

LEWIS F. HATCH und GERHARD BACHMANN

## Die Reaktion cyclischer Allylbromide mit Lithiumaluminiumhydrid

Aus dem Department of Chemistry der University of Texas, Austin, Texas

(Eingegangen am 26. Juli 1963)

3-Brom-cyclo-penten-, -hexen und -hepten reagieren mit Lithiumaluminiumhydrid unter Bildung der jeweiligen cyclischen Monoolefine. An substituierten 3-Brom-cyclohexenen wurde gezeigt, daß die Reaktion sowohl als einfache nucleophile Substitution des Broms durch Wasserstoff als auch unter Allylumlagerung mit Angriff des Hydridions am C-Atom 1 verläuft. Die in beiden Allylstellungen bromierten cyclischen Olefine reagieren mit Lithiumaluminiumhydrid unter Bildung mehrerer Produkte, die durch Angriff des Hydrids an einem halogen-tragenden C-Atom (a), an einem olefinischen C-Atom (b) und an einem Bromatom (c) entstanden sind. Reaktion (a) liefert Monoolefin, (b) ergibt 4-Bromolefin und nach (c) entsteht 1.3-Diolefin. Die Eliminierung nach (c) wurde allerdings nur am unsubstituierten Cyclohexen- und Cycloheptendibromid beobachtet. Für die Eliminierung wird ein weitgehend koplanarer Übergangszustand angenommen, der bei den anderen untersuchten Dibromiden nicht möglich ist.

Lithiumaluminiumhydrid kann mit organischen Halogeniden in verschiedener Weise reagieren. Besonders reaktionsfähig sind Allylhalogenide. Ist deren Halogenatom endständig, so wird es ohne Allylumlagerung durch Wasserstoff ersetzt<sup>1,2</sup>, andernfalls ist mit der Substitution zuweilen Allylumlagerung verbunden<sup>3</sup>, was durch einen  $S_N2'$ -Mechanismus (s. unten) erklärt wird. Daneben findet auch Halogenwasserstoffabspaltung zu konjugierten Dienen statt<sup>3</sup>.

Diese Reaktion ist eine *trans*-Eliminierung<sup>4</sup>.

Gesättigte Alkylhalogenide sind (in Äther) wesentlich reaktionsträger gegenüber Lithiumaluminiumhydrid, lassen sich aber im höhersiedenden Tetrahydrofuran in ziemlich guten Ausbeuten zu den entsprechenden Alkanen reduzieren<sup>5</sup>.

1.2-Dibromide reagieren unter Halogenabspaltung zu Olefinen<sup>5</sup>, anscheinend besonders glatt, wenn die neu gebildete Doppelbindung in Konjugation zu einem vorhandenen ungesättigten System treten kann<sup>6</sup>.

In dieser Arbeit wurde die Einwirkung von Lithiumaluminiumhydrid auf ringförmige, allylständig bromierte Olefine untersucht.

### ERGEBNISSE UND DISKUSSION

#### 1. Cyclohexenbromide

Das durch Bromierung von Cyclohexen mit *N*-Brom-succinimid leicht zugängliche 3-Brom-cyclohexen liefert mit überschüss. Lithiumaluminiumhydrid in quantitat. Ausb. Cyclohexen.

<sup>1</sup>) L. F. HATCH und R. H. PERRY, J. Amer. chem. Soc. **71**, 3262 [1949].

<sup>2</sup>) L. F. HATCH und J. D'AMICO, J. Amer. chem. Soc. **73**, 4393 [1951].

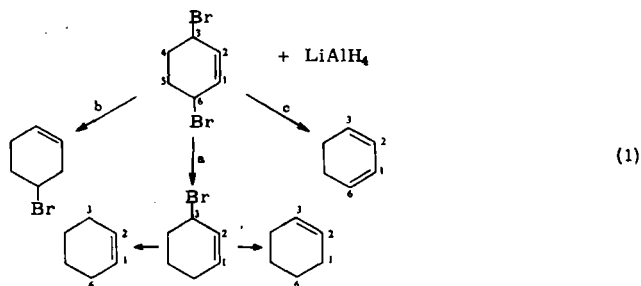
<sup>3</sup>) L. F. HATCH und R. E. GILBERT, J. org. Chemistry **24**, 1811 [1959].

