

Reaktion von (*Z,Z*)-1,5-Cyclooctadien mit N-Bromsuccinimid in Gegenwart von Wasser oder Methanol

Transanulare Reaktionen von Cycloalkadienen und Cycloalkatrienen, 5. Mitt.¹

Günter Haufe ^{*, 2}, Erich Kleinpeter und Manfred Mühlstädt

Sektion Chemie, Karl-Marx-Universität Leipzig, DDR-701 Leipzig,
Deutsche Demokratische Republik

und

Jürgen Graefe

Sektion Chemie Friedrich-Schiller-Universität Jena, DDR-69 Jena,
Deutsche Demokratische Republik

(Eingegangen 29. August 1977)

*Reaction of (*Z,Z*)-1,5-Cyclooctadiene With N-Bromosuccinimide in the Presence of Water, and Methanol, resp. Transanular Reactions of Cycloalkadienes and Cycloalkatrienes, V*

The action of N-bromosuccinimide (*NBS*) and water on (*Z,Z*)-1,5-cyclooctadiene (**1**) results in the formation of *endo,endo*-2,5-dibromo-9-oxabicyclo[4.2.1]nonane (**2**), *endo,endo*-2,6-dibromo-9-oxabicyclo[3.3.1]nonane (**3**), *trans*-6-bromo-(*Z*)-cycloocten-5-ol (**4a**), *endo*-6-bromo-*cis*-bicyclo[3.3.0]-octan-2-ol (**5a**), and *trans*-5,6-dibromo-(*Z*)-cyclooctene (**6**). **2** and **3** are considered to be produced from intermediary **4a** via transanular participation of the hydroxyl group. **5a** is formed in a result of transanular double bond participation.

The reaction of **1** with *NBS* and methanol similarly produces **2**, **3**, *trans*-6-bromo-5-methoxy-(*Z*)-cyclooctene (**4b**), *endo*-6-bromo-2-methoxy-*cis*-bicyclo[3.3.0]octane (**5b**), and **6**.

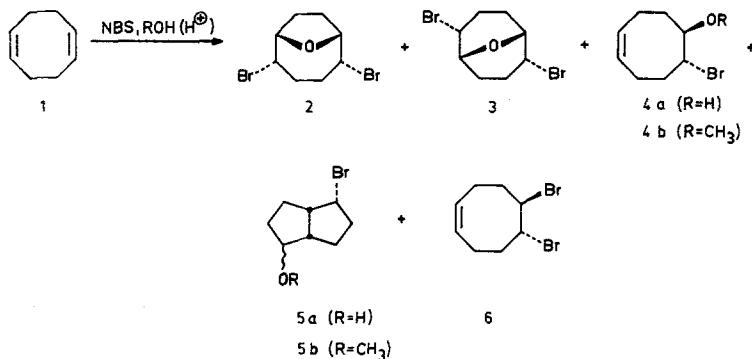
Unter den Bedingungen der Hydroxybromierung oder Methoxybromierung mit N-Bromsuccinimid (*NBS*) und Wasser bzw. Methanol erfolgen bei einigen Cycloalkadienen transanulare Reaktionen. So entstehen aus (*Z,Z*)-1,5-Cyclononadien¹ und (*Z,E*)-1,5-Cyclodecadien³ unter transanularer Beteiligung von C=C-Doppelbindungen in hohen

Ausbeuten substituierte *cis*-Bicyclo[4.3.0]nonane (*cis*-Hydrindane) bzw. *cis*-Bicyclo[4.4.0]decane (*cis*-Decaline). Im Fall des (*Z,Z*)-1,5-Cyclononadien ist daneben in geringem Ausmaß eine transannulare Beteiligung von Hydroxyl- bzw. Methoxygruppen unter Bildung eines Dibrom-10-oxabicyclo[5.2.1]decans zu beobachten¹. Diese Reaktionsweise bestimmt auch den Verlauf der Umsetzungen von (*Z,Z*)-1,4-Cycloheptadien⁴ sowie (*E,E*)- und (*Z,E*)-1,5-Cyclododecadien⁵, die zu Dibrom-8-oxabicyclo[3.2.1]octanen bzw. Dibrom-13-oxabicyclo[8.2.1]tridecanen führen. Im Zusammenhang mit diesen Befunden haben wir das Reaktionsverhalten des (*Z,Z*)-1,5-Cyclooctadiens (**1**) bei der Hydroxybromierung und Methoxybromierung mit *NBS* untersucht, zumal diese Fragestellung auch in Verbindung mit Arbeiten von Pritzkow u. a.⁶ zum Ablauf von mehrstufigen elektrophilen Additionen an **1** Interesse beansprucht.

