

Brom-Lithium-Austausch an Vinyl- und Aryl-bromiden mit *tert*-Butyllithium Zur Ringerweiterung über Dibromcarbenaddukte

Dieter Seebach* und Helmut Neumann

Institut für Organische Chemie, Fachbereich Chemie der Universität Gießen,
D-6300 Gießen, Ludwigstraße 21

Eingegangen am 14. November 1973

Vinylisch und an Aromaten gebundenes Brom läßt sich quantitativ mit zweifachem molarem Überschuß an *tert*-Butyllithium gegen Lithium austauschen. Das entstehende *tert*-Butylbromid wird selbst bei tiefen Temperaturen von *tert*-Butyllithium rasch zu Isobuten dehydrohalogeniert. Die Überführung von 1-Brom-1-cycloocten und -1-cyclononen in Vinylthioäther **1d**, **e** und **i** über die Lithiumderivate ist in hoher Ausbeute möglich und eröffnet einen einfachen Weg von Dibromcarbenaddukten an Olefine zu ringerweiterten Ketonen. Am Beispiel der Brombenzole **2a** und **3a** wird gezeigt, daß der hier beschriebene Br/Li-Austausch nicht von Arin-Bildung begleitet und auch in Gegenwart der empfindlichen benzylicen CH₂-Gruppe von **3** durchführbar ist.

Bromine/Lithium Exchange in Vinyl and Aryl Bromides with *tert*-Butyl Lithium. On the Ring Enlargement *via* Dibromocarbene Adducts

Twofold molar excess of *tert*-butyl lithium replaces vinylic and aryl bromine by lithium. The *tert*-butyl bromide formed is dehydrohalogenated rapidly to isobutene by *tert*-butyl lithium even at very low temperatures. Transformation of 1-bromo-1-cyclooctene and -cyclononene *via* the lithium derivatives to vinyl thioethers **1d**, **e**, and **i** in high yields opens up a simple alternative route from olefin dibromocarbene adducts to ring enlarged ketones. The bromobenzenes **2a** and **3a** reveal that the Br/Li-exchange described here is not accompanied by arine formation; it is feasible even in the presence of sensitive benzylic CH₂-groups as present in **3**.

Der Halogen-Lithium-Austausch an Vinylhalogeniden läßt sich einmal mit metallischem Lithium durchführen¹⁾. Wegen der z. T. schlechten Ausbeuten und der Grenzen, die durch die Reaktionsbedingungen bei dieser Ziegler-Reaktion gesetzt sind, benutzt man andererseits häufig die Wittig-Gilman-Reaktion, also den Brom-Lithium-Austausch mit RLi^{1,2,3)}. Hierbei tritt als Komplikation die Kupplung des gebildeten Halogenids RX mit den im Reaktionsgemisch vorhandenen Li-Verbindungen auf.

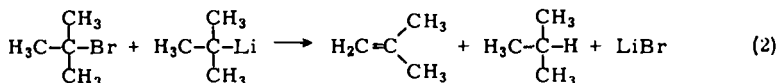
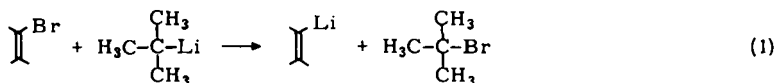
¹⁾ U. Schöllkopf, in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/1, S. 134–160, Thieme, Stuttgart 1970.

²⁾ Lit. zur Wittig-Gilman-Reaktion bis 1951: R. G. Jones und H. Gilman, Org. Reactions **6**, 340 (1951).

³⁾ G. Köbrich, Angew. Chem. **79**, 15 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 41 (1967); Angew. Chem. **84**, 557 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 473 (1972).

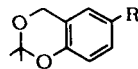
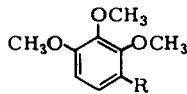
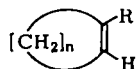
Im Zusammenhang mit Versuchen zur Umwandlung von Vinylhalogeniden in Carbonylderivate (s. u.) untersuchten wir die Möglichkeit, mit *tert*-Butyllithium vinylic gebundenes Brom gegen Lithium auszutauschen, in der Hoffnung, daß das gebildete *tert*-Butylbromid das Vinyllithiumderivat nicht alkyliert, sondern eher mit unumgesetztem *tert*-Butyllithium abreagiert.