<sup>4</sup>) T. D. NEVITT und G. S. HAMMOND, J. Amer. chem. Soc. **76**, 4124 [1954].

<sup>5</sup>) J. E. JOHNSON, R. H. BLIZZARD und H. W. CARHART, J. Amer. chem. Soc. **70**, 3664 [1948].

<sup>6</sup>) L. W. TREVOY und W. G. BROWN, J. Amer. chem. Soc. **71**, 1675 [1949].

Das in beiden Allylstellungen des Cyclohexens durch Brom substituierte *trans*-3.6-Dibrom-cyclohexen<sup>7)</sup> reagiert mit Lithiumalanat unter Bildung von 4-Brom-cyclohexen als Hauptprodukt sowie Cyclohexen und Cyclohexadien-(1.3) im Verhältnis 1 : 4. 4-Brom-cyclohexen ist nicht Zwischenprodukt, da es gegen Lithiumaluminiumhydrid selbst bei langem Kochen in ätherischer Lösung stabil ist und nur Spuren von Cyclohexen liefert. Diese Ergebnisse lassen sich folgendermaßen darstellen:



Eine einfache  $S_N2$ -Substitution eines Bromidions durch ein Hydridion liefert 3-Brom-cyclohexen (Reaktionsweg a). Dieses reagiert weiter unter ausschließlicher Bildung von Cyclohexen, wobei der Hydridangriff sowohl am C-Atom 1 (unter Verschiebung der Doppelbindung und Eliminierung des Bromatoms als Anion:  $S_N2'$ -Mechanismus) als auch an C-3 stattfinden kann ( $S_N2$ ). Da in beiden Fällen dasselbe Molekül entsteht, kann zwischen beiden Möglichkeiten nicht unterschieden werden. 4-Brom-cyclohexen wird nach Weg b durch  $S_N2'$ -Angriff an C-1 gebildet.

Die Entstehung von Cyclohexadien-(1.3) ist auf den ersten Blick überraschend. Eine Bromwasserstoffabspaltung unter Bildung von 5-Brom-cyclohexadien-(1.3) und anschließende Substitution des Halogens durch Wasserstoff würde Cyclohexadien ergeben. Allerdings ist dieser Mechanismus nicht sehr wahrscheinlich, denn nach der ersten Bromwasserstoffabspaltung wäre vermutlich eine zweite unter Bildung von Benzol die energetisch bevorzugte Reaktion. Benzol wurde aber niemals gefunden. Bromwasserstoffabspaltung aus 3-Brom- oder 4-Brom-cyclohexen durch Lithiumaluminiumhydrid findet nicht statt, wie nachgeprüft wurde.

Ein einleuchtender Mechanismus für die Cyclohexadienbildung ist der nucleophile Angriff eines Hydridions an einem Bromatom (2), welches als Kation abgelöst wird. Gleichzeitig bildet das zurückbleibende Elektronenpaar eine neue Doppelbindung zwischen C-6 und C-1 aus, während die alte Doppelbindung sich von 1.2- nach 2.3-Stellung verschiebt und das andere Bromatom als Anion abgelöst wird:



Ein im Prinzip ähnlicher Mechanismus wurde von S. WINSTEIN und Mitarbb.<sup>8)</sup> sowie von TRUMBULL und IBNE-RASA<sup>8a)</sup> für die Bromeliminierung aus 1.2-Dibromiden

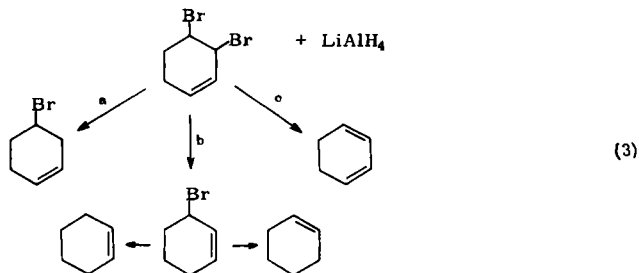
<sup>7)</sup> K. SAKASHITA, Nippon Kagaku Zasshi **80**, 13 [1959], C. A. **53**, 6762h [1959].

<sup>8)</sup> S. WINSTEIN, D. PRESSMAN und W. G. YOUNG, J. Amer. chem. Soc. **61**, 1645 [1939].