Im Verlauf unserer Untersuchungen sind von zwei Arbeitskreisen erste Ergebnisse über die Hydroxybromierung von **1** mit *NBS* veröffentlicht worden. Während Stetter und Heckel⁷ die Bildung eines 2,5-Dibrom-9-oxabicyclo[4.2.1]nonans vom Schmp. 51—52° beobachtet haben, entsteht nach Zefirov u. a.⁸ ein 2,6-Dibrom-9-oxabicyclo[3.3.1]nonan (Schmp. 43—44°).

Ergebnisse

(*Z,Z*)-1,5-Cyclooctadien (**1**) wurde mit wechselnden Mengen *NBS* in Gemischen von Wasser und Dioxan in Gegenwart katalytischer Mengen Schwefelsäure bei 10 bis 20 °C umgesetzt. GC- und DC-Untersuchungen



zeigten, daß die so in hohen Ausbeuten erhältlichen Reaktionsprodukte aus sechs Verbindungen bestehen. Wie die anschließende Strukturaufklärung deutlich machte, handelt es sich dabei um *endo,endo*-2,5-

Dibrom-9-oxabicyclo[4.2.1]nonan (**2**), *endo,endo*-2,6-Dibrom-9-oxabicyclo[3.3.1]nonan (**3**), *trans*-6-Brom-(*Z*)-cycloocten-5-ol (**4a**), ein *endo*-6-Brom-*cis*-bicyclo[3.3.0]octan-2-ol (**5a**) und *trans*-5,6-Dibrom-(*Z*)-cycloocten (**6**); eine weitere Komponente konnte bisher nicht identifiziert werden.

Der Tab. 1 ist zu entnehmen, daß die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes maßgeblich vom Verhältnis **1**: *NBS* abhängt.

Tabelle 1. Reaktion von (*Z,Z*)-1,5-Cyclooctadien (**1**) mit *NBS* und Wasser
[Lösungsmittel: Wasser/Dioxan (1:2); $t = 10\text{--}20^\circ\text{C}$]

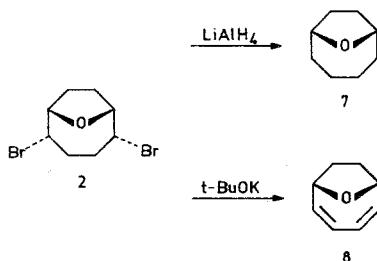
Molverhältnis 1 : <i>NBS</i>	Zusammensetzung des Reaktionsproduktes in %					?
	2	3	4a	5a	6	
2:1 ^a	62,5	12,5	7,5	6,5	9,5	1,5
1:2 ^b	81,5	16,5	0,7	0,5	0,3	0,5

^a Ausbeute an **2** + **3**: 77,5 % d. Th.

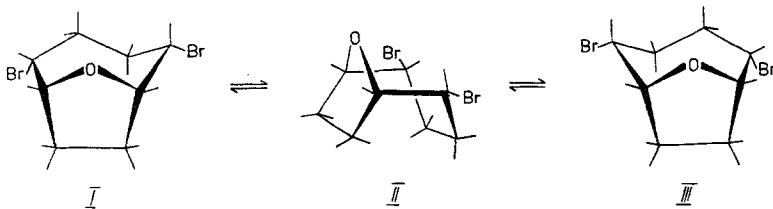
^b Ausbeute an **2** + **3**: 95 % d. Th.

Aus dem Rohprodukt konnte nach erfolgter Kristallisation ein Gemisch von **2** und **3** (Verhältnis 5:1) abgetrennt werden. Daraus wurde nach mehrfacher Umkristallisation aus Methanol **2** erhalten; Versuche zur Isolierung von **3** führten dagegen nicht zum Erfolg. Durch präparative Dünnschichtchromatographie der Mutterlauge gelang die Abtrennung von **4a**, **5a** sowie **6** in reiner Form.

Die Strukturen der erhaltenen Verbindungen wurden durch chemische Abwandlung und spektroskopische Untersuchungen gesichert. So führt die Reduktion von **2** mit Lithiumaluminiumhydrid in Tetrahydrofuran (*THF*) zu 9-Oxabicyclo[4.2.1]nonan (**7**). Bei der Behandlung mit Kalium-*tert*-butanolat in *THF* geht **2** in 9-Oxabicyclo[4.2.1]nona-2,4-dien (**8**) über. Die Konstitution von **7** und **8** folgt aus dem Vergleich ihrer physikalischen und spektroskopischen Daten mit denen authentischer Proben^{9,10}.