Wir fanden, daß zum vollständigen Austausch von *einem* vinylic gebundenen Brom, Gleichung (1), bei Temperaturen zwischen -100 und -78°C in THF tatsächlich *zwei* Äquivalente *tert*-Butyllithium erforderlich sind. Der Grund ist die *schnelle* Reaktion des intermediär entstehenden *tert*-Butylbromids mit *tert*-Butyllithium zu LiBr, Isobuten und Isobutan nach Gleichung (2), die wir in einem getrennten Versuch bewiesen (s. *Experimenteller Teil*).



Der Brom-Lithium-Austausch mit zwei Äquivalenten *tert*-Butyllithium konnte auf die Vinylbromide **1a** und **1g** und die Arylbromide **2a** und **3a** mit gutem Erfolg angewandt werden. Er verläuft in den untersuchten Fällen rasch und quantitativ unter Bildung der Li-Derivate **1b**, **1h**, **2b** und **3b** (laut Deuterolyse).

Man erhält in Ausbeuten von 72–88% und ohne Nebenprodukte mit den Elektrophilen Benzophenon, Dimethyl- und Diphenyl-disulfid, Trimethylchlorsilan und Methyljodid die erwarteten Derivate **1c–f**, **1i**, **2c** und **3c**. Der Br-Li-Austausch von sp^2 -gebundenem Brom mit *tert*-Butyllithium stellt somit eine Verbesserung der gebräuchlichen Methoden dar.



2

3

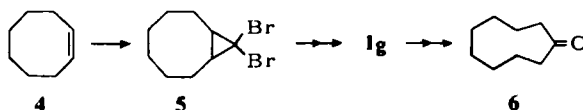
1	n	R
a	6	Br
b	6	Li
c	6	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}-\text{OH}$
d	6	SCH_3
e	6	SC_6H_5
f	6	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$
g	7	Br
h	7	Li
i	7	SCH_3

a: R = Br

b: R = Li

c: R = CH_3

Die Verbindungen **1d** und **1i** lassen sich nach der Methode von *Mukaiyama*⁴⁾ mit Titantetrachlorid zu den cyclischen Ketonen hydrolysieren. Da Vinylbromide aus Dibromcarbenaddukten zugänglich sind⁵⁾, stellt die Sequenz **4** → **5** → **1g** → **6** eine



Möglichkeit der Ringerweiterung von Olefinen zu Ketonen^{6,7)} dar, die häufig nur über beschwerlichere Umwege durchführbar ist⁷⁾.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für Sachbeihilfen.

Experimenteller Teil

Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer 225-Infrarot-Gitterspektrophotometer und Perkin-Elmer Infracord-Spektrophotometer, ¹H-NMR-Spektren mit Jeol Minimar 100 und Varian T 60 aufgenommen; die chemischen Verschiebungen sind in δ -Werten (TMS als innerer Standard) angegeben. Die gaschromatographischen Untersuchungen wurden mit dem Perkin-Elmer Gaschromatograph 900 durchgeführt. Die Schmelzpunkte wurden mit der Tottoli-Schmelzpunktsbestimmungsapparatur der Firma Büchi bestimmt.

tert-Butyllithium in Pentan wurde von der Metallgesellschaft Frankfurt bezogen. Einzelheiten über das Absolutieren von Lösungsmitteln sind aus früheren Arbeiten⁸⁾ zu ersehen. Alle flüssigen Substanzen wurden vor dem Einsatz gaschromatographisch auf ihre Einheitlichkeit geprüft und gegebenenfalls gereinigt. Die flüssigen Reaktionsprodukte wurden meist durch Kurzwegdestillation in einer Mikrodestillationsapparatur gereinigt.