<sup>8a)</sup> E. R. TRUMBULL und K. M. IBNE-RASA, J. org. Chemistry **28**, 1907 [1963].

durch das Jodidion angegeben<sup>8b)</sup>. Wir fanden, daß sich die Bromeliminierung beim 3.6-Dibrom-cyclohexen auch mit Kaliumjodid durchführen läßt: 25% Cyclohexadien.

3.4-Dibrom-cyclohexen<sup>\*)</sup> liefert mit Lithiumaluminiumhydrid nur Spuren von 4-Brom-cyclohexen und als Hauptprodukte Cyclohexen und Cyclohexadien im Verhältnis 6.7 : 1. Auch hier ist die  $S_N2'$ -Substitution die Hauptreaktion (Weg b). Direkte



Substitution des allylständigen Halogens durch Hydrid (Weg a) findet, wenn überhaupt, nur in geringem Umfange statt, wahrscheinlich wegen der sterischen Behinderung durch das benachbarte Halogenatom. Die geringen Mengen 4-Brom-cyclohexen könnten auch durch Allylumlagerung in das 3.6-Isomere und dessen Reaktion mit dem Hydrid entstanden sein. Daß diese Umlagerung möglich ist, ist bekannt<sup>9)</sup>. 1.2-Eliminierung (Weg c) ergibt Cyclohexadien, eine von anderen Beispielen her wohl-bekannte Reaktion<sup>5,6)</sup>. Wir fanden, daß Lithiumaluminiumhydrid in Tetrahydrofuran selbst aus *trans*-1.2-Dibrom-cyclohexan Brom eliminiert und in etwa 50-proz. Ausb. Cyclohexen liefert.

Wir versuchten, den für das 3.6-Dibrom-cyclohexen vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus an Hand von Modellverbindungen zu beweisen. Die Doppelbindungen im Cyclohexadien müssen nach dem Eliminierungsmechanismus (2) von C-2 und C-6 ausgehen. Bei der oben diskutierten Bromwasserstoffabspaltung wäre die ursprüngliche Doppelbindung zwischen C-1 und C-2 geblieben und die neue Doppelbindung in Konjugation entweder zwischen C-6 und C-5 oder C-3 und C-4 getreten.

Geeignete Modellverbindungen schienen uns 3.6-Dibrom-1.2-dimethyl-cyclohexen (Ic) und *cis*-4.7-Dibrom-2-oxa-3a.4.7.7a-tetrahydro-indan (IIc) zu sein, die durch Bromierung der beiden Allylstellungen in Ia<sup>10)</sup> und IIa<sup>11a,11b)</sup> zugänglich sein sollten, außerdem die Monobromide Ib und IIb.

Mit Hilfe von Ib und II b sollte sich entscheiden lassen, ob Lithiumaluminiumhydrid nach  $S_N2$  oder/und  $S_N2'$  reagiert, da in diesem Falle zwei isomere Produkte, Ia und III bzw. IIa und IV, zu erwarten sind. Das Experiment liefert die beiden Isomerenpaare (s. Tab.).

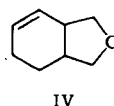
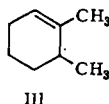
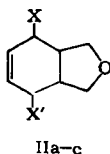
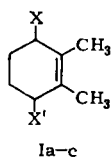
\*) Schmp. 61°, hergestellt durch Bromierung von Cyclohexadien-(1.3) nach l. c.<sup>9)</sup>. Über die sterische Anordnung der Halogene ist nichts bekannt.

8b) Butadien aus *trans*-1.4-Dibrom-buten und NaJ: Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 1673 [1938].

9) E. H. FARMER und W. D. SCOTT, J. chem. Soc. [London] 1929, 172.

10) M. CARDEW und R. L. BURWELL, JR., J. Amer. chem. Soc. 82, 6289 [1960].

11) a) A. COPE und E. C. HERRIE, Org. Syntheses 30, 93 [1952]; b) E. L. ELIEL und C. PILLAR, J. Amer. chem. Soc. 77, 3600 [1955].