Als komplizierter erwies sich die Zuordnung der Konfiguration an C-2 und C-5. In Analogie zu Angaben von Ganter u. a.¹¹ für *endo,endo*-2,5-Dijod-9-oxabicyclo[4.2.1]nonan koppeln im ¹H-NMR-Spektrum von **2** die jeweils zu *ABXX'*-Systemen gehörenden Protonen H-1 und H-6 bei $\delta = 4,53$ ppm sowie H-2 und H-5 bei $\delta = 4,26$ ppm zu einem Spektrum höherer Ordnung, aus dem eine Bestimmung der Kopplungskonstanten nicht möglich ist. Mittels Eu(fod)₃ als Verschiebungsreagens gelingt jedoch eine Umwandlung des komplexen Spektrums in ein Spektrum 1. Ordnung ohne Linienverbreiterung, so daß die Kopplungskonstanten direkt abgelesen werden können. Das Signal von H-2 ist nunmehr in ein Dublett ($J = 5,6$ Hz) aufgespalten, dessen Linien tripllettisch ($J = 4,5$ Hz) weiter aufgespalten sind. Dieses Kopplungsbild entspricht einer *endo,endo*-Stellung der beiden Bromatome, wobei der Oxacycloheptanring in **2** eine Sesselkonformation einnehmen sollte (**I**), die bei Raumtemperatur über die Konformation **II** mit dem Alternativsessel **III** ein schnelles Konformerengleichgewicht bildet*. Die ermittelten Kopplungskonstanten sind dann Mittelwerte der $J_{2a,3a}$ und $J_{4e,5e}$ (Dublett) bzw. $J_{1e,2a}$ und $J_{2a,3e}$ und $J_{4a,5e}$ und $J_{5e,6e}$ (Tripllett). Dieses Kopplungsschema steht in Übereinstimmung mit Ergebnissen von NMR-Untersuchungen an anderen Dibromoxabicyclo[n.2.1]alkanen¹³. Der chemische Shiftgradient Δ_{Eu} des Protons H-1 wurde zu 6,8 bestimmt. Dieser relativ hohe Wert bestätigt die *endo,endo*-Konfiguration der Bromatome (vgl. dazu auch ¹⁴).

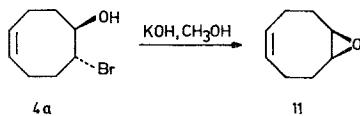


Rückschlüsse bezüglich der Konstitution von **3** ermöglichen Versuche mit Gemischen von **2** und **3** (Verhältnis 5:1). Bei der Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in THF erhält man daraus (neben 83 % **7**) 17 % 9-Oxabicyclo[3.3.1]nonan (**9**), dessen Struktur aus dem Vergleich mit einer authentischen Probe¹⁵ folgt. Entsprechend wird bei der Dehydrohalogenierung mittels Kalium-*tert.*-butanolat in THF (neben **8**) 9-Oxabicyclo[3.3.1]nona-2,6-dien (**10**)¹⁰ gebildet.

* Eine für 9-Oxabicyclo[4.2.1]nonan und 9-Oxabicyclo[4.2.1]nonan-7-ole angegebene Vorzugskonformation¹², in der das Oxacycloheptansegment als Wanne vorliegt, ist für **2** wegen der beiden *endo*-Bromatome an C-2 bzw. C-5 nicht möglich.

Die Konfigurationszuordnung an C-2 und C-6 wurde in Übereinstimmung mit dem Reaktionsmechanismus (siehe unten) analog zu **2** getroffen; experimentelle Beweise dafür liegen bisher nicht vor.

Die Strukturaufklärung von **4a** erfolgte an Hand der MS-, IR- und ¹H-NMR-Daten (vgl. Exper. Teil) sowie des Verlaufes der Umsetzung mit Kaliumhydroxid, bei der einheitlich (*Z*)-*cis*-9-Oxabicyclo[6.1.0]non-4-en (**11**) entsteht, dessen physikalische und spektroskopische Daten denen einer auf unabhängigem Weg durch Epoxidation von **1** dargestellten Probe^{16,17} entsprechen. In Übereinstimmung mit Vorstellungen zum Mechanismus der Bildung von Oxiranen aus Halogenhydrinen (vgl.¹⁸ und dort zitierte Arbeiten) werden aus *trans*-2-Halogencycloalkanolen *cis*-Oxabicyclo[n.1.0]-alkane, aus *cis*-2-Halogencycloalkanolen dagegen Cycloalkanone oder *trans*-Oxabicyclo[n.1.0]alkane gebildet^{19,20}.