1-Brom-1-cyclononen (**1g**)

a) *trans*-2-Brom-3-hydroxy-1-cyclononen aus **5**: Im 100-ml-Rundkolben mit Magnetrührer und Tropftrichter mit Druckausgleich wurden 13.5 g AgClO₄·H₂O (60 mmol) in 50 ml Aceton/Wasser (Vol.-Verhältnis 95:5) gelöst. Innerhalb von 15 min wurden 14.1 g 9,9-Dibrombicyclo[6.1.0]nonan (**5**)⁹⁾ (50 mmol) zugegeben. Die Reaktion sprang dabei unter Erwärmung und Abscheidung von AgBr an. Nach beendeter Zugabe wurde leicht mit dem Fön erhitzt, bis sich der Niederschlag käsigt zusammenballte und die überstehende gelbe Lösung klar wurde. Die Lösung wurde filtriert, das Filtrat mit 200 ml CH₂Cl₂ versetzt, der Niederschlag mehrmals mit diesem Lösungsmittel gewaschen und die vereinigten Lösungen

4) T. Mukaiyama, S. Kamino, S. Kobayashi und H. Takei, Bull. Soc. Chem. Japan **1972**, 3723.

5) Z. B. 5a) C. B. Reese und A. Shaw, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 2566 (1970). — 5b) M. S. Baird und C. B. Reese, J. Chem. Soc. C **1969**, 1803.

6) 6a) C. D. Gutsche und D. Redmore, Carbocyclic Ring Expansion Reactions, S. 143–144, S. 154, Academic Press, New York 1968, und dort zit. Lit. — 6b) D. Seebach und M. Braun, Angew. Chem. **84**, 60 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 49 (1972). — 6c) D. Seebach, M. Braun und N. DuPreez, Tetrahedron Lett. **1973**, 3509. — 6d) J. Casanova und B. Waegell, Bull. Soc. Chim. France **1972**, 2669. — 6e) W. Kraus, G. Klein, H. Sadlo und W. Rothenwöhler, Synthesis **1972**, 485. — 6f) G. H. Whitham und M. Zaidlewicz, J. C. S. Perkin I **1972**, 1509.

7) Siehe z. B. C. W. Jefford, U. Burger und F. Delay, Helv. Chim. Acta **56**, 1083 (1973).

8) D. Seebach, Chem. Ber. **105**, 487 (1972).

9) W. v. E. Doering und A. K. Hoffmann, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 6162 (1954).

mit Wasser, 10proz. NaCl-Lösung und noch zweimal mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Na_2SO_4 wurde eingengt und i. Vak. destilliert. *trans*-2-Brom-3-hydroxy-1-cyclononen ist ein zähflüssiges, farbloses Öl. Ausb. 9.3 g (85 %); Sdp. $70-75^\circ\text{C}/0.15$ Torr; n_D^{20} 1.5470.

IR (in Substanz): 3380 (OH), 2925 (CH), 2860 (CH), 1640 cm^{-1} (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): Diastereomer a, $\delta = 1.10-2.55$ ppm (m, 12 H), 2.80 (s, 1 H), 4.44 (m, 1 H), 6.36 (dd, $J = 5.5$; 10 Hz, 1 H). Diastereomer b, $\delta = 1.10-2.55$ ppm (m, 12 H), 2.80 (s, 1 H), 3.95 (dd, $J = 4$; 10.5 Hz, 1 H), 5.97 (dd, $J = 5.5$; 10 Hz, 1 H).

Identifizierung erfolgte durch Vergleich der NMR-Daten mit Literaturangaben^{5a, 10}.

b) *cis*-2,3-Dibrom-1-cyclononen: Im 250-ml-Zweihalskolben mit KPG-Rührer und Tropftrichter wurden 18.5 g (85 mmol) der Hydroxyverbindung in 85 ml Petroläther gelöst und innerhalb von 45 min unter Rühren mit 23 g (8.1 ml) frisch destilliertem PBr_3 (85 mmol) versetzt, wobei der Kolben mit Eis/Kochsalz-Mischung gekühlt wurde. Die Mischung wurde beim Eintropfen milchig weiß, nach 30 min bildete sich eine braune schmierige Schicht am Boden des Kolbens. Nach beendeter Zugabe wurde noch 1 h bei 0°C und anschließend 12 h bei Raumtemp. gerührt. Die Reaktionslösung wurde dann vorsichtig mit Wasser versetzt und die Phasen getrennt. Die wäßrige Phase wurde zweimal mit CH_2Cl_2 ausgeschüttelt, die vereinigten organischen Phasen mit verd. NaHCO_3 -Lösung und anschließend mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand wurde i. Vak. destilliert. Ausb. an Dibromid 18.0 g (75 %); Sdp. $100-110^\circ\text{C}/1$ Torr (Lit.^{5b}) $86-120^\circ\text{C}/9$ mm); n_D^{20} 1.5641.