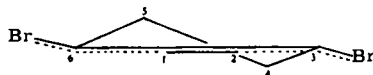
- a: X = X' = H  
 b: X = H, X' = Br  
 c: X = X' = Br

Reaktion der Monobromide Ib und IIb und der Dibromide Ic und IIc mit Lithiumaluminiumhydrid

| Bromid | Reaktionsprodukte (%) |             |
|--------|-----------------------|-------------|
|        | Ia bzw. IIa           | III bzw. IV |
| Ib     | 58                    | 42          |
| IIb    | 42                    | 58          |
| Ic     | 42                    | 58          |
| IIc    | 34                    | 66          |

Es findet also sowohl direkte Substitution statt ( $S_N2$ ), die zu Ia bzw. IIa führt, als auch Substitution mit Allylumlagerung ( $S_N2'$ ), die III und IV ergibt. Daß weniger III als IV gebildet wird, könnte auf der sterischen Behinderung der Annäherung des Hydridions durch die Methylgruppe in Ib beruhen.

Ic und IIc sind instabile Substanzen, die nicht gereinigt werden konnten, sondern sofort nach ihrer Synthese mit Lithiumaluminiumhydrid umgesetzt wurden (s. Tab.). Überraschend konnte in beiden Fällen kein Cyclohexadienderivat aufgefunden werden. Eine nähere Betrachtung des für eine solche Eliminierung notwendigen Übergangszustandes führt zu einer einleuchtenden Erklärung. Der Übergangszustand für die Eliminierung setzt eine möglichst koplanare Anordnung der Bromatome mit den 4 beteiligten Kohlenstoffatomen C-1, -2, -3 und -6 voraus<sup>8,12)</sup>.



Dies ist aber nur mit einem quasi-äquatorialen *trans*-Dibromid annähernd möglich. K. SAKASHITA<sup>7)</sup> nimmt allerdings für das 3.6-Dibrom-cyclohexen die 3a.6a-Konformation an. Durch „Umklappen“ der Halbsesselform (C-5 oberhalb und C-4 unterhalb der durch C-1, -2, -3 und -6 bestimmten Ebene) können beide Bromatome jedoch quasi-äquatoriale Stellung erlangen, aus der die Eliminierung zum Dien möglich ist. Wenigstens ein Beispiel für eine derartige Konformationsänderung eines Cyclohexenderivats im Verlaufe einer Reaktion ist beschrieben<sup>13)</sup>.

Im Dibromid IIc ist jedoch ein Tetrahydrofuranring *cis*-artig mit C-4 und C-5 verknüpft. Wäre diese Verbindung ein *trans*-Dibromid, so müßte ein Bromatom auf derselben Seite wie der Tetrahydrofuranring stehen, was nach Modellbetrachtungen zu sterischer Behinderung führt. Vermutlich liegt deshalb IIc als *cis*-Dibromid vor,

12) D. J. CRAM, Olefin Forming Elimination Reactions, in „Steric Effects in Organic Chemistry“, S. 249, John Wiley & Sons, Inc. 1956.

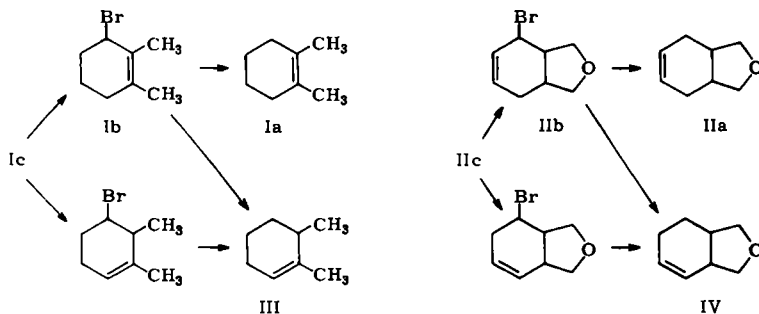
13) D. H. R. BARTON, R. C. COOKSON, W. KLYNE und C. W. SHOPPEE, Chem. and Ind. 1954, 21.

für das kein koplanarer Übergangszustand möglich, die Eliminierung somit ausgeschlossen ist.