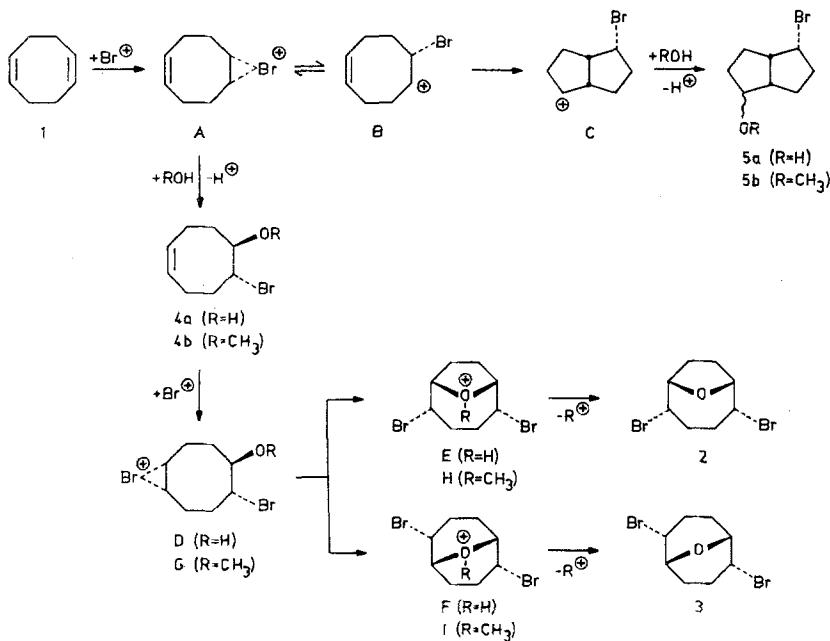
Aus MS-, IR- und ¹H-NMR-Daten wurde auf die Struktur von **5a** geschlossen (vgl. Exper. Teil). Im Massenspektrum erscheint der Molpeak bei *m/e* = 204. Im Gegensatz zu **4a** zeigt **5a** im IR-Spektrum keine Bande einer intramolekularen assoziierten OH-Gruppe. Das ¹H-NMR-Spektrum weist keine Vinylprotonen aus, dafür aber ein breites Multiplett zweier Methinprotonen bei δ = 2,7—2,3 ppm. Die Signale für CHBr und CHOH erscheinen als breites Multiplett bei δ = 4,35—4,05 ppm. Durch Anwendung von Eu(fod)₃ als Shiftreagens können beide Signale getrennt werden, spalten jedoch nicht auf, so daß eine eindeutige Konfigurationszuordnung an C-2 und C-6 nicht möglich ist. Aus dem Reaktionsmechanismus [vgl. dazu auch die Ausführungen zur Hydroxybromierung von (Z,Z)-1,5-Cyclononadien¹] kann in Verbindung mit den anderen spektroskopischen Daten jedoch auf die Struktur von **5a** als ein *endo*-6-Brom-*cis*-bicyclo[3.3.0]octan-2-ol geschlossen werden.

6 wurde durch Vergleich seiner GC- und spektroskopischen Daten mit denen einer authentischen Probe²¹ identifiziert.

Einen ganz analogen Verlauf wie die Umsetzung mit *NBS* und Wasser nimmt die Methoxybromierung von **1** mit *NBS* in Methanol in Gegenwart katalytischer Mengen Schwefelsäure. So enthält das bei einem Molverhältnis **1**:*NBS* = 1:2 gebildete Reaktionsprodukt **2** (52,5%), **3** (10,5%), *trans*-6-Brom-5-methoxy-(*Z*)-cycloocten (**4b**; 28%), ein *endo*-6-Brom-2-methoxy-*cis*-bicyclo[3.3.0]octan (**5b**; 2,5%) sowie **6** (4,5%). Die Struktur von **4b** folgt aus dem Vergleich seiner IR- und ¹H-

NMR-Daten (vgl. Exper. Teil) mit denen von **4a**. Die Bildung von **5b** wird aus dem Auftreten eines weiteren OCH_3 -Singulets ($\delta = 3,17 \text{ ppm}$) im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einer durch präparative DC gewonnenen Probe eines Gemisches von **4b** und **5b** geschlossen.

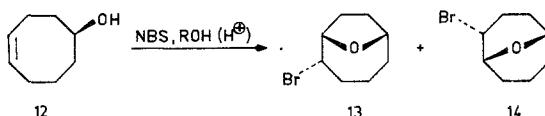
Es ist anzunehmen, daß die Hydroxybromierung sowie die Methoxybromierung von **1** mit *NBS* einem Mechanismus folgen, der von Pritzkow u. a.⁶ für mehrstufige elektrophile Addition an **1** vorgeschlagen und durch ausführliche experimentelle Untersuchungen belegt worden ist.