IR (in Substanz): 2925 (CH), 2855 (CH), 1625 cm^{-1} (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.20-2.45$ ppm (m, 12 H), 5.11 (dd, $J = 5$; 11.5 Hz, 1 H), 6.08 (t, $J = 9$ Hz, 1 H).

Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit NMR-Daten der Literatur^{5a}): *cis*-Isomer $\delta = 1.2-2.5$ ppm (m), 5.09 (dd, $J = 5$; 12 Hz), 6.07 (t, $J = 9$ Hz).

c) *Reaktion des cis-2,3-Dibrom-1-cyclononens mit LiAlH₄ zu 1-Brom-1-cyclononen (1g)*: In einem 250-ml-Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter wurde in einer Inertgasatmosphäre und unter Magnetührung eine Mischung aus 2.95 g LiAlH_4 (77 mmol) und 50 ml absol. Äther am Sieden unter Rückfluß gehalten. Dazu ließ man 18 g (64 mmol) Dibromid in 20 ml absol. Äther innerhalb von 1.5 h tropfen. Nach weiteren 5 h wurde aufgearbeitet, indem unter Kühlung zunächst mit Eiswasser bis zur Beendigung der Wasserstoffentwicklung, dann mit 70 ml 10proz. H_2SO_4 versetzt wurde. Die wäßrige Phase extrahierte man mit insgesamt 250 ml Äther, die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl-Lösung und anschließend mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingengt. Destillation des Rückstandes i. Vak. lieferte 9.4 g (72%) **1g** vom Sdp. $58-59.5^\circ\text{C}/1.5$ Torr; n_D^{20} 1.5259.

IR (in Substanz): 2922 (CH), 2850 (CH), 1640 cm^{-1} (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.52$ ppm (m, 10 H), 2.13 (m, 2 H), 2.60 (t, $J = 6$ Hz, 2 H), 5.90 (t, $J = 9$ Hz, 1 H).

Identifizierung erfolgte durch Vergleich der NMR-Daten mit Literaturangaben^{5b}).

Allgemeine Arbeitsvorschrift für den Br/Li-Austausch mit tBuLi: Unter Argon wurden zu einer bei -78°C gerührten Lösung von 10 mmol Bromid in 20 ml THF innerhalb von 10 min 20 mmol *t*BuLi in Pentan gegeben. Die Lösung wurde noch 30 min bis 3 h bei -78°C gehalten, mit 10 mmol Elektrophil versetzt, wobei exotherme Reaktion eintrat, über Nacht aufwärmen gelassen, wobei sich meist eine milchige Trübung bildete, und aufgearbeitet. Dazu wurde mit 50 ml Äther (bzw. Pentan bei schwefelhaltigen Verbindungen) verdünnt und mit dem gleichen Volumen gesättigter NaCl-Lösung geschüttelt. Die wäßr. Phase wurde noch dreimal mit je 50 ml Äther (bzw. Pentan) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen bei

¹⁰) C. B. Reese und A. Shaw, J. C. S. Chem. Commun. 1970, 1365.

schwefelhaltigen Verbindungen mit 50 ml 7proz. KOH-Lösung (entfällt sonst) sowie 50 ml gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über Nacht mit Na_2SO_4 getrocknet. Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer lieferte die Rohprodukte. Abweichungen von dieser Prozedur sind jeweils bei den einzelnen Versuchen angegeben.

Nachweis von Isobutan und Isobuten bei der Reaktion von tert-Butylbromid mit tBuLi: Zum gaschromatographischen Nachweis von Isobutan und Isobuten wurde der Perkin-Elmer Gaschromatograph 900 mit dem Gasprobeneinlaßteil U.S.-Pat. 2.757.541 und der Säule 002-TIB 614093, Materialtyp OS 13.03 Tetraisobutylen, benutzt. Isobutan und Isobuten wurden durch Vergleich der Retentionszeiten mit denen authent. Proben identifiziert.

