt mit Trennphasen unterschiedlicher Polarität, analysiert. Die prozentuale Zusammensetzung des Produktgemisches im Gaschromatogramm wird mit einem Integrator ermittelt. Alle Werte sind unkorrigiert bezüglich der Wiedergabefaktoren des FID. Die Identifizierung der Produkte erfolgte durch Mischspritzen mit authentischen Vergleichspräparaten und durch GC/MS-Kopplung.

Solvolyse unter Zusatz von Lithiumbromid: Wie in Lit.¹¹ beschrieben. Die Solvolysedauer beträgt bei 50°C 3 Tage.

Kinetische Messungen wurden mit Hilfe eines pH-Stats bei pH 5 durchgeführt. In einem thermostatisierten Gefäß mit Magnetrührer, Motorkolbenbürette, Kühlfinger, Thermometer und Einstabmeßkette mit eingebauter Elektrolytbrücke (Glaselektrode mit Ag/AgCl-Referenzelektrode, Elektrolytbrücke 80 proz. aq. TFE) werden 35 ml 80 proz. aq. TFE mit jeweils 3–5 μl Triflat versetzt. Die bei der Solvolysen freigesetzte Trifluormethansulfonsäure wird automatisch mit 0.015 N NaOH in 80 proz. aq. TFE titriert. Die Auswertung erfolgte nach dem Guggenheim-Verfahren mit Hilfe eines Rechenprogramms.

CAS-Registry-Nummern

7a: 97945-44-3 / **7b:** 108869-51-8 / **8a:** 108869-56-3 / **8b:** 108869-57-4 / **8c:** 108869-58-5 / **15b:** 109007-90-1 / **16b:** 108943-80-2 / **17b:** 108869-46-1 / **18b:** 108869-47-2 / **19b:** 108869-48-3 / **20b:** 108869-49-4 / **21b:** 108869-50-7 / **22:** 108869-59-6 / **23a:** 108869-52-9 / **23b:** 108869-53-0 / **24a:** 108869-54-1 / **24b:** 108869-55-2 / **26a:** 101533-69-1 / **26b:** 108869-60-9 / **27a:** 101533-70-4 / **27b:** 108869-61-0 / **28a:** 93549-74-7 / **28b:** 108869-62-1 / PhN(CF₃SO₂)₂: 37595-74-7

- ¹⁾ W. Holweger, M. Hanack, *Chem. Ber.* **117** (1984) 3004, und dort zitierte Literatur; W. Bleckmann, M. Hanack, *ibid.* **117** (1984) 3021, und dort zitierte Literatur.
- ²⁾ W. Hümmer, *Dissertation*, Univ. Tübingen 1985.
- ³⁾ M. Hanack, *Pure Appl. Chem.* **56** (1984) 1819.
- ⁴⁾ R. Rieth, A. Wächtler, M. Hanack, *Synthesis* **1984**, 1010, und dort zitierte Literatur.
- ⁵⁾ R. W. Fawcett, J. O. Harris *J. Chem. Soc.* **1954**, 2673.
- ⁶⁾ L. Skattebøl, G. A. Abskharoum, T. Greibrokk, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 1367.
- ⁷⁾ L. Skattebøl, S. Solomon, *Org. Synth., Coll. Vol.* **5** (1973) 306.
- ⁸⁾ S. N. Moorthy, A. Singh, D. Devaprabhakara, *J. Org. Chem.* **40** (1975) 3452.
- ⁹⁾ M. Hanack, R. Rieth, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1487, und dort zitierte Literatur.
- ¹⁰⁾ P. J. Stang, M. Hanack, L. R. Subramanian, *Synthesis* **1982**, 85.
- ¹¹⁾ W. J. Scott, G. T. Crisp, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 4630.
- ¹²⁾ A. Krebs, H. Colberg, *Chem. Ber.* **113** (1980) 2007; M. Hanack, W. Spang, *ibid.* **113** (1980) 2015.
- ¹³⁾ S. W. Fenton, A. E. Dewald, R. T. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **77** (1955) 979.
- ¹⁴⁾ W. G. Dauben, J. B. Rogan, *J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) 5002.
- ¹⁵⁾ D. M. Musser, H. Adkins, *J. Am. Chem. Soc.* **60** (1938) 664.

[114/87]