Unter den Bedingungen der Hydroxybromierung greift zunächst eine elektrophile Bromspecies eine C=C-Doppelbindung von **1** an, wobei ein cyclisches Bromoniumion **A** entsteht. **A** reagiert dann überwiegend im Sinne einer *trans*-1,2-Addition weiter zu **4a**. Daneben erfolgt unter transanularer Beteiligung der zweiten C=C-Doppelbindung eine Umlagerung in ein *endo*-6-Brom-*cis*-bicyclo[3.3.0]oct-2-yl-kation **C**, aus dem **5a** zugänglich ist. Wenn man voraussetzt, daß eine Bildung von *cis*-Bicyclo[3.3.0]oct-2-yl-kationen nur aus (*Z*)-Cycloocten-5-yl-kationen erfolgen kann⁶, ist das Auftreten von **5a** ein Hinweis darauf, daß das cyclische Bromoniumion **A** mit einem 6-Brom-(*Z*)-cycloocten-5-yl-kation **B** im Gleichgewicht steht. Infolge der großen Verbrückungstendenz des Broms liegt dieses Gleichgewicht allerdings

weitgehend auf der Seite von **A**. Dafür sprechen auch die Stereospezifität der 1,2-Addition sowie die Produktenverhältnisse von **4a** und **5a**. Dabei ist in Rechnung zu stellen, daß **4a** zum größten Teil mit *NBS* weiterreagiert. Über ein cyclisches Bromoniumion **D** entstehen unter transanularer Beteiligung der Hydroxylgruppe zwei isomere sekundäre Oxoniumionen **E** und **F**, die unter Deprotonierung in **2** bzw. **3** übergehen.

Der aufgezeigte Reaktionsmechanismus findet eine Stützung durch die Ergebnisse der Umsetzung von (*Z*)-Cycloocten-5-ol (**12**) mit *NBS* und Wasser. Unter transanularer Beteiligung der Hydroxylgruppe wird dabei ein Gemisch aus 84 % *endo*-2-Brom-9-oxabicyclo[4.2.1]nonan (**13**) und 16 % *endo*-2-Brom-9-oxabicyclo[3.3.1]nonan (**14**) erhalten².



Analog zur Hydroxybromierung von **1** erfolgt bei der Methoxybromierung mit *NBS* über **4b** die Bildung eines cyclischen Bromoniumions **G**, das unter Beteiligung der Methoxygruppe einer transanularen Umlagerung in die tertiären Oxoniumionen **H** und **I** unterliegt; diese gehen anschließend unter Entalkylierung in **2** bzw. **3** über (vgl. ⁶).

Sowohl bei der Hydroxybromierung als auch bei der Methoxybromierung von **1** findet man unter den Reaktionsprodukten in untergeordnetem Maß *trans*-5,6-Dibrom-(*Z*)-cycloocten (**6**). Diese Verbindung wird durch Reaktion des cyclischen Bromoniumions **A** mit Bromidionen gebildet, die bei Dreikomponentenreaktionen mit *NBS* auf unterschiedliche Weise entstehen können (vgl. ² und dort zitierte Arbeiten).

Den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Strukturanalytik der Sektion Chemie der Karl Marx-Universität Leipzig, insbesondere Herrn Dr. Th. Welsch, gilt unser Dank für die Durchführung analytischer und spektroskopischer Untersuchungen.

Experimenteller Teil

Die (korrig.) Schmelzpunkte wurden auf einem Mikroheiztisch nach Boëtius bestimmt; die Siedepunkte sind unkorrigiert. Für die Aufnahme der IR-Spektren wurde ein Ultrarot-Spektralphotometer UR 20 (VEB Carl Zeiss Jena) verwendet. Die ¹H-NMR-Spektren (100 MHz) wurden mit einem Gerät HA 100 (Varian) aufgenommen, die ¹³C-NMR-Spektren (22,63 MHz) mit einem Gerät HX 90 (Bruker); die chemischen Verschiebungen sind als δ-Werte (ppm) gegen den inneren Standard *HMDS* angegeben. Zur Aufnahme der Massenspektren

(70 eV) diente ein Gerät CH 6 (Varian-MAT). Die gaschromatographischen Untersuchungen erfolgten an Geräten der Typen GCHF 18/3 (VEB Chromatron Berlin; 3 m 5% PEG 20000 auf Varaport, 180°, FID) und Moduline 2700 (Varian; modifiziert für Kapillar-GC; 65 m Carbowachs 1000 in Glaskapillaren, 60°, FID).