Unter Argon wurden 15 mmol *tert*-Butylbromid in 20 ml THF bei -78°C mit 15 mmol tBuLi versetzt. Durch die so erhaltene Lösung ließ man mit einer Gaseinleitungsfrütte einen kräftigen Argonstrom blubbern, der über den Gasprobeneinlaßteil geleitet wurde. Es wurden dann in 15 min-Abständen Gasproben injiziert. Dabei konnten jeweils Isobutan und Isobuten nachgewiesen werden.

Zur Bestimmung des Blindwertes der tBuLi-Lösung wurden in der gleichen Apparatur 15 mmol tBuLi in 20 ml THF auf -78°C abgekühlt und in gleicher Weise Argon durchgeleitet und analysiert. Dabei konnte neben Argon nur Isobutan nachgewiesen werden, und zwar nur in einer Konzentration von 5% der in obigem Versuch gebildeten Menge. Dieser Anteil kann durch Hydrolyse von tBuLi mit Spuren von Wasser erklärt werden.

(1-Cyclooctenyl)diphenylmethanol (1c): 7 mmol 1-Brom-1-cycloocten (**1a**)¹¹⁾ wurden mit 14 mmol tBuLi gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift zu **1b** umgesetzt. Nach 30 min wurden 1.3 g Benzophenon (7.1 mmol) in 10 ml THF zugegeben. Nach 4 h bei -78°C ließ man aufwärmen. Vor dem Aufarbeiten wurde mit 3.5 ml einer 2 N Essigsäure versetzt. Nach Aufarbeitung hinterblieben 1.95 g eines leicht gelben, dicken Öls. Mit der Hälfte (0.975 g) wurde ein Destillationsversuch unternommen, wobei sich die Substanz jedoch teilweise zersetzt. Daher wurde der Rest 1 d i. Ölpumpenvak. gehalten, wobei 0.90 g spektroskopisch reines **1c** hinterblieben (Ausb. 88%).

IR (KBr): 3550 (OH), 3480 (OH), 3050 (=C-H), 3020 (=C-H), 2920 (CH), 2846 (CH), 1654 (C=C), 1597 (Ar), 1576 (Ar), 1490 cm^{-1} (Ar). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.45$ ppm (m, 8H), 2.20 (m, 4H + OH), 5.34 (t, $J = 8$ Hz, 1H), 7.25 (s, 10H). Das OH-Signal bei $\delta = 2.20$ ppm wurde durch Vermessen des Spektrums in CH_3OD identifiziert.

Die Verbindung wurde erstmalig von Braude und Mitarbb.¹²⁾ dargestellt.

1-Methylthio-1-cycloocten (1d): Zu einer Lösung von 5.67 g (30 mmol) **1a** in 45 ml THF wurden bei -78°C 60 mmol tBuLi gegeben. Nach 1.5 h versetzte man mit 3 g Dimethyldisulfid (30 mmol), wobei die rötliche Lösung farblos wurde. Innerhalb von 4 h ließ man aufwärmen und arbeitete nach der allgemeinen Vorschrift auf. Der Rückstand wurde i. Vak. destilliert. **1d** ist ein farbloses, übel riechendes Öl. Ausb. 3.75 g (80%); Sdp. $89^\circ\text{C}/8$ Torr; n_D^{20} 1.5291.

IR (in Substanz): 3027 (=C-H), 2920 (CH), 2842 (CH), 1622 cm^{-1} (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.50$ ppm (m, 8H), 2.15 (s, SCH_3), 1.94–2.48 (m, 4H), 5.21 (t, $J = 8$ Hz, 1H).

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{S}$ (156.3) Ber. C 69.16 H 10.31 Gef. C 69.11 H 10.25

1-Phenylthio-1-cycloocten (1e): Gemäß der allgemeinen Vorschrift wurden 10 mmol **1a** ins Lithiumderivat **1b** übergeführt (Reaktionszeit 1 h). Zugabe von 10 mmol Diphenyldisulfid in

¹¹⁾ K. Schank und B. Eistert, Chem. Ber. **99**, 1426 (1966).