In Ic liegen beide Methylgruppen in der Ebene der 4 Ringkohlenstoffatome 1, 2, 3 und 6. Sowohl die *cis*- als auch die *trans*-Form des Dibromids sollten, was den sterischen Effekt der Methylgruppen betrifft, möglich sein. Da aber keine Spur des Diolefins entsteht, war entweder Ic das *cis*-Dibromid oder, im Falle der *trans*-Form, drängen die beiden Methylgruppen ihre *o*-ständigen Bromnachbarn weiter aus der quasi-äquatorialen Stellung und damit aus der gemeinsamen Ebene heraus, als für den Eliminierungsmechanismus zulässig ist. Ein derartiger sterischer Effekt wurde durch Röntgenuntersuchungen an Pentachlor-cyclohexen gefunden<sup>14)</sup>.

Da Eliminierung nur aus der *trans*-Form möglich ist und 3,4-Dibrom-cyclohexen ebenfalls Cyclohexadien liefert, wäre dies als ein Hinweis für die *trans*-Anordnung der Bromatome in dieser Verbindung zu werten.

Ein weiterer Unterschied der Reaktion der substituierten Cyclohexendibromide zum unsubstituierten 3,6-Dibrom-cyclohexen ist das Fehlen der 4-Brom-cyclohexen-Derivate, die nach der  $S_N2'$ -Reaktion zu erwarten sind. Wenngleich es nicht gelang, diese Verbindungen direkt nachzuweisen, so ist ihre intermediäre Bildung aufgrund der gefundenen Monoolefinverhältnisse naheliegend. Wäre nämlich die  $S_N2$ -Substitution die einzige Reaktion, dann sollten nur die Monobromide Ib und Iib als Intermediärprodukte entstehen. Diese werden aber in einem anderen  $S_N2/S_N2'$ -Verhältnis reduziert als bei Ic bzw. Iic tatsächlich aufgefunden (Tab.). Es wird nämlich mehr III bzw. IV gebildet als in der Reaktion mit Ib oder Iib, was gut mit dem 4-Brom-cyclohexen-Derivat als weiterem Zwischenprodukt zu erklären ist, da dieses nur zu dem Olefin III bzw. IV weiterreagieren kann:



Aus den Mengenverhältnissen läßt sich errechnen, daß Ic zu etwa 24% und Iic zu etwa 19% nach  $S_N2'$  reagiert.

Um den diskutierten Eliminierungsmechanismus zu beweisen, führten wir die Reaktion mit Lithiumaluminiumdeuterid durch. Danach sollte das Cyclohexadien kein Deuterium, die durch Substitution entstandenen Reaktionsprodukte jedoch ein (4-Brom-cyclohexen) bzw. zwei Deuteriumatome (Cyclohexen) pro Molekül enthalten. Das durch Adduktbildung mit Maleinsäureanhydrid abgetrennte Cyclohexadien zeigte

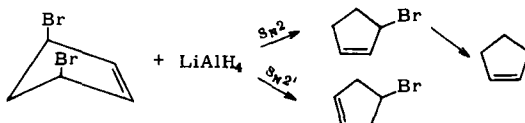
<sup>14)</sup> R. A. PASTERNAK, Acta crystallogr. [London] 4, 316 [1951].

massenspektrographisch denselben Molekülonen-Peak von  $m/e = 178$  wie ein aus gewöhnlichem Cyclohexadien hergestelltes Addukt. Es wurde also kein Deuterium eingebaut, womit der Eliminierungsmechanismus gestützt wird. 4-Brom-cyclohexen gab massenspektrographisch nur kleinere Fragmente. Die aus dem Deuteriumexperiment gewonnene Verbindung zeigte 2 zusätzliche Peaks für  $m/e = 120$  und  $m/e = 122$  (etwa gleiche Intensität, durch 2  $m/e$ -Einheiten getrennt, beruhend auf den Isotopen  $^{79}\text{Br}$  und  $^{81}\text{Br}$ ), die um je eine  $m/e$ -Einheit größer waren als die entsprechenden Peaks aus dem Versuch ohne Deuterium. Daraus folgt, daß das Bromid, wie zu erwarten, 1 Atom Deuterium enthält.

### 2. Cyclopentenbromide

3-Brom-cyclopenten<sup>15)</sup> liefert bei der Behandlung mit Lithiumaluminiumhydrid ausschließlich Cyclopenten.

Von den beiden möglichen 3.5-Dibrom-cyclopenten ist nur das *cis*-Dibromid in reiner Form erhältlich<sup>16)</sup>. Es liefert mit Lithiumalanat Cyclopenten (etwa 85%) und 4-Brom-cyclopenten (15%)<sup>17)</sup>.