*Umsetzung von (Z,Z)-1,5-Cyclooctadien (**1**) mit NBS und Wasser*

Zu einer Mischung von 21,6 g (0,2 Mol) **1**, 100 ml Wasser, 200 ml Dioxan und katalyt. Mengen H₂SO₄ werden unter Röhren bei 10 bis 20 °C innerhalb von 30 Min. 17,8 g (0,1 Mol) bzw. 71,2 g (0,4 Mol) *NBS* gegeben. Das Reaktionsgemisch wird noch 1 Stde. bei dieser Temp. gerührt und anschließend in 1 l Wasser gegossen. Danach extrahiert man mehrmals mit *n*-Hexan, wäscht die vereinigten Extrakte mit NaHCO₃-Lösung sowie Wasser und trocknet über Na₂SO₄. Nach Abdestillation des Lösungsmittels (und gegebenenfalls des überschüss. **1**) verbleiben 13,8 g bzw. 55,6 g eines Gemisches, dessen Zusammensetzung (siehe Tab. 1) gaschromatographisch bestimmt wird.

Aus den Rohprodukten können nach erfolgter Kristallisation Gemische von *endo,endo*-2,5-Dibrom-9-oxabicyclo[4.2.1]nonan (**2**) und *endo,endo*-2,6-Dibrom-9-oxabicyclo[3.3.1]nonan (**3**) isoliert werden (Ausb. 9,2 g = 65% bzw. 51,5 g = 91%). Nach mehrfacher Umkristallisation wird daraus **2** in 98proz. Reinheit erhalten. Durch präparative Dünnschichtchromatographie der Mutterlauge (Kieselgel D, Laufmittel *n*-Hexan/Essigester 10:1) lassen sich *trans*-6-Brom-(*Z*)-cycloocten-5-ol (**4a**), ein *endo*-6-Brom-*cis*-Bicyclo[3.3.0]octan-2-ol (**5a**) sowie *trans*-5,6-Dibrom-(*Z*)-cycloocten (**6**) abtrennen.

endo,endo-2,5-Dibrom-9-oxabicyclo[4.2.1]nonan (**2**)

Weisse Kristalle, Schmp. 48° (MeOH; mit 2% **3** verunreinigt).

C₈H₁₂Br₂O (284,0). Ber. C 33,83, H 4,25, Br 56,27.

Gef. C 34,13, H 4,30, Br 55,90.

MS²²: *m/e* 282 (12,3%, *M*⁺), 203 (64,6%), 185 (2,0%), 123 (53,5%), 105 (23,2%).

IR (CCl₄): 1057 cm⁻¹ (C—O—Valenzschwingung).

¹H-NMR (CDCl₃): 4,53 (m, 2 H, CH—O, *W*₁ = 16 Hz); 4,26 (m, 2 H, CHBr, *J*₁ = 5,6 Hz, *J*₂ = 4,5 Hz); 2,4—1,9 (m, 8 H, CH₂).

¹³C-NMR (CDCl₃): 79,6 (C-1, C-6); 51,3 (C-2, C-5); 30,5 (C-3, C-4); 26,0 (C-7, C-8).

trans-6-Brom-(*Z*)-cycloocten-5-ol (**4a**)

Farblose Flüssigkeit, Sdp._{0,1} 71—72°; *n*_D²⁰ 1,5266.

C₈H₁₃BrO (205,1). Ber. C 46,85, H 6,39, Br 38,96.

Gef. C 46,44, H 6,15, Br 39,41.

MS: *m/e* 204 (1,6%, *M*⁺): 186 (3,3%); 125 (12%), 124 (2,2%), 107 (47,4%), 106 (6,3%).

IR (CCl₄): 3570 cm⁻¹ (OH-Valenzschwingung einer intramol. assoz. OH-Gruppe); 3018 cm⁻¹ (CH-Valenzschwingung der Vinylprotonen); 1654 cm⁻¹ (C=C-Valenzschwingung); 1072 cm⁻¹ (C—O—Valenzschwingung); 724 cm⁻¹ (CH-Rockingschwingung der *cis*-Doppelbindung).

¹H-NMR (CDCl₃): 5,60 (m, 2 H, CH=CH); 4,38 (m, 1 H, CHBr, *J*₁ = *J*₂ = 9,0 Hz, *J*₃ = 3,0 Hz); 3,90 (m, 1 H, CHOH, *J*₁ = 9,4 Hz, *J*₂ = 6,0 Hz, *J*₃ = 2,8 Hz); 2,88 (s, 1 H, OH); 2,5—1,3 (m, 8 H, CH₂).

endo-6-Brom-*cis*-bicyclo[3.3.0]octan-2-ol (5a)

Farblose Flüssigkeit, C₈H₁₃BrO.

MS: *m/e* 204 (1,8%), M⁺ 186 (0,8%), 125 (29,2%), 124 (10,3%), 107 (100%), 106 (11,4%).

IR (CCl₄): 3623 cm⁻¹ (OH-Valenzschwingung einer nichtassoziierten OH-Gruppe), 1087 (C—O-Valenzschwingung).