¹²⁾ E. A. Braude, W. F. Forbes, B. F. Gofton, R. P. Houghton und E. S. Waight, J. Chem. Soc. **1957**, 4711.

10 ml Äther entfärbte die Lösung vollständig. Das Rohprodukt wurde i. Vak. destilliert. **1e** ist ein farbloses, zähflüssiges Öl von üblem Geruch. Ausb. 1.68 g (77%); Sdp. 110–115°C (Bad)/5·10⁻³ Torr.

IR (in Substanz): 3075 (=C–H), 3055 (=C–H), 3018 (=C–H), 2922 (CH), 2850 (CH), 1625 (C=C), 1584 (Ar), 1479 cm⁻¹ (Ar). — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.52 ppm (m, 8H), 2.27 (m, 4H), 5.85 (t, *J* = 8.3 Hz, 1H), 7.22 (s, 5H).

C₁₄H₁₈S (218.4) Ber. C 77.01 H 8.31 Gef. C 77.09 H 8.41

1-Trimethylsilyl-1-cycloocten (**1f**): Aus 11.4 g (60 mmol) **1a** in 100 ml THF wurde mit 120 mmol tBuLi das Lithiumderivat **1b** hergestellt (Reaktionszeit 2 h), das anschließend mit 6.65 ml Trimethylchlorosilan (70 mmol) umgesetzt wurde. Nach Aufwärmen wurde nach der allgemeinen Vorschrift aufgearbeitet und der Rückstand i. Vak. destilliert. Ausb. an farblosem **1f**: 9.5 g (87%); Sdp. 73–74°C/7 Torr; *n*_D²⁰ 1.4790.

IR (in Substanz): 3000 (=C–H), 2952 (CH), 2920 (CH), 2848 (CH), 1614 (C=C), 1250 cm⁻¹ (C–Si). — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.04 ppm (s, Si(CH₃)₃), 1.46 (m, 8H), 2.24 (m, 4H), 5.98 (t, *J* = 8 Hz, 1H).

C₁₁H₂₂Si (182.4) Ber. C 72.44 H 12.15 Gef. C 72.58 H 11.67

1-Methylthio-1-cyclononen (**1i**): Aus 1.8 g (9 mmol) **1g** wurde in 18 ml THF gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift das Li-Derivat **1h** hergestellt (Reaktionszeit 1 h) und mit 10 mmol Dimethyldisulfid umgesetzt. Das Produkt **1i** ist ein farbloses, stinkendes Öl; Ausb. 1.27 g (83%); Sdp. 95–100°C (Bad)/2 Torr; *n*_D²⁰ 1.5333.

IR (in Substanz): 3028 (=C–H), 2920 (CH), 2850 (CH), 1624 cm⁻¹ (C=C). — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.50 ppm (m, 10H), 2.18 (s, SCH₃), 2.08–2.47 (m, 4H), 5.16 (t, *J* = 8.5 Hz, 1H).

C₁₀H₁₈S (170.3) Ber. C 70.52 H 10.65 Gef. C 70.82 H 10.63

2,3,4-Trimethoxytoluol (**2c**): Zu einer Lösung von 2.47 g (10 mmol) 1-Brom-2,3,4-trimethoxybenzol (**2a**)¹³ in 20 ml Trapp-Mischung (THF/Äther/Pentan 4:1:1)³⁾ gab man gemäß der allgemeinen Vorschrift 20 mmol tBuLi, wobei ein grauer Niederschlag auftrat, der auch mit zusätzlichen 15 ml THF nicht in Lösung ging. Nach 1 h bei –78°C wurden 1.60 g Methyljodid (10 mmol) zugespritzt, worauf sich der Niederschlag völlig auflöste. Nach der Aufarbeitung erhielt man ein gelbes Öl, welches i. Vak. destilliert wurde. Dabei ging **2c** einheitlich über, nur am Ende schieden sich 100 mg Pyrogalloltrimethyläther (6%) am Kühlfinger ab, die durch NMR-Vergleich mit einer authent. Probe identifiziert wurden. Ausb. an **2c**: 1.31 g (72%); Sdp. 100–105°C (Bad)/3 Torr (Lit.¹⁴) 123–124°C/18 Torr; *n*_D²⁰ 1.5107.