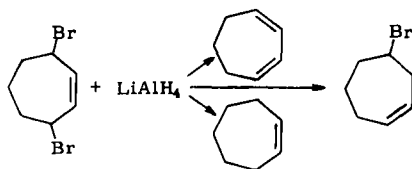


Der Hydridangriff findet also hier bevorzugt nach  $\text{S}_{\text{N}}2$  statt. Cyclopentadien wurde nicht gefunden, was wegen der Unmöglichkeit eines koplanaren Übergangszustandes in der Eliminierungsreaktion, auch nicht zu erwarten war.

### 3. Cycloheptenbromide

3-Brom-cyclohepten wurde nach derselben Methode dargestellt<sup>18)</sup> wie die Fünf- und Sechsringanalogen. Wie zu erwarten, reagiert es mit Lithiumaluminiumhydrid ausschließlich unter Bildung von Cyclohepten<sup>19)</sup>.

Das in beiden Allylstellungen des Cycloheptens bromierte Produkt reagiert analog dem 3.6-Dibrom-cyclohexen:



Cyclohepten (71%), Cycloheptadien (7%) und 4-Brom-cyclohepten (22%) sind die Reaktionsprodukte. Neben Substitution findet also auch Eliminierung statt. Das etwas flexible Siebenringssystem kann also bei *trans*-Anordnung der Bromatome einen koplanaren Übergangszustand einnehmen.

<sup>15)</sup> K. KOCHLOEFL, V. BAŽANT und F. ŠORM, Chem. Listy 49, 519 [1955]; C. A. 50, 2442a [1956].

<sup>16)</sup> W. G. YOUNG, H. K. HALL und S. WINSTEIN, J. Amer. chem. Soc. 78, 4338 [1956].

<sup>17)</sup> M. RICE, Dissertat., Harvard University 1957.

<sup>18)</sup> E. PESCH und S. L. FRIESS, J. Amer. chem. Soc. 72, 5756 [1950].

<sup>19)</sup> SHI HSI CHU, Dissertat., University of Texas, Austin, 1958.

Herrn Professor Dr. P. D. BARTLETT danken wir für die Überlassung eines Auszugs aus der Dissertation von M. RICE, Harvard 1957, Herrn Dr. T. MABRY für hilfreiche Diskussionen und der WELCH FOUNDATION für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### *Synthese der Bromide*

Mit Ausnahme des *cis*-3.5-Dibrom-cyclopentens<sup>16)</sup> und des 3.4-Dibrom-cyclohexens<sup>9)</sup> wurden alle untersuchten Bromide aus den entsprechenden Cycloalkenen \*) mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) dargestellt. Für die Monobromide wurde 1 Mol NBS, im Falle der Dibromide wurden 2 Mol NBS pro Mol Alken verwendet.

*Standardverfahren:* 0.1 bis 0.2 Mol Cycloalken werden in 100 bis 150 ccm trockenem CCl<sub>4</sub> gelöst und mit 0.1 bis 0.2 Mol (für die Dibromide mit der doppelten Menge) NBS versetzt. Nach Zugabe einer Spatelspitze Benzoylperoxyd oder 2.2'-Azo-bis-[2-methyl-propionitril] als Katalysator wird vorsichtig unter Rühren zum Sieden erhitzt. Sobald die Reaktion einsetzt, wird die Heizung entfernt und, wenn nötig, gekühlt. Nachdem das NBS verbraucht ist (kenntlich daran, daß nunmehr die gesamte Festsubstanz auf der Oberfläche schwimmt), wird abgekühlt und filtriert. Das Filtrat wird i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand aufgearbeitet. Die Monobromide wurden durch Destillation i. Vak. gereinigt. Es sind farblose, zu Tränen reizende Flüssigkeiten. 3-Brom-cyclopenten, Sdp.<sub>0.45</sub> 42°, 3-Brom-cyclohexen, Sdp.<sub>0.13</sub> 55°, 3-Brom-cyclohepten, Sdp.<sub>0.4</sub> 29–31°, 3-Brom-1.2-dimethyl-cyclohexen, Sdp.<sub>0.4</sub> 43°,  $n_D^{25}$  1.5300, 4-Brom-*cis*-2-oxa-3a.4.7.7a-tetrahydro-indan, Sdp.<sub>0.07</sub> 68–69°.

Die Dibromide sind außer 3.6-Dibrom-cyclohexen (Schmp. 97–103°) instabile Flüssigkeiten, die sich auch bei höchstem Vak. bei der Destillation unter HBr-Abspaltung zersetzen. Sie wurden deshalb ohne Reinigung weiterverarbeitet.

### *Reaktion der Bromide mit Lithiumaluminiumhydrid*

*Standardvorschrift:* 0.1 bis 0.2 Mol Mono- oder Dibromid werden, in der etwa 10fachen Menge trockenen Äthers gelöst, langsam zu einer Aufschlammung von fein gepulvertem LiAlH<sub>4</sub> (in 2–4fachem Überschuß) in Äther zugetropft. Dann wird unter Rückfluß gekocht, bei Monobromiden zwischen 2 und 6, bei Dibromiden zwischen 2 und 16 Stdn. Die erkaltete Mischung wird durch verd. Schwefelsäure zersetzt, die Ätherschicht abgetrennt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Der Äther wird durch eine wirksame Kolonne abgezogen, der Rückstand durch Destillation in 2 Fraktionen zerlegt. Die niedrigersiedende enthält die bromfreien Produkte (*Mono*- und *Diolefine*), die höhersiedende die 4-Brom-cycloalkene. Die erste Fraktion wird anschließend gaschromatographisch analysiert.

### *Gaschromatographie*

*Apparat und Kolonne:* Es wurde ein Dual Column Gaschromatograph der Research Specialties Co. mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor verwendet. Trägergas war Helium, die Strömungsgeschwindigkeit 100 ccm/Min. Die Aluminiumkolonne war 12 Fuß lang, die Packung 90% Carbowax 6000 (W. H. Curtin & Co.) und 10% Silbernitrat auf Chromosorb P (30–60 mesh, Johns Manville). Die Arbeitstemperaturen waren für Cyclopenten 58°, Cyclohexen/Cyclohexadien 80°, Cyclohepten/Cycloheptadien 115°, 2-Oxa-tetrahydroindane IIa und IV 145°, Dimethyl-cyclohexene Ia und III 110°.

\*) Cyclopenten wurde von Arapahoe Chemicals, Inc., Cyclohexen von Phillips Petroleum Comp. und Cyclohepten von Columbia Organic Chemicals Co. bezogen. 1.2-Dimethyl-cyclohexen wurde nach I. c.<sup>10)</sup> und *cis*-2-Oxa-3a.4.7.7a-tetrahydro-indan nach I. c.<sup>11)</sup> hergestellt.

*3,6-Dibrom-cyclohexen und LiAlD<sub>4</sub>*: Die Reaktion wurde analog der für LiAlH<sub>4</sub> beschriebenen Umsetzung durchgeführt. 40 g *Dibromid* in 400 ccm Äther wurden mit 4 g *LiAlD<sub>4</sub>*<sup>\*)</sup>, in 250 ccm Äther suspendiert, umgesetzt. LiAlD<sub>4</sub> reagierte wesentlich langsamer als LiAlH<sub>4</sub>, denn nach 21 stdg. Kochen unter Rückfluß war die Umsetzung noch nicht vollständig. Die Mischung wurde mit NH<sub>4</sub>Cl-Lösung zersetzt und destillativ aufgearbeitet.

Die niedrigersiedende Fraktion enthielt gaschromatographisch 4 g *Cyclohexen* und *Cyclohexadien* im Verhältnis 1 : 1.3, die höhersiedende 6 g *4-Brom-cyclohexen* (Sdp.<sub>6</sub> 37°,  $n_D^{20}$  1.5132). Daneben wurde Ausgangsmaterial zurückgewonnen. Das Cyclohexen/Cyclohexadien-Gemisch wurde mit überschüss. Maleinsäureanhydrid in Äther versetzt. Nach 24 Stdn. hatten sich lange farblose Nadeln des Adduktes ausgeschieden. Sie wurden abfiltriert, zur Entfernung etwa mit auskristallisierten Maleinsäureanhydrids mit Wasser digeriert und nach dem Trocknen aus Petroläther (60–100°) umkristallisiert.

<sup>\*)</sup> Reinheitsgrad 98%, bezogen von Metal Hydrides Inc., Beverly, Mass.