¹H-NMR (CDCl₃): 4,35—4,05 (m, 2 H, CHBr, CHOH); 3,47 (s, 1 H, OH); 2,7—2,3 (m, 2 H, CH); 2,1—1,2 (m, 8 H, CH₂).

trans-5,6-Dibrom-(Z)-cycloocten (6)

Farblose Flüssigkeit, C₈H₁₂Br₂.

MS: *m/e* 266 (3,1%), M⁺, 187 (3,3%), 107 (95,0%).

IR (Film): 3018 cm⁻¹ (CH-Valenzschwingung der Vinylprotonen); 1656 cm⁻¹ (C=C-Valenzschwingung); 728 cm⁻¹ (CH-Rockingschwingung der cis-Doppelbindung).

¹H-NMR (CDCl₃): 5,60 (m, 2 H, CH=CH); 4,55 (m, 2 H, CHBr, J₁ = J₂ = 3,2 Hz, J₃ = 2,2 Hz); 2,75—2,05 (m, 8 H, CH₂).

9-Oxabicyclo[4.2.1]nonan (7)

Zu einer Suspension von 3,4 g (0,1 Mol) LiAlH₄ in 100 ml THF wird bei Raumtemperatur eine Lösung von 2,84 g (0,01 Mol) 2 in 50 ml THF gegeben. Anschließend wird die Mischung 36 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man 1,05 g (83%) 7; weiße Kristalle, Schmp. 32—33° (Lit.⁹: 30,8—32,2°), C₈H₁₄O.

MS²²: *m/e* 126 (44,8%, M⁺).

IR (Film): 1068 cm⁻¹ (C—O-Valenzschwingung).

¹H-NMR (CDCl₃): 4,35 (m, 2 H, CH—O); 2,0—1,4 (m, 12 H, CH₂).

Die chemischen Verschiebungen der C-Atome im ¹³C-NMR-Spektrum stimmen mit den Literaturwerten¹² überein.

9-Oxabicyclo[4.2.1]nona-2,4-dien (8)

Eine Mischung von 14,2 g (0,05 Mol) 2, 16,8 g (0,15 Mol) Kalium-*tert*-butanolat und 250 ml THF wird 48 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Anschließend filtriert man von den festen Bestandteilen ab, gießt die Lösung in 750 ml Wasser und extrahiert mehrmals mit *n*-Hexan. Nach üblicher Aufarbeitung und Destillation verbleiben 5,0 g (80%) 8: farblose Flüssigkeit, Sdp.₁₃ 65°; n_D²⁰ 1,5237 (Lit.¹⁰: Sdp.₄ 46—48°), C₈H₁₀O.

IR (Film): 3013 cm⁻¹ (CH-Valenzschwingung der Vinylprotonen); 1646 cm⁻¹ (C=C-Valenzschwingung); 1078 cm⁻¹ (C—O-Valenzschwingung).

UV (EtOH): λ_{max} = 257 nm, ε = 5320 (Lit.¹⁰: λ_{max} = 257 nm, ε = 5650).

(Z)-*cis*-9-Oxabicyclo[6.1.0]non-4-en (11)

Eine Mischung von 820 mg (4 mMol) 4a, 450 mg (8 mMol) KOH und 50 ml MeOH wird 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Anschließend gießt man in 250 ml Wasser und extrahiert mehrmals mit *n*-Hexan. Nach üblicher Aufarbeitung und Destillation verblieben 350 mg (71%) 11: Sdp.₁₂ 67—71°; n_D²⁰ 1,4949 (Lit.¹⁷: Sdp.₄₀ 97—100°; n_D²³ 1,4937), C₈H₁₂O.

*Umsetzung von (Z,Z)-1,5-Cyclooctadien (**1**) mit NBS und Methanol*

Zu einer Lösung von 21,6 g (0,2 Mol) **1** in 200 ml *MeOH* werden unter Röhren bei Raumtemp. zunächst katalyt. Mengen H_2SO_4 und dann innerhalb von 30 Min. 71,2 g (0,4 Mol) *NBS* gegeben. Anschließend wird noch 1 Stde. gerührt. Aus dem bei der analog zur Hydroxybromierung durchgeführten Aufarbeitung erhaltenen Rohprodukt (50,6 g; Zusammensetzung s. o.) können nach Kristallisation eines Gemisches von **2** und **3** durch präparative Dünnschichtchromatographie (Kieselgel D, Laufmittel *n*-Hexan/Essigester 10:1) *trans*-6-Brom-5-methoxy-(*Z*)-cycloocten (**4 b**), eine angereicherte Probe von *endo*-6-Brom-2-methoxy-*cis*-bicyclo[3.3.0]octan (**5 b**) in **4 b** sowie **6** abgetrennt werden.

trans-6-Brom-5-methoxy-(*Z*)-cycloocten (**4 b**)

Farblose Flüssigkeit, Sdp._{0,2} 64°; n_D^{20} 1,5218.