IR (in Substanz): 2980 (CH), 2930 (CH), 2830 (CH), 1597 (Ar), 1490 cm⁻¹ (Ar). — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.10 ppm (s, 3H), 3.75 (m, 9H), 6.35–6.85 (m, 2H).

C₁₀H₁₄O₃ (182.2) Ber. C 65.92 H 7.74 Gef. C 65.92 H 7.88

2,2,6-Trimethyl-1,3-benzodioxan (**3c**): Aus 2.43 g (10 mmol) 6-Brom-2,2-dimethyl-1,3-benzodioxan (**3a**)¹⁵ wurde in 20 ml THF gemäß der allgemeinen Vorschrift nach einer Reaktionszeit von 1.5 h bei –78°C mit 20 mmol tBuLi das Li-Derivat **3b** erzeugt und mit 1.6 g Methyljodid (10 mmol) umgesetzt. Das gelbe Rohprodukt wurde i. Vak. destilliert und lieferte **3c** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 102–105°C (Bad)/4 Torr; Ausb. 1.36 g (76.5%).

¹³) M. Kohn und S. Grün, Monatsh. Chem. 46, 85 (1925).

¹⁴) L. Horner, W. Dürckheimer, K. H. Weber und K. Dölling, Chem. Ber. 97, 322 (1964).

¹⁵) Wir danken Herrn Dr. Thieme, Badische Anilin- & Soda-Fabrik, für die Überlassung einer Probe.

IR (in Substanz): 3000 (=C-H), 2940 (CH), 2860 (CH), 1620 (Ar), 1595 (Ar), 1500 cm⁻¹ (Ar). — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.43 ppm (s, 6H), 2.18 (s, 3H), 4.64 (s, 2H), 6.52 (d, J = 8 Hz, 1H), 6.76 (d, J = 8 Hz, 1H), 6.56 (s, 1H).

C₁₁H₁₄O₂ (178.2) Ber. C 74.12 H 7.91 Gef. C 74.20 H 8.00

Hydrolyse von 1d zu Cyclooctanon: Eine gelbgrüne Lösung von 5.7 g (30 mmol) TiCl₄ in 40 ml Eisessig wurde im 100-ml-Rundkolben mit seitlichem Ansatz, Serumkappe und Magnetrührstab mit der Spritze mit 2.34 g (15 mmol) 1d versetzt, wobei die Lösung orangefarben wurde. 20 min nach Zugabe des Vinylsulfids wurden 1.1 ml (60 mmol) Wasser zugegeben. Nachdem weitere 4 h bei Raumtemp. gerührt wurde, versetzte man mit 200 ml Chloroform und schüttelte mit dem gleichen Volumen Wasser. Die wässrige Phase wurde noch zweimal mit je 100 ml Chloroform extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter NaHCO₃-Lösung und zweimal mit NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingengt. Der Rückstand wurde destilliert. Ausb. an Cyclooctanon: 1.51 g (80%); Sdp. 120–125°C (Bad)/25 Torr (Lit.¹⁶) Sdp. 115°C/60 Torr; Schmp. 41°C. Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich des Schmp., des IR- und des NMR-Spektrums mit denen einer authent. Probe.

Hydrolyse von 1i zu Cyclononanon (6): Analog der vorstehenden Vorschrift wurden 0.21 g 1i (1.23 mmol) mit 0.38 g TiCl₄ (2 mmol) in 3 ml Eisessig mit 4 mmol Wasser hydrolysiert. Zur Ausbeutebestimmung und Charakterisierung wurde vom Rohprodukt das 2,4-Dinitrophenylhydrazon hergestellt: Ausb. 0.32 g (81%); Schmp. 139.5°C (Lit.¹⁷) 139.5°C nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol.

¹⁶ Handbook of Chemistry and Physics, 46. Aufl., S. C 276, Verlag The Chemical Rubber Co., Cleveland/Ohio 1965.

¹⁷ Rhone-Poulenc S. A., Neth. Appl. 6, —605,908 (Cl. C 07c) (11. Nov. 1966); Fr. Appl. (10. Mai 1965) [C. A. 66, 85538s (1967)].