$C_9H_{15}BrO$ (219,1). Ber. C 49,33, H 6,90, Br 36,46.
Gef. C 49,15, H 6,76, Br 36,74.

MS: *m/e* 218 (1,3 %, M^+), 186 (4,3 %), 139 (17,4 %), 138 (5,6 %), 107 (47,7 %), 106 (14,4 %).

IR (Film): 3011 cm⁻¹ (CH-Valenzschwingung der Vinylprotonen); 2827 cm⁻¹ (CH-Valenzschwingung der Methoxygruppe); 1648 cm⁻¹ (C=C-Valenzschwingung); 1105 cm⁻¹ (C—O-Valenzschwingung); 722 cm⁻¹ (CH-Rückenschwingung der *cis*-Doppelbindung).

¹H-NMR (*CCl*₄): 5,47 (m, 2 H, CH=CH); 4,24 (m, 1 H, CHBr, $J_1 = J_2 = 9,2$ Hz, $J_3 = 3,6$ Hz); 3,41 (s, 3 H, OCH₃); 3,25 (m, 1 H, CHOCH₃, $J_1 = 9,2$ Hz, $J_2 = 6,4$ Hz, $J_3 = 3,0$ Hz); 2,6—1,6 (m, 8 H, CH₂).

Literatur

- ¹ 4. Mitt.: *G. Haufe, M. Mühlstädt* und *J. Graefe*, Mh. Chem. **108**, 1431 (1977).
- ² Aus der Dissertation zur Promotion A von *G. Haufe*, Karl Marx-Universität Leipzig, 1975.
- ³ *G. Haufe, M. Mühlstädt* und *J. Graefe*, Mh. Chem. **108**, 199 (1977).
- ⁴ *G. Haufe, M. Mühlstädt* und *J. Graefe*, Z. Chem. **16**, 100 (1976).
- ⁵ *J. Graefe, G. Haufe* und *M. Mühlstädt*, Z. Chem. **16**, 180 (1976).
- ⁶ *H. J. Franz, W. Höbold, R. Höhn, G. Müller-Hagen, R. Müller, W. Pritzkow* und *H. Schmidt*, J. prakt. Chem. **312**, 622 (1970).
- ⁷ *H. Stetter* und *K. Heckel*, Chem. Ber. **106**, 339 (1973).
- ⁸ *N. V. Averina, N. S. Zefirov, P. P. Kabzauskas, S. V. Rogozina, N. K. Saborova* und *N. M. Solbatov*, J. Org. Chem. [UdSSR] **10**, 1442 (1974).
- ⁹ *A. C. Cope* und *B. C. Anderson*, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 3892 (1957).
- ¹⁰ *A. C. Cope, M. A. McKervey* und *N. M. Weinshenker*, J. Org. Chem. **34**, 2229 (1969).
- ¹¹ *C. Ganter, K. Wicker, W. Zwahlen* und *K. Schaffner-Sabba*, Helv. Chim. Acta **53**, 1618 (1970).
- ¹² *M. Barelle, M. Apparu* und *C. Gey*, Tetrahedron Letters **1976**, 4725.
- ¹³ *E. Kleinpeter, G. Haufe, M. Mühlstädt* und *J. Graefe*, Org. Magn. Reson. **9**, 105 (1977).
- ¹⁴ *J. N. Labows, jr.* und *D. Swern*, J. Org. Chem. **37**, 3004 (1972).
- ¹⁵ *A. C. Cope* und *A. Fournier, jr.*, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 3896 (1957).
- ¹⁶ *A. C. Cope, G. A. Berchtold, P. E. Peterson* und *S. H. Sharman*, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 6366 (1960).

- ¹⁷ J. G. Traynham und P. M. Green, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 2657 (1964).
- ¹⁸ G. Berti, in: Topics in Stereochemistry (N. L. Allinger und E. L. Eliel, Hrsg.), Bd. **7**, S. 93ff. New York-London-Sydney-Toronto: Interscience. 1973.
- ¹⁹ P. D. Bartlett, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 224 (1935).
- ²⁰ G. Haufe, M. Mühlstädt und J. Graefe, Mh. Chem. **107**, 653 (1976).
- ²¹ W. C. Baird und J. H. Surrage, J. Org. Chem. **35**, 2090 (1970).
- ²² G. Haufe, W. Hein und J. Graefe, J. prakt. Chem. **320**, 91 (